

## ジルコニウム-過塩素酸カリウム混合系の静電気感度

黒田英司\*, 永石俊幸\*\*

ジルコニウム-過塩素酸カリウム混合系において、ジルコニウムの混合比が80~95%の範囲で、50%発火エネルギーは極大値を示し、そのときの混合比よりもジルコニウムが多いときは、過塩素酸カリウムは単に希釈剤として作用し、それより少ないときは、ほぼ化学量論比混合のときに、50%発火エネルギーは極小値を示し、過塩素酸カリウムが発火反応に寄与していると考えられた。ジルコニウム-過塩素酸カリウム混合系の化学量論比混合物は、ジルコニウム単体の場合と同様に直列抵抗、容量、電極間隙長が小さいほど鋭感であり、全体的にジルコニウム-過塩素酸カリウム混合系は非常に鋭感な静電気感度をもつために、その感度にはそのものの発火感度と放電の発生の有無、またそれらに影響する酸化剤の粒度や混合状態が大きく関係する場合がある。

### 1. まえがき

ジルコニウムは各種の酸化剤と混合して、火工品用途に広範囲に使用されている<sup>1)</sup>。ジルコニウム単体の静電気感度については、既に報告した<sup>2)</sup>。静電気感度試験におけるジルコニウムの発火反応は、空気中の酸素との反応によるものであり、その静電気感度にはジルコニウム粒子と空気との接触状態が大きく関係した<sup>3)</sup>。またジルコニウムは非常に鋭感な静電気感度を有しており、そのために、静電気感度試験のときに、コンデンサの充電電圧は低くなり、放電の発生の有無が静電気感度に関係するようになる。このようなことが、ジルコニウムに、酸化剤の代表として絶縁性の粉体、過塩素酸カリウムを混合したときに、どのように関係するかを検討するために、その混合系について、いくつかの静電気感度試験を行った。

### 2. 実験

#### 2.1 静電気感度試験装置

静電気感度試験装置は、既報<sup>2)</sup>と同じ接近電極装置<sup>1)</sup>を使用して行った。上部電極はスチールのレコード針で、下部電極は直径20mmのステンレス円柱の頂面

の平坦面である。代表的には、コンデンサ容量(以下容量と略記する)は11.5, 37.5及び204pFとし、直列抵抗はなし、最接近電極間隙長(以下単に電極間隙長と呼ぶ)は0.05mmとして試験した。

#### 2.2 試料

ジルコニウムはCerac Incorporated製のものを使用した。既報<sup>2)</sup>と同じ仕様で、粒度が2~5 $\mu$ mのものである。湿ジルコニウムは時計皿に約1mm以下の厚さと薄く広げて、60℃に設定した乾燥機に21時間入れて乾燥し、デシケータ中に24時間以上保管した。

過塩素酸カリウムは片山化学工業(株)の試薬特級をそのまま用いた場合と、乳鉢で適当に粉砕して用いた場合とがある。平均粒径は粉砕していないものは約150 $\mu$ m、粉砕したものは約6 $\mu$ mであり、3 $\mu$ m以下の粒径のものが35%を占めている。アルミナは西尾工業(株)のものであり、平均粒径は3 $\mu$ mである。

混合は重量混合で行い、それぞれ必要重量を薬包紙にとり、竹ペラで混ぜあわせることによって行った。試験の際、試料は耳かき半分程度の量(約0.01ml)を、下部平面電極上に自由堆積状態に盛ることによって設置した。

#### 2.3 統計処理方法

詳細なデータを得たいときには、Dixon法<sup>5)</sup>で50回試験し、50%発火エネルギーのみを決定したいときには、Langlie法<sup>6)</sup>で15回試験した。エネルギーは0.5CV<sup>2</sup>で計算し、試験エネルギー水準はJで表したエネルギーの常用対数値で設定した。

