



### 3. 結果および考察

#### 3.1 金属性粉末の表面状態

各金属性粉末中の金属原子の表面での状態をESCAスペクトルを測定することにより検討し、代表的な結果の例をFig. 1~Fig. 4に示す。いずれの金属の場合にも表面(表面層の数 $\times$ 数百Å)には酸化物層の存在が認められた。しかし、その様子は金属の種類により微妙に異なり、表面状態を大別すれば次の4つの型に分類できた。

Fig. 1に、ケイ素の2P電子のESCAスペクトルを示す。ケイ素電子の結合エネルギーは103.5eVと99.0eVにピークを持つので(Fig. 1の上)、その表面に元素状態および酸化物状態のケイ素が存在することが判った<sup>2)</sup>。

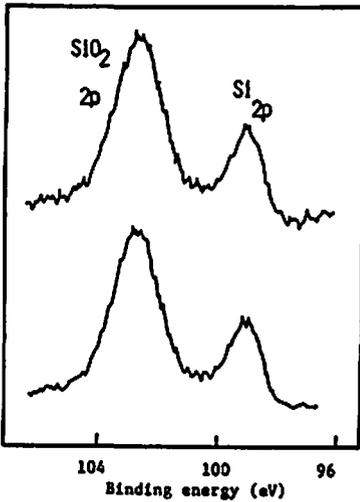


Fig. 1 Silicone 2P ESCA spectra of silicone powder

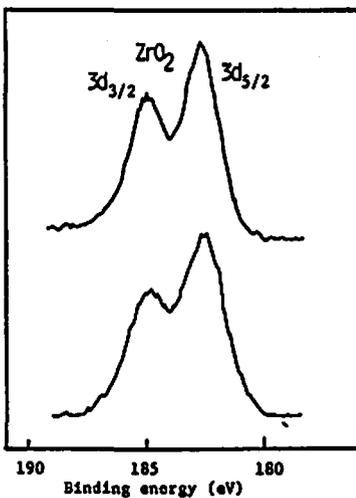


Fig. 2 Zirconium 3d ESCA spectra of zirconium powder

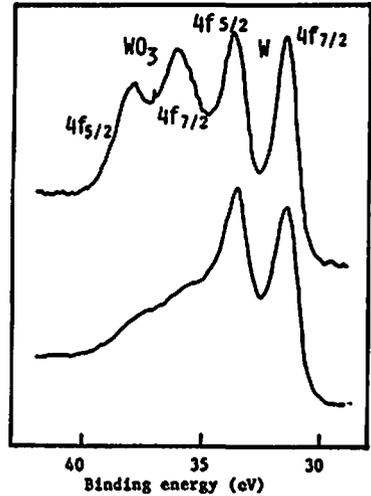


Fig. 3 Tungsten 4f ESCA spectra of tungsten powder

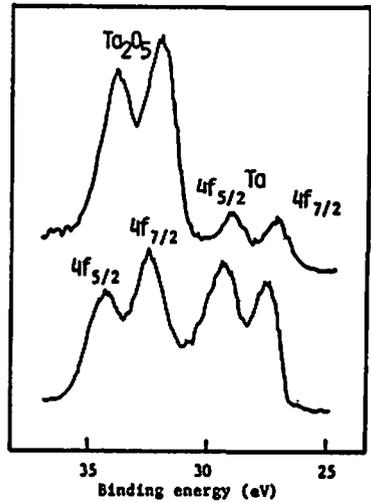


Fig. 4 Tantalum 4f ESCA spectra of tantalum powder

表面をアルゴンビームでイオンエッチング(Fig. 1の下)してもこの酸化物層は除去できず、その組織は強いことが判った。この型に属する元素にはアルミニウム、ホウ素、マグネシウム、亜鉛などがあつた。

Fig. 2に、ジルコニウムの3d電子のESCAスペクトルを示す。ジルコニウム粉末の場合には表面に存在するのは酸化物状態のもののみで、金属ジルコニウムは認められなかった<sup>3)</sup>。この酸化物層は30分間イオンエッチングを行っても除去されなかった。タタニウムの場合も同様の挙動を示した。

