

ホウ素の酸化反応に及ぼすハロゲン化物の影響*

中村英嗣**, 前嶋康成**, 原 泰毅**, 長田英世**

ホウ素およびホウ素とハロゲン化物との混合物の空気中での酸化反応を、熱分析、X線回折、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡および化学分析等を用いて検討し、次の結果を得た。

無定形ホウ素を空気中で加熱すると、600~1000°Cでホウ素酸化物を生成した。しかし、この酸化反応は完全には進行しなかった。等温反応の結果から、反応過程は表面反応律速を仮定した式(4)で良く説明された。

ハロゲン化物を添加すると、無定形ホウ素の酸化反応の開始温度は著しく低下した。これはハロゲン化物がホウ素表面の緻密酸化皮膜を去除することによると考えられる。しかし、反応の進行に伴い、生成物とハロゲン化物のガラス化作用により反応は逆に抑制された。このため、等温酸化反応の結果は気体酸素の生成層内拡散律速を仮定した式(3)に良く適合した。

1. 緒言

ホウ素は空気や酸素ガス中では300°C附近より固相酸化反応を起すが、完全には酸化されないことが判っている¹⁾²⁾³⁾。しかし、その反応の詳細についてはまだ不明な点もある。本研究では、ホウ素の空気中での酸化反応およびそれに及ぼすフッ化ナトリウムを中心としたハロゲン化物の影響を、熱分析、X線回折、走査型電子顕微鏡、化学分析などを用いて検討し、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験

2.1 試料

無定形ホウ素; Keer Mcgee Chemical Corp. 製試薬(200メッシュパス)を熱湯で洗浄し、乾燥して用いた。マンニット法⁴⁾による分析で、純度は91.5%であった。蛍光X線分析より、不純物としてマグネシウム、鉄、銅を含んでいた。

結晶性ホウ素; 和光純薬工業製結晶性ホウ素(純度99%以上)を粉碎して用いた。

ハロゲン化物; 市販特級試薬を乾燥後、粉碎して、200メッシュパスとして用いた。

2.2 実験方法

示差熱分析(DTA)および熱重量測定(TG)は理学電機製高温型示差熱天秤で、直径5mm、深さ5mmのアルミナ容器を用い、昇温速度20°C/min、空気中で

行った。試料量はホウ素およびそのハロゲン化物との混合物10mgを用いた。

X線回折は所定の条件で加熱、試料を冷却後、粉末法によって行った。また、同様の試料を用いて走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡で酸化反応による粒子の変化を観察した。

3. 結果および考察

3.1 昇温過程でのホウ素の酸化反応およびハロゲン化物の影響

Fig. 1に種々のホウ素の空気中での熱分析の結果を示す。

大粒(80 μ)の結晶性ホウ素(Fig. 1-1)は550°~930°Cで酸化反応を起し、1000°Cでの重量増加率は約10%であった。これを粉碎した小粒(4 μ)は500°~930°Cで酸化反応を起し、1000°Cで25%の重量増加率を示した。これに対し、無定形ホウ素(0.8 μ)は600°~1000°Cで酸化反応を起し、1000°Cでの重量増加率は126%であった。これらの酸化反応は(1)式に従って起ることが知られている⁵⁾。



酸化反応は上式に従うとして、TGでの重量増加率からその酸化率を計算すると、それぞれ5%、11%および61%で、いずれも完全には酸化されなかった。熱分析の結果から、ホウ素粉末の酸化反応の開始温度は結晶性にはよらないが、その反応の程度は結晶性、表面積および表面生成物の酸化反応抑制効果に影響されることが判った。

