技術報告

アルミウム－酸化第二銅混合系の静電気粉塵点火感度

黒田英司*，永石俊幸**

静電気感度試験において，一般に火工品原料や火薬類などは，放電を発生する電極間隙が完全に試料中に埋まっている方が発火しやすい。ところがいくつかの火工品原料や高級爆薬は，電極間隙が完全に試料中に埋っているときは発火が生じにくく，むしろ電極間隙は空気がほとんとで，その間隙のごく一部に，試料が非常に薄い層となって存在したときにより発火しやすくなることがわかった。

このような試験では，局部的な粉塵状態が電極間隙で形成され，その粉塵中を放電が貫いて発火が生じると考えられる。その発火エネルギーは，一般の静電気感度試験で得られるものよりもかなり低く，かつ局部的粉塵状態が自らの放電によって形成されるために，静電気対策上重要な現象と考えられる。このような点火機構を静電気粉塵点火機構と名付け，このような現象をまず最初に見出したアルミニウム－酸化第二銅混合系の静電気粉塵点火感度特性について検討した。

1. 緒　言

火工品原料として数多く用いられているアルミニウム，マグネシウム，チタニウムなどの金属粉末は静電気発火危険性があるとして知られている[1)~3)]。このような金属粉末の最小着火エネルギーは，粉塵爆発の分野において，粉塵雲と粉塵層の場合について得られている。粉塵雲については広大な研究が行われ，国内においても詳細な研究がなされ，各種粉体の最小着火エネルギーが得られてきた[4)~6)]。その最小着火エネルギーは誘導性放電で得られている場合が多く[7)]，またほとんど$0.5CV^2$で得られてきた。放電電極間隙に解放されたエネルギーを電気的に実測し，回路抵抗や電極間隙長の影響を検討したものもある[8),9)]。

これに対して，粉塵層については，国内ではまだ実験データが得られておらず，関係報告また国内外の文献等に引用されているのは，米国鉱山局のデータのみである[1),10),11)]。この粉塵層の最小着火エネルギーを求めるための試験は，接近電極装置に類似している。ただ比較的に大きい容量が使用され，コンデンサの充電電圧は400Vと低電圧の一定値[7)]であることが一般の静電気感度試験とは異なる[12),13)]。エネルギーはコンデンサ貯蔵エネルギーで表示され，放電は低電圧であるので，両電極がほとんど接触したときにしか生じない。

一方，火工品原料や火薬類に対しては，各種の静電気感度試験が行われてきた[12),13)]。それらの試験では，各種の電極形状が用いられているが，電極間隙は試料で満たされ，密閉されている場合が多い。このような方法で金属粉を試験した場合には，発火しないかまたは非常に高いエネルギーでしか発火しない。ただ静電気感度試験のときに，放電にともなって粉末試料が飛散するような状況のもとでは，ときどき発火が観測された。

このような発火現象の詳細を検討するために，まずアルミニウム－酸化第二銅混合系について試験を行った。ここではそれらの試験結果について述べる。

2. 実　験

2.1 静電気感度試験装置

接近電極装置では，放電を発生する電極間隙長が明確には定まらず，可動電極が接近する前に試料を吹き飛ばしてしまうために，固定電極装置[13),14)]を使用し

1994年7月19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

て行った。上部電極は市販のスチールのレコード針，下部電極は直径6㎜のステンレス棒の頂面平坦部である。この下部電極に内径6㎜，外径20㎜，高さ10㎜のテフロン円筒体をかぶせ，その頂面がステンレス棒電極の頂面より約1㎜高くなるようにした。

試料は，そのくぼみ部に電極間隙長が2㎜以上のときは1㎜以下の厚さ，またそれ以下のときは電極間隙長の半分以下の厚さの薄い層となるようにしておき，上部電極のスチールレコード針の針先と接触しないように設置した。発火が生じたときに，針先が溶融する場合がある。針先を注意深く観察し，また触感によって，溶融が認められた場合には交換した。それ以外や不発火の場合は柔らかい紙でふき，再使用した。その他，湿度の影響を除去するために，装置本体の発火箱の中に，常時乾燥空気を送り，箱中の相対湿度を50%以下となるようにした。

