

加圧酸素中における有機材料の発火温度

Ignition Temperature of Organic Materials in
Oxygen Under Pressure

本 間 吉 治* 茂 庭 喜 弘* 中 岡 東*
Yoshiharu Honma Yoshihiro Moniwa Azuma Nakaoka

要 旨

加圧酸素装置の安全性に関連し、装置内に使用される有機材料について酸素濃度 23~100%、圧力 0~6 kg/cm² (ゲージ圧) のふん囲気における発火温度、燃焼状況を検討した。パッキング、電線被覆材に用いるクロロプレンゴム、塩化ビニルの発火温度は O₂ 100%、6 kg/cm² において 220~250℃ である。各酸素濃度において圧力増加により発火温度は指数関数的に低下する。酸素中における燃焼は爆発的ではないが、白色炎を発生してかなり激しい。

1. 緒 言

加圧酸素装置は円筒状の高圧槽が主体になっており、槽内は一般に 3~4 気圧程度の酸素圧に保たれる。この槽内に患者をおくと血液内に溶け込む酸素量が高まり組織の活性を促す。また事故や手術の際の出血防止、あるいは血行障害に対し効果がある。ただしこれらの槽内は酸素濃度が 75~80% と高く、かつ加圧されるので特に火災に対する安全性に関しては留意する必要がある。

数多く打ち上げられている宇宙船の内部も同様な環境といわれ、二、三の火災事故が発表されている⁽¹⁾⁽²⁾。事故の詳細、原因については明らかでないが、これらの船内は酸素濃度が高いので可燃性物質が急速に燃焼したことは事実である。たとえば船内の架線に使用されていた塩化ビニル絶縁被覆部が燃焼したといわれ、不燃性構造、あるいは不燃性衣類について検討が行なわれている⁽²⁾。一方、国内においても加圧酸素装置の火災事故が発生しており、加圧酸素室内における燃焼はかなり加速され、大気中では容易に燃焼しない物質も酸素中では急速に燃焼することに注意しなければならないとされている。

ここでは加圧酸素装置に関する安全点検の一環として実施した各種有機材料の酸素ふん囲気中における発火温度、燃焼状況に関する検討結果を報告する。

2. 試 料

供試料を表 1 に示した。これらはパッキング材、電線被覆材、衣類、防音材、筆記具および潤滑剤である。かたい材料は 0.02~0.1 g の細片に切断し、衣類は 3 mm 角に切断しこれを 2~3 枚重ねて供試した。なおポリエチレンは C と H の簡単な組成物であり、クロロプレン、塩化ビニルのようにハロゲン元素を含まないので燃えやすい材料としてとり上げた。

3. 発火試験装置および実験方法

酸素中で燃焼させる手近かな装置は熱量計であり、最近カロリー測定の際の安全取扱いに関する検討結果が報告されている⁽³⁾⁽⁴⁾。これによると高圧酸素中における燃焼はかなり激しいが、爆発的ではないという結論である。すなわちカロリーの測定は 20~40 kg/cm² (ゲージ圧、以下同じ) の酸素圧に保持された圧力容器中で 1 g の試料を Ni 細線の溶断熱により燃焼させて行なわれるが、このときの燃焼はこれまで爆発的に 1 g の試料が燃えると考えられていた。上記の報告ではこれを確認するために圧力容器の側面にのぞき窓をつけ燃焼状況を観察している。その結果によれば 20~40 kg/cm² 酸

* 日立製作所日立研究所

表 1 試 料

種 類	品 名	組 成
電 線 被 覆 材 (絶 縁 材)	ビニルキャブタイヤコード	ポリ塩化ビニル $-(CH_2-CH)-_n$ Cl
	クロロプレン キャブタイヤコード (ネオプレン)	クロロプレン $-(CH_2-CH=CH-CH_2)-_n$ Cl
	ビニルテープ	ポ リ 塩 化 ビ ニ ル
パ ッ キ ン グ 材	クロロプレンゴムパッキング (ネオプレン)	ク ロ ロ プ レ ン
防 音 材	モ ル ト プ レ ン	ス ボ ン ジ 状 ゴ ム
衣 類	も め ん 布	100% も め ん 布
	ナ イ ロ ン 布	100% ナ イ ロ ン 布
	皮 ベ ル ト	牛 皮
筆 記 具	鉛 筆	木 材 + 含 浸 材
潤 滑 剤	鉱 油 系 グ リ ー ス	鉱 油 + Li 石 け ん
	シ リ コ ー ン グ リ ー ス	シ リ コ ー ン 油 + Li 石 け ん
	フ ッ 素 油 系 グ リ ー ス	3 フ ッ 化 塩 化 エ チ レ ン 油 + 増 ちょう 剤
比 較 試 料	ポ リ エ チ レ ン	直鎖状高分子 $-(CH_2-CH_2)-_n$

素中において安息香酸、石炭などを 1 g 燃焼させるには 10~30 秒の時間を要し、炎を出して徐々に燃えることが観察されている。

これらの結果を考慮して、耐圧その他熱的な強度を検討して発火試験装置を製作した。

3.1 発火試験装置

図 1 は装置の系統図である。装置は 2 個所にのぞき窓を有する 10 mm 厚のステンレス鋼製の角形圧力容器、これを保持する架台と温度、圧力記録計、試料の加熱系統および酸素、窒素ボンベとその配管系からなっている。

容器のふたに 2 本の絶縁した端子棒を固定し、この先に試料加熱用の白金板を取り付ける。この白金板に電流を流し加熱するとその上にのせた試料も同時に加熱される。発火温度、火炎の温度を測定するために直径 0.5 mm の白金/白金、ロジウム熱電対を取り付け、これを記録計に接続した。

3.2 実験方法

まず端子棒に白金板を取り付け、電流を流し白金板をから焼きしながら電圧、電流を調整し、電源を切り白金板を放冷する。次に 0.02~0.1 g に切断し、秤量(ひょうりょう)した試料を白金板にのせ、熱電対の 1 対を試料のすぐ横に、他の 1 対を試料の上方 15 mm の位置に取り付け、図 1 のように圧力容器をセットする。

