

過酸化バリウムとチタンおよび窒化チタンの反応

松本 勝*, 新地文彦*, 永石俊幸*, 吉永俊一*

α -Ti(市販品)はAr中で加熱すると結晶化が進み、620°Cで β -Tiに転移する。各単体を空气中加熱するとTiN、 α -Tiおよび β -Tiの順に高温で酸化反応が生じTiO₂が生成される。 α -Tiはひずみがあるため β -Tiよりも低温で酸化反応が生じる。またTiNは同時にN₂が生成される。

昇温下での α -Ti、 β -TiおよびTiNとBaO₂の反応は、 α -Ti、 β -TiおよびTiNの空气中酸素による酸化反応が一部生じる。続いてBaO₂と α -Ti、 β -TiおよびTiNの反応によりTiO₂やBaOが生成され、同時にBaOやBaO₂とTiO₂の反応によりBaTiO₃やBa₂TiO₄が生成する。DTAからの反応開始温度はTiN< α -Ti< β -Ti系の順に高い。

高温下では、TiO₂系を除いて発火が認められる。最低発火温度は、昇温度の場合と同様な傾向を示した。Ti系では不活性ガス中の場合が空気中の場合よりも発火温度は低い値を示すが、TiN系では高い値を示した。

燃焼熱はTiN< α -Ti< β -Ti系の順に多い。BaO₂の量が多い程多い。燃焼速度は β -Ti< α -Ti<TiN系の順に速い。

1. 緒言

延焼薬の一連の研究として前回鉛酸化物と各金属との反応性について¹⁾、また過酸化バリウム(以下BaO₂と略)とタングステンの反応性について考察した²⁾BaO₂は電子および若干の酸素原子の移動を生じるn型の半導体としての性質をもっておりニトロ化合物などの分解を促進することが報告されている³⁾。チタンは空气中で加熱するとチタン酸化物やチタン窒化物が生成する⁴⁾。また α 型と β 型チタン(以下 α -Ti、 β -Tiと略)が存在する⁵⁾。そこで今回は二種のチタンおよび窒化チタン(以下TiNと略)、二酸化チタン(以下TiO₂と略)とBaO₂の反応性を示差熱分析(以下DTAと略)、熱重量分析(以下TGと略)、X線回折、化学分析、ガスクロマトグラフ、ガス発生量の測定、燃焼熱の測定、発火待試験、燃焼速度の測定等により検討した。

2. 実験

2.1 試料

BaO₂は市販品をJIS、K-8232により純度分析をおこない98%のものを使用した。 α -Ti、 β -Ti、TiNおよびTiO₂は市販品特級純度99.5%のものを使用した。

