RIIS-RR-20-1

**UDC** 614. 84: 543. 5

**SEP**. 1971

# 產業安全研究所研究報告

RESEARCH REPORT OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

**RR-20-1** 

固体の消炎距離

駒 宮 功 額

労働省産業安全研究所 MINISTRY OF LABOUR THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

## 固体の消炎距離\*

駒 宮 功 額\*\*

## Quenching distance of solids\*

by K. KOMAMIYA\*\*

For the purpose of fire prevention in the oxygen-enriched atmospheres, flame quenching distances of various combustible solids have been measured.

Experiments were carried out with a metallic holder displayed in Fig. 2, putting the sample, all of which are cited in Table 1, between the two plates of the holder, in oxygen, oxygen-nitrogen mixed gas and nitrous oxide under pressures of 0-4 kg/cm<sup>2</sup>G.

The results are showed in Table 6~8 and in Fig. 8~13. Good reproducibilities were obtained in these measurements. In oxygen the quenching distances of polyethylene and Japanese paper (a sort of paper which is made peculiarly and traditionally in Japan and is composed of almost pure cellulose) have nearly the same values as that of hydrogen. Further, in this experiment an interesting phenomenon like one showed in Fig. 17 was observed. Therefore, it has been recognized that the quenching distances of solids are measurable in practically the same way as in the case of combustible gases. Accordingly, design data for fire prevention in the oxygen-enriched atmospheres were also able to be obtained.

And then, application of this method was investigated.

1. A portable oxygen analyzer based on quenching distance.

Very reproducible quenching distance being obtained in each condition, the values in various oxygennitrogen mixed gases were measured, using thin Japanese paper. As the result, it was revealed that such a scale as the one showed in Fig. 20, compared with the corresponding combustion distance of Japanese paper, could be put to use as a handy type oxygen analyzer.

2. A combustion test based on quenching distance.

In Fig. 10 quenching distance shows a good correlation with oxygen index and this measurement appears in principle to be utilized as a combustion test. Moreover, it also seems to be used as a simple method for discrimination of plastics according to the appearances of their flames in Table 6.

<sup>\*</sup> 第3回安全工学研究発表会 (Dec 1970), 第[11回防災化学研究発表会 (Jan 1971), 火災学会学術講演会 (May 1971), 第2回安全工学国内シンポジウム (May 1971) において一部発表。

<sup>\*\*</sup> 化学研究部 Research Division of Chemical Engineering.

## 1. まえがき

燃えているプラスチック、木材、布などに、いちじるしく熱容量の大きな固体を接触させると、燃焼により生じた熱はその固体にうばわれるため、消えてしまう、灰皿上の煙草の火が自然に消えるのは、このような熱損失によるものと考えられる。同じように、爆発性ガス混合物の火炎も、金網や岩石粉末などを通過させると条件によって消炎することができるため、可燃性ガス配管内の火炎防止器として実際に利用されている。

このような熱による消炎の基礎的な研究の一部として、爆発性ガス混合物の消炎距離または消炎直径が報告されている<sup>1)</sup>. 実際には Fig. 1 のような円すい中空のガラス管内に可燃性ガス-空気(または酸素、亜酸化窒素) 混合物を入れ、下端の電極より火花放電で点火する. 発生した火炎は管内を上昇してゆくが、ガラス管壁で熱をうばわれ、あるところで消えてしまう. その位置のガラス管の直径を消炎直径 (quenching diametr) という. また、Fig. 1 ガラス管下端の電極間の距離をせばめてゆくと、大きな火花を発生させても周囲の可燃性ガス-空気(または酸素、亜酸化窒素)混合物は発火しなくなる. この距離を消炎距離(quenching distance)といい、消炎直径より多少大きい数値を示すが、消炎機構は両者とも同じ現象と考えられている<sup>3)</sup>.

このように可燃性ガスの消炎距離については,よく 研究されているが,可燃性固体の消炎距離に関する報 告は見当たらないように思われる。(所報作成後R.L. Durfee, J.M. Spurlock<sup>4)</sup> 両氏が宇宙船を対象とした 減圧酸素下で数種のプラスチックに関する報告を行なったことを知ったが、その方法は本報告と異なるものである。)

ところで、近ごろ普及しはじめた高気圧酸素療法用のタンクや、潜水病治療用のタンク内で火災事故が発生しているが、このような大気圧空気より強い支燃性の雰囲気内における火災の予防上、各種の研究の必要性が認められてきた。その一つに固体の消炎距離の測定があげられる。たとえばそれらのタンクに設けられている覗窓をはじめ各部に用いられているパッキン材料を金属ではさみ不燃化するため、各種物質の高気圧下における消炎距離が必要である。

そこで、大気圧またはそれより高い圧力下で、酸素-窒素混合ガスおよび酸素中における固体の消炎距離に ついて実験を行なったので報告する.

## 2. 実 験

#### 2.1 装 置

消炎距離を測定するため、 $Fig.\ 2$  のようなホルダーを考案した。このホルダーの材質は真ちゅうで、板厚  $1\,\mathrm{mm}\$ と  $3\,\mathrm{mm}$  のものを製作した。なお、 $3.3\,\mathrm{cm}$  他れるが、実験は板厚  $1\,\mathrm{mm}$  のもので行ない、 $3\,\mathrm{mm}$  のものは板厚の影響を調べるためにのみ用いた。また、実験中に大気圧、空気中での消炎距離が  $5\,\mathrm{mm}$  以上のものもあったので、点火部のホルダー開口部幅  $20\,\mathrm{mm}$ ,

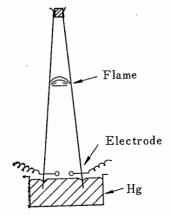


Fig. 1 Apparatus for quenching diameter<sup>2)</sup>
消炎直径測定装置

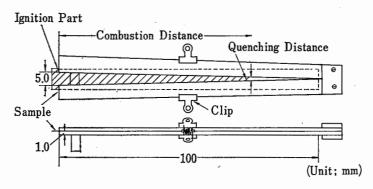


Fig. 2 Holder for measurement of quenching distance. 消炎距離測定用ホルダー

長さ 200 mm, (板厚 3 mm) のものも用意した.

