

微量熱量の蓄積による発火機構に関する調査研究 (第1報)

—等温微量熱量計を用いた測定手法について—

森尻 宏*, 苫米地守**, 富田 功*

概 要

微量熱量に起因する熱暴走反応から火災への移行を検証する方法は原因物質を多量に集積し、発熱量を増大させるか、又は加熱により反応速度を加速させる等によって行われている。しかしながら、実際には個々の反応について検証を行ってはいないため、新たな検証手法の確立と、より詳細な熱量測定が必要となっていた。近年の研究技術の進歩により、微量熱量の新たな計測手法が確立されつつあり、平成15年度の研究において等温微量熱量計(等温マイクロカロリーメーター)によりナノワットレベルでの熱量計測により、自然発火から火災への移行を解明する新しい計測手法となり得ることが、確認された。本報告では微量熱量を計測することで、活性化エネルギーを求めることが可能であることについて報告する。

1 はじめに

金属の酸化、油脂の酸化、分解、化学物質の分解、微生物に起因する発熱等、何らかの反応熱が蓄積したことにより起因すると考えられる火災は、東京消防庁管内で毎年20件以上発生している。

これらの危険性を判定する手法としては、消防法に基づく危険物確認試験、国連勧告に基づく自己発熱性試験、成分分析による危険性把握、示差熱分析、熱重量変化測定等が行われてきた。特に油脂の自然発火性を判断するには、ヨウ素価を調べる他、油脂をメチルエステル化して、脂肪酸の種類を調べることにより、油脂の成分を推定する方法等が用いられている。この手法は、油脂の構造解析には有効であるが、前処理を要するため技術的に難しく、直接発熱量を調べていないという欠点を有する。このことから、自然発火性物質の試験を行う場合は、これらの手法を組み合わせるか、再現実験を行う等で実施してきた。

しかしながら、断熱性が極めて高い条件下で、極めて微量の発熱が長時間かけて蓄積され、最終的に発火に至るような場合、再現実験の条件設定や、スケールダウンによる影響の他、試験のための加熱による反応促進行為そのものが、反応機構を現実と異なったものにする事となりかねない等の危険性を有する。また、微生物が関与する等の複雑な反応機構を有する事例においては、特に加熱行為が初期の反応と異なる反応過程に誘導することにもなりかねない。

本研究では、火災起因になりうる自然発火などを検証するためには火災発生状況に類似した環境での対象物質

の挙動を明らかにすることが重要であるという観点に立ち、実環境に近い条件で微量な反応熱測定を行い、物質の自然発火等の過程をリアルタイムで計測することにより、反応熱量を定量的に明らかにすることで、危険性の予知を行うことを最終目的としている。

本研究では、微量熱量の計測により、極めて反応性の低い物質について、反応速度を測定することで、みかけの活性化エネルギーを求めることが可能であることの検証と、従来行われてきた危険性の評価試験方法との結果を比較した。

2 実験方法

金属粉は、粒径が小さくなり、その表面積が増大するにしたがって、酸化等の反応性が高くなり、自然発火や、燃焼が生じることが知られている。

ここでは、一般に反応性を有する金属と、極めて安定であるといわれている二種類の金属粉として①マグネシウム粉(純度99%)、②ステンレス粉(Fe71%, Cr17.7%, Ni8.6%, Mo2.2%, Si0.5%)を選び、現在実施している手法による危険性評価と、微量熱量の計測による比較を行い、反応評価手法について比較を行った。

(1) 従来手法による確認

ア 表面分析

金属粉の拡大写真を撮り、粒径と形状把握を行った。

イ 消防法に基づく試験

金属粉に対する消防法に基づく試験として、危険物の規則に関する政令第一条の四、第2類の危険物の試験及び性状を判断する試験、及び第3類の危険物確認試験の手順に基づき、粉末を半球状に置き、小ガス炎を接炎し、

燃焼性を確認する小ガス炎着火試験、水との反応性を確認する禁水性試験をそれぞれ実施した。

ウ 国連勧告に基づく自己発熱性試験

金属粉試料を、140℃の恒温槽内に保持し、熱電対により温度測定を行い、熱暴走反応を行うか確認した。

(2) 微量熱量の計測

すべての化学反応、物理反応、生物学的反応は熱の出入りが伴う。また自然発火にいたる反応であれば、発熱現象が生じる。

反応により発生する総熱量Qは

$$Q = \int \frac{\partial q}{\partial t} dt \quad (1)$$

となり、観測値である dq/dt の時間積分となる。マイクロワット程度の極めて微量な反応熱量を計測することができれば、実大実験で反応測定を行い、一定単位以上の熱量として計測を行ったことと同等の性状を短時間で決定することが可能である。

