

100%, FeSiは三和(株)製, 200mesh通過100%, 325 mesh通過88%のものを使用した。酸化剤は全て片山化学工業(株)から購入した試薬特級品で, Fe_3O_4 , CuO 及び Pb_3O_4 は購入品をそのまま, KClO_4 は乳鉢粉砕して270mesh通過のものを用いた。混合系はほぼ化学量論比で混合し, 重量混合比は次の通りである。

Mg : Fe_3O_4 (30 : 70), Mg : CuO (23 : 77),
Mg : KClO_4 (50 : 50), Ti : KClO_4 (50 : 50),
FeSi : Pb_3O_4 (25 : 75)

2.4 試料の設置, 電極系の調節, 予備試験

試料はならしたときに設定予定の試料高さになると想定される量をPTFE円筒体の中心部のくぼみ部に置き, 下部電極を数回たたいてならすことによって設置した。試料の高さは, 放電による試料の飛散がないように, 試験電極間隙長の約3倍以上になるようにした。なお電極間隙長が長いときには, くぼみ部の上に盛って試料を設置した。したがって試験時には上部電極の針先は必ず試料中に入っている。

試験によって発火が生じたときに, 針先が溶融する場合がある。指で針先に触れ, 触感に異常が認められたときにはそれを交換した。また下部電極は, PTFE円筒体を取りはずし, その頂面をやわらかい紙で拭いた。

初めて試験する物質については, 予備試験として, いくつかの直列抵抗及び電極間隙長の組み合わせ条件で, それぞれ3回, 発火を生じる最低の充電電圧を求めた。本試験はその各条件の最低充電電圧が最も低くなった直列抵抗と電極間隙長の組み合わせおよびそれに近いいくつかの組み合わせ条件で実施した。

2.5 統計処理方法

統計処理方法としては50%発火エネルギーをできるだけ少ない試験数で決定するために, Langlie法¹⁰⁾を使用した。試験回数は1シリーズ15回である。エネルギーは 0.5CV^2 で計算し, 試験エネルギー水準はJで表わしたエネルギーの常用対数値で設定した。

3. 実験結果

3.1 Mg混合系

Mg- Fe_3O_4 混合系については, 静電容量10.6nFで, 予備試験によって定めた, いくつかの直列抵抗および電極間隙長の組み合わせ条件のもとで静電気感度試験を行なった。50%発火エネルギーと直列抵抗の関係をFig. 1に示す。

50%発火エネルギーは, 電極間隙長1.5mmのときに実験の範囲内で最小となっている。その電極間隙長のときの直列抵抗による50%発火エネルギーの変化は, 5~50k Ω の抵抗範囲でわずかであるが, 他の電極間

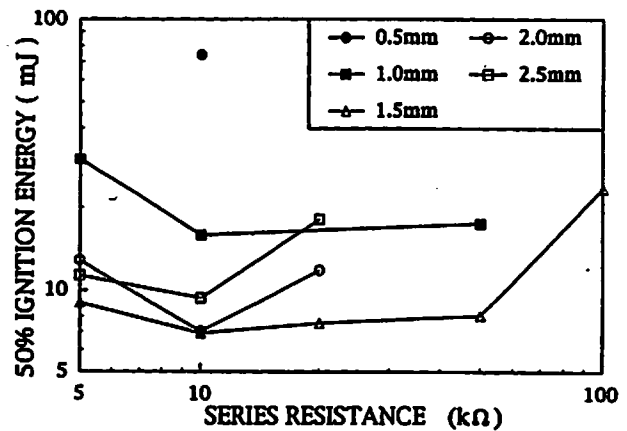


Fig. 1 Relation between 50% ignition energy and series resistance for Mg/ Fe_3O_4 ($C=10.6\text{nF}$)

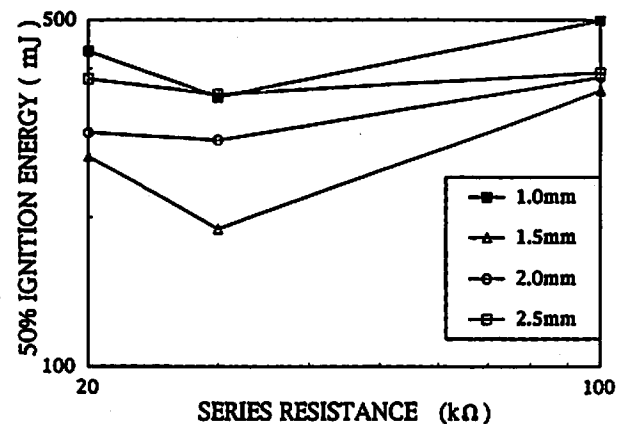


Fig. 2 Relation between 50% ignition energy and series resistance for Mg/ CuO ($C=10.6\text{nF}$)

