

産業安全研究所技術資料

TECHNICAL NOTE OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

1975

高圧雰囲気下における過塩素酸アンモニウムの 燃焼に関する研究 (第2報)

—ヘリウム 11 気圧下における発火燃焼時の
熱量測定—

森崎 繁

高圧雰囲気下における過塩素酸アンモニウムの燃焼に関する研究 (第2報)

—ヘリウム11気圧下における 発火燃焼時の熱量測定—*

森 崎 繁**

1. 緒 言

過塩素酸アンモニウム (以下「過安」) の分解の機構は、過安表面上で NH_3 と HClO_4 がまず生成し、ついでそれらの分子が気相中へ逸散するか又はそこで互いに反応すると考えられている。この気相反応は、発熱反応であり、その発熱が過安の分解を早め、ついには爆燃に至ると考えられる¹⁾。この爆燃は、発熱的であり、また雰囲気中の圧力もしくは昇温速度が増加すれば容易に生じ得る²⁾。

圧力が加えられた状態での過安の燃焼については、その燃焼過程のメカニズムを知るためによく研究されている^{3)~5)}。しかしながら、不活性ガスの加圧雰囲気中における過安の分解時の発熱量については、いまだ報告されていないように思われる。

この報告では、ヘリウム11気圧中における過安の発火燃焼時の熱量を、新しく製作した熱量計を用いて測定したものである。

2. 実 験

2.1 試 料

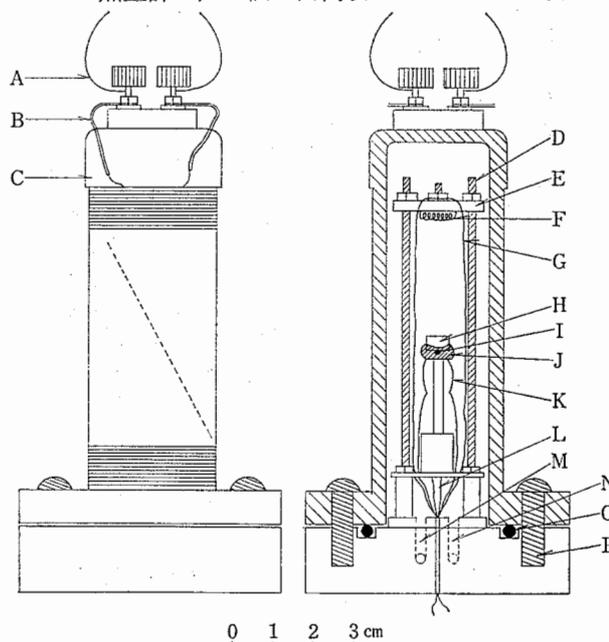
実験に使用した過安は、前報²⁾で使用したものと同一のものである。またこの熱量計の精度を確認するために安息香酸およびポリエチレンについても実験を行ったが、安息香酸は、公害資源技術研究所で認定されたもので、燃焼熱は 6,321 cal/g であり、ポリエチレ

ンは、日本ユニカー (株) から添加物なしで提供されたもので、密度は0.92である。

2.2 装置と実験方法

新しく製作した燃焼熱測定用の熱量計は、双子型の伝熱方式のものであり、その概略図と原理図を図1および図2に示している。また測定部の写真を図3に示してある。

この熱量計は、2個の円筒状のアルミニウム製の圧



A. ブリッジ回路のリード線, B. ニッケル抵抗線, C. アルミニウム容器, D. 支持棒, E. 石英ガラス, F. G. 点火線ヒータとリード線, H. 試料支持容器, I. L. 熱電対とリード線, J. K. 試料ヒータとリード線, M. ガス入口, N, ガス出口, O. バイトンリング, P. ボルト

