

金属-過塩素酸カリウム-クロム酸バリウム混合系の静電気感度

黒田英司*, 永石俊幸**

タングステン, チタニウム, モリブデン, マンガンの四種の金属と過塩素酸カリウムおよびまたはクロム酸バリウムの混合系の静電気感度試験を行った。これらの混合系の最小50%発火エネルギーは, タングステンとモリブデンはクロム酸バリウムとの混合系に過塩素酸カリウムを添加したときに得られ, チタニウムはクロム酸バリウムとの二成分混合系, マンガンは過塩素酸カリウムとの二成分混合系のときに得られた。金属-過塩素酸カリウム混合系では, モリブデン混合系が最も鋭感で, 最小50%発火エネルギーは3.71mJ, 金属-クロム酸バリウム混合系では, チタニウム混合系だけが鋭感で, 最小50%発火エネルギーは2.34mJであった。三成分混合系では, マンガン混合系を除くと, クロム酸バリウムの鋭感化効果によって, それぞれ50%発火エネルギーの低下が認められた。金属-過塩素酸カリウム混合系にクロム酸バリウムを添加した混合系では, タングステン混合系を除くと, 発熱量が高くなるにつれて50%発火エネルギーが低下するという関係が認められた。

1. まえがき

タングステン(W), チタニウム(Ti), モリブデン(Mo), マンガン(Mn)などの金属と, 過塩素酸カリウム(KClO_4)とを組み合わせた混合系は, 配合組成を変えたり, クロム酸バリウム(BaCrO_4)などの添加物を加えることにより, 適当な燃焼速度を得ることができるために, 延焼薬として使用され, これらの混合系の熱反応性や燃焼特性に関する報告は数多くみられる^{1)~6)}。

これらの混合系は比較的鈍感な各種感度をもつと考えられるために感度に関する研究はみあたらない。そこで, ここでは金属- KClO_4 および金属- BaCrO_4 の二成分混合系と金属- KClO_4 - BaCrO_4 の三成分混合系の静電気感度に関して検討する。またこれらの静電気感度と, 熱分析結果のうち静電気感度と相関性があることが知られている発熱量^{7), 8)}との関係を検討する。

2. 実 験

1995年11月16日受理

*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

**九州産業大学工学部

〒813 福岡市東区松香台2-3-1

TEL 092-673-5655

FAX 092-673-5699

2.1 試 料

Wは試薬特級品(半井化学薬品製)で, 粒度は2~5 μm , Tiは試薬一級品(和光純薬工業製), Mo, Mnは試薬特級品(それぞれ片山化学工業, 半井化学薬品製)で, いずれも37 μm 以下のものである。 KClO_4 , BaCrO_4 は試薬特級品(片山化学工業製)である。 BaCrO_4 は平均粒度1.6 μm , KClO_4 は摩砕機で30分摩砕した平均粒度6 μm のものを用了。

二成分混合系では, 重量混合比で10%間隔で試験し, 三成分混合系のときは, 金属- KClO_4 と金属- BaCrO_4 それぞれ(70:30), (50:50)および(30:70)の重量混合比の混合系に, 外割りで BaCrO_4 または KClO_4 を重量混合比で10%, 30%および50%を加えた混合系で試験した。なお, 混合比は以下全て重量混合比で表わす。

2.2 静電気感度試験

固定電極装置⁹⁾を用いて試験した。上部電極はステールレコード針, 下部電極は直径6mmのステンレス棒電極で, その頂部は平坦にみがいている。試料は, 内径6mm, 厚さ1mm, 長さ10mmのポリ塩化ビニルチューブを下部棒電極に一部かぶせ, そのチューブ空間内に入れた。試料の高さは約6mmである。

2.3 統計処理方法

Dixonのup and down法¹⁰⁾によって30回の試験を行い, 統計処理を行った。エネルギーは 0.5CV^2 で計算し, 試験エネルギー水準はそのエネルギー(J)の常

用対数値によって定めた。

なお、up and down 試験中に当実験の最大の充電電圧 25kV のときの 9.4J での試験で、発火しなかったデータが生じた場合は、感度データが得られないと称することにする。したがって、これは全てが不発火であったということを示しているわけではない。

