

水素化チタンの酸化反応について

永石俊幸*, 田中毅一*, 松本 勝*, 吉永俊一*

水素化チタンの酸化反応がDTA, TGおよびX線回折によって研究された。

その結果, 水素化チタンを空気中で加熱して行くとまず, 水素を放出して, 金属チタンになり, ついでチタンが酸化されて酸化チタンになることが明かとなった。酸化速度を700-950℃の範囲で等温TG法によって求めたが, Ginstling-Brounsteinの式によく適合した。拡散が律速段階の反応として考えられる。3種類の水素含量の異なる水素化チタンについて実験を行なったが, 本実験では水素含量の違いよりも, 粒度の違いが, 酸化反応の開始温度や酸化反応速度についてより大きな影響を及ぼしているようである。

また, 固定電極法による静電気感度試験をおこなったが, 発火しなかった。

1. 序 論

水素化チタンは TiH_2 なる化学式で表され, 水素の貯蔵, 運搬において, 安全性の高い金属水素化物を利用することで注目を浴びている¹⁾。

真空下で加熱処理したチタン粉末を水素気流中におくことにより製造されるが, 生成した水素化チタンは, TiH_{2-x} ($0 \leq x < 2$) で表される。 $x \leq 1$ では, 面心立方構造の β -チタンの四面体隙間(8個ある)の中にHが4-8個存在する, 擬 CaF_2 型の構造とされている^{2, 3)}。

火工品への応用としては, 筆者の調べる限りでは1976年に $TiH_{2-x}-KClO_4$ 系の反応についての報告がなされている^{4, 5, 6)}。燃焼特性⁷⁾や平衡計算⁸⁾による生成物分布, 燃焼温度などについての報告はあるが, TiH_{2-x} 単体についての熱変化はまだ詳しく論じられていないようである。

本報告は, TiH_{2-x} の熱変化を熱分析, 発火待試験などを行ない, 火工品原料の還元剤としての特徴を粉末の金属チタンと比較しながら検討したものである。

2. 実 験

2.1 試 料

A, B, C 3社は3種類の試薬特級品を用いた。電子顕微鏡写真では, 粒度は約 $40\mu m$ のC社品がいちばん大きく, 他の2つは $10\mu m$ 以下で,

粒度分布はかなり大きかった。水素含量をHの元素分析から求めた結果, 次のようであった。

| 試 料 | 水素含量(%) | 化 学 式 |
|-----|---------|--------------|
| A | 3.44 | $TiH_{1.71}$ |
| B | 3.38 | $TiH_{1.69}$ |
| C | 2.82 | $TiH_{1.41}$ |

