

過塩素酸アンモニウムの熱分解におよぼすケイ素鉄の添加効果

吉永俊一*, 古賀道生*, 山口典也*
松本 勝*, 永石俊幸*

過塩素酸アンモニウム(以下過安)の熱分解は常圧で二段の分解反応を起こすことが知られている(300℃以下の低温分解と360℃以上の高温分解)。この過安にケイ素鉄を添加して、熱分解におよぼす影響を検討した。その結果、過安:ケイ素鉄=10:3(重量比)でケイ素鉄を添加すると、高温分解反応が35℃低温側に移行し一段の分解反応で示され、その発熱ピークも高く、鋭くなり、ケイ素鉄の分解促進効果が認められた。この効果はケイ素鉄の鉄の含有量に影響され、20~25wt%含有の鉄分が効果がよい。

また過安の熱分解により発生する塩化水素ガスの抑制効果について、検討した。その結果、過安の熱分解により発生する塩化水素と硝酸ナトリウムが化学量論的に反応して、食塩を生成し抑制する。なすわち硝酸:硝酸ナトリウム=10:7(重量比)では、塩化水素は発生しなかった。

1. 緒言

現在、過塩素酸アンモニウム(以下、過安と略記)はコンボジット系固体推進薬の主要な酸化剤、カーリット爆薬の主原料として用いられている。この過安についての熱分解については数多くの研究論文が公表されているが^{1)~4)}、あまり報告を見ない過安にケイ素鉄を添加して、過安の熱分解に与える影響について検討した。また過安の分解によって、後ガス中に含まれる塩化水素の発生、抑制についても検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

(1) 過安(NH_4ClO_4):片山化学工業㈱の試薬特級を蒸留水で2回再結晶し、乾燥後100メッシュ通過した、平均粒径60 μ を使用した。

(2) ケイ素鉄(FeSi):林化学工業㈱の2号ケイ素鉄(Fe:20.9wt%, Si:79.1wt%), 5号ケイ素鉄(Fe:1.3wt%, Si:98.7wt%)を使用した。

(3) 硝酸ナトリウム(NaNO_3):片山化学工業㈱の試薬特級を使用した。

2.2 実験方法

(1) 示差熱分析(以下、DTAと略記)および熱重量分析(以下、TGと略記)は、理学電気工業㈱のDTA-TG恒温型CN8076E1を使用し、昇温速度10

℃/minで空气中で測定した。試料容器は白金容器を使用した。

(2) X線回折は、理学電気工業㈱のガイガーフレックスRAD III Aを使用した。

(3) 総ガス発生量はガスビュレット法により測定した。

(4) 塩酸ガスの定量は硝酸第Ⅱ水銀法⁵⁾で定量した。

(5) 分解発生ガスの定性、定量については、アンモニアについては、ネスラー試薬、過塩素酸イオンはメチレンブルーを用い吸光度法により定量⁶⁾した。酸素、窒素の定量は、島津製作所製ガスクロマトグラフィーGCIC型により、充填剤にMS-5Aを使用して定量した。亜酸化チタンについては同装置で充填剤にシリカゲルを使用して定量した。これらの場合キャリアガスはヘリウムを用い流速10ml/minで実験した。

(6) 粒度分布の測定は株式会社セイン企業のミクロンフォートサイザーSKN-1000型により測定し、計算により平均粒径を求めた。

(7) 発火待ち時間の測定はクルップ法⁷⁾により測定した。石英容器を電気炉に入れて、温度を一定に保ち、試料を容器の底に落下させ、発火待ち時間とその温度を測定し、その結果から見かけの活性化エネルギーを求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 過安単体および過安にケイ素鉄添加の混合系の熱変化

