

JAN. 1979

RIIS-RR-27-2

UDC 54.082.6 : 614.841.22

産業安全研究所研究報告

RESEARCH REPORT OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

RR-27-2

自然発火試験装置の構造と性能

琴 寄 崇
内 藤 道 夫

労働省産業安全研究所
MINISTRY OF LABOUR
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

自然発火試験装置の構造と性能*

琴 寄 崇**
内 藤 道 夫**

Construction and Performance of a Spontaneous Heating Apparatus*

Takashi KOTOYORI**
Michio NAITO**

To study more precisely than before the spontaneous heating properties of thermally unstable substances, it was tried to make such a new adiabatic apparatus that the operation is easy and the accurate data can be obtained with good reproducibility and a wide applicability can be expected, applying a more completer adiabatic control technique than those of most apparatus in the past. Thus, the purpose of this note is to place on record the constructional and procedural details and the experimental performances of this apparatus.

Main features of this apparatus are as follows.

1) Adoption of the PID-SCR temperature control technique. Some instruments were also used together with this technique to realize the control as complete as possible, such as a pre-amplifier to amplify the ΔT value, a zero suppression circuit to compensate the stray thermal e. m. f. of the differential thermocouple (Fig.2), a cold junction based on the thermoelectric effect, a voltage shock absorber, some noise filters, etc. Ultimately, the adiabatic control of $\pm 0.2 \mu V (\pm 0.005^\circ C)$ could be achieved at the initial slow heating stages of the sample.

2) Attempt to control adiabatically between the sample and the atmosphere. In other words, the establishment of the true physical adiabatic condition around the sample was intended, rather than the apparent stability of the ΔT base line as observed in such cases that the control is made between solid and solid or between solid and liquid.

3) Adoption of air bath. This is for the control to be able to follow easily even at the rapid heating stages of the sample.

To check the sensitivity of this apparatus, the effect of the rate of heat evolution on the rise rate of sample temperature was measured by evolving Joule heat of 150 to 800 μW in the cell at $60^\circ C$. As the result, 55 μW was found as the lowest limit of the sensitivity of this apparatus (Fig.5).

H. J. Pasman also made an adiabatic vessel under the similar conception as ours, using a Dewar as the cell¹⁰⁾. He reported he had succeeded in detecting a heat production of 10 mW/kg by using a

* 5 th International Conference on Thermal Analysis (August 1977) にて一部発表

** 化学研究部 Chemical Engineering Research Division

large sample amount of 1 kg or so. However, the mentioned experiment was actually carried out under such a condition as brings about a heating rate more than 100 mW/kg. In the present case it is probably owing to the strict PID-SCR control that the sensitivity comparable to that of the large scale test could be obtained, in spite of the sample amount less than 1g and the cell of only a tentative design. Therefore, it will be easy to get a more improved sensitivity on this apparatus, should a new cell structure be devised and should a larger amount of sample be used.

Pure linolic acid/absorbent cotton mixture, in the form of uniformly scattered fiber assembly in the cell, was used throughout this study as a model of spontaneously heating stacks. The cotton acts as the substrate and was practically inactive to oxygen under the conditions of this study. Oxygen of 1 atm was used as the atmosphere. The standard experimental conditions are as follows: the sample amount, linolic acid, 50 μ l, absorbent cotton, 50 mg; the flow rate of oxygen, 2.3 ml/min; the range of the pre-amplifier, $\pm 50 \mu$ V; the initial ambient temperature, 60°C.

Main experimental results are as follows.

1) The reproducibility of the heating curve is very well. For example, the scatter was within ± 1 min for a temperature rise of 8°C during 70 min at 70°C (Fig.7).

2) The spontaneous heating process is, in the same way as experienced in the usual reaction, affected sensitively by factors such as the temperature; the surface area, the loading density or the extent of pre-oxidation of the sample; the coexistent substances; as well as the range of adiabatic control.

3) An excellent linear relationship was found to hold between $\ln \Delta t$ and $1/T$, assuming the reaction to be of the zero-order at the initial stages, where T is the initial ambient temperature and Δt is the time taken to produce a given temperature rise of 100 μ V (2.5°C) from the initial temperature (Fig.9, Eq.4).

4) Under the condition that the linolic acid/cotton ratio is kept constant, the rise rate of the sample temperature decreases gradually at successively lower loading densities of the sample (Fig.11). This fact means that, as the sample happens to be the fiber assembly, the thermocouple for the sample does not indicate the temperature of the assembly itself, but shows that of the space in the cell which contains the distributed linolic acid/cotton mixture. In other words, the observed heating curve does not reflect the progressive state of oxidation reaction of the sample itself, but only tells of the accumulation process of heat of reaction evolved within the time, during which the sample has been exposed to oxygen. Thus, the initial minute temperature rise after a given elapsed time is proportional to the sample amount (Table 1), and the time taken to produce a given temperature rise of 50 μ V (1.25°C) is inversely proportional to the sample amount (Fig.12), assuming the zero-order reaction to take place at the initial stages, other conditions being equal.

This apparatus showed to be very useful for studying the spontaneous heating behavior of a wide range of substances and the effects of temperature, coexistent substances and atmosphere on it, with relatively small sample amounts and with easy procedures. However, the modification of the design may naturally be made as desired, to suit special requirements and to get a more improved sensitivity.

1. 序 言

自然発熱ないし自然発火の現象は古くから知られ、したがってこれまで多くの研究者の関心の対象となり色々な物質や場合についてさまざまな方法で研究されてきて居り、理論解析をも含めて数多くの優れた報告が既に存在している。我々はそれらの報告の中でも特に故井上氏らの報文から有益な示唆を得たり。

しかしながら、自然発火の研究を、使用する測定機器の面から見直すと、過去の大抵の自然発火（発熱）の研究に用いられてきた装置は、個々の研究者がケースバイケースで組み上げてそれぞれの目的に供した例がほとんどであって、特殊的・臨時的性格のものが多く、またそれらの装置の断熱制御（試料の環境温度を試料温度に常に追従一致させて試料からの放熱を防ぎ蓄熱させる制御）方式もこれまでのところ非常に厳密なものとはいえない場合が多かったといえる^{2)~3)}。また、近年の比較的厳密な制御法を採用したケースにおいても、その精度はかなりゆるい場合が多い⁴⁾。