これらのホルダーは上、下2枚からなり、その間に 可燃性固体をはさみ、上下の板の間にずれやすきができないようクリップを用い固定した。このように金属 ではさまれた固体試料の可燃部分は点火部を底辺とす 5二等辺三角形を示すため、火炎伝ばが阻止されたと きの消炎距離を測定することができる。

次に、燃焼容器は無風の室内で行なった大気圧空気 条件を除き雰囲気を加圧できるよう Fig. 3 のものを 用意した. この容器は炎の観察および試料の出し入れ が容易であるよう、耐圧ガラス付の蓋を 0 リングで本 体とネジで固着する構造で、耐圧 7 kg/cm²G (以下 G を省略する.)、内容積約 1l の大きさで、燃焼により発 生する不活性ガスの影響はまったく無視できるもので ある. 容器外部には圧力計 (最高目盛 7 kg/cm², 直 径 15 cm) と支燃性ガス導入兼ガス放出弁を、内部に は点火用ヒーター(家庭用ガス点火ヒーター、電圧 2.5V)をそれぞれ取り付けた. (このほか、一部の予 備的実験に携帯用酸素分析器として作った小型燃焼容 器も用いたが、その説明は最後の 5.2 項で述べる)

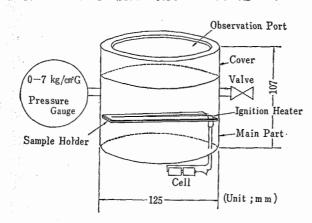


Fig. 3 Combustion Vessel. 燃 焼 容 器

#### 2.2 方 法

試料の先端に点火助燃剤として和紙(約10×5 mm)をのせ、その部分をホルダーの点火側に置いたうえ、もう1枚のホルダーをずれのないようにはさむ。そして、2枚の板と試料との間にすきのないようクリップで固定する。

このように準備したホルダーは、燃焼容器内に点火 助燃剤の先端がヒーターと触れるような位置に水平に 置き蓋を本体にネジ込み密閉する、次にガス導入弁よ り支燃性ガスを圧入する. 空気以外の支燃性ガスを用いるときには, 内部空気をパージ方式で置換し, 所定 圧力に加圧した.

点火はヒーターのスイッチを押し、赤熱したニクロム線でまず助燃剤を発火させ、続いて火炎は試料へ伝ばする. 燃焼は水平火炎伝ばの場合 Fig. 2 のホルダーの左から右へ伝ばするが、試料の種類と雰囲気条件により、一定位置で燃焼は止まる、この燃焼した長さを燃焼距離、燃焼停止線の幅を消炎距離と定義し、前者はノギス、後者は倍率 20 倍の測定顕微鏡を用い測定した. なお、消炎距離と燃焼距離は単純に比例するので、測定値は主として操作の容易なノギスにより燃焼距離から求めた.

#### 2.3 試 料

支燃性ガスの加圧空気はオイルフリー圧縮機のものを用いた。酸素-窒素混合ガスはあらかじめ約 40%, 60%, 80% の酸素濃度に混合され,高圧ガス容器に $150\,\mathrm{kg/cm^2}$  で充てんしたものを用いたが,その純度はガス干渉計(ガス室有効長さ  $100\,\mathrm{mm}$ )で分析した結果,42.5%, 58.1%, 76.3% であった。酸素および亜酸化窒素は市販の高圧ガス容器入りのものを,そのまま用いた.

可燃性固体試料は Table. 1に示したもので、主として市販品を購入した. したがって、添加剤、可塑剤の量などは不明である. 試料の大きさは大気圧空気の場合には  $25 \times 200$  mm、それ以外の雰囲気条件では約 $7 \times 100$  mm に裁断した. 裁断は Fig. 4 の A のように、ロール状フィルムでは巻取り方向と平行に7または 25 mm に切断し、これをさらに 100 または 200 mm に切断した. チューブ状のものも Aのように裁断し、フィルム以外の試料も上記方法に準じて縦方向に長く裁断したうえ、すべてシリカゲルを入れたデシケーター内に保存した.

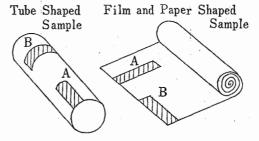


Fig. 4 Method for cutting of sample. 試料の裁断方法

Table. 1 List of Samples

試 料

Sample	Shape	Process	Weight per Unit Section (g/cm <sup>2</sup> )	Thickness (mm)
Japanese paper	Paper		0. 00105	0.05
Polyethylene	Film	Extrusion	0.0046	0.05
Nomex (Du Pont)	Paper		0.0040	0.055
Polyethyleneterephthalate (Toray)	Biaxial oriented film	Extrusion	0.0071	0. 055
Cellulose triacetate(Fuji Film)	Film	Casting	0. 0065	0.05
Polyvinylchloride	Film	Extrusion	0. 0058	0.05
Polyvinylidenefluoride (Kureha Chemical)	Biaxial oriented film	Extrusion	0.0114	0. 05
Polyvinylidenechloride	Tubular film	Extrusion	0.0065	0.04
Fluorinated ethylene propylene-FEP100(Du Pont)	Tubular film	Extrusion	0.07	0.34
Polytetrafluoroethylene	Film	Sliceing	0.010	0.05
Polychlorotrifluoroethylene	Film	Extrusion	0.025~0.05	0.15~0.3
Carbon fiber(Kureha Chemical)	Paper non-woven		0. 013	0. 25

## 3. 結果と考察

#### 3.1 吸湿率の影響

吸湿性の高い和紙では吸湿率により消炎距離は変化する. Fig. 5 は Fig. 6 の小型燃焼容器を用い, 夏

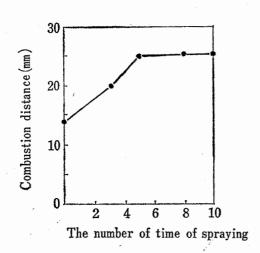


Fig. 5 Combustion distance and drying of Japanese paper with dry air. 乾燥空気による和紙の乾燥と燃焼距離

期室内  $(30^{\circ}\text{C}, \text{RH }65\%)$  に放置した和紙をそのまま,またはシリカゲルで乾燥した空気をスプ  $\nu$  - で流通させたときに点火し,燃焼距離を測定した 結果である.したがってスプ $\nu$ -0回では乾燥空気が流通されていないので和紙は吸湿しているため,燃焼距離は短い.スプ $\nu$ -5回以上では和紙はよく乾燥されるため,一定の燃焼距離を示す.

次に、支燃性ガス中の湿度の影響は、試料に吸湿性のほとんどないポリエチレンを用いて調べた。方法は水封式ガスタンクに 2 日以上放置した酸素と、市販のボンベ入り酸素(露点約-50°C)とを用い、消炎距離を求めてみたが、差は生じなかった。

以上の結果、吸湿性試料は必ずシリカゲル入りのデシケーターに2日以上放置して用い、非吸湿性試料も 汚染防止のため同じように貯蔵した. なお、高圧ガス 容器入りの酸素、酸素-窒素混合ガスは含有水分が少ないので、そのまま用いた.