なお, X線回折の結果では金属チタンの存在は認められなかった。

2.2 熱 分 析

水素化チタンの熱変化を明らかにするために, 理学電機工業社製のTG/DTA高温型を用いた。粉末の試料をそのまま, 空気中雰囲気で, 測定した。

2.3 酸化速度の測定

空気中における水素化チタンの酸化速度を等温TG法により求めた。なお, 比較のために, チタン単体についても測定した。

2.4 発火待試験

試料100mgを加圧成型器により錠状にし, これについて, クルップ法に準じて試験を行なった。

2.5 X線回折

生成物の確認に, 理学電機社製のガイガーフレックスラド3型X線回折装置を用いた。

また, 水素化チタンの静電気感度を求めるために, 工業火薬協会規格ES-25静電気感度試験法⁹⁾に従って実験を行なったが, 発火しなかった。

3. 結果及び考察

3.1

Fig.1にTi単体と TiH_{2-x} の空気中におけるDTAとTGの測定結果を示す。Tiについては中村等が報告

平成1年9月18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 092-673-5655

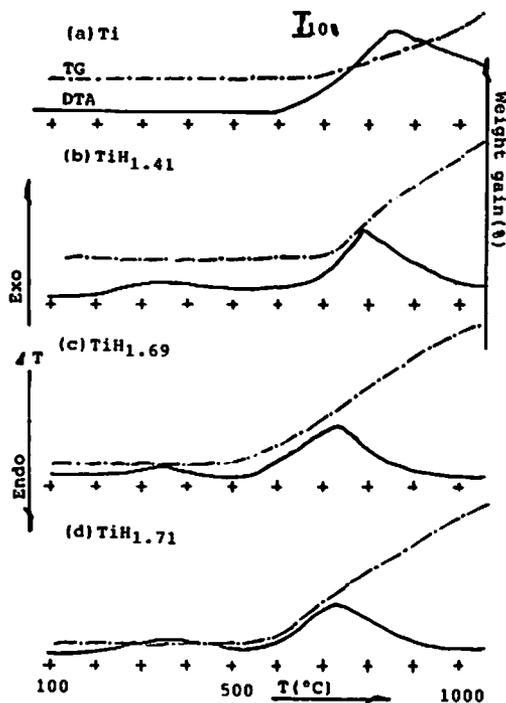
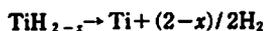


Fig. 1 DTA and TG curves of Titanium hydride in air

¹⁰⁾しているように、600℃ぐらいから発熱を開始し、TGもそれにつれて重量増加を示す。1000℃で約30%の増加率を示した。X線回折ではTiO₂が生成物として認められた。なお、窒化チタン(TiN)の生成は認められなかった。水素化チタンについては、300-400℃と550-1000℃に発熱反応が認められ、TGではそれに対応してそれぞれ、約3%程度の重量減少と、高温域での約60%の重量増加を示した。水素化チタンを別にとって電気炉で所定の温度まで熱処理して、X線回折を行なうと、500℃ぐらいからTiの回折ピークが、約700℃からTiO₂の回折ピークが認められるようになった。DTA、TGと比べてかなり高温側にずれているが、熱処理の場合、試料をかなり沢山用いるので、それが効いていると思われる。

従って、低温域の反応はX線回折によると、次のような水素の脱離反応と考えられる。



理論重量減少率は、2.9%(TiH_{1.41})、3.4%(TiH_{1.69})、3.5%(TiH_{1.71})で、実験値は3%前後であり、測定精度を考慮すればかなり近い値とみてよい。

高温域の反応は、水素が脱離して生成したTiの酸化反応である。

3種類の水素化チタンを比較すると、低温域での重

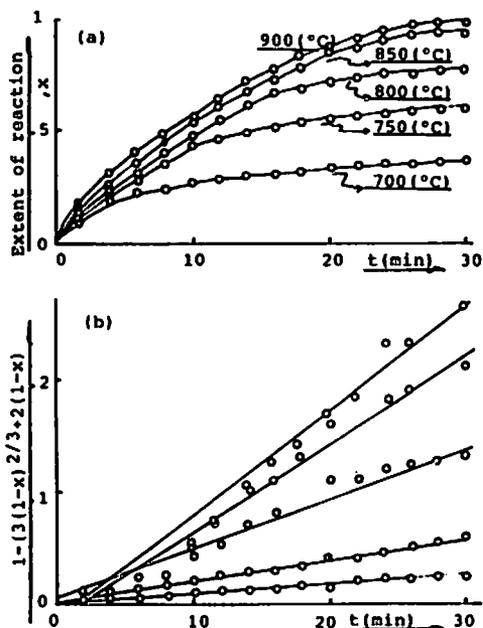
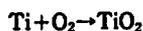


Fig. 2 Kinetic measurement of oxidation of Titanium hydride(TiH_{1.69}) (a) Reaction extent vs. time (b) Ginstling-Brounstein plot

量減少を伴う発熱反応については、あまり差異は認められないが、高温域での重量増加を伴う発熱反応については、粒度の一番大きかったTiH_{1.41}が比較的高温側にピークが来ているようである。断定はできないが、水素の含量よりも、むしろ粒度が効いているようである。

