

## ボロン・酸化剤混合系の静電気感度について (第2報)

## ボロン・二酸化鉛の静電気感度と熱反応性

永石俊幸\*, 黒田英司\*\*

ボロンと二酸化鉛混合系について、DTA、X線回折、発火待ち試験および燃焼熱の測定などにより熱反応性を明らかにした。ボロンの比率が少ないところでは激しい反応が認められた。ボロンの比率が10%で発火待ち時間は一番短く、DTAの発熱開始温度は最低であるが、燃焼熱はボロンの比率が20~30%の間で最大となった。静電気感度試験を固定電極法でおこない、間隙長やボロンの比率の影響を調べた。間隙長は短くなればなるほど、またボロンの比率は約30%で感度が鋭感になった。このとき、50%発火エネルギーは約0.3mJと小さく、他の火工品と比べるとかなり鋭感で、取り扱いに注意が必要であることがわかった。また、静電気感度は燃焼熱が大きくなると鋭感になることがわかった。

## 1. 緒言

ボロンと酸化剤の混合物は火工品として広く使われている。ボロン・硝酸カリウム混合物はその典型である<sup>1)</sup>。酸化剤としてクロム酸バリウム、過塩素酸カリウムなど、また酸化銅(II)、酸化鉄(III)などの金属酸化物も使用されている<sup>2,3,4)</sup>。

鉛化合物のクロム酸鉛(II)、酸化鉛(II)、鉛丹(II/IV)および二酸化鉛(IV)も酸化剤であり、このなかではクロム酸鉛(II)、酸化鉛(II)、鉛丹(II/IV)が他の金属との組み合わせで使用されている<sup>5,6)</sup>。

中村<sup>7)</sup>はボロンと鉛丹を含む種々の酸化剤との混合物についてその熱反応とハロゲン化物の添加効果等について詳細に検討している。その中で、ボロンと二酸化鉛の混合物は、他の金属と二酸化鉛の組み合わせと違って激しい発熱反応であり、この反応を熱分析とX線回折、反応界面の顕微鏡観察を行い、それが二酸化鉛の分解で発生した酸素によるボロンの酸化反応であることを報告している。

本論文ではボロンと二酸化鉛の種々の比率の混合物

について、熱分析(DTA, TG), X線回折, 発火待ち試験, 燃焼熱の測定などを行い, また固定電極法によって静電気感度を求め, 比較検討したので報告する。

## 2. 実験

## 2.1 試薬

ボロンは前報と同じ物を使用した<sup>8)</sup>。二酸化鉛は片山化学の特級試薬をそのまま使用した。ボロンを重量で10%から90%まで10%間隔として、9種類の混合物を用いた。

## 2.2 熱分析, 発火待ち試験, 燃焼熱の測定および静電気感度試験

これらについては前報<sup>8)</sup>と同じく、セイコー電子製のTG/DTA 300を用いて熱分析を行い、発火待ち試験は試料を30mgの錠剤にして発火までの時間を一定温度下で測定した。燃焼熱はポンプの熱量計により試料500mgをアルゴン中で燃焼させて求めた。

## 3. 結果と考察

## 3.1 ボロン・二酸化鉛の熱変化

Fig. 1に空気中のDTAの結果を示す。ボロンの比率が少ないほど低温で反応が起こり、ボロンの比率が60%ぐらいまでは激しい発熱ピークをしめす。60%以上になるとピークは小さくなるとともに高温側に移る。

ボロンは空気中では600℃ぐらいから酸化反応を開始し、 $B_2O_3$ を生成するが完全酸化は起こらない。また、二酸化鉛はおおよそ350℃, 400℃および500℃ぐらいに三つの吸熱反応を示すが、それぞれ $PbO$ ・ $PbO_2$ ,  $Pb_3O_4$ および $PbO$ の生成反応と推定されて

