

モリブデン-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*, 吉村淳一*, 新地文彦*
松本勝*, 吉永俊一*

MoとKClO₄およびBaCrO₄の三成分系の固相反応が示差熱分析, X線回折 発火待試験, 燃焼熱, 燃焼速度の測定などから検討された。また赤外線スポットヒーターを用いて急激に熱を試料に加えたときの発火現象も測定された。結果として次のことが明らかとなった。

- 1) 三成分系の反応は W-KClO₄-BaCrO₄ 系や Ti-KClO₄-BaCrO₄ 系と同じく, MoとKClO₄の固相反応が支配的であり, それに Moの酸化反応, KClO₄の熱分解, MoとBaCrO₄の反応がおこっているようである。また Mo-KClO₄系の反応が一番低温側でおこり, 次にW系でTi系が一番高温側でおこる。
- 2) 示差熱分析の結果からはBaCrO₄がMo-KClO₄の反応に与える影響ははっきりしないが, 燃焼熱, 最低発火温度, 燃焼速度の測定結果からは負の効果を示している。
- 3) 赤外線のヒーターによる発火待試験の結果はW系, Ti系とほとんど同じ結論であった。また同一のHeat Fluxでくらべた発火遅れ時間はTiに比べてW系やMo系が短くなる傾向であった。

1. 緒言

モリブデン, 過塩素酸カリウムおよびクロム酸バリウム(以下それぞれMo, KClO₄, BaCrO₄と記す)の三成分系(Mo系)は延焼薬として知られている¹⁾が, 系の化学反応については詳細な報告は見当たらない。他方, 著者らはタングステン, KClO₄, BaCrO₄の三成分系(W系)や, チタン, KClO₄, BaCrO₄の三成分系(Ti系)に関して, 系の化学反応と燃焼特性についてすでに報告した²⁾³⁾。その中で結論として, 1)これら三成分系の主反応は金属と過塩素酸カリウムの固相反応であること, 2)BaCrO₄は単なる化学的に不活性な希釈剤の役割にすぎないことなどが得られた。

本報告はMo系について, 系の化学反応と燃焼特性についての実験結果をまとめたものである。

特にBaCrO₄が系の化学反応や燃焼熱, 燃焼速度などにおよぼす影響について考察した。

また前回と同様に赤外線スポットヒーターを用い, 急激に加熱した場合と常法による発火待試験の場合との比較をおこない, エネルギーの供給方法のちがいで

による, すなわちエネルギー供給速度の大小による影響がどの程度認められるかについても検討した。

なお本文, 図中の比率, パーセントはすべて重量比, 重量パーセント表示(内割)である。

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。Moは試料特級品で, 170メッシュのフルイを通過したものをを用いた。

2.2 Mo系の熱変化

KClO₄やBaCrO₄の単体およびKClO₄-BaCrO₄系の熱変化については前に報告した²⁾。ここではMo単体, Mo-BaCrO₄やMo-KClO₄の二成分系およびMo-BaCrO₄-KClO₄の三成分系の熱変化をDTA, TG, X線回折などの実験で熱反応性を検討した。燃焼熱, 発火待時間の測定も前回と同様におこなった。

2.3 燃焼速度の測定

Mo-KClO₄, Mo-KClO₄-BaCrO₄系について10×8×50mmの角型アクリル樹脂に内径5mm, 深さ50mmの穴を明け, その中に試料1grを軽くつめ, 一端よりニクロム線を加熱して発火せしめた。途中三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, パルス回路⁴⁾と接続して, 燃焼波の通過と