乾燥した無定形ホウ素のESCAスペクトルから、その表面は薄い三酸化二ホウ素の緻密な酸化皮膜で覆

昭和58年1月11日受理

*この報文を"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2報)"とする。

**九州工業大学 環境工学科

〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

TEL 093-871-1931 内線 447

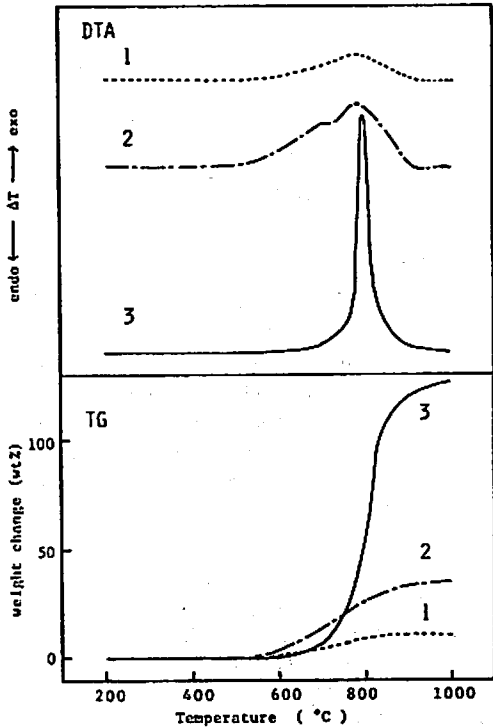


Fig. 1 DTA and TG curves of various borons
Sample; 10mg of 1) crystal boron, 80 μ ,
2) crystal boron, 4 μ , 3) amorphous boron,
0.8 μ

われていることが判った。空気中での加熱時には、この酸化層の下に三酸化二ホウ素が生成するが、その生成量は無定形ホウ素の場合でも始めのホウ素の75%程度に止ることが知られている¹⁾²⁾。本実験の結晶性ホウ素の場合は小粒径の方が酸化性が良かった。

Fig. 2に空気中での無定形ホウ素の酸化反応に及ぼす種々のハロゲン化物の影響を熱分析により検討した結果を示す。

フッ化ナトリウム添加のホウ素の酸化反応は400 $^{\circ}$ ~700 $^{\circ}$ Cおよび850 $^{\circ}$ C以上で起り、ホウ素のみの時と比較して反応の開始温度を約200 $^{\circ}$ C低下させた。しかし、TGから酸化反応による重量増加は400 $^{\circ}$ ~700 $^{\circ}$ Cおよび800 $^{\circ}$ C以上と2段に分れ、900 $^{\circ}$ Cでの重量増加率は55%で、ホウ素のみの時より小さかった。X線回析から、反応過程を通じてフッ化ナトリウム以外の回析線は認められなかった。さらに、600 $^{\circ}$ C以上ではフッ化ナトリウムの回折線も徐々に小さくなることから、生成した酸化物とフッ化ナトリウムは無定形化していくことが判った。

塩化ナトリウム、塩化カリウムおよび臭化ナトリウムを加えた場合の熱挙動はフッ化ナトリウムのそれと

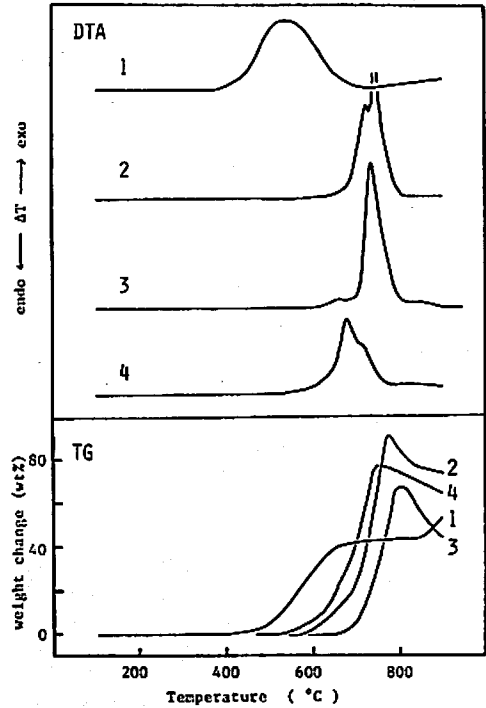


Fig. 2 DTA and TG curves of the mixtures
of boron and various halides
Sample; 10mg of the mixture of 50% boron
and 50% halide (by weight), halide; 1) NaF
2) NaCl, 3) NaBr and 4) KCl

