

静電気感度の標準偏差

黒田英司*, 永石俊幸**

火工品組成物の静電気感度試験において、Dixon法によって得られた静電気感度の標準偏差について検討した。コンデンサに貯えられたエネルギーの常用対数値を試験水準とした感度試験で得られた静電気感度の標準偏差は、0.1~0.3となる場合が多く、0.05以下および0.5以上となることはほとんどない。静電気感度の標準偏差は、試料および試験条件と関係して、0.05~0.5の範囲で規則的またはある一定範囲で変化する場合が多い。このために、標準偏差の値から、静電気感度試験が適当に行われたかどうかを判定することができる。

1. まえがき

火薬類と関係した量-応答試験(Dosage-response test)、特に各種の感度試験では、いろいろな統計手法が開発され実用されてきた^{1)~10)}。最も基本的な方法はProbit法¹¹⁾であり、古く(1935年)から使用されてきており、これは最も正確なデータを与えるが、多くの試料数を必要とする。それを解決する方法として、1940年にBrucetonにおいて、up and down法が開発された³⁾。この方法を改良して、さらに試料数を少なくし、データの精度を維持する多くの方法が研究された。Dixon and Mood^{4),5)}、Stair case⁶⁾、Brownlee⁷⁾、Monte Carlo⁸⁾、その他に多くの方法がある。この他特別な方法で刺激量をup and down変化させるLanglie法^{9),10)}も50%応答点を求める方法として知られている。

我々は、初期の静電気感度試験において、いくつかのエネルギーの対数(以下対数エネルギーという)水準で、それぞれ繰り返し試験を行って発火率を求め、各対数エネルギー水準に対する発火率点を適当な曲線で結んで、対数エネルギーと発火率関係のグラフすなわち感度曲線を描いて解析を行った^{11),12)}。このような感度曲線は多くの場合S字型に近い曲線になった。また、正規確率紙にプロットして図式解法によって感度値を決定し¹⁾、この場合のプロットは近似的に直線で近似

できることがわかった^{11),12)}。

そのような段階で、トリシネートのように二つの静電気放電発火機構をもつ物質、または電極汚れのように発火を大きく妨げる因子がある場合¹³⁾、あるいは混合比率が極端に偏っているなど非常に発火しにくい組成または水分を含むなど試料の状態にばらつきが現れやすい場合など以外は、その静電気感度は正規分布にしたがうと見なすことができることがわかった。

このようなことから、その後Probit法による試験を行って、満足できる感度データが得られたが、Probit法は数多くの試験数(100~200回)を必要とし、数多くの試験条件において試験を行い、膨大な試験数を必要とする静電気感度試験では実用的でない場合が多い。そのために各種の統計手法を検討し、比較的少数の試験数で感度データが得られ、50%応答点と標準偏差の両方が必要なときにはDixon and Moodの方法^{4),5)}(以下Dixon法と略記する)、50%応答点のみを必要とする場合にはLanglie法^{9),10)}を使用することにし、最近の静電気感度試験はほとんどこのLanglie法を使用している。

ここでは火工品組成物の静電気感度試験の初期の試験で用いたDixon法による統計解析によって得られた標準偏差について検討する。

2. 実 験

ここに示す感度データのほとんどは既に報告した。試験装置や実験方法、および試料や試料の設置方法、試験の手順などの詳細については、データを引用したこれらの報告にゆずる。ここに、エネルギーはコンデンサに貯えられたエネルギー(0.5CV²)であり、試験水準はそのエネルギーの常用対数値で設定した。なお、こ

