

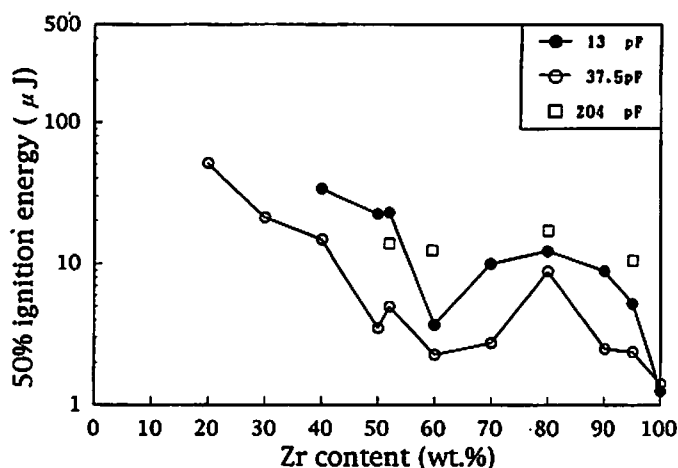


Fig. 1 Electrostatic sensitivity of various mixtures of Zr with KClO_3

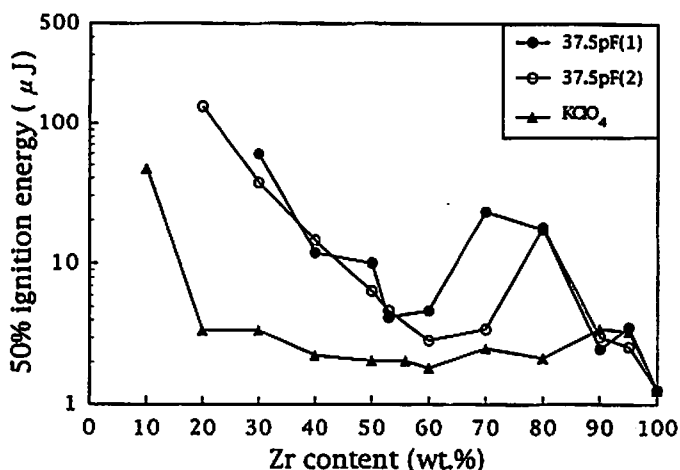


Fig. 2 Electrostatic sensitivity of various mixtures of Zr with KNO_3 and KClO_4 ($C=37.5\text{pF}$)

って行った。

2.3 統計処理方法

静電気感度試験は Dixon⁴⁾ の up and down 法の手順により、50回の試験を行い、Dixon 法で解析した。なお、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. 実験結果

3.1 塩素酸カリウム及び硝酸カリウム混合系

ジルコニウムと過塩素酸カリウム混合系では、容量が小さくなるほど50%発火エネルギーは低くなり、また 11.5pF や 13pF では、それより容量が大きい場合に比べて、酸化剤の粒度や試料の混合状態の影響を受けやすく、大きくばらつくが、最も低い値となる場合が多かった³⁾。そこでジルコニウムと塩素酸カリウム

混合系について、13pF、37.5pF および 204pF の容量で静電気感度試験を行った。結果を Fig. 1 に示す。

塩素酸カリウム混合系の場合は、感度データが得られた全ての混合比にわたって、13pF や 204pF の場合よりも 37.5pF の方がより低い50%発火エネルギーを示しており、過塩素酸カリウム混合系の場合とは異なることがわかる。

ジルコニウム-硝酸カリウム混合系については 37.5pF の容量で試験を行い、かつ再現性を見るために 2 ヶ月の期間において再実験を行った。それらの結果を Fig. 2 に示す。2 回の実験でジルコニウム 70% のときだけ大きく異なっているが、その他はほぼ同じ50%発火エネルギーとなっている。

