

水素化ジルコニウムの静電気感度について

永石俊幸*, 高山昌幸*, 黒田英司**

水素含量の違い水素化ジルコニウムの静電気感度を接近電極法で求めた。水素化ジルコニウムの50%発火エネルギーはミリジュールのオーダーでジルコニウムに比べて3-4桁程感度は鈍い。水素含量が増すと感度は鈍くなる。直列抵抗や間隙長においては感度が最も鋭感になる最適値が存在する。

さらに、過塩素酸カリウムとの混合系についても静電気感度を求めた。過塩素酸カリウムが存在すると、水素化ジルコニウム単体よりも感度は鈍くなる。しかし、混合比率による静電気感度の変化は2つの部分に分けて解される。すなわち、過塩素酸カリウムの割合が少ないところでは、それが希釈剤となって、水素化ジルコニウム単体の静電気感度を鈍くしている。比率が大きくなれば過塩素酸カリウムと水素化ジルコニウムの反応が静電気感度を決めていることが推測された。

1. 序 論

水素化ジルコニウムの熱変化については、すでに著者の一人が発表した¹⁾。火工品としての水素化ジルコニウムの応用については著者の調べる限りでは見当たらない。一方、ジルコニウムは高エネルギー物質として点火薬、煙剤などの火工品に用いられている^{2) 3)}。しかし、高価であることと、非常に活性で表面酸化により静電気感度と燃焼性能が不安定で、かつ容易に発火することなどがその使用を妨げている。

同じ金属水素化物である水素化チタン、特に部分水素化チタンは火工品原料として広く使われている⁴⁾。水素含量の燃焼生成物や発熱量、燃焼温度に与える影響が報告されている⁵⁾。また、酸化剤との混合系では金属チタンに比べて水素化チタンが静電気感度は鈍いことがわかっている。

本報告は、水素化ジルコニウムの水素含量が静電気感度に与える影響を明らかにし、金属ジルコニウムとの比較を行ったものである。

さらに、代表的な酸化剤として過塩素酸カリウムを選んで、混合系の静電気感度試験を行い、水素含量の感度に与える影響や静電気発火機構についても検討を

行った。

2. 実 験

2.1 試 料

水素化ジルコニウムはつぎの5種類のものを使った。

試 料	化学式	平均粒径 (μm)
A	ZrH _{1.20}	5.8
B	ZrH _{1.45}	13.8
C	ZrH _{1.57}	9.1
D	ZrH _{1.70}	6.3
E	ZrH _{1.90}	11.5

水素化ジルコニウムの化学式は水素の元素分析から求めた。また、粒度は光透過式粒度分布測定器で求めた。過塩素酸カリウムは市販特級試薬で100メッシュの篩いを通過したものを用了。

2.2 X線回折

生成物の確認に理学電機社製のガイガーフレックスラド3型X線回折装置を用了。

2.3 静電気感度試験

静電気感度試験は工業火薬協会規格(Ⅲ)ES-26の「鋭感な物質に対する静電気感度試験方法」に準拠した静電気感度試験装置(接近電極装置)を使用して行った。

水素化ジルコニウム単体では、外付けの直列抵抗は0オーム、容量は27000pFで間隙長5/100mmとして感度試験を行った。また、間隙長と直列抵抗を変えて感度試験を行い、回路条件が感度に与える影響を検討した。

