

湿ったマグネシウム合金研磨粉の燃焼危険性[†]

八島 正明*1

本研究では、粉じん爆発や火災が多く、被害が重篤になりやすいマグネシウム合金粉について、水や切削油などの液体で湿った場合の粉の燃焼危険性を実験的に調べた。試料としては、3種類（AZ91, AZ31, ZK60）のマグネシウム合金の研磨粉と単一組成のマグネシウム粉を用い、液体の添加率を0～60%まで変化させた。実験の結果、燃え拡がり速度は水の添加によってかなり大きくなること、水と混ぜてから長時間経過、常温の水で湿式処理した湿った状態のもの、あるいは乾燥した状態のものは、1週間経過しても燃焼性を有すること、などがわかった。AZ91の研磨粉で燃え拡がり速度が最も大きくなるのは水の添加率が30%の場合であった。粉がやや湿った場合に爆発的に燃え、火災の被害拡大の危険性が格段に高くなる。

キーワード: 金属火災, 粉じん爆発, 金属粉, AZ91, AZ31

1 はじめに

マグネシウム (Mg) にアルミニウム (Al) や亜鉛などを添加した Mg 合金は、1990年代後半以降、鋳造合金の射出成形法の普及とともに、携帯電子機器等の筐(きょう)体用材料として利用されている。金属加工工場では、成形の後に研磨作業を行うが、その際に発生する研磨粉や切削粉を回収する集じん機やダクトにおいて爆発や火災が発生しやすい¹⁾。1990年代後半から2000年代前半に事故災害が頻発したことから、金属加工のなかでもとりわけ Mg とその合金粉の危険性が高いことが現場作業員にも認識され、安全教育などの啓発活動、爆発・火災の防止対策が講じられ、以降、事故災害の発生件数は激減した。同種災害の頻発を受けて、2002(平成14)年には、厚生労働省から関係機関、業界団体宛てに通達を出した²⁾。しかし、Mg 粉に関する事故災害は毎年のように発生しており、特に一度発生すると重篤な死亡災害を生じやすい。2014年5月には、東京都町田市内の Mg 合金を扱う金属加工工場で爆発火災が発生し、8人が重軽傷を負い、その後1人が死亡している。

Mg 合金を扱う金属加工工場においては、火災あるいは爆発防止のため、発生した研磨粉は湿式集じん機などで回収されることがある。このとき、水と研磨粉じんの接触で反応し水素が発生することがあるため、回収装置や回収・保管容器は密閉せずに、それが排出できるようにする。廃棄物処理施設や金属リサイクル工場から廃棄されるいわゆる金属スラッジについて、水を張った容器やドラム缶で一時保管する際には、周囲環境の変化に伴う水分の蒸発・乾燥、あるいは金属と水との化学反応による温度上昇で水分が蒸発したり、蓄熱などにより発火したりし、火災に至る危険性がある。2008年には溶接作業中、そばにあった鉄製の箱に入った廃棄された Mg のくずが爆発炎上し、作業にあっていた2人が死亡する災害が発生した。このときは、事業場の Mg の保管体制、

火気を使った作業、安全管理などが問われた。2006年には、不法投棄された Mg が原因とみられる爆発火災が発生し、作業員2人が負傷した。このように、廃棄された Mg であっても容器や貯槽の管理、火気を使った解体修理等の非定常作業における災害防止対策が必要である。

近年、金属加工工場の他に、金属リサイクル工場、廃棄物処理施設、さらには廃棄物輸送船において火災や爆発が発生しており、危険性評価のために各種金属粉について発熱挙動などが調べられている³⁻⁶⁾。消防法の危険物の分類上、金属粉には可燃性固体だけでなく、禁水性物質に該当するものもある。岩田⁶⁾は、Mg 粉と Al 粉の発熱性について TAM (等温型高感度熱量計) を使い、湿度が高くなるにつれて発熱速度が大きくなることを明らかにした。金属粉と水との反応には注意が必要である。

著者らはこれまで金属火災の基礎研究として、対向空気流中を水で湿ったチタン粉と Mg 粉を試料とする堆積層上に沿った燃え拡がりについて、含水率を0から30%まで変えて実験的に調べてきた⁷⁾。その結果、燃え拡がり速度は、チタン粉の場合は水の添加とともに減少するが、逆に Mg 粉の場合は水の添加でいったん減少するものの、その後増大することを明らかにした。産業現場では単一組成の Mg よりもアルミニウムや亜鉛を含む Mg 合金として扱われることが多く、また、金属加工工場などで発生する粉じんのほとんどは切削粉や研磨粉である。本研究では、廃棄される Mg 合金粉の燃焼性の基礎として、1)水や油などの液体で湿った状態の粉の燃え拡がり特性、2)水中で一定温度、一定期間保管した後の粉の発火性を実験的に調べたので報告する。

2 実験1: 湿った Mg 合金研磨粉の燃え拡がり

1) 実験1の概要⁸⁾

本実験では、いくつかの Mg 合金について研磨粉を製作し、水や切削油で湿った状態を模擬し、堆積層に沿った水平燃え拡がりの様相とその速度を調べた。

2) 実験装置及び実験方法

(1) 実験装置

図1に実験に用いた燃焼台を示す。燃焼台は以前の研究^{7,9)}との統一を図るよう、同様の構造となるように新

† 第45回安全工学研究発表会(2012年11月29日,東京),第46回安全工学研究発表会(2013年11月28日,高松),第52回燃焼シンポジウム(2014年12月3日,岡山)で内容の一部を発表