昭和55年9月29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456

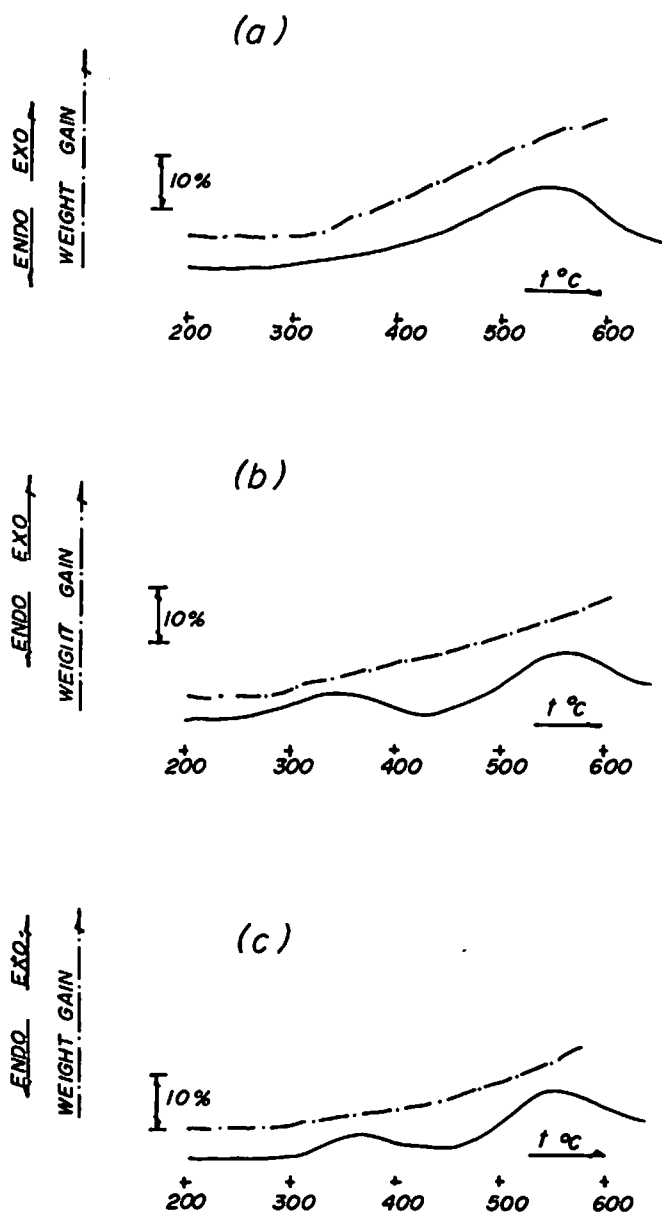


Fig. 1 DTA and TG curves of (a) Mo and mixtures of (b) Mo : BaCrO₄ = 7 : 3 and (c) Mo : BaClO₄ = 1 : 1 in air (heating rate = 10°C/min)

ともに発生したパルスデジタルレコーダーに記録した。パルス間隔から既知の距離を通過するに要した時間を測定し、燃焼速度を求めた。

燃焼速度は試料のつめかたにかなり影響されるので、できるだけ嵩比重が一定になるようにつめた。

2.4 赤外線照射によるMo系の発火

実験装置、用いたIRランプ、および操作手順については前報²⁾と全く同じなので省略する。

3. 結果

3.1 Moの熱変化

Fig. 1 (a)にMoのDTA, TGの結果を示す。

DTAによれば約300°Cから徐々に発熱反応を開始し、TGはDTAに対応して重量増加を示している。550°CぐらいでDTAは発熱反応のピークを示すが、TGはそれ以後も重量増加を続けている。