そこで、本研究では、等温マイクロカロリメータ (TAM2277) を用い微量熱量の測定を行った。本機器は、精密に恒温化された水槽 (±0.0001℃/24hour) の内部に試料を装填、そこで発生した微量熱量が外部へ熱伝達する量を熱素子で計測することにより、微量な熱量を計測する装置である。(図1)

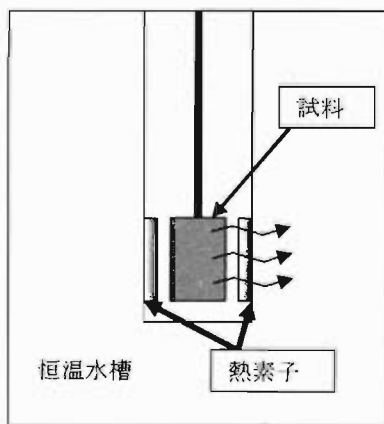


図1 伝導式微量熱量計の測定原理

熱量計から得られる熱出力 $P (=dq/dt)$ は(2)式により、あらゆる物質の変化過程を明らかにする事が出来る。

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} = P &= \frac{d(\Delta n \cdot \Delta H)}{dt} \\ &= \frac{d\Delta n}{dt} \Delta H = k[S] \Delta H \end{aligned} \quad (2)$$

ここで Δn , ΔH , k , S はそれぞれ変化量, 反応エンタルピー, 反応速度定数, 濃度である。熱量測定は試料の形態, 状態, 濃度, 光の透過性などに依存しなく, 測定

対象としている反応系から生じる熱出力の時間変化から反応速度と反応メカニズムが決定できる。さらに、その温度変化からアレニウス式(3)によって反応の活性化エネルギーが決定できるので、試料の安定性や反応の解明が可能となる。

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Ea}{RT^2} \quad (3)$$

ここで Ea , R , T はそれぞれ活性化エネルギー、気体定数、絶対温度をあらわす。

本実験では、約1gの金属粉試料をガラスボトルに入れ、25℃、50℃、80℃の恒温水槽内で保持し、発熱量を測定した。

3 実験結果

(1) 表面分析

本実験に用いた粉状の金属粉の拡大写真を写真1、写真2に示した。これらから、この金属粉はほぼ1mm程度の粒径を有し、形状はそれぞれ、一定ではなく、表面積の一般化は難しく、重量変化から表面酸化速度の特定を行うことによる危険性の評価は難しい。

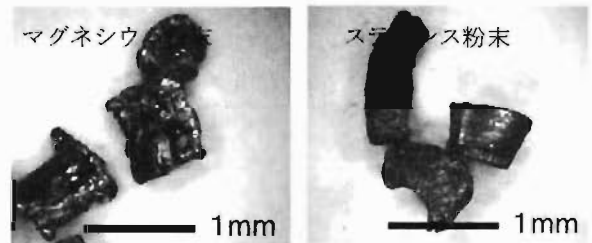


写真1 マグネシウム粉末の形状

写真2 ステンレス粉末の形状

(2) 消防法上の危険物確認試験

小ガス炎着火試験では、マグネシウム粉及びステンレス粉は着火しなかった。



写真3 小ガス炎着火試験

第3類の危険物の試験性状を判断する試験、純水に浮かべたる紙の上で試験物品が反応するか定める試験及び発生するガス量の測定試験では、それぞれ反応が観測されず、消防法で認める危険物には該当しないことが確認された。

(3) 国連勧告に基づく自己発熱性試験

140℃の恒温層内に24時間、金属粉を保持し、発熱状

況を調べた結果、発熱は認められず（図2）、実験結果から、危険性は認められなかった。

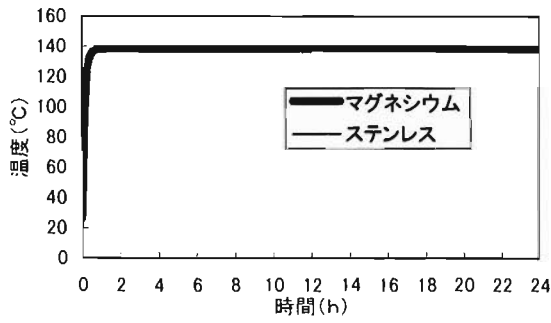


図2 金属粉の温度変化

(4) 微量熱量計による計測

マグネシウム粉末のサーモグラムを図3から5に、ステンレス粉末のサーモグラムを図6から8に示した。また測定結果から得られたマグネシウム粉末およびステンレス粉末 dq/dt の最大値のアレニウスプロットをそれぞれ図9、10に示した。

