

堆積した金属粉体層表面に沿った燃え拡がり*

八島正明**, 松田東栄**

Fire Spread over Metal Dust Layer*

by Masaaki YASHIMA** and Toei MATSUDA**

Abstract: Light metal powders such as aluminum (Al) and magnesium (Mg) have been known as combustible powder to cause dust explosions in industries. With development of material science and manufacturing process, other fine powders of metals (Ti, Ta, Zr, Fe, alloys, etc.) are produced mainly or secondarily, then they will fall on the ground or equipment. In this condition of the powder (dust) accumulation, dust explosions or fires may occur when an ignition source is given. It has a tendency for metal powder to form dust layer rather than dust cloud before ignition. The spreading of fire over a dust layer is the primary phenomenon in dust fires.

An experimental study has been conducted in order to clarify the mechanisms of the combustion zone spreading over a metal dust layer. Nine sample holders are used to examine the effects of layer configuration and depth on the fire spread. Six of them have flat-shaped layer in which the combustion area is 10 mm wide, 160 mm long and various depths (0.5, 1, 2, 3, 4 and 8 mm, respectively). The 2-mm depth flat-shaped holder is mainly used in the current study. Ti, Zircaloy-2 (Zr alloy), Ta, Mg and Mg/Al alloy powders are used, whose median particle diameters, $D_{v,50}$ are between 18 and 80 μm . Furthermore, the powder of PMMA (polymethylmethacrylate), whose sheet has been usually an object material in basic studies for fire spread, is used to compare the combustion behavior to those of the metal powders. To achieve the purpose of this study, we take into consider some factors described below.

- (a) Layer configuration and sample holder.
- (b) Physical properties of the metal used and its powder state.
- (c) Inclination of the dust layer between -30 and $+30$ degree (0 degree is horizontal) and the direction of the fire spread.
- (d) Opposite air velocity up to 5 m/s.
- (e) Atmosphere in Ar, N_2 and water mist for the fire extinction.

Behavior of the fire spread is examined with a high-speed video camera and a digital high-precision still camera, and then the luminous zone (combustion zone) is analyzed by an image processing technique. A model analysis is made to understand the behavior of the fire spread over the metal dust layer.

Results are as follows:

- (1) It is found that flat-shaped layer is more convenient to examine the characteristics of the fire spread than those of triangular prism layer and semi-cylindrical layer. Reducing heat loss from the burning area to the base is necessary by using an insulator plate to obtain proper experimental data.

* 平成 11 年 12 月 10 日, 第 37 回燃焼シンポジウム, 平成 12 年 5 月 22 日, 日本火災学会研究発表会において, 本研究の一部について各々発表した。

** 化学安全研究部 Chemical Safety Research Division

- (2) The dependency of the layer depth on the spread rate of fire is shown quite small for the metal powder used in this study.
- (3) The spread rate of fire for zircalloy-2 powder ($D_{v,0.5} = 27 \mu\text{m}$) is 25.3 mm/s in the flat-shaped layer (depth: 2 mm). This value is larger than any other metal powders in this study. The spread rate of fire for Ti ($18 \mu\text{m}$); 6.9 mm/s, Ti ($80 \mu\text{m}$); 2.4 mm/s, Ta ($62 \mu\text{m}$); 2.5 mm/s, Mg ($29 \mu\text{m}$); 1.4 mm/s and Mg/Al ($31 \mu\text{m}$, Mg: Al= 60%: 40% wt.); 0.38 mm/s. With increasing the Al component in Mg, the spread over the dust alloy can not continue.
- (4) It is found that the combustion occurs in the surface of the dust layer for Ti, Zr and Ta, while the combustion occurs in gas phase for Mg, Mg/Al and PMMA.
- (5) The thickness of luminous zone for Ti can be estimated between 0.4 and 0.8 mm by means of the image processing.
- (6) In the experiment of inclination of dust layer, the spread rate in downward direction increases with the angle, while the spread rate in upward direction is nearly constant.
- (7) The spread rate of fire increases with the opposite air velocity in all metal powder. These results are different from the results on smoldering combustion of organic materials such as cork, starch, paper, etc.
- (8) Oxidation process over the surface of the dust layer and the thermal conductivity through the layer (powder and air) would be important to control the spread rate of the metal dust fire.

Keywords; Fire spread, Flame spread, Metal dust, Metal powder, Titanium, Magnesium, Extinction limit

1. はじめに

最近の新素材の開発，製造工程の多様化，高度化などに伴い，不燃と思われていた微粉体によって，予想もしない粉じん爆発・火災が発生するようになってきた。アルミニウム (Al) やマグネシウム (Mg) は，従来より粉じん爆発を起こしやすい金属としてよく知られているが^{1-3,6,7)}，一般的に金属材料は空気中では不燃と思われているようである。しかし，粉末状にし，それに十分なエネルギーを持つ着火源を与えると空気中でも容易に燃焼する。

鉄 (Fe)，チタン (Ti)，ジルコニウム (Zr)⁴⁾，タンタル (Ta)⁵⁾ など比重の大きな金属の微粉は，浮遊状態で燃焼する粉じん爆発よりもむしろ地面に堆積した状態で燃焼する火災となる可能性が高い。粉体が堆積した状態の燃え拡がりは，スモルダリング⁹⁻¹⁵⁾，固体推進薬^{8,31-33)}，燃焼合成²³⁻²⁹⁾に関連して調べられてきた。

Cohen と Luft⁹⁾ は，金属 (アルミニウム，マグネシウム，鉄，すず，亜鉛)，石炭，小麦，石松子，おがくず，スターチ，硫化物，硫黄などの粉末を用い，実験から燃え拡がりの形態がいくつかに分けられることを明らかにした。すなわち，(a) 燃え拡がらない，(b) 無炎燃焼の状態にくすぶって燃える (スモルダリング)，(c) 溶けていく，(d) 有炎燃焼の状態では燃え拡がる，である。粉体の場合，スモルダリングの形態での燃え拡がりがよく見られるが，Palmer¹⁰⁾ は，コルク，もみの

木，おがくずなどの粉体を用い，山形に堆積させた場合，内部から上部表面に達するまで長い時間を要することを実験的に明らかにしている。この他，燃え拡がり速度に対する気流速度の影響を定量的に調べ，気流速度の増加とともに燃え拡がり速度が増加することも明らかにした。また，燃え拡がり限界となる層の厚さを調べた。その後，堆積した有機粉じんに関して Leish¹¹⁾ が，Sato と Sega¹²⁾ はろ紙の粉を用い，気流速度の影響を調べている。ウレタンフォームなど高分子材のスモルダリングに関しては，Ohlemiller の研究¹³⁾ がよく知られている。堆積粉の実験では，燃え拡がり実験よりも発火温度を調べられることに主眼がおかれることも多い¹⁵⁾。

塊状の金属は，マグネシウムなどの活性なもの以外，空気中ではほとんど燃えないため，純酸素環境下，加圧下で燃焼実験が行われてきた^{16-20,22)}。Harrison¹⁶⁻¹⁷⁾ は，チタンとジルコニウム片の燃え拡がりに及ぼす酸素濃度の影響を調べている。また，Hirano ら¹⁹⁾ は，高圧，純酸素下において鉄棒の燃焼，燃え拡がりの様相を調べた。Dreizin⁴⁰⁻⁴³⁾ は，ロシアから米国に移った後，マグネシウム，チタン，ジルコニウム粉を用いた一連の研究を発表している。

燃焼合成 (SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis) とは，金属粉末の燃焼による焼結のことで，1960 年代後半，ロシアにおいて固体推進剤の研究の過程で明らかにされたもので²³⁾，現在では世界中で盛ん

に研究が行われている。燃焼合成では、圧密にした混合粉体層を燃焼帯が自己伝ばするため、短時間に材料が合成できるといった特徴がある。低融点側にチタンを用いる場合、チタン-炭素、チタン-ホウ素、チタン-窒素、チタン-ケイ素などがあり、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウムなど多くの組み合わせがある。

雰囲気組成・圧力を制御し、圧密にした粉体層を燃焼帯が伝ばする（燃え拡がる）現象は、本研究で対象とする水平に粉体が堆積した状態における燃え拡がりと同様現象である。ChernenkoとPivtsov²⁵⁾は、幅35 mm、長さ300 mmの深さの異なる水平トレイを用い、チタン粉の燃え拡がり速度に及ぼす組成（純度）、粒子径、層の深さの影響を調べた。その後の研究では、試料を傾けた場合について調べ、下方に燃え拡がる場合の燃え拡がり速度は上方のそれよりも大きいことを明らかにしている。このような傾向は有機粉じんを用いたスモルダリングの傾向とは逆である^{12,13)}。

以上、粉体（有機物、金属）が堆積した状態とそれに関連する研究を概観したが、それぞれの研究が対象とする試料粉、堆積方法、雰囲気組成などの実験条件が異なるため、種々の金属粉の危険性評価という観点からすると、定量的に相互に比較しにくいようである。粉体層に沿った燃え拡がりの危険性を評価・試験する方法としては、SiwekとPllmontによるものがあり、燃え拡がりがどの程度進行するのかによって6段階に分

類し、危険性評価を行っている⁷⁾。金属粉を含め、粉体が堆積した際の燃え拡がりの研究は古くから行われ、明らかになった実験事実は多いが、燃え拡がり機構に関しては、酸素中の金属片の燃焼や燃焼合成に関するものばかりである。これらの機構がそのまま金属粉が地面に堆積した際の燃え拡がり現象に適用できるかどうかは、未だ不明瞭な点がある。粉じん火災³⁾において、燃焼領域の拡大（燃え拡がり）の危険性を定量的に評価するためには、種々の金属粉の燃え拡がり挙動、燃焼の特徴を調べ、燃え拡がり機構を明らかにする必要がある。すなわち、燃え拡がり機構を明らかにすることで、定量的な予測が可能となる。本研究は、金属粉が堆積した際の燃え拡がり機構を明らかにすることを目的とし、まず、試料を堆積させるための台をいくつか製作し、0.5~8 mmまで深さを変えた場合の燃え拡がり速度の違いを静止気流中において調べ、発光帯、燃焼帯の様相を調べた。その後、小型の風洞装置を製作し、燃え拡がりに及ぼす周囲気流速と雰囲気組成の影響を調べ、従来の研究と比較し考察を行った。

2. 実験

2.1 実験概要

実験は、11種類の粉を用い、以下の項目について実験を行った。

Table 1 Compositions and particle sizes of dust samples.
実験に用いた試料粉の組成と粒子径

No.	Dust samples	Composition, (wt.%)	$D_{v,50}$ (μm)	$D_{3,2}$ (μm)	Span ($D_{v,90} - D_{v,10}$)/ $D_{v,50}$
1	Ti	Ti: 99.5	18	15	2.41
2	Ti	Ti: 99.9	80	74	0.926
3	Zr (Zircaloy-2)	Zr: 98.2 (*1) (*2)	27	15	2.86
4	Ta	Ta: 99.9	28	14	2.93
5	Mg	Mg: 99.0	29	22	1.56
6	Mg	Mg: 99	62	41	1.41
7	Mg-Al [7:3]	Mg: 70.3, Al: 29.5 (*3)	36	15	4.07
8	Mg-Al [6:4]	Mg: 59.1, Al: 40.4 (*3)	31	21	2.23
9	Mg-Al [5:5]	Mg: 50.5, Al: 49.3 (*3)	26	18	2.13
10	Mg-Al [4:6]	Mg: 40.1, Al: 59.8 (*3)	26	18	1.80
11	PMMA (polymethylmethacrylate)	methylmethacrylate	72	43	1.40

不純物 impurities (wt.%)

(*1) Sn: 1.5, Fe: 0.12, Ni: 0.05, Cr: 0.10

(*2) H < 50 ppm

(*3) Si: <0.05, Fe: <0.3, Cu: <0.05, Zn: <0.05, Mn: <0.01, Ti: <0.01

- (1) 燃え拡がりに及ぼす堆積方法, 試料台の影響
- (2) 燃え拡がり際の発光帯, 燃焼帯の様子, 表面温度測定
- (3) 試料台を傾けた場合の燃え拡がり速度の変化
- (4) 燃え拡がり方向に対向する気流速度的影響
- (5) 消炎に及ぼす雰囲気組成の影響

本実験では, 試料の深さ 2 mm, 幅 10 mm の試料台に平らに堆積させた状態を標準とした。

2.2 試料

Table 1 に実験で用いた試料を示す。これらの試料は工業用材料として重要なものばかりである^{1-5,52)}。Zr の合金であるジルカロイ-2 (以降 Zr-2 と略記する) は, 脱水素処理が施してあるものである。Ti と Mg 粉は, それぞれ粒径の異なるものを用いた。Mg 粉と Al 粉の合金化合物は, 混合組成の異なる 4 種類の粉を本研究用に作製した。化合物組成に対する粉砕特性の違いがあるため, 4 種類の粉の粒子径分布をそろえることはできなかった。なお, Mg/Al 粉は合金化合物であり, それぞれ単一組成の Mg 粉と Al 粉を単にかくはんして混ぜ合わせたものではない。

粒子径の表し方にはいくつかの方法があるが, 本報告におけるそれぞれの粒子径は中位径 (メジアン径) $D_{v,50}$ の値を代表する。

金属粉以外の粉体との比較のため, アクリル樹脂 PMMA (polymethylmethacrylate) の粉を使用した。板状の PMMA は燃え拡がり研究において試料としてよく用いられてきたものである^{45,62)}。

なお, Al 粉は予備実験を行った結果, 着火器具により発火・赤熱はするが, 自己伝播性による燃え拡がりが達成できなかったため本実験には用いなかった。

粒子径の測定は, レーザ回折式湿式粒度分布測定装置マスターサイザーマイクロ (英国, Malvern 社製) を用いて行った。

2.3 試料台, かさ密度

本研究では, 燃え拡がり速度に及ぼす試料台の違いを調べるために, 次のような堆積方法による 9 種類の試料台を製作した。

- ① 10 mm 厚の断熱板 (セラミックファイバ) の上に 1 辺 10 mm, 長さ 150 mm の三角柱状に成形した粉を堆積する。本研究では便宜上, 試料台 TA-10 と略記する。従来から危険性評価に用いられている方法である⁷⁾。堆積粉の成形にはモールドを使う (②と③も同様)。粒子径の大きな粉や安息角が小さい粉は, モールドを使っても粉が崩れるため, 堆積形状はモールドの形状とは異なることがある。