1999年10月26日受理

*日本工機株式会社

〒105-0003 東京都港区西新橋2-36-1 新橋桜ビル3F

TEL 03-3436-1225

FAX 03-3433-5505

**九州産業大学工学部

〒813-8503 福岡県福岡市東区松香台2-3-1

TEL 092-673-5655

FAX 092-673-5699

ここに示すDixon法による感度試験のときの試験回数は、特にことわりのない場合は50回である。

3. 実験結果

まず、静電気感度が大きく変化する可燃剤と酸化剤混合系の混合比(全て重量混合比である)と静電気感度との関係を示す。

チタニウム(Ti)とクロム酸バリウム混合系の混合比による感度曲線の変化をFig. 1に示す¹⁴⁾。各混合比における50%発火エネルギー(μ)と標準偏差(σ)を図中の表に示した(以下の関係図も同じ)。固定電極装置を用い、コンデンサ容量(以下容量と略記する)30nF, 直列抵抗15k Ω , 電極間隙長2.2mm(以下容量, 直列抵抗, 電極間隙長は大きさだけを記す)で試験した。試験回数は30回である。混合比が化学量論比から大きく逸脱したTiが70%以上では、その混合比が高くなるにつれて標準偏差は0.53, 0.59, 1.01と大きくなり、その他はTiが60%のときの0.18が最も大きく、30%のときの0.05が最も小さいというように、標準偏差はある一定範囲内にある。

ボロン(B)と二酸化鉛およびBと過酸化バリウム混合系の混合比による感度曲線の変化をFig. 2に示す¹⁵⁾。固定電極装置で、30nF, 15k Ω , 電極間隙長は二酸化鉛混合系は0.1mm, 過酸化バリウム混合系は0.2mmで試験した。両方ともB混合比50%以上では発火しなかった。二酸化鉛混合系のB, 10%および過酸化バリウム混合系のB, 40%のときの標準偏差が0.25で最も大きく、その他は0.08~0.20であり、50%発火エネルギー(以下 E_{50} と略記する)が低いほど感度曲線は急勾配で、標準偏差が小さくなり、 E_{50} につれて規則的に変わっている。

水素化ジルコニウム(ZrH_x , $x=1.45$)とクロム酸バリ

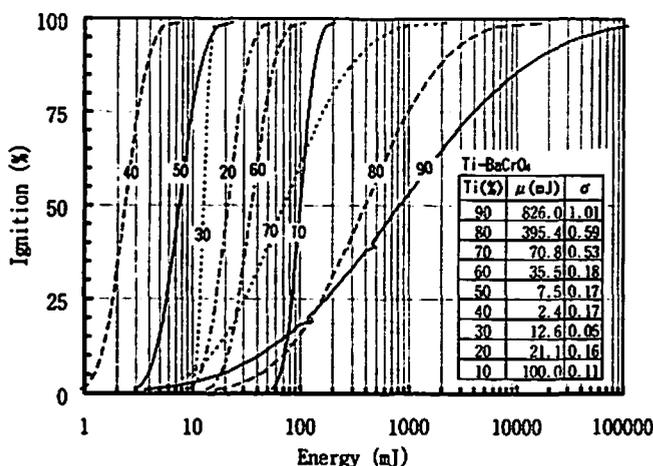


Fig. 1 Sensitivity curves showing the effect of Ti content for $Ti/BaCrO_4$

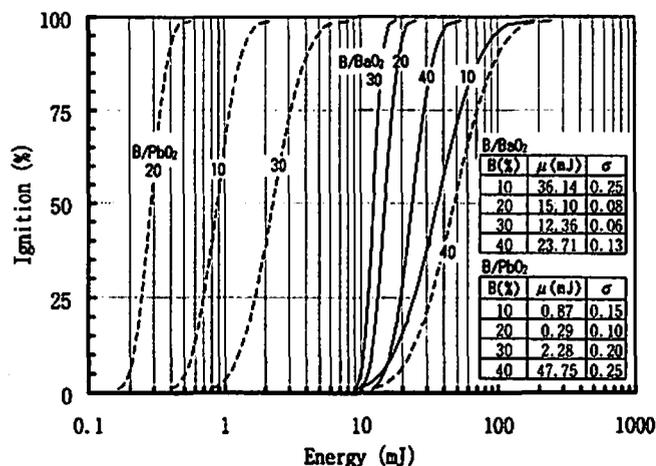


Fig. 2 Sensitivity curves showing the effect of B content for B/BaO_2 and B/PbO_2

