

静電気感度試験における火花放電開始現象 (第3報)

酸化剤粉中の火花放電開始現象

黒田英司・ 永石俊幸**

代表的な酸化剤の粉中における放電開始現象を充電電圧変化法と電極間隙長変化法によって検討した。酸化剤粉中の放電は、短絡状態とならない限り、酸化剤粒子間の空気間隙を通して生じ、生じた放電は気体放電である。絶縁性酸化剤の場合には、粒子間の空隙の状態が放電開始限界値に大きく影響する。絶縁性酸化剤粉体は、電極間隙長が長いか印加電圧が高い場合には空気の場合よりも放電を発生し難く、電極間隙長が短くなるか印加電圧が低くなるにつれて、空気の場合に徐々に近づき、ほとんどの酸化剤は空気の場合よりも放電を生じやすくなる。なお、粒度が細かいほど、空気よりもより放電を発生し難い。伝導性酸化剤は、空気の場合よりも放電を生じやすく、特に高伝導性粒子の場合には、粉体中では短絡状態となり、またその表面が一方の電極になり、そこで放電を発生する。

1. はじめに

火工品組成物そしてその成分の可燃剤および酸化剤自体の放電開始現象はいままでに検討されたことはなく、全く知られていない。一般には、酸化剤は絶縁性物質が多く、それらが電極間隙に置かれたときには放電の発生を妨げると、また逆に電極に不純物が付着しているために放電を発生しやすくするとも考えられるが、その詳細は不明である。

それで、ここでは火工品組成物に用いられているいくつかの酸化剤について、静電気感度試験機の電極間隙にそれらの粉体試料を置いて、充電電圧変化法と電極間隙長変化法によって放電開始現象を検討した。

2. 実験

2.1 試料

酸化剤はほとんどは試薬特級で、一部試薬一級のものがあり、購入先は片山化学工業㈱か和光純薬㈱である。微粉状の酸化剤については購入時の試薬ビンに保管されていたものをそのまま試験した。大きな結晶を含む酸化剤については乳鉢摩砕し、ふるいを通し一日

以上デシケータに保管したものを試験した。

比較試験用のボロン(B)はHermann C. Starck Berlin製の無定型で、純度は96%、平均粒子径は $0.85 \mu\text{m}$ 、アルミナ(Al_2O_3)は西尾工業製で平均粒子径は $3 \mu\text{m}$ である。

2.2 試験装置

前報まで^{1), 2)}と同じく接近電極装置と固定電極装置を兼ね備えた遠隔制御のバルスモータ駆動の静電気感度試験装置を使用した。電極部は全ての試験で共通であり、上部電極はスチールレコード針の針先を用いた針電極で、下部電極は直径6mmのステンレス棒の頂面平坦面である。その下部電極に内径6mm、外径7mmのスチールパイプを下部棒電極の頂面よりパイプの上端部が約10mm高くなるようにセットし、試料は静電気感度試験の場合と同じように、そのパイプ内に約5mmの高さになるように予め定めた量をパイプ内に入れ、下部電極を金属棒でたたくことによって平坦にした。

放電回路の構成、電源などは前報まで^{1), 2)}と同じで、電源の出力電圧極性は全て-極性とした。用いたコンデンサ容量は300pF~3nF、直列抵抗はなし、100Ω、10kΩまたは100kΩのいずれかである。試験する電極間隙長および放電開始限界電圧を求めるときの電極間隙長は、火工品組成物のほとんどが0~3mmで最も発火しやすく、3~6mmまで発火が起こりうるために³⁾、特別な場合以外は3~6mmまでとした。