2.2 電気回路と試験条件

試験電気回路はCR放電回路である。コンデンサはオイルコンデンサ（内部インダクタンス；0.2～0.4 μH，絶縁抵抗；9 GΩ以上，ニチコン(株)製）で，直列抵抗には高電圧抵抗器（Electrohm;耐電圧40kV，定格3W，多摩電気工業(株)製）を使用した。スイッチは高電圧リレースイッチ，H－35（KiloVac Corp.製）を用いた。

2.3 試　料

アルミニウムは東洋アルミニウム(株)のPFO100Sアルペースト（325#通過：98%），酸化剤は，片山化学工業(株)の試薬特級，酸化第二銅CuOをそのまま使用した。アルミニウム，酸化第二銅の混合比は重量比で23：77とした。なお化学量論比は19：81である。

2.4 統計解析方法

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[15]を採用した。試験回数は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で表したエネルギーの常用対数値で設定した。

3. 結果と検討

3.1 30nFコンデンサ試験

まず実験計画法を使用し，2因子要因実験を行った。因子としては直列抵抗と電極間隙長を選び，それぞれ5水準とした。直列抵抗は5，10，20，50及び100kΩ，電極間隙長は1，2，3，4及び5㎜とし，全ての組合せについて，2回の繰返し実験を，完全無作為化法で行った。

得られた50%発火エネルギーをTable 1に示す。2回の実験で得られた感度データ（50%発火エネルギーと標準偏差，いずれも対数目盛）の平均（対数の算術平均）から描いた感度曲線を各電極間隙長別にFig. 1に示す。実験計画法の解析で得られた分散分析表をTable 2に示す。電極間隙長L，直列抵抗R及びR×Lの全てが1%水準で有意で，それらの水準間で差があるといえる。

電極間隙長については，Fig. 1から明らかなように感度曲線がほぼ電極間隙長によって決まっているので当然のことである。直列抵抗については，電極間隙長の短いところで，大きく直列抵抗によって感度値が変化しているために，一方交互作用については，電極間隙長の長いところで直列抵抗の影響がないために，そ

Table 1　50% ignition energy date

Series Resistance (kΩ)	$Log_{10}E_{50}$				
	Gap length (㎝)				
	1	2	3	4	5
5	−1.423	−1.359	−0.977	−0.926	−0.750
5	−1.632	−0.983	−0.975	−0.966	−0.739
10	−1.418	−1.423	−1.209	−0.868	−0.713
10	−1.264	−1.599	−1.161	−0.864	−0.822
20	−1.529	−1.722	−1.074	−0.887	−0.675
20	−1.213	−1.571	−1.078	−0.912	−0.762
50	−1.219	−1.613	−1.064	−0.935	−0.753
50	−0.952	−1.514	−1.127	−1.064	−0.727
100	−0.557	−1.226	−1.032	−0.933	−0.706
100	−0.608	−1.415	−1.137	−0.957	−0.733

Note E_{50}：50% ignition energy (J)