図1 熱量計の概略図

* 本報告は、Thermochim. Acta, 12(1975) 233 ですでに印刷されたものの概要である。

** 化学研究部

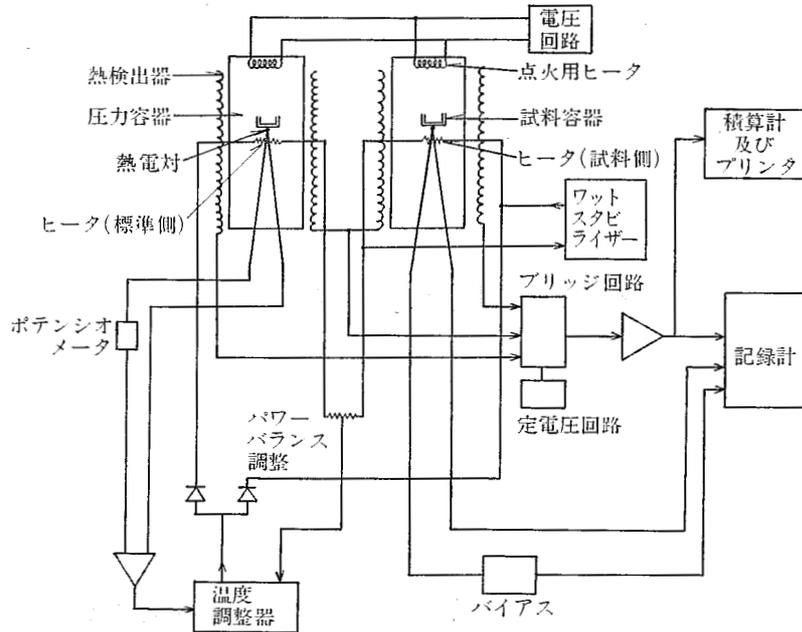


図 2 熱量計の原理図

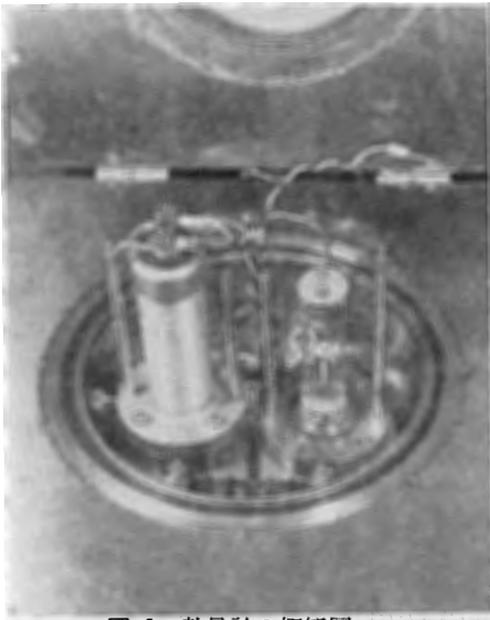


図 3 熱量計の概観図

力容器 (内径 25mm, 深さ 91mm, 内容積 44.6cm³) 2 個から成り立っており、それらの圧力容器は、ステンレス鋼製の台上にパイトン O-リングでシールされて置かれている。酸素のほか各種の雰囲気ガスが、容器の一方から他の容器へと圧力11気圧まで圧入することができる。これらの容器は、互いに 37mm の距離をもって離なされており、全体はカバー付きの容器 (300×300×320mm) で覆われている。熱検出器

のまわりは、内径 160mm, 深さ 160mm の空間と有しており、そこに熱伝導をよくするためにヘリウム (1 気圧) が満たされている。また室温の変化による影響を軽減するために、カバー付きの容器内に室温の水を循環させている。

それぞれのアルミ容器の表面は、絶縁のためにアルミナで鍍金され、1mm おきに感熱抵抗線が67回巻きつけられている。この抵抗線は、ニッケルで径 0.1mm, 長さ 6.3m, 抵抗値 75Ω で、2本の抵抗線はブリッジ回路を形成し、定電圧 2V がかけられている。一方のアルミ容器の表面上の温度変化は、ブリッジ回路の不均衡電圧として検出され、増幅されたのち、レコーダ上でフルスケール 5mV で記録された。

熱検出器の役割を果たすアルミ容器の内部には、白金の試料ホルダ (径 6mm, 深さ 3mm) が円筒状のセラミック棒で支持されており、このホルダの下部には、白金ヒータ (径 0.1mm, 抵抗値 5Ω, 電圧 20V) が取り付けられている。白金またはアルミの試料容器 (径 5mm, 深さ 2.5mm) が燃焼実験の際にそのホルダ内に置かれる。試料温度の測定および昇温速度の制御は、ホルダ下部に接触して取り付けられているプラチネル (±) の熱電対によって行なわれる。ホルダの上方には、試料の燃焼領域をできるだけ制限するために、円板状の石英ガラスが取り付けられている。その石英ガラスの下には、12Ω のマンガニン線

