

Research Report of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-RR-89, 1989
UDC 006.86,614.83,620.26

危険物の評価試験法と判定に関する研究

松井英憲* 安藤隆之*
藤本康弘* 森崎繁*

Study on Test Methods and Evaluation of Hazards for Dangerous Materials
by Hidenori MATSUI*, Takayuki ANDO* Yasuhiro FUJIMOTO* and Shigeru MORISAKI*

Abstract; In recent years, it has widely been discussed on the definition or classification of dangerous substances or materials for the purpose of their safe production or transportation. From a safety point of view, it is preferable to determine by appropriate tests whether or not a chemical substance has dangerous properties such as detonability and highly combustibility, or in which group the chemical is classified. Though various kinds of test methods are presented so far for the evaluation of dangerous substances, it is not easy to carry out all these tests.

In Japan, the term of "Dangerous substances" is defined by the Fire Prevention Law and the Industrial Safety and Health Law. The table of the dangerous substances cited in the Fire Prevention Law has recently been revised to include the test methods, and it is thereby necessary to examine in industrial establishments whether the chemicals handled/treated are referred to as dangerous substances or not.

In this report, the test methods and the criteria of classification proposed by the Fire Prevention Law were experimentally examined to investigate the possibility of revision of the table of dangerous substances described in the Industrial Safety and Health Law. In the experiments, the common dangerous substances defined in the Industrial Safety and Health Law and the Fire Prevention Law were tested according to the test methods by the Fire Prevention Law, and then the other dangerous substances were tested by our original test methods.

When test methods are introduced to evaluate chemical hazards, the following conditions will be indispensable to propagate the test methods extensively to industry;

- (1) The test methods are those capable of estimating latent hazards of chemicals.
- (2) Operation of the test methods is easy and the results are reproducible.
- (3) A required quantity for the test is small.
- (4) The test can be conducted safely.

From the results of this study, it is recommended that the following test methods which satisfy the above conditions will be adopted according to each group of dangerous substances.

- (1) Thermal analysis(DSC) for explosive substances.
- (2) Auto-ignition test and reaction test with water for ignitable substances.
- (3) Drop ball shock-sensitivity test for oxidizable substances.
- (4) Flash point test(Seta type) for inflammable substances.
- (5) Diffusion burning test for combustible gases.
- (6) Small flame test and dust explosion test(Hartmann type) for inflammable solids.

Keywords; Dangerous Substance, Test Methods for Dangerous Substance, Fire Prevention Law, Industrial Safety and Health Law.

1. まえがき

化学物質等による爆発・火災防止については、労働安全衛生規則（以下安衛則）で各種の規制がなされているが、「危険物」に関しては労働安全衛生法（以下安衛法）施行令別表第1で、その範囲、区分等が定められている。また、安衛則により、危険物の取扱量に応じて化学設備等の安全基準が規定されている。

近年、新規化学物質や新技術の開発テンポの進展、危険物質の多様化と利用範囲の拡大が著しく、危険物規制に関する再検討が各方面から要望されている。

国内の危険物規制の見直しに関する公的会合の答申等における主要な方針は、従来の品目指定から科学的な判定に基づいた品目選定への移行、国際的整合性、国内関連法規間の調整及び産業技術の進歩との調和などが挙げられている。その結果として、危険物の定義を明確にし、その危険性を試験によって判定しようとする機運が大勢を占めるに至り、既に消防法では、この方針に基づく改正がなされている。

以上の状況を踏まえて、本研究は、現行安衛法施行令に定める危険物別表の見直しの参考に資するため、危険物として捉えるべき物質の範囲、区分、合理的試験の方法及びその判定基準に関して実験を行った結果について報告するものである。これらの結果は、今後の安衛則等に定められた安全基準等を検討する際にも役立つものと考えられる。

2. 爆発性の物の危険性評価試験

2.1 はじめに

爆発性の物とは、「熱、火炎、打撃、摩擦等が与えられると、それ自身が化学反応を起こし熱と多量のガスを発生すると共に急激な圧力上昇を起こし、爆発的反応が進行する危険性を有する固体又は液体」と定義する。

爆発性の物の危険性の評価方法としては、小規模で簡易なスクリーニング試験から、より規模が大きな標準試験、さらには大規模試験がある。また、どのような危険性を評価しようとするかにより、大別して、爆発の起こり易さ（感度）を対象とする試験と、爆発が起こった場合にどの程度激しいか（威力）を調べる試験がある。

ここでは、スクリーニング試験の一つであり爆発の危険性を判断するための熱分析試験と、標準試験の内

で加熱分解の激しさを判断するための圧力容器試験を行った。さらに、両試験による評価結果を比較することにより、相互の相関についても検討し、統一的な評価基準を見いだし得るか否かについて検討した。

2.2 熱分析試験

熱分析とは、一定の速度で対象試料を加熱または冷却し、その熱的变化を調べる技術である。それらの種類には、示差熱分析（DTA）、示差走査熱量測定（DSC）及び熱重量測定（TG）などがある。これらのうち、化学物質の危険性の測定にはDSCやDTAがよく用いられているが、熱量測定の定量性があることから最近ではDSCが用いられることが多い。また、DSCは、消防法による第5類危険物（自己反応性物質）の試験法として採用されている。そこで、本研究では爆発性の物についてDSC測定を行うこととした。DSC測定において、常温で液体あるいは固体の試料であっても昇華しやすい試料等を扱うときには、測定雰囲気を加圧したり（加圧DSC）、試料容器自体に密封性を持たせたり（密封セルDSC）して試料の蒸発を抑制する。本研究では、筆者らがこれまで多くの反応性物質の測定に用い、データ^{1,2)}の蓄積がある加圧DSC測定を行うこととした。DSCの測定原理の概要をFig. 2-1に示す。

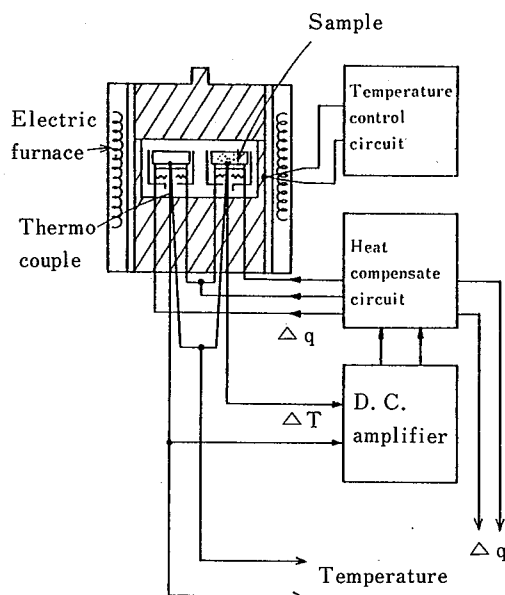


Fig. 2-1 Block diagram of DSC apparatus.

示差走査熱量計（DSC）の原理の概要

Table 2-1 List of self reactive materials provided for the tests.
評価試験対象自己反応性物質

分類	化合物名	略称
1.硝酸エステル	ペンタエリスリトールテトラナイトレート	PETN
2.ニトロ化合物	2,4,6-トリニトロトルエン	TNT
3.有機過酸化物	過酸化ベンゾイル	BPO
"	m-クロロ過安息香酸	CPBA
4.ニトロソ化合物	1-ニトロソ-2-ナフトール	NN
5.アゾ化合物	アゾビスイソブチロニトリル	AIBN
"	アゾジカルボンアミド	ADCA
6.ジアゾ化合物	1-ジアゾ-2-ナフトール-4-スルホン酸, ナトリウム塩	DNSA
7.ヒドラゾ誘導体	ベンゼンスルホニルヒドラジド	BSH
8.金属アジ化物	アジ化ナトリウム	SA
9.アミン硝酸塩	硝酸グアニジン	GN

2.2.1 試験方法

熱分析装置は、デュポン社製910型加圧DSCを用いた。試料容器は、内径5mm、深さ1.5mmの蓋付きアルミニウム製で、容器の蓋にピンホールを開けたものを使用した。試料量は1~2mgとした。昇温速度は、10℃/minとし、500℃まで昇温した。

雰囲気は、アルゴンにより34kg/cm²Gに加圧した。なお、加圧雰囲気を作る前に、容器内をアルゴンによって所定の圧力に加圧したのち排気して大気圧に戻す操作を3~4回繰り返す、装置内での残留空気を置換した。

発熱開始温度、発熱量等の値は、ヒューレットパッカード社製HP9000シリーズ300型パーソナルコンピュータにより、オンラインで収集したデータを解析して求めた。

試験の対象とした化学物質は、Table 2-1に示したとおりである。これらの物質の決定にあたっては、法令等での例示を参照し、市販の試薬として入手可能なものを選定した。

2.2.2 試験結果

試験対象とした物質についての発熱開始温度(T_0)と発熱量(Q)の測定結果から求めた $\log(T_0-25)$ と $\log Q$ の関係をFig. 2-2に示した。図中斜線は消防法第5類危険物試験法に基づく危険物境界ラインを示したもので、この線より上に位置する物質は危険物、下に位置する物質は非危険物と判定される。また、Fig. 2-2では、各点を後述する圧力容器試験結果の危険性

ランクごとに異なったシンボルを用いて示してある。

2.3 圧力容器試験

タンクやドラム缶などに入った不安定物質または自己反応性物質が貯蔵中や輸送中に火災に遭うと、容器外部からの加熱を受けて熱分解を始める。この分解が激しいと爆発や破裂によって周囲に被害を与える。この外部加熱による危険性を調べる試験法としてKoenen試験やオランダ式および米国式圧力容器試験が知られている³⁾。本研究では、一般の不安定物質の評価に適していると思われる圧力容器試験を行うこととした。

2.3.1 試験方法

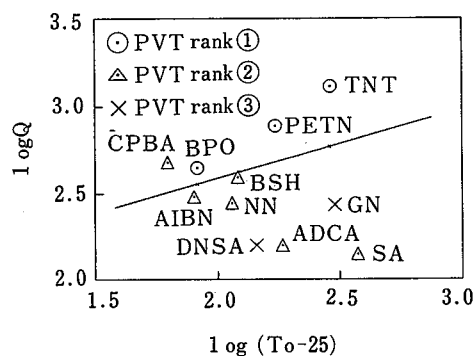


Fig. 2-2 The correlation of $\log Q$ with $\log(T_0-25)$.
 $\log(T_0-25)$ と $\log Q$ の関係

従来の圧力容器試験では、容器内に試料を入れ、容器上部の開口に破裂板、横にオリフィス板を取り付けた後、外部から加熱して昇温し、破裂板が破裂するか否かを調べる

オランダ式と米国式では、若干の違いはあるものの、いずれもオリフィス径を変化させて実験を繰り返し、破裂を起こさせる最大のオリフィス径である限界直径 (PVLD: Pressure Vessel Limiting Diameter) を求める。