*1 化学安全研究グループ

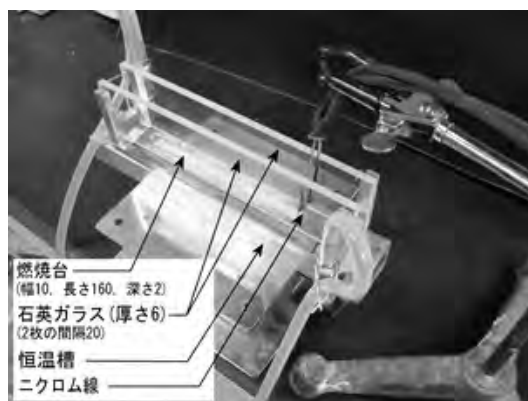


図1 燃焼台

たに製作した。粉を充填するくぼみの寸法は幅 10 mm、長さ 160 mm、深さ 2 mm とした。燃焼台は恒温槽上に搭載し、両側に燃焼粒子の飛散防止のために石英ガラス板を設けた。着火はニクロム線加熱による。

本実験では、ガラス板は U 字形の固定具にはめ込み、ちょうど燃焼台で合わさるように工夫した。ガラス板の間隔は 20 mm とし、長手方向と上方は開放している。恒温槽は、循環式温度調整器を用いて温度が制御され、チューブを通して熱媒（水）が回流するようになっている。

(2) 試料

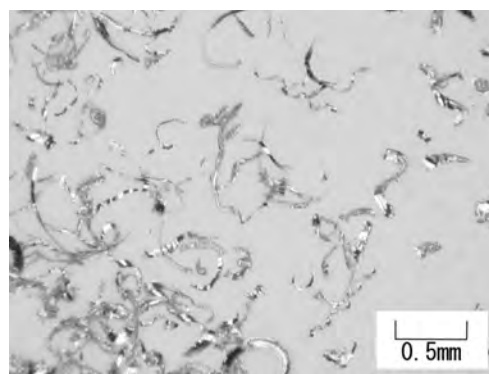
本実験に用いた Mg 合金試料は、AZ91E、AZ31F、ZK60-T5 であるが、本報では以後それぞれを AZ91、AZ31、ZK60 と記述することにする。AZ91E は AZ91 シリーズで、産業現場ではよく知られた AZ91D を改良した材料である。規格上、記号の最後のアルファベットは改良された順を表す。AZ91E と AZ91D については、成分組成にほとんど違いはなく、燃え拡がりに及ぼす成分組成の違いは無視できると考えられる。

さらに試料としては、比較のため、単一組成の Mg（純度 99.9%）を用いた。ただし、Mg の粉は試薬として販売されているもので研磨粉ではない。標準組成によると、AZ91 と AZ31 は、アルミニウムをそれぞれ 9.0% と 3.0%、亜鉛をともに 0.7% 含むもので、ZK60 は、亜鉛を 5.5%、ジルコニウムを 0.6% 含むものである¹⁰⁾。

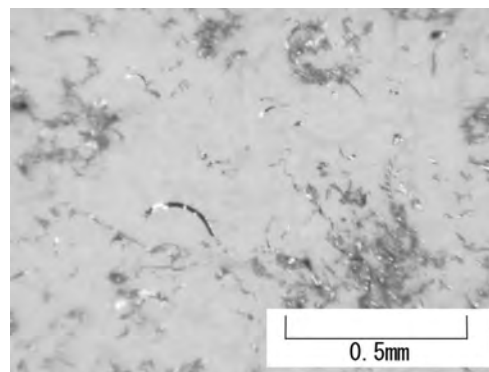
粉状にした試料は塊状あるいは丸棒状のものを研磨機（ベルトサンダー）で研磨したもので、粒子の大きさは研磨布ベルトの粗さ（80 番と 320 番）とふるいの目開き（75 μm）で調整した。なお、本稿では、「#80」は 80 番の研磨ベルトを用いふるいわけをしないもの、「<75 μm」とは 80 番あるいは 320 番の研磨ベルトを用い目開き 75 μm のふるいを通過したものとする。同様に、「<425 μm」とは目開き 425 μm のふるいを通過したものとする。粒子の大きさは <425 μm、#80、<75 μm の順に小さくなる。

研磨作業にあたっては、爆発火災を防止するため、静電気対策を施した¹¹⁾。

作製した研磨粉をマイクロスコープで観察したところ、



(a) #80



(b) <75 μm

図2 研磨粉の拡大写真の例 (AZ91)

細長く、丸まったものが多く、薄片状であり、ちぎれて細くなっているものが見られた（図2）。このような形状のものは、粒度分布測定装置での測定には不適であるため、粒度・中位径は測定しなかった。

試料粉と混ぜる液体としては、水（精製水）、切削油（出光興産、非塩素系不水溶性、ダフニー マーブラス S、引火点 212°C クリーブランド開放式（メーカー値））、灯油（関東化学、引火点 65~85°C（メーカー SDS））、室温よりも引火点の高いアルコール（1-プロパノール、関東化学、引火点 27°C（メーカー SDS））を用いた。

(3) 測定条件・実験方法

燃え拡がり実験は強制対流のない自然対流下で行った。試料の初期温度（恒温槽の温度）は 23°C とした。燃え拡がりの測定は、液体の添加率 Ω を 0 から 60% まで変化させた。実験手順は次の通りである。a) 燃焼台を恒温槽から外しておく、b) 試料粉と液体を小さい容器（20 cc）に入れて、30~50 秒間程度へらを使って混合する、c) それを燃焼台のくぼみに充填し、へらで平滑にする、d) 恒温槽に載せ、2 枚のガラス板を固定具に差し込む、e) ニクロム線を堆積面端部に設置し、加熱着火する。b) 試料を混合してから e) 着火までの時間は 5 分前後である。なお、予め試料粉を燃焼台に充填し、後から液体を浸潤させる方法では均一にならず、また、液体を垂らすことで堆積面が膨らむので平滑にしにくい。へらで混合すると研磨粉が微細化し、初期粒径と異なる可能性は排除できないが、本実験では確認していない。

