ISSN 0426—2700

REPORT OF FIRE RESEARCH INSTITUTE OF JAPAN
Serial No. 65 March 1988

消防研究所報告

通 巻 65 号 1988年3月

目 次

研 究

示差熱分析による熱分解爆発性物質の危険性評価……柿田公太郎……(1)
火災雰囲気下におけるカーテンの燃焼による有毒ガスについて
……守川時生，松本隆治，箭内英治……(9)
酸化性物質の危険性評価に用いる落球式打撃感度試験機の特性
……長谷川和俊，植松嵩佳，平田芳久……(17)
球形火炎のCH発光による低圧プロパン／酸素
混合気の燃焼速度測定……斎藤 直……(25)

消 防 研 究 所
東 京 都 三 鷹 市

REPORT OF FIRE RESEARCH INSTITUTE OF JAPAN

Serial No. 65 March 1988

— Contents —

MEMOIR

Hazard Evaluation of Thermal Explosin Chemicals with Applied Micro Differential Thermal Analysis
..... Kohtaro Kakita ..... (1)

Toxic Gases Evolution from Burning Curtains in Fire Environment
..... Tokio Morikawa, Takaharu Matumoto and Eiji Yanai..... (9)

Characteristics of a Drop Ball Machine for the Hazard Evaluation of Oxidizing Materials
..... Kazutoshi Hasegawa, Takayoshi Uematsu and Yoshihisa Hirata.... (17)

Burning Rate Measurments of Low Pressure Propane / Oxygen Mixture by CH Emission from Spherical Spreading Flames
..... Naoshi Saito ..... (25)

Published by
Fire Research Institute of Japan
14-1, Nakahara 3-chome, Mitaka, Tokyo, Japan

示差熱分析による熱分解爆発性物質の危険性評価

柿田公太郎

(昭和62年10月23日受理)

マイクロ示差熱分析計を用いて，熱分解爆発性物質の危険性評価ができるかどうかを実験検討した。

実験には８種の試料を用い，セルの試料側にはアルミナ粉末に少量の試料を混入したものを，比較側には同量のアルミナ粉末のみのものを入れ，それぞれ圧縮し密封した。加熱速度は10℃／min 及び20℃／min とした。

試料の示差熱曲線から発熱速度を求め，既知の圧力容器試験のオリフィス径と比較した。

有機過酸化物の場合，圧力容器試験によって得られた分解の激しさの値と発熱速度との間に相関関係が認められた。

1　緒言

一般に有機過酸化物の加熱時における分解爆発危険性の評価は圧力容器試験によって行われている。この方法では試料５～10g を用い，圧力容器内に試料をアルミニウムカップに入れて測定する場合（以下「カップ法」と略す。）と直接に試料を圧力容器に入れて測定する場合（以下「直接法」と略す。）とがある。いづれも爆発の激しさを定量的に測定するために，一定の圧力で破れる破裂板とオリフィスを組み合わせておき，破裂板が破れる最大のオリフィス径を危険性の評価値として用いている。

中川[1]は同試験のカップ法において，破裂板の代りに圧力ヘッドを取り付けた装置で実験を行った。その結果，1)圧力上昇速度の平方根値とオリフィス径とは比例関係が成り立つこと，2)有機過酸化物の種類によって圧力曲線のピーク数が１あるいは２になる場合とがあり，正確な評価値を得るためには，加熱速度を変化させてみること及び試験回数を多くとらなければならないことを報告している。

筆者は前報[2]で中川と同様の圧力容器を用い，試料重量を５ｇにして，加熱速度を変化させて実験を行い，分解圧力の変化を測定した。これによって得られた圧力曲線の最大傾斜の接線すなわち最大圧力上昇速度を求めて，これをオリフィス径と比較すれば，分解に際して得られる圧力上昇一時間曲線のピーク数に関係なく直接危険性の評価が可能であることを発表した。これによって，カップ法，直接法ともに利用が可能であることが判明した。

上記の圧力容器試験により得られる結果は圧力で示されるエネルギー放出速度を示し，圧力上昇は分子結合の切断によって発生する化学種の増加速度を測定していることになる。本実験では，分子結合の切断によって発生する熱の発生速度がエネルギー放出速度と考えられる。中川は圧力容器内における圧力上昇速度とオリフィス径とを比較し，一定の関係を見い出したがここでは発熱速度とオリフィス径とを比較し一定の関係が得られるかどうかを検討した。実験は示差熱分析の手法を利用した。この方法では，微量の試料で実験が可能で，圧力容器試験が試料５～10g を必要とするのに対し，数 mg で実験が可能であり，実験に伴う危険を小さくすることができる。

2　実験方法

2・1　実験装置

実験装置は微量示差熱分析計を用いた。温度測定は

アルメル－クロメル熱電対によった。示差熱分析計の加熱部分は内部マントルと外部マントルの二重の空気層で断熱されており，内外部からの熱の流入，逸散が遮断されている。セルは材質がアルミニウムで，重量が15mg である。このセルに試料を入れシーラークリンパーで圧縮して密封した。

各試料について，それぞれ10°C／min 及び20°C／min の加熱速度で実験を行った。

2・2　試　料

試料は前報[2)]の 6 種を含めて 8 種の有機過酸化物で，これらの化学名，略称，濃度，希釈剤，符号を **Table 1** に示す。

セルには比較側に乾燥アルミナ粉末21.0mg，試料側にアルミナ19.0mg と試料3.0mg を秤取し，供試した。試料の秤量誤差及び乾燥の程度が測定結果に影響を与えるので，粉体の試料は48時間シリカゲルによって乾燥後粉砕し，アルミナ及び試料を 1 個のセルに必要な10倍量を採って羽毛で十分混合して用いた。液体の試料は，1 目盛が0.1μl のマイクロシリンジを用い，あらかじめセル中に19.0mg を秤量してあるアルミナに重量換算して3.0mg を吸収されて用いた。

3　実　験

実験は，各試料についてそれぞれ加熱速度を10°C／min 及び20°C／min で 3 回ないし 4 回ずつ行った。記録にはペンレコーダーを用い，チャートスピードを通常は 2 cm／min，発熱が速い試料は温度上昇速度を求めるために 6 cm／min とした。ピーク温度が高い試料と低い試料があるので，レコーダーのフルスケールは，前者を 2 mV，後者を 1 mV とした。加熱はいずれの試料も炉温が約40°C のときから開始した。

