

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***

概要

当庁管内における金属に関する火災件数は、過去5年間に14件で、軽金属に係るものが大きな割合を占めている。消防法危険物第二類の反応性評価のため、平成16年度の研究において等温微少熱量計により微少の熱量計測を行うことで、活性化エネルギーを求めることが可能であることが2種類の金属粉について確認された¹⁾。本報告では、様々な金属粉の粒径の差による発熱量の変化を測定し、金属の種類、粒径の差による発熱量の違いを実際に測定した。

- 1 金属粉の微少熱量の計測結果から、同じ金属粉では、粒径の小さいものほど発熱量が大きいことが判明した。
- 2 酸化しにくい金属の発熱量は、他の危険物に分類される金属の発熱量よりも小さいことが判明した。
- 3 微少熱量計を用いることで、金属の反応のしやすさを定量的に示すことができる。
- 4 金属粉の中には、現行法の小ガス炎着火試験では規制できない種類、粒径を有するものがある。

1 はじめに

近年、様々な工業分野で軽金属合金、特にマグネシウム合金の進出が目覚ましい²⁾。それに伴い、原料として使用される金属の粉末や、金属を加工する際に生じる粉末の火災も増加しており、特に1990年代後半からマグネシウム粉末に関する事故が全国各地で増加している。これは当庁管内でも例外ではなく、過去5年間(平成12年から平成16年)の金属火災の発生状況は、14件であり、軽金属が大きな割合を占めている。

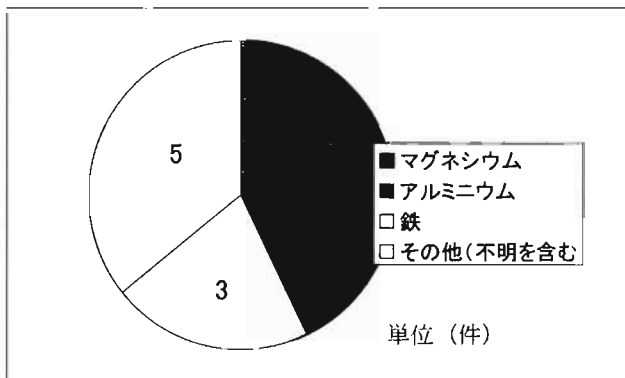


図1 当庁管内で発生した金属火災における原因金属の種類のうちわけ (H12年～H16年)

これらの危険性を確認する手法としては、消防法に基づく危険物確認試験(小ガス炎着火試験)があり、簡便で有効である。しかしながら、金属粉の内、一定の粒径

を超えるものは危険物第二類に該当しないにも係らず、そのような粒径の金属粉から出火した事例もあり、現行法令の確認試験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。熱量計を使用した検証として、前報¹⁾³⁾では等温マイクロカロリメータ(TAM2277)(以下「TAM」という。)を用い、ナノワットレベルの熱量を計測することで、従来は測定できなかった物質の危険性について測定が可能であることを証明した。本報告ではその原理を利用し、金属粉の酸化発熱の熱量を計測することで、今まで解明が難しかった金属粉の安定性、反応性からその危険性を勘案するものである。

本報告ではマグネシウム、ステンレス、鉄、チタン及びマグネシウムとアルミニウムの合金(マグネシウム:アルミニウム=51:49)の微少熱量を測定した。併せて、これらの金属に加え、危険物に該当しない金属ニオブ(Nb)の小ガス炎着火試験も実施し、熱量計の測定結果と比較した。

2 測定理論

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

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

* 蒲田消防署 ** 危険物課 *** 危険物質検証課

となり、観測値である $\partial q / \partial t$ の時間積分となる。ナノワット程度の極めて微小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¹⁾。

測定は図2のような測定ユニットを精密に恒温化された水槽 ($\pm 0.0001^\circ\text{C}/24\text{hour}$) の内部に装填し、試料で発生した微小熱量が外部へ熱伝達する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。

