

## 【論文】

過塩素酸カリウム・ジルコニウムニッケル合金混合系の  
電気火花感度について

藤田 皓大\*、園田 真也\*\*、永石 俊幸\*\*\*

Ignition sensitivity of  $\text{KClO}_4/\text{Zr-Ni}$  alloy by electric spark

Koudai FUJITA, Shinya SONODA, and Toshiyuki NAGAISHI

**Abstract:** Ignition sensitivity of equi-weight mixture of  $\text{KClO}_4/\text{Zr-Ni}$  alloy by electric spark was experimentally studied with the approaching electrode method and the probe plate method. Thermal analysis was also carried out. The ignition sensitivity order are shown by  $\text{Zr} > \text{Zr-Ni}(7:3) > \text{KClO}_4/\text{Zr-Ni}(7:3) > \text{Zr-Ni}(3:7) > \text{KClO}_4/\text{Zr-Ni}(3:7)$  for the approaching electrode method and  $\text{Zr} > \text{Zr-Ni}(7:3) > \text{Zr-Ni}(3:7)$  for the probe plate method. In thermal analysis, the reaction between  $\text{KClO}_4$  and Zr-Ni alloy was observed. This reaction is deduced to be the reaction between  $\text{KClO}_4$  and Zr.

**key words:** Ignition sensitivity, electric spark,  $\text{KClO}_4$ , Zr-Ni alloy

## 1. 緒言

$\text{KClO}_4$ とZrの混合系は、花火等の火工品やエアバックの点火装置などに使われている。 $\text{KClO}_4$ -Zr混合系は常温では極めて安定であるが、電気火花などによる発火事故も報告されている。各種電気的刺激に対してかなり鋭感であることが知られており、電気火花による感度はZrの感度が異常に高いことに起因している<sup>1)</sup>。そこで、本実験では $\text{KClO}_4/\text{Zr}$ の熱挙動とZrの代わりにZrとNiの合金(7:3と3:7の2種類)を使ったときの、熱挙動と各種電気火花感度を求め、比較検討した。

## 2. 実験

$\text{KClO}_4$ は市販の特級試薬を、ZrとZr-Ni合金はN社提供のものを使用した。

熱挙動は、DTA/TG、発火待ち試験、X線回折などにより検討した。

Zr、Zr-Ni及び $\text{KClO}_4/\text{Zr-Ni}$ 混合系の電気火花による発火感度の比較を行った。

電気火花感度試験は二つの方法でおこなった。一つは接近電極法で、装置図と回路図をFig. 1, Fig. 2に示す。操作は、スイッチの切り替えなしで充放電ができ、鋭感な物質の電気火花感度を求めるときに使われる。

もう一つはCRプローブプレート法で、装置図と回路図をFig. 3, Fig. 4に示す。操作は、金属板の上に置いた試料を、電圧を印加した金属棒で押さえつけ互いにこすり、発火が起こるかどうかを調べることである。摩擦(機械的刺激)と電気火花を同時に与えて発火感度を求める試験法である。

解析法として接近電極法では、Dixon法を用いた。Dixon法とは、発火率40~80%の間から等間隔で点を取り、計算上50%発火付近エネルギーから試験を始め、発火した場合は電圧を下げ、不発火の場合は電圧を上げながら計30回試験を行い、発火率を求め、そのデータをもとに推定する方法である<sup>2)</sup>。

CRプローブプレート法では、Probit法を用いた。Probit法とは、発火率0%から100%の間の6点を試験するレベルとして選び、それぞれのレベルで20回試験を行い、それぞれのレベルでの発火率を求め、そのデータをもとに感度曲線を推定する方法である。この方法は試験回数が多いほど、より正確な推定を行えると考えられるが、試験回数が増えるとそれだけ試験に要する時間が増え、また試料の量が多く必要となる。普通Probit法は正確な感度を求めたいときに用いる<sup>3)</sup>。

