

ジルコニウムおよびジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物の各種感度

中村英嗣, 石松毅志, 原 泰毅

種々のジルコニウム粉末およびその過塩素酸カリウムとの混合物の各種感度を熱分析法, 発火待ち試験, 静電気感度試験, 摩擦感度試験, 落植感度試験などを行うことにより検討し, 以下の結果を得た。

ジルコニウム粉末の表面には酸化状態のジルコニウムの存在が認められるが, これらの酸化物層の機械的強度および酸化反応に対する抵抗性はジルコニウム試料の種類により異なる。気相酸素による酸化反応は未反応核モデルの生成物層内拡散律速の機構によって説明できる。

ジルコニウムおよびジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物の各種感度は混合物の組成とジルコニウムの物性の影響を受けるが, その影響の程度は感度の種類によって異なった。すなわち, 熱感度や発火性は混合物の組成とジルコニウム物性の双方の影響を受けるが, 静電気感度や摩擦感度ではジルコニウム物性の影響が大きかった。また, ジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物の落植感度試験ではいずれの組成およびジルコニウム種類についても不爆であった。

1. 緒言

ジルコニウムは高い反応性と大きい燃焼熱を持つために単体あるいは酸化剤と混合したものは, 点火剤, 着火剤, 照明剤, 発光剤, 焼夷剤, 推進剤などの還元剤として各種の火工品に用いられている¹⁾。しかし, 単体あるいは酸化剤混合物の状態ともに粉碎, 篩分, 秤量, 混合, 乾燥時などに多くの燃焼や爆発の事故例が報告されており, 取扱い上の安全性に問題があることが知られている²⁾。

Karłowiczら³⁾はジルコニウム粉末の表面を酸処理することにより反応性が低下することを報告している。しかし, ジルコニウムの表面物性と反応性, とりわけ各種感度との関連についての文献は少ない。本研究では種々のジルコニウム試料について, 単体およびその過塩素酸カリウム混合物の各種感度を測定し, 表面物性との関連についても検討する。

2. 実験

2.1 試料

ジルコニウム; Zr(1)は西独 Degussa 社製市販試薬, Zr(2), Zr(3)およびZr(4)は米国 Morton Thiokol 社製市販試薬をそのまま用いた。それぞれの試料の重量法による純度⁴⁾および平均粒子径を表1に示す。

1990年9月7日受理

*この研究を“火薬類に用いられる金属性粉末の反応性に関する研究(第4報)”とする。

**九州工業大学・工学部・応用化学教室,
〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1
TEL 093-871-1931(内線447)

Table 1 Purity (*W*) and average particle diameter (*D*) of zirconium powder

Sample	<i>W</i> (wt %)	<i>D</i> (μm)
Zr (1)	87.0	1.9
Zr (2)	97.1	41.8
Zr (3)	94.7	1.5
Zr (4)	92.8	7.9

過塩素酸カリウム;市販特級試薬を水溶液から再結晶して, 乾燥, 粉碎, 篩分して(250メッシュパス)用いた。

2.2 構造および表面物性の測定

純度分析はマンデル酸を用いる重量法によった⁴⁾。平均粒子径は, 日本電子製走査型電子顕微鏡JSM-2型を用いてSEM像を撮ることによって求めた。

表面状態の観察は日本電子製走査型電子顕微鏡JSM-2型を, 粉末X線回折は理学電機工業製マイクロデイフラクトメータを, X線光電子分光(ESCA)は日本電子製光電子分光装置JPS-90S型を用いてそれぞれ行った。