既報³⁾ の容量 37.5pF で得られた過塩素酸カリウム混合系の50%発火エネルギーと混合比の関係も

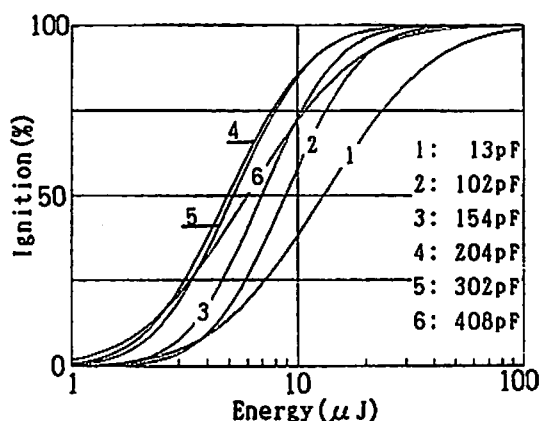


Fig. 3 Effect of capacitance on electrostatic sensitivity of Zr-PbCrO₄ mixtures

Fig. 2に示した。いずれの場合も、ジルコニウム100%で最も鋭感となり、また化学量論比混合の近くでは50%発火エネルギーは極小値を示している。ジルコニウムの混合比の高いところでの発火は、ジルコニウムと空気中の酸素との反応によるものであり、酸化剤は単に希釈剤として、すなわち不活性の絶縁性粉体として作用していると考えられる。一方、化学量論比混合前後では、その近くで50%発火エネルギーが極小値を示すことから、ジルコニウムと酸化剤の反応によって発火していると考えられる。

このジルコニウムと酸化剤との反応が発火に寄与している範囲での静電気感度は、過塩素酸カリウム混合系が最も鋭感で、最小の50%発火エネルギーは1.82 μ J、次いで塩素酸カリウム混合系で2.24 μ J、最も鈍感なものは硝酸カリウム混合系で2.88 μ Jである。

3.2 ジルコニウムとクロム酸塩類との混合系

予備試験で最も鋭感となった重量混合比80:20のジルコニウム-クロム酸鉛混合系について、13pFから408pFまでの6容量で、直列抵抗なし、電極間隙長0.05mmで感度試験を行った。得られた感度曲線をFig. 3に示す。容量204pFで最小の50%発火エネルギーを示し、標準偏差は0.25~0.35 (対数単位)の範囲であった。

次に最も鋭感な感度を示した204pFと、最も鈍感な感度を示した13pFの容量で、ジルコニウム混合比と50%発火エネルギーの関係を調べた。結果をFig. 4に示す。図に示した感度データが得られた全ての混合比にわたって、13pFの方が高い50%発火エネルギーを示している。これらの実験結果は、容量が小さくなるほど、50%発火エネルギーが低くなったジルコニウム単体の場合¹⁾とは異なる。またジルコニウム-過塩素酸カリウム混合系では、11.5~37.5pF間、ジルコニウム-塩素酸カリウム混合系では204pFより小さい容量で50%発火エネルギーが低くなっているため、それらの場合とも異なっている。

13pFの容量で50%発火エネルギーが高くなるのは、ジルコニウムと粉碎した過塩素酸カリウム混合系³⁾のように、混合系の絶縁耐力が強くなり、放電開始電圧が高くなったり、空気含有量が減少したためではなく、Fig. 3に示されるような関係から、感度特性の傾向によると考えられる。

ジルコニウム-クロム酸鉛混合系は、容量204pFで最小の50%発火エネルギーを示したので、他のクロム酸塩類についても、204pFの容量で静電気感度試験を行った。得られた混合比-50%発火エネルギー関係をFig. 5に示す。