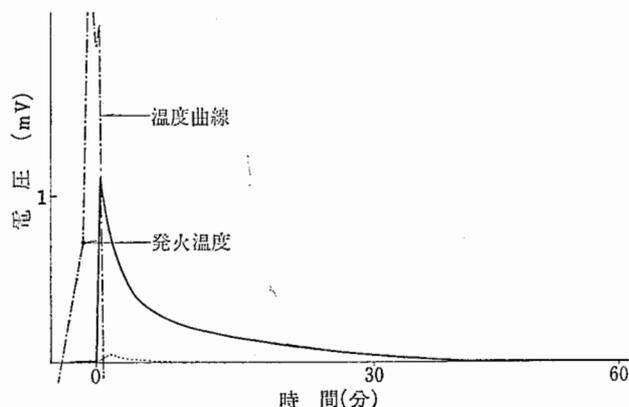


図4 ポリエチレンの燃焼時のサーモグラム

昇温速度 160°C/min, 点線: ブランクテスト時の見かけの発熱の点火ヒータ (径 0.2mm, 電圧 30V) が取り付けてあり, 安息香酸の熱量測定の際には, 室温において, そのヒータからおろされた綿糸に着火させ, 試料の着火を行なった。各種のヒータのリード線は, 全て白金を使用した。

図4は, 時間とブリッジ回路の出力電圧の関係をあらわしたサーモグラムをあらわしており, 時定数は5分である。もし, 両方の試料ホルダに等しい熱が与えられて, 試料側のホルダ内の試料が燃焼した場合には, その燃焼による発熱量 Q は, 次の式で与えられる。

$$Q = c \int_0^{\infty} \frac{d}{dt} (T_s - T_r) dt + k \int_0^{\infty} (T_s - T_r) dt$$

ここに, c : アルミ容器の熱容量, t : 時間, T_s : 試料側の表面温度, T_r : 標準測の表面温度, k : 熱伝達係数。

上式右辺の第1項は, 両方の検出器の表面温度が測定の前において等しい場合は, 0となる。このようにして, 試料の発熱量は, サーモグラムの面積を積算することによって決定することができる。この実験においては, 試料側のホルダに 12.495 J/sec の熱を一定時間加え, エネルギー既知のサーモグラムを得るといいうわゆる電気的な較正により, 熱量の測定を行なった。

サーモグラムの面積は, 特別に製作した積算計 (桑野電機製) によって行なった。すなわち, ブリッジ回路で発生した不平衡電圧をゲイン100で増幅し, 0.5秒ごとにその電圧値を自動的に積算し, プリントアウトした。

サーモグラムのベースラインは, 比較的長い測定時間後には十側または一側に少しずれてくるので, その

ベースラインが一定に達したときに, 最初に設定したベースラインからの誤差 (電位差) を計算し, 全体の積算値に対して補正することができるような回路を積算計の中に組み込んだ。また図4の点線で示めたように, プランクテストにおいて一定温度まで両方の検出器のホルダを昇温すると, 両検出器内部のわずかな構造の相異により, 小さなサーモグラムがあらわれるので, このみかけの発熱量の値を燃焼実験で得られた発熱量から差し引いて補正を行なった。

安息香酸の熱量測定は, プレスして板状になった試料 12~20mg を和紙で包んだのち白金容器に入れ, 木綿糸を巻きつけた白金線 (30mm) を点火ヒータ線から試料にまで垂らし酸素11気圧で着火させた。低密度ポリエチレンの試料は, 10~18mg のチップを白金容器に入れ, 試料側のホルダ内に置いたのち, 酸素11気圧で昇温速度 160°C/min で発火させた。過安の燃焼実験には, 過安をそのまま 17~24mg 測り取り, ヘリウムガス (11気圧) で, 昇温速度 155°C/min および

表1 安息香酸と低密度ポリエチレンの酸素 10 kg/cm² 下での燃焼

試料	実験回数	燃焼熱 (cal/mg)
安息香酸	9	6.372 ± 0.183
低密度ポリエチレン	7	11.016 ± 0.228

表2 過塩素酸アンモニウムのヘリウム 10 kg/cm² での燃焼

No.	容器	昇温速度 (°C/min)	発火温度 (°C)	重量 (mg)	燃焼熱 (cal/mg)	残渣 (mg)
1	Pt	155	464	23.62	1.285	—
2	"	"	474	22.49	1.258	0.09
3	"	"	509	16.81	1.253	0.06
4	"	"	507	21.14	1.318	0.19
5	"	"	505	19.08	1.285	0.17
6	"	"	497	20.64	1.395	0.07
7	"	"	496	19.17	1.335	—
8	"	"	495	21.72	1.253	0.09
9	"	2,000	501	18.98	1.253	—
10	"	"	490	18.16	1.302	—
11	"	"	479	18.15	1.253	0.05
12	"	"	488	19.62	1.154	0
13	Al	"	486	18.23	1.395	0.08
14	"	"	490	18.24	1.335	0.07
15	"	"	497	18.57	1.121	—