X線回折からは酸化モリブデン (MoO₃) の生成が認められた。またここに図示していないが、不活性ガス (アルゴンガス) 中でのDTA, TGには何等の変化

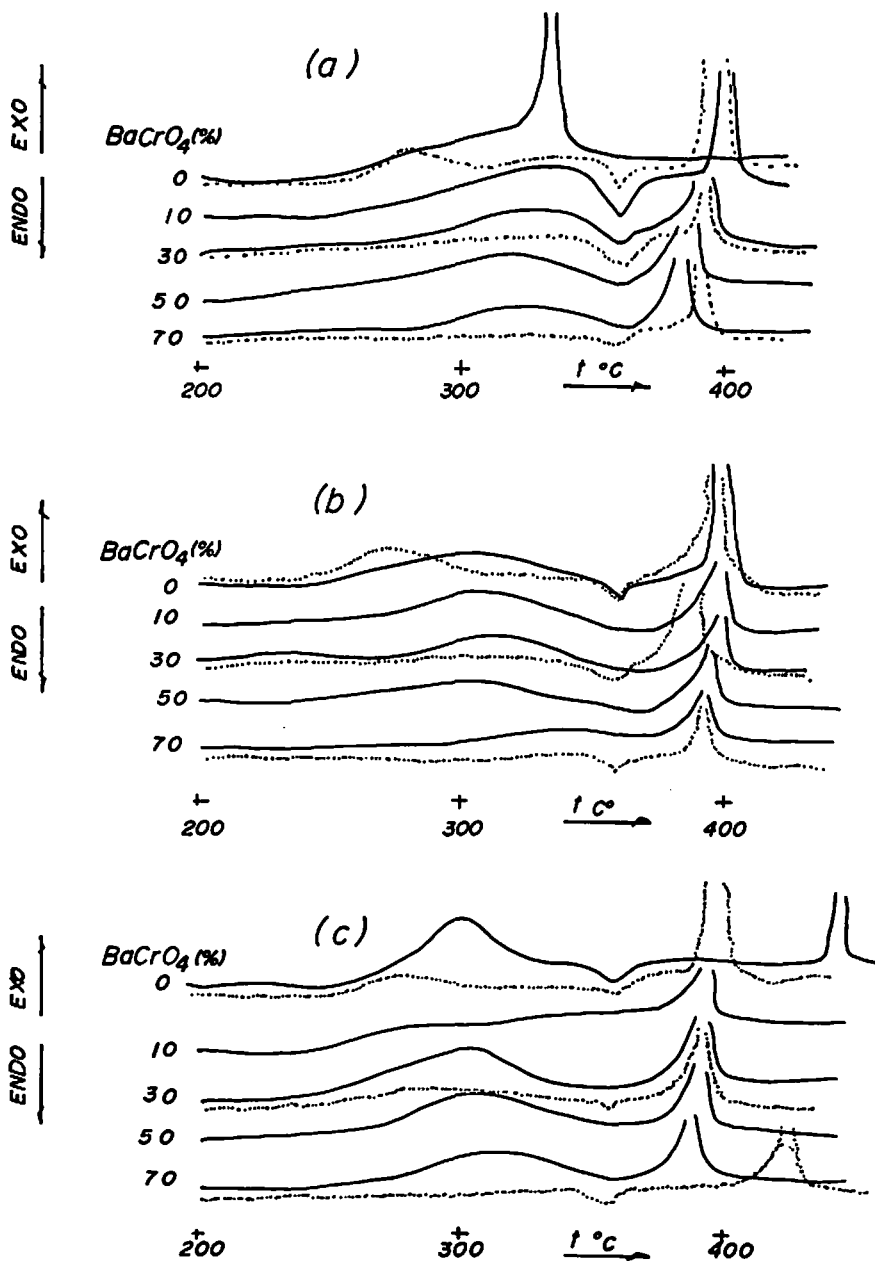


Fig. 2 DTA curves of mixtures diluted with BaCrO_4 (in air —, and in Ar.....).
 (a) $\text{Mo}:\text{KClO}_4=3:7$, (b) $\text{Mo}:\text{KClO}_4=5:5$, (c) $\text{Mo}:\text{KClO}_4=7:3$ (heating rate = $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

もあらわれなかった。500℃以上で酸化反応を始め、 MoO_3 となるがMoの製造履歴によっては常温でも自然発火するとある。よって本実験で使用したMoは300℃ぐらいから、 $\text{Mo}+3/2\text{O}_2\rightarrow\text{MoO}_3$ なる酸化反応を開始するといえる。600℃以上については測定していないが、酸化反応と同時に MoO_3 の昇華がおこるようである⁶⁾。