2.2 DTAおよびTG

島津製作所製自記示差熱天秤同時記録装置DT-2B型および理学機器製DTA E型を使用し、白金ならびに石英セルを用いた。

2.3 X線回折

島津製作所製X線回折装置VD-1型を使用した。各単体および各二成分混合物の加熱後の生成物や未反応物の確認を行なった。

2.4 化学分析

各試料の加熱残さ中のBaO₂の量をJIS-K-8232により測定行なった。

2.5 総ガス発生量の測定

各試料を加熱することにより発生するガス量を体積測定により行ない、総ガス発生量とした。

2.6 ガスクロマトグラフィー

柳本製作所製G-1800型により、充填剤アルミナ、カラム長さ2m、キャリアーガスはヘリウムを使用し、温度20°Cで試料を加熱し発生するガスの定性を行なった。

2.7 燃焼熱の測定

熱研式断熱熱量計B型により各二成分混合物のニッケル線点火により生ずる発熱量を測定し燃焼熱とした。空气中およびアルゴン(以下Arと略)中で測定した。

2.8 発火待試験

各二成分混合物を150mgを取り錠剤成型器で成形

昭和57年12月3日受理

*九州産業大学工業部工業化学科
〒813 福岡県福岡市東区松香台 2-327
TEL 092-681-1831

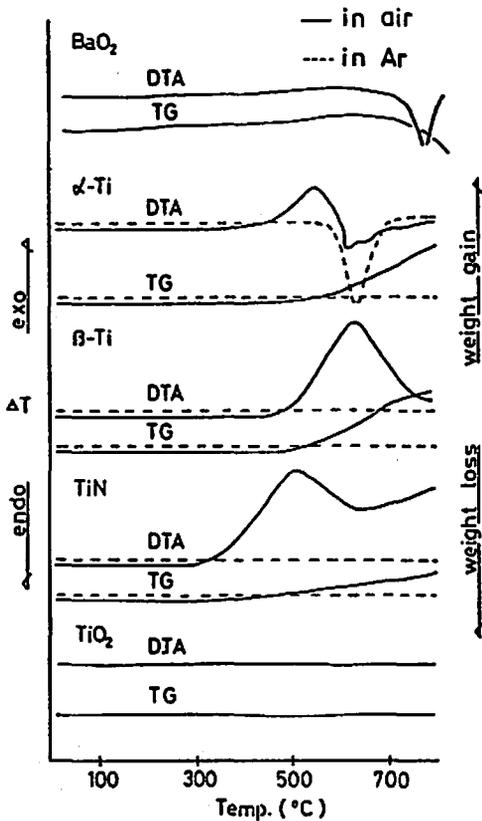


Fig. 1 DTA and TG curves of ingredients.

Table 1 The result of X-ray diffraction of ingredients.

Sample	Heat treatment temperature (°C)	Product						
		BaO ₂	BaO	BaCO ₃	α-Ti	β-Ti	TiN	TiO ₂
BaO ₂	750°C in air	○	X	○	-	-	-	-
α-Ti	700°C in air	-	-	-	△	○	△	○
α-Ti	670°C in Ar	-	-	-	△	○	X	X
β-Ti	800°C in air	-	-	-	X	○	△	○
TiN	650°C in air	-	-	-	X	X	○	○
TiO ₂	800°C in air	-	-	-	X	X	X	○

○, △ : detected X : not detected

○ > △ > X : X-ray intensity

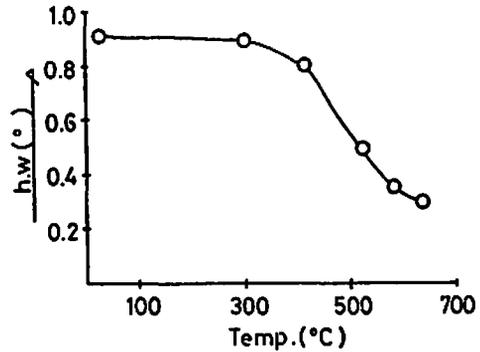


Fig. 2 Half band width of X-ray diffraction peak ($2\theta = 40^\circ$) from α -Ti by heating.

し、その錠剤を任意の温度に設定した電気炉に投下した。投下した時点から発火が認められる時点までの時間を測定し発火待時間とした。

2. 9 燃焼速度の測定

目下部らによって行なわれた電気的測定法により測定した⁶⁾。測定装置は前回報告したものと同様のものを使用した⁷⁾。

3. 結果および考察

3. 1 単体の熱挙動

単体の DTA, TG 曲線を Fig. 1 に示す。BaO₂ は空气中で 370°C 付近からなだらかな発熱反応が見られ、少量の重量増加が認められる。600°C 付近から吸熱反応が始まり、730°C 付近で重量減少とともに急激な吸熱反応が生じる。加熱による BaO₂ の変化量を化学分析によりもとのとると Fig. 4 より 250°C 付近よりわずかに減少し、再び 500°C 付近から徐々に変化し始め 700°C 付近より急激な減少となる。加熱残さの X 線回折から Table 1 より BaO₂ および炭酸バリウム (以下 BaCO₃ と略) のみが確認出来るが室温の場合と比較し BaCO₃ の回折ピーク強度がいくぶん強く BaO₂ の強度が

弱くなる傾向を示した。一方 Ar 中の DTA では 580°C 付近から吸熱反応が生じる。TG では 500°C 付近から重量減少が生じる。その減少率は 11% を示し、BaO₂ から酸化バリウム (以下 BaO と略) になる場合の理論減少率とほぼ一致する。これらのことから BaO₂ は空气中の炭酸ガスと反応し表面に BaCO₃ が生成するが、その後酸素を放出し酸化バリウムになるものと考えられる。

