



ジルコニウムの静電気感度 (II)

黒田英司*, 永石俊幸**

ジルコニウムの静電気感度試験を行っていたときに、しばしば不規則に、鈍感な側に大きくばらついた感度データが得られた。その原因及び何が静電気感度に影響したかを検討するために、熱乾燥、日光曝露乾燥、真空乾燥、デシケータ長期保管、溶剤置換法などの各種乾燥法や水分除去法で作製した試料について静電気感度試験を行った。

最も大きな原因は、乾燥した塊状試料の内部と周縁部で、大きく感度が異なることにあった。これは乾燥した試料の固化状態、特にジルコニウムの凝集状態と気泡の含み方が、試料の内部と周縁部で異なることによると考えられた。また、再現性のあるデータを得るための実験用ジルコニウム試料の適当な乾燥法として、熱乾燥法と溶剤置換法による方法を決定した。

1. まえがき

ジルコニウムは静電気放電に対して非常に鋭感な感度を示し、静電気放電が原因となった事故例がいくつか報告されている¹⁾。我々はジルコニウムに対して広範囲の静電気感度試験を行い、その結果、最小の50%発火エネルギーが約1μJと非常に鋭感な感度を示すことがわかった²⁾。

このような静電気感度試験を行ってきた初期段階では、前報²⁾に述べたように、試験条件に対して規則的な感度変化を示す正当と考えられる静電気感度データが得られた。ところがある程度実験が進んだ段階で、正常と考えられる感度データから逸脱した異常な感度データがしばしば現れた。この異常な感度は電極のわずかな汚れによって生じたことがわかり、この問題は解決した³⁾。その後正常な感度から、不規則に鈍感な側にばらついた感度データが目立つようになり、正常と考えられる感度データがほとんど得られないという状態になった。

その鈍感化の原因は、水蓄されたジルコニウム試料の乾燥法にあると考えて、正常な鋭感な感度を維持し

た試料を得るために、最適な乾燥法を検討し、感度に影響を与える因子について考察した。

2. 実験

2.1 ジルコニウム試料

前報と同じく、Cerac Incorporated製のジルコニウムを用いた。ジルコニウムは水蓄状態で受領し、それを50ml入りのプラスチック容器に小分けし、同じく水蓄状態で冷暗所に保管し、それを試験試料とした。

2.2 試料乾燥法

初期の実験では、微量の水混じりの泥状の試料を時計皿にとり、水の量を多くして厚さ約1mm以下と非常にうすく広げ、60℃で24時間乾燥し、48時間以上デシケータ中に保管したものを、静電気感度試験の試料とした。

その後、60℃、24時間乾燥法では、しばしば一定の静電気感度が得られないという問題が起ったので、次のような各種の乾燥法、または水分除去法を検討した。

熱乾燥法……水混じりの泥状のジルコニウム試料をスプーンですくい、一度に乾燥する量やその塊状態には気にすることなく、それを少し平らになるようにしてシャーレに入れ、熱乾燥機にいれた。温度は60℃かまたは80℃に設定し、一定時間熱乾燥した。感度試験は乾燥機から取り出した直後及び適当な時間デシケータ中に保管した後に行った。

真空乾燥法……シャーレに泥状の試料を広げそれを真空室(数100Pa以下)に1~4時間入れ、その後デシケータに保管して試料とした。アスピレータを用いた場合もある。

1994年9月22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

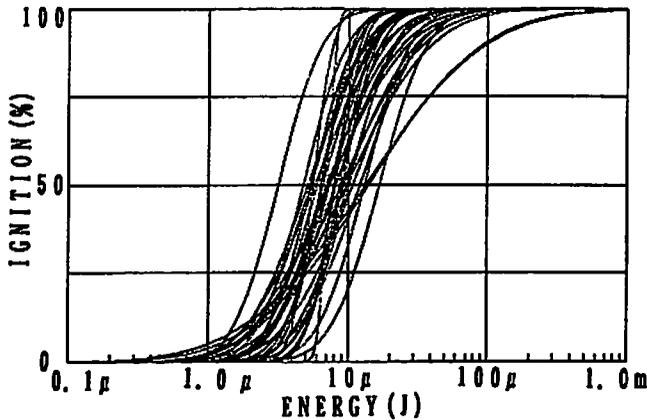


Fig. 1 Sensitivity curves obtained in the first step tests of drying
($C=102\text{pF}$, $R=0\ \Omega$, and gap length= 0.05mm)