2.3 熱反応性の検討

熱分析は理学電機工業製の高温型示差熱天秤を用い, 昇温速度20℃/min, 試料5~25mg, アルミナ製試料容器, 常圧下のアルゴンガス中で行った。

2.4 各種感度の測定

摩擦感度試験はBAM式摩擦感度試験器を用い,

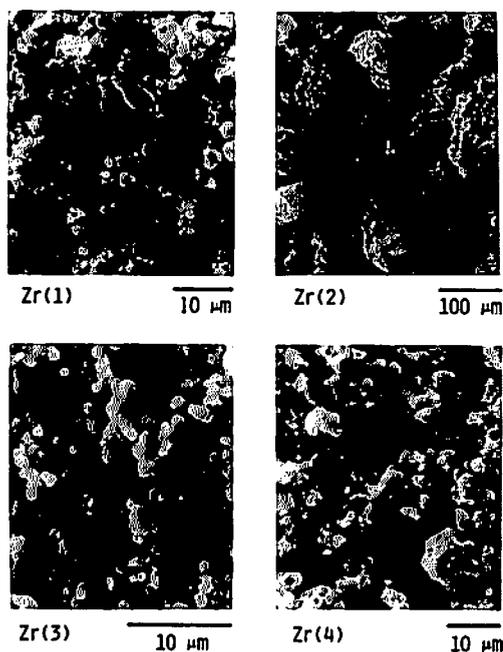


Fig. 1 SEM images of Zirconium powder

JIS K 4810に従って行った⁵⁾。静電気感度試験は固定電極法(工業火薬協会規格 ES-25)により行い⁶⁾データの解析にはDixon法を用いた。落穂感度試験は葎持科学研製の落穂感度試験器を用いて工業火薬協会規格に準じて行った⁷⁾。

2.5 発火待ち試験

常法のグループ法によった。試料は0.1gを圧搾してペレット状にし、4分割して用いた。

3. 結果および考察

3.1 ジルコニウム粉末の表面状態

図1に種々のジルコニウムの走査型電子顕微鏡写真を示す。Zr(1)は0.1~10 μ mの粒子から成り、これらが凝集して二次粒子を形成している。Zr(2)は100 μ m程度の大粒子も含む、表面に凸凹を持つ角張った形状を持っている。これらに対して、Zr(3)は0.3~3 μ mの粒子から成っており、粒子径の分布は小さくて、粒子形状も球形に近く表面は滑らかである。Zr(4)は0.2~10 μ mの程度の粒子から成り、表面は若干の凸凹を持ち、粒子同志の凝集も認められる。

100~800eVでのESCAスペクトルの測定結果から、Zr(1)の表面にはジルコニウム、酸素、フッ素、炭素の、Zr(2)、Zr(3)、Zr(4)の表面にはジルコニウム、酸素の存在が認められた。Zr(1)の元素分析からは炭素と水素の存在が認められることと併せて考えると、その表面はフッ素系樹脂でコーティングされていると考

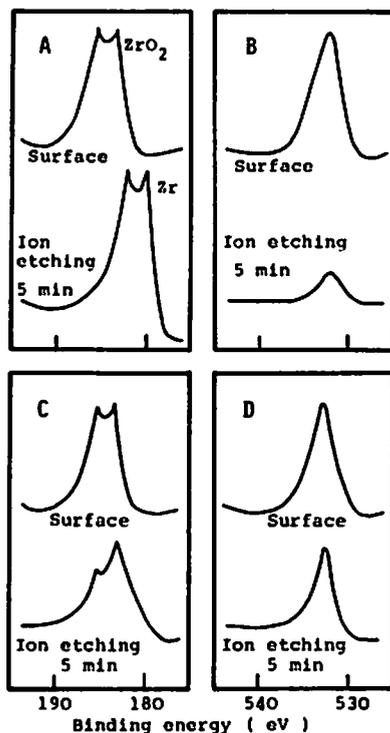


Fig. 2 Zirconium 3d (A,C) and oxygen 1s (B,D) ESCA spectra of zirconium powder

えられる。図2に、Zr(3)およびZr(4)試料のジルコニウム3d(A、C)および酸素1s電子(B、D)のESCAスペクトルを示す。いずれの試料も表面に存在するジルコニウムは酸化物状態であることを示す。しかし、これをイオンエッチングするとZr(3)では表面の酸素は82%減少し、元素状態のジルコニウムの存在が認められ、一方、Zr(4)のイオンエッチング後の酸素1s電子のESCAスペクトルの面積はイオンエッチング前の55%程度であった。Zr(1)およびZr(2)、Zr(4)の表面にも酸化物状態のジルコニウムの存在が認められたが、これらの試料のイオンエッチング後の酸素1s電子のESCAスペクトルの面積はイオンエッチング前の50~60%程度であり、Zr(4)と類似した結果を示した。この結果から、Zr(3)とZr(1)、Zr(2)、Zr(4)の表面に存在する酸化物層の安定性は異なり、Zr(3)の機械的強度の方が強いことが判る。

3.2 ジルコニウムの酸化反応

図3に、ジルコ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。いずれの試料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。反応終了後の試料の粉末X線回折では酸化ジルコニウムのみが生成しており、(1)式で示す酸化反応が起こると考えられる。

