

# 自然発火機構に対する湿度の影響に関する検証 (第1報)

森尻 宏\*, 瀬戸 裕治\*\*

## 概 要

これまで、金属粉や油脂が酸化の際に発生する微少熱量を等温状態で直接測定することで、火災原因物質の自然発火性を実証する新たな検証方法を検討してきた。しかしながら、自然発火に至る反応の蓄熱の過程では、湿度が大きな影響をもたらすと言われているが、これまで詳細な検証は行われていない。本報告では、自然発火が湿度から受ける影響を明らかにするため、湿度調整システムを装着した等温微少熱量計を用いて、各湿度において様々な金属粉から発生する微少熱量を測定した。

- 1 鉄粉、アルミニウム粉及びチタン粉では、温度が一定の条件では、湿度の増加に伴い発熱速度も増加する。
- 2 アルミニウム粉では、湿度が一定の条件では、温度の上昇に伴い発熱速度が著しく増加する。
- 3 アルミニウム粉では、温度が一定の条件では、湿度の上昇に伴い反応速度定数は増加するものの、活性化エネルギーは湿度変化に係わらずほぼ一定である。

## 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、自然発火が原因であると考えられる火災は、東京消防庁管内で2004年に31件、2005年に25件発生している(表1)。

表1 東京消防庁管内における自然発火による火災件数

火災原因	2002年	2003年	2004年	2005年
油布・揚げかす・揚げ玉	17	14	19	15
金属粉	2	1	1	0
塗料かす	0	2	0	1
有機過酸化物	0	1	2	1
その他	8	2	9	8
合計	27	20	31	25

自然発火性を判断する方法としては、国連勧告に基づく自己発熱性試験、化学分析による危険性把握、示差熱分析、熱重量変化測定及び消防法に基づく危険物確認試験等があるが、個々の試験結果から、自然発火と特定することは難しい<sup>1)</sup>。特に金属粉は粒径が大きくなると、消防法別表第1の危険物第二類に該当しない傾向にあるが、危険物に該当しない粒径の金属粉から出火した事例もあり、法令に基づく確認試験等だけでは金属粉に関する危険性を十分に解明することはできない。また、火災

現場で少量しか採取できない油脂の自然発火の危険性、すなわち酸化のし易さは、油脂を化学的に分解し、その物質が持つ不飽和結合の有無で判断しているが、複雑な前処理を必要とする他、直接その油脂からの発熱量を調べられないという問題点を有している。

消防技術安全所では、平成15年度に等温微少熱量計：TAM II (写真)を導入し、ナノワットレベルの発熱量を測定する新たな物質の危険性評価手法を確立した。この手法により、従来は測定できなかった微少な発熱量を測定することで、物質の危険性を判断し、火災原因の究明等に活用してきた。<sup>2), 3), 4)</sup>



写真 等温微少熱量計

自然発火に至る反応の蓄熱の過程では、湿度が大きな影響をもたらすと言われているが、これまで詳細な検証は行われていない。

本検証では、自然発火に湿度が与える影響を明らかにするため、等温微少熱量計を用いて、各湿度における金属粉の酸化の際に発生する発熱量をナノワット（ $10^{-9}$ ワット）単位で測定する。これらの発熱量の測定結果を基に、自然発火機構に対する湿度の影響を究明するとともに、危険物確認試験では危険物に該当しない金属粉の火災危険性について検証し、火災の未然防止及び火災原因の特定のための手法を確立する。

## 2 等温微少熱量計の原理<sup>3)</sup>

すべての化学反応、物理反応及び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 $\partial q / \partial t$ の時間積分となる。自然発火のうちごく微少な熱が蓄積して起こるものについては、従来、試料を十分用意した実大実験で反応測定を行う必要があったが、物質から発生するナノワット程度の極めて微少な反応熱量を計測することができれば、同等の結果を短時間で確認することが可能となる。

測定は図1のような測定ユニットを、精密に恒温化された水槽（ $\pm 0.0001^\circ\text{C}/24\text{hour}$ ）の内部に試料を装填し、試料で発生した微少熱量の外部伝達量を熱素子で検出し、電気信号で出力することにより行う。