過安単体および過安にケイ素鉄(5号)を重量比(以

平成2年7月20日受理

*九州産業大学工学部工業化学科

〒813 福岡県福岡市東区松香台 2-3-1

TEL 092-673-5659

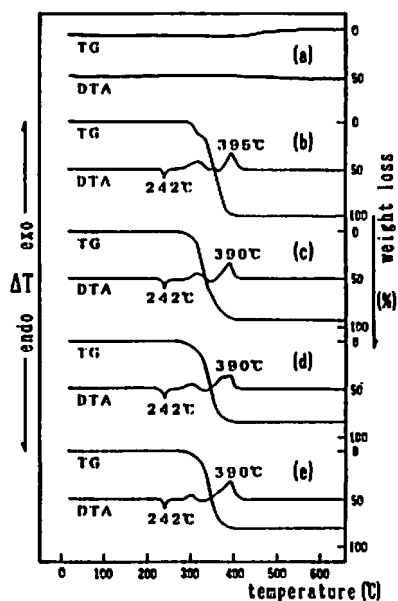


Fig. 1 DTA and TG curves of FeSi, NH_4ClO_4 , and NH_4ClO_4 containing FeSi (No.5)

- (a) FeSi (No.5) alone.
- (b) AP alone
- (c) AP : FeSi=10 : 1
- (d) AP : FeSi=10 : 2
- (e) AP : FeSi=10 : 3

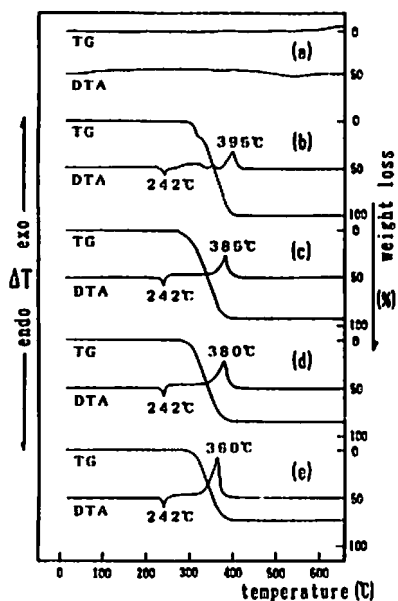


Fig. 2 DTA and TG curves of FeSi, NH_4ClO_4 , and NH_4ClO_4 containing FeSi (No.2).

- (a) FeSi (No.2) alone
- (b) AP alone
- (c) AP : FeSi=10 : 1
- (d) AP : FeSi=10 : 2
- (e) AP : FeSi=10 : 3

下全て重量比で実験を行なった。)で10:1, 10:2, 10:3と添加したときの空気中でのDTA-TG曲線をFig. 1に示す。過安単体の熱分解については多くの報告があるが、過安の熱分解の特徴は分解温度が200~500°Cの広範囲に渡っており、しかも低温部の反応と高温部の反応の二段に別れている点にある。我々の実験においても同様な結果が得られた。過安単体のDTA曲線では242°Cにおいて斜方晶系から等軸晶系への転移⁹⁾による吸熱ピークが認められ、320°C付近の分解による発熱ピークと395°C付近の分解による発熱ピークの二段反応が認められる。TG曲線の減少はDTA曲線の第一段の発熱ピークと同時に開始され二段の減少を示し、420°C付近で減少率は100%であった。次に過安に5号ケイ素鉄を10:1, 10:2, 10:3と添加したときのDTA, TGは各混合比の試料とも過安単体のDTA, TGと、ほとんど差異は認められなかった。Fig. 2に過安単体と過安に2号ケイ素鉄を重量比で10:1, 10:2, 10:3と添加したときのDTA-TG曲線を示す。DTA曲線においては、過安に2号ケイ素鉄を10:1で添加したときの高温部の発熱ピーク(395°C)が10°C低温側に移行した。またそのピーク高さも高く、鋭くなっていることが認められた。10:3添加の場合35°C低温側に移行した。さらに低温

