

クロム酸鉛-アルミニウム-ジニトロトルエンの反応

永石俊幸・松本 勝・吉永俊一

コンクリート破砕薬として、クロム酸鉛、アルミニウム、およびジニトロトルエンの3成分混合系を選び、これら混合系の化学反応と破砕効果との関連性と、個々の成分の果す役割について検討し、次のような結論をえた。

- 1) ジニトロトルエンは分解燃焼して多量のガスを発生、
- 2) アルミニウムは、それ自身の酸化反応やクロム酸鉛とアルミノテルミー反応によって系の温度上昇をもたらす、
- 3) クロム酸鉛は酸化剤として、ジニトロトルエンの分解燃焼を促進し、またアルミニウムとアルミノテルミー反応をおこなう。
- 4) 化学反応と破砕効果との関連は、まずジニトロトルエンがクロム酸鉛の存在下で分解燃焼し、多量のガスを発生するとともに、系の温度が上昇し、これによってアルミニウムが酸化反応やアルミノテルミー反応を開始する。これらの反応によって更に系の温度が上昇し、密閉された生成ガスは一段と強く膨張し、破砕効果を招くものと考えられる。

1. 序 論

古いビルのとりのこしなど、市街地での破壊作業には爆音、振動および飛石の為に、普通の火薬類を使用する事は危険であり、従来ブレーカなどの機械に頼っていた。これも実行する為には相当の準備と時間を要しているようである。これらの諸問題がある程度解決したのがコンクリート破砕器である。破砕薬としては例えば¹⁾、鉛丹-ケイ素鉄や過酸化バリウム-マグナリウム (Mg-Al の合金)-硝酸カリ混合物や、クロム酸鉛アルミニウム-ジニトロトルエン (あるいはジニトロナフタリン) 混合物等がある。破砕効果に関しては従来衝撃波を伴わないガス膨張によるという説がある。一方、破砕薬の実験研究は破砕効果に重点がおかれており、破砕時におこる系内の化学反応を検討したものは見当たらない。そこで本実験ではコンクリート破砕薬として、クロム酸鉛 (以下 PbCrO_4) -アルミニウム (以下 Al) -ジニトロトルエン (以下 DNT) を選び、その化学反応と破砕効果との関連性を検討したのでここに報告する。

2. 実 験

2-1 試 料

2-1-1 PbCrO_4 : JIS. K-8315 による化学分析の結果、97%の純度であった。X線回折では何等不純物は

見出せなかった。

2-1-2 Al: X線回折の結果、 Al_2O_3 等他の不純物は検出されなかった。

2-1-3 DNT: 融点測定の結果、67~70°Cが融点であり、これに相当するものとして 2,4-DNT があり、DNT の大部分はこのものと考えられる。

なお、これらの混合比は重量比である。 PbCrO_4 -Al-DNT 系では PbCrO_4 が Al, DNT に対して酸化剤として働くので、 PbCrO_4 の比率を大きくした。

2-2 示差熱、熱天秤分析

単体 (PbCrO_4 , Al, DNT) や2成分 (PbCrO_4 -Al あるいは PbCrO_4 -DNT) 及び、3成分 (PbCrO_4 , Al, DNT の混合物) の熱的挙動を調べる為に、10°C/min の昇温速度で示差熱 (以下 DTA と略記) 及び、熱天秤 (以下 TG) を測定した。

2-3 X 線回折

単体や2成分および3成分の加熱後の変化を追跡する為におこなった。

2-4 化学分析

2成分系と3成分系において、 PbCrO_4 がどれだけ反応に関与しているかを定量的に求める為におこなった。操作は加熱後の試料を NaOH 水溶液に溶かし、ろ液と沈殿物にわけ、ろ液は未反応の PbCrO_4 溶液で、これに硫酸を加えて PbSO_4 を沈殿させ、未反応の PbCrO_4 を Pb として定量する。一方沈殿物は

