

【論文】

酸化剤とZr/Ni合金混合系の電気火花感度

佐野 洋一*・日高 健太郎**・永石 俊幸*・黒田 英司***

Ignition sensitivity oxidizing or Zr/Ni mixture by electrostatic discharge

Youichi SANO, Kentaro HIDAKA, Toshiyuki NAGAISHI and Eishi KURODA

Abstract: This study was carried out to obtain thermal and ignition sensitivity of the mixture of KClO_4 and Zr/Ni alloy. This mixture shows the violent exothermic reaction. It was suggested the rate determining step of the thermal ignition of the mixture is the ignition of Zr in Zr/Ni alloy. As the electrostatic discharge test, approaching electrode and CR probe plate methods were used. Ignition sensitivity of Zr/Ni alloy by approaching electrode and probe plate methods was less sensitive than that of Zr. The 50% minimum energy of ignition by the CR probe plate method was more sensitive than by the approaching electrode method. Thermal reaction scheme was deduced as; $\text{Zr/Ni} + \text{KClO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{NiO} + \text{KCl} + 1/2\text{O}_2$.

Keywords: electrostatic sensitivity, Zr/Ni alloy, KClO_4 , minimum energy of 50% ignition

1. はじめに

火工品などとして多くの産業で使用されているエネルギー物質は外部から何らかの刺激によって燃焼や爆発などの化学変化が起きる。なかでもエネルギー物質の一つである火薬類はその種類や化学的性質によって外部から加えられる刺激に対して感度差がある。感度とはそれらの物質に外部から刺激を与えたときに起こる種々な反応の起こりやすさのことである¹⁾。エネルギー物質の感度試験法としては衝撃、打撃、摩擦、熱および火炎などがあり、エネルギー物質を製造している各企業はこれら多くの測定データの報告を参考とし危険性を考え、安全性に十分配慮している²⁾。しかし、火工品製造工場等での事故は時々起こっているのが現状であり、この原因として静電気が関与した事故の報告も少なくない³⁾。静電気による発火事故の例として酸化剤と各種金属の混合系によるものがある。その中でも KClO_4 とZr混合系は常温では安定であるが静電気により容易に発火する。これは静電気によるZrの感度が異常に高いことに起因している⁴⁾。本報告ではZrのかわりにZr/Ni合金を用いたときの酸化剤(KClO_4)との混合系による熱挙動と静電気感度試験(接近電極法, CRプローブプレート法)について検討した。

2. 実験

2-1 試料

Zr/Ni合金(7/3, 3/7)はN社提供のものを使用した。 KClO_4 は和光純薬製試薬特級品を用いた。これら2種類の試薬を種々の混合比(重量比)で混合し、試験試料とした。

2-2 実験方法

2-2-1 熱分析

Zr/Ni合金および KClO_4 単体およびZr/Ni合金と KClO_4 との混合試料(Zr/Ni : KClO_4)のDTA, TGをSEIKO Instruments Ins社製のDTA/TG6300により測定した。

2-2-2 発火待ち試験

Zr/Ni合金単体およびZr/Ni : KClO_4 混合試料をそれぞれペレット状の発火試料を約50個作成し、任意の温度になった電気炉の中に投下し、発火までの時間を測定した。

2-2-4 静電気試験

接近電極法は下部にステンレス製の円柱型(直径2cm, 高さ1.5cm)試料台を設置し、その上に試料を少量乗せ十分に充電させた後、上部より針型の電極を落下させ放電発火させる方法を用いた。CRプローブプレート法はステンレス製の試料台(10cm×20cm×2枚)に少量の試料を20個乗せ、電圧を与えながらペン型の電極を試料にこすり付け放電発火させる方法を用いた。接近電極法の試験方法は30回の試験で電圧を変化させながら発火の有無を調べた。試験後

* 工学部物質生命化学科

** 工学部工業化学科4年生

*** 産業技術総合研究所・爆発安全研究センター

の結果はDixon法により50%発火エネルギーを計算した。CRプローブプレート法の試験方法は20個の試料の発火の有無を調べ、Probit法により50%発火エネルギーを計算した。

