

7. 堆積木粉類の酸化発熱性状

琴 寄 崇*
内 藤 道 夫*

Oxidative self-heating behaviors of fifteen different species of wood powder

by Takashi KOTOYORI*
Michio NAITO*

There exist many research reports on various aspects of pyrolysis and combustion phenomena of wood or woody materials. However, researches on oxidative self-heating behaviours of those materials under strict adiabatic condition are very few. For that matter works by Akita et al.²⁾, by Robertson et al.³⁾ and lately by Anthony et al.⁴⁾ are quite precious.

Thus we also tried to measure, at first, oxidative heating behaviors of some species of wood powder in air under atmospheric pressure and effects of coexistent substances on them using TG-DTA methods, and then, tried to measure the oxidative self-heating profiles of these materials using SIT (self-ignition testing apparatus, a sort of an adiabatic self-heating process recorder).

Wood samples subjected to the measurement are fifteen different species, vis., Japanese cypress, Japanese red pine, Paulownia, Zelkova, Sawara cedar, Red lauan, White lauan, Western red cedar, Yellow cypress, Douglas fir, Port Orford cedar, Western hemlock, Spruce and Eli ayanskya. The wood samples were powdered in a mill. The particle size is 30 to 60 mesh.

Standard experimental conditions are as follows. TG-DTA: sample amount, 5 mg; sample cell, Al pan (2.5mm high, 5 mm diameter); gas flow rate, 20 ml/min; heating rate, 2.5K/min. SIT: sample amount, 300 mg; loading density, 0.12 to 0.14 g/ml; sample cell, silica tube(ca. 2 ml); initial(starting) temperature, 150°C.

Main conclusions gained are as follows:

- 1) Adiabatic self-heating profiles of wood powder are linear in most cases and this fact implies that oxidative heating reaction of materials of this kind at temperatures near 150°C is approximately zero-order. This finding fits well in with Anthony's description⁴⁾.
- 2) Relative self-heating rates of fifteen different species of wood powder are given in Table7-2. Red lauan is easiest among them to heat oxidatively, and Spruce is hardest to do so.
- 3) Wood powder, when heated in nitrogen atmosphere, decomposes exothermally. In that case the exothermal shift of DTA curve begins at about 180°C (Fig. 7-20,-21).
- 4) When wood particle is pyrolyzed in oxidative atmosphere, decomposition products are pushed out of the interior of the particle and burn on or near the surface of the particle. In other words it is thought that oxygen does not enter into the wood particle or the charcoal during pyrolysis.

- 5) Self-heating rate of the particle, the size of which is coarser than 30 mesh, is less than that of finer particles(Fig. 7-25).
- 6) Wood powder made from older lumber is easier to heat oxidatively than that made from newer lumber (Fig. 7-32).
- 7) Powder made from bark is easier to heat oxidatively than wood powder (Fig. 7-35, -36).
- 8) Powder made from knot is easier to heat oxidatively than sapwood powder or heartwood powder (Fig. 7-38).
- 9) Soot, which accumulates in the soot-collecting unit set up at the top of the sawdust incinerator, is easier to heat oxidatively than the original wood powder (Fig. 7-40).
- 10) Cu powder shows a remarkable catalytic effect on oxidative heating reaction of wood powder (Fig. 7-52, -53).
- 11) CuO catalyzes the oxidative decomposition reaction of the charcoal at temperatures over 200°C. Although the effect of Pt is more remarkable, the similar effect can be said of Pt, too.
- 12) Fe and Fe₂ O₃ does not show any catalytic action on oxidative thermal decomposition reaction of wood powder.
- 13) A mixture of wood powder and melamine resin (its main component is actually phenol-formaldehyde resin) powder shows a very remarkable oxidative self-heating behavior (Fig. 7-58, -59).
- 14) The oxidative heating reaction of wood powder is hindered by the added lubricating oil at temperature levels of 140 to 150°C, at least. This effect is thought to be due to antioxidant that is usually added to the lubricating oil (Fig. 7-61, -62).

7.1 はじめに

木工機械作業においてはおがくず等の木粉類が多量に発生し、作業場や集塵装置等に飛散堆積するため、これらが自然発火する可能性が存在する。

そこで、われわれは木粉類の常圧空気中における酸化発熱性状ならびにそれらの発熱性状が樹種や共存物質によりどう異なるかを、示差熱重量分析計(以下 T G-D T A) および自然発火試験装置(断熱条件下における試料の発熱過程記録装置, 以下 S I T)¹⁾を用いて測定し、検討した。

なお、木粉類の燃焼ないし熱分解に関する研究例は古くから数多く存在するが、それらを断熱的に保持した場合の酸化発熱速度について、とくに厳密に、測定した例としては、古くは秋田²⁾、Robertson ら³⁾、近くは Anthony ら⁴⁾の試みを除けば、ほとんど知られていない。

7.2 実験法

7.2.1 試料

国内外の汎用樹種として、秋田杉、木曾ヒノキ、赤松、桐、ケヤキ、サワラ、赤ラワン、白ラワン、米杉、米ヒバ、米松、米ヒノキ、米ツガ、スプルー、北洋エゾ松の15種を選んだ。

木粉試料の準備。

まず、バンドソーを用いて供試材のチップ(2~3 mm角)を用意し、ついで、西独 Retsch 社製 ultra centrifugal mill を用い、初め 4 mm、ついで 0.75 mm の mesh screen を順次通すことによって木粉を作成し、その後市販の真ちゅう製フルイ(口径 200 mm)を用い手ふるい法により、30~60 mesh の木粉を採集する。供試木粉の粒径が細かすぎると、S I T の試料容器に充填した場合通気性が不良で測定条件が崩れるので、この程度の粒径の木粉を標準試料としたのである。なお、同一 mesh においても広葉樹粉の密度は一般に針葉樹のそれより大きい。これは恐らく粒の形状が広葉樹粉の場合は球状に近く、針葉樹粉のそれは針状に近いであろう。

7.2.2 実験条件

T G-D T A: 供試量, 5 mg; 試料容器, 深さ 2.5 mm 径 5 mm の Al パン; 空気等のガス流量, 20 ml/min; 昇温速度, 2.5 K/min。雰囲気は常圧空気を標準とする。

S I T : 供試量, 300 mg; 試料容器, 内容積約 2 ml の有孔石英セル(充填密度, 0.12~0.14 g/ml); 初期試料(スタート)温度, 150°C。

S I T のスタート法

有孔石英セルの底に径 9 mm の石英ガラス繊維製フィルターペーパーをおいて孔ふさぎとしてから供試木粉を充填し、その中央に試料温度測定用熱電対を挿入して自然発火試験装置にセットし、窒素気流中初期試料温度に一夜保持し、翌朝ゼロサプレッション操作を行ない、常圧空気を流量 2 ml/min にて送給開始と同時に断熱制御ならびに酸化発熱過程の記録を開始する。木粉等の天然物を S I T にかける場合、試料に含まれる水分のためデータがバラつくことが多いが、一夜窒素雰囲気中で熱処理することにより再現性良好なデータが得られるようになるのである。

なお、赤ラワンに限って、150°C では昇温速度が早すぎて共存物質の効果を比較するのに適当でないので、140°C をスタート温度とした。

7.3 実験結果

7.3.1 木粉類の T G-D T A および S I T の一般的特徴

イ) T G-D T A

Fig. 7-1 に木粉類の T G-D T A の典型例を図式的に示す。

ここに示されたように、木粉類を一定速度で加熱して行く場合の経過は次のようなものである。すなわち、大抵の木粉は 7~10% の水を含んでいるのであるが、90°C までにはほとんど脱水過程を終了し、ついで酸素が存在しているかぎり、120~140°C で酸化発熱を開始し、190~210°C で減量を始める*。その後、200°C 台を通じて減量を伴う発熱が盛んに行われるが、300°C 前後でそれは一段落することがみられる。おそらく、この付近の温度で木粉の「炭化」が終了するものと考えられる。ただし、元素分析の結果、この段階では水素も酸素も未だ若干残存していることがわかった。この時

までの酸化減量率は初期量の約60%に達する。300℃台の温度になると、このようにして生じた炭化物がほぼ一定速度で酸化していくが、その間の発熱は200℃台のそれより穏やかなものである。最後に450℃までに比較的焼けにくい組織として残った残渣が幾分激しく燃焼（同時に減量）して灰化が終了する。

DTAによって示される発熱開始温度は一般に再現性も良くなく、明確に読み取ることのできないデータの部類に属するといえる。たとえば、木曾ヒノキの場合DTAによると窒素中と酸素中との差は193℃になって初めてわかるが、SITなら150℃において窒素中ではまったく発熱がみられないのに対して、酸素が共存すれば明確な酸化発熱効果がみられるのである。

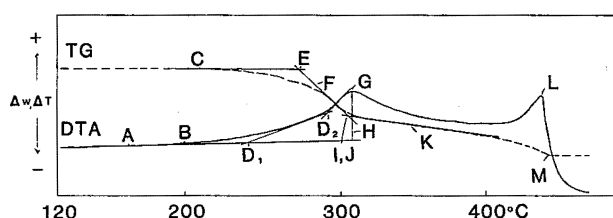


Fig. 7-1 A diagrammatic TG-DTA of wood powder in air.

木粉類の TG-DTA の典型例

Abbreviations: A, beginning point of exothermic shift in DTA curve; B, exothermic drift in DTA curve up to 200°C; C, beginning point of weight-loss; D₁, beginning point of the first rapid heating; D₂, beginning point of the second rapid heating; E, beginning point of rapid weight-loss; F, maximum weight-loss rate; G, the first exothermic peak; H, peak height; I, conclusion point of charring; J, percentage of weight-loss up to charring; K, weight-loss rate of char; L, the second exothermic peak; M, temperature at which wood powder is reduced to ashes.