観測にはビデオカメラ（30 fps）と高速度ビデオカメラ

ラ(1000 fps)を用い、燃焼による直接光あるいは超高圧水銀灯(100 W)を光源とするシュリーレン光学系による撮影を行った。

3) 実験結果及び考察

(1) 燃え拡がり全般の様相

図 3 に代表的な条件に対する燃え拡がりの様相を示す。ただし、撮影は斜め 45° 上から行った。水の添加率 Ω_w が 0% の場合はだいたい色の小さな火炎を形成し、さらに 20, 30% になると、白色に近い明るい火炎となり、燃え拡がり速度が大きくなる。粒子状の燃焼生成物がガラス板に付着するため、図の上から 2, 4, 5 番目 (一番下) の火炎の背後は暗くなっている。

燃え拡がり速度 V_b を調べた結果を表 1 に示す。ここで、 V_b は、試料面の全長 (着火位置によって若干異なるが標準で 160 mm) に対して、火炎が着火位置から終端位置に達するまでの時間から求めた。いずれのマグネシウム合金の場合も $\Omega_w=30\%$ で V_b は最大値となっている。 Ω_w が 10% 以下では試料と液体が均一に混じらず、不均

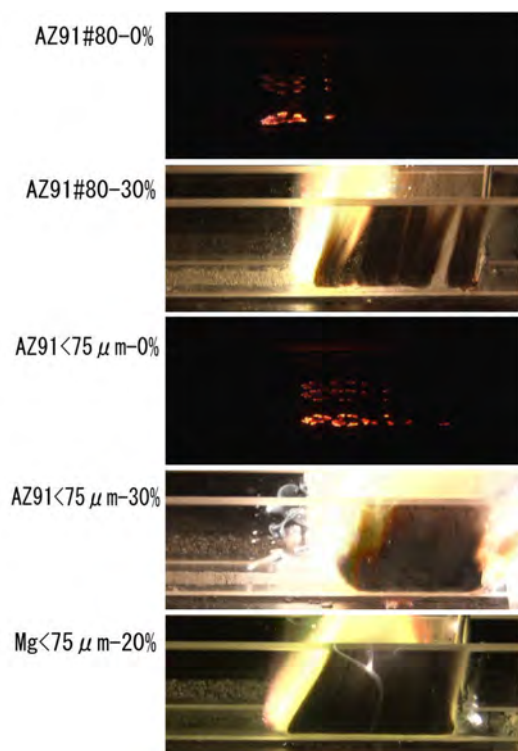


図 3 燃え拡がりの様相 (水の場合) (燃え拡がり方向は画面左)

一な燃え拡がりとなるのが判明したため、表には示していない。

AZ91<75 μ m について、 $\Omega_w=0\%$ での V_b は 3.97mm/s であるが、それは Ω_w とともに増加し、30% の V_b は 600 mm/s とかなり大きくなるのがわかった。これに対し

て Mg<75 μ m については、 Ω_w とともに V_b が增大するが、その値は上述のそれよりも小さい。

AZ31 と ZK60 の試料径が小さいもの (<75 μ m) については、試料作製のコストがかかるため調べなかった。AZ91 に比べて水を添加しない場合 ($\Omega_w=0\%$) の V_b が

表 1 燃え拡がり速度の実験結果

試料粉	試料前処理：粗さ(#番), :ふるい分けの目開き(μ m)	液体	添加率 Ω_w (wt %)	燃え拡がり速度 V_b (mm/s)	備考
AZ91	#80	水	0	3.40	
			20	29.4	
			30	94.1	
			40	29.3	
			50	—	途中で消える
		55	—	燃え拡がらない	
	切削油	40	—	燃え拡がらない	
		60	—	途中で消える(液体のみ燃焼)	
		灯油	30	—	途中で消える
	灯油	60	(2.03)	液体のみ燃焼	
		1-プロパノール	30	—	途中で消える(液体のみ燃焼)
	<75 μ m	水	0	3.97	
20			166		
30			600		
40			400		
AZ31	#80	水	0	4.55	
			20	9.82	
			30	70.6	
			40	48.5	
	50	27.7			
<75 μ m	水	0	15.4		
ZK60	#80	水	0	2.30	
			20	32.6	
			30	51.7	
			40	51.6	
	50	—	途中で消える		
<75 μ m	水	0	11.2		
Mg (99.9 %)	<75 μ m	水	0	13.1	
			20	96.0	
			30	—	途中で消える

大きいため、水の添加により、AZ91 のそれと同等か、より大きな速度で燃え拡がるのが予測される。なお、水を添加した場合の燃え拡がり後の堆積面の状況を見ると、試料粉は吹き飛ばされて燃焼するためあまり残らない。

AZ91 #80 に切削油、灯油、1-プロパノールを添加した場合は、液体のみが燃え、マグネシウムが燃焼することはなかった。

(2) 燃え拡がりの様相

AZ91 # 80 ($\Omega_w = 30\%$)について、水平方向、横から高速度ビデオカメラを使って撮影した様子を図4に示す。ここで、火炎背後のガラス板に燃焼生成物(粒子)が付着し、暗くなっていることに注意する。この付着のおかげで、火炎の明るさが抑制され、むしろ先端付近の気相の粒子の動き(流跡)が良くわかる。これによると、局所的な燃え拡がり速度は41 mm/sである。上方に吹き出し、輝線となって見える粒子の移動速度には2.5 m/s(図4中のA)や1.9 m/s(図4中のB)など燃え拡がり速度に比べてはるかに大きいものが見られる。また、粒子の連なる流跡は湾曲し、堆積面上5 mmのところの凸部(火炎の先端か)があることがわかる。すなわち、火炎がオーバーハンクしている。