ウム混合系の混合比による感度曲線の変化をFig. 3に示す¹⁶⁾。接近電極装置で、3nF, 直列抵抗なし, 0.05mmのときのデータである。 ZrH_x の含有量が高いところと化学量論比に近いところの二カ所で E_{50} が低くなっている。それらの中間の ZrH_x が70と80%のときに標準偏差は0.38, 0.39と大きく、その他は0.13~0.28で、 E_{50} が高くなるにつれて感度曲線が急勾配になり、標準偏差が小さくなっている。

モリブデン(Mo)と過塩素酸カリウム混合系の混合比による感度曲線の変化をFig. 4に示す¹⁴⁾。固定電極装置を使用し、3nF, 15k Ω , 1.8mmで行った。試験回数は30回である。Moが70, 50%のとき標準偏差は0.65, 0.71と大きく、Moが90, 60, 30%のとき0.37, 0.34, 0.35、その他は0.08~0.26となっている。Moが40%と80%のときを除くと、 E_{50} が高くなるにつれて感度曲線は急勾配となり、標準偏差が小さくなる傾向が認めら

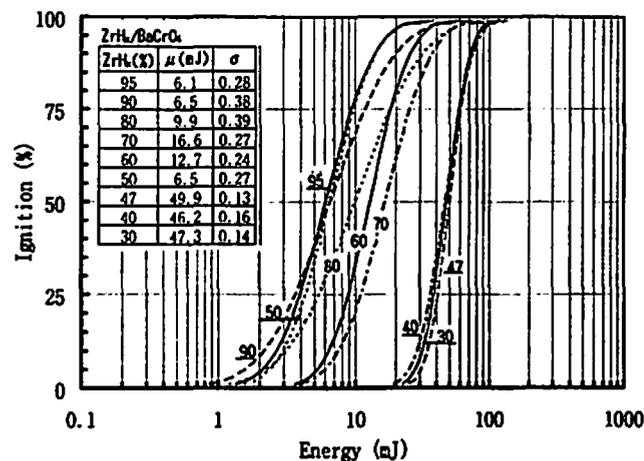


Fig. 3 Sensitivity curves showing the effect of ZrH_x content for $ZrH_x/BaCrO_4$

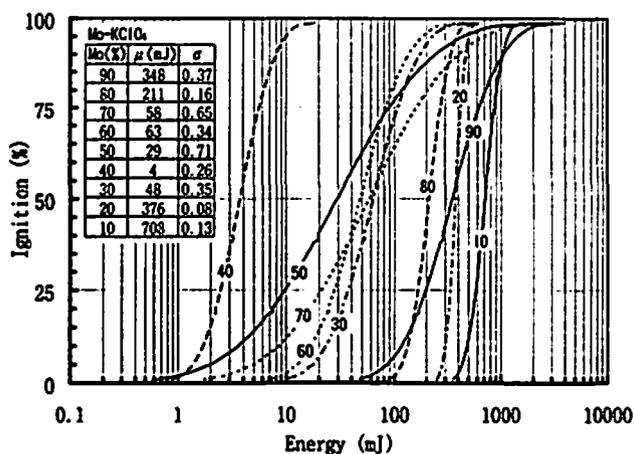


Fig. 4 Sensitivity curves showing the effect of Mo content for Mo/KClO₄

れる。

Bと硝酸カリウム混合系については、混合比と標準偏差の関係を示すために、混合比と標準偏差および95, 50, 5%発火エネルギーの関係をFig. 5に示す。固定電極装置を用いて、40nF, 50kΩ, 1.2mmで試験した。Bが30%のときにE₅₀が最も低く、標準偏差は0.13と最も小さい。Bが70%のとき0.49と標準偏差は最も大きく、その他はBが20%と80%を除くと0.17~0.36の範囲で、E₅₀が低くなるほど標準偏差は小さくなっている。