50%発火エネルギーは $E=1/2CV^2$ の式により求めた。

\*九州産業大学工学部物質生命化学科研究生

\*\*九州産業大学大学院工学研究科

\*\*\*九州産業大学工学部物質生命化学科

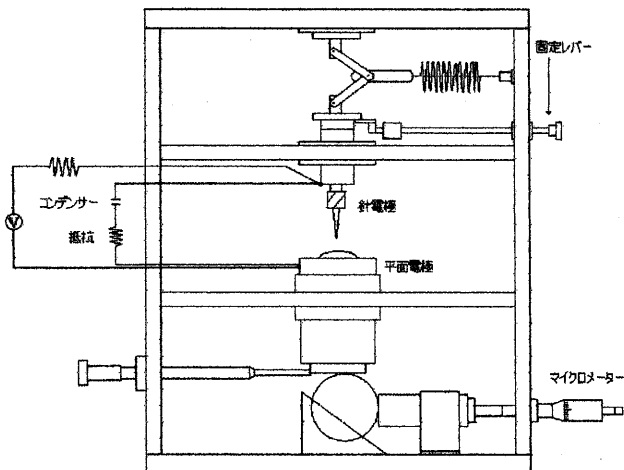


Fig. 1 接近電極装置

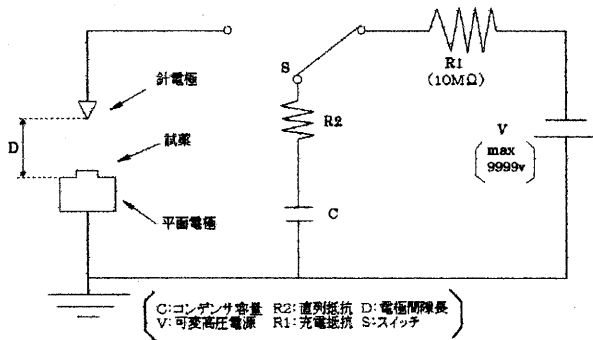


Fig. 2 接近電極法の電気回路

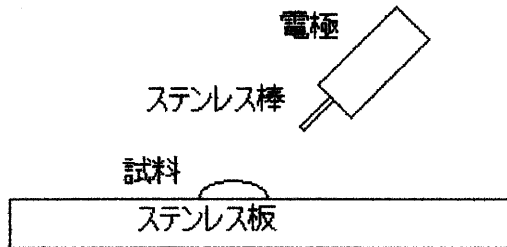


Fig. 3 CRプローブプレート試験装置

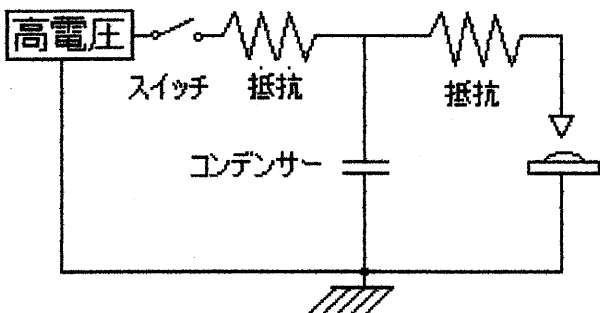


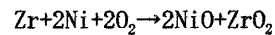
Fig. 4 CRプローブプレート電気回路

3. 結果

3-1 Zr, Zr-Niおよび $KClO_4$ -(Zr-Ni)混合系の熱分析

Fig. 5にZr, Zr-Ni(3:7)およびZr-Ni(7:3)のDTA/TGを示す。発熱ピークは、3:7が450°C、7:3が415°Cに認められ、Zrの多い方が発熱ピーク温度は低い。

TGによる重量増加率はそれぞれ30.39, 33.39%となった。Fig. 6, 7にX線回折を示す。酸化ニッケルと酸化ジルコニウムが認められ、いずれの場合も次のような反応式が考えられる。



