

赤外線による Ti-KClO₄-BaCrO₄ 系の発火反応

永石俊幸, 岡本 優, 松本 勝, 吉永俊一

Ti-KClO₄-BaCrO₄ の発火特性が赤外線を用いて研究された。また通常の方法による発火時間も測定された。混合系の熱反応性が DTA, TG, X 線回折, 発熱量の測定などから解析された。次のように結果は要約される。

- (1) この混合物においては Ti と KClO₄ の反応が支配的で、それに一部、Ti の酸化反応、KClO₄ の熱分解反応、および Ti と BaCrO₄ の固相反応がおこっている。反応温度は Ti 系が W 系より高い。
- (2) クロム酸バリウムは系の燃焼熱を低下させ、また 500~560°C の温度範囲では発火遅れ時間を長くするようである。
- (3) Ti 系については W 系ほど表面着火かどうかははっきりしない。これは低いヒートフラックの範囲では発火時間がかかなりバラツクためである。高いヒートフラックにおいてはクロム酸バリウムの働きは系と同じように考えることができる。

1. 序

我々は前報¹⁾において、延時薬の一種としていられているタングステン、過塩素酸カリ、クロム酸バリウムの3成分系について、示差熱、熱天秤など常法による熱分析の結果と赤外線ランプを用いて急激に加熱した場合の結果を比較検討した。クロム酸バリウム(以下 BaCrO₄ と略記)の添加効果は示差熱や燃焼熱の測定結果には顕著に認められるが、赤外線照射による発火待時間の測定結果には認められず、これはエネルギーの供給方法すなわちエネルギーの供給速度の大きさにもとづくものであると推論した。今回はチタン(以下 Ti と略記)、過塩素酸カリ(以下 KClO₄ と略記する)、BaCrO₄ の3成分系を選び、前回と同様の実験をおこなった。Ti-Fe₂O₃ 系や Ti-BaCrO₄ 系については延時薬の研究で燃焼速度が測定されている²⁾が、Ti-KClO₄-BaCrO₄ 系については著者の調べる範囲では報告例は見い出せなかった。本報告では3成分系の反応を明らかにすることと、エネルギーの供給法による BaCrO₄ の影響がことなるかどうかなどについて考察をおこなった。更に前回と同様に数値解についても検討をおこなった。なお、本文、図中の比率、% はすべて重量比、重量 % をあらわす。

2. 実験

2.1 試料

KClO₄ や BaCrO₄ については前回と同様の試料を用いた。Ti は試薬特級で170メッシュ通過のものを用いた。

2.2 Ti-KClO₄-BaCrO₄ 系の熱変化

KClO₄, BaCrO₄ 単独および KClO₄-BaCrO₄ 系の熱変化については前報で報告した。ここでは Ti 単独、Ti-BaCrO₄ 系、Ti-KClO₄ 系、Ti-BaCrO₄-KClO₄ 系の熱変化を DTA, TG, X 線回折などの実験で解析した。燃焼熱の測定も前回と同様におこなった。Ti-KClO₄ 系 (5:5) とこれに 10, 30, 50% の BaCrO₄ を添加した試料について発火待ち試験をおこない、赤外線ランプ(以下 IR ランプとする)による加熱での発火待ち試験の結果と比較した。発火待ち試験に用いる試料はすべて錠剤成型器により加圧成形した錠剤である。

2.3 赤外線照射による Ti-KClO₄-BaCrO₄ 系の発火

実験装置、用いた IR ランプおよび操作手順などについては前報と全く同じなので省略する。

3. 結果

3.1 Ti の熱変化

Fig.1(a)に Ti の DTA および TG の結果を示す。また X 線回折の結果を Table 1 に示す。DTA では 500°C 近くから緩慢な発熱反応をしていること

Table 1 Reaction products identified by X-ray diffraction

Sample	Product				Heat-treatment Temperature (°C)
	TiO ₂	Ti ₂ O	KCl	BaTiO ₃	
Ti	d	d	/	/	800
Ti-KClO ₄	d	d	d	/	600
Ti-BaCrO ₄	d	d	/	/	700
Ti-BaCrO ₄ -KClO ₄	d	/	d	d	600

d-detected. /-not detected.