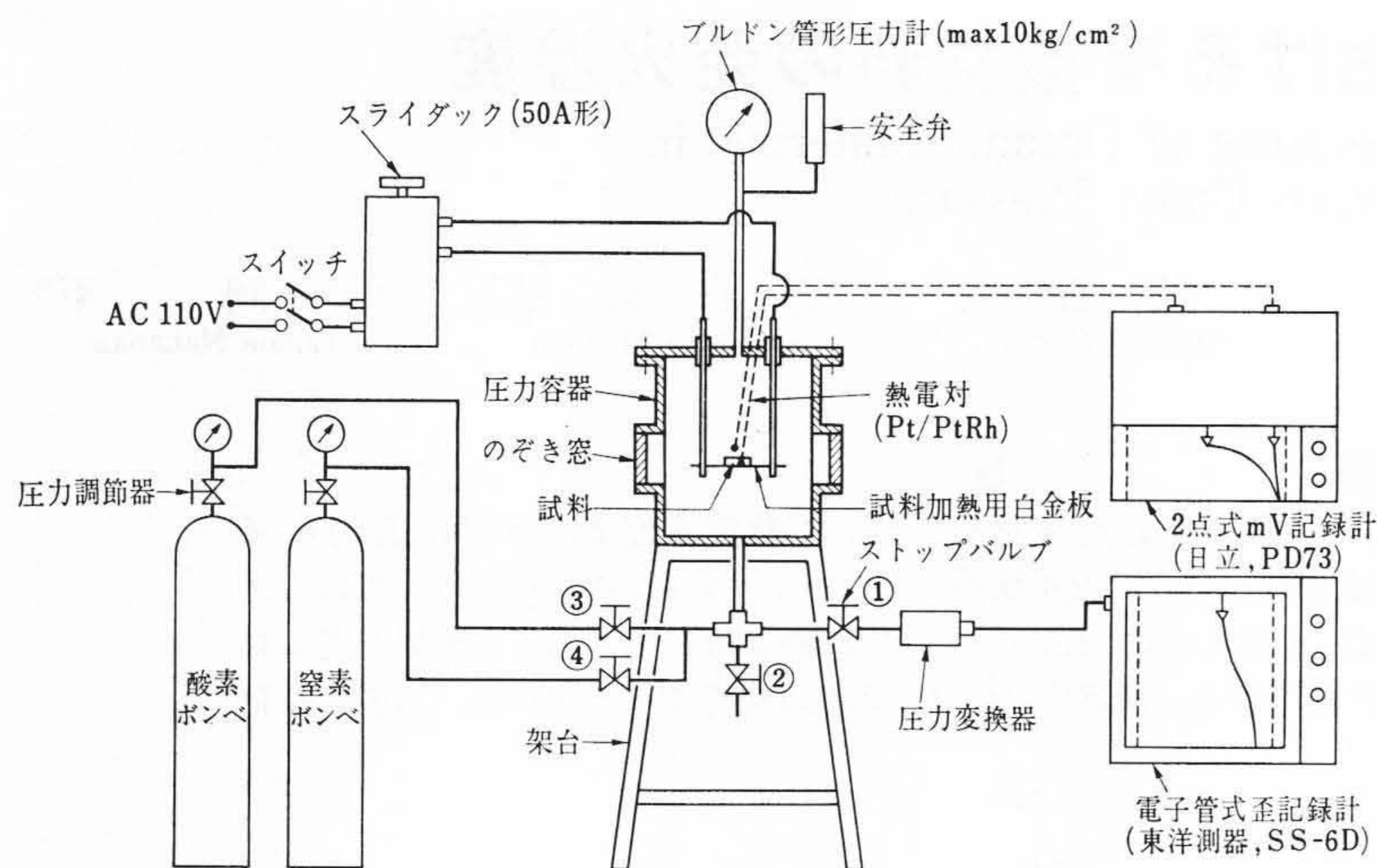


図1 発火温度測定装置の系統図

次に容器内に酸素を充てん、放出を繰り返して器内を洗浄し、所要の酸素を圧入する。温度、圧力記録計を始動し、白金板に通電する。白金板は約 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で加熱される。通電後ある時間経過すると温度記録計の示度が急激に立ち上り、のぞき窓からは発火による火炎が観察される。この時点で通電を止める。

ここでは O_2 100% のほかに次の酸素濃度、圧力条件で測定を行った。

酸素濃度………100, 50, 23%

圧 力………0~6 kg/cm^2 (ゲージ圧)

4. クロロプレングムの発火温度、および燃焼状況

4.1 発火温度記録線図

図2はモデル線図を示したものである。(a)は白金板上の試料のすぐ横に取り付けた熱電対の温度変化曲線である。白金板に通電すると徐々に温度が上昇し、試料が発火すると急激な上昇を示す。のぞき窓より発火状況を観察するとこの温度が急上昇する直前と発火時が一致するので、このときの温度を発火温度とした。

他方(b)は試料上方に取り付けた熱電対の温度変化曲線である。白金板が加熱されるとその輻射(ふくしゃ)熱によりわずかな上昇を示し、試料が発火すると火炎が熱電対に触れるので温度は急上昇し、燃えつきると温度は低下する。この線図における最高温度を火炎の温度として求め、発火してから燃えつきるまでの時間を燃焼時間として求めた。

4.2 O_2 100% ふん囲気における発火

クロロプレングムを0.02 g、および0.1 gの細片に切断し、これを用いて O_2 100%, 0~6 kg/cm^2 のふん囲気における発火実験を行った。図3は燃焼状況の写真である。空気中 (O_2 23%) における燃焼に比較して O_2 100% ふん囲気中の燃焼の火炎は白色味を増し、激しく燃焼している。

酸素圧力と発火温度との関係は図4に示すとおりである。ばらついているが傾向としては実線、点線のようなものである。試料が0.2 gの場合、0 kg/cm^2 における発火温度は 320°C であるが、6 kg/cm^2 では 250°C に低下している。図4の(2)には供試量と発火温度との関係を示してある。0.02 gの発火温度と0.1 gのそれを比較すると後者のほうが約 30°C 高い。量が多い場合は白金板の加熱速度に試料の温度上昇が完全に追従しないので、このように若干高い温度が記録されるものと思われる。なお0.01 g以下の量では発火にいたる以前に蒸発してしまうので、この加熱機構、条件では0.02 g程度が適

