

ジルコニウムの静電気感度

黒田英司*, 永石俊幸**

ジルコニウムの静電気感度を広範囲の試験条件のもとで検討した。試験した範囲で、最も低い50%発火エネルギーは $1\mu\text{J}$ と非常に低い。一方試験した範囲内で最も高い50%発火エネルギーは $40\mu\text{J}$ であり、最高と最低の50%発火エネルギーの差が少なく、各種条件に対してほぼ同じような感度を示すことがわかった。これらは金属ジルコニウム粒子表面の酸化皮膜が関係して生じたものと考えられた。

1. まえがき

ジルコニウムの製造、使用、貯蔵に際して、各種の危険性があることはよく知られており、過去重大な事故が数多く報告されている。それらのほとんどは、細かく砕いたジルコニウム金属の摩擦や水分が原因となっており、静電気放電が原因と考えられたものもいくつかある¹⁾。

ここでは、静電気に対して非常に鋭感であるとして知られているジルコニウムについて、静電気放電発火危険性を評価する基礎資料を得るために、その静電気放電感度特性を、容量 $10\sim 500\text{pF}$ 、直列抵抗 $0\sim 1\text{M}\Omega$ 及び電極間隙長 $0\sim 1\text{mm}$ と広範囲の条件について検討することにした。

2. 実 験

2.1 試 料

ジルコニウム(Zr)はCerac Incorporated製で、カタログによれば、粒度はtyp. $2\sim 5\text{microns}$ 、Fisher sizeが 1.80micron 、純度は $96\sim 98\%$ 、不純物はAl:0.03%、Cu:0.05%、Fe:0.08%のものである。

試料は水濡状態で受領し、同じく水濡状態で冷暗所に保管した。乾燥は水混じりで泥状のジルコニウムを、時計皿に非常に薄く(1mm以下)広げて、 60°C で24時間行い、48時間以上デシケータ中に保管したものを試料とした。

2.2 静電気感度試験機

米国ARRADCOMに提案されたPicattiny Arsenalの接近電極装置^{2), 3)}に基づいて、設計、製作した装置を使用した。電極間隙長の設定精度は $1/100\text{mm}$ で、横振れやガタが生じないような工夫をした⁴⁾。

上部電極はスチールレコード針で、下部電極は金属基盤電極上に置いた直径 20mm 、高さ 15mm のステンレス円柱コロの頂面平坦面である。試料はその上に耳かき一杯程度の量(約 0.01ml)を自由推積状態で盛った。なお発火が生じたときには、このコロを取りはずし、表面を清浄にした別のコロと交換した。

コンデンサは村田製作所(株)のセラミックコンデンサを用い、回路インダクタンスの影響ができるだけ少なくなるように、電極の近くにぶらさげて設置した。

2.3 感度試験方法及び統計解析方法

0.5CV^2 で計算したエネルギーの水準を4~8個定め、それぞれ水準で25回又は30回の繰り返し試験を行った。試験結果の解析はProbit法^{5), 6)}によって行った。

2.4 実験と解析

ジルコニウムのように、非常に鋭感な物質の静電気感度試験結果が正規分布に適合しているのかどうか、また正規分布に従わない結果がどの程度あるのか不明である。それで今回の実験では、いくつかのエネルギー水準を選定し、それぞれ水準で25又は30回の繰り返し感度試験を行い、その結果をProbit法で解析した。

火薬類の各種感度試験結果は、横軸に刺激量の対数、縦軸に発火率をとって、感度試験結果をプロットすると、S字形曲線(Sigmoid curve)となる場合が多い。縦軸の発火率をProbitの目盛におきかえ、Probit回帰式を最尤法⁶⁾によって求め、母平均の推定値(50%発火エネルギー)と母分散の推定値(標準偏差)を求めた。また静電気感度試験データを、各種統計処理方法