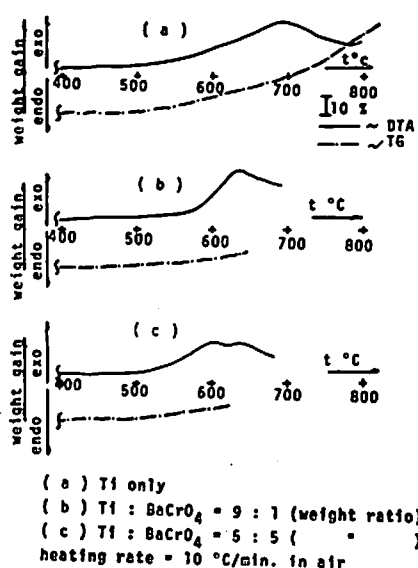


Fig. 1 DTA and TG Curves of Ti only and mixture of Ti and BaCrO₄

がわかる。TG はそれに伴って重量増加を示している。700°C で DTA は発熱のピークを示しているが、TG はそれ以後も重量増加を示している。X 線回折からは TiO₂ や Ti₂O が認められた。藤原ら³⁾によると Ti の熱変化は高温では酸化がおり、800°C 以上では酸化物や窒化物に変化し、また表面に酸化被膜を生成する。また久保ら⁴⁾によると Ti の酸化物は TiO₂ が主であるが、低級酸化チタンもかなり存在する。本実験では TiO₂ や Ti₂O³ が X 線回折によって確認された。1,000°C まで加熱すると TiO₂ と Ti₂N が生成していることが X 線回折より明らかとなった。従って 800°C までの Ti の熱変化としては 500°C より始まる Ti の酸化反応が考えられ、TiO₂ や Ti₂O が生成する。またこの酸化反応はの表面に酸化被膜が生成するために完全には進行しない。

3.2 2成分系の熱変化

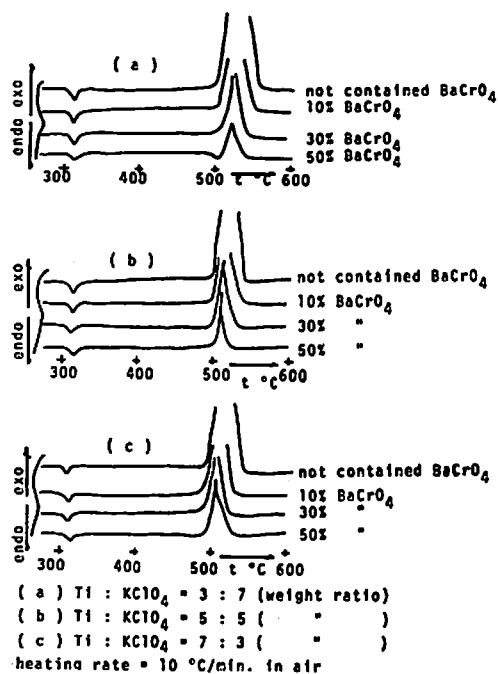


Fig. 2 DTA curves of amixture of Ti, KClO₄, and BaCrO₄ (weight ratio)

3.2.1 BaCrO₄-Ti 系の反応

DTA の結果を Fig. 1 (b), (c) に示す。X 線回折の結果は Table 1 に示す。Ti 単独と同様に 500°C より発熱反応が開始するが、Ti-BaCrO₄ 系では 600~650°C で発熱ピークを示している。反応生成物は TiO₂ と Ti₂O で Ti 単体の場合と同じであった。しかし TG の重量増加は単独の場合とくらべてかなり小さい。Pollard 等⁵⁾の報告によると Ti と BaCrO₄ の固相反応は起こっているはずであるが、本実験の DTA や X 線回折の結果からは確認できなかった。

