

吉永俊一*, 古賀道生*, 井上 豊*
松本 勝*, 永石俊幸*

5) 水素化ジルコニウムと過塩素酸カリウムの反応は535～538℃で起り ($\text{ZrH}_{2-x}:\text{KClO}_4=3:7$ 重量比)、水素化ジルコニウムの混合比が多い程、低温側で反応する。反応は次式で示される

$$\text{ZrH}_{2-x} \rightarrow \text{Zr} + ((2-x)/2) \text{H}_2, \quad 2\text{Zr} + \text{KClO}_4 \rightarrow 2\text{ZrO}_2 + \text{KCl}$$

ZrH_{2-x} は次に示す A, B, C, D 4 社のものを使用した。試料について Table 1 に示す。

Sample	Chemical formula	Hydrogen content (wt%)	Particle size (μ m)
A	$Z_7H_{1.20}$	1.31	4.75
B	$Z_7H_{1.45}$	1.58	4.25
C	$Z_7H_{1.57}$	1.71	3.80
D	$Z_7H_{1.70}$	1.84	3.32

Zr, KClO_4 は和光純薬(株)製のものを使用した。
Zrは純度99.5%の粉末を使用した。 KClO_4 は純度99.5%のものを水で再結晶して、100メッシュのふるいで、

ふるって通過したものを使用した。

2.2 熱分析

ZrH_{2-x}の熱分析には、セイコー電子工業社製TG、DTA3000を使用した。

2.3 酸化速度の測定

空気中におけるZrH_{2-x}の酸化速度の測定は、等温TG法により求めた。炉の温度を一定にして、試料を入れ、時間に対する重量変化を測定した。

2.4 粉末X線回折

生成物の確認に、理学電機工業(株)製のガイガーフレックスRADⅢA型粉末X線回折装置を用いた。

2.5 粒子径の測定

粒子径はセイシン企業、ミクロンフォートサイザーSKN1000型によって測定した。

2.6 元素分析

水素含量の測定には柳本製作所(株)製CHNコーダMT 3型を使用した。

2.7 発火待試験

試料100mgを加圧成型器により錠剤状にし、クルップ法に準じて試験を行った。

2.8 静電気感度試験

工業火薬協会規格ES-25の静電気感度試験法にしたがった。

3. 結果および考察

3.1 ZrH_{2-x}の熱変化

Fig. 1にZr単体とZrH_{2-x}の空気中におけるDTAとTGの測定結果を示す。ZrH_{1.57}については粒子径の異なる2試料についても示す。DTAにおいて、いずれの試料も発熱開始温度は260℃から460℃間に認められるが、ピークはZrで450℃、ZrH_{1.20}で480℃、ZrH_{1.45}で680℃、ZrH_{1.57}で(粒子径の異なる両試料共)660℃、ZrH_{1.70}は660℃であった。TGの重量増加開始温度もDTAの発熱開始温度付近から、水素含量の少ない程、粒子径に影響されず、低温から開始している。1000℃の重量増加率はZrが34.5%、ZrH_{1.20}が29.9%、ZrH_{1.45}が31.6%、ZrH_{1.57}が32.1%、ZrH_{1.70}が30.7%であった。

ZrH_{1.20}について粉末X線回折の結果(常温、300℃、420℃、850℃)をFig. 2に示す。300℃でZr³⁺が、420℃でZrO₂のピーク⁴⁾が認められるが、まだZrH₂のピーク⁵⁾も残っている。850℃ではZrO₂のピーク⁴⁾のみしか認められていない。同様に水素含量の異なる他の3試料についての粉末X線回折の結果では、ZrH_{1.45}では300℃でZr³⁺が、450℃でZrO₂⁴⁾が、それぞれ確認された。ZrH_{1.70}では400℃でZr³⁺が、520℃でZrO₂⁴⁾が確認された。またZr単体の粉末X線回折では、380℃まで変化なく、390℃でZrO₂が⁴⁾認められ始め、800℃でほとんどZrO₂⁴⁾になる。ZrH_{1.20}