2-2-3 X線回折

Zr/Ni合金単体およびZr/Ni:KClO₄混合試料の試験前試料と発火試験後、接近電極法およびCRプローブプレート法試験後の試料を(株)RIGAKU社製の多機能X線構造解析システムRINT2400により試験試料の同定をおこなった。

3. 結果および考察

3-1 Zr/Ni合金単体およびZr/Ni:KClO₄混合試料の熱分析

Fig.1にZr/Ni合金(7/3,3/7)単体およびFig.2にZr/Ni:KClO₄混合試料のDTA/TGを示す。Fig.1よりZr/Ni合金(7/3, 3/7)のどちらも約300°C付近からDTAにおいて発熱反応が見られ、同時にTGより約35%の重量増加が見られた。これはZr/Ni合金の酸化反応であると考えられる。反応式を示した。

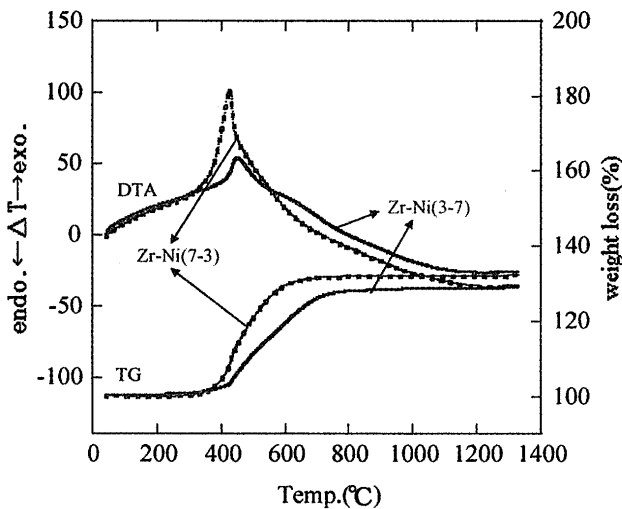
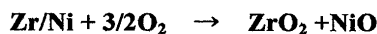


Fig.1 DTA and TG curves of Zr/Ni alloy powders

Fig.2よりZr/Ni:KClO₄混合試料はDTAより約300°C付近でKClO₄の転移による吸熱後、Zr/Niによる穏やかな発熱反応の後、約500°Cで激しい発熱反応が見られた。同時にTGより最初の穏やかな発熱反応では増加し、次の激しい発熱反応と750°C以上では減少が見られた。これは最初の穏やかな発熱反応はZr/Niの酸化反応であり、500°Cの激しい発熱反応はKClO₄の分解反応であると考えられる。その後約750°C以上で吸熱反応が見られた。これはKClO₄の分解生成物であるKClの融解と分解反応であると考えられる。