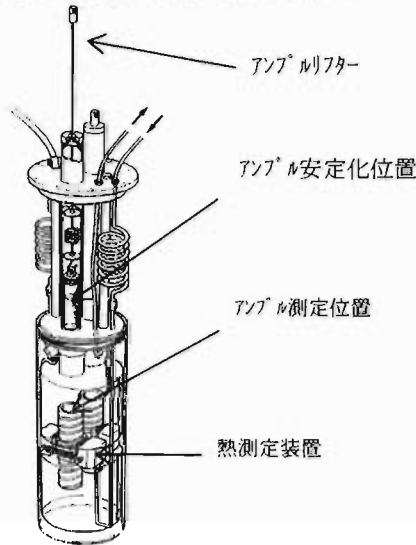


図2 TAM内の伝導式微小熱量測定ユニット³⁾

熱量計から得られる熱出力 $P (= \partial q / \partial t)$ 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。

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

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も可能となる。

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

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。

3 実験結果

3.1 各金属粉末の発熱量

マグネシウム粉末は平均粒径が 1.5mm, 1mm, 0.2mm の3種類の試料 1g を、それぞれステンレスボトルに封入し、測定した。恒温槽の温度は 40, 60, 70, 80°C とした。測定結果を図3～図5に示した。

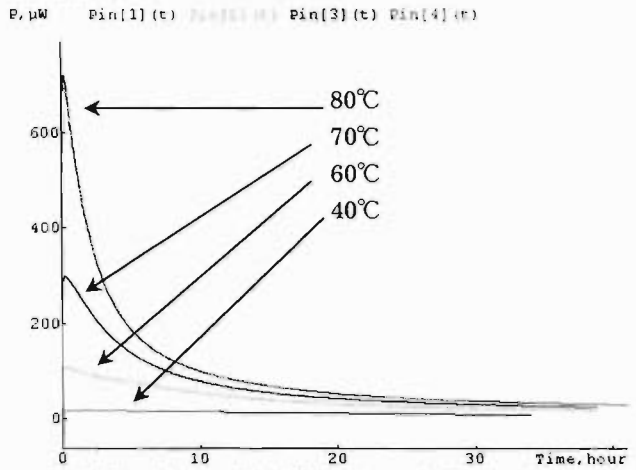


図3 試料1 (平均粒径 0.2mm) のサーモグラム

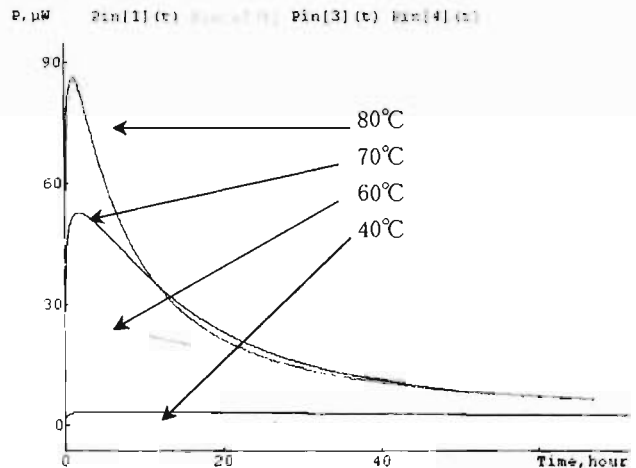


図4 試料2 (平均粒径 1mm) のサーモグラム

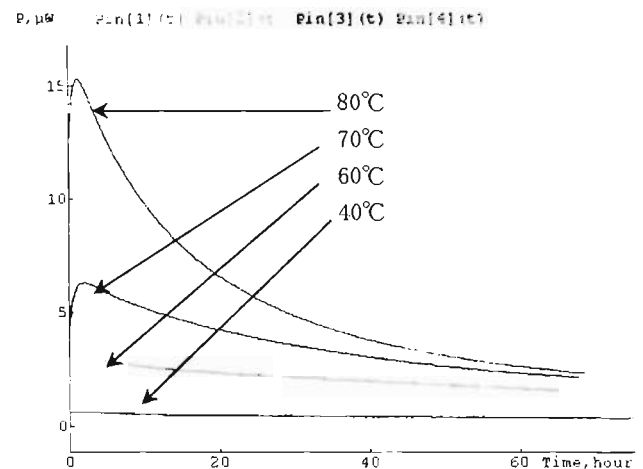


図5 試料3 (平均粒径 1.5mm) のサーモグラム

反応を一次とした場合の反応速度定数 k の値について測定値から計算し、恒温槽の温度と反応速度定数の関係を図6に、またアレニウスプロットを図7に示した。

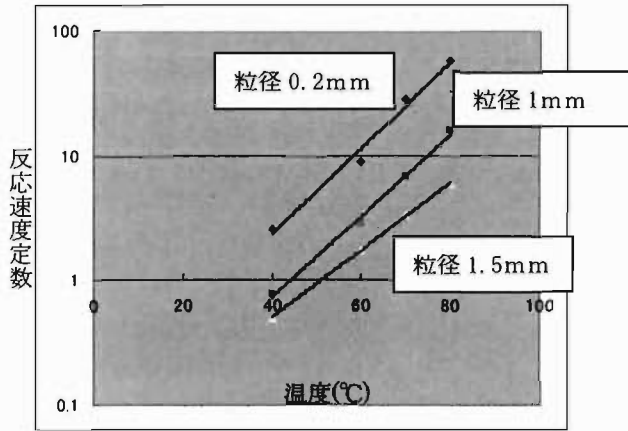


図6 恒温槽温度と反応速度定数の関係

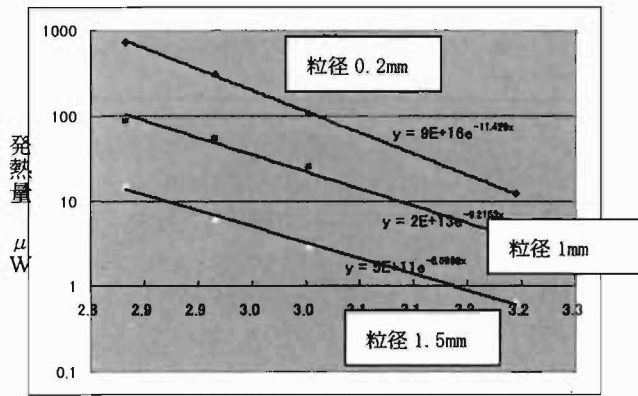


図7 マグネシウム粉末のアレニウスプロット

次に、各金属の発熱量を測定した。測定した金属は、ステンレス、鉄、チタン、合金である(図8～図11)。

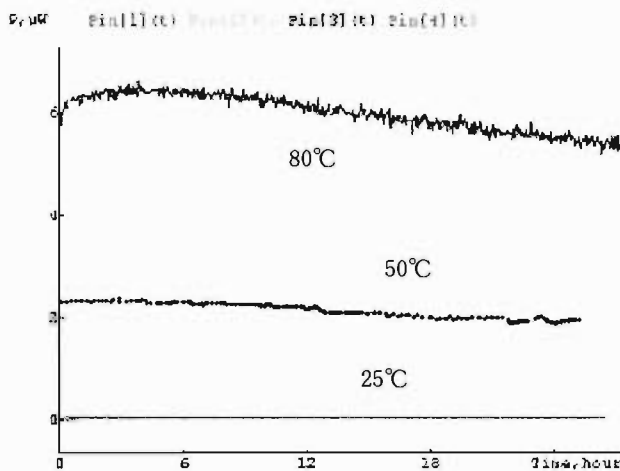


図8 ステンレス粉末のサーモグラム (25°C、50°C、80°C)