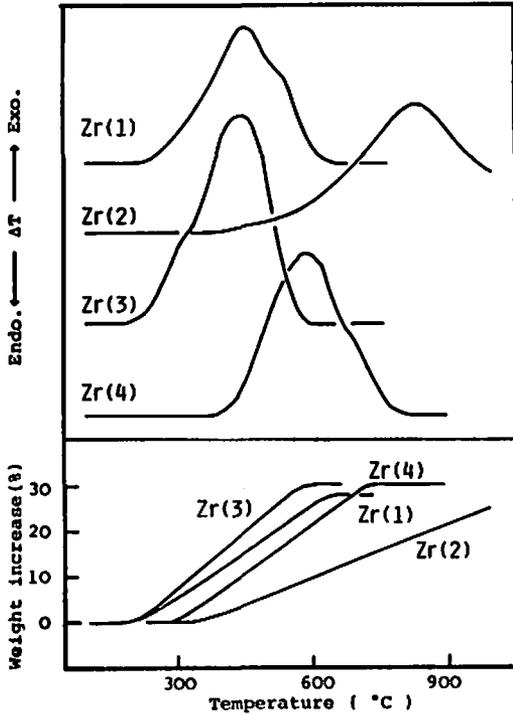


Fig. 3 Thermal analysis of zirconium powders in air

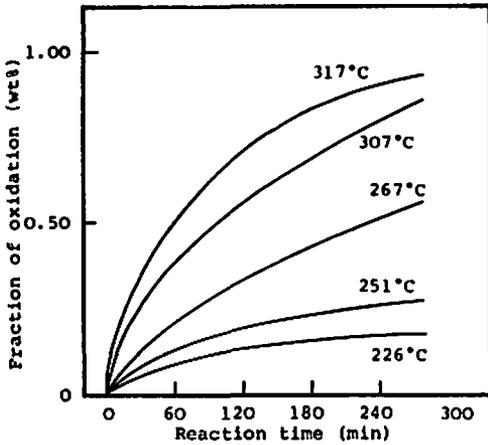


Fig. 4 Isothermal oxidation of zirconium powder (Zr(3)) in air



しかし、この酸化反応の速度は試料の種類によって異なった。すなわち、酸化反応に対する抵抗性はZr(3)、Zr(1)、Zr(4)、Zr(2)の順に大きくなり、特にZr(2)は1000°Cでも完全には酸化されなかった。

図4にZr(3)の空气中、226~317°Cの等温条件下での熱重量測定の結果を示す。反応率-時間曲線の傾き、すなわち、酸化反応の速度は反応の初期に大きく次第に減速していく特徴的な形を示した。反応温度は異なるが、Zr(1)、Zr(2)、Zr(4)も同様の反応率-時間曲線を示した。

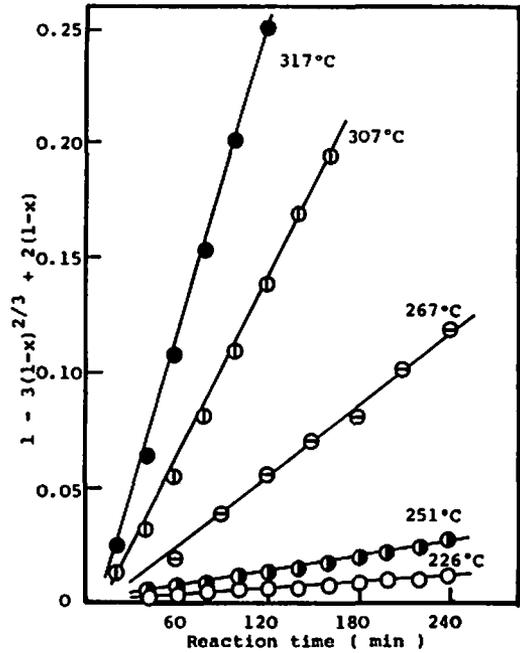


Fig. 5 Plots of a diffusion-controlled shrinking unreacted-core model in the case of the isothermal oxidation of Zr(3)