2.3 試験方法

1999年1月22日受理

*日本工機株式会社

〒105-0003 東京都港区西新橋2-36-1 新橋桜ビル3F

TEL 03-3436-1225

FAX 03-3433-5505

**九州産業大学工学部

〒813-8503 福岡県福岡市東区松香台2-3-1

TEL 092-673-5655

FAX 092-673-5699

放電開始限界値は充電電圧変化法 (Variable charging voltage method, 図ではVCVMと略記する) と電極間隙長変化法 (Variable gap length method, 図ではVGLMと略記する) によって決定した。充電電圧変化法は、前報¹⁾の充電法に基づいて案出した方法で、固定電極装置で一定の設定電極間隙長のもとで、高電圧電源から10MΩの充電抵抗を通して電極に接続したコンデンサを充電し、Dixon法²⁾にしたがって電源電圧を変化させ、電極間隙における放電の発生の有無から放電開始限界電圧を決定する方法である。電極間隙長変化法は既報¹⁾の空気間隙の場合と同じである。

充電電圧変化法で統計解析法にしたがって変化させる電圧および電極間隙長変化法での試験電圧は、電源出力電圧により設定した。試験回路に放電波形確認のために電圧測定回路 (高電圧プローブの入力抵抗: 100MΩ) を接続しており、実際に放電電極に印加されている電圧 (以下印加電圧と呼ぶ) は充電抵抗を10MΩとしたために、電源電圧の約10/11である。

統計解析法は既報^{1), 2)}と同じくDixon法³⁾を使用し、一シリーズの試験 (50~80回) の間は試料および針の交換は行わず、試料状態を変えるために下部電極を金属棒でたたき、ならし、次の試験を行った。試験の途中で不整現象⁴⁾と考えられる現象が生じたとき、および放電の発生または放電なしが異常に引き続いたとき (7回以上) は実験を中止し、Dixon法での試験水準間隔を変更し、さらに電極部を清浄にし、試料と針を交換して再実験を行った。

2.4. 放電の発生の有無の判定法

短絡状態および放電の発生の有無は電極間電圧すなわち放電電圧の時間変化波形形状によって決定した。なお、同一試料であっても、直列抵抗や電極間隙長ま

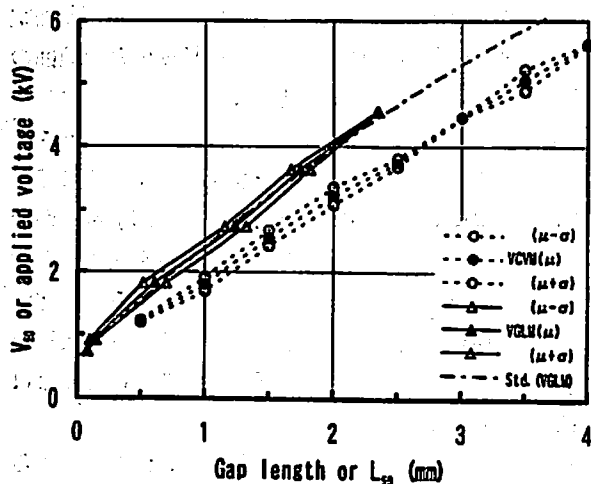


Fig. 1 The critical voltage and gap length for the onset of spark discharge, and their standard deviations in air gap

たは電源電圧によって、短絡状態となったり、気体放電状態になったりした。短絡状態のときでもコンデンサに貯えられたエネルギーは、その一部が試料またはその近傍を通して解放されるために、ここでは、短絡状態も粉体試料の絶縁状態が破壊される場合も放電を発生したという判定に含めた。

3 実験結果

3.1 放電開始限界値の比較基準

比較基準として電極間隙に試料がない場合について、それ以外は本一連の試験と同じ試験条件で、充電電圧変化法と電極間隙長変化法によって、空気の場合の放電開始限界値を測定した。充電電圧変化法でコンデンサ容量500pF、直列抵抗100kΩ (以下容量値と抵抗値のみを記す) で得た電極間隙長と50%放電開始電圧 (以下 V_{50} と略記する) の関係と電極間隙長変化法で300pF、100kΩで得た印加電圧と50%放電開始電極間隙長 (以下 L_{50} と略記する) の関係およびそれらの標準偏差の範囲をFig.1に示す。以下比較しやすいように、それぞれの放電開始限界値 L_{50} と V_{50} は電極間隙長または印加電圧の関数として、両軸を共通に使用して重ね書きして図示した。