3.2 二成分系の熱変化

3.2.1 Mo- BaCrO_4 の反応

Fig. 1 (b), (c)にDTA, TGの結果を示す。

傾向としてはMo単独の場合と同様に300℃ぐらいからDTAでは発熱反応がみられ、TGにおいては重量増加がみられる。

400℃と500℃付近に二つの発熱ピークがあらわれ

る。X線回折の結果から、 MoO_3 、 Cr_2O_3 、 BaMoO_4 などが認められ、 Mo と BaCrO_4 の固相反応が起きている。

Mo と BaCrO_4 の比率によるちがいは本実験ではみられなかった。

反応式は生成物から推定して

$2\text{BaCrO}_4 + 3\text{Mo} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_3 + 2\text{BaMoO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ と考えられる。

3.2.2 $\text{Mo}-\text{KClO}_4$ の反応

Fig. 2にDTAの結果を示す。Arガス中における三成分系のDTAをのぞいては、 300°C 近くのゆるやかで、小さな発熱ピークと、 400°C 近くの急激で大きな発熱ピークの二つが存在する。二成分系は空気中において、 Mo の比率が大きくなるほど急激なピークは高温側に移動していくが、Arガス中では比率にほとんどよらず約 400°C 近くである。反応は 250°C 近くからおこっているようで、定性分析によれば KCl がこの温度ぐらいから確認できた。 Mo と KClO_4 が3:7ではそのまま急激な発熱反応に移行しているが、その他の比率ではゆるやかなピークとなり、次に急激な発熱ピークとなっている。ピークが二段に分れることについては検討中である。

反応後の残渣のX線回折からは生成物として、 KCl と MoO_3 が認められた。次のような固相反応が起きているようである。



3.3 $\text{Mo}-\text{KClO}_4-\text{BaCrO}_4$ 系の反応

DTAはFig. 2に示した。 Mo と KClO_4 の二成分系のDTAと同じ傾向であり、 Mo と KClO_4 比率および

Table 1 Summary of heat of combustion of various mixtures

Ratio of $\text{Mo} : \text{KClO}_4$	BaCrO_4 (%)	Heat of combustion (cal/gr)			
		0	10	30	50
7 : 3		508	509	477	391
1 : 1		655	675	457	275
3 : 7		463	504	266	—

BaCrO_4 の添加率によって第二段の急激な発熱ピークは大きく変動しない。 Mo と KClO_4 の比率が3対7のときは BaCrO_4 を添加すると急激な発熱ピークは 50°C ばかり高温側にずれるが、添加率を増してもかわらない。5対5では添加の影響はみられず、7対3では 50°C ばかり低温側にずれており、 BaCrO_4 の添加の影響は簡単に説明できない。Ar中では BaCrO_4 の影響はあまりみられない。

反応生成物はX線回折によれば $\text{Mo}-\text{KClO}_4$ 系および、 $\text{Mo}-\text{BaCrO}_4$ 系でみられた生成物がみとめられ、前記のべた $\text{Mo}-\text{KClO}_4$ の反応や $\text{Mo}-\text{BaCrO}_4$ の反応が起きているものと考えられる。

3.4 燃焼熱の測定

結果をTable 1に示す。二成分系では Mo と KClO_4 の割合が1対1のときに発熱量が一番大きい。三成分系では10%の BaCrO_4 を添加したときが一番大きく、二成分系より大きくでている。 BaCrO_4 の添加率を更に増していくとTi系、W系と同様に発熱量は減少していく。