#### 3.2 試料の裁断方法による影響

試料の裁断方法による消炎距離への影響をみるため、チューブ状に押出し加工された四ふっ化エチレン・六ふっ化プロピレン共重合樹脂を用い Fig. 4 の A (押出し加工方向と平行)、B (押出し加工方向と直角)の試料を準備し、これをさらに表面と裏面に別け実験を行なった。結果は Table. 2 に示したが、試料Aの

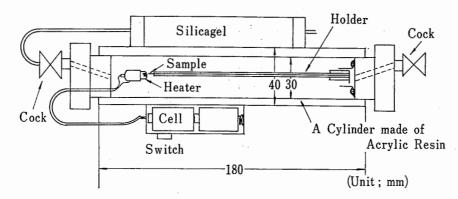


Fig. 6 Small combusion Vessel. 小型燃焼容器

Table. 2 Effect of cutting direction on quenching distance of TeflonFEP 100.

Teflon FEP 100 の裁断方向と消炎距離
(1 kg/cm²G, 100%O₂, Horizontal flame propagation)

		quenchir	ng distanc	ce (mm)
	Surface	2. 4	2. 4	2. 3
A Bacl	Back	2. 6	2. 6	2. 6
	Surface	2. 6	2. 6	2. 6
В	Back	3. 0	2. 9	2. 9

表面がもっとも消炎距離が短く、ついで裏面と試料Bの表面がこれにつぎ、もっとも消炎距離が短いのは試料Bの裏面であった。このほかの紙、フィルム試料もA、Bによる差が認められることもあるので、裁断はすべて Fig. 4 のAの状態で行なった.

#### 3.3 消炎距離測定用ホルダー板厚の影響

ホルダーの板厚の影響をみるため、 $3 \, \text{mm}$  の真ちゅう板で Fig.  $2 \, \text{と同じ寸法}$ のものを作り、ポリエチレンとふっ化ビニリデンで実験した結果を Table.  $3 \, \text{に }$  元した. この結果、 板厚の影響がかなり 認められたが、この実験目的が安全設計の資料を得るものであるため、 苛酷な結果が得られる Fig.  $2 \, \text{の} \, 1 \, \text{mm}$  板厚の ホルダーのみ以後の実験に用いた.

## 3.4 試料厚さの影響

試料の厚さの影響を調べるため、多孔質試料に和紙を、フィルム状試料にポリエチレンをそれぞれ所定枚数を重ね、消炎距離と燃焼時間を測定した。この結果

Table. 3 Thickness of holder plate and combustion distance 燃焼距離とホルダー板厚 (0 kg/cm²G, 100%O<sub>2</sub>, Horizontal flame propagation)

Plate thickness Sample	1 mm	3 mm
Polyvinylidene fluoride	74.1 74.5 74.6	63.9 63.8 64.8
polyethylene	85. 0 85. 2 85. 0 (mm)	71.6 71.3 71.3 (mm)

Table. 4 Thickness of sample and combustion distance.

燃焼距離と試料の厚さ
(0 kg/cm², 100%O₂, Holizontal flame propagation)

Propagation)							
Article Number of piled sheets	Polyethylene (mm)	Japanese Paper (mm)					
	85. 0	87. 0					
1	85. 2	86.8					
	85. 0	86. 5					
	85. 2	86. 6					
2	84.2	86.3					
	84. 2	86. 4					
	82. 0	85. 8					
4	81. 4	85. 8					
	81. 6	85. 5					
	_	85. 8					
6		85. 6					
	_	85. 9					
•	the state of the s						

を Tabel. 4 に燃焼距離で示したが、その影響は大きくなかった. 特に和紙は6枚重ねても1枚のもと数値の差はあまりなかった. また、和紙が発炎してから消炎するまでの燃焼時間は、厚さにほぼ比例して増加した. したがって、試料の厚さのバラツキを心配することはないものと認められた.

## 3.5 火炎伝ば方向の影響

火炎伝ば方向は垂直上向(点火下端),垂直下向(点火上端),垂直水平および水平につい下の(点火上端),垂直水平および水平につい下で比較した。(Fig. 7 参照) 試料は3.4 と同じく多孔質の和紙とポリエチレンフィルムを選んだ。実験は Fig. 3 の燃焼容器がホルダーを垂直に保持しにくいため、Fig. 6 の小型燃焼容器で行なった。

なお、ポリエチレンの大気圧空気中における消炎距離が 5 mm 以上であるため、それを 5 mm 以下に下げる目的で、酸素-窒素混合ガスの酸素濃度 40.7% のものを用い比較した。結果を Table. 5 に示したが、和紙では垂直上向、垂直-水平、垂直下向、水平の順に燃焼距離は減少した。この傾向は可燃性混合ガスの燃焼限界をガラス管で測定する際に得られる垂直上向、水平、垂直下向各伝ば方向の順に限界がせばまる傾向と同じである。次に、ポリエチレンでは垂直下向、垂直-水平、垂直上向、水平の順に燃焼距離は減少し、各測定値の差は水平伝ばを除けば無視できるほど小さかった。このようにポリエチレンが混合ガスの燃焼限界の傾向と異なった原因は、ポリエチレンが火炎伝ばのさい未燃部分の溶けた滴から発炎するため重力の影響を受け、垂直下向位置がもっとも燃焼を伝え

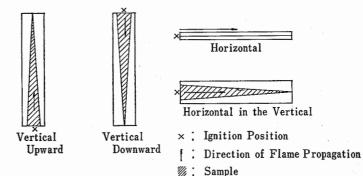


Fig. 7 Direction of flame propagation. (Side-Views) 火炎伝ば方向(側面図)

やすい位置となるものと思われる.

この結果より火炎伝ば位置は過酷な条件下のデータを得る始めの目的から、もっとも燃焼距離の長い垂直上向、または下向が望ましい. しかし、Fig. 3 の容器は垂直位置で燃焼させるとガラス破損のおそれがあること、実験操作上水平位置より垂直位置の正確な保持が固難なこと、プラスチックでは各位置における測定値の差が小さいこと、プラスチックは水平位置における火炎伝ばのさい未燃部の溶けた滴の状態が一定で実験値のばらつきがきわめて少ないことなどの理由で以後の実験は水平位置で実施することにした.