部320°C付近の第一段目の発熱ピークは認められなかった。TG曲線においても、過安単体では二段の減少であったが、2号ケイ素鉄添加の試料では10:1, 10:2, 10:3共に急激な一段の減少を示した。減少率は過安:2号ケイ素鉄の混合比が10:1で91wt%, 10:2で83wt%, 10:3で77wt%であり、いずれも添加したケイ素鉄の添加量に比例して、ケイ素鉄だけが残渣として認められた。次に過安単体と過安に2号ケイ素鉄を添加した混合系の熱処理後のX線回折について検討した。

Fig. 3に過安単体の第一段反応終了時(350°C)と過安にケイ素鉄2号を10:3の混合比で添加した混合系の分解反応終了時(420°C)のX線回折を示す。図より、過安単体の350°Cでの熱処理後のX線回折では、塩化アンモニウム(NH_4Cl)、塩素酸アンモニウム(NH_4ClO_3)が、わずかに認められるものの、ほとんどが過安であることが認められた。次に2号ケイ素鉄を10:3の混合比で添加したときの分解反応終了時(420°C)のX線回折では、ケイ素鉄のみが認められた⁹⁾。

以上のDTA, TG, X線回折の結果から鉄の含有量の多い2号ケイ素鉄は過安の分解を促進させ、分解促進効果を示し、ケイ素鉄の鉄の含有量が過安の熱分解に影響を与えることが判明した。さらにケイ素鉄の鉄

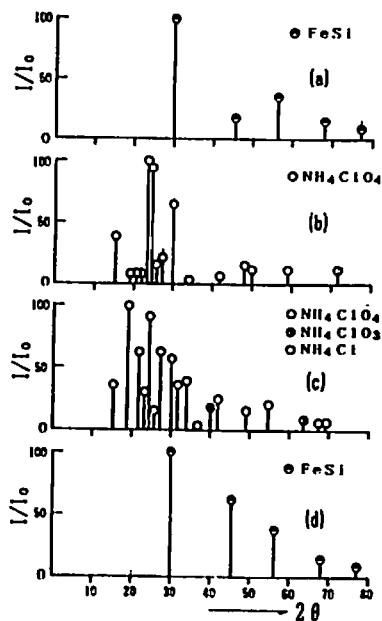


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of FeSi, NH_4ClO_4 and NH_4ClO_4 containing FeSi (No.2).
 (a) FeSi alone (room temperature)
 (b) Ap alone (room temperature)
 (c) Ap alone (heat treatment at 350°C)
 (d) AP:FeSi=10:3 (heat treatment at 420°C)

の含有量の異なるものを種々過安に添加して、DTA、TG、X線回折を試みた。その結果、ケイ素鉄の過安に対する促進効果は20~30wt%の鉄の含量が適し、これより少ない含量では5号ケイ素鉄とはほぼ同様な傾向で、二段の分解を示し、これより多い含量では2号ケイ素鉄とはほぼ同様な傾向を過安に与え、一段の分解反応であるが、鉄の含量の増加と共に一段の発熱ピークは小さくなる傾向を示した。

3.2 ガス発生量の測定

以上の結果をさらに明確にする目的で、ガス発生量の測定を行った。Fig. 4 (a)に過安単体100mg、過安100mgに2号ケイ素鉄(10:3)を添加した混合系、過安100mgに硝酸ナトリウム(NaNO_3)(10:7)を添加したときの昇温10°C/minの総ガス発生量を示し、(b)に塩素系ガスの発生量、および(c)にガス吸収液中(吸収液は純水)のpHの変化を示す。

(a)より過安単体では、242°Cの転移直後から除々にガス発生が始まり、360°Cの第二段目の反応開始温度からガス発生量は増加し、410°Cで急激に発生し、420°C以後のガスの発生は認められなかった。過安に2号ケイ素鉄添加の混合系のガス発生は転移後の260°C付近から発生し、330°C付近から急激に発生し、その後のガス発生は認められなかった。過安に硝酸ナトリウ