また、消防法第5類危険物試験法では、1 mmφ及び9 mmφの2種類のみオリフィス板について各10回の試験を行う。その結果から、破裂する確率が50%を越えるオリフィス径によって危険性のランク付けを行う。

ところが、このような破裂板を用いる方法には、

- (1) 破裂板の破裂圧力のばらつきが大きい
 - (2) 圧力上昇速度が大きいほど破裂圧力が高くなるため、分解が激しい物質の危険性を実際より低く見てしまう恐れがある。
- などの問題がある⁴⁾。

そこで、本研究では、容器内の最高到達圧力の値を測定し、それが予め設定した値を越えるか否かによって爆、不爆の判定をすることとした。その判定基準は、消防法第5類危険物試験法で規定されている破裂板の破裂圧力6 kg/cm²とした。

圧力容器試験装置は、(株)蔵持科学器械製作所製 KRS-RG-6035 型を用いた。この装置は、容器自体はオランダ式に準じたものであるが加熱は米国式と同様に電気炉で行い、温度制御装置によって炉温度を一定に保持できるようになっている。なお、本研究では、何れの実験も試料量5gとし、またアルミニウムカップを使用して行った。

圧力の測定は、容器の蓋に熱電対と圧力センサを取りつけて試料温度及び容器内圧力が測定できるように改造したものをを用いて行った。熱電対は、タイプKのシース熱電対を用い、試料の中に先端を挿入した。圧力センサは、ストレインゲージ型のものである。容器への取り付けは、圧力センサへの熱的影響を避けるため、パイプを介して行い、容器と距離を持たせるようにした。温度変化は、熱電対の出力を圧力容器試験装置に内蔵されたアンプで温度の値に変換したものをペンレコーダーに記録した。圧力変化は、センサの出力をアンプにより増幅し、温度と同時にペンレコーダーに記録した。この圧力センサの出力は、同時にウェー

ブメモリにも記憶され、ペンレコーダーでは追従しきれない急激な圧力上昇が認められた場合に、容器内最高到達圧力及び圧力上昇速度を求めるのに用いた。

なお、実験の効率を高めるため、2個の容器を交互に用いた。容器Ⅰは一般の圧力容器試験で用いられている標準のものである。容器Ⅱは、容器の側面に穴を開け、そこへ圧力センサを取り付けて破裂板の破裂圧力を測定できるようにしたものである。後者の容器については、側面の穴をネジでふさいで用いた。

また、試料の熱分解時の生成物等のオリフィスからの噴出状況を、ビデオカメラ及び35mmカメラによってビデオテープ並びに静止写真として記録した。なお、測定対象試料は、比較対照を行うため、2.2の熱分析試験でもちいたのと同じ物を用いた。なお、PETN及びTNTは火薬類であって実験の危険性が高いと思われたため、日本カーリット株式会社の装置によって行った。また、過酸化ベンゾイルは、これまで既に多くの測定が行われており⁵⁾、9 mmφのオリフィス板を用いても破裂板が破裂することが明らかであったため、測定は行わなかった。

2.3.2 試験結果

Fig. 2-3は、電気炉設定温度と昇温速度との関係を示したものである。ここで、昇温速度としては、試料温度が100℃～200℃に上昇する間の平均の値を用いた。なお、以下単に「昇温速度」とした場合には、この100～200℃間平均の値を意味する。容器Ⅰと容器Ⅱとの容器による差が認められるが、同一容器により繰り返し測定を行った場合と同程度のばらつきであり、両方の容器を同等とみなしてよいものと思われる。

Fig. 2-4は、炉設定温度による容器内最高到達圧力

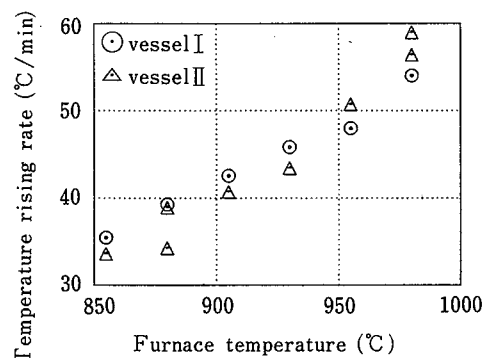


Fig. 2-3 Temperature rising rate with furnace temperature.

炉設定温度と昇温速度の関係

(Pm) の変化を示したものである。炉設定温度の変化により昇温速度が変わっても、容器内最高到達圧力は余り変化せず、同一の炉設定温度(980℃)で複数回測定したときの値のばらつきより小さい。したがって、容器内最高到達圧力は、昇温速度の影響をほとんど受けないものと考えられる。

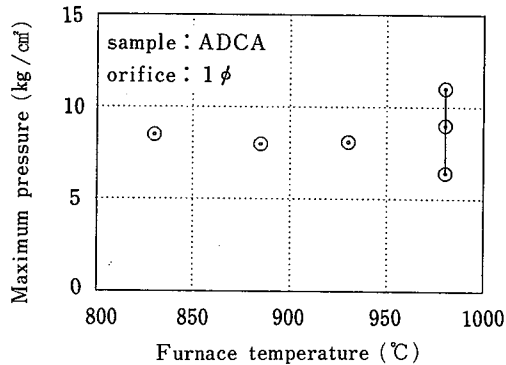


Fig. 2-4 Maximum reached pressure with furnace temperature.
炉設定温度と容器内最高到達圧力の関係

Fig. 2-5は、オリフィス径による容器内最高到達圧力 Pm の変化を示したものである。オリフィス径が大きくなるにしたがって、圧力放散量が大きくなるために容器内最高到達圧力が低くなっている。

Table 2-2は本研究で対象とした11物質について1

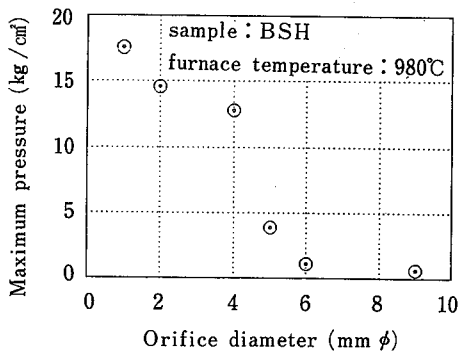


Fig. 2-5 Maximum reached pressure with orifice diameter
オリフィス径と容器内最高到達圧力の関係

mmφ及び9mmφのオリフィス板を用いた実験を行い、先に述べた基準による危険性の判定を行った結果をまとめたものである。また、Table 2-2には、前述のFig. 2-4及びFig. 2-5を作成するのに用いた測定結果もあわせて示した。

なお、Photo. 2-1の写真は、AIBNの分解時のオリフィスからの分解生成ガスの噴出状況を示したものである。

2.4 熱分析試験結果と圧力容器試験結果との相関

Fig. 2-2は、先に述べた熱分析試験による危険性判定結果と圧力容器試験による判定結果との関連を示したものである。

対象とした11物質のうち、圧力容器試験による危険性のランクが①(9mmφ爆)と高いのは、TNT, PETN, BPOの3種のみである。これらは熱分解による試験でも危険性ありと判定されている。一方、CPBAは熱分析では危険性物質に分類されるが、圧力容器試験ではランク②(1mmφ爆, 9mmφ不爆)である。ADCA及びSAは、DNSA及びGNより熱分析による測定結果ではより安全側であるが、圧力容器試験の結果では前の二つがランク②、後の二つがランク③(1mmφ不爆)であって逆に危険性が高く判定されている。

これらの理由は、以下のように考えられる。熱分析試験では熱分解開始の容易さと発生する熱量の大きさが問題になるのに対して、圧力容器試験では分解ガス発生量と速度の大小が問題になるが、化学物質によっては分解時の発熱量が小さくてもガス発生量と速度が大きいもの、逆に発熱量は大きいながらもガス発生しないものがある。したがって、これら2種類の試験法では、異なった危険性判定結果が得られることになる。

2.5 まとめ

爆発性の物の危険性評価試験法として、熱分析(加圧DSC)試験と圧力容器試験を取り上げ、法令等であげられている代表的な爆発性の物11種類について測定を行った。

二つの試験法による危険性の評価結果を比較したところ、それぞれが評価の対象とする危険性の性質が異なっていることから、両者に共通した統一的な評価基準は見だし難いことが明らかとなった。

Table 2-2 Results of pressure vessel test.

圧力容器試験結果

試料 (略称)	試料量 (g)	炉設定 温度 (°C)	オリフィス径 (mmφ)	発熱開始 温度 (°C)	容器内 最高圧力 (kg/cm ²)	昇温速度 (kg/cm ² /s)	消防法による判定		
							PVT ランク	DSC 危険性	総合 評価
ADCA	5	980	9	221	—	測定せず	②	無	II
"	"	"	1	165	6.4	"			
"	"	"	"	163	11.0	47.6			
"	"	"	"	137	9.0	28.1			
"	930	"	"	151	8.1	13.6			
"	885	"	"	171	8.0	21.3			
"	830	"	"	210	8.5	14.1			
AIBN	5	980	9	96	—	測定せず	②	無	II
"	"	"	"	70	—	"			
"	"	"	"	100	—	—			
"	"	"	"	99	11.3	"			
"	"	"	"	107	12.9	"			
BSH	5	980	9	164	0.6	測定せず	②	無	II
"	"	"	6	131	1.1	—			
"	"	"	4	164	12.8	253			
"	"	"	2	134	14.6	185			
"	"	"	1	166	17.4	測定せず			
CPBA	5	900	9	108	0.9	—	②	有	II
"	"	"	2	118	14.6	725			
DNSA	5	980	9	93	—	測定せず	③	無	III
"	"	"	1	99	1.2	"			
GN	5	980	9	358	—	測定せず	③	無	III
"	"	"	1	364	0.4	"			
NN	5	980	9	163	—	測定せず	②	無	II
"	"	"	1	168	8.2	"			
SA	2	900	9	—	—	—	②	無	II
"	"	"	9	378	0.05	—			
"	5	"	9	389	0.05	—			
"	"	"	1	341	20.3	74.6			
PETN							①	有	I
TNT							①	有	I

