

Specific Research Report of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-SRR-NO.12 (1993)
UDC 628.511.1, 629.7.018.1, 662.612.1

5. 金属粉の発火危険性の評価*

松井英憲**

5. Ignition Hazard Evaluation of Metal Powders*

by Hidenori MATSUI**

Abstract; Newly developed solid materials have been used in advanced technology industries. For examples, rare earth metal such as neodymium-iron alloy is used for rare earth magnet, and amorphous silicon is used for solar cell. Great efforts have been put on developing new materials, but poor information about the safe handling has been presented in the production works.

This paper describes experimental results on ignition properties of various metal powders including new metals by using a shock tube. Ignition delay time and auto-ignition temperature were determined behind the reflected shock wave. Also, activation energy of over all ignition process of the metal powders was derived from the linear relation of the ignition delay time with the reciprocal temperature. The ignition temperature was determined from observed shock wave velocity by using the shock wave equation. Ignition properties obtained from the shock tube test were compared with the data obtained by other testing methods such as ignitability test by small flame and Hartmann test on the same samples.

The following results were obtained from the experiments.

(1) Ignition delay time was not influenced by particle size and amount, though the longer the distance of the sample location from the end plate of the shock tube, the shorter ignition delay time was observed.

(2) Amorphous silicon, titanium and iron-neodymium alloy powders showed quite low ignition temperatures compared with the other metal powders, and especially the lowest ignition temperature of amorphous silicon was lower than that of metal silicon by about 400 K. This result points out serious ignition hazard of these materials.

(3) Zinc and iron powders were neither ignited by small flame nor by Hartmann test, but they were ignited by shock tube test at around 1,100 K. Thus, the shock tube result indicated latent ignition hazard of zinc and iron powders.

(4) Ignition delay time and activation energy derived from the shock tube test did not indicate a direct correlation with ignitability or explosibility having been obtained from other tests.

Keywords; Auto Ignition Temperature, Shock Tube, Metal Powder

*第 23 回安全工学研究発表会において口頭発表 (1990 年 12 月)

**化学研究部 Chemical Safety Research Division

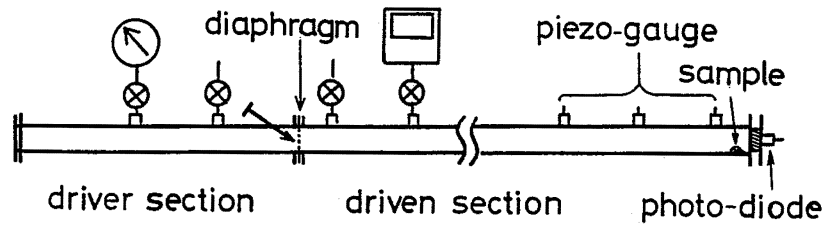


Fig. 1 Schematic diagram of the shock tube apparatus.
衝撃波管装置の概略

5.1 まえがき

固体の新素材物質には、従来にはなかった新しい機能を有する物質が種々開発されている。例えば鉄-ネオジウム合金のような強磁性を有するものや、シリコンのように非晶質や超微粉にすることによって、太陽電池材料などとして、新しい用途が開発されたものなどがある。この様な多くの新素材物質に対して、それらの機能面からの評価は良くなされているが、燃焼性などの安全面からの評価は十分でないように思われる。又、生産現場でそれらを取り扱う人達の危険性に対する認識も低いのが一般的である。

本研究では、この様な新しい金属をも含めて、安全衛生法上の危険物に該当すると思われる種々の金属粉 (Al, Mg, Si, Ti, Fe-Nd, Zn, Fe) について、衝撃波管を用いて、反射衝撃波による発火遅れ、発火温度などの発火特性を測定し、他の方法 (消防法の可燃性固体に対する小ガス炎着火試験¹⁾、粉じんの爆発特性の測定に広く用いられている Hartmann 試験²⁾) で得られた危険性評価結果と比較検討することによって、可燃性金属粉の発火、爆発危険性を総合的に評価することを目的としている。

可燃性粉体の発火特性は、主として電気炉³⁾、高温気流⁴⁾などを用いて測定されているが、装置依存性が強く、発火温度や発火遅れ時間などは一義的に定まらないことが知られている。衝撃波管を用いると、試料を断熱的に、瞬時に 2500°C 以上まで加熱することができるので、ほとんどの可燃物について、理想的な条件で発火特性の測定が可能である。