そこで我々は、操作が簡便で正確なデータが再現性良く得られ、しかも数多くの物質についていろいろな条件の許で発熱性を比較検討できるといった汎用性に富み、その上最新の温度制御技術を応用して断熱制御のより厳密な実現をはかった装置を製作し、自然発火現象をより精密に測定・比較研究することを目指したのである。その結果、2ml 弱という小さな試料セル容量にも拘らずかなり良好な断熱制御性能を有すると考えられる装置を得ることができた。そこで本報においては、この装置の諸特性に関する実験結果を報告することとする。

なお、現在ほぼ成立している概念に従うと、自然発火とは常温常圧の（またはそれに近い）空気雰囲気中におかれた物質の発熱・発火現象とされているけれども、産業安全の立場に立つ我々としては必ずしもそのような限定した見方に把われるものではない。

なぜなら、工場・事業場等で遭遇する火災・爆発事例の中には思いがけぬ事態の許に關係物質が発熱発火をひきおこして事故に至ったことが明らかとなる場合が少なからず存在するからである。すなわち、いかなる状況下であれ、定常的な処理・使用または貯蔵状態において或る物質が長時間経過後に発熱をおこすなら

ば一つの事故原因となり得るし、もしも不幸にして環境条件が突然不安全側に傾いた時（高温・高圧空気にさらされたり、他物質が混入するなど）、その物質はどのような発熱性を示すかをあらかじめ承知しておく必要もある。我々が自然発火の研究（正確には断熱条件下における熱安定性試験の一種）を取り上げ発展させようとするのはそのような観点に立ってのことである。

2. 本装置の特徴

Fig.1 に本装置の構成を示す。本装置の特徴のうち主要な3点は以下のようである。

PID-SCR 温度制御技術^{*1}を断熱制御方式として応用したこと。これに加えるに、 $4T$ 値を増幅するためのプリアンプ（大倉電気製 AM-1001 B 型相当品）および示差熱電対の微小な熱起電力差を補償するための zero suppression 回路（Fig.2）^{*2}、熱電冷却式冷接点（千野製作所製 KTE-06 型相当品）、電源電圧ショックアブソーバ、ノイズフィルタ等を併用することにより、低速昇温時において $\pm 0.2 \mu V (\pm 0.005^\circ C)$ の

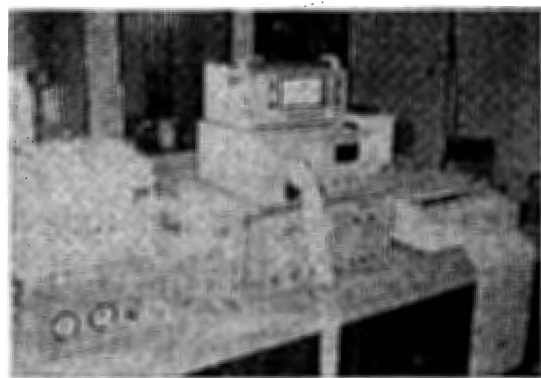


Photo. 1 An overall view of the apparatus
装置全景

*1 P (比例), I (積分), D (微分) の3項演算回路により, SCR (silicone controlled rectifier) を作動させ, 温度制御する方法。昭和30年代終り頃より発達して来て熱分析に應用されてきた。

*2 物体の温度が物理的に同一であっても, それを検知する熱電対の熱起電力値は厳密に比較すると互いに少しづつ異なるので, 示差熱電対に組んだ場合見掛け上の温度差を示すことになる。そこで断熱制御をさせるに当って, この熱起電力差を電氣的に打消すことが必要となる。

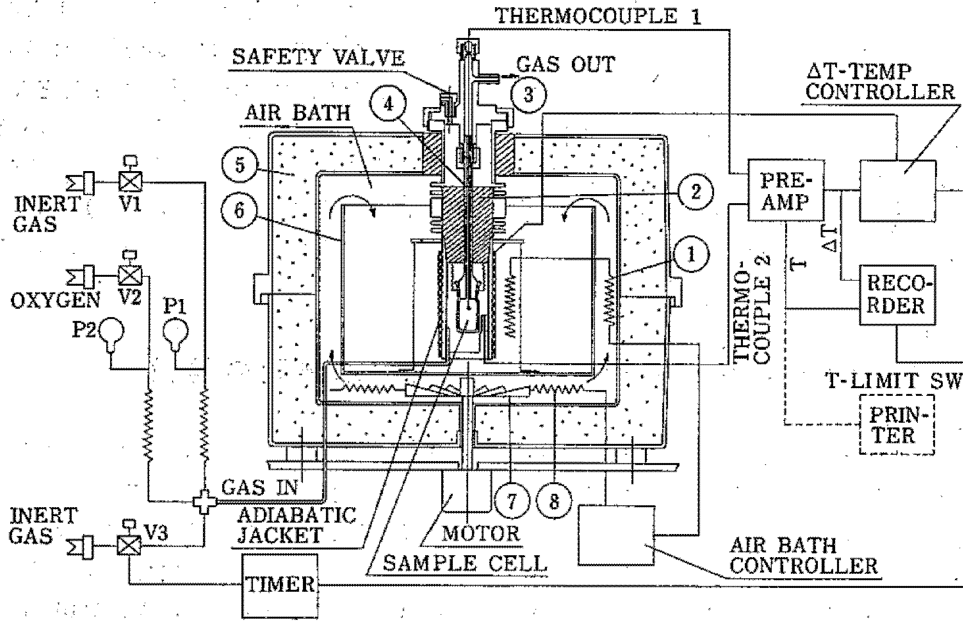


Fig.1 Block diagram of the spontaneous heating apparatus

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| 1. thermometer | 5. glass wool |
| 2. glass wool | 6. wind guide plate |
| 3. sample holder assembly | 7. fan |
| 4. silica tube | 8. heater |

自然発火試験装置の構成図

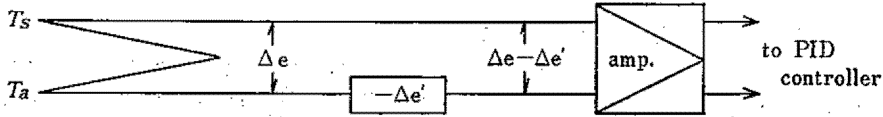


Fig.2 Zero suppression circuit

ゼロサプレッション回路

断熱制御精度を得ることができた。

試料温度と試料を取り囲む雰囲気温度間で断熱制御させることを試みたこと。すなわち、固体-固体間ないし固体-液体間で断熱制御させる場合に得られるような ΔT 値の見掛けの安定さよりも、むしろ試料周辺の実際の物理的断熱条件の達成を目指したのである。