既報¹⁾において空気の場合については、電極間隙長変化法によって明確に定まった印加電圧と L_{50} の関係が得られた。その関係もFig.1に曲線 (一点鎖線) で示し、この関係を以下電極間隙長変化法の比較基準とする。今回の電極間隙長変化法による放電開始限界値 L_{50} は基準曲線にほぼ一致しているが、充電電圧変化法による放電開始限界値 V_{50} は、放電を発生しやすい側に離れて位置している。この関係の最小二乗近似曲線を以下充電電圧変化法の比較基準とする。なお、両試験方法による標準偏差はほぼ同等のように見える。

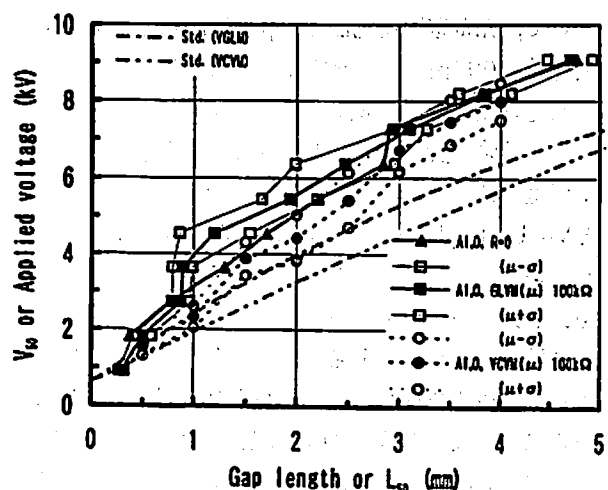


Fig. 2 The critical voltage and gap length for the onset of spark discharge, and their standard deviations in powdered alumina

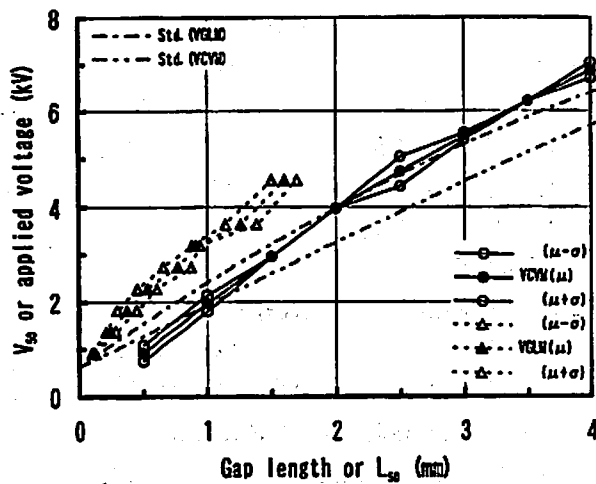


Fig. 3 The critical voltage and gap length for the onset of spark discharge, and their standard deviations in potassium nitrate

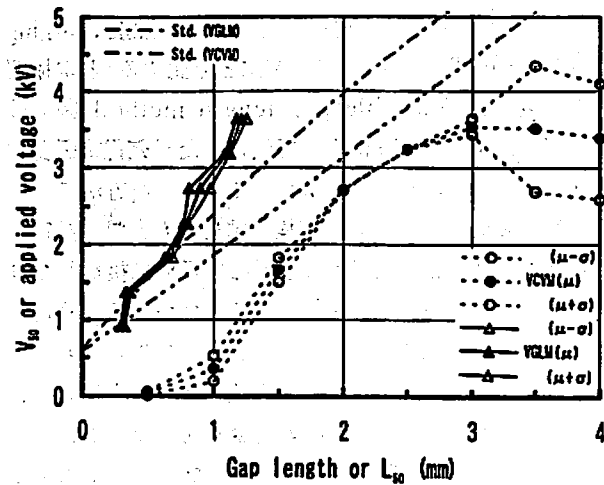


Fig. 4 The critical voltage and gap length for the onset of spark discharge, and their standard deviations in powdered copper dioxide