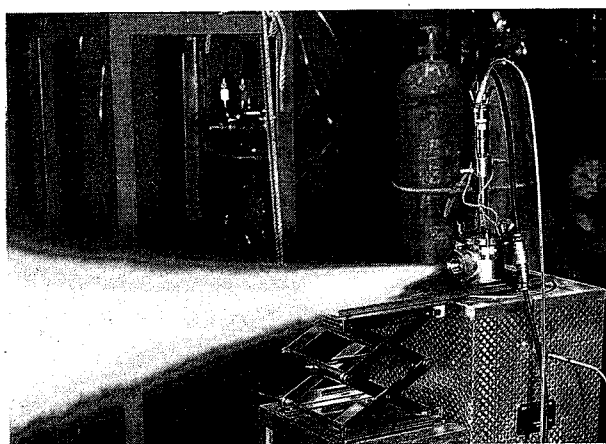


Photo 2-1 Pressure vessel test for AIBN.
圧力容器試験の状況 (AIBN)

3. 発火性の物の危険性評価試験

3.1 はじめに

発火性の物とは、「空気又は水と接触して発火し又は可燃性ガスを発生する物」と定義する。モノシランのような自然発火性のガスは試験対象から外した。ここでは、消防法で採用されている自然発火性試験及び水との反応性試験の方法を適用して、アルカリ金属、アルカリ土類金属、カーバイト類、りん及びりん化合物、ハイドロサルファイトについて試験を行った。

3.2 自然発火性試験

自然発火性試験は、固体又は液体の物品の空気中での自然発火の危険性を判断することを目的としている。

3.2.1 試験方法

試験に用いた試料は、塊状金属ナトリウム、粒状マグネシウム、(以下は粉末)、アルミニウム、カルシウムカーバイト、赤りん、五酸化りん及びハイドロサルファイトの7品目である。

試験方法は、消防法危険物の試験法に準じ、乾燥したろ紙上に置いた試験物品が10分以内に自然発火するかどうかを見た。試験環境は室内で無風、温度22℃、湿度60%であった。

3.2.2 試験結果

いずれの物品も自然発火は起こさず、又ろ紙を焦がすことも無かった。

3.3 水との反応性試験

水との反応性試験は、固体又は液体の物品が水と接触して発火し、もしくは可燃性ガスを発生する危険性を判断することを目的としている。

3.3.1 試験方法

試験に用いた試料は、前記3.2と同じである。

試験方法は、消防法に準じて、水を張ったビーカーの中にろ紙を浮かべて、その上に試験試料を乗せ、試料が発火するかどうかを見た。また、発火しない場合でもガスが発生しているときは、小ガス炎を近づけて、着火するかどうかを見た。試験環境は室内で無風、温度22℃、水温20℃であった。

3.3.2 試験結果

試験結果を Table 3-1 に示す。金属ナトリウムは水と反応して発火し、カーバイトは可燃性のアセチレンを発生した。五酸化りんは白煙を生じたが、これは水

蒸気と考えられる。他の物は発火せず、可燃性ガスを発生することもなかった。

Table 3-1 Results of reaction test with water
水との反応性試験結果

試験物品	気体の発生	自然発火	着火の有無
金属ナトリウム	発生	発火	—
マグネシウム粉	×	×	×
アルミニウム粉	×	×	×
カルシウムカーバイト	発生	×	着火
赤りん	×	×	×
五酸化りん	発生	×	×
ハイドロサルファイト	×	×	×

3.4 まとめ

安衛法施行令別表第1では、発火性の物として、金属リチウム、金属カリウム、金属ナトリウム、黄りん、硫化りん、赤りん、セルロイド類、炭化カルシウム、りん化石灰、マグネシウム粉、アルミニウム粉、ハイドロサルファイトの12品目と、マグネシウム粉及びアルミニウム粉以外の金属粉を指定している。一方、消防法危険物では、カリウム、ナトリウム、アルキルアルミニウム、アルキルリチウム及び黄りんについては品目指定とし、他の物品については試験により危険物であるか否かを判定することになっている。ただし、塩素化けい素化合物については政令で危険物に指定している。

今回試験を行ったのは、安衛法で定める危険物の一部のみであるが、全12品目についても、空気中、常温では自然発火しないことが知られている。従って消防法の自然発火性試験では当然危険物とは判定されないが、りん及びりん化合物、セルロイドなどは発火温度が100℃程度以下の物が多く、発火危険性は大きいことが知られている。水との反応性試験では、アルカリ金属、カーバイト類など、水と接触して可燃性ガスを発生する、いわゆる禁水性物質の危険物を判定することができる。しかしながら、火災危険性の大きいことが知られているマグネシウム粉とアルミニウム粉は、常温では水と反応せずガス(水素)も発生しないので、発火性の物とは判定されず、むしろ粉じん爆発の危険性を有する可燃性固体の範疇に入れるべきであろう。発火温度が比較的高い赤りん及び硫化りんも同様である。

金属のりん化合物(りん化カルシウム、りん化アルミニウム、りん化亜鉛等)は、水と反応して毒性の高い

ホスフィンを生成することが知られており、これらの物質の水との反応性試験には十分な注意が必要である。

4. 酸化性の物の危険性評価試験

4.1 はじめに

酸化性の物とは、「単独では発火、爆発等の危険性は持たないが、可燃性物質や還元性物質と混ざった場合には、衝撃、着火等により発火、爆発の危険性を有する物」と定義する。ここでは、消防法危険物第1類の試験方法を準用して、主として現行安衛法及び消防法危険物に該当する各種酸化性固体について、落球式打撃感度試験、燃焼試験および鉄管試験を行い、各試験品のランク付けを行った。また、感度を主体とした簡易な試験法（例えば落球式打撃感度試験）のみで危険性の判定が可能かどうかについても検討した。

4.2 落球式打撃感度試験

落球式打撃感度試験は、粉粒状の固体物品の衝撃に対する敏感性を判断することを目的としている。

4.2.1 試験方法

試験装置は、(株)蔵持科学機器製作所製の落球式感度

試験機 (Model KRS-RG-1006) を用い、消防法危険物第1類の試験法に準じて試験を行った。

試験物品には、標準試料 (塩素酸カリウム、硝酸カリウム) の他、10種類の酸化性の物を試験に供した。試料は標準試料については、50メッシュ通過、100メッシュ不透過の物をデシケータ中に一晚以上保存して使用した。粉末状の試験試料はそのまま用いたが、一部の塊状の試料 (CrO₃, K₂Cr₂O₇) については、乳鉢ですりつぶし、14メッシュ通過、50メッシュ不通過の物を試験に供した。可燃性物質には、試薬特級、200メッシュ通過の赤りんを用いた。試験物品に対して、いずれも標準試料と同様に50%爆高 (50%の確率で爆発を起こす高さ) から50%爆点エネルギーを算定した。測定回数は標準試料に対しては40回以上、試験試料に対しては20回以上とした。それぞれの試験において、実験結果の標準偏差が0.5以上、2.0以下であることを確認した。

4.2.2 試験結果

Table 4-1 に50%爆高 (H₅₀) と50%爆点エネルギー (E₅₀) の測定値を示す。表には文献値⁹⁾も併せて示した。試験時の発火の状況の一例を Photo. 4-1 に示す。試験時の室温は約15℃であったが、室温を25℃にす

Table 4-1 Results of drop ball test.
落球式打撃感度試験結果

試験物品	試験法	測定値		文献値 ⁹⁾
		H ₅₀ (cm)	E ₅₀ (J)	E ₅₀ (J)
過塩素酸カリウム	1	9.33	2.39×10 ⁻¹	2.0×10 ⁻¹
塩素酸カリウム	2	8.91	1.22×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³
亜塩素酸ナトリウム	2	7.59	1.04×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³
次亜塩素酸カルシウム	1	13.18	3.38×10 ⁻¹	>2.63
過酸化バリウム	1	19.70	5.04×10 ⁻¹	4.4×10 ⁻¹
硝酸カリウム	1	11.09	2.84×10 ⁻¹	4.2×10 ⁻¹
硝酸ナトリウム	1	12.43	3.18×10 ⁻¹	5.6×10 ⁻¹
亜硝酸ナトリウム	1	7.84	2.01×10 ⁻¹	2.4×10 ⁻¹
臭素酸カリウム	2	6.56	9.00×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻³
過マンガン酸カリウム	1	8.69	2.22×10 ⁻¹	—
重クロム酸カリウム	1	18.62	4.77×10 ⁻¹	1.26
無水クロム酸	1	6.90	1.77×10 ⁻¹	—

(注) 試験法1=直接法 (鋼球261g), 試験法2=間接法 (鋼球1.4g)

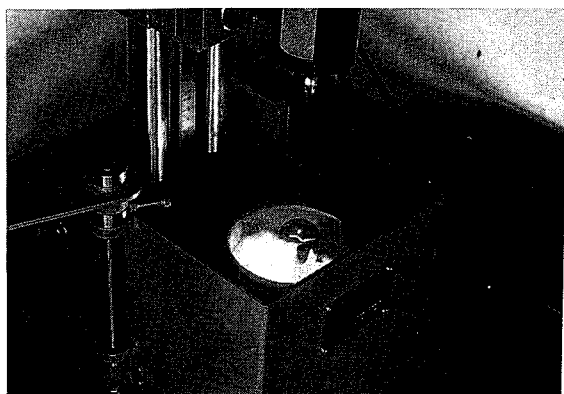


Photo. 4-1 Drop ball test for potassium nitrate.
落球式打撃感度試験の状況（硝酸カリウム）

ると、塩素酸カリウムの場合、50%爆点エネルギーは、10~20%小さくなった。測定時の環境は同一条件で行う必要がある。

塩素酸カリウムについて、試料の粒径を50メッシュ通過、100メッシュ不通過の物（消防法標準）と、100メッシュ通過の物との50%爆点エネルギーを比較したところ、測定値には殆ど違いがなかった。ただし、発火時の爆発、燃焼の状況はかなり異なり、粒径の小さい物は燃焼時に大きな音と共に完全に燃焼するのに対して、粒径の大きい方は、爆発音は生ぜずに炎を上げて燃え、一部の試料が燃え残る場合も見られた。

この試験法の利点は、微量（2mg）の試料で定量的な試験ができることにあるが、試料を正確に秤量しても、その全量をそのまま装置に移すことが難しいので、計量スプーン等を用いても結果には殆ど影響がなかった。

4.3 燃焼試験

燃焼試験は、粉粒状固体の物品の酸化力の潜在的な危険性を判断することを目的としている。

4.3.1 試験方法

消防法危険物第1類の試験法に準じ、試験物品と可燃物質（木粉）の混合比が重量で8:2及び1:1の試験混合試料30gの燃焼に要する時間を測定し、標準物質（臭素酸カリウム、及び過塩素酸カリウム）と可燃物質との比が重量で1:1の標準混合試料30gのそれと比較した。