1992年2月18日受理

**〒813 福岡市東区松香台2-3-1

九州産業大学工学部

TEL 092-673-5655

**〒961 福島県西白河郡西郷村長坂字土生2-1

日本工機株式会社

TEL 02482-22-3802

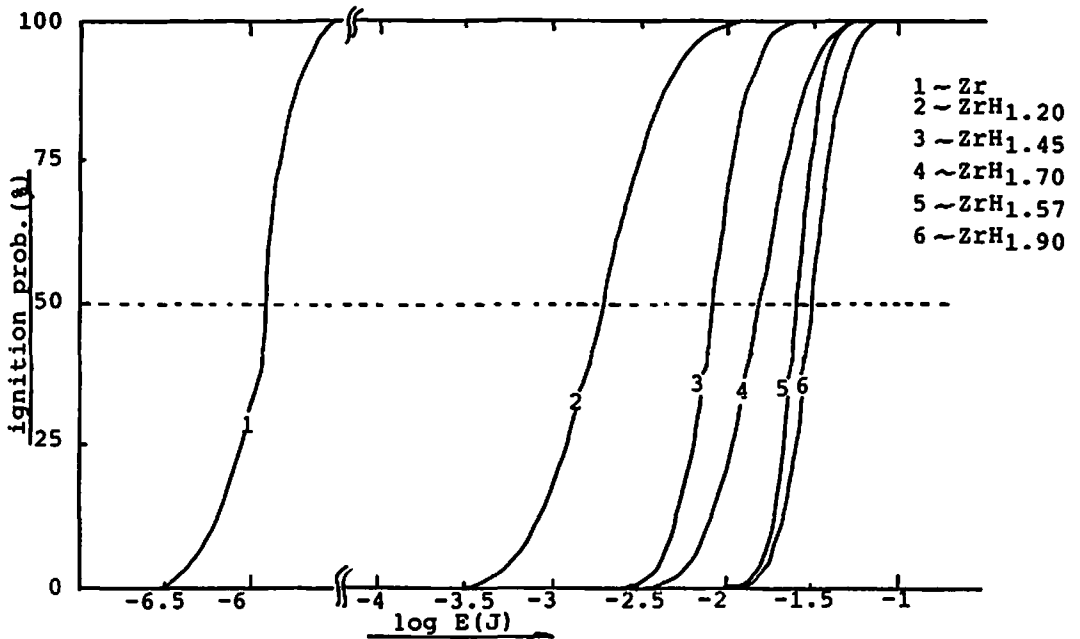


Fig. 1 Electrostatic sensitivity of Zr and ZrH_x in air
(gap length=5/100cm, R=0ohm, C=40pF for Zr and 27000pF for ZrH_x)

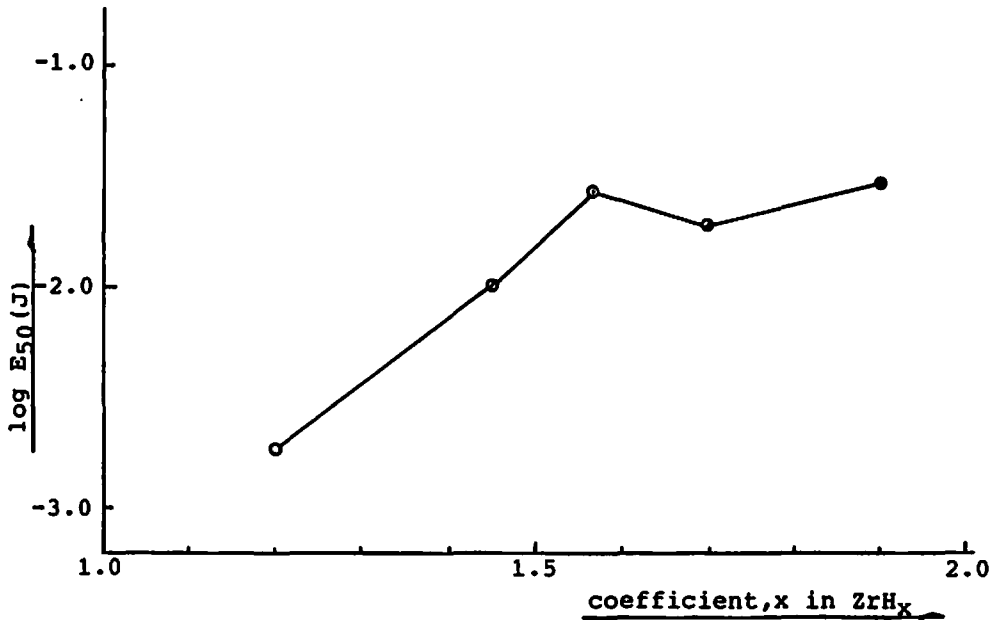


Fig. 2 Relation between hydrogen content of ZrH_x and logarithm of charge energy of 50% initiation