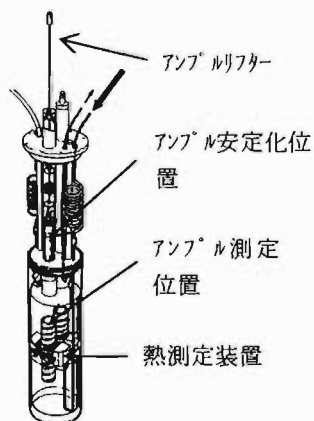


図1 TAM II内の伝導式微少熱量測定ユニット

熱量計から得られる熱出力 $P(=\partial q / \partial t)$ は、(2)式からあらゆる物質の変化過程を明らかにすることが出来る。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = P = \frac{d(\Delta n \cdot \Delta H)}{dt} = \frac{d\Delta n}{dt} \Delta H = k[S]\Delta H \quad (2)$$

ここで $\Delta n$ 、 $\Delta H$ 、 $k$ 、 $S$ 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することなく、

測定対象としている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)式によって反応の活性化エネルギーが決定できるので<sup>5)</sup>、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、絶対温度を表わす。

これらのことから、この測定機器を用いることで、実環境に近い常温条件下で微少な反応熱測定を行うことが可能となり、物質の自然発火に至るまでの過程を定量的に明らかにすることができる。

## 3 湿度調整システムについて

反応容器内の雰囲気湿度を制御可能にするため、新たに湿度調整ユニットを用いた湿度調整システムを導入した。湿度調整ユニットの概要を図2に示す。湿度調整ユニットをそのまま等温微少熱量計に投入することにより、測定を行う。水を注入した2つのチャンバーを通過した湿度100%の空気と、湿度0%の乾燥空気を混合して反応容器内に流し、その混合割合により湿度0%から100%まで制御することができ、湿度の変化による試料の物理的、化学的变化をリアルタイムで捉えることができる。また、水以外の溶媒や、空気以外の気体を注入することにより、反応容器内を様々な雰囲気に設定することができる。

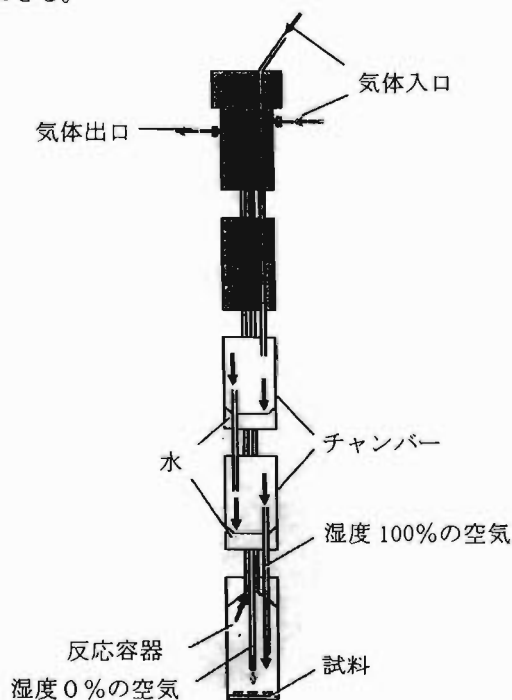


図2 湿度調整ユニットの概要

#### 4 検証方法

本検証では等温微量熱量計を用いた実試料の測定に先立ち、標準物質の測定により湿度調整システムの較正等を行った。

その後、各温度及び湿度における金属粉試料の微量熱量を計測した。

##### (1) 標準物質の測定による湿度調整システムの較正

塩の飽和水溶液と平衡状態にある空気の状態は、塩の種類と空気の状態によって定まるという性質を利用した方法により較正を行った。塩化ナトリウムの飽和水溶液と平衡状態にある空気の状態を表2に示す。

表2 塩化ナトリウムの飽和水溶液と平衡にある空気の相対湿度\*6

温度 (°C)	15	20	25	30	35
相対湿度 (%)	75.6 ±0.2	75.5 ±0.2	75.3 ±0.2	75.1 ±0.2	74.9 ±0.2