1995年12月5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2-3-1

TEL 092-673-5655

FAX 092-673-5699

\*\*日本工機株式会社白河研究所

〒961 福島県西白河郡西郷村長坂土生2-1

TEL 0248-22-3802

FAX 0248-22-4252

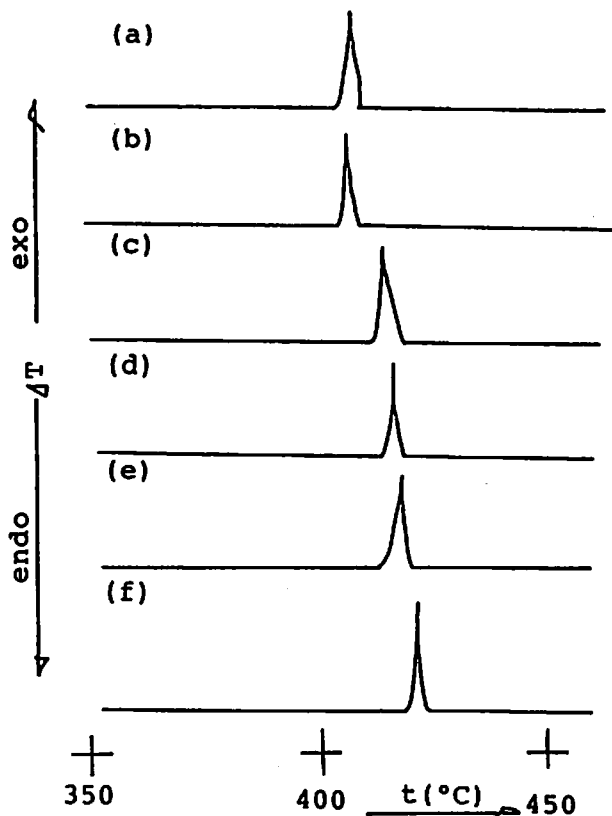
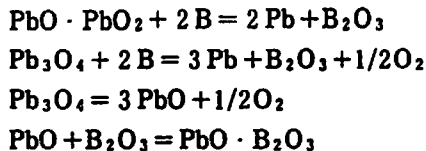


Fig. 1 DTA curves of B/PbO<sub>2</sub> in air (dT/dt=10 °C/min.)  
 (a) B : PbO<sub>2</sub> = 1 : 9 (b) B : PbO<sub>2</sub> = 2 : 8  
 (c) " = 3 : 7 (d) " = 4 : 6  
 (e) " = 5 : 5 (f) " = 6 : 4  
 (weight ratio)

いる。中村<sup>7)</sup>は二酸化鉛の分解で生じた酸素がボロンを酸化し、激しい反応は生成物のほう酸鉛がガラス質で流動性があり、反応界面から取り除かれるので反応が抑制されることなく進むためとしている。

更に中間物質のPbO · PbO<sub>2</sub>や発生期のPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>など反応性に富む固体物質とボロンの反応が激しい反応を引き起こす原因となっていることも挙げられる。生成物としてPb, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やPbO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などがX線回折で認められた。

これらのことから反応として、



などの固相反応と酸素との反応



が考えられる。

総括反応は

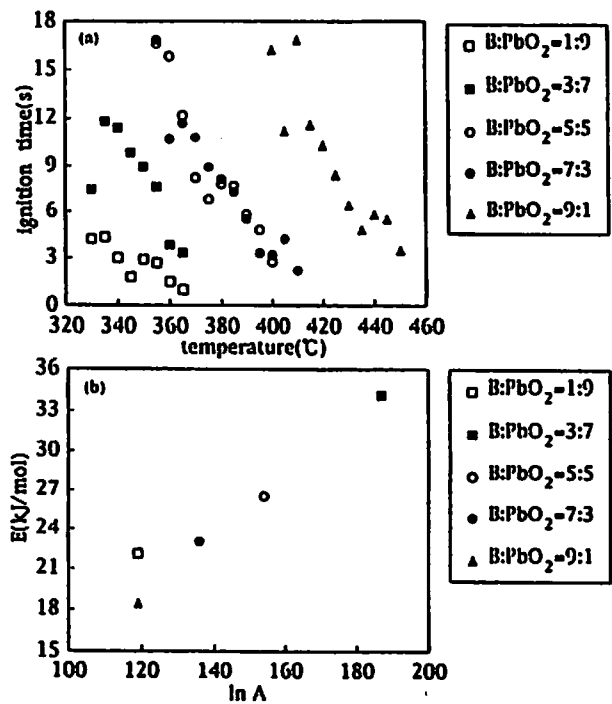
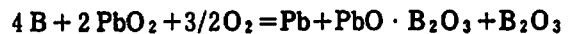