### 3. 結果と検討

1994年11月28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

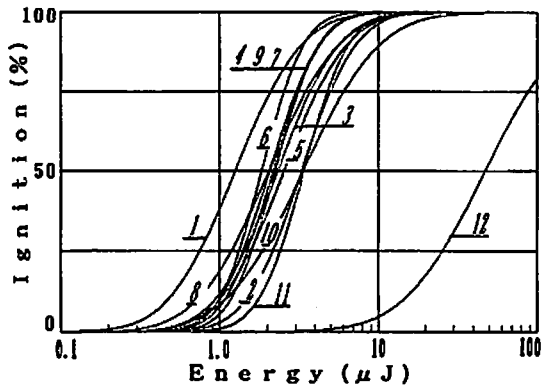


Fig. 1 Sensitivity curves of various mixtures of Zr with  $\text{KClO}_4$  ( $C=37.5\text{pF}$ )

Zr-content (wt.%) 1 : 100%, 2 : 95%, 3 : 90%, 4 : 80%, 5 : 70%, 6 : 60%, 7 : 56%, 8 : 50%, 9 : 40%, 10 : 30%, 11 : 20%, 12 : 10%

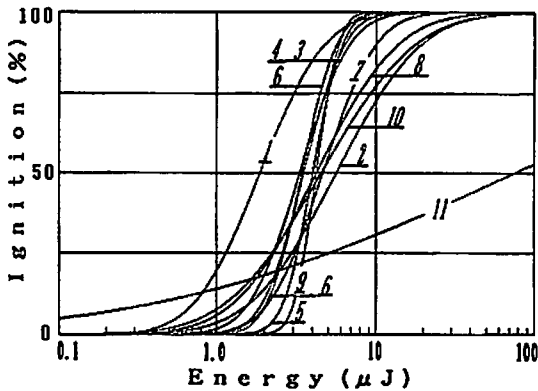


Fig. 2 Sensitivity curves of various mixtures of Zr with  $\text{KClO}_4$  ( $C=204\text{pF}$ )

Zr-content (wt.%) 1 : 100%, 2 : 95%, 3 : 90%, 4 : 80%, 5 : 70%, 6 : 60%, 7 : 50%, 8 : 40%, 9 : 30%, 10 : 20%, 11 : 10%

### 3.1 混合比率と静電気感度

ジルコニウムと粉砕していない過塩素酸カリウム混合系について、重量混合比と静電気感度との関係を調べた。静電気感度試験は直列抵抗なし、電極間隙長0.05 mm、容量は11.5、37.5及び204pFの3種類について行った。37.5pFと204pFの容量で得られた感度曲線をFig. 1と2に示す。

Fig. 1で、ジルコニウム100%の感度曲線が最も鋭感な側、10%のものが最も鈍感な側に位置しており、その他の混合比のものは、50%発火エネルギーは1.8~3.4 $\mu\text{J}$ とあまり変わらず、標準偏差も0.21~0.38(対数単位、以下同じ)と比較的に小さい値となっている。この場合は50%発火エネルギーと標準偏差との相関性

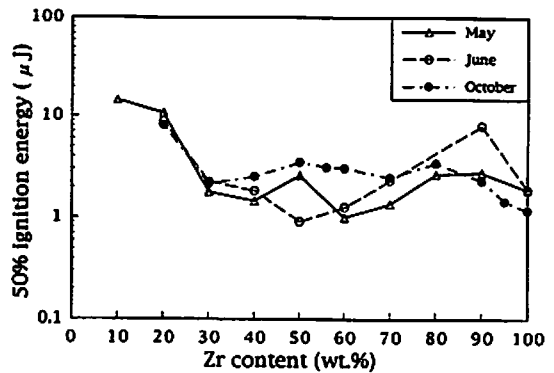


Fig. 3 Electrostatic sensitivity of various mixtures of Zr with  $\text{KClO}_4$  ( $C=11.5\text{pF}$ )