5.2 実験装置及び方法

実験に用いた衝撃波管の概略を Fig. 1 に示す。

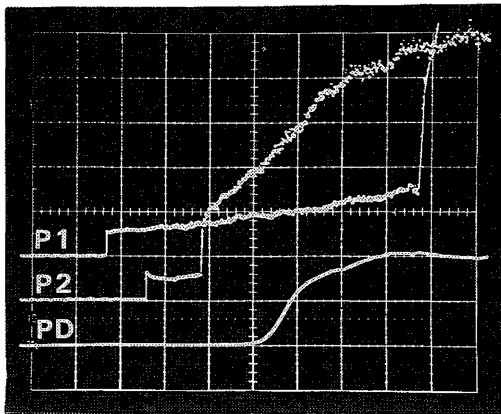
衝撃波管は、断面 25 × 30 mm の矩形管で、高压部の長さ 1.2m、低压部の長さ 3m である。低压部の管壁にはピエゾ圧力素子 (米国 PCB 社, 113A24)

を取り付け、管終端部での入射衝撃波速度 U_s を測定した。低压部の管端には、ガラス板を介してフォトダイオード (光電子工業製, SP-1KL) を取り付け、粉体の発火を検知した。これらの出力信号はウェーブメモリ (川崎エレクトロニカ製, TMR-10) に一旦記憶させて、ペンレコーダーで記録した。粉体の発火遅れ時間 τ は、管端からの反射衝撃波が管端で反射した時刻から、フォトダイオードの出力の立ち上がりまでの時間として定義した。試料金属粉は、レーザー回折式粒度分布測定装置 (英国 Malvern Instrument 社製, MS20) を用いて粒度分布を測定し、試料量 10 ~ 100 mg (標準 20 mg) を管端部に置いて実験に供した。高压部駆動ガスには乾燥空気又はヘリウム/空気混合ガスを用いた。高压部の圧力 P_4 は最高 1.08 MPa、低压部被駆動ガスには空気を用い、圧力 P_1 を 1.3 ~ 16 kPa とした。反射衝撃波背後の温度 T_5 は、入射衝撃波速度 U_s からそのマッハ数 M_1 を求め、以下に示す衝撃波関係式によって算出した。

$$T_5/T_1 = \frac{(2 * (\gamma_1 - 1) * M_1^2 + (3 - \gamma_1)) * ((3 * \gamma_1 - 1) * M_1^2 - 2 * (\gamma_1 - 1))}{((\gamma_1 + 1)^2 * M_1^2)} \quad \dots (1)$$

$$P_5/P_1 = \frac{((2 * \gamma_1 * M_1^2 - (\gamma_1 - 1)) / (\gamma_1 + 1)) * ((3 * \gamma_1 - 1) * M_1^2 - 2 * (\gamma_1 - 1))}{((\gamma_1 - 1) * M_1^2 + 2)} \quad \dots (2)$$

ここで、添字 1 は、入射衝撃波前方の領域における状態を、5 は、反射衝撃波背後の領域における状態を示す。 γ は気体の比熱比 (ここでは被駆動ガスは空気なので $\gamma_1 = 1.4$)、 M はマッハ数で示した音速である。従って、入射衝撃波速度 U_s さえ測定できれば、(M_1 は U_s を空気中の音速で割ることにより直ちに求まる。) T_5, P_5 は (1), (2) 式から計算で容易に決定できる。



0.5ms/div., 27 kPa./div.
 $P_1=266$ Pa, $P_4=588$ kPa in air
 $T_5=902$ K, $\tau=0.979$ ms

Fig. 2 Illustration of a typical shock tube measurement, Fe-Nd, 250 μ m, 20 mg.
 (P1, P2: pressure; PD: light emission)
 衝撃波圧力及びフォトダイオード出力波形の記録例

同じ試料を消防法第2類の危険物（可燃性個体）の試験方法の一つである、小ガス炎着火試験法¹⁾に準じて試験を行い、小ガス炎による着火までの時間を測定した。更に同じ試料を Hartmann 式粉じん爆発試験装置²⁾を用いて、粉じん/空気混合物中を、火炎が伝ばしうるか否かを観測した。