混合比と50%発火エネルギーの関係をみると、クロ

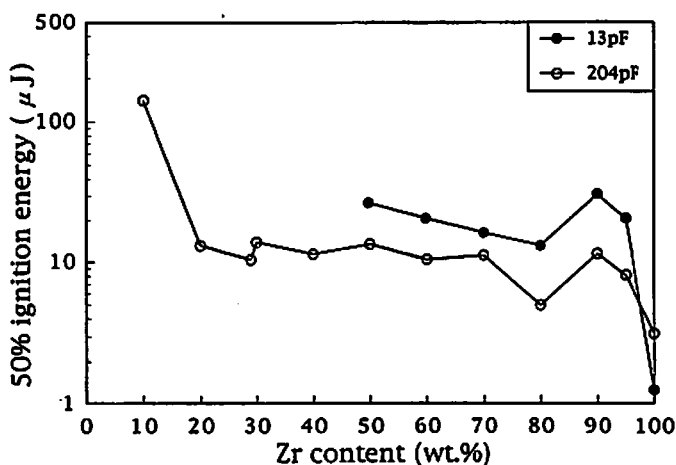


Fig. 4 Electrostatic sensitivity of various mixtures of Zr with PbCrO₄

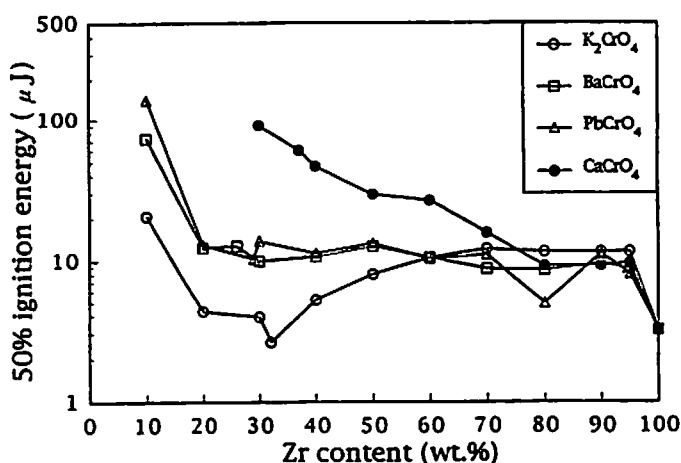


Fig. 5 Electrostatic sensitivity of various mixtures of Zr with K₂CrO₄, BaCrO₄, PbCrO₄, and CaCrO₄ (C=204pF)

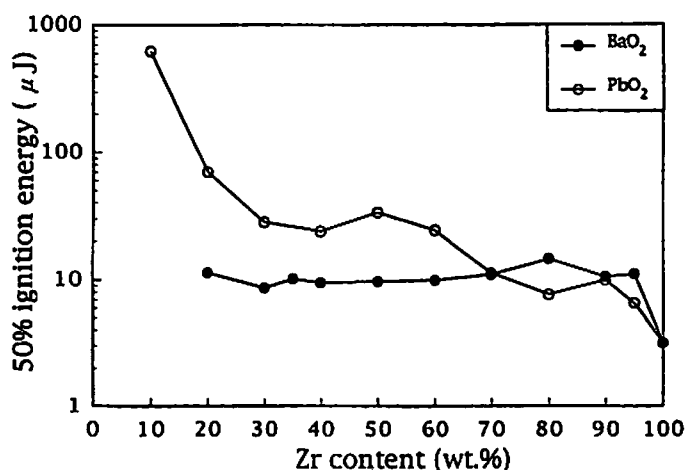


Fig. 6 Electrostatic sensitivity of various mixtures of Zr with BaO₂ and PbO₂ (C=204pF)

ム酸カリウム混合系は化学量論比混合近くで低い値を示し、クロム酸鉛及びクロム酸バリウム混合系は、広い混合比範囲にわたって50%発火エネルギーの変化は少ないことがわかる。クロム酸カルシウム混合系は、酸化剤の混合比が高くなるにつれて、だんだんと50%発火エネルギーは高くなっていく。

このようにクロム酸カリウム混合系は明らかに化学量論比混合で最小の50%発火エネルギー (2.61μJ) を示しているが、その他のクロム酸塩類混合系では化学量論比から大きくはずれたジルコニウム混合比80%かまたは90%において極小値を示している。この領域の発火は50%発火エネルギーの混合比に対する変化状況からみて、空気中の酸素との反応によるものではないと考えられる。ジルコニウムと酸化剤との反応が発