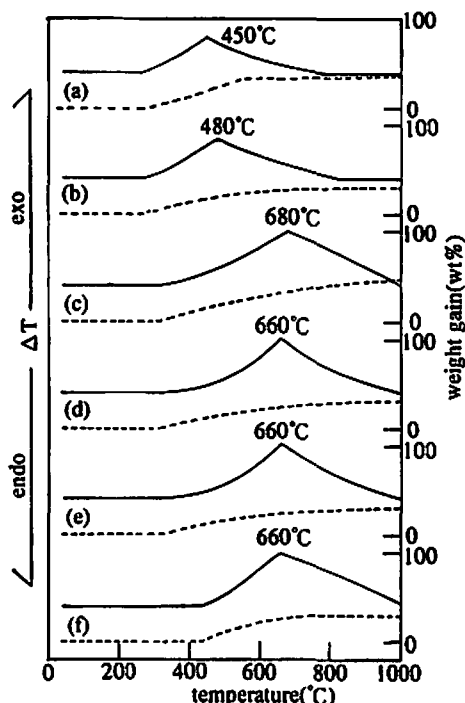


Fig. 1 DTA and TG curves of Zr and ZrH_{2-x} in air
(a)Zr (b)ZrH_{1.20} (c)ZrH_{1.45}
(d)ZrH_{1.57} particle size 3.80 μm
(e)ZrH_{1.57} particle size 6.80 μm (f)ZrH_{1.70}
— DTA - - - - - TG

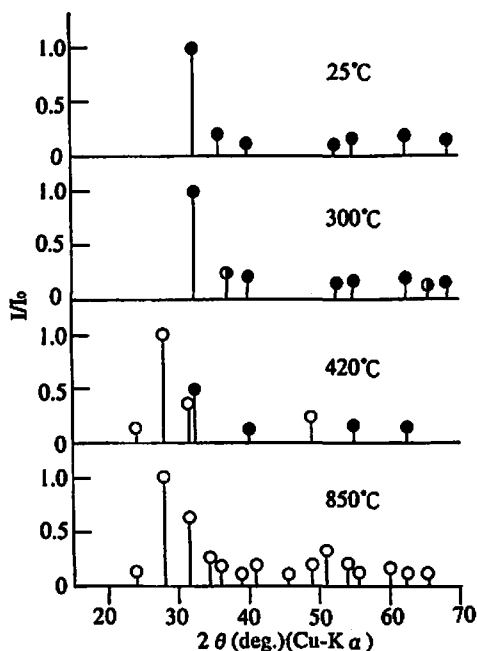


Fig. 2 X-ray powder diffraction of ZrH_{1.2} heated at various temperatures in air

●ZrH₂ ○ZrO₂

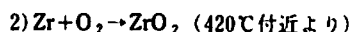
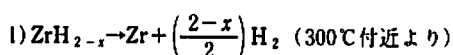
の420℃の粉末X線回折でZrが認められず、 $\text{ZrH}_{1.20}$ から ZrO_2 が生成されるように考えられるが、 $\text{ZrH}_{1.20}$ から水素を離脱し生成したZrは、直ちに ZrO_2 になるためだと考えられる。よって $\text{ZrH}_{1.20}$ における260℃からのDTAの発熱、TGの重量増加は、 ZrH_{2-x} から水素を離脱し生成したZrの酸化反応である。

粒子径の影響を検討する目的で水素含量および粒子径の異なる2試料、すなわち $\text{ZrH}_{1.20}$ の粒子径7.20 μm 、 $\text{ZrH}_{1.57}$ の6.80 μm について、DTA、TGを行った。その結果、DTAの発熱開始温度、ピーク温度、重量増加率はFig.1の $\text{ZrH}_{1.57}$ の粒子径3.80 μm 、6.80 μm に示すように全く同じ結果が得られた。