昭和48年9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1-206

反応生成物である Pb や PbO を含んでいるので、これに硝酸を加えて、ろ過し更にロ液に硫酸を加えて、生成物としての Pb を PbSO₄ として定量する。物質収支は未反応の PbCrO₄ 中の Pb と生成物中の Pb の総和が 100% となるかで判断した。

2-5 ガス分析

2-5-1 総ガス量の測定

DNT を含む系において、総ガス量をガスビュレットにより測定した。これにより、DNT や Al および PbCrO₄ の比率によるガス発生量と発生速度の依存性を知る事ができ、破碎効果との関連を議論できる。

2-5-2 CO₂ の定量

DNT は融点が高いので、上記のガス中には DNT 蒸気はかなり存在していると考えられ、DNT 自体の分解や PbCrO₄ の影響を明らかにする為には生成ガスを定量する必要がある。ここでは燃焼の完全さを示す目安として、CO₂ を定量した。方法は各温度において、発生する CO₂ を既知濃度の Ba(OH)₂ 溶液に吸収させ、塩酸で逆滴定して、その発生量を求めた。

2-3 発熱量の測定

単体、2成分、3成分について、反応熱を測定した。これにより、各成分の役割について、特に Al の役割について、明らかにできると考えられる。測定は断熱式の熱量計で、この中に、単体、2成分あるいは3成分系の試料をつめ、ニクロム線により点火薬を発火させ、それにより、試料を燃焼せしめる。この時の温度上昇より、点火薬の発熱量を差し引いて、試料自体の発熱量を求めた。

2-6 圧力測定

化学反応と破碎効果との関連を調べる為に、2成分

系と3成分系で実際に破碎薬を組み立て、これを点火薬により反応を開始させる。測定は、爆発点より下方 50 cm の所での空気中を伝わる圧力波をピエゾ素子に

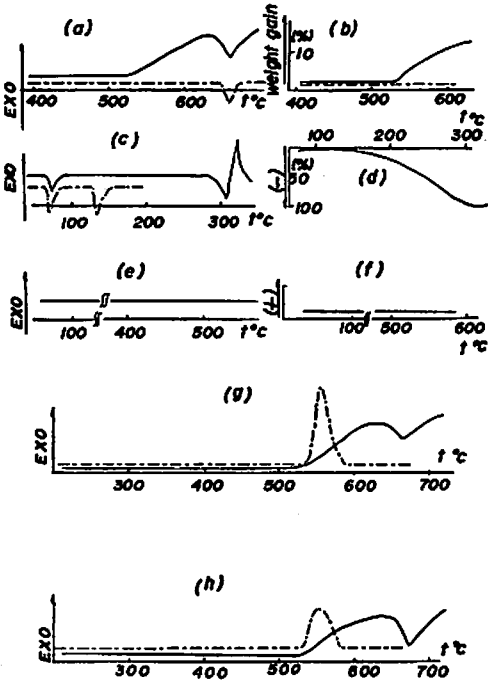


Fig. 1 DTA and TG curves of ingredients and various mixtures
(a), (b) DTA and TG curves of aluminium alone.
(c), (d) " of DNT alone
(e), (f) " of lead chromate alone
(g) DTA curve (PbCrO₄ : Al=3 : 1)
(h) " (" =1 : 1)
chain line : in reduced pressure (~10⁻¹ torr)

Table 1 X-ray diffraction of various mixtures the case in reduced pressure column “~°C in vacuum” represents

sample x-ray pattern	One component system			Two component system				Three component system		
	heating at 600 °C			PbCrO ₄ -DNT		PbCrO ₄ - Al		PbCrO ₄ -Al-DNT		
	Al	PbCrO ₄	DNT	heating at 270°C	400 °C	800°C in air	600 in vacuum	330 °C	480 °C	630 °C
Al	○	/	/	/	/	○	○	○	○	○
PbCrO ₄	/	○	/	/	○	○	/	○	○	○
Al ₂ O ₃	○	/	/	/	/	○	○	/	○	○
Pb	/	/	/	○	○	○	○	○	○	○
PbO	/	/	/	/	○	○	/	/	/	○
Cr	/	/	/	/	/	/	○	/	/	/
Cr ₂ O ₃	/	/	/	/	/	○	/	/	/	○