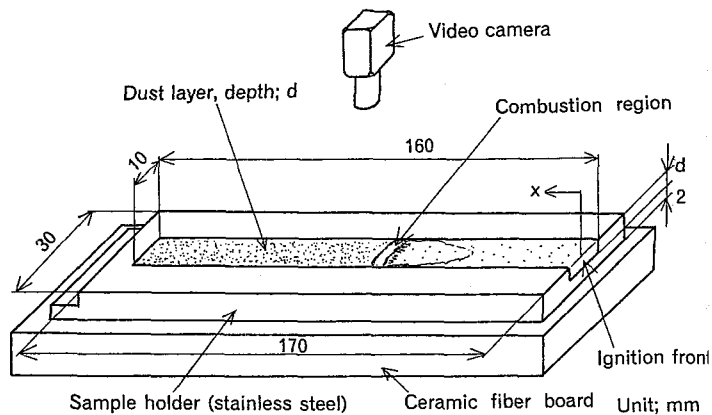


Fig. 1 Sample holder.
試料台

- ② ①に対して, 半径 5 mm, 長さ 150 mm の半円柱状に成形した粉を堆積する。試料台 CA-5 と略記する。
- ③ 断熱板の上に 2 mm 厚のステンレス板を載せ, 1 辺 10 mm, 長さ 150 mm の三角柱状に成形した粉をその板に堆積させる。試料台 TPA-10 と略記する。
- ④ Fig. 1 に示したように, 幅 10 mm, 長さ 160 mm, 深さ d の異なる溝付きの試料台に試料を平滑に堆積させる。深さ 0.5, 1, 2, 3, 4, 8 mm の 6 種類の試料台を用い, それぞれ試料台 FPA-0.5, FPA-1, FPA-2, FPA-3, FPA-4, FPA-8 と略記する。深さ 2 mm の試料台は気流速度的影響を調べる実験にも用いる都合上, 試料台の前方には, 流れがはく離しないように, 先端が鋭がった平板が取り付けられている。この FPA-2 だけが他の FPA シリーズの台と異なり, 前平板分の熱容量だけの熱損失が生じるが, 前平板の有無によって燃え拡がりの様相が変化することはなかった。

この FPA シリーズ試料台を用いたときの粒子密度 ρ_p , かさ密度 ρ_b , 空隙率 $\varepsilon (= 1 - \rho_b/\rho_p)$ は, Table 2 のとおりである。粉の充てん・堆積は, ハンドプレスなどの器具を用いず, 平板高さとも一致するようにへらで固めながら行った。これは, 地面や作業場に粉が堆積した状態は圧密状態ではないためである。かさ密度の影響を調べる予定で, 堆積表面を加重したが, 試料台の底部では圧密状態となるが, 表層では応力が緩和し弾性変形が戻るため⁴⁶⁾, 底部ほど圧密にならないことがわかった。粒子が塑性変形した圧密状態は本研究の対象ではないので, 大きな加重による圧密は行っていない。ただし, 毎回の燃焼実験前に堆積量を計量し, かさ密度が一定になるように注意した。Ta 粉の空隙率が高いのは, 表面が起伏に富んだ複雑な形状をしているためである⁵⁾。空隙率は堆積方法よりもむしろ, 粒子形状に依存するようである。粒子の形状が複雑な

Table 2 Porosities in dust layer.
堆積層の空隙率

No.	Dust samples	$D_{v,50}$ (μm)	Particle density, ρ_p (g/cm^3)	Bulk density, ρ_b (g/cm^3)	Porosity, ϵ , $1 - \rho_b/\rho_p$
1	Ti	18	4.5	1.5~1.7	0.66~0.62
2	Ti	80	4.5	1.7~1.8	0.62~0.60
3	Zr (Zircaloy-2)	27	6.6	2.0	0.70
4	Ta	28	16.6	1.9	0.89
5	Mg	29	1.74	0.54~0.56	0.68~0.68
6	Mg	62	1.74	0.48	0.72
7	Mg-Al [7:3]	36	2.02	0.87~0.99	0.56~0.51
8	Mg-Al [6:4]	31	2.12	0.75	0.64
9	Mg-Al [5:5]	26	2.20	0.78	0.65
10	Mg-Al [4:6]	26	2.31	0.81	0.65
11	PMMA	72	1.00	0.67~0.77	0.33~0.23

Zr や Ta は脆いために取り扱い過程で破碎し、より小さな粉体になりやすい。従って、Table 1 に示した実験前の粒子径よりも小さくなる可能性がある。

2.4 表面温度測定

用いた金属の燃焼温度は $2,000^\circ\text{C}$ 以上 $3,000^\circ\text{C}$ 近くまで達する⁸⁾。この温度範囲は、熱電対を使った温度測定ができないので、ふく射（放射）温度計（ミノルタ製、TA-630A）を用いることにした。当該ふく射温度計の主な仕様は次のとおり：応答性 0.1s, 測定波長 800~1,100 nm, シリコンフォトセル, 測定領域 0.5 mm ϕ , 最高使用温度 $3,000^\circ\text{C}$ 。

このふく射温度計を用いる場合には、金属の種類ごとに温度に対するふく射率を予め求め、補正しておく必要がある。ふく射率は温度に依存するが、常温から最高温度 $3,000^\circ\text{C}$ までふく射率を測定することは容易ではなく、本研究の主目的とは異なる。幸いに融点付近の熔融金属のふく射率は温度に対してあまり変化しないので⁴⁹⁾、本研究では、融点におけるふく射率を求めることにした。実験的には、溶断させる方法とバーナートーチによる加熱によって溶断させる方法によってふく射率を求めた。

(1) 溶断による方法

試料小片（線や板状）の両端に電圧を徐々に加えて溶断するときの温度に対するふく射率を求めた。溶断する温度（融点）は予めわかっているので、そのときのふく射率でふく射温度計の指示値を補正した。

(2) バーナートーチによる加熱

空气中で試料小片（線や板状）の一端を加熱し、溶

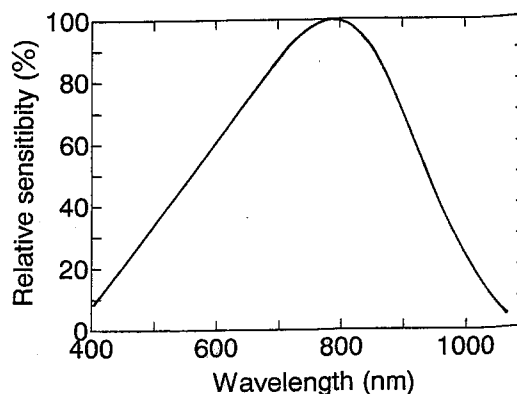


Fig. 2 Relative sensitivity in wavelength of photo-transistor PT8L⁵⁹⁾.
フォトトランジスタ PT8L の分光感度

融するときの温度に対するふく射率を求める。金属片は微小でなければ、空气中では燃えないので、加熱を続けても溶融が進むだけで、自己伝ばしない。

Ti については、Ti 片（板厚 0.5 mm, 幅 2 mm）をバーナートーチ（最大 $3,000^\circ\text{C}$ ）を使って加熱し、融点におけるふく射率を 0.28 とした。この値は、Ni, 鉄, ステンレス鋼に近い値であることがわかった⁴⁹⁾。

2.5 発光帯、燃焼帯の観察

Fig. 2 は燃え拡がり際の燃焼帯からの発光を調べるのに用いたフォトセンサ（フォトトランジスタ PT8L, 日本電気製, ピーク波長 780 nm, 応答性 $5 \mu\text{s}$ （公称）の分光感度特性である⁵⁹⁾）。このフォトトランジスタは、ピーク波長が 780 nm であり、可視光の近紫外付近 380 nm から 1,150 nm まで感度がある。この感度特性からすると、可視光領域（400~700 nm）よりも赤外領域

での感度が高い。金属の燃焼では発光が強いので、出力が飽和しないように、センサ受光部をできるだけ小さくするようにした。そこで、受光面を覆い、小孔(0.4 mmφ)からのみ受光するようにした。本実験の光学系においては、この小さい孔から対象領域(堆積層表面)までの距離が2 mm のとき、対象領域 0.5 mm 円内の光が入射するようになっている。

スチル写真撮影にはデジタルカメラ D1 (ニコン製)を用いた。このカメラは 2,012 × 1,324 の 266 万画素を持ち、本実験では ISO200 相当感度で撮影した。実験の前にはホワイトバランスをとってから撮影を行った。レンズはマイクロニッコール 50 mm, 1:2.8 (ニコン製)を用いた。このレンズは、可視光領域において均一な光透過性を持つものである。

2.6 気流速度, 雰囲気組成

Fig. 3 は気流速度を調べるために用いた実験装置の概略であるが、粉を堆積させた試料台を風洞内に設置し、強制対流中を燃え広がる様子を観測できる。流路断面は高さ 55 mm, 幅 60 mm であり、250 mm 長さの観測部は、上面、手前と向こう正面が光学ガラスで構成されている。試料台は、ステンレス製の溝付き平板(コンテナ)、セラミックファイバ製の断熱材、それら載せるスタンドから構成される。

(1) 気流速度

燃え拡がりは、気流に対向する場合について調べた。平均流速 V_0 は、堆積層上方 17 mm, 前縁から 115 mm, ちょうど堆積層領域の中央において熱線流速計を使って測定した。平均流速 V_0 は 0 から 5 m/s まで変化させた。この速度範囲での流れの平均乱れは 1.5% であった。

(2) 不活性ガスによる消炎限界

空気流中に不活性ガスを添加した際の消炎限界(濃度)を調べた。不活性ガスとしてはアルゴン (Ar) と窒素 (N₂) を用いた。N₂ は、金属の燃焼に対して必ずしも不活性ではないが²⁹⁾, Ar との比較のために用いた。実験では、まず空気のみを流した状態で着火を行い、安定して燃え拡がることを確認した後、予め設定した流量の不活性ガスを空気流れに混合させた。Fig. 3 には示していないが、排気用ダクトを観測部の下流側に取り付けてある。

(3) 水噴霧の影響

燃え拡がりに及ぼす水噴霧の影響を調べた。霧状の噴霧を行うために二流体ノズルを用い、ノズルは観測部から上流側 360 mm のところに設置した。整流用の金網が噴霧水滴の流動を妨害することが予備実験で明らかになったので、金網をはずして実験を行った。

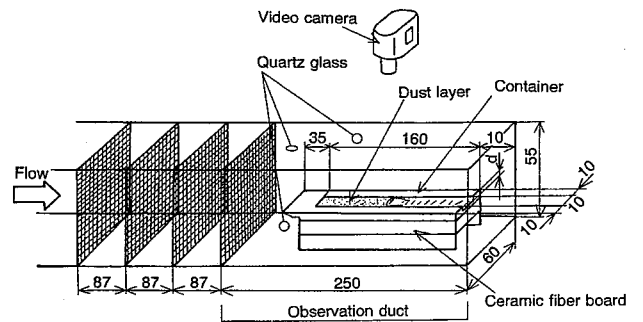


Fig. 3 Experimental setup.
実験装置

2.7 実験方法

実験では、着火具 (LP ガス/酸素バーナートーチ) により堆積層の一端に点火し、他端に燃え広がる様子をビデオカメラ (標準 30 f/s; Sony: DCR-VX1000, 高速度 2000 f/s; Kodak: イメージャHG2000) を使って調べた。なお、実験は空气中、大気圧、室温 (10~24°C), 湿度 (50~66%) の条件下で行った。

3. 実験結果

3.1 静止雰囲気中の燃え拡がりの様子

Photo 1 は、試料台の違いによる燃え拡がりの様子を上方、水平方向から撮影したスチル写真である。試料は Ti 粉 ($D_{v,50} = 18\mu\text{m}$) である。試料は水平に設置し、画面では右から左方向に燃え拡がりが進行している。ただし、上方と水平からの写真は別々の時間に撮影したものである。

Photo 1(a) の三角柱状に堆積した場合について見ると、上辺が先行して燃え拡がり、燃焼する先端は波打っていることがわかる。その燃焼する先端付近の発光が最も強い。発光は、燃え拡がり先端から離れると減少するが、かなり後方まで続いている。三角柱状に堆積した場合には、いずれの粉を用いても上辺が先行して燃え拡がる。

Photo 1(b) の半円筒状に堆積した場合には、常に最上部が先行して燃え拡がるわけではなく、燃焼する先端はかなり不規則に変化しながら燃え拡がりが進行する。

Photo 1(c) の深さ 2 mm で平らに堆積した場合には、燃焼する先端は二次元的 (伝ば方向に対して比較的垂直である) である。発光を見ると、燃焼する先端付近が最も強く、その後ろにやや暗い領域が続いている。水平方向からの観察では燃焼帯は見られず、Photo 1(a) と (b) の水平方向からの観察と同じように、気相には火炎が存在しないことがわかる。粉体層の深さが

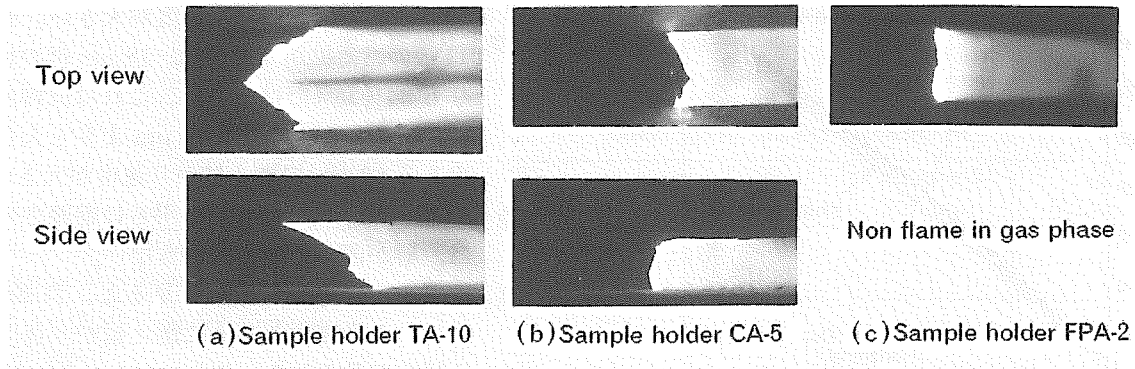


Photo 1 Aspects of spreading fire. (Ti powder; 18 μm)
 (Photographs of top and side view were not taken simultaneously)
 燃え拡がりの様相