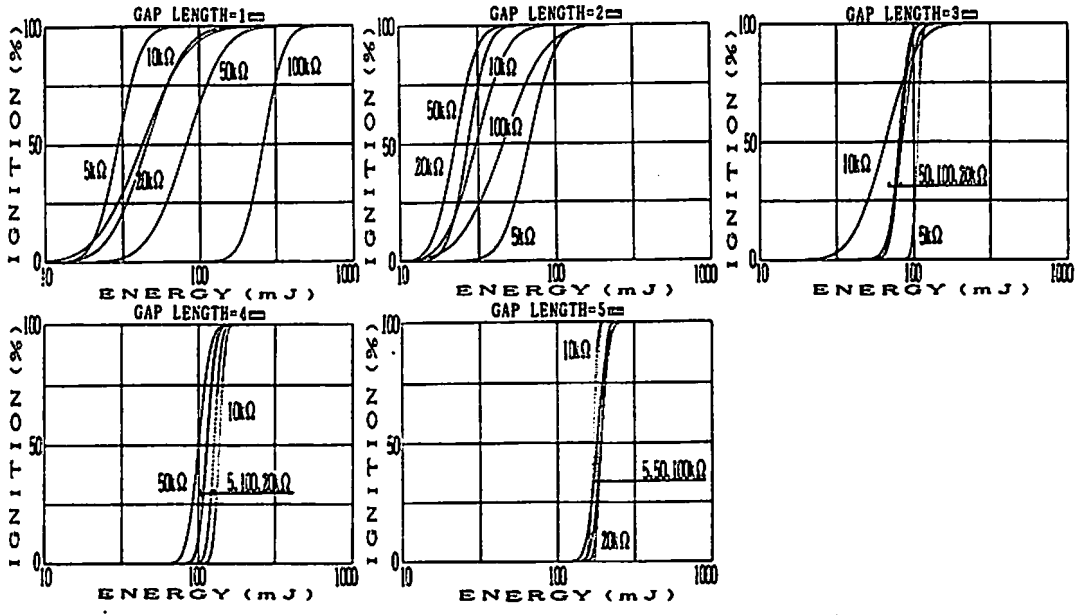

Fig. 1 Sensitivity curves with every gap lengths of the dust ignition sensitivity of Al-CuO

Table 2 Result of analysis of variance

Factor	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean squares	F_0 (Probability)
R	.28264E+00	4	.70659E−01	6.72**(0.001)
L	.28367E+01	4	.70917E+00	67.40**(0.000)
R×L	.11736E+01	16	.73348E−01	6.97**(0.000)
Error	.26303E+00	25	.10521E−01	
Total	.45559E+01	49		

れぞれ有意となったのであろう。

いま述べたように，Fig.1で電極間隙長が1㎜及び2㎜と短いときは，直列抵抗によって大きな感度差が現れている。そして電極間隙長がそれより長くなると，直列抵抗の影響がなくなり，50%発火エネルギーがある値に集束するようになるとともに，標準偏差が小さくなっている。電極間隙長が5㎜のときは，全ての直列抵抗について感度曲線がほぼ一致している。

50%発火エネルギーに相当するコンデンサ充電電圧は，電極間隙長5㎜のとき3200～3750V，4㎜のとき2400～3000V，3㎜のとき2000～2400Vである。また一番鋭感な感度を示した2㎜のときは1000～1200Vである。

別のシリーズの実験[16)～18)]で求めた接近電極装置での電極間隙間が空気のときの印加電圧−50%放電開始電極間隙長関係によると，放電発生電圧は，電極間隙長5㎜のとき8900V，4㎜のとき6900V，3㎜のとき5500V，2㎜のとき3450Vであった。なお50%放電開始電極間隙長は平均的にみると，直列抵抗や容量によらずほぼ同じで，また絶縁性粉体試料中の方が放電を発生しにくいこと等がわかっている。また，放電発生の限界電極長の標準偏差は0.1㎜以下と非常に小さかった。

両者の比較から，静電気感度試験で発火が得られたときの電圧は，接近電極装置で測定された放電開始電圧よりも著しく低いことがわかる。実際静電気感度試験のときの電極間隙長において，粉末試料を置かない状態で，50%発火エネルギーに相当する電圧を印加しても放電はほとんど発生しなかった。ところが実際は感度データが得られ，放電が発生しているために，電極間隙間に非常に薄い層として金属粉末試料を置いた場合には，放電が発生しやすくなることがわかる。

最も低い50%発火エネルギーは，直列抵抗20kΩ，電極間隙長2㎜のときに得られた。そのときの50%発火エネルギーは19.0と26.9mJであった。この条件で繰返し実験を行ない，その結果をTable 3に示す。50%

Table 3 Sensitivity data obtaind at 30nF, 20kΩ and 3 ㎜ for Al-CuO

50% ignition energy		Standard deviation
$\log_{10}E_{50}$	mJ	log unit
−1.722	19.0	0.213
−1.571	26.9	0.014
−1.361	43.6	0.061
−1.112	77.3	0.021
−1.220	60.3	0.015
−1.623	23.8	0.194

Note; E_{50} : 50% ignition energy (J)

発火エネルギーと標準偏差は，試験毎に大きく変わっている。50%発火エネルギーが低いときは標準偏差が大きく，高いときには標準偏差が小さい傾向がある。50%発火エネルギーが高くなったときは，放電の発生の有無によってそれが決まる傾向があるために，標準偏差が小さくなったものと考えられる。