Fig. 3に、タングステンの4f電子のESCAスペクトルを示す。タングステン粉末の場合には元素状態および酸化物状態のタングステンの存在が認められ<sup>4)</sup>、

Table 1 Oxidation of metallic powders

Reaction equation	Calculated increase (wt%)	Observed increase (wt%)	$-\Delta H^\circ \text{ reac.}$ (kcal/mol)	$-\Delta G^\circ \text{ reac.}$ (kcal/mol)	Tc (°C)
$\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}$	66 %	63 %	144	136	550
$2\text{B} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	250 %	153 %	305	286	600
$2\text{Al} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	89 %	6% (1000°C)	309	289	570
$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	38 %	34 %	267	—	460
$\text{Ni} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$	27 %	12% (1000°C)	57	51	520
$\text{Zr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2$	35 %	34 %	258	244	290
$\text{Mo} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_3$	50 %	50 %	180	162	320
$\text{Te} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{TeO}$	13 %	2% (600°C)	78	65	400
$\text{W} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_3$	26 %	26 %	201	182	380
$\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$	114 %	1% (900°C)	218	205	—
$\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$	33 %	35 %	226	213	470
$2\text{Sb} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3$	20 %	23 %	241	207	350
$\text{Ta} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TaO}_2$	9 %	11 %	—	—	650
$2\text{Bi} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$	123 %	6 %	138	119	380
$\text{Zn} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$	24 %	22 %	84	77	450

Tc ; Initial temperature of oxidation

 $\Delta H^\circ \text{ reac.}$  : Calculated heat of oxidation

これを30分間イオンエッチングした場合には酸化物は除去された。従って、表面に存在する酸化物の機械的強度は弱いと考えられる。この型に属する金属性粉末にはモリブデン、ビスマス、銅などがあつた。

Fig. 4に、タンタルの4f電子のESCAスペクトルを示す。タンタル粉末の場合には表面に弱い元素状態および酸化物状態のタンタルが存在する<sup>5)</sup>。30分間イオンエッチングを行うと酸化物状態に起因するスペクトルは減少したが、完全には消失しなかつた。ニッケル粉末も同様の挙動を示した。

Table 1の第1列に、種々の金属性粉末の気相酸素による酸化反応式を、第4列にその反応式から計算した標準エンタルピー変化を、第5列に標準自由エネルギー変化を示す。酸化反応の標準自由エネルギー変化はいずれも負に大きい。従って、金属性粉末は常温では元素の状態は準安定であり、熱力学的には酸化物状態が安定である。ESCAスペクトルの結果から、金属表面はいずれの場合も酸化物層に覆われており、この酸化物層が内部の金属層の酸化反応の抵抗となつてゐることが判かる。

走査型電子顕微鏡による観察から、用いた金属性粉末の形状は樹枝状、板状、球状など種々であつた。平均粒子径は粒状のマグネシウムを除くと1.36~35 $\mu\text{m}$ 程度であつた。ケイ素の平均粒子径は2.6 $\mu\text{m}$ と小さかつたが、3.2で後述するように1000°C迄ほとんど酸化されないなど粒子径は酸化反応に直接には影響を示さなかつた。

### 3.2 金属性粉末の空気中での酸化反応

Fig. 5に、鉄、チタニウム、ニッケル、ケイ素粉末の、Fig. 6に、マグネシウム、ホウ素、ジルコニウム、タンタル粉末の、Fig. 7に、モリブデン、タングステン、アンチモン、銅粉末の、Fig. 8に、テルル、ビスマス、亜鉛、アルミニウム粉末の空気中での示差熱分析および熱重量測定の結果を示す。

いずれの金属性粉末も空気中で加熱すると気相酸素による酸化を受けて重量増加を示す。しかし、この酸化反応の速度および反応の進行度は金属種によって著しく異なつた。Table 1には、反応残渣の粉末X線回折で認められた金属酸化物から推定した酸化反応式を第1列に、この反応式から計算した重量増加率を第3列に、また熱分析での酸化反応の開始温度を第5列にそれぞれ示した。

