

ボロン・酸化剤混合系の静電気感度について

(1) ボロン・硝酸カリウムの静電気感度と熱反応性

永石俊幸*, 黒田英司**

ボロンと硝酸カリウム混合系の熱反応と静電気感度が実験的に検討された。熱反応を明らかにするために、DTA、発火待ち試験、燃焼熱の測定を行ない、ボロンの比率の効果を調べた。DTAの発熱ピーク温度や発火待ちの最低発火温度はボロンの混合率が高くなると低温側に移る。燃焼熱はボロンの混合率が30%ぐらいのところで最大となった。静電気感度試験では、50%発火エネルギーとして0.1Jから10Jの値が得られた。静電気感度は燃焼熱の最大のところで最も鋭感な値が得られた。

この理由が熱発火理論に基づいて推測された。

1. 序 論

ボロン/硝酸カリウム系の火工品は延焼薬やロケットモーターの点火薬などとして広く使用されている。燃焼範囲が広く、燃焼によって発生する単位質量当たりの熱量も大きいことなどがその理由となっている。この混合系についての熱反応性や燃焼特性などは3-4報告されている^{1,2,3,4}。熱反応については^{1,2}の文献で検討されている。それによると発火反応は硝酸カリウムの融解と関係しており、3段階の反応を示すことが報告されている。第一段の反応は発火反応で、 $B+KNO_3 \rightarrow KBO_2+NO$ で表わされる。二段目は硝酸カリウムの分解で三段目は生成物の KBO_2 の分解である。

また、ボロンの粒度およびボロンの混合率と発熱量の関係が論じられており、さらに燃焼特性についてはボロンの粒度やボロンの混合率が燃焼速度におよぼす効果が検討されている。

これらのことから、反応熱はボロンの混合率が20-30%ぐらいで最大値を、燃焼速度は40-50%ぐらいで最大値をもつこと、またDTAより求めた発火温度はボ

ロンの混合率が大きくなると低くなる¹ ことなどが明らかになっている。

本実験ではこれらの結果を踏まえて、熱分析や燃焼熱の測定に加えて、発火待ち試験や静電気感度試験を行ない、熱感度と静電気感度について、特にボロンの混合率と熱感度や燃焼熱および静電気感度の関係について検討を行なった。

2. 実 験

2.1 試 薬

ボロンはHERMANN C. STARCK BERLINの無定形ボロンをそのまま用いた。ラベルによると、純度は96%で粒度は0.85ミクロンである。硝酸カリウムは市販試薬特級をそのまま用いた。

2.2 熱分析、発火待ち試験および燃焼熱の測定

ボロン/硝酸カリウム粉末混合試料のDTAはセイコー電子TG/DTA300を用いて測定した。試料容器は白金セル、試料量は3mg、雰囲気は空気中で、昇温速度は10K/minで測定した。