2.4 試験手順と試験条件

金属粉と酸化剤混合系の静電気感度に影響する因子は数多い^{11),12)}。影響の大きい因子としては、混合系の混合比、電極間隙長、直列抵抗、コンデンサ容量がある。これらの全ての影響因子と静電気感度の関係を得ることは、非常に数多くの試験を必要とし、困難であるために、試験に応じていくつかの影響因子を固定して試験を行った。

ここに試験する混合系は静電気感度が鈍感なものが多いと考えられたので、高い発火エネルギーをもつ混合系まで同一の試験回路と試験条件で試験できるように、コンデンサ容量は 30nF と高い値に固定した。次に直列抵抗による静電気感度の変化は比較的少ない¹¹⁾ ので、直列抵抗は 15kΩ に固定した。

この条件のもとで、金属-KClO₄ 混合系で、最も低い発火エネルギーを示す混合比を数シリーズの試験で仮決定し、その混合比で、電極間隙長と 50% 発火エネルギー (以下 E₅₀ と略記する) の関係を求めた。次に最も低い E₅₀ を示した電極間隙長で、金属-KClO₄ および金属-BaCrO₄ の二成分混合系の混合比と E₅₀ の関係を求め、また同じ条件で三成分混合系についても、混合比と E₅₀ の関係を決定した。

2.5 発熱量測定

金属-KClO₄ (70 : 30), (50 : 50) および (30 : 70) 混合系と、それらに外割りで BaCrO₄ を 10, 30 および 50% 添加した混合系について、発熱量を佐竹化学工業製改良型燃研式断熱量計 B 型の Bomb の熱量計を用いて測定した。試料は 2.0g, 点火線はニッケル線 (直径 0.3mm), 雰囲気は空気である。

3. 実験結果

3.1 電極間隙長と E₅₀ の関係

金属-KClO₄ 混合系で、最も低い発火エネルギーを示すと仮決定した混合比について、電極間隙長と E₅₀ の関係を求めた。結果を Fig. 1 に示す。試験した混合比と最も低い E₅₀ を示した電極間隙長は次の通りである。

W-KClO₄ 混合系は W : 50 wt.%, KClO₄ : 50 wt.% の混合比 (以下 W-KClO₄ 混合系 (50 : 50) と略記する。他の混合比についても同様) について試験し、電極間隙長 1.2mm で最小 E₅₀ が得られた。