#### 3.6 酸素濃度と圧力の影響

各種試料の酸素 100%, 大気圧下の水平火炎伝ばによる燃焼距離を Fig. 3 の燃焼容器を用いて最低3回以上測定し, その値より算出した消炎距離を **Table** 6 に示した. この結果, 常識的に燃えやすい試料の消炎距離は小さく, 難燃性試料では大きな値を示した. な

Table. 5 Direction of flame propagation and combustion distance with a small vessel for combustion test. (0 kg/cm²G, Unit mm) 火炎伝ば方向と燃焼距離

Sample	Oxygen (vol %)	Vertical upward propagation	Horizontal propagation in the vertical position	Vertical downward propagation	Horizontal propagation
Polyethylene	40.7	68. 0 69. 5 67. 5	68. 0 69. 2 69. 7	70. 0 69. 3 70. 4	65. 5 66. 8 66. 5
Japanese paper	20. 9 (air)	39. 7 38. 7 39. 2	31. 1 30. 5 30. 4	28. 5 29. 4 28. 2	25. 4 25. 8 25. 6

Table. 6Combustion and quenching distance of various materials at the<br/>horizontal position in oxygen under atmosphere pressure各種物質の大気圧酸素中における水平位置での燃焼または消炎距離

Sample	Combustion distance	-	Mean combustion distance (mm)	Mean quenching distance	State of flame	
Japanese paper	87.0 86.8	86. 5	86. 8	0.66	Blue flame	
Polyethylene	85.0 85.2	85.0	85. 1	0.75	Blue flame	
Nomex (Du Pont)	85.6 84.0	85.3	85. 0	0.75	Change into glow combustion on the way	
Polyethyleneterephthalate (Toray)	81.0 81.6	81.0	81. 2	0.94	Bright flame	
Cellulose triacetate (Fuji Film)	80.2 79.5	80.0	79. 9	1. 01	Bright flame	
Polivinylchloride	76.0 76.1	78. 5	77.2	1. 14	Bright flame accompanied by soot	
Polivinylidenefluoride (Kureha chemical)	74.1 74.5	74.6	74. 4	1. 28	Bright flame	
Polyvinylidenechloride	57.0 57.0	57.8	57.3	2.14	Red and short flame accompanied by white smoke	
Carbon Fiber (Kureha chemical)	18.8 16.8	16. 0	17. 2	4. 14	Glow combustion	
Fluorinated ethylene propylene-FEP 100 (Du Pont)	12.3 13.8	13.0	13. 0	4. 35	Bright carbon particles in blue flame	
Polytetrafluoroethylene	6.0 6.7	6.7	6. 5	4. 68	Bright carbon particles in blue flame	
Polychlorotrifluoroethylene	(25.7 27.5	26.8)*	(26.7)*	(3. 67)*	A candle like flame	

 $(*1 kg/cm^2G)$ 

お,三ふっ化塩化エチレンのみは大気圧酸素中での測定が不能なほど難燃性を示していたので, $1 \, \mathrm{kg/cm^2}$  に加圧して測定した.

次に、酸素濃度と圧力を変化させて、ポリエチレン、塩化ビニル、ふっ化ビニリデン、四ふっ化エチレンの水平火炎伝ばによる燃焼距離を測定した結果を Fig. 8, 9, 10, 11 に示した.

なお、ポリエチレンのみは空気中の消炎距離も測定したが、その値を **Table**. 7にまとめてみた. 和紙については Fig. 6 の小型燃焼容器を用い、大気圧下のみの実験を行なったが、その結果は5.2「酸素分析器」の項で述べる.

以上測定した各種プラスチックの酸素圧力による消炎距離に対する影響をまとめて **Fig. 12** に示した.

これらの結果,各種試料の消炎距離は一定酸素濃度 下では圧力の増加により,一定圧力下では酸素濃度の 増加によりそれぞれ小さくなるが、後者の影響がはるかに大きい、ポリエチレンを例にとれば、空気  $4 \, \mathrm{kg}/\mathrm{cm}^2$  の酸素分圧は酸素  $0 \, \mathrm{kg/cm}^2$  の圧力とほぼ等しいが、その消炎距離  $1.86 \, \mathrm{mm}$  は  $0 \, \mathrm{kg/cm}^2$ 、酸素濃度約40%の消炎距離に相当する程度である

#### 3.7 亜酸化窒素中の消炎距離

亜酸化窒素は麻酔剤をはじめ、原子吸光分析用アセチレン炎の支燃性ガス源、食品エアゾールの噴射剤などに用いられている。このガスは酸素と同じく支燃性をもっているので、亜酸化窒素中での消炎距離をも数種の試料について測定した。

実験の結果は Fig. 13 に, Table. 8 にはさらに酸素-窒素中の消炎距離を比較のため併記して示した. この数値によると亜酸化窒素中の消炎距離は和紙で約40%, ポリエチレン 42.5%以上, 塩化ビニル 42.5%

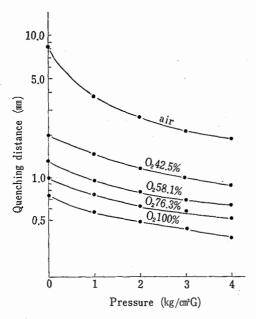


Fig. 8 Effect of oxygen concentration and pressure on quenching distance of polyethylene. (Horizontal flame Propagation)
ポリエチレンの消炎距離と酸素濃度および圧力の影響(水平火炎伝ば)

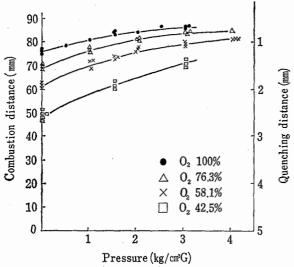


Fig. 9 Relation between oxygen concentration and/or pressure and quenching of polyvinyl chloride. (Horizontal flame propagation)

塩化ビニルの消炎距離と酸素圧力および濃 度の関係(水平火炎伝ば)

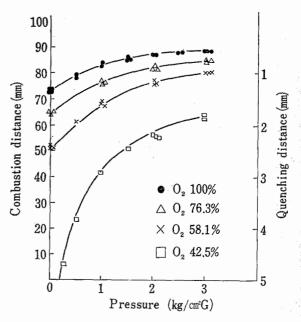


Fig. 10 Relation between oxygen concentration and/or pressure and quenching distance of polyvinylidenefluoride. (Horizontal flame propagation)

ふっ化ビニリデンの消炎距離と酸素圧力および濃度の関係(水平火炎伝ば)

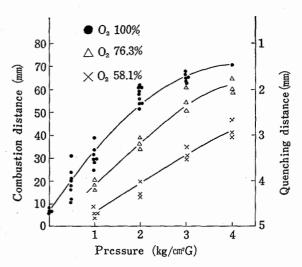


Fig. 11 Relation between oxygen concentration and/or pressure and quenching distance of polytetrafluoroethylene. (Holizontal flame propagation)
四ふっ化エチレンの消炎距離と酸素圧力および濃度の関係(水平火炎伝ば)

Table. 7 Effect of concentration and pressure of oxygen on quenching distance of polyethylene. (Horizontal flame propagation) ポリエチレンの消炎距離におよぼす酸素濃度および圧力の影響