Fig. 2 Graph of ignition time lag test of B/PbO<sub>2</sub> in air  
 (a) Plot of temperatures vs. ignition time lags (s)  
 (b) Plot of E (kJ/mol) vs. ln A (s<sup>-1</sup>)



の様になる。

### 3.2 発火待ち試験

Fig. 2 (a) にボロンの各比率における発火待ち時間と温度の関係を示す。DTAと同様にボロンの比率が少ないほどより低温度で発火しており、発火待ち時間も短くなっていることがわかる。

Fig. 2 (b) は発火待ち試験から活性化エネルギー (E kJ/mol) と前指数因子 (A s<sup>-1</sup>) を求めて、E と ln A の関係をプロットしたものである。ほぼ直線関係が認められるので、補償効果<sup>9)</sup> が成立しており、ボロンの比率が変わってもボロン・二酸化鉛混合系の反応の律速段階は同じであるといえる。

X線回折から生成物として、DTAと同じくPb, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびPbO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が確認された。

### 3.3 燃焼熱の測定

常圧アルゴン中での測定結果をFig. 3に示す。

ボロンの比率が10%~90%の範囲で燃焼し、燃焼熱の最大値はボロンの比率が20~30%の間にあると推測される。ボロン・硝酸カリウム<sup>8)</sup>と比較して燃焼領域は広いが、発熱量は小さくなっている。REITP-2<sup>10)</sup>による計算ではボロンの比率が6%で最大となり、ボロンの増加とともに減少してくる。測定