この試験で，不発火の多くの場合に放電が発生していなかった。また放電の発生しやすさは，試料の厚さと表面状態に大きく左右され，スプーンでならして平坦な表面としたときには放電が発生しにくく，凸凹した表面のときには放電が発生しやすかった。当実験ではスプーンの角で試料表面に少しぎざぎざをつけた，最も放電しやすい状態で試験した。

Table 2で，電極間隙長3㎜以上のときは，二回の繰返し実験の50%発火エネルギーの差が小さく，かつ標準偏差が小さいが，2㎜と1㎜では，その差が大きく，かつ標準偏差も大きい場合が多い。

電極間隙長3㎜以上では，放電の発生の有無によって，結果として得られる感度が決まっているのに対して，電極間隙長2㎜と1㎜では，Table 3の結果もあわせて考慮すると，試料自体の感度と放電の発生の有無の両方の競争過程によって得られる感度が決っているといえよう。

そのために，より試料自体の感度を強く示すと考えられる実験計画法で得られた低い方の50%発火エネルギーを，電極間隙長と直列抵抗に対してプロットし，それをFig. 2に示す。

電極間隙長と50%発火エネルギーの関係では，直列抵抗5 kΩの場合を除くと，他の直列抵抗では全て電極間隙長2㎜でで50%発火エネルギーは最小となっている。直列抵抗と50%発火エネルギーの関係では，電極間隙長3㎜以上では放電の発生の有無がその関係を決定するために不規則になっているが，電極間隙長1㎜と2㎜では，1㎜で直列抵抗5 kΩの場合を除くと，直列抵抗20kΩのときにそれぞれ最小の50%発火エネルギーとなっている。

このようなことから30nFにおいては全体にわたる最小50%発火エネルギーは，電極間隙長2㎜，直列抵抗20kΩのときに得られるとしてよいだろう。ただ電極間隙長1㎜，直列抵抗5 kΩのときに規則性から逸脱して低い50%発火エネルギーとなっている。この現象は他の容量また他の物質では認められていない。

3.2 10nFと4.2nFでの試験

放電の発生の有無の影響がないように，容量を小さくして，充電電圧を高めて，感度試験を行った。容量10 nFと4.2nFで，電極間隙長を2㎜として得られた50%発火エネルギーと直列抵抗の関係をFig. 3に示す。

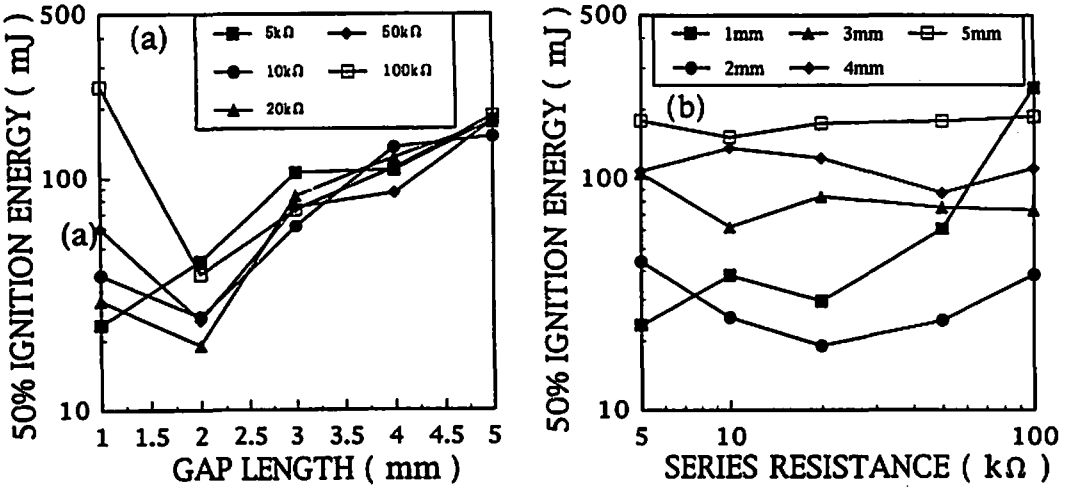

Fig. 2 Relation of 50% ignition energy to gap length (a) and series resistance (b)