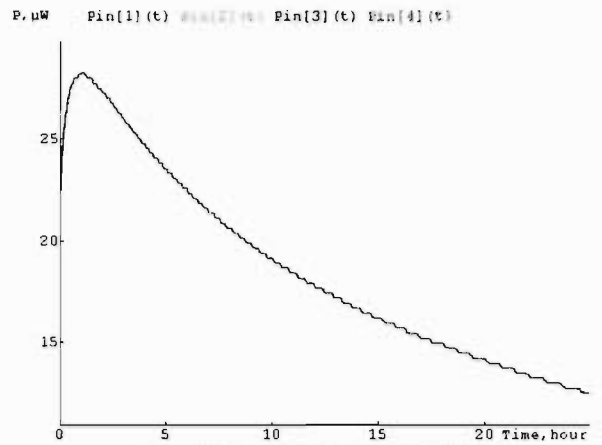


図9 粒径0.05mm、80°Cにおける鉄粉のサーモグラム

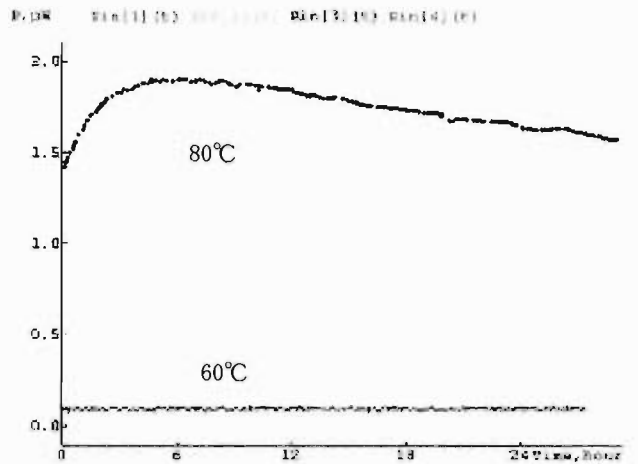


図10 粒径0.25mm、60°C、80°Cにおけるチタン粉末のサーモグラム

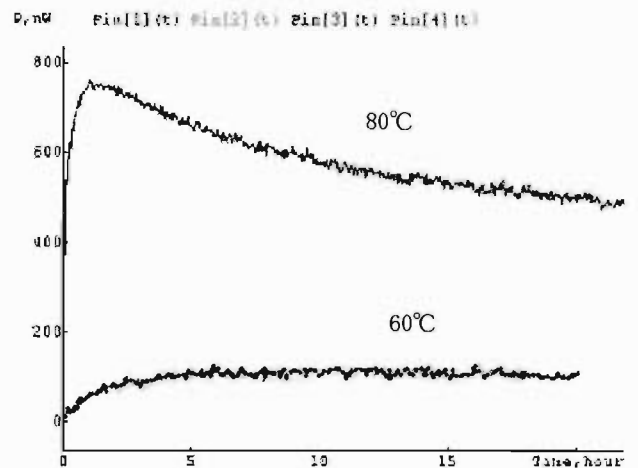


図11 60°C及び80°Cにおける合金粉末のサーモグラム

3. 2 法令で規定する危険物確認試験（第二類小ガス炎着火試験）の結果

発熱量を測定した各金属粉に対し、法令で規定する第二類小ガス炎着火試験をおこない、第二類の危険物に該当するか否かを判定した。通常は10秒以内に着火しない場合は、「危険性無し」で判定するが、今回は全ての金属粉について着火するまで接炎した。



図1.2 小ガス炎着火試験の様子



図1.3 着火した金属粉

この表からも分かるように、規定の時間（10秒）を超える時間で着火したにも係らず、着火後は図1.4のように他の危険物に該当する金属粉と同様の燃焼性状を示す金属粉が存在した。

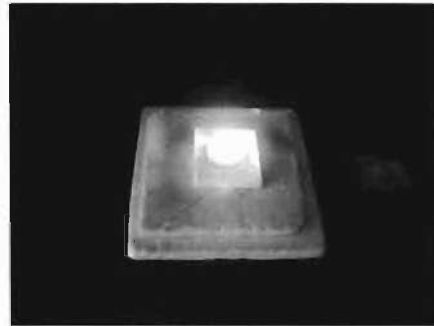


図1.4 高温で燃焼する金属ニオブ粉末

特に、規定では危険物に該当しない金属ニオブなどの金属は、規定されている時間内には着火しなかったが、一度着火すると無機質断熱板を熱変形させるほどの熱量を出しながら長時間（30分以上）燃焼を続けた（図1.4）また、チタンは着火すると火花を散らしながら燃焼を続けた。

4 考察

- (1) 金属粉（マグネシウム、チタン、鉄粉、ステンレス及びアルミニウムとマグネシウムの合金）の酸化の際に発生する微少熱量を直接計測することで、その種類や粒径の差により発熱量に違いが生じることが判明した。これによると、一般的に「酸化しにくい」といわれているチタン、ステンレスなどの発熱量は小さく、マグネシウムなどの酸化しやすい金属の発熱量はそれに比べて高くなる傾向が見られた。また、これらのTAMによる試験と小ガス炎による着火時間（表1）とを比較した結果、判明したことは次の通りである。