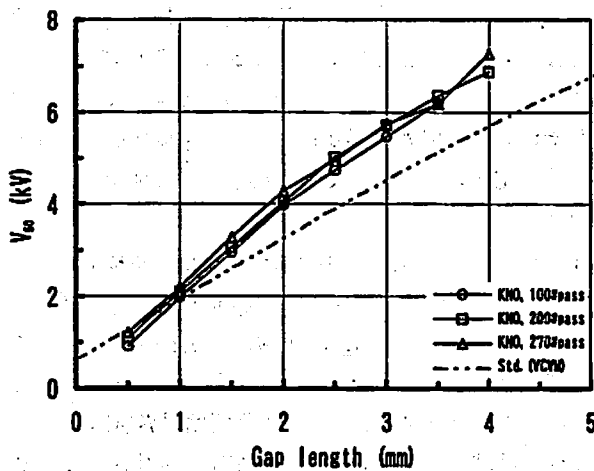


Fig. 5 The relationship between gap length and V_{50} in powdered potassium nitrate with three different particle sizes

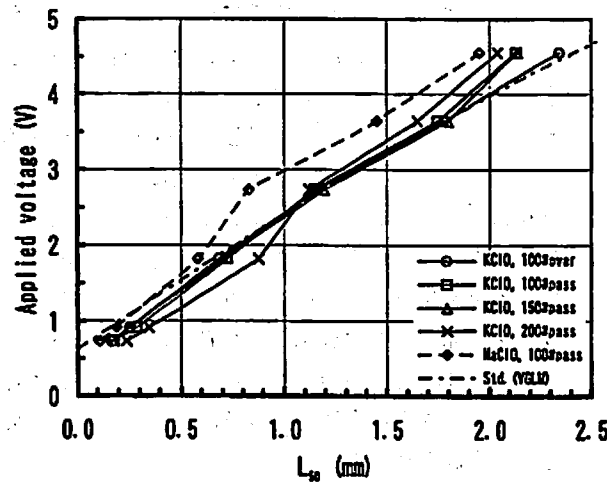


Fig. 6 The relationship between applied voltage and L_{50} in powdered potassium perchlorate with four different particle sizes

もう一つの比較用として、不活性物質のアルミナについて、充電電圧変化法(500pF, 10k Ω)と電極間隙長変化法(1000pF, 直列抵抗なしおよび100k Ω)によって放電開始限界値を測定した。その結果をFig.2に示す。両試験方法の直列抵抗100k Ω の場合については標準偏差の範囲も示した。空気の場合よりも電極間隙長と V_{50} または印加電圧と L_{50} の関係が不規則な関係となり、かつ標準偏差が大きい。両方の関係とも、電極間隙長が長いか印加電圧が高いところでは、それぞれ空気の場合よりも放電を発生し難い方に大きく離れて位置し、電極間隙長が短くなるかまたは印加電圧が低くなるにつれて、空気の場合に近づく傾向を示している。電極間隙長変化法と充電電圧変化法の比較では、前者の方が放電を発生し難い方に位置している。

3.2 充電電圧変化法と電極間隙長変化法による酸化剤の放電開始限界値

両試験方法によって得た500pF, 100k Ω のときの硝酸カリウム(100mesh通過)の電極間隙長および印加電圧と放電開始限界値およびそれらの標準偏差の範囲の関係をFig.3に示す。両試験方法で得られた関係はアルミナの場合よりも規則的になり、標準偏差が小さくなった。また、全体的に放電を発生しやすい側に移っており、電極間隙長が短くなるかまたは印加電圧が低くなるにつれて、空気の場合よりも放電を発生しやすくなる傾向を示している。そのほか、充電電圧変化法による関係が、電極間隙長変化法の関係よりも放電を発生しやすい方に位置し、両方法による標準偏差はほぼ同等であるように見える。