発火待ち試験は試料30mgを錠剤成型器により錠剤にして行なった。

燃焼熱の測定にはポンプの断熱熱量計を用いた。試料量は500mgでアルゴン雰囲気中で測定した。

反応生成物の確認は理学電機のx線回折装置RAD IIIを使用した。

2.3 静電気感度試験

工業火薬協会(現火薬学会)規格の静電気感度試験法ES-25⁵⁾に記載の固定電極装置によってボロン/硝酸カリウム粉末混合試料について静電気感度を求めた。

1994年9月14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

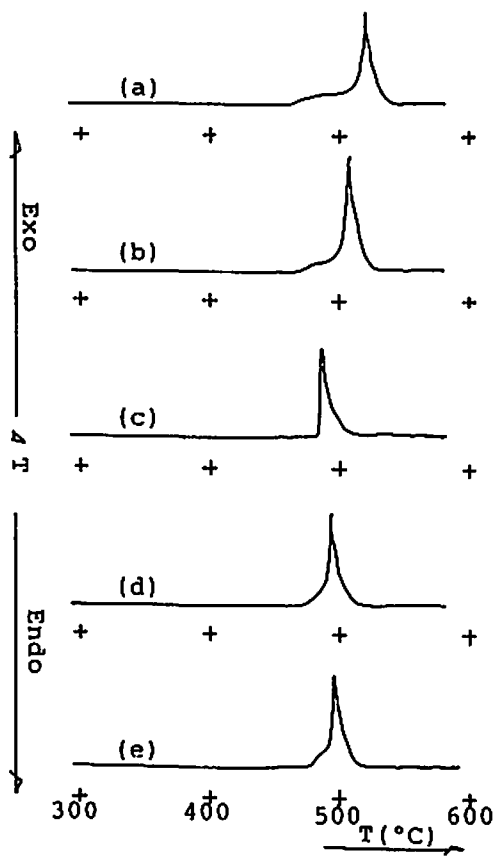


Fig. 1 DTA curves of B/KNO₃ in air (dT/dt=10K/min)
 (a) B:KNO₃=2:8 (b) B:KNO₃=4:6
 (c) " =5:5 (d) " =6:4
 (e) " =8:2

解析は50回の発火試験の繰り返しを行なって、Dixon⁷⁾のup and down法によった。

コンデンサー容量を30000pFとし、直列抵抗と間隙長のある条件下で50%発火エネルギーを $1/2CV^2$ (ジュール) で求めた。ここでCはコンデンサー容量 (F)、Vは充電電圧 (V) である。

3. 結果と考察

3.1 ボロン/硝酸カリウムの熱変化

Fig. 1に空気中のDTAの結果を示す。500℃より少し低い温度から徐々に発熱が認められ、次いで急激な発熱ピークが現われる。

硝酸カリウムは融点が330℃であるから、固体のボロンと液体の硝酸カリウムの不均一反応が起こっていることになる。ボロンの比率が多くなるとピーク温度は低温側に移る。この傾向は文献^{3,9)}と一致する。

これはボロンの割合が多くなると、液状硝酸カリウムとの接触面積が大きくなるために低温度から起きる

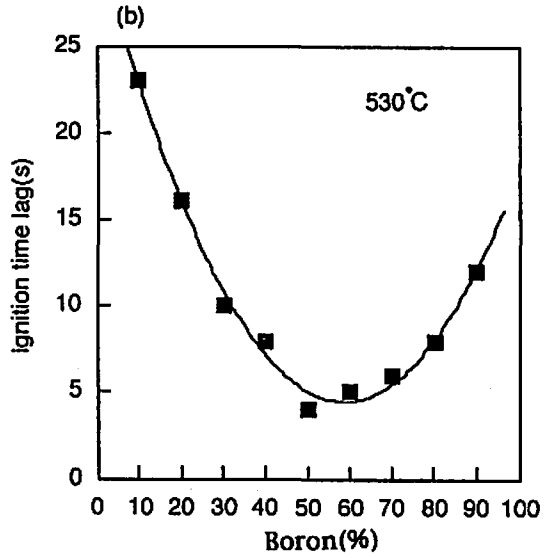
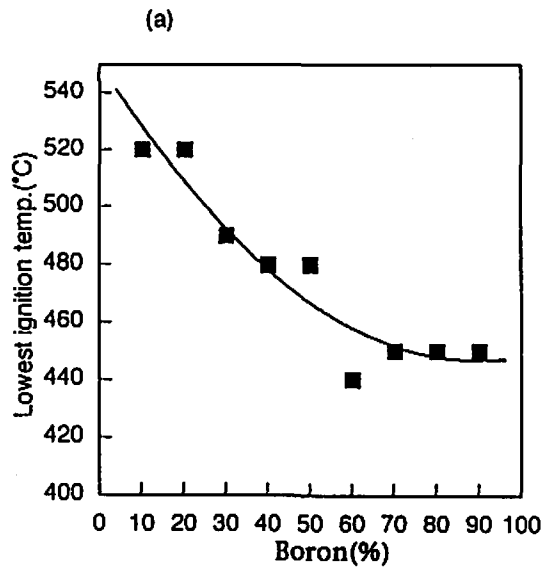
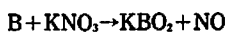


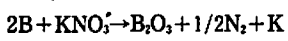
Fig. 2 Graph of ignition time lag test of B/KNO₃ in air
 (a) Plot of Boron (%) vs. the lowest ignition temperature (°C)
 (b) Plot of Boron (%) vs. ignition time lag (s) at 530°C