図4と同じ試料条件で、別途シュリーレン撮影を行った場合の燃え拡がりの様相を図5に示す。シュリーレン像の前端と火炎の境界(破線)の距離を目安として予熱帯と考えると、その長さは最小で3 mm程度であることがわかった。

次にAZ91<75 μm ($\Omega_w = 30\%$)について、高速度ビデオカメラで撮影した連続写真の直接画像を図6に、シュリーレン画像を図7に示す。上部の火炎は揺らぎ、塊と

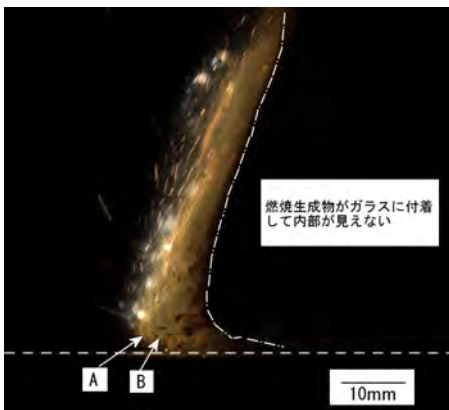


図4 直接撮影による燃え拡がり様相 (AZ91#80, $\Omega_w = 30\%$)

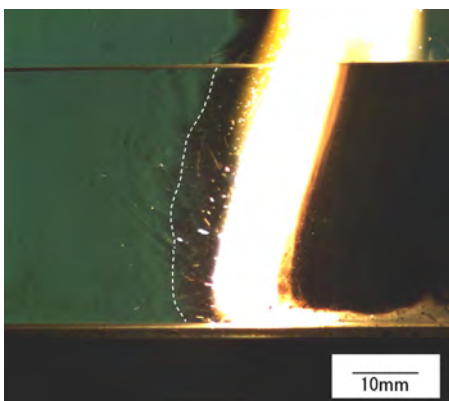


図5 シュリーレン撮影による燃え拡がりの様相 (AZ91#80, $\Omega_w = 30\%$)

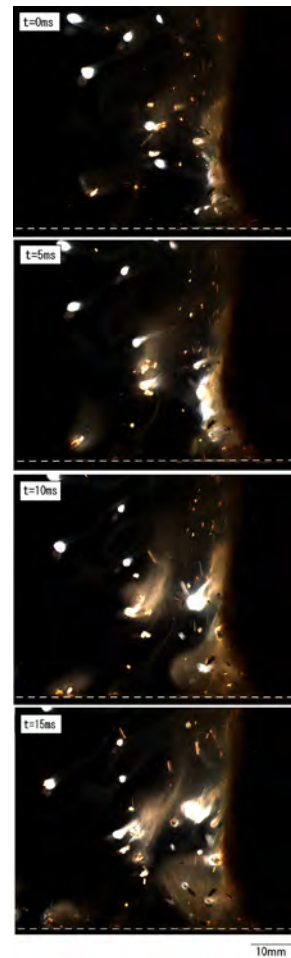


図6 燃え拡がり際の燃焼粒子の挙動 (AZ91<75 μm , $\Omega_w = 30\%$)

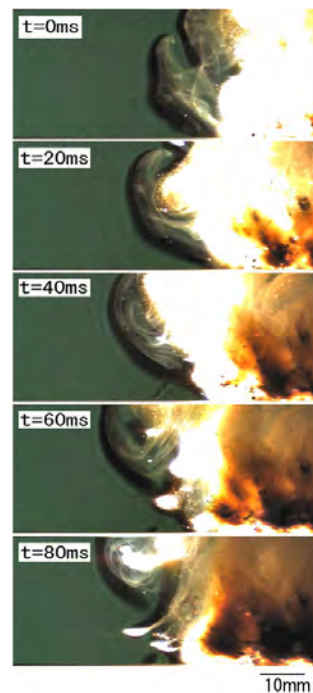


図7 シュリーレン撮影による火炎先端の移動の様子 (AZ91<75 μm , $\Omega_w = 30\%$)

なった大きな燃焼粒子（火炎）が前方（左方向）に飛び散っている様子が見られる。高速度ビデオカメラの映像を解析した火炎先端の移動の様子を図8に示すが、燃焼粒子が15 mm以上前方に飛び出すことがわかる。燃焼粒子は未燃焼の堆積面に落下すると、新たに燃え拡がりが始まるので、燃え拡がり速度が大きくなる理由にもなっている。大きな粒子のAZ91<425 μmについても同様の実験を実施したが、こちらでは前方に飛び出す粒子は見られなかった。

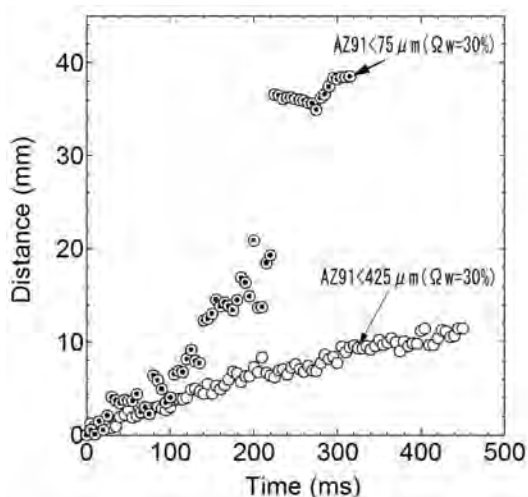
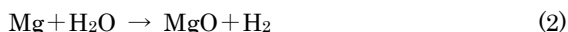
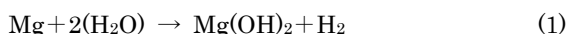