他の酸化剤として、酸化第二銅の両試験方法による500pF, 100k Ω のときの測定結果をFig.4に示す。電極間隙長変化法では、硝酸カリウムの場合とほぼ同じであるが、充電電圧変化法の場合は、全ての電極間隙長

範囲にわたって空気の場合よりも放電を発生しやすい側に位置しており、特に試験した中間の電極間隙長から離れたところでは、空気の場合に比べて大きく放電開始電圧が低くなっている。このような現象および空気の場合に比較しての放電の発生のやすさが充電電圧変化法と電極間隙長変化法で逆転する例は他の物質では認められなかった。

3.3 各種酸化剤の放電開始限界値

充電電圧変化法によって得た3種の粒度の硝酸カリウムの500pF, 100kΩのときの電極間隙長と V_{50} の関係をFig.5に示す。硝酸カリウムの場合には粒度にかかわらず、電極間隙長が長いところでは空気の場合よりも放電を発生し難いが、電極間隙長が短くなるにつれて空気の場合に近づき、さらに短くなると空気の場合よりも放電を発生しやすくなる傾向がある。

電極間隙長変化法によって得た300pF, 100kΩのときの4種の粒度の過塩素酸カリウムと100mesh通過の過塩素酸ナトリウムの印加電圧と L_{50} の関係をFig.6に示す。いずれの場合も印加電圧が高い範囲では、空気よりも放電を発生し難いが、印加電圧が低くなると逆に空気よりも放電を発生しやすくなっている。なお、過塩素酸カリウムの場合には硝酸カリウムや過塩素酸ナトリウムの場合に比べて印加電圧にかかわらず空気の場合の関性に近い。

Fig.7に、5種の鉛化合物の酸化剤と四三酸化鉄について、電極間隙長変化法による300pF, 100kΩのときの印加電圧と L_{50} の関係をまとめた。酸化剤の種類によって空気よりも放電を発生し難いものから放電を発生しやすいものまで広範囲にわたっていることがわかる。クロム酸鉛は全体にわたって空気よりも放電を発生し難い。酸化鉛と四三酸化鉛は硝酸カリウムや過塩

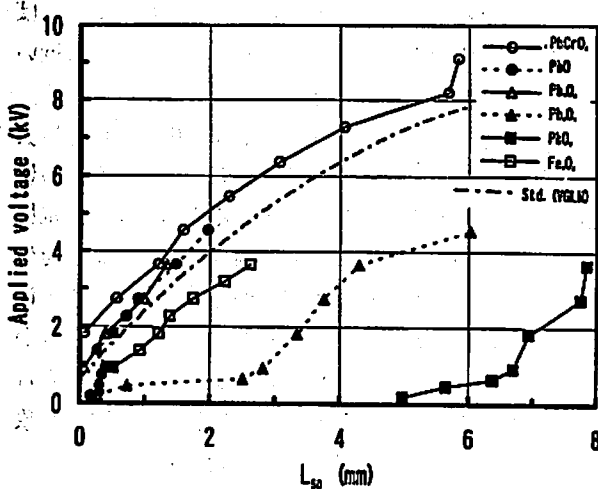


Fig. 7 The relationship between applied voltage and L_{50} in powdered triiron tetra oxide and five kinds of lead oxides

素酸ナトリウムと同じ傾向を示している。ただ、酸化鉛については印加電圧の低いところで異常に放電を発生しやすく、印加電圧と L_{50} の関係が不規則になっている。二三酸化鉛と四三酸化鉄は大きく放電を発生しやすい側にあり、また、二酸化鉛は粉体試料中では短絡状態であり、その表面に針電極が近づくとときにその表面が一方の電極となり、そこで放電が発生し、針電極が試料表面に触れると短絡状態になることがわかる。

Fig.8にボロンとクロム酸バリウムおよびそれらの混合物(重量混合比10:90)の放電発生限界値と標準偏差の範囲を示す。ボロンは非常に大きく、クロム酸バリウムは比較的に大きく空気よりも放電を発生し難いが、混合物はそれら単独の場合よりも放電を発生しやすくなっている。また、これらはいずれも他の酸化剤の場合に比べて標準偏差が大きい。