デシケータ保管法……シャーレに泥状の試料を広げ、そのままデシケータ中に8時間～5日保管した後に試料とした。

日光曝露法……シャーレに泥状の試料を広げ、直射日光に4時間以上さらし、デシケータ中に保管した後に試料とした。

溶剤置換法……アルコール、アセトンまたはエーテル等の溶剤で数回洗い、その後空气中放置、デシケータ中保管または60℃熱乾燥後試料とした。なお気化温度は低い方からエーテル、アセトン、アルコールの順である。

2.3 試験方法

静電気感度試験は、前報²⁾と同じ接近電極装置³⁾を用い、コンデンサ容量は102pFまたは204pF、直列抵抗はなし、電極間隙長は0.05mmで試験した。統計処理方法はDixon法⁴⁾を用い、1シリーズ当り50回の試験を行った。

3. 実験結果

3.1 初期の各種乾燥法の検討

ジルコニウムの静電気感度が不規則に大きく鈍感化されるということが認められた初期の段階で、その原因追及のために、各種乾燥法で乾燥したジルコニウム試料について、一連の静電気感度試験を行った。コンデンサ容量は102pFとし、試験は4～7月に行った。

熱乾燥法では、ジルコニウム試料を60℃で3～24時間熱乾燥した。熱乾燥機の温度は他に30、50または80℃に設定した場合がある。この他、日光曝露(4～8時間)、デシケータ長期保管(8時間～3日)、アスピレータによる水分除去(1～4時間)、冷蔵庫保管(4時間～2日)等によって乾燥または水分除去した試料についても試験した。これらの試験で、泥状のジルコニウムはシャーレ中に少しならした状態で入れた。

各種乾燥法について、合計36シリーズの実験を行った。得られた感度曲線をFig.1に示す。これらのうち低い50%発火エネルギーを示したものは、低い方から順に、60℃24時間熱乾燥、60℃24時間熱乾燥、日光曝露6時間、60℃8時間熱乾燥、デシケータ内2日保管、日光曝露4時間となった。高い50%発火エネルギーを示したものは、高い方から順に、60℃24時間熱乾燥、60℃8時間熱乾燥、冷蔵庫6時間保管、日光曝露4時間、60℃24時間熱乾燥、デシケータ内2日保管であった。

50%発火エネルギーは4.75～16.8μJと広範囲にわたり、初期に得た基準値(前報で102pFで正当と考えられた値)1.38μJよりも大幅に高い値である。60℃24時間乾燥は最も鋭感な場合と逆に最も鈍感なときもある。日光曝露やデシケータ内保管も鋭感な方と鈍感な方の両方にある。ここに検討した乾燥法ではいずれも初期の正常な感度に近い感度は得られず、またどの方法が良くどの方法が悪いという判定もできなかった。

Fig.1で、大きな標準偏差、対数目盛で0.6以上となった二つは、冷蔵庫6時間保管と日光曝露4時間のものであり、水分が残存していた可能性がある。

3.2 60℃、24時間熱乾燥

乾燥法の再検討の第一段階として、まず60℃で24時間熱乾燥した試料について、合計22シリーズの静電気感度試験を行った。このシリーズではコンデンサ容量は204pF(以下3.8まで同じ容量)とした。得られた感度曲線をFig.2に示す。50%発火エネルギーは3.13～32.7μJで、二つの大きく逸脱したデータを除くと大多数のデータは4～8μJ間にあった。前述の各種乾燥法の試験で得られた結果よりも少し鋭感になっている。しかし、標準偏差は0.21～0.86(対数単位)とばらつき、さらに正常な試料についての感度試験ではほとんど得られない標準偏差0.4以上のものが8個もあ