* 酸素存在下、減量開始は200℃前後になってようやく観測されるようになるに対し、発熱開始は130℃前後からみられることから、木材表面で水素引き抜きのような反応がおきているものと考えられる。したがって当然減量するはずであるが、微量なので検出できないのであろう。

200℃までの昇温幅に関するコメントについては7.3.2節を参照されたい。

常圧空気中のDTAで得られる急熱開始温度は高压酸素中のDTAで測定される発火点に相当するようである⁹⁾。

最大減量速度は加熱による木材のガス化速度（燃焼時における火炎量）に比例する量であろうと考えられる。

第1ピーク、すなわち、急速発熱終了点はいずれの樹種においても炭化終了温度にほぼ一致することがみられる。

炭化物の減量速度はおきの燃えやすさの尺度となろう。

ロ) SIT

SITによる木粉類の断熱的酸化発熱軌跡は本報で示されるほとんどのSIT図において明らかなように直線の上昇であって、このことは木粉類の150℃付近における酸化発熱反応が零次であることを示していると考えられる。このことは文献4)の結論とも一致している。ただし、スタート後30分程は昇温過程が徐々に加速していく様子がみられるが、それはこの間雰囲気窒素から空気に次第に置換していくことによるものである。したがって、その後の直線の上昇部分の傾斜を発熱反応の速度に比例する量として各種の発熱性の比に用いることとした。

7.3.2 樹種による酸化発熱性の違い

イ) TG-DTA

15種の木粉に関するTG-DTA結果の一覧をTable 7-1に掲げる。上から下へと発熱性の大きい樹種の順に配列してある。また、それらのDTAチャートをFig. 7-2~7-16に示す。TGの場合樹種による著しい変動が現われにくいので、以下これを示すのは原則として省略することとする。赤ラワンの場合3ピーク生ずるのが特徴である。米材の場合第2ピークが崖状で終るものが多い。

さて、木粉類のTG-DTA結果はSIT結果との明白な相関性を示さなかった。つまり、DTAにおいて一般に発熱開始温度が低く200℃までの昇温幅が大きい木粉はSITによる酸化発熱性も大きいであろうと予想されるところであるけれども、一概にそうとはいえない結果が得られている。これは、一つには・樹種

Table 7-1 TG-DTA results of fifteen different species of wood
15の樹種に関するTG-DTA 結果一覧表

Wood species	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
	%	°C	mm	°C	°C	°C	°C	°C	cm	°	°C	%	°C	°C
赤ラワン (Red lauan)	9	130	5.5	195	232	241	292	37	27°	298	57	0.044**371*	420	440
米 杉 (Western red cedar)	5	135	2.7	177	217	278	310	26	45°	309	59	0.025	421	453
ケ ヤ キ (Zelkova)	8	121	4.3	188	219—288	263	305	35	35°	310	65	0.032	405	419
サ ワ ラ (Sawara cedar)	10	143	2.0	211	241—298	277	314	27	39°	315	61	0.025	441	453
白ラワン (White lauan)	8	149	2.7	180	204—278	276	306	27	50°	305	64	0.026	427	447
米ヒノキ (Port Orford cedar)	9	137	1.9	184	223—296	279	311	25	51°	309	67	0.026	443	451
秋 田 杉 (Japanese red wood)	11	159	2.2	205	229—282	260	300	28	34°	304	63	0.032	400	420
赤 松 (Japanese red pine)	8	170	2.0	187	225—291	278	309	28	48°	308	59	0.027	437	445
米 松 (Douglas fir)	8	162	2.4	213	222—292	278	309	26	48°	309	63	0.025	434	463
北洋エゾ松 (Eli ayanskya)	8	173	0.9	198	214—293	277	311	27	49°	310	65	0.026	429	443
桐 (Paulownia)	7	194	0.3	182	225—289	269	302	26	48°	305	71	0.023	415	432
木曾ヒノキ (Japanese cypress)	8	148	1.7	201	230—295	279	309	26	49°	309	66	0.024	430	434
米 ツ ガ (Western hemlock)	8	186	0.6	231	218—303	289	321	25	48°	319	64	0.023	443	461
米 ヒ バ (Yellow cypress)	7	157	1.9	213	229—297	280	311	25	50°	309	66	0.025	431	440
スプルース (Spruce)	8	154	1.6	216	222—295	281	311	25	53°	309	65	0.023	453	459

Abbreviations : A, water content; B, beginning point of exothermic shift in DTA curve; C, exothermic drift in DTA curve up to 200°C; D, beginning point of weight-loss; E, beginning point of rapid heating; F, beginning point of rapid weight-loss; G, first exothermic peak; H, peak height; I, maximum weight-loss rate; J, conclusion point of charring; K, percentage of weight-loss up to charring; L, weight-loss rate of char; M, second exothermic speak; N, temperature at which wood powder is reduced to ashes.

*Red lauan shows three exothermic peaks in its DTA curve. **Unit : mg/min. ***Most wood powder samples show two rapid heating stages in their DTA curves.