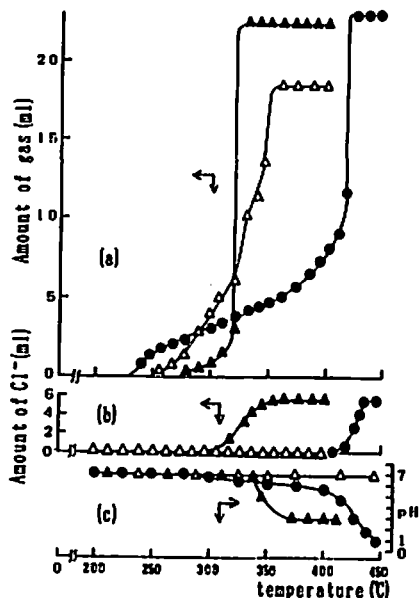


Fig. 4 Thermal decomposition of Ap and the mixtures at elevated temperatures
 (a) Amount of gases evolved (ml)
 (b) Analysis of Cl^- of the sample
 (c) pH change of sample dissolved in water
 ● AP alone ▲ AP+FeSi No.2 (10:3)
 △ AP+ NaNO_3 (10:7)

ムを添加した混合系のガス発生は270°C付近から除々に発生し、370°Cでガス発生は終了した。以上のことから2号ケイ素鉄は過安の分解ガスの速度を促進させることが判明した。

(b)の塩化水素発生は、過安単体では410°Cで開始し、過安にケイ素鉄を添加した混合系では、310°Cでガスの発生を開始する。共に(a)で急激なガス発生が開始する温度である。またこの塩化水素の発生量は(a)の過安単体、過安にケイ素鉄を添加した混合系ガス発生量と過安に硝酸ナトリウム添加した混合系のガス発生量の差にはほぼ等しく、硝酸ナトリウムが塩化水素を吸収したことが理解出来る。また(b)では過安に硝酸ナトリウムを添加した混合系では、塩化水素の発生は認められなかった。

(c)の吸収液中のpHの変化では、過安単体、過安にケイ素鉄添加の混合系では、塩化水素発生温度付近から酸性側に移行した。この吸収液は硝酸銀溶液で白い沈殿を生じ、塩化水素の発生が確認された。過安に硝酸ナトリウムを添加(10:7)した混合系では吸収液のpHの変化は認められなかった。これは NH_4ClO_4 中の Cl^- と NaNO_3 中の Na^+ の反応で NaCl を生成し、塩化水素の発生が消失したものと考えられる。この時の NH_4ClO_4 と NaNO_3 は1:1のモル比(重量比10:

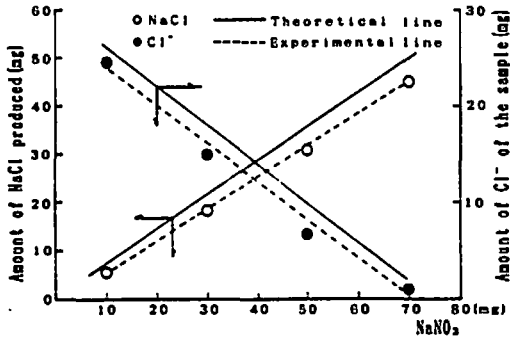


Fig. 5 Amount of NaCl produced, and analysis of Cl⁻ of the sample (NH₄ClO₄ containing NaNO₃).

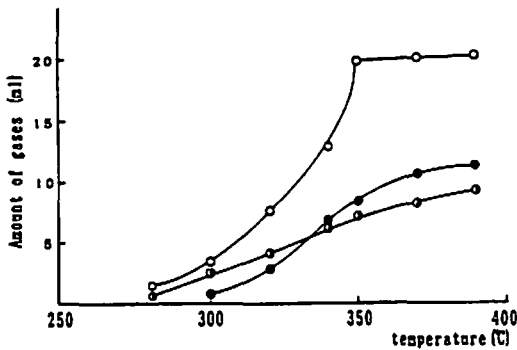


Fig. 6 Gas analysis on heating of AP by gaschromatography in He (250ml/min.).