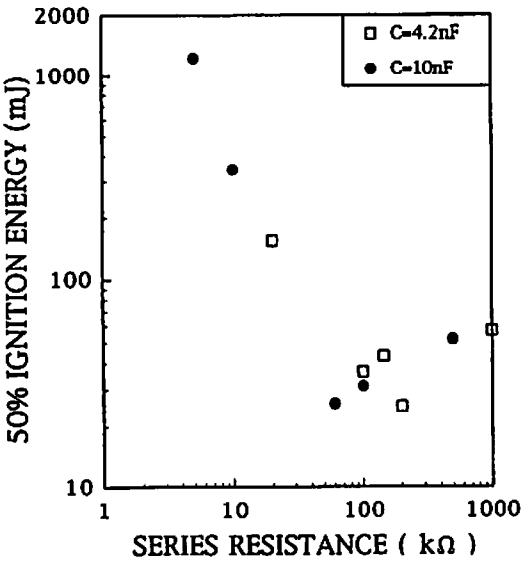

Fig. 3 Relation of 50% ignition energy to series resistance
(Al;C=4.2nF and 10nF, L= 3 mm)

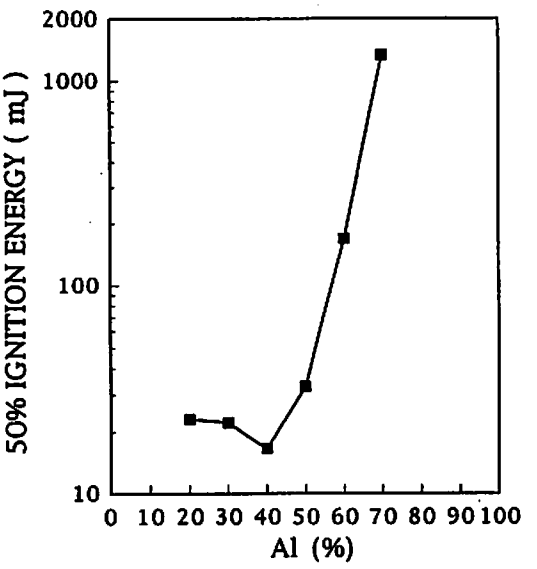

Fig. 4 Relation of 50% ignition energy to Al content (wt.%) of Al-CuO mixture

なお10nFのときは，電極間隙長が2 mmと3 mmでほとんど感度が変らず，4.2nFの場合は，電極間隙長3 mmの方が少し鋭感となった。

30nFのときは直列抵抗20kΩ，Fig. 3から10nFのときは60kΩ，4.2nFのときは約150kΩと，容量が低くなると直列抵抗の高いところで，それぞれ最も低い50%発火エネルギーが得られ，また各容量における最小50%発火エネルギーはほぼ等しく，約20mJであることがわかる。

そのために，コンデンサ容量Cと直列抵抗Rの積CR，すなわち見掛けの時定数を求める。30nFと10nFのときは約600μs，4.2nFのときは約630μsとほぼ一致していることがわかる。見掛けの時定数と称したのは，真の時定数はCとRの積であるのに対して，この場合のRには他に放電の抵抗を加える必要があり，またその放電抵抗は時間の経過につれて大きく変化するためである[11]。

3.3 アルミニウム－酸化第二銅混合系の混合比による感度変化

容量10nF，直列抵抗60kΩ，電極間隙長2 mmで，アルミニウムの混合比率と50%発火エネルギーの関係を求めた。得られた結果をFig. 4に示す。

最も低い50%発火エネルギーは，アルミニウム40%と化学量論比よりも可燃剤が多いときに得られた。その混合比よりもアルミニウムが低い割合のときは，発火エネルギーはあまり高くならないが，それよりも高い混合比のときは，急激に50%発火エネルギーが高くなった。