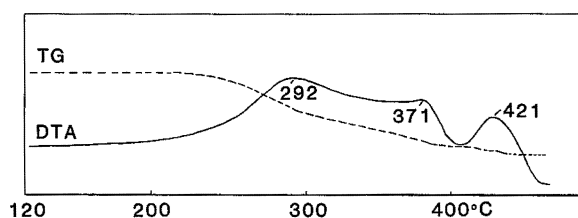


Fig. 7-2 TG-DTA of Red lauan.
赤ラワンのTG-DTA

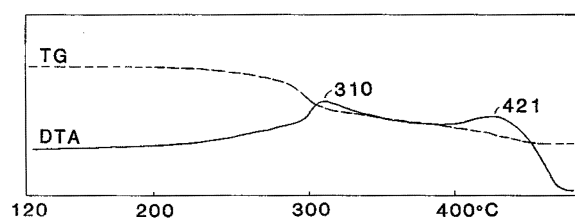


Fig. 7-3 TG-DTA of Western red cedar.
米杉のTG-DTA

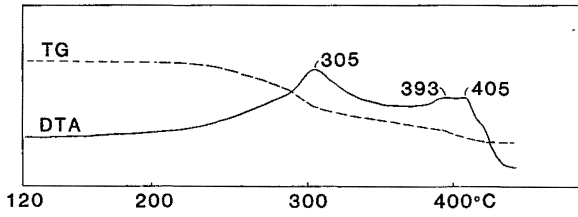


Fig. 7-4 TG-DTA of Zelkova.
ケヤキのTG-DTA

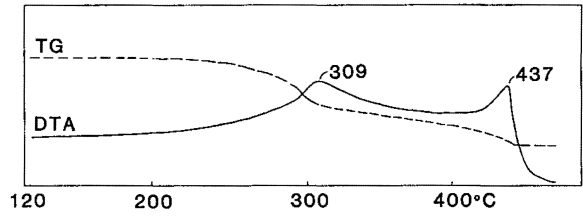


Fig. 7-9 TG-DTA of Japanese red pine.
赤松のTG-DTA

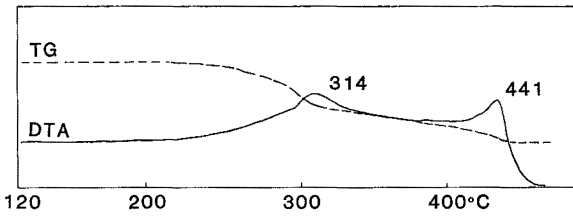


Fig. 7-5 TG-DTA of Sawara cedar.
サワラのTG-DTA

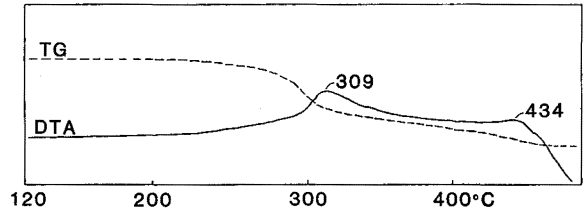


Fig. 7-10 TG-DTA of Douglas fir.
米松のTG-DTA

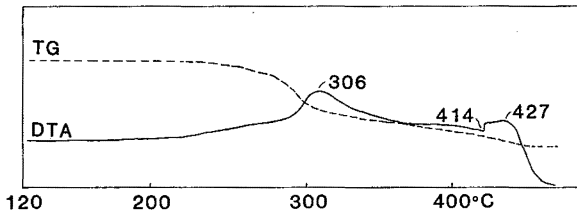


Fig. 7-6 TG-DTA of White lauau.
白ラウアのTG-DTA

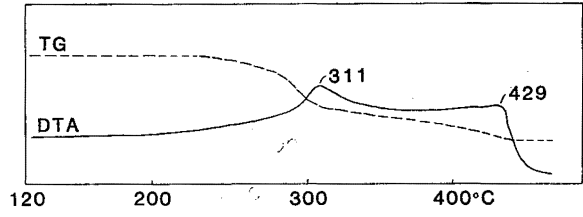


Fig. 7-11 TG-DTA of Eli ayanskyia.
北洋エゾ松のTG-DTA

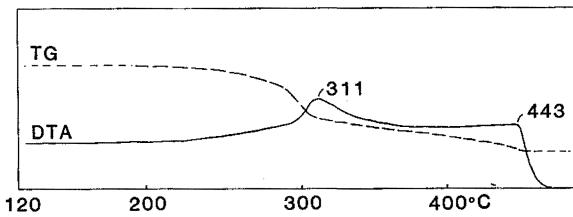


Fig. 7-7 TG-DTA of Port Orford cedar.
米ヒノキのTG-DTA

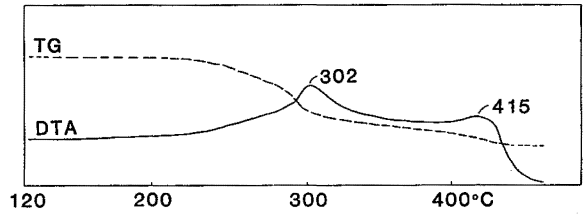


Fig. 7-12 TG-DTA of Paulownia.
桐のTG-DTA

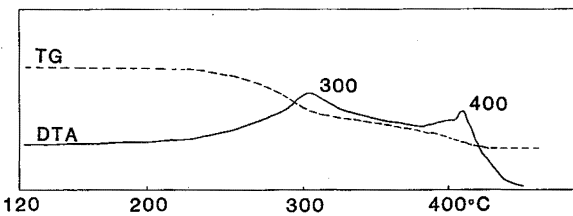


Fig. 7-8 TG-DTA of Japanese red wood.
秋田杉のTG-DTA

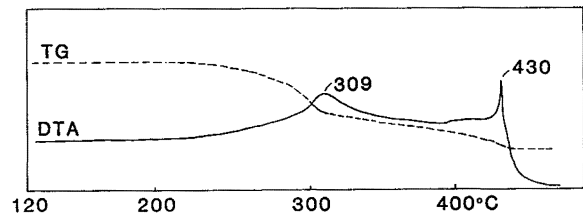


Fig. 7-13 TG-DTA of Japanese cypress.
木曾ヒノキのTG-DTA

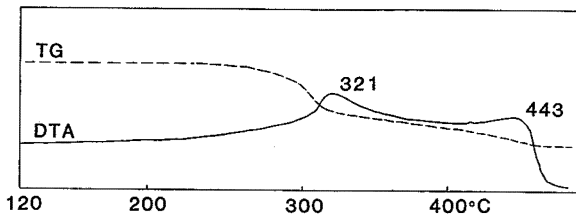


Fig. 7-14 TG-DTA of Western hemlock.
米ツガのTG-DTA

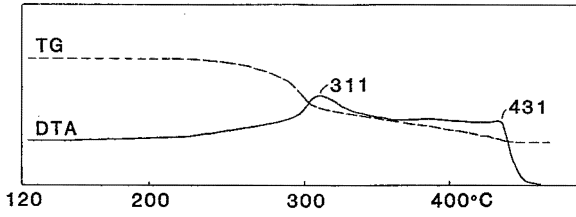


Fig. 7-15 TG-DTA of Yellow cypress.
米ヒバのTG-DTA

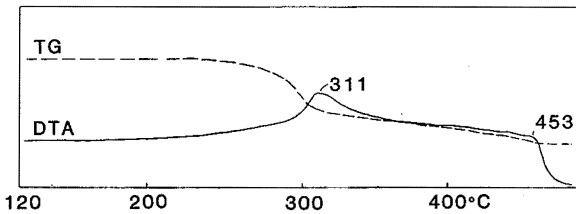


Fig. 7-16 TG-DTA of Spruce.
スプリースのTG-DTA

によっては、酸化発熱性の小さなものでも100°CにおけるDTA軌跡に、DTA固有の諸条件により、発熱側への屈曲が生ずるため、見掛け上大きな200°Cまでの昇温幅を示す場合があることによるものであろう。

酸化発熱しやすい樹種の最大減量速度は、赤ラワンを別格として、40°前後である。一方、発熱しにくい樹種のそれは50°前後である。つまり、発熱しやすい木粉はだんだん分解し、発熱しにくい木粉は、加熱された場合、比較的高温まで堪えた後、いったん分解を開始すれば比較的激しく分解する、といえる。

ロ) S I T

Fig. 7-17~7-19に15種の木粉のS I T軌跡を5種ずつ*、また、Table 7-2にこのような軌跡の傾斜に基づく自然発熱性の相対比を掲げる。

Table 7-2において赤ラワンやケヤキが酸化発熱しやすいことが示されているが、この事実は既に報告されている傾向と一致している²⁾。赤ラワンは家具や室内造作用材料としてよく用いられている樹種であるが、このものの耐熱酸化性は他の樹種より格段に見劣りす

ることがわかる。また、わが国において古来より桐やヒノキが比較的の火災に強い性質をもつとされているけれども、本測定においても明らかにその傾向はでている。ただし、本測定で問題とする木粉の酸化発熱性と燃焼性は必ずしも対応するものではない。前者は木粉の100°C台におけるDTAやS I T性状に対応するものであるのに対し、後者は木粉の全体的な熱的性質に左右される物性である。

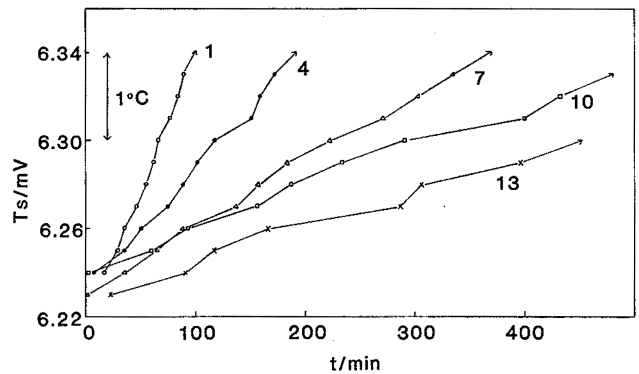


Fig. 7-17 Heating loci of five different species of wood powders under adiabatic condition at 150°C(I). Arabic numerals in the figure correspond to wood species shown in Table 7-2, respectively. 樹種による酸化発熱性の違い (ソノ1)

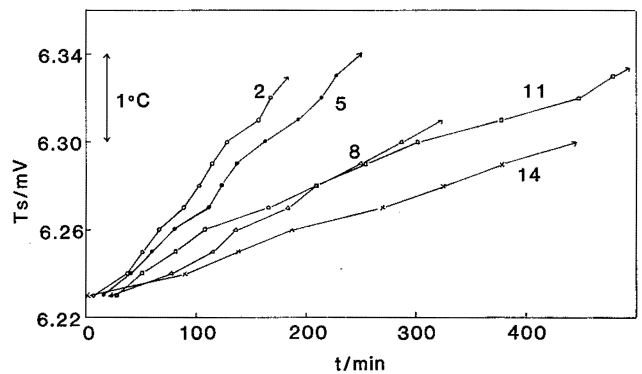


Fig. 7-18 Heating loci of five different species of wood powders under adiabatic condition at 150°C(II). Arabic numerals in the figure correspond to wood species shown in Table 7-2, respectively. 樹種による酸化発熱性の違い (ソノ2)

* 以下S I T図において試料の温度 (Ts) をCA熱電対の出力 (mV) で表わすこととする。

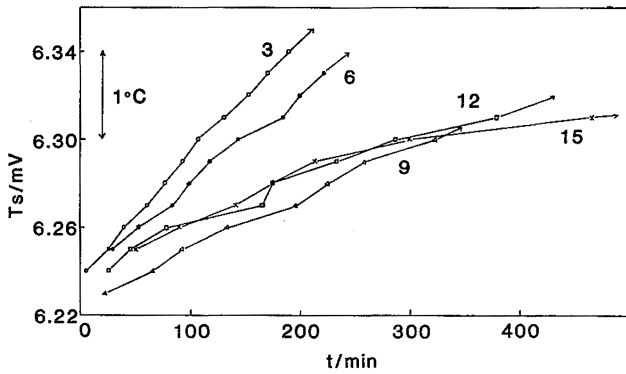


Fig. 7-19 Heating loci of five different species of wood powders under adiabatic condition at 150°C(III). Arabic numerals in the figure correspond to wood species shown in Table 7-2, respectively. 樹種による酸化発熱性の違い (ソノ3)

Table 7-2 Relative self-heating rates of fifteen wood powders
木粉類の自然発熱性の相対比

1	Red lauan	33
2	Western red cedar	15
3	Zelkova	15
4	Sawara cedar	15
5	White lauan	13
6	Port Orford cedar	10
7	Japanese red wood	8
8	Japanese red pine	7
9	Douglas fir	6
10	Elj ayanskya	5
11	Paulownia	5
12	Japanese cypress	4
13	Western hemlock	4
14	Yellow cypress	4
15	Spruce	2

7.3.3 雰囲気の効果

イ) DTA

Fig. 7-20, 7-21にそれぞれ赤ラワンならびに秋田杉粉についての雰囲気の効果に関するDTAを掲げる。

赤ラワンについての雰囲気効果に関するDTA結果はほとんどの指標が窒素中、空气中、酸素中の順に低下することを示した。それらのうち、第3ピーク的位置は雰囲気に関係なく420°C付近に生ずる。このことは

このピークが炭化物の表面酸化でなく、その内部における発熱分解反応の生起に対応するものであることを示しているのであろう。炭化物の減量も空气中と酸素中とで差はなく、この減量反応も炭化物内部の反応であって表面酸化反応ではないことがわかる。

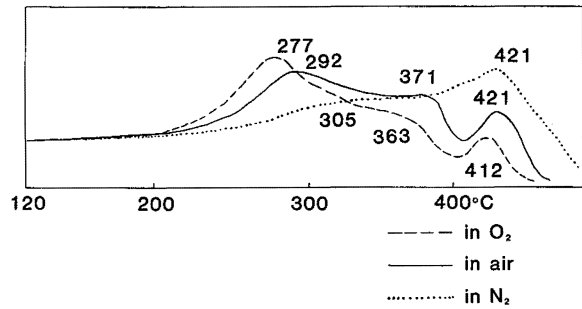


Fig. 7-20 Effect of atmosphere on DTA of Red lauan.

赤ラワンのDTAにおよぼす雰囲気の効果

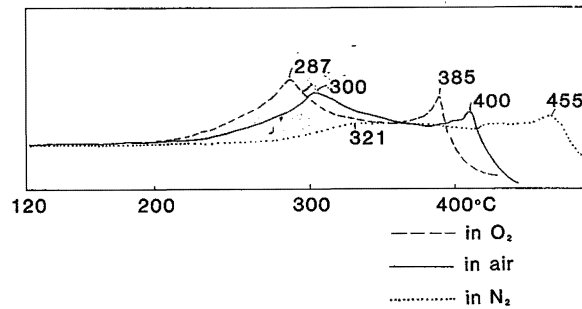


Fig. 7-21 Effect of atmosphere on DTA of Japanese red wood.