るが、Zr(1)、Zr(2)、Zr(4)も同様の反応率-時間曲線を示した。

ジルコニウム粉末の酸化反応はその表面に存在する酸化物層を拡散した気相酸素と未反応ジルコニウムの反応により進行する。このことと図4の反応率-時間曲線の形の考察から、この酸化反応に(2)~(4)式で示される未反応核モデルを適用して解析した³⁾。図5にZr(3)について未反応核モデルの生成物層内拡散律速の式(3式)を適用した結果を示す。

$$kt = x \quad (2)$$

$$kt = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) \quad (3)$$

$$kt = 1 - (1-x)^{1/3} \quad (4)$$

いずれのプロットも良い直線性を示し、この酸化反応が未反応核モデルにに従うことが判った。Zr(1)、Zr(2)およびZr(4)も反応温度はZr(3)より高いが、同様に生成物層内拡散律速の式(3式)によく適合した。3.1で、表面酸化物層の強度やコーティング剤の存在などジルコニウム粉末の表面状態はZr(3)とZr(1)、Zr(2)、Zr(4)では異なることを述べたが、酸化反応の速度は試料の種類により異なるものの同一の機構により進行することが判った。

3.3 ジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物の熱反応

図6に、Zr(3)を用いた場合の種々の組成のジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物の示差熱分析の結果

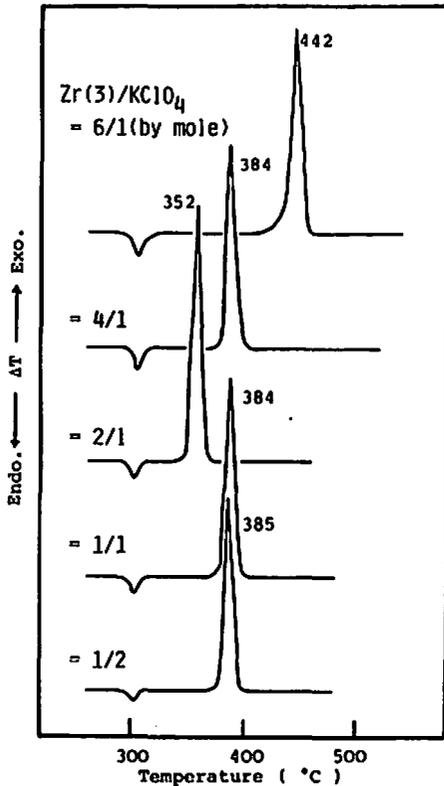


Fig. 6 DTA curves of Zr(3)-KClO₄ mixtures in Ar stream

を示す。ジルコニウムと過塩素酸カリウムの反応式として(5)式を仮定すると、化学量論組成の混合物が他の場合より反応温度が32~90℃低く、熱反応性が高いことが判った。



図7に、種々のジルコニウムについてのジルコニウム-過塩素酸カリウムの化学量論組成混合物の示差熱分析の結果を示す。混合物の反応性はジルコニウムの種類により大きく異なった。すなわち、示差熱分析曲線でのピーク温度はZr(3)の場合が352℃と最も低く、Zr(2)の場合は581℃で、反応温度も高く、ピークも緩やかで、最も反応性が低かった。

3.4 ジルコニウムおよびジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物の燃焼反応

表2に、ジルコニウム粉末の空気中での発火待ち試験の結果を示す。Zr(1)、Zr(3)およびZr(4)は発火したが、Zr(2)は表面全体が赤熱するだけで発火しなかった。また、燃焼したZr(1)、Zr(3)、Zr(4)の中ではZr(3)の最低発火温度(T_L)が259℃と最低で、最も着火性が良かった。Zr(4)の平均粒子径はZr(1)の約4倍強であるが、その最低発火温度は約30℃も低い。このことから燃焼反応に対しては粒子径の効果とともに、表面

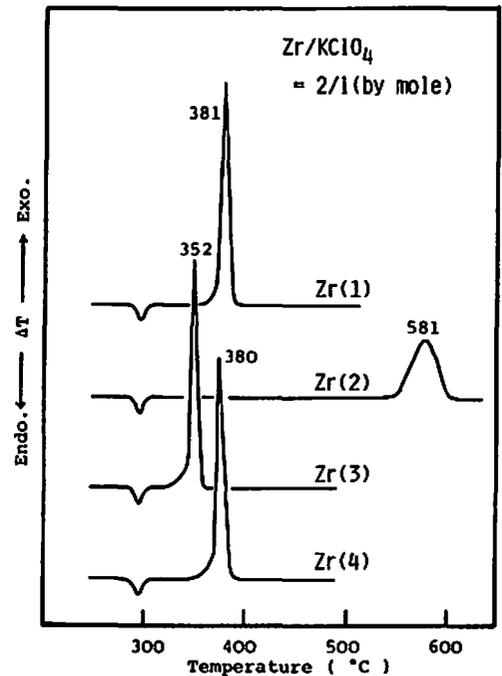


Fig. 7 DTA curves of Zr-KClO₄ mixtures in Ar stream

Table 2 Ignition test of zirconium powder in air

Sample	T_L (°C)	E_a (kJ/mol)
Zr (1)	300	25.4
Zr (2)	not ignitable	—
Zr (3)	259	43.9
Zr (4)	269	36.9