○ ~ detected
/ ~ not

より検出して圧力を求めた。

3. 結 果

3-1 DTA, TG および X 線回折

Fig. 1, 2 に単体, 2 成分, 3 成分の DTA, TG の結果を示す。表 1 は加熱後の試料の X 線回折結果である。Fig. 1 の (a), (b) は Al の DTA と TG である。表 1 の Al の加熱後の X 線回折では Al と Al_2O_3 が検出され、また DTA は空気中では 530°C より発熱しているのに、減圧中 (10^{-1}mmHg 程度) ではみられない事から、空気中の発熱は Al の酸化反応と考えられる。重量も加熱により増加しているが Al が完全に酸化された場合、50%の増量になるが実験値はこれより少なく、Al が完全に酸化されていない事を示し、 660°C に Al の融点²⁾の吸熱ピークがある。Fig. 1 の (c), (d) は DNT の DTA と TG である。 70°C の吸熱は融点である。減圧中の 130°C の吸熱ピークは沸点で、空気中では 300°C に移っている。空気中では沸点をすぎて、TG ではほぼ 100% 減量しているにもかかわらず、DTA では発熱しているが、これは DNT 蒸

気の比重が重いので、DNT は DTA のセル近くにおいて、この蒸気が分解燃焼したと考えられる。Fig. 1 の (e), (f) は PbCrO_4 の DTA と TG である。変化がなく、X 線回折も同様で、 PbCrO_4 は 600°C までは安定といえる。Fig. 1 の (g), (h) は Al : $\text{PbCrO}_4 = 1 : 3$ および $1 : 1$ の試料の DTA である。 530°C より発熱しているのが、Al の酸化反応とも考えられるが、減圧中でも、発熱がみられるので Al と PbCrO_4 の固相反応が起こっている事がわかる。また表 1 の X 線回折結果から生成物として、 Al_2O_3 や Pb が検出された。Fig. 2 の (f), (g) は DNT : $\text{PbCrO}_4 = 1 : 1$ と $1 : 3$ の DTA で (h) はその時の TG である。DNT 単体と違って、 300°C の沸点はなくなり、沸点以前の 280°C 近くに発熱ピークがみられる。更に 400°C 近くにも発熱ピークがみられる。X 線回折では生成物として Pb しか認められなかった。これより、 PbCrO_4 は DNT の融点以前に作用して、その分解燃焼を促進する事がわかる。Fig. 2 の (i), (j) は PbCrO_4 : DNT : Al = $5 : 4 : 1$ および $5 : 1 : 4$ の試料の DTA である。(k) は $5 : 4 : 1$ の TG である。図より、3 成分の場合は PbCrO_4 と DNT あるいは Al の各 2 成分分の DTA を重ね合わせたものとなっている。X 線回折結果も同じ傾向にある。

3-2 PbCrO_4 の化学分析

Fig. 3 にその結果を示す。Pb の物質収率は 98% 前後であった。 PbCrO_4 -DNT 系では DTA の発熱ピークが出る温度で分解して、約 25% の PbCrO_4 が反応に関与している。一方 Al- PbCrO_4 系では反応が DTA の発熱開始温度より以前の 480°C より始まり、 600°C で約 25% が反応している。また 3 成分系の場合、各 2 成分系を重ね合せた傾向が得られているが、量的には異なっており、混合比が各成分系とも異なっている為と推測される。3 成分系の PbCrO_4 : DNT : Al = $5 : 1 : 4$ ではほぼ 60% が反応に関与している事が判明