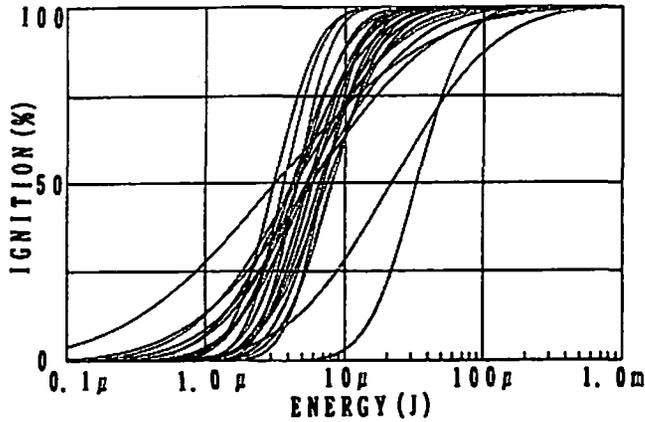


Fig. 2 Sensitivity curves of Zr samples dried for 24hrs at 60°C in air (C=204pF, R=0Ω, and gap length=0.05mm)

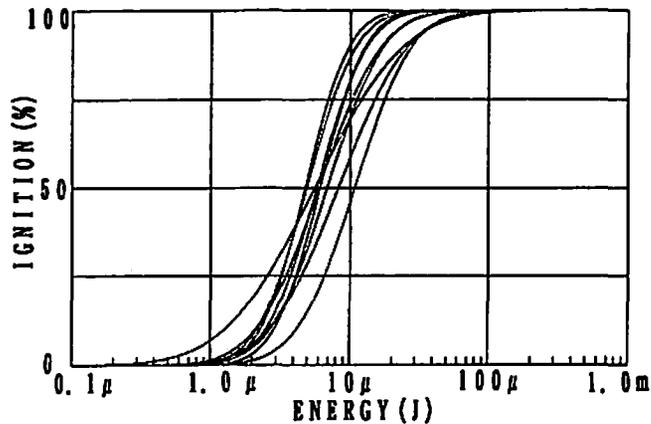


Fig. 3 Sensitivity curves of Zr samples dried for 24hrs at 80°C in air

る。全てがほぼ同じ乾燥条件であるにもかかわらず、大きくばらついた結果が得られている。なお、図の二つの大きな逸脱データの原因は不明である。この場合には少量試料で、24時間の熱乾燥であるので、水分の残存は考えられない。

3.3 80°C、24時間熱乾燥

9シリーズの実験で得られた感度曲線をFig.3に示す。50%発火エネルギーは4.75から10.8μJの範囲にわたり、標準偏差は0.25~0.50で、60°C、24時間熱乾燥の場合に比べて、鈍感化の傾向が認められるがわずかである。基準値と比べて60°C、80°Cの両方とも高い50%発火エネルギーであり、温度以外の因子が大きな影響を与えていると考えられる。

3.4 デシケータ中長期間保管

ジルコニウムの表面酸化をさけるためには、温度をかけた方が良くと考えて、シャーレに広げて入れたジルコニウム試料を直接デシケータ中に入れ、1~5日経過した試料について感度試験を行った。8シリー

ズの実験で得られた感度曲線をFig.4に示す。50%発火エネルギーは5.02~10.7μJ、標準偏差は0.16~0.56であり、この場合も大きく鈍感化しており、標準偏差も大きいものが多い。

3.5 日光曝露

6シリーズの実験を行った。日光にさらした時間は4~8時間である。50%発火エネルギーは5.11~14.3μJ、標準偏差は0.11~0.34であり、この場合も大きく鈍感になっている。

3.6 真空乾燥

アスピレーターで1~4時間真空に引き、計5シリーズの実験を行った。50%発火エネルギーは7.32~8.61μJ、標準偏差は0.14~0.45で、この場合も鈍感化しており、標準偏差のばらつきも大きい。