使用した試料、設定温度、及び設定湿度については次に示すとおりである。

- ア 試料 (標準物質) : 塩化ナトリウム飽和水溶液
- イ 反応容器 : 4ml ガラス製反応容器
- ウ 設定温度 : 25°C
- エ 設定湿度 : 71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%

##### (2) 金属粉試料の測定

次の各温度及び湿度における試料の微量熱量を測定した。

- ア 試料
  - (ア) 鉄粉 (平均粒径 0.05mm)
  - (イ) アルミニウム粉 (平均粒径 0.4mm)
  - (ウ) チタン粉 (平均粒径 0.25mm)
- イ 反応容器 : 4ml ガラス製反応容器
- ウ 設定温度 : 40°C、60°C、80°C

なお、60°C、及び80°Cの測定については、試料をアルミニウム粉のみ行った。

- エ 設定湿度 : 0%、25%、50%、75%、100%

本検証においては、以下の装置を使用した。

等温微量熱量計 Thermometric 社製 2277Thermal Activity Monitor

#### 5 検証結果及び考察

##### (1) 湿度調整システムを用いた測定手法の確立

###### ア 乾燥空気の供給方法

本検証の開始当初、湿度調整システムへの乾燥空気の供給は、エアコンプレッサー及びエアドライヤー装置を用いた。エアコンプレッサー及びエアドライヤー装置を用いた場合の、発熱速度の測定結果を図3に示す。

乾燥空気の供給にエアコンプレッサー及びエアドライヤー装置を用いた場合、エアコンプレッサーの振動が、等温微量熱量計の測定部分にまで伝わってしまい、発熱速度の測定にも影響を及ぼしていることが分かる。測定結果のグラフの振れ幅が5~10μW程度あり、微量な熱量の測定が困難になると予想されたことから、湿度調整システムへの乾燥空気の供給方法を変更する必要があると考えた。

発熱速度(μW)

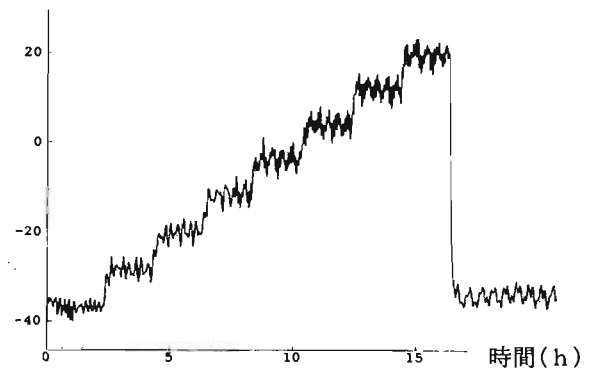


図3 エアコンプレッサー及びエアドライヤー装置を用いた場合の、発熱速度の測定結果 (試料: 塩化ナトリウム飽和水溶液、設定湿度 60%~67%)

乾燥空気圧力ポンプを用いた場合における発熱速度の測定結果を図4に示す。

乾燥空気圧力ポンプを用いた場合、振動等による測定への影響は見られず、測定結果のグラフは滑らかである。

この結果から、湿度調整システムへの乾燥空気の供給方法を、エアコンプレッサー及びエアドライヤー装置を用いた方法から、乾燥空気圧力ポンプを用いた方法に変更した。

発熱速度(μW)

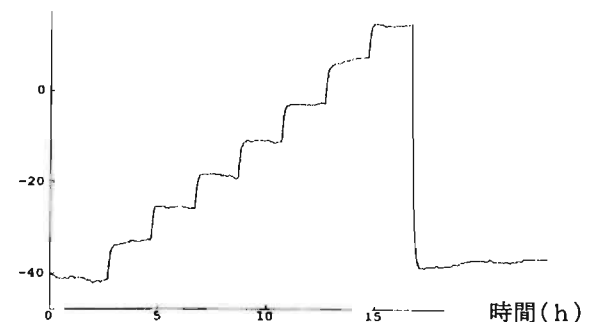


図4 乾燥空気圧力ポンプを用いた場合の発熱速度の測定結果 (試料: 塩化ナトリウム飽和水溶液、設定湿度 60%~67%)