混合系の感度試験も水素化ジルコニウムと同一条件で行った。

単体、混合系とも粉末試料を下部平面電極面上に自由堆積状態で盛って発火試験に供した。試料量は通常

の場合より多く、耳かき3-4杯程度とした。感度試験はDIXON[®]のUP AND DOWN法によって30-50回行い、感度曲線や50%発火エネルギーや標準偏差(いずれも対数表示)を求めた。

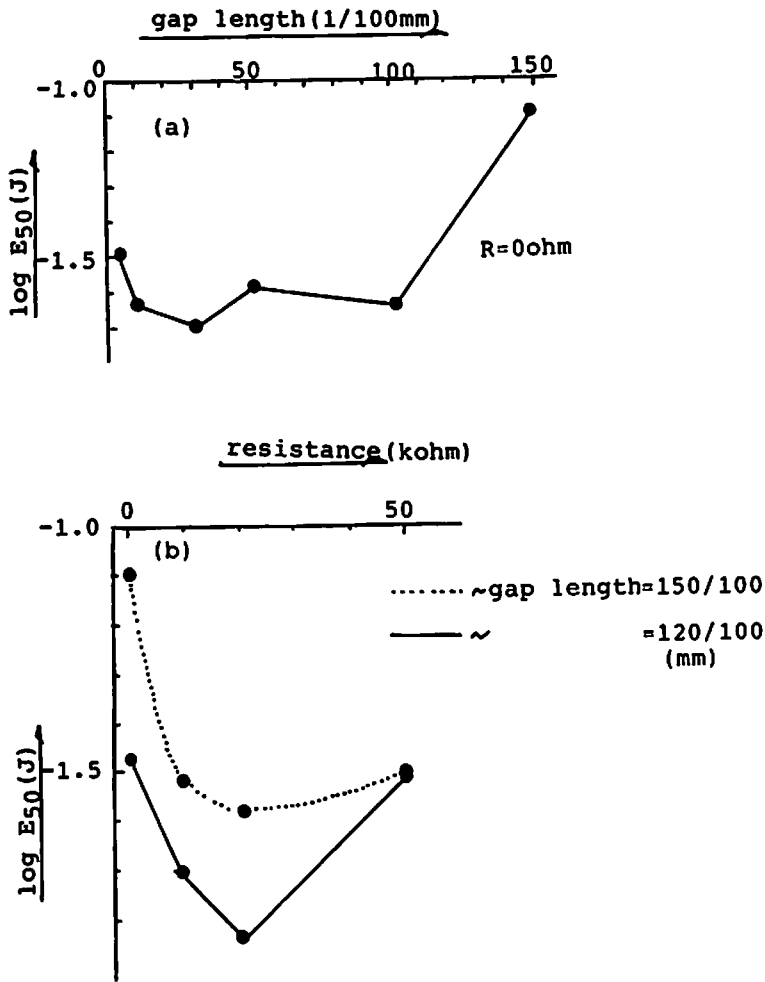


Fig. 3 Effect of (a) gap length and (b) resistance on electrostatic sensitivity (Sample=ZrH_{1.90})