Ti-KClO₄ 混合系は、混合比 (30 : 70) で、電極間

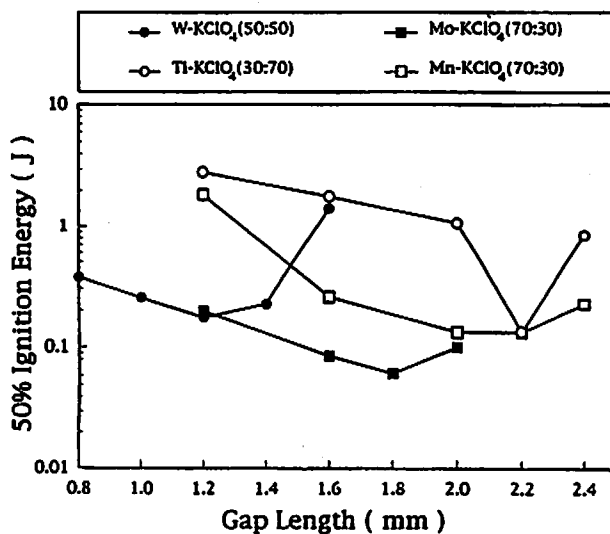


Fig. 1 Relation between E₅₀ and gap length for metal/KClO₄

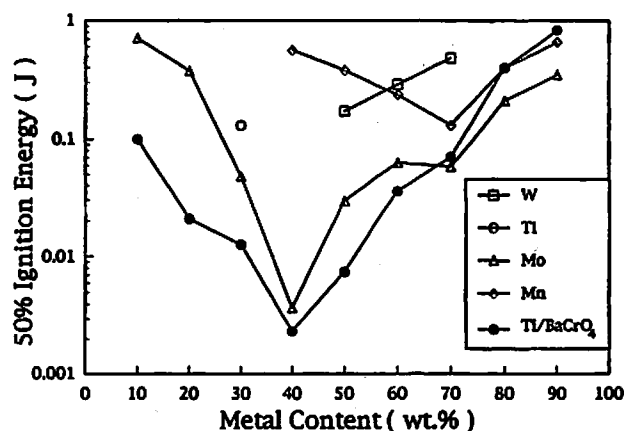


Fig. 2 Relation between E₅₀ and metal content for metal/KClO₄ and Ti/BaCrO₄

隙長 2.2mm のときに最小 E₅₀ が得られた。

Mo-KClO₄ 混合系は、混合比 (70 : 30) で、電極間隙長 1.8mm のとき、最小 E₅₀ は 61.6mJ であった。

Mn-KClO₄ 混合系は、混合比 (70 : 30) で、電極間隙長 2.0mm と 2.2mm のとき最小 E₅₀ が得られた。

3.2 金属-KClO₄ 二成分混合系の混合比と E₅₀ の関係

30nF, 15kΩ で、3.1 の実験で得られた最も低い E₅₀ を示した電極間隙長において試験した。Mn-KClO₄ 混合系については、標準偏差の小さかった 2.2mm の電極間隙長で試験した。金属-KClO₄ 混合系の混合比と E₅₀ の関係を Fig. 2 に示す。

W-KClO₄ 混合系は混合比 (50 : 50) ~ (70 : 30) で感度データが得られ、混合比 (50 : 50) で最小 E₅₀, 172mJ が得られた。