酸化反応は完全には進行していない。Fig. 8に $KClO_4$ -Zr混合系のDTA/TGを示す。Zr-Niの酸化反応の他に430°C付近に鋭い発熱ピークが認められる。急激な重量減少も起こっている。この鋭い発熱ピークはZrと $KClO_4$ の反応と考えられ、Fig. 9に $KClO_4$ -Zr混合系のX線回折を示す。よって、次のような反応式が考えられる。

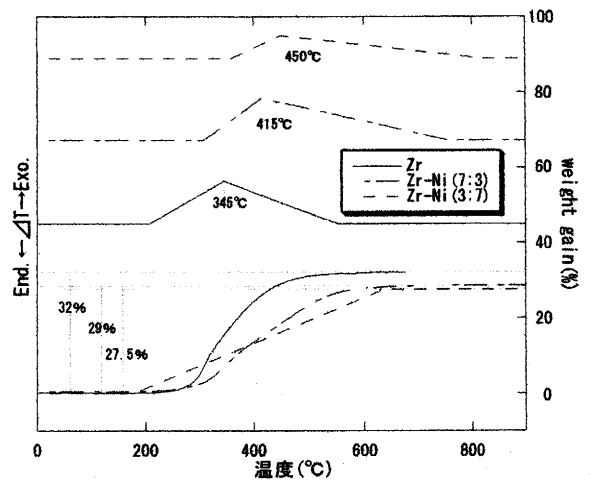
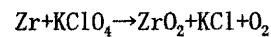


Fig. 5 Zr, Zr-Ni(3:7), (7:3)のDTA/TG

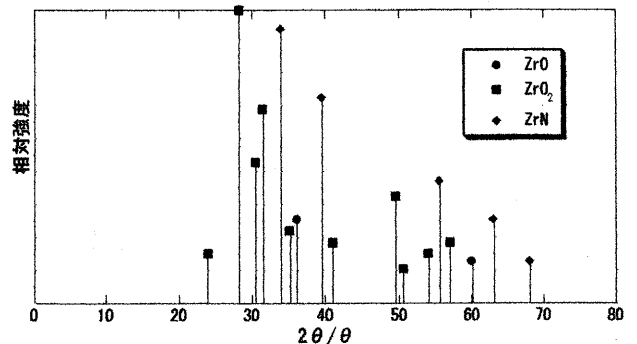


Fig. 6 Zr単体の発火後のX線回折

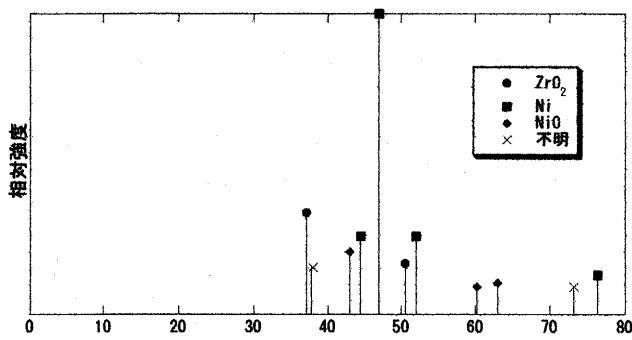


Fig. 7 Zr-Ni (3:7) 発火後のX線回折

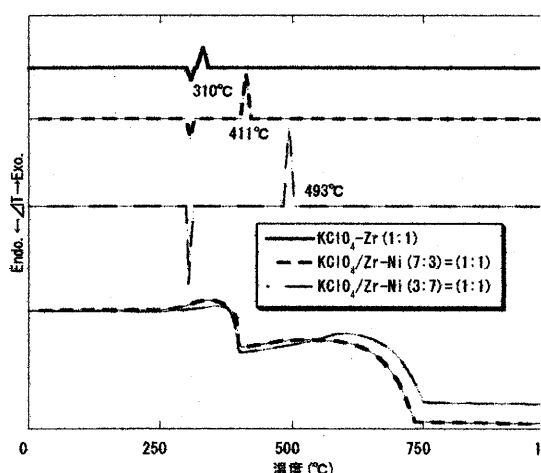


Fig. 8  $KClO_4$ -Zr (1:1),  $KClO_4$ /Zr-Ni (7:3) = (1:1), (3:7) = (1:1) のDTA/TG