火に寄与していると考えられる範囲での最小発火エネルギーは、クロム酸鉛系で4.95μJ、クロム酸バリウム系で8.61μJ、クロム酸カルシウム系で9.23μJである。

3.3 過酸化バリウム及び二酸化鉛混合系

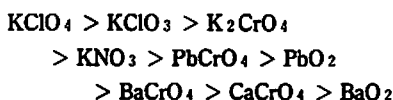
ジルコニウムと過酸化バリウム及び二酸化鉛の混合系について、容量204pFで得られた50%発火エネルギーと混合比の関係をFig. 6に示す。ジルコニウムと酸化剤との反応が発火に寄与していると考えられる混合比での最小発火エネルギーはそれぞれ9.44、7.71μJである。

過酸化バリウム混合系は、広い混合比範囲にわたって50%発火エネルギーの変化が少ないが、化学量論比混合近くで極小値を示す傾向も認められる。一方、二

酸化鉛混合系では酸化剤の混合比率が増すにつれて、50%発火エネルギーは高くなる傾向があり、化学量論比近くでの明確な50%発火エネルギーの低下は認められない。

4. 考 察

ジルコニウムと9種類の酸化剤のそれぞれの混合系の静電気感度は非常に鋭感で、それらの最小50%発火エネルギーは、空気中の酸素との反応によらない場合でもすべて10μJ以下であった。ジルコニウム単体の場合は約1μJである。ジルコニウムと酸化剤との反応が発火に寄与していると考えられる混合比範囲における最小発火エネルギーの低い方からの順位、すなわち感度の高い方からの順位は、混合系の酸化剤で示すと次のようになる。



これらの混合系は混合比と50%発火エネルギーの関係から、次の三つのタイプに分けられる。一つは化学量論比混合近くで鋭感となる混合系で、過塩素酸カリウム、塩素酸カリウム、硝酸カリウム及びクロム酸カリウムの混合系である。これらは大きな結晶が混ざり、また塊となっている場合が多く、適当に粉碎して用いたが、それでも約60μm以上の粒子を多く含んでいた。

第二のタイプは、ジルコニウム混合比の広い範囲にわたって、50%発火エネルギーがほとんど変わらないタイプで、クロム酸鉛、クロム酸バリウム及び過酸化バリウム等である。これらの酸化剤はふわふわとした、またはもろい塊であり、個々の粒子は数μm以下の非常に小さい粒子で、それらの集合体からなっている。これらはジルコニウムと混合した場合に、顕微鏡写真によると、酸化剤のかなりの部分が微粒子となり、それらはジルコニウムとよく混合されているようにみえる。

他の一つは、酸化剤の混合比が高くなるにつれて、だんだんと50%発火エネルギーが高くなっていくタイプで、クロム酸カルシウムや二酸化鉛がこのタイプに属する。これらは第二のタイプの酸化剤とはほぼ同じような粒度となっている。

このような静電気感度試験結果をみると、静電気試験結果に酸化剤の粒度と粒子形状、ジルコニウムが酸化皮膜をもった金属粒子であることが大きく関係しているように思われる。

金属ジルコニウム試料はふわふわとした感じの塊である。これは静電気力で凝集した粒子群からなっていると考えられ、この場合には塊の内部に多量の空気を

含んでいる。静電気感度試験のときに、ジルコニウム試料をおさえつけたり、容器の中に積み込んだりすると、静電気感度は著しく鈍感になるが、これは内包する空気量が減るためである²⁾。