図8 火炎先端の移動

(3) 水素の発生性、熱分析の結果

Mg が水と反応して水素が発生する場合の化学反応は次の通りである。



ただし、反応性はMgの寸法（粉の大きさ）・形状、温度などに依存する。合金の場合はその組成による。式(1)の反応は燃焼によらないで水に浸した際に水酸化マグネシウム Mg(OH)₂ が生成するもので、式(2)の反応は燃焼中に注水を行った際に水素が生成する、と説明されるものである。

式(1)と(2)いずれの反応も完全に反応が進むと、1モルのMgあたり1モルの水素が発生する。体積に換算すると、Mg1 gあたりの水素の発生量は、標準大気中(1,013 hPa)の0℃では0.921 L、23℃では1.01 Lとなる。著者らが以前行ったMg合金粉(AZ91)による測定¹⁾では、中位径 $D_v, 0.5=35 \mu\text{m}$ の物を用い、温度27℃において、 $\Omega_w=30, 50\%$ での30分間の水素の発生量は、それぞれ20, 75 mL(最大)であった。すなわち、理論値に対して水素の発生は7%に過ぎなかった。

以前の測定で用いた試料は、今回の実験で用いている試料とその作製方法とできあがった試料の形状が異なるため、今回の実験で用いている試料で改めて水素の発生

性を調べた。測定条件は温度23℃、 $\Omega_w=30\%$ 、試料量0.5 g、捕集時間は25分間とした。測定の結果、AZ91<425 μmについては発生無し、AZ91<75 μmについてはごく微量であった。すなわち、本実験の混合から着火まで5分以内では着火前に水素が発生する影響はほとんどないことがわかった。

しかし、水素は常温では発生しにくくとも、温度とともに発生することは容易に推測できる。水素の発生に及ぼす温度の影響について、20℃と30℃について調べた実験¹²⁾によると、温度とともに水素が速く発生することが明らかになっている。この実験では、水素の総発生量には違いがなかったが、いずれにしても理論値に対して水素の発生量は10%程度であった。燃え拡がり際には堆積層は急激に昇温し、室温では発生しなかった水素が発生することは予想される。予熱帯の厚さと燃え拡がり速度からすると、昇温速度は $10^3 \sim 10^5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ である。実験的にこのような大きな昇温速度で加熱した際の水素の発生量を求めることは難しい。本実験では昇温過程での水素の発生量については、実験上困難であるため、調べなかった。

(4) 堆積層からの吹き出しの効果

単一組成のMgの沸点は1,095℃であり、火炎直下の堆積層表面ではMgが気化していることから、沸点に近い温度にあると考えられる。ここで堆積層での水蒸気の吹き出し速度について、簡単な計算を行う。

堆積層で蒸発に関わる体積を Q_c とする。

$$Q_c = w \cdot h \cdot \Delta l \quad (3)$$

$$V_b' = \Delta l / \Delta t \quad (4)$$

ただし、 w は堆積層の幅(= $10 \times 10^{-3} \text{ m}$)、 h は堆積層の深さ(= $2 \times 10^{-3} \text{ m}$)、 Δl は蒸発に関わる特性長さ(m)、 V_b' は撮影範囲での局所的な燃え拡がり速度(m/s)、 Δt は特性長さを通る時間(s)とする。

Q_c 内に含む水(液体)の質量 m_w と体積 Q_w は、

$$m_w = \{ \Omega_w / (100 - \Omega_w) \} m_p \cdot Q_c / Q_T \quad (5)$$

$$Q_w = m_w / \rho_w \quad (6)$$

ただし、 m_p は堆積層全体の試料粉の質量(kg)、 Q_T は堆積層全体の体積(m³)、 ρ_w は水の密度(kg/m³)とする。 Q_c 内に存在する水で蒸発に関与する割合を α とすると、その質量 m_w' と体積 Q_w' は次式で表せる。

$$m_w' = \alpha \cdot m_w \quad (7)$$

$$Q_w' = \alpha \cdot Q_w \quad (8)$$

標準状態(0℃, 1気圧)の水が100℃の水蒸気となる際の、水と水蒸気の体積比は、1モルの水について $18 \times 10^{-3} \text{ L}$ 、同モル数の水蒸気について $22.4 \times (373.15/273.15) = 30.6 \text{ L}$ より、 $30.6/18 \times 10^{-3} = 1,700$ となる。

Q_c 内の水が T ℃の水蒸気になる場合の体積 Q_v は、

$$Q_v = \{ 1,700 (273.15 + T) / 373.15 \} Q_w' \quad (9)$$

単位時間内の蒸発速度は $Q_v / \Delta t$ より、 Q_c から上方に吹

き出す水蒸気の数値 V_v は、次式となる。

$$\begin{aligned} V_v &= Q_v / (w \cdot \Delta l \cdot \Delta t) \\ &= 1,700 (273.15 + T) / (273.15 + 100) \cdot \alpha Q_w' \\ &= 28.47 \Omega_w \cdot m_p (273.15 + T) \alpha \cdot V_v' / \\ &\quad (100 - \Omega_w) \cdot \rho_w \cdot w \cdot \Delta l \end{aligned} \quad (10)$$

ここで、図4のAZ91<#80に相当する値 $m_p=6.9 \times 10^{-4}$ kg, $\Omega_w=30\%$, $V_v'=0.041$ m/s, $\rho_w=1,000$ kg/m³とし、仮に $\Delta l=0.01$ m, $\alpha=1$, $T=100$ °Cを式(10)に代入すると、 $V_v=1.3$ m/sと求められる。同様に $T=1,000$ °Cの場合は4.4 m/sと求められる。これらの V_v の値は前述の実測の粒子の移動速度2.5や1.9 m/sと同程度の大きさである。