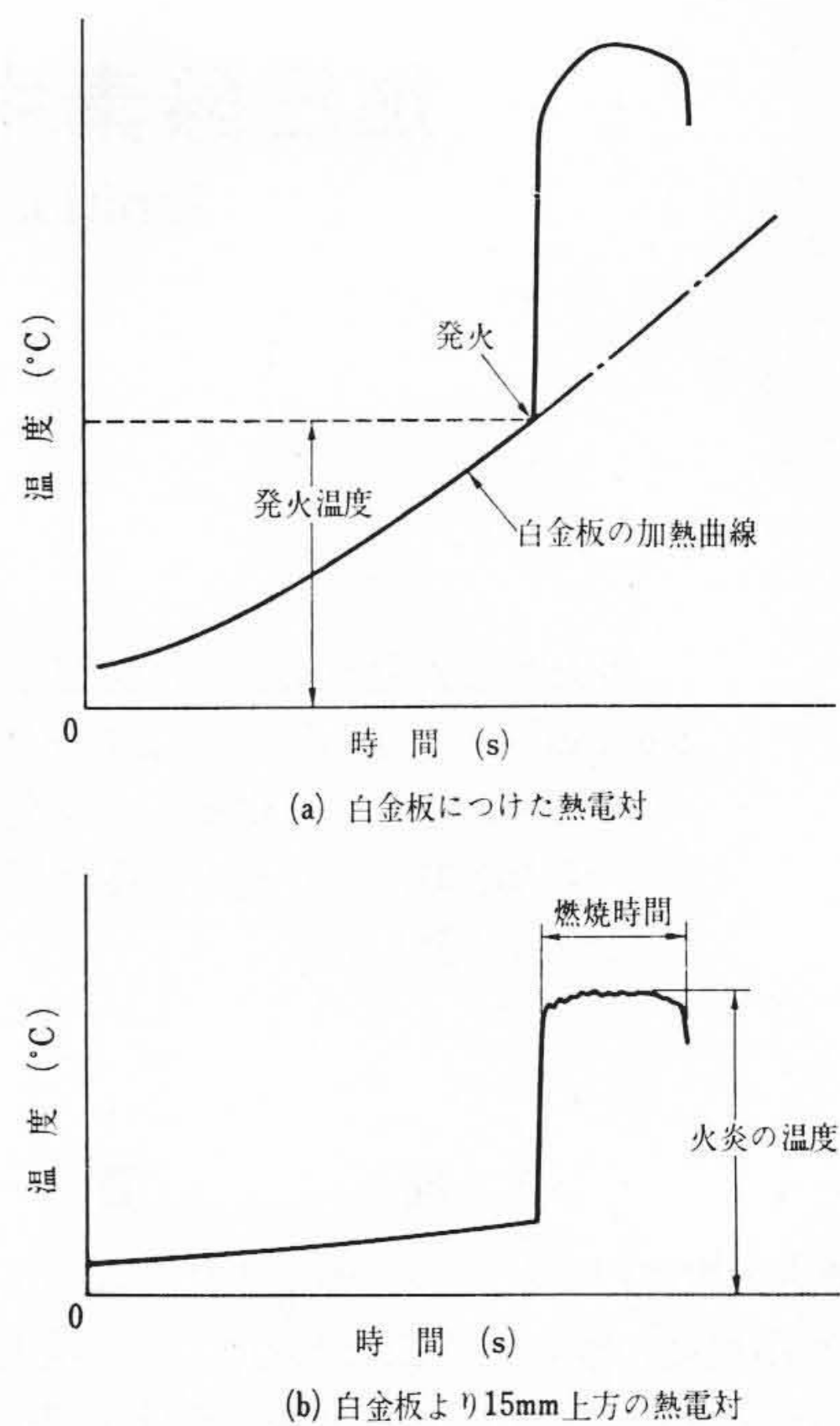
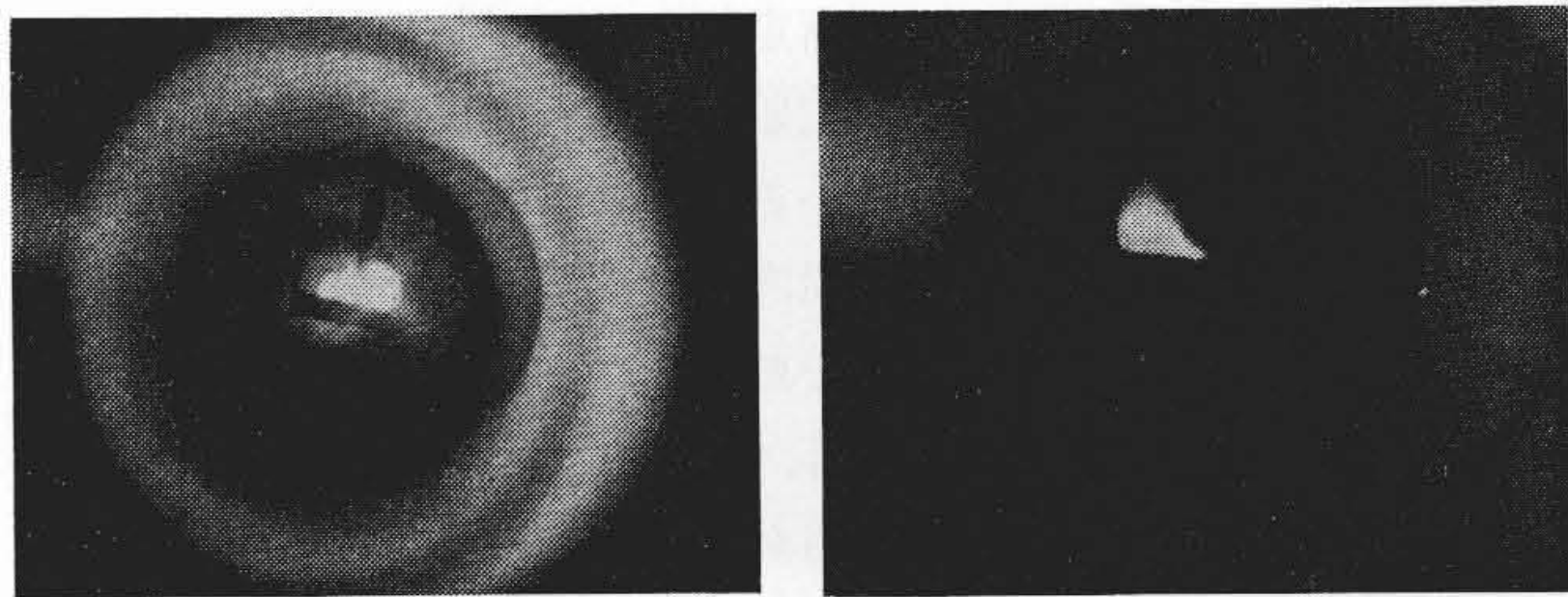


図2 発火温度記録のモデル線図



(左) O_2 100%, 6 kg/cm^2 (ゲージ圧) の場合
(右) O_2 23% (空気), 6 kg/cm^2 (ゲージ圧) の場合

試料: クロロプレングム (0.02 g)