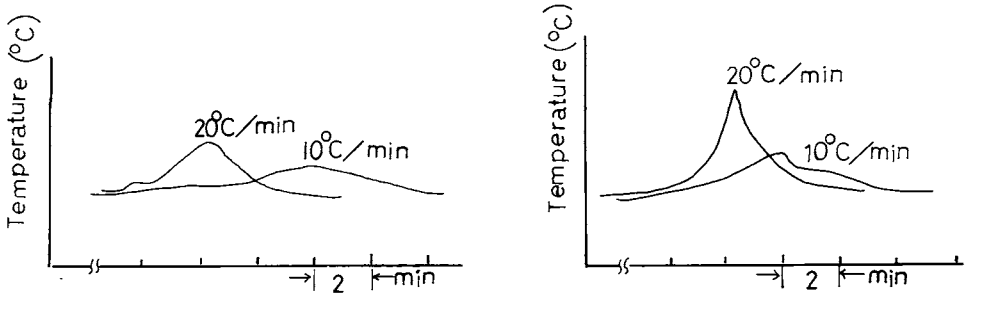
4　実験結果

加熱速度を変化させることによってピークの型が変化する。代表的な MEKPO と MIBKPO の場合をそれぞれ **Fig. 1 (a), (b)** に示した。ピェーク数が 2 になる場合があり，このことは温度上昇速度によって危険性を評価するのに重要なことである。

Table 1 Samples

Chemical name	Abbreviation	Concentration and diluent (%)	Symbol
Lauroyl peroxide	LPO	98	○
t-Butyl peroxy-2-ethyl hexanoate	POHex	97	△
t-Butyl cumyl peroxide	BuC	90	●
Cumene hydroperoxide	CmH	80 in Aromatic compound	▲
2,5-dimethyl-2, 5-di-(t-butylperoxy) hexane	HexBu	90	□
Methyl ethyl ketone peroxide	MEKPO	55 in Dimethyl phthalate soln.	▽
Methyl isobutyl ketone peroxide	MIBKPO	75 in Dimethyl phthalate soln.	■
Dibenzoyl peroxide	BPO	100	▼

Note: The symbols are used in Figs. 2－4.



(a)　Curves of MEKPO　　(b)　Curves of MIBKPO

Fig. 1　Changes of peak with heating rate of 10°C/min and of 20°C/min.

Table 2 Numerical data from experiment curves

	Heating rate (°C/min)	$\frac{1}{T}\frac{d\theta}{dt}dt$ ×10⁻³ (°C/sec)	θ_c/T ×10⁻³ (°C/sec)	$(d\theta/dt)_{max}$ ×10⁻³ (°C/sec)	ϕ (mm)
LPO	10	5.7	8.3	18.5	1.95
	20	9.0	20.0	104.0	
POHex	10	8.5	12.5	22.7	5.95
	20	16.1	66.7	291.7	
HexBu	10	3.7	8.3	9.5	2.0
	20	5.5	18.1	39.2	
BuC	10	5.3	6.3	14.3	0.7
	20	6.6	16.7	33.3	
CmH	10	5.1	5.5	12.6	0.7
	20	7.7	15.1	39.0	
MEKPO	10	5.2	8.3	22.2	2.85
	20	8.9	33.3	76.4	
MIBKPO	10	9.3	10.4	27.8	2.45
	20	16.5	37.0	154.0	
BPO	10	55.0	316.7	1430	22.5
	20	79.6	416.7	11000	

Notes: T: time during decomposition (sec)
θ: temperature (°C)
θ_c: peak temperature (°C)
t: time (sec)
max: maximum temperature rise
ϕ: orifice diameter of pressure vessel test by references

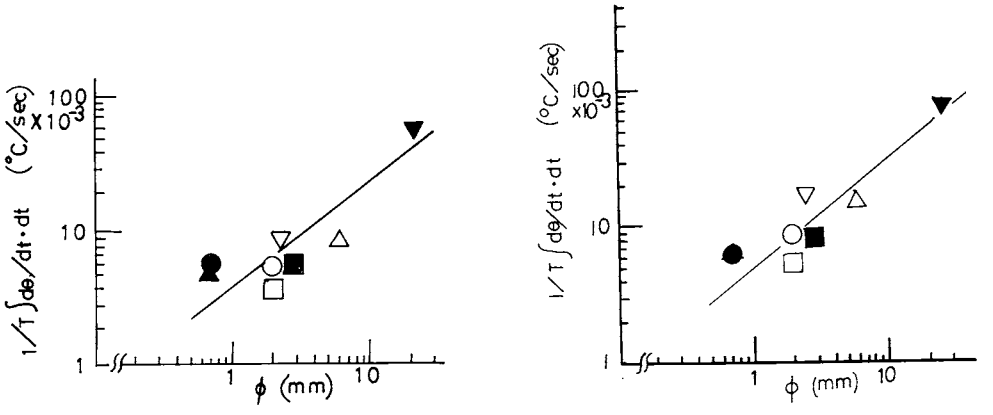
加熱速度を変化させた場合の示差熱曲線から求めた発熱曲線内の面積を，発熱の開始から終りまでの時間で割った平均発熱速度の値，すなわち $1/T\int d\theta/dt \cdot dt$ ピーク温度と発熱の開始から終りまでの時間で割った値，すなわち θ_c/T 及び最大温度上昇速度，すなわち $(d\theta/dt)max$ と文献[3]の危険性評価値である圧力容器試験のオリフィス径 ϕ との比較を **Table 2** に示した。ここで T は発熱の開始から終りまでの時間 (sec)，θ は温度(°C)，t は時間 (sec)，θ はピーク温度 (°C) である。$(d\theta/dt)max$ のサフィクス max は発熱曲線の接線の最大傾斜であることを示す。ϕ はオリフィス径の値 (mm) である。これらの関係を図にしたものが **Fig. 2 (a), (b), Fig. 3 (a), (b), Fig. 4 (a), (b)** である。図中のプロットの符号は **Table** 1 の試料ごとに示してある。

補助実験として **Table 1** に示した試料のほかに，di-t-Butyl peroxide(濃度98%)，t-Butyl hydroperoxide (70%水溶液)，t-Butylperoxy-2-hexanoate (50% Dimethyl phthate 溶液) について，それぞれの加熱速度で 4 回づつ実験を行った。t-Butylhydroperoxide の場合は，始め小さい発熱のピークがあり，その後大きい吸熱のピークの後，再び小さい発熱のピークが認められたが，発熱量が小さいため測定ができなかった。その他の試料は加熱中，徐々に分解したがピークが現われず測定できなかった。