Ti-KClO₄ 混合系は混合比 (30 : 70) 以外は感度

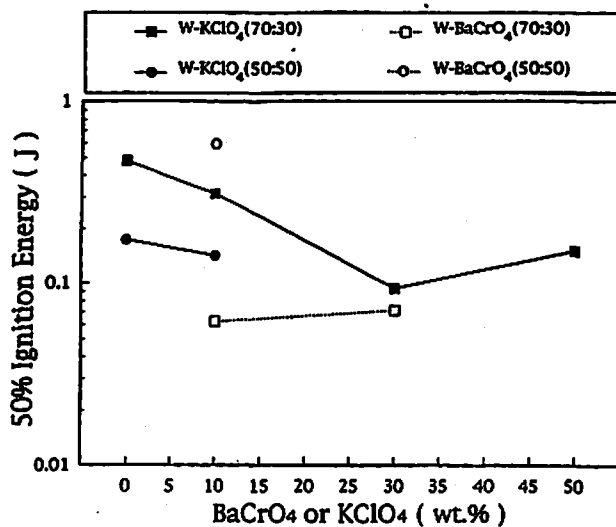


Fig. 3 E_{50} data for W/ $KClO_4$ / $BaCrO_4$

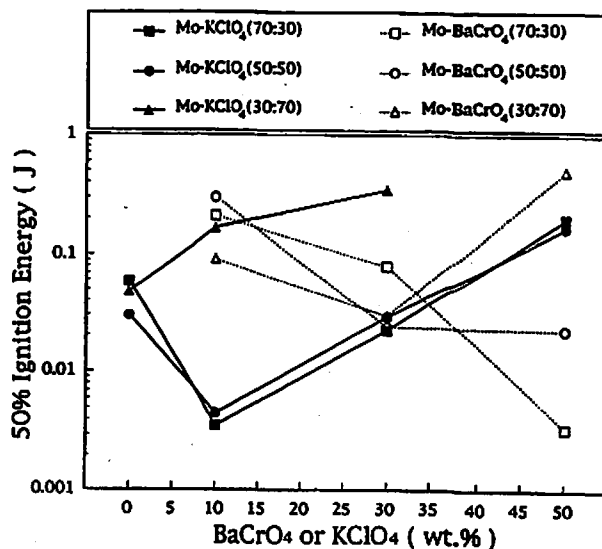


Fig. 5 E_{50} data for Mo/ $KClO_4$ / $BaCrO_4$

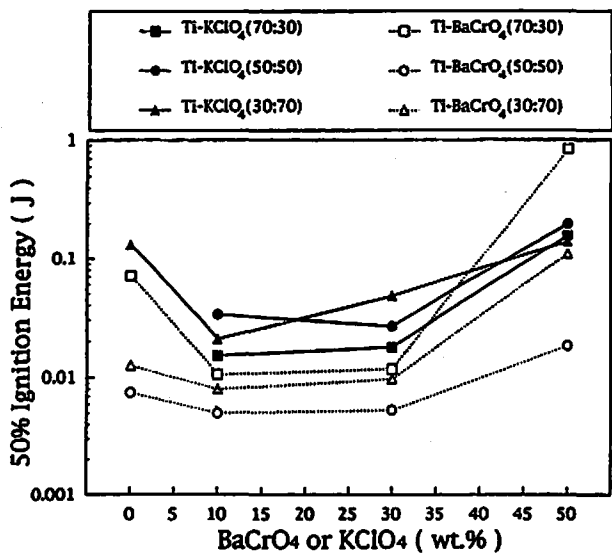


Fig. 4 E_{50} data for Ti/ $KClO_4$ / $BaCrO_4$

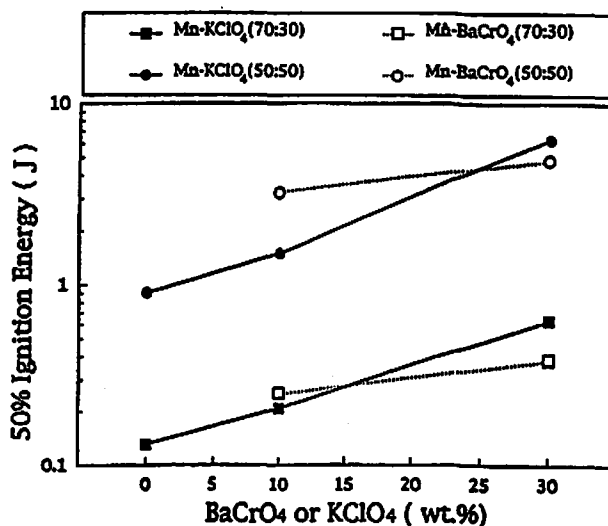


Fig. 6 E_{50} data for Mn/ $KClO_4$ / $BaCrO_4$

データは得られなかった。 E_{50} は132mJであった。

Mo-K ClO_4 混合系は(90:10)～(10:90)の全ての混合比で感度データが得られ、混合比(40:60)で最小の E_{50} 、3.71mJが得られた。3.1の試験では、(70:30)の混合比で最も鋭感で61.6mJであったが、実際は混合比(40:60)の方がはるかに鋭感であった。

Mn-K ClO_4 混合系は混合比(40:60)～(90:10)で感度データが得られ、混合比(70:30)で最小 E_{50} 、132mJが得られた。

3.3 金属-BaCrO₄二成分混合系の混合比と E_{50} の関係

3.2と同じ試験条件で試験した。W-BaCrO₄混合系、Mo-BaCrO₄混合系、Mn-BaCrO₄混合系では、全ての混合比で感度データが得られなかった。Ti-BaCrO₄混合系では、(10:90)～(90:10)の全て

の混合比で感度データが得られ、混合比(40:60)で最小 E_{50} 、2.34mJが得られた。Ti-BaCrO₄混合系の混合比と E_{50} の関係もFig. 2に示した。

3.4 金属-KClO₄-BaCrO₄混合系の混合比と E_{50} の関係

三成分混合系では、金属-K ClO_4 混合系または金属-BaCrO₄混合系に、それぞれBaCrO₄またはK ClO_4 を添加した場合について試験した。同一金属の混合系の混合比と E_{50} の関係をそれぞれまとめてFig. 3～6に示す。

3.4.1 金属-K ClO_4 混合系にBaCrO₄を添加した場合

W混合系では、W-K ClO_4 (70:30)の場合はBaCrO₄を加えた3条件で感度データが得られたが、(50:50)の場合はBaCrO₄10%だけでしか感度デー