○ O₂ □ N₂ ● N₂O

7)で、化学量論的に反応しているものと考えられる。この確認のため過安に添加する硝酸ナトリウムの量を変化させ発生する塩化水素と生成する塩化ナトリウム量をFig. 5に示す。図より過安の量を一定にして、硝酸ナトリウム添加量の比を10:1~7と硝酸ナトリウムの量を増加させた。その結果、10:1で23mgのCl⁻が発生したが、10:7で0mgと発生が消失した。一方、生成、塩化ナトリウムの量は、10:1~7と硝酸ナトリウムの添加量を増加させると10:1で5mg、10:7で22mgと塩化ナトリウムの生成量は増加した。以上の結果から、硝酸ナトリウムの添加により塩素ガスの発生量は減少し、過安と硝酸ナトリウムの混合比が10:7で塩素ガスの発生は全く消失することが判明した。

Fig. 6, 7に過安単体および過安に2号ケイ素鉄を添加した混合系の熱分解により発生する酸素(以下O₂)、窒素(以下N₂)、亜酸化チタン(以下N₂O)の発生温度と発生量を示す。過安の熱分解により発生する。O₂、N₂Oは280°C付近、N₂は300°C付近から発生し始めている。O₂の発生は二段階に分かれていることから、

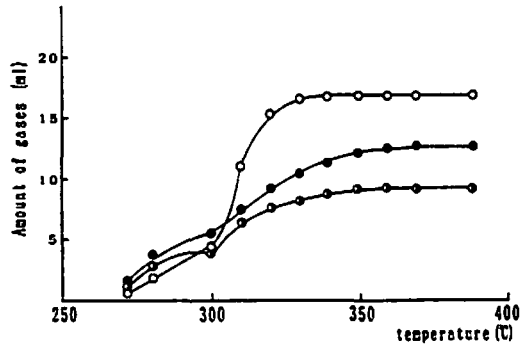


Fig. 7 Gas analysis on heating of AP containing FeSi (No.2) by gaschromatography in He (250ml/min.).

○ O₂ □ N₂ ● N₂O

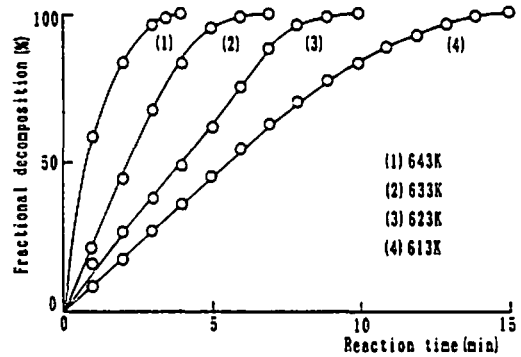


Fig. 8 Plots of fractional decomposition against time for the high temperature (613K ~643K) decomposition of NH₄ClO₄.

過安の二段階の分解が明らかである。原らによれば²⁾、300°C以下のO₂の発生は過塩素酸の分解によるものとしている。Fig. 7の過安に2号ケイ素鉄(10:7)を添加した混合系の熱分解により発生するガスは、O₂、N₂、N₂Oについては270°C付近から発生し始めており、過安単体と比較して分解促進性が認められた。

3.3 速度式、活性化エネルギーの測定

Fig. 8に過安単体の等温TG(613~643K)による分解率~時間(min)の関係を示し、Fig. 9に過安に2号ケイ素鉄(10:3)を添加した混合系の(583~613K)における等温TGの分解率~時間(min)の関係を示す。2つの図を比較してもケイ素鉄を添加したFig. 9の方が過安の分解反応が進むことが認められる。次にFig. 8, Fig. 9から、Fig. 10, 11のように、 $\frac{dx}{dt} = K(1-x)^{\frac{1}{2}}$ (X:分解率)¹⁰⁾の次式がよく適合し、直線性を示した。また速度定数のArrheniusプロット¹¹⁾から求めた活性化エネルギーは、過安単体では40.0 kcal/molであり、過安に2号ケイ素鉄を添加した