秋田杉のDTAにおよぼす雰囲気の効果

秋田杉のDTAをみると、200°Cまでの昇温幅や全体的な発熱ピークの大きさから、秋田杉が赤ラワンより酸化発熱性の低い樹種であることは明白である。ただし、最大減量速度と炭化までの減量率は秋田杉の方が大きく、このことから、焼け(酸化発熱)は赤ラワンの方が生じやすいが、いったん着火した後の燃焼速度は秋田杉の方が大であろうと予想できそうである。秋田杉の急速発熱は2段階に分れていて220~230°Cのそれと270~280°Cのそれがある。これからも杉の方が赤ラワンより加熱(火)に強いといえそうである。

また、熱分解しやすい赤ラワンの場合には、酸素分圧の高いほど第1ピーク付近で大部分発熱分解してしまい、400°C付近の灰化ピークは酸素分圧の高いほど低

い。しかも、窒素中でも灰化ピークは高温側にドリフトしない。熱分解しにくい秋田杉の場合には、たしかに酸素分圧の高いほど第1ピークは高くなるが、灰化ピークは酸素分圧の低い雰囲気中ほど高温側にずれる。

なお、木粉は窒素中でも発熱的に分解することは明らかである。ただし、その場合、発熱開始温度は180℃前後となる。木粉はC, H, Oからなる高分子の集合体であるため、百数十度に加熱すると分子内に含まれている酸素により発熱的に分解を開始するのであろう。

また、酸素中でも窒素中でも減量開始温度は変わらず200℃前後である。さらに、窒素中、酸素中を問わず生成した炭化物の重量は初めの木粉量の約40%であってほとんど変わらない。ただし、炭化物を元素分析してみると、酸素存在下で生成する炭化物中のHとOの割合は窒素中でのそれに比してももちろん少な目であることは事実である。

これらのことは、酸素共存下で熱分解させた場合でも、木材内部から押し出されてくる分解生成物が表面で酸化燃焼するにすぎず、炭化しつつある生成物の内部へは酸素は入り込むことなく熱分解が進行することを示唆しているものと考えられる。したがって、熱分解中、酸素-木粉(ないし炭化物)内部の相互作用はないとしてよい。

ロ) S I T

Fig. 7-22, 7-23にそれぞれ赤ラワンならびに秋田杉についての雰囲気効果に関するS I Tを掲げる*。赤

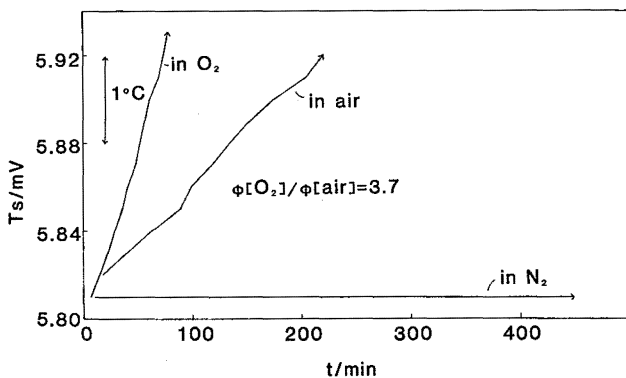


Fig. 7-22 Effect of atmosphere on heating locus of Red lauan at 140°C.
赤ラワンの昇温軌跡におよぼす雰囲気の効果

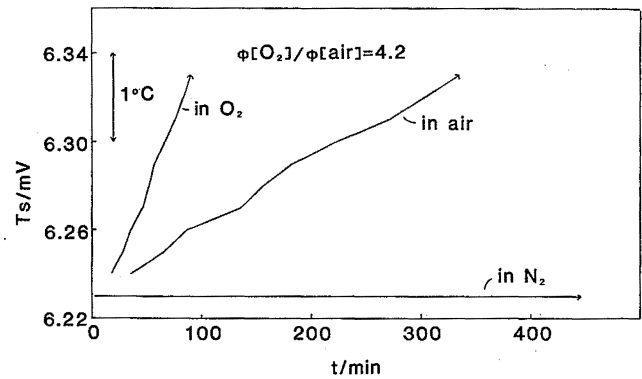


Fig. 7-23 Effect of atmosphere on heating locus of Japanese red wood at 150°C
秋田杉の昇温軌跡におよぼす雰囲気の効果

ラワンの場合種々の効果を見る際150℃では昇温が速すぎて比較するのに不便なので、以下すべて140℃にて測定比較することとする。赤ラワンと秋田杉に関する空気中と常圧酸素中との昇温速度の比は一致しないが、これは酸素の助燃効果が比較的焼けにくい樹種(秋田杉)に対してより著しく現われるのであろうと推察することができる。

7.3.4 粒径の効果

イ) DTA

Fig. 7-24に赤ラワンについて粒径の効果を示すDTAを掲げる。粒径が小さい場合ほど酸化発熱ピークは大となるが、これは粒子表面積の増大に基づく分解のしやすさを反映する現象であろう。

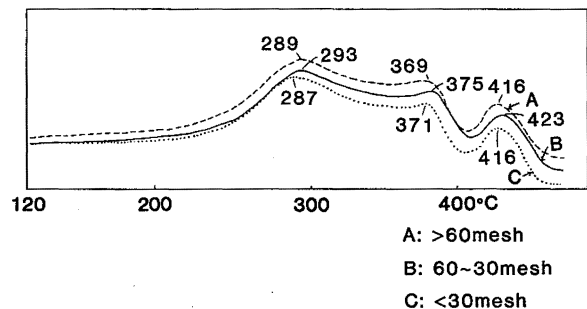


Fig. 7-24 Effect of mesh number on DTA of Red lauan.
赤ラワンのDTAにおよぼす粒径の効果

* 以下φは昇温速度を意味するものとする。

ロ) S I T

Fig. 7-25, 7-26にそれぞれ秋田杉および米ヒノキについて粒径の効果を示すS I Tを掲げる。ここで興味深いことは秋田杉の場合細粒と中粒が同一昇速を示すことである。したがって、30~60mesh より細かい木粉を供試しても昇温速度がさらに大になることは期待できないことが明らかにされたことになる。しかし、粒径が30 mesh 不通過となると昇温速度が落ちてくることはいずれの場合にも明瞭にみられた。

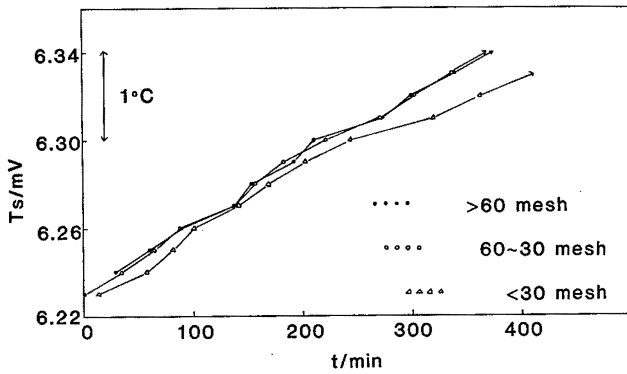


Fig. 7-25 Effect of mesh number on heating locus of Japanese red wood at 150°C
秋田杉の昇温軌跡におよぼす粒径の効果

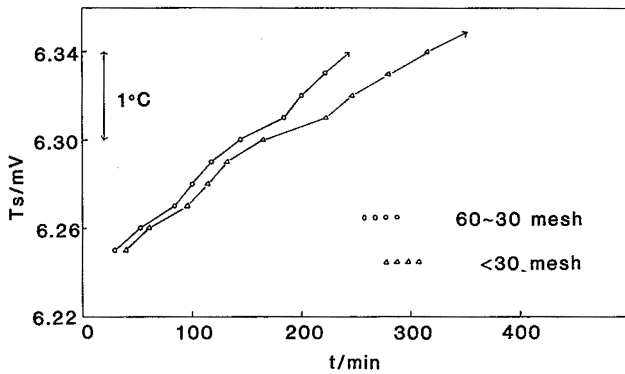


Fig. 7-26 mesh number on heating locus of Port Orford cedar at 150°C
米ヒノキの昇温軌跡におよぼす粒径の効果

7.3.5 S I T に及ぼす試料量の効果

S I Tセル内に充填する試料量の効果を、赤マツおよびケヤキの場合を例にとり、各々Fig. 7-27, 7-28に掲げる。試料量を1/3増やすと観測される昇温速度は約1.5倍増大する。このことから少量試料につき相

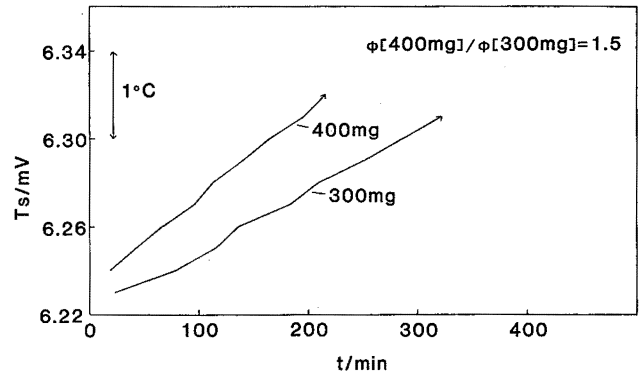


Fig. 7-27 Effect of sample amount on heating locus of Japanese red pine at 150°C
赤松の昇温軌跡におよぼす試料量の効果

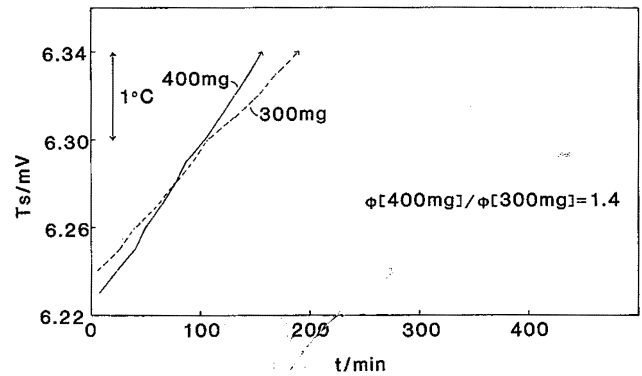


Fig. 7-28 Effect of sample amount on heating locus of Zelkova at 150°C
ケヤキの昇温軌跡におよぼす試料量の効果

互に発熱性を比較するという目的を達するには、少なくとも試料量を一定とすべきことは明らかである。

7.3.6 D T A に及ぼす昇温速度の効果

Fig. 7-29, 7-30に赤ラワンおよび秋田杉のD T Aに及ぼす昇温速度の効果を示す。赤ラワンの場合昇温速度を上げていくと各ピークは高温側へ移動して行き、同時にピークも次第に大きくなって行く。秋田杉もまったく同様な挙動を示す。このものの炭化物は昇温速度が5 K/min, 10K/min となると420°C付近で発火する。

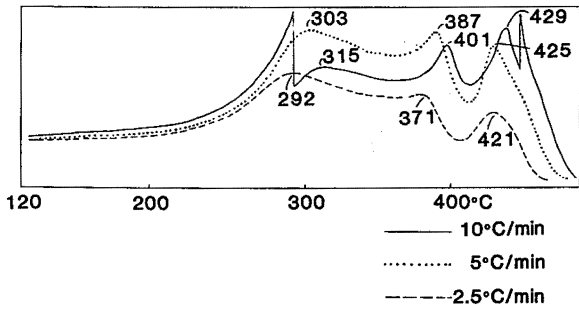


Fig. 7-29 Effect of heating rate on DTA of Red lauan.