3. 結果と考察

3.1 水素化ジルコニウムの静電気感度

感度曲線をFig. 1に示す。比較のためにジルコニウムについても曲線1に示す。ジルコニウムの50%発火エネルギーは μ Jオーダーで、それに比べて水素化ジルコニウムのそれはmJオーダーから数十mJであり、感度は水素化ジルコニウムが桁違いに鈍い。これにより、ジルコニウムを水素化すれば静電気感度は著しく鈍くなることがわかった。また水素化ジルコニウムの水素含量が増すと感度は鈍くなる傾向が認められる。これは50%発火エネルギーの対数と水素含量の関係を示したFig. 2からも明かである。粒度の影響は本実験では明確にならなかった。ジルコニウムと水素化ジルコニウムが静電気放電によって発火したとき、次のような違いが見られた。ジルコニウムでは放電が起こったら

すぐ発火し、卸炎を出して数秒間にわたって燃焼するが、水素化ジルコニウムでは放電が起こってもすぐには発火せず、数秒たってから、多数の赤熱点が試料の各所に10数秒間見られるだけで、炎は観察されなかった。

発火後のX線回折で、いずれの場合も生成物として酸化ジルコニウムが確認された。水素化ジルコニウムでは未反応の水素化ジルコニウムも認められた。

実験では試料は自由堆積で行ったが、これをビニルチューブなどで閉じこめた場合は発火しなかった。

これは発火が自由堆積された試料表面の空気と接触している部分だけで起こっていることを示すものと考えられる。

次に、間隙長を変えたり、直列抵抗を変えたりしてFig. 1のような感度曲線を描き、これから50%発火エ

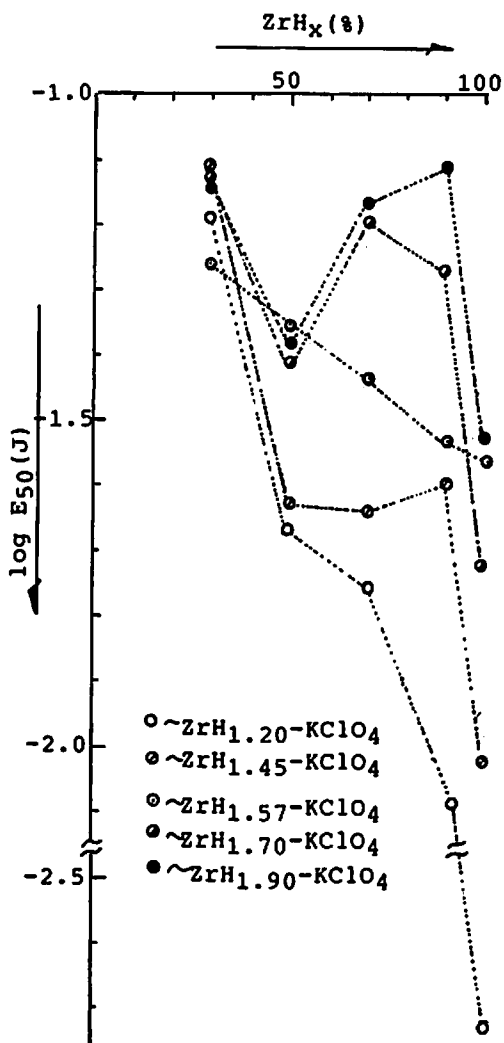


Fig. 4 Electrostatic sensitivity of various mixtures of ZrH_x with $KClO_4$

エネルギーの対数値を求めた。その結果をFig. 3 (a), (b)に示す。間隙長は図の(a)から10/100-100/100mmで感度が鋭感になっている。間隙が短くても、長すぎても感度は鈍くなる。これは可燃性混合気体についてはすでに報告されていることである⁷⁾。図の(b)は感度の抵抗依存性を示している。この場合も感度が最もよくなる抵抗値があることがわかる。抵抗の影響は放電の持続時間(時定数)と関連づけられる。同じエネルギー(1/2CV²で与えられる)でも時定数が小さいと、すなわち抵抗が小さくなると試料を十分に加熱できないまま放電が終わってしまい、発火が起きず、結果的に大きなエネルギーを必要とする。逆に時定数が大きすぎると、加熱時間は長くなるが単位時間に試