1994年8月8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

で解析するためには、感度試験結果の分布が、ある評価目盛に対して、正規分布に従っている必要があり、これを χ^2 検定⁷⁾によって検討した。

まず最初に、37.5pFで繰り返し実験を行い、次に通常鋭感な物質に対して行われているように、10~1000pFの広範囲の静電容量（以下容量と略記する）で、最近電極間隙長（以下単に電極間隙長という）を0.05mm、直列抵抗なしで感度試験を行った（以下C実験と呼ぶ）。次に電極間隙長を0.05mmの一定とし、静電容量10, 30, 50, 100及び200pFと、直列抵抗なし、直列抵抗20 Ω , 220 Ω , 2k Ω , 20k Ω , 100k Ω 及び1M Ω の全ての組合せ条件について感度試験（以下CR実験と呼ぶ）を行った。

このシリーズの実験では、数多くの後述するような異常感度データが得られたので、次のシリーズでは、容量による感度変化を調べた実験で、異常データの出現確率が低いことが示された500pFの容量で、直列抵抗なし、直列抵抗20 Ω , 220 Ω , 2k Ω , 20k Ω , 100k Ω 及び1M Ω と電極間隙長0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5及び1mmの全ての組合せ条件について感度試験（以下GR試験と呼ぶ）を行った。

3. 実験結果と検討

3.1 Probit法による解析

CR実験とGR実験で、明らかに後述するような異常な感度データであったものを除き、 χ^2 検定を行った42個のデータのうち、横軸目盛をエネルギー目盛としたときは9個、エネルギーの対数目盛としたときは3個のデータが正規分布とはみなせないことがわかった。後者の3個のデータは、相隣る試験エネルギー水準点での発火率が逆転したためであり、これは感度試験にともなう偶発的なものによると考えられ、もっと多くの試験エネルギー水準点のデータがあれば、その逆転データは補償され、正規分布とみなせるようになると思われる。

またジルコニウムのように鋭感な物質については、横軸をエネルギー目盛としたときは、低発火率領域のエネルギーが負になるなど不都合な結果が得られる。このようなことから静電気感度試験では、横軸目盛をエネルギーの対数目盛とすべきであり、そのときは発火率は普通には正規分布となるといえる。

3.2 C 実験

容量37.5pF、直列抵抗なし、電極間隙長0.05mmでの7回の繰り返し実験で得られた感度曲線をFig. 1に示す。この場合には、試料全体が同じ状態にあると考えられ、再現性のあるばらつきのない感度データが得られた。50%発火エネルギーは1.26 μ Jで、標準偏差は対数単位で0.329であった。

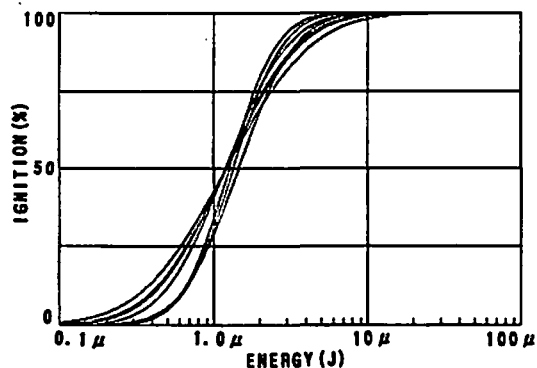


Fig. 1 Reproducible test results

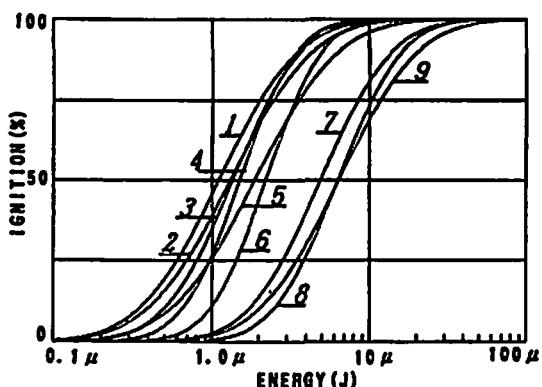


Fig. 2 Sensitivity curves under various capacitances (1: 10pF, 2: 30pF, 3: 50pF, 4: 100pF, 5: 200pF, 6: 400pF, 7: 500pF, 8: 800pF, 9: 1000pF)