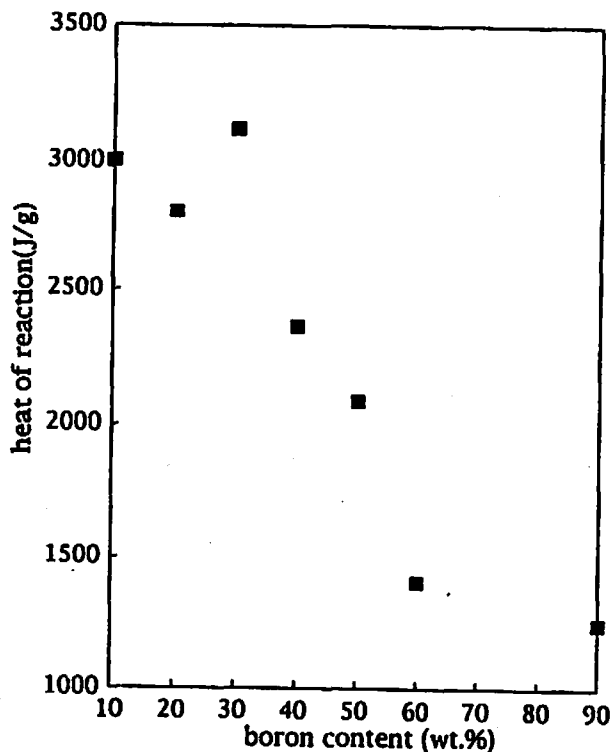


Fig. 3 Plot of Boron (wt.%) vs. heat of reaction (J/g) for B/PbO<sub>2</sub>

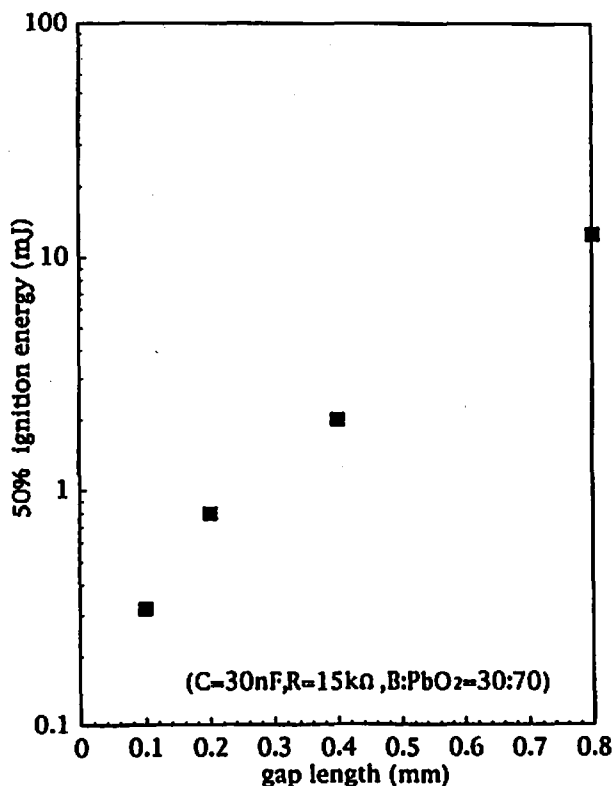


Fig. 4 Plot of gap length (mm) vs. 50% ignition energy (mJ)

値と少しずれているが、生成物の仮定 (REITP-2ではPbとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を仮定し、実験ではPbO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も認め

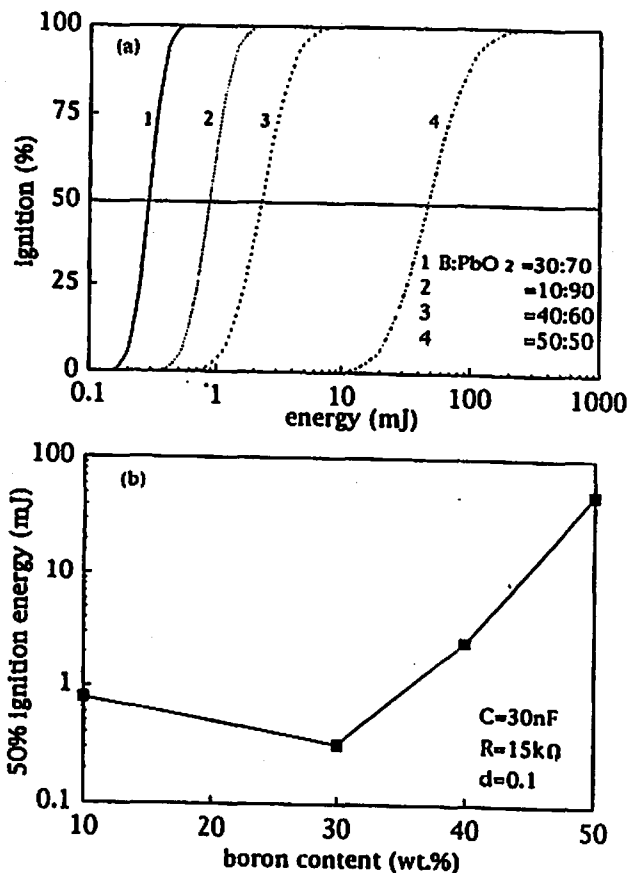


Fig. 5 Electrostatic sensitivity test of B/PbO<sub>2</sub>  
 (a) Plot of discharge energy (mJ) vs. probability of ignition (%)  
 (b) Plot of boron (wt.%) vs. 50% ignition energy (mJ)

られた。)や反応率の違い(計算では100%の反応率で実験ではそれより小さい。)などが関連していると思われる。

X線回折から燃焼生成物として、DTAや発火待ち試験と同様にPb、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびPbO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が確認された、DTAや発火待ち試験の場合と同じ反応が起きているといえる。試料の混合比率が燃焼熱の最大値を持つときとDTAにおける低温でしかも激しい発熱ピークを持つときでは異なっている。これは、試料の加熱方法が全体加熱(DTAや発火待ち試験)と部分加熱(燃焼熱の測定)と異なっているために、発火はDTA測定の場合が起こりやすいが、燃焼の伝播からすると燃焼熱測定の場合が有利であって発火と燃焼の伝播の兼ね合いで比率に相違が生じたものと推察される。