水素が発生すれば、Mgとともに水素の拡散火災が形成するはずである。水素の発生が急激であっても、爆発的に燃えるとは考えにくい。水素の発生量について、ここでは簡単のため、Mg合金粉ではなく、単一組成のMg粉と考える。 $m_p=6.0 \times 10^{-4}$ kgにおいて、 $\Delta l=0.020$ mとすると、Mgの量は 7.5×10^{-5} kgで、0.00309モルである。 $\Delta t=0.02/0.3=0.0667$ sの時間内ですべて反応したとしても、水素の発生量(体積)は100°Cでは 9.44×10^5 m³である。ただし、水素の発生量は理論値よりも1/10以上は少ないことから、水素の発生はありえるが、吹き出しの効果は主に水蒸気の発生であり、燃焼粒子が上方に移動するのは水蒸気の吹き出しが影響していると考えられる。

(5) 高速で燃え広がることのできる理由

本実験結果及び考察によると、燃え拡がり速度の増加には水の蒸発による水蒸気の吹き出しによる影響が大と推定される。大きな速度で燃え広がることのできるのは、定性的には、a)火炎直下の気化したMg蒸気、未燃焼の粒子が水蒸気の強い吹き出しとともに上方に運ばれ、燃焼すること、b)火炎が垂直に立ち上がり、オーバーハングして形成することで未燃焼領域の堆積面の加熱が促進されること、c)燃焼粒子が前方に飛び出し、堆積層表面に付着し、新たに燃え始めること、などが理由として挙げられる。

さらに研究を進め定量的に、高速で燃え広がる機構を明らかにする必要がある。

4) 本実験のまとめ

本実験では3種類のMg合金の研磨粉と単一組成のMgを用い、水の添加によって燃え拡がり速度がかなり大きくなることがわかった。すなわち、火災の被害拡大の危険性が格段に高くなる。

3 実験2：浸漬した後のMg合金研磨粉の燃焼性

1) 実験の概要¹³⁾

実験1では、研磨粉と水を混ぜて5分以内に燃え拡がり実験を行った。産業現場での実際の管理状況を考慮すると、一定時間経過した後の燃焼性を評価することも必要である。なぜなら、産業現場での湿式処理では、一定時間容器やドラム缶に浸漬させた状態で保管され、さらには乾燥した状態になることもあるためである。実験2では、代表的なMg合金であるAZ91を用い、異なる大きさの研磨粉を作製し、水などに浸漬した後の燃焼性、燃え拡がり、TG-DTA分析を行った結果を報告する。廃棄されるMg合金の化学処理には塩化鉄(II)水溶液に浸漬する方法¹⁴⁾があり、これにより不燃化されることを実験的に確認した。

2) 実験装置及び実験方法

(1) 試料粉と液体

本実験に用いた試料粉はAZ91である。実験1と同様に研磨ベルトを使い分け、ふるいわけを行って試料を作製した。ただし、実験2では実験1とは異なり、微細な粒子を取り除き、大きな粒子に着目した条件で調べるため、ふるい425 μ m未満で250 μ mの目を通過しない範囲の試料粉を「250 μ m-425 μ m」とした。ここでは、試料粉と混ぜる液体として、水(精製水)、非塩素系不溶性切削油、塩化鉄(II)5%水溶液を用いた。

(2) 実験方法

実験では、試料粉と液体を入れた試験管をブロックバスでそれぞれ35, 70, 90 °Cで保持し、一定時間を経過した後で必要分取り出し、簡易燃焼試験、TG-DTA分析、そして必要に応じて燃え拡がり速度の測定(35°Cのみ)を行った。TG-DTA分析には島津製作所製のDTG-60Hを使用した。

TG-DTA分析においては、さじで液体と一緒に(湿った)試料を少量取り出し、定性ろ紙でろ過した後、分析装置にセットした。取り出してから概ね30分以内で分析を開始するが、その時間ですでに乾燥が見られる。

簡易燃焼試験では、耳かき程度のごく少量の試料粉を断熱板上に載せて、着火器具を使って燃焼の有無を調べた。燃え拡がり実験では、実験1の燃焼台を使用した。実験2では水素の発生量は測定しなかった。

3) 実験結果及び考察

(1) 水に浸漬した後の発熱性と燃焼性

表2に水に浸漬した後の発熱性と燃焼性について、2日(48時間)以上経過後、2回に分けて測定を行った結果を示す。試料<75 μ mで90°C保持のものを除き、燃焼性が見られることがわかった。燃え拡がり速度の測定では、試料<75 μ m, 35°Cにおいて、1,600 mm/sときわめて高速で燃え広がることがわかった。この試料につ

表 2 水に浸漬した場合の試料粉の発熱性と燃焼性

試料粉	浸漬温度(°C)	測定 1 回目					測定 2 回目				
		浸漬時間(h)	DTA ピーク温度(°C)	発熱ピーク高さ(μV/mg)	燃焼性	燃え拡がり速度(mm/s)	浸漬時間(h)	DTA ピーク温度(°C)	発熱ピーク高さ(μV/mg)	燃焼性	燃え拡がり速度(mm/s)
250-425 μm	35	63	625	154	燃焼	6.19	111	611	53.1	燃焼	—
	70	69	617	50.9	燃焼	—	175	590	41.9	燃焼	—
	90	79	592	48.1	燃焼	—	92	593	36.8	燃焼	—
#80	35	60	602	44.4	燃焼	12.1	108	608	41.2	燃焼	—
	70	60	615	63.1	燃焼	—	170	577	41.2	燃焼	—
	90	71	597	46.4	燃焼	—	85	362(吸熱) 559(発熱)	40.5	燃焼	—
<75 μm	35	57	591	57.0	燃焼	1,600	105	377(吸熱) 575(発熱)	32.9	燃焼	—
	70	52	553	25.2	燃焼	—	167	367(吸熱) 543(発熱)	4.87	燃焼, 不燃焼	—
	90	68	366(吸熱) 548(発熱)	2.00*	燃焼	—	82	358(吸熱)	なし	不燃焼	—