図3 燃焼状況の写真

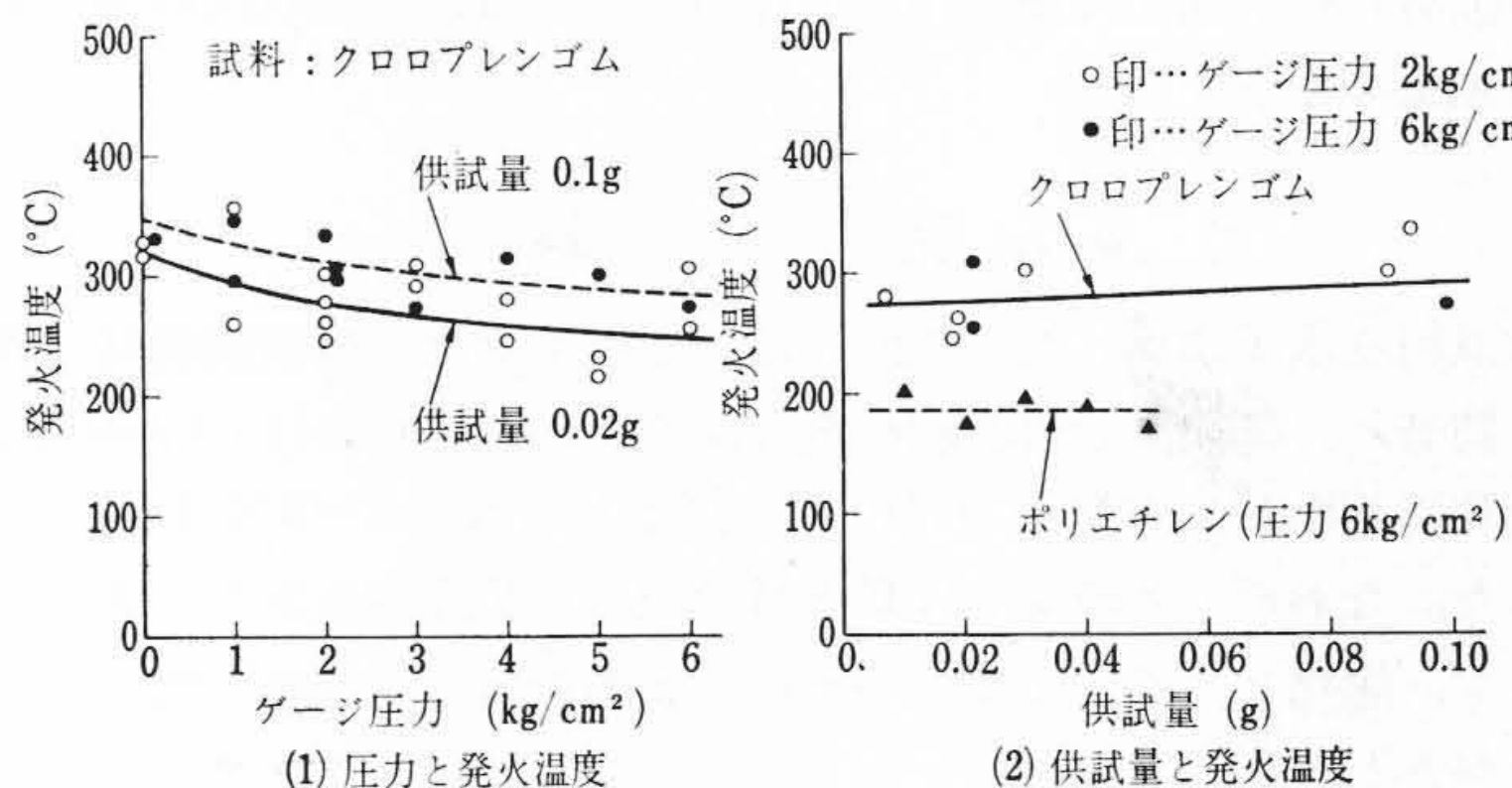


図4 O_2 100% ふん囲気における
クロロプレングムの発火温度

当と考える。

図4の(2)にはポリエチレンの発火温度を併記したが、0.01 gから0.05 gまではほぼ一定した値を示している。0.02 gのところではクロロプレングムの発火温度と比較するとポリエチレンのほうが約 100°C 程度低い。

図5は火炎の温度、燃焼時間を示したものである。まず酸素圧力との関係を見ると酸素圧力が変化しても火炎の温度、燃焼時間はほとんど変化していない。供試量0.02 gにおける火炎の温度は約 900°C 、0.1 gでは約 $1,100^{\circ}\text{C}$ であり、量が多くなると火炎の温度は高く

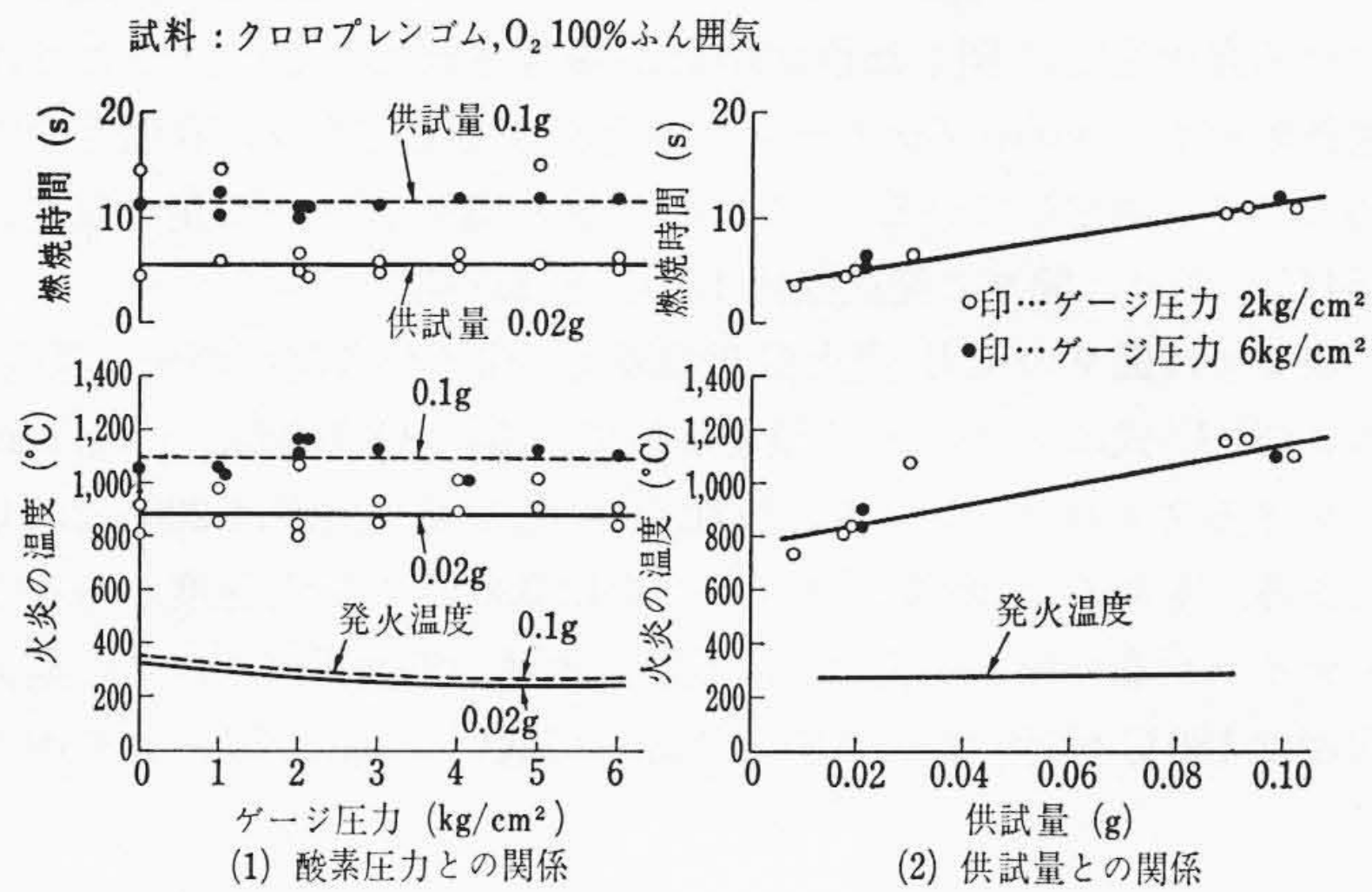


図5 クロロプレノゴムの火炎の温度および燃焼時間

なっている。また燃焼時間も供試量が多い場合は約2倍程度長くなっている。酸素圧力が高くなると火炎の温度は上昇し燃焼時間は短くなり、燃え方が激しくなると考えていたが、この程度の圧力範囲ではほとんど変わらないという結果である。ただし可燃物の量は燃焼の規模を大きくしている。

5. 各種有機材料の発火温度、燃焼状況

図6, 7はもめん、ナイロン布、鉱油系グリース、フッ素油系グリースに関する結果を例示したもので、供試量はいずれも0.02gである。

5.1 発火温度

各酸素濃度において圧力が高くなると発火温度は低下している。酸素濃度についてはO₂ 50%とO₂ 100%とでは逆転しているものもあるが、O₂ 23%とO₂ 50%, 100%とを比較すると後者の発火温度はかなり低い。なおO₂ 23%, 0 kg/cm², すなわち大気圧, 空気中における測定ではほとんどの試料は発火しなかった。この条件の発火温度は全般に高いので加熱過程で試料が蒸発してしまい、発火が認められなかったものと思われる。測定方法を変えて行なえば発火温度を明らかにしうるが、ここでは実施しなかった。図中NIと記してあるのは未発火の意味である。