Tiと過塩素酸カリウム混合系(混合比, 30:70)に外割でクロム酸バリウムを加えたときの外割混合比による感度曲線の変化をFig. 6に示す¹⁴⁾。固定電極装置を用いて、30nF, 15kΩ, 2.2mmで試験した。E₅₀が低い方が感度曲線は急勾配となり、標準偏差が小さくなっている。最も大きい標準偏差は0.40, 最も小さいのは0.17である。

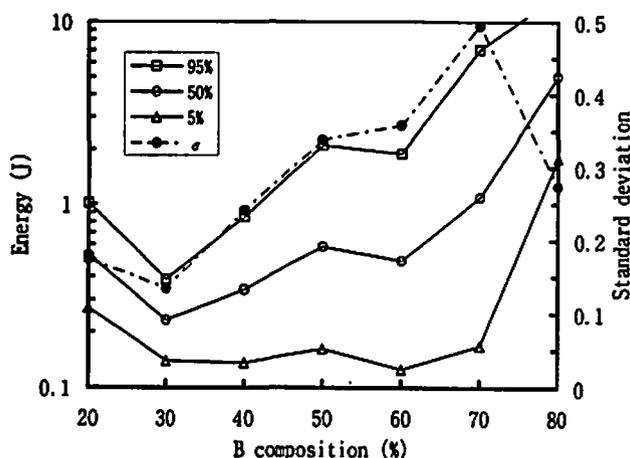


Fig. 5 Relationship between B contact and either ignition energies or standard deviation for B/KNO₃

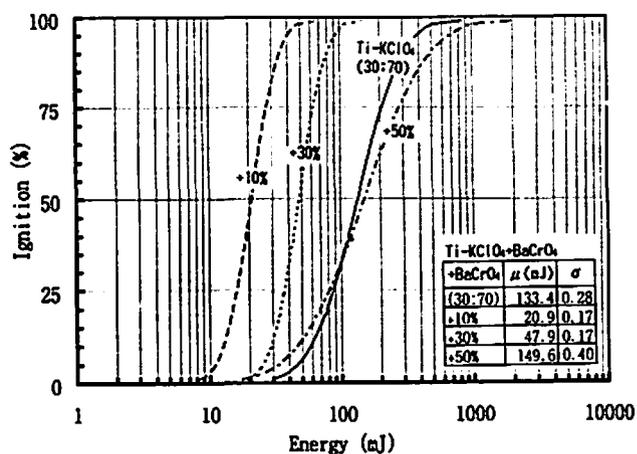


Fig. 6 Sensitivity curves showing the effect of addition of BaCrO₄ for Ti/KClO₄

ジルコニウムとクロム酸鉛混合系(混合比80:20)の容量による感度曲線の変化をFig. 7に示す¹⁸⁾。接近電極装置を用いて、直列抵抗なし, 0.05mmで試験した。最も大きい容量407.5pFおよび小さい容量13pFのとき標準偏差は0.38と大きく、その他は0.26~0.29とはほぼ一定範囲の標準偏差となっている。

Moと過塩素酸カリウム混合系(混合比40:60)の電極間隙長による感度曲線の変化をFig. 8に示す¹⁴⁾。固定電極装置を用いて、30nF, 15kΩで試験した。最もE₅₀が低い電極間隙長1.8mmのとき標準偏差は0.17と最も小さく、E₅₀が最も高い1.2mmのときは0.37と大きくなり、E₅₀が低いほど標準偏差は小さくなっている。

Bとクロム酸鉛混合系(混合比20:80)の直列抵抗による感度曲線の変化をFig. 9に示す¹⁶⁾。固定電極装置を用いて30nF, 15mmで直列抵抗5kΩから1MΩまで変えて試験した。直列抵抗50kΩのとき標準偏差は0.42と最も大きいですが、その他は0.11~0.28であり、E₅₀と標