は認められない。

Fig. 2の204pFのときは、同じくジルコニウム100%の感度曲線が最も鋭感な側にある。またジルコニウム10%のときは75 $\mu\text{J}$ と高い50%発火エネルギーで、標準偏差は1.74と極端に大きい。これは燃料の量が少なく、発火、燃料自体が不確実となったためであろう。それらを除いた混合比のものは、50%発火エネルギーは3.4~5.6 $\mu\text{J}$ とあまり差はなく、標準偏差は0.11~0.46の間にある。この場合に標準偏差は普通の静電気感度試験では認められない大きさの0.40以上のものがあり、ジルコニウムの混合比が、95、50、40及び20%のとき、混合比とは無関係に現われている。このときは50%発火エネルギーが高くなっており、コンデンサの充電電圧が低いために、放電の発生の有無が関係して生じたと考えられる。

これらの容量の試験のときは異なって、11.5pFの試験では、試験毎に異なった感度データが得られた。そのために、5月、6月及び10月と同じ試験条件で3回の繰り返し試験を行った。ジルコニウムの混合比と3回の実験で得られた50%発火エネルギーの関係を図3に示す。各試験毎に混合比-50%発火エネルギー関係が異なっていることがわかる。この他にも11.5pFで、Langlie法で何回かの繰り返し試験を行ったが、ほとんどの50%発火エネルギーデータは、Fig. 3の3回の実験データの分布範囲内に散らばって分布した。

これらの11.5pFのデータの中で最も低い側にプロットされた50%発火エネルギー及び37.5pFと204pFのときの50%発火エネルギーとジルコニウム混合比の関係をFig. 4に示す。図において、ジルコニウムの混合比がある境界比、11.5pFと204pFでは80%、37.5pF 95%のときに50%発火エネルギーが極大値を示している。ジルコニウム単体の場合と比較して、50%発火エネルギー極大値を示す混合比までは、過塩素酸カリウ

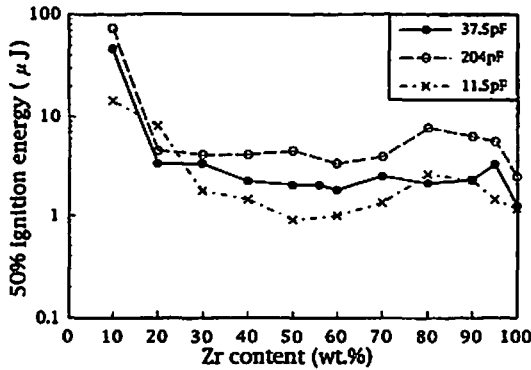


Fig. 4 Electrostatic sensitivity of various mixtures of Zr with KClO<sub>4</sub>.

ムが増加するにつれて50%発火エネルギーが高くなる、すなわち感度が低くなっており、過塩素酸カリウムは希釈剤として、つまり単に不活性の絶縁性粉体として作用しているようにみえる。

それより低い混合比側では、ほぼ化学量論比混合、Zr:KClO<sub>4</sub> (56:44) 近くで50%発火エネルギーは極小値を示す。この混合比近くでは過塩素酸カリウムが化学量論比近く混合されたときに、鋭感な感度を示すことから、ジルコニウムと過塩素酸カリウムの反応が発火に寄与していると考えられることができる。

容量による50%発火エネルギーの違いに関しては、容量が大きい、すなわち電圧が低いと50%発火エネルギーが高くなり、容量が小さくて電圧が高くなると50%発火エネルギーが低くなっている。このことは、放電の発生の有無が得られる50%発火エネルギーに関係していることを示している。たとえば、発火エネルギーが3μJのときのコンデンサ充電電圧は、11.5pFのとき722V、37.5pFのとき400V、204pFのとき171Vである。また各容量の化学量論比近くの最小50%発火エネルギーのときのコンデンサ充電電圧は、11.5pFのとき398V、37.5pFのとき308V、204pFのとき194Vである。この両者の電圧の比較から50%発火エネルギーの極小値近くの混合系の発火は、容量が小さいときは混合系そのものの感度が強く関係し、容量が大きいときは放電の発生の有無がより強く関係し、それぞれ発火は両者の競争過程で生じているといえる。なお、三つの容量における3μJ及び最小50%発火エネルギーのときの充電電圧は、ほとんどが空気間隙のときの放電開始電圧430~852V<sup>7)</sup>よりも低くなっている。