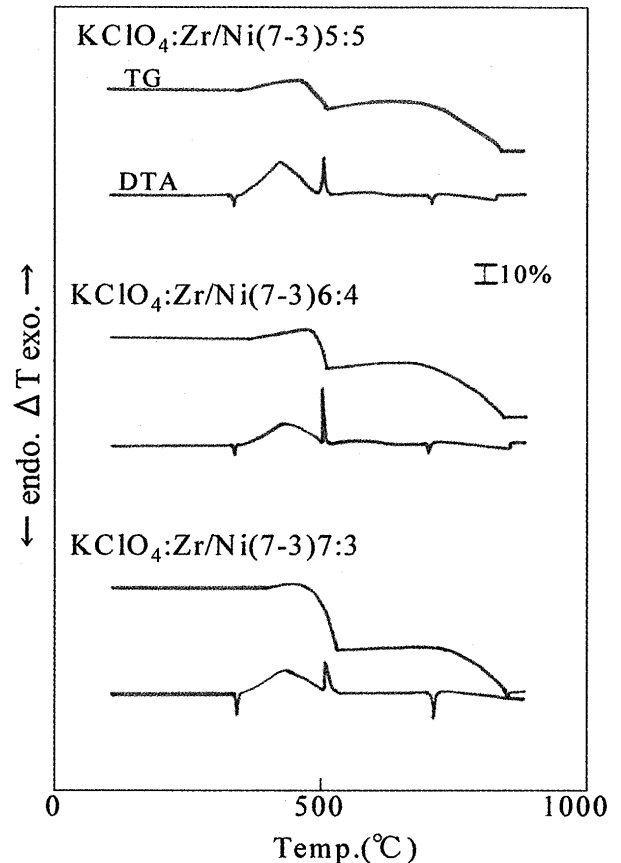


Fig.2 DTA and TG curves of Zr/Ni alloy and KClO₄ mixtures

3-2 Zr/Ni合金単体およびZr/Ni:KClO₄混合試料の発火待ち試験

Fig.3にZr/Ni合金(7/3)単体およびZr/Ni:KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)のLn(1/s)と絶対温度の逆数(1/T)の関係を示す。この直線の傾きから発火エネルギーを求めた結果、Zr/Ni合金(7/3)単体は18.7kJ/molでZr/Ni:KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)はそれぞれ41.5kJ/mol(3:7), 35.0kJ/mol(4:6), 31.2kJ/mol(5:5)が得られた。同様にFig.4にZr/Ni合金(3/7)単体およびZr/Ni:KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)のLn(1/s)と絶対温度の逆数(1/T)の関係を示す。この時の発火エネルギーはZr/Ni合金(7/3)単体は22.3kJ/molとなりZr/Ni:KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)はそれぞれ55.7kJ/mol(3:7), 47.8kJ/mol(4:6), 40.3kJ/mol(5:5)となった。Zr/Ni合金のZr含有量の多い方が発火エネルギーは小さく、発火しやすいことがわかった。またKClO₄を混合した場合においても同様のことが言える。

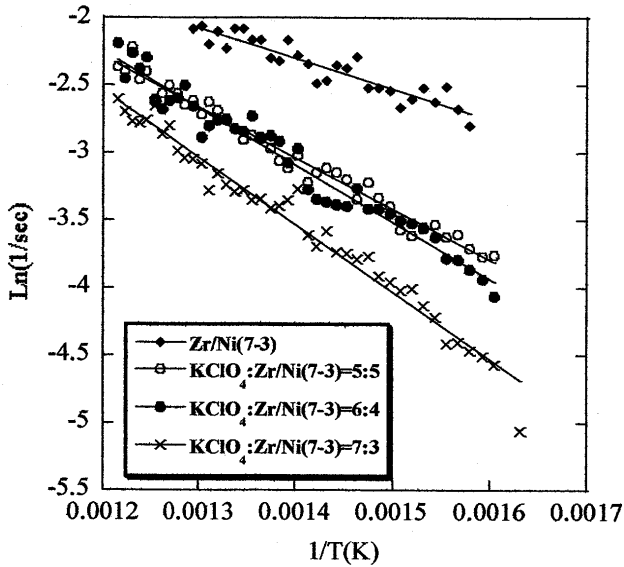


Fig.3 Relationship between the Ln(1/s) and 1/T(K)