隙長においては直列抵抗10k Ω で50%発火エネルギーは最小となっている。これから, 最小50%発火エネルギーは電極間隙長1.5mm, 直列抵抗10k Ω , 見掛けの時定数(容量×直列抵抗)106 μs のときに得られると判断され, その値は6.9mJである。

Mg- CuO 混合系についても, 容量10.6nFで, 予備試験によって定めた, いくつかの条件のもとで試験した。直列抵抗と50%発火エネルギーの関係をFig. 2に示す。三つの直列抵抗の全てにおいて, 電極間隙長が1.5mmのときに50%発火エネルギーは最小となっている。直列抵抗については, 実験の範囲内で, 最小発火エネルギーは30k Ω のときと推定され, 見掛けの時定数318 μs , 最小50%発火エネルギーは190mJである。

Mg- KClO_4 混合系は, 同一の電極間隙長および直列抵抗における試験でも, 大きく異なった50%発火エネルギーが得られる場合が多かった。そこでこの混合系ではいくつかの試験条件で3~5シリーズの実験を行った。ここでは50%発火エネルギーと直列抵抗および電極間隙長の関係が最も規則的であったシリー

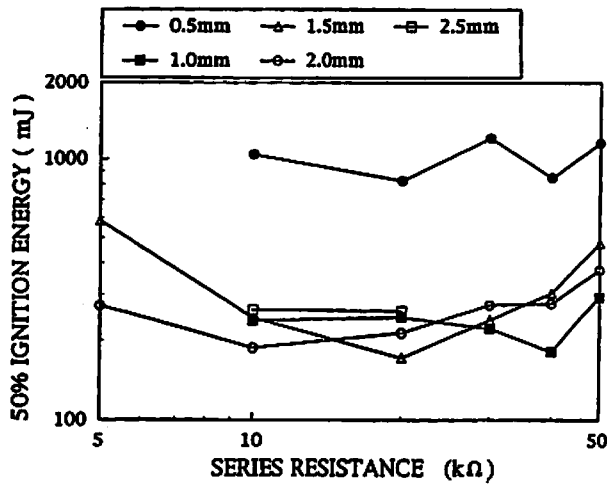


Fig. 3 Relation between 50% ignition energy and series resistance for Mg/KClO₄ (C=10.5nF)

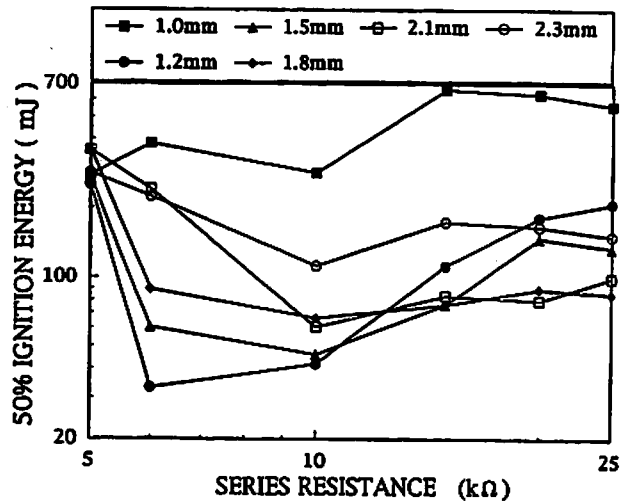


Fig. 5 Relation between 50% ignition energy and series resistance for Ti/KClO₄ (C=20.7nF)