α-Ti は 340°C 付近よりなだらかな大きい発熱反応を示し、500°C 付近から吸熱反応が見られる。重量増加は 490°C より得られ 800°C での増加率が約 11.1% を示した。Ar 中では発熱反応は認められず、590°C 付近から吸熱反応のみが認められた。β-Ti は 490°C 付近より発熱反応を示し、重量増加が 560°C 付近より認められ 800°C での増加率は 21.6% であった。α-Ti および β-Ti の加熱残さの X 線回折による確認物質を Table 1 に示した。α-Ti は空气中 700°C で β-Ti, TiO₂ およびわずかに TiN の生成が確認出来る。Ar 中では 570°C でわずかに β-Ti の生成が認められ、670°C で明確となった。β-Ti は空气中 800°C で TiO₂, TiN および未

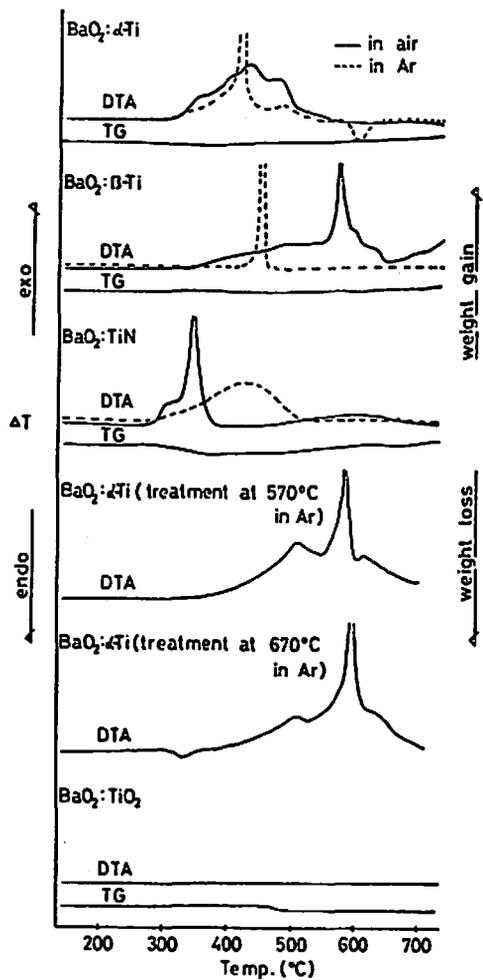


Fig. 3 DTA and TG curves of various mixtures (7:3 = weight ratio)

反応のβ-Tiが確認出来る。α, β-Tiは空気中加熱によりTiO₂およびわずかにTiNが生成する。α-Tiは上記の反応にともないβ-Tiへの結晶転移が生ずる。またα-TiをAr中で加熱していくとFig.2より回折ピークの半値幅が小さくなり、回折ピークも鋭くなる。これは結晶化が進んだものと考えられる。

TiNは340°C付近より発熱反応を示し、600°C付近より再び発熱反応を示した。重量増加は490°C付近より認められ800°Cで7.5%の増加率を示した。Ar中では高温までなんの変化も認められなかった。空気中700°Cでの加熱残さはTable 1よりTiO₂および未反応のTiNが得られた。TiNは空気中の酸素と反応しTiO₂が生成するとともに窒素(以下N₂と略)を放出するものと考えられる。各単体の空気中の酸素との酸化反応はTiN < α-Ti < β-Tiの順に高温で生じることが

得られた。

3.2 二成分混合物の熱挙動

単体の熱挙動をふまえBaO₂と各単体との二成分混合における熱挙動を検討した。DTA, TG曲線をFig.3に示す。空気中のBaO₂-α-Ti系では320°C付近からなだらかな大きい発熱反応が生じる。Ar中でも同様320°C付近より発熱反応が認められ400°C付近より急激となる。570°C付近から吸熱反応が認められる。Table 2の発熱反応後500°Cでの加熱残さのX線回折よりTiO₂, 未反応のα-Ti, 結晶転移後のβ-Tiが確認される。700°Cでは四酸化チタンニバリウム(以下Ba₂TiO₄と略), β-Ti, TiO₂が確認された。混合比1:1(以下重量比による)のもの反応が激しかった。α-Ti量が多くなると反応は緩慢となり700°Cでの生成物は三酸化チタンニバリウム(以下BaTiO₃と略), β-Ti