試料の急速昇温^時においても容易に温度追従できるように熱容量の大きな油浴は避け空気浴を採用したこと。

3. 装置各部の構造と性能

3.1 試料セルおよび断熱ヒータ系

内容積約 2ml の、底部に開孔部をもつ石英製セル

に試料を納め、試料温度 (T_s) 測定用熱電対を試料の中心に挿入する。ついでこのセルを石英管 (通気管および T_s 用熱電対導管を兼ねる) に磨り合せおよびスプリングによって取り付けした後、これら試料セルアセンブリを断熱ヒータ内の中心線上に設置する。このヒータは Cu 製円筒で、その外表面に薄くセラミックコーティングし、その上にカンタル線^{*3} (0.6mm^φ × 4.5m) を巻き、これをペリリヤセメント^{*4} で固定して熱応答を良くしてある。ヒータの容量は 300W であって、雰囲気流量 20ml/min の時 20°C/min までの試料の昇温速度に追従できる。試料セル部の断熱と温度分布の均一化を向上させるため、石英管とヒータ内壁間にはグラスウールが充填してある。なお、断熱

*3 スウェーデンのカンタル社製の耐熱性に特に優れた電熱線。

*4 ペリリウムの酸化物は他の金属酸化物に比べて熱伝導率が大きいことに着目し、これを主体として作成したセメント材料。

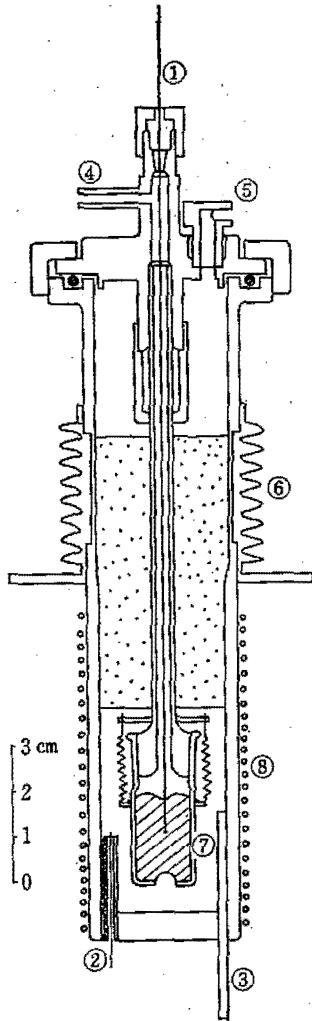


Fig.3 Sample holder assembly
 1. thermocouple for T_s
 2. thermocouple for T_a
 3. gas inlet
 4. gas outlet
 5. safety valve
 6. bellows
 7. sample cell
 8. heating coil
 試料セルおよび断熱ヒータ系

制御中、試料セルの上下 20mm 以内の空間の温度分布は $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 以内であることが確かめられている。

3.2 ガス導入系

反応および不活性ガスはいずれも流量調節系を経てから、エアバス内に設置された長さ 50cm の金属管を通る間にバス温と平衡し、さらに断熱ヒータの底面を貫通する細管を通してヒータ内に導びかれ、ヒータ温度に予熱された後、セル底部から試料内に入る。

3.3 熱電対系

T_s 測定用熱電対は前述のように試料の中心に挿入してある。一方、雰囲気温度 (T_a) 用熱電対は断熱ヒータ底面を内壁寄りに貫入するステンレス製薄肉細管内に下方から挿入してある。2 章で述べたように試料セルを囲む雰囲気の実際の温度を測定するため、この細管は内壁から約 1mm 離してあり、かつ二つの熱電対先端が共に同一水平面に位置するように設置してある。この両者を差動的に接続して示差熱電対を構成するが、使用した熱電対は Philips 社製 CA シース熱電対 (外径 0.5mm) であって、断熱制御に適するようにそれらの熱起電力が室温から 200°C までの温度範囲においてほとんど一致するようものを特に選択してある。

3.4 断熱制御系の性能

3.4.1 セル内における人工熱発生と昇温速度

試料セル内に 10Ω 程度の抵抗体を入れ、一定電流を通ずることにより微量のジュール熱を発生させ、試料が発熱した状態を擬似的に作り、発熱速度と T_s 上昇速度との関係を測定した (Fig.4)。その結果、 T_s が環境温度から離隔するにつれ T_s 上昇速度が若干寝てくる現象や、 $150\mu\text{W}$ ($\sim 36\mu\text{cal/s}$) 以下の発熱速

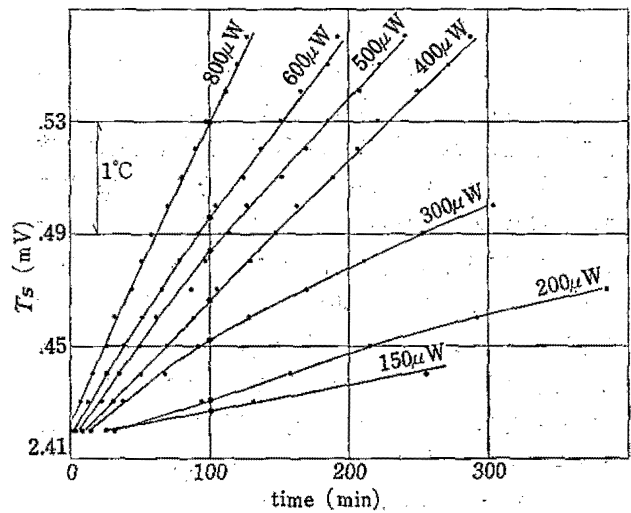


Fig.4 Relationship between the Joule heat generation in the cell and the rise rate of the sample temperature at 60°C , $50\mu\text{V}$
 セル内における人工熱発生と試料温度上昇速度

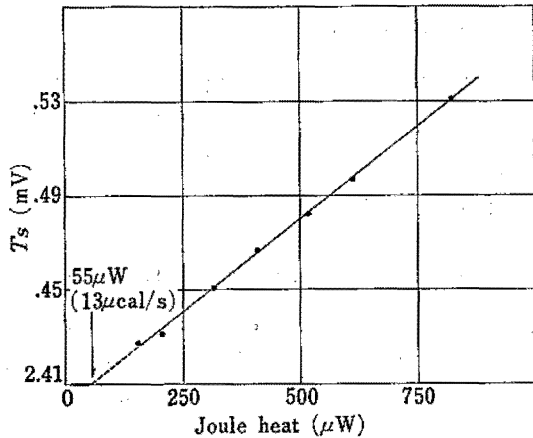


Fig.5 Relationship between the Joule heat generation in the cell and the heating rate (temperature increment during the initial 100 minutes) of the sample at 60°C, 50 μV
本装置の最低発熱感度