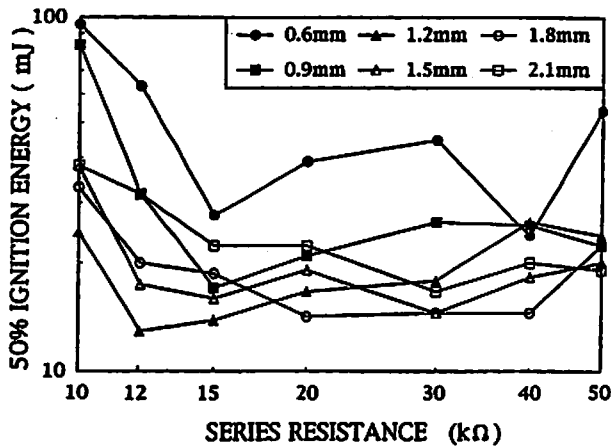


Fig. 4 Relation between 50% ignition energy and series resistance for Ti/KClO₄ (C=10.5nF)

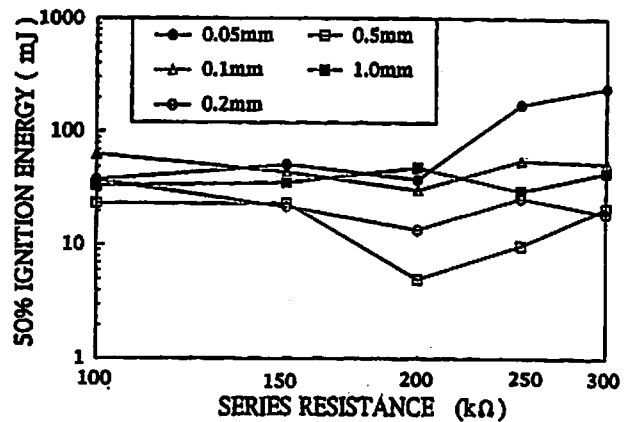


Fig. 6 Relations between 50% ignition energy and series resistance for FeSi/Pb₃O₄ (C=20.7nF)

ズのデータについて記述する。容量10.5nFにおいて得られた50%発火エネルギーと直列抵抗の関係をFig. 3に示す。図から直列抵抗20kΩ、電極間隙長1.5mm、見掛けの時定数210μsのときに、最小50%発火エネルギーを示すと推定され、その値は171mJである。

3.2 Ti混合系

Ti-KClO₄混合系については、容量10.5nFと20.7nFで試験を行った。この混合系についても、同一試験条件における50%発火エネルギーが大きく異なったので、2~4回の繰り返し実験を行った。この場合も50%発火エネルギーと直列抵抗および電極間隙長の関係が最も規則的であったシリーズのデータについて記述する。10.5nFで得られた50%発火エネルギーと直列抵抗の関係をFig. 4に示す。実験結果からは、電極間隙長1.2mm、直列抵抗約12kΩ、見掛けの時定数約126μsのときに、最小50%発火エネルギーが得られ、その値は12.9mJである。

容量20.7nFで得られた50%発火エネルギーと直列抵抗の関係をFig. 5に示す。図から電極間隙長1.2mm、直列抵抗6kΩ、見掛けの時定数約124μsのときに、最小50%発火エネルギーが得られ、その値は33.1mJであった。

3.3 FeSi-Pb₃O₄混合系

予備試験では、最小発火エネルギーを示す条件が明らかではなかったので、容量10.7nFにおいて、その条件近くの直列抵抗100~300kΩの6条件、電極間隙長0.05~1.0mmの5条件の広範囲の組み合わせに対して試験を行った。50%発火エネルギーと直列抵抗の関係をFig. 6に示す。その図で、電極間隙長1.0mmのときを除けば、直列抵抗200kΩのときにそれぞれ最小となっており、特に電極間隙長0.5mmのときに非常に低い値となっている。

4.2nFでも、直列抵抗200~1000kΩの4条件、電極間隙長0.1~2.0mmの6条件の全ての組み合わせ条件

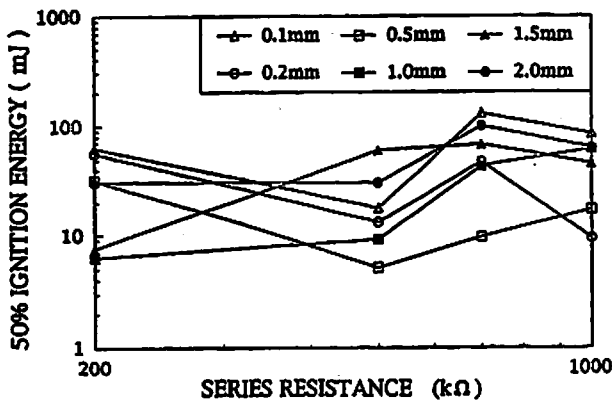


Fig. 7 Relations between 50% ignition energy and series resistance for FeSi/Pb₃O₄ (C=4.2 nF)