3.2.2 Ti-KClO₄ 系の反応

Fig. 2 にその結果を示す。Ti-KClO₄ 系の重量比による大きな変化はみられず、共通して、500°C より大

きな発熱ピークを開始している。Table 1 の X 線の回折より Ti_2O_3 , TiO_2 , KCl が認められた。反応式としては次のように考えられる。 $2Ti + KClO_4 = KCl + 2TiO_2$ および、 $4Ti + KClO_4 = KCl + 2Ti_2O_3 + O_2$ 。これらの反応式の化学量論比は重量比で $Ti = KClO_4 = 4:9$ および $6:4$ になる。その他に Ti の酸化反応や $KClO_4$ の分解反応も考えられるが、2成分の反応としては Ti と $KClO_4$ の反応が支配的であろう。W 系にくらべて、反応は高温側に移動している。

3.3 $Ti-KClO_4-BaCrO_4$ 系の反応

Fig. 2 に DTA の結果を示す。 $Ti-KClO_4$ 系の混合比が一定では、 $BaCrO_4$ の添加量を増していくと発熱ピークの温度は変わらないが、ピークの大きさは小さくなっていく傾向にある。X 線回折の結果から、 TiO_2 , KCl , $BaTiO_3$ が生成物として認められた。反応生成物としてのクロム化合物が X 線回折の結果から同定できなかったので反応式の推定はむずかしい。しかし発熱ピークの大きさやその温度などから、W 系と同様に、主反応は 3.2.2 でのべた Ti と $KClO_4$ の固相反応ではないかと考えられる。

3.4 燃焼熱の測定

Table 2 にその結果を示す。 Ti と $KClO_4$ の混合比が一定では、 $BaCrO_4$ の添加量が増すごとに燃焼熱は小さくなっている。DTA の発熱ピークの大きさと良い対応をしていることがわかる。すなわち、 $BaCrO_4$ は系の反応に積極的な役割（反応に参加して発熱量を高めるとか…）を果さずむしろ燃焼熱を低くするような負の効果をもたらしている。

3.3の章でのべたように、3成分系の反応は Ti と $KClO_4$ の反応が主反応で、 $BaCrO_4$ は反応に関与していても、その影響は小さい。燃焼熱の測定結果からも、このことが明らかで、 $BaCrO_4$ は反応に関与するというよりはむしろ、不活性な希釈剤としての役割が大きいようである。

3.5 発火待ち試験

Fig. 3 に $Ti:KClO_4=1:1$ およびこれに 10, 30, 50% の $BaCrO_4$ を添加したときの発火待ち試験の結果を示す。 $Ti-KClO_4$ の 2成分系では活性化エネルギー

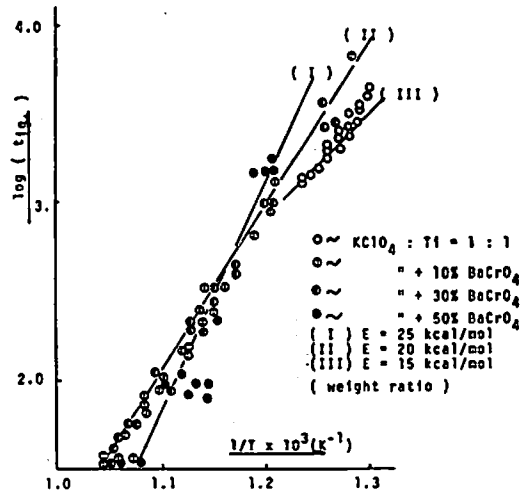


Fig. 3 Plot of $\log(tig)$ (tig : ignition delay time (sec)) against $1/T$ (T : °K) (weight ratio, weight %)

は約 15kcal/mol で比較的低温で発火している。10, 30% の $BaCrO_4$ を添加した場合は活性化エネルギーは約 20kcal/mol で 50% 添加の場合は 25kcal/mol とわずかではあるが、 $BaCrO_4$ の添加量とともに大きくなっている。10, 30% の $BaCrO_4$ を添加した場合と 50% 添加の場合では最小発火温度に少し差がでてくるようだが、高温 (600°C 以上) で比較したときは発火時間に著しい差は認められない。燃焼熱の測定結果や DTA から、 $BaCrO_4$ を添加した場合、発火待ち時間は $BaCrO_4$ の添加量とともに長くなるが、そのときの活性化エネルギーは添加量に依存しないと予想されるが、実験結果とは一致していない。