注目すべきは、Ti単体と比べ高温域の重量増加が約2倍あることである。次の酸化反応式、



に従うときの理論重量率は67%で、これにかなり近い。すなわち、Ti単体に比べて、水素化チタンは、ほぼ酸化チタンまで酸化されるといえる。

3.2 酸化速度の測定

結果の1例をFig. 2に示す。速度式は拡散律速にもとづくGinstling-Brounstein¹¹⁾の式によく適合していることが(b)図から明らかである。他の2種類の水素化チタンについても、同様にGinstling-Brounsteinの式に適合した。

Tiについてもこの式によく適合した。

Ginstling-Brounsteinの式は、Janderの式が反応率が小さいところで成り立つのに対して、全範囲で成立する。

いずれも内部拡散律速、すなわち反応物が生成物層を拡散していく過程が反応速度を決めていると考えら

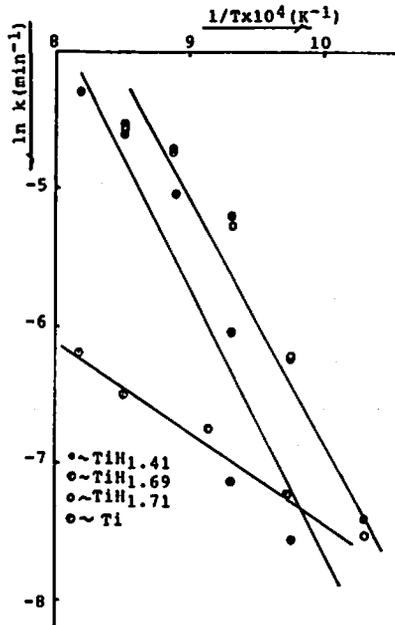


Fig. 3 Arrhenius plot

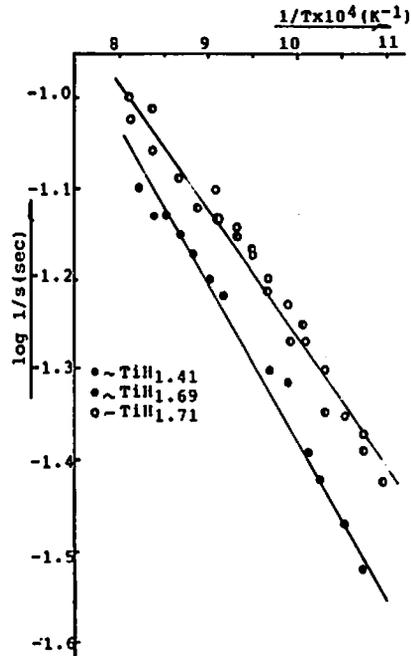


Fig. 4 Ignition delay test

れる。

Fig.3 にアレーニウスのプロットを示す。速度定数は、

$$k(\text{TiH}_{1.41}) = 2.7 \times 10^6 \text{EXP}(-167600/\text{RT})$$

$$k(\text{TiH}_{1.69 \text{ or } 1.71}) = 2.4 \times 10^6 \text{EXP}(-139600/\text{RT})$$

$$k(\text{Ti}) = 1.2 \times 10^6 \text{EXP}(-84400/\text{RT})$$

が得られる。

水素化チタンにおいて、わずかに、 $\text{TiH}_{1.41}$ の速度が小さいが、Fig.1の説明で述べたように水素含量の違いよりも粒度の効果が現れたと見られる。

チタンと水素化チタンで速度が異なるのは、チタンではすぐに酸化チタンに変化するが、水素化チタンでは水素化チタン→チタン→酸化チタンと変化し、高温で生成したチタンがいわゆる発生期反応性を¹²⁾有しているためではないかと推測される。

これは、Fig.1のTGにおいて、水素化チタンの場合が酸化率が高いことから考えられる。

3.3 発火待試験

Fig.4にその結果を示す。水素化チタンでは測定温度は640-1000℃では、時間は0-30秒の範囲内であった。チタンでは600-700℃で0-10秒であった。図から発火時間遅れ(s)の逆数は、

$$1/s(\text{TiH}_{1.41}) = 3.4 \times 10^6 \text{EXP}(-33600/\text{RT})$$

$$1/s(\text{TiH}_{1.69 \text{ or } 1.71}) = 1.7 \times 10^6 \text{EXP}(-29000/\text{RT})$$

$$1/s(\text{Ti}) = 4.1 \times 10^6 \text{EXP}(-72000/\text{RT})$$

(チタンについては図に納まらないので載せていない)