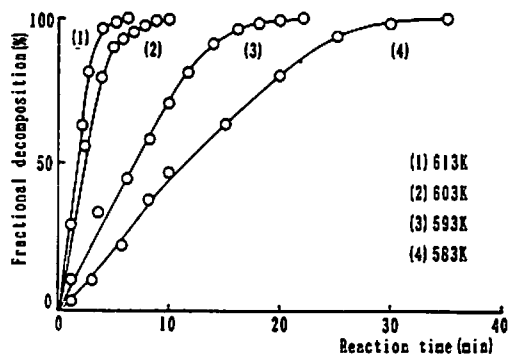


Fig. 9 Plots of fractional decomposition against time of NH_4ClO_4 containing FeSi (No.2).

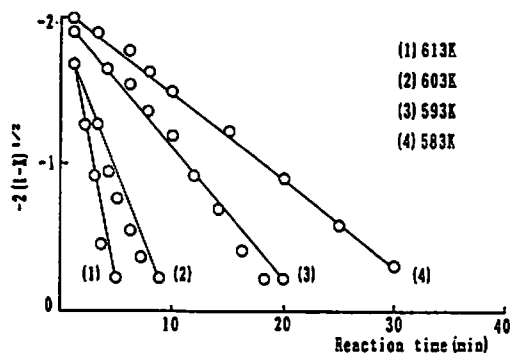


Fig. 11 $1/2$ order plots for decomposition of NH_4ClO_4 containing FeSi (No.2).

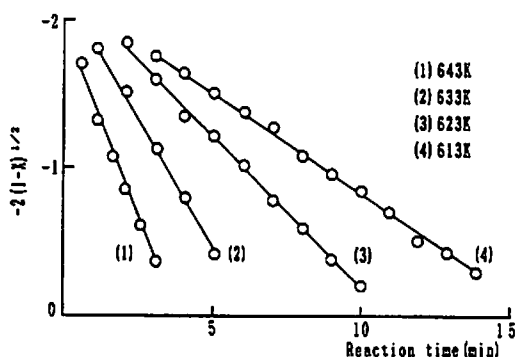


Fig. 10 $1/2$ order plots for the high temperature (613K~643K) decomposition of NH_4ClO_4 .

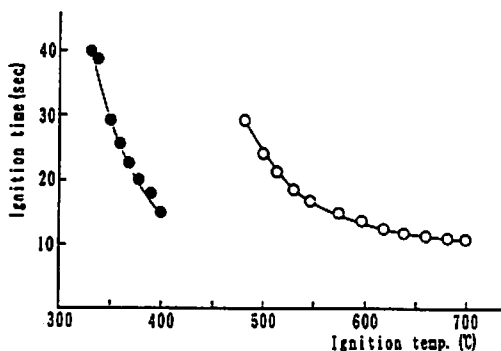


Fig. 12 Ignition test of NH_4ClO_4 and NH_4ClO_4 containing FeSi (No.2).

○ NH_4ClO_4
● NH_4ClO_4 containing FeSi (No.2)

混合系では、 29.5 kcal/mol であった。この事からも、ケイ素鉄の過安の分解に対する分解促進効果が認められた。

3.4 発火待ち時間の測定

Fig. 12に過安単体、および過安に2号ケイ素鉄(10:3)添加した混合系の発火待ち時間(sec)と温度($^{\circ}\text{C}$)の関係を示す。測定は両試料共過安100mgとし、一定圧を加え錠剤状にして、一定温度に設定した電気炉に落下させ、発火にいたるまでの時間を測定した。

その結果より、過安単体は最低発火温度 440°C 、発火待ち時間は28秒であった。過安に2号ケイ素鉄を添加したものは、最低発火温度は 330°C 、発火待ち時間は40秒であった。過安単体と比較して低温で発火することが認められた。さらにFig. 12の発火待ち時間~温度の関係から活性化エネルギーを求め、過安単体は 43.7 kcal/mol 、2号ケイ素鉄を添加したものは 22.3