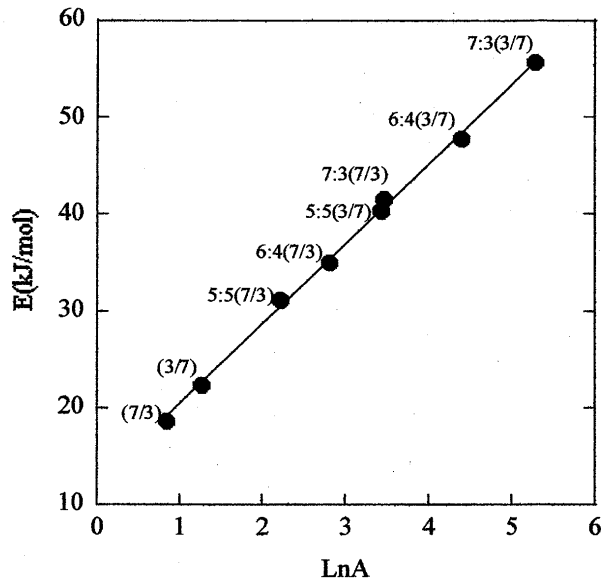


Fig.5 Relationship between the ignition energy and LnA

3-3 Zr/Ni合金単体およびZr/Ni : KClO₄混合試料の静電気感度試験

接近電極法の発火試験は①間隙長(0.5,1.0,1.5,2.0mm)②抵抗(0.1,0.5,1.0,5.0,50,100,500,1000kΩ)③容量(160,480,960,2030,4080,8200,10600,24500pF)の項目についてそれぞれ一番小さな50%発火エネルギーを求める条件を見つけた。Fig.6にZr/Ni合金(7/3)単体およびZr/Ni : KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)の間隙長の違いと50%発火エネルギーの関係を示す。Zr/Ni合金(7/3)単体およびZr/Ni : KClO₄混合試料は間隙長が長くなると50%発火エネルギーが大きくなり、鈍感になることがわかった。

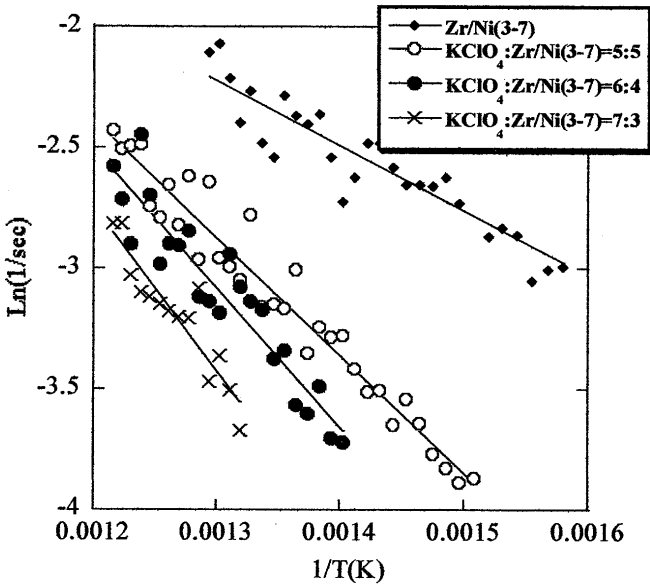


Fig.4 Relationship between the Ln(1/s) and 1/T(K)

Fig.5にZr/Ni合金(7/3,3/7)単体およびZr/Ni : KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)の発火エネルギーと頻度因子の関係を示す。Zr/Ni合金(7/3,3/7)単体の直線上にZr/Ni : KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)のプロットが一致することからこれら反応はZr/Ni合金のZrの発火が引き金となりKClO₄との反応が起こるものと考えられる。

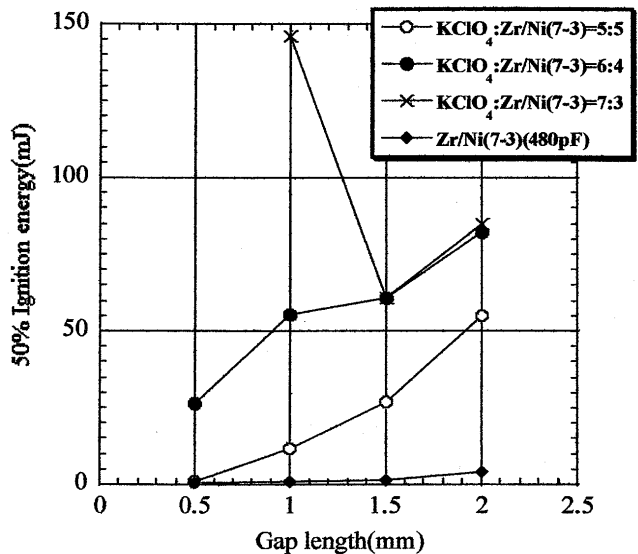


Fig.6 Effect of gap length on electrostatic sensitivity

Fig.7にZr/Ni合金(7/3)単体およびZr/Ni : KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)の抵抗と50%発火エネルギーの関係を示す。Zr/Ni合金(7/3)単体およびZr/Ni : KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)いずれの場合も抵抗値が100kΩまでは50%発火エネルギーに大きな違いは見られないが500kΩ, 1MΩになると50%発火エネルギーは大きく異なる傾向を示した。