と思われる。DTA測定後の試料のx線回折ではB₂O₃とKBO₂および未反応のBが認められた。

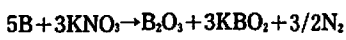
Yano⁹⁾はこの発熱ピークの反応を



とした。Barnes⁹⁾は



としている。本実験ではx線回折から総括反応式として、



を考えた。この式にもとづく化学量論比はボロンが重量比で15%である。

3.2 発火待ち試験

ボロンの割合を10から90% (重量) まで変えて発火待ち試験を行なった。Fig. 2 (a)はボロンの比率と最低発火温度の関係を示す。ボロンの比率が増すと最低発火温度は低温側に移る。これはDTAの発熱ピーク温度の変化と同じである。またボロンの混合率が50%をこえるとピーク温度はあまり混合率によらなくなるようである。Fig. 2 (b)はボロンの比率と530℃における発火待ち時間の関係を示す。ボロンの割合が50-60%のところで最少になるようである。最低発火温度の傾向とは異なっている。

発火後の試料のx線回折からはDTAの場合と同じく B_2O_3 と KBO_3 が認められた。

Fig. 3はそれぞれの混合物について、発火遅れ時間の対数と絶対温度の逆数をプロットして得られた前指数因子と活性化エネルギーの関係を図示したものである。このプロットは直線になれば補償効果⁶⁾が成立しているといわれ、本実験の場合はボロンの比率が変わっても B/KNO_3 混合系の反応の律速段階は同じであることを意味していると解釈される。

3.3 燃焼熱の測定

ポンプのカロリメータを用いて燃焼熱を測定した結果をFig. 4に示す。常圧アルゴン中での燃焼熱である。ボロン10%では燃焼させることはできず、測定できなかった。図からボロン混合率20-30%のところに最大値があるようである。このときの生成物はx線回折から KB_2O_5 や B_2O_3 および未反応のBなどが認められたが、回折ピークの数が少ないので断定できない。

Barnesらも20%近くに最大値13.3kJ/gを得ている。REITP-2⁷⁾による計算では最大値は15%のところで、やく12.5kJ/gとなった。仮定した生成物は B_2O_3 と K_2O である。また、矢野⁸⁾は B/KNO_3 混合系で断熱燃焼温度の計算を行ない、25%で最高炎災温度3000Kを報告している。このときの生成物は KBO_3 、 BN 、 O_2 、 N_2 および未反応のBであった。計算値が少しずれているが、これは生成物の仮定が異なるためと思われる。

本実験と他の研究者の結果から反応熱の最大はボロン混合率20-30%のところにあることは明らかである。

ボロンの混合率のDTAや発火待ち試験および燃焼熱への影響は異なっているが、これは均一加熱(DTAと発火待ち試験)とロ火による加熱(燃焼熱)の違い、粉状(DTAと燃焼熱)と加圧成型体(発火待ち試験)の試料の状態の違いなどが複雑に影響しているためである。

3.4 静電気感度試験

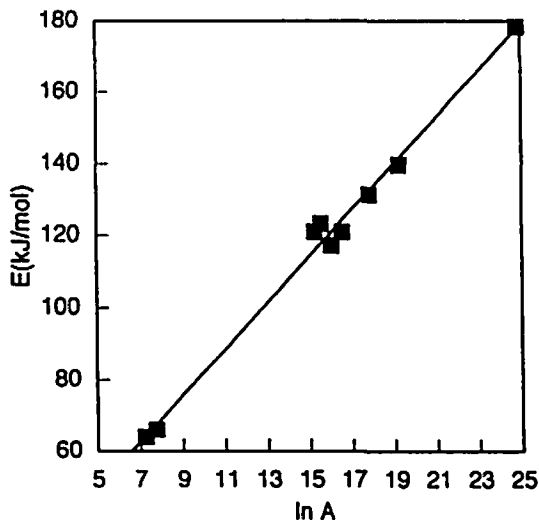


Fig. 3 Result of ignition time lag test expressed by the plot of $\ln A$ vs. E (kJ/mol)