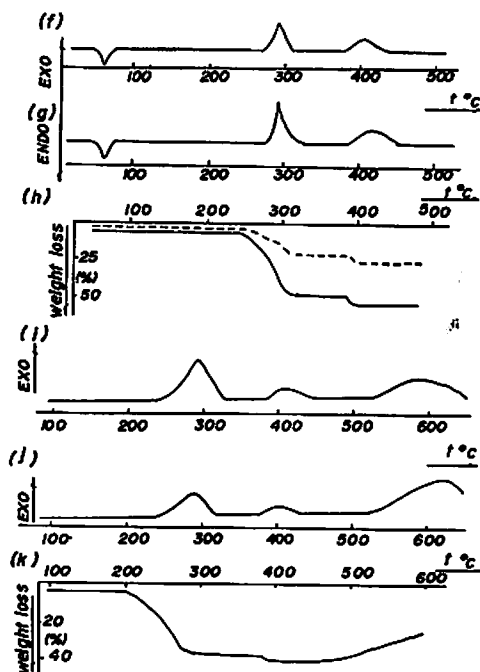


Fig. 2 DTA and TG curves of various mixtures

- (f) PbCrO_4 : DNT = 3 : 1
- (g) PbCrO_4 : DNT = 1 : 1
- (h) TG curves of (f) and (g)
- (i) PbCrO_4 : DNT : Al = 5 : 4 : 1
- (j) PbCrO_4 : DNT : Al = 5 : 1 : 4
- (k) TG curve of (i)

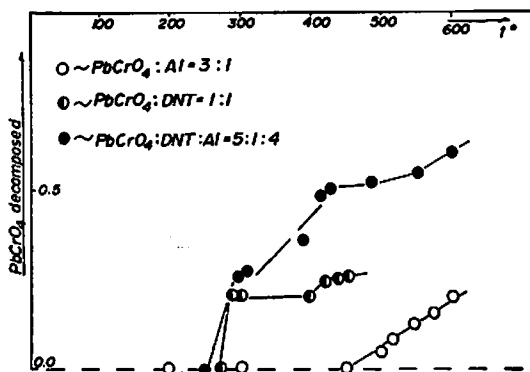


Fig. 3 Chemical analysis of PbCrO_4

した。

3-3 ガス発生

3-3-1 総ガス量の測定

Fig. 4 に結果を示す。DNT 単体、石英粉混合の場合は、発生量が少ない。一方 PbCrO_4 を加えたものは発生量は大きく、発生速度も早くなっている。石英粉混合の場合と比べる事により、 PbCrO_4 は DNT の

分解燃焼を促進する事がわかる。更に、 PbCrO_4 の量が多くなるとともに、発生ガス量も増大しており、1:3の方が1:1より大となり、DTAの結果と一致する傾向である。3成分の場合、DNTの量が少ないので発生量は少ないが、補正して考えれば、DNT単体よりは多い。しかし、2成分にくらべると、発生速度は緩やかとなっている。