実験	試料	
	過安単体	ケイ素鉄を添加した過安
熱分解の活性化エネルギー	40.0 kcal/mol	29.5 kcal/mol
総ガスの発生	242°C から徐々に 420°C で完了	260°C から急激に 330°C で完了
塩化水素の発生	410°C	310°C
最低発火温度とその活性化エネルギー	440°C 43.7 kcal/mol	330°C 22.3 kcal/mol

kcal/mol であり、以上の結果からも、ケイ素鉄が過安の発火を著しく促進することが認められた。

3.4 結 言

以上の結果より次のことが判明した。

- (1) 過安の熱分解は二段の分解反応で、300℃以下の低温分解と360℃以上の高温分解に分けられる。過安にケイ素を添加すると(重量比10:3)、高温分解反応が35℃低温側に移行し、一段の分解反応で示される。その発熱ピークも高く、鋭くなりケイ素鉄の分解促進効果が認められた。この分解促進効果はケイ素鉄の鉄の含有量に影響され、20~25wt%含有の鉄分が効果がよい。この効果は、次に示すように熱分解の活性化エネルギー、分解ガス、塩化水素の発生、発火待ちの活性化エネルギーからも認められた。
- (2) 過安に硝酸ナトリウムを添加すると、過安の分解によって発生する、塩化水素は抑制される。この場合、塩化水素と硝酸ナトリウムは化学量論的に反応し、塩化ナトリウムを生成する。重量比10:7で混合することにより、塩化水素は全く発生しなかった。(昭和63年度、工業火薬協会、秋季研究発表会で発表)。

文 献

例えば1)~4)

- 1) 長田英也, 坂本栄治, 工業火薬, 24, 236 (1963)
- 2) 原 泰毅, 藤沢俊幸, 大竹克美, 長田英也, 工業火薬, 32, 132 (1971)
- 3) P. W. M. Jacobs and H. M. Whitehead, Chem. Rev. 69, 551 (1969)
- 4) 中村英明, 学位論文, P44 (1987)
- 5) JIS, KO101 (1976)
- 6) JIS, KO102 (1976)
- 7) M. A. Cook, The Science of High Explosive, Chapman & Hall
- 8) L. L. Bircumshaw, B. H. Newman, Proc. Roy. Soc. A227, 115 (1955)
- 9) A. S. T. M Card 8-451 (1967)
- 10) 日本化学会編, 固体の関与する無機反応, P214 (1975) 学会出版センター
- 11) 佐藤 弘, 玉虫伶太, 化学反応の速度と平衡, P26 (1972), 裳華房

Effect of Fe-Si on the Decomposition of Ammonium Perchlorate

by Shunichi YOSHINAGA*, Michio KOGA*, Noriya YAMAGUCHI*
Masaru MATSUMOTO*, Toshiyuki NAGAISHI*

Effect of Fe-Si on the decomposition of ammonium perchlorate (AP) have been studied by means of DTA, TG, Xray diffraction and gas analysis with Gaschromatography. When heating AP, quenching effect of sodium nitrate on evolution of hydrogen chloride was also discussed. The results are summarized as follows.

- ① It was confirmed from the results of DTA, TG, and ignition delay test that catalytic decomposition begins at lower temperature than AP only, and occurs in one step when Fe-Si is added to AP (AP : Fe-Si = 10 : 3) The catalytic decomposition was most effective when the content of Fe in Fe-Si was between 20~25%.
- ② The evolution of hydrogen chloride is suppressed when AP contains sodium nitrate. Hydrogen chloride reacts quantitatively with sodium nitrate. In the mixture of AP with sodium nitrate (10 : 7), hydrogen chloride was not found.

(*Department of Industrial Chemistry of Kyushu Sangyo University 3-1 Matsukadai 2-chome, Higashi-ku, Fukuoka 813 Japan)