5　考　察

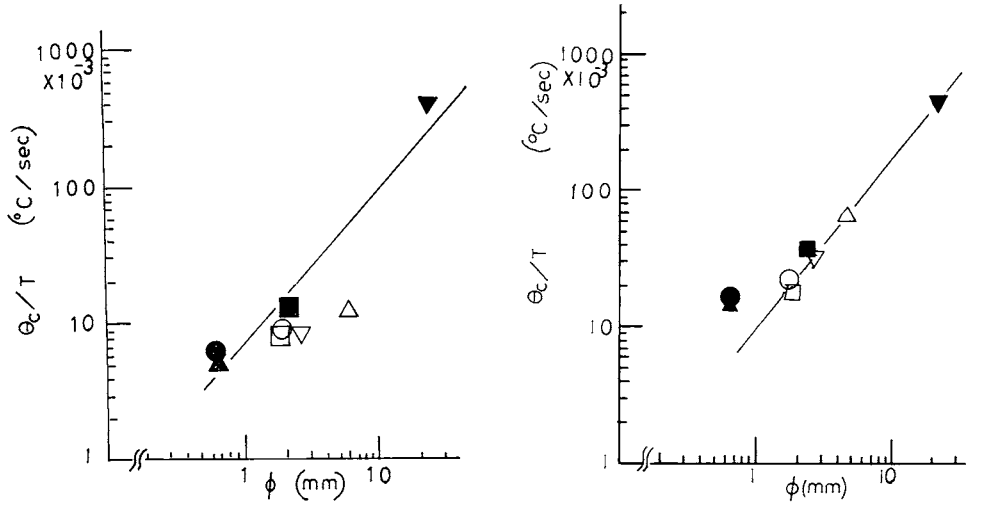
5・1　危険性評価のパラメータ

一般に圧力容器試験による危険性の評価基準は **Table 3** に示すように分類されている。実験に基づく発熱速度によって危険性を評価するためには，文献に示されるオリフィス径と実験データを比較して，これ



(a) $1/T\int d\theta/dt\cdot dt$ vs. ϕ at 10°C/min　　(b) $1/T\int d\theta/dt\cdot dt$ vs. ϕ at 20°C/min

Fig. 2　Relation between rates of heat developed shown by $1/T\int d\theta/dt\cdot dt$ and orifice diameter.

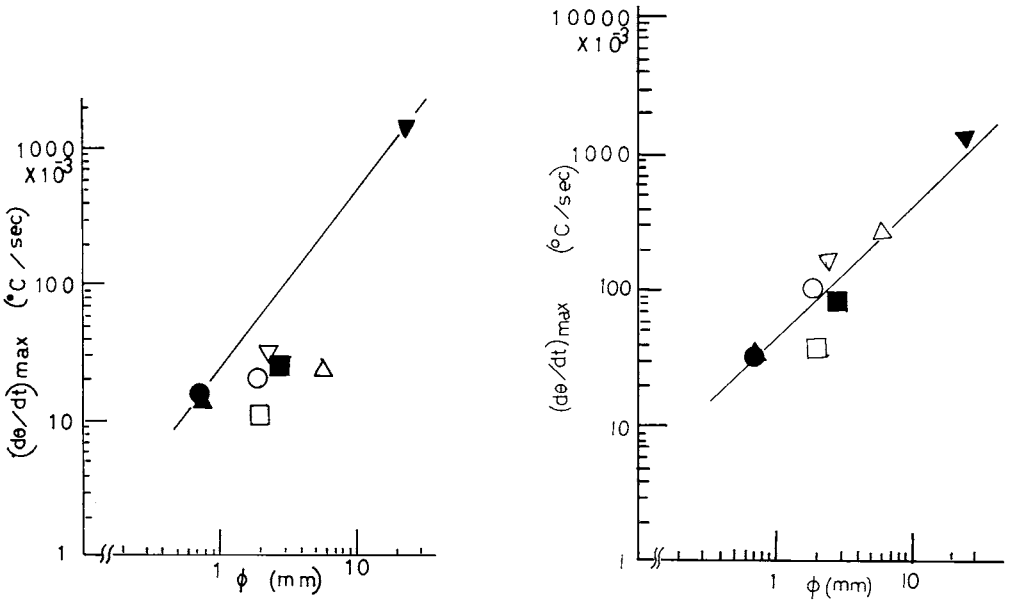


(a) θ_c/T vs. ϕ at 10°C/min　　(b) θ_c/T vs. ϕ at 20°C/min

Fig. 3　Relation between rates of heat developed shown by θ_c/T and orifice diameter.

らが一致することが必要である。

一般に示差熱分析計で得られる曲線のピークは鋭く示差熱曲線から直接パラメーターを得ることが困難である。この実験では試料とアルミナ粉末とを混合し，比熱を大きくして示差熱曲線を引き伸ばし，パラメータを得やすくする手法をとった。この方法では，ほぼ同量のアルミナが試料側にも比較側にもあるから時間遅れが相殺され，得られたピークの値はそのまま示差熱と考えられる。この方法で求めたピークの起点と終点の温度は圧力容器試験におけるピークの起点と終点の温度とは一致しない。たとえば密閉式圧力容器試験の直接法ではピークが現れるまでの時間から換算した容器底部の温度[2]とこの方法における温度を BuC についてみると圧力容器試験では約250°C, この方法ではセルが約150°C である。これはアルミナを充塡したセルの熱伝導が悪いために分解が徐々に進行すると考えられる。このことは，この方法がセルの熱伝導によって分解が支配されるとともに加熱速度を律し，したがって試料の分解の様式が変わると考えられる。補助実験で供試した t-Butylhydroperoxide, di-t-Butylperoxide が圧力容器試験でピークが現われるのにこの方法でピークが現われないことと関係があるらしい。



(a) $(d\theta/dt)_{max}$ vs. ϕ at 10°C/min　　(b) $(d\theta/dt)_{max}$ vs. ϕ at 20°C/min

Fig. 4　Relation between rate of temperature rise and orifice diameter.

Table 3 Classification of hazard at pressure vessel test[4)]

Orifice diameter	Evaluation of hazard		
	Large	Medium	Small
ϕ (mm)	$9<\phi$	$5<\phi<9$	$\phi<5$

仮りに定容比熱 C_v(cal／g・°C)の値が50～250°C の範囲で大きな差がなければ，発生熱量 E_θ(cal／g)は次式で示される。

$$E_\theta = C_v\int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta = C_v\int_{t_1}^{t_2}\frac{d\theta}{dt}\cdot dt \quad \cdots\cdots(1)$$

ここで θ_1は分解開始時のセルの温度，θ_2は分解終了時のセルの温度(°C)で，t_1及び t_2はそれぞれの温度に対応する時間（sec）である。

前報で述べたように圧力容器試験で求められる圧力上昇速度は，圧力で示されるエネルギー放出速度である。すなわち発生エネルギー　E_p(kg−cm)，圧力容器の体積 V(cc)，圧力 P(kg／cm²)とすれば E_pは次式で示される。

$$E_p = VP = V\int_{p_1}^{p_2} dp = V\int_{t_1}^{t_2}\frac{dp}{dt}\cdot dt \quad \cdots\cdots(2)$$