試験物品は、4.2落球式打撃度試験に用いた試料と同じ物を用いた。可燃性物質の木粉は、かなん屑を家庭用ミキサーで粉碎した物を乾燥させて試験に供した。

4.3.2 試験結果

燃焼試験の測定結果及び文献値⁷⁾をTable 4-2のa), b)に示した。燃焼試験における燃焼状況の一例をPhoto. 4-2に示す。燃焼時間に対する酸化性の物と木粉の混合比の影響を見ると、Table 4-2のa)に示した混合比8:2の燃焼時間の方がb)に示した1:1の場合より全体的に短い。これは、木粉の割合が少ないほど、一般に木粉のかさ比重が試験物品の比重に較べて小さいために、全量30gの試料容積が小さくなり、燃焼時間が短くなったものと考えられる。また、1:1の混合比の試料を準備するには、木質と粒度の指定された多量の木粉を必要とするので、その入手、調整に多大の労力を要する。燃焼時間に対する樹種の影響は小さいことが報告されている⁸⁾。これらのことから、簡易な燃焼試験の方法としては、燃料の混合比は8:2のみとし、木粉は、粒度のみ指定すればよいであろう。木粉の粒径は、それが大きくなると燃焼時間

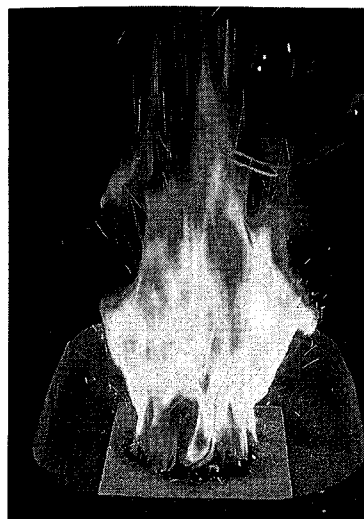


Photo. 4-2 Burning test for potassium permanganate.
燃焼試験の状況（過マンガン酸カリウム）

は短くなることが報告されている⁹⁾。

燃焼時間測定上の問題点としては、燃焼終了の判定の難しさがある。試料によっては、表面に吹き出す炎が見えなくなっても、内部に炎が残っている場合がある。内部の炎は外部から確認し難く、燃焼終了の判定に不確かさが出る。本試験では、いずれも試料表面への炎の吹き出しが無くなった時点を燃焼終了とした。

文献値⁷⁾との比較では、燃焼時間で2倍以上の差はほとんど認められなかったので、比較的定量的な判定ができるものと考えられる。

Table 4-2 Results of burning test.

燃焼試験結果

a) 「酸化剤/木粉=8:2」(30g)

試験物品	燃 焼 時 間 (秒)						文献値 ⁷⁾
	測 定 値					平 均	
過塩素酸カリウム	29	23	22	22	20	23.2	26.03
塩素酸カリウム	22	23	19	30	29	24.6	26.03
亜塩素酸ナトリウム	6	3	6	4	3	4.6	0.71
次亜塩素酸カルシウム	44	39	33	39	40	39.0	10.51
過酸化バリウム	14	19	13	11	17	17.8	(2.81)
硝酸カリウム	28	39	33	25	34	31.8	35.52
硝酸ナトリウム	54	71	65	53	47	58.0	30.35
亜硝酸ナトリウム	34	21	21	23	21	24.0	14.67
臭素酸カリウム	15	12	12	13	13	13.0	13
過マンガン酸カリウム	10	11	12	11	11	11.0	16.43
重クロム酸カリウム	41		47	33		40.3*	-
無水クロム酸	<2	<2	<2	<2	<2	<2	6.88

*着火までの時間は10秒以上 (平均で25秒)

b) 「酸化剤/木粉=1:1」(30g)

試験物品	燃 焼 時 間 (秒)						文献値 ⁷⁾
	測 定 値					平 均	
過塩素酸カリウム	304	256	297	244	359	292	188.38
塩素酸カリウム	81	96	85	77	67	81.2	85.91
亜塩素酸ナトリウム							2.22
次亜塩素酸カルシウム	96	107	81	97	102	96.6	48.94
過酸化バリウム							(22.07)
硝酸カリウム	53	62	56			57	52.49
硝酸ナトリウム							67.91
亜硝酸ナトリウム	57	48	56	52	51	52.8	40.80
臭素酸カリウム	47		33	36	29	36.2	21
過マンガン酸カリウム	27	33	27	34	32	30.6	57.42
重クロム酸カリウム							(453.64)
無水クロム酸	50	41	35			42.0	35.47

() 内の文献値は試料量 8g

4.4 鉄管試験

鉄管試験は、粉粒状以外の固体物品の衝撃に対する感受性を判断することを目的としている。同じ酸化性の物でも、粉粒状以外の成形された物では、可燃性物質と混合されても、爆ごう又は爆燃する危険性は、粉粒状の物に較べて小さくなることが予想される。この様な物品に対しては、試験の結果、不爆と判定されれば、その物品の危険性は小さいものとみなされる。

4.4.1 試験方法

消防法危険物第1類の試験法に準じ、酸化性の物品と可燃性物質（セルロース粉）との混合物を鉄管に充填し、伝爆薬を介して雷管で起爆する。判定は、鉄管が全長にわたって破裂するか否かを見るものである。

本試験の実施については、雷管、伝爆薬の貯蔵や譲

り受けなどにおいて火薬類取締法の適用を受けるため、試験の実施を日本カーリット㈱に委託して行った。

試験物品は、安衛法における危険物である過酸化ナトリウム、硝酸カリウムのほか、消防法の政令指定品目である過よう素酸カリウム、無水クロム酸、塩素化イソシアヌル酸及びペルオキソほう酸ナトリウムの計6品目について試験を行った。

4.4.2 試験結果

鉄管試験の結果をTable 4-3に示す。過よう素酸カリウムのみ完爆し、他は全て不爆であった。過よう素酸カリウムの鉄管の破裂状況の写真をPhoto. 4-3に示す。消防法では更に500gの大量燃焼試験を行い、その結果と併せて危険物を総合的に評価することになっている。

Table 4-3 Results of steel tube test.

鉄管試験結果

試験物品	爆発の程度			危険性
	1回目	2回目	3回目	
過酸化ナトリウム	不爆	不爆	不爆	無
硝酸カリウム	不爆	不爆	不爆	無
過よう素酸カリウム	完爆	完爆	完爆	有
無水クロム酸	不爆	不爆	不爆	無
塩素化イソシアヌル酸	不爆	不爆	不爆	無
ペルオキソほう酸ナトリウム (4水和物)	不爆	不爆	不爆	無

注) 爆発の程度は不爆、半爆、完爆のいずれかで示した。

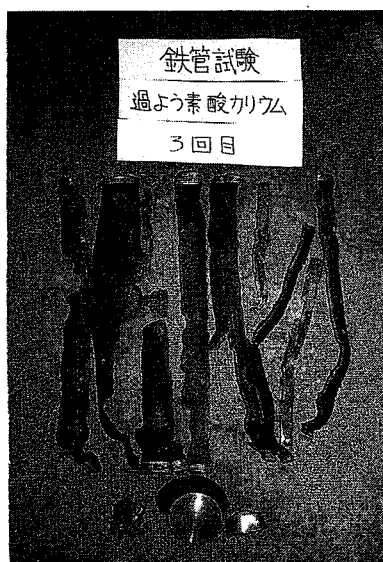


Photo. 4-3 Steel tube test for potassium periodate.

鉄管試験における鉄管の破裂状況（過よう素酸カリウム）

4.5 落球式打撃感度試験と燃焼試験との相関

落球式打撃感度試験によって得られた50%爆点エネルギーと30g燃焼試験によって得られた燃焼時間との相関を見るため、本試験結果(●印)及び文献値^{6,7)}(○印)をFig. 4-1に示した。この図から、両者の相関は相関係数0.5でありあまり良くないことがわかる。衝

撃感度は鈍くても一旦火を着けると急激に燃焼する物(次亜塩素酸カルシウムや無水クロム酸など)や逆に衝撃感度は極めて敏感であるが燃焼速度は中程度の物(塩素酸カリウムや臭素酸カリウムなど)があり、危険性を正しく評価するためには、燃焼試験と落球式打撃感度試験の両方を行う必要があることを示唆している。

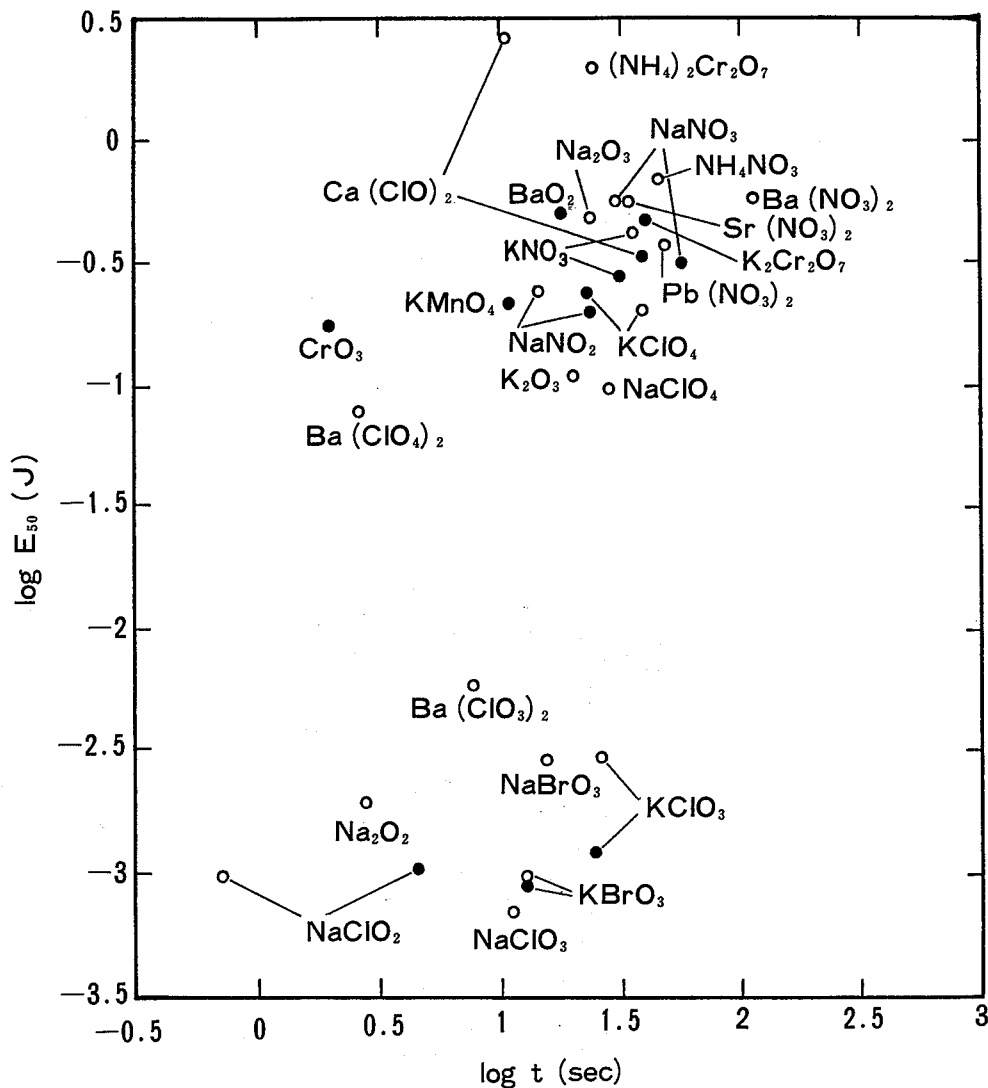


Fig. 4-1 The correlation of burning test data with drop ball test data.
 燃焼試験(30g)と落球試験との相関(●: This work, ○: Ref. 6,7)

