

マンガン・過塩素酸カリウム・クロム酸バリウムの固相反応

永石俊幸*, 新地文彦*, 松本 勝*, 吉永俊一*

Mn・KClO₄・BaCrO₄ の三成分系の反応と燃焼性について検討した。反応は Mn と KClO₄ の反応が主反応であり、BaCrO₄ は Mn と固相反応しているが、その寄与は小さい。燃焼性の実験として発火待ち時間の測定、燃焼熱および燃焼速度の測定をおこなった。Mn の含有率が大きいと、燃焼速度は速くなる。燃焼熱については変らない。しかし総合的にみると、Mn の含有率が小さいと、燃焼しにくいようである。BaCrO₄ を添加すると、燃焼熱は小さくなり、燃焼速度も低下する。この原因として希釈効果が考えられる。

燃焼速度および燃焼温度を簡単な理論から計算したが、比較のデータがすくないので、妥当性については判断できない。計算した燃焼温度は 1000~1300°K であった。

1. 緒言

金風、過塩素酸カリウムおよびクロム酸バリウム(以下 KClO₄、BaCrO₄ と記す)の三成分系の固相反応と燃焼性については、金風がタングステン(W)、チタン(Ti)およびモリブデン(Mo)の場合に報告されている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。これら三成分系においては金風と KClO₄ の反応が激しくおこることが明らかにされた。また、BaCrO₄ を添加することにより、この激しい反応が抑制される傾向が認められている。抑制作用については BaCrO₄ が反応に関与して、より緩慢な反応をおこなうためであるとか、単なる希釈効果として、あるいは BaCrO₄ が高温では吸熱分解するためであるなどいろいろな理由が考えられている¹⁾²⁾。本実験は金風としてマンガン(Mn)をえらび、Mn、KClO₄、BaCrO₄ の三成分系の反応と燃焼性についての実験結果をまとめたものである。実験の方法については前回とほとんど同じであるが、今回から燃焼速度の測定においてプローブ回路にパルス回路ではなく IC 回路を採用した。更に問題点の指摘にとどまっていたが、燃焼速度の理論値との比較検討をおこなった。

2. 実験

2.1 試料

KClO₄ や BaCrO₄ は前回と同様の試薬を用いた。Mn は試薬特級品で 74 μm 以下の粒度のものを用いた。

2.2 Mn 系の熱変化

Mo 系の場合と全く同様の実験をおこなった⁴⁾。

2.3 燃焼速度の測定

試料容器については前回と同様にアクリル樹脂に 5 mmφ の穴をあけ、その中に試料をかき密度が一定となるようにつめた。途中五ヶ所に二本のエナメル線をよじって作ったプローブを埋めておき、Fig. 1 に示す回路を接続した。Fig. 1 は一つのプローブとの接続回

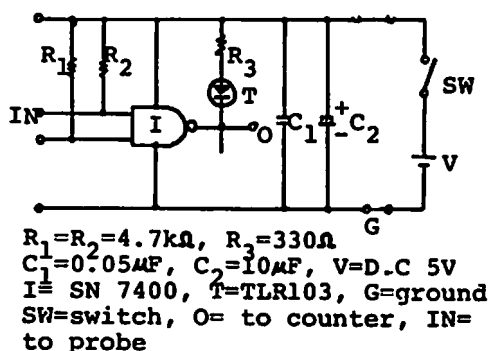


Fig. 1 Signal generator circuit using TTL IC (SN 7400) for the measurement of burning velocity.

路であり、これは IC 回路の初歩の実験回路として参考書にほとんど掲載されているものである⁵⁾。原理は IC の NAND ゲートの働きにある。すなわち図中の IN にプローブの一端子を接続する。もう一つは Ground に接続する。SW を ON にした状態では NAND ゲートの働きにより O の電圧は零である。しかし燃焼波の通過によりエナメル線が導通すれば、O には 5V の電圧がかかる。この信号をカウンターに入力して計数させる。特長としてノイズによるカウンターの誤動作がほと

昭和57年4月16日受理

*九州産業大学工学部工業化学科
〒813 福岡市東区松香台 2-327
TEL 092-681-1831 内線464

んどなく、電源も単三の乾電池が四個もあれば良く、手軽に使用できる。また非常に遅い燃焼速度であれば、カウンターに入力せず発光ダイオードTの点滅をストップウォッチではかることにより測定できる。BaCrO₄のパーセント表示は混合物100に対する表示でいわゆる内割表示である。