ア 同じ種類の金属粉で、粒径の違いによる着火時間と発熱量を比較した結果、着火に要する時間が長くなればなるほど（酸化し難くなればなるほど）、TAMによる発熱量は小さいことが確認された（図3、図4、図5及び表1）。これは、粒径が小さいほど単位質量当たりの表面積が大きく、酸素と接触する面積が多いため酸化の反応性が高いということを数値的に証明したこととなる。

イ 今回計測した金属粉の中で、合金のもの（マグネシウム+アルミニウム、ステンレス）については、通常の小ガス炎着火試験では着火しなかった。特にステンレスについては、TAMによる測定結果からも非常に酸化しにくいことがわかる。しかし、通常「錆びない」といわれて

表1 小ガス炎着火試験に基づく危険物の判定

	粒径	平均着火時間	判定
マグネシウム	1.5mm	39秒	危険物非該当
	1mm	15秒	危険物非該当
	0.2mm	3秒	危険物該当
ステンレス	1mm	着火せず	危険物非該当
鉄	0.05mm	9秒	危険物該当
チタン	0.05mm	1分57秒	危険物非該当
合金	0.5mm	着火せず	危険物非該当
ニオブ	0.05mm	30秒	危険物非該当

いるステンレスでも、わずかながらとはいえ発熱量が計測されている。このことは、原子の大きさで完全な合金を形成しているのではなく、混合物のような状態を形成しているため、ステンレス構成成分である鉄等が表面に露出し、それが酸化し、発熱していると考えられる。

- (2) 微小熱量の計測から反応速度定数を求めることにより、活性化エネルギーを求めることが可能になり（前2、原理の説明参照）、以前の危険物確認試験の試験法では危険物に分類されない粒径を有する金属粉においても、その反応性を定量的に判別することが可能になった。また、図7からも分かるとおり、同種類の粒径の異なる金属のアレニウスプロットを作成すると、その傾きは粒径に係らず等しいことが判明した。これは、活性化エネルギーは金属の粒径に係らず、金属の種類固有であることを示すものである。

この方法を用いると、現在では危険物に該当しない金属粉においても活性化エネルギーという客観的数値を用いることで、「定められた貯蔵取り扱いの方法を誤った場合の危険性」について証明することが可能となる。ただし、この方法を危険物規制に使用するには、次の点を改善する必要があると思われる。

ア 測定に時間がかかる

今回このTAMを用いる方法では、1試料あたり3つの温度において測定しているが、各温度あたりの測定期間が最低でも1日、長いと一週間近くかかるため、大量の試料を処理することが困難な状況である。もちろんTAM本体が複数台あれば、複数の試料を同時に計測できるが、金銭面からみても簡単に解決する問題ではない。

イ 特定の施設が必要である

この測定には、今までの確認試験のように簡易着火器具と無機質断熱版があればよいというものではなく、TAM本体はもちろんのこと、室温が年間を通して一定の部屋が必要になってくる。

ウ データの解析に専門的知識が必要である

この測定の解析には反応速度論等ある程度物理化学の知識が必要である。そのため、すぐに都民指導に用いても理解が得られるかは疑問である。今後は現行の第二類の試験方法である小ガス炎着火試験における着火時間と、TAMによる測定値との関係を更に検討する必要がある。

5 まとめ

- (1) 金属粉のTAMによる計測結果から、同じ種類の金属粉では、粒径の小さいものほど発熱量が多いことが判明した。
- (2) TAMによる計測結果から、一般的に、酸化し

にくい金属の発熱量は、他の危険物に分類される金属（酸化されやすい金属）の発熱量よりも小さいことが判明した。

- (3) TAMを用いることにより、金属の反応のしやすさを、粒径に係らず定量的に示すことができる。このことは、TAMが金属粉の危険性を示す新たな指標となりうることを示している。
- (4) 今回使用した金属粉の中には、実際に激しい燃焼性状を有するも、現行法の小ガス炎着火試験では規制されない種類、粒径を有する金属が存在することがわかった。