は若干異った。すなわち、酸化反応の開始温度はホウ素のみの時より塩化カリウムで75 $^{\circ}$ C、塩化ナトリウムで25 $^{\circ}$ C低下したが、臭化ナトリウムでは影響はなかった。TGから、塩化ナトリウムは770 $^{\circ}$ Cで最大の重量増加率90%を、塩化カリウムは750 $^{\circ}$ Cで78%を、臭化ナトリウムは800 $^{\circ}$ Cで68%を示した。しかし、いずれの場合も、重量増加率が最大値を示した後に、含まれるハロゲン化物の蒸発による重量減少を示した。

3.2 ホウ素およびホウ素とハロゲン化物との混合物の等温酸化反応

Fig. 3に無定形ホウ素の空気中、600 $^{\circ}$ ~700 $^{\circ}$ Cでの、Fig. 4に無定形ホウ素-フッ化ナトリウム混合物の453 $^{\circ}$ ~500 $^{\circ}$ Cでの等温反応の結果を示す。

ホウ素のみの場合は反応温度に対応して酸化反応の速度は大きくなるが、重量増加率が140%を越えるといずれの温度でもその速度は著しく低下した。フッ化ナトリウムを添加すると、反応はホウ素のみの場合より著しく低温で進行した。重量増加率の時間変化を示す曲線は、ホウ素のみの場合は直線に近い形を示すが、混合物では上に凸の形を示した。また、3~4時間経過後の反応速度はいずれの温度でも著しく低

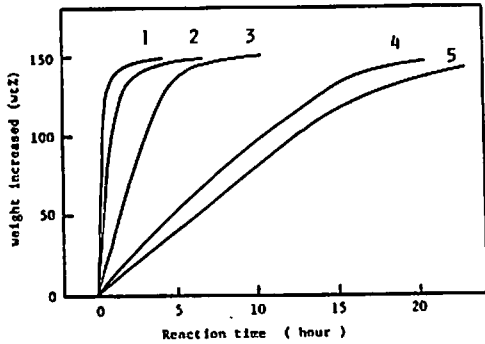


Fig. 3 Isothermal oxidation of amorphous boron in air
Sample; 10mg, temperature; 1) 700°C, 2) 680°C, 3) 650°C, 4) 615°C, 5) 600°C

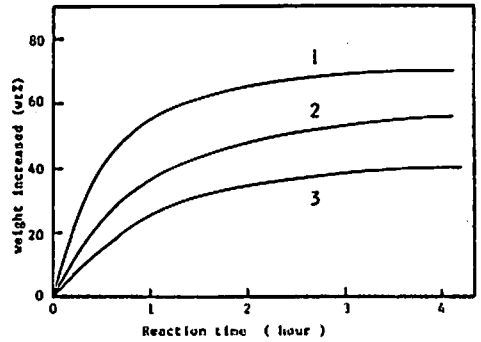


Fig. 4 Isothermal oxidation of the mixture of boron and sodium fluoride in air
Sample; 10mg of the mixture of 50% boron and 50% sodium fluoride (by weight), temperature; 1) 500°C, 2) 470°C, 3) 453°C

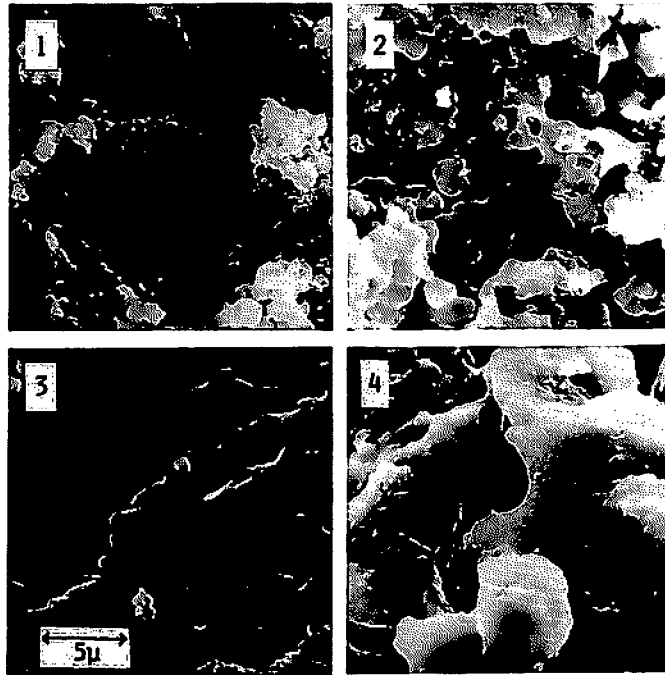


Fig. 5 Scanning electron micrographs of boron
Sample; 1) boron unoxidized, 2) boron heated for 100 min at 650°C, 3) boron heated for 10 hrs at 650°C, 4) boron-sodium fluoride mixture heated for 4 hrs at 500°C