次に10~1000pFの容量での試験結果をFig. 2に示す。初期に10~200pFの容量で試験を行い、容量によらず一定の感度曲線が得られるように思われた。その後大きい容量で感度試験を行ったところ、かなり高い50%発火エネルギーが得られた。容量が大きくなるにつれてだんだんと50%発火エネルギーは高くなる傾向はあるが必ずしも規則的であるとはいえない。

3.3 CR実験とGR実験

CR実験では、非常に多くの後述するような異常感度データが認められた。実験の途中でそれに気づき、再実験を行ったものもある。そのような異常データを除くと、大分欠損データはあるが、容量と直列抵抗によって、静電気感度はほぼ規則的に変化していることがわかった。それらをFig. 3と4に示す。容量が小さくなるほど、また直列抵抗が小さくなるほど、50%発火エネルギーがだんだんと低下し、また標準偏差はだんだんと大きくなっていくことがわかる。

GR実験の結果から、Fig. 5と6に、各直列抵抗別に、また電極間隙長別に、それぞれ電極間隙長及び直

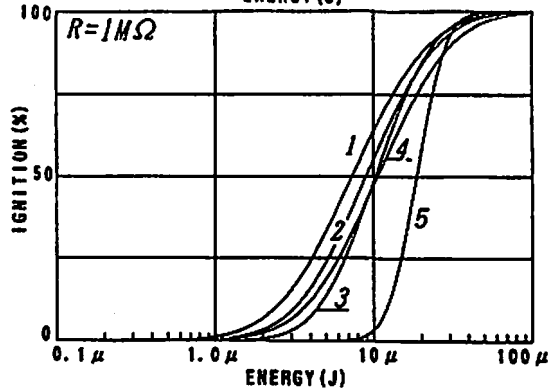
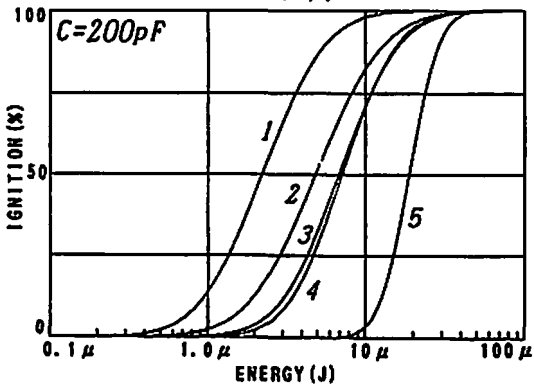