金属性粉末の反応性は、(1)完全に酸化されるもの(Mg, Fe, Zr, Mo, W, Ti, Sb, Ta, Zn, Cu)、(2)一定程度は酸化されるが完全には酸化されないもの(B, Bi, Ni)および(3)ほとんど酸化を受けないもの(Si, Te, Al)に分けられた。Fig. 1および熱分析の結果から、ホウ素、ケイ素、アルミニウムの酸化被膜は酸化反応への強い抵抗性を持ち、マグネシウムや亜鉛の酸化被膜は加熱下ではその抵抗性が弱く完全に酸化されることが判つた。金属性粉末の表面に存在する酸化物の組織は加熱下では熱振動による格子の膨張のため弱くなるが、一方では高温によりその結晶化は促進される。従って、酸化物の加熱による結晶化の程度

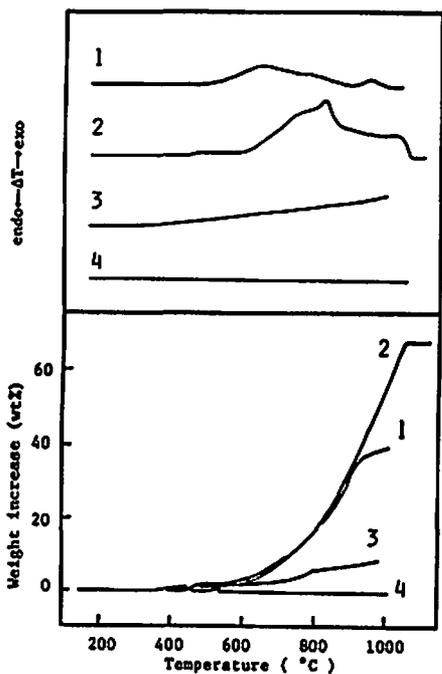


Fig. 5 Thermal analysis of powders of Fe, Ti, Ni, and Si in air, 1)Fe, 2)Ti, 3)Ni, 4) Si

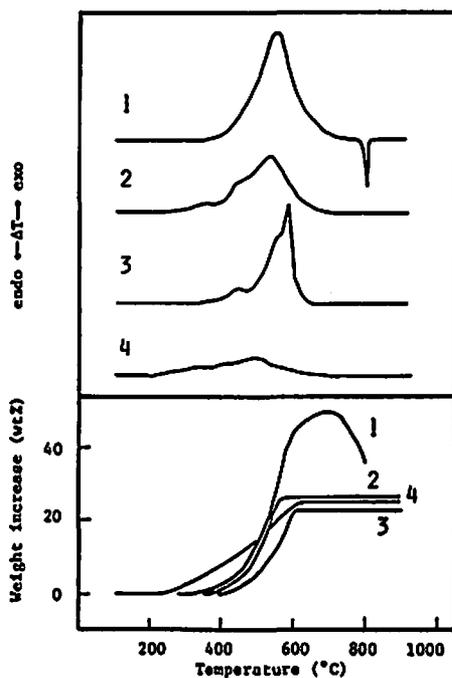


Fig. 7 Thermal analysis of powders of Mo, W, Sb and Cu in air, 1)Mo, 2)W, 3) Sb, 4)Cu

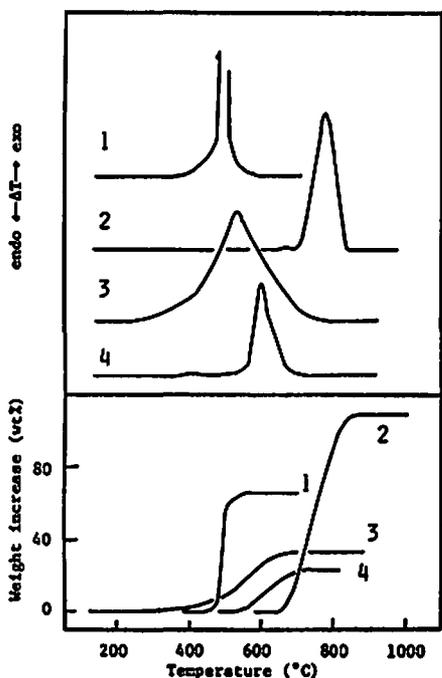


Fig. 6 Thermal analysis of powders of Mg, B, Zr, and Ta in air, 1)Mg, 2)B, 3) Zr, 4)Ta