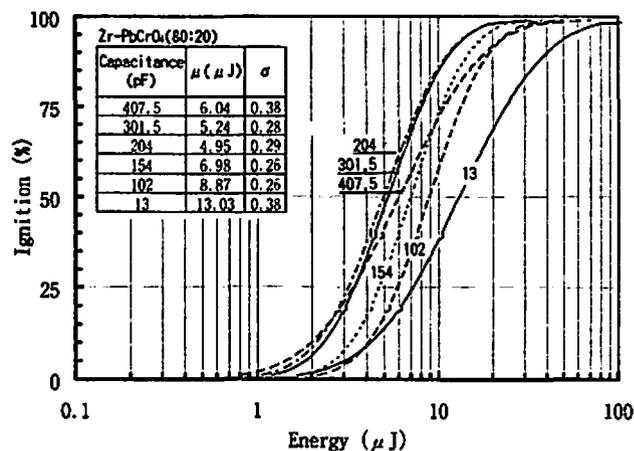


Fig. 7 Sensitivity curves showing the effect of capacitance for Zr/PbCrO₄ (80:20)

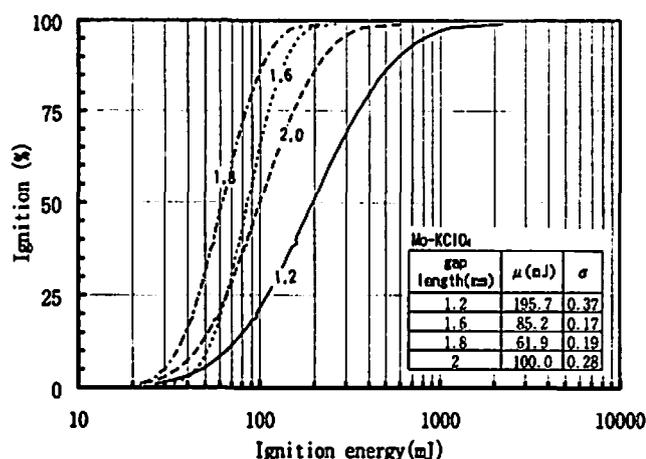


Fig. 8 Sensitivity curves showing the effect of gap length for Mo/KClO₄ (40:60)