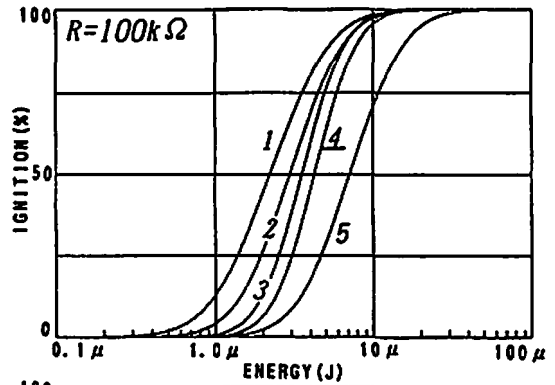
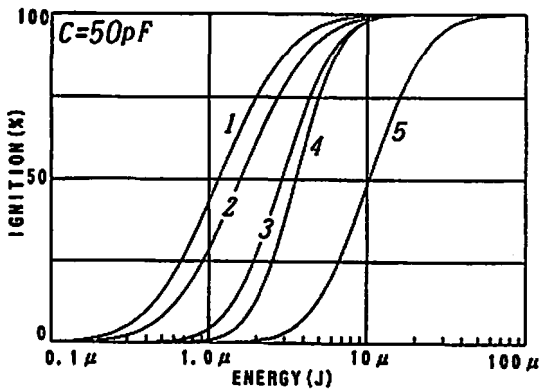
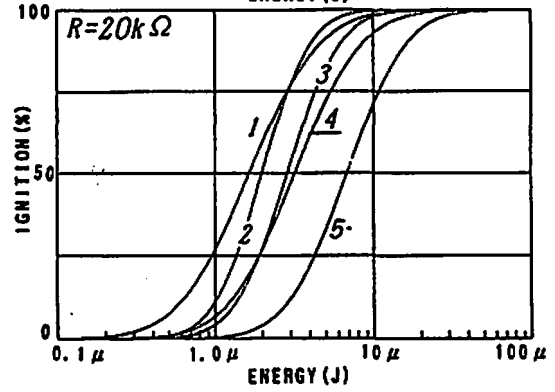
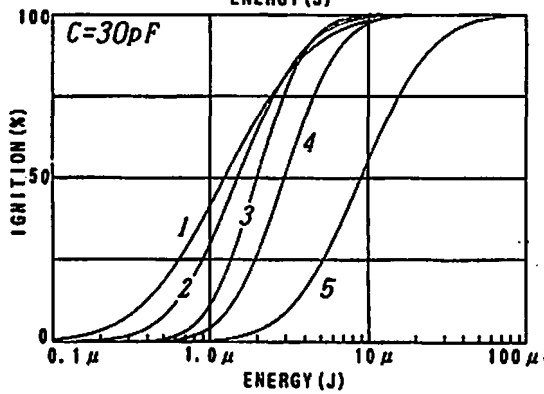
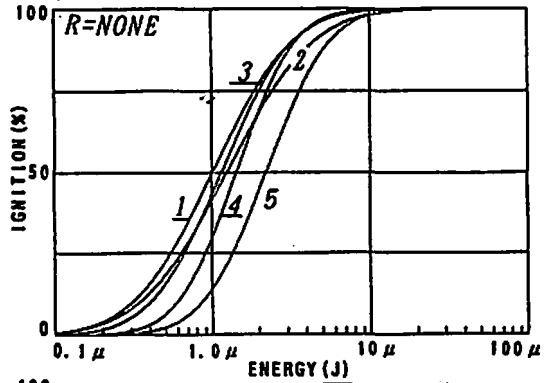
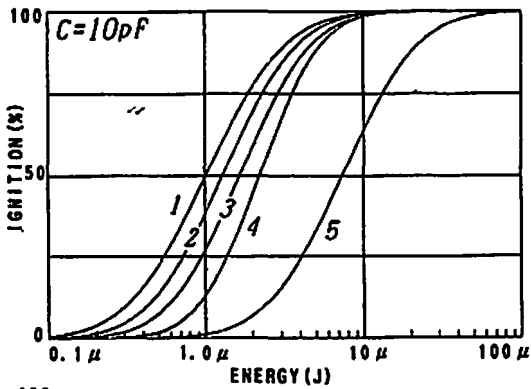


Fig. 3 CR experiment results (gap length=0.05mm)
Sensitivity curve variation with resistance
(1: none, 2: 200Ω, 4: 100kΩ, 5: 1MΩ)

Fig. 4 CR experiment results (gap length=0.05mm)
Sensitivity curve variation with capacitance
(1: 10pF, 2: 30pF, 3: 50pF, 4: 100pF,
5: 200pF)