3. 結果

3.1 Mnの熱変化

Fig. 2 (a) に Mn の DTA と TG の結果を示す。DTA からは 300℃ ぐらいから徐々に発熱反応を開始していることがわかる。また TG はそれに対応して重量増加を始めており、800℃ でもまだ増加を続けている。X線回折からは一酸化マンガン(Ⅱ) MnO が確認された。Mn の酸化物には MnO の他に MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ などが存在するが、本実験ではこれらは確認されなかった。Mn 粉末の酸化反応については別の機会に報告したい。

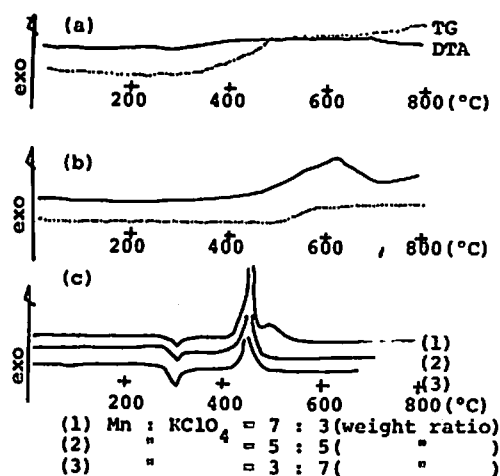


Fig. 2 DTA and TG curves (a) powder Mn, (b) an equiweight mixture of Mn and BaCrO₄ and (c) DTA curves of the mixtures of Mn and KClO₄ in air

3.2 二成分系の反応

3.2.1 Mn と BaCrO₄ の反応

Fig. 2 (b) に Mn : BaCrO₄ = 1 : 1 (重量比) の試料の DTA と TG の結果を示す。Mn 単独と同様に 300℃ ぐらいから発熱反応がおこっていることが DTA からわかる。重量増加は Mn 単体ほど顕著ではないが、500℃ から始まっている。DTA の発熱ピークは 600℃ である。900℃ における残渣の X 線回折から、Mn₃O₄ と BaMnO₃ が生成物として確認された。反応式はこれらの生成物から推察すると、次のようになる。

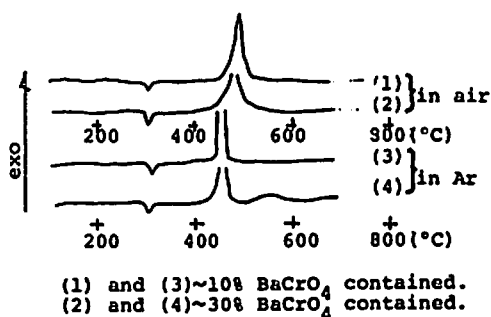
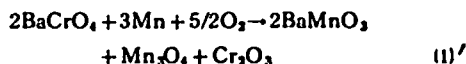


Fig. 3 DTA curves of the mixtures of Mn, KClO₄ and BaCrO₄. The weight ratio of Mn and KClO₄ is 7 to 3.



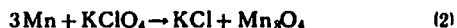
あるいは空気中の酸素が反応に関与するならば



である。

3.2.2 Mn と KClO₄ の反応

Fig. 2(c) に三種類の組成比の混合物の DTA の結果を示す。いずれも 450℃ ぐらいに大きな発熱反応が認められる。この温度は組成比によってほとんど影響を受けない。また不活性ガス中でも同様に激しい発熱反応を示した。600℃ において反応後の残渣の X 線回折からは生成物として KCl と Mn₃O₄ が認められた。次のような固相反応を考えることができる。



この反応の量論比は重量で換算すると、ほぼ Mn : KClO₄ = 3 : 7 に相当する。

3.3 Mn, KClO₄ および BaCrO₄ の三成分系の反応

DTA の結果を Fig. 3 に示す。Mn と KClO₄ の二成分系の DTA と似ている。不活性ガス中では反応の開始温度は空気中とあまり変わらないが、ピークの立ち上りは急激になっている。また Mn と KClO₄ の比率がらがっても、ピーク温度はほとんど差がみられない。BaCrO₄ の添加率を 10 から 50% に増していけば、わずかにピークの温度は高温側にずれるようであるが、それほど大きくはない。Fig. 4(a) を参照。