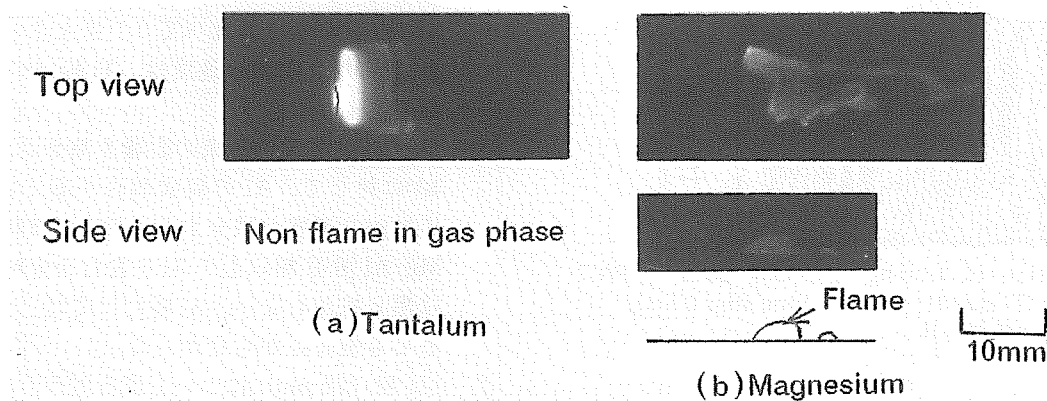


Photo 2 Aspects of spreading fire.
 (Photographs of top and side view were not taken simultaneously)
 ((a) Ta powder; 28 μm , (b) Mg powder; 29 μm)
 燃え拡がりの様相

増すと、後方に続く発光領域が増加する。発光の特に強い領域は燃焼帯と考えられるが^{23,31)}、燃焼帯については後の節でさらに述べることにする。

いずれの試料台にも見られる様相としては、このほか燃焼帯後方において、表面に亀裂が生じることが挙げられる。燃え拡がりか端部まで達した後のわずかの間、粉体層表面全体は黄色を呈しているが、時間が数秒経過するとやや黄味を帯びた白色に変化する。

Zr-2 粉の燃え拡がりの様相は、Ti とほぼ同様であることがわかった。

Photo 2 は、試料台 FPA-2、深さ 2 mm に平らに堆積した場合について、(a) Ta 粉と (b) Mg 粉 ($D_{v,50} = 29\mu\text{m}$) の燃え拡がりの様子を撮影したものである。水平方向からの観察では、Ta 粉では見られない火炎が Mg 粉では見られることがわかる。Ta 粉の発光領域は Photo 1 の Ti 粉のそれからすればかなり狭いが、燃焼する先端は形状を変えずに二次元的である。Ta 粉とは異なり Mg 粉の場合には、燃焼する先端は不規則に波打ち、形状を変えながら燃え拡がる。既燃焼領域は

いずれも白色に変化する。Mg 粉の場合には、せん光と大量の煙を発生して燃え拡がることもある。これは、燃え拡がりか端部まで達した後、粉体層内部で赤熱が終了しないうちにすぐに試料台を動かした場合に見られるもので、急激に燃え始める。三角柱状に堆積したときには、ほとんどの場合、燃焼する先端より後方で急激にせん光を発生して燃え始めることがわかった。これは、既燃焼表面の亀裂部から新鮮な空気(酸素)が内部に流入するためであると考えられる。

Fig. 4 は、Ti 粉について時間経過に対する燃焼帯先端の変化を試料台 TA-10 (三角柱状) と FPA-2 (平ら) について示した一例である。燃え拡がりは $x = 10$ から 25 mm の間 ($T = 0 \sim 3$ s) ではやや加速するが、その後は明らかに燃え拡がりか振動的になるような様子は見られず、概ね一定した速度で伝播する。Fig. 5 は、高速度ビデオカメラによる発光帯先端を 0.5s ごとに重ね合わせたものである。発光帯先端は湾曲したり波打つことがあるが、等間隔で推移していることがわかる。このような燃え拡がり挙動は、堆積した Ti 粉を

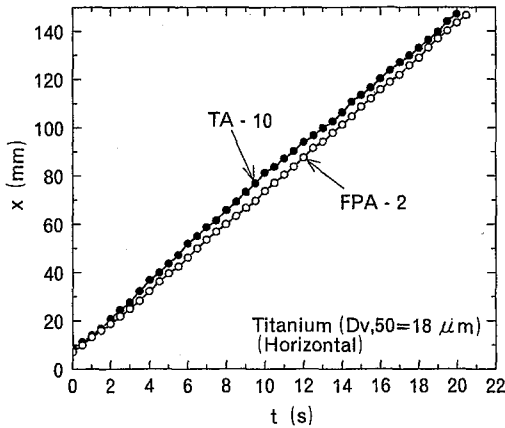


Fig. 4 Position of leading luminous zone with time.
時間に対する発光帯先端位置

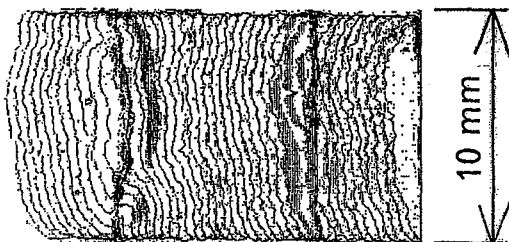


Fig. 5 Transition of leading luminous zone. (FPA-2 holder, Ti powder; 18 μm, time step 0.5 s).
発光帯先端の推移

用いた Chernenko と Pivtsov²⁵⁾の報告したような振動的な燃え拡がり挙動とは異なるものである。

3.2 静止雰囲気中の燃え拡がり速度

Table 3 は、平均燃え拡がり速度をまとめた実験結果である。“Not spread”と記載した部分は燃え拡がらなかったことを示す。すなわち、赤熱し発火しても自立的には燃え拡がらなかったことを示している。これは Siwek と Plimont のクラス 2 に相当する⁷⁾。“—”印は実験を行わなかったことを示す。堆積粉体に沿った燃え拡がりでは、一回に用いる試料が多くなるが、Zr-2 粉と Ta 粉に関しては貴重な試料であるため、限られた条件でのみ実験を行った。

(1) 燃え拡がり速度の実験結果の整理

- ① Ti 粉 (18 μm) について平らに堆積させた状態では、燃え拡がり速度に対する深さの影響は小さい。ただし、0.5 と 8 mm の燃え拡がり速度がほかの深さよりもやや大きいのは、燃焼領域を囲むステンレス製の試料台の熱移動による。TA-10 と TPA-10 の燃え拡がり速度 9.4 と 11.9 mm/s と比較すると、ステンレスの上に粉を堆積させた TPA-10 のほうが燃え拡がり速度が大きい。
- ② 粒子径の違いについて Ti 粉を見ると、粒子径が小

さいほうが燃え拡がり速度が大きい。80 μm 径の Ti 粉の燃え拡がり速度は、18 μm 径の粉のそれよりも 34~35% だけ小さい。これは試料台に依らない。Mg 粉では、逆に 29 μm よりも大きな粒子径である 62 μm の燃え拡がり速度が大きい。

- ③ Ti 粉 (80 μm) について平らに堆積させた状態では、層が薄いと燃え拡がらない。
- ④ かさ密度の違いについて見ると、Ti 粉 (18 μm) では、かさ密度とともに燃え拡がり速度が増加する傾向が見られる。これに対して Mg 粉 (29 μm) では、かさ密度の増加に反比例して燃え拡がり速度が減少する傾向が見られる。
- ⑤ 2 mm 深さで平らに堆積させた試料台 FPA-2 で比較すると、Zr-2 粉 (27 μm) の燃え拡がり速度は、Ti 粉 (18 μm) に比べて 3.7 倍大きい。Ta 粉 (62 μm) の燃え拡がり速度は、Ti 粉 (80 μm) に近い値である。
- ⑥ Mg/Al 合金粉の組成の影響を見ると、試料台 TA-10 に対して、Al の組成割合が高くなるに従い燃え拡がり速度が減少する。平らに堆積させた場合、Mg/Al [6:4] 粉以上の Al を含む合金粉 ([5:5], [4:6]) は燃え拡がらない。Al 粉だけでは三角柱状に堆積しても燃え拡がらなかった。
- ⑦ Mg 粉 (29 μm) について燃え拡がり速度を試料台 TA-10 と FPA-2 と比較すると、TA-10 における速度が FPA-2 のそれよりも 4.4 倍大きい。Mg/Al 合金粉 [7:3] についても同様に、TA-10 の燃え拡がり速度は FPA-2 のそれよりも 4 倍大きい。
- ⑧ PMMA 粉 (72 μm) の燃え拡がり速度は概ね 0.1 mm/s と小さく、用いた金属粉のそれよりも一桁以上小さい。

(2) 従来の研究結果との比較

①については、堆積層の下のステンレス板が加熱され、その(前方への)熱伝導が燃え拡がりに寄与しているためと考えられる。ステンレス板は熱損失の原因にもなりえるので、ステンレスの板厚や熱伝導性によっては、燃え拡がり速度の低下となることがある。このような金属製の試料台を用いた燃え拡がりにおいては、試料が固体、液体⁶⁰⁾に限らず試料台の影響を受けやすいことが知られている。

Chernenko と Pivtsov²⁵⁾は、組成と粒径の異なる 10 種類の工業用 Ti 粉に対して燃え拡がり速度を求めているが、目開き 50 μm 通過の粉について 2.72 cm/s という結果を得ている。この値は本研究より 4 倍も大きい。また、深さに関しては、4 mm 以上では燃え拡がり速度が深さに依存しないという結果を得ているが、この傾向は本実験と同様である。結局のところ、Chernenko と

Table 3 Spread rate of fire. (horizontal, without forced flow)
燃え拡がり速度 (水平, 静止気流中)

Sample holder	Sample dust ($D_{v,50}$)	Upper: Spread rate (mm/s) Lower: [Bulk density (g/cm ³)]			
		Ti (18 μ m)	Ti (80 μ m)	Zircaloy-2 (27 μ m)	Ta (62 μ m)
TA-10 (Triangular solid placed on Ceramic fiber board; insulator)		9.4 [1.6]	—	3.0 [1.8]	—
CA-5.6 (Half-Cylinder, Ceramic fiber board)		7.7 [1.6]	—	—	—
TPA-10 (Triangular solid, Stainless plate, Ceramic fiber board)		11.9 [1.6]	—	—	—
FPA-0.5 (Flat, depth; $d=0.5$ mm, Ceramic fiber board)		7.5 [1.4]	—	Not spread	—
FPA-1 ($d=1$ mm)		6.8 [1.6]	—	Not spread	—
FPA-2 ($d=2$ mm)		6.9 [1.6]	8.3 [1.8]	2.4 [1.7]	25.3 [2.0]
FPA-3 ($d=3$ mm)		6.9 [1.6]	—	2.6 [1.7]	—
FPA-4 ($d=4$ mm)		7.6 [1.7]	—	2.7 [1.7]	—
FPA-8 ($d=8$ mm)		7.8 [1.5]	—	2.7 [1.7]	—

Table 3 (Continue)
(続き)

Sample holder	Sample dust ($D_{v,50}$)	Upper: Spread rate (mm/s) Lower: [Bulk density (g/cm ³)]							
		Mg (29 μ m)	Mg (29 μ m)	Mg (62 μ m)	Mg-Al [7 : 3] (36 μ m)	Mg-Al [6 : 4] (31 μ m)	Mg-Al [5 : 5] (26 μ m)	Mg-Al [4 : 6] (26 μ m)	PMMA (72 μ m)
TA-10		6.2 [0.56]	—	—	1.2 [0.9]	0.88 [0.75]	0.72 [0.78]	0.22 [0.81]	—
FPA-2 ($d=2$ mm)		1.4 [0.54]	1.0 [0.61]	2.7 [0.48]	0.30 [0.87]	Not spread	Not spread	Not spread	Not spread
FPA-3 ($d=3$ mm)		—	—	—	0.38 [0.99]	Not spread	Not spread	Not spread	0.14 [0.67]
FPA-4 ($d=4$ mm)		1.2 [0.58]	—	—	0.37 [0.96]	Not spread	Not spread	Not spread	0.10 [0.69]
FPA-8 ($d=8$ mm)		—	—	—	—	Not spread	Not spread	Not spread	0.11 [0.77]

Pivtsov の研究は、実験結果が純度、製造方法に依存しているという点に問題がある。水素 1.4%、酸素 3.3% を含む Ti 粉においては、表面温度の測定結果から 3 段燃焼するという。ただし、表面での最高温度が 1,600°C

程度と低く、データのばらつき、振動的に燃え拡がる様相からすると、実験を正しく制御して行われたのかどうか疑問の余地がある。

Cohen と Luft のスモルダリングに関する燃え拡がり

速度の結果⁹⁾は、Mg 粉 (<150 μm) で 3.8 mm/s、おがくず粉 (76-150 μm) で 0.04 mm/s である。Al 粉 (フレック状)、鉄粉などは燃え拡がらない。Mg 粉に対する値 3.8 mm/s は、本実験結果と同程度である。

Al 粉の燃え拡がりに関しては、Echhoff の教科書⁷⁾の付録には 4 種類の Al 粉について、1 種類はスモルダリングによって燃え拡がると判定しているが、Al 粉については、その発火特性^{7,30,39)}とともに燃え拡がりの可能性有無を判断する必要がある。原と松野⁶⁾の浸潤した Al 粉の発火特性実験では、試料粉を木材板の上に堆積させ、発火し燃え拡がる様子を観察している。この場合、粉体層内部で高温となり、木材の熱分解により木材の燃焼が Al 粉の発火に寄与していた可能性がある。