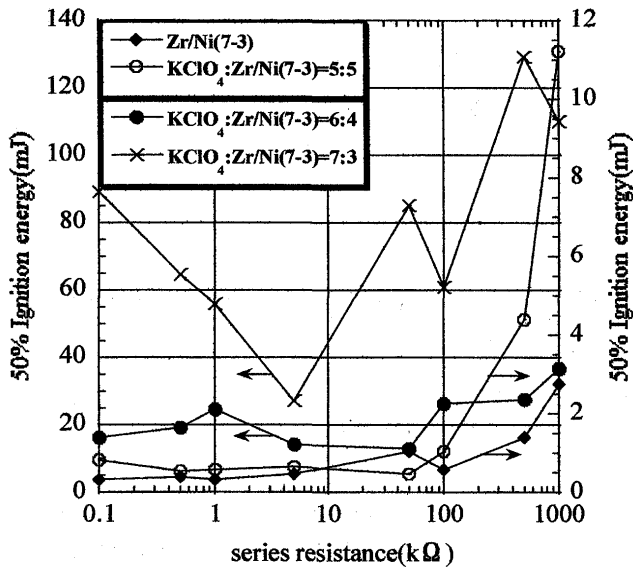


Fig.7 Effect of series resistance on electrostatic sensitivity

Fig.8にZr/Ni合金(7/3)単体およびZr/Ni : KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)の容量と50%発火エネルギーの関係を示す。容量の違いによる50%発火エネルギーはばらつく傾向を示すが、どれも容量10600pF付近で50%発火エネルギーは小さかった。Zr-Ni合金(3/7)の静電気発火試験(接近電極法およびCRプローブプレート法)は電圧を大きくしても発火が見られなかった。また、KClO₄との混合試料においても電圧を大きくしても発火が見られなかった。これはNiの含有量が多いために発火感度が鈍くなったためと考えられる。

CRプローブプレート法は①抵抗(0.1,0.5,1.0,5,10,50,100,500,1000kΩ)②容量(10,60,100,500,1000,2030,4080,6420,10600,24500pF)の項目についてそれぞれ一番小さな50%発火エネルギーを求める条件を見つけた。Fig.9にZr/Ni合金(7/3)単体およびZr/Ni : KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)の抵抗と50%発火エネルギーの関係を示す。接近電極法と同様に抵抗値100kΩまでは50%発火エネルギーに大きな変化は見られないが、500kΩ, 1MΩになると50%発火エネルギーは大きく変わった。CRプローブ

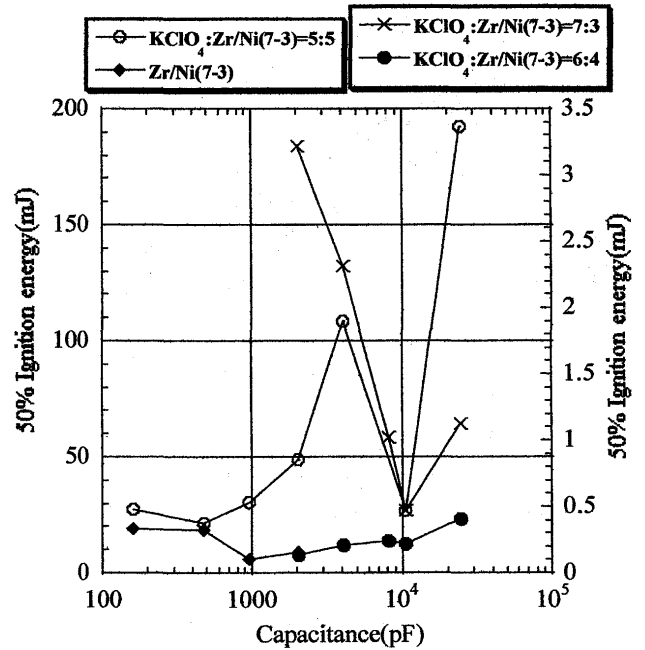


Fig.8 Effect of capacitance on electrostatic sensitivity

プレート法はZr/Ni合金(7/3)単体およびZr/Ni : KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)いずれの場合も同様の傾向を示した。Fig.10にZr/Ni合金(7/3)単体およびZr/Ni : KClO₄混合試料(3:7,4:6,5:5)の容量と50%発火エネルギーの関係を示す。容量が大きくなるに従い50%発火エネルギーは大きくなった。