4.6 まとめ

消防法の判定基準による粉粒状の試験物品（酸化性の物）の危険性評価ランクを Table 4-4 に示した。試験に供した14品ものうち、次亜塩素酸カルシウム、硝酸ナトリウム及び重クロム酸カリウムを除く9品目は、燃焼試験の評価ランクが①であるため、落球試験の評価ランクにかかわらず総合評価は危険性が最も高いⅠと判定される。燃焼試験では、試料混合比8：2の方が1：1より燃焼時間が一般に短いので、粉粒状の試験物品に対しては、手法が簡便な混合比8：2の燃焼試験を最初に実施するのが有利である。

硝酸カリウムと硝酸ナトリウムは、同程度の危険性を有することが Table 4-1 及び 4-2 から分るが、判定基準に従うと評価ランクはⅠとⅢに大きく分れてし

まう。試験者によっては、両者は同じ評価ランクに判定されることも容易に有り得る。

安衛則の特殊化学設備における取扱い基準料の区分では、酸化性の物の内、硝酸塩類のみ1,000kgで他は全て50kgである。硝酸塩類は、Fig. 4-1 から分かるように燃焼速度においては中位に、衝撃感度において下位にランクされている。従って現行安衛則では感度中心に基準量を規定していることになる。

粉粒状以外の固体物品に対する鉄管試験は、小規模の事業所においては、容易に実施できるものではなく、少量の取扱い量に対しては、試験物品を粉粒状にして、燃焼試験又は落球式打撃感度試験を行い、その物品本来の危険性を評価することが合理的と考える。この場合、粉粒状以外の物品に対しては安全基準で規制を緩和する措置が必要であろう。

Table 4-4 Hazard rank of oxidizing substances according to the criteria of the Fire Prevention Law.

消防法判定基準による酸化性の物の危険性評価ランク

No.	試験物産	化学式	落球試験	燃焼試験	総合判定
1	過塩素酸カリウム	KClO ₄	②	①	Ⅰ
2	塩素酸カリウム	KClO ₃	標準物質	①	Ⅰ
3	亜塩素酸ナトリウム	NaClO ₂	①	①	Ⅰ
4	次亜塩素酸カルシウム	Ca(ClO) ₂ ·3H ₂ O	③	②	Ⅲ
5	過酸化バリウム	BaO ₂	③	①	Ⅰ
6	硝酸カリウム	KNO ₃	標準物質	①	Ⅰ
7	硝酸ナトリウム	NaNO ₃	③	②	Ⅲ
8	亜硝酸ナトリウム	NaNO ₂	②	①	Ⅰ
9	臭素酸カリウム	KBrO ₃	①	①	Ⅰ
10	過マンガン酸カリウム	KMnO ₄	②	①	Ⅰ
11	重クロム酸カリウム	K ₂ Cr ₂ O ₇	③	②	Ⅲ
12	無水クロム酸	CrO ₃	②	①	Ⅰ

5. 引火性液体の引火点測定方法の評価試験

5.1 はじめに

引火点とは、「規定条件で試料を加熱して小さな炎を液体表面に近づけたとき、液体蒸気と空気の混合気体に引火する最低の試料温度」である。

引火点は、可燃性液体の火災、爆発危険性の評価、及び危険分類の指標値として広く用いられている。例えば、可燃性液体の取扱い、輸送、貯蔵等に関する多くの規制は引火点による分類に基づいて行われている。従って、引火点は非常に重要な燃焼特性値の一つであり、各国において引火点の測定装置及び測定方法に関する規格、基準が定められている。それらの中で、代表的な5種類の引火点試験器（タグ密閉式 (Tag. C)、ペンスキーマルテンス密閉式 (P.M. C)、セタ密閉式 (Seta. C)、タグ開放式 (Tag. O)、クリーブランド開放式 (C. O)）を用いて、種々の可燃性液体について引火点の測定を行い、測定結果及び測定上の問題点に関して比較検討を行った。

5.2 各種引火点試験器による引火点の測定

試験に用いた5種類の引火点試験器の仕様及び方法の概略を Table 5-1 に示す。これらの引火点試験器を用いて、規格に定められた方法により、20種類の可燃性液体の引火点を測定した結果を Table 5-2 に示す。Table 5-2 には文献値¹⁰⁾も併せて記載した。使用した試料のうち、試薬は1級品を用いた。

これらの引火点測定結果を見ると、密閉式引火点試験器では、いずれもほぼ同じ結果を示すことから、実用上いずれの方法を用いても問題はないものと思われる。しかしながら、加熱方法の相違によって測定温度範囲が制限されるので、測定対象物質によって使い分

ける必要がある。粘性物質に対しては、攪拌装置のついているペンスキーマルテンス密閉式と、試料量が少量 (2 ml) であるセタ密閉式が推奨される。中でもセタ密閉式は操作が容易で、試料量も少なくすむことから、日本国内の規格にも取り入れて然るべきと考えられる。開放式引火点試験器による測定結果は、当然のことながら、液面より蒸発した可燃成分が開放空間へ逸散し易いため、密閉式引火点試験器による結果より高い値を示す。しかしながら、燃焼点の測定が必要な場合は、開放式による測定が不可欠である。クリーブランド開放式による引火点の測定値はタグ開放式のそれより若干高くなっている。これは、タグ開放式では試料液面が容器縁下約 3 mm であるのに対して、クリーブランド開放式のそれは約 9.4 mm と深くなっていることによるものと考えられる。

これらの測定値のタグ密閉式に対する最小自乗近似式を求めると、以下のようになる。

$$\text{Seta. C} = 0.992(\text{Tag. C}) + 0.960 \quad (1)$$

$$\text{P. M. C} = 1.009(\text{Tag. C}) + 1.141 \quad (2)$$

$$\text{Tag. O} = 1.043(\text{Tag. C}) + 5.859 \quad (3)$$

$$\text{C. O} = 0.993(\text{Tag. C}) + 14.356 \quad (4)$$

いずれか一つの方法による測定値が得られると、他の方法による測定値を(1)~(4)式を用いて相互に換算推定することができる。軽油については、タグ開放式による引火点が得られなかったが、これは、昇温の過程で、軽油中の揮発性可燃成分が蒸発逸散したためと思われる。従って、多成分の混合物の試料については密閉式による引火点の試験法を採用すべきである。

Table 5-1 Flash point testers used in this study.

各種引火点試験器の一覧

試験器名	加熱方式	昇温速度 ℃/分	判定温度範囲 ℃	試料量 ml	規格	製造社
タグ密閉式	液浴加熱	1(<60℃) 3(60~95℃)	95℃以下	50	JIS K2265	吉田化学 機器株式会社
セタ密閉式	電熱加熱	1分間保持	0~110℃	2	ASTM D-3278	Stanhope Seta社(英)
ペンスキーマルテンス 密閉式	空気浴加熱 (攪拌器付)	5~6℃	50℃以上	74	JIS K2802	島津理化 機器株式会社
タグ開放式	液浴加熱	1℃	80℃以下	50	ASTM D-1310	吉田化学 機器株式会社
クリーブランド 開放式	電熱加熱	5.5±0.5℃	80~400℃	76	JIS K2265	明峰社 製作所

Table 5-2 List of flash points of flammable liquids measured with various testers.

各種引火点試験器による引火点の測定結果, () 内は燃焼点

番号	物質名	化学式	測定値 (°C)					文献値 ¹⁰⁾
			Tag.C	Seta.C	P.M.C	Tag.O	C.O	
①	イソブチルアルコール (Isobutyl Alcohol)	(CH ₃)CHCH ₂ OH	30.0	30.0	31	33.5 (33.5)	24.0
②	エチルアルコール (Ethyl Alcohol)	C ₂ H ₅ OH	14.0	14.0	18.0 (18.0)	13.0
③	エチレングリコール (Ethylene Glycol)	(CH ₂ OH) ₂	121	125 (125)	116.0
④	オクタン (n-Octane)	C ₈ H ₁₈	12.5	13.0	21.5 (21.5)	13.0
⑤	オクチルアルコール (Octyl Alcohol)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	86.5	86.0	86	94 (96)	81.11
⑥	p-キシレン (p-Xylene)	C ₈ H ₄ (CH ₃) ₂	26.5	27.0	27	33.5 (38.5)	27.0
⑦	軽油 (Light Oil)		66.0	68.0	67	>87.5	97 (105)	
⑧	シクロヘキサノール (Cyclohexanol)	C ₆ H ₁₂ O	62.5	62.5	65	70.0 (70.0)	72 (72)	67.78
⑨	焼酎 (25°)		33.5	34.0	34	40.5 (48.5)	
⑩	焼酎 (35°)		28.5	29.0	30	35.5 (40.5)	41 (41)	
⑪	n-デカン (n-Decane)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	48.5	48.0	52	57.0 (61.0)	61 (63)	46.11
⑫	テトラリン (Tetralin)	C ₁₀ H ₁₂	72.5	75.0	76	84.0 (87.0)	86 (90)	77±1
⑬	灯油 (Kerosene)		44.5	45.0	46	54.5 (62.0)	56 (61)	
⑭	n-ドデカン (n-Dodecane)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	80.5	80.0	83	87.5	92 (94)	74.0
⑮	トリクロロエチレン (Trichloro Ethylene)	C ₂ HCl ₃	Non flammable
⑯	トルエン (Toluene)	C ₆ H ₅ CH ₃	3.5	6.5	11.0 (13.5)	4.44
⑰	日本酒 (15°C)		40.0	41.0	42	50.0 (59.5)	56 (62)	
⑱	2-プロパノール (2-Propanol)	(CH ₃) ₂ CHOH	12.5	14.0	17.0 (17.0)	12.0
⑲	ヘキサデカン (Hexadecane)	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	130	134 (148)	135.0±3
⑳	メチルアルコール (Methyl Alcohol)	CH ₃ OH	10.0	10.0	16.5 (16.5)	11.0