表中の「—」は未測定を示す。TG-DTA 分析は空気環境下とし、アルミナセル、試料量 1.1~1.7 mg, 空気 50 ml/min, 昇温速度 10 K/min を標準条件とした。試料量は、湿ったものは水の場合は 11 から 16 mg, 乾燥させたものは 1 mg とした。水分の蒸発に伴う吸熱は除外した。*: 発熱ピークが低いものの燃焼性を示したのは、試料粉の不均一性と考えられる。

表 3 切削油に浸漬した後の発熱性と燃焼性

試料粉	浸漬温度(°C)	測定 1 回目				測定 2 回目			
		浸漬時間(h)	DTA ピーク温度(°C)	発熱量(kJ/g)	燃焼性	浸漬時間(h)	DTA ピーク温度(°C)	発熱量(kJ/g)	燃焼性
250-425μm	90	94	301, 318, 505, 595	2.15	燃焼	111	305, 320, 500, 615	2.04	燃焼
#80	90	84	250, 294, 307, 518, 609	2.84	燃焼	106	234, 294, 313, 511, 602	2.79	燃焼
<75μm	90	81	242, 279, 298, 520, 594	2.62	燃焼	95	236, 278, 296, 520, 593	2.51	燃焼

いて TG 変化を調べたところ、含水率が 2.5%であった。燃え拡がり速度の増加は、燃え拡がりの試験を行う前に試料が乾燥したことが影響したと考えられる。小さい試料で、完全に乾燥せずに若干湿っている状態が危険である。

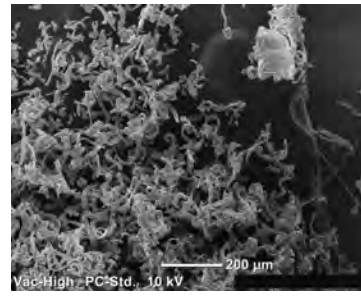
DTA の発熱ピーク温度では、350 °C から 370 °C に吸熱のピークが見られた。これは生成した Mg(OH)₂ の分解によるものである。Mg(OH)₂ は不燃性である。90°C に保持した場合、小さい試料粉では未燃焼の Mg 合金に対して生成する Mg(OH)₂ の割合が増加するため、不燃性

となることがわかった。SEM 観察によると、浸漬前は切削痕があるが平滑であった試料表面は、浸漬後は表面に凹凸ができ、Mg(OH)₂ の形成が見られるようになる(図 9~11)。

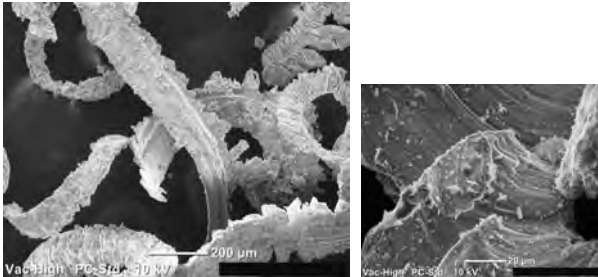
さらに、水に浸漬した後、一定時間(4日間)、室温にあるデシケータで乾燥させた後、燃焼性と TG-DTA 分析を行った。その結果、試料 250-425 μm と試料 #80 は浸漬温度に拘わらず燃焼性を有し、試料 <75 μm, 90°C で 68 h 浸漬後、一定時間乾燥させたものだけが不燃性であった。すなわち、試料 <75 μm は、90 °C で 80 時間近く



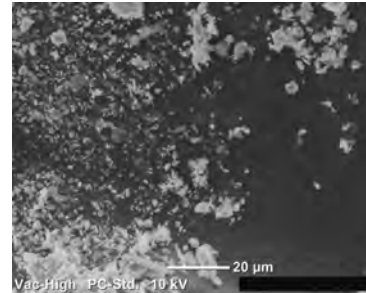
(a)35°C



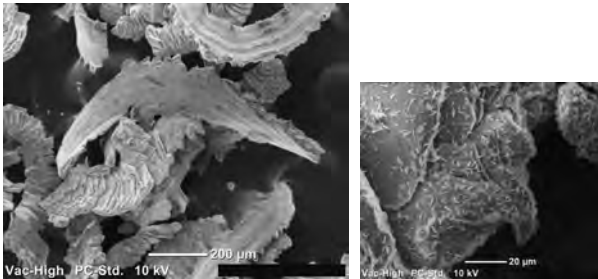
(a)35°C



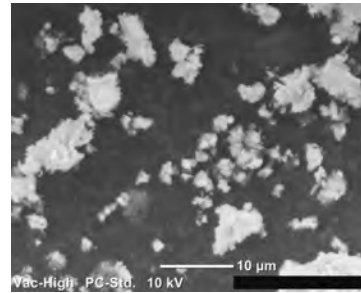
(b)70°C (右は拡大)



(b)70°C



(c)90°C (右は拡大)



(c)90°C

図9 SEM写真 (250-425 μm)

図11 SEM写真 (<75 μm)

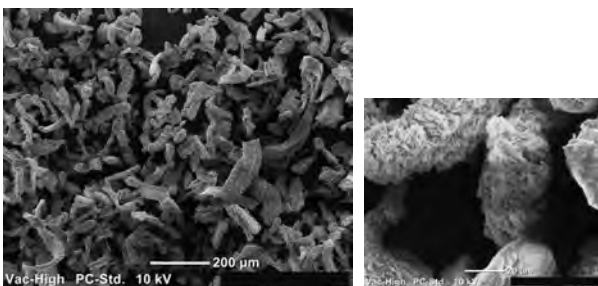


図10 SEM写真 (#80,90°C) (右は拡大)