ここで P_1は分解開姻時の圧力，P_2は分解終了時の圧力(kg／cm²)で，t_1及び t_2はそれぞれの圧力に対応する時間（sec）である。

したがって，分解の激しさは最大圧力上昇速度（dp/dt）max であり，圧力曲線の最大傾斜の接線である。この値が中川が実験によって求めた分解の激しさと一致する。

(1)式から分解の激しさは三つの発熱速度の因子によって知ることができる。

E_θは示差熱曲線内の面積に比例し，E_θ/T は時間平均発熱速度（cal／g･sec）である。ピーク温度 θ_cは $C_v\theta_c$の次元が（cal／g）であるから発熱量に比例し，これを T で割れば（cal／g･sec）になって時間平均発熱速度に比例する。(1)式から温度上昇速度 C_v（$d\theta/dt$）max によっても危険性の評価ができ，この値は示差熱曲線の最大傾斜の接線から求められる。

5・2　パラメータに基づく実験結果の検討

Fig. 1 (a), (b) から加熱速度が大きくなると曲線のピークが高くなり，曲線の型も変わる。このことは供試試料全体について言える。**Table 2** から加熱速度が大きくなると単位時間当りの曲線内面積も大きくなり，ピーク温度も高くなり，温度上昇速度も大きくなる。このことは加熱速度が大きくなると分子の分解様式が変化するのではないかと推定される。

一般に有機過酸化物の分解は複雑で[5),6)]，特に希釈剤を含んでいる試料は分解が複雑になる。このような試料が分解すると，含有される過酸化物の量も少ないのでピークが現われない場合も考えられる。

オリフィス径と発熱速度をプロットすると **Fig. 2 (b)**, **Fig. (b)**及び **Fig. 4(b)**のようになり実験式は $1/T\int d\theta/dt\cdot dt=3.4\phi+1.9$, $\theta_c/T=18.9\phi-9.0$及び $(d\theta/dt)max=45.9\phi-0.9$で，それぞれのプロットはこれらの直線のまわりに集まる。加熱速度が10°C／minよりも20°C／minのときの方がよく集まっている。

温度上昇速度から危険性評価を行う場合に，ピークの型が変わる試料の示差熱曲線から接線を求めるには，傾斜の最も大きい値を採った。

定容比熱を含めた比例常数を k_1, k_2, k_3とすれば，オリフィス径と発熱速度との関係は次式で表わされる。

$$\phi=k_1\left(\frac{1}{T}\int_{t_1}^{t_2}\frac{d\theta}{dt}\cdot dt\right)=k_2\left(\frac{\theta_c}{T}\right)=k_3\left(\frac{d\theta}{dt}\right)max \quad (3)$$

実験結果から得られた $1/T\int_{t_1}^{t_2} d\theta/dt\cdot dt$, θ_c/T及び $(d\theta/dt)$ max の値を比較すると有機過酸化物の場合に加熱速度20°C／minでほぼ満足できる結果になる。

6　結　論

微量示差熱分析計を用いて，分解爆発性物質の危険性を評価できるかどうかを検討した。試料 3 mg とアルミナ粉末19mg とを混合しセルに入れ，比較側にも同量のアルミナ粉末をセルに入れて圧縮後，密封したものを用いて，加熱速度10°C／min 及び20°C／min で示差熱曲線を求めた。この方法を用いて比較的再現性のよい示差熱曲線を得ることができた。さらに，この示差熱曲線を解析して発熱速度を求め，既に行われた圧力容器試験のオリフィス径と対比した。その結果は次のとおりである。

1)　示差熱曲線は加熱速度によってピーク数が変化することがあり，熱爆発性物質をこの方法で評価するには適当な加熱速度を選ばなければならない。

2)　加熱速度20°C／min で分解発熱速度と圧力容器試料のオリフィス径とは相関関係が得られる。

3)　E_θ/T の値を比較することにより，大略の熱分解爆発性物質の危険性が評価できる。

引用文献

1)　中川　　登，安全工学，**18**，p. 14　(1979)

2)　柿田公太郎；消防研究所報告，No. 62，P. 9　(1986)

3)　化薬ヌーリ株式会社；有機過酸化物，p. 18　(1986)

4)　吉田忠雄編；化学薬品の安全，p. 144，大成出版　(1973)

5)　小竹芳郎；有機過酸化物の化学，p. 159，岩波　(1973)

6)　Daniel Swern；*"Organic peroxides,"* I，**p.** 106　(1973)

Hazard Evaluation of Thermal Explosion Chemicals with Micro Differential Thermal Analysis

(Abstract)

Kohtaro Kakita

(Received October 23, 1987)

Hazard evaluation of thermal explosion chemicals was investigated using micro differential thermal apparatus.

Eight kinds of samples were mixed with alumina power respectively and impacted in the closed sample cell of the apparatus.

The experiments were carried out at two heating rates, 10°C/min and 20°C/min.

Heat developing rate of samples was calculated from the given thermo-differential curves and compared with the data obtained by the pressure vessel test.

These data are correlated with the severity index of thermal explosion obtained by the pressure vessel test in organic peroxides.

火災雰囲気下におけるカーテンの燃焼による有毒ガスについて

守川時生　松本隆治*　箭内英治

(昭和62年11月12日受理)

カーテンの燃焼時に発生するガスの毒性を調べるため，半実大室内で，通気中の火災雰囲気及び空気の流出入を断った気密状態において，各種素材からなるカーテンを燃焼させた。火災雰囲気における燃焼の場合には，合窒素カーテンからの HCN の発生は素材によって殆ど違いがなかった。積載荷重のうちカーテン重量が1～4%の範囲ではカーテンによる HCN の毒性は最大でも全毒性指数の約20%であった。気密状態におけるカーテン単独の燃焼の場合でも全毒性指数は 1 を大幅に超える場合があった。

1　はじめに

火災時の有毒ガスによる大量死が最近問題にされており，その研究も盛んに行われている。研究は燃焼規模として実火災規模またはそれに近い大規模燃焼と電気炉などを用いた小規模燃焼に分けることができる。小規模燃焼の場合には殆どあらゆる種類の素材について研究が行われているが，大規模燃焼の場合には，建物収納物全体の火災実験，建材，家具等の燃焼実験などは行われているが，その他についての実験は少ない。

今回，本研究ではカーテンからの有毒ガスの発生を，実際的な火災条件下で調べることにした。すなわち第一着火物の場合とフラッシュオーバー後の場合の両方の条件を含む燃焼により，有毒ガスの発生を調べ，カーテンからの有毒ガスの危険性を検討することにした。

カーテンは強制空気供給条件にある半実大室モデル[1]に合板を箱型に組んだ中に吊して燃焼させた。この箱型における燃焼は有毒ガス発生条件としては非常に厳しい方法である。[2]。

カーテンには素材に窒素を含有したものとしないものがあるが，後者の場合には有毒ガスの発生が合板からのガスの発生の誤差の範囲に入ってしまう恐れがあるため，ここでは窒素を含有したもののみに実験を限ることにした。