タが得られず、また(30:70)の場合はBaCrO₄を加えても感度データが得られなかった。最小E₅₀はW-KClO₄(70:30)にBaCrO₄30%加えたときに得られ93.1mJであった。

Ti混合系では、感度データが得られたTi-KClO₄(30:70)混合系のほか、感度データが得られなかったTi-KClO₄(70:30)、(50:50)混合系も、BaCrO₄を添加したときは、全ての試験条件で感度データが得られた。最小E₅₀は(70:30)にBaCrO₄10%加えたときに得られ15.2mJであった。

Mo混合系では、Mo-KClO₄(30:70)にBaCrO₄50%を加えたときだけ感度データが得られなかった。Mo-KClO₄(70:30)にBaCrO₄10%を加えたときに最小E₅₀、3.55mJが得られた。

Mn混合系ではMn-KClO₄(50:50)と(70:30)にBaCrO₄を10%と30%加えた混合系で感度データが得られたが、いずれもBaCrO₄を加えない場合よりも高いE₅₀となった。三成分混合系の最小E₅₀はMn-KClO₄(70:30)にBaCrO₄10%を加えたときで209mJであった。

3.4.2 金属-BaCrO₄混合系にKClO₄を添加した場合

W混合系では、W-BaCrO₄二成分混合系においては感度データが得られなかったが、三成分系ではW-BaCrO₄(70:30)にKClO₄を10%と30%加えた混合系、および(50:50)にKClO₄を10%加えた混合系で感度データが得られた。最小E₅₀はW-BaCrO₄(70:30)にKClO₄10%を加えたときに得られ、62.2mJであった。

Ti混合系では、全ての条件で感度データが得られ、最小E₅₀はTi-BaCrO₄(50:50)にKClO₄10%を加えたときで、5.01mJであった。

Mo混合系では、Mo-BaCrO₄の二成分混合系においては感度データが得られなかったが、三成分系では試験した全ての条件で感度データが得られ、最小E₅₀はMo-BaCrO₄(70:30)にKClO₄50%を加えたときで、3.40mJであった。

Mn混合系では、Mn-BaCrO₄二成分混合系では感度データが得られなかったが、Mn-BaCrO₄(70:30)と(50:50)混合系にKClO₄を10%と30%加えたときには感度データが得られるようになり、最小E₅₀は、Mn-BaCrO₄(70:30)にKClO₄10%加えたときで251mJであった。

3.5 発熱量測定結果

W-KClO₄二成分混合系は、Wに対してKClO₄の混合比が高いほど発熱量が低下し、BaCrO₄を添加すると、発熱量はさらに低下した。

Ti-KClO₄二成分混合系は、Tiに対してKClO₄の混合比が高いほど発熱量が低下し、BaCrO₄を添加すると発熱量はさらに低下した。Ti-KClO₄二成分混合系の金属分混合比が高いほどBaCrO₄添加による発熱量の低下が大きかった。そのためにこの三成分混合系のときは、発熱量は(50:50)混合比が最も高く、次いで(70:30)、(30:70)の順となった。Ti三成分混合系の発熱量は2.7~5.3kJ/gで、Mn混合系の3.3kJ/g以下やMoとW混合系の2.8kJ/g以下に比べて高い。

Mo-KClO₄混合系は(50:50)のときが発熱量が高い。またそれぞれの混合比の二成分系にBaCrO₄を10%添加した場合が全て発熱量は高くなった。それ以上のBaCrO₄の添加では発熱量は低下した。

Mn-KClO₄混合系では、(50:50)混合比のときが発熱量は(70:30)よりやや高く、BaCrO₄の添加によって、それぞれ発熱量は低下した。

以上に示した金属-KClO₄(70:30)および(50:50)、(30:70)混合比とそれらにBaCrO₄を添加したときの発熱量とE₅₀の関係をFig.7と8に示す。