5.2 燃焼状況

火炎の温度は圧力に対してほぼ一定した値を示しているが、酸素濃度によって変化し、酸素濃度が高いほど火炎の温度は上昇している。すなわち酸素濃度が増すと燃焼は激しくなりO₂ 50%, 100%における火炎の温度は600~1,000°Cであり、O₂ 23%における400~600°Cよりかなり高い。

燃焼時間は圧力に対し、ばらつきはあるが、全体的な傾向としてはほぼ一定とみることができる。酸素濃度が増すとナイロン布、鉱油系グリースの燃焼時間は短くなるが、O₂ 100% ふん囲気であっても0.02gの試料が燃焼するに要する時間は3~7秒であり、爆発的に瞬時に燃えるのではなく、むしろ徐々に燃焼すると表現したほうが妥当と思われる。

燃焼による圧力変化もそれほど大きくない。O₂ 100%, 6 kg/cm²のふん囲気中における圧力増加は鉱油系グリースの0.8 kg/cm²を除いては0.2 kg/cm²以下である。また圧力増加は初圧が高くなっても比例的には大きくならない。

5.3 ふん囲気圧力と発火温度との関係

これまでに鉱油系の潤滑油について空気中における自然発火温度とふん囲気圧力との関係を検討し、両者の関係は次式により表わされることを報告した⁽⁵⁾。

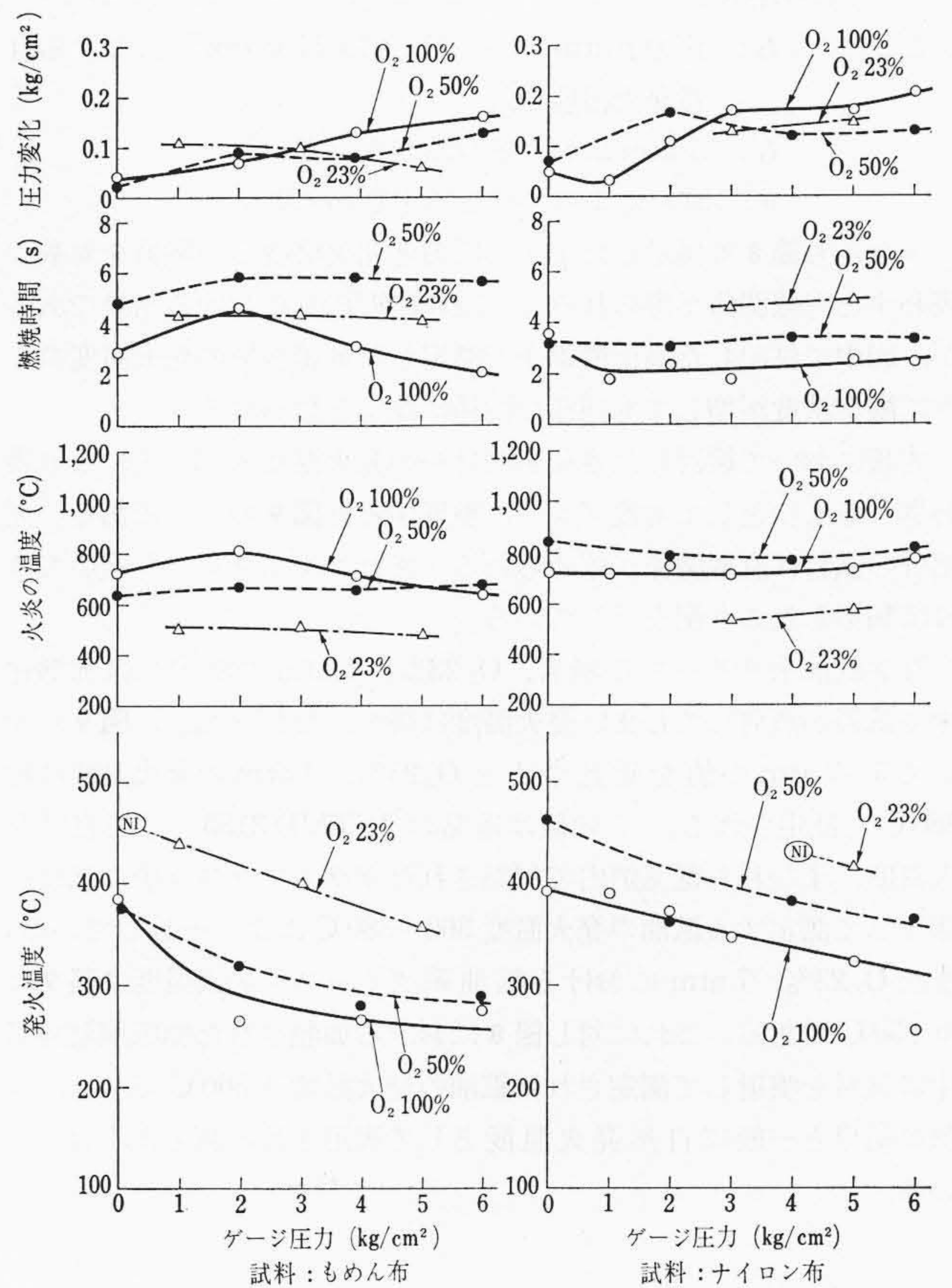


図6 ふん囲気圧力と発火温度、燃焼性

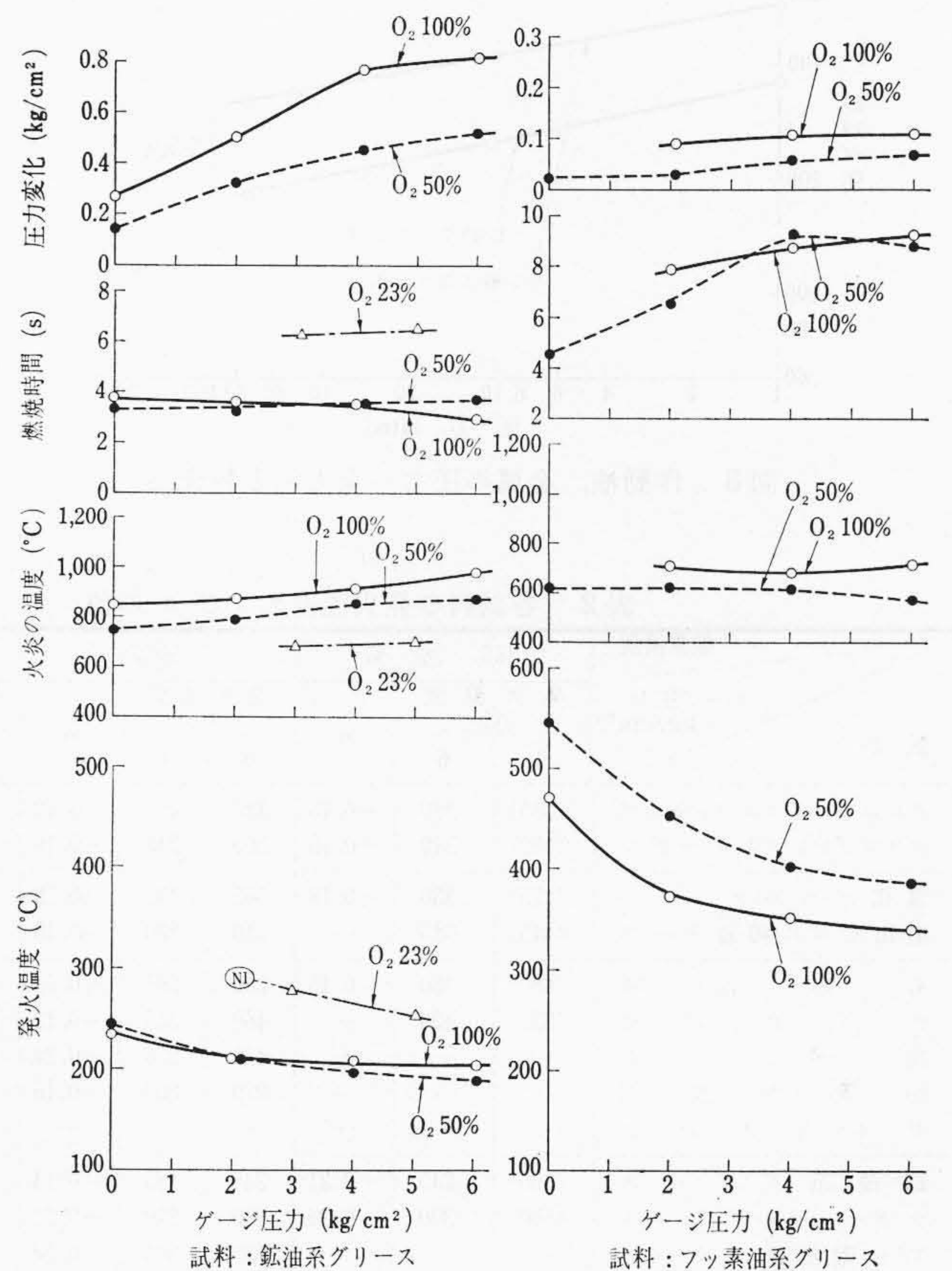


図7 ふん囲気圧力と発火温度、燃焼状況

$$t_p = t_1 \cdot p^\alpha \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 t_p : 圧力 p atm (ゲージ圧+1.03 kg/cm²) における自然発火温度(°C)

t_1 : 1 atm における自然発火温度(°C)

α : 試料によって異なる定数($\alpha < 0$)

すなわち図8に例示したように圧力と発火温度との関係を対数で表わすと直線関係が得られる。これは空気中における結果であるが、図中に併記した高圧酸素中で測定した金属材料の発火温度のように酸素濃度が増しても同様な関係になると思われる。

本報において検討した各種有機材料の発火温度も(1)式により表わされるものとして対数グラフに整理すると図9のようである。大部分の試料は直線関係が認められる。またモルトプレンを除いてはほぼ類似したこう配を示している。

なお鉱油系グリースの場合、O₂ 23%, 1 atm の測定では加熱途中で試料が蒸発してしまい発火温度は得られなかったが、図9において5~7 atm の値を延長すると O₂ 23%, 1 atm の発火温度は約 360°C と推定される。この値は通常の ASTM D 2155 による自然発火温度、すなわち電気炉内で加熱されたガラスフラスコ中に試料を滴下して測定する鉱油の発火温度 360~380°C によく一致している。また O₂ 23%, 7 atm における鉱油系グリースの発火温度は図9より 250°C である。これに対し図8における加熱された加圧鋼製容器中に試料を噴射して測定された鉱油の発火温度は 260°C であり、本報の結果と一般に自然発火温度として測定される値とよく合っている。