5.3 可燃性液体～不燃性液体の混合物の引火点

メタノール～水, エタノール～水, 及びトルエン～トリクロルエチレンの混合液について, それらの混合割合を変化させた場合の引火点を, 種々の引火点試験器を用いて測定した。可燃性液体の燃焼危険性を無くすか又は低下させるために, しばしば不燃物による希釈がなされるが, 希釈が十分でなかったために爆発, 火災が生じた例が多くみられる。従って, このような混合物の引火点の測定値は実用上重要である。また, このような混合物に対する引火点試験器による測定値の差異についても検討を行った。

メタノール～水混合物の引火点を, タグ密閉式, セタ密閉式, 及びタグ開放式の3種の引火点試験器を用いて測定した結果を Fig. 5-1 に示す。

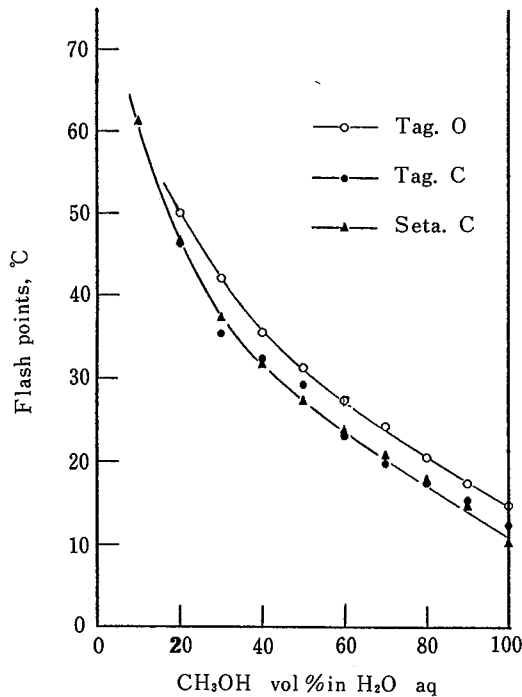


Fig. 5-1 Flash points of methanol～water mixtures.
メタノール～水混合物の引火点

これらの結果から, メタノールを水で希釈していくと, 引火点は次第に高くなるが, メタノールを50%程度に希釈しても引火点はなお常温付近であり, メタノール含有量がわずか10%程度でも, 60℃に加温すれば引火することが分かる。メタノールタンクの水による洗浄時には, 僅かのメタノールが残存していてもな

お引火の危険性があり, このような場合の爆発防止対策としては更に窒素による空気の希釈等が必要である。

異なる引火点試験器による引火点の測定値については, 5.2での結果と同様に, タグ密閉式とセタ密閉式の間にはほとんど差異はみられず, タグ開放式での測定値は, 密閉式での測定値より数度高い値が得られた。エタノール～水混合液の引火点の測定値を Fig. 5-2 に示す。エタノールの場合もメタノールとほぼ同様の結果が得られたが, エタノールの方が, 水の希釈に対して引火点の変化は小さく, 60%以上の水の希釈で引火点の上昇が急激に大きくなるが, メタノールよりは低い引火点を示した。

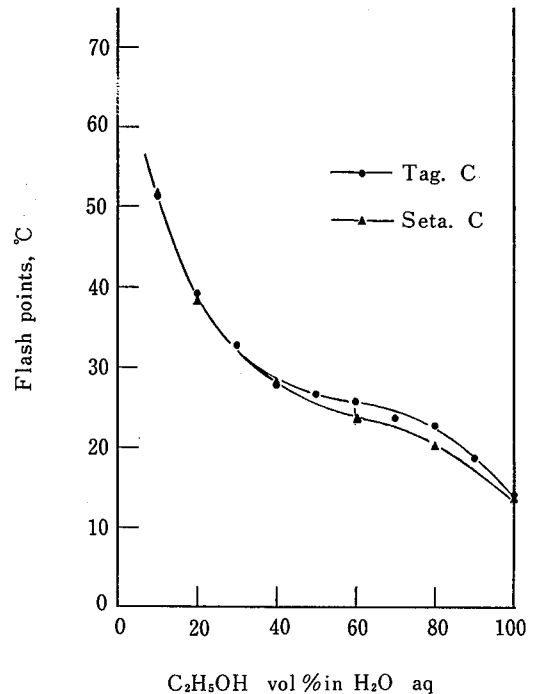


Fig. 5-2 Flash points of ethanol～water mixtures.
エタノール～水混合物の引火点

塗料の溶媒等に広く用いられているトルエンを不燃性のトリクロルエチレンで希釈した場合の引火点の測定結果を Fig. 5-3 に示す。トリクロルエチレンによる希釈の効果は大きく, その添加によって, 混合物の引火点は急激に高くなる。トリクロルエチレンが60%以上になると, もはや引火はみられなくなるが, 55%では引火点は21.5℃であった。このようにトリクロルエチレンの燃焼抑制効果が大きいのは, ハロゲン分子の燃焼反応に対する負触媒効果のためと考えられる。

トリクロロエチレンは、空気中では拡散燃焼しない（引火点を持たない）が、空気との予混合気中では着火源によって上方火炎伝播することが知られており¹¹⁾、不燃性というより難燃性というべき物で、火災（液面燃焼）の危険性はないが、混合気による爆発（上方への火炎伝播が可能）の危険性があることに注

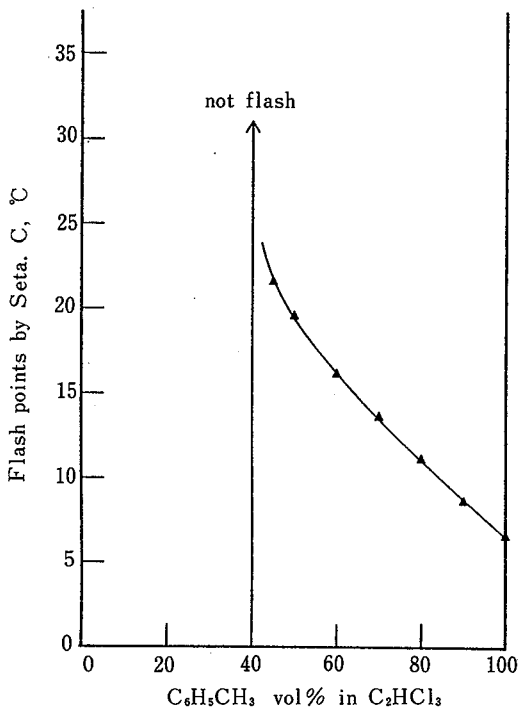


Fig. 5-3 Flash points of toluene~trichloroethylene mixtures.

トルエン~トリクロロエチレン混合物の引火点

意すべきである。

5.4 粘性液体（塗料）の引火点の測定

粘度が比較的高い（動粘度 10cSt 以上）可燃性液体混合物（塗料等）の引火点を通常の JIS 規格による引火点試験器を用いて測定するときは、液体の粘性のため、昇温中に液内の対流が不活発となり、試料液体中に温度分布が存在する。そのため、揮発成分が先に蒸発し、測定値が真の引火点より低く測定されることが予測される¹²⁾。

ここでは、最も標準的な引火点試験器であるタグ密閉式引火点試験器（Tag. C）と、消防法の第 4 類危険物の引火点試験に採用されたセタ密閉式引火点試験器（Seta. C）を用いて、粘性液体の代表例である塗料類

の引火点の測定を行い、引火点測定値の比較検討を行った。試験に用いた各種塗料の組成、粘性係数及び引火点の測定値を Table 5-3 に示した。

これらの結果から、塗料の粘性係数によらず、Seta, C による引火点は Tag. C による引火点より平均で 2.6°C 高い値が得られた。両者の関係を最小自乗近似式で示すと、

$$\text{Seta, C} = 0.993(\text{Tag. C}) + 2.652 \quad (5)$$

となり、両者間には定量的な相関関係があることがわかる。セタ密閉式では、1 回の試験に必要な試料が少なく、又測定法が簡便であることなどから、粘性液体の試験法として適しているといえる。むしろ動粘度の測定の方が難しく、ある種の塗料については、測定中に変動して、一定の値が得られない場合がみられた。

5.5 セタ密閉式引火点試験器による 上部引火点の測定

引火点には、厳密には、燃焼下限濃度に対応する下部引火点（通常一般に用いられている引火点）のほか、燃焼上限濃度に対応する上部引火点が存在する。

可燃性液体のタンク内貯蔵等における爆発、火災の防止対策上、上部引火点の測定値も重要である。しかしながら、その厳密な測定には、特別な装置が必要で測定にも技術と時間を要する。従って、今のところ下部引火点ほどは多くの測定値が得られていないが、当研究所の柳生によって、100 数 10 種程度の物質について正確な測定値（気液平衡引火点）が発表されている^{13,14)}。一方、消防研究所の長谷川らは、セタ密閉式引火点試験器を用いて、上部引火点を簡便に測定する方法について発表している^{15,16)}。この方法は、セタ密閉式引火点試験器の試験炎を挿入する窓の両側にある小窓を、セロファンテープで密閉し、温度保持時間を 5 分、引火遅れ時間を 1.5 秒以下と規定して、上部引火点を簡便に測定するものである。

本実験は、長谷川らの方法を用いて、10 種類の可燃性液体について上部引火点の測定を行い、柳生の測定値との比較検討を行ったものである。測定結果（TU（Seta. C））を同じ物質の柳生の測定値（TU（Yagyū））に対してプロットしたものが Fig. 5-4 である。測定値の最小自乗近似式は、

Table 5-3 Flash points of paints.