またこれら三種類の燃焼熱を比較すると、 $\text{W系} < \text{Mo}$

Table 2 Ignition energy and the lowest ignition temperature of various mixtures

Sample			The lowest ignition temperature (°C)	Ignition energy E (Kcal/mol)
Mo	KClO_4	BaCrO_4		
3	: 7 wt	0 %	335	15.5
3	: 7	30	360	14.1
3	: 7	50	375	15.5
3	: 7	70	430	14.7
1	: 1	0	260	20.1
1	: 1	30	330	16.4
1	: 1	50	370	15.6
1	: 1	70	420	16.9
7	: 3	0	250	26.3
7	: 3	30	315	14.1
7	: 3	50	360	15.1
7	: 3	70	400	14.3

系くTi系の順に大きい。

3.5 発火待ち試験

Table 2に結果をまとめた。最低発火温度はBaCrO₄の添加率が増すごとに高温側に移行しており、MoとKClO₄の比率が7対3のときが一番低い温度で発火している。最低発火温度からみる限りBaCrO₄は負の効果を与えている。これはFig. 2のDTAの結果とあまり対応していない。

また発火待ちの活性化エネルギーは25~15kcal/molの間にあり特に傾向はみられない。

3.6 燃焼速度の測定

Fig. 3にBaCrO₄の添加率と燃焼速度の関係を示す。燃焼速度はBaCrO₄の添加が0のとき、各試料とも一番大きく、MoとKClO₄の比が7対3のときが最大である。BaCrO₄を添加すると燃焼速度は急激に小さくなる。添加率を増していっても急激に燃焼速度は減少しない。

3.7 赤外線照射によるMo系の発火

Fig. 4にHeat Fluxの対数log Qとlog t^{1/2}の関係を各混合物において示す。Qとt(t:時間で秒)の関係からはW系やTi系と同様の傾向がみられた。すなわちQが小さいと発火遅れ時間のバラツキが著しく、また同一のQではMoやW系では大体同じtを有するが、Ti系はそれよりすこし長くなるようである。BaCrO₄の添加効果も図からは明確に認められない。

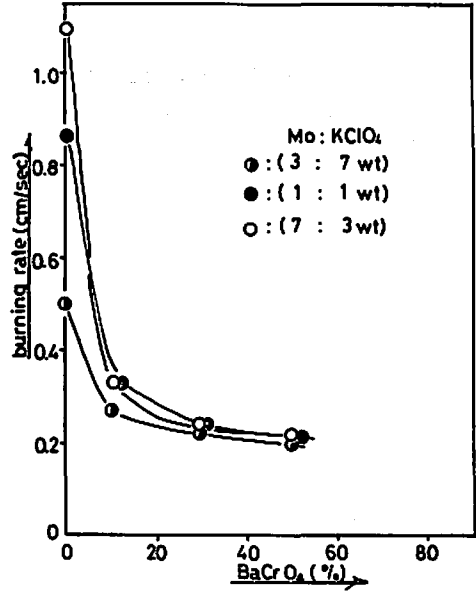


Fig. 3 Burning rate of various mixtures

KClO₄の比率のちがいで、Heat Flux が小さいところではMoの含量が大きくなるとすこし時間は短くなっている。Heat Fluxが大きくなれば比率の影響はほとんどみられない。傾きは測定点を通る最適の直線から求めたものであるが、Ti系と同様に表面着火かどうかということはこの値から判断で