これらの三つの容量での試験で得られた標準偏差とジルコニウムの混合比の関係をFig. 5に示す。前述の204pFのジルコニウム混合比10%のときだけ標準偏差が1.74とスケールオーバーしている。その他の標準偏差は0.15~0.6のものが多く、平均して通常の静電気

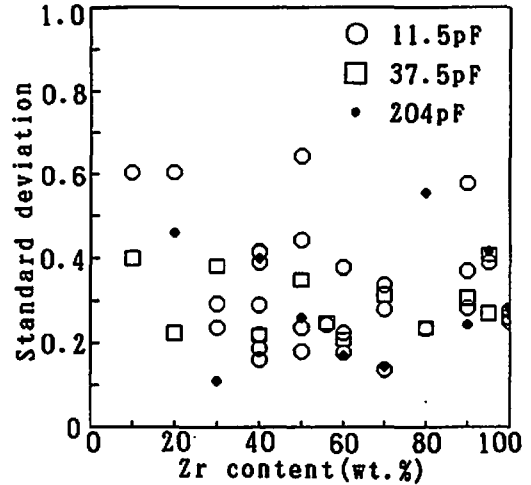


Fig. 5 Standard deviation of various mixtures of Zr with KClO<sub>4</sub> (C=11.5, 37.5 and 204pF)

感度試験で得られる値よりも高い値である。一般の火工品原料混合物で、化学量論比近くの混合のものや起爆薬などでは、標準偏差は0.1~0.25となり、それより大きい場合には、試験条件や試料の状態が一定でなく、試験が一様でない場合か、試験条件が発火しやすい条件から大きく逸脱している場合である。

ここに標準偏差が大きくなった原因はいくつか考えられる。ジルコニウム混合比が30%~境界混合比の範囲では標準偏差が小さいものから大きいものまで広く分布している。小さいのは発火に対して好条件のためであり、一方大きいのは、発火エネルギーが低くなり、コンデンサ充電電圧が低くなって、特に混合状態等により放電発生のばらつきの影響が現われやすくなったためであろう。ジルコニウムの混合比が30%以下と低いときは、標準偏差が高いものが多くっており、これは燃料の割合が低くなって、発火現象自体にばらつきができるためである。

ジルコニウムの混合比が境界比近くのときは、Fig. 3やFig. 4に示されるように、50%発火エネルギーは化学量論比近くや、ジルコニウムがほとんどの場合よりも高い場合が多く、かつFig. 5に示されるように標準偏差はそれらの場合よりも高い方に分布している。

### 3.2 ジルコニウム混合比が高いときの静電気感度

ジルコニウム混合比が高いときの静電気感度および過塩素酸カリウムが静電気感度に及ぼす影響を検討した。不活性の粉体としてアルミナをジルコニウムに混合して、容量11.5pFで50%発火エネルギーと混合比の関係を調べた。得られた結果をFig. 6に示す。アルミナの混合比が2~20%と増加すると急激に50%発火エネルギーが高くなるが、その後は混合比50%位まで

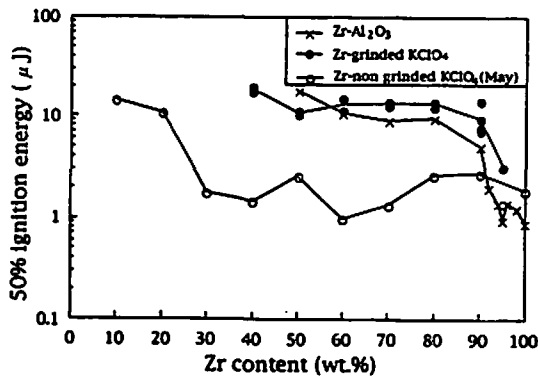


Fig. 6 Electrostatic sensitivity of various mixtures of Zr with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and grinded KClO<sub>4</sub> (C=11.5pF)