以上の結果から ZrH_{2-x} の熱反応性は水素含量に影響されるが、粒子径に影響されないことが判る。

以上の結果より、 ZrH_{2-x} の熱反応性と水素含量の関連は認められたが、粒子径との関連は認められなかった。また ZrH_{2-x} の水素含量が小さい程、Zrの熱変化に近い傾向を示す。前報⁵⁾の TiH_{2-x} と比較すると、 TiH_{2-x} は水素含量の違いより、粒子径の違いが熱反応性に影響を与え、DTAの発熱開始温度やTGの重量増加開始温度は粒子径が大きい程、低温から始まる。

以上の結果をまとめると、 ZrH_{2-x} は300℃付近より徐々にZrと H_2 に熱分解して、生成したZrは直ちに空気中の酸素と反応して ZrO_2 になる。反応は



の2段階で示され、酸化反応終了後の理論増加率は33.3 wt% ($\text{ZrH}_{1.20}$ として)であり、 ZrH_{2-x} の実験値は29.9 wt%~32.1 wt%ではほぼ一致する。

3.2 ZrH_{2-x} の加熱による水素結合比の変化

さらに3.1の結果を明確にする目的で、 ZrH_{2-x} を加熱し、各温度(常温、300℃、480℃、800℃)における水素結合比、 $y(\text{ZrH}_y)$ の変化をTable 2に示す。各試料共、 ZrH_{2-x} のDTAにおける発熱が開始する、300℃付近で急激に水素結合比が減少し、DTAの発熱ピークが終了する。800℃付近では水素結合比はほとんど0になる。以上の結果は3.1で説明したように、水素が離脱して、Zrを生成し、Zrが酸化され

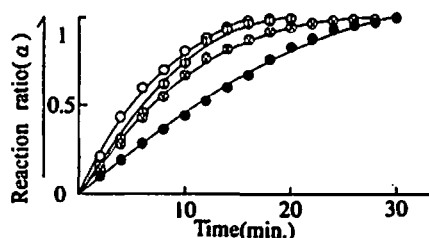


Fig.3(a) Isothermal oxidation of $\text{ZrH}_{1.20}$ at various temperatures

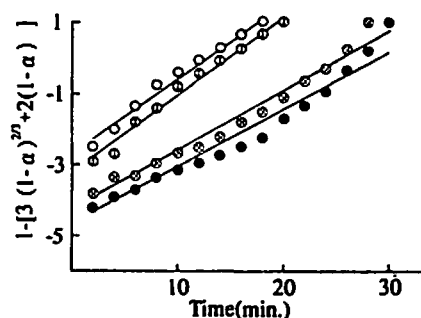


Fig.3(b) Ginstling-Brounstein plot

○800℃ ○●700℃ ⊗500℃ ●410℃

る2段階反応機構とよく一致する。

3.3 ZrH_{2-x} の酸化反応速度

以上の結果より、 ZrH_{2-x} は加熱すると、まず水素を離脱し、生成したZrが酸化されることがわかった。この酸化の速度式について検討する。 $\text{ZrH}_{1.20}$ についての温度一定(410℃、500℃、700℃、800℃)における反応率(α)と時間(min)の関係をFig.3(a)に、 $1-[3-(1-\alpha)^2/3 + 2(1-\alpha)]$ と時間(min)の関係をFig.3(b)に示す。 TiH_{2-x} と同様、速度式は内部拡散律速によるGinstling-Brounsteinの式⁷⁾、 $1-\frac{2}{3}\alpha(1-\alpha)^{2/3} = kt$ (α : 反応率, t : min, k : 常数)によく適合した。内部拡散律速、すなわち、反応物が生成層を拡散していく過程が反応速度を決めているものと考えられる。Fig.3(b)より、直線の勾配をもとめ、速度定数 k/min を求め、さらにArrheniusプロット、 $\log k \sim 1$