反応生成物は X 線回折によると、KCl, BaMnO₃ および Mn₃O₄ が確認された。三成分系の場合、Mn の酸化物として MnO は認められなかった。反応の激しさから判断して KClO₄ と Mn の反応がおこり、それに Mn と BaCrO₄ の反応などが併発しておこっていると考えられる。

3.4 発火待ち試験

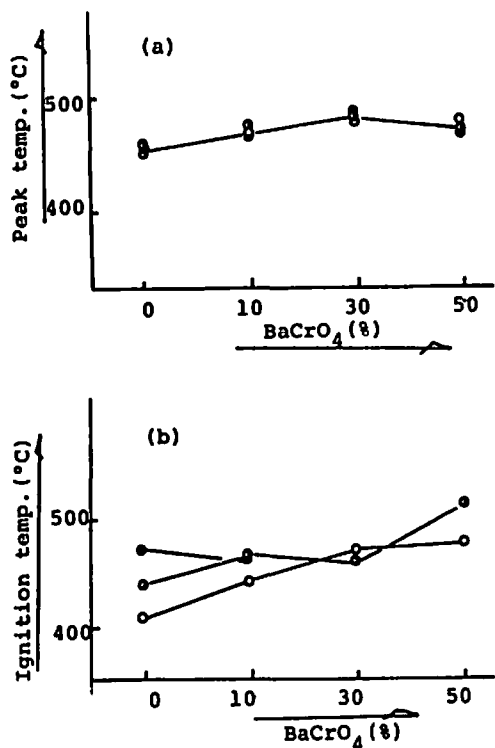


Fig. 4 The relation of (a) DTA peak temperatures and (b) the lowest ignition temperatures with the addition of BaCrO₄.

○ Mn:KClO₄ = 7:3 (weight ratio)
 ◐ " = 5:5
 ● " = 3:7

結果を Fig. 4(b) および Fig. 5 に示す。Mn:KClO₄ = 3:7 については BaCrO₄ を 30% 以上添加すると発火しなくなった。Fig. 4 から明らかなように、DTA のピーク温度と同様に、最低発火温度は BaCrO₄ の添加率が増加すると、わずかなではあるが、高温側に移行している。更に Mn の割合が小さくなると、発火温度は高温に移る傾向がある。BaCrO₄ を添加すると Mn と KClO₄ の比率による差異は不明瞭になる。発火秒時は 400~800°C で 1~20 秒の範囲である。活性化エネルギーは 11~14 kcal/mol の範囲であり、特に傾向は認められない。W 系、Ti 系、Mo 系と同様に赤外線ランプによる発火待ち時間の測定をおこなった。発火秒時は 0.1~6 秒内であった。結果については前回と同様であったので省略する。

3.5 燃焼熱の測定

結果を Fig. 6 に示す。BaCrO₄ を添加すると、燃焼熱は小さくなる。50% 添加では燃焼しなくなる。また Mn:KClO₄ = 3:7 についても発火は認められなかつ

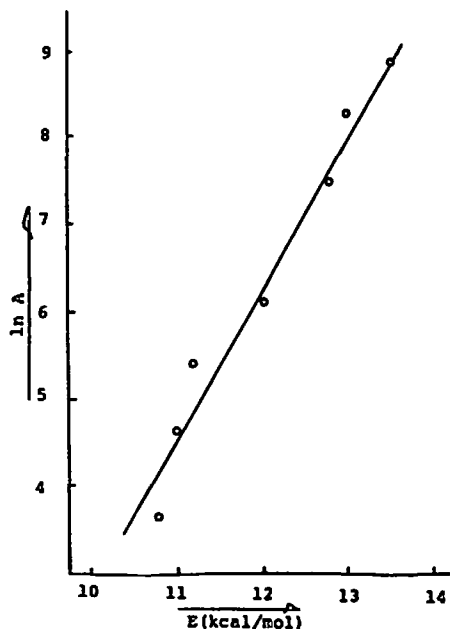


Fig. 5 Summary of ignition delay tests showing the plot of the activation energy vs. pre-exponential factor.