感度が維持され、50%発火エネルギーはわずかしか高くならないことがわかる。

いままでの試験では、酸化剤は試薬特級として購入したものをほとんどそのまま使用した。もし酸化剤が微粉であれば、化学量論比近くでは酸化剤がより反応に寄与して、混合系はもっと鋭感な感度を示すことが予期される。そのことを確認するために、過塩素酸カリウムを適当に乳鉢で粉碎して、それとジルコニウムとの混合系について、容量11.5pFで静電気感度試験を行った。

得られた50%発火エネルギーはアルミナのデータ及び未粉碎過塩素酸カリウム混合系のデータの一例とともにFig. 6に示した。粉碎した過塩素酸カリウムを使用した場合には、その混合比が10%位までは50%発火エネルギーは急激に高くなっていき、ジルコニウム混合比40~90%間ではあまり変化せず、粉碎なしの場合に比べて約10倍も50%発火エネルギーが高くなることがわかる。また50%発火エネルギーはアルミナ混合のときの値にはほぼ近い値になっており、さらに化学量論比近くになっても、50%発火エネルギーが低下する傾向はほとんど認められない。

このようにジルコニウムにアルミナまたは粉碎過塩素酸カリウムを混合すると、50%発火エネルギーが高くなる現象は次の二つの理由で生じたと考えられる。アルミナ混合系も粉碎過塩素酸カリウム混合系も50%発火エネルギーの高いところでは、標準偏差は0.1~0.2以下と非常に小さい。これは放電開始の限界電極間隙長の標準偏差の小さいことと一致している<sup>7)</sup>。すなわち微粉ジルコニウムに微粉絶縁性粉体が混入されると、絶縁耐力が強くなり、混合系の放電開始電圧が高くなり、その結果として50%発火エネルギーが高くなったと考えられる。この領域では、放電が発生すれば必ず発火が生じ、50%発火エネルギーは放電開始電

圧のみで決まっているといえよう。

一方、微細粒子同士の混合系では、特に静電気で凝集したふわふわ状態の金属粉だけの集合体に微粉絶縁性酸化剤が混合されると、そのような状態が消えて、内包される空気量が少なくなってしまう、鈍感化に関係していると考えられる。既報<sup>3)</sup>に述べたように、ジルコニウム単体のときは、試料を自由堆積状態ではなく、形をととのえるために少し押しつけた場合や狭い空間の試料容器に押し込みセロテープ等で封じることによって、50%発火エネルギーは数倍ないし10倍程度も高くなり、このときは標準偏差が大きくなった。このような現象が混合系の場合にも同様に生じると考えられる。このようなことから、混合系の放電開始電圧と粒子間に内包する空気量が、得られる50%発火エネルギーに非常に大きく影響したといえる。

以上のように、ジルコニウム単体、ジルコニウム-酸化剤混合系ともに鋭感であるために、ジルコニウム-酸化剤混合系の静電気感度には、放電の発生の有無が得られる50%発火エネルギーに大きく影響することになる。そして放電の発生には、混合する酸化剤の粒度と混合状態が関係する。また実験に当っては微量の試料を実験点一つ一つにつき混合するために、混合状態にばらつきがでて、放電の発生の有無の他に内包する空気量にも関係する。このことがジルコニウム-酸化剤混合系の静電気感度の方が、一般の可燃剤-酸化剤混合系の場合よりも、複雑で、ばらつきの多いものとなる原因となっている。

### 3.3 混合系の静電気感度に影響する因子の検討

静電気感度に大きく影響する因子として、容量、電極間隙長及び直列抵抗の三つがある。ここでは化学量論比混合のジルコニウム-過塩素酸カリウム(重量混合比56:44)混合系について、いくつかの試験条件で静電気感度試験を行った。