度では途中で昇温が停止する現象などがみられた。しかしながら、この測定条件において、発熱開始後 100 分以内においてはほぼ直線状に昇温していくので、この時点までの昇温幅と発熱速度とをプロットすると、両者は良好な比例関係にあることが示された(Fig.5)。この関係に基づき、 T_s 上昇速度がゼロとなる発熱速度を求めると 55 μW (13 $\mu cal/s$) を得る。すなわち、これ以下の発熱速度では本装置は発熱現象として検知しないということである。

別の表現を以てすれば、この値は本装置の放熱速度を示しているのものであるとも考えることができる。人工熱を発生させる実験において、 T_s を環境温度より数 $^{\circ}C$ 上昇させた時点でヒータを切り、そのまま断熱制御を続行させつつ放熱速度を測定すると約 0.5 $^{\circ}C/hr$ なる値が得られた。そこで、抵抗体（大部分エポキシ樹脂よりなる、自重約 400mg）および熱電対複合体の比熱を仮りに 0.2 cal/g $\cdot^{\circ}C$ とし、その質量（明確に決められないものの）を仮りに 450mg とすると、放熱速度として約 52 μW を得る結果となるので、このデータからも本装置の現状の許での放熱速度（発熱検出感度）につき一応の目安をつけることができよう。

Pasman は本研究と同様な構想の許に 1.5l 容量のデュワービンを試料セルとする断熱貯蔵試験器を製作している¹⁰⁾。彼は 1kg という多量の試料を用いて、ON-OFF 式の断熱制御法の不備を補うことにより、

実験データの提示なしではあるが、10mW/kg の発熱検出感度を達成したと報告している（ただし記載した実験は 100mW/kg 以上の発熱速度が得られる条件の許で行っているけれども）。本報の装置の場合、1g 以下といった少量の試料を用い、しかも試作型であるため模索的な儘で終わってしまっているセル構造であるにもかかわらず、大量テストに比肩しうる程度の検出感度を得ることができたのは、一に厳密な PID-SCR 制御を採用したためであると考えられる。したがって、本装置についてもセル構造を一段と工夫するならば、さらに感度を上げることは容易であろうし、たとえ現状の儘であっても、簡単に、また小量で（経済的でもあり、かつそれだけ測定に伴う危険性を小範囲に留めることもできる）相当厳密な断熱的発熱テストが行えるという点に本装置の長所が存在すると考えられる。

また、カロリメータとしてのこの感度 (13 $\mu cal/s$) を他の微量熱量計のそれと比較してみると、作動原理は異なるものの、現在市販されている DSC (示差走査熱量計) のなかで最高感度を有するといわれているもののノイズレベルは 4 $\mu cal/s$ とされているけれども、常用的に測定対象となる発熱速度は DSC においては $\sim 10^{-3}$ cal/s 程度必要とされているのに対し、本装置の場合 10^{-4} cal/s 前後の発熱速度で十分常用性ある昇温速度・再現性・検量線適性が得られるので、総合的にみて本装置は通常の DSC より一桁程度感度が良好と考えられる。

なお Fig.5 に示されたプロットは、実際にある試料が昇温して行く際に発生する熱量の絶対値を知る上に一つの手掛りを与えるものである。これまでのところ自然発熱現象初期の発熱挙動を定量的に示した報告は少ない。そのような状況の中で、本装置は完全燃焼反応を対象とする通常の熱量計とは異なり、今まであまり研究対象となつたことのない不完全燃焼や部分反応などともなる微量な発熱量を測定する場合に有力な手段を提供する可能性を秘めているものと考えられる。

3.4.2 ブリアンプのレンジの効果

実際に装置上で断熱制御を行わせる場合、その制御の精度は $\Delta T(T_s, T_a$ 間の温度差) 増幅のためのブリアンプのレンジによって決められてしまうものである。すなわちレンジ如何によっては ΔT の検知幅が広がるため断熱制御が不完全となり、熱損失によって

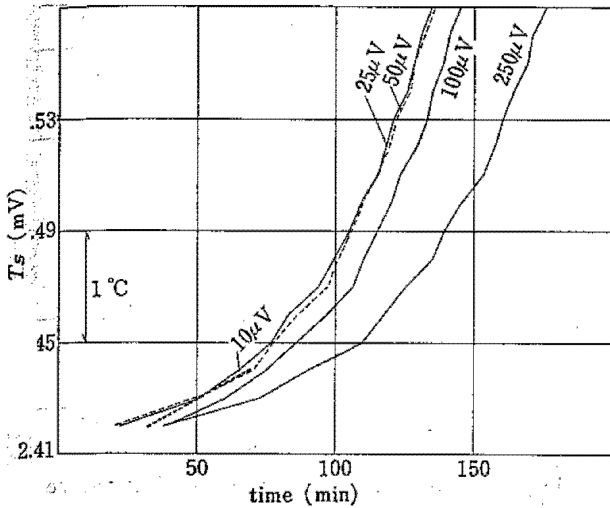


Fig.6 Effect of the range of the pre-amplifier on the heating curve of the sample at 60°C; linolic acid 50 μ l, cotton 50 mg.
 プリアンプのレンジの効果

昇温速度は本来実現できる値より低下してしまう。そこで、本装置においては断熱制御の精度をどの程度に設定すれば實際上熱損失のない断熱制御が遂行できるであろうか、という課題に答えるため、他の条件は一定とし、プリアンプのレンジの T_s 上昇速度におよぼす効果を測定してみた。Fig.6 にみるように、この条件において、 $\pm 100 \mu V$ 以下のレンジでは昇温速度は次第に立ち遅れてくるが、 $\pm 50 \mu V$ 以上のレンジでは同一の昇温速度を示すようになる。そこで本報に記載する諸測定を通じ、断熱制御の安定度をも勘案し、 $\pm 50 \mu V$ をもって標準レンジとした。

さて、具体的にどの程度の ΔT 値なら断熱制御されているであろうかという問題は一義的には答えられない。しかし、経験を総合してみると、スタート直後の低速昇温時においては $0.5 \mu V$ ($0.01^\circ C$) 以下なら制御されているといえるが、 $1 \mu V$ ($0.025^\circ C$) 以上の温度差が生ずるともはや断熱条件下にあるとはいえないと感じられた。もちろん、試料がある程度以上の速度をもって昇温し続ける状況の許では、それほど厳密でない断熱条件の許でも昇温は続行され得るものである。