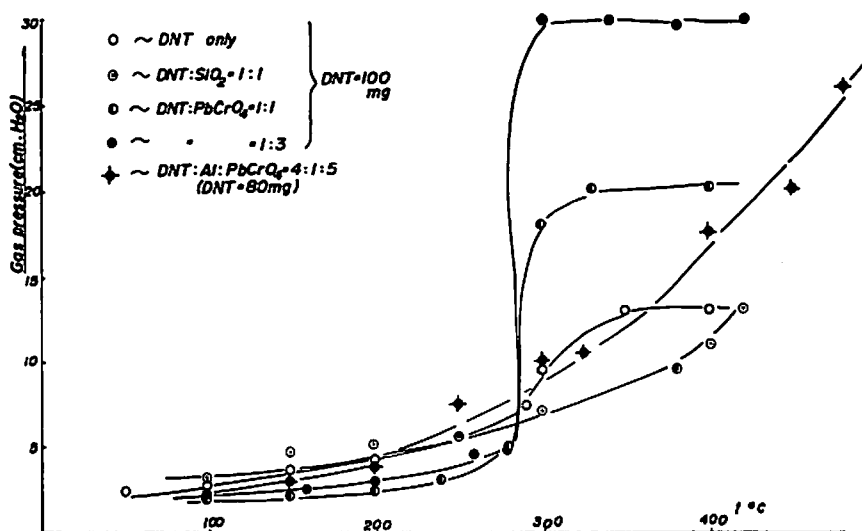


Fig. 4 Gas evolution curves

3-3-2 CO_2 ガスの定量

Fig. 5 に結果を示す。空气中、アルゴン中とも炭酸ガスの発生量や発生速度は類似の傾向を示す。1:3の場合アルゴン中のガス発生量は少なくなっているが、傾向として、DNTの分解燃焼反応は気相の酸素

がなくてもおこり、これは、DNT分子内のニトロ基による酸化に PbCrO_4 の酸化が関与している為と考えられる。3成分でも、みかけ上単体より発生量は多いので、 PbCrO_4 はDNTの分解を促進しており、発生速度についても同様である。

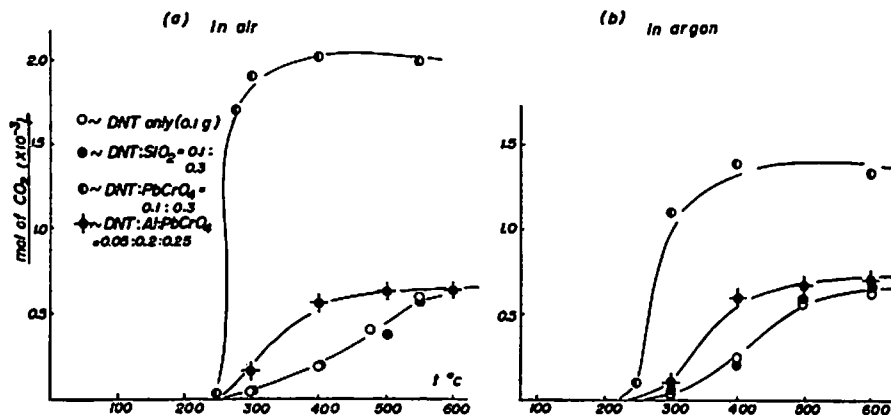


Fig. 5 CO_2 gas analysis both in air and in argon

3-4 密閉系の DTA

ガラス管に試料をつめ、一端は閉じ、他の端も DTA の熱電対を封入して閉じた。従って、密閉強度はガラスの耐圧性に左右される。この結果を Fig.6 に示す。単体は開放時にくらべると沸点がなくなり、すぐに発熱しているが、これは系内の圧が増加し、沸点が高温に移動した為である。発熱時の最高ピーク温度は 450°C になった。2成分系ではちょうど DNT と PbCrO_4 が反応する時点で試料容器のガラス管が破裂している。開放系の場合、TG, CO_2 分析、ガス発生量の結

果から、DNT のかなりの部分が蒸気となって系外にさり、実際に反応する量は少なくなるが、密閉系では蒸発がおさえられるので、開放系にくらべて、DNT の燃焼ははげしくなり、特に、2成分系や3成分系では PbCrO_4 と DNT の反応により、容易に 500°C 以上の温度になると考えられる。従って、3成分系では、系自体の発熱による温度上昇で PbCrO_4 と Al の酸化反応が加わり、その為 Al を加える事により更に燃焼は低温で生ずる事が認められた。