Table 2 The result of X-ray diffraction of various mixtures

Sample	W.R.	H.T.(°C)	Product						
			BaO ₂	α-Ti	β-Ti	TiN	TiO ₂	BaTiO ₃	Ba ₂ TiO ₄
BaO ₂ :α-Ti	7:3	500 in air	X	Δ	Δ	X	Δ	X	Δ
	7:3	700 in air	X	X	Δ	X	Δ	X	○
	7:3	700 in Ar	X	X	Δ	X	Δ	X	○
	3:7	700 in Ar	X	X	○	Δ	Δ	○	X
BaO ₂ :β-Ti	7:3	700 in air	Δ		Δ	X	Δ	X	○
	3:7	700 in air	X		○	X	Δ	○	X
BaO ₂ :TiN	7:3	500 in air	Δ			Δ	Δ	X	○
	7:3	700 in air	Δ			Δ	Δ	X	○
	7:3	500 in Ar	○			○	Δ	X	X
	3:7	700 in air	X			○	X	○	Δ
BaO ₂ :TiO ₂	7:3	700 in air	X				○	X	Δ
	3:7	700 in air	X				○	X	Δ

○, Δ : detected X : not detected

○ > Δ > X : X-ray intensity

W.R.: Weight Ratio H.T.T.: Heat Treatment Temperature

およびTiO₂が確認された。また空気中TGにおける重量変化は600°C付近から徐々に増加が認められた。

空気中BaO₂-β-Ti系では320°C付近により徐々に発熱反応が認められ550°C付近から急激な反応を示した。650°C付近から再びなだらかな発熱反応が認められる。Ar中では420°C付近から急激な発熱反応が生じる。TGによる重量変化は空気中700°Cでわずかに認められるがAr中では認められなかった。空気中発熱反応後の700°CでのX線回折からBa₂TiO₄, β-Ti, TiO₂が確認された。BaO₂の量が少くなると急激な発熱反応は緩慢となり650°C付近からの発熱反応が大きくなる傾向を示した。またα-Ti系の場合と同様BaO₂の量が少なくなるとBaTiO₃の生成が確認された。

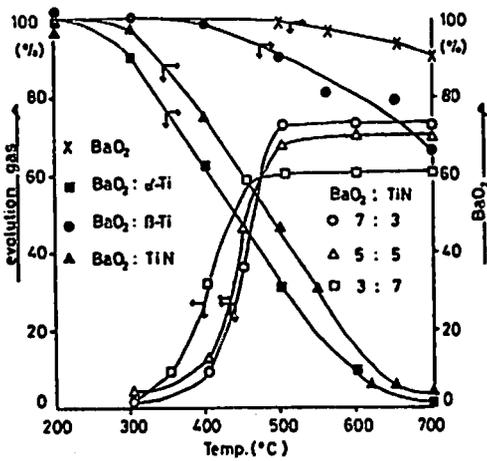


Fig. 4 Measurement of evolution gas of BaO₂-TiN in Ar (weight ratio) and chemical analysis of BaO₂ into the mixtures in air. (2:1 mol ratio)

空气中 BaO₂-TiN 系では 300°C 付近から急激な発熱反応が生じる。Ar 中ではゆるやかな発熱反応が空気中の場合と同温度付近より生じる。BaO₂ の量が少なくなると発熱反応は緩慢になる傾向を示した。発熱反応後 500°C での加熱残さの X 線回折から空气中、Ar 中共に TiO₂、TiN、Ba₂TiO₄ が確認された。また Ar 中 400°C での加熱残さには未反応の BaO₂、TiN と TiO₂ が確認された。BaO₂ の量が少なくなると空气中 700°C での加熱残さ中には TiO₂、TiN および BaTiO₃ が確認された。TG では発熱反応開始温度と同温度より重量減少が認められ、その後重量増加が空気中では生じた。重量減少ともない発生するガス量を測定し、結果を Fig. 4 に示した。またこのガスをクロマトグラフィーにより定性を行なった。結果 N₂ であることを確認した。発熱反応開始温度付近よりガスが発生し、発熱反応後の温度と同温度付近で一定となった。発生量は TiN 量の 60%~70% の発生率を示した。