純酸素中の Ti 細線と Zr 細線の燃え拡がりに関して、Harrison の研究¹⁶⁾では、Zr 細線のほうがやや燃え拡がり速度が大きいという結果を得ている。しかし、二つの値の違いに 2 倍の開きはない。

燃焼合成では、燃え拡がり速度ではなく、燃焼速度が指標として用いられるが、これは未燃焼領域への燃焼帯の伝ばする垂直方向成分と定義される²³⁾。ちょうど可燃性予混合気中を火炎が伝ばする場合に定義される(層流)燃焼速度と同様の定義である。燃焼合成では、高融点と低融点の 2 種類以上の粉末を予め混合して用いるので、燃焼速度に及ぼす粒子径の依存性は、本研究のように単一の粒子層における燃え拡がり速度(燃焼速度)とは異なるが、ここで燃焼合成における燃焼速度のおおよその値を文献から調べてみる。

Makino と Law の理論解析²⁴⁾によると、燃焼速度は粒子径に反比例し、Ti/C 系では、粒子径 20 μm とすると、燃焼速度は 10 mm/s 程度となる。燃焼帯が垂直に伝ばしている場合にはこれが燃え拡がり速度に相当する。なお、推進薬や金属片の燃焼速度は、表面から垂直方向に内部に燃焼帯が伝ばするときの速度として定義される。これは、ちょうど容器内に入った液体が燃焼する場合の液面降下速度と同様の定義である⁶²⁾。

PMMA 粉の燃え拡がり速度に関して、2 と 5 mm 厚の PMMA 板に関して実験的に調べた。その結果、それぞれ 0.08 と 0.06 mm/s という値が得られたが、堆積層の燃え拡がり速度が無垢の板のそれよりもやや大きいことがわかった。金属粉体層の燃え拡がり速度は、高分子、有機物、ウレタンフォームなどのスモルダリングによる燃え拡がり速度 (0.01~0.1 mm/s)⁹⁻¹⁴⁾と比較すると、10 倍以上大きいことがわかった。

(3) マグネシウム/アルミニウム合金

Al の含有量が増加すると、着火用のバーナートーチを近づけても表面が灰色に酸化物が生成し、内部が赤熱するだけで自立的な燃え拡がりが起こらない。Al は熱

伝導率が大きいこと、周囲への熱損失が大きいことにもよるが、Al の発火では、酸化層(膜)の破壊が必要である⁷⁾。Mg と Al の単一組成の融点はそれぞれ 650°C と 660°C であるが、合金の組成比が 50:50 となると 470°C まで融点が減少するといった特徴がある³⁸⁾。Roberts らの高圧、酸素中の Mg/Al 合金粉の発火特性に関する研究によると、Al 中に Mg が 10% 含有されるだけで、着火遅れが減少するなど、発火特性が変化する。

また、Al 粉の場合、発火温度が粒子径によらないといった報告もある。Mg と Al のそれぞれ MgO と Al₂O₃ への酸化の進行については、古くはピリング・ベッドワース比で評価されてきた⁵⁰⁾。すなわち、体積比 $V_{\text{MgO}}/V_{\text{Mg}} = 0.81$, $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}/V_{\text{Al}} = 1.28$ である。この値からすると、Mg 粉の酸化層(膜)は多孔性であり、酸化速度は一定温度にあれば、時間とともに直線的に増加する(直線則)。しかし、Al 粉については、酸化層が保護的に作用し、酸化速度は一定の温度にあれば、表面と内部との濃度勾配による拡散速度によるので、放物線的に変化する(放物則)⁵⁸⁾。しかし、Mg/Al 合金に関しては、Al が 85% 入っても多孔性があり、不均一燃焼が可能であるという³⁹⁾。

Takeno と Yuasa の Mg 粉の発火に関する研究³⁶⁾では、Mg の酸化層に関してせん移温度があり、630°C 以下では低温時の酸化に対して保護的であるが、その温度以上では、保護的な作用が無くなるという結果を得ている。低温における酸化層(膜)の生成は、酸化膜がない状態から酸化剤に触れると、物理吸着により急速に酸化が進行する³²⁾。

3.3 発光帯、燃焼帯

(1) 発光帯の厚さ

Fig. 6 は、Ti 粉 (18 μm)、FPA シリーズの試料台について、フォトセンサを堆積層表面から 2 mm 高さ、燃焼面中央 ($x = 80 \text{ mm}$) に設置し、燃焼帯が通過した際の発光強度の変化(電圧出力)を示したものである。層表面の受光領域は 0.5 mm 円内である。図の横軸の距離は、時間的な変化を局所的な燃え拡がり速度から移動距離として換算したものである。局所的な燃え拡がり速度は、発光強度測定と同時にビデオカメラ撮影を行い、センサ位置通過前後の局所的な燃え拡がりに基づくものである；(距離 x) = (センサ位置付近の局所的な燃え拡がり速度) × (経過時間)。

図では左方向に燃え拡がりが進行していることに対応している。なお、 $d = 2$ と 8 mm の二つの曲線が重ならないように、水平方向にわずかにずらして示してある。発光の最大値について、 $d = 2$ と 8 mm ではわずかに差が見られるが、燃焼帯先端の発光が急激に変

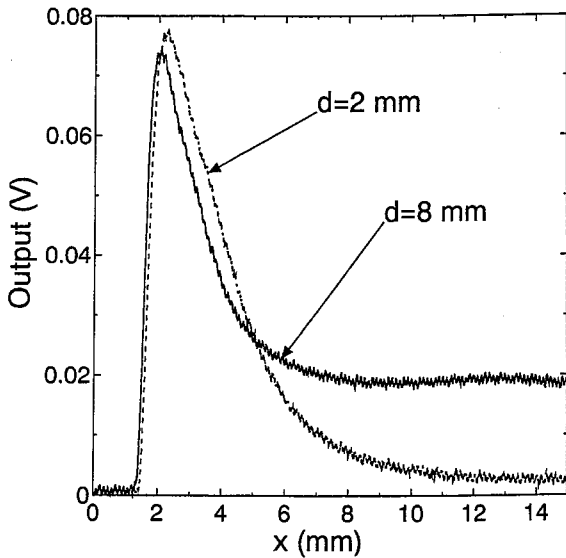


Fig. 6 Intensity variation over luminous zone.
(Ti powder; 18 μm).
発光帯に沿った発光強さの変化

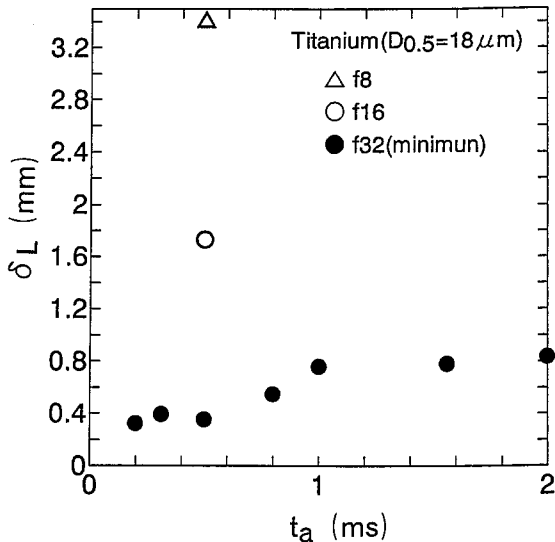


Fig. 7 Relation between thickness of luminous zone and exposure of still camera.
カメラ露出と発光帯厚さの関係

化することがわかる。最大値付近において平坦部が見られないことが特徴的である。ピーク前後の曲線の形状を見ると、2と8 mm深さとも似通っていることから、燃焼帯の構造に関して本質的な違いが無いことが推測できる。最大値に対する半値幅をとると、 $d=2$ と8 mmそれぞれ2.8と2.4 mmとなる。この値は、後に述べるスチルカメラによる直接画像の解析結果よりも大きい。この理由としては、(a) 受光領域が0.5 mm円であるため、発光帯の厚さと比較すると十分に受光領域が小さいとは言えず、光が積分されていること、(b) フォトトランジスタの分光感度が赤外領域において高いため、燃焼する先端前方の予熱領域ですでに赤外線

を受光していること、などが考えられる。

$d=8$ mmでは後方まで発光が広がっているが、これは、層内部で燃焼が継続しているためである。燃焼帯は未燃焼境界に垂直に伝ばすることで燃え拡がる。すなわち、燃焼帯は表面上では表面に沿って、層内部では表面から内部(下部)に向かって伝ばしている。

Fig. 7は、レンズの絞り(f 値)とカメラの露出時間 t_a を変えて撮影した直接画像に対して発光帯の厚さ δ_L を求めた結果である。この厚さは見かけのものであり、発光強度の高い領域を画像より目視判定によって求めた。 δ_L はレンズの絞り値、すなわちカメラへの全光量に比例することがわかる。絞り値がf2.8, 4, 5.6, 8, 11, 16, 22, 32と一段階増える毎に概ね1/2ずつ光量が減るので、f32を基準にすると、f16は4倍、f8は16倍の全光量となる。f32を基準にすると、露出時間にもよるが、発光帯の厚さは1 mm未満であることが推測できる。

(2) 燃焼帯の厚さ

上記の観測では、発光帯の厚さを厳密に求めることはできず、燃焼帯についても同様である。目視観察からは発光領域は燃焼領域よりも広いため、発光帯が燃焼帯と一致しないことに注意が必要である。

Dreizinら⁴¹⁾は、微小重力場におけるMg粉じん雲中の火炎伝ばに関して、画像処理を施すことで予熱帯と燃焼帯を分離し、火炎構造の解明を試みている。本研究も同様の手法により、燃焼帯の厚さを調べるために、スチルカメラで直接撮影した発光帯の画像について画像処理を行い、RGB表色系による色相R赤G緑B青に分離し、255階調の明度(輝度)で評価することを試みた。RGBによる可視光の波長は、画像処理を行うコンピュータのモニタ色度、色温度、カメラによって多少見え方に違いはあるが、B=450 nm, G=550 nm, R=620 nmに対応している⁴⁸⁾。

励起状態にあるチタンからの発光は498.1, 499.1, 499.9, 500.7 nm⁵⁴⁾、さらに501.4, 517.3, 519.2, 521.0 nm⁵⁵⁾の波長成分があり、燃焼帯では生成した酸化物TiO分子の $C_3\Delta-X^3\Delta$ の遷移による516.7 nmの光成分を含んでいる⁵¹⁾。このことからすると、画像をRGBに分解した場合、発光帯のうち、燃焼帯は概ね517.6 nm以下、すなわち、Bに対応しているはずである。

Fig. 8は、Ti粉(18 μm)、試料台FPA-2において、スチル写真を撮影し、写真の中心線(白線)に沿ってRGBごとに分離し、その断面の明度を示した一例である。写真撮影は絞りf32、露出時間1 msである。燃え拡がり方向は図では左である。Rの曲線は、定性的にフォトトランジスタで調べたFig. 6と一致していることがわかる。Rの曲線において、最大値付近でやや

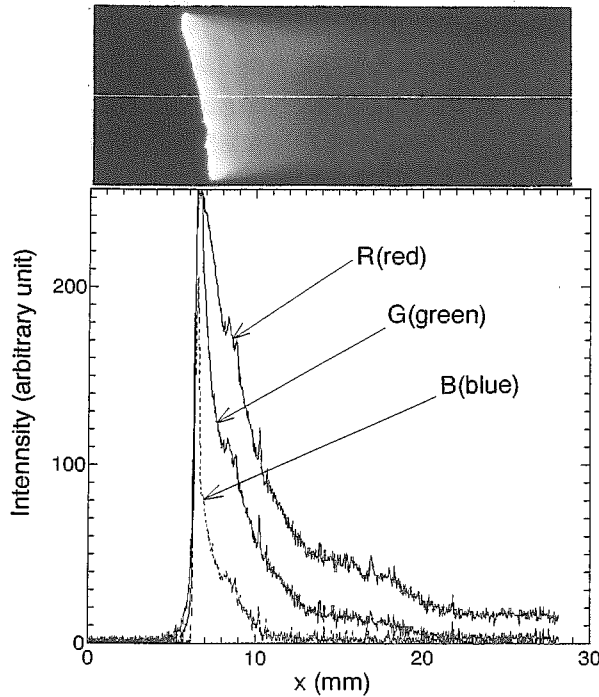


Fig. 8 Intensity variation of emitting R, G and B light over luminous zone. (Ti powder, 18 μm)
発光帯に沿った R, G, B 光の明るさの変化

平坦部が見られるが、明るさはいずれも急激に増加し、後方ですぐに減少する。燃焼する先端後方の既燃焼領域では、熱発光によるふく射エネルギーが顕著になるため赤外に近い光の波長成分が多い (R 曲線)。燃焼する先端付近では、R の曲線の立ち上がり位置が B や G の曲線よりも外側にあることが特徴的である。すなわち、燃焼する先端前方で予熱があり、赤外に近い波長の光の放射が行われている。ここで、B の曲線について半値幅をとると 0.66 mm となる。より詳細に解析を行うには、特定の光の波長に対する RGB 表色系 (XYZ, マンセルなどの表色系からも換算できる) の色相を選択的に画像処理を行えばよいことになる。

Molodetsky らの単一チタン粒子を用いた研究^{40,43)}では、燃焼経過とともに溶融しているチタンの相変化 (Ti, α Ti など) によって発光が急激に変化するという結果を得ている。この事実からすると、本実験では、燃え拡がりとともに相変化に対して明るさが変化するはずである。以前の研究⁶¹⁾では、本研究と同じフォトトランジスタ PT8L を使い、やや広い受光領域 (0.6 mm ϕ) に対して実験を行った。そのときには、燃焼する先端付近でわずかにへこみのある曲線が得られている。受光領域の大きさによって得られる曲線に違いが見られるが、相変化と発光の変化を調べることは本研究の目的ではないので、このような議論はここでとどめておく。