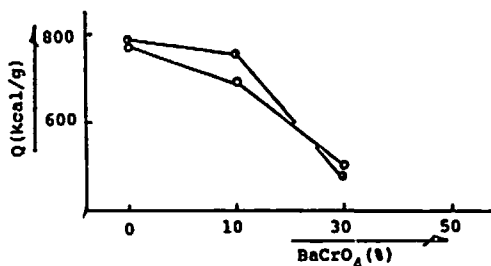


Fig. 6 Measurement of the heat of combustion

○ Mn:KClO₄ = 7:3 (weight ratio)
 ◐ " = 5:5

た。これは本実験の条件についてのみあてはまるもので、点火方法をかえれば、異った結果がでてくると考えられるが、発熱量の大きさにはそうちがいはでないだろう。W 系、Mo 系、Mn 系、Ti 系の順に発熱量は大きくなっている。

3.6 燃焼速度の測定

Fig. 7 にその結果を示す。0.1~3 cm/sec の燃焼速度を有し、BaCrO₄ の添加率が増すと、速度は減少している。Mn:KClO₄ = 3:7 の混合比のものは、燃焼熱の場合と同様に発火させることができず、測定不可能であった。燃焼速度は 3.5 でのべた燃焼熱の場合よりもっと実験条件—特に点火の方法、管径および充填方法

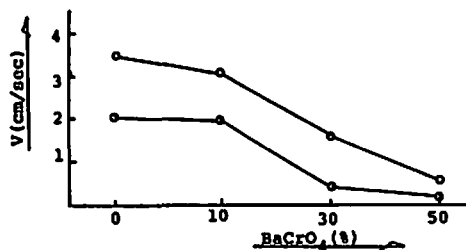


Fig. 7 Measurement of the burning velocity.
 ○ Mn:KClO₄ = 7:3 (weight ratio)
 ● " = 5:5
 loading density = 2.36g/cm³

などによって影響を受けるようで、これらについては系統的な実験をおこなった上で検討を加えたい。

4. 考 察

4.1 Mn, KClO₄ および BaCrO₄ 三成分系の反応

三成分系の反応については、Mn と KClO₄ および Mn と BaCrO₄ の二成分系の反応から(1), (1)' および (2)の反応式が考えられる。更にW系やMo系などと同様に Mn と KClO₄ の反応が支配的であるといえる。これは Fig. 6 で BaCrO₄ の添加率によらず一つの直線であらわされる補償則が成立していることや、(2)式の反応熱を試料 1g あたりに換算すると Ti 系よりも小さく、Mo 系や W 系よりも大きな値が計算され、測定結果の順位と大体一致することなどから推測される。また BaCrO₄ の添加効果は燃焼熱や燃焼速度にあらわれている。この理由については前回と同じと考えられる。

4.2 燃焼速度の計算値との比較

気相中の燃焼伝播については燃焼関係の本に説明されている⁽¹⁾⁷⁾。延時薬の燃焼についても同じような式が適用できれば、考慮すべき方程式は(1)連続の式、(2)エネルギー保存式、(3)反応速度式の三つである。定常一次元の燃焼波を考えると式は次のようになる⁽⁸⁾。

$$\begin{aligned} \rho v &= m \\ \lambda d^2 T / dx^2 - m C_p dT / dx &= -\omega q^0 + L \\ \omega &= A \exp(-E/RT) f(\gamma, \epsilon) \end{aligned}$$

ここで、 ρ = 未反応部の密度、 v = 燃焼伝播速度 (cm/sec) m = 質量燃焼速度、 λ = 混合物の熱伝導度、 C_p = 比熱、 T = 温度、 x = 距離座標、 ω = 反応速度、 q^0 = 還元剤の単位グラムあたりの発熱量、 L = 熱損失で $K(T - T_0)$ に等しい。今回は 0 とおいた。 $f(\gamma, \epsilon)$ = 粒度 γ と反応の進行度 (ϵ) の函数。

境界条件は $x < 0$ では $T = T_0$ (初期温度)、 $\omega = 0$ 、 $x \geq l$ では $T = T_f$ (燃焼温度)、 $\omega = 0$ である。 l は