#### 3.4 静電気感度試験

容量30nF、直列抵抗15kΩと固定して、電極間隙長と感度との関係をFig. 4に示す。間隙は短い程良い。なお間隙の感度に及ぼす影響として放電時のエネル

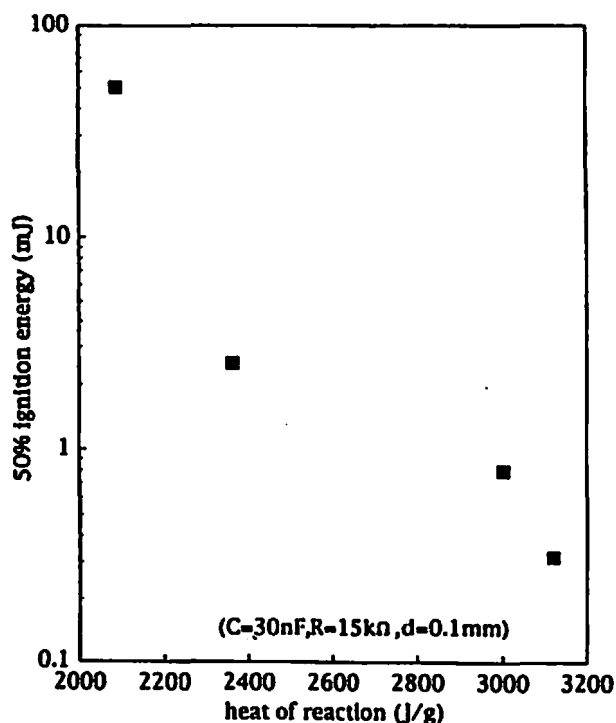


Fig. 6 Plot of heat of reaction (J/g) vs. 50% ignition energy (mJ)

ギー密度 (単位体積あたりのエネルギー) や熱損失が関係していると考えられるが、物質や直列抵抗の大きさによっても様々な依存性を示すことが分かっており<sup>11)</sup>、詳細は複雑で今後の課題である。

間隙長を0.1mmに設定して、ボロンの比率を変えたときの発火感度曲線をFig. 5 (a)に示す。ボロンの比率が60%を越えると発火しなかった。発火範囲は燃焼熱の測定するときより火花放電によるものが狭い。

Fig. 5 (b)にボロンの比率と50%発火エネルギーの関係を示す。ボロンが30%ぐらい含まれているときが一番鋭感となっている。約0.3mJで、後述するが他のボロンと酸化剤の組み合わせの火工品に比べてかなり低い値である。

またDTAや発火待ち試験ではボロンの比率が少ないほど反応が低温度で起こっていたが、静電気感度は燃焼熱と同じようにボロンの比率が30%ぐらいが一番鋭感となった。

Fig. 6に反応熱と50%発火エネルギーとの関係を示す。燃焼熱が大きくなると静電気感度は鋭感になっていき、感度と燃焼熱とは良い対応を示している。発火待ち試験からボロンの比率が変わっても反応律速過程は同じであると言えるので、前報<sup>8)</sup>で述べたボロン・硝酸カリウム混合系と同じような熱発火モデルが適用できると考えられる。すなわち、熱発火理論によると発火の有無は系の発熱反応による発熱速度と系外への熱の放熱速度の差で決まる。放熱速度は混合系ではほぼ同じと考える。発熱速度は反応速度と反応熱の大きさに決まる。混合系の反応の律速段階は同じであるので、反応熱が感度に直接関係してきたものと推測される。

### 3.5 ボロンと各種酸化剤の混合物の静電気感度

ボロン・二酸化鉛混合系の静電気感度と比較するために、ボロンと各種酸化剤の混合物の50%発火エネルギーを各種酸化剤について要約した結果をTable 1<sup>12)</sup>に示す。