ところで、Mg 粉の燃焼では、気相に火炎が形成される。励起状態の発光について、Mg について、516.7,

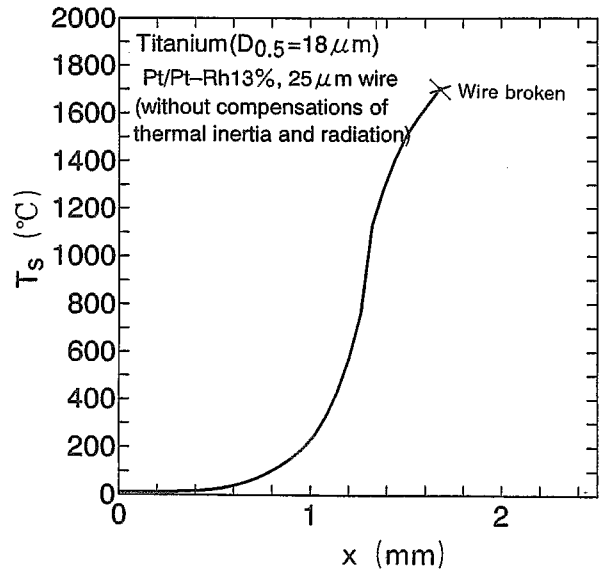


Fig. 9 Variation of surface temperature during fire spread.
燃え拡がり際の表面温度の変化

517.3, 518.3 nm⁵⁴⁾, MgO 分子に関して、紫外域では 372.1, 373.1 nm, 可視領域 (緑付近) 491.3~500.7 nm³⁰⁾ の光成分を含んでいるので、Dreizin ら⁴¹⁾と同様に燃焼帯の厚さ、すなわち火炎の厚さを見積もることができる。

(3) 表面温度

燃焼帯に対する予熱帯を調べるために白金/白金ロジウム 13% 熱電対 (線径 25 μm) を表面に接触させた。この熱電対は燃焼帯が通過する前に切断するが、少なくとも白金線が溶融して切断するまでの温度変化、温度上昇開始位置を見積もることができる。ただし、ふく射補正と熱電対接合部の熱慣性の補正は行っていない。Fig. 9 は、時間経過に対する温度変化を距離に対する温度変化に変換したもので、1,700°C 付近の×印位置で切断している。ただし、Ti と白金の融点はそれぞれ 1,675°C と 1,772°C である。時間と距離の変換は、同時にフォトセンサによる発光帯検知出力とビデオカメラによる直接映像を撮影した結果により、3.3 (1) 節と同様に求めた。

この図からは、温度上昇が $x = 0.35$ mm から始まり、 $x = 1.7$ mm で切断していることがわかる。Fig. 6 と Fig. 8 の明るさの変化と比較すると、温度上昇の立ち上がりやや緩慢になっているが、これは、熱慣性の影響 (応答時定数) によるものと思われる。

ふく射温度計を使って Ti 粉の燃焼帯の最高温度を調べてみたところ、2,600°C 程度であることがわかった。この温度は、Molodetsky ら⁴⁰⁾の空気中において単一 Ti 粒子 (240 μm) に対して実験的に得られた表面温度 (燃焼温度) 2,400°C よりも高いが、理論的に求めた空

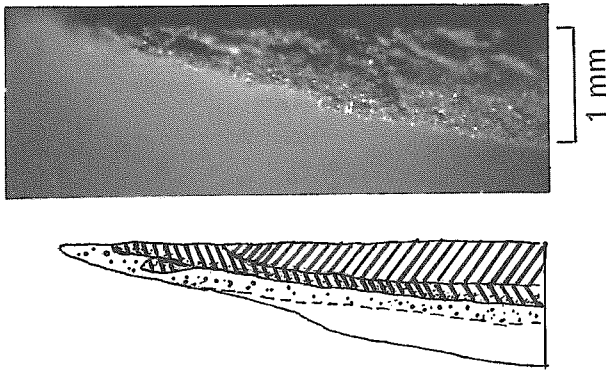


Photo 3 Cross-section of Ti dust layer along direction of fire spread. (FPA-2, $d = 2\text{ mm}$, $18\ \mu\text{m}$).
急速消炎による Ti 粉体層断面の様子

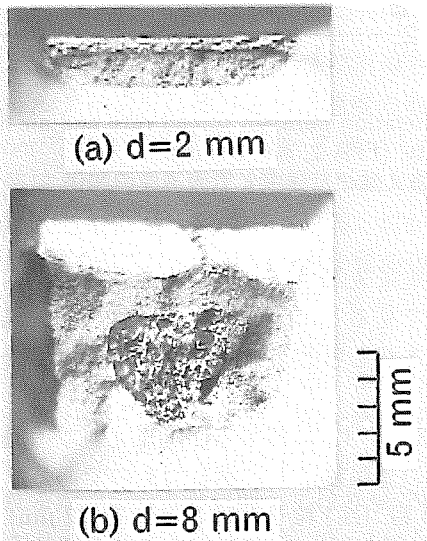


Photo 4 Cross-section of Ti dust layer in width. (FPA-2, $d = 2\text{ mm}$, $18\ \mu\text{m}$).
急速消炎による Ti 粉体層断面の様子

気中での断熱燃焼温度 $3,177^\circ\text{C}^{(8)}$ より低い。

3.4 急速消炎による燃焼断面の様子

Photo 3 は、燃え拡がりの途中、ステンレス板で燃焼面を遮へいすることで急速に消炎させたときの燃焼帯先端付近の試料断面（長手方向）の様子を模式図とともに示したものである。ただし、急速に消炎させるための Ar ガスの吹き消しは粉を舞い上げる可能性があるため、板の遮へいと併用していない。Photo 3 では、燃焼領域付近のみを切り出した。模式図は、断面の色の違いをトレース、ハッチングしたものであり、燃焼生成物ごとに示したものではない。この写真からは、先端から後方に向かうにつれ熱影響部と酸化物層の境界が斜めに傾いており、時間とともに試料表面から内部に反応が進行していることがわかる。

燃え拡がりが終了し、自然に冷却した後に試料断面（幅方向）を拡大観察した様子を Photo 4 に示す。変

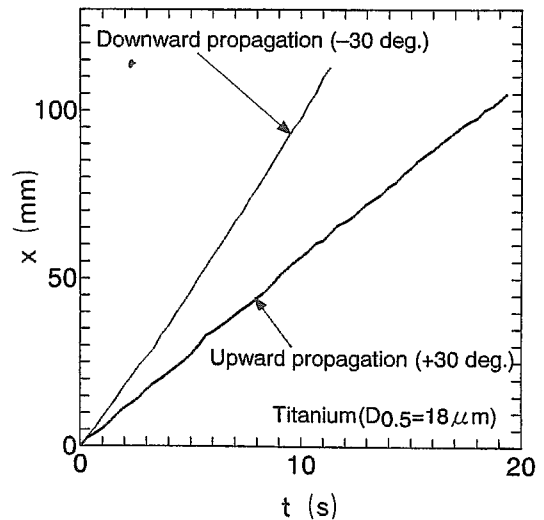


Fig. 10 Position of leading luminous zone with time. (slope: $+30\ \text{deg.}$ (upward) and $-30\ \text{deg.}$ (downward)).

時間に対する発光帯先端の位置

色の様子から酸化層に相当すると思われる領域を測定すると、酸化物層の厚さは $d = 2\ \text{mm}$ の粉体層においては $0.6\ \text{mm}$ 程度であることが推測された。白色である酸化物の下部には $0.09\ \text{mm}$ 厚さの黒い部分、その下にやや黄味のかかった領域が続いている。色から判断すると、表面層に形成している酸化物は TiO_2 のようである⁵⁷⁾。

粉体層では、燃焼する表面に近い部分のみが加熱されて燃え拡がりが進行することがわかる。そのため、 $2\sim 8\ \text{mm}$ の範囲で層の深さを変化させても燃え拡がり速度はそれほど変化しない。

ところで、Photo 4(b) の深さ $8\ \text{mm}$ において、中央に黄金色の硬い物質が生成されることがわかった。これは、窒化チタン (TiN) であるが、燃え拡がりが終端まで達しても層内部が高温に保たれるため、窒素が内部に拡散することでこのような物質が生成する。

3.5 試料台の傾きと燃え拡がり方向の影響

粉が崩れない程度 ($\pm 30^\circ$) に試料台を傾け、上方と下方に燃え拡がる様子を調べた。Fig. 10 は、Ti 粉 ($18\ \mu\text{m}$) について、傾き $+30^\circ$ 上方燃え拡がりや傾き -30° 下方燃え拡がりの際の時間経過に対する燃焼する先端である。特徴的な様相は、下方燃え拡がりのほうが燃え拡がり速度が大きいということである。二つの曲線からすると、全体的な燃え拡がり速度は、下方の場合はやや加速し、上方の場合にはほぼ一定であることがわかる。

Fig. 11 は、試料台傾きと平均燃え拡がり速度の関係を示したものである。Ti 粉、Mg 粉ともに下方燃え拡が

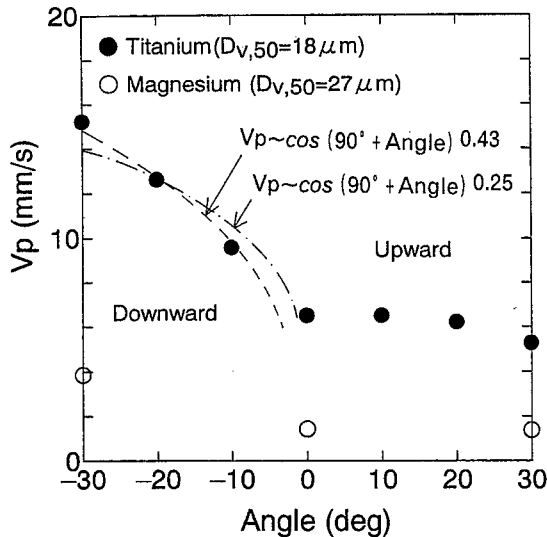


Fig. 11 Relation between spread rate and slop of dust layer. (FPA-2, $d = 2$ mm).
燃え拡がり速度と粉体層傾きの関係

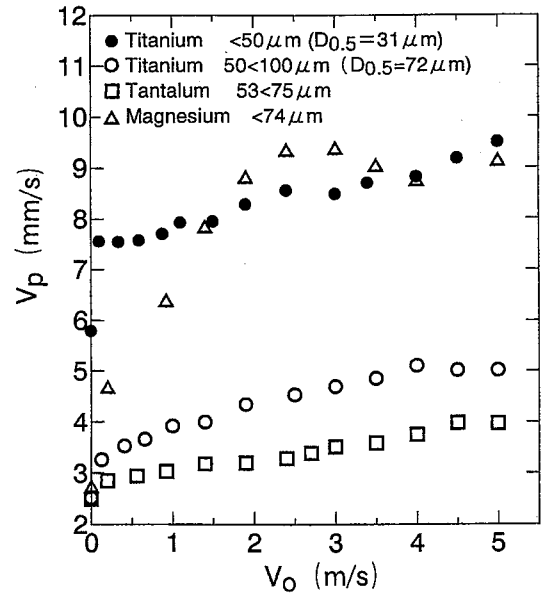


Fig. 13 Relation between spread rate and air flow velocity. (FPA-2, $d = 2$ mm).
燃え拡がり速度と気流速度の関係

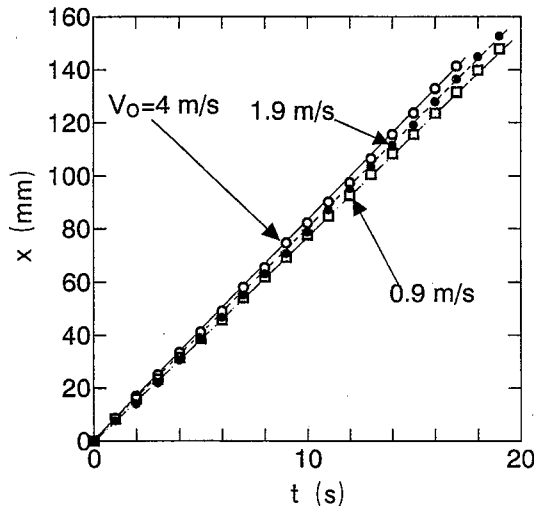


Fig. 12 Position of leading luminous zone with time under opposite air flow. (FPA-2, $d = 2$ mm, Ti powder; $31 \mu\text{m}$).
対向気流中における時間に対する発光帯先端の位置

りの速度が大きく、上方燃え拡がり角度への依存性が小さいことがわかる。このような傾向は Chernenkoらの行った実験結果²⁶⁾と定性的に一致する。

下方燃え拡がりの場合、時折燃焼の際に燃焼粒子が燃え拡がる前方に飛び出すことがあるが、飛び出した燃焼粒子が燃え拡がり前方を予熱し燃え拡がりを促進させるような様子は見られなかった。

3.6 気流速度の影響

Fig. 12 は、Ti 粉 (注) $31 \mu\text{m}$ の時間経過に伴う燃焼帯先端の位置を気流速度 V_0 を変えて調べた結果で

ある。燃焼帯先端は、多少の加速減速が見られるものの、全体で見るとほぼ一定速度で移動し、気流速度が増加するとむしろ燃え拡がり速度が大きくなるのがわかる。

Fig. 13 は、 V_0 に対する平均燃え拡がり速度 V_p をそれぞれの金属粉ごとに示したものである。粒子径の異なる Ti 粉 (注) 粒子径は $31 \mu\text{m}$ と $72 \mu\text{m}$ を比較すると、粒子径が小さいほうが V_p が大きいことがわかる。ここで、黒丸の Ti 粉 ($31 \mu\text{m}$) に着目すると、 V_p は V_0 が 2.5 m/s までは V_0 とともに次第に増加するが、 $2.5 \sim 3 \text{ m/s}$ を境にして V_p の増加の割合が変化することがわかる。このような気流速度に対して燃え拡がり速度の増加の程度がやや変化する様子はいずれの粉にも見られる。その境界となる気流速度以上になると、次第に堆積層表面の発光の強い (せん光) 燃焼帯領域よりも前方の層内部でオレンジ色の薄い発光帯が先行して燃え拡がるのがわかった。