4. 実験操作法

本報で述べる諸実験においては、自然発熱性堆積物

の一つのモデルとして一貫して乾燥脱脂綿に純粋リノール酸を付着させたものを測定対象とし、常圧酸素を雰囲気として用いた。なお本報で述べる条件の許では脱脂綿のみでは発熱しないことが確かめられている。

4.1 試料の準備

リノール酸および脱脂綿は各々乾燥剤の共存する真空デシケータ内に入れ暗所に保管しておく。初めにマイクロシリンジを用いリノール酸を所要体積採取して秤量瓶に移し、綿量の約10倍量のエーテルを加えてエーテル溶液とし、ついでこれを脱脂綿に含ませる。その後この油付着綿をセルに充填するが、その際試料をセルに均一に分散させつつ、またセル中央部に熱電対挿入用の孔を設けつつ詰めるためガラス製の試料充填器を用いた。試料を扱うに当っては指サックおよびテフロン被覆ピンセットを用いた。試料量はリノール酸 50 μ l, 脱脂綿 50 mg を標準とした。

4.2 コンディショニング

セルを断熱ヒータ内にセットした後、数 ml/min の窒素ガスを通じつつエアバスを $110^\circ C$ に 1.5 hr 保つことによって試料中に含まれる微量の水等の揮発分を除く。このコンディショニング処理により発熱曲線の良好な再現性が得られる。その後、所定の試験環境温度にエアバス温度を設定するが、この環境温度は 1 測定間不変の儘保たれる。1.5~2 hr 程で T_s と T_a 間に熱平衡が達成される。

4.3 スタート操作

熱平衡が達せられた後、まづ T_s, T_a 間の見掛けの微妙な温度差を zero suppression 回路によって補償する。その際、若干マイナス側に ($0.2 \mu V$ 程 T_s を T_a より低目に) 設定するとよい。そうしないと試料が発熱しないにも拘らず昇温が開始されることがある。ついで断熱制御をスタートさせ、雰囲気窒素を窒素から酸素に切り換える。酸素流量は 2.3 ml/min (酸素流量調整装置入口圧 = $1.0 \text{ kg/cm}^2 G$) を標準とした。

4.4 昇温過程の記録

スタート後は PID 断熱制御系の機能により、つねに $\Delta T = |T_s - T_a| = 0$ なる条件を満足するよう自動的に T_a が T_s に追従していくので、発生熱量はすべて試料内に蓄積し、 T_s は次第に上昇して行く。 T_s の

変化状況は化学反応論的取り扱いに便利なようにデジタルプリンタにより1分おきに最小桁が0.01mVの熱起電力値として印字される。しかしながら、試料の発熱過程を全体的に把握するため2ペンレコーダの一方のペンを用いて T_s の上昇曲線をアナログ的にも記録する。

もう一方のペンは ΔT 値の変化をモニタする。 T_s 上昇速度増大と共に ΔT ペンは若干プラス側に(つまり $T_s > T_a$ なる状態)ドリフトして行くが、実験者はこのペンの動きにより、 $\Delta T = 0$ なる条件が成立する昇温範囲をチェックすることができる。この ΔT ペンはスタート時において熱平衡が達せられているか否かを検する際にも用いられる。

4.5 試料の急速昇温時の対策

T_s ペンがレコーダ上においてプリセットされた温度に達すると、リミットスイッチが作動し自動的に装置の主電源を切ると同時に電磁弁用タイマを作動させる。その結果、バルブ V_3 が開いて試料セル系に直接大流量の不活性ガスを一定時間吹き込み酸化反応を停止させる。この機構の他、装置内において圧力が急上昇するようなことが生じた時これを外部に逃す安全弁やヒータ過電流防止回路等を組み込むことにより、反応の暴走を防ぎ安全な測定環境を確保すると共に夜間・休日などの無人運転をも可能としている。しかし、通常の実験においては適当な温度上昇曲線が得られた時点で測定を打ち切る場合が多い。

5. 実験結果

乾燥脱脂綿に純粋リノール酸を付着させた試料につき、その自然発熱性におよぼす諸因子を調べたところ断熱制御の度合はもちろん、その他、通常の反応速度に影響する因子と同様、環境温度・試料の充填密度・試料の既酸化度・微量な共存物質(たとえば水分)等が自然発熱過程に鋭敏に影響することがわかった。

5.1 昇温過程の再現性

同一試料につき同一条件で自然発熱をおこさせた場合、その再現性はどの程度であろうか。Fig.7 にみるように、提示した条件において T_s は70min間に約8°C上昇するが、昇温曲線は1min以内の誤差で一致した。別の場合にも折りにふれてチェックしたが、極

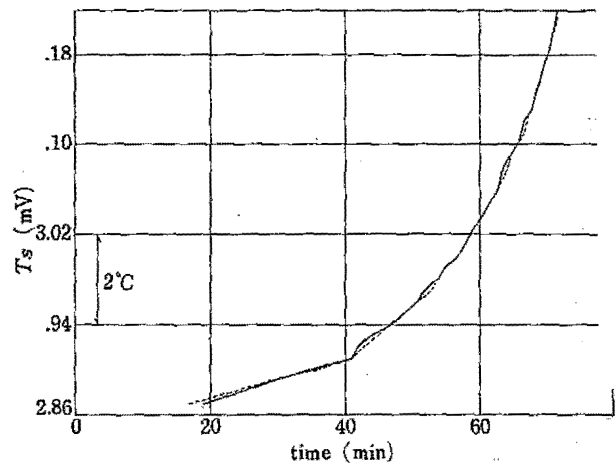


Fig.7 Reproducibility of the heating curve at 70°C, 50 μ V; linolic acid 50 μ l, cotton 50mg
昇温過程の再現性

めてゆっくりした反応を行わせているにもかかわらず、再現性は非常に良好であることを確かめている。

5.2 昇温(発熱)速度におよぼす温度効果

不均一系の反応においても、反応量が微少な範囲にとどまる限り零次反応とみなすことができ、反応速度 v と温度 T との関係は、

$$\ln v = \ln \frac{dx}{dt} = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (1)$$