について試験を行った。得られた50%発火エネルギーと直列抵抗の関係を Fig. 7 に示す。

50%発火エネルギーと直列抵抗の関係が複雑である。直列抵抗200kΩ, 500kΩおよび1000kΩでそれぞれ異なる電極間隙長において最小値を示している。図からはどの直列抵抗のときに最小50%発火エネルギーが存在するかは明らかではない。これは電極間隙長によって最小50%発火エネルギーを示す直列抵抗が大きく変化しているからである。

ここでは感度データから最小発火エネルギー条件を決定するために、直列抵抗200kΩで電極間隙長0.8と1.0mm, 直列抵抗500kΩで電極間隙長0.6と0.8mmで追加試験を行った。50%発火エネルギーはそれぞれ8.3, 6.0, 4.6及び5.8mJとなり、最小50%発火エネルギーは直列抵抗500kΩ, 電極間隙長0.6mmのときとなった。

以上のように、容量10.7nFでは直列抵抗200kΩ, 電極間隙長0.5mmのときに、最小50%発火エネルギー

は5.0mJとなり、そのときの見掛けの時定数は2140 μsである。また4.2nFでは直列抵抗500kΩ, 電極間隙長0.6mmのときに、最小50%発火エネルギーは4.6 mJとなり、そのときの見掛けの時定数は2100μsである。

4. 考 察

いくつかの金属粉-酸化剤混合系火工品原料の静電気感度試験において得られた最小50%発火エネルギーを示す直列抵抗, 電極間隙長, 見掛けの時定数およびそのときの発火エネルギーを Table 1 に示す。最小50%発火エネルギーを示す電極間隙長, 直列抵抗及び見掛けの時定数は、金属粉の種類によって異なり、また酸化剤の種類によっても異なった。

今回静電気感度試験を行った混合系のいくつかについては、静電気粉塵点火感度試験をすでに実施した。得られた感度特性も Table 1 に記した。なお、FeSi-Pb₃O₄ 混合系は静電気粉塵点火感度試験では、300 mJ以上のエネルギーを与えても発火しなかった。

静電気粉塵点火感度では同一の金属粉と各種の酸化剤の混合系では、最小50%発火エネルギーが低いほど、そのときの電極間隙長は短くなり、見掛けの時定数も短くなった。また静電容量については、同一混合系においては容量が異なっても見掛けの時定数は一致し、そして容量が小さくなるほど最小50%発火エネルギーは低くなり、そのときの電極間隙長は長くなるという規則性が認められた。なお異なった金属粉間ではそのような規則性は全く認められない。静電気感度データでもほぼ同様の傾向が認められる。しかしながら、必ずしも静電気粉塵点火感度データの場合ほどには規則的ではない。電極間隙長の変化が認められず、

Table 1 Dust ignition and ordinary sensitivity characteristics by electrostatic discharges
Electrostatic sensitivity

Mixtures	Capacitance (nF)	Series resistance (kΩ)	Time const. (μs)	Gap length (mm)	Minimum 50% ignition energy (mJ)
Mg-Fe ₃ O ₄	10.6	10	106	1.5	6.9
Mg-CuO	10.6	30	318	1.5	190
Mg-KClO ₄	10.5	20	210	1.5	171
Ti-KClO ₄	10.5	12	126	1.2	12.9
"	20.7	6	124	1.2	33.1
FeSi-Pb ₃ O ₄	10.7	200	2140	0.5	5.0
"	4.2	500	2100	0.6	4.6
Electrostatic dust ignition sensitivity					
Mg-Fe ₃ O ₄	10.7	10	107	0.4	2.0
Mg-CuO	10.6	30	318	1.0	22.9
Ti-KClO ₄	4.1	70	287	1.0	4.3