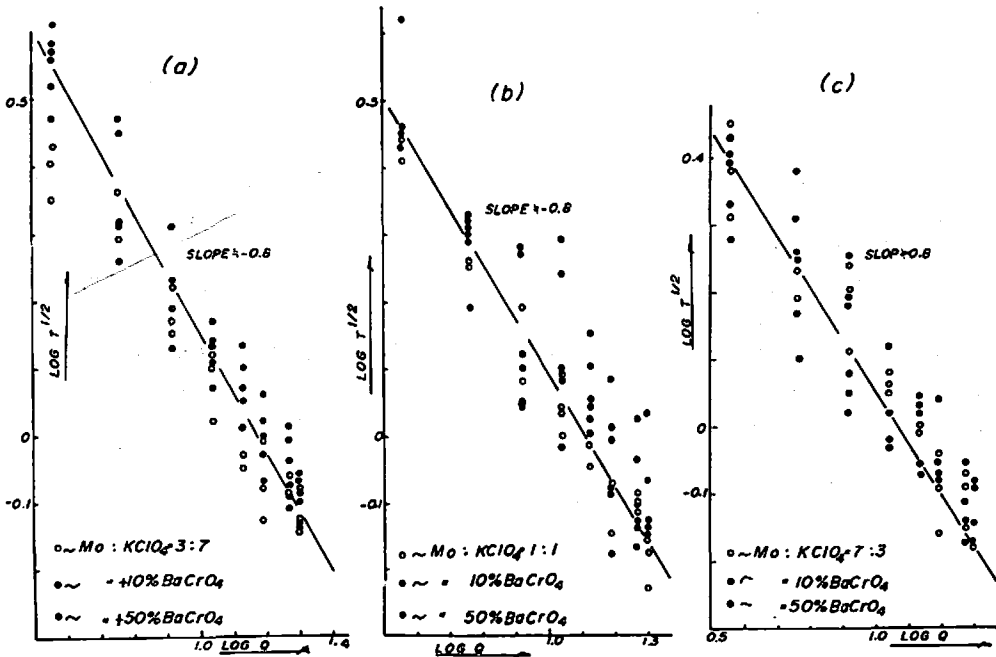


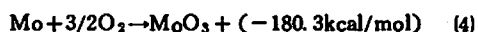
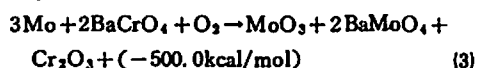
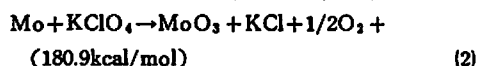
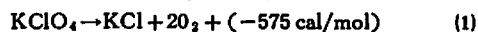
Fig. 4 Radiation ignition of Mo-KClO₄-BaCrO₄ (Q: heat Flux cal/cm²/sec; t: ignition delay time (sec))

きない。

4. 考 察

4.1 Mo-KClO₄-BaCrO₄ 熱挙動と発火

Mo-KClO₄, Mo-BaCrO₄ の二成分系の反応をもとにして Mo 系の化学反応は次のように推定される⁹⁾



発熱はすべて Mo の 1 mol あたりで表示している。DTA の急激な発熱ピークと Ti 系や W 系の結果を併せて考えると、Mo 系の場合も (2) 式が主反応と考えられる。また BaCrO₄ を添加すると、Mo と KClO₄ の比率によっては急激な発熱反応は低温側にずれたり、高温側にずれたりすることや急激な DTA の発熱ピークが BaCrO₄ の添加率によってあまり影響受けないことから、(3) 式の寄与もある程度考えられる。他方燃焼熱は W 系や Ti 系と同様の傾向を示しており、BaCrO₄ の効果は燃焼熱の低下をもたらしている。また発火待ちテストの結果、BaCrO₄ の添加により最低発火温度は Mo と KClO₄ の比率にかかわらず、高温側に移行していく。また燃焼速度も BaCrO₄ の与える影響は負である。従って燃焼性に与える BaCrO₄ の役割は W 系 Ti 系と同様に希釈剤的なもののようである。

また発火の機構は Table 2 の活性化エネルギーと lnA の関係が補償則に良く適合しており、BaCrO₄ の添加によらず同じであるといえる。

簡単な一次元の燃焼伝播モデル⁷⁾ から、燃焼速度は発熱量よりも反応速度の大きさに比例するとあり、発熱量と燃焼速度の間に明確な関係をみい出せなかった。燃焼伝播の理論的考察は⁸⁾ にみられる。