3.6 赤外線照射による $Ti-KClO_4-BaCrO_4$ 系の発火

発火時間と Heat Flux Q の関係を Fig. 4 (a), 5(a), 6(a) に示す。W 系の場合と同様に、 Q が大きくなると発火時間は短くなっている。Heat Flux の小さいところではバラツキが大きい、Heat Flux が大きくなるにつれてそのバラツキは小さくなっている。 $BaCrO_4$ の添加効果はみられないようである。また

Table 2 Heat of combustion of various mixtures

Ratio of Ti to $KClO_4$	heat of combustion (cal/g)			
	not contained $BaCrO_4$	10% $BaCrO_4$	30% $BaCrO_4$	50% $BaCrO_4$
3:7	728	706	683	656
5:5	1385	1271	1103	924
7:3	—	1223	922	755

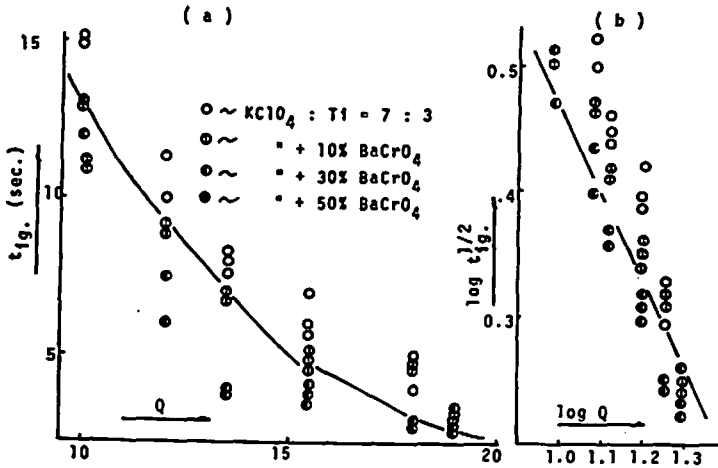


Fig. 4 Radiation ignition of Ti-KClO₄-BaCrO₄ (weight ratio, weight %)

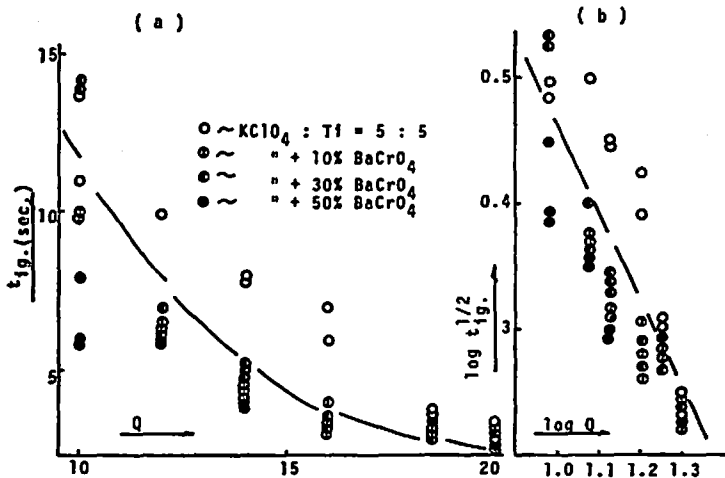


Fig. 5 Radiation ignition of Ti-KClO₄-BaCrO₄ (weight ratio, wt %)