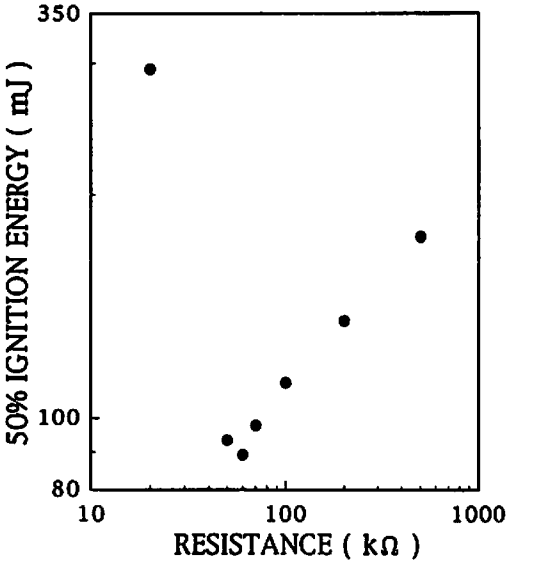

Fig. 5 Relation of 50% ignition energy to series resistance
(Al;C=30nF, L= 3 mm)

3.4 アルミニウム単体の感度

アルミニウム単体について，容量30nF，電極間隙長3 mmで，直列抵抗20～500kΩの範囲において静電気粉塵点火感度試験を行った。試験結果をFig. 5に示す。直列抵抗が60kΩのときに，最も低い50%発火エネルギーとなった，なお予備的に電極間隙長2 mmにおいても試験したが，3 mmの方がやや鋭感であった。また10nF

でも試験したが，このときは発火しない場合が多く，標準偏差が大きくなり，かつ50%発火エネルギーはかなり高くなった。

アルミニウム単体は，混合系の場合に比べて，見掛けの時定数は約1.8msとかなり長く，電極間隙長も3 mmと長くなった。また50%発火エネルギーは約80mJと高い値となった。Fig. 4において，アルミニウム含有量が高いときは，ほとんど発火していない。これは試験条件が，最小エネルギー発火条件から，見掛けの時定数と電極間隙長がはずれた条件にあると考えられる他，電圧が高くなり，放電状態そして粉塵状態が変化したためと考えられる。

4. 考　察

金属粉末及びその酸化剤との混合系の静電気発火危険性を評価するために，一般の静電気感度試験方法[13]による感度試験を行った。広範囲の直列抵抗及び電極間隙長について，1Jという高いエネルギーを与えても，発火することはほとんどなかった。ただ感度試験のときに，放電にともなって，粉末試料が飛散するような状況のもとでは，発火が起こりうることがわかった。

そのために，それらの静電気感度試験で，試料の設置方法を変更して，試料を非常に薄い層とし，飛散の起こりやすい状態で試験した。そのときはかなり低いエネルギーで発火し，かつかなり強く爆発を起こす場合があることがわかった。このように試料を非常に薄い層としたときには，金属粉－酸化剤混合系の場合も，一般の静電気感度試験の場合よりも，かなり低いエネルギーで，発火，爆発を生じることがわかった。

当実験のように，静電気感度試験機で，試料を非常に薄い層として設置した場合には，非常に弱い放電であったとしても，主放電が生ずる前の静電力によって，また放電に伴う電磁力や放電衝撃によって，ほとんど目には見えない程度の極微の粉塵状態が局部的に形成され，その粉塵中を放電が貫いて発火が生じると考えられる。特に金属粉単体のときは，着火反応をなすためには空気中の酸素との接触が必要であり，そのためには粉塵状態となる必要がある。

このような静電気感度試験は，粉塵状態を自らの放電自体によって形成するために，静電気発火危険性を評価する場合に，非常に重要である。このようなことから当実験のような静電気感度試験を，静電気粉塵点火感度試験と称し，またこのように空気中の酸素が点火に関係する点火機構を，静電気粉塵点火機構と称することにした。

この静電気粉塵点火感度試験において，アルミニウム－酸化第二銅混合系では，各容量における最小50%発火エネルギーは，ある容量範囲では，見掛けの時定数が一定のところで得られ，約600μsで，最小50%発火エネルギーは各容量において約20mJであった。また容量が小さい程，鋭感な感度が得られる電極間隙長は短くなった。アルミニウム単体のときは，見掛けの時定数は1.8msと長く，最小50%発火エネルギーは約80mJであった。またそのときの電極間隙長は同容量のアルミニウム－酸化第二銅混合系の場合よりも長かった。