0       85.0       85.2       85.0       85.1         1       88.8       89.0       88.2       88.7         100       2       90.4       90.0       90.3       90.2         3       91.2       91.4       91.2       91.3         4       93.0       92.8       92.4       92.7         0       80.0       80.0       80.6       80.2         1       85.7       84.4       84.5       84.9         76.3       2       88.1       87.2       87.4       87.6         3       88.5       88.4       88.2       88.4         4       90.2       90.0       90.0       90.1	distance (mm)
100       2       90.4       90.0       90.3       90.2         3       91.2       91.4       91.2       91.3         4       93.0       92.8       92.4       92.7         0       80.0       80.0       80.6       80.2         1       85.7       84.4       84.5       84.9         76.3       2       88.1       87.2       87.4       87.6         3       88.5       88.4       88.2       88.4         4       90.2       90.0       90.0       90.1	0.75
3       91.2       91.4       91.2       91.3         4       93.0       92.8       92.4       92.7         0       80.0       80.0       80.6       80.2         1       85.7       84.4       84.5       84.9         76.3       2       88.1       87.2       87.4       87.6         3       88.5       88.4       88.2       88.4         4       90.2       90.0       90.0       90.1	0.57
4     93.0     92.8     92.4     92.7       0     80.0     80.0     80.6     80.2       1     85.7     84.4     84.5     84.9       76.3     2     88.1     87.2     87.4     87.6       3     88.5     88.4     88.2     88.4       4     90.2     90.0     90.0     90.1	0.49
0     80.0     80.0     80.6     80.2       1     85.7     84.4     84.5     84.9       76.3     2     88.1     87.2     87.4     87.6       3     88.5     88.4     88.2     88.4       4     90.2     90.0     90.0     90.1	0.44
1     85.7     84.4     84.5     84.9       76.3     2     88.1     87.2     87.4     87.6       3     88.5     88.4     88.2     88.4       4     90.2     90.0     90.0     90.1	0.37
76.3       2       88.1       87.2       87.4       87.6         3       88.5       88.4       88.2       88.4         4       90.2       90.0       90.0       90.1	0. 99
3     88.5     88.4     88.2     88.4       4     90.2     90.0     90.0     90.1	0.76
4 90.2 90.0 90.0 90.1	0.62
	0.58
	0.50
0 74.6 72.8 75.5 74.1	1.30
1 81.2 80.6 80.5 80.8	0.96
58.1 2 84.4 84.0 84.0 84.1	0.80
3 86.4 86.0 86.0 86.1	0.70
4 87.4 87.7 87.8 87.6	0. 62
0 58.0 61.6 62.7 60.8	1.96
1 69.7 71.0 73.0 71.2	1. 44
42.5 2 75.6 78.5 78.2 77.8	1.11
3 79.5 80.7 80.2 80.1	1.00
4 82.8 83.4 82.6 82.9	0.86
* 7.8 8.4 8.7 —	8.30
1 22.0 26.9 28.3 25.8	3.71
air 2 43.3 43.3 47.5 45.4	2.73
3 57.5 58.0 58.7 58.1	2. 10
4 64.7 61.7 61.8 62.7	1.87

<sup>\*</sup> Only quenching distance are measured with a large holder.

以上、ふっ化ビニリデン 42.5% 以上、四ふっ化エチレン約  $50\sim70\%$  の各酸素濃度中のものに相当している.

次に, 亜酸化窒素中での燃焼炎は酸素-窒素混合ガスと異り, Fig. 14 にその一例を示したように炎の高さが数倍高かった.

このように固体の消炎距離からみた亜酸化窒素の支 燃性は少なくとも酸素濃度 40% 以上の窒素混合ガス の強さをもち、物質によっては 50% 以上に相当する ものと思われる. この値は次式のように亜酸化窒素が 分解して発生する理論的な酸素濃度 33.3% より高いもので、この原因は亜酸化窒素が下のように吸熱化合物で分解のさい発熱によるものではないかと思われる.

 $N_2O \longrightarrow N_2 + 1/2O_2 + 19.5$ kcal

なお, 亜酸化窒素の可燃性固体に対する支燃性の強 さを論ずるには, 発火温度, 燃焼速度なども測定し, 総合的に判定すべきものと考える.

**Table.** 8 Combustion distances of combustibles in nitrous oxide and oxygen-nitrogen mixed gas.

亜酸化窒素およ7	バ酸表-密表混/	合ガス中の司	「傲物の傲懐距離
----------	----------	--------	----------

Sample	Pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	Nit	rous ox	tide	Oxyg Nitro		2.5% 7.5%	Oxyg Nitro		3. 1% 1. 9%
	0	63. 8	64. 4	65. 4	66. 5	66.8	67. 0	77. 5	77.8	77.6
Japanese paper	1	76. 2	75.8	76.0	_			84. 2	83. 9	84.7
	2	80.8	81. 9	81.6	_		-	87. 9	87.9	87. 4
	0	66. 0	66. 1	64.8	61.6	62.7	58. 0	74.6	72.8	75. 5
Polyethylene	1	75.3	75.0	75.7	69.7	71.0	73.0	81. 2	80.6	80.5
	2	79.8	80.0	77.6	75. 6	78.5	78. 2	84. 0	84.0	84.4
	0	54.0	55. 5	54.6	49. 2	49. 2	47.7	62.8	63. 1	63. 5
Polyvinyl- chloride	1	67.0	67. 1	68.8	*60.0	*60.2 61.8	63.7	69. 5	72.9	73.2
	2	74.7	74.4	7.44	**00. 2			77.6	77.4	77.5
	0	6.5	9.0	23. 0	No	No	No	52.0	52.7	53. 1
Polivinylidene- fluoride	1	59.0	64.0	60.0	42. 2			68.0	68.8	67.2
Huoride	2	73.3	74.7	72.6	50.6		_	77.3	77.5	76.8
	1	No	No	No	** 5.3	5. 3	9.0	***16.8	20. 5	18.0
Polytetra- fluoroethylene	2	24.3	36.0	31.4	13. 5	13.0	20.0	34. 4	39. 4	36.0
riuor octiny ichic	3	44.7	50.7	48.4	30.7	30.3	35. 6	51.0	61.8	54.6

<sup>\* 1.5</sup> kg/cm<sup>2</sup>

\*\*\* O<sub>2</sub> 76.3%

No; mean no ignition of material.

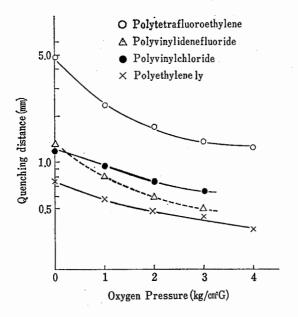


Fig. 12 Effect of oxygen pressure on quenching distance of various plastics.
(Holizontal flame propagation)
各種プラスチックの消炎距離と酸素圧力の影響(水平火炎伝ば)

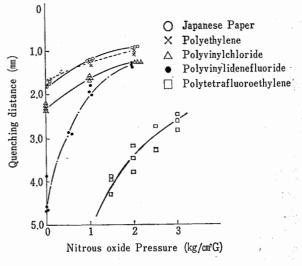
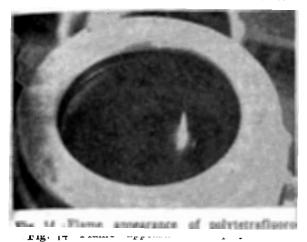


Fig. 13 Relation between pressure and quenching distance in nitrous oxide.