Table 2 Hydrogen content in ZrH_y ($y=2-x$) at various temperatures

Sample	Temp	25℃	300℃	480℃	800℃
$\text{ZrH}_{1.20}$		1.20	0.73	0.32	0.05
$\text{ZrH}_{1.45}$		1.45	0.97	0.35	0.04
$\text{ZrH}_{1.57}$		1.57	0.75	0.31	0.04
$\text{ZrH}_{1.70}$		1.70	1.30	0.23	0.05

$h \times 10^3 (T:K)$ の関係から活性化エネルギーを求めた。Table 3 に活性化エネルギーおよび頻度因子を示す。活性化エネルギーは、ほぼ各試料とも一定の64~67 kJ/mol を示し、頻度因子と水素含量および粒子径の関連は特に認められなかった。

3.4 ZrH_{2-x}の発火待試験

燃焼性を検討するため、発火待ち時間を測定し、その結果をFig. 4に示す。発火待ち時間の対数と絶対温度の逆数をプロットして、活性化エネルギー、最低

発火温度を求め、Table 4に示す。表より、水素含量が少ない程、活性化エネルギーも小さく、最低発火温度も低いことがわかった。この結果はTiH_{2-x}の場合と異なった。すなわちTiH_{2-x}の場合は水素含量が少ない程、活性化エネルギーも大きく、最低発火温度も高い、すなわち燃焼性も悪い⁶⁾

3.5 ZrH_{2-x}の静電気感度試験

安全性の検討のため静電気感度試験⁸⁾の結果をTable 5に示す。その結果、水素含量が少ない程、小

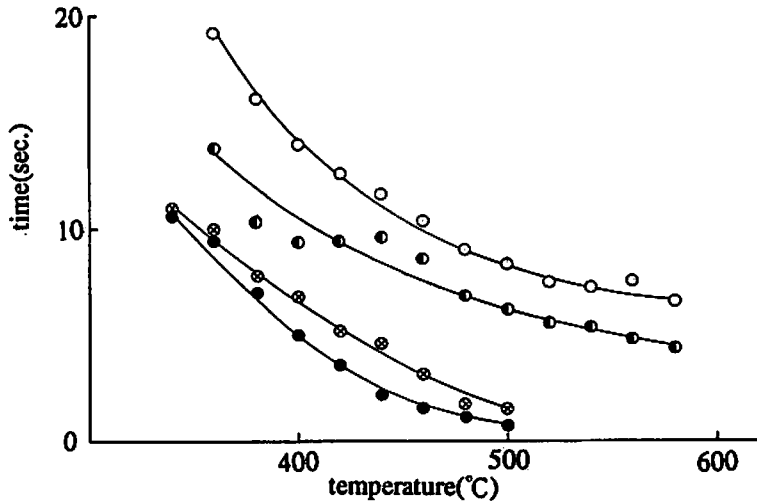


Fig.4 Ignition test of ZrH_{2-x}

● ZrH_{1.20} ⊗ ZrH_{1.45} ● ZrH_{1.57} ○ ZrH_{1.70}

Table 3 Activation energy and frequency factor for isothermal oxidation of Z_rH_{2-x}

sample	Activation energy (kJ/mol)	Frequency factor (min ⁻¹)
Z _r H _{1.20}	66.5	0.333
Z _r H _{1.45}	67.4	0.217
Z _r H _{1.57}	64.4	0.819
Z _r H _{1.70}	65.7	0.244

Table 4 Activation energy from ignition test and lowest ignition temperature

Sample	Z _r H _{1.20}	Z _r H _{1.45}	Z _r H _{1.57}	Z _r H _{1.70}
Activation energy (kJ/mol)	107.1	154.0	201.3	205.4
Lowest ignition temperature (°C)	305	342	351	356