燃焼波の反応帯の長さをあらわす。延時薬の反応を適切にあらわす速度式の表現 $f(\gamma, \epsilon)$ がわかっている以上記の三つの式を数値的に解くことができ、燃焼速度が求められる。しかし延時薬の速度式は正確に求められていない。また C_p や λ についても不明なものが多く、わかっているでも常温での値しか利用できない。そこで Williams⁽⁹⁾ に従って反応帯中では $\omega = \text{一定}$ ($0 \leq x \leq l$) すなわち温度によらないと近似する。この近似により上記の微分方程式は解析的にとくことができる。結果は $\tau_i = C_p (T_i - T_0)/q$ 、 $\mu = (m C_p l / \lambda)^{1/2}$ とおくと、 $\mu^2 \tau_i = 1 - e^{-\mu^2}$ となる。(q は混合物 1g あたりの燃焼熱)。火炎温度は $(T_f - T_0) / (T_i - T_0) = 1 + 1/\tau_i - 1/\tau_i \mu^2 + e^{-\mu^2} / \tau_i \mu^2$ より求まる。 T_i は発火温度ではなくて反応速度が著しくなる温度である。ここでは発火待ち試験の結果と対応させるために、最低発火温度をとった。計算は q 、 T_i は実験より、 C_p 、 λ については文献⁽⁹⁾より求め、反応帯の長さとして 1mm としておこなった。Mn:KClO₄ = 7:3 については 8.9cm/sec、5:5 では 4.6cm/sec であった。実験値はそれぞれ 3.5cm/sec、2.0cm/sec でありオーダとしては一致している。BaCrO₄ を添加した混合物についても速度の測定はおこなったが、BaCrO₄ の C_p や λ が不明だったので、計算できなかった。実験値と計算値の比較をもっと沢山の物質についておこなって式の妥当性を判断しなければならないが、最低発火温度と発熱量の実験値があれば、反応の詳細についての知識がなくても、簡単に計算できるところに特長があるといえる。

5. 結 論

Mn · KClO₄ · BaCrO₄ の三成分系の反応と燃焼性についての実験をおこなって次のような結論をえた。

(1) 三成分系の反応においては Mn と KClO₄ の反応が主反応であり、Mn と BaCrO₄ の反応、Mn の酸化反応などが副次的におこる。DTA のピーク温度は Mn と KClO₄ の比率や BaCrO₄ の添加率によらない。また最低発火温度は Mn の比率が大きいと、低温に移行しているが、BaCrO₄ の添加によってあまり変化しない。

(2) 燃焼熱や燃焼速度は BaCrO₄ の添加により減少する。最低発火温度や燃焼熱および燃焼速度の結果から Mn の含有率がすくなくなると、また BaCrO₄ の添加率が多くなると、燃焼性はおちてきている。

(3) 燃焼速度や燃焼温度を半実験的ではあるが、理論的に求めた。比較のデータがすくなくて妥当性については今後データを集めて検討していきたい。

最後に本実験をおこなうにあたり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。関係者の皆

様に感謝いたします。

文 献

- 1) 永石俊幸, 岡本優, 金田武臣, 松本勝, 吉永俊一, 工業火薬協会誌, 38, 65 (1977)
- 2) 中村英嗣, 大和武彦, 原泰毅, 長田英世, 工業火薬協会誌, 40, 31 (1979)
- 3) 永石俊幸, 岡本優, 松本勝, 吉永俊一, 工業火薬協会誌, 38, 271 (1977)
- 4) 永石俊幸, 吉村淳一, 新地文彦, 松本勝, 吉永俊一, 工業火薬協会誌, 42, 137 (1981)
- 5) 岡村勉夫「解析ディジタル回路」P13 (1978),

CQ出版社

- 6) 疋田強, 秋田一雄, 「燃焼概論」P54 (1981) コロナ社
- 7) B. Lewis and G. von Elbe, "Combustion, Flames and Explosions of Gases", P199 (1961), Academic Press
- 8) F. A. Williams, "Combustion Theory", P187 (1965), Addison-Wesley Publishing Company
- 9) サムソノフ, 「酸化物便覧」, (1969), 日ソ通信社

Reactions Among Manganese, Potassium Perchlorate and Barium Chromate

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

Reactions for the mixtures of manganese, potassium perchlorate and barium chromate were studied by means of DTA, TG and X-ray diffraction. The combustibility of the mixtures was also discussed on the basis of measurements of heat of combustion, burning rate and ignition delay time. The reaction of manganese and potassium perchlorate producing manganese oxide and potassium chloride was dominant as in the case of molybdenum, potassium perchlorate and barium chromate. The effect of barium chromate was the same as for Mo, Ti and W systems.

Burning rate and flame temperature are theoretically calculated. It is not concluded whether the theory is adequate or not, for few data are available at present.

(*Department of Industrial Chemistry of Kyushu Sangyo University,
Matsugadai 2-327, Higashi-ku, Fukuoka, JAPAN)