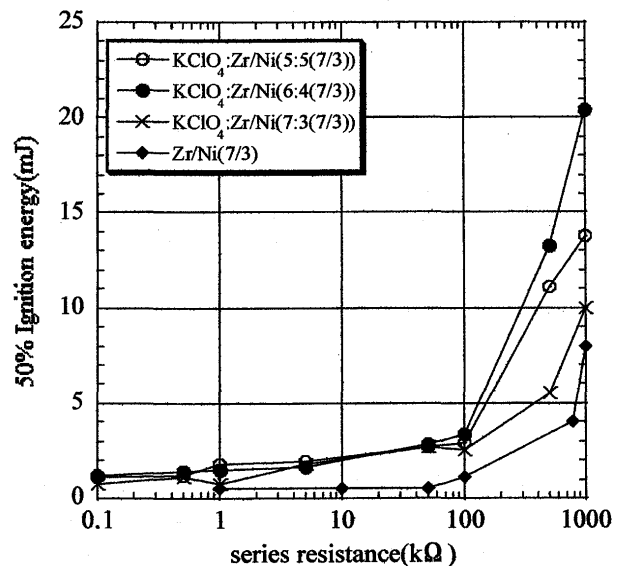


Fig.9 Effect of series resistance on electrostatic sensitivity by probe plate method

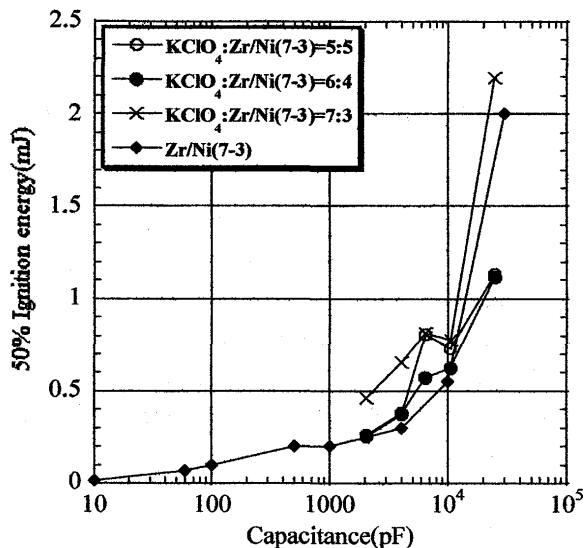


Fig.10 Effect of capacitance on electrostatic sensitivity by probe plate method

Fig.11に接近電極法によるZr/Ni(7/3)合金にKClO₄を0~70%添加した場合と50%最低発火エネルギーの関係を示す。KClO₄の添加量が0%~50%までは0.1mJ/mol~0.5mJ/molの間で推移するがKClO₄の添加量が60%で6.3mJ/mol, 70%で22mJ/molと50%最低発火エネルギーは大きくなった。KClO₄添加量が60%以上でZr/Ni(7/3)合金に対しての希釈効果が見られた。Fig.12にCRプローブプレート法によるZr/Ni(7/3)合金にKClO₄を0~70%添加した場合と50%最低発火エネルギーの関係を示す。KClO₄添加量が0%,50%,60%では約0.2mJ/mol~0.25mJ/molであり70%で感度は少し鈍く, 約0.45mJ/molとなったが接近電極法に比べて約50倍感度が良いことがわかった。

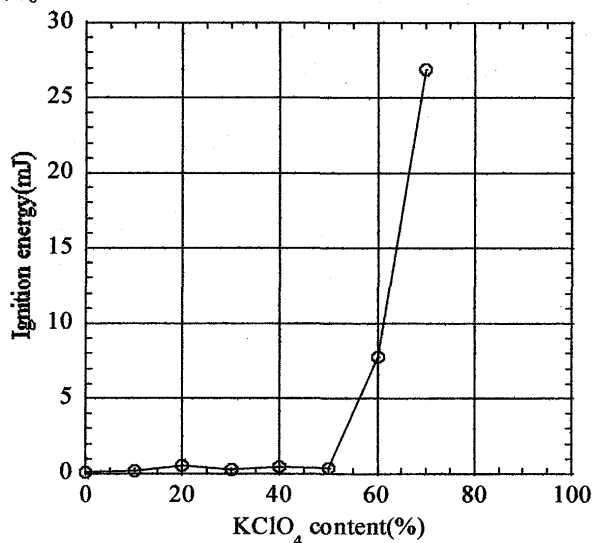


Fig.11 Electrostatic sensitivity of various mixture of Zr/Ni(7/3) alloy with KClO₄ by approaching electric