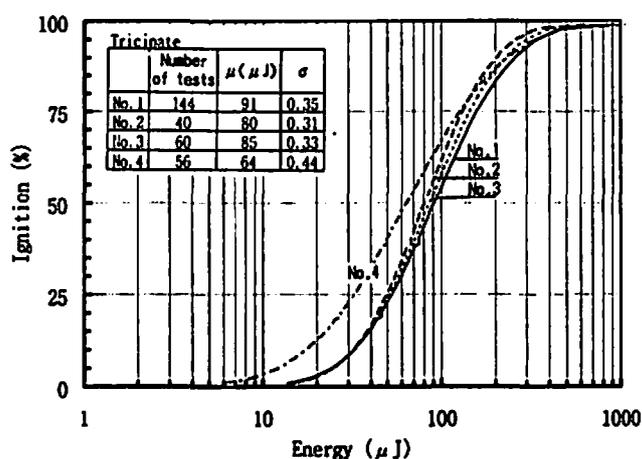


Fig. 10 Sensitivity curves of 4 series tests for triciniate

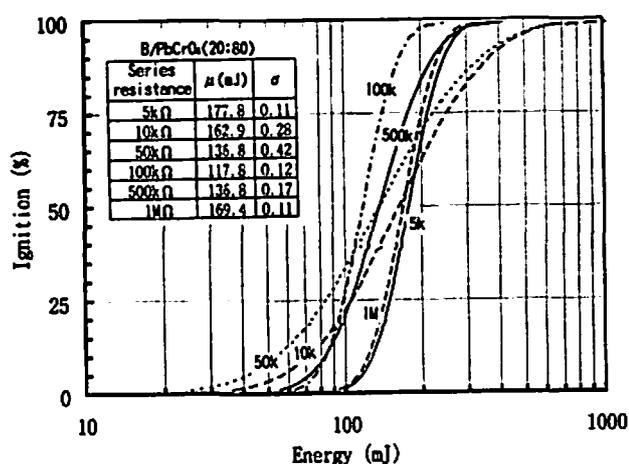


Fig. 9 Sensitivity curves showing the effect of series resistance for B/PbCrO₄ (20:80)

標準偏差との間に規則的な関係は認められない。

トリシネート(トリニトロレゾルシン鉛)について、接近電極装置を用いてDixon法によって300pF、直列抵抗なしで行った静電気感度試験の結果をFig. 10に示す¹⁹⁾。これは廃棄処理を兼ねて行った実験である。4シリーズの実験を行い、No. 1は筆者が普通の速さの3倍くらいの速さで粗く雑に行ったものであり、No. 2は実験担当者が注意深く行い、No. 3は電圧の極性を+にかえて(普通は-で試験)筆者が粗く雑に行い、No. 4は筆者が残った試料について、試料がなくなるまで粗く雑に行ったものである。

4. 結果の検討

静電気感度は、多成分系では混合比によって、また試料の状態、および直列抵抗、電極間隙長、容量などによって変化する。混合比によって静電気感度は大きく、また、特徴ある変化を示すために、ここには可燃

剤と酸化剤の混合系の混合比による感度の変化の例を数多く示した。Fig. 1~6がその例である。

これらの例において、標準偏差の変わり方は次の四つに分けることができる。

- E_{50} が低いほど標準偏差は小さくなる。
- E_{50} が高いほど標準偏差は小さくなる。
- ある試験条件の範囲内では、標準偏差はある一定の範囲内にあるが、その試験条件の範囲外では大きくなる。
- 標準偏差は試験条件とは無関係のばらついた値となる。

E_{50} が低くなるにつれて、標準偏差が小さくなるa)のタイプが最も一般的であるように考えられる。Fig. 2, 5および6がその例である。普通に、発火しやすい場合には発火がばらつかず、発火しにくくなるほど発火がばらついて生じると考えられるからである。

ただ、これとは逆にFig. 3や4に示されるように、 E_{50} が高くなるにつれて標準偏差が小さくなる場合もあり、この場合には何らかの原因があって生じたと考えられる。例えば、非常に細かいジルコニウムや水素化ジルコニウムのような金属粉に酸化剤が多く混ざれば、試験機にセットしたときに試料の状態が一定になりやすいか(Fig. 3)、容量が大きいつきには試験電圧が低くなり、放電開始電圧(標準偏差は小さい)で発火が決まる場合などであり(Fig. 4)、これらの場合には E_{50} が高いほど標準偏差は小さくなる。

試料の状態を一定にするといっても、粉体であるために限度があり、また、発火現象自体も確率現象であるために、ある適度な大きさの標準偏差が必ず存在する。その標準偏差の値の変動の大きさによって、試験条件と試料状態がうまく調節されている場合には、a)

やb)のタイプ、または試料によってはc)のタイプ、そうでない場合はc)やd)のタイプとなり、特に、試料の状態にばらつきがある場合や試験に未熟の場合または適当に試験が行われなかった場合にはd)のタイプとなると考えられる。

このように、混合比変化では、混合比によって E_{50} が大きく変化するとともに標準偏差も変化し、かつ E_{50} と関係して変化する場合が多い。その他に試験条件として、電極間隙長、容量および直列抵抗によってもほぼ同様に標準偏差は変化する。