各特性値間の相関性が低くなっている。

これらは、MgやTiと KClO_4 混合系の静電気感度試験のときに認められたような感度データの大きなばらつきのためと考えられる。それらの場合には同一の試験条件における50%発火エネルギーの最小値と最大値の比が3~10倍にもわたった。ただ個々の50%発火エネルギーの標準偏差は、不適当な試験条件のときに得られる0.35(対数単位)以上のものがいくつかあったが、全体的にはそれより小さいものがほとんどであった。また50%発火エネルギー値と標準偏差との間には相関性はなく、高いエネルギーを示したものが必ずしも不適当な試験条件であったとはいえない。

このように一定の50%発火エネルギーが得られなかったために、これらの混合系ではそれぞれ同一の試験条件で期間をおいて3~5シリーズの実験を行った。以前の報告^{11),12)}では、危険性評価のための感度という面から、またもし適当な試験条件であれば最小の発火エネルギー値が得られるであろうと考えて、最小値で検討した。今回は、50%発火エネルギーと電極間隙長および直列抵抗の関係が最も規則的であったシリーズのデータが、試料の状態が比較的に一定の条件のもとで得られたと考えられるために、そのようなシリーズのデータについて検討した。そのために今回の感度データは以前¹²⁾とは少し異なっている。

このようならばつきは既に報告¹²⁾したように、試料層の厚さとその状態の両方によって生じたと考えられる。今回の実験では、試料層の厚さは電極間隙長の約3倍としたが、厳密な調節は行わなかった。また特にばらつきの大きな原因となったのは試料層の状態にあるように思われる。つまり下部電極上に試料をふわふわとした状態で置くか、またその後で試料をおいた下部電極をどのくらいの打撃で、どの程度たたいたかで、試料のかさ密度が変化する。そのかさ密度、すなわち試料粒子間に含まれる空気量が感度に大きく影響し、大きなばらつきを生じたと考えられる¹²⁾。

直列抵抗または電極間隙長による50%発火エネルギーの変化状況には一定の規則性がある。直列抵抗または電極間隙長と50%発火エネルギーの関係において、各電極間隙長または直列抵抗による50%発火エネルギーの変化は、普通には最小50%発火エネルギーとなる条件で、それぞれの試験条件においていずれも最小値を示す場合が多い。当実験でもそのような傾向が認められた。

ところが、電極間隙長が長い場合には放電の発生の有無が発火を決定し、Fig. 6の電極間隙長1mmのデータに示されるように50%発火エネルギーの直列抵抗による変化は少ない。また鋭感な試料の場合には、

Fig. 4およびFig. 5にその傾向が認められるように、電極間隙長または直列抵抗との関係において、各直列抵抗または電極間隙長における最小50%発火エネルギーが低くなるにつれて、最小50%発火エネルギーは電極間隙長または直列抵抗の小さい方に移っていく。

$\text{FeSi-Pb}_3\text{O}_4$ 混合系、4.2nFのときには50%発火エネルギーと直列抵抗および電極間隙長との複雑な関係、すなわち直列抵抗1000k Ω のときは電極間隙長0.2mm、700k Ω と500k Ω のときは0.5mm、200k Ω のときは1.0mmと、直列抵抗が低くなるにつれて、電極間隙長の長いところで最小50%発火エネルギーを示すという関係が認められた。一般的に認められる現象であるのかどうか、また電極間隙長の発火に及ぼす影響と放電開始電圧の両方によって生じたと考えられるがその詳細は不明である。

静電気感度データをよく見ると、直列抵抗による50%発火エネルギーの変化よりも電極間隙長による変化の方が大きく、明確に最小値を示し、より規則的である。しかしながら、電極間隙長の発火への影響については不明である。電極間隙長については、静電気感度への影響が大きいので、今後の研究が必要である。

見掛けの時定数については次のように考えることができる。最小50%発火エネルギーを示す見掛けの時定数が長いときは、低い電力が長い時間にわたって与えられた方がより発火しやすいことを意味しており、逆に短い見掛けの時定数のときは高い電力が短い時間に与えられた方が鋭感であることを示している。発火を生じるのに電力が重要であるか、持続時間が重要であるかで、見掛けの時定数が決まっていると考えられる。同一金属粉と各種酸化剤の混合系では、最小50%発火エネルギーが低くなるほど、見掛けの時定数が短くなって、鋭感な試料ほど持続時間よりも電力が重要であることがわかる。