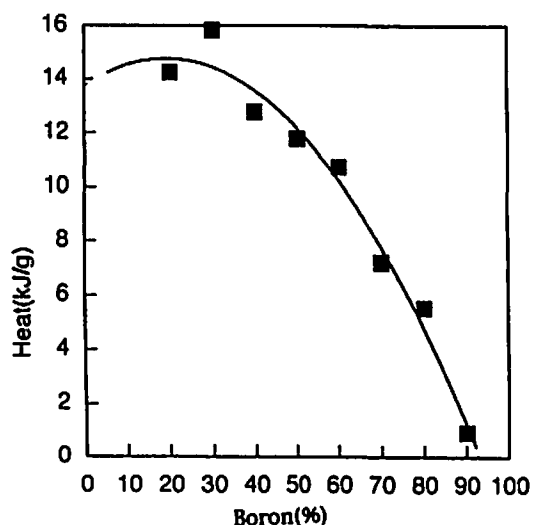


Fig. 4 Plot of Boron (%) vs. heat of reaction (kJ/g) for B/KNO_3

コンデンサー容量を30000pF、間隙長を1.2mmとして固定電極装置を用いて感度試験を行った。ボロンの混合率と直列抵抗の影響を調べた。

Fig. 5 (a)に直列抵抗100k Ω のときのボロンの比率と感度の関係を示す。この条件では10%と90%のときは発火しなかった。 B/KNO_3 の静電気感度として、50%発火エネルギーは10-0.1Jのあいだにあるようである。また、ボロンの比率が30%で最大感度が得られた。発熱量の最大値と対応している。

Fig. 5 (b)はボロンの比率が30%の混合系で直列抵抗の効果を示す。100k Ω のとき最大感度を示している。

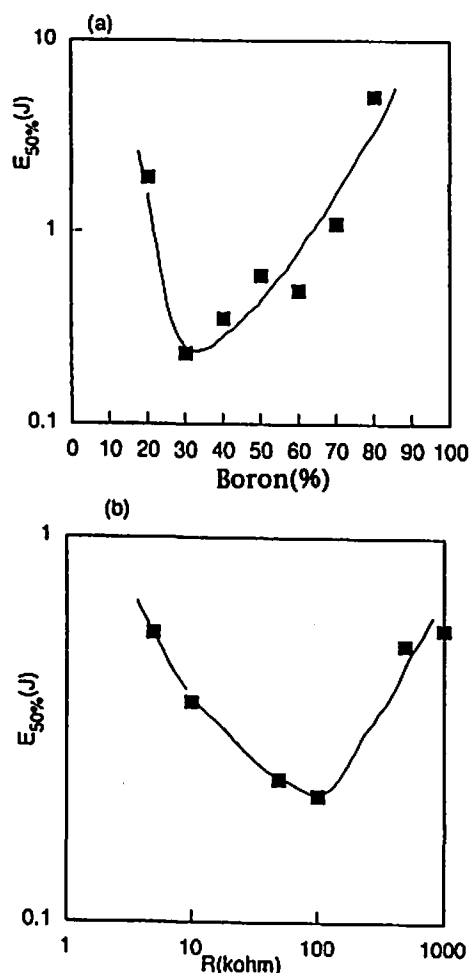


Fig. 5 Electrostatic sensitivity test of B/KNO₃
 (a) Plot of Boron (%) vs. 50% ignition energy (J)
 (b) Plot of series resistance (kohm) vs. 50% ignition energy (J)

抵抗は放電回路の時定数CR(s)によって発火に影響している。すなわち、コンデンサーに蓄えられた $1/2CV^2$ (J)のエネルギーの約40%が時定数で与えられる時間内に放出されることになる。

これは加熱時間と関連し、抵抗が高いと加熱時間は長いがエネルギー密度(=電力)は小さくなり、抵抗が低いと加熱時間は短くなるが、エネルギー密度は大きくなる。

そのために加熱時間とエネルギー密度の大きさとの兼ね合いによって最適の抵抗が存在すると思われる。

Fig. 6にB/KNO₃混合系の反応熱の測定結果 (Fig. 4) とその系の50%発火エネルギー (Fig. 5 (a))の関係をプロットしたものである。

反応熱が大きくなると静電気感度は鋭感になってい

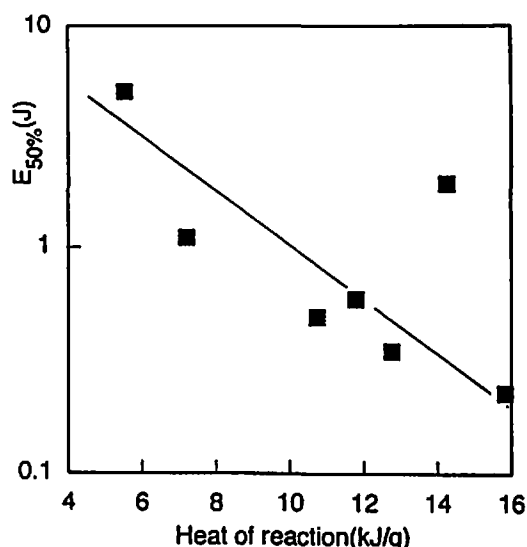


Fig. 6 The relation of heat of reaction (kJ/g) and 50% ignition energy (J)