5.3 実験結果と考察

衝撃波管の高圧部と低圧部の隔膜（トレーシングペーパー）を撃針で突くことにより、隔膜が破裂して衝撃波が低圧部を進行する。管端に置かれた粉体試料は、入射衝撃波によって分散され、その直後、管端からの反射衝撃波によって瞬時に断熱的に均一に加熱される。このとき、反射衝撃波背後では、流れがせき止められて、ほとんど静止状態になっている。高温の持続時間は 5 ms 程度と推定され、ほぼ均一な発火過程が期待できる。Fig. 2 に管端部近くの衝撃波圧力及び管端部に取り付けたフォトダイオードの、粉体の発火光による出力波形の記録例を示す。発火遅れは、衝撃波が管端で反射した時刻から、フォトダイオードの出力の立ち上がりまでの時間とした。

衝撃波管で得られる発火遅れは、粉体の種類、粒径 d 、試料量 m 、試料の管端からの距離 l 、反射衝撃波背後の温度 T_5 、圧力 P_5 及び酸素濃度などの影響を

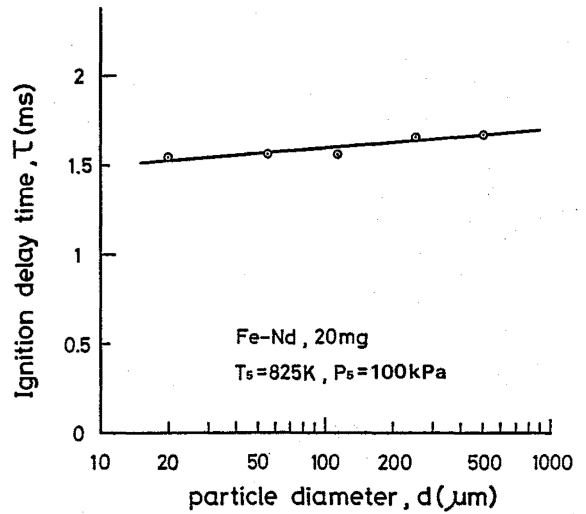


Fig. 3 Effect of particle size on ignition delay time.
 発火遅れに対する粒径の影響

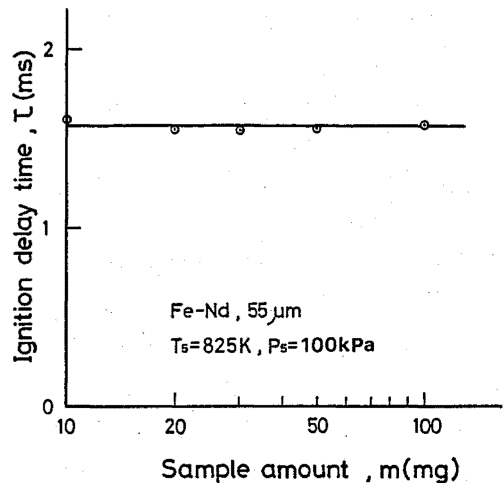


Fig. 4 Effect of sample amount on ignition delay time.
 発火遅れに対する試料量の影響

受けるものと考えられる。

5.3.1 発火遅れに対する粒径の影響

最初に、比較的低温度で容易に発火する、鉄—ネオジウム合金粉 (Fe:68, Nd:27, Co:4, B:1, wt.%) について、試料量 20 mg, $T_5 = 825$ K, $P_5 = 100$ kPa の条件下で、粒度分布の 50% 平均粒径（以下、単に粒径という）が異なる場合の発火遅れを測定した。結果を Fig. 3 に示す。これらの結果から、粒径が大きくなると発火遅れはわずかに長くなるが、ほとんど影響がないといえる。これは、粒径が、500 μ m 程度