T_L ; Lowest ignition temperature

E_a ; Activation energy for ignition

物性の効果の影響も大きいことが判った。表2の第3欄には(6)式の発火待ち時間 τ と温度 T の関係から求めた発火の活性化エネルギー E_a も示した。

$$\ln \tau = E_a / RT + \ln A \quad (6)$$

表3に、ジルコニウム-過塩素酸カリウムの種々の組成での混合物のアルゴン雰囲気中での発火待ち試験の結果を示す。ジルコニウム粉末の場合と同様に、Zr(1)、Zr(3)およびZr(4)の場合は発火したが、Zr(2)の場合は発火しなかった。最低発火温度は組成によって異なり、ジルコニウム含有量が大きい混合物の場合が低く、着火性が良かった。また、着火性はジルコニウムの種類によって異なり、いずれの組成でもZr(3)の着火性が良かった。発火の活性化エネルギーはいずれの組成および試料についても51.1~57.0 kJ/molと殆ど等しく、発火反応の律速過程の類似が示唆される。

3.5 ジルコニウムおよびジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物の各種感度

Table 3 Ignition test of the mixtures of zirconium and potassium perchlorate in Ar atmosphere

Composition (by wt.)	T_L (°C)	E_a (kJ/mol)
Zr(1)/KClO ₄ =72/28	322	51.1
57/43	336	54.6
40/60	338	55.0
Zr(2)/KClO ₄	not ignitable	—
Zr(3)/KClO ₄ =72/28	308	51.3
57/43	324	55.9
40/60	332	53.3
Zr(4)/KClO ₄ =72/28	340	52.1
57/43	352	52.5
40/60	361	57.0

T_L ; Lowest ignition temperature

E_a ; Activation energy for ignition

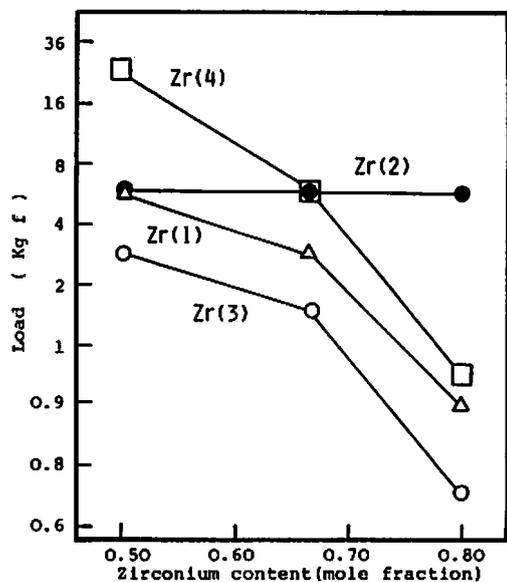


Fig. 8 Friction sensitivity of Zr-KClO₄ mixtures in air

摩擦によりジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物はいずれの試料も激しい音を発して燃焼した。図8は種々の組成のジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物の摩擦感度試験の結果で、縦軸は1/6爆点での荷重を、横軸はジルコニウム含有量を示す。Zr(2)を除いて摩擦感度は熱感度の場合と異なり、ジルコニウム含有量が高い混合物の場合が高い感度を示した。また、同一の組成ではZr(3)がZr(1)、Zr(2)、Zr(4)より高い感度を示した。特に、組成Zr/KClO₄=80/20(モル比)の感度はDDNPより高く⁹⁾、起爆薬と同等の危険性を持つと考えられる。