3.7 60°C、1~4時間熱乾燥

初期の頃には、低い50%発火エネルギーが得られていたことから60°C熱乾燥についてさらに追加検討を行った。この場合には、微量の試料で、熱乾燥機に入れ

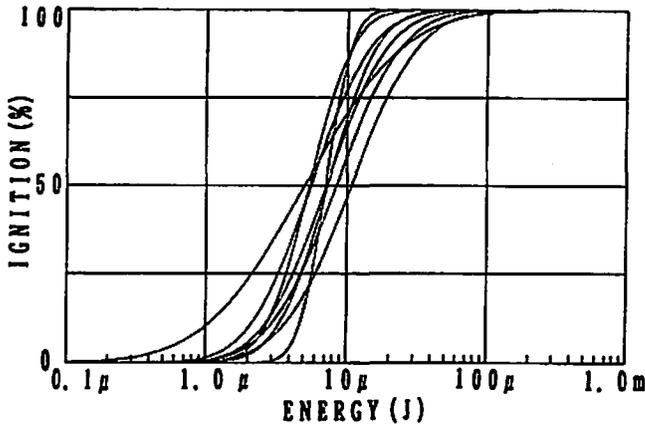


Fig. 4 Sensitivity curves of Zr samples kept for a long time in the desiccator

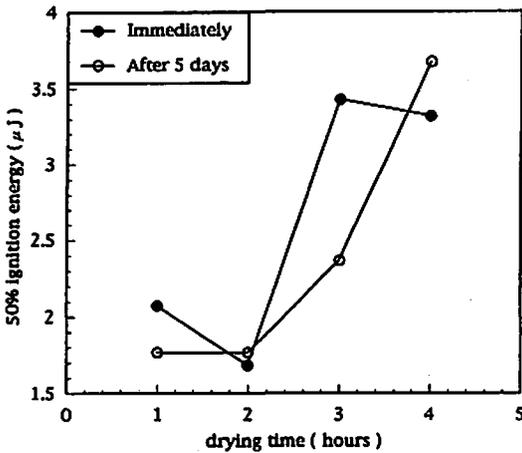


Fig. 5 The relation of drying time at 60°C with 50% ignition energy

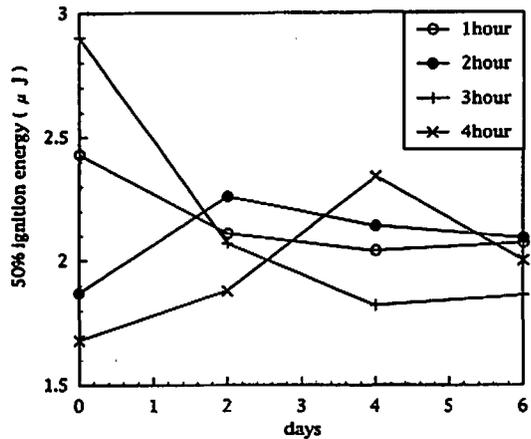


Fig. 6 The relation of holding time in the desiccator after vacuum drying with 50% ignition energy

ておく時間を1~4時間とし、乾燥機から出した直後と、5日間デシケータ中に保管した試料について、静電気感度試験を行った。乾燥時間と50%発火エネルギーの関係を図5に示す。

熱乾燥3時間位から感度の低下が認められ、乾燥直後とデシケータ中5日保管後では感度が異なる場合があることがわかる。乾燥時間2時間以内であれば、204 pFのときの基準値1.82 μ Jに近い感度が得られている。また標準偏差をみると、乾燥直後は乾燥時間によって0.20~0.48とばらついているが、5日後の値は0.18~0.28と狭い範囲になった。

3.8 真空乾燥追加試験

微量の試料を入れたシャーレを真空室内におき、油回転真空ポンプで数100Pa以下まで真空に引いた。真空乾燥直後とある日数だけデシケータ保管した試料について感度試験を行った。デシケータ保管日数と50%