と表わすことができる。したがって単位時間当り熱量 dQ/dt は、モル反応熱を ΔH とすれば、

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta H \frac{dx}{dt}$$

であるから、

$$\ln \frac{dQ}{dt} = -\frac{E}{RT} + \ln A \cdot \Delta H \quad (2)$$

を得る。

つぎに、熱容量がある温度範囲において一定である、かつ熱損失がなければ、

$$dQ = cM dT$$

であるから、

$$\ln \frac{dT}{dt} = -\frac{E}{RT} + \ln \frac{A \cdot \Delta H}{c \cdot M} \quad (3)$$

を得る。

(3)式から実験によって得られる昇温曲線の時間微分はその時点における反応速度を意味していることになる。

さらに、同一反応である限り一定発熱量 ΔQ 、したがって一定昇温幅 ΔT 、をもたらず反応量 Δx は一

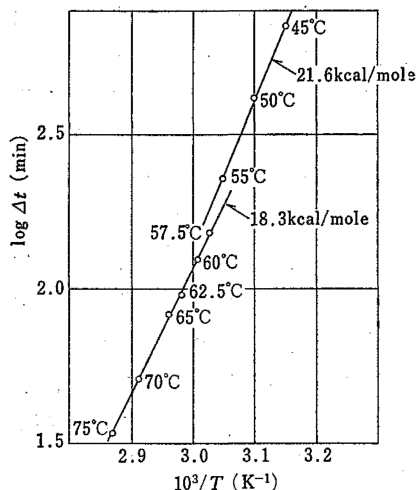


Fig. 8 A linear relationship between $\log \Delta t$ and $1/T$ without conditioning ; at $50 \mu V$; linolic acid $50 \mu l$, cotton 50 mg

昇温速度におよぼす温度効果 前処理なし

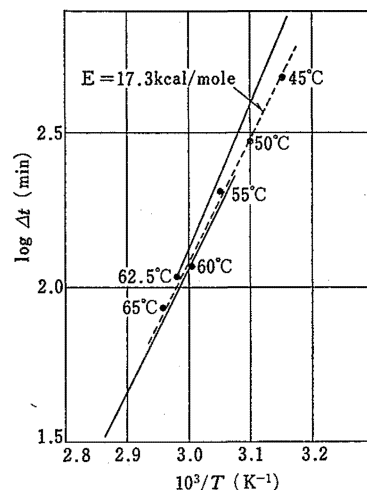


Fig. 9 A linear relationship between $\log \Delta t$ and $1/T$ after conditioning ; at $50 \mu V$; linolic acid $50 \mu l$, cotton 50 mg

昇温速度におよぼす温度効果 前処理後
最小二乗法によって求めた) が含水試料程大きくなる
ことから推定される。

なので、

$$\ln \Delta t = \frac{E}{RT} + \ln \frac{\Delta T \cdot c \cdot M}{A \cdot \Delta H} \quad (4)$$

を得る。ここに Δt は一定昇温に要する時間である。すなわち、 $\ln \Delta t$ と $1/T$ とは正比例する筈である。

そこで環境温度から $100 \mu V$ (約 $2.5^\circ C$) 昇温するに要する時間と環境温度の逆数との関係を測定したところ、 $\log \Delta t$ と $1/T$ との間に良好な直線関係が成立することが示された (Fig. 8)。これをみると、 $55^\circ C$ を境に高温側と低温側とは酸化発熱機構が異なるらしいことがわかる。またここに示された関係に基づくと本試料は $30^\circ C$ においては約 58 hrs 後に $2.5^\circ C$ 昇温することも期待される。しかし窒素中で $110^\circ C$ に 1.5 hr 予熱した後、所定環境温度に再設定してから発熱させると低温側プロットが高温側のそれに一致してくるので (Fig. 9)、恐らく試料やエーテル・綿等に含まれている微量の水や低沸点の有機物質等が予熱処理なしでは脱着せずに居り、それらが酸化を遅らせる方向に作用するものと考えられる。

含水試料は立ち上り (発熱開始時期) は遅いが、いったん立ち上ると乾燥試料より速やかに昇温して行くので、やがては乾燥試料の昇温曲線に追い付く、というような挙動を示す。したがって、この場合の水の効果は単に蒸発熱を奪って蓄熱を妨げることにあると考えられる。このことは見掛けの E の値 (E 値はすべて

このように、自然発火現象における昇温速度は、極めてゆっくりした反応であるにもかかわらず、種々の因子によって鋭敏に影響されるものであるから一定条件の許で得られる昇温速度から計算される活性化エネルギーはあくまでも比較の一基準に過ぎず各物質につき昇温速度や E 値はいくらと特定することはできない。

5.3 酸素流量の効果

酸素供給量が変わると昇温速度はどう影響されるであろうか。Fig. 10 に標準条件において酸素流量を 2.3 および 4 ml/min とした場合の、 $50 \mu V$ ($1.25^\circ C$) 昇温に要する時間を各試料量につきプロットした結果を示す。これをみると、一定試料量に対し反応に要する酸素流量が不足したり拡散が不十分であったりすると反応熱発生が抑えられて一定昇温に要する時間が多くなり、他方酸素流量が多すぎても熱損失により所要時間が増大する傾向がわかる。

5.4 試料の充填密度の効果

リノール酸対綿の付着比は一定として、セルに充填する試料量を変化させた場合昇温曲線はどう変化するであろうか。Fig. 11 に示されたように、充填密度が小さくなるにつれ昇温速度は遅くなって行き、リノール酸 $10 \mu l$ では昇温開始後暫くして昇温が停止してしまう現象がみられた。図示された条件において、か

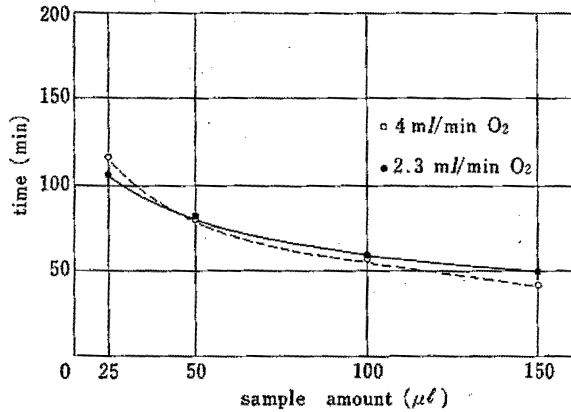


Fig.10 Effect of the flow rate of oxygen on the sample amount and the time taken to produce a temperature rise of $50 \mu V$ ($1.25^\circ C$) at $60^\circ C$, $50 \mu V$; linolic acid/cotton ratio is the same in each case
酸素流量の昇温速度におよぼす効果