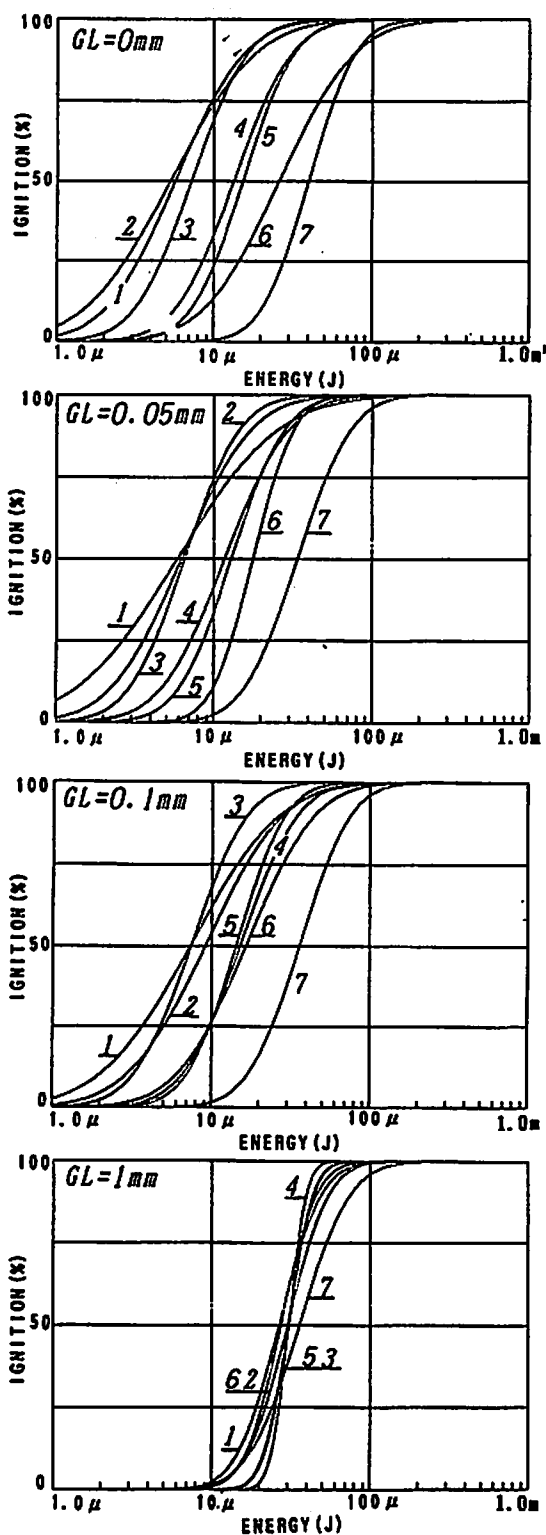


Fig. 5 GR experiment results ($C=500\text{pF}$)
Sensitivity curve variation with resistance
(1 : none, 2 : 20Ω , 3 : 220Ω , 4 : $2\text{k}\Omega$, 6 : $100\text{k}\Omega$, 7 : $1\text{M}\Omega$)