4. 結果の検討

金属と酸化剤の種類によって、静電気放電によって発火する混合比範囲およびE₅₀は異なり、また最小E₅₀が得られる電極間隙長も異なった。4種の金属とKClO₄の混合系は、電極間隙長1.2~2.2mm間で、最小E₅₀を示した。金属の種類が異なった混合系間では、最小E₅₀を示す電極間隙長とE₅₀間に相関性は認められなかった。

金属-KClO₄二成分混合系では、一つまたはそれ以上の混合比のところで、4種の金属との混合系全てについて感度データが得られた。特に試験した全ての混合比で感度データが得られたMo混合系が最も鋭感で、最小E₅₀は3.71mJと非常に低い。その他はE₅₀は100mJ以上であり、特にTi混合系は普通に予測される感度¹²⁾よりも鈍感で、(30:70)の混合比のときだけしか感度データが得られなかった。

金属-BaCrO₄二成分混合系では、Ti混合系のみが非常に鋭感で、全ての混合比にわたって感度データが得られ、最小E₅₀は2.34mJであった。他の金属混合系では、感度データは全く得られず、非常に鈍感であった。

金属-KClO₄-BaCrO₄三成分混合系の主反応は、金属-KClO₄の反応であり、BaCrO₄はDTA、燃焼速度、発火待ち時間等の結果から、反応を抑制する効果があることが知られている²⁾⁻⁴⁾。そこで、金属-KClO₄混合系にBaCrO₄を添加した場合について静電気感度の変化について検討する。

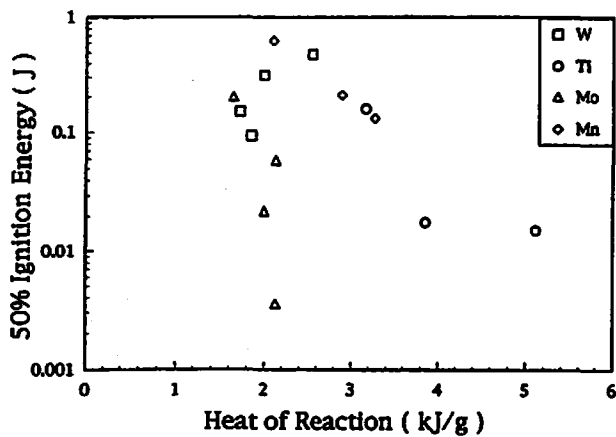


Fig. 7 Relation between E_{50} and heat of reaction for metal/ $KClO_4$ (70 : 30) with the addition of $BaCrO_4$

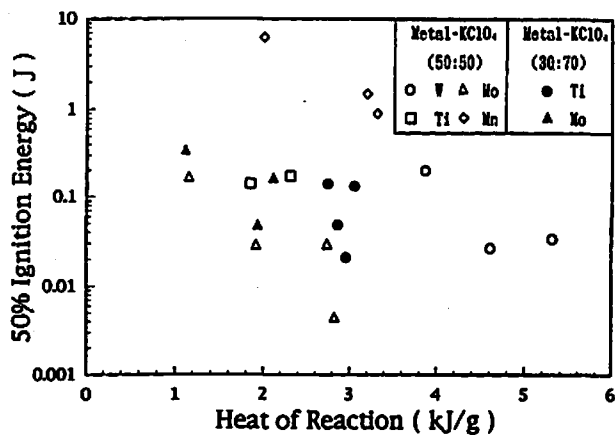


Fig. 8 Relation between E_{50} and heat of reaction for metal/ $KClO_4$ (50 : 50) and (30 : 70) with the addition of $BaCrO_4$

W- $KClO_4$ 混合系では、 $BaCrO_4$ 添加によっても感度データが得られない場合が多いが、感度データが得られた範囲では鋭感化が認められる。Ti混合系ではその鋭感化の傾向はさらに明確で、Ti- $KClO_4$ 混合系では混合比(30 : 70)のときだけしか感度データが得られなかったが、 $BaCrO_4$ を添加すると、他の混合比でも感度データが得られるようになり、特に $BaCrO_4$ の10%と30%の添加によって E_{50} は低下している。Mo混合系は、Mo- $KClO_4$ (70 : 30), (50 : 50)混合比に $BaCrO_4$ 10%を添加したときに、 E_{50} が低下している。