4 考 察

容量と直列抵抗は、酸化剤についての試験では空気の場合と同じく^{1), 2)}、普通には放電発生限界値や標準偏差に大きくは関係しなかったが、異常に放電を発生しやすくさせたり、発生し難くさせたりする状態変化と関係した。異常に放電ありまたはなしが引き続いたために再実験を行ったのは直列抵抗なしや容量が大きい場合が多かった。

第二報²⁾において、充電法によって空気の場合について放電開始電圧を測定したが、その電圧は広い範囲に大きくばらついた。電源電圧と最低の放電開始電圧の差が測定される放電開始電圧に影響し、その差が大きくなればその差に応じて放電開始電圧は、最低の放電開始電圧から電源電圧の約1/2までの高い電圧の範囲にわたって大きくばらつく値を与えた²⁾。その差が小さいときには測定される放電開始電圧は最低放電開始

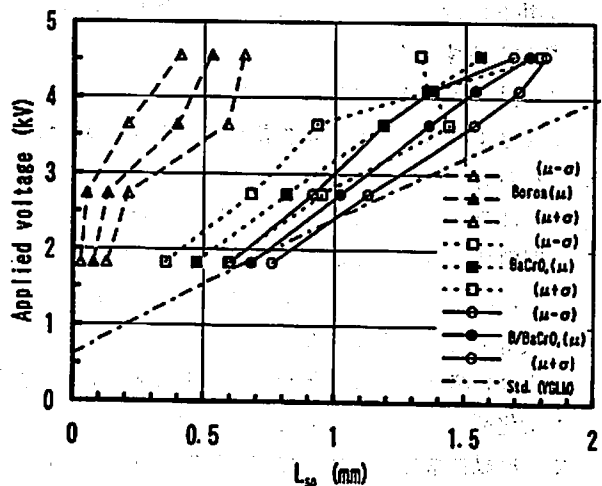


Fig. 8 The relationship between applied voltage and L_{50} in boron powder, barium chromate and their mixture

電圧に近くなり、かつばらつきは小さくなった。また、最低放電開始電圧は電極間隙長変化法による放電開始限界値よりも放電を発生しやすい側に位置した。

そこで、ここでは必然的に電源電圧を放電開始限界電圧に近い電圧でup and down 変化させることになる充電電圧変化法で放電開始電圧を測定した。空気の場合はFig.1に示すように、充電電圧変化法による放電開始限界値は、電極間隙長変化法によるよりも放電を発生しやすい側に位置した。そして、その放電開始限界値は充電法による最低放電開始電圧に近い値となり、標準偏差は小さくなり、電極間隙長変化法の場合に匹敵する大きさとなった。充電電圧変化法による放電開始限界値は、最低放電開始電圧の平均値といえる。

この充電電圧変化法と電極間隙長変化法で、酸化剤粉中の放電開始限界値を比較したが、空気や不活性物質の場合と同じく酸化剤粉中の場合でも、Fig.3および4に示されるように、全て充電電圧変化法が放電を発生しやすい側の放電発生限界値を与えた。標準偏差は同程度であり、空気の場合よりも大きかった。ただ、充電電圧変化法では時々放電発生または放電なしが引き続く場合があり、再実験を行った回数が多かった。両試験方法で得られる空気についての基準曲線に対する放電の発生のしやすさの相対的關係は酸化第二銅を除くと全てほぼ同じであり、両試験方法において空気の場合からの逸脱の程度はほぼ同じとみなせる場合が多かった。

酸化剤の放電開始限界値は次の三つのタイプに分類できるであろう。

- A) 空気よりも大きく放電を発生し難い。
 - B) 電極間隙長が長いまたは印加電圧が高いところでは、空気よりも放電を発生し難いが、電極間隙長が短くなるか印加電圧が低くなるにつれて徐々に空気の場合に近づき、さらには空気の場合よりも放電を発生しやすくなる。
 - C) 空気よりも大きく放電または導通を発生しやすい。
- A)やB)のグループは絶縁性酸化剤の場合に見られ、いずれの場合にも電極間隙長が長いか印加電圧が高い場合には空気の場合よりも大きく放電を発生し難く、電極間隙長が短くなるか印加電圧が低くなれば、空気の場合に徐々に近づき、一部の物質については空気よりも放電を発生しやすくなっている。