##### イ 湿度調整システムの較正

表2から分かるのとおり、標準物質として用いた塩化ナ

トリウム飽和水溶液は、25℃において湿度が 75.3 ± 0.2%のときに、その温度における空気と平衡状態となり、蒸発も凝縮もしなくなる。したがって湿度が 75.3 ± 0.2%では、吸熱も発熱もせず、発熱速度は0 Wを示すことになる。実際に測定した発熱速度0 Wにおける湿度の値と、75.3 ± 0.2%の差が湿度調整システムの誤差となる。

標準試料 1 ml をガラス製反応容器に封入し、25℃に保持して、湿度を 70%から 77%まで 1%ずつ変化させた。塩化ナトリウム飽和水溶液の測定結果を図 5、図 6 に示した。

発熱速度 (μW)

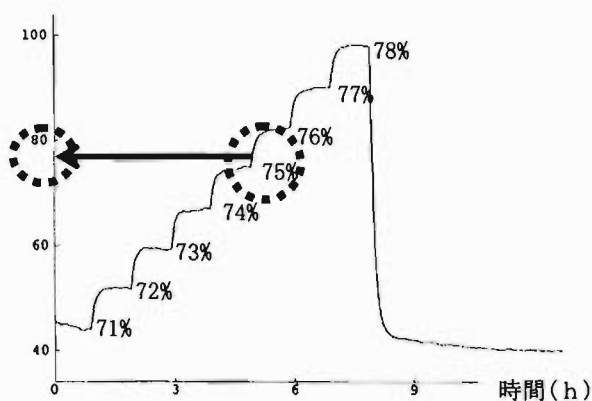


図 5 塩化ナトリウム飽和水溶液の発熱速度 (設定湿度 71%~78%)

発熱速度 (μW)

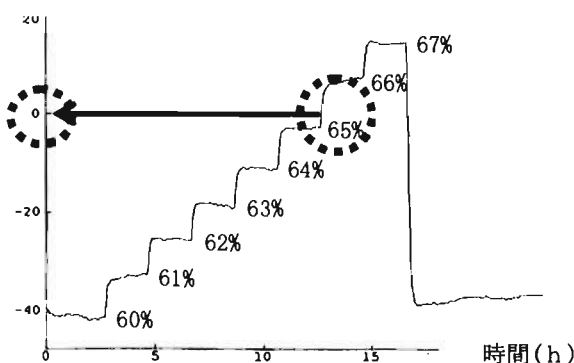


図 6 塩化ナトリウム飽和水溶液の発熱速度 (設定湿度 60%~67%)

設定湿度を 71%から 78%まで変化させたところ、75.3%付近においても、発熱速度は0 Wを大きく超える値を示した (図 5)。また、設定湿度を 60%から 67%まで変化させたところ、65.3%付近において、発熱速度は0 Wを示した (図 6)。塩化ナトリウム飽和水溶液は、設定湿度が 75.3%付近において発熱速度が0 Wとなることが期待されたが、65.3%付近において0 Wとなったことにより、この湿度調整システムから流されるガスに湿度 10%の誤差

があることを確認した。この結果に基づき、実試料を用いた検証においては、湿度を 10%低く設定して測定を行うこととした。

また、湿度調整システムの較正を行うと同時に、湿度を変化させることにより、試料の発熱量が増減することを確認した。

(2) 各試料の測定

ア 温度 40℃

各試料 0.5g をガラス製反応容器に封入し、40℃に保持した。湿度を 0%、25%、50%、75%、100%に設定し、それぞれ測定を実施した。

(イ) 湿度 50%、75%、100%における鉄粉の発熱速度の測定結果を図 7 に示す。

湿度が高くなると、発熱速度が増加していることが分かる。湿度 50%では、図上では発熱速度のピークや増減は見られなかった。なお、図には記載していないが、湿度 0%と 25%では発熱速度はほぼ0 Wで、発熱速度のピークも見られなかった。最大発熱速度については、湿度 75%では、49.1 μW、湿度 100%では、250 μWとなった。

発熱速度 (μW)