ジルコニウムと酸化剤の平均粒度が近ければ、両者はよく混合され、そのような場合には金属ジルコニウム粒子の静電気力による凝集状態がなくなると考えられ、ジルコニウム単体のときのふわふわとした感じの塊から、混合系でのさらさらとした感じのものに変わった。この場合には内包する空気量が減って、静電気感度は鈍感になるであろう。一方酸化剤の粒径が大きい場合には、ジルコニウム粒子群が塊となって存在する割合が高くなって、内包する空気量は維持され、混合系の静電気感度は鋭感状態では維持されることができると考えることができる。

もう一つの重要な因子は、ジルコニウムが薄い酸化皮膜をもった金属粒子であるということである。以前伝導性微粒子を抵抗体とする電気式点火用雷管の電気抵抗特性に関する研究⁵⁾で、ゴム媒体中に含まれる伝導性微粒子、カーボンが静電気力によってつながり、電極間を接続し、電気抵抗を形成する機構を明らかにした。これは導電ゴム中での電気伝導路の形成機構と同じである。

当実験の場合は媒体は空気であるが、同様の機構により、ジルコニウム粒子によって電極間が接続されると考えられる。ただし表面に酸化皮膜を持った粒子間の接触抵抗で構成され⁵⁾、さらに酸化剤が混入されているために、電極間電気抵抗は非常に高い(例えば数MΩ以上)と考えられる。この電気伝導路に高い電圧が印加されると電流が増し、伝導路が破壊され、次には気体放電に移る⁶⁾。この場合電気伝導路が大きく、かつ多い場合には低い印加電圧で破壊され、伝導路が細く数が少ない場合には高い印加電圧でしか破壊されないと考えられる⁶⁾。

混合系の粒子群の電気抵抗は、低い電圧では無限大であり、絶縁性の粉体である。もし導電性の粉体であったとすれば、接近電極装置での静電気感度試験のときに、上部針電極が試料表面に近づいたときに放電を発生し、その静電気感度には電極間隙長は影響しないはずである。ところが実験の結果は、電極間隙長と50%発火エネルギー間には規則的な関係がある¹⁾ことを示しており、かつそのときの電極間隙長における50%発火エネルギーに相当するコンデンサ充電電圧は、空気間隙の放電開始電圧⁷⁾よりも低くなっている。絶縁性酸化皮膜をもった金属ジルコニウムは、マグネシウムの場合⁸⁾と同様に、絶縁破壊電圧、すなわち放電開始電圧を低下させる作用があるといえる。また

酸化剤自体の物性も放電開始電圧に影響することがわかっている⁹⁾。

三つのタイプの感度変化は次のような機構によって生じたと考えることができる。第一のタイプは大きい粒子の酸化剤を含む。そのためにジルコニウム粒子は塊りとなって存在する部分が多く電極間抵抗は低く、低い印加電圧で気体放電を発生する。それによって混合系は発火し、最も低いエネルギーで発火の可能性のある化学量論比近くで、最小の50%発火エネルギーを示す。

第二のタイプは、酸化剤が微粒子である。そのためジルコニウムと微粒子とはよく混合され、電極間抵抗は第一のグループの場合よりも極端に高くなり、高い印加電圧にならなければ、気体放電に移行することはないと考えられる。電気伝導路は単に気体放電の引き金の役割しかもっていない。これらの場合には、混合系の発火感度そのもので感度が決まる場合と、放電が発生すれば混合系は必ず発火し、発火感度が発火感度自体と放電開始電圧の競争過程で決定される場合とがあると考えられる。

第三グループの酸化剤も微粒子である。第二グループの酸化剤との違いは明らかではないが、酸化剤の粒度、粒子形状及び放電開始と関係した物性⁹⁾が電気伝導路の形成とその破壊の違いとなって作用し、酸化剤の混合比が増すにつれて、放電開始電圧が高くなって、50%発火エネルギーが高くなったものと考えられる。