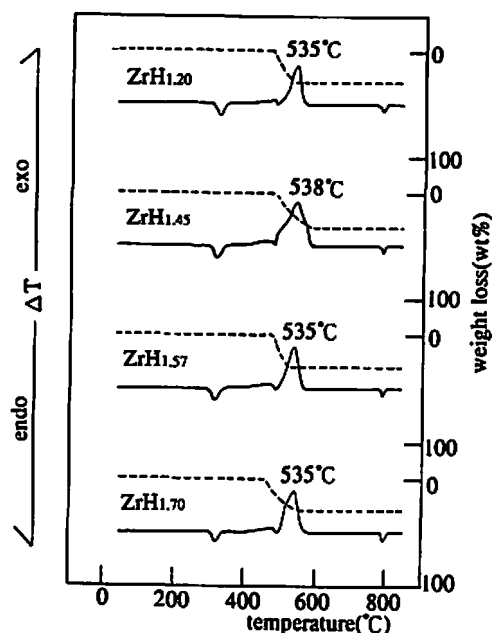


Fig.5 DTA and TG curves of mixtures of ZrH_{2-x} and KClO_4 in Ar (weight ratio 3:7)

———— DTA - - - - - TG

さな電圧で発火し安全性が低いことがわかる。同様に TiH_{2-x} についても静電気感度試験を行ったが発火せず、 ZrH_{2-x} より安全であることがわかった。

3.6 ZrH_{2-x} と KClO_4 の反応

還元剤としての ZrH_{2-x} の作用を検討する目的で、水素含量の異なる4種類の ZrH_{2-x} と KClO_4 の混合系(3:7の重量比、以下重量比で示す)のDTA, TGをアルゴンガス雰囲気中に行ない、結果をFig.5に示す。Fig.5より水素含量の異なる ZrH_{2-x} と KClO_4 のDTAはいずれも、300℃付近に KClO_4 の斜方～立方転移による吸熱ピーク⁹⁾、580℃付近に KClO_4 の融解による吸熱ピーク¹⁰⁾、770℃付近に KClO_4 の分解により生成した塩化カリウム(以下 KCl で示す)の融解¹¹⁾による吸熱ピークを示す。発熱ピークについては、いずれの試料についても535℃～538℃の間に認められる。すなわち $\text{ZrH}_{1.20}$ 、 $\text{ZrH}_{1.57}$ 、 $\text{ZrH}_{1.70}$ は535℃、 $\text{ZrH}_{1.45}$ は538℃に認められ、水素含量との関連はない。TGでは重量減少開始温度は480℃付近であり、重量減少率は約30wt%であった。この重量減少は後述の4)式による過剰の KClO_4 の分解によるものと考えられる。

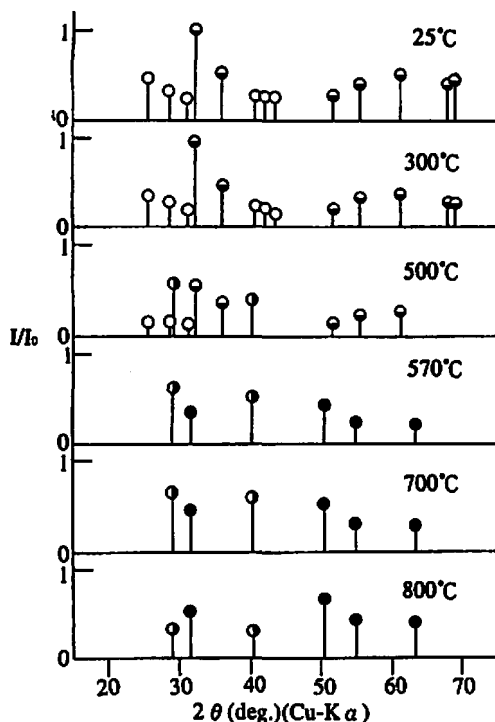
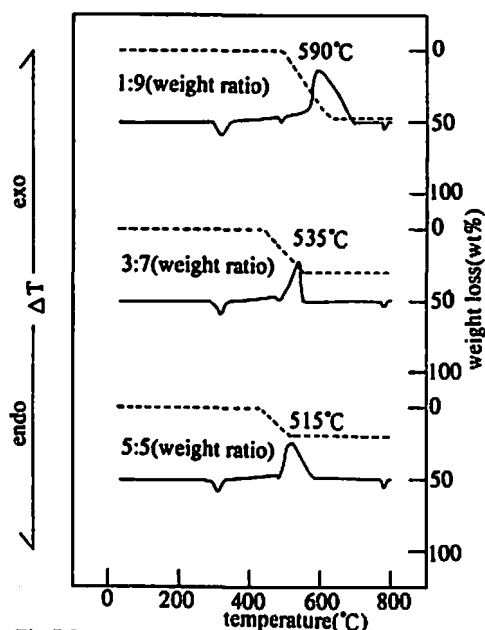