赤ラワンのDTAにおよぼす昇温速度の効果

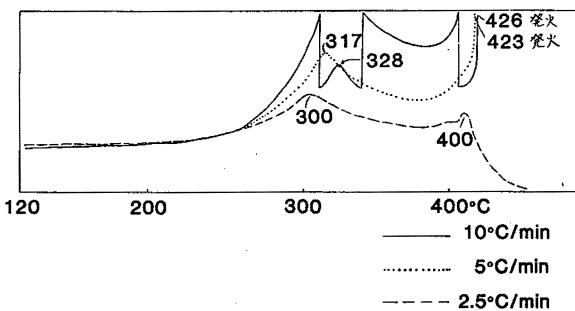


Fig. 7-30 Effect of heating rate on DTA of Japanese red wood.

秋田杉のDTAにおよぼす昇温速度の効果

7.3.7 古材と新材の酸化発熱性状の比較

イ) DTA

Fig. 7-31に木曾ヒノキの新材と古材 (20年程室内に

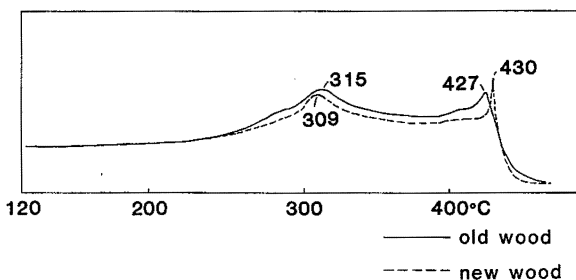


Fig. 7-31 Difference between DTA curves of new and old wood, in the case of Japanese cypress.

新材と古材のDTA曲線の違い, 木曾ヒノキの場合

て支柱として使用された材) に関するDTA結果を掲げる。ここでは古材の方が全体として僅かに易燃性である様子がうかがえる。

ロ) SIT

Fig. 7-32に同一試料についてのSIT結果を示す。やはり古材の方が僅かに酸化による発熱性が高い傾向が示された。

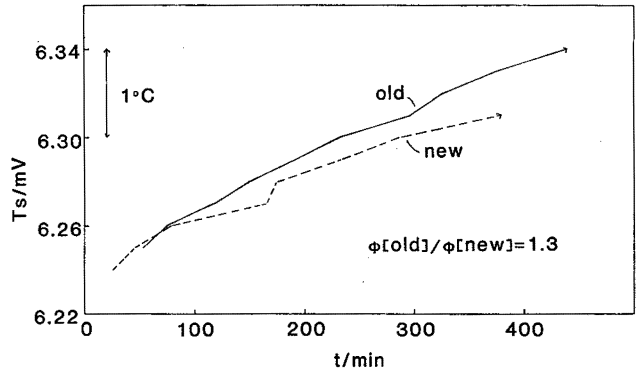


Fig. 7-32 Difference between heating loci of new and old wood at 150°C, in the case of Japanese cypress.

木曾ヒノキの新材と古材の昇温軌跡の違い

7.3.8 樹皮と木質部の酸化発熱性状の比較

イ) DTA

Fig. 7-33, 7-34に各々桐およびケヤキの樹皮(bark)と木質部(wood)についてのDTAを示す。桐皮は200°C

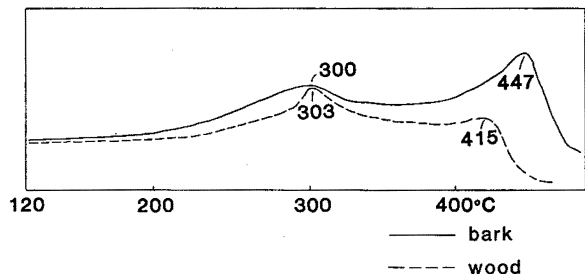


Fig. 7-33 Difference between DTA curves of bark and wood, in the case of Paulownia.

桐の樹皮と木質のDTA曲線の違い

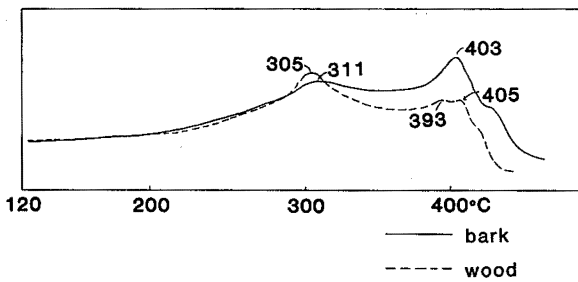


Fig. 7-34 Difference between DTA curves of bark and wood, in the case of Zelkova. ケヤキの樹皮と木質部のDTA曲線の違い

以下で明らかに木質部より大きな発熱性を示した。なお、桐皮の場合灰分はほとんど残存しないが、ケヤキ皮（コルク質）には灰分が8%含まれている。

ロ) S I T

Fig. 7-35, 7-36にそれぞれ同一試料についてのS I

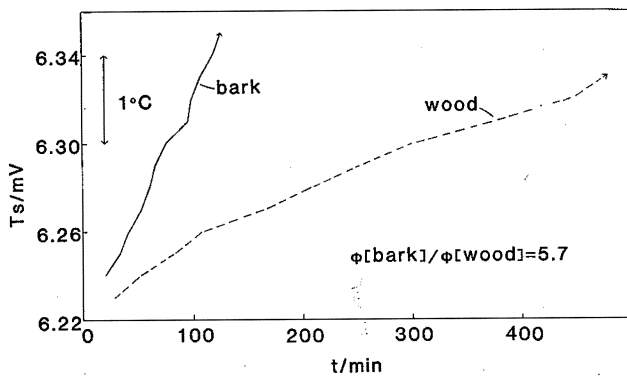


Fig. 7-35 Difference between loci of bark and wood at 150°C, in the case of Paulownia. 桐の樹皮と木質部の昇温軌跡の違い

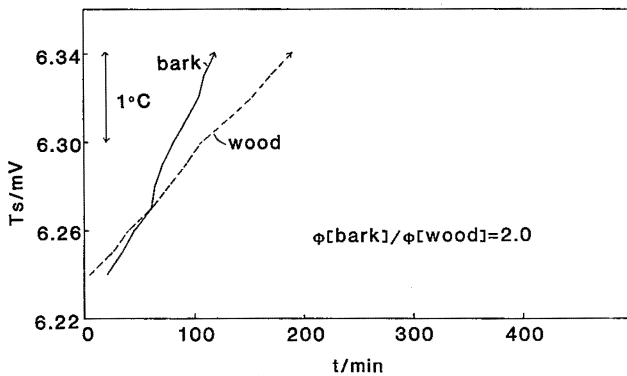


Fig. 7-36 Difference between heating loci of bark and wood at 150°C, in the case of Zelkova. ケヤキの樹皮と木質部の昇温軌跡の違い

T結果を示す。やはり樹皮は木質部より酸化発熱しやすいことがはっきり示された。

7.3.9 フシ部, 辺材および心材の酸化発熱性状の比較

イ) DTA

Fig. 7-37に木曾ヒノキ古材について、心材(heart-wood), 辺材(wood)およびフシ(knot)の酸化発熱性の差に関するD A Tを掲げる。ここでは全体としての発熱量の大きさは心材, 辺材, フシの順に示されている。

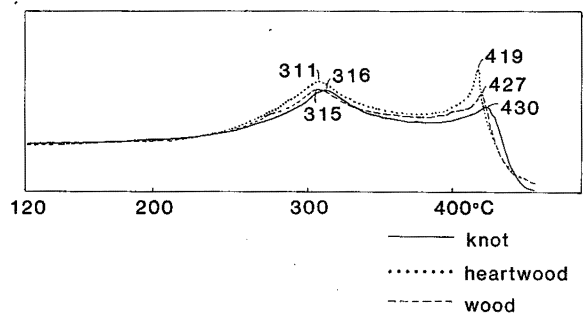


Fig. 7-37 Difference among DTA curves of knot, heartwood and wood, in the case of old lumber of Japanese cypress. 木曾ヒノキ古材のフシ, 心材および辺材のDTA曲線

ロ) S I T

一方、同一試料につきS I T性状を測定した結果(Fig. 7-38), 少なくとも150°Cに保って空気を通じた

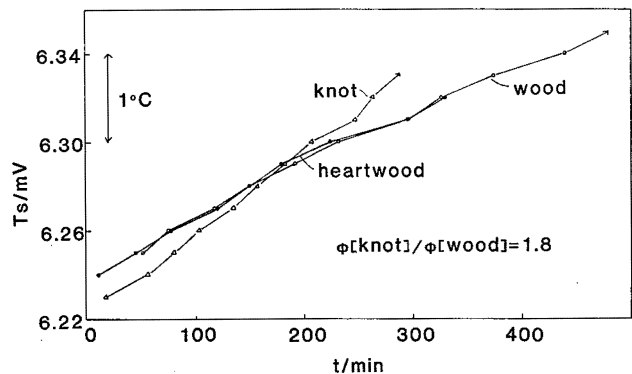


Fig. 7-38 Difference among heating loci of knot, heartwood and wood at 150°C, in the case of old lumber of Japanese cypress. 木曾ヒノキ古材のフシ, 心材および辺材の昇温軌跡の違い

場合もっとも発熱性の大きなものはフシ部であり、心材と辺材はほとんど同一の昇温速度を示すことがわかった。以上、要するに、火付け材としては古材や樹皮やフシがよく、いったん着火した後火勢を強めるには心材がよいことになる。

7.4.10 媒煙除去装置にたまるススの酸化発熱性状

大抵の木工場には工程に付随して発生する木屑やオガクズを処理するための焼却炉またはボイラーが設置されているが、これから生ずる媒煙を公害防止の見地から捕集するため、媒煙除去装置が炉等についているのが普通である。ところで、これに貯まるスス(soot, 炭粉状)は非常に発火しやすく、かつ燃えやすいことが知られている。そこで某木工場からスス(原材は米ツガとのこと)の提供を受け、ススと原材との酸化発熱性を比較した。

イ) DTA

Fig. 7-39をみると、200℃以下においてやはりススの発熱性が原材と比較して顕著であること、および全体として易燃性であることがわかる。

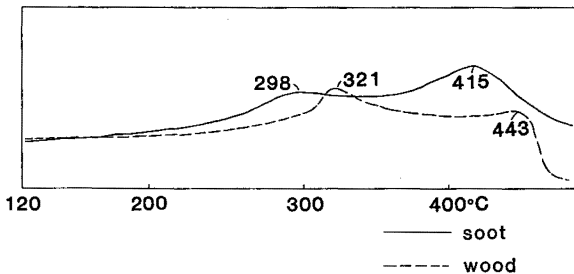


Fig. 7-39 Difference between DTA curves of soot which accumulates in collecting unit set at the top of the saw-dust incinerator and original wood from which the soot arises, in the case of Western hemlock.