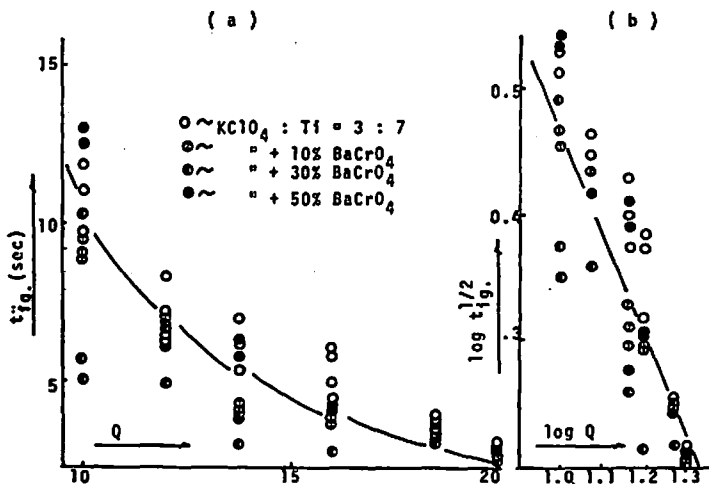


Fig. 6 Radiation ignition of Ti-KClO₄-BaCrO₄ (weight ratio, weight %)

Ti と KClO_4 の混合比によるちがいははっきりしない。W 系にくらべると、発火時間は約 2 倍ほど長くなっている。発火の開始温度は Heat Flux の大きさに関係なく 500~700°C (W 系では 200°C から 400°C) の範囲であった。Fig. 4(b), 5(b), 6(b) は $\log t^{1/2}$ (t : 発火待ち時間) と $\log Q$ の関係をプロットしたもので、図中の直線は傾き -1 の勾配をもつ。表面着火では $\log t^{1/2} \sim \log Q$ の関係は傾きが -1 の値に近くなることが知られている⁹⁾が本実験の場合、図からわかるようにバラツキが大きくて、-1 の直線への適合性は判断できない。W 系のことを考えると、Ti 系でも表面着火ではないかと推測される。

4. 考察

4.1 Ti-KClO₄-BaCrO₄ 系の熱的挙動

Ti-BaCrO₄ 系の反応や Ti-BaCrO₄-KClO₄ 系の反応については反応式の推定が困難であることをのべた。これは生成物としてのクロム化合物が同定できなかったことに原因している。3成分系の反応では Ti と KClO_4 の反応が支配的で、あとは Ti-BaCrO₄ 系の固相反応、Ti の酸化反応、 KClO_4 の分解反応が考えられる。これは W 系の場合と同様である。ただし、W 系にくらべて燃焼熱がかなり高い結果がでている。 KClO_4 と W あるいは KClO_4 と Ti の反応について反応熱を計算すると、いずれの場合も 200 kcal (W あるいは Ti の 1 mol について) 程度となるが試料 1g あたりの燃焼熱として計算すると約 1.7 倍 Ti 系の場合が大きい。また試料の混合比は 3.2.2 の反応式から考えて、Ti 系が W 系にくらべて化学量論組成に近いところにある。このような理由で Ti 系が燃焼熱は高くてもとと考えられる。 BaCrO_4 の添加効果は DTA の発熱ピークの大きさを減少させたり、燃焼熱の低下をもたらしている。常法による発火待ち試験においては BaCrO_4 の添加量が大きくなると、活性化エネルギーが大きくなってきており、500~560°C の温度範囲では発火待ち時間は添加したときの場合がそうでない場合よりもわずかに長くなっている。従って BaCrO_4 を添加することにより W 系の場合と同様に、DTA の発熱ピークの大きさ、燃焼熱の大きさおよび発火待ち時間などに負の効果を与えていることがわかる。また BaCrO_4 は反応に関与して負の効果を生じるというより、いわゆる不活性な固体として、希釈剂的な役割を持っているようである。