水に浸漬させると不燃性となることが推測される。このように燃焼性を有するものが多いのは、 $Mg(OH)_2$ が疎水性であるため、水に溶解せず、新たなMgと水の接触を阻害し、反応しにくいからである¹⁵⁾。そのため、単に水に長時間浸潤させても十分に不燃化を図ることはできない。

(2) 切削油に浸漬した後の燃焼性

表3に切削油に浸漬した後の発熱性と燃焼性の結果を示す。切削油に浸漬した実験では、浸漬温度90°Cのみについて調べた。浸漬時間92hまで調べた範囲ではいずれの試料粉も燃焼性を有し、初めに油が燃え、引き続きマグネシウム合金が燃えることがわかった。

(3) 塩化鉄(II)水溶液に浸漬(化学処理)した後の燃焼性

Mgの耐食性は塩化物イオンによって低下する。すなわち、塩化鉄(II)水溶液に浸漬した場合は、Mgと塩化物が反応し、水素とともに不燃性である酸化鉄 Fe_2O_3 の生成が促進されると解釈できる。水だけを用いたMgの不燃化は不十分であるが、塩化鉄水溶液を用いると不燃化が進行する。これはMg表面に析出したFeの酸化皮膜による効果と解釈できる。

本実験によると、塩化鉄(II)5%水溶液に試料粉を加えたところ発熱し、気体(水素)が発生した。30h経過後の試料粉について、簡易燃焼性試験では不燃性であり、燃え広がることも無かった。TG-DTA分析では発熱ピークも無かった。すなわち、生成物が不燃性であることが確認できた。この化学処理では水素が発生する発熱反応であり、試験管レベルの試料量であれば安全に処理できたとしても、実スケール、例えばドラム缶レベルとなると処理作業は危険を伴うことが予測される。

松崎ら¹⁵⁾は、機械加工で生じたMg粉の有効利用として加水分解による水素の製造方法を検討している。Mgは水では十分に反応しないが、NaCl水溶液(食塩水)を用いた加水分解によると、 $Mg(OH)_2$ の反応を促進させ、

水よりも水素を得ることができるという。逆の見方をすると、水素を安全に排気し、残った粉体の不燃化を促進することができる。これも Mg の不燃化を図る処理法の一つになりえると考えられる。

4) 本実験のまとめ

実験の結果、Mg 合金研磨粉について、粒子径にもよるが、常温の水で湿式処理した湿った状態のもの、あるいは乾燥した状態のものは、1 週間経過しても燃焼性を有することがわかった。

5 おわりに

本研究では、湿った Mg 合金研磨粉の燃焼危険性を実験的に明らかにした。粉がやや湿った場合に爆発的に燃え、火災の被害拡大の危険性が格段に高くなることがわかった。Mg 粉は水中では燃えることはないが、保管するには水素が発生するので、水素の対する安全対策が必要である。水中から取り出した Mg 研磨粉は、乾燥したもので燃焼性を有することに注意が必要である。本実験によると、乾燥したように見える粉が最も危険である。本研究が工程の安全管理、同種災害の防止の参考になれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 八島正明, 山隈瑞樹, 軽金属材料研磨工程における粉じん爆発災害事例, 第 29 回災害事例研究会資料, 安全工学会, 2005
- 2) 通達「携帯電話筐体等の仕上げ加工に係るマグネシウム合金粉じんによる爆発火災災害の防止について」, 厚生労働省, 基安発第 0329001 号, 平成 14 年 3 月 29 日
- 3) 岩田雄策, 古積博, マグネシウム粉の微少発熱挙動, 第 40 回安全工学研究発表会講演予稿集, pp.147-148, 2007
- 4) 東京消防庁, 消防機関における研究活動報告 金属火災に関する検証, 火災, Vol.58, No.2, pp.46-51, 2008
- 5) 内田浩司, 新井充, 清水芳忠, 金属粉の発火・発熱危険性評価に関する研究, 第 44 回安全工学研究発表会講演予稿集, pp.185-188, 2011
- 6) 岩田雄策, 金属粉の微少発熱挙動に与える湿度の影響, 消防研究所報告, No.112, pp.13-20, 2012
- 7) 八島正明, 湿った金属粉体層に沿った燃え広がり, 第 39 回燃焼シンポジウム講演論文集, pp.343-344, 2001
- 8) 八島正明, 水などで湿ったマグネシウム合金の研磨粉じん層に沿った燃え広がり, 第 45 回安全工学研究発表会講演予稿集, pp.53-56, 2012
- 9) 八島正明, 松田東栄, 堆積した金属粉体層表面に沿った燃え広がり, 産業安全研究所研究報告, NIIS-RR-2000(2001), pp.45-66.
- 10) 日本機械学会編, 機械工学便覧デザイン編β2: 材料学・工業材料, 丸善, pp.101-102, 2006
- 11) 圧縮空気駆動式小型研磨器の静電気対策—電撃及び可燃性物質への着火防止方法, 産業安全研究所安全ガイド, NIIS-SG-No.2(2004)
- 12) 八島正明, 金属材料工場における産業用掃除機による爆発事故と災害防止対策, 火災, Vol.63, No.4, pp.41-47, 2013
- 13) 八島正明, 水などに浸漬後のマグネシウム合金研磨粉じんの燃焼性, 第 46 回安全工学研究発表会講演予稿集, pp.35-36, 2013
- 14) 日本マグネシウム協会安全管理委員会編, マグネシウムの取扱い安全手引き (改訂 2 版), 日本マグネシウム協会, pp.64-67, 1999
- 15) 松崎邦男, 村越庸一, 清水 透, 中野禅, 花田幸太郎, Mg 粉末の加水分解による水素生成特性, 粉体および粉末冶金, 粉体粉末冶金協会, Vol.59, No.10, pp.593-597.