オガクズ焼却炉付設の集じん装置にたまるススと原材のDTA曲線の比較

ロ) S I T

Fig. 7-40には、ススは原材に比して昇温速度が4.4倍ほど大であることが示された。

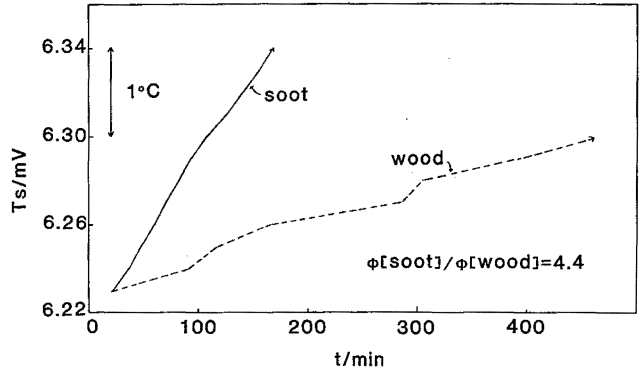


Fig. 7-40 Difference between heating loci of the soot and the original wood, in the case of Western hemlock.

米ツガのススと原材の昇温軌跡の比較

7.3.11 金属類の共存効果

赤ラワンおよび秋田杉につき Cu, CuO, Fe, Fe₂O₃, Pt の5種の物質を添加した場合の効果をも DTA および S I T によりチェックしてみた。その結果、樹種が異なることによる著しい効果の違いはみられなかった。

イ) DTA

添加割合は木粉 5 mg に対し添加物質(試薬 1 級品をそのまま用いた)を 5 mg (Pt のみ 33 mg とする, 厚さ 0.1 mm, 径 5 mm の Pt 板から細片として切り出したもの)とした。

a) Cu

Fig. 7-41, -42 にそれぞれ赤ラワンおよび秋田杉粉に Cu 粉を添加した場合の DTA を示す。いずれの場合にも著しい助燃効果がみられる。とくに第 1 ピークの直後に新たな発熱ピークが現れることが特徴である。Cu 粉は木粉の酸化発熱反応に触媒効果をもつようである(7.3.11 節 S I T の項参照)。赤ラワンの場合、390℃で試料は灰化を完了してしまい、第 3 ピークはほとんど消失してしまうまでになる。なお、Cu 粉自身の酸化性状を X 線回折で調べたところ、200℃以下で CuO が生成すること、300℃以上でそれが CuO に変化していくことがわかっている。

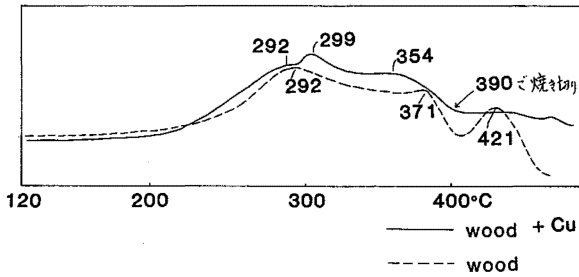


Fig. 7-41 DTA of Red lauan-Cu system. The mixture ratio is 5mg:5mg.
赤ラワン-Cu系のDTA

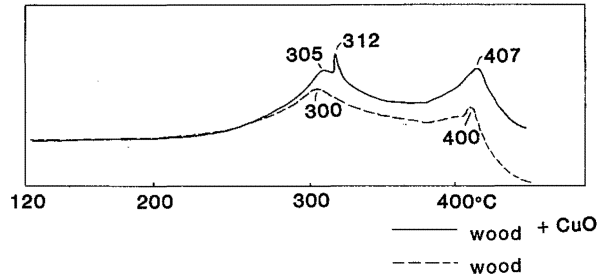


Fig. 7-44 DTA of Japanese red wood-CuO system. The mixture ratio is 5mg:5mg.
秋田杉-CuO系のDTA

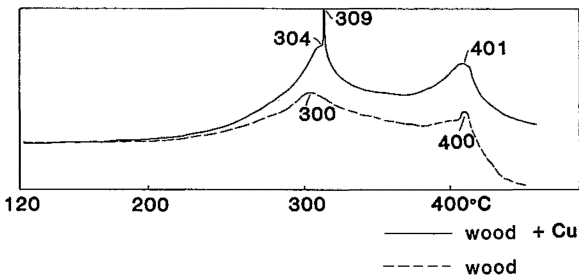


Fig. 7-42 DTA of Japanese red wood-Cu system. The mixture ratio is 5mg:5mg.
秋田杉-Cu系のDTA

b) CuO

Fig. 7-43, -44にそれぞれ赤ラワンおよび秋田杉粉にCuO粉を添加した場合のDTAを示す。CuOは有機物質の酸素酸化反応に対する触媒として知られている。ここに示された結果によると、たしかに熱分解開始後の最大減量速度や炭化物の減量速度はCuO共存により増大するが、200°C以下の温度レベルではその効果は著しくない。このことはSITの結果にも現われている。また、赤ラワンより秋田杉に対してCuOの共存効果は大きいようである。本来焼けにくい樹種(秋

田杉)に対するCuOの助燃効果は焼けやすい樹種(赤ラワン)に対するより大きく現われるのであろう。

さて、ろ紙(ほとんど純粋なセルロースから成ると考えられる、東洋ろ紙製定性用No.2ろ紙を3mmφに打ち抜いたものを試料とした)に対するCuOの効果調べることにより、木粉に対するCuOの効果につき考察を深めてみた(Fig. 7-45)。その結果、セルロースの炭化分解に起因するとみられる313°Cのピークは動かないこと、ろ紙中にわずかに残存しているヘミセルロースの酸化によると考えられるピークが低温側の275°Cに出ることがわかった。316°Cに出るピークがセルロースの炭化生成物の燃焼によるものであることはTGから推定された。したがって、赤ラワンのようにヘミセルロースを多く含む木粉にCuOを共存させるとセルロースよりヘミセルロースが早く焼けるため、CuOがない場合290°Cに出る発熱ピークが二つに分れる結果となり、まず280°Cにヘミセルロースによるピークが生じ、セルロースはより高温まで残存し、独立に熱分解して307~310°Cに現われるようになると推定される。つまり、焼けにくい樹種はヘミセルロースの含

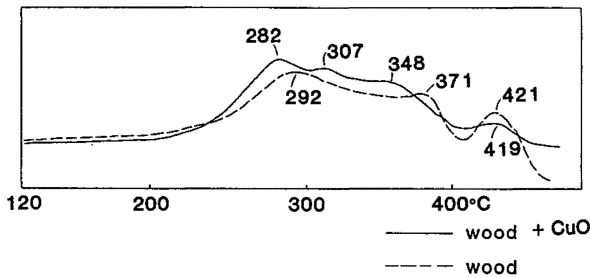


Fig. 7-43 DTA of Red lauan-CuO system. The mixture ratio is 5mg:5mg.
赤ラワン-CuO系のDTA

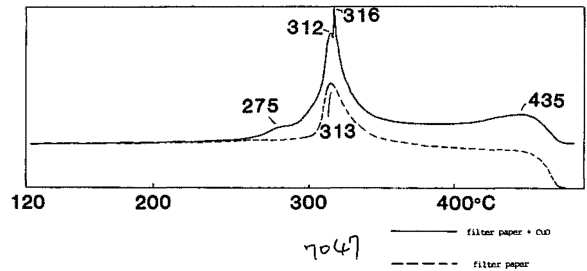


Fig. 7-45 DTA of filter paper-CuO system. The mixture ratio is 5mg:5mg.
ろ紙-CuO系のDTA

有量が少なく、これに CuO を共存させても第 1 ピークが低温側にシフトすることはないと考えてよいのではなかろうか。

c) Fe および Fe₂O₃

これらは、少なくとも赤ラワンや秋田杉に対し、DTA の全温度領域にわたり、ほとんど効果を及ぼさなかった。これらを Fig. 7-46~7-49 に掲げる。

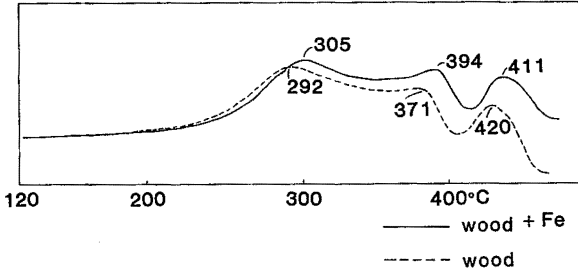


Fig. 7-46 DTA of Red lauan-Fe system. The mixture ratio is 5mg:5mg.
赤ラワン-Fe 系の DTA

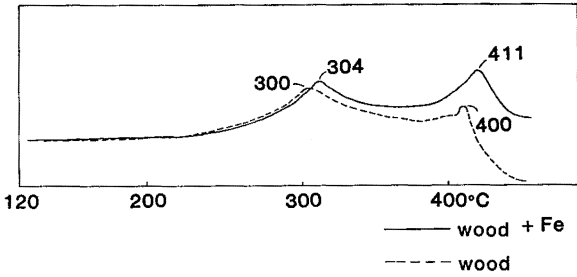


Fig. 7-47 DTA of Japanese red wood-Fe system. The mixture ratio is 5mg:5mg.
秋田杉-Fe 系の DTA

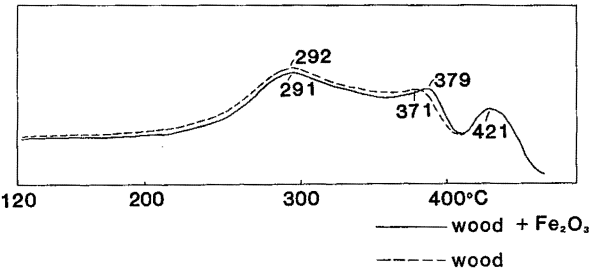


Fig. 7-48 DTA of Red lauan-Fe₂O₃ system. The mixture ratio is 5mg:5mg.
赤ラワン Fe₂O₃ 系の DTA