Fig.6 X-ray powder diffraction of mixtures of $\text{ZrH}_{1.20}$ and KClO_4 (weight ratio 3:7) at various temperatures

○ KClO_4 ◐ ZrH_2 ● ZrO_2 ● KCl

Table 5 Sensivity of static electricity of ZrH_{2-x}

sample	$ZrH_{1.20}$	$ZrH_{1.45}$	$ZrH_{1.57}$	$ZrH_{1.70}$
Energy (joule)	0.0018	0.0093	0.00199	0.7099
Voltage (volt)	370	838	1183	1533

Fig.7 DTA and TG curves of mixtures of $ZrH_{1.20}$ and $KClO_4$ in Ar

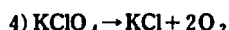
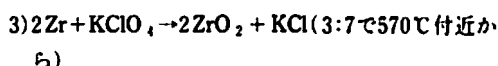
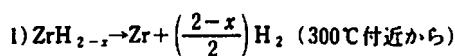
———— DTA - - - - - TG

昇温過程での各温度における $ZrH_{1.20}$ の加熱残査の粉末X線回折の結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 より、常温から 300℃ までは変化はない、 ZrH_2 と $KClO_4$ のピークが認められる。DTA の発熱ピーク開始の 500℃ では未反応の ZrH_2 ⁵⁾、 $KClO_4$ ¹¹⁾ のピークが認められ、また後述の 3) 式により生成した KCl のピーク¹²⁾ が認められた。570℃ の DTA の発熱ピークの後では、 ZrH_2 のピークは認められず KCl ¹²⁾ と Zr が酸化された ZrO_2 ¹¹⁾ のピークが認められた。700℃ では KCl ¹²⁾ と ZrO_2 ¹¹⁾ の生長したピークが認められ、800℃ では KCl ¹²⁾ と ZrO_2 ¹¹⁾ が、さらに生長したピークが認められた。よって DTA の 535℃ の発熱ピークは $ZrH_{1.20}$ が水素を離脱して生成した Zr (Fig. 2 から) と $KClO_4$ の反応によるものと理解される。300℃、500℃、570℃ いずれにも Zr のピークが認められないのは、生成した Zr が $KClO_4$ と直に反応するためだと考えられる。

次に $ZrH_{1.20}$ と $KClO_4$ の混合比を変え、DTA、TG を行った結果を Fig. 7 に示す。Fig. 5 と似た傾向を示し

たが DTA での発熱ピークは、1:9 で 590℃、3:7 で 535℃、5:5 で 510℃ であり、 $ZrH_{1.20}$ の添加量が増す程、低温側に移行する。TG における重量減少の開始は 430℃ ~ 500℃ 間で DTA と同様に $ZrH_{1.20}$ の添加量が増す程、低温から開始する。

以上の結果から ZrH_{2-x} と $KClO_4$ の反応は、まず ZrH_{2-x} 単体の熱変化で述べた様に ZrH_{2-x} が 300℃ 付近から水素を離脱して Zr を生成し、これと $KClO_4$ が 570℃ 付近で反応し (3:7)、さらに過剰の $KClO_4$ は分解して、 ZrO_2 、 KCl 、 O_2 を生成する。反応式は次の 1)、3)、4) 式で示される