放電は短絡状態にない限り、空气中放電であり、絶縁性酸化剤の粒子間隙にある空気部分を通して生じるので、絶縁性酸化剤自体の化学的物性は放電開始にはほとんど影響しないと考えられる。放電によって反応せず、かつ絶縁性である可燃剤や不活性物質もこのグループに属するであろう。放電の発生のしやすさは電

極間をつなぐ粉体粒子間の空隙の状態によって決まると考えられる。電極間隙をつなぐ空隙の状態には、試料の空気含有量や見掛けの密度が関係し、それには粒度、粒度分布、粒子形状などが関係する。著しく粒度が細かい場合には、電極間で空隙部分がつながりにくいことが放電の発生を妨げていると考えられる。また、試料を押さえつけたり圧てんしたりすると、空隙が少なくなり、そのつながりも少なくなって、その程度に応じて著しく放電を発生し難くなる。

A)のタイプは著しく粒度の小さいものに認められ、ボロンやアルミナがそうであり、酸化剤のうちでは粒度の小さいクロム酸鉛やクロム酸バリウムもその傾向を示している。

B)のグループは絶縁性でかつ結晶性の酸化剤、硝酸カリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウムなどおよび粒度があまり細くないかまたは見掛けの密度が低い空気含有量の多い絶縁性の酸化剤である酸化鉛、四三酸化鉛などがこれに属する。絶縁性の酸化剤のほとんどはこのタイプに属すると考えられる。

硝酸カリウムや過塩素酸カリウムなどの粒度による放電開始限界値の変化状態を見ると、粒子形状によっては、粒度が細かくなると、電極間隙長が長いか印加電圧が高い場合には放電がより発生し難くなり、放電の発生を妨害し、電極間隙長が短い印加電圧が低い場合には逆に放電をより発生しやすくする傾向が示されている。ただ、硝酸カリウムではその影響は明確ではなく、その影響には粒度分布や粒子形状なども関係すると考えられる。

放電開始限界値の標準偏差は放電の発生に関係する粉体が電極間隙に存在する場合の方が空気の場合よりも大きく、放電路が貫通する空隙を遮断しやすい粒度の細かい方がまた粒度の細かい粒子が混ざっていた方が大きくなる傾向を示している。大きい粒子であれば空隙を遮断することが少なくなり、空気の場合に近い放電開始限界値を与え、その標準偏差は小さくなる。

電極間隙長が長い印加電圧が高い場合には電極表面に不純物として酸化剤粒子が付着していてもその影響は現れず、放電の発生を妨害する作用が現れ、電極間隙長が短い印加電圧が低い場合には、放電の発生を妨害するよりも電極に不純物が付着していることにより異常に放電が発生しやすくなったり、不整現象が生じやすくなったりする作用の方が大きいと考えられる。酸化鉛のときに見られた異常に放電しやすい現象はこのようなことが関係して生じたと考えられる。

このように絶縁性の酸化剤粉体は、非常に粒度が細くない限り、電極間隙を埋めているにも係わらず、放電開始限界値には大きくは影響しなかった。自由体

積状態のときには電極間隙に酸化剤が置かれても放電の発生が大きく妨げられることはなく、また不純物として電極面に付着していたとしても大きく放電が発生しやすくなることもなかった。

C)のタイプは粒子自体が高い電気伝導度をもつかまたは粉体としての電気抵抗が低い場合で、それが関係して空気の場合よりも放電または導通を発生しやすくなったと考えられる。二酸化鉛については、電気伝導度が高く、かつ表面絶縁被膜がないために、上部電極がその表面に近づいたときに放電を発生し、その表面に接触した内部にはいると短絡状態になった。四三酸化鉛や三酸化鉛は、粉体としての電気抵抗が関係して放電が発生しやすくなったと、また、酸化第二銅は限界近くの電気抵抗(限界の電気抵抗率は約200k $\Omega \cdot m$)をもつために、Fig.4に示されるような試験方法による逆転現象が生じたと考えられる。