なお，カーテンの燃焼時の有毒ガスによる致死の可能性をさらに調べるため，気密室内において含窒素または非含窒素カーテンのみの燃焼実験をも行った。

その実験結果についてこゝに報告する。

2　実験方法

燃焼実験は通気状態と気密状態の二つの場合について行った。通気状態の場合の燃焼実験に用いた室モデルは **Fig. 1** に示すように，容積 8 m^3（2 m×2m×2 m)の鋼鉄製チャンバーで半実大規模のものである。チャンバーは25mm 厚のセラミックウールブランケットの内張りが施されており，ブロワーによる空気供給装

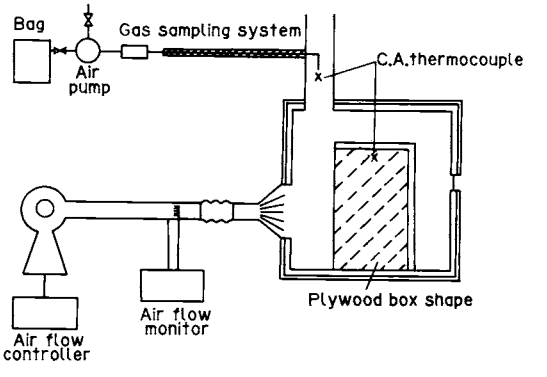


Fig. 1　Experimental setup.

* 鐘淵化学工業株式会社カネカロン製造部

置，排気ダクト，燃焼試料搬入用扉を備えたものである。

チャンバー内実験装置に，90cm×90cm×160cm（高）の合板（4mm厚，11.5kg）で組んだブロワー側の開いた箱型を組み，この合板の箱型の内側両側面に，カーテン地をピンで張り，着火源として小型のクリブ型木材200kgを片側の奥のコーナーに置き，それに少量のメタノールを注ぎチャンバー外部から小火炎により着火させた（**Fig. 2**）。

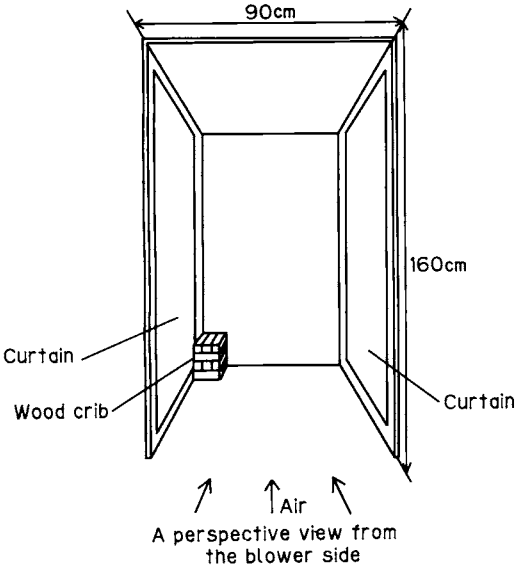


Fig. 2　A perspective view of the combustibles from the blower side.

燃焼対象としたカーテン素材としては，アクリル（ポリアクリロニトリル），アクリル系（モダクリル，アクリロニトリルと塩化ビニルの共重合体），羊毛，ナイロン—6であった。

カーテンを合板の箱型の内側両側面に張ったのは，カーテンが着火源の近くにあり，初期火災を想定した場合と，フラッシュオーバーに至った場合とについて，燃焼性状とガス毒性の関係を１回毎の実験でそれぞれ調べるためである。カーテンの積載量は，250gおよび500gとし，これは全積載重量の2%，4%に当たる。通常，カーテンの住居における全可燃物に対する重量比は１%といわれている[3]。積載量を通常より多くしたのは毒性の安全性の限界を知るためである。但し，カーテンが片方ずつ燃焼するとすると，通常の住居における積載量の燃焼に相当する。

空気の供給速度は複合ピトー管（エアロアイ）でモニターしながら調整し約３～６ m^3／minの範囲で３通り行った。

温度は排気ダクトの下端から上方50cmと合板箱型の天井の中央５cm下の位置でC. A. シース熱電対（シース外径１mm）により測定した。

発生ガスの採取は，適宜の時間々隔で排気ダクトの下端から上方50cmの点から10mmϕステンレスパイプを通してグラスフィルターを経て空気ポンプで吸引し，テフロンバッグに導入して行った。なお，ステンレスパイプ及びグラスフィルターはリボンヒーターにより保温加熱した。テフロンバッグのガスは，採取直後に200ml注射筒に分取して分析に供した。ガスの分析はガスクロマトグラフ（GC），イオンクロマトグラフ（IC），分光光度計を用いて行った。CO，CO_2，O_2，N_2，メタン及びアクロレインはGCによりHCl，NO_X，SO_2はICによって分析した。また，HCNの分析はピリジン—ピラゾロン法[4]により分光光度計を用いた比色法またはECDを検出器として用いたICによって行った。

気密状態の場合は，前述の通気状態の場合の室モデルを用いたが空気供給口，排気ダクト，燃焼試料搬入用扉は完全に気密にした。燃焼対象物としてはカーテンのみを用い，用いたカーテンは小火炎で着火可能なレーヨン，アクリル繊維及びポリエステルに限った。試料は１回の実験毎に250g，500gまたは1000gを室中央で天井から吊し燃焼させた。着火は外部から小火炎により行った。

温度は高さ１mの点とチャンバーの天井下10cmの位置で通気状態の場合と同じ熱電対で測定した。発生ガスの採取は燃焼終了時にチャンバーの天井下10cmで行った。ガスの分析方法も通気状態の場合と同様の方法で行った。

3　実験結果と考察

3・1　燃焼性状

3・1・1　通気状態の場合

アクリル製カーテンを張った合板箱型の場合の温度，O_2濃度，CO_2濃度，CO濃度の時間変化の１例を**Fig. 3**に示す。着火源側のカーテンの燃焼した段階やその面の合板が燃焼した着火後２分過ぎ迄は温度，各ガス濃度とも変化が小さいが，炎が天井に回り，フラッシュ

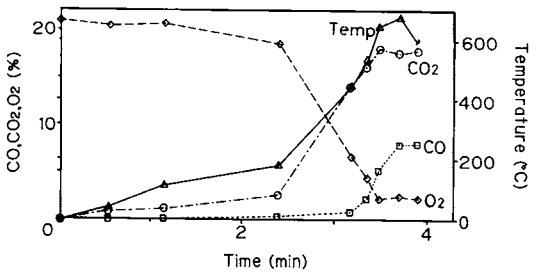


Fig. 3　Variations of temperature, CO_2, CO and O_2 with time in the combustion of acrylic curtains together with plywood box shape under air supplied conditions
Acrylic curtain specimen: 500 g (4% of the total weight of the combustibles).
△ : Temperature, ◇ : O_2, ○ : CO_2, □ : CO