さらに、気流速度の増加とともに、燃焼帯先端付近から燃焼粒子が四方に飛び出す様子が観察された。これは Ti 粉 ($72 \mu\text{m}$) において、顕著に見られた。これは、粒子径が小さい未燃焼粒子が対向気流によって層表面を転がり、燃焼帯へ流入するためである。堆積した粒子の移動には、転動、跳躍、飛散があるが、移動限界⁴⁷⁾を、 $50 \mu\text{m}$ の Ti 粉について見積ると、移動を始める気流速度は 8.2 m/s という結果が得られる。また、代表的な気流速度を 2 m/s とし、堆積層中央 (前縁から 115 mm) での境界層の厚さを計算から見積ると 4.6 mm となる。この値は粒子径よりも十分に大

Table 4 Extinction limit by argon.
アルゴンによる消炎限界

Dust samples	Free stream velocity, V_0 (m/s)	Extinction limit by Argon, $\Omega_{Ar,e}$ (vol.%)	Extinction limit of Oxygen, $\Omega_{O,e}$ (vol.%)
Titanium ($D_{v,50} = 31 \mu\text{m}$)	0.69	70	6.4
	1.5	68	6.7
	2.1	65	7.4
Tantalum ($28 \mu\text{m}$)	0.25	(~100)	—
Magnesium ($62 \mu\text{m}$)	1.3	83	3.6

きいので、堆積層表面の粗さは流れの場に影響しないと考えてよい。

コルク、おがくず、芝の粉などの天然有機物粉体層に沿ったスモルダリングにおける気流速度的影響は、古くは Palmer¹⁰⁾ によって風洞を使って調べられている。そして、気流に対向する燃え拡がりについては、気流速度的増加とともにある限界までは燃え拡がり速度が増加する結果を得ている。堆積した金属粉体層に沿った燃え拡がりは、金属片に沿った燃え拡がり挙動¹⁶⁻²¹⁾ とともに上述のスモルダリングの挙動⁹⁻¹⁴⁾ に類似した性質を持つことが容易に推察される。すなわち、金属粉体層に沿った燃え拡がりでは、酸化物層を通した酸素の供給速度、発熱と熱移動速度に強く依存するものと考えられるが、このことに関しては考察で検討する。

燃え拡がり速度がある気流速度的 (2~3 m/s) を境にわずかに変化することから、燃え拡がりに及ぼす流れの場の影響 (層流境界層, 乱流境界層等) についてはさらに検討する必要がある。

3.7 消炎限界

Table 4 は、空气中に Ar を添加した際の消炎限界 (体積濃度 $\Omega_{Ar,e}$) を整理した結果で、空气中の酸素濃度 $\Omega_{O,e}$ に対しても併せて示した。Ti 粉について、気流速度的 V_0 を 2.1 m/s まで変化させた範囲では、 V_0 が増加すると、低い Ar 濃度で消炎することがわかる。Ta 粉の場合は、 $\Omega_{Ar,e}$ が 100% となり、空気 (酸素) を含んでいると消炎しないことがわかった。ここで注意しなければならないのは、消炎に至るまでには、ある時間継続して Ar を流す必要があることである。表の条件の Ta 粉の消炎には 35 s を要した。これに対して Ti 粉や Mg 粉では数秒で消炎に至る。Ta 粉の場合、堆積層表面が消炎しても内部で燃焼が進行していることが多いことがわかった。

3.8 噴霧水による効果

二流体ノズルの平均水滴径 15 μm (メーカー値), 観

測部の流路断面の噴霧流束 17 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ (実測) の条件では、気流速度的は 0.2 m/s となる。この条件に対して、Ti 粉 (31 μm) の場合は、 $V_p = 8.8 \text{ mm/s}$, 水噴霧なしで気流があるだけの場合には 7.5 mm/s という結果が得られた。水噴霧がある場合のほうが燃え拡がり速度が増加する。同じ噴霧条件について、Ta 粉では、 $V_p = 2.2 \text{ mm/s}$, 水噴霧がない場合では 3.3 mm/s であり、噴霧がある場合が燃え拡がり速度がやや減少することがわかった。水滴径が小さい範囲では、水噴霧によって燃え拡がり速度が増加する傾向が見られた。

3.9 その他

本実験を行う上で見られた現象、粉体を取り扱う上で気が付いた点を以下に述べる。

- ① 試料台 FPA シリーズは幅を 10 mm と固定して実験を行った。燃え拡がり速度に及ぼす幅の影響を調べるために深さは 2 mm 一定として、20, 30, 50 mm 幅の試料台を製作した。ただし、着火は端面に対して面状ではなく、バーナートーチにより端面の中央の一点で行った。Ti 粉 (18 μm) に対して、平均燃え拡がり速度は 20, 30, 50 mm に対してそれぞれ 8.7, 8.6, 9.1 mm/s という結果を得た。幅の増加に対して燃え拡がり速度がやや増加する傾向があるが、幅の増加とともに燃焼量が増加するために、熱応力が大きくステンレス製の試料台が長手方向に反ってしまうことがわかった。すなわち、製作したステンレス製の試料台が適用できる幅は 10 mm 程度までである。
- ② Ta 粉は一度燃焼が始まると、すべて燃え尽きるまで燃え拡がりが継続することがわかった。燃え拡がり実験の後にガラス容器に移し替えた後に、少し経ってからガラスが割れることがあった。これは、まだ完全に燃え尽きなかった粉が層内部でくすぶっていたためである。Ti 粉と同様に燃焼温度が高いため、燃焼粒子が衣服に付くとたやすく燃える危険性がある。

- ③ Mg粉は本実験のように試料台が小さく燃焼する面積が小さい場合には、Photo 2(b)のように穏やかに燃え広がるが、棒で粉をかき上げたり、層内部で消えないうちに試料台を動かすと、新鮮な空気が個々の粒子表面で燃えるので、せん光と煙を発生して燃えるようになる。せん光を発生しても燃え拡がり速度が明らかに増加する傾向は見られなかった。ただし、取り扱う上ではTa粉と同様に衣服に燃え移らないように細心の注意が必要である。
- ④ 石松子、PMMAなど非金属の有機粉をセラミックスポードにごくまばらに分散させ、バーナー Torchで加熱していると、急に板上を火炎が伝播することがわかった。粉は薄く板表面に載せてあるが、裸火など着火源となる火炎が存在すると、爆発の危険性があることが示唆された。このような現象については、別の機会に報告を行う予定であるが、これは繊維上を火炎が1 m/s程度の速度で表面に沿って伝播する表面フラッシュの一種と考えてよい^{55,56)}。

4. 考 察

4.1 燃え拡がり速度

可燃性固体表面に沿った燃え拡がり現象に関して、これまで理論的な解析によって燃え拡がり速度が求められてきた^{16,17,19,31,44,45)}。

これらを参考にするとともに実験結果をモデル化し、金属粉体層表面に沿った燃え拡がり速度を見積もることにした。ただし、ここでは、実験結果との比較のためにTi粉についてモデル化を行い、次の事柄を考慮した。

- ① 平らに堆積した状態を対象とする。
- ② 常温常圧、空気中のTi粉の燃焼では、気相には明らかな火炎が見られず、粉体層表面(凝縮層と気相界面)において燃焼を行っている。
- ③ 火炎が気相にないので、ふく射面と未燃焼表面の角度は180°、すなわち、形態係数は0となり、ふく射の影響は無視できる。
- ④ モデルは粒子群と空気からなる粉体層を考慮したものであること。
- ⑤ 表面燃焼が酸素の対流、拡散に依存する。
- ⑥ 燃焼帯は薄く(0.1 mm オーダ)、面として燃焼帯(燃焼波)が粉体層内を移動する。
- ⑦ その移動速度は粉体層内の熱移動速度と等しい。
- ⑧ 燃え拡がりの理論的な解析では、凝縮層内の熱貫通距離を考慮した熱的に厚い、薄いという分類によって解析される。実験結果からは、燃焼が表面付

近でのみおこり、粉体層(凝縮層)の厚さには依存しない。Photo 3の断面と温度変化、さらに、固体表面に沿った燃え拡がりにおける凝縮層内の温度分布から推測すると、変色領域はそのまま温度分布に対応していると考えられる。

- ⑨ 表面燃焼は酸素の拡散に依存する。

Fig. 14に燃え拡がりのモデルを示す。一端にて発火が行われると、層表面に沿って垂直方向に燃焼が進むとともに、層表面に沿った方向への熱移動が伴うので、燃焼帯はある傾きθを持って図の左方へ伝播する。すなわち、層表面に沿って燃え拡がることのできる。実験による表面温度の測定結果から、燃焼帯の通過の前にチタンは融点に達しているため、凝縮層内の燃焼帯前方の未燃焼側ですでに固体(粉体)から液体に変化している。このことは、燃焼が個々の粒子周りで発生し、表面に並んだ一列の粒子が次々に発火することで燃え拡がるのではないということを意味している。層表面の燃焼帯の前方の予熱領域では、すでに酸素が拡散、吸着し、酸化反応が始まっている。

Fig. 15は、燃焼帯が粉体層内部へ伝播する際の温度分布と酸素の濃度分布の模式図である。ただし、窒素の濃度分布は省略した。燃焼帯の外側には酸化層(酸化膜)が形成している。ここで、 T_{cs} はTi粉と酸化層界面の温度、 T_{gs} は酸化層と気相界面の温度である。この図では、 $T_{cs} > T_{gs}$ であるため、表面において燃焼している。Mgの場合は、酸化層の温度が高いため、燃焼が気相側で起こることになる。すなわち、火炎を形成する。ここで、 n は表面に対して垂直方向にとる。酸化が時間とともに進行するので、酸化層は次第に厚くなる。酸化層が厚くなり、酸化層を通じた酸素の移動(酸化層表面に吸着した酸素イオンの移動)が減少すると、燃焼反応は停止する。すなわち、Photo 4のように表層付近にのみ酸化層が形成する。

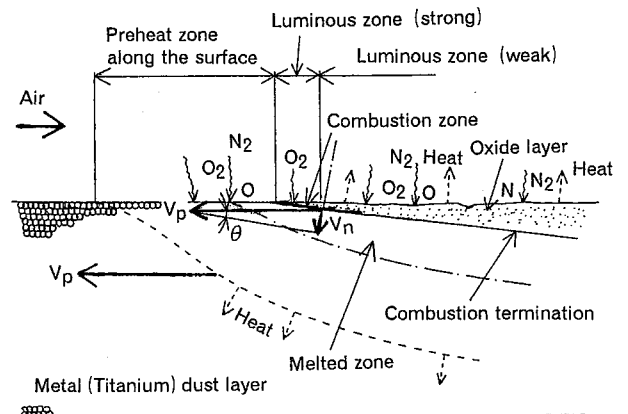


Fig. 14 Model of fire spread over metal dust layer for surface combustion.
金属粉体層表面に沿った燃え拡がりモデル(表面燃焼)

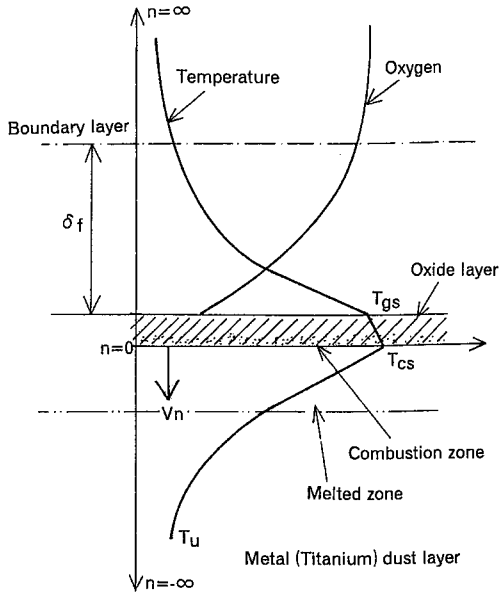


Fig. 15 Temperature (and oxygen) profile perpendicular to oxide surface and burning velocity.
酸化層表面に垂直方向の温度分布（酸素濃度）と燃焼速度

凝縮層界面から酸化層に関するエネルギー方程式は、 V_n を燃焼帯の境界面に垂直の伝ば速度（燃焼速度）として次式のように書ける。

$$\lambda(d^2T/dn^2) - \rho C V_n(dT/dn) + \dot{m}_o'' \Delta H = 0 \quad (1)$$

ただし、 T ：温度、 n ：境界面に垂直方向の距離、 λ ：粉体層の熱伝導率、 ρ ：粉体層の密度、 C ：粉体層の比熱、 \dot{m}_o'' ：単位面積、単位時間あたりの酸化速度、 ΔH ：発熱量（燃焼熱）。