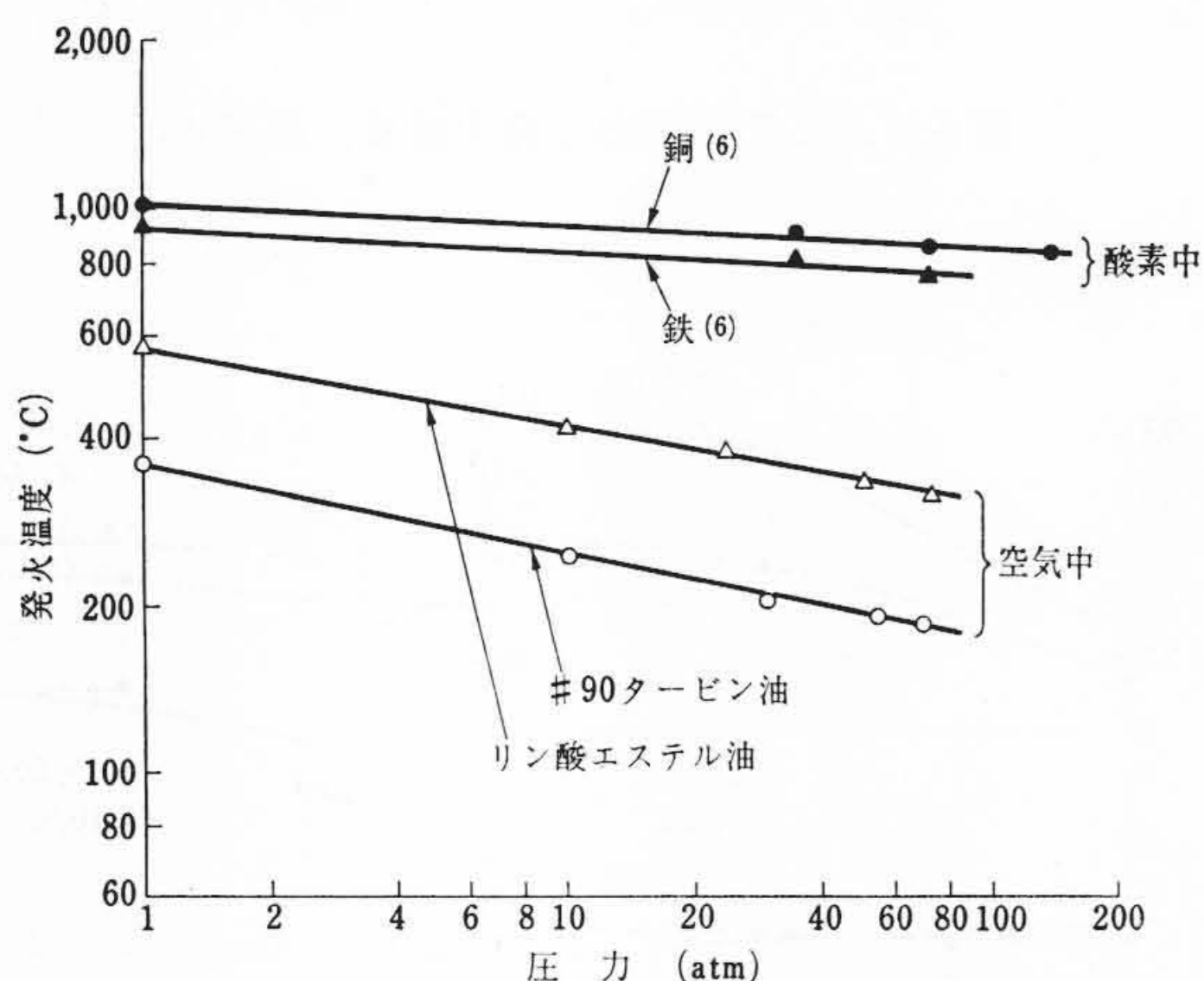


図8 作動油、金属の圧力-発火温度特性

表2 各試料の発火温度および α の値

試料	酸素濃度		23% (空 気)			50%			100%		
	ゲージ圧力 (kg/cm ²)		発火温度 (°C)		α	発火温度 (°C)		α	発火温度 (°C)		α
	0	6	0	6		0	6		0	6	
クロロプレングムパッキング	(385)	290	-0.16	320	250	-0.12	320	250	-0.12		
クロロプレングムケーブル	(450)	310	-0.19	360	245	-0.19	325	230	-0.18		
塩化ビニルケーブル	(475)	330	-0.19	355	245	-0.19	310	220	-0.18		
塩化ビニル接着テープ	(445)	315	—	310	220	-0.18	310	220	—		
も め ん 布	(480)	360	-0.15	360	285	-0.12	330	260	-0.12		
ナ イ ロ ン 布	(535)	420	—	460	355	-0.12	420	320	-0.15		
皮 ベ ル ト	—	—	—	430	270	-0.24	430	270	-0.24		
鉛 筆 の 木 部	—	—	—	270	205	-0.16	250	185	-0.16		
モ ル ト プ レ ン	—	—	—	—	—	—	280	—	-0.57		
鉱油系グリース	(360)	245	-0.21	245	185	-0.14	235	180	-0.14		
シリコングリース	(500)	300	-0.26	390	270	-0.20	330	255	-0.14		
フッ素油系グリース	—	—	—	530	380	-0.18	450	340	-0.16		
ポリエチレン	—	—	—	—	—	—	280	130	-0.27		

表中 () 内は推定値

Modern Plastic 誌に各種プラスチック材料の大気圧、空気中における発火温度に関する検討結果が報告されている⁽⁷⁾。ここでは電気炉を用い3gのプラスチックが発火するまで徐々に昇温させて発火温度を測定している。これによると塩化ビニルの発火温度は454°Cであり、図9の発火温度470°Cとほぼ同じである。

表2には図9の圧力-発火温度線図より求めた各試料の発火温度、および(1)式における α の値を示している。O₂ 100%, 6 kg/cm² におけるクロロプレングム、塩化ビニルの発火温度は220~250°Cである。もめんは260°C、ナイロン布は320°Cで発火温度からみるとナイロン布のほうが発火しにくい。木材、鉱油系グリースの発火温度は180°C付近で他の試料に比較して低い。潤滑グリースの中で