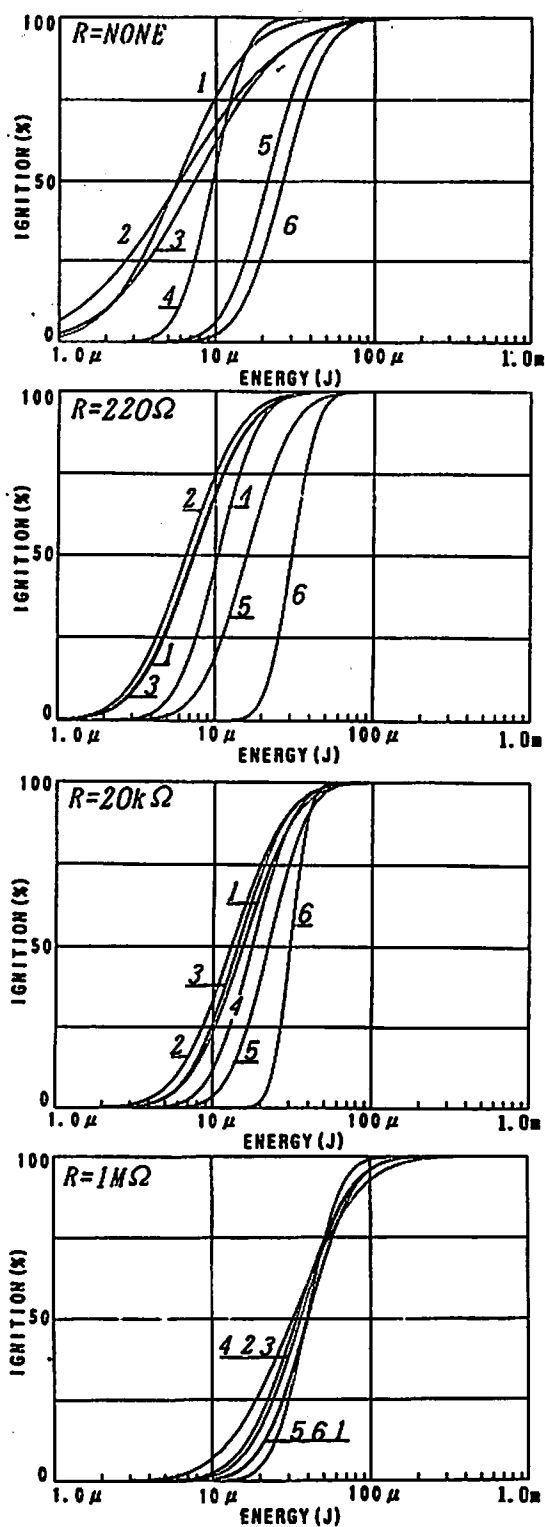


Fig. 6 GR experiment results ($C=500\text{pF}$)
Sensitivity curve variation with gap length
(1 : 0mm, 2 : 0.05mm, 3 : 0.1mm, 4 : 0.2mm, 5 : 0.5mm, 6 : 1mm)

列抵抗による感度曲線の変化状況を示す。明らかに異常であると判定される感度データはこの場合にはほとんどなかった。全体的にみていくつか規則性から逸脱しているものがあるが、全体として次のような規則性が認められる。

直列抵抗が小さくて、電極間隙長が短いときが、最も50%発火エネルギーは低くなる。また50%発火エネルギーが低いものほど標準偏差は大きく、50%発火エネルギーが高くなるにつれて標準偏差はだんだんと小さくなる。

直列抵抗が小さい間は、電極間隙長による感度曲線の変化が大きいが、直列抵抗が大きくなるにつれて電極間隙長による感度曲線の変化は少なくなる。また電極間隙長が短い間は、直列抵抗による感度曲線の変化が大きいが、電極間隙長が長くなるにつれて直列抵抗による感度曲線の変化は少なくなる。そして直列抵抗が大きいつき、また電極間隙長が長いときの感度曲線はほとんど一致する。

ここに得られた感度データは、容量が500pFと大きい、直列抵抗が0~1M Ω 、電極間隙長が0~1mmと広範囲にわたっているのに、50%発火エネルギーは5 μ Jから40 μ Jと狭い範囲しか変化していない。すなわち、試験条件は広範囲にわたっているのに対して、50%発火エネルギーはわずか10倍以内と、他の火工品原料の場合に比べて狭い範囲に限られていることが注目される。

CR実験のときに現われた異常感度の感度曲線群をFig.7に示す。これらの異常感度はCR実験データの約1/3に現われたが、その感度特性は一定の傾向をもっているために、正常感度の場合とは識別することができた。正常感度の場合は、直列抵抗、容量、電極間隙長につれて規則的に変化しているが、異常感度の場合は50%発火エネルギーが2.5~6.3 μ Jの範囲にあり、低発火率領域では、ある程度元の鋭感性が維持され、中ないし高発火率のところの発火エネルギーがかなり高くなった。

正常感度の場合の標準偏差は、非常に鋭感な感度を示したものを除くと、対数単位で0.25~0.40であった。それに対して異常感度のものの標準偏差は0.35~0.50と大きかった。異常感度は、容量が低く(二つの大きく逸脱したデータは、10pFのものである)、直列抵抗が小さい場合に出現しやすく、その場合ほど正常な感度との差異が大きかった。