水素化チタンでは、与えられた温度では粒度の大きい $\text{TiH}_{1.41}$ が発火時間は長いようである。

チタンと水素化チタンを比べると、チタンが低温度でしかも短い時間で発火している。すなわちTiが燃えやすいといえる。酸化反応においては、その速度は水素化チタンが大きいので、逆の結果となっている。理由として、酸化反応速度の測定では、水素化チタンから水素が脱離する速度は、従う反応速度式からみて律速段階の反応ではないので速く起こる。しかし、発火においては、チタンと水素化チタンいずれの試料も錠状であり、水素化チタンではこれから水素が脱離し、それが系外に拡散していく外部拡散過程がかなり効いているためではないかと考えられる。

4. 結 論

水素化チタンの酸化反応について次のことが明らかになった。

(1) 水素化チタンを加熱すると、300℃から水素を脱離し、チタンに変化する。550℃から生成したチタンの酸化反応が開始し、1000℃ぐらいではほぼ完全に酸化される。チタン粉末の酸化より酸化率は大きい。

(2) 酸化反応速度はGinstling-Brounsteinの式に適合した。酸化反応に対して水素含量の違いによる効果は認められず、むしろ粒度が大きい。また、チタン粉末に比べて酸化速度は大きかった。

(3) 発火については、チタン粉末が水素化チタンよりも発火しやすい。

本研究を遂行するにあたり、昭和63年度火薬工業技術奨励会の助成金を活用させて頂きました。ここに関係各位の皆様方に謝意を表します。

文 献

- 1) 草道英武, 村上陽太郎, 本村啓造, 和泉 修, 「金属チタンとその応用」, p72(1987), 日刊工業新聞
- 2) 長倉 繁, 「物質の構造」, p67(1978), 朝倉書店
- 3) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, system nummer 41 (1) 401 (1958), Verlag Chemie
- 4) J. Reed and J. Ivey, Proceedings of 5th International Pyrotechnics Seminar, p443 (1976), NTIS-AD-A087-513
- 5) R. Salerno and R. Carlson, *ibid.*, p616
- 6) C. Chong, J. Reed, J. Glaub and R. Yauger, *ibid.*, p50
- 7) R. Bicks, Proceedings of 11th International Pyrotechnics Seminar, p47 (1987), IIT Research Institute
- 8) A. Razani and M. Shahinpoor, Proceedings of 13th International Pyrotechnics Seminar, p915 (1988), IIT Research Institute
- 9) 工業火薬協会, 工業火薬協会規格(Ⅲ), p79 (1988), 工業火薬協会
- 10) 中村英嗣, 学位論文, p93 (1987)
- 11) P. Budnikov AND A. Ginstling, 「Principles of Solid State Chemistry」, p183 (1976), MacLaren and Sons LTD
- 12) J. Hedvall 「固体状態の化学」, p7(1968), 東京化学同人

Oxidation of titanium hydride

by Toshiyuki NAGAISHI*, Takeichi TANAKA*, Masaru MATSUMOTO*
and Shunichi YOSHINAGA*

Oxidation of titanium hydride has been studied by means of thermal analysis and X-ray diffraction.

It was revealed that titanium hydride lost hydrogen to form titanium above 300 °C and that oxidation occurred at 550 °C to form titanium (iv) oxide. The rate law of oxidation obeyed Ginstling-Brounstein's equation, which means the rate process was limited by diffusion of the reagent through the layer of the product.

The initial temperature of oxidation was lower and its rate was higher for titanium hydride than for titanium though ignition time delay was shorter for titanium. No ignition occurred by the fixed or the approaching electrode method.

(*Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-1-3, Matsuka-dai, Higashi-ku, Fukuoka, 813 JAPAN (phone 092-673-5655))