空气中 BaO₂-TiO₂ 系では DTA において反応は認められないが TG では 450°C 付近より重量減少が見られる。800°C における残さの X 線回折からは未反応の TiO₂ と Ba₂TiO₄ が確認された。

以上の結果より加熱による反応は BaO₂ による α、β-Ti、TiN の酸化により TiO₂ が生成し、同時に生成された BaO や未反応の BaO₂ と TiO₂ の反応により Ba₂TiO₄ や BaTiO₃ が生成されると考えられる。空気中では Ti や TiN と酸素との反応も同時に生じるものと

Table 3 Measurement of heat of combustion

		Heat of combustion (cal/g)		
		w.r.		
atmo.	sample	7 : 3	5 : 5	3 : 7
in air	BaO ₂ : β-Ti	410.5	347.3	329.2
	BaO ₂ : α-Ti	415.2	324.7	—
	BaO ₂ : TiN	279.4	183.8	106.0
in Ar	BaO ₂ : β-Ti	337.3	348.6	229.2
	BaO ₂ : α-Ti	322.0	350.6	—
	BaO ₂ : TiN	261.6	209.0	—

atmo.: atmosphere
w.r. : weight ratio

と考えられる。

α-Ti を Ar 中各温度で加熱処理したものと BaO₂ の反応は Fig. 3 に示すように、急激な発熱反応は高温側に移り、β-Ti に転移する前後の温度処理の場合は β-Ti 系と同温度で発熱反応が生じる。また、Fig. 4 による各混合物加熱残さ中の BaO₂ の化学分析からはいずれも 300°C 付近より徐々に減少する。α-Ti 系、TiN 系は 600°C 付近で一定となるが β-Ti 系の場合 780°C で 33% 程度減少を示した。DTA やこの結果から β-Ti より α-Ti および TiN の反応温度が低いことが言える。α-Ti は X 線分析の結果から結晶にひずみが生じているためと考えられ、これより反応性が大きく異なっているものと推測される。

3. 3 燃焼熱の測定

Table 3 に各二成分混合物の燃焼熱の測定結果を示す。α-Ti 系、β-Ti 系はともに同程度の熱量を示した。TiN 系では少ない値を得た。空気中の場合が Ar 中の場合よりいくぶん多い値を示し、空気中の酸素の反応が生じたものと推測される。酸化剤が多い程熱量は多い値を得、固相反応が主であることが考えられる。

3. 4 発火待時間の測定

発火待時間の測定結果を Table 4 に示した。α-Ti 系、β-Ti 系、TiN 系に発火が認められた。これらの系では β-Ti 系 > α-Ti 系 > TiN 系の順に低温度で発火が生じた。β-Ti 系、α-Ti 系では空気中の場合より Ar 中の場合が低温で発火が認められた。これは酸素による Ti の表面酸化が生じるためと考えられる。また α-Ti の Ar 中加熱処理したものは高温で発火が生じ DTA の結果と同様の傾向を示した。TiN 系では Ar 中の場合が高温で発火が認められ、空気中においては TiN と酸素の反応が始めに生じるものと考えられる。発火

Table 4 The lowest ignition temperature and activation energy from induction period.

Sample	in air			in Ar		
	The lowest ignition temperature and induction period.	ΔE (Kcal/mol)		The lowest ignition temperature and induction period.	ΔE (Kcal/mol)	
BaO ₂ : β -Ti = 7:3	750 (°C)	10.8 (sec)	22.5	680	13.4	16.5
	648	8.8	12.7	590	11.8	15.5
	620	7.9	11.2	580	12.4	12.2
BaO ₂ : α -Ti = 7:3	455	13.4	8.8	400	24.4	9.5
	Treated α -Ti in Ar (at 450°C)	575	16.5	12.5	/	/
	" (at 550°C)	590	14.7	12.3	/	/
BaO ₂ :TiN = 7:3	395	35.6	11.1	508	12.8	14.6
	1:1	400	25.0	11.8	550	13.6
	3:7	453	27.0	11.7	610	13.5

Table 5 Measurement of burning rate.

w.r.	7:3		1:1		3:7	
	b.r.	b.d.	b.r.	b.d.	b.r.	b.d.
BaO ₂ : β -Ti	3.5	23	3.5	2.30	—	
BaO ₂ : α -Ti	4.7	2.32	—		—	
BaO ₂ :TiN	5.8	2.3	12.4	2.22	—	

b. r : burning rate (mm/sec)
 b. d : bulk density (g/cm³)
 — : no combustion w.r.: weight ratio