6 提言

(1) 実験について

今回比較したパラメータは「金属の種類と発熱量」、「金属の粒径と発熱量」であったが、金属の酸化には当然表面の状態及び湿度が重要な因子となりうる。今後、この点についてもTAMで計測し、データをそろえると、より金属の酸化について知見が得られるものと考えられる。

(2) 小ガス炎着火試験による危険物判定と金属粉の燃焼性状

一部の金属（本研究においては、粒径が大きいマグネシウム、チタン及びニオブ）においては、危険物確認試験の試験方法では「着火しない」に分類され、危険物に該当しない物質であっても、一度着火すると火花を散らしながら燃焼するもの（チタン）や、非常に高温で長時間燃焼を継続する物質（ニオブ）が存在することが判明した。特に金属ニオブにおいては、その燃焼時の熱により、規定された無機質断熱版が裏まで熱変形してしまうほどであった。また、危険物に該当しない粒径のマグネシウムも、規定された時間では着火しないものの、一度着火すれば危険物に該当する粒径のマグネシウムと同様の燃焼状態であった。

このような、第二類の危険物に該当しない粒径の金属粉の火災としては、当庁管内では、平成16年1月に廃工場解体現場で発生した火災、同じく1月に発生した、金属を加工する際に発生する金属くずが焼損した火災があげられる。両者とも、現行法では規制するのが難しい大きさの金属粉が関与した火災である。

このような粒径や形状を有する物質は、現時点では危険物に該当せず、規制されない状態である。また、ニオブやチタンのような特異な燃焼性状を示す金属粉も、現行法では粒径と着火時間により規制しているため、危険物には該当しない。しかしながら、これらの金属粉も一度着火してしまえば、規制されている金属粉の火災同様に水と激しく反応するため、注水による消火が行えず、消火

に長時間を有する火災に発展しやすい。

幸いなことに、現在までのところ、これらのような特異的な燃焼性状を有する金属粉が関係する延焼火災は生じていない。しかしながら、試験結果からも分かるように、これらの金属粉にも鉄やマグネシウムなど同様の潜在的な危険性を有している可能性がある。現在までのところ、これらの潜在的危険性を浮かび上がらせることができる方法として、このTAMを用いる方法が有効であり、またこの方法だと危険性を「発熱量」という一定の尺度で論じることが可能である。

このことは、これからのIT産業の発展に伴い出現が予想される様々なレアメタルと呼ばれる希少金属に対しても、定量的にその危険性を論じることが可能であることを示している。

参考文献

- 1 森尻宏、苫米地守、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 日本マグネシウム協会 HP(2005)
- 3 森尻宏、柳勇次 「等温マイクロカロリーメータ(TAM)を用いた新たな火災鑑定手法について」 日本火災学会研究発表会概要集 p210、2005
- 4 「消防関係法令集」 東京消防庁監修

A Study on Metal Fires

Tetsuya Noda*, Kenji Suzuki**, Yasumasa Kikuchi***, Hiroshi Morijiri***

Abstract

In the area under the jurisdiction of the Tokyo Fire Department, 14 fires related to metals have been reported in the past five years, most of which are related to light metals. Due to the reactivity assessment of the second group hazardous materials under the Fire Service Law, it was confirmed in the study conducted in 2004 that the activation energy of two kinds of metal powders can be reached by conducting microcalorimetric measurements with an isothermal microcalorimeter. In this study, we measured the change in the calorific value caused by the difference in particle diameter of various metal powders. We actually measured the difference in calorific value due to the difference in metal type and particle diameter.

- 1 From the results of microcalorimetric measurements of metal powder, it became clear that with the same metal powder, the smaller the particle diameter is, the higher the calorific value.
- 2 It became clear that the calorific value of a metal that is not easily oxidized is smaller than those of metals in other hazardous material categories.
- 3 The microcalorimeter makes it possible to quantitatively determine how reactive each metal is.
- 4 Of metal powder, there are types and those with particular particle diameters that cannot be controlled in the small gas flame ignition test under the current law.

* Kamata Fire Station ** Hazardous Materials Section *** Hazardous Materials Identification Section