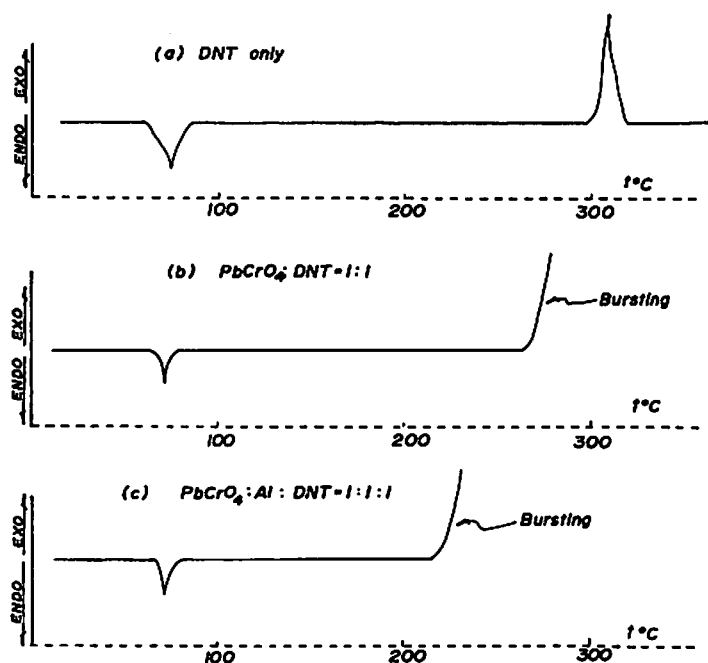


Fig. 6 DTA curves of PbCrO_4 -DNT-Al in closed vessel

3-5 発熱量の測定

DNT 単体や、DNT : $\text{PbCrO}_4 = 1:1$ は点火薬では着火せず、測定は不可能であった。DNT : $\text{PbCrO}_4 = 1:3$ は 183.2 cal/g , PbCrO_4 : DNT : Al = $5:4:1$ では 540.9 cal/g , PbCrO_4 : DNT : Al = $5:1:4$ では 711.6 cal/g という結果をえた。これより Al は熱量をたかめる役割をしている事がわかる。

3-6 圧力測定

結果を Fig.7 に示す。全量を 3 g ととったので、DNT の量が一定していないので、圧力の大きさは比較できないが、この図より DNT の量が大となれば圧力は高くなるが、たち上がりは緩やかになる傾向がある。また PbCrO_4 : DNT = $1:1$ と PbCrO_4 : DNT : Al = $5:4:1$ のものを比較すると、Al を加えた効果がはっきり出ているようである。

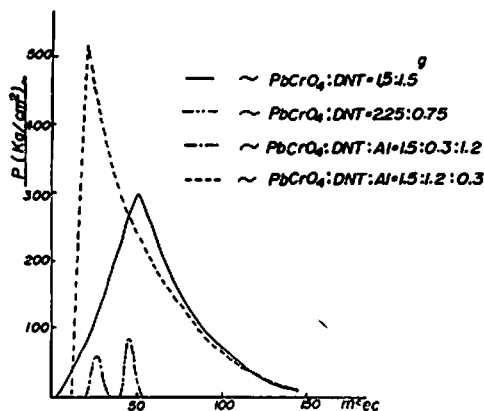


Fig. 7 Pressure measurement in various mixtures

4. 考 察

4-1 単 体

4-1-1 Al

3-1-1 の結果より Al は 530°C より $2\text{Al}+3/2\text{O}_2=\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\Delta H_{298}=-399\text{kcal/mol}$) の酸化反応をしている。またこの反応は表面に酸化皮膜をつくり部分的にしか進まない。

4-1-2 DNT

3-1-1 および 3-3, 3-5 の結果より, DNT は気相で分解燃焼しており, 特に Fig. 5 の空気中とアルゴン中の CO_2 の定量結果は差が少ない事から主反応は DNT 自体の分子内 NO_2 による酸化分解が行なわれていると考えられる。

4-1-3 PbCrO_4

3-1-1 より, PbCrO_4 は 600°C までは熱的に安定である。しかし, PbCrO_4 は n 型半導体として知られており²⁾, 伝導機構についてはいくつかの説明があるが^{3,4)}, PbCrO_4 の格子内拡散などにより若干の固体に電子や O_2 の生成も考えられ, それが反応に関与する事も考えられる。