3.7 結 論

以上の結果より、次のことが結論出来る。

(1) 水素化ジルコニウムを加熱すると、約 300℃ 付近から水素を離脱し、約 420℃ 付近よりジルコニウムの酸化が始まり、約 850℃ でほぼ完全に酸化する。この酸化反応は水素含量が少ない程、低温から酸化され、粒子径とは関係は認められない。

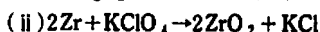
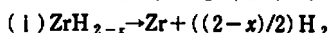
(2) 酸化反応速度は、水素化チタンと同様、内部拡散律速にもとづく Ginstling-Brounstein の式によく適合した。

活性化エネルギーは 64 ~ 67 kJ/mol であった。活性化エネルギーと水素含量の関係は認められなかった。

(3) 発火待試験の結果では、水素化チタンと逆で、水素含量の少ない程、活性化エネルギーも小さく、最低発火温度も低い。

(4) 静電気感度試験の結果では、水素含量の少ない程、小さな電圧で発火し安全性もよくない。水素化チタンは発火せず、水素化ジルコニウムより安全性がよい。

(5) 水素化ジルコニウムと過塩素酸カリウムの反応は、535℃ ~ 538℃ で ($ZrH_{2-x} : KClO_4 = 3:7$) 起こり、水素化ジルコニウムが脱水素された Zr と $KClO_4$ の反応である。水素化ジルコニウムの混合比が多い程、低温から反応が起る。反応式を次に示す。



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。ここに関係者各位の皆様方に謝意を表します。

文 献

- 1) ベルロット(奥野久輝訳)、無機化学 p.325(1976) 東京化学同人
- 2) M. A. Cook "The Science of High Explosive" p.72 (1958) Chapman&Hall London
- 3) American Society for Testing and Materials, power Diffraction File, 5-665(1983) p.663
- 4) ibid 13-307(1983) p.697
- 5) ibid 17-314(1983) p.366
- 6) 永石俊幸, 田中毅一, 松本勝, 吉永俊一, 工業火薬, 51,57(1990)
- 7) P. Bundnikov and A. Ginstling "principles of Solid State Chemistry" p.183(1976) Maclaren and Sons LTD
- 8) 工業火薬協会, 工業火薬協会規格(111) p.79(1988) 工業火薬協会
- 9) 日本化学会編"化学便覧基礎編 I" p.70(1975) 丸善
- 10) 化学大辞典編集委員会編"化学大辞典" No2, p.290(1963) 共立出版
- 11) 日本化学会編"化学便覧基礎編 I" p.70(1975) 丸善
- 12) American Society for Testing and Materials Power Diffraction File 5-587(1983) p.532



Thermal decomposition of zirconium hydride and reaction between zirconium hydride and potassium perchlorate.

by Syunichi YOSHINAGA*, Michio KOGA*, Yutaka INOUE*
Masaru MATSUMOTO* and Toshiyuki NAGAISHI*

The thermal decomposition of zirconium hydride with different hydrogen content and its reaction with potassium perchlorate were studied. The results obtained were as follows.

- 1) When heating, zirconium hydride evolved hydrogen at about 300°C to form zirconium, oxidation of zirconium started at 420°C and completed at 850°C.

The oxidation was effected by the hydrogen content of zirconium hydride rather than by particle size. Less the hydrogen content becomes, the lower the oxidation temperature becomes.

- 2) The rate of oxidation reaction can be expressed by the Ginstling-Brounstein equation based on the internal diffusion as a rate determining step. Activation energies obtained were 64~67kJ/mol. It was recognized that there is no relation between hydrogen content and the activation energy.
- 3) The measurement of ignition time lag showed that the less the hydrogen content becomes, the lower both the activation energy and the minimum ignition temperature.
- 4) Zirconium hydride ignited at lower voltage as the hydrogen content becomes smaller.
- 5) The reaction of zirconium hydride with potassium perchlorate occurred at lower temperature as the content of zirconium hydride in the mixture become larger. The reaction was expressed by the following equations;



(*Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University 2-1-3, Matsukadai, Higashi-ku, Fukuoka, 813, Japan (phone 092-673-5659))