下するなど、反応の様子はホウ素のみの場合とは異った。この結果から、混合物の酸化反応の機構はホウ素のみの酸化反応とは異なると考えられる。

Fig. 5 に加熱前の無定形ホウ素 (1), 空气中 650°C で 100 分 (2), 10 時間 (3), およびフッ化ナトリウムとの混

合物を 500°C で 4 時間 (4) 加熱後の試料の 5000 倍の走査型電子顕微鏡の写真を示す。

反応前の無定形ホウ素は褐色の 0.4~1.5μ の小粒子である。650°C で 100 分加熱すると、生成物どうしの局所的な凝集や融解が生じ、10 時間後には大粒子となる。

しかし、光学顕微鏡による観察から、10時間加熱後も試料の色は褐色で、反応前とは殆んど変わらず、反応容器内での容積変化も余り認められない。これは試料全体にわたるガラス化が起っていないことを示すと考えられる。これに対して、フッ化ナトリウムを添加した場合の電子顕微鏡写真では、ホウ素のみの場合よりかなりの低温で粒子の凝集が認められた。4時間加熱後の試料の光学顕微鏡による観察から、試料は透明でガラス化しており、著しい容積の減少も認められた。以上の結果から、(1)ホウ素酸化に対してハロゲン化物の添加はホウ素表面に存在する緻密な酸化皮膜を除去することにより反応の開始を容易にするが、(2)酸化反応がかなり進行すると、生成物の融解、凝集およびガラス化が以後の酸化を抑制すると推定される。

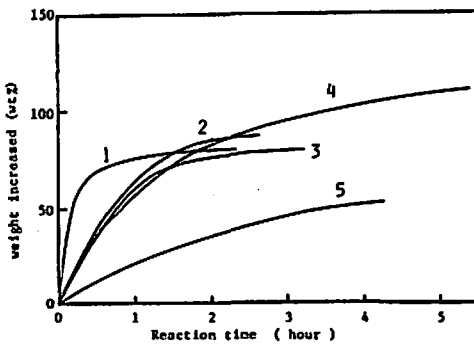


Fig. 6 Isothermal oxidation of the mixtures of boron and various halides in air
Sample; 10mg of the mixture of 50% boron and 50% halide (by weight), halide; 1) NaF, 2) LiF, 3) NaBr, 4) KCl, 5) NaCl, temperature; 600°C

Fig. 6 に無定形ホウ素の空気酸化に及ぼす種々のハロゲン化物の影響を 600°C で等温反応を行うことにより検討した結果を示す。

いずれのハロゲン化物を添加した場合もホウ素のみより反応は速く、酸化は促進され。これは上述のフッ化ナトリウムの場合と同様に、ハロゲン化物の低温での酸化皮膜の除去によると考えられる。しかし、この効果は添加するハロゲン化物の金属ハロゲンの種類によって異なり、フッ化ナトリウムの効果が最も大きかった。

3.3 ホウ素酸化反応の機構

前節でのホウ素およびホウ素とハロゲン化物との混合物の空気中での酸化反応に関する実験から、次の2つの結果が得られた。すなわち、(1)表面に生成する酸化物層またはガラス化した層が酸素ガスの拡散抵抗と

なり酸化反応を抑制すること、および(2)その反応機構は重量増加速度式の相違からホウ素のみとハロゲン化物添加系では異なることである。以上の結果と速度式の解析により、ホウ素の酸化反応の過程を考察する。