(Holizontal flame propagation)

亜酸化窒素中の消炎距離と圧力の関係(水平火炎伝ば)

<sup>\*\*</sup> O<sub>2</sub> 58.1%



ethylene in nitrous oxide.

(Pressure 2.5 kg/cm²G)

亜酸化窒素中の四ふっ化エチレンの火炎

## 4. まとめ

以上の実験結果から可燃性ガスの消炎距離と同じように、固体の消炎距離も未検討な項目を残してはいるが、このような方向で測定できるものと思われる. さらに、測定値は当初の目的のように高気圧酸素タンクの覗窓などのパッキングの不燃化設計としても利用できるものである. このほかの結論を列挙すると、

(1) ポリエチレンや和紙のような炭化水素化合物 の消炎限界に近い火炎温度は低いため、固体が分 解して発生する可燃性ガスは脱水素反応による水 素と考えられる<sup>5)</sup>. ところで、水素と酸素との混 合ガスの大気圧下の消炎距離は Table. 9 のように 2.03~0.19 mm である. 一方,ポリエチレンや和紙の大気圧下酸素中の水平火炎伝ばによる消炎距離は拡散炎であるが約0.7~0.8 mm である.したがって,混合ガス炎と拡散炎の差およびホルダー板厚を無限に薄くし垂直上向火炎伝ば位置での測定を考慮すれば,固体とガスの消炎距離の値は大差ないものと思われる.この点からもこの測定方法に大きな誤りはないものと考えられる.

(2) この方法は3.2に示したように試料の裁断方法により消炎距離が異なった。これは微小な限界火炎の伝ばが高分子表面の配向性の影響を受けたものと考えられる。すなわち、押出し加工製品では高分子の配向性が一定しているため、同一条件下では再現性のよい値が得られた。しかし、四ふっ化エチレンのような切削加工製品では、表面が

Table. 9 Quenching distance of hydrogen in oxygen under atmospheric pressure<sup>1)</sup>. 大気圧酸素中における水素の消炎距離

Concentration of hydrogen (vol %)	Quenching distance (mm)
90	2. 03
80	0. 58
70	0.38
30	0.19
20	1.02

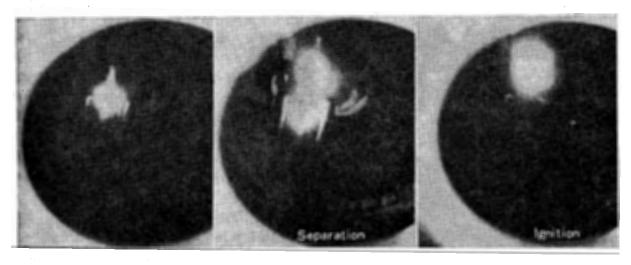


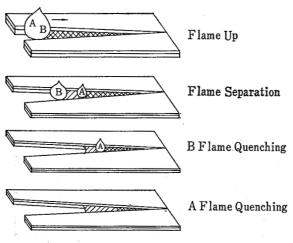
Fig. 15 Flame separation phenomena of polyvinylchloride. (O<sub>2</sub> 42.5%, Pressure 0 kg/cm<sup>2</sup>G) 塩化ビニルの火炎分離現象



Fig. 16 Combustion remeins of polyvinychloride 塩化ビニルの燃焼残渣

不均一と考えられるため、Fig. 11 のように再現性が悪かったものと判断される.

(3) 塩化ビニルの実験では Fig. 15 のように、火炎が 2 分される現象をとらえることができた。そしてホルダーから取出した残留試料も Fig. 16 のように炎の 2 分現象を表わしている。この現象は大気圧空気中で大型ホルダーを用い、塩化ビニルの燃焼を考えてみると、比較的低い温度の限界火炎のため脱塩化水素反応が生じ、これに伴いベンゼ



- W Unburned Polyvinylchloride
- //// Carbonaceous Remains
- A Flame Accompanied with Dehydrogenchloride Reaction
- B Flam of Carbonaceous Remains

Fig. 17 Flame separation phenomena of polyvinylchloride. 塩化ビニルの火炎分離現象

ンや一酸化炭素が発生して発炎するものと考えられる<sup>6)</sup>. したがって、この実験試料は市販品で可塑剤などを含むものであるが、高温火炎でなければ発炎しない残留炭素質が Fig.16 のように残るのであろう. 次に酸素 58% 以上では火炎温度が高いため、脱塩化水素反応による可燃性ガスと残留炭素質とが同時に燃え、1つの炎として見えるものと思われる. 以上の考え方をまとめ、酸素42% 中で2分された炎をモデル化すれば Fig.17のようになる.

## 5. 応 用

固体の消炎距離の測定法を利用しプラスチック等の 燃焼性を評価する新しい試験法や,工事現場で簡便に 使用できる携帯用酸素分析器についても実験を行なっ たので,応用例として報告する.

#### 5.1 消炎距離式燃焼試験法

布やプラスチックの燃焼試験法としては JIS, AST M, ISO などに各種の方法が定められているが、いずれも大気圧空気下の試験であるため、難燃性の高い物質に対しては明確な格付が不可能であった。そこで難燃性の布や不燃性といわれるプラスチックの酸素-窒素混合ガス中における最高消炎酸素濃度を測定する方法を筆者は提案し報告した<sup>7)8)</sup>. この方法と同じ考え方の試験法が ASTM の D 2863-70 酸素指数法\*として制定され、注目されるようになった.

ところで、この方法によって得られる数値は直接安全設計の資料に用いることはできない。たとえば四ふっ化エチレンの酸素指数が95であることは、酸素95%以下では不燃性であることを意味していないのである。筆者の実験®は酸素指数法と試料や方法が異なるが、四ふっ化エチレンの下向伝ばでの最高消炎酸素濃度(酸素指数とほぼ同じ意味)は約90で、酸素指数法と同じような値を示した。しかし、上向伝ばでは約35、水平伝ばでは約50を示しているので、最悪の条件を考えれば、酸素35%以上では燃焼性を持つものと考えればならない。

さらに、酸素指数法は三ふっ化塩化エチレンのよう に酸素指数が 100 以上のものに対して評価できない。

<sup>\*</sup> 酸素指数(Oxygen Index) とはこの方法に規定する条件において、材料の燃焼を丁度支えることができる酸素と窒素の混合ガス中の、容量%で表わした酸素の最小濃度である。

ところが、固体の消炎距離の測定法では、上記の欠点を補うことができるし、同一試料でないにもかかわらず Table. 10 に示したように酸素指数法との相関も良好であるため、プラスチックの燃焼試験法として利用が可能と思われる. さらに、難燃性の高い含ふっ素樹脂は圧力を 1 kg/cm² に加圧することによって Fgi 18 のように消炎距離を拡大して比較することもできる. また、ここでは難燃性の強い試料を取り上げたが、燃焼性の強い試料も大気圧空気中で大型ホルダーを用いたり、21% 以下の酸素を含むガスを用いて 側定することもできる.