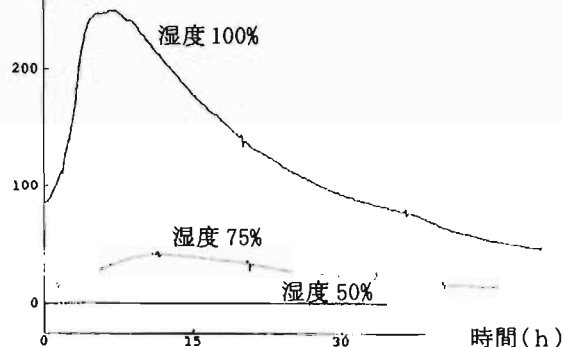


図 7 鉄粉の測定結果

(イ) 湿度 25%、50%、75%、100%における、アルミニウム粉の発熱速度の測定結果を図 8 に示す。

湿度の増加に伴い、発熱速度も増大していることが分かる。最大発熱速度は、湿度 25%では 3 μW、湿度 50%では 96.3 μW、湿度 75%では 568 μW、湿度 100%では 819 μWとなった。

(イ) 湿度 25%、50%、75%、100%における、チタン粉の発熱速度の測定結果を図 9 に示す。

鉄粉やアルミニウム粉ほどではないが、湿度が高くなると、発熱速度が増加する傾向が確認された。チタン粉は一般的には酸化しにくいといわれており、鉄粉やアルミニウム粉と比較するとその発熱速度は極端に少ないが、等温微量熱量計による測定により、微量ながらその発熱速度が計測されており、湿度による変化も確認された。

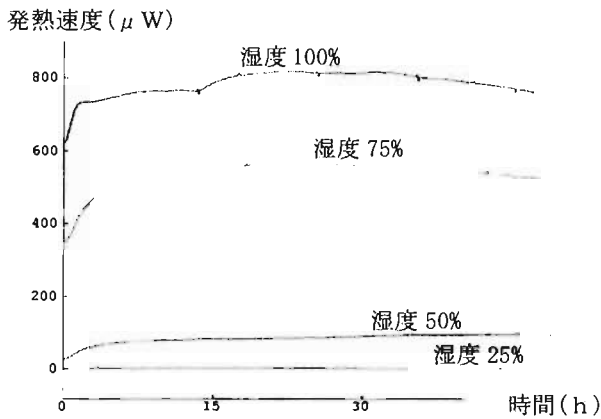


図8 アルミニウム粉の測定結果

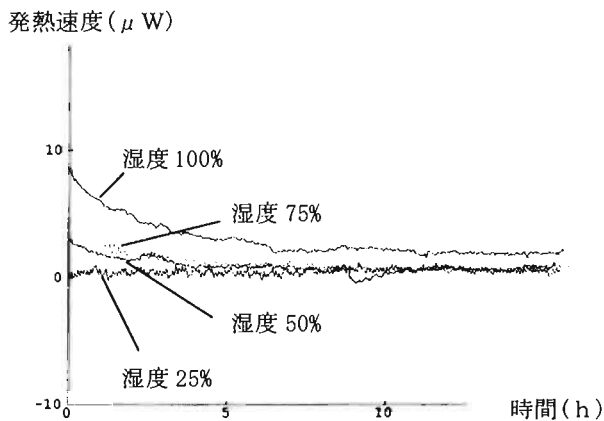


図9 チタン粉の測定結果

イ 温度 60°C

温度 60°C、湿度 25%、50%、75%、100%における、アルミニウム粉の測定結果を図 10 に示した。なお、湿度 100%においては、試料量が他と同様の 0.5g では機器の測定限界である 3 mW を超えてしまうため、試料量を 0.05g とし測定を実施した。