走査型電子顕微鏡観察の結果 (Fig. 5-1) から、無定形ホウ素粒子は近似的に球状と見做しうる。このホウ素およびそのハロゲン化物との混合物を高温で空气中に放置すると、表面に三酸化二ホウ素の生成物層を生じ、内部にホウ素の未反応部が残る。以後のこの系の反応は、(1)ホウ素表面の酸素ガス境界を通しての酸素ガスの拡散、(2)生成した酸化物層を通しての酸素の拡散、(3)未反応ホウ素表面での式(1)によるホウ素の酸化反応の三つの過程を通して進行する。これらの三つの直列過程が近似的に擬定常状態にあるとする場合については、矢木らや Mckewan の未反応核モデルが適用でき、次の式(2)~(4)が誘導されている^{5) 6)}。

すなわち、(1)のガス境界拡散過程が律速の場合は、

$$K_1 t = R \quad (2)$$

で示される。ここで、 R はホウ素の酸化率で、 W_0 , W_t を時間0および t での重量、 M_B , $M_{B_2O_3}$ をホウ素と三酸化二ホウ素の分子量とすると

$$R = \left\{ (W_t - W_0) / W_0 \right\} \times (2M_B / M_{B_2O_3})$$

で示される。 K_1 は定数で、その逆数が時間の次元を持つ無次元化パラメータである。

(2)の生成物層内の拡散が律速である場合には、

$$K_2 t = 1 - 3(1-R)^{2/3} + 2(1-R) \quad (3)$$

で示される。ここで、 K_2 は K_1 と同様の定数である。

(3)の表面反応が律速である場合には、

$$K_3 t = 1 - (1-R)^{1/3} \quad (4)$$

で示される。ここで、 K_3 は K_1 と同様の定数である。

ホウ素およびそのハロゲン化物との混合物の酸化率—時間曲線(またはFig. 3, 4, 6の重量増加率—時間曲線)はいずれの場合も直線とはならなかった。従って、式(2)で示される酸素ガス境界拡散が律速ではないと考えられる。ホウ素の酸化反応で生成する三酸化二ホウ素はガラス化することが知られている¹⁾。しかし、先の加熱後の試料の光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による観察から、ホウ素のみの場合はハロゲン化物を添加した場合に比較してガラス化の速度は遅いことが判った。これに対して、ハロゲン化物を添加した場合はハロゲン化物と生成物のガラス化は低温で起るので、この表面生成物層を通しての酸素の拡散は著しく抑制されると考えられる。

そこで Fig. 3 のホウ素の等温反応の場合は表面反応律速を仮定した式(4)に、Fig. 4 および Fig. 6 のハロゲン化物を添加した場合は生成物層内拡散律速を仮定し

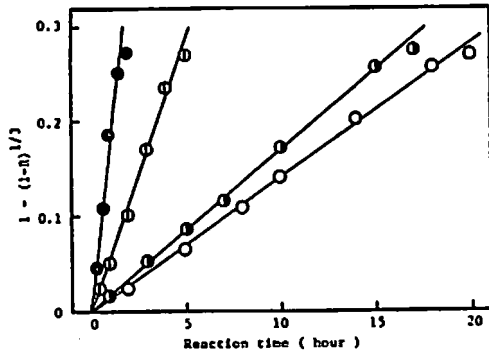


Fig. 7 Plots of a surface reaction-controlled shrinking unreacted-core model in the case of boron oxidation
Temperature; ●: 680°C, ○: 650°C,
○: 615°C, ○: 600°C

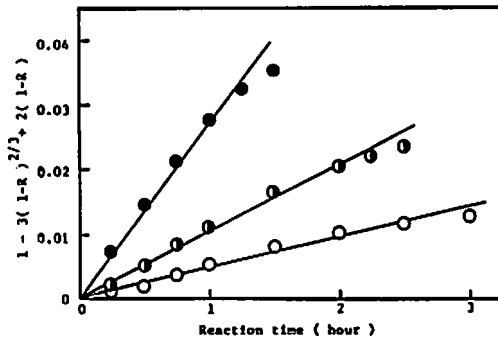


Fig. 8 Plots of a diffusion-controlled shrinking unreacted-core model in the case of the isothermal oxidation of the mixture of boron and sodium fluoride
Temperature; ○: 500°C, ○: 470°C,
●: 453°C