各種塗料の引火点測定結果

試料 番号	塗料の種類	組成 (%)			引火点測定値 (°C)		粘性係数 c.p	液密度 g/cc	動粘度 cSt
		樹脂分	顔料分	溶剤分	Tag. C	Seta. C			
①	水性エポキシ系	29	0	71(60)	46.5	49	27.2	1.036	26.3
②	水性エポキシ系	18	0	82(70)	47.0	49	27.5	1.002	27.5
③	合成樹脂調合	38.6	42	19.4	41.5	44	>1200	1.364	
④	合成樹脂調合	37.1	37.5	25.4	36.5	41	>1200	1.252	
⑤	フタル酸樹脂系	27	37	36	21.5	23	*>1200	1.22	
⑥	アクリルウレタン系	27	32	41		<10	*282	1.236	228
⑦	アクリル系	30	14	56		<10	*747	1.04	718
⑧	アクリル系シンナー	18	57	25		<10	*>1200	1.464	
⑨	アクリルウレタン系シーラー	15	55	30	23.0	24	>1200	1.464	
⑩	アクリルエマルジョン	26	20	54(45)		>100	*>1200	1.464	
⑪	中塗り	38	37	25	27.5	31	225.8	1.358	166.3
⑫	上塗り	48	15	37	30.5	32	223.2	1.22	183
⑬	メタリック	38	2	60		<10	*202	0.952	212
⑭	クリヤー	52.5	0	47.5	24.0	26	348.6	0.974	357.9
⑮	水性上塗り	29	1.5	70(57)		>100	*330	1.032	319.8
⑯	水性上塗り	22	2	76(66)		>100	*>1200	1.0	
⑰	上塗り白	25.5	44	30.5	18.5	19	*769	1.45	530
⑱	上塗りブラック	47	3	50	11.5	17	*>1200	0.994	

粘性係数は Seta. C 引火点温度における値, *の印は室温測定値。溶剤分の () は全量に対する水分を示す。

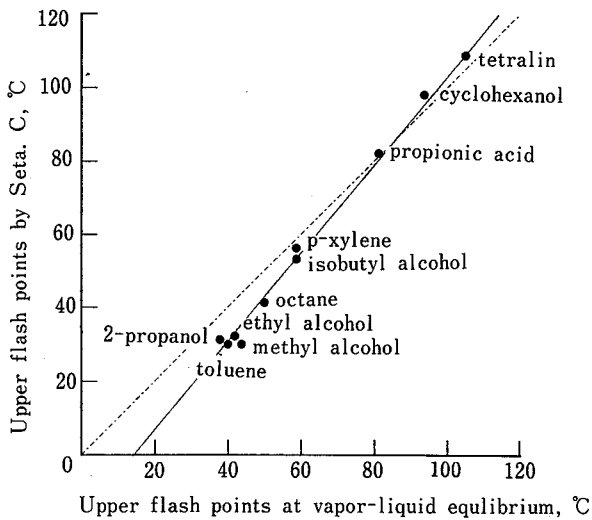


Fig. 5-4 Upper flash points of liquids measured by Seta flash point tester with upper flash points at vapor-liquid equilibrium.

気液平衡引火点に対するセタ密閉式による上部引火点の測定結果

$$TU(\text{Seta. C}) = 1.200 \times TU(\text{Yagyū}) - 17.743 \quad (6)$$

となり、上部引火点約85℃を境として、それより低温の上部引火点ではセタ密閉式試験器による測定値は低い値が得られ、85℃より高温の上部引火点では高い値が得られる傾向が示された。

セタ密閉式引火点試験器を用いた場合には、引火の有無は、火炎が液面上を横方向に伝播し得るか否かを判定するものであるが、柳生の方法は、予混合気中を火炎が上方伝播するか否かを判定するものであり、火炎の上方伝播は水平伝播より容易であることは明らかなので、セタ密閉式による測定値の方が低い値となることが予測される。又、火炎伝播空間は、セタ密閉式の方が格段に狭いので、火炎が伝播し難くなり、やはり上部引火点は低い値となることが予想される。ところが85℃以上の上部引火点領域で予想に反して高めの値が測定されたのは、高温域では試験炎を挿入するときの空気の流入と試験室内の混合気の乱れなどの影響が大きく効いてくるためと考えられる

セタ密閉式引火点試験器を用いて上部引火点を測定する方法は、気液平衡における上部引火点に対して幾分の誤差を考慮すれば、実用上おおまかな上部引火点

を簡便に推定する手段としてはきわめて有用なものであるといえる。但し、*n*-デカンのような冷炎を生ずるものに対しては、上部引火点付近において冷炎を確認することは困難であった。

5.6 まとめ

引火性液体の引火点測定方法の評価試験についてまとめると次ようになる。JIS及びASTMで規定された引火点の測定方法は、簡便さと実用性からみる限り大むね妥当なものであることが確認された。しかしながら開放式引火点の測定結果は、いずれも気液平衡における真の引火点に較べると誤差が大きいため、高温の引火点の測定及び燃焼点の測定以外では、引火点の測定には不適当と考えられる

一般に国内で広く用いられているタグ密閉式、ペンスキーマルテンス密閉式及び、今回新しく試験に用いたセタ密閉式の三種の引火点試験器による引火点の測定結果は、いずれもほぼ同じ値になることから、試験法の採用にあたってこれらの試験器のいずれを用いて試験を行っても問題はないものと考えられる。

新しく試験に採用したセタ密閉式引火点試験器は、使用方法が簡便で、粘性液体に対しても再現性が良く、試料量が少なく済み、上部引火点の測定にも利用できるなどの点で最も実用的なものとして推奨される。

6. 可燃性ガスの危険性評価試験

6.1 はじめに

可燃性ガスとは、「温度20℃ 1気圧において気体である可燃性の物（発火性の物を除く）」と定義する。

可燃性ガスについては消防法では規定しておらず、通産省の一般高圧ガス保安規則では、可燃性ガスの定義として、「爆発限界の下限が10%以下のものまたは、爆発限界の上限と下限の差が20%以上のもの」という規定がある。爆発限界の測定法については、A法（2 l球形爆発容器を用いる方法）とB法（内径5 cm、長さ150 cmのガラス円筒を用いる方法）の二通りの方法を採用している。また、運輸省の危険物船舶輸送及び貯蔵規則では、引火性気体として、一種の拡散燃焼試験法により、単一ないし混合された気体物質が引火性を有するか否かを判定している。安衛法の危険物別表では、測定法について何ら規定していない。

ここでは、可燃性ガスの試験方法として拡散燃焼試

験と、爆発性試験の二つの試験法を提案し、可燃性のガスとすべきかどうか議論の分れているアンモニア及び臭化メチルについて実験を行い、測定結果及び判定基準などについて検討した。

6.2 拡散燃焼試験

気体が可燃性であるか否かを判定する最も簡易な方法は、気体が空気中で拡散燃焼を継続しうるか否かを



Photo. 6-1 Diffusion burning test for ammonia.
拡散燃焼試験におけるアンモニアの燃焼状況

判定すれば良い。そのために、市販のブンゼンバーナーを用いて、バーナー下部の空気取入口は閉塞しておき、試験気体のみバーナー先端より流出させ、小ガス炎で着火し、小ガス炎をバーナーから離しても拡散燃焼が持続するか否かを試験した。試験ガスには、臭化メチルとアンモニアを用いた。

試験の結果、臭化メチルは小ガス炎を近づけても火炎は全く生じなかった。アンモニアでは、小ガス炎を接触している間のみ黄色の火炎が見られるが (Photo. 6-1)、小ガス炎を遠ざけると火炎は消滅した。

通常の炭化水素燃料ガスは、当然全て着火し、火炎が持続される。

これらの結果から、臭化メチル及びアンモニアは拡散燃焼しないものと判定された。

6.3 爆発性試験

拡散燃焼しない気体でも、爆発容器内に空気と適当な割合で予混合し、電気スパーク等で着火すると火炎が伝播することがある。その様な気体には臭化メチルやアンモニアがある。ここでは、化学量論組成のアンモニア～空気混合ガス (アンモニア22%空気78%混合ガス) を予めタンク内に分圧法により調整しておき、この混合ガスを内径10cm、高さ20cmの円筒状密閉爆発容器内に、大気圧まで導入し、12kV、30mAのネオントランスによる電気スパークで着火した。着火源の位置を容器の中心及び上下端部の3ヶ所に変えた場合の爆発圧力を測定した。

爆発圧力波形の測定結果を Fig. 6-1 に示す。アンモ

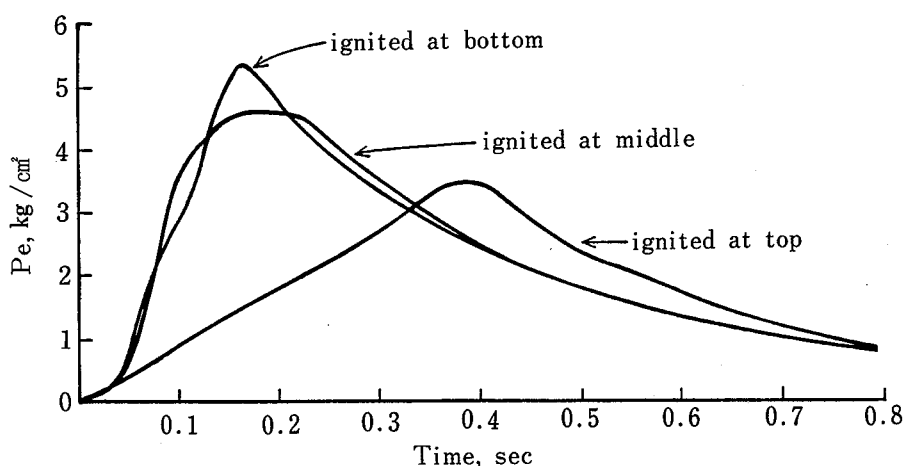


Fig. 6-1 Explosion pressure profiles of the stoichiometric ammonia-air mixture.
アンモニア～空気混合ガスの爆発圧力波形

ニア～空気混合ガスは、7.5cm以下の管内では、火炎は下方伝播せず、内容積8.75m³の大容積の室内では火炎は伝播するが、火炎速度は遅く、爆発圧力も小さく危険性が少ないとされている¹⁷⁾。ところが、Fig. 6-1に示したように、本実験では容器上端で着火しても、火炎は約50cm/sの速さで下方伝播し、3.5kg/cm²の最大爆発圧力(P_m)が得られた。中心着火ではP_m=4.7kg/cm²、下端着火の上方火炎伝播では、P_m=5.4kg/cm²であった。これらの結果からアンモニアは爆発危険性を有するものと判定される。

臭化メチルについては、文献¹⁸⁾で爆発限界が10～16%と報告されており、アンモニアと同様爆発性を有することが明らかである。

6.4 まとめ

気体が可燃性であるか不燃性であるかの判定は、空気との予混合ガスについて、10cm以上の内径の爆発筒を用いた爆発性試験によらなければ正確にはできない。しかしながら、最も簡便なバーナーを用いる拡散燃焼試験で、ほとんどの気体の可燃性を判定することができるので、拡散燃焼試験を試験基準に採用することとし、この方法によって判定できない臭化メチルやアンモニア等のごく少数の物については、物質指定としても、安全上ほとんど問題はないものと考えられる。不活性ガスを含む混合ガスについても、可燃限界における発熱量が一定¹⁹⁾(約400kcal/Nm³)であることを利用すれば、試験対象気体の真発熱量から、可燃性か否かを予め推定することができる。