オーバーに至った2分過ぎ以降に急に変化が起こった。同じカーテンで別の条件の場合，または，他の素材のカーテンの実験の場合はフラッシュオーバーの起こった時間や温度，各ガス濃度の値は多少異なるが，傾向は **Fig. 3** と同じであった。

全ての試料についての排気温度と O_2濃度の関係を **Fig. 4** に示す。この関係は直線的になるという報告[5]

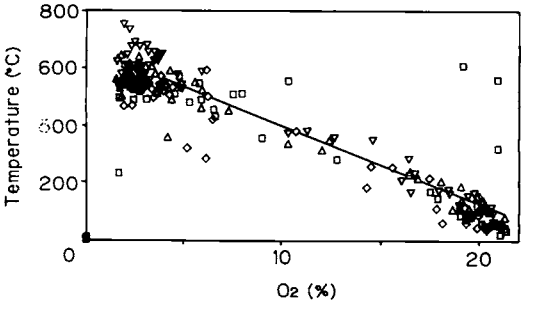


Fig. 4　Temperature vs. O_2 concentration under air supplied conditions
Curtain specimen weight: 250 g and 500 g (2 and 4%)
△ : Acrylic, □ : Modacrylic, ◇ : Wool,
△ : Nylon-6

があるように，今回の実験においても直線的関係が得られた。温度450°C～700°C，O_2濃度1.5～5％及び，温度200°C 以下，O_2濃度19％以上の2か所にプロットの分布が偏っている。後者は着火源側のカーテンの燃焼に対応し，前者は，箱型内がフラッシュオーバーになった後の燃焼に対応する。この両者のプロットが多いのは，これらの状態におけるガスサンプリング回数が多かったことを示している。

CO_2／CO 比と O_2濃度の関係を **Fig. 5** に示す。これ

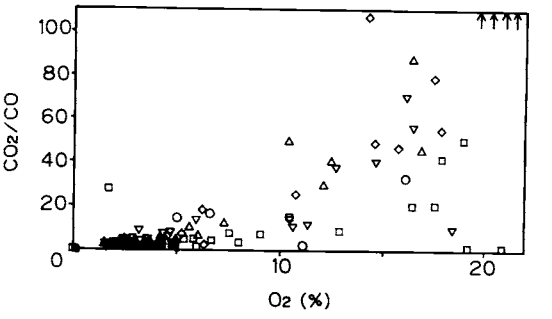


Fig. 5　CO_2/CO vs. O_2 concentration under air supplied conditions
Curtain specimen weight: 250 g and 500 g (2 and 4%)
△ : Acrylic, □ : Modacrylic, ◇ : Wool,
△ : Nylon-6

によって燃焼性状を知ることができるといわれている[6]。**Fig. 4** における O_2濃度が1.5～5％のフラッシュオーバー後の場合には，CO_2／CO 比は10以下で，O_2濃度が19％以上で着火直後におけるカーテンの燃焼の場合には CO_2／CO 比は殆どが無限大になっている。CO_2／CO 比10以下で，O_2濃度1～5％のときは低換気の燃焼といわれ，前者の場合はこれに相当する。一方，後者の場合は非常に高換気，すなわち，完全燃焼度の高い燃焼状態といえる。

3.1.2　気密状態の場合

燃焼に供したカーテンはレーヨン，アクリル及びポリエステルの3種類で，原型をとどめて燃焼したのは

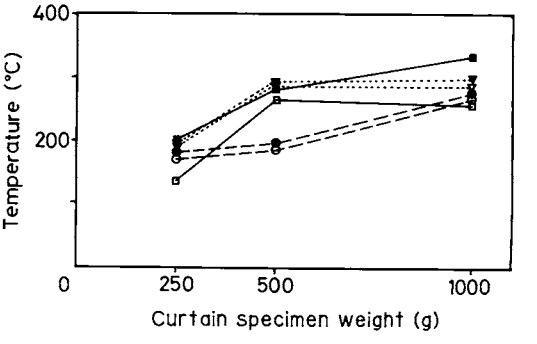


Fig. 6　Temperature vs. specimen weight at the end of combustion of differed curtains in air tight room vs. initial curtain weight

	At the ceiling	1 m above floor level
Rayon	■	□
Polyester	●	○
Acrylic	▲	△

レーヨンのみで，他の2種類は溶融して一部床に落ちて燃焼した。特に，ポリエステルは溶融し易く，落下した部分の比率はアクリルの場合に比較して遥かに大きかったと思われる。燃焼終了時，すなわち，ガス採取時の天井付近及び床上1 mの温度と試料量の関係を **Fig. 6** に示す。燃焼の過程は実験毎に異なるため，温度差は大きくなることが予想されたが，天井付近及び床上1 mでの温度は150°C～300°Cの範囲に分布し，試料量及び高さによる温度差とも比較的小さかった。

3・2　発生ガス

3・2・1　通気状態の場合

発生ガス中の有毒ガスの主なものは，CO，HCN及びアクロレインであった。一般に着火後初期のフラッシュオーバー前の状態ではこれらのガス濃度は殆ど検出できない程低く，フラッシュオーバー直後に最も高かった。HCN濃度とCO濃度の関係を **Fig. 7** に，アクロレイン濃度とCO濃度の関係を **Fig. 8** に示す。**Fig. 7** においてHCN濃度はCO濃度の増加に伴って増加する傾向がみられる。HCN濃度は概して合板単独燃焼の場合に比較してカーテンの存在する方が高かった。カーテン重量は4％の場合の方が2％の場合より明らかにHCNの濃度が高いが，カーテンの種類によるHCNの濃度の差は比較的小さかった。これはフラッシュオーバー後の高温状態における含窒素化合物からのHCNの発生はNの結合状態よりNの含有量に依存するためと思われる。合板単独の場合のHCNの発生は合板の接着剤（尿素メラミン系）に由来するものと思われる。毒性の等価曲線は，5～10分ばく露の致死濃度をHCN350ppm，CO5000ppmを基礎[7]とした。毒性等価曲線を上回るプロットはCO濃度の比較的高い範囲では皆無であり，これはHCN濃度がCO濃度を毒性的に上回ることは殆どないことを示唆するものである。**Fig. 8** においてもアクロレイン濃度はCO濃度の増加にともなって増加する傾向がみられた。アクロレイン濃度は合板単独の場合とカーテンが共存する場合で差が認められなかった。COとアクロレインの毒性等価曲線はアクロレインの5～10分ばく露の致死濃度の30ppm[7]を，COについては前述の値を基礎としたものである。プロットは毒性等価曲線を上回るものや，その曲線に近いものは少なく，多くはその曲線を下回った。すなわち，概して，COの毒性の方がアクロレインの毒性よりも大きいといえる。