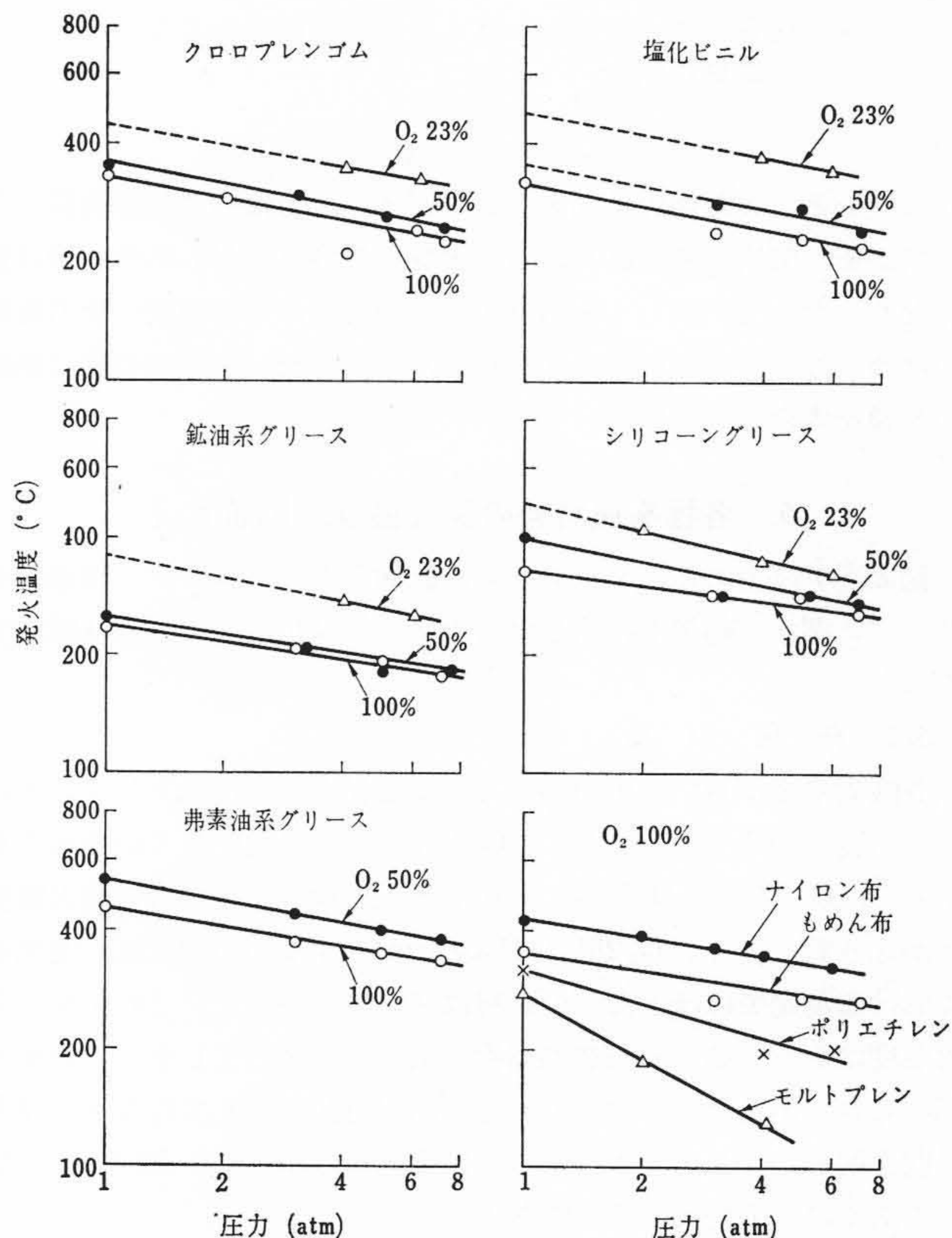


図9 ふん囲気圧力と発火温度との関係

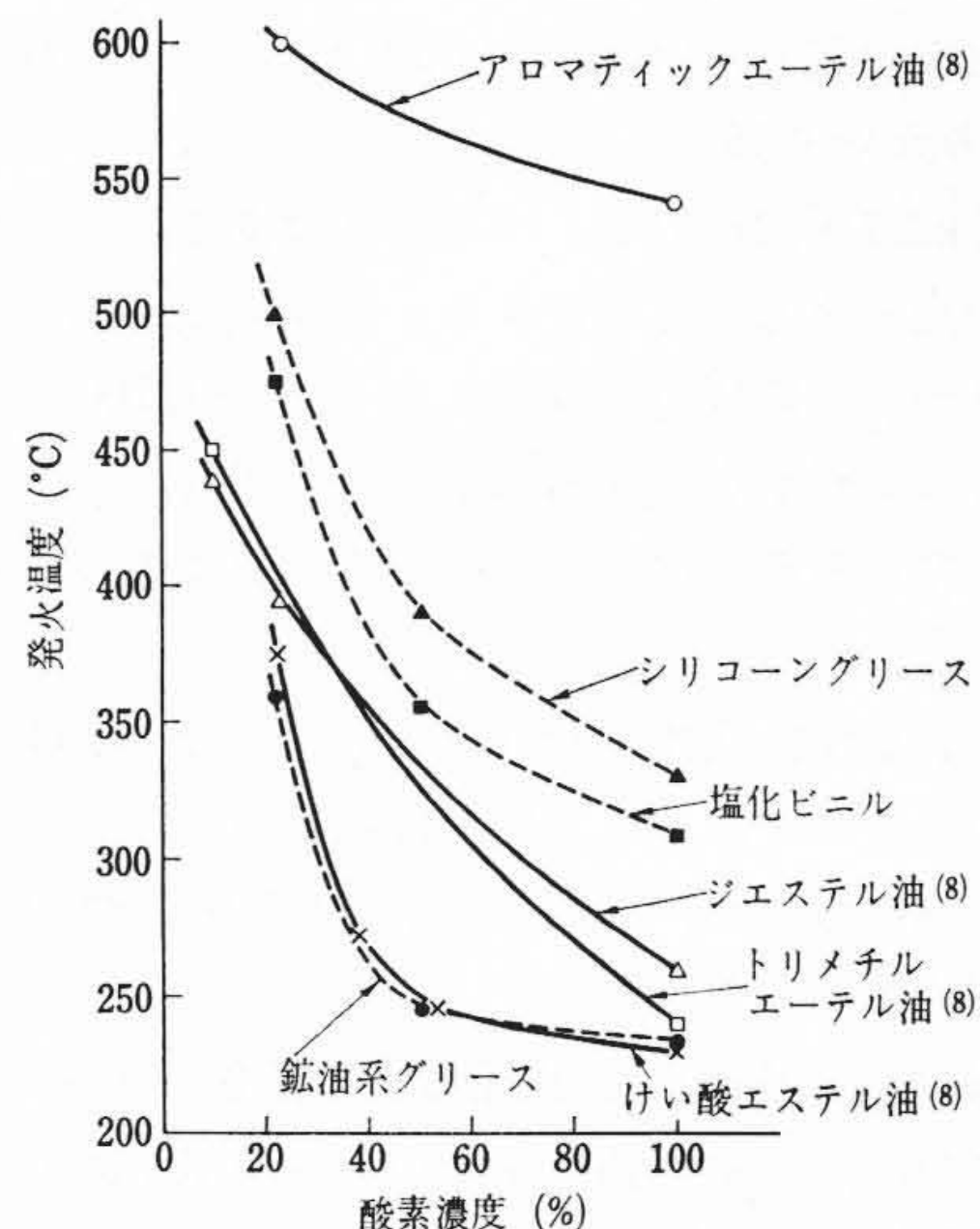


図10 酸素濃度と発火温度との関係

はフッ素油系グリースが340℃で最も高い。O₂23%, すなわち空气中6 kg/cm²における発火温度はO₂100%の値より50~100℃高く、試料間の順位は両者間でほとんど変らない。またαの値はモルトプレンの-0.57を除いて-0.12~-0.27の範囲にあり、酸素濃度が増すとαの数値は小さくなる。

図10は酸素濃度と発火温度との関係である。図には合成潤滑油に関する文献値を併記したが⁽⁸⁾, 曲線の傾向はよく合っている。鉱油系グリース, けい酸エステル油はO₂23%からO₂50%の間で発火温度が大きく低下しており, 50%以上の酸素濃度ではあまり変化しない。

6. 結 言

- (1) 圧力容器内で試料細片をのせた白金板を加熱して発火させる方法により各種有機材料の発火温度を検討した。O₂100%, 6 kg/cm² (ゲージ圧)におけるパッキング, 電線被覆材のクロロブレンゴム, 塩化ビニルの発火温度は220~250℃である。ナイロン布の発火温度は320℃, もめん布は260℃であり, 発火温度からみるとナイロン布のほうが発火しにくい。同条件における潤滑グリースの発火温度は鉱油系が180℃, シリコン油系は225℃, フッ素油系は340℃である。
- (2) 圧力が高くなると発火温度は低下し, 圧力と発火温度を対数で表示すると直線関係が得られる。また直線のこう配は大体類似している。酸素濃度に関してはO₂23%とO₂50%との間に差

が認められ, O₂50%のほうがかなり低い発火温度を示している。
(3) 0.02 gの試料をO₂100%中で燃焼させたときの火炎の温度は600~1,000℃である。また燃焼に要する時間は3~7秒であり爆発的に瞬時には燃えない。しかし白色味を帯びた火炎を発して燃えるので空気中における燃焼よりはかなり激しい。

本報の結果から高圧酸素中における発火温度は大気圧, 空気中のそれよりかなり低下し, かつ激しく燃えるので安全上からは危険なふん囲気とみることができる。これらの結果が加圧酸素装置における槽内火災に対する安全対策の一助となれば幸いである。