以上の結果、新しい燃焼試験法として固体の消炎距

Table. 10 A relation between quenching distance and oxygen index. 消炎距離と酸素指数の関係

Sample	Horizontal flame propagation in oxygen (mm)	Oxygen index <sup>9)</sup>
Polytetra- fluoroethylene	4. 68	95.0
Polyvinylidene- chloride	2. 14	60.0
Polyvinylidene- fluoride	1. 28	43.7
Polyvinylchloride	1.14	40.3
		31.5
		26.5
Polyethylene	0.75	17. 4

離測定法が役立つものと考えられる.

## 5.2 消炎距離式携帯用酸素分析器

#### 5.2.1 まえがき

酸素の過剰による作業衣の急激な燃焼事故や、酸素 欠乏による窒息事故などの予防のため、酸素濃度の分析が重要な対策の一つである。このため、各種の酸素 用分析計器類が数多く製造されているが<sup>10)</sup>、価格や取 扱方法などにそれぞれ特長をもっているため、その普 及は十分でないようである。

そこで、今回の実験結果から、固体の燃焼距離が酸素濃度の増加により正確に変化する現象を利用すれば酸素の分析が可能と思われたので実験を試みた.以下、その結果を報告する.

#### 5.2.2 実 験

#### 5.2.2.1 装置

作業現場への携帯が便利なように Fig. 6 のようなアクリル製円筒容器類を試作した。この容器の一方の蓋にはコックとその内側に点火用ニクロム線を、他方の蓋にはコックと内側に取多し自由なホルダー脱着バネをそれぞれ取り付けた。そして Fig. 2 のホルダーの取付けと取外しが自由で、かつヒーターと試料先端との接触の便をはかった。さらに、容器にはヒーター用単2電池2個を収めたスィッチ付のケースと、被検ガスの除湿のためシリカゲルを入れたアクリル製円筒容器を付属させた。なお、全露出部の紙が燃えても、発生する不活性ガスの量は燃焼容器内容積に対し1%

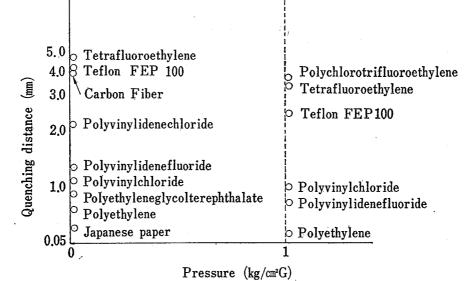


Fig. 18 Quenching distance of various substances 各種物質の消炎距離

以下なので十分無視できるものである.

- 5.2.2.2 燃焼物質の選択と酸素-窒素混合ガスの調製ホルダーにはさむ可燃物は次の条件が必要である.
- (1) ヒーターに触れ容易に燃焼を始めること.
- (2) 消炎距離が長いと携帯用分析器としてまとめに くいため、空気中において最大5 mm 以下の消炎 距離であること
- (3) 再現性のよい消炎距離が得られること.
- (4) 空気中の湿度の影響を避けるため非吸湿性であること.

#### などがあげられる.

(1)に対しては熱可塑性プラスチックは融点が低く、燃焼助剤(紙や綿)を用いないと発炎しにくい.この点、和紙は発炎が容易である.(2)も和紙が適している.(3)は四ふっ化エチレンを除けば、いままでの実験に用いた試料はすべて合格する.(4)は和紙が吸湿性であり、総合すると(4)以外は和紙が適している.そこで、吸湿性についてはシリカゲルを通し、被検ガスを乾燥させれば Fig.5 のように吸湿性の影響を除けるので、可燃物に和紙を選んだ.そして、2.3 と同じように約  $7\times100$  mm に裁断し、シリカゲル入りのデシケーターに保存した.

次に,酸素-窒素混合ガスは内容積約 100 l の耐圧容器 (最高使用圧 30 kg/cm²) で分圧により所定濃度

の混合ガスを作り、ファンで十分攪拌したうえガス干 渉計(ガス室有効長さ 100 mm または 200 mm)およ びベックマン酸素分析計 Model D2 を用いて濃度を 確認した.

#### 5.2.2.3 実験方法と結果

ホルダーに和紙をはさみ、クリップで2枚の板を密着させる。そして蓋の脱着バネにホルダーをはさみ、開口部側の紙片がヒーターと接触するようにアクリル円筒に挿入して密閉する。次に、被検ガスを500cc程度流し、和紙の脱湿と容器内空気のパージを行ない、両方のコックを閉める。次いで、水平または垂直上向火炎伝ば方向になるよう容器を保持し点火する。消炎後アクリル円筒と蓋を外し、燃焼距離をノギスで測定する。Fig. 19 はその一例で、結果は Table. 11 に示した。

この結果,酸素濃度に対する燃焼距離の誤差は、水平火炎伝ばは、酸素 20.9% 以上の過剰酸素中で平均、測定値の1%以下であり、酸素 20.9% 以下の酸素欠乏では最大 10% に近い値を示した。そして測定可能な最低酸素濃度は 17.5% であった。なお、Table.11の酸素 100% の数値と、Table.6 の和紙の数値が燃焼距離で約2 mm 違っているが、これは同一ホルダー、同一燃焼容器での比較でないため生じたものと思われる。

Table.11Effect of Oxygen concentration and direction of combustion distance<br/>of Japanese paper.和紙の燃焼距離におよぼす酸素濃度および燃焼方向の影響

O <sub>2</sub> (Vol. %)		ontal fl stion di		opagation (mm)	Mean	Upwa Co:	rd flam mbustic	ne propagation on distance(mm)	Mean
100	88.5	89. 4	89.3	88. 6	89.0				
76.3	82. 9	83.3	82.0	83.0	82.8				
58. 1	77.5	77.8	78.0	77.6	77.7				
51.0	74.6	75.0	74.7	74.8	74.8				
39.0	66.1	66.2	66.2	66.0	66.1				٠.
31.0	55.7	55.6	56.1	56.5	56.0				
24.5	38.4	38.7	38.0	38.6	38.4	46.0	46.3	47.0	46.4
air	25.4	25.8	25.6	25.0	25.5	39.7	38.7	39.2	39. 2
20.0	20.6	21.0	20.4	20.5	20.6	35. 6	36.2	35.8	35. 9
19.0	9.5	9.2	9.6	9.2	9.4	30.0	30.4	30.0	30.1
18. 5	5.4	5.4	5.8	5.4	5.5	29.4	29.0	29.0	29.1
17. 5	4.5	3.0	3.0	3.5	3, 5	26.6	26.8	26.2	26.5
16.5	no ign	nition				20.3	20.0	20.4	20.2
15. 0	no ig	nition				9.7	9.8	9.6	9.7



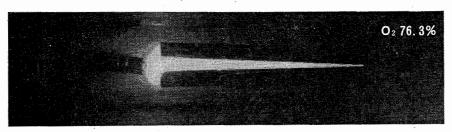


Fig. 19 A combustion apearance of Japanese paper.