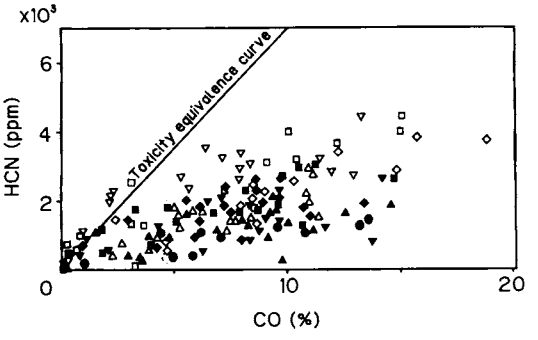


Fig. 7　HCN concentration vs. CO concentration under air supplied conditions
● : Plywood only, ▲ : Acrylic (2%),
■ : Modacrylic (2%), ◆ : Wool (2%),
▲ : Nylon-6 (2%), △ : Acrylic (4%),
□ : Modacrylic (4%), ◇ : Wool (4%),
△ : Nylon-6 (4%)

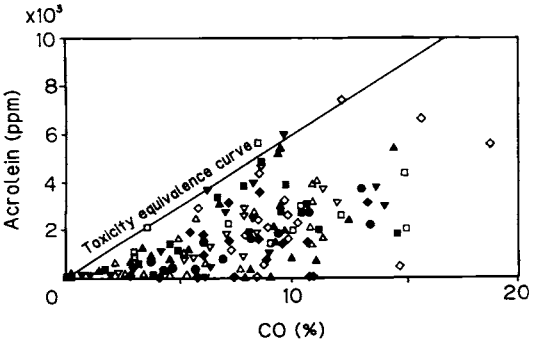


Fig. 8　Acrolein concentration vs. CO concentration under air supplied conditions
● : plywood only, ▲ : Acrylic (2%),
■ : Modacrylic (2%), ◆ : Wool (2%),
▲ : Nylon-6 (2%), △ : Acrylic (4%),
□ : Modacrylic (4%), ◇ : Wool (4%),
△ : Nylon-6 (4%)

3・2・2　気密状態の場合

大気中成分の濃度と異なるガスの主なものは，O_2，CO_2，CO及びHCNであった。燃焼に供した，レーヨン，アクリル，ポリエステルについて，天井付近における濃度と試料重量の関係を **Fig. 9** に示す。レーヨンでは試料を500gから1000gに増加すると，COの濃度がほぼ0％から2％に急増した。これは酸素不足の程度が増加したためと思われる。アクリルの場合はCOの変化は殆どなかったが，HCNは試料重量にほぼ比例して増加した。ポリエステルの場合にCO濃度が低いのは，燃焼の途中で溶融落下し，落下物は燃え続けたとはいえ，未燃焼の部分が大きかったと思われる。

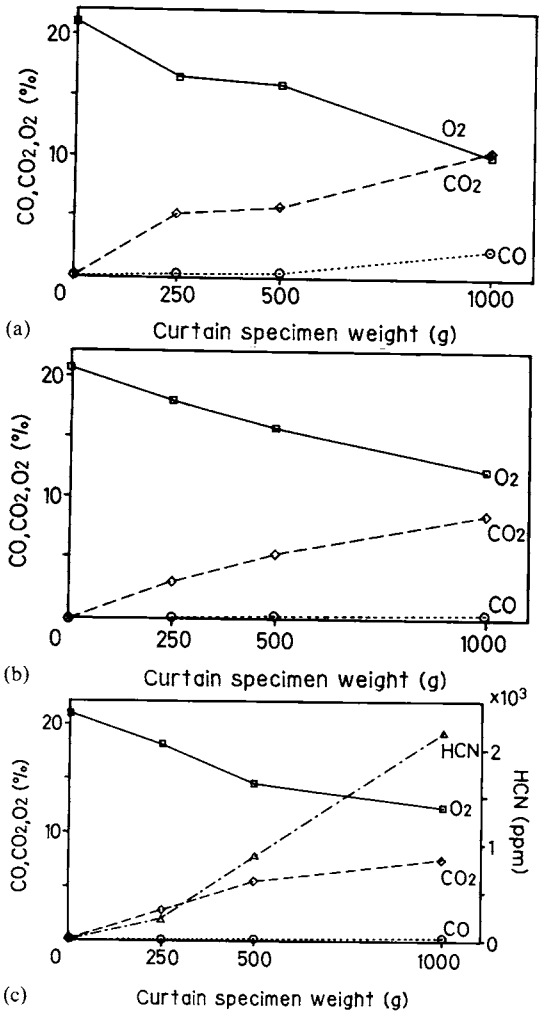


Fig. 9 CO, CO_2, O_2 and HCN concentrations at the end of combustion of different curtains in air tight room vs. initial curtain weight

4 毒性評価

4・1 通気状態の場合

既報[2)]で述べたが，各毒性ガス成分の毒性の相互作用は解明されていない点が多いので，各成分に公平な毒性相互作用を仮定した全毒素指数[8)]$\Sigma\ (C_i/C_{fi})$ で毒性評価を行うことにする。ここで，C_iはガス成分 i の濃度，また，C_{fi}はガス成分 i の 5 ～10分ばく露の致死濃度である。カーテンの可燃物に対する割合 2 %及び 4 %の場合についての全毒性指数の CO_2/CO との関係

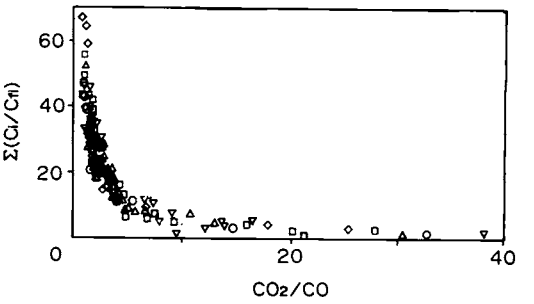


Fig. 10 Total toxicity index ($\Sigma Ci/Cfi$) vs. CO_2/CO ratio
□ : Modacrylic, △ : Acrylic, ◇ : Wool,
△ : Nylon-6, ○ : Plywood

を **Fig. 10** に示す。既報[2)]における傾向と同じく，双曲線的な関係になっており，CO_2/CO 比が小さいとき，すなわち，不完全燃焼の程度が大きいほど，全毒性指数は大きくなっている。

各カーテン素材と合板を燃焼させた場合と合板単独で燃焼させた場合の全毒性指数の最大値とその指数に占める各毒性成分の内訳をカーテン重量 4 %について **Fig. 11** に示す。ウールやアクリルなどの場合，合板単

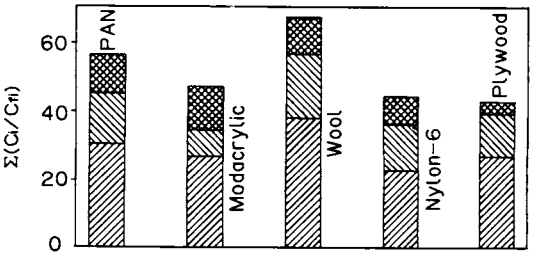


Fig. 11 Comparison of the maximum total toxicity indexes
Curtain specimen weight: 500 g (4%)
▨ CO, ▧ Acrolein, ▩ HCN, ■ Others