$$Q = 1.280 \pm 0.055 \text{ cal/mg}$$

約2,000°C/min で発火させた。使用した試料容器は、白金とアルミ製の両方を使用して、その効果の差を確認した。

3. 結果と考察

安息香酸、低密度ポリエチレンおよび過塩素酸アンモニウムの燃焼熱の測定結果が表1と表2にまとめられている。なお、実験に使用した和紙と木綿糸の燃焼熱の値は4,040cal/mgと4,050cal/mgと測定された。一方低密度ポリエチレンの燃焼熱は11,140cal/mgと報告されている⁶⁾。

これらの実験を通して、燃焼残渣およびガス状または液状の生成物が認められたが燃焼熱の計算にあたっては、それらの補正を行なわなかった。上記結果から、この新しく製作した熱量計は、安息香酸の熱量測定から、積算時の誤差および燃焼生成物等の誤差の効果を考慮に入れても、約±3%の誤差を持っているものと思われる。

前報²⁾の熱分析の結果においては、過安の分解に対しては白金が触媒効果を有することを認めたが、熱量測定(過安の発火時の燃焼熱:1,280±55cal/g)の結果からは、昇温速度が非常に早いためか触媒の影響は認められなかった。ヘリウム11気圧下における過安の発火温度は、464~507°Cであるが、GalweyとJacobs⁷⁾およびKuratani⁸⁾は1気圧のもとで427~430°Cという値を出している。しかし、酸素または窒素を51気圧まで加圧し、昇温速度5°C/minで過安を分解させると約400°Cで発火し、ヘリウム51気圧下では約450°Cで発火することが認められている²⁾。このように過安の発火温度については、雰囲気ガスの種類およびその圧力によって大きな影響を受けるものと思われる。GuiraoとWilliams⁹⁾は、圧力20気圧以上で過安を爆燃させたときには、解離的な昇華が過安の気相と固相の間で平衡的に存在することを提示していることから考えて、過安の熱量的な研究においても、爆燃中または昇温中での過安の昇華の影響について検討する必要がある。また雰囲気ガスの種類およびその圧力の爆燃およびその発熱量に与える影響についてもさらに調べる必要がある。

最後にこの熱量計の製作にあたっては、科学技術庁の原子力研究費によったことを付記する。

4. まとめ

新型の双子型燃焼熱量計を製作しその精度を求めるために安息香酸およびポリエチレンの熱量を測定してみたところ、文献値に対して約±3%の誤差を持つことがわかった。この熱量計は、昇温させて発火させることができるほか、ヒータ線から着火させることができる。

過塩素酸アンモニウムは、酸素加圧下においても、ヒータ線から木綿糸を垂らして着火させることは困難であるので、過安を発火させるためには、昇温法等によって全体を加熱する必要があると思われる。そこで過安をヘリウム11気圧に加圧して急速昇温すると容易に発火し、その時の温度が約490°C、発熱量が1,280±55cal/gと求められた。その熱量については、白金容器とアルミ容器の相異および昇温速度の相異による影響はほとんど認められなかった。

(昭和50年7月7日受理)

参考文献

- 1) R. W. M. Jacobs and H. M. Whitehead, Chem. Rev., 69 (1969) 551
- 2) S. Morisaki and K. Komamiya, Thermochim. Acta., 12 (1975) 239
- 3) J. B. Levy and R. Friedman, Eighth Symposium (International) on Combustion, Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1962, p.663
- 4) E. A. Arden, J. Powling and W. A. M. Smith, Combust. Flame., 6 (1962) 21
- 5) G. K. Adams, B. H. Newman and A. B. Robins, Eighth Symposium (International) on Combustion, Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1962, p.693
- 6) K. Krekeler and R. M. Klimke, Kunststoffe, 55 (1965) 758
- 7) A. K. Galwey and P. W. M. Jacobs, J. Chem. Soc., (1960) 5031
- 8) K. Kuratani, Aeronautical Research Institute, Univ. of Tokyo, Rept. No.372, 1962, p.79
- 9) C. Guirao and F. A. Williams, J. Phys. Chem., 73 (1969) 4302

産業安全研究所技術資料 RIIS-TN-75-2

昭和50年10月5日 発行

発行所 労働省産業安全研究所
〒108 東京都港区芝5丁目35番1号
電話 (03) 453-4441(代)

印刷所 新日本印刷株式会社