た式(3)に結果をプロットして、その適合性を検討した。これらの結果をFig. 7, 8, 9に示した。いずれの場合も本実験のかなりの範囲で良い直線性を示した。Glassman⁷⁾は白金線上にCVD法で調製したホウ素の燃焼にはその温度によって五つの異なる律速過程が存在し、800°C以下の低温では律速過程は生成物層内を通しての酸素ガスの拡散としている。本実験の無定形ホウ素の700°C以下での空気酸化の律速過程はその表面反応過程と考えられ、Glassmanとは異なる結果が得られた。これは試料調製方法および実験方法(酸素ガス圧測定法)の相違によると考えられる。

4. 結論

ホウ素およびホウ素のハロゲン化物との混合物の熱

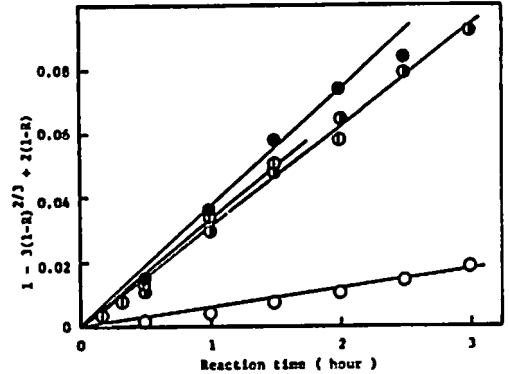


Fig. 9 Plots of a diffusion-controlled shrinking unreacted-core model in the case of the isothermal oxidation of the mixtures of boron and various halides
Temperature; 600°C, halide; ●: LiF,
○: NaBr, ○: KCl,
○: NaCl

反応性の検討から、次の結果が得られた。

無定形ホウ素を空气中で加熱すると600°C~1000°Cで酸化反応を起すが、生成物の融解や凝集が進行して完全には酸化されない。等温反応の結果から、その酸化の過程は表面反応律速を仮定した式(4)で良く説明された。

ハロゲン化物を添加した無定形ホウ素の初期の酸化反応は、ハロゲン化物がホウ素表面の緻密な酸化皮膜を除去することにより著しく促進される。しかし、反応の進行に伴い、生成物とハロゲン化物のガラス化作用により反応は抑制された。等温での酸化反応の結果は酸素ガスの生成物層内拡散が律速の式(3)によく適合した。

文 献

- 1) J. W. Meller, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. V, Longmans, Green and Co. Ltd (1967) p14
- 2) 原泰毅, 松岡征剛, 長田英世, 工業火薬協会誌, 31 (No.3), 149 (1970)
- 3) 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)
- 4) JIS K 1457
- 5) 矢木栄, 国井大蔵, 工業化学雑誌, 56, 131 (1953)
- 6) W. M. Mckewan, Trans. Metall. Soc. AIME, 212, 791 (1958), *ibid*, 218, 2 (1960)
- 7) I. Glassman, "Solid Propellant Rocket Research", Academic Press (1960) p253

Effect of Halides on the Oxidation of Powdered Boron in Air*

by Hidetsugu NAKAMURA**, Yasunari MAESHIMA**, Yasutake HARA**
and Hideyo OSADA**

The oxidation of powdered boron and its mixtures with various halides in air were investigated by means of thermal analysis, X-Ray analysis, scanning electron micrograph and chemical analysis et al. Results were as follows.

Amorphous boron was oxidized at the temperature range of 600°—1000°C on heating, but the oxidation was not brought to completion owing to the formation of surface oxide layer. Under isothermal conditions, the oxidation of boron proceeded following a surface reaction — controlled shrinking unreacted—core model (equation 4).

Addition of halide lowered the temperature at which the oxidation of boron commenced because of its removal of the stable oxide layer. But as the oxidation proceeded gradually, vitrescence of the mixture of boron oxide and halide occurred and consequently the further oxidation was restrained. A diffusion — controlled shrinking unreacted — core model (equation 3) accounted for most of the isothermal data for the mixtures of boron and halides satisfactorily.

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

(**Department of Environmental Science, Kyushu Institute of Technology,
Sensui-machi, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Japan)