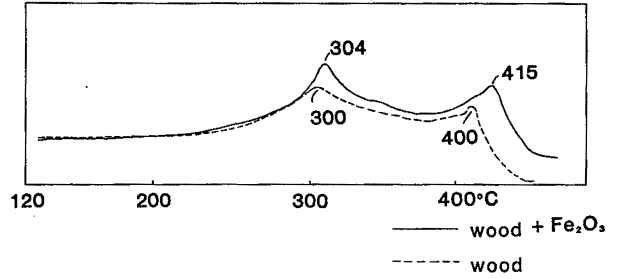


Fig. 7-49 DTA of Japanese red wood-Fe₂O₃ system. The mixture ratio is 5mg:5mg.
秋田杉-Fe₂O₃ 系の DTA

d) Pt

Fig. 7-50, -51 にそれぞれ赤ラワンおよび秋田杉粉に Pt 細片を添加した場合の DTA を示す。Pt が、いったん木粉の熱分解が始まるや、その酸化発熱分解を促進することは明らかである。すなわち、第 1 ピークは低温側に移動しかつ大きくなる。

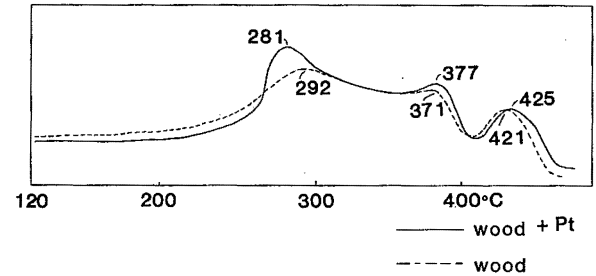


Fig. 7-50 DTA of Red lauan-Pt system. The mixture ratio is 5mg:33mg.
赤ラワン-Pt 系の DTA

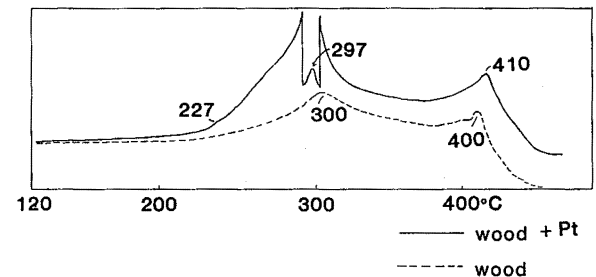


Fig. 7-51 DTA of Japanese red wood-Pt system. The mixture ratio is 5mg:33mg.
秋田杉-Pt 系の DTA

ロ) S I T

Fig. 7-52, -53にそれぞれ赤ラワンおよび秋田杉につき同一組み合わせに関するS I T性状を測定した結果を示す。両図において目につくのはCu添加物のみ未添加木粉のそれに比しておよそ3倍の昇温速度を示すことである。Cuは木粉の200℃以下での発熱酸化反応に触媒効果をもつものと考えられる。というのは、Cu粉単独なら140℃において初期昇温はかなり迅速ではあるが、約4 K昇温後発熱は停止してしまうのに*

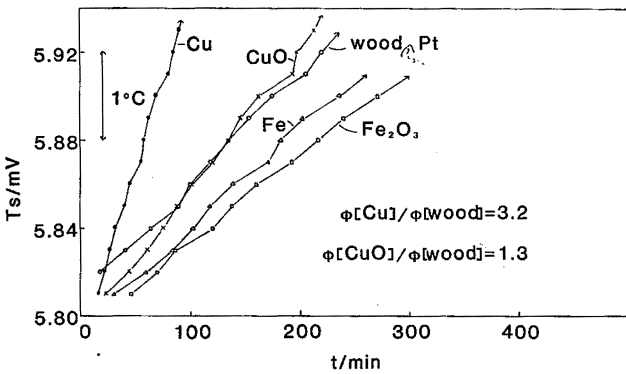


Fig. 7-52 Effect of metals and metal oxides on heating locus of Red lauan at 140°C. The mixture ratio is 300mg: 100mg, respectively.
赤ラワンの昇温軌跡におよぼす金属粉類の効果

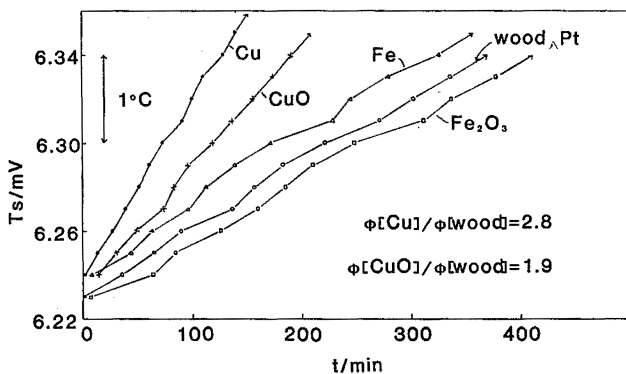


Fig. 7-53 Effect of metals and metal oxides on heating locus of Japanese red wood at 150°C. The mixture ratio is 300mg: 100mg, respectively.
秋田杉の昇温軌跡におよぼす金属粉類の効果

* この現象はCu粒子表面が酸化被膜に覆われてしまうと、それ以上の粒子内部への酸素の浸透が妨げられることによるものであろうと考えられる。

(Fig. 7-54), 同じ140℃においてCu粉-赤ラワン粉混合系はなお昇温を続けることがみられるからである。

CuOは140~150℃の温度レベルにおいて木粉類の酸化発熱反応に対し僅かに触媒効果を示す。この場合にもやはり、焼けにくい樹種(秋田杉)に対してより大きな触媒効果を示すようである。

Ptはこの程度の温度レベルにおいてはまったく触媒効果を示さなかった。Ptに関するDTAおよびS I T結果を踏まえていえることは、Ptの触媒効果は低分子量の熱分解生成物の酸化分解についてのみ現われるのであって、木材を構成する高分子量物質の200℃以下の温度レベルにおける脱水素反応などには関与しないということである。

Fe, Fe₂O₃も酸化促進効果をまったく示さない。むしろ、若干昇温を抑制させる効果を示す場合(赤ラワン, Fig. 7-52)もあった。

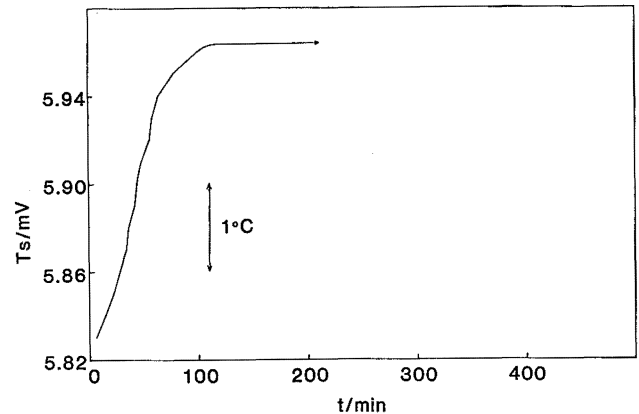


Fig. 7-54 heating locus of Cu powder at 140°C.
銅粉の昇温軌跡

7.3.12 化粧板粉の共存効果

家具工場やパーティクルボード工場ではオガクズに化粧板粉や樹脂粉が混入する状況があり得る。そこで市販のメラミン、ポリエステル(以下PE)およびジアリルフタレート(以下,DAP)樹脂製化粧板から各々30mesh通過の試料粉を準備し、それらの木粉への添加効果をみた。次に供試化粧板の細目を示す。

メラミン化粧板。(株)アイカ工業製メラミン化粧板。表層,メラミン樹脂(メラミン:ホルマリン=1:2)含浸紙1枚,下層,フェノール樹脂(フェノール:ホルマリン=1:1)含浸紙4枚からなる。全体を粉

砕し篩別した。したがって、メラミン化粧板といっても、実体はフェノール樹脂であったことになる。

PE化粧板。(株)住友ベークライト製PE樹脂化粧合板(商品名デコポリ, DP-6A9S)。表面のPE樹脂層のみ掻き取り粉碎し篩別した。

DAP化粧板。(株)アイカ工業製DAP化粧板。表層, DAP樹脂(DAP:不飽和ポリエステル=1:1)含浸紙1枚, 中層, ベンゾグアナミン樹脂含浸紙1枚, 裏層, DAP樹脂含浸紙1枚からなる。全体を粉碎し篩別した。

イ) DTA

Fig. 7-55, -56にそれぞれ赤ラワンおよび秋田杉粉に3種の化粧板粉を添加した場合のDTAを示す。両者ともまったく同一傾向を示している。すなわち、メラミン化粧板粉(主成分はフェノール樹脂)添加物の

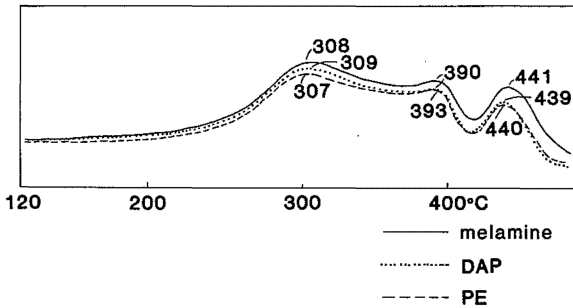


Fig. 7-55 Effect of decorative laminate powder on DTA of Red lauan. The mixture ratio is 5mg:1mg, respectively. 赤ラワンのDTAにおよぼす化粧板粉の効果

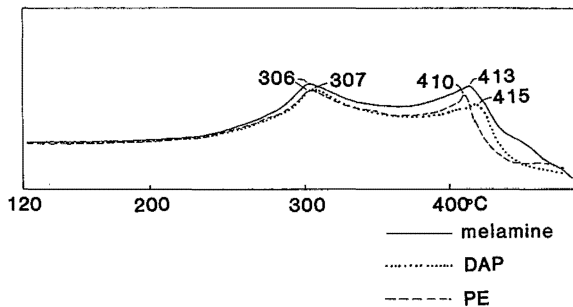


Fig. 7-56 Effect of decorative laminate powder on DTA of Japanese red wood. The mixture ratio is 5mg:1mg, respectively. 秋田杉のDTAにおよぼす化粧板粉の効果

み他2者より全般的に発熱現象が顕著であることがわかる。そこで、化粧板粉自体のDTAをとったところ(Fig. 7-57), やはりメラミン化粧板粉がもっとも酸化発熱量が大きいことが示された。