なおTiまたはMo- $KClO_4$ (50 : 50)混合系に $BaCrO_4$ 50%を添加したとき、TiまたはMo- $BaCrO_4$ (50 : 50)混合系に $KClO_4$ 50%を添加したときでは、後者の方が E_{50} が低い。後者の方がTiまたはMoと $BaCrO_4$ との接触がよいためと考えられる。

このように、W, TiおよびMo混合系では、 $BaCrO_4$ の添加によって、それぞれに鋭感化が認められる。それに対して、Mn混合系は、三成分混合系になっても E_{50} の低下は認められず、他とは異なった感度変化を示している。

一方、金属- $BaCrO_4$ 混合系に $KClO_4$ を添加したときも、静電気感度の変化は同じ傾向があるようにみえる。すなわち、W, MoおよびMnと $BaCrO_4$ の二成分系は感度データが得られないほど鈍感であったのに、 $KClO_4$ の添加によって感度データが得られるようになり、Mn混合系を除くと、低い E_{50} となっている。それは、Ti混合系を除く他の金属と $BaCrO_4$ の混合系では、感度データが得られるほどの十分な発火反応を生じず、 $KClO_4$ の添加によって初めて十分な発火反応を生じるためと考えられる。

三成分混合系では、金属- $KClO_4$ 混合系に $BaCrO_4$ を添加したときと金属- $BaCrO_4$ 混合系に $KClO_4$ を添加したときでは、第二の酸化剤の添加による感度の変化状況が金属の種類によって異なっている。Ti混合系では、 $BaCrO_4$ の混合比が $KClO_4$ の混合比よりも高いTi- $BaCrO_4$ 混合系に $KClO_4$ を添加したときの方が鋭感となっている。Mo混合系では、Mo- $KClO_4$ 混合系に $BaCrO_4$ 10%を添加したときは、Mo 30%のときを除くと、 $KClO_4$ の混合割合が高くなるほど鋭感となっている。

このような金属の種類による違いは、金属- $KClO_4$ の反応が主反応であること、 $BaCrO_4$ 添加による鋭感化、そして酸素バランスが金属の種類によって異なること等によって生じたものと考えられる。二成分および三成分混合系で得られた最小 E_{50} データをTable 1にまとめた。

実際の最小 E_{50} は、もっと適当な混合比のときに得られると考えられるが、実験の範囲ではWとMoは金属- $BaCrO_4$ 混合系に $KClO_4$ を添加したときに最も鋭感となり、Tiは $BaCrO_4$ との二成分系、Mnは $KClO_4$ との二成分系のときに最も鋭感となった。

ボロン-硝酸カリウムや水素化ジルコニウム- $KClO_4$ 混合系では、発熱量と E_{50} 間には相関性が認められ、発熱量が高くなるほど E_{50} は低下した^{7), 8)}。Fig. 7と8において、金属- $KClO_4$ (70 : 30), (50 : 50)および(30 : 70)混合比に $BaCrO_4$ を添加した混合系において、W混合系を除くと、それぞれの混合系において発熱量と E_{50} 間に一定の関係が認められ、発熱量が高くなるにつれて E_{50} が低下する傾向がある。

ただその関係は、(70 : 30), (50 : 50)および(30 : 70)混合系では異なった関係となっている。金属- $KClO_4$ の反応が主反応となっているために、

Table 1 Minimum 50% ignition energy (E_{50}) data for metal/oxidant mixtures

Metal	Metal-KClO ₄	Metal-BaCrO ₄	(Metal-KClO ₄) -BaCrO ₄	(Metal-BaCrO ₄) -KClO ₄
W	172	—	93.1	62.2
Ti	132	2.34	15.2	5.01
Mo	3.71	—	3.55	3.40
Mn	132	—	209	251

(Unit:mJ)

BaCrO₄の添加では一定の関係が維持されるが、金属-KClO₄の混合比が異なると発熱量が大きく変わり、発熱量と E_{50} の関係が異なると考えられる。

W, Ti, MoおよびMn等の金属とKClO₃またはBaCrO₄との二成分混合系、およびそれらの三成分混合系の静電気感度は、二成分混合系ではTiが他と異なり、三成分混合系ではMnが異なった。また発熱量との関係ではWが異なった。