(Horizontal flame propagation, Shutter is open)
和紙の燃焼状況(水平火炎伝ば、シャッター開放)

次に、上向火炎伝ばでは主として酸素欠乏を測定したが、誤差は数%以下で、測定可能な最低酸素濃度は少なくとも 15.0% までであった.

#### 5.2.3 まとめ

以上結果から Fig. 20 のようなスケールを作り、 被検ガス中(酸素一窒素混合ガス)の和紙の燃焼距離 をこれに当てはめれば、酸素濃度を知ることができ る. この場合、和紙の厚みの影響は Table. 4 に示し たように無視できるので、もしも和紙の厚さにむらが

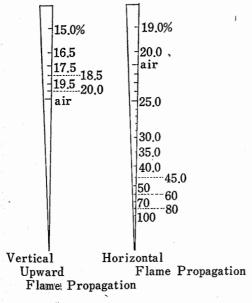


Fig. 20 Oxygen concentration and combustion distance of Japanese paper 和紙の燃焼距離と酸素濃度

あっても、同一測定値を得ることができる。また、和 紙の吸湿率によっては Fig. 5 のように燃焼距離は変 化するが、これも被検ガスをシリカゲルで除湿するこ とにより、容易に防ぐことができる。

酸素の分析原理には各種のものが知られているが、 固体の消炎距離の測定を応用した例はない. したがっ て、新しい原理の酸素分析法が見い出されたものと考 えられる. そして、この方法は未完成ではあるが、次 のような作業現場における過剰酸素や酸素欠乏を知る ため簡易な酸素分析用器具として適した特長をもって いる.

- (1) 消耗品は安価な和紙で、永年の貯蔵に耐える.
- (2) 過剰酸素の場合の測定精度は1%以上と高い値 である.
- (3) 作業環境の最低酸素濃度は労働安全衛生規則に よると 16% であるが、この方法では 15% まで測 定できるし、それ以下に改良する余地もある.
- (4) 測定操作に特別な訓練を必要とせず、操作時間は1分以内である.これも改良の余地がある.
- (5) シリカゲルの再生以外に保守の必要はない.
- (6) 重量も軽く、かつ粗暴な取扱いに耐える.

最後に今後の問題として酸素欠乏の場合にはヘリウム, 炭酸ガスなどの不活性ガスの影響, 爆発性ガスの 混在したときの影響の調査, 和紙の容器内設置と点火 の簡易化, ホルダーをプラスチックまたは厚紙とし酸 素目盛を印刷することなどの分析器の改善が考えられ る. (謝辞)

プラスチック試料を提供して下さった呉羽化学,パナック工業,丸正産業,潤工社の方々に感謝し,本報告作成にあたり協力いただいた当研究所琴寄崇技官に感謝の意を表します.

## 参考文献

- 1) 秋田一雄, "最小発火エネルギーと消炎距離", 安全工学, 7, 296~303 (1968)
- 2) 疋田 強, "爆発", コロナ社, p.70 (1965)
- 3) 秋田一雄, "細隙による Flame quenching の理論", 災害科学研究会 (1970)
- 4) R. L. Durfee, J. M. Spurlock, "Quenching and Extiguishment of Burning Solids in Oxygen

- Enriched Atomospheres" Contract No. NAS 9-8470, Atlantic Research Corporation (1969)
- 5) 琴寄 崇, "プラスチックの熱酸化分解に要する 活性化エネルギー"産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-19-4 (1971)
- 6) Yoshio Tsuchiya, Kikuo Sumi, J. Appl. Chem., 17, 364 (1967)
- 7) 駒宮, "布の燃焼性", 火災, 12, No. 2 (1962)
- 8) 駒宮, "プラスチックフィルムの燃焼試験",安全 工学, 2, No.4 (1963)
- 9) J. L. Isaacs, "The Oxygen Index Flammability Test" Fire & Flammablity, 1, Jan. (1970)
- 10) 山口 裕, "気中酸素濃度の測定法 (1) (2)" 安全工学, 6, No. 1, No. 2 (1967)

(昭和46年6月29日受付)

## 産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-20-1

昭和 46 年 9 月 30 日発行

発行所 労働省産業安全研究所

東京都港区芝5丁目35番1号電話 453-8441番(代)印刷所 新日本印刷株式会社

郵便番号 108

UDC 614.84:543.5

固体の消淡距離

駒宮功額

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-20-1, 1~16 (1971)

固体の消炎距離を知るため、金属製ホルダー作り、その間に固体試料をはさみ、酸素、酸素一窒素混合ガスおよび亚酸化窒素を用い、大気圧以上の条件で実験を行なった。その結果再現性のよい数値が得られ、ポリエチレンや和紙などの数値は酸素中では水素の消炎距離に近いものであった。この性質を応用し、紙の消炎距離を測定することにより、酸素濃度の分析を試み、それが可能であることがわかった。また、物質の燃焼性試験法として酸素指数方式よりも実用性が認められた。このほか燃焼現象の研究にも本法が役立つことを知った。(図 20、表 11、参 10)

UDC-614-84::543-5

Quenching Distance of Solids

K. Komamiya

Research Report of the Research Institute of Industrial Safety RIIS-RR-20-1,  $1\sim16$  (1971)

Some informations of quenching distances of combustible solids have been obtained on a metallic holder, putting samples between two plates of the holder, under pressures higher than atmospheric.

Good reproducible data were acquired, and the quenching distances for polyethylene and Japanese paper were much the same as the one for hydrogen gas. Based on these results, an possibility of analysis of oxygen composition of atmospheres was attempted by measuring quenching distance of Japanese paper, and it was found to be applicable. Further, this method just developed has a more convenient utility than oxygen index method as a combustibility test for materials. Besides, it has been recognized that the method is also useful for the research of combustion phenomena. (11 Tables, 20 Figures, 10 References)