ボロンの混合比率や、直列抵抗および間隙長についてはそれぞれの混合系で異なり、表には最小を示す条

Table 1 Minimum energy of 50% ignition of various B/Oxidant mixtures (C=40nF, R=15kohm, ※R=50kohm)

oxidant	mixture ratio of B (wt.%)	gap length (mm)	E 50% (mJ)	note
PbO <sub>2</sub>	30	0.1	0.3	
CuO	10	0.1	3.3	
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20	0.1	6.11	
BaO <sub>2</sub>	20	0.2	12.4	
KMnO <sub>4</sub>	20	0.1	20.34	
PbO	10	0.2	24.6	
PbCrO <sub>4</sub>	30	1.5	140	※
KClO <sub>3</sub>	40	1.2	148	※
KNO <sub>3</sub>	30	1.2	230	
KClO <sub>4</sub>	50	1.2	245	
MoO <sub>3</sub>	20	1.9	277	
BaCrO <sub>4</sub>	20	1.2	288	※
CaCrO <sub>4</sub>	20	1.9	316	※

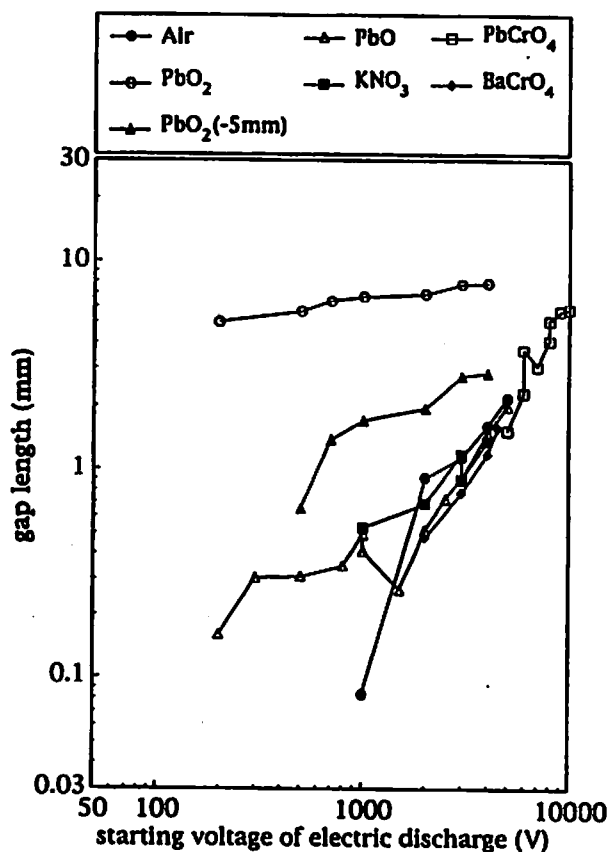


Fig. 7 Plot of starting voltage of electric discharge (V) vs. gap length (mm) with 50% starting of discharge for various oxidants (C=300 pF, R=100kohm; for PbCrO<sub>4</sub>, C=500pF)

条件下での値を記載している。特徴的なのは感度が数十 mJ 以下のものでは間隙長も 0.2mm 以下となり、数百 mJ のものでは、間隙長は 0.9mm 以上に分かれていることである。なかでも二酸化鉛は際だって感度がよい。

この原因を考察するために、各種酸化剤について、50% 放電開始間隙長と放電開始電圧の関係を測定した。結果を Fig. 7 に示す。

試料は 5 mm の厚さで、PbO<sub>2</sub> 以外は上部針電極は試料中に埋まっていることになる。

間隙長が長くなると放電開始電圧は高くなる。PbO<sub>2</sub> は他の酸化剤に比べて、同じ放電開始電圧では 50% 放電開始間隙長は非常に長い。すなわち、同じ間隙長では放電開始電圧は小さくなることが予想される。PbO<sub>2</sub> については試料の厚さ 5 mm を差し引いて、試料から針電極までの間隙をとってプロットした。図中の黒塗りの三角である。それでも他の酸化剤に比べて放電が起こりやすいことが分かる。また、PbO<sub>2</sub> 粉体の抵抗をエレクトロメータで計ると、他の酸化剤では数メガオームになるのに、これだけは数百オームとなった。従って PbO<sub>2</sub> は粉末状でも金属のような導体とし