料に与えられるエネルギーは小さくなり試料表面からの熱損失も効いて、十分に発火が起こる温度まで加熱されなくなる。直列抵抗の静電気感度への影響は放電の時定数と結び付けて、このように解される。

3.2 過塩素酸カリウム-水素化ジルコニウム混合系の静電気感度

それぞれの試料の感度曲線より50%発火エネルギーを求め、その対数値をグラフにプロットした結果をFig. 4に示す。傾向として過塩素酸カリウムが入ると静電気感度は鈍くなっている。特に $ZrH_{1.57}$ や $ZrH_{1.20}$ を用いた系では顕著である。また他の水素化ジルコニウム混合系でも水素化ジルコニウムが70%以上あるいは30%以下では著しい。

これから感度の低下は過塩素酸カリウムの比率が0-30%の範囲では、それは単に希釈剤的な作用をし、発火は水素化ジルコニウムのみによせられると考えられる。それ以上の比率では、水素化ジルコニウムと過塩素酸カリウムの反応が起こり、これが発火感度を決めていると推測される。

水素含量の影響は水素化ジルコニウムの割合が減るにつれて少なくなっている。発火を観察していると混合系の発火は水素化ジルコニウム単体に比べて激しく、特に50:50近くのもは一段と激しかった。水素化ジルコニウム単体では赤熱程度であるが、混合系では眩しいぐらいの炎が上がった。

Fig. 5はポンプの断熱熱量計で反応熱を測定した結果である。静電気感度のように水素含量による発熱量の規則的な変化は見られない。これは粒度や反応の程度がそれぞれ異なっているためと考えられる。いずれの場合も水素化ジルコニウムが50-70%の混合系では発熱量は大きい。これは静電気感度が50%付近で鋭感化している原因について、先に述べたことを裏付けているものと解される。

4. 結論

水素含量の異なる水素化ジルコニウムの静電気感度を接近電極法で求めた。また、過塩素酸カリウムとの混合系の静電気感度も測定した。以下のような結論をえた。

- (1) ジルコニウム粉末に比べて水素化ジルコニウムは3-4桁ほど感度は鈍い。水素含量が増すと感度は鈍感になる。直列抵抗や間隙長においては感度が最も鋭感となる最適値が存在する。
- (2) 過塩素酸カリウムとの混合系では、水素化ジルコニウム単体よりも感度は鈍い。水素化ジルコニウムが70%以上では過塩素酸カリウムは単なる希釈剤としての役割しかないが、50%前後の混合系では、過塩素酸カリウムと水素化ジルコニウムの反