まずFig. 4及びFig. 5からみて、容量は静電気感度とばらつきに大きく影響していることがわかる。そこで電極間隙長0.05mmで、直列抵抗なしと1kΩの場合について、容量の感度への影響を調べた。結果をほぼ同じ条件のジルコニウム単体のデータとともにFig. 7に示す。混合系もジルコニウム単体も直列抵抗なしのときが、全体的に鋭感で、そして容量が小さい方が鋭感となる傾向を示している。またジルコニウム単体の方が鋭感である。

次に、直列抵抗なしで、容量37.5pFと102pFのときに、電極間隙長の感度への影響を調べた。結果を500pFの場合のジルコニウム単体のデータとともにFig. 8に示す。容量102pFよりも37.5pFの方が全体的に鋭感となっている。また電極間隙長の短い方が鋭感とな

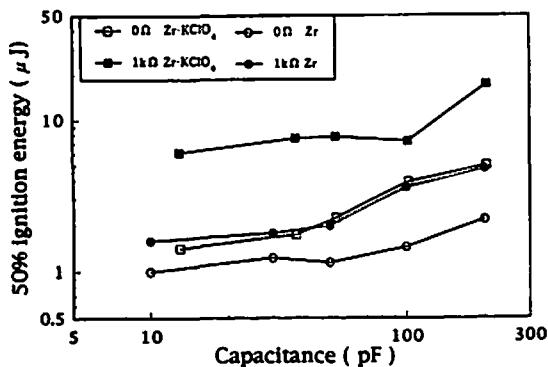


Fig. 7 Effect of capacitance on electrostatic sensitivity

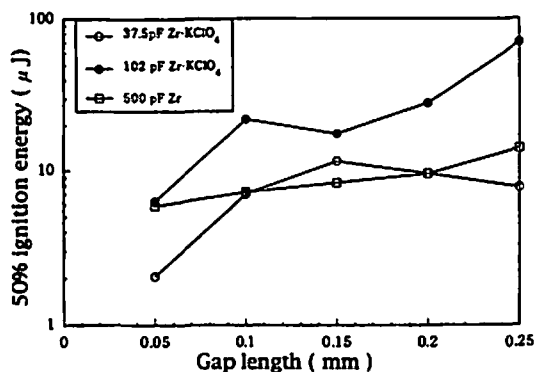


Fig. 8 Effect of gap length on electrostatic sensitivity

る傾向を示している。容量の違いを考慮すると、この場合もジルコニウム単体の方が鋭感である。

直列抵抗の影響は、電極間隙長0.05mmで、容量37.5 pFと102pFの場合について調べた。ほぼ同じ試験条件のジルコニウムのデータとともに、結果をFig. 9に示す。いずれも直列抵抗の小さい方が鋭感となる傾向を示している。ただ混合系は直列抵抗による変化が大きいが、ジルコニウムはわずかである。ジルコニウムは、直列抵抗がある場合も、容量が小さい方が鋭感であるが、混合系ではその傾向は認められない。

以上のように、ジルコニウム-過塩素酸カリウム混合系の静電気感度は、ジルコニウム単体の場合と同様に、容量、電極間隙長、直列抵抗が小さいほど鋭感な感度を示し、ジルコニウムよりもやや鈍感になっている。50%発火エネルギーは容量、電極間隙長、直列抵抗が小さいときだけでなく、それらのある適当な値のとき、たとえばある見掛けの時定数（容量と直列抵抗の積）のときに極小値、又は最小値を示す可能性があり、その見掛けの時定数は他の火工品原料に比べて非常に小さいと考えられる。