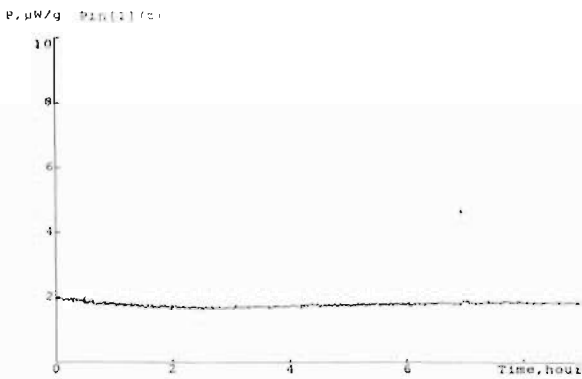


図3 25°Cにおけるマグネシウム粉末のサーモグラム

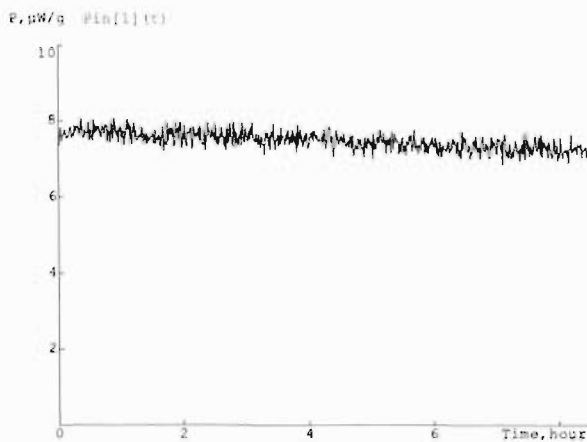


図4 50°Cにおけるマグネシウム粉末のサーモグラム

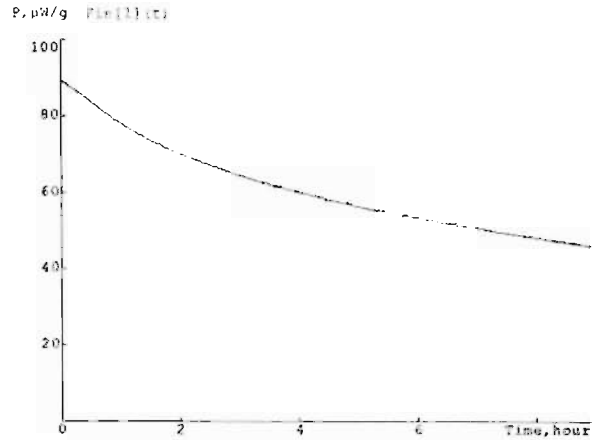


図5 80°Cにおけるマグネシウム粉末のサーモグラム

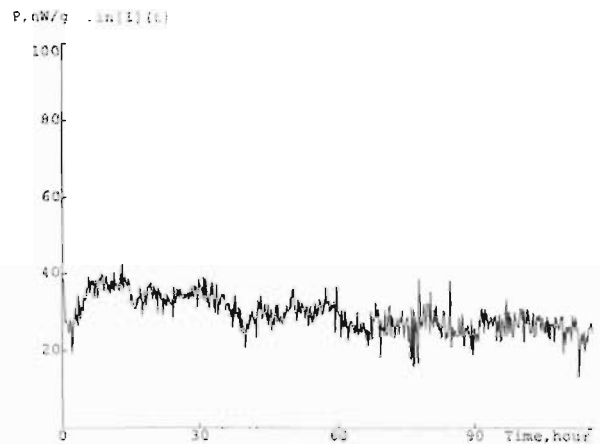


図6 25°Cにおけるステンレス粉末のサーモグラム

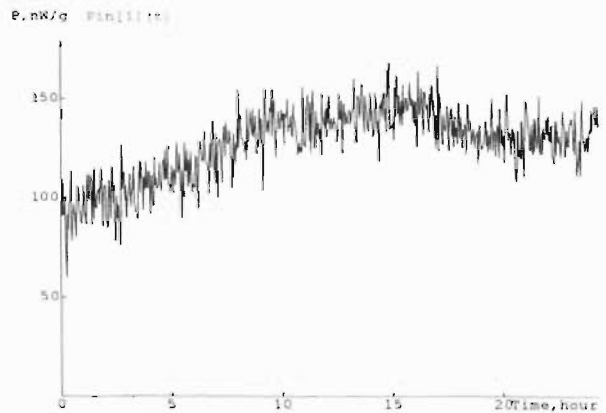


図7 50°Cにおけるステンレス粉末のサーモグラム

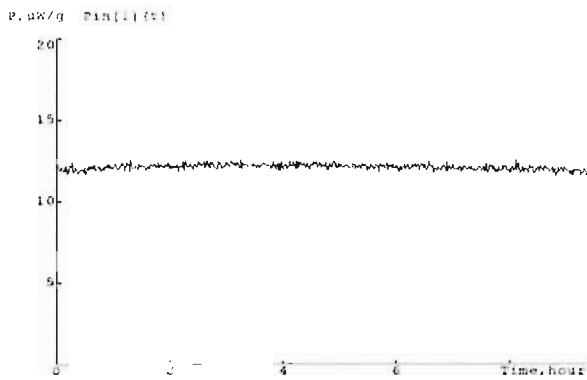


図8 80°Cにおけるステンレス粉末のサーモグラム

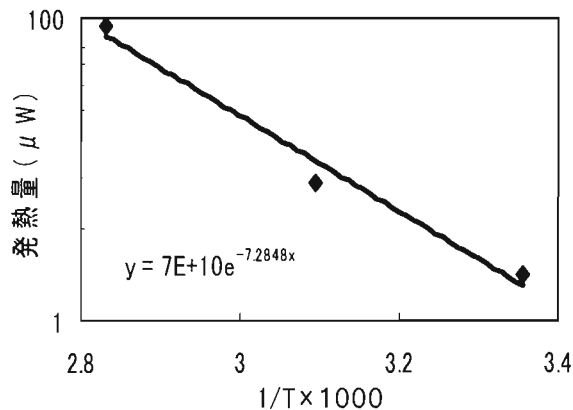


図9 マグネシウム粉末のアレニウスプロット

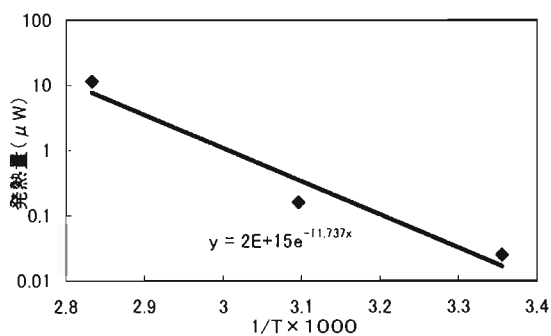


図10 ステンレス粉末のアレニウスプロット

4 まとめ

- (1) 今回実験で使用した、平均径約1 mm程度のマグネシウム金属粉及びステンレス金属粉は、消防法及び、国連勧告に準じた試験において危険性を認めることはできなかった。
- (2) 微量熱量計を用いた計測結果からはそれぞれ常温状

態で、発熱を計測することができた。また、熱出力 dq/dt と雰囲気温度間のアレニウスプロットを図9および図10に示した。

5 おわりに

本実験により、従来の手法では計測できなかった物質の反応性についても微量熱量計を用いることにより、評価が可能であることを確認した。

今後、様々な種類と形状の金属粉末、油脂等について、反応速度論的解析をおこない、活性化エネルギーを決定し、危険性評価の可能性について実証していく予定である。

参考文献

- * 1 「油脂の発熱性について、渡辺勝志、沿道伊勢吉 1966、東京消防庁消防科学研究所報第3号」
- * 2 火災便覧第3版：日本火災学会編
- * 3 J.C.Jones 'Thermometric Application Note 22023'
- * 4 火災便覧第3版 日本火災学界編

CALORIMETRIC STUDY ON HAZARDOUS MATERIALS AND UNSTABLE MATERIALS

Hiroshi MORIJIRI*, Mamoru TOMABECHI**, Isao TOMITA*

Abstract

Materials liable to undergo a highly exothermic runaway reaction at normal or elevated temperatures during only storage or transport must be sufficiently known in terms of their thermal properties.

Laboratory tests have been done on such materials at 140°C. From these tests and self ignition tests, the kinetic parameters of hazardous materials were deduced. But most of the materials are still unknown in terms of real self-accelerating decomposition temperature.

With microcalorimetry, the heat release rates at the room temperature can be directly measured. In this report, we shall show how the kinetic parameters of the oxidation of metals can be determined within a range of 25°C to 80°C. It is very useful because this range is close to room temperature.

The results are shown in Fig 9 and 10. In which it can be seen that the expected linearity is observed and the Activation Energy can be calculated.

* First Laboratory

** Shinjuku Fire Station