4.2 赤外線照射による Ti-KClO₄-BaCrO₄ 系の発火

W 系の場合と同様に発火温度は Heat Flux Q の大きさに関係なくばらついており、Ti 系の場合が高い温度で発火している。またそれにつれて発火待ち時

間も約 2 倍ほどのびている。発火待ち時間と Q の関係 (Fig. 4(a), 5(a), 6(a)) はかなりばらついていて、 BaCrO_4 の添加効果についてははっきりしない。しかし、Heat Flux の高いところではバラツキが小さくなってしかも、 BaCrO_4 の添加効果も認められないようで、W 系と同じような結果が得られている。表面着火かどうかについてはバラツキが大きくて断定できないが、W 系を参考にすれば表面着火ではないかと考えられる。DTA や燃焼熱の測定結果ははっきりした BaCrO_4 の添加効果が認められたが、常法による発火待ち試験では低温域 (500~560°C) で発火秒時がわずかにのび、活性化エネルギーにもわずかの差が認められるが、IR ランプによる発火待ち試験の結果と比較してみると、いずれの方法によっても発火待ち時間があまりかわらない。すなわち Heat Flux が 10~15 ぐらいでの発火待ち時間と、温度でいえば 600~650°C での発火待ち時間が大体同じである。Heat Flux が大きくなればバラツキも小さくなり、W 系と同様に BaCrO_4 の添加量を増しても発火時間がのびていく傾向はない。Ti-KClO₄-BaCrO₄ 系では発火温度が高いためもう少し Heat Flux を高くしたところでの実験をやる必要があるようである。

活性化エネルギーをパラメータとし、その他の条件を一定にして前回と同様な数値計算をおこなった。当然予期されるように、発火時間、発火温度とも活性化エネルギーとともに大きくなる。今後、その他の量 (比熱、密度、熱伝導度、前指数因子など…) をパラメータとして発火時間を計算する予定である。

5. 結論

(1) Ti-KClO₄-BaCrO₄ 系の反応は Ti と KClO_4 の反応が支配的でこれに Ti の酸化反応や KClO_4 の熱分解、Ti と BaCrO_4 の固相反応が一部加わっているようである。W 系にくらべて反応開始温度は少し高いが、反応熱 (cal/g) については Ti 系が高い。

(2) BaCrO_4 は Ti-KClO₄ 系の反応を熱的に抑制している。発火待ち試験では 500~560°C の範囲では BaCrO_4 の添加によって少し発火待ち時間はのびている。

(3) IR ランプによる発火待ち試験では W 系とちがってバラツキが大きくて試料表面で発火がおこっているかどうかは断定できなかった。また BaCrO_4 の添加効果は Heat Flux の低いところでははっきりしなかったが Heat Flux の高い部分では W 系と同様の結果が得られた。

最後に御指導を頂いた九州工大の長田教授、原助教、また実験の御助力をお願いした日本化薬折尾工場の火薬研究所の皆様方に厚く感謝します。

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。関係者の皆様に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 永石, 岡本, 金田, 松本, 吉永, 工業火薬協会誌, 38, 65 (1977)
- 2) F. B. Pollard and J. H. Arnold, Aerospace

Ordnance Hand book' p286 (1950) Prentice Hall inc.,

- 3) 化学大辞典, 3, p920 (1960), 共立出版
- 4) 日本化学会, 実験化学講座, 9, 243 (1963) 丸善
- 5) L. G. Berry, Powder Diffraction File (Inorganic) 11-218 (1972), Joint Comitee on Powder Diffraction Standerds

Ignition of a mixture of titanium, potassium perchlorate and barium chromate by radiative heating with infrared lamp

by Toshiyuki Nagaishi, Suguru Okamoto, Masaru Matsumoto
and Shunichi Yoshinaga

Infrared radiation was used for evaluating solid state ignition characteristics of a mixture of titanium, potassium perchlorate and barium chromate (Ti system). Ignition delay time of the mixture was also measured in the electric furnace as was usually done. Thermal reaction of the mixture was studied experimentally by means of DTA, TG, X-ray diffraction and measurment of the heat of combustion. The results were summarized as followed.

1) The reaction of titanium and potassium perchlorate was dominant over all other reaction such as those of oxidation of titanium, decomposition of potassium perchlorate and of titanium and barium chromate in the mixture. The reaction began at higher temperature in Ti system than in the mixture of tungsten, potassium perchlorate and barium chromate (W system).

2) Barium chromate seemed to make the heat of combustion of the mixture low, and to increase the ignition delay time between 500 and 560°C.

3) The surface ignition was not so clear as in the W system, for the ignition delay times were very scattered especially in low heat flux (0 to 15). The role of barium chromate was the same as in the W system in high heat flux.

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