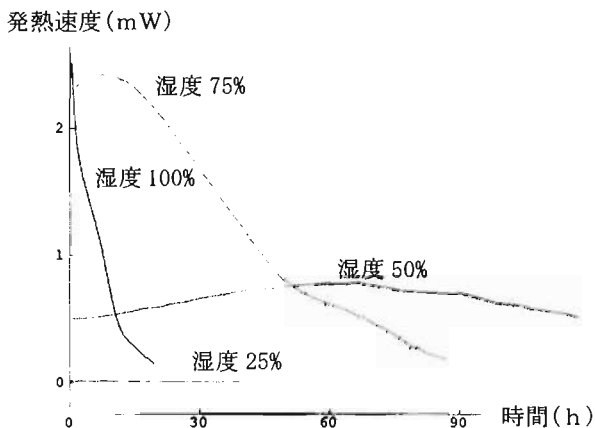


図10 アルミニウム粉の測定結果

図8と比べ温度が高くなると、発熱速度が著しく増大

することが分かる。また、最大発熱速度は、湿度 25%では 0.095mW、湿度 50%では 0.779mW、湿度 75%では 2.408mW、湿度 100%では 2.520mWであり、湿度が高くなることで、発熱速度が増大することも分かった。湿度 100%では、試料量が 1/10 であるため最大発熱速度の比較は難しいが、試料量が 1/10 であっても、最大発熱速度は他の湿度の場合よりも大きな値を示しており、試料量を他の湿度の場合と同量にした場合は、さらに大きな発熱速度になることが予測できる。

ウ 温度 80°C

温度 80°C、湿度 25%、50%、75%、100%における、アルミニウム粉の測定結果を図 11 に示した。試料量は 0.01g とした。

他の温度における測定結果と同様に、湿度が高くなることで、発熱速度が増大することが分かった。最大発熱速度は湿度 25%では 0.078mW、湿度 50%では 0.246mW、湿度 75%では 1.168mW、湿度 100%では 1.399mW であった。

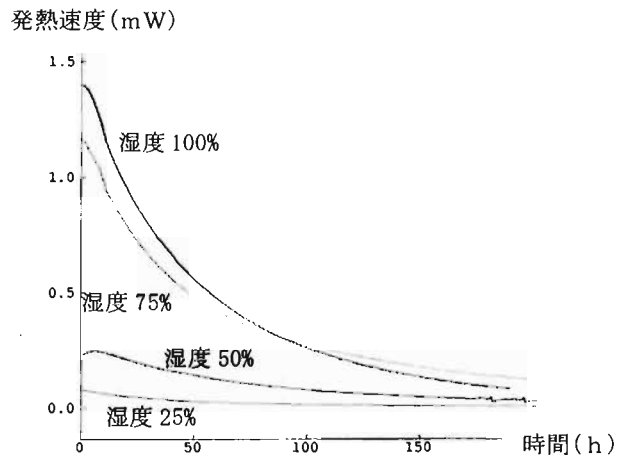


図11 アルミニウム粉の測定結果

エ 反応速度定数及びアレニウスプロット

反応を一次とした場合の、反応速度定数  $k$  の値を発熱速度の測定値から計算し、各湿度における、温度と反応速度定数の関係を図 12 に示す。また、アルミニウム粉の  $\partial q / \partial t$  の最大値のアレニウスプロットを図 13 に示す。なお、湿度 0%では、最大発熱速度のピークを測定できない温度があったため、図には示していない。湿度 25%では、傾きが他の湿度と若干異なっており、再度、詳細な測定を実施する必要があると考えられる。

図 12 の結果から、最大発熱速度が測定可能であった湿度では、発熱速度の測定結果から反応速度定数を求められ、湿度の変化によって反応速度定数も変化することが判明した。

また、図 13 のアレニウスプロットの結果から、その傾きは湿度が変化してもほぼ等しく、アルミニウム粉では、湿度が変化しても、活性化エネルギーは変化しないことが判明した。