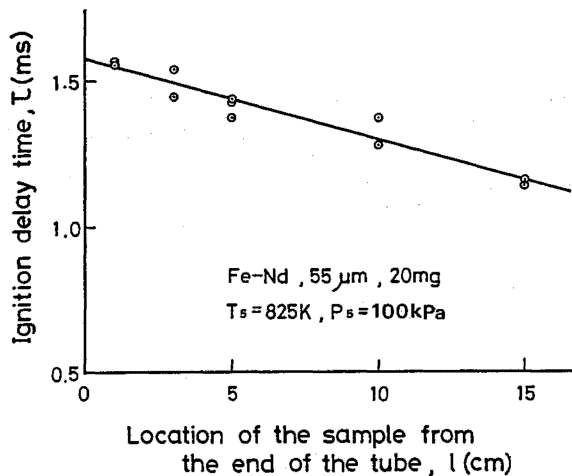


Fig. 5 Effect of the location of sample on ignition delay time.
発火遅れに対する試料位置の影響

以下では、粒子の加熱が均一かつ瞬時に行われていることを示している。

5.3.2 発火遅れに対する試料量の影響

粒径 $55 \mu\text{m}$ の鉄—ネオジム合金粉について、同じ条件の衝撃波を用い、試料量を 10 mg から 100 mg まで変化させた場合の発火遅れを測定した。結果を Fig. 4 に示す。この場合も、試料量による発火遅れに対する影響はまったく見られなかった。従って、以降の実験では、試料量は 20 mg を標準とすることとした。

5.3.3 発火遅れに対する試料位置の影響

試料金属粉を置く位置を、低圧部反射端から次第に遠ざけていったとき、発火遅れがどのように変化するかを調べた。試料粉は粒径 $55 \mu\text{m}$ の鉄—ネオジム合金粉 20 mg で、衝撃波条件は、5.3.1, 5.3.2 と同じである。Fig. 5 に測定結果を示す。これらの結果から、試料粉を低圧部の反射端から遠ざけるほど、発火遅れは短くなるのがわかる。Fig. 6⁵⁾ に示すように、試料粉体粒子は、入射衝撃波が到達すると、衝撃波背後で加熱され、同時に管端へ向かって流動する。粒子に先行する衝撃波は、管端で反射し、再び粉体粒子雲を通過しようとする。反射衝撃波の通過後は、粒子は流動せず、静止状態で、反射衝撃波背後の高温により加熱され、やがて、発火が生ずる。従って、試料が反射端から遠ざかるほど、試料粉が入射衝撃波背後の高温にさらされる時間が長くなるため、試料の予熱時間も長くなり、発火遅れが短くなるも

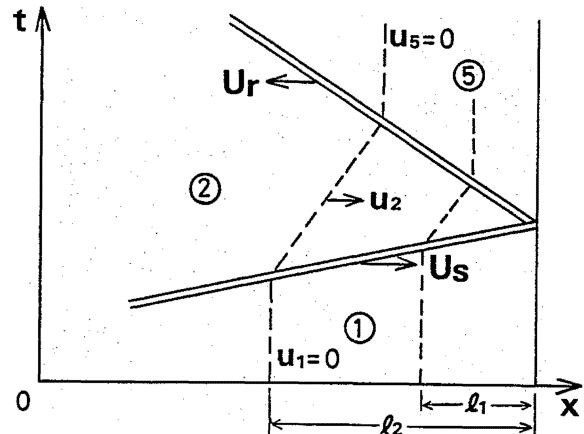


Fig. 6 Particle behavior at the end of shock tube.
(①は入射衝撃波前方の領域, ②は入射衝撃波背後の領域, ⑤は、反射衝撃波背後の領域を示す。
 t は時間, x は距離, U_r は反射衝撃波速度, u は粒子速度を示す。) 衝撃管終端部の粒子の挙動

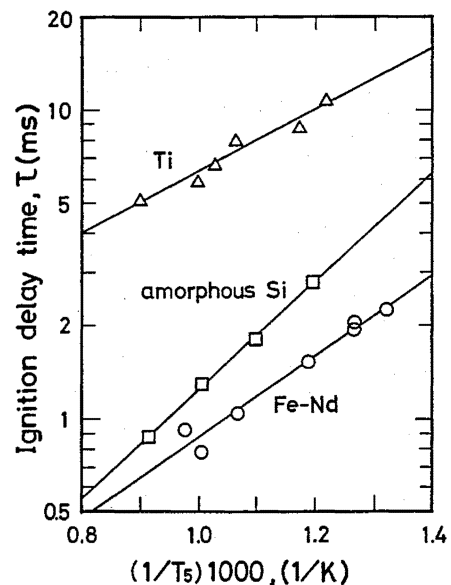


Fig. 7 Ignition delay time for Fe-Nd, Ti, and amorphous Si powders versus reciprocal temperature. ($P_5 = 39 \sim 118 \text{ kPa}$)
鉄—ネオジム合金, チタン及びアモルファスシリコン粉の発火遅れ