ろうじて昇温を続ける試料量は $15 \mu l$ (4.8×10^{-5} モル) である。また逆に試料量を増して行くと、充填密度には限界があるので、昇温速度は次第に、一定値に近付いて行く傾向がみられる。

さて、リノール酸対綿の付着比が一定なら、混合物の単位質量当りの一定反応条件における発熱量は試料の総量にかかわらず一定であるから、理想的断熱条件の許では試料量にかかわらず昇温速度は一定である筈である。なぜなら綿はこの場合不活性物質なので

(常圧酸素中 $70^\circ C$ で 10hr 以上昇温せぬこと確認済), たとえセル中のリノール酸量が 2 倍となり, したがって発熱量が 2 倍となっても, 同時に随伴する 2 倍量の綿を暖めねばならないからである。しかしながら, 実験結果はセル内の可燃物の充填密度が小さくなるにつれ昇温速度が遅くなっていくことを示す。この事実は試料がたまたま維維集合体状の油浸物であるため, 試料用熱電対がリノール酸-綿混合物自体の温度ではなく, 分散した混合物を含んだセル内空間の温度を検知していることを暗示しているのであると考えることができる。すなわち, この場合に観測される昇温曲線は試料自体の酸化進行度を反映しているのではなく, 試料が酸素に曝された時間の長さに応じて発生した酸化反応熱の蓄積状況を示していることになる。

したがって, ある時点における昇温幅は反応開始時よりその時までの総発熱量を示しているので, 一定時点における昇温幅は試料量に比例する筈である。現実にはリノール酸は典型的な自動酸化型の反応を行うため昇温速度は次第に加速して行くが, 昇温初期においては定速昇温とみなすことができる。Fig. 11 において 110 分経過時点における, 定速昇温を前提とした, 理論上の昇温幅と実測のそれとを比較した結果を Table 1 に示すが, 試料量が $50 \mu l$ - $15 \mu l$ の範囲内において理論値に対する昇温不足幅は $2 \sim 3 \mu V$ であって以上の推測を裏付けている。

一方, 一定温度に昇温するまでに要する時間は定速

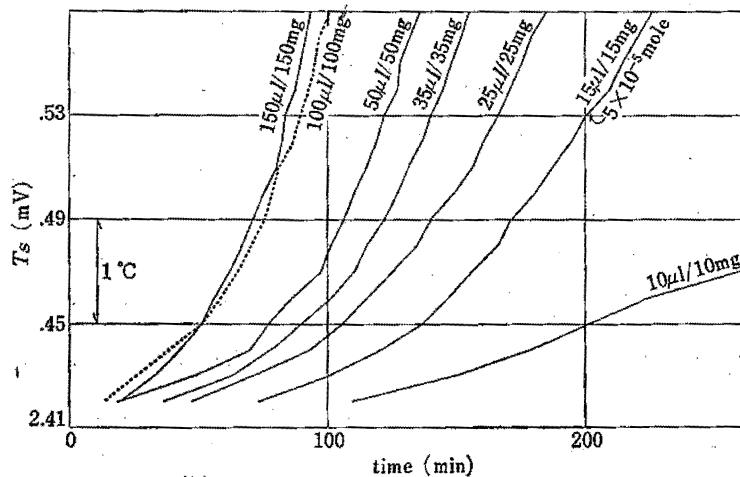


Fig.11 Effect of the sample amount on the heating curve at $60^\circ C$, $25 \mu V$; linolic acid/cotton ratio is the same in each case
試料量の昇温速度におよぼす効果

Table 1 Relationship between the sample amount and the temperature increment (observed and calculated, assuming a reaction of constant heating rate), during the initial 110 minutes in Fig. 11
理論上の昇温幅と実測のそれとの比較

sample amount	temperature increment		Δe (obs—calcd)	$\Delta e/\text{calcd}$
	obs.	calcd.		
μl 50	μV 90	μV 90	μV 0	% 0
35	60	63	-3	-4.7
25	45	45	0	0
15	25	27	-2	-7.4
10	10	18	-8	-44

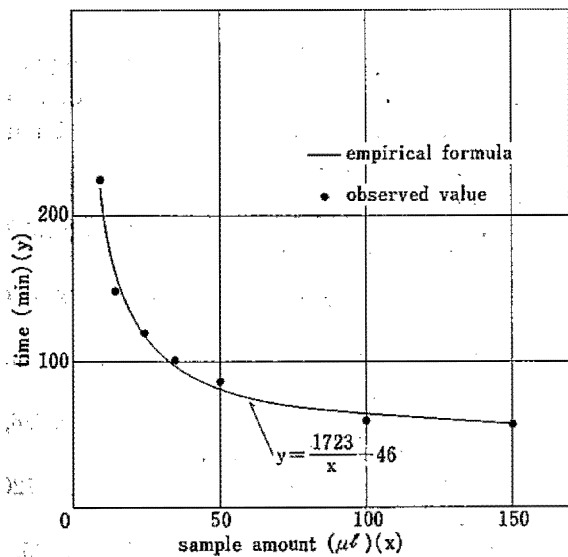


Fig. 12 Relationship between the sample amount and the time taken to produce a temperature rise of $50 \mu\text{V}$ (1.25°C) in Fig. 11
一定昇温幅に要する時間と試料量との関係

昇温においては試料量に反比例する筈である。60°Cより $50 \mu\text{V}$ (1.25°C) 昇温するに要する時間と試料量との関係を示すプロットを Fig. 12 に掲げるが、ここに示された曲線および実験式はこれらのプロットが反比例の関係式に従うとして最小二乗法によって求めた

ものである。この図をみて明らかのように、両者間には良好な反比例の関係が成立している。なお、Fig. 12において試料量 x が無限大の場合の一定昇温に要する時間はこの条件の許で実現できる最短昇温時間を示していることになる。

これらの実験事実は、また、この装置の断熱制御の完全さが少くとも昇温初期においてはほぼ満足すべきものであることを反映しているとも考えることができよう。

5.5 リノール酸対綿の付着比の効果

リノール酸対綿の対着比を変えても、リノール酸量が一定なら一定の昇温速度を示すであろうか。リノール酸 $100 \mu\text{l}$ に対し綿量を加減した場合の昇温速度の変化を Fig. 13 に示す。これをみると、一定のリノール酸量に対し綿量を次第に増してゆくにしたが、面積/リノール酸量の比が大きくなる（分散がよくなる）ので反応速度、したがって昇温速度は大きくなって行くが、あまり綿量が増えると綿を暖めるための熱容量が負担となってきてかえって昇温速度は小さくなって行くことがわかる。それ故に、一定のリノール酸量に対し昇温速度が最大となるようなリノール酸/綿の比が存在することになる。