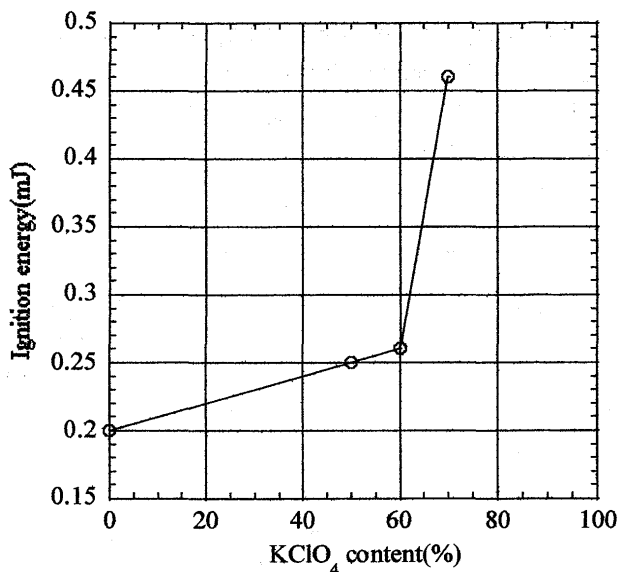


Fig.12 Electrostatic sensitivity of various mixture of Zr/Ni(7/3) alloy with KClO₄ by probe plate

静電気感度試験の等級分類は1級から5級に分類されている。1級は最小発火エネルギーが0.45mJ未満, 2級は0.45mJ以上4.5mJ未満, 3級は4.5mJ以上45mJ未満, 4級は45mJ以上450mJ未満, 5級は450mJ以上となる⁵⁾。このことから本実験の条件においてはZr/Ni合金(7/3)単体は0.103mJ/molおよびZr/Ni:KClO₄混合試料(5:5)は0.375mJ/molと非常に最小発火エネルギーが小さく感度が良いことが得られ, 等級区分は1級となった。またZr/Ni:KClO₄混合試料(4:6,3:7)はそれぞれ7.8mJ/molと26.9mJ/molで等級区分3級となりKClO₄がZr/Ni合金の希釈剤になっていると考えられる。一方, CRプローブプレート法による静電気感度試験の50%発火エネルギーが一番小さいときの条件はどれもが等級区分1級となり接近電極法よりも感度が良いことがわかった。

3-4 発火待ち試験および静電気感度試験後のX線回折

Zr/Ni(3/7,7/3):KClO₄混合試料(5:5)の発火待ち試験後と静電気感度試験後の生成物の確認をおこなった。Zr/Ni(3/7,7/3):KClO₄混合試料(5:5)の発火待ち試験後のX線回折結果, どちらも生成物としてKCl, ZrO₂およびNiOが確認された。Zr/Ni(7/3)の場合はZrO₂のピークが多く見られ, Zr/Ni(3/7)の場合はNiOのピークが多く見られ, Zr/Ni合金とKClO₄の未反応物は見られなかった。Fig.13にZr/Ni(7/3):KClO₄混合試料(5:5)の接近電極法による静電気試験発火後の試料のX線回折結果とFig.14にCRプローブプレート法によ

る静電気試験発火後の試料のX線回折結果を示す。Fig.13の接近電極法およびFig.14のCRプローブプレート法のどちらもKCl, ZrO₂, NiOおよび未反応のKClO₄が確認された。