このような異常感度は、原因を調査したところ汚れた布で電極をふいたことにより生じたことがわかった。汚れといってもわずかで、光の加減で油膜の存在がわずかに認められる程度である。やわらかい紙でふくよ

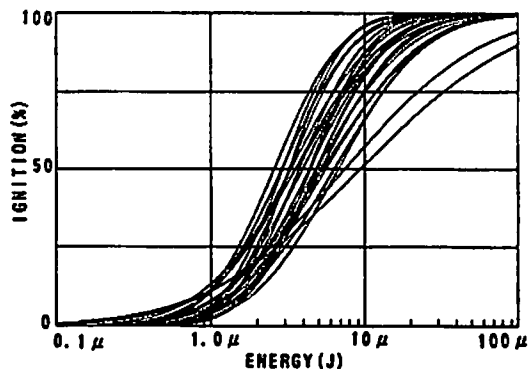


Fig. 7 Abnormal sensitivity curves

うにしたが、それでもかなり異常感度が現われた。そのために周囲全体を清浄にし、かつ時々アルコールをつけて電極面をふき、また紙は少し汚れた程度でするようにした。このようにしてから、全ての実験条件にわたって異常感度はほとんど現われなくなった。

4. 考察

ジルコニウムの発火エネルギーは非常に低いために、コンデンサ充電電圧は非常に低いものとなる。CR実験では、直列抵抗が大きくなるほど、また容量が小さくなるほど50%の発火が認められる電圧(50%発火電圧とよぶ)は高くなった。直列抵抗なしから直列抵抗100k Ω へ変ると、10pFのとき50%発火電圧は450Vから670Vとなり、200pFのときは150Vから380Vとなった。直列抵抗1M Ω のときは他の直列抵抗の場合よりも高く、430Vから1210Vまでに変った。

GR実験では、直列抵抗なしから100k Ω に変ると電極間隙長0と1mmのとき、それぞれ150から320V、330Vから350Vへと変った。直列抵抗1M Ω のとき、また電極間隙長1mmのときは、電極間隙長または直列抵抗による規則的变化はなく、330V~400V間の電圧であった。

最も高い50%発火電圧は1210Vであるが、50%発火電圧のほとんどは400V以下である。また1%発火電圧をみると全体のうちで45~200Vのものが約9割程度となっている。このような低い電圧でも、感度データが得られているために、何らかの放電が発生していることになる。

50%発火電圧のかなり多くのものがPaschenの法則¹⁰⁾でいわれている最小火花電圧よりも低い電圧である。当感度試験と同じ針-平面電極構成で空気間隙で測定した放電開始電圧は0.05mmのとき854V、0.08mmのとき700Vで、以下0.1、0.2、0.5及び1.0mmのとき、それぞれ716、908、1529、2453Vであった⁹⁾。

50%発火電圧はこれらの放電開始電圧よりもはるか

に低い電圧であり、空気間隙の場合であれば放電を発生しない電圧である。もしジルコニウムが絶縁性粉体であれば、ますます放電を発生しなくなるであろう⁹⁾。

逆にジルコニウム粒子が完全な導体粒子であれば、下部電極上に盛った試料に、上部針電極が接近したときに放電が発生し、試料中に侵入したときは導通状態となり、電極間隙長は発火感度へは影響しないはずである¹⁰⁾。ところが実験データでは、明確に電極間隙長は発火感度に影響しており、このことは上部電極の針が試料中に侵入し、最接近電極間隙長近くになったときに放電が発生することを示している。

このような現象はジルコニウムの酸化皮膜が絶縁体であることから生じている。酸化絶縁皮膜でおおわれた金属粒子群は、電極間隙長で決まる破壊電圧をもっている。空気間隙の場合よりも低い電圧である。その破壊電圧以下の印加電圧では電極間電気抵抗はほとんど無限大である。破壊電圧以上の印加電圧では導通状態となるか、または気体放電を発生する¹⁰⁾。