静電気感度と静電気粉塵点火感度では、最小50%発火エネルギーを示す見掛けの時定数は一致したが、静電気感度の方が最小50%発火エネルギーは高く、そのときの電極間隙長は長くなった。ただTi- KClO_4 混合系については見掛けの時定数が一致していない。Ti- KClO_4 混合系の静電気感度試験で、十分にはその最小50%発火エネルギーが得られていないことがその一因と考えられる。

金属粉-酸化剤混合系は主要な火工品原料であり、発火機構の検討と安全性評価のための基礎資料として、静電気感度と静電気粉塵点火感度に関して、広範囲の影響因子について最小50%発火エネルギーを決定する必要がある。

5. まとめ

- 1) いくつかの金属粉-酸化剤混合系で得られた最小50%発火エネルギーは次の通りである。Mg-Fe₃O₄ ; 6.9mJ, Mg-CuO ; 190mJ, Mg-KClO₄ ; 171mJ, Ti-KClO₄ ; 12.9mJ, FeSi-Pb₃O₄ ; 4.6mJ
- 2) Mg及びTi-酸化剤混合系では、最小50%発火エネルギーは、電極間隙長1.5~1.8mm, 見掛けの時定数105~318 μ sで得られ、それに対してFeSi-Pb₃O₄混合系では、電極間隙長0.5~0.6mm, 見掛けの時定数約2100 μ sと異なった条件で得られた。
- 3) 静電気感度特性と静電気粉塵点火感度特性はほぼ同じ傾向を示すと考えられる。すなわち同一の金属粉と各種の酸化剤の混合系では、最小50%発火エネルギーが低いほど、そのときの電極間隙長は短くなり、見掛けの時定数も短くなる傾向がある。また静電容量については、同一混合系においては容量が異なっても見掛けの時定数は一致し、そして容量が小さくなるほど最小50%発火エネルギーは低くなり、そのときの電極間隙長は長くなるという傾向が認められた。なお異なった金属粉間ではそのような関係は全く認められない。
- 4) 静電気感度と静電気粉塵点火感度で、同じ混合系に対しては両感度で最小50%発火エネルギーを示す見掛けの時定数は一致したが、静電気感度の方が最小50%発火エネルギーは高く、そのとき

の電極間隙長は長くなった。

文 献

- 1) 黒田英司, 工業火薬 44, 250 (1983)
- 2) B. L. Fedroff and O. E. Sheffield, "Electricity, extraneous and hazards associated with it" in "Encyclopedia of explosives and related items" PATR-2700, vol. 5 (1972)
- 3) R. M. H. Wyatt, P. W. J. Moore, R. J. Adams and J. F. Sumner, Proc. Roy. Soc., London, A246, 189 (1958)
- 4) P. S. Wang and G. F. Hall, MLM-3252, pp 21 (1985)
- 5) M. S. Kirschenbaum "Electrostatic sensitivity", in "Energetic materials" edited by H. D. Fair and R. F. Walker, Plenum Press (1977)
- 6) F. L. McIntyre and R. M. Rindner, ARLCD-CR-80047, pp390 (1980)
- 7) 黒田英司, 永石俊幸, 第23回安全工学シンポジウム講演予稿集 P.189 (1993)
- 8) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌 56, 84 (1995)
- 9) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌 56, 71 (1995)
- 10) MIL-STD-331A, Sample analysis by H. J. Langlie from Publication No. U-1792 (1972)
- 11) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会1995年度年会講演要旨集 P.127 (1995)
- 12) 永石俊幸, 桜井郁水, 黒田英司, 火薬学会秋期研究発表講演会要旨 P.21 (1995)

Electrostatic sensitivity of some metal powder/oxidant pyrotechnic mixtures

by Eishi KURODA* and Toshiyuki NAGAISHI**

The electrostatic sensitivity test of mixtures of Mg/Fe₃O₄, Mg/CuO, Mg/KClO₄, Ti/KClO₄ and FeSi/Pb₃O₄ was carried out. The minimum energies of 50% ignition for these mixtures were 6.9, 190, 171, 12.7 and 4.6mJ, respectively. The apparent time constant of FeSi/Pb₃O₄ was different from those of other mixtures. The electrostatic sensitivity characteristics were similar to those of the electrostatic dust ignition sensitivity. For the same mixtures the apparent time constants were unchanged between both sensitivity, but the electrostatic sensitivity showed the higher minimum energies of 50% ignition and the longer gap lengths.

(*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)