電極間隙長によっては、容量や直列抵抗の場合よりも大きく E_{50} と標準偏差が変化する場合が多い。普通Fig.6に示すように E_{50} が低いほど標準偏差は小さくなる場合が多い。容量や直列抵抗によってはFig.7や8に示すように、 E_{50} と標準偏差との間には規則的な関係が認められない場合が多い。電極間隙長、容量、直列抵抗による変化は、試料状態が大きくばらつかない限り、また、 E_{50} に大きく影響するその他の因子がない限り、標準偏差は0.3~0.4よりも大きくなることは少ない。

トリシネートについては、粗く雑に試験を行った場合と注意深く試料の状態をできるだけ一定にした場合とで、No.4のシリーズを除いて E_{50} のみならず標準偏差もほとんど変わらなかった。トリシネートは適度な大きさの結晶であるために、自由堆積状態に盛った場合に試料の状態にばらつきが少ないためと考えられる。ただ、標準偏差は0.35とかなり大きい。なお、最終のNo.4のシリーズでは、 E_{50} が低く、標準偏差は大きい。これは試料の残量が少なくなり、微粉が多く混ざるようになったためと考えられる。

ジルコニウムと水素化ジルコニウムについては、酸化剤との混合系についての試験結果を示したが、それら単体の場合および混合比が高い場合は標準偏差がかなり大きい場合が多い。これらの金属粉は非常に微細であり、空気中の酸素と十分な接触がなければ発火しにくく、持続反応も生じにくい。これらの試料をわずかに押さえたり、少し高く盛るだけで、高い発火エネルギーを必要とするようになる。試料状態のわずかなばらつきが標準偏差に大きく影響し、標準偏差が0.3~0.5と大きくなったと考えられる。ただ、精密に試料の状態を調節すれば、標準偏差は0.1~0.2と小さくなった^{13,16)}。このように試料の状態の標準偏差への影響は、試料の種類によっても異なる。

トリシネートについてのDixon法による試験で、No.1については30回ずつ四つに区分し、No.4については初めから30と終わりから30回についてそれぞれDixon法によって解析した。標準偏差は、順に0.63, 0.30,

0.22, 0.29, 0.13および0.52となり、大きく変化し、Dixon法の場合には30回の試験では標準偏差にばらつきが現れ、試験数が不足であることを示している⁴⁾。ここに、始めと終わりの標準偏差が大きくなったのは、初めは塊を多く含み、かつ試験に慣れていないため、終わりは試料の残量が少なくなって微粉を多く含むようになったためと考えられる。このように、試料のサンプリング数も標準偏差に影響する。

以上の図示した感度データは全部で60であり、標準偏差の大きさごとにその出現頻度を調べるとTable1のようになった。標準偏差が0.5以上となったのは混合比の実験で、かつ、試験回数が30回であったFig.1と4の場合だけである。非常に発火しにくい持続燃焼をしにくい場合には標準偏差が0.5以上となりうることを示している。なお、Dixon法による試験のときに試験水準間隔は最も発火しやすいときの標準偏差の値に近い値に固定した場合が多く、そのために標準偏差が大きい場合には発火または不発火が続いて、特に試験数の影響が大きくなり、また、解析自体も不正確となり^{3,4)}、トリシネートの感度の解析で示したように、見掛け上標準偏差が大きくなる場合もあると考えられる。

一方、標準偏差の値は小さい方にも限界があり、標準偏差が0.05よりも小さい場合は1回だけであり、ほとんど生じないことがわかる。大多数の標準偏差は0.1~0.4の間にある。普通の静電気感度試験では、混合比について試験を行うのはわずかで、化学量論比近くの組成物について、最小 E_{50} を示す条件を探すために、その条件近くで、直列抵抗と電極間隙長の影響を調べる場合が多い。そのようなときには標準偏差は0.1~0.3と狭い範囲に収まる場合が多い。

このように静電気感度の標準偏差は、試料および試験条件と関係して、0.05~0.5の範囲で規則的またはある一定範囲で変化する場合が多い。このために、標準偏差の値から、静電気感度試験が適当に行われたかど