待ち時間ではTi系においてAr中が長いTiN系では空気中の場合が長い結果を得た。また温度の逆数と時間の対数よりアレニウスプロットし見かけの活性化エネルギーを求めたところ、 β -Ti系7:3、 α -Ti系7:3をのぞいては空気中の場合あまり差は認められなかった。またAr中の場合が β -Ti系7:3を除いていくぶん大きい値を示した。 α -Ti系7:3において特に小さい値が得られた。

3.5 燃焼速度の測定

燃焼速度の測定結果をTable 5に示す。各試料の混合比3:7および α -Ti系1:1に燃焼が認められなかった。混合比7:3においては β -Ti系< α -Ti系<TiN系の順に速い値が得られた。 β -Ti系1:1と7:3にはあまり差は認められないがTiN系では1:1が非常に

速い値を示した。各系における傾向はDTAや発火待試験の傾向と同様であるが混合割合においては、発火待試験やDTA、熱量測定などから考えまだ検討を加える必要が考えられる。

4. 結論

α -TiはAr中加熱により620°Cで β -Tiに転移する。空気中での酸化反応は α -Tiがひずみをもつため低温で生じる。酸化反応は β -Ti> α -Ti>TiNの順に低温度となる。いずれの場合もTiO₂が生じるが、TiNにおいては同時にN₂が生成される。各二成分混合物の熱反応性は、BaO₂とTiおよびTiNの場合BaO₂によるTi、TiNの酸化反応が生じBaOやTiO₂が生成する。同時に生成したBaOや未反応のBaO₂とTiO₂が反応しBaTiO₃およびBa₂TiO₄が生じる。酸化剤が多い場合はBa₂TiO₄、少ない場合BaTiO₃の生成が多いようである。空気中ではTiの場合酸素による表面酸化がいくぶん生じる。TiNは酸素との酸化反応が同時に生じているものと考えられる。DTAにおける反応開始温度は β -Ti系> α -Ti系>TiN系の順に低くなる。燃焼熱は β -Ti系 \geq α -Ti系>TiN系と小さい。また酸化剤が多くなると大きい。これはDTAの発熱ピークと同傾向を示す。最低発火温度は β -Ti系> α -Ti系>TiN系の順に低い。燃焼速度は β -Ti系< α -Ti系<TiN系の順に速い。これらの結果よりBaO₂との反応はTiN> α -Ti> β -Tiの順に生じやすい。本研究には火薬工業技術奨励会の研究助成金を使用させて頂きました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 松本, 吉村, 永石, 吉永; 工火誌, 42, 292 (1981)
- 2) 松本, 吉村, 吉永; 九産大工研, 15, 134 (1978)
- 3) 松本, 永石, 吉永; 工火協講演要旨集, P40, S. 51

- 4) 日本化学会, 実験化学講座, 9, 243, (1963) 丸善
- 5) 日本化学会, 化学便覧応用編, P1323, 丸善
- 6) 飯田, 藤原, 日下部; 工火誌, 33, 281 (1972)

Reaction Between BaO₂ and Ti, TiN

by Masaru MATSUMOTO*, Fumihiko SHINCHI*, Toshiyuki NAGAISHI*
and Shunichi YOSHINAGA*

Thermal reactivities between BaO₂ and α -Ti, β -Ti, TiN were studied. The results were as follows.

When various mixtures were heated, it was observed that the oxidation of Ti and TiN, and the reactions between BaO₂ and Ti, TiN or its oxide occurred.

The exothermic reaction temperature from DTA became higher in order TiN system < α -Ti system < β -Ti system.

The heat of combustion increased in the approximate order TiN system < α -Ti system \leq β -Ti system. As the BaO₂ content of a mixture increased, the heat increased, which was larger in air than in Ar atmosphere.

The ignition temperature was higher in order TiN system < α -Ti system < β -Ti system.

The burning rate increased in the order β -Ti system < α -Ti system < TiN system.

(*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, Matsugadai 2, Higashi-ku, Fukuoka, JAPAN 813)