凝縮層内 ($n < 0$) では、発熱は無いので、式(1)は次のようになる。

$$\lambda(d^2T/dn^2) - \rho C V_n(dT/dn) = 0 \quad (2)$$

境界面 ($n = 0$) を通した未燃焼側への熱流束 q'' により、次のような境界条件のもとで式(2)を解くと、式(4)になる。

$$\begin{aligned} n \rightarrow -\infty, T &= T_u \\ n = 0, dT/dn &= (q''/\lambda)_{cs} \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、 T_u ：粉体層の未燃焼側温度、 q'' ：単位面積、単位時間あたりの熱流束。

$$T = T_u + \{(q''/(\rho C V_n))\} \cdot \exp(\rho C V_n n/\lambda) \quad (4)$$

ここで、境界面の温度 T_{cs} として、

$$n = 0, T = T_{cs} \quad (5)$$

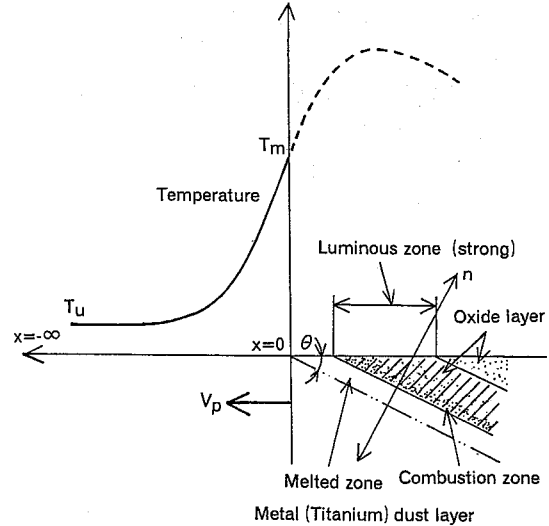


Fig. 16 Temperature profile along dust layer.
粉体層に沿った温度分布

式(4)は次のようになる。

$$V_n = q'' / \{\rho C (T_{cs} - T_u)\} \quad (6)$$

この式は、Williams の示した次式⁴⁵⁾、

$$\rho V \Delta h = q'' \quad (7)$$

と本質的に同じものであることがわかる。ただし、 Δh はエンタルピーである。

熱流束 q'' は、

$$q'' = \lambda(dT/dn)_{cs} \quad (8)$$

より、式(6)は、

$$V_n = \alpha / (T_{cs} - T_u) \cdot (dT/dn)_{cs} \quad (9)$$

ただし、熱拡散率 $\alpha = \lambda/\rho C$

Fig. 16 は、粉体層表面に沿った温度分布の模式図である。表面に沿う燃え拡がり速度 V_p に対して、燃焼帯は表面に垂直に伝ばするので、近似的に角度 θ とすると¹⁹⁾、

$$V_p = V_n / \sin \theta \quad (10)$$

θ は、温度勾配より近似的に次式で得られる。

$$\sin \theta \sim (dT/dn)_s / (dT/dx)_s \quad (11)$$

結局のところ、式(9)の形は従来^{16-17,19,31)}と本質的な違いはなく、高温にある酸化反応による発熱による反応面から未燃焼側への熱流束の大きさと粉体層

内の熱移動によって燃え拡がり速度が決まることを意味している。

ここで、粉体層の熱伝導率 λ に関しては、粉体層内の空気が静止状態にあるとして、粉体層の有効熱伝導率 λ_e を求める。文献 (49) には、有効熱伝導率を求める式 (12) とともに式 (13)~(15) が示されている。

$$\lambda_e/\lambda_f = \varepsilon(1 + h_{rv}d_p/\lambda_f) + (1 - \varepsilon)/\{1/\eta + (2/3)(\lambda_f/\lambda_p)\} \quad (12)$$

$$\eta = 1/\psi + h_{rp}d_p/\lambda_f \quad (13)$$

$$h_{rp} = 0.227\{\xi/(2 - \xi)\} (T/100)^3 \quad (14)$$

$$h_{rv} = 0.227/[1 + \varepsilon/\{2 \cdot (1 - \varepsilon)\} \cdot (1 - \xi)/\xi] \times (T/100)^3 \quad (15)$$

ここで、 ε : 空隙率, ξ : ふく射率, ψ は λ_p/λ_f と ε の関数で (参考文献 (49) の p.91, 図 1) より読みとる。

ここで、Ti 粉について、温度変化から V_p を見積もり、式 (9) と (10) の妥当性を確認する。

ここで、実験結果との比較のため以下の物性値を仮定する。

ここで、 $\varepsilon = 0.66$, $d_p = 18\mu\text{m}$, $T_{cs} = 1,665^\circ\text{C}$ (融点), $T_u = 15^\circ\text{C}$

Ti 粉 : 1,100K (827°C) にて, $\lambda_p = 21.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $\alpha_f = 7.38 \text{ mm}^2/\text{s}$

Air : 1,100K, $\lambda_f = 71.5 \times 10^{-3} \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

式 (12)~(15) において、粉体層内のふく射率を厳密に求めることは容易ではないので、概略的にふく射率の違いによってどの程度 λ_e と α_c が変化するのかを見る。

① ふく射を無視するとき、式 (12)~(14) より

$$\lambda_e = 0.384 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

$$\alpha_c = 0.117 \text{ mm}^2/\text{s}$$

② $\xi = 0.2$ のとき

$$\lambda_e = 2.17 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

$$\alpha_c = 0.763 \text{ mm}^2/\text{s}$$

③ $\xi = 0.5$ のとき

$$\lambda_e = 4.93 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$$

$$\alpha_c = 1.73 \text{ mm}^2/\text{s}$$

①~③より、粉体層内のふく射率をどの程度見積もるかによって有効熱伝導率はそれに応じて変化することがわかる。

燃え拡がり速度は境界面における熱流束と温度勾配に依存するので、温度勾配の大きさは、融点までの予熱帯の長さで見積ることができる。 $\xi = 0.2$ とし、この

α_c と Fig. 9 の表面温度の変化から、温度勾配の大きいところを取ると、

$$dT/dx = 5,139\text{K}/\text{mm},$$

が得られるが、式 (9)~(11) より近似的には、

$$V_p = (0.763/1,650) \times 5,139 = 2.4\text{mm}/\text{s}$$

となる。

この値は実験値の 6.9~7.5 mm/s よりも小さいが、オーダは一致している。燃え拡がり速度が数~数 10 mm/s であるのは、主に金属の熱拡散率 (温度伝導率) によるところが大きいようである。式 (9) からすると、かさ密度 ρ_b の増加は、 $\rho \rightarrow$ 大となり、燃え拡がり速度の減少が推測される。しかし、粉体層の熱伝導において、圧密により空隙が減るため、金属中の熱伝導が増加、すなわち、有効熱伝導率 λ_e が増加するので、実際の燃え拡がり速度は増加する。このような結果は、Table 3 の Ti 粉 (18 μm) の FPA-2 ($d = 2 \text{ mm}$) において見られる。粉体ではない一般的な燃え拡がり速度は式 (7) のとおり、密度の増加によって燃え拡がり速度は減少する。

ここで、金属ごとに熱拡散率⁴⁹⁾を比較すると、1,000 °C において、Ti; 6.9 mm²/s, Zr-2 (Zr 粉として); 10.4 mm²/s, Ta; 24.2 mm²/s, Mg; 68.9 mm²/s である。Ta の熱拡散率は Ti よりも大きい、燃え拡がり速度は、Ti よりも小さい。これは、Ta の燃焼温度が Ti のそれよりも高いとはいえ、空隙が大きいために粉体層内の有効熱伝導率が小さいためかもしれない。

三角柱状に堆積した場合には、上辺を挟む二面の燃焼により、上辺から層中心の T_u が高くなり、結果的に、式 (9) でみると分母の $(T_{cs} - T_u) \rightarrow$ 小より、 $V_n \rightarrow$ 大となることが推察される。

Fig. 16 からすると、実験で得られた発光帯、燃焼帯の厚さは、 θ だけ傾いた燃焼面を上方から観察した見かけの長さであることがわかる。

4.2 燃え拡がり速度への粒子径の依存性

Table 3 の実験結果では、粒子径 \rightarrow 大に関して、Ti 粉は $V_p \rightarrow$ 小, Mg 粉は $V_p \rightarrow$ 大という傾向が見られる。

粉体層内の熱伝導に関しては、式 (12)~(15) よりその温度での空隙率、輻射、粒子径による。本実験では、小さい粒子を含んでいるために、平均粒子径の違いに関わらず、空隙率があまり変わらない (Table 2)。このため、熱伝導率に及ぼす粒子径の影響は小さい。

また、燃焼帯が近づくと粒子は溶融するので、粒子径が燃焼帯よりも小さい場合には、燃焼帯の構造に変化を与えないと言われる^{23,24)}。

Merzhanov らの燃焼合成に関する $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ の燃焼帯の挙動を拡大して調べた結果、 $100 \mu\text{m}$ 程度の粒子径では、燃焼帯の厚さに近く、不均一な伝ぱとして取り扱う必要があるが、それよりも小さい場合には、均一的な伝ぱとして取り扱ってもよいという結果を得ている²⁷⁾。

今回の研究では、粒子径分布に広がりがあり、粒子径をそろえた実験を行っていないが、同じ温度であれば粒子径の減少とともに、Fig. 14 に示された予熱帯において、未燃焼粒子の酸化する速度は増加するはずである。

4.3 強制気流・試料面傾きによる自然対流の影響

(1) 気流速度的影響

実験の結果、気流速度の増加とともに燃え拡がり速度が増加することがわかった。

金属表面では、酸素の表面への拡散、酸化物表面での吸着、酸化物を通した酸素イオンの移動によって燃焼反応が進行する。これらの過程の中で酸素の対流・拡散が律速とすると^{19,32)}、Reynolds³²⁾に従い、酸化速度は次式のように表せる。

$$m_o'' = A \cdot (Re)^{1/2} \cdot (T)^{1/2} \cdot p_{o\infty} \cdot \exp(-B/T) \quad (16)$$

ただし、 A 、 B は定数、 Re はレイノルズ数、 $p_{o\infty}$ は周囲の酸素分圧である。この式より、酸化速度は、 Re 数の $1/2$ 乗に比例、すなわち気流速度 V_o の $1/2$ 乗に比例することがわかる。

Fig. 13 の結果を見ると、

$$V_p \sim V_o^{1/2} \quad (17)$$

の傾向が見られることから、燃え拡がり速度が酸化速度とそれによる発熱による粉体層内の熱移動によることが容易に推察できる。

(2) 試料面傾きによる自然対流の変化

周囲雰囲気は静止した環境に加熱平板がある場合、平板に沿って自然対流が生じる。ここで、鉛直から傾き ϕ にある加熱平板に対する自然対流を考える。 Re 数と Gr 数 (グラスホフ数) に関して⁶⁴⁾、

$$Re = \sqrt{2} \cdot Gr^{1/2} \quad (18)$$

より、境界層の厚さ δ_f は、次のような関係が導かれる。

$$1/\delta_f \propto (Gr \cdot \cos \phi)^{1/4} \quad (19)$$

上式と式 (17) より、

$$\delta_f \propto 1/Re^{1/2} \quad (20)$$

従って、傾きと Re 数の関係は、式 (18) と (19) より、

$$Re \propto (\cos \phi)^{1/2} \quad (21)$$

となる。

すなわち、下方燃え拡がりでは、層面に沿って上向き空気流があり、その気流に対向して V_p で燃え拡がる場合には、

$$V_p \propto (\cos \phi)^{1/4} \sim (\cos \phi)^{1/4} \quad (22)$$

となる。

ここで、実験データをもとに $(\cos \phi)^m$ の係数を求めると、 $m = 0.43$ となる。ここで、 $\phi = 90^\circ + \text{Angle}$ である。

Fig. 11 の点線は、この係数により次のような実験式を示したものである。

$$V_p = 20.2 \{ \cos(90^\circ + \text{Angle}) \}^{0.43} \quad (23)$$

逆に式 (22) のべき乗 $1/4$ について、 $m = 0.25$ となるように $\text{Angle} = -20^\circ$ を通る曲線を近似すると、

$$V_p = 16.5 \{ \cos(90^\circ + \text{Angle}) \}^{0.25} \quad (24)$$

となる。

ここで、式 (23) と (24) の比較を行う。

$\text{Angle} \rightarrow -90^\circ$ (鉛直) のとき、 V_p は、それぞれ 20.2 と 16.5 mm/s となることがわかる。すなわち、気相の自然対流について境界層近似を行ったよりも燃え拡がり速度が大きい。このことは、気相の自然対流だけの影響ではなく、粉体層内の現象も考慮すべきことを示唆する。燃焼帯近傍では金属粉が溶融しており、溶融金属は粒子間を浸透、重力加速度、燃焼帯表面付近の温度勾配による表面張力などの効果によって下方への流動が促されるのかもしれない。

上方燃え拡がりに関しては、角度への依存性が小さいことがわかる。上方燃え拡がりの場合、伝ぱする燃焼帯と同じ方向に自然対流があり、燃焼帯上を流れる酸素濃度の低い気流は、燃え拡がりへの寄与が小さい。すなわち、燃焼反応を持続するためには気流を横切る酸素の拡散が必要である。

Mg 粉の場合、火炎が形成するため、有機物粉のような火炎によって燃え拡がり前方を予熱するので、上方燃え拡がりでは、火炎が未燃焼表面へ傾くので燃え拡がり速度が増加するということが推察できる。しかし、実際のところ Ti 粉と同様の傾向であり、火炎の存在よりも対流による酸素の表面への拡散が支配的である。

4.4 燃焼金属と水

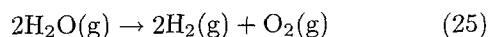
3.8節において、雰囲気中に水蒸気存在によって燃え拡がり速度が増加する傾向が見られた。過去の研究において、Coffin⁵³⁾のマグネシウムリボンを使った実験において、水蒸気の添加によって燃焼時間が短縮（燃焼速度の増加）するという結果を得ている。

金属粉と水による酸化反応は次のように分類できる。

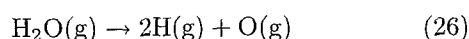
- ① 常温の未燃焼粒子と H₂O(l)
- ② 常温の未燃焼粒子と H₂O(g)
- ③ 高温の未燃焼粒子と H₂O(l)
- ④ 高温の未燃焼粒子と H₂O(g)
- ⑤ 燃焼粒子と H₂O(l)
- ⑥ 燃焼粒子と H₂O(g)
- ⑦ 高温の既燃焼粒子と H₂O(l)
- ⑧ 高温の既燃焼粒子と H₂O(g)

高温の定義が曖昧であるが、おそらく酸化発熱が顕著になる発火温度ではすでに高温にあるといえる。大塚らの研究⁶³⁾は、水素-酸素による爆ごうを利用し、その反応により高温の水蒸気を生成することで、その水蒸気と金属粉体との高温酸化（発火）を調べたもので、④に相当する。

本実験によると、Ti粉の燃焼帯の温度は2,500°C程度であるが、1気圧、2,163°C以上あるので⁸⁾、燃焼帯表面に近くに存在する水蒸気（ミスト）は分解し、再結合の後、原子が安定な水素分子と酸素分子となる。