発火エネルギーの関係を図6に示す。デシケータ保管の日数につれて、50%発火エネルギーは必ずしも規則的な変化はしていないが、基準値の1.82 μ Jにやや近い値に漸近している。なお標準偏差は直後の試験では0.21~0.41と大きいものがあったが、デシケータ保管後は0.15~0.20と小さくある一定範囲に落ちついた。

3.9 溶剤置換法

熱乾燥法、真空乾燥法とも試料量が少なきときは、ほぼ満足な結果が得られたが、試料量を多くしたときには一定の感度値を得ることが困難であった。また真空乾燥法は危険である⁵⁾とされているので、別の代表的な方法、溶剤置換法について検討した。

水混じりの泥状のジルコニウムを各種溶剤の中に入れて洗い、それを漏過するという操作を3回繰り返し、そのあと3種類の処理を行った。一つはシャーレに非常に薄く広げて空气中に24時間以上放置した。一つは

Table 1 Summary of 50% ignition energy obtained with various drying methods

	Samples kept in air	thermal drying	Samples kept in the desiccator	
			surface	bulk
alcohol	2.55	4.73	4.04	6.85
acetone	1.22	2.03	1.64	2.99
acetone+ether	4.86	4.62	1.50	2.92
ether	1.21	1.88	2.54	4.43
water	1.76	4.22	1.10	4.92

unit: μ J

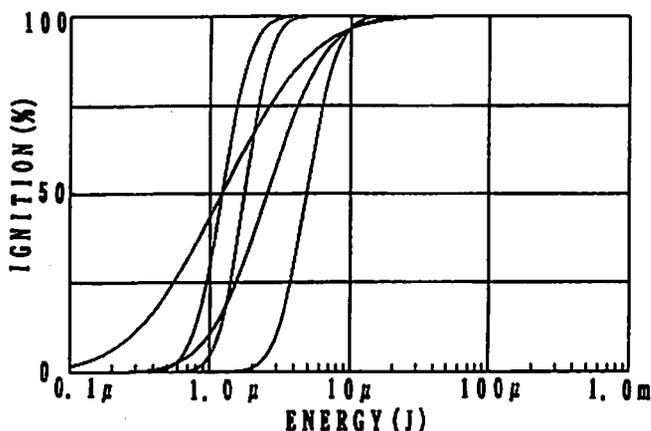


Fig. 7 Sensitivity curves of Zr samples kept in air with the method of solvent substitution

シャーレに塊状(厚さ数mm以上)にして、熱乾燥機で60℃、21時間乾燥した。他の一つはシャーレ内に塊の状態に入れ、15分間空气中に放置した後にデシケータ中に15時間以上保管した。この場合には、塊の内部と周縁部の試料とに分けて感度試験を行った。コンデンサ容量は102pFとした。

溶剤はアルコール、アセトン、エーテルを用い、それぞれ単独で使用した他、まずアセトンで洗い、次いで2回エーテルで洗った場合もある。これらの他に比較試料として、溶剤で洗浄しない、水混じりジルコニウムについて同様の方法で試験した。

各溶剤と処理条件のもとで得られた50%発火エネルギーを整理するとTable 1のようになる。これらのうち非常に薄く広げて空气中に放置した試料について得られた感度曲線をFig.7に示す、この条件のときが多くの場合に最も鋭感な感度を得られている。アルコール及びアセトン、エーテル併用の場合はやや高い50%発火エネルギーであるが、アセトンとエーテル単独洗浄の場合は、溶剤なしのときよりも低い50%発火エネルギーを示し、基準値に近い値となっている。熱乾燥

を行った場合は、ほとんど空气中放置の場合よりも高い発火エネルギーとなっており、この場合熱乾燥は不適当であるといえる。

塊状試料については、試料周縁部の方が全ての条件で低い発火エネルギーとなっているが、全て標準偏差が小さいので、溶剤と試料とは十分に平衡状態になっており、試料内部と周縁部で大きく感度が異なるのは、溶剤が抜け切れなかったせい以外の別の原因によると考えられる。