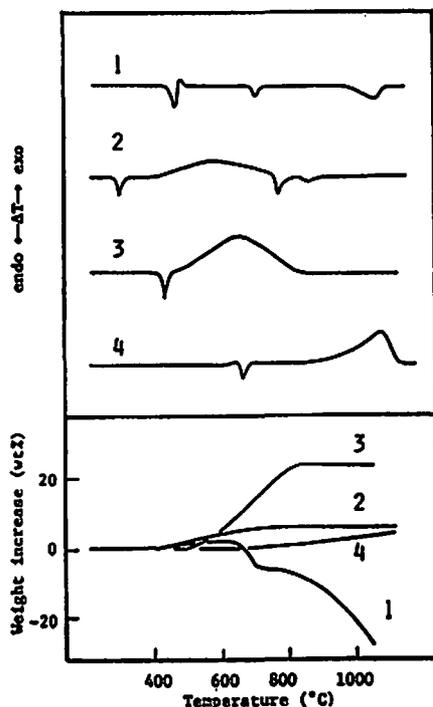


Fig. 8 Thermal analysis of powders of Te, Bi, Zn, and Al in air, 1)Te, 2)Bi, 3)Zn, 4) Al

がその空気酸化に対する反応抵抗性に大きい影響を持つと考えられる。

Table 1 での酸化反応の標準エンタルピー変化はいずれも負に大きく、大きい発熱反応が起こることを示している。示差熱分析での発熱ピーク面積は反応熱および酸化反応の程度に対応しており、チタン、タンタル、ジルコニウム、モリブデン、アンチモン、タングステン、ホウ素などは大きく、鉄、ニッケル、テルル、ケイ素、ビスマスなどは小さい。アルミニウムの場合には1000°Cでの酸化率は6%程度であるが、比表面積の大きいピグメントアルミニウムは1000°Cで約67%と大きい<sup>6)</sup>。

### 3.3 金属性粉末と酸化剤との反応

各種の火工品に利用される酸化剤としては、硝酸塩、金属酸化物(金属過酸化物も含む)、過塩素酸塩、塩素酸塩、過マンガン酸塩、クロム酸塩などがある。先に、還元性の金属性粉末はその表面に強い酸化物被膜が形成されており、このため内部の金属層はかなりの高温まで酸化を受けずに存在することを述べた。従って、利用できる酸化剤はこの金属性粉末の酸化被膜を破壊あるいは取り除くことが可能なものであり、その数は制限される。

Fig. 9に、金属性粉末と硝酸カリウムとの混合物の不活性ガス中での示差熱分析の結果を示す。硝酸カリウムは333°Cで融解し、650°C附近から徐々に分解することが知られている<sup>7)</sup>。いずれの金属性粉末との混合物も330~900°Cで発熱反応を示したが、発熱反応の開始温度や激しさはその種類によって異った。すなわち、タングステンやモリブデンは330°C附近の硝酸カリウムの融解と同時に激しい発熱反応を起こし、タングステン酸塩やモリブデン酸塩を生成した。これに対し、ホウ素、タンタル、ケイ素などは硝酸カリウムの融解後に(ホウ素:470°C, タンタル:440°C, ケイ素:700°C)激しい発熱反応を示した。チタニウム(490°C)、ジルコニウム(340°C)、アンチモン(400°C)、鉄(400°C)、ニッケル(520°C)などは比較的低温で反応を開始するが、その反応は余り激しくはなかった。

Fig. 10に、金属性粉末と過塩素酸カリウムとの混合物の不活性ガス中での示差熱分析の結果を示す。硝酸カリウムの場合と同様にいずれの金属性粉末との混合物も発熱反応を示した。過塩素酸カリウムは昇温時には550~580°C附近で融解し、直ちに発熱分解することが知られている<sup>8)</sup>。タングステンは400~450°C、モリブデンは380~460°C、アンチモンは365~510°Cの過