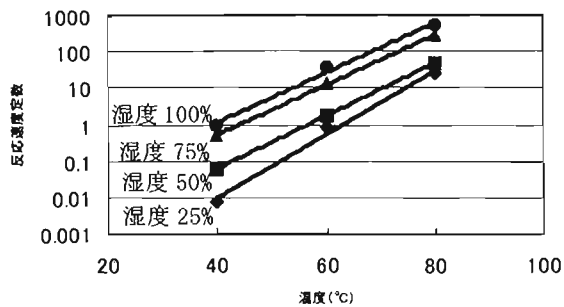


図 12 温度と反応速度定数の関係

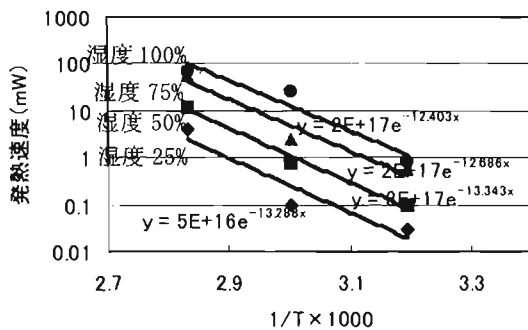


図 13 アルミニウム粉のアレニウスプロット

## 6 まとめ

本検証により得られた結果は次のとおりである。

- (1) 鉄粉、アルミニウム粉、及びチタン粉では、温度一定の条件では、湿度の増加に伴い発熱速度も増加する。
- (2) アルミニウム粉では、湿度一定の条件では、温度の上昇に伴い発熱速度が著しく増加する。
- (3) アルミニウム粉では、温度一定の条件では、湿度の増加に伴い反応速度定数も増加する。
- (4) アルミニウム粉では、湿度変化に係わらず活性化エネルギーはほぼ一定である。

## 7 その他

今回の検証では、湿度、金属の種類、及び温度の3つの因子に焦点を当て、金属の種類と湿度を変化させた場合の発熱速度の変化、温度と湿度を変化させた場合の発熱速度の変化を検証した。しかし、「金属火災に関する検証：野田哲也、鈴木健司、菊池保正、森尻宏、東京消防庁消防技術安全所報 43 号、2006 年」<sup>7)</sup>で報告されているとおり、金属の酸化発熱には金属の粒径も重要な因子となる。したがって、今後、湿度、金属の種類、温度に金属の粒径を加えた4つの因子に焦点を当て、より詳細な検証を実施していくことにより、金属粉の自然発火に対する湿度の影響に関するさらに大きな知見が得られるものと考えられる。

### [参考文献]

- 1) 森尻宏、苔米地守、富田功、木村隆良：危険物、自然発火性物質等の新たな判定手法について、日本火災学会研究発表会概要集 p398 (2004)
- 2) 森尻宏、苔米地守、富田功：微少熱量の蓄積による発火機構に関する調査研究 (第1報)、東京消防庁消防科学研究所報 41 号、(2004)
- 3) 森尻宏、柳勇次：微少熱量の蓄積による自然発火機構に関する調査研究 (第2報)、東京消防庁消防科学研究所報 42 号、(2005)
- 4) 森尻宏、黒田裕司、今井孝祐：微少熱量の蓄積による発火機構に関する調査検証 (第3報)、東京消防庁消防科学研究所報 43 号、(2006)
- 5) 慶伊富長、小野嘉夫：活性化エネルギー、共立出版株式会社、(1985)
- 6) 日本工業規格：湿度計—試験方法 JIS B 7920-2000
- 7) 野田哲也、鈴木健司、菊池保正、森尻宏：金属火災に関する検証、東京消防庁消防技術安全所報 43 号 (2006)

# Experiment on the Humidity Effects on Spontaneous Combustion Mechanisms (Part 1)

Yuji SETO\*, Hiroshi MORIJIRI\*\*

## Abstract

We have been exploring a new method to identify the spontaneous combustibility of fire-causing substances, under isothermal conditions, by directly measuring microcalories that generate during oxidation of metallic powder and oil. However, while it is considered that humidity has substantial effects on a heat accumulation process, which may result in spontaneous combustion, specific verification on the humidity effects has not been conducted. In this experiment, microcalories that generate from various types of metallic powder at different temperatures were measured using an isothermal microcalorimeter equipped with a temperature control system in order to identify the humidity effects on spontaneous combustion.

1. The caloric values of the samples change in accordance with humidity changes.
2. For iron, aluminum, and titanium powder, the heat generation rate increases as the humidity increases.
3. For aluminum powder, the heat generation rate substantially increases as the humidity increases.
4. For aluminum powder, the reaction rate constant changes in accordance with temperature changes while activation energy remains constant regardless of the temperature changes.