金属-酸化剤混合系において、このように金属によって静電気感度と発熱量に差異があることについては、これらの金属粉-酸化剤混合系の応用と取り扱い安全の面から検討する価値があると考えられる。

5. 総括

- 1) W, Ti, MoおよびMnの四種の金属とKClO₄およびまたはBaCrO₄の酸化剤混合系での最小 E_{50} は、WとMoはBaCrO₄との混合系にKClO₄を添加したときに得られ、TiはBaCrO₄との二成分混合系、MnはKClO₄との二成分混合系のときに得られた。
- 2) 金属-KClO₄二成分混合系では、Mo混合系が最も鋭感で、最小 E_{50} は3.71mJ、金属-BaCrO₄二成分混合系では、Ti混合系のみが鋭感で、最小 E_{50} は2.34mJであった。他の二成分混合系は最小 E_{50} が100mJ以上かまたは感度データが得られないほどに鈍感であった。
- 3) 金属-KClO₄または金属-BaCrO₄混合系にそれぞれBaCrO₄またはKClO₄を添加した三成分混合系では、Mn混合系を除くと、BaCrO₄の鋭感

化効果によって静電気感度は鋭感化された。

- 4) 金属-KClO₄混合系にBaCrO₄を添加した混合系では、W混合系を除くと、発熱量が高くなるにつれて E_{50} が低下するという関係が認められた。

文 献

- 1) 中村英嗣, 大和武彦, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬, 40, 31 (1979)
- 2) 永石俊幸, 新地文彦, 松本 勝, 吉永俊一, 工業火薬, 44, 21 (1983)
- 3) 永石俊幸, 岡本 優, 松本 勝, 吉永俊一, 工業火薬, 38, 271 (1977)
- 4) 永石俊幸, 吉村淳一, 新地文彦, 松本 勝, 吉永俊一, 工業火薬, 42, 137 (1981)
- 5) A. G. Rajendran, C. Ramachandran and V. V. Babu, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 14, 113 (1989)
- 6) Long-Ming Tsai, Chii-Horng Liaw, Yeong-Jgi Chen, 工業火薬, 48, 169 (1987)
- 7) 永石俊幸, 黒田英司, 火薬学会誌, 55, 209 (1994)
- 8) 永石俊幸, 高山昌幸, 黒田英司, 工業火薬, 53, 143 (1992)
- 9) 黒田英司, 永石俊幸, 第17回安全工学シンポジウム講演予稿集, P.29 (1987)
- 10) W. J. Dixon, A. M. Mood, J. A. S. A., 43, 109 (1948)
- 11) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 57, 41 (1996)
- 12) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 57, (1996), 投稿中

Electrostatic sensitivity of metal/KClO₄/BaCrO₄

by Eishi KURODA* and Toshiyuki NAGAISHI**

Four kinds of metals (W, Ti, Mo and Mn) were used to carry out the electrostatic sensitivity test for mixtures of metal/KClO₄/BaCrO₄. For W or Mo, the minimum energies of 50% ignition were obtained to W/BaCrO₄ or Mo/BaCrO₄, when KClO₄ was added to these mixtures. For Ti or Mn, the minimum energies of 50% ignition were given to Ti/BaCrO₄ or Mn/KClO₄ mixtures, respectively. Among metal/KClO₄, Mo/KClO₄ mixture had the highest sensitivity, of which the minimum energy of 50% ignition was 3.71mJ. Only Ti/BaCrO₄ mixture was sensitive in metal/BaCrO₄ mixtures and the minimum energy of 50% ignition was 2.34mJ. In these component mixtures except Mn mixture, BaCrO₄ played a role of sensitizer in electrostatic sensitivity and made the energy of 50% ignition decrease. In mixtures of metal/KClO₄, added with BaCrO₄, the energy of 50% ignition was lowered as heat of reaction was getting high except W mixture.

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

**Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-1-3 Matsuka-dai, Higashi-ku, Fukuoka 813, Japan)