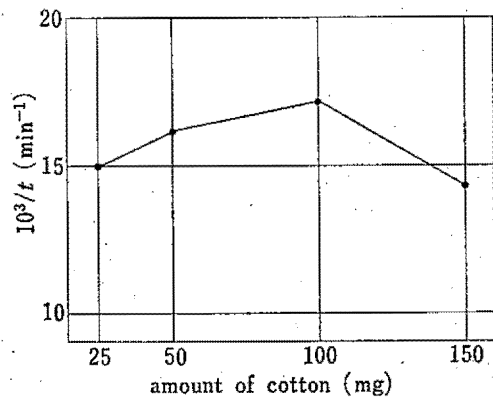


Fig. 13 Effect of the linolic acid/cotton ratio on the heating rate of the sample (the reciprocal of the time taken to produce a temperature rise of $50 \mu\text{V}$ (1.25°C)) at 60°C , $50 \mu\text{V}$; linolic acid $100 \mu\text{l}$
リノール酸対綿の付着比の昇温速度におよぼす効果

同様に、一定の綿量に対し次第にリノール酸量を増して行くと発熱速度が増加するので昇温速度は大となっていくが、あまりリノール酸量が増えると表面積/リノール酸量の比が小となり、かつ酸素のリノール酸中への拡散が阻害されるようになるので昇温速度の増加する割合は鈍ってくる傾向がみられた。

6. 結 論

今回の試みによって、断熱制御技術としての PID-SCR 温度制御法が現時点では比類ないものであることはほぼ証明されたとしても、試料の急速昇温時に断熱制御が遅れ気味になるという断熱制御に伴う本質的な難しさを完全に拭い去るには、なお相当な技術的努力を要するであろうことが感じられた。しかしながら自然発火試験装置としての本装置の将来は、測定目的や試料特性に応じて、それぞれ最適な試料セル周辺の構造配置を新たに設計開発して行くことにより、応用範囲も広まり、明るくなるであろうと考えられる。特に、試料セルを含む断熱ヒータの構造を一段と工夫するならば、発熱感度を一層向上できる余地は十分にあるであろう。

そのような問題点はなお存在するものの、ある物質がある環境（温度・共存物質・雰囲気・形態等）の許で発熱（発火）するのか否か；発熱するとすればその昇温速度はどの程度か；また温度や共存物質や雰囲気などが変わると昇温速度はどう変化するであろうか；というような課題を、少量で、簡便に、かつ正確に、再現性良く測定して解決するには、本装置は現時点で最適の機器であると考えられる。

もちろん、工場・事業場等において実際に自然発火が生ずるに当たっては、そのものが置かれた環境ばかりでなく、荷姿・分散度・堆積状況等もまた大きな因子として寄与するものである。そのような現実の中において、本装置の有用性は、自然発火に基づく災害を未然に防止するために有力な手掛りとなる物質の熱的安定性という基礎的物性の一面を把握することができる、

という点に見出せると考えられるのである。

謝 辞

本装置を設計製作し、かつ作動調整するに際し、島津製作所の丸田道男氏および東京島津科学サービスの浅井清一氏にそれぞれ大変お世話になった；この機会に厚く謝意を表するものである。また貴重な文献を教示して下さった東京大学工学部の吉田忠雄教授に深く感謝する。断熱用グラスウールを御好意により無償で提供して下さったサカエ商工の宮崎氏にも御礼申し上げたい。

終りに、本装置製作に当り理解と関心を示され、かつ長期にわたり御支援下さった田口前化学研究部長ならびに駒宮主任研究官に感謝する。

(昭和 53 年 10 月 24 日 受付)

参 考 文 献

- 1) 小林直樹, 井上勇, 安全工学, 10, 271 (1971)
- 2) P. Gray and P. R. Lee, "Oxidation and Combustion Reviews", Vol. 2, (1967) Elsevier Publishing Co., London.
- 3) 田代ら, 日本鉱業会誌, 85, 969 (1969)
- 4) 山本, 佐藤, 伊木, 樋口, "石炭の自然発火に関する総合的連絡研究報告" (1972)
- 5) M. Guney and D. J. Hodges, Chemistry and Industry, 1429 (1968).
- 6) P. C. Bowes and A. Cameron, J. Appl. Chem. Biotechnol., 21, 244 (1971).
- 7) P. C. Bowes, "Fire Research Note", No. 626, Fire Research Station, U. K.
- 8) J. F. Cudmore, Chemistry and Industry, 1720 (1964).
- 9) B. Langford, "Fire Research Note", No. 666, Fire Research Station, U. K.
- 10) H. J. Pasman, "Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives", Stockholm, May 22nd-23rd, p. 114 (1967)

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-27-2

昭和54年1月15日 発行

発行所 労働省産業安全研究所

〒108 東京都港区芝5丁目35番1号
電話 (03) 453-8441 (代)

印刷所 新日本印刷株式会社

UDC 54.082.6 : 614.841.22

自然発火試験装置の構造と性能

琴寄 崇・内藤道夫

産業安全研究所報告

RIIS-RR-27-2, 1~12(1978)

PID-SCR 温度制御技術を応用して新式の断熱型自然発火試験装置を製作した。この装置の最低発熱検出限界は $55 \mu W$ である。この装置は、少量の試料を用いて再現性良く、各種物質の自然発火性および温度、共存物質や雰囲気がそれに及ぼす効果などを研究するのに有用である。(図 13, 写 1, 表 1, 参 10)

UDC 54.082.6 : 614.841.22

Construction and Performance of a Spontaneous Heating Apparatus

by T. Kotoyori and M. Naito

Research Report of the Research Institute of Industrial Safety

RIIS-RR-27-2, 1~12(1978)

Applying the PID-SCR temperature control technique, a new adiabatic apparatus was made. The lowest limit of the sensitivity of this apparatus is $55 \mu W$. This apparatus proved to be useful for studying the spontaneous heating behavior of a wide range of substances and the effects of factors such as temperature, coexistent substance and atmosphere on it, with small sample amount and with good reproducibility. (13 figures, 1 photo, 1 table, 10 references)