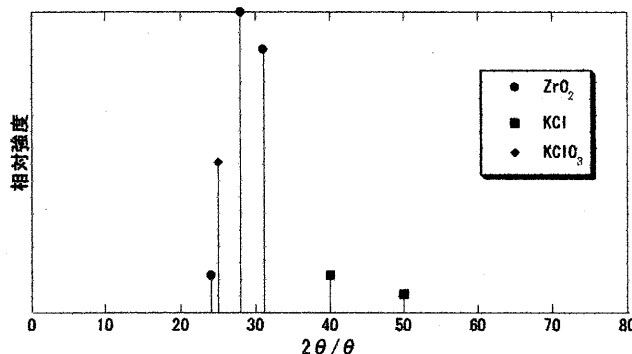


Fig. 9  $KClO_4$ -Zr 発火後のX線回折

3-2 Zr, Zr-Ni,  $KClO_4$ -Zr混合系の発火待ち試験

Table 1にZr, Zr-Ni及び $KClO_4$ -Zr混合系の発火待ち試験の結果を示す。

Zr単体では、最低発火温度218℃、活性化エネルギー61kJ/molである。 $KClO_4$ やNiを加える事により発火温度は高くなっている。Niとの合金にすることによりZrの発火温度が高温移動している。

Table 1 Zr, Zr-Ni及び $KClO_4$ -Zr混合系の最低発火温度と活性化エネルギー

	最低発火温度 (°C)	活性化エネルギー (kJ/mol)
Zr	218	61
Zr-Ni(7:3)	320	58.2
Zr-Ni(3:7)	380	27.7
$KClO_4$ -Zr (7:3)	310	37.4
$KClO_4$ -Zr (5:5)	290	58.4
$KClO_4$ -Zr (3:7)	264	67.4

3-3 接近電極法を用いての電気火花感度

接近電極法による直列抵抗と50%発火エネルギーの結果をFig. 10に示す。

Zr単体の場合では、50%発火エネルギーがかなり小さく、非常に鋭感である。そこにNiを加えると、50%発火エネルギーは大きくなり感度は鈍くなる。

さらに $KClO_4$ をZr-Ni混合系に加えても、50%発火エネルギーが大きくなる傾向がみられた。

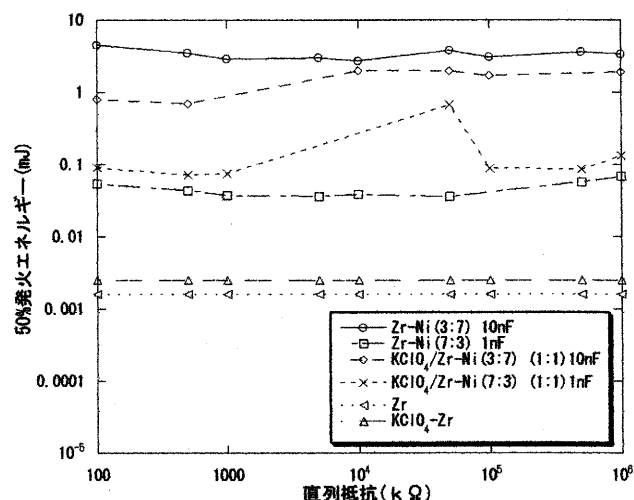


Fig. 10. 接近電極法による直列抵抗と50%発火エネルギーの関係

3-4 CRプローブプレート法による電気火花感度。

CRプローブプレート法による直列抵抗と50%発火エネルギーの結果をFig. 11に示す。

Zr単体及びZr-Ni混合系のみ結果を示す。接近電極法同様に、Zr単体の場合ではかなり鋭感であることが確認され、Niの量を多く混合することにより50%発火エネルギーが大きくなっていくことがわかる。