酸化剤粉体の電気抵抗が低い(電気抵抗率5 $\Omega \cdot m$ 以下)場合が短絡状態になりやすくまたは放電を発生しやすいが、それらの発生の限界抵抗値は明確ではなく、電気抵抗のみで決まっていないことを示している。本実験のときの針先と平面電極間の電気抵抗と、一般の粉体の電気抵抗測定方法による電気抵抗とは、測定内容が異なっていることも関係している。なお、このような電気伝導性の粉体であっても、導通状態にならない限り、生じた放電は放電電圧波形の観察から、気体放電であることが示された。

5. まとめ

1) 充電電圧変化法と電極間隙長変化法による酸化剤

粉中の放電開始限界値は異なっており、電極間隙長変化法の方が放電を発生し難い側の値を与える。また、電極間隙長変化法は50%放電開始電極間隙長を与えるが、充電電圧変化法は最低の放電開始電圧の平均値を与える。

2) 絶縁性酸化剤粉体は、電極間隙長が長い印加電圧が高い場合には空気よりも放電を発生し難く、電極間隙長が短くなるか印加電圧が低くなるにつれて空気の場合に近づき、非常に細かい粒度でない場合には空気の場合よりも放電を発生しやすくなる。粒度が非常に細かい場合には空気よりも大きく放電を発生し難くなる。

3) 酸化剤粉中の放電は、短絡状態とらない限り、空気中の放電であり、酸化剤粒子間の空気間隙を通して生じ、絶縁性酸化剤粉体の場合には電極間の空隙の状態が放電開始限界値に影響する。

4) 電気伝導性の粉体は空気よりも大きく放電を発生しやすくなり、特に高電気伝導度の粉体は粉体内では短絡状態になり、粉体外ではその表面が一方の電極となり、その位置で放電を生じる。

文 献

- 1) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 55, 214(1994)
- 2) 黒田英司, 永石俊幸, 火薬学会誌, 57, 77(1996)
- 3) 黒田英司, 永石俊幸, Explosion, 7, 170(1997)
- 4) W.J.Dixon and A.M.Mood, J.A.S.A., 43, 109(1948)
- 5) 静電気学会編, 「静電気ハンドブック」, P.221(1981), オーム社

Onset of spark discharge in the electrostatic sensitivity test (III)
Onsets of spark discharges in powdered oxidizers

Eishi KURODA* and Toshiyuki NAGAISHI**

The variable charging voltage method and the variable gap length method were applied for the study of the onsets of spark discharges in several kinds of powdered oxidizers. It is suggested that the spark discharges in those oxidizers were like an electric gas discharge and occurred through the air gap among the oxidizer particles, and that in insulating oxidizers, the critical values of the onsets of spark discharges depended strongly on the volume and populations of the air gap among the oxidizer particles. When the gap length or applied voltage was increased in, the onsets of spark discharges in them were more difficult to occur than in air. On the contrary, when the gap length or applied voltage was decreased in, the onsets of spark discharges were easier to occur than in air. Smaller the oxidizer particle size, the more difficult the onset of spark discharge to occur than in air. The onset of spark discharges in conductive oxidizers were easier to occur than in air. The good conductive oxidizers may form short circuit in powder and spark discharges may be produced between its surface and needle electrode.

(* Nippon Koki Co., Ltd., Shimbashi-Sakura Bldg., 3F, 36-1, 2-Chome, Nishi-Shimbashi,
Minato-ku, Tokyo 105-0003, JAPAN

** Faculty of Engineering, Kyushu Sangyou University, 2-1-3, Matsuka-dai, Higashi-ku,
Fukuoka 813-8503, JAPAN)