のと考えられる。これらの結果は、試料が液体の場合の他の実験結果⁶⁾とも一致している。従って、以降の実験では、試料の位置は、入射衝撃波の影響がほとんどないと考えられる反射端の最近傍, $l = 1 \text{ cm}$ の位置を標準として実験を行った。

Table 1 Comparison of test results of metal powders by different methods.
金属粉の発火・燃焼性試験結果

Metal powders	Mg	Al	Si*	Si	Ti	FeNd	Zn	Fe	Test criteria
50% mean particle size (μm)	72	47	3.1	3.4	21	55	12	57	
Ignitability test by small flame	◎	×	◎	◎	◎	○	×	×	◎ : Ignited within 3 sec ○ : Ignited within 10 sec × : Not ignited
Dust explosion test (Hartmann test)	○	○	○	○	○	○	×	×	○ : Flame propagated × : Flame not propagated
Shock tube test	○	○	◎	○	◎	◎	○	○	◎ : Ignited below 1000 K ○ : Ignited above 1000 K × : Not ignited
(Behind reflected shock wave Sample amount 20 mg)	34	17	34	17	19	27	13	21	Activation energy (kJ/mol)
	1360	1655	745	1150	795	730	1125	1060	Minimum ignition temperature (K)

Si*: amorphous silicon

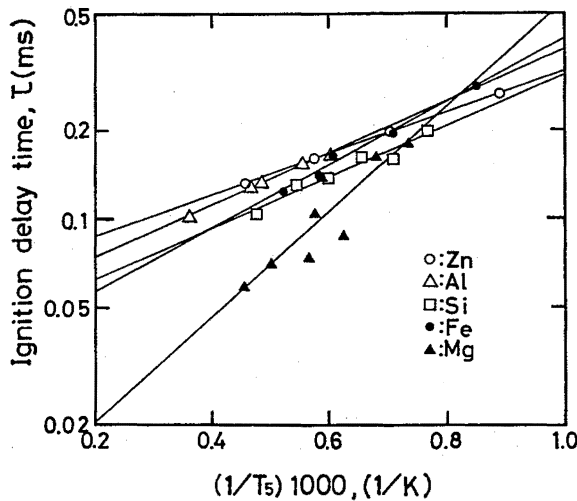


Fig. 8 Ignition delay time for Al, Mg, metal Si, Zn and Fe powders versus reciprocal temperature. ($P_5=100 \sim 360$ kPa)
アルミニウム, マグネシウム, 金属シリコン, 亜鉛及び鉄粉の発火遅れ

5.3.4 見かけの活性化エネルギー及び最低発火温度の測定

空気を駆動ガスに用い, 鉄-ネオジウム合金粉, チタン粉, アモルファスシリコン粉について, 発火遅れを反射衝撃波背後の温度 T_5 の逆数に対してプロットした結果を Fig. 7 に示す。両者の間にはほぼ直接関係が認められ, 以下の実験式が得られた。

トした結果を Fig. 7 に示す。両者の間にはほぼ直接関係が認められ, 以下の実験式が得られた。

$$\text{Ti}(21\mu\text{m}) : \tau = 0.6464 \exp(18,960/(RT_5))$$

$$\text{Amorphous-Si}(3.1\mu\text{m}) :$$

$$\tau = 0.0192 \exp(34,350/(RT_5))$$

$$\text{Fe-Nd}(55\mu\text{m}) : \tau = 0.0321 \exp(27,070/(RT_5))$$

これらの式より, 見かけの活性化エネルギーはそれぞれ 19, 34, 27kJ/mol となる。R は気体定数で, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ である。また, 発火が生じた最低の温度 T_5 は, それぞれ 795, 745, 730K であった。これらの温度は, いわゆる最低の瞬間発火温度に相当することを考慮すると, 発火温度としては, 他の金属粉に比べてかなり低い値であると言える (Table 1 参照)。従って, これらの金属粉の取扱いに際しては, 自然発火の危険性に充分の注意を払う必要がある。