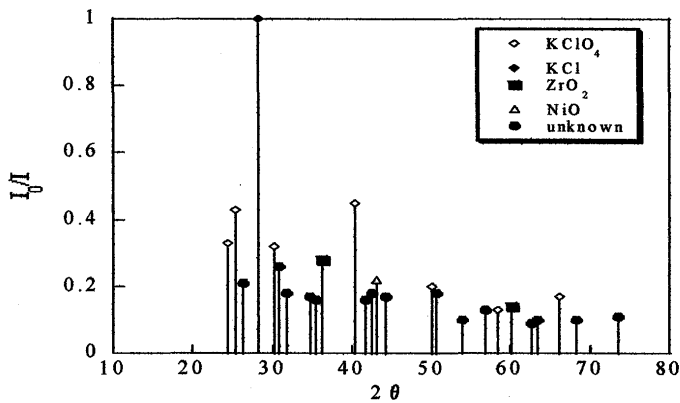


Fig.13 X-ray diffraction pattern of Zr/Ni(7/3) alloy and KClO₄ mixture at after approaching electric

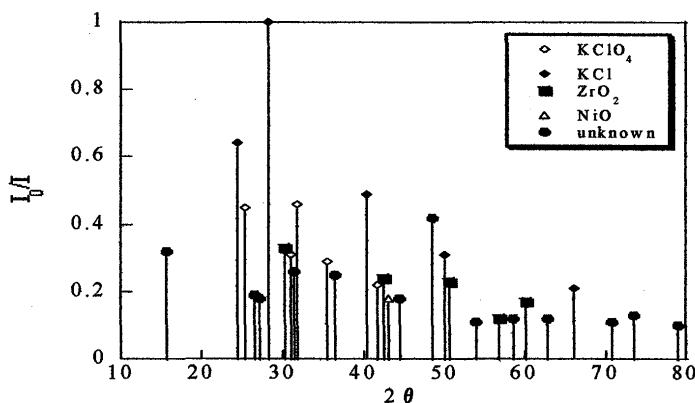


Fig.14 X-ray diffraction pattern of Zr/Ni(7/3) alloy and KClO₄ mixture at after probe plate

これは発火待ち試験では過熱された電気炉の中で十分な熱反応が起きるためにKClO₄の熱反応が完全に起こったものと考えられる。一方、静電気感度試験で未反応のKClO₄が見られたのは互いの電極が近づいたときに起こる静電気によって一部のKClO₄が外にはじかれ、それが未反応として残っているものと考えられる。これはFig.14のCRプローブプレート法による静電気試験発火後の結果からも未反応のKClO₄が見られたことから接近電極法の場合と同様であると考えられる。

以上の結果からZr/NiとKClO₄の全体反応式は

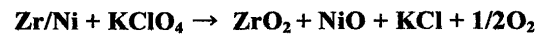


になると考えられる。

Zr単体を用いると接近電極法およびCRプローブプレート法のどちらも非常に感度が高くなる。またKClO₄を混合すると感度は多少鈍くなるものの、安全面から考えると鋭感な範囲である。Zrの代わりにZr/Ni合金をもちいることで感度が接近電極法で約100倍、CRプローブプレート法では約1000倍鈍感になることがわかった。

4. まとめ

- ①Zr/Ni:KClO₄の激しい発熱反応はZr/Ni合金のZrの発火が引き金となって起こる。
- ②Zrに比べてZr/Ni合金を使用することで発火感度が鈍化されることがわかった。
- ③接近電極法よりCRプローブプレート法の方が50%発火エネルギーは低い。
- ④Zr/Ni合金のNi含有量が多くなると発火感度は悪くなる。
- ⑤全体反応式は



となる。

5. 参考文献

- 1) 社団法人 火薬学会編, 「エネルギー物質ハンドブック」, 共立出版, p184(1999)
- 2) 山隅瑞樹, 芝本秀文, 東原千春, 千田国夫, 福田佳香, 萩原利雄, 細谷文夫, 竹内学, “安全工学会誌” vol.45, No.3, p146~p153(2006)
- 3) 吉田忠雄, 田村昌三 監訳, 「危険物ハンドブック」, 丸善, p558(1987)
- 4) 黒田英司, 永石俊幸, “火薬学会誌”, vol.56, p78~p83(1995)
- 5) 黒田英司, 「静電気による発火・爆発の防止」