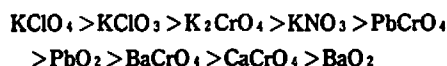
ジルコニウムと酸化剤混合系の静電気感度のもう一つの特徴は、酸化剤のわずかな混合によって、急激に感度が鈍感な方に変化することである。第一のグループのうち塩素酸カリウムや硝酸カリウムは酸化剤20%のときに50%発火エネルギーが極大となっている。過塩素酸カリウムも、Fig. 2の37.5pFの場合には酸化剤5%で極大値を示している。既報³⁾の11.5pFや204pFでは、酸化剤20%のときに極大値を示した。その他の混合系は酸化剤5%か又は10%で極大値を示している。

このような急激な鈍感化は、酸化剤が単に希釈剤として作用したと考えたのでは説明できない。これは、酸化剤のわずかな混合によって、ジルコニウムの静電気力による凝集状態の破壊、それによる内包する空気量の減少、またそれらによる放電開始電圧の高い方への変化によって説明することができる。

5. ま と め

- 1) ジルコニウムと9種類の酸化剤のそれぞれの混合系の静電気感度は非常に鋭感で、それらの最小50

%発火エネルギーは、空気中の酸素との反応によらない場合でも全て10μJ以下であった。ジルコニウムと酸化剤との反応が発火に寄与していると考えられる混合比範囲における最小発火エネルギーの低い方からの順位、すなわち感度の高い方からの順位は、混合系の酸化剤で示すと次のようになる。



- 2) ジルコニウム-各種酸化剤混合系の混合比による感度変化特性は三つのタイプに分けられる。一つは化学量論比混合近くで鋭感な感度を示すもの、一つは広い混合比範囲にわたってはぼ一定の感度を示すもの、他の一つは酸化剤の混合比が高くなるにつれてだんだんと鈍感になるものである。
- 3) ジルコニウム-酸化剤混合系で、酸化剤の種類によって静電気感度特性が異なるのは、混合系の発火感度そのもので感度が決まる場合と、放電が発生すれば混合系は必ず発火し、発火感度が放電開始電圧で決まる場合の競争過程で静電気感度が決定されるためと考えられた。これは混合系の静電気感度に、酸化剤の粒度、粒子形状、放電開始に影響する特性などの違いが、空気含有量や放電開始電圧の違いとなって作用して生じたものと考えられた。
- 4) 各混合系の50%発火エネルギーは、酸化剤の種類によって異なるが、酸化剤の混合比が高くなるにつれて、酸化剤混合比5~20wt.%までに、ジルコニウム単体の低い値から、ある一定値またはピーク値まで急激に高くなった。これは内包する空気量の減少と放電開始電圧の上昇のためと考えられた。

文 献

- 1) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 55, 251 (1994)
- 2) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 55, 258 (1994)
- 3) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 56, 78 (1995)
- 4) W. J. Dixon and A. M. Mood, J. A. S. A., 43, 109 (1948)
- 5) 黒田英司, 工業火薬, 32, 269 (1971)
- 6) 黒田英司, 工業火薬, 36, 266 (1975)
- 7) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 55, 214 (1994)
- 8) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 56, 71 (1995)
- 9) 黒田英司, 桜井郁水, 永石俊幸, 火薬学会1995年度年会講演要旨集, P.131 (1995)

Electrostatic sensitivity of zirconium/oxidant mixtures

by Eishi KURODA* and Toshiyuki NAGAISHI**

Electrostatic sensitivity tests for the mixtures of Zr with nine kinds of oxidants were carried out. As the oxidant content of mixtures increased from 5 to 20wt.%, the sensitivity abruptly decreased from that of Zr to the constant or peak value. When oxidant content was increased above 20wt.%, changes in sensitivity with mixture ratio were classified into three cases ; the first was that the energy of 50% ignition had minimum near by the stoichiometric mixture, the second was that it had approximate constant value in wide range of mixture ratio, and the third was that it grew larger as the oxidant content increased. These are probably due to both the reduction of air content and the growth of the discharge onset voltage, which are caused by the differences of both grain size and form, and the property of the mixtures effecting on the discharge onset.

(*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)