各溶剤のデータを比較すると、アセトンが最も適当であるように見える。アセトンの場合の感度曲線をFig.8に示す。アセトンの場合が最も低い50%発火エネルギーが得られ、各種処理条件によらず50%発火エネルギーは低いある範囲内に集まり、また標準偏差も小さい。このようなことから、溶剤洗浄法の溶剤としてはアセトンが最も適当であると判定される。

4. 考 察

これらの試験でプラスチック容器に保管していた水濡状態のジルコニウム自体が鈍感化した可能性もあるので、別ロットの試料についても試験したが、感度に

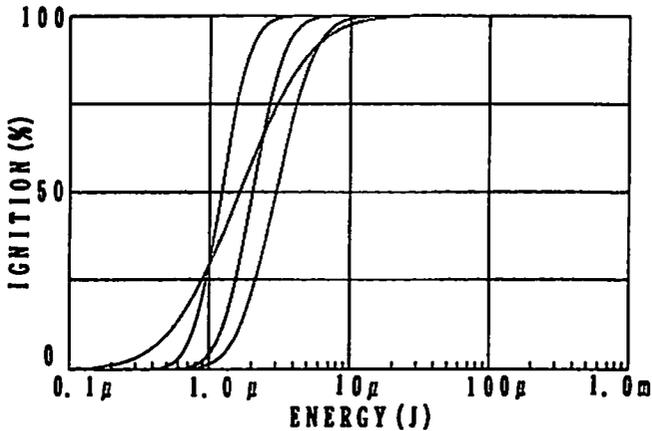


Fig. 8 Sensitivity curves of Zr samples dried with acetone solvent

特に違いは認められなかった。また試験時には、雰囲気温度と相対湿度を記録しており、50%発火エネルギー及び標準偏差と雰囲気条件の関係を調べたが、ほとんど相関性は認められなかった。

鈍感化の原因として、試料表面の酸化が考えられるが、熱乾燥で30, 50, 60及び80℃と温度を変えても、またデシケータ長期保管や真空乾燥でも、50%発火エネルギー値は高く、かつほとんど同じ範囲内にあるので、それが主原因とは考えにくい。この他強制的に酸化皮膜を形成したジルコニウムについての試験でも、各種乾燥法で得られた50%発火エネルギーはほとんど高くなかった⁶⁾。

ただ非常に薄い試料のときは、60℃、24時間乾燥でも鋭感な感度を得られているが、熱乾燥のときに鈍感なものが多い原因として、熱乾燥時に水分が長時間共存すれば、表面酸化が促進され、鈍感化の一因になっていると考えられる。

各種の乾燥法の検討では、どの乾燥方法でも、50%発火エネルギーは基準値よりも高い値で、かつ一定値ではなく大幅に変化した場合が多い。これらの試験結果には、一度に乾燥した試料について行った数シリーズの実験の結果も含まれているが、その場合にも大幅に異なった50%発火エネルギーが得られた。これは塊試料からの試験試料の採取位置によって感度が異なることを示している。

実際溶剤置換法と並行して行った試験で、塊試料の中心部と周縁部で大きく異なった感度を得られ、中心部の方は高い50%発火エネルギーとなっている。つまり乾燥試料の全体が一様な感度ではなく、位置によって感度が異なっていることを示している。最も初期の実験では、ジルコニウムは水を多く含んだ状態で時計皿全体に約1mm以下と非常に薄くなるようにひろげ、乾燥したあとはその層を削りとして試験試料とし

ていた。このために鋭感な感度を得られたと考えられる。

実験が慣れてきて、一度に多くの量を塊の状態に乾燥するようになって、その塊の状態では、試料の採取位置によって感度が異なり、周縁部の試料が相対的に少なくなって、鈍感な感度を得られるようになり、かつ標準偏差が大きくなったものである。