Table 1 The distribution of standard deviation size

Ranges of standard deviation	Frequency
< 0.05	1
0.05 ~ 0.10	3
0.10 ~ 0.20	20
0.20 ~ 0.30	15
0.30 ~ 0.40	13
0.40 ~ 0.50	3
0.50 ~ 0.60	2
> 0.60	3

うかを判定することができる。

5. まとめ

- 1) 静電気感度の標準偏差はエネルギーの常用対数値で評価した場合には、0.1～0.3となる場合が多く、0.05以下、また、0.5以上となる場合はほとんどない。
- 2) 静電気感度の標準偏差は、0.05から0.5の範囲で、 E_{50} が低いほど標準偏差が小さくなる場合が多く、逆に E_{50} が高いほど標準偏差が小さくなる場合もある。また、 E_{50} とは関係なく、ある範囲内に収まる場合とそうでない場合がある。
- 3) このようなことから、標準偏差の値から、静電気感度試験が適当に行われたかどうかを判定することができる。
- 4) 静電気感度の標準偏差は、試料の種類、試料の状態およびサンプリングの方法や試験数などによって大きく変わる場合がある。

文 献

- 1) D.J.Finney, Probit analysis, A statistical treatment of the sigmoid response curve. Cambridge at the University Press (1947)
- 2) P.B.Borgan, NAVORD Report 2879
- 3) Princeton Univ. Statistical research group, PB23709 (1942)
- 4) W.J.Dixon and A.M.Mood, J.A.S.A., 43, 109(1948)
- 5) W.J.Dixon and F.J.Massey, Introduction to statistical analysis, International Student Edition
- 6) AMCP 706-111 (AD965422) (1969)
- 7) K.A.Brownlee, J.L.Hodges, Jr and M.Rosenblatt, J.A.S.A., 48, 262 (1953)
- 8) L.D.Hampton, NOLTR 66-117 (AD649255) (1967)
- 9) H.J.Langlie, MIL-STD-331A, Sample analysis by H.J.Langlie from Publication No.U-1792(1972)
- 10) H.J.Langlie, Aeronutonic division Ford Moter Co. Publication No.U-1792 (1962)
- 11) 黒田英司, 工業火薬, 44, 103(1983)
- 12) 黒田英司, 工業火薬, 44, 83(1983)
- 13) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 55, 251(1994)
- 14) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 55, 209(1994)
- 15) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 55, 258(1994)
- 16) 黒田英司, 永石俊幸, 安全工学, 36, 84(1997)
- 17) 黒田英司, 永石俊幸, 安全工学, 36, 146(1997)
- 18) 黒田英司, 永石俊幸, 安全工学, 35, 124(1996)
- 19) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 56, 165(1995)

Standard deviation obtained in electrostatic sensitivity experiments

Eishi KURODA* and Toshiyuki NAGAISHI**

In electrostatic sensitivity experiments for pyrotechnic materials, the standard deviation obtained by the Dixon's method was discussed. It has been shown that the standard deviation obtained in our electrostatic sensitivity experiments with the test levels of the logarithms of the energies stored in capacitor, ranged almost from 0.1 to 0.3, and there scarcely happened over 0.5 or below 0.05. It has been also shown that the standard deviations changed regularly or in some intervals between 0.05 and 0.5, depending on materials used and experimental conditions. It is suggested from this fact that the suitability of electrostatic sensitivity experiments could be estimated by the standard deviation.

(*Nippon Koki Co., Ltd., Shimbashi-Sakura Bldg., 3F, 36-1, 2-Chome, Nishi-Shimbashi, Minato-ku, Tokyo 105-0003, JAPAN)

**Faculty of Engineering, Kyushu Sangyou University, 2-1-3 Matsuka-dai, Higashi-ku, Fukuoka 813-8503, JAPAN)