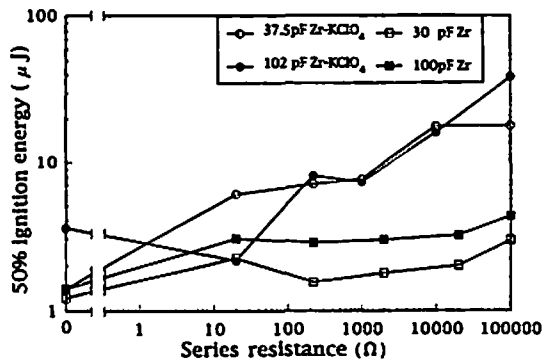


Fig. 9 Effect of series resistance on electrostatic sensitivity

ジルコニウム-過塩素酸カリウム混合系は、ジルコニウムが酸化皮膜を持った金属粒子であり、空気中の酸素と反応し易く、またその静電気感度は鋭感で、放電開始条件が大きく影響することから、特別の静電気感度特性を示した。その特別の感度特性を示す理由についてはまだ不明で、類似した物性を持つ火工品原料の静電気感度データを集積することによって検討する予定である。

#### 4. まとめ

1) ジルコニウム-過塩素酸カリウム混合系で、ジルコニウムの混合比がある境界比（80~95%）のときに、50%発火エネルギーは極大値を示す。ジルコニウム単体の場合と比較して、50%発火エネルギーが極大値を示す混合比までは、過塩素酸カリウムが増加するにつれて50%発火エネルギーが高くなる、すなわち感度が低くなっており、過塩素酸カリウムは希釈剤として、つまり単に不活性の絶縁性粉体として作用している。

それより低い混合比側では、ほぼ化学量論比混合、Zr:KClO<sub>4</sub> (56:44) 近くで50%発火エネルギーは極小値を示す。この範囲ではジルコニウムと過塩素酸カリウムの反応が発火に寄与していると考えられる。

2) ジルコニウム-過塩素酸カリウム混合系の静電気感度には、その感度が非常に鋭感なために、放電の発生の有無が感度に大きく関係し、それには酸化剤の粒度や混合状態が大きく関係する。また内包する空気量も感度に影響する。

3) ジルコニウム-過塩素酸カリウム混合系の化学量論比混合物は、ジルコニウム単体の場合と同様に、容量、電極間隙長、直列抵抗が小さいほど鋭感であり、ジルコニウム単体よりも鈍感になった

#### 文 献

- 1) 中村英朗, 石松毅志, 原泰毅, 工業火薬, 51, 383

(1990)

- 2) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 55, 251 (1994)
- 3) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 55, 258 (1994)
- 4) 黒田英司, 角田信一, 工業火薬協会昭和61年度春季講演要旨集, P34 (1986)
- 5) W.J.Dixon and A.M.Mood, J.A.S.A., 43, 109 (1948)
- 6) MIL-STD-331A. Sample analysis by H.J.

Langlie from Publication No.U-1792

- 7) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 55, 214 (1994)
- 8) R.M.H.Wyatt, P.W.J.Moore, R.J.Adams and J.F.Sumner, Proc.Roy. Soc.,London A246, 189 (1958)
- 9) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 56 (2), (1994) 印刷中

---

### Electrostatic sensitivity of mixtures of zirconium with potassium perchlorate

by Eishi KURODA\* and Toshiyuki NAGAISHI\*\*

When potassium perchlorate was added to zirconium, energy of 50% ignition increased and reached maximum at zirconium content from 80 to 95 wt.%. It means that potassium perchlorate plays a role like a diluent. As further added potassium perchlorate, the energy turned to decrease and reached minimum corresponding to the stoichiometric mixture. It may be considered that potassium perchlorate contributes to ignition by reacting with zirconium for the mixtures near by stoichiometric composition. The electrostatic sensitivity of the stoichiometric mixture is slightly lower than that of zirconium and becomes higher as the series resistance, the capacitance and the gap length decrease. It was often observed that the sensitivity was effected by the initiation step of discharge as well as ignition sensitivity itself, because zirconium and the mixtures have very high electrostatic sensitivity.

(\*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)