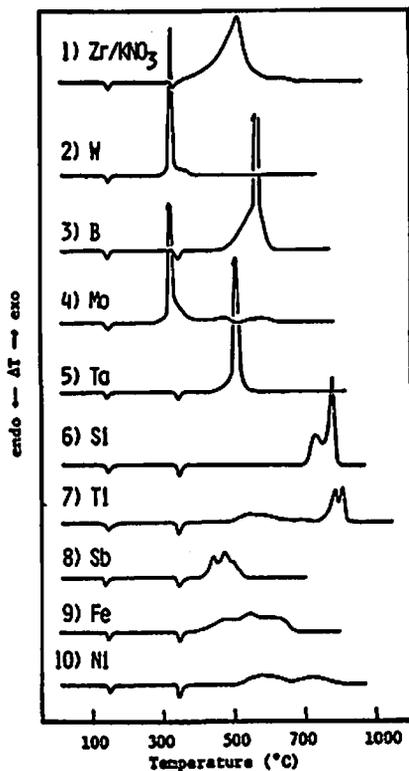


Fig. 9 DTA curves of the mixtures of metallic powders and  $KNO_3$  in Ar

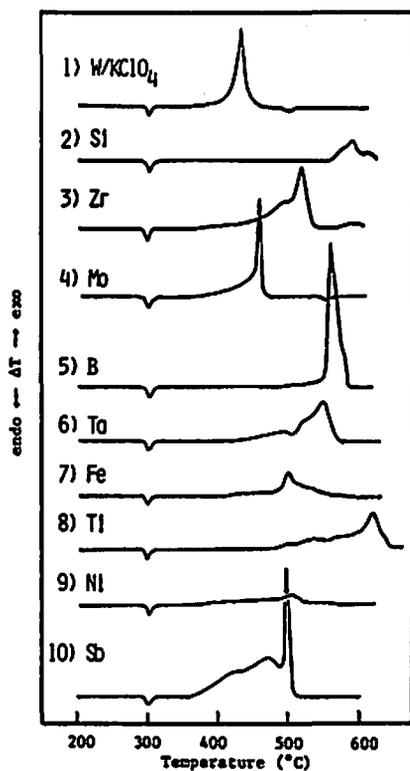


Fig. 10 DTA curves of the mixtures of metallic powders and  $KClO_4$  in Ar

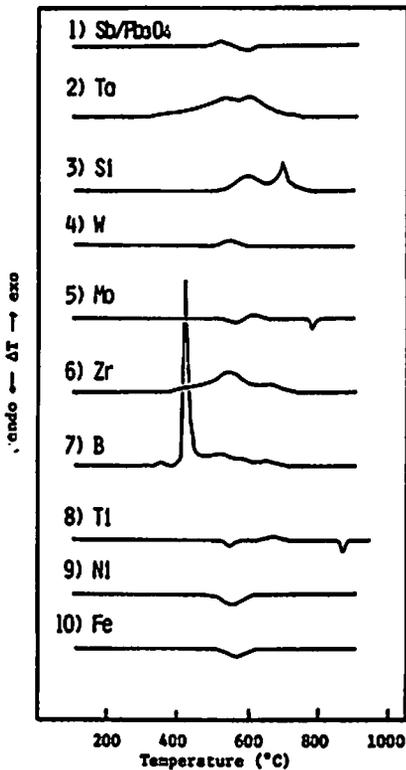


Fig. 11 DTA curves of the mixtures of metallic powders and  $Pb_3O_4$  in Ar

塩素酸カリウムの融解前の固相状態で、ホウ素は550～570℃の融解温度付近で激しい発熱反応を起した。ジルコニウム、タンタル、鉄、ニッケル、チタンニウムは過塩素酸カリウムの融解前に固相状態で、ケイ素は融解温度付近で発熱反応を起すが、その発熱量は金属性粉末の種類によって異った。3.1での気相酸素との反応では、酸化反応の程度は酸化物被膜の強度の差異により金属性粉末の種類によって異った。タングステンやモリブデンに比較して、Table 1の $\Delta H$ から求めた金属性粉末の単位重量当りの発熱量の大きい鉄やケイ素の発熱ピーク面積が小さいことから、混合物との反応の場合もその種類によって反応の程度が異なることが判る。