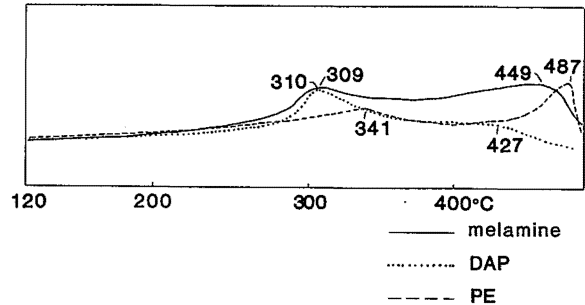


Fig. 7-57 DTA of three kinds of decorative laminate powder. 3種の化粧板粉のDTA

ロ) SIT

Fig. 7-58, -59にそれぞれ赤ラワンおよび秋田杉につき同一組み合わせに関するSIT性状を測定した結果を示す。これらに明らかなように、150°C程度の温度レベルにおいてはメラミン化粧板粉添加物のみ未添加物より大きい発熱速度を示すこと、PE化粧板粉添加物はまったく発熱を促進しないこと、DAP化粧板粉はむしろ若干発熱を抑制する効果さえ示す傾向のあること、元来焼けにくい秋田杉に対するメラミン化粧板粉の添加効果は赤ラワンに対するより著しいこと、な

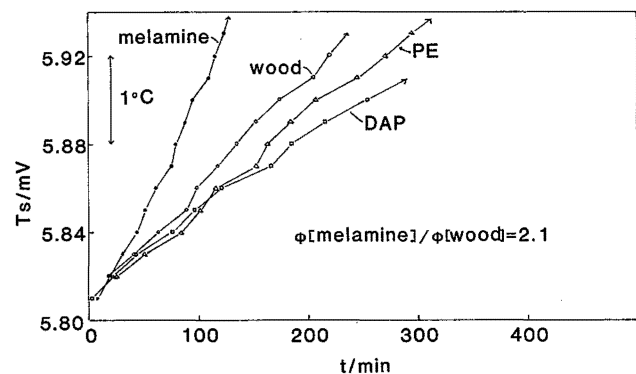


Fig. 7-58 Effect of decorative laminate powder on heating locus of Red lauan at 140°C. The mixture ratio is 300mg:100mg, respectively. 赤ラワンの昇温軌跡におよぼす化粧板粉の効果

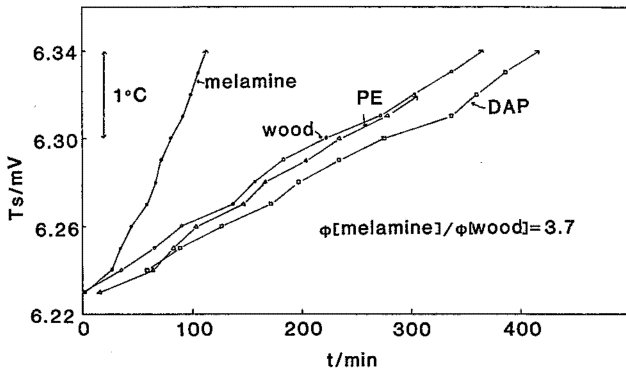


Fig. 7-59 Effect of decorative laminate powder on heating locus of Japanese red wood at 150°C. The mixture ratio is 300mg:100mg, respectively.

秋田杉の昇温軌跡におよぼす化粧板粉の効果

どがわかる。そこで、化粧板粉自体につき140°Cにおいて断熱条件下における酸化発熱性をみたところ (Fig. 7-60), DAP化粧板粉はまったく発熱しないこと, PE化粧板粉はわずかに発熱して行くこと, メラミン化粧板粉のみ著しい発熱性を示すこと, 等が明らかに示された。

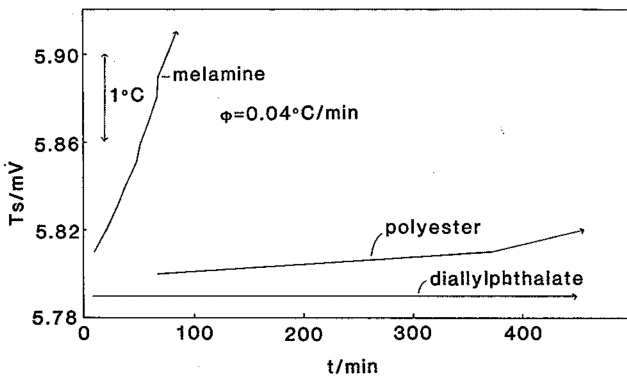


Fig. 7-60 Heating loci of three kinds of decorative laminate powder at 140°C. 3種の化粧板粉の昇温軌跡の違い

7.3.13 マシンオイルの共存効果

木工場等ではオガクズが機械油等にまみれる場合もありうる。そこで、赤ラワンおよび秋田杉に対しマシンオイル (出光興産製 mecanic oil, 商品名 DAP HNE 46) を添加した際のSIT性状を調べてみた (Fig. 7-61, -62)。木粉にマシンオイルを添加する

と、少なくとも140~150°C程度の温度レベルにおいては、かえって木粉の酸化発熱を抑制することがみられた。工業用の潤滑油には普通フェノール系の酸化防止剤が0.5%程度添加されているので、このような酸化抑制効果が示されるのもよくうなずけるところである。

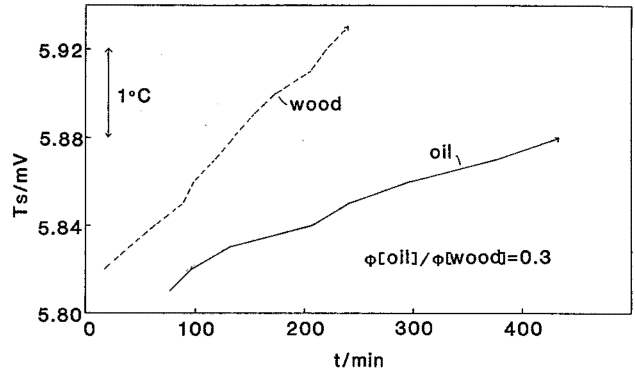


Fig. 7-61 Effect of lubricating oil on heating locus of Red lauan at 140°C. The mixture ratio is 300mg:100mg.

赤ラワンの昇温軌跡におよぼす潤滑油の効果

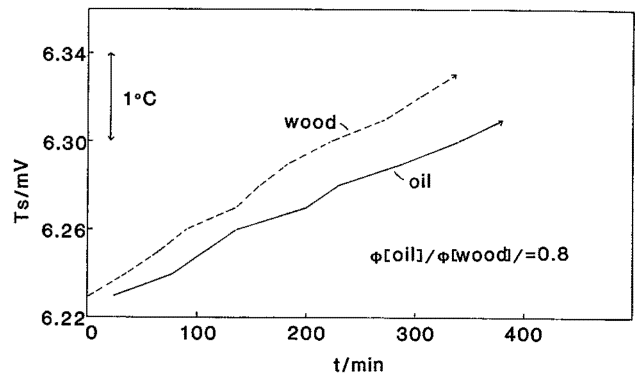


Fig. 7-62 Effect of lubricating oil on heating locus of Japanese red wood at 150°C. The mixture ratio is 300mg:100mg. 秋田杉の昇温軌跡におよぼす潤滑油の効果

7.4 まとめ

① 木粉類の断熱条件下における昇温軌跡は大抵の場合ほぼ直線である。このことはこの種の物質の150°C付近における酸化発熱反応がほぼ零次的に進行することを示唆しているものと考えられ、同時に、この事実

は Anthony らの報告によく一致している。

② 15種類の木粉の断熱条件下における発熱速度を測定したところ、赤ラワンがもっとも酸化発熱しやすく、スプルースがもっとも焼けにくかった。

③ 木粉類は、200℃近くまで熱せられると、窒素中でも発熱的に分解する。これは木材中に酸素が存在することによるものと考えられる。

④ 30mesh より細かい木粉は粒度に関係なくほぼ同一の昇温速度を示すが、30mesh より粗い木粉はそれより細かいそれより昇温速度（焼け）が遅くなる。

⑤ 新材より古材の方が焼けやすい。

⑥ 樹皮は木質部より格段に焼けやすい。

⑦ フシ部は正常な材より焼けやすい。

⑧ オガクズ焼却炉に付設される集塵装置にたまるススは原材より非常に焼けやすい性質をもっているため、その取扱いには十分注意を要する。

⑨ 銅粉は150℃付近の木粉類の酸化発熱反応（焼け）に対し著しい触媒効果を示す。

⑩ 酸化第二銅は150℃付近の温度領域における木粉類の焼けに対し僅かながら触媒効果を示す。

⑪ 白金片、鉄粉および酸化第二鉄はこの程度の温度においてはまったく触媒効果を示さない。

⑫ メラミン化粧板粉（ただし、その実質は大部分フェノール樹脂）は酸化発熱性が強く、このものと木粉の混合物が自然発火する危険度は大きい。一方、ポリエステル樹脂およびジアリルフタレート樹脂からなる化粧板粉は150℃程度の温度においては酸化発熱性をほとんど示さない。

⑬ 木粉類が機械油（潤滑油）にまみれた場合、本来の木粉のもつ酸化発熱性が抑制されるに至る。これは潤滑油等に酸化防止剤が添加されてあるためと考えられる。

参考文献

- 1) 琴寄 崇, 内藤道夫, 自然発火試験装置の構造と性能, 産業安全研究所研究報告, R I I S-R R-27-2 (1979)
- 2) 秋田一雄, 木材の発火機構に関する研究, 消防研究所報告, vol. 9, No. 1~2 (1959)
- 3) D. Gross & A. F. Robertson, J. Res. Nat. Bur. Standards, 61, 413 (1958)
- 4) E. J. Anthony and D. Greaney, Combustion Science and Technology, 21, 79 (1979)
- 5) 駒宮功額, プラスチックの発火温度, 災害の研究 12号 (1981)

(昭和57年7月7日受理)

7.5 結び

今回の試みにより木粉類の自然発火性（断熱条件下における酸化発熱性）を測定するための実験手法はほぼ確立されたと考える。木粉類の酸化発熱性に及ぼす樹脂および共存物質の効果に関する測定実績は限られたものでしかなかったが、他日組織的に、かつ十分な昇温幅の許に、諸測定を実行するならば、より多くの興味ある知見が得られることであろう。