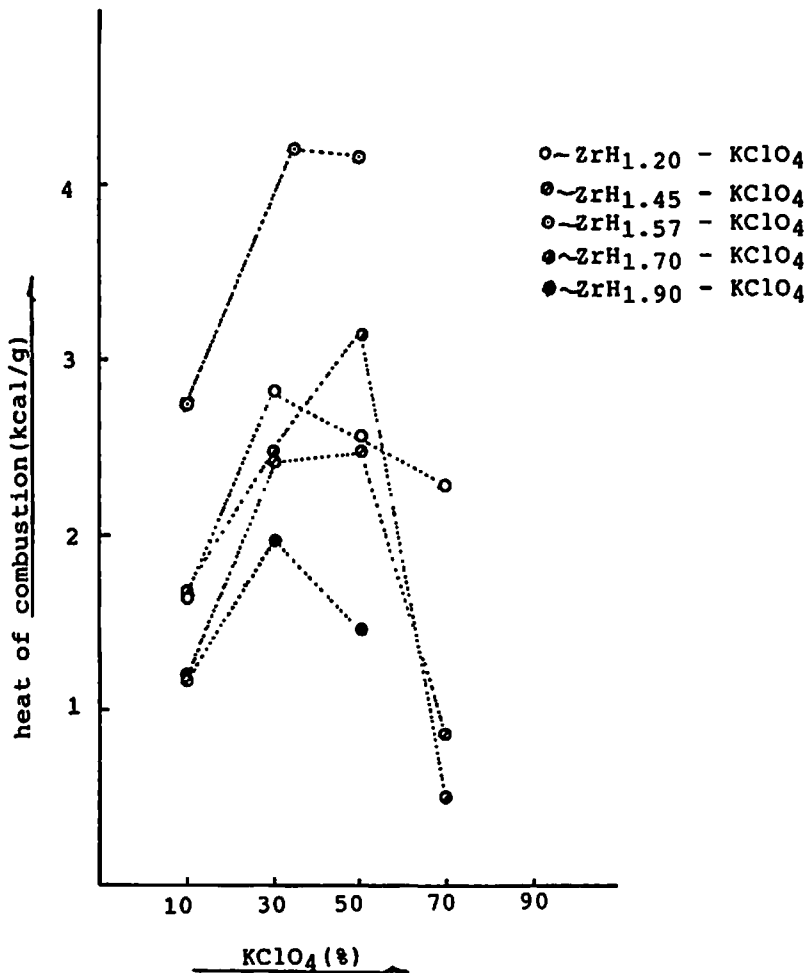


Fig. 5 Heat of combustion of various mixtures of ZrH_x with KClO₄

応が発火感度を決めていることが、発熱量の測定結果から推測された。

本研究を遂行するに当たり、九州産業大学総合機器センターの機器を利用しました。関係各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 吉永俊一, 古賀道生, 井上 豊, 松本 勝, 永石俊幸, 工業火薬, 53, 38 (1992)
- 2) K. O. Bauer, 「Handbook of Pyrotechnics」, p 5 (1974), Chemical Publishing Co. INC.
- 3) J. A. Conkling. 「Chemistry of Pyrotechnics」, p 70 (1984), Marcel Dekker, INC.
- 4) A. Razani and M. Shahinpoor, Proceedings of 13th International Pyrotechnic Seminar, p 915 (1988), IIT Research Institute.
- 5) J. W. Reed. J. E. Glaub and R. L. Yauger, Proceedings of 5th International Pyrotechnic Seminar, p 49 (1988), IIT Research Institute.
- 6) W. J. Dixon and F. J. Massey, 「Introduction to Statistical Analysis」, p 428 (1983), McGraw-Hill International Book Company.
- 7) B. Lewis and G. von Elbe. 「Combustion, Flames and Explosions of Gases」, p 328 (1961), Academic Press INC.

Electrostatic discharge sensitivity of zirconium hydride and the mixtures with potassium perchlorate

by Toshiyuki NAGAISHI, Masayuki TAKAYAMA* and Eishi KURODA**

The electrostatic discharge sensitivity of zirconium hydrides with different hydrogen content was determined by a method of an approaching electrode. Values of energy of 50% ignition were order of mJ. Zirconium hydride was less sensitive by 1/1000 to 1/10000 than zirconium. More the hydrogen content of zirconium hydride, less the sensitivity became. There may be optimum conditions for the series resistance and the gap length giving the highest sensitivity of zirconium hydride.

In the mixtures with potassium perchlorate, the electrostatic discharge sensitivity was lower than that of zirconium hydride. It is suggested that the sensitivity was determined by that of zirconium hydride when the mixture ratios of perchlorate were small – under 30% –, and that the sensitivity of the mixtures of which ratios were over by 30%, was determined by the reaction between perchlorate and zirconium hydride.

(*Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University

2-1-3, Matsuka-dai, Higashi-ku, Fukuoka, 813 JAPAN (tel
092-673-5655)

**Nippon Koki Co., Ltd

2-1, Nagasaka, Saigo-mura, Nishisirakawa-gun, Fukushima.
JAPAN (tel 0248-22-3802))