て作用していると推測される。

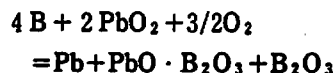
ボロン・二酸化鉛混合系の高い感度は、他の酸化剤と違って PbO<sub>2</sub> が導電性を有している為ではないかと考えられる。

熱分析でも、B と PbO<sub>2</sub> の反応は他の金属と鉛酸化物の反応と比べて、激しい発熱反応を示しており、静電気感度も Table 1 からかなり鋭感になっており、ボロン・二酸化鉛混合系は相性が良く危険である。この理由は今後明らかにしなければならない。

#### 4. 結 論

ボロンと二酸化鉛の混合系について熱分析、発火待ち試験、燃焼熱の測定および静電気感度試験を行い、次のような結論を得た。

- (1) 熱分析からボロン・二酸化鉛混合系は激しい発熱反応を示し、ボロンの比率が少ないほど低温度で開始することが分かった。X線回折から、総括反応は次のようである。



- (2) 燃焼熱はボロンの比率が 20~30% で最大で、3.1 kJ/g となった。
- (3) 静電気感度は最大感度の条件で 0.3mJ となり、鋭感であることが示された。このときのボロンの比率は 30% で、燃焼熱と同じ傾向であった。
- (4) ボロンと種々の酸化剤混合系と比較して、ボロン・二酸化鉛の混合系の静電気感度は鋭感で、注意を要する。

#### 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、第 24 回 (平成 6 年度) 火薬工業技術奨励会助成金を使用しました。ここに記して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) G. I. Lindely, E. A. Robinson, E. L. Charsley and S. B. Warrington, Proceedings of the 11th International Pyrotechnics Seminar, 425 (1986)
- 2) C. P. Talley, Aero-space Engineers, 18 (6), 37 (1959)
- 3) A. A. Shidlovsky, "Fundamentals of Pyrotechnics", 387 (1965), Picatinny Arsenal
- 4) J. A. Conkling, "Chemistry of Pyrotechnics", 131 (1985), Marcel Dekker Inc.
- 5) 岡崎一正, 工業火薬協会誌, 20, 34 (1959)
- 6) 米田囃昭, 疋田強, ibid, 16, 19 (1955)
- 7) 中村英嗣, 学位論文 (東京大学), 99 (1985)
- 8) 永石俊幸, 黒田英司, 火薬学会誌, 55, 213 (1994)
- 9) C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, "Comprehen-

- sive Chemical Kinetics", Vol. 22, 95 (1980)  
10) 大内博史, 宇田川玲子, 吉田忠雄, 安全工学, 22,  
12 (1983)  
11) E. Kuroda and T. Nagaishi, Proceedings of 17th

- International Pyrotechnics Seminar, Beijing  
21 (1991) China  
12) 永石俊幸, 黒田英司, 秋季研究発表講演会要旨,  
7 (1993), 工業火薬協会

---

## Electrostatic discharge sensitivity and reactivity of B/oxidizer (II)

### B/PbO<sub>2</sub>

by Toshiyuki NAGAISHI\* and Eishi KURODA\*\*

Thermal reaction of B/PbO<sub>2</sub> mixtures was clarified by means of DTA, X-ray diffraction, ignition time lag test and measurement of heat of reaction. The less the boron content, the lower the exothermic peak temperature and the shorter the ignition time lag were observed. Heat of reaction showed the maximum value at boron content of 20 to 30%. Electrostatic sensitivity test was carried out with the fixed electrode method. Effects of gap length and boron content on the sensitivity were investigated. The less gap length, the higher the sensitivity becomes. The highest sensitivity was obtained at 30wt% boron. The lowest energy of 50% ignition was measured to be 0.3mJ, which is very small compared to other pyrotechnic materials and necessary to care in handling. It is shown that the sensitivity became high as heat of reaction increased.

(\*Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-1-3 Matsuka-dai,  
Higashi-ku, Fukuoka 813, JAPAN

\*\*Shirakawa R&D Center, Nippon Koki Co., Ltd., 2-1 Nagasaka, Nishigomura,  
Nishishirakawa-gun, Fukushima 961, JAPAN)