IR ランプの照射による発火待ちテストの結果は 3.7 でのべたように、W 系や Ti 系と傾向はほとんど同じであり Mo 系に特徴的なことは見出せなかった。

W 系、Ti 系、Mo 系をくらべてみると、同一の Heat Flux では発火遅れ時間の一番長いのは Ti であり Mo 系と W 系とは同じ程度である。また発熱量は Ti 系 > Mo 系 > W 系の順序となる。発火待ち試験や燃焼速度の大小は系の化学反応速度の大小に関係し、発熱量は

の大小は系の化学反応速度の大小に関係し、発熱量はその際に放出される反応熱と関係する。また反応の起こりやすさは DTA の発熱ピークの温度からいえる。ここでは Mo 系が W 系、Ti 系に比べて不安定であるといえる。

5. 結 論

1) Mo-KClO₄ の反応は W 系 Ti 系と同様に Mo-KClO₄ の反応が支配的で、これに Mo の酸化反応や KClO₄ の熱分解、Mo と BaCrO₄ の反応がすこし寄与している。

2) BaCrO₄ は W 系、Ti 系のように一部は希釈的な効果はあるが、DTA の図からは判断することはできない。

3) IR ランプや通常の発火待ち試験の結果、W 系 Mo 系は Ti 系に比べて発火遅れ時間が短い。しかし発熱量は Ti 系 > Mo 系 > W 系の順序であった。一方 DTA の急激な発熱ピーク温度は Mo 系 < W 系 < Ti 系の順に高くなっている。これらを定量的に説明するためには系の化学反応速度、系の燃焼熱および安定性についての具体的なデータが必要である。

最後に実験データの整理に努力あった本学 54 年度卒業の富永恵太君、卒論生の甲斐秀喜君に感謝します。

本研究には火薬工業技術奨励会の研究助成金を一部使用させて頂きました。関係者の皆様方に感謝の意を表します。

文 献

- 1) F. B. Pollard and J. H. Arnold, "Aerospace Ordnance Handbook"; p. 286 (1965), Prentice-Hall
- 2) 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, p. 65 (1977)
- 3) ibid, 38, p. 271 (1977)
- 4) 藤原修三, 日下部正夫, ibid, 34 p. 276 (1973)
- 5) 化学大辞典編集委員会, 『化学大辞典』, 9 巻 p. 291, (1969), 共立出版
- 6) G. B. Samsonora, 『酸化物便覧』, p. 217 (1977) 日ソ通信社
- 7) F. A. Williams, "Combustion Theory"; p. 195 (1965), Addison-Wesley Publishing Company
- 8) 中原正二, 工業火薬協会誌, 21 p. 363 (1960)
- 9) W. M. Latimar, "Oxidation Potentials"; (1952) Prentice-Hall, Inc.

Reactions Among Molybdenum, Potassium Perchlorate and Barium Chromate

by Toshiyuki NAGAISHI*, Jun-ichi YOSHIMURA*, Fumihiko SHINCHI*
Masaru MATSUMOTO* and Shun-ichi YOSHINAGA*

Thermal reactions of mixtures of molybdenum, potassium perchlorate, and barium chromate were studied by means of DTA, TG and X-ray diffraction. The combustion Characteristics of the mixtures were also discussed on the basis of measurements of heat of combustion, burning velocity and ignition delay time by IR-lamp as well as by electric heater.

The reaction of molybdenum and potassium perchlorate producing molybdenum oxide and potassium chloride was dominant over all other reactions such as those of oxidation of molybdenum, decomposition of potassium perchlorate and of molybdenum and barium chromate in the mixture. The reaction in Mo system begins at lower temperature than those in Ti and W systems.

The effect of barium chromate on the reaction of molybdenum and potassium perchlorate was not clear in thermal analysis but the results of combustion showed that barium chromate played a role of diluent as in Ti and W systems.

The ignition delay time of Mo system was the same as that of W system, but was shorter than that of Ti system.

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