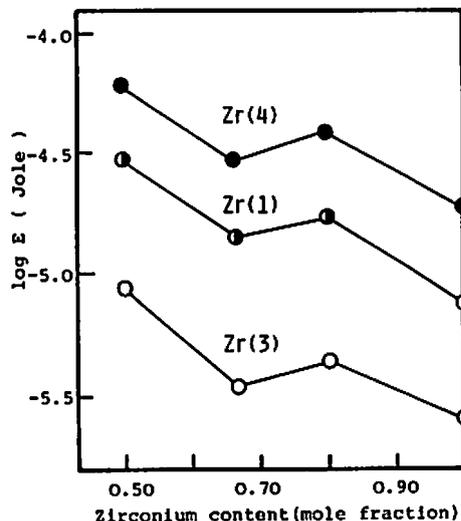


Fig. 9 Electrostatic sensitivity of Zr-KClO₄ mixtures in air

静電気を印加した場合は、Zr(2)の場合を除いて、ジルコニウム粉末は尖光を発して、ジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物は尖光と衝撃音を発して燃焼した。Zr(2)の場合はジルコニウムおよびジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物ともに燃焼しなかった。図9はジルコニウムおよびジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物の静電気感度試験の結果で、縦軸は発火確率50%を与える発火エネルギーを、横軸はジルコニウム含有量を示す。静電気感度は同一組成、ジルコニウム含有量50%以上ではZr(3)がZr(1)、Zr(4)より高い感度を示し、Zr(2)は不発火であった。摩擦感度の場合と異なり、静電気感度試験では組成と感度の一義的關係

は認められないが、ジルコニウムのみの場合が最も高い感度を示した。

ジルコニウム過塩素酸カリウム混合物の落錐感度試験ではいずれのジルコニウム試料および組成でも不爆であった。

4. 結 論

(1)ジルコニウム粉末の表面には酸化状態のジルコニウムの存在が認められたが、これらの酸化物層の機械的強度および酸化反応に対する抵抗性はジルコニウム試料の種類により異なる。

(2)ジルコニウム粉末の気相酸素による酸化反応の速度は試料の種類により異なるが、その機構はいずれも未反応核モデルの生成物層内拡散律速の式(3式)によって説明できる。

(3)ジルコニウムおよびジルコニウム-過塩素酸カリウム混合物の各種感度は混合物の組成とジルコニウムの物性の影響を受けたが、その程度は各試験法によって異なった。

謝 辞

静電気感度試験に御協力頂いた九州産業大学・永石俊幸教授、日本工機株式会社・黒田英司氏に謝意を表す。

文 献

- 1) 例えば、U. S. Army Armament Research and Development Command, "A Compilation of Hazard and Test Data for Pyrotechnic Composition" (1980) p211~392
- 2) 例えば、L. Bretherick, "Handbook of Reactive Chemical Hazards", Butterworths (1979) p1165
- 3) P. Karłowicz, G. Norwitz and J. Cohen, J. Electrochem. Soc., 108 (No. 7), 659 (1961)
- 4) 日本分析化学会誌, "分析化学便覧", 丸啓(1981) p73
- 5) 日本規格協会編, 日本工業規格 JIS K4810, 日本規格協会(1979)
- 6) 工業火薬協会編, 工業火薬協会規格 ES-25, 工業火薬協会(1988)
- 7) 工業火薬協会編, 工業火薬協会規格 ES-21(I), 工業火薬協会(1988)
- 8) 矢木 栄, 国井大蔵, 工業化学雑誌, 56, 131(1953)
- 9) 進藤 誠, 内村 浩, 北島英二, 老沼仙三, 田中 一三, 工火協秋季大会講演要旨集(1986) p35

Sensitivities of Zirconium Powder and Its Mixture with Potassium Perchlorate

by Hidetsugu NAKAMURA, Takeshi ISHIMATSU and Yasutake HARA

Sensitivities of zirconium powder and its mixture with potassium perchlorate were studied by thermal analysis, ignition delay test, friction sensitivity test, electrostatic sensitivity test et.al. The results were as follows.

The surface of the zirconium powder was covered by thin oxide layer, but its stability differed from species. Zirconium powder is ignitable substance, but with regard to most stable sample its oxidation on heating under constant rate was not attained completely even up to 900 °C.

Oxidation by gaseous oxygen occurs obeying a diffusion-controlled shrinking unreacted-core model. Sensitivity of zirconium powder and its mixture with potassium perchlorate are affected by composition of mixture and surface properties of zirconium, but the extent of affection are different with types of energy added. That is, thermal sensitivity and ignitability are affected by composition of mixture and surface properties of zirconium, and friction sensitivity and electrostatic sensitivity are affected mainly by surface properties of zirconium. The mixtures of zirconium with potassium perchlorate misfires in drop hammer test.

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

**Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Sensui-machi, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Japan)