Fig. 11に、金属性粉末と鉛丹の混合物の不活性ガス中での示差熱分析の結果を示す。ホウ素との混合物は330～450℃で激しい発熱反応を起してホウ酸塩を生成した。タンタルは340～730℃で、ケイ素は530～770℃で、タングステンは510～570℃で、ジルコニウムは350～730℃でそれぞれ緩やかな発熱反応を起した。鉛丹は加熱過程では570℃付近で吸熱分解して一酸化

鉛を生成することが知られている<sup>9)</sup>。この熱分解反応は固相状態で進行するので、金属性粉末との混合物の酸化還元反応も固相—固相間で進行すると考えられる。

本実験で用いた酸化剤のうち硝酸カリウムは650℃から、過塩素酸カリウムは550～580℃から、鉛丹は570℃からそれぞれ熱分解して酸素を放出する。しかし、金属性粉末と混合した場合には融解して液相状態で反応する硝酸カリウムや過塩素酸カリウムが固相状態で酸素を放出する鉛丹よりも反応性が高かった。これは熔融塩と金属性粉末の表面に存在する酸化物被膜との高い反応性に起因すると考えられる。また、固相状態で反応する鉛丹の反応性は液相状態で反応する酸化剤より低かったが、例外的に強い酸化物被膜を持つホウ素とは激しい発熱反応を起こした。これは鉛丹がホウ素表面の酸化物被膜(三酸化二ホウ素)と容易に反応して複合酸化物(ホウ酸鉛)を生成することによる。

#### 4. 結論

金属性粉末の表面はいずれも酸化物被膜に覆われており、その強度は種類によって異なる。昇温条件下での気相酸素による酸化反応性は金属性粉末の種類によって異なり、この酸化物被膜が高温下でも強い反応抵抗性を持つホウ素、ケイ素、アルミニウムなどは部分的にしか酸化されない。

酸化剤による金属性粉末の酸化反応ではその表面に存在する酸化被膜の破壊あるいは除去が反応性に大きい影響を持つことおよびこの酸化物被膜の破壊あるいは除去は融解状態で反応する酸化剤では熔融塩と酸化物被膜との反応に、固相状態で反応する酸化剤では複合酸化物の生成に起因することが判った。

#### 文 献

- 1) 日本工業規格, "JIS K 8863", 日本規格協会 (1980)
- 2) G. E. Muilenberg, "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation (1979) p 53
- 3~5) 文献2の p 101, 147, 145
- 6) 中村英嗣, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬協会誌, 44(No. 1), 15(1983)
- 7) K. H. Stern, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1 (No.1), 763(1972)
- 8) 中村英嗣, 中村重雄, 中森一誠, 工業火薬協会誌, 36(No. 1), 27(1975)
- 9) 吉永俊一, "工業火薬協会昭和44年度秋季研究発表講演要旨集"(1969) p 5

## Oxidation of Metallic Powder\*

by Hidetugu NAKAMURA\*\*, Yasuharu BAN\*\*,  
Yasutake HARA\*\* and Hideyo OSADA\*\*

In order to consider the oxidation reaction of various metallic powders, experiments on the observations of surface properties by surface analysis, the oxidation in air and the reaction with typical oxidizing agents were performed.

The surface of metallic powders was covered by thin oxide layer and its tightness differed from species. In the oxidation by gaseous oxygen, these oxide layers act as resistance on oxidation and some of the metallic powders scarcely suffer oxidation up to considerably high temperature. In the case of the reaction with oxidizing agents, it is found that oxidizing agents which can easily remove oxide layer according to melting and formation of composite oxide show high thermal reactivity.

\*Study on the Reactivity of Metallic Powder Utilized for Explosives(Ⅲ)

(\*\*Department of Environmental Science,

Kyushu Institute of Technology, Sensui—machi, Tobata—ku,  
Kitakyushu—shi, Japan)

---