発火温度が比較的高いと予測されるアルミニウム粉, マグネシウム粉, 金属シリコン粉, 亜鉛粉および鉄粉について, ヘリウム/空気混合ガスを駆動ガスにして, 発火遅れ時間の測定を行った。発火遅れ

$$\text{Al}(47\mu\text{m}) : \tau = 0.0500 \exp(16,780/(RT_5))$$

Mg (72 μ m) : $\tau = 0.0090\text{exp}(34,030/(RT_5))$

Si (3.4 μ m) : $\tau = 0.0409\text{exp}(16,890/(RT_5))$

Zn (12 μ m) : $\tau = 0.0637\text{exp}(13,360/(RT_5))$

Fe (57 μ m) : $\tau = 0.0345\text{exp}(20,570/(RT_5))$

を T_5 の逆数に対してプロットした結果を Fig. 8 に示す。得られた両者の関係を示す実験式を上に表示す。

得られた活性化エネルギーはそれぞれ 17, 34, 17, 13, 21 kJ/mol である。発火が生じた最低の温度 T_5 はそれぞれ 1655, 1360, 1150, 1125, 1060K であった。ここで、同じシリコンでもアモルファスシリコンと金属シリコンでは、アモルファスの方が、発火温度が約 400K も低くなることは注目すべきである。一般に、発火現象においては、発火温度の低いほど、発火遅れの短いほど、及び活性化エネルギーの小さいものほど発火し易いことが予測される。

本法で得られた発火過程の活性化エネルギー値は、一般の化学反応のそれと比べると低い値となっている。これは、ほとんどの粉体の発火が表面反応に支配されているためと考えられる。

5.3.5 他の試験結果との比較検討

衝撃波管に用いた各試料について、小ガス炎着火試験及び Hartmann 試験を行った結果を Table 1 にまとめて示す。小ガス炎着火試験において、3 秒以内に着火するものは、チタン、アモルファスシリコン、金属シリコンおよびマグネシウム粉で、鉄—ネオジム粉は 10 秒以内に着火したが、アルミニウム、亜鉛および鉄粉は着火しなかった。アルミニウム粉は粉じん爆発の危険性が大きいことが知られているが、表面が酸化され易く不動態となること、発火温度が高いこと、熱伝導率が高いことなどのため、小ガス炎では容易に着火しないものと考えられる。

Hartmann 試験では、亜鉛と鉄を除く全ての金属粉で火炎の伝ばが認められたが、マグネシウムや鉄—ネオジム合金粉でも粒径が 200 μ m より大きくなると火炎伝ばしなかった。衝撃波管による最低発火温度が 1000K 以下のものは、一般に発火し易く、粉じん爆発危険性も高いと見なすことができるが、発火温度が高くても、発熱量の大きいアルミニウムや

マグネシウム粉は、粉じん爆発の危険性は低いとは云えない。衝撃波管で得られた発火遅れや活性化エネルギーの長短、大小と、粉体の発火・爆発危険性との間に、直接的な相関は見いだせなかった。しかしながら、小ガス炎で着火せず、Hartmann 装置で粉じん爆発しない亜鉛や鉄粉及び比較的粒径の大きな粉体でも、衝撃波管では容易に発火が認められるので、衝撃波管法は、粉体の潜在的な発火危険性評価には有効である。また、衝撃波管では 1 回の試料量が数 10 mg しか要らず、粒径の影響を受けないなどの利点がある。

5.4 あとがき

新材料と呼ばれる鉄—ネオジム合金、アモルファスシリコン、チタンなどの粉体の発火温度は、衝撃波管を用いることによって容易に測定することができ、それらの発火温度は 800K 程度と低く、他の一般の金属粉に比べると発火の危険性が高いことが明らかとなった。これらは、小ガス炎で容易に着火し、Hartmann 試験による粉じん爆発の危険性も高い。

小ガス炎着火試験では、アルミニウムの粉じん爆発の危険性は把握できず、Hartmann 試験では、亜鉛や鉄粉などの発火危険性を見ることができない。従って、粉体の発火や燃焼の危険性を判断するためには、本法で用いた衝撃波管など、いくつかの試験法を組み合わせ、総合的に評価を行う必要がある。

(平成 5 年 1 月 25 日受理)

参考文献

- 1) 消防庁危険物規制課監修, 危険物確認試験実施マニュアル, (1989), 37, 新日本法規
- 2) 日本粉体工業技術協会監修, 粉じん爆発, (1991), 46, オーム社
- 3) 居倉ら, 機論, 41-345 (1975), 1559.
- 4) Mullins, B.P., Fuel, 32-2 (1953), 211.
- 5) 生井武文, 松尾一泰, 衝撃波の力学, (1938), 116, コロナ社
- 6) 宮坂憲治, 水谷幸夫, 衝撃波管による噴霧の着火遅れの測定, 燃焼研究, 40 (1975), 21.