終わりに本研究に対しご援助いただいた日立製作所川崎工場西岡部長に厚くお礼申し上げる。またご指導, ご激励いただいた日立製作所日立研究所第4部長(現横浜研究所所長)中牟田昌治博士, その他関係各位に深甚なる謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) 秋田: 化学と工業 20, 660 (昭42-6)
- (2) C. J. Lambertsen: Fire at High Pressure, Proceeding of the Third Symposium on Under Water Physiology (1967)
- (3) V. E. Schneider: Brennstoff-Chemic 43, 165 (1961)
- (4) 佐々木: 燃料協会誌 45, 712 (1966)
- (5) 茂庭, 本間: 日本潤滑学会第14期春季研究発表会別刷 (昭45-5-8)
- (6) W. E. Groves: ISA (1961)
- (7) G. A. Hatten: Modern Plastics 119 (July 1961)
- (8) J. M. Kuchta: SAE Paper No. 680323 (1968)

Vol. 53

日 立 評 論

No. 3

目 次

■論 文

- ・ツェナーと衝突イオン化によるシリコンpn接合のなだれ降伏
- ・デジタル計算機による保護継電方式の動的シミュレーション
- ・フランシスポンプ水車の水車運転時の2重性能
- ・再熱蒸気タービン用電子油圧材ガバナ
- ・275 kV 300 MVA 変圧器の実用性能試験
- ・新形HCモートル(HC-B)とその応用
- ・鋼板製G形ホイストの平歯車トルク分割
- ・HITAC 8300/8400/8500 エクステンデット・ディスク・

オペレーティング・システム

- ・トランジスタ継電器の高信頼度化
- ・OFケーブル用ミニクラッド接続部の開発
- ・自動車スタータ用ブラシの接触電圧降下および摩耗特性

■教育機器システム特集

- ・教育機器および教育システムの展望
- ・小形計算機を使ったCAIシステムの開発
- ・CAI用学習プログラム記述言語
- ・カセット方式による日立VTRと教育への応用
- ・反応分析装置を使った学習の実際
- ・日立集団用教育システム

発行所 日立評論社

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
郵便番号 100

取次店 株式会社 オーム社書店

東京都千代田区神田錦町3丁目1番地
郵便番号 101

振替口座 東京 20018番