る。これは他の系でも見られている¹⁰。反応熱と弾動臼砲試験による爆発の威力の関係を調べて良い相関があるという報告がある¹¹が、理由については明らかでない。

感度は反応熱の大きさだけで決まるわけではなく、系の反応速度の大きさも考慮にいなければならない。本実験では感度と反応熱は良い相関を示しているが次のように考えられる。

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ある熱の蓄積速度の正負で決まる。放熱速度はBとKNO₃の混合系なので比率が異なっても、ほぼ同じであると考えられる。

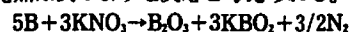
発熱速度は反応速度と反応熱の大きさに決まる。

この系ではFig. 3から反応の律速段階は共通であるといえるので、反応熱が感度に直接関係してきたものと推定される。

4. 結 論

ボロンと硝酸カリウム混合系について、ボロンの混合率と熱感度や燃焼熱および静電気感度との関係を実験的に検討して次のような結論を得た。

(1) DTAの発熱ピーク温度はボロンの比率が大きくなるとわずかに低温側にシフトする。この発熱は次のような反応と考えられる。



(2) 発火待ち試験より求めた最低発火温度はボロンの比率が増すと低温側に移り、50%以上になると変わらなくなる。

- (3) 燃焼熱はDTAや発火待ち試験の結果とは異なり、ボロンの比率が30%近くで最大となる。
- (4) B/KNO₃混合系の静電気感度試験において、50%発火エネルギーは0.1Jから数Jの間にある。最適の直列抵抗が存在し、時定数と関連して理解される。

謝 辞

本研究の一部は第23回(平成5年度)火薬工業技術奨励会研究助成金により行いました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 原泰毅, 永石憲幸, 長田英世, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 26, 255 (1975)
- 2) Y. Yano, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 14, 187 (1989)
- 3) 矢野裕, 工業火薬, 49, 129 (1988)
- 4) G. I. Lindley, E. A. Robinson, E. L. Charsley and S. B. Warrington, Proceedings of the 11th Inter-

- national Pyrotechnics Seminar, 425 (1986)
- 5) P. Barnes, T. T. Grigith, E. L. Charsley, J. A. Hider and S. B. Warrington, Proceedings of the 11th International Pyrotechnics Seminar, 27 (1986)
- 6) 工業火薬協会感度専門部会, 工業火薬協会規格 (3), 79 (1988)
- 7) W. J. Dixon, A. M. Mood, J. A. S. A., 43, 109 (1948)
- 8) C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 22, pp. 95-96 (1980)
- 9) 私信, REITP-2については, 大内博史, 宇田川玲子, 吉田忠雄, 安全工学, 22, 12 (1983)
- 10) 永石俊幸, 高山昌幸, 黒田英司, 工業火薬協会平成2年度春季年会講演要旨集, 67 (1990)
- 11) 吉田忠雄, 田村昌三, "反応性化学物質と火工品の安全", 77 (1988), 大成出版社

Electrostatic discharge sensitivity and reactivity of B/oxidizer (1) B/KNO₃

by Toshiyuki NAGAISHI* and Eishi KURODA**

The reactivity and electrostatic sensitivity were experimentally studied for the mixtures of boron and potassium nitrate. DTA, the test of ignition time lag and the measurement of the heat of combustion for the wide range of composition ratios were carried out to clarify the ignition reaction.

The exothermic peak temperature of DTA and the minimum ignition temperature decreased as the content of boron increased. The maximum heat of combustion was obtained for the mixture of 30 weight% boron.

In the electrostatic sensitivity test, 50% ignition energy for B/KNO₃ was obtained as 0.1 to 10J.

Among the mixtures, the most electrostatic sensitive mixture was that of 30 weight% boron which had the maximum heat of combustion.

The relation of the electrostatic sensitivity with the heat of combustion was discussed on the basis of the thermal ignition theory.

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

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