このような現象はアルミニウムやマグネシウム微粒子で見出された¹⁰⁾。アルミニウムは導通状態となりやすく、マグネシウムは気体放電となりやすい。ジルコニウムの場合には、マグネシウムと同じ現象が生じていると考えられる。このような場合に生じた気体放電がどのような特性をもつ放電であるのかはまだ明らかではない。

ジルコニウムは、接近電極装置で試験したときに、異常に鋭感な感度を示すこと、また広範囲の試験条件（容量、直列抵抗及び電極間隙長）にわたって鋭感な感度を維持していることは、ジルコニウム粒子表面の絶縁性酸化皮膜の存在と関係があると考えられる。

5. まとめ

- 1) いくつかのエネルギー水準で数10回の繰り返し実験を行い、その結果を χ^2 検定した結果、横軸をエネルギーの対数目盛にとれば、発火率は正規分布となることが実証された。
- 2) ジルコニウムの静電気感度は、容量、直列抵抗及び電極間隙長によって変化した。一般的に、容量が低いほど、直列抵抗が低いほど、また電極間隙長が短いほど、それぞれ鋭感な感度が得

られ、全体にわたる最小50%発火エネルギーは、容量10pF、直列抵抗なし、電極間隙長0.05mmのときに得られ、1.0 μ Jであった。

- 3) 容量が10pFから500pF、直列抵抗なしから1M Ω 、電極間隙長0から1mmとそれぞれ増加するにつれて、50%発火エネルギーは高くなった。実験したそれら三つの因子の組合せのうち、最も高い50%発火エネルギーは容量500pF、直列抵抗1M Ω 、電極間隙長1mmのときに得られ、40 μ Jであった。感度に関係する因子の値が大きく変化しても、50%発火エネルギーは1から40 μ Jとわずかしかならなかつた。
- 4) 50%発火が認められるコンデンサの端子電圧はほとんどが400V以下であった。このような低い電圧で放電が発生し、広範囲の試験条件において発火が起こることは、ジルコニウム粒子の絶縁性酸化皮膜の存在と関係がある。

文 献

- 1) 吉田忠雄、田村昌三、「危険物ハンドブック」P558 (1987)、丸善
- 2) 黒田英司、工業火薬、44、250 (1983)
- 3) M. R. Kirschenbaum, in "Proc. of the Conference on the Standardization of Safety and Performance Tests for Energetic Materials". vol. 1 ARLCD—SP—77004 (1977)
- 4) 黒田英司、角田信一、工業火薬協会昭和61年度講演要旨集、P34 (1986)
- 5) D. J. Finney, "Probit Analysis, Statistical Treatment of the Sigmoid Curve" 2nd Ed. Cambridge Univ. Press (1952)
- 6) D. L. Hicks, AD712835 (1970)
- 7) Princeton Univ. Statistical Research Group., "Statistical analysis for a new procedure in sensitivity experiments" PB23709
- 8) 武田進、「気体放電の基礎」P71 (1990)、東京電機大学出版局
- 9) 黒田英司、永石俊幸、火薬学会誌、55、214 (1994)
- 10) 黒田英司、永石俊幸、火薬学会1994年度秋季研究発表講演要旨集、P9 (1994)

Electrostatic sensitivity of zirconium powder

by Eishi KURODA*and Toshiyuki NAGAISHI**

Electrostatic sensitivity test for zirconium powder has been carried out under a large variety of experimental conditions. $1\mu\text{J}$ was obtained for the minimum energy of 50% ignition, which is abnormally low. On the other hand, the maximum energy of 50% ignition was obtained to be $40\mu\text{J}$. The difference of the minimum and maximum energies is considered to be not so remarkable, irrespectively of a large variety of the experimental conditions. It is suggested that this is attributed to the surface oxide film of zirconium powder.

(*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)