7. 可燃性の固体の危険性評価試験

7.1 はじめに

可燃性の固体とは、「空气中で燃え易く、火災危険性の大きい固体の無機化合物及び粉じん爆発の危険性を有する金属粉(火薬類を除く)」と定義する。

粉じん爆発の危険性を有する物質には、金属粉以外にも穀物粉やプラスチック粉、有機薬品、石炭粉などがある。ここでは安衛法で危険物として規制している各種金属粉及び赤りん、硫黄について、消防法危険物第2類(可燃性固体)の試験法に採用されている小ガス炎着火性試験と、米国鉱山局で開発され、各国で広く用いられているHartmann式粉じん爆発性試験を行い、測定結果及び測定上の問題点などについて検討した。

7.2 小ガス炎着火性試験

小ガス炎着火性試験は、固体物品の火炎による着火の危険性を判断することを目的としている。消防法危険物第2類(可燃性固体)の試験方法に準じ、試験物品3cm³程度の量を未処理の形状のまま試験に供する。この試験物品に小さなガス炎を10秒間接触させ、着火するまでの時間を測定し、燃焼を持続するか否かを観測した。試験物品は全て粉粒状の物について行った。

試験の結果をTable 7-1に示す。粉じん爆発の危険性が大きいとされているアルミニウム粉が着火しないのは、熱伝導度が大きいため、小ガス炎では容易に発火温度に達しないことと、接炎中に表面が酸化されて発火し難くなるためと考えられる。亜鉛粉は、接炎中青い炎が出る場合も見られたが、小ガス炎を遠ざけるとすぐに消炎した。鉄粉は10秒以内に着火しないが、炎を接触し続けるとガス炎を遠ざけた後にも暗赤色の発熱状態がしばらく持続した。ここでは試験物品は、全て粉粒状の物について試験を行ったが、成形品など

Table 7-1 Results of ignitability test by small flame.

小ガス炎着火性試験結果

判定基準	粒径50μm以下	粒径100μm以上250μm以下
3秒以内に着火	アモルファスシリコン 金属シリコン チタン、マグネシウム 赤りん 硫黄	
10秒以内に着火	鉄-ネオジウム合金	マグネシウム 鉄-ネオジウム合金
着火せず	アルミニウム 亜鉛 鉄	

Table 7-2 Results of dust explosion test.

粉じん爆発性試験結果

判定基準	粒径50 μ m以下	粒径100 μ m以上250 μ m以下
火炎伝ば有り	アルミニウム マグネシウム アモルファスシリコン 金属シリコン チタン 鉄-ネオジウム合金 赤りん 硫黄	
火炎伝ば無し	亜鉛 鉄	マグネシウム 鉄-ネオジウム合金

粉粒状以外の物品では、着火し難くなることが予測される。

7.3 粉じん爆発性試験

粉じん爆発性試験は、固体の微粒子が空気中に分散した場合に、着火源によって粉じん雲中を火炎が伝播しうるか否かを判断することを目的としている。ここでは Hartmann 式粉じん爆発性試験装置を用いて試験

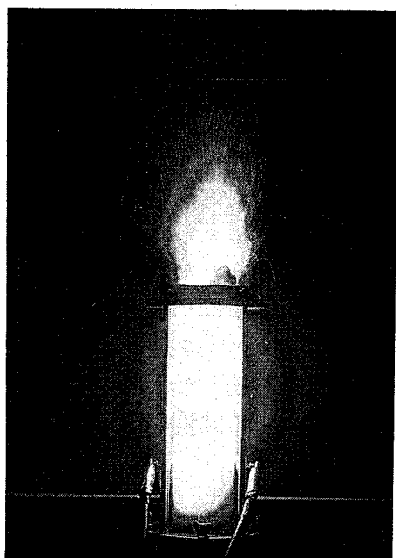


Photo. 7-1 Hartmann type dust explosion test for metal silicon powder.

粉じん爆発性試験における火炎伝ばの状況（金属シリコン）

を行った。

Hartmann 式を採用した理由は、この装置による方法が比較的簡便で試料量も数 g と少量ですみ、結果の再現性が比較的良いことにある。爆発筒の内容積は、

1.42lで、上部にろ紙を取り付け、底部に推積させた試料粉体を圧縮空気圧で吹き上げ、15kV のネオントランスによる電気スパークで着火した。試料量は最大で 1 g とした。

試験結果を Table 7-2 に示す。試料粉体の粒径が 50 μ m 以下の試験物品では、亜鉛粉と鉄粉を除いて他は全て火炎伝播が見られ、爆発性ありと判定された。Photo. 7-1 に粉じん爆発の状況の一例を示す。マグネシウムや鉄-ネオジウム合金など粉じん爆発を生じやすい物品でも、粒径が 100 μ m より大きくなると粉じん爆発は生じなかった。

これら結果から、試験物品の潜在的な粉じん爆発の危険性を評価するためには、粒径の大きな物品については、試験品を粉砕して少なくとも 200メッシュの篩を通過した試料（74 μ m 以下）について試験を行う必要がある。

Hartmann 式粉じん爆発試験装置は、本来粉じんの爆発下限濃度を測定するために開発されたものであるが、重力のある地球上では、均一な粉じん雲を形成することは困難である。しかしながら、このことは単に粉じん爆発の可否を判定する目的にはむしろ適しているといえる。なぜならば、粉じん濃度の時間的不均一のために、着火源の近傍の粉じん濃度は時間と共に変化するはずである。そこで着火源のスパークを持続させておけば、最適な粉じん濃度で着火が生ずることになる。

7.4 まとめ

ここでは主として無機化合物及び金属粉について試験を行ったが、可燃性固体の有機化合物については、安衛法における危険物では「引火性の物」の区分があるので、そちらの範疇に入れ、固体の引火点を測定す

ることによって着火の危険性を判断することができる。したがって、穀物粉やプラスチック粉は、粉じん爆発を起こすが、大部分のものは引火性を持たないので、危険物として取り扱わない方が妥当であろう。

金属粉については、粒径が $250\mu\text{m}$ より大きくなると小ガス炎着火試験、粉じん爆発性試験の両方で危険性なしと判定される可能性が高い。これらの物品を粉砕して試験するか、あるいはそのまま試験に供して非危険物として判定してしまっても良いものか検討する必要がある。なお金属粉じんの中には空気中で表面が酸化され易い物もあるので、その保存、取扱に注意しないと、異なった判定結果が得られる可能性がある。

8. あとがき

安衛法と消防法に定める危険物は、そのらの法的主旨からいって互いに全く同じ内容になる必要性はないが、両法に定める危険物の定義、種類等に大きな差があることは社会通念上好ましくない。昭和63年5月の消防法の改訂により、危険物の判定に試験法が導入されたが、それらの方法、判定基準、及び危険物の取扱基準について労働者の安全確保という面から検討する必要がある。

本報告においては、現行安衛法施行令に定める危険物別表の見直しの参考に資するため、各種の化学物質等について危険物性評価試験を行い、試験方法及び判定基準に関する問題点について検討した。

安衛法で定める危険物のうち、消防法の危険物と共通の物品については、主として消防法による危険物の判定試験を準用し、それらの問題点及び試験の簡略化の可能性について検討を加えた。又それ以外の物質については、独自の試験法を採用し、それらの妥当性について実験を行った。

本来全ての危険物は、世界共通の統一的な試験法によって評価されることが理想であるが、現実には多種類の化学物質の多様な危険性を明確に判断することは極めて困難である。また、国内的には各省庁で管轄している危険物に関する法律の目的が異なるため、危険物の区分や危険物の規制基準等がある程度異なったものとならざるを得ない面もある。

安衛法では、産業界における爆発、火災災害による労働者の安全を確保することを目的としており、事業者は取扱う化学物質等の爆発危険性を事前に評価し、適切な安全対策を講じておく必要がある。危険性の評価を試験の結果に基づいて行うことは合理的であり、

事業者に取り扱い物品の危険性を自ら認識してもらうためにも有意義である。

試験による危険性の評価方法が広く企業等に普及するためには、次のことが具備条件となろう。

- (1) 物品の潜在的危険性が判断できること
- (2) 試験法が簡便で、再現性があること
- (3) 試料量が少量ですむこと
- (4) 安全に試験ができること

本研究の結果、前記事項に適する最低限の試験法として、次の様な方法が推奨されよう。

- (1) 爆発性の物：熱分析試験 (DSC)
- (2) 発火性の物：自然発火性試験、水との反応性試験
- (3) 酸化性の物：落球式打撃感度試験
- (4) 引火性の物：引火点の測定 (Seta. C)
- (5) 可燃性のガス：拡散燃焼試験
- (6) 可燃性の固体：小ガス炎着火性試験、粉じん爆発性試験 (Hartmann 式)

(平成2年4月20日 受理)

引用文献

- 1) 森崎, 安藤, 産業安全研究所安全資料, RIIS-SD-87, No. 1 (1987)
- 2) 森崎, 安藤, 産業安全研究所安全資料, RIIS-SD-88, (1988)
- 3) 吉田, 田村, 反応性化学物質と化工品の安全, 大成出版社 (1988)
- 4) 渡辺他, 第22回安全工学研究発表会予稿集, p. 149 (1989)
- 5) 渡辺他, 安全工学, 27, (5), p. 274 (1988)
- 6) 井上他, 火災学会論文集, 36, (12), p. 9 (1987)
- 7) 上原, 北村, 災害の研究, 19, p. 256 (1988)
- 8) 金銅, 長谷川, 第18回安全工学シンポジウム予稿集, p. 94 (1988)
- 9) 金銅, 長谷川, 第20回安全工学研究発表会予稿集, p. 33 (1987)
- 10) R. M. Stephenson, Flash Points of Organic and Organometallic Compounds, Elsevier Science Publishing Co., Inc. (1987)
- 11) 柳生, ガス及び蒸気の爆発限界, p.156, 安全工学協会 (1977)
- 12) 長谷川, 平田, 安全工学, 26, (3), p.139 (1987)
- 13) 柳生, 産業安全研究所安全資料, RIIS-SD-86, No. 1 (1986)

- 14) 柳生, 産業安全研究所安全資料, RIIS-SD-86, No. 2 (1987)
- 15) 榎木, 長谷川, 第20回安全工学研究発表会予稿集, p.77 (1987)
- 16) 榎木, 長谷川, 第18回安全工学シンポジウム予稿集, p.18 (1988)
- 17) 橋口, 高圧ガス, 18, (5), p.251 (1981)
- 18) 柳生, ガス及び蒸気の爆発限界, p.165, 安全工学協会 (1977)
- 19) 北川, 化学安全工学, p.79, 日刊工業新聞社 (1969)