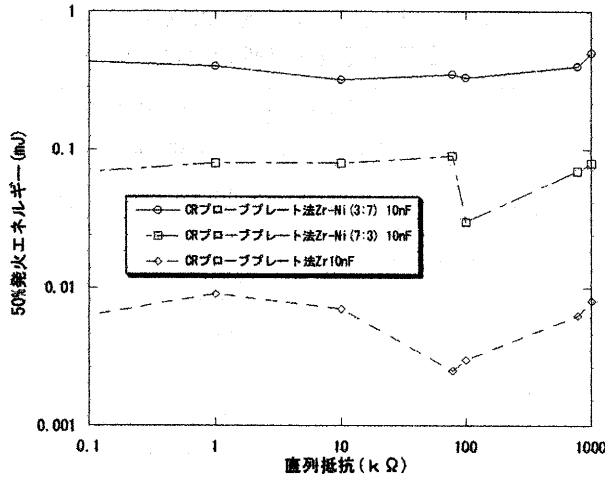


Fig. 11 CRプローブプレート法による直列抵抗と50%発火エネルギーの関係

3-5 各電気火花感度試験の比較

Fig. 10, 11をもとに、各電気火花感度試験の最小値を示す各条件をTable 2, 3に示す。

CRプローブプレート法で実験を行った場合には、接近電極法に比べて、いずれの場合も低い50%発火エネルギーが確認された。そのことから、接近電極法よりも感度が鋭く現れており、これは火花放電とこすることにより摩擦のエネルギーも加わったためと解される。

Table 2 接近電極法による最小50%発火エネルギーと条件

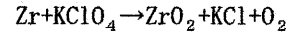
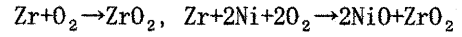
試料 (混合比)	間隙長 (mm)	直列抵抗 (kΩ)	コンデンサー 容量(nF)	最小発火エネ ルギー(mJ)
Zr-Ni(3:7)	1	100	10	2.72
Zr-Ni(7:3)	1	5	1	0.36
KClO <sub>4</sub> /Zr-Ni(7:3) (1:1)	1	0.1	10	0.891
KClO <sub>4</sub> /Zr-Ni(3:7) (1:1)	1	50	1	0.673
KClO <sub>4</sub> -Zr(1:1)	5/100	0	0.0357	0.00251
Zr	5/100	0	0.0357	0.00158

Table 3 CRプローブプレート法による最小50%発火エネルギーと条件

試料 (混合比)	直列抵抗 (kΩ)	コンデンサー容量 (nF)	最小発火エネルギー (mJ)
Zr-Ni(3:7)	100	0.01	0.311
Zr-Ni(7:3)	100	0.01	0.016
Zr	100	0.01	0.0017

4. 考察

1. 熱挙動はZrの割合が大きいと発熱反応は激しくなる。
2. KClO<sub>4</sub>の添加により、激しい発熱反応が起こる。また、Niの割合が多くなると発熱は小さい。



3. 接近電極法, CRプローブプレート法より、Zrの割合が大きいと電気火花感度は鋭感で低い。だが、ZrにKClO<sub>4</sub>を混合することにより電気火花感度は大きくなる。さらに、Niを加えることにより鈍くなる。

4. KClO<sub>4</sub>/Zr-Ni < KClO<sub>4</sub>-Zr < Zrの順に電気火花感度は良くなる。

5. 接近電極法よりも、CRプローブプレート法を用いての試験のほうが、低い50%発火エネルギーが確認された。

5. 参考文献

- 1) 黒田 英司, 永石 俊幸, “火薬学会誌”, Vol. 56, pp. 78~, (1995)
- 2) 奈良崎 宏 修士論文(平成12年度)
- 3) 黒岩 紀臣 卒業論文(平成15年度)