このように，最小50%発火エネルギー，そのときの見掛けの時定数と電極間隙長間には規則的な関係があり，今後この規則性と点火機構間の関係を検討する必要がある。

5. まとめ

1）固定電極装置で，電極間隙長に試験試料を非常に薄い層として設置した場合には，放電に伴い局部的に粉塵状態が形成され，一般の静電気感度試験の場合よりも，かなり鋭感な感度データが得られる。このような発火の機構を静電気粉塵点火機構と名付けた。

2）静電気粉塵点火感度試験では，容量の高いコンデンサを使用したときは，試料自体の発火感度と放電の発生の有無の競争過程で，得られる感度値が決まる場合が多く，そして試料の表面状態が得られる感度値に大きく影響することがわかった。

3）静電気粉塵点火感度試験で，いくつかの容量における最小50%発火エネルギーは，ある容量範囲では，見掛けの時定数が一定のところで得られ，その見掛けの時定数はアルミニウム－酸化銅混合系では約600μs，アルミニウム単体では約1.8msであった。

4）最小50%発火エネルギーは，最適比混合のアルミニウム，酸化第二銅混合系では約20mJで，アルミニウム単体では約80mJであった。アルミニウム，酸化第二銅混合系では，可燃剤過剰のアルミニウム40%(重量比)のときに，最も鋭感となった。

文　献

1) 内藤道夫，梅津　実，安全工学，8，107 (1969)
2) M. Jacobson, A. R. Cooper and J. Nagy, US Bureau of Mines R16516 (1964)
3) J. Hartman, J. Nagy and M. Jacobson, US Bureau of Mines RI4835 (1951)
4) 荷福正治，安全工学，20，320 (1981)
5) 松田東栄，産業安全研究所安全試料，RIIS－SD－90－1 (1990)
6) 静電気学会編，「静電気ハンドブック」，P 954 (1981) オーム社

7) H. G. Dorsett, Jr., M. Jacobson, J. Nagy and R. P. Williams, US Bureau of Mines RI 5624 (1960)
8) 石浜　渉，榎本兵治，駒井　武，梅津　実，東　亟，荷福正治，安全工学，21，273 (1982)
9) 石浜　渉，榎本兵治，駒井　武，梅津　実，盧　鑑章，安全工学，22，25 (1983)
10) 疋田　強，「火災，爆発危険性の測定方法」，P 137　総合安全研究所 (1977)
11) 内藤道夫，松田東栄，産業安全研究所技術試料 RIIS－TN－69－1，労働省産業安全研究所 (1969)
12) 黒田英司　工業火薬，44，250 (1983)
13) 工業火薬協会感度専門部会編，「工業火薬協会規格 (Ⅲ)」ES－25　P79，ES－26　P82 (1983)
14) E. Kuroda and T. Nagaishi, Proc of the 18th Int. Pyrotechnic Seminar, P511 (1992)
15) MIL－STD－331A, Sample analysis by H. J. Langlie from publication No. U－1792
16) 黒田英司，永石俊幸，工業火薬協会1993年年会講演要旨集，P67 (1993)
17) 黒田英司，永石俊幸，火薬学会1994年年会講演要旨集，P163 (1994)
18) 黒田英司，永石俊幸，火薬学会誌，55，214 (1994)

Electrostatic discharge sensitivity of aluminum－cupric oxide mixtures by dust ignition mechanism

by Eishi KURODA* and Toshiyuki NAGAISHI**

In the ordinary electrostatic sensitivity test, pyrotechnic materials may be highly sensitive against electric discharges when the gap between the electrodes is buried in a sample. But there are some kinds of pyrotechnic materials which are much more sensitive when air gap exists between an upper electrode and sample surface.

In these test, the ignition of a sample may be caused within the dust dispersed locally into air between the electrodes by discharge itself. These phenomena can give important informations to the research in the electrostatic accidents, for ignitable conditions are realized more readily and the necessary ignition energy is lower than in the ordinary electrostatic sensitivity test. The mechanism of ignition in the electrostatic sensitivity test with air gap is hereafter called as the dust ignition mechanism by electrostatic discharges. In this report, the electrostatic sensitivity characteristics of Al powder and Al-CuO mixtures by the dust ignition mechanism are discussed.

(*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)