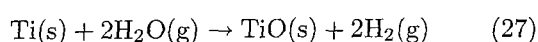


さらに高温では、再結合よりも分解のエネルギーが大きいため、原子の状態のまま存在する。

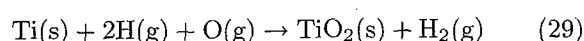
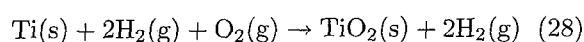


すなわち、概ね2,000°Cを越えると、酸素分子、原子が表面付近に多く存在するので、表面への酸素の濃度勾配は大きくなり、表面への拡散が増加、吸着、により酸化発熱反応（燃焼反応）の速度が増加することになる。

また、表面への酸素の拡散によって、表面上には酸素の消費分だけの相対的には水素が空間を占めるようになる³²⁾。結局のところ、水蒸気雰囲気中では、高温の燃焼帯における高温酸化により水素が発生する。低温では、



高温では、



となる。実験結果 Photo 4 の燃焼後に表面を白く覆うのは TiO₂ である。

高温金属に水噴霧を行うと、水素が発生することがわかるが、本実験における燃え拡がりでは、燃焼が連続的に行われているので、発生した水素はすぐに燃焼することになる。

5. まとめ

本研究は、金属粉が堆積した際の燃え拡がり機構を明らかにすることを目的とし、まず、試料粉を堆積させるための台をいくつか製作し、0.5~8 mm まで深さを変えた際の燃え拡がり速度の違いを静止気流中において調べた。さらに小型の風洞装置を製作し、燃え拡がりに及ぼす周囲気流速度と雰囲気組成の影響を調べた。

金属試料粉としてチタン、ジルカロイ-2、タンタル、マグネシウム、マグネシウム/アルミニウム合金粉をして比較のためにアクリル樹脂 PMMA 粉を使い、堆積した粉体層表面に沿った燃え拡がりの様子を実験的に調べた。

得られた主な結果は以下のとおりである。

- ① 平らに粉を堆積させた試料台を使った場合、試料厚さを2~8 mm と変化させたが、燃え拡がり速度の厚さへの依存性は小さい。
- ② 燃え拡がり速度は、ジルカロイ-2が25.3 mm/s とやや大きいものの、他の金属粉のそれは概ね1~10 mm/s の間にあることがわかった。
- ③ 気流に対向する燃え拡がりにおいて、気流速度を5 m/s まで変化させた場合、気流速度とともに燃え拡がり速度が増加することがわかった。
- ④ 空気中に Ar を添加した場合、Ti 粉については、70% (vol.) 以上の濃度で消炎した。Mg や Ta 粉の場合はさらに高い濃度で消炎する。Ta 粉の場合は、一定時間 Ar のみを流すことで消炎した。
- ⑤ 水噴霧を行った結果、噴霧条件によってはむしろ燃え拡がり速度が増加することがわかった。

参考文献

- 1) 松田東栄, “金属の粉じん爆発事例”, 火災, 208, pp. 24-29 (1994).
- 2) 松田東栄, “金属系素材物質の粉じん爆発危険性”, 火災, 209, pp. 45-50 (1994).
- 3) 八島正明, “産業現場における粉じん爆発・火災”, 燃焼研究, 120, pp. 79-90 (2000).
- 4) 松田東栄, 八島正明, “ジルコニウム粉じんの発火特性”, 産業安全研究所報告 NIIS-RR-99, pp. 13-20 (2000).
- 5) 松田東栄, 山隈瑞樹, “タンタル粉の発火・爆発危険性”, 産業安全研究所報告 NIIS-RR-99, pp. 21-27 (2000).

- 6) 原實, 松野雅安, “浸潤したアルミニウム粉末を含む産業廃棄物の着火燃焼性”, *安全工学*, 26, pp. 51-54 (1987).
- 7) R.K. Eckhoff, “*Dust explosions in the process industries (Second Ed.)*”, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, p. 392, p. 502 (1997).
- 8) I. Glassman, “*Combustion (Third Ed.)*”, Academic Press, California, USA, Chap. 9 (1996).
- 9) L. Cohen and N.W. Luft, “Combustion of dust layers in still air”, *Fuel*, 34, pp. 154-163 (1955).
- 10) K.N. Palmer, “Smoldering combustion in dust and fibrous materials”, *Combust. Flame*, 1, pp. 129-152 (1957).
- 11) S.O. Leisch, C.W. Kauffman and M. Sichel, “Smoldering combustion in horizontal dust layers”, *Twentieth Symp. (Int.) Combust.*, The Combust. Inst., pp. 1601-1610 (1984).
- 12) K. Sato and S. Segal, “Smolder spread in a horizontal layer of cellulosic powder”, *Proc. Second Int. Symp. on Fire Safety Sci.*, pp. 87-96 (1988).
- 13) T.J. Ohlemiller, “Smoldering combustion propagation through a permeable horizontal fuel layer”, *Combust. Flame*, 81, pp. 341-353 (1990).
- 14) N.N. Bakhman, “Smoldering wave propagation mechanism, I: Critical condition, II: Smoldering velocity and temperature in smoldering zone”, *Combust., Explosion, and Shock Waves*, 29, I: pp. 14-17, II: pp. 18-24 (1993).
- 15) S.A. El-Sayed and A.M. Abel-latif, “Smoldering combustion of dust layer on hot surface”, *J. Loss Prev. in Process Indus.*, 13, pp. 509-517 (2000).
- 16) P.L. Harrison, “The combustion of titanium and zirconium”, *Seventh Symp. (Int.) on Combust.*, The Combust. Inst., pp. 913-920 (1959).
- 17) P.L. Harrison and A.D. Yoffe, “The burning of metals”, *Proc. Roy. Soc., A* 261, pp. 357-370 (1961).
- 18) A. F. Clark and J. G. Hust, “A review of the compatibility of structural materials”, *AIAA J.*, 12, pp. 441-454 (1974).
- 19) T. Hirano, K. Sato, Y. Sato and J. Sato, “Prediction of metal fire spread in high pressure oxygen”, *Combust. Sci. Tech.*, 32, pp. 137-159 (1983).
- 20) T. Hirano and J. Sato, “Fire spread along structural metal pieces in oxygen”, *J. Loss Prev. in Process Indus.*, 6, pp. 151-157 (1993).
- 21) E.A. Borisova, N. G. Verniva, B.G. Efimov, L.A. Zaklyaz'minskii, S.S. Klyukin and P.N. Kuzyaev, “Influence of composition of titanium alloy on nature of burning in air stream”, *Combust., Explosion, and Shock Waves*, 27, pp. 294-298 (1991).
- 22) A. Abbud-Madrid, M.C. Branch and J.W. Daily, “Ignition and combustion of bulk titanium and magnesium at normal and reduced gravity”, *Twenty-sixth Symp. (Int.) on Combust.*, The Combust. Inst., pp. 1929-1936 (1996).
- 23) 牧野敦, 燃焼における材料・物質合成: I. 自己伝播燃焼合成について, *燃焼研究*, 108, pp. 23-38 (1997).
- 24) A. Makino and C.K. Law, “Heterogeneous flame propagation in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process: theory and experimental comparisons”, *Twenty-fourth Symp. (Int.) on Combust.*, The Combust. Inst., pp. 1883-1891 (1992).
- 25) E.V. Chernenko and A.L. Pivtsov, “Combustion propagation of a titanium powder surface”, *Combust., Explosion, and Shock Waves*, 26, pp. 684-689 (1990).
- 26) E.V. Chernenko, Afanas'eva, L. F. and Lebedeva, V. A., “Propagation of burning along the surface of metallic powders and their mixtures with oxides”, *Combust., Explosion, and Shock Waves*, 30, pp. 617-620 (1994).
- 27) A.G. Merzhanov, A.S. Mukas'yan, A.S. Rogachev, A.E. Sychev, S. Hwang and A. Varma, “Combustion-front microstructure in heterogeneous gasless media (using as an example the 5Ti + 3 Si system)”, *Combust., Explosion, and Shock Waves*, 32, pp. 655-666 (1996).
- 28) N.N. Bakhman, G.P. Kuznetsov and V.M. Puchkov, “Critical conditions of the combustion of compressed titanium specimen”, *Combust., Explosion, and Shock Waves*, 34, pp. 292-297 (1998).
- 29) 宮本欽生, 窒化燃焼による材料合成, *燃焼研究*, 111, pp. 17-27 (1998).
- 30) T.A. Brzustowski and I. Glassman, “Spectroscopic investigation of metal combustion”, Ed. Wolfard, H. G., Glassman, I. and Green, L., Jr., in “*Heterogeneous combustion*”, Prog. Astronaut. Aeronaut, Academic Press, pp. 41-73 (1963).
- 31) 久保田浪之介, ロケット燃焼工学, 日刊工業新聞社, pp. 95-113, pp. 171-227 (1995).
- 32) W.C. Reynolds, “Investigation of ignition temperature of solid metals”, NASA TN D-182, pp. 1-71 (1959).
- 33) G.H. Markstein, “Combustion of metal”, *AIAA J.*, 1, pp. 550-562 (1963).
- 34) H.M. Cassel, “Some fundamental aspects of dust

- flames”, Bureau of Mines (USA) RI 6551, pp. 1-51 (1964).
- 35) C.C. Ruyan, J.C. Moulder and A.F. Clark, “Time - resolved spectra of bulk titanium combustion”, *Combust. Flame*, 23, pp. 129-133 (1974).
- 36) T. Takeno and S. Yuasa, “Ignition of magnesium and magnesium-aluminum alloy by impinging hot-air stream”, *Combust. Sci. Tech.*, 21, pp. 109-121 (1980).
- 37) T. Steinberg, D.B. Wilson and F. Benz, “The combustion phase of burning metals”, *Combust. Flame*, 91, pp. 200-208 (1992).
- 38) T.A. Roberts, R.L. Burton and H. Krier, “Ignition and combustion of aluminum/magnesium alloy particles in O₂ at high pressures”, *Combust. Flame*, 92, pp. 125-143 (1993).
- 39) V.N. Vilyunov and V.E. Zarko, “*Ignition of solids*”, Elsevier, New York, p. 328 (1989).
- 40) I.E. Molodetsky, E.P. Vicenzi, E.I. Dreizin and C.K. Law, “Phase of titanium combustion in air”, *Combust. Flame*, 112, pp. 522-532 (1998).
- 41) E.L. Dreizin and V.K. Hoffmann, “Constant pressure combustion of aerosol of coarse magnesium particles in microgravity”, *Combust. flame*, 118 pp. 262-280 (1999).
- 42) E.L. Dreizin, C.H. Berman and E.P. Vicenzi, “Condensed-phase modifications in magnesium particle combustion in air”, *Combust. Flame*, 122, pp. 30-42 (2000).
- 43) E.L. Dreizin, “Phase changes in metal combustion”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26, pp. 57-78 (2000).
- 44) J.N. De Ris, “Spread of a laminar diffusion flame”, *Twelfth Symp. (Int.) on Combust.*, The Combust. Inst., pp. 241-252 (1969).
- 45) F.A. Williams, “Mechanisms of fire spread”, *Sixteenth Symp. (Int.) on Combust.*, The Combust. Inst., pp. 1281-1294 (1977).
- 46) 斎藤新六監修, 超微粒子ハンドブック, フジ・テクノシステム, pp. 322-326 (1990).
- 47) 粉体工学会編, 粉体工学便覧, 日刊工業新聞社, pp. 348-354 (1986).
- 48) 桑原五郎編, 光学技術, 共立出版, 10章 (1984).
- 49) 日本機械学会編, 伝熱工学資料改訂第4版, 丸善, p. 91 (1996).
- 50) 渡辺滋朗, 斎藤安俊, 基礎金属材料, 共立出版, pp. 217-227 (1979).
- 51) 幸田清一郎, 田久保嘉隆編, 火炎の分光学的計測とその応用 — フレームスペクトロピー —, 学会出版センター, 第6章 (1990).
- 52) 松田東栄, “マグネシウム及び合金の粉じん爆発危険性”, 産業安全研究所報告 NIIS-RR-97, pp. 47-55 (1998).
- 53) K.P. Coffin, “Some physical aspects of the combustion of magnesium ribbons”, *Fifth Symp. (Int.) on Combust.*, The Combust. Inst., pp. 267-276 (1955).
- 54) G.R. Harrison, “*Wavelength tables (1969 edition)*”, M.I.T. Press, USA (1969).
- 55) 鈴木健, “可燃性固体表面に沿っての燃え拡がりにおよぼす厚さおよび密度の影響その5”, 第38回燃焼シンポジウム講演論文集, 日本燃焼学会, pp. 59-60 (2000).
- 56) チャルチング シリラット, 土橋律, 平野敏右, “表面フラッシュ現象の発生機構の実験的研究”, 第33回安全工学研究発表会講演予稿集, 安全工学協会, pp. 41-44 (2000).
- 57) Kirk-Othmer, “*Encyclopedia of chemical technology (Third Ed.)*, Vol. 22, 24, John Wiley and Sons, New York (1984).
- 58) 大塚輝人, 林年宏, “ネオジム — 鉄合金の熱的反応性”, 産業安全研究所研究報告, NIIS-RR-95, pp. 81-88 (1996).
- 59) NEC, フォトトランジスタ PT8L データシート No. LC-2270 (1990).
- 60) F.J. Miller and H.D. Ross, “Further observations of flame spread over laboratory - scale alcohol pools”, *Twenty-fourth Symp. (Int.) on Combust.*, The Combust. Inst., pp. 1703-1711 (1992).
- 61) 八島正明, 松田東栄, “堆積した金属粉に沿った燃え拡がり”, 第37回燃焼シンポジウム講演論文集, 日本燃焼学会, pp. 491-492 (1999).
- 62) 疋田強, 秋田一雄, 改訂燃焼概論, コロナ社, 第7章 (1971).
- 63) 大塚輝人, 松井英憲, P. Wolanski, “水素・酸素気体爆ごう波による金属と水の反応性評価”, 第31回安全工学研究発表会講演予稿集, 安全工学協会, pp. 91-92 (1998).
- 64) 一式尚次, “伝熱工学”, 森田出版, 第5章 (1967).

(平成13年2月3日受理)