4-2 2 成分系

4-2-1 PbCrO_4 -DNT

Fig. 2 の (f), (g) より PbCrO_4 の存在により DNT の分解燃焼はかなり促進されている。即ち, Fig. 4 および Fig. 5 から PbCrO_4 は DNT を酸化して CO_2 等の生成量をふやすと共に, 発生速度も大になし, Pb, PbO 等の生成物に変化する。

4-2-2 PbCrO_4 -Al

PbCrO_4 -Al 系は空気中では Al の酸化反応と PbCrO_4 と Al の固相反応の 2 つがおこっていると考えられるが, 減圧中では, 激しく反応して, X線回折結果より, Al_2O_3 , Cr および Pb が遊離している事から次のようなアルミノテルミ反応⁵⁾が考えられる。 $3\text{PbCrO}_4+8\text{Al}\rightarrow 3\text{Pb}+3\text{Cr}+4\text{Al}_2\text{O}_3$ (発熱量は 298°K で 921kcal/mol となる)。すなわち, 減圧中では, PbCrO_4 からの O_2 の発生が容易になり, その為に Al の酸化反応は完全に近く, 反応は激しく, 又 Pb や Cr などに還元されている事を示す。一方空気中では, X線回折によれば Al_2O_3 , Pb, PbO, Cr_2O_3 が生成している事から, PbCrO_4 の O_2 の脱離も不完全で, $2\text{Al}+3/2\text{O}_2\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\Delta H_{298}=-399\text{kcal/mol}$) および, $2\text{PbCrO}_4+2\text{Al}\rightarrow\text{Pb}+\text{PbO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+1/2\text{O}_2$ ($\Delta H_{298}=-271\text{kcal}$) などの反応が考えられる。また Al や PbCrO_4 は X線回折の結果, 検出されているので, これらの反応は部分的にしか起っていないようである。

4-1-3 3成分系の反応

Fig. 2 の (i), (j) の DTA や表 I の X線回折結果および Fig. 3 の化学分析の結果をもとにして考えると, PbCrO_4 と DNT の反応がまず 280°C でおこり, 次いで 530°C より Al の酸化反応とアルミノテルミーの反応がおこっているようで, 3成分が同時に反応する事はないようである。Fig. 4 のガス発生の結果では, 2成分系とは異なって, 発生量はゆっくり増加している。一方 CO_2 定量では, 2成分系よりも小さく, DNT 単体よりは多い。しかし, 発生速度については, 大きいようである。

4-4 破砕効果と化学反応との関連

破砕の原因となるものは DNT の分解燃焼によって生じたガスが Al の酸化反応などによる温度上昇に伴い膨張する事によるものと推測される。DNT 単体では, Fig. 6 の (a) の密閉系の DTA よりわかるように, 系内の温度上昇は発熱の最大ピークで 450°C となって, 炉の温度より 150°C ほど高いがガラス容器は破裂していない。また総ガス量, CO_2 ガス量ともに, 2成分, 3成分より少なくなっている。一方 PbCrO_4 を加えると, DTA の発熱ピークは大きくなり, 発熱量が DNT 単体とくらべて多くなっている事を示すものである。また, 総ガス量も単体に比較して 2.5~3 倍も大きくなっている。これは 4-1-3 でのべたように, PbCrO_4 中の酸素が動き易いという, 半導体の性質をもっている事と, PbCrO_4 が実際に分解して, 酸素を放出している為に, DNT の分解燃焼を促進しているもので, Fig. 5 の CO_2 ガスの増加からも明らかである。Fig. 6 の密閉系の DTA は PbCrO_4 -DNT の反応する所でガラスが破裂している。DNT 単独で 450°C 程度の温度上昇を示しているのに, Al を加えた場合の 3成分系ではアルミノテルミー反応がおこる 530°C 以上の温度上昇が DNT-PbCrO_4 の 2成分系では, あると考えられる。3-5 の発熱量測定の結果では, Al の存在が, 発熱量の大小を決めているようである。発熱量測定と爆発圧力の間の関係をみてみると, 爆発圧力は DNT の多少に左右され, 発熱量は Al の多少に左右されている。圧力からだけで判断すると, PbCrO_4 -DNT の 2成分も密閉系では反応は急激となり, 破砕的な性質があらわれているが, 発熱量が不足しているようである。Al を混合した場合, DTA, ガス発生, CO_2 の定量からは, はっきりした特徴を見出せないが, 密閉系の DTA や発熱量測定および圧力測定の結果からは明らかに PbCrO_4 -DNT 系の反応を促進している。すなわち, Al を入れる事により, 発熱量も大きく, 圧力も高くなり, 更に圧力上昇も速くなり, 物を破砕する上にプラスの効果をもたらしているようである。この原因として, Al を入れる