熱乾燥や真空乾燥した直後の試料とある時間デシケータ中に保管した試料では、50%発火エネルギーと標準偏差が異なる場合が多いことがわかった。50%発火エネルギーは必ずしもデシケータ中保管時間によって規則的な変化はしていないが、標準偏差はだんだんと低下している。これは試料の状態が平均化されることを示し、デシケータ保管が重要であることがわかった。実験の慣れによってデシケータ保管期間を十分にはとらず短縮したことも得られた感度データのばらつきの一因となっている。試料の感度の安定化のためには1日以上デシケータ保管の工程を入れるべきである。

一方、ジルコニウムの発火反応は、空気中の酸素との反応によって生じ、ジルコニウムと空気との接触状態が大きく静電気感度に影響することがわかっている。たとえば、自由堆積状態で盛った試料を少しおさえて形をととのえると、また内径5mmのポリスチロールのワッシャ内に入れセロテープで封じると、数倍50%発火エネルギーが高くなる。特にワッシャ内にジルコニウムをおさえてセロテープで封じると約10倍も50%発火エネルギーが高くなることがわかっている。

このようなことから、鈍感な感度の第一の原因は泥状ジルコニウムの乾燥後の固化の状態の違いにあると考えてよいであろう。その固化の状態、特にジルコニウム粒子の凝集状態とその中の気泡の存在が感度に対して重要な役割をもっていると考えられる。実験結果が

らは、非常に薄い層又は気化温度の低い溶剤の方が鋭感な感度を示すことから、泥状ジルコニウムから水又は溶剤が急速に抜ける場合の方が適当であるといえる。

実験用試料として微量のジルコニウム粉を乾燥する場合には、非常に薄くひきのばして空気中放置または60℃、24時間乾燥後デシケータ保管すれば良い。少し量が多いときには、アセトン洗浄を数回行い、溶剤漏過後はできるだけ薄くなるようにして、1日程度空気中に放置し、その後デシケータに保管すればよい。ただ実際に火工品原料として使用する場合には、多くの量を一度に乾燥する必要があり、もっとも適当な方法を検討すべきである。その前に、乾燥条件のわずかな違いによって静電気感度は大幅に変化するが、その大きな変化が、着火性能や燃焼性能にどの程度影響するかを調べておく必要がある。

5. まとめ

- (1) 水又は溶剤混じりのジルコニウムは、それらが気化した後の固化状態、特にジルコニウム粒子の凝集状態とその中の気泡の存在が、塊の内部と周縁部で、層の厚さで、又は溶剤の種類で変わり、ジルコニウムと空気との接触状態が大きく変わって、静電気感度が大きく変化する。
- (2) 各種乾燥操作をした直後と長時間デシケータ保

管後ではその感度は異なる。デシケータ中にある時間保管することによって50%発火エネルギーも標準偏差もある一定の値に近づけばらつきが少なくなる。

- (3) 水混じりジルコニウムの乾燥法として、次の方法が適当である。微量のときは極端に薄い層として空気中放置又は熱乾燥し、そのあとはデシケータに保管することである。少し量が多いときは、アセトンで数回洗浄、漏過し、その後薄い層にして1日程度空気中放置、そのあとデシケータに保管しておくことである。

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, 永石俊幸, 火薬学会誌, Vol. 55, no. 6 掲載予定
- 3) 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)
- 4) W. J. Dixon and A. M. Mood, J. A. S. A., 43, 109 (1948)
- 5) ジルコニウム技術試料, Degussa社
- 6) 中村英朗, 石松敏志, 原 泰毅, 工業火薬, 51, 383 (1990)

Electrostatic sensitivity of zirconium powder (II)

by Eishi KURODA* and Toshiyuki NAGAISHI**

In the electrostatic sensitivity test for the Zr powder, we often obtained sensitivity data which were irregularly scattered in lower side. The electrostatic sensitivity test was carried out to clarify its origin and factors which may affect on the sensitivity of Zr powder prepared with the various methods of drying and water removal.

The most important origin of the irregularity is that the electrostatic sensitivity of the surface of Zr powder is different from the bulk one. It is probably due to both the aggregation state of zirconium and air content which are different from each other. It is found that the suitable drying methods to obtain reproducible electrostatic sensitivity data are those by heating and/or solvent substitution

(*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)