事により、4-2-2 でのべたように、アルミノテルミー反応あるいは Al の酸化反応により発熱がおこる。この発熱により、系の温度上昇がもたらされ、ガスを更に膨張する為であろう。

5. 結 論

PbCrO₄-Al-DNT の 3 成分系の反応は開放系では 280°C での PbCrO₄-DNT の反応が、次いで 530°C より Al の酸化反応およびアルミノテルミー反応がおこり、3 成分が同時に反応に関与していない。一方密閉系ではまず DNT と PbCrO₄ の反応がおこり、この反応によってもたらされた温度上昇により、すぐに Al の酸化反応およびアルミノテルミー反応が開始されと考えられる。破砕効果としては、まず DNT と PbCrO₄ の反応が開始され、多量の生成ガスが発生する。それと同時に、この反応で生じた発熱により系の温度上昇がもたらされ、Al の酸化反応やアルミノテルミー反応が開始され、ここで更に多量の発熱があ

り、生成ガスがこの発熱による系の温度上昇によって、ふたたび強く膨張を受ける事によるものと考えられる。

終りに指導いただいた九州工大の原講師、長田教授測定装置関係で御助力を頂きました日本化薬折尾工場の火工品研究所の方々に厚く感謝致します。またこの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) 日本産業火薬会資料編集部：「産業火薬」 p. 36 (1971)
- 2) 日本化学会編：「化学便覧 I」 p. 38 (1966) 丸善
- 3) 河口武夫：「半導体の化学」 p. 68 (1969) 丸善
- 4) K. Hauffe : *Ergeb. Exakt. Naturwissenschaften* XXV, 5, 237 (1951)
- 5) Th. W. Lashof : *J. Chem. Phys.*, 11, 196 (1943)
- 6) 千谷利三「無機化学」 p. 385 (1967) 産業図書

Reaction Among Lead Chromate, Aluminium and Dinitrotoluene

T. Nagaishi, M. Matsumoto and S. Yoshinaga

Lead chromate, aluminium and dinitrotoluene (DNT) are chosen as a concrete cracker reagent. The relation between chemical reactions of the mixture of three components and cracking effect was studied. The role of each component was also discussed. The following results were obtained.

- 1) DNT is decomposed exothermically and enormous volume of gases is produced.
- 2) Aluminium brings a rise in temperature of the mixture due to its oxidation reaction and aluminothermy reaction with lead chromate.
- 3) Lead chromate facilitates the exothermic decomposition of DNT and also reacts with aluminium as an oxidizing reagent.
- 4) The relation between chemical reaction and cracking effect is as follows. At first, the exothermic decomposition of DNT is facilitated by lead chromate, which follows evolution of enormous volume of gases. Then, oxidation reaction of aluminium and aluminothermy reaction are initiated by the increase in temperature due to the exothermic decomposition of DNT. The sealed enormous volume of gases is more strongly expanded again by the further rise in temperature due to these reactions, which causes the cracking effect.

(Department of Industrial Chemistry of Kyushu Sangyo University
Matsugadai, Higashi-ku, Fukuoka, Japan)