独の場合に比較して，やや全毒性指数は大きいが，CO やアクロレインによる部分が大きいので，これは合板からの CO 及びアクロレインのバラツキに帰因するものと思われる。一方，カーテン素材に由来する HCN は合板からのものを除いて，大同小異であり，全毒性指数に対する比率は約20%と低い。また，NO_2，HCl などによる比率は無視できるほど小さかった。

Fig. 11 のウールとアクリル系の場合について，全毒性数と HCN の毒性指数及び箱型内温度の時間変化を **Fig. 12** に例として示す。着火源側のカーテンの燃焼は約1.5分まで続き，その燃焼は通気状態であるため完全

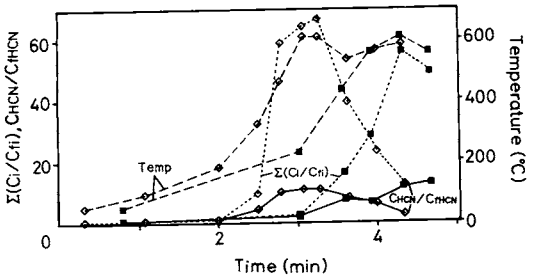


Fig. 12 Variations of total toxicity index, toxicity index of HCN and temperature with time under air supplied conditions
Curtain specimen weight: 500 g (4%)
◇ : Wool, ■ : Modacrylic

燃焼に近く，CO，HCN などの発生は殆ど 0 に等しかった。フラッシュオーバーはウールでは約2.5分に，また，アクリル系では3.5分に起こり，その後，全毒性指数，HCN の毒性指数とも，上昇したが，HCN の毒性指数の全毒性指数に占める割合は，全燃焼期間を通じて，非常に小さいことが分かる。他の種類のカーテンの場合も同様の傾向を示した。

HCN の毒性指数と HCN 以外の全毒性指数との関係を全データについてプロットしたものが **Fig. 13** である。カーテン重量 4 %のものは 2 %のものに比較して，プロットはやや毒性曲線に近接して分布しているが，全体的に毒性等価曲線を下回るプロットは殆どない。

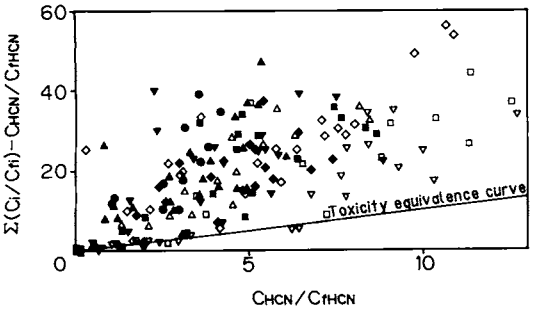


Fig. 13 Total toxicity index excluding HCN vs. toxicity index of HCN
Curtain specimen weight: 250 g and 500 g (2 and 4%) for experiments under air supplied conditions
● : Plywood only, ▲ : Acrylic (2%),
■ : Modacrylic (2%), ◇ : Wool (2%),
▲ : Nylon-6 (2%), △ : Acrylic (4%),
□ : Modacrylic (4%), ◇ : Wool (4%),
△ : Nylon-6 (4%)

これからも，カーテンの主要毒性成分である HCN の毒性的位置づけの低いことがわかる。すなわち，通気状態においては，燃焼初期にカーテンが単独で燃焼しているときもフラッシュオーバー後の合板と混焼状態にあるときも HCN による毒性は，非常に小さいか，合板からの毒性に比較して小さいということである。

4・2　気密状態の場合

レーヨン，アクリル及びポリエステルのカーテンを250g，500g または1000g 燃焼させた場合の燃焼終了時点での天井部及び床上 1 m の点での全毒性指数を **Fig. 14** に示す。レーヨンカーテンの場合には試料量

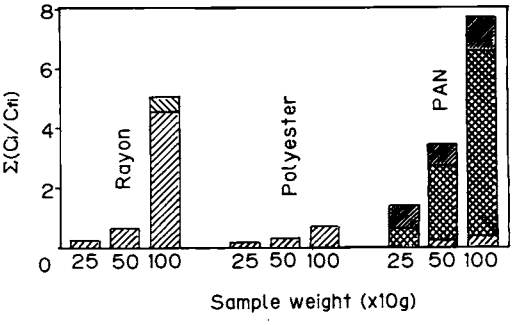


Fig. 14 Total toxicity index vs. initial curtain weight in air tight room combustions of different curtains
▨ CO, ▧ Acrolein, ▩ HCN, ▨ NO_x

1000g のときには CO の発生が大きく，5～10分ばく露の致死濃度を大きく超え，全毒性指数は約 5 になった。アクリルカーテンの場合には CO に比較して HCN の発生が大きく，カーテン量500g と1000g，すなわち，62.5g／m^3では HCN だけで全毒性指数 1 を大きく超えた。カーテン量 1 %，積載可燃物量30kg／m^2という住居内の標準的可燃物量から割り出すと一般家屋では空間当りのカーテン量は125g／m^3になる。そこで，カーテンの燃焼のみによる致死はあり得ることになる。なお，カーテンのみによる燃焼はカーテン素材が自己消火性の場合は燃焼拡大が起こらないので，燃焼対象物から除外した。

5　まとめ

内容積 8 m^3の半実大室内において，各種カーテンを通気中の火災雰囲気で燃焼させる実験と気密状態においてカーテンのみを燃焼させる実験とを行い，カーテンの燃焼に伴う毒性の評価を行った。

通気中の実験においては，含窒素カーテンを合板の箱型内で燃焼させた結果，含窒素高分子物質からの発生が問題になるHCNは，アクリル，アクリル系，ウール，ナイロン－6の素材毎による発生の相違は殆どなかった。またカーテン重量を通常の1％より大きい4％にした場合でも，毒性的にはCOが毒性の主成分であり，カーテンからのHCNによる毒性寄与は小さく，HCNの毒性指数は最大でも全毒性指数の約20％であった。

気密状態での第一着火物としてのカーテンのみの燃焼では，レーヨン，アクリルおよびポリエステルカーテンを燃焼させたが，一般的に室内に存在するカーテン量で非防炎のレーヨン及びアクリルの場合には，COあるいはHCNが5～10分ばく露の致死濃度を超える場合があった。

引用文献

1) 守川時生，箭内英治，消防研究所報告，No. 60，p. 95(1985)

2) 守川時生，箭内英治，松本隆治：消防研究所報告，No. 64，p. 15(1987)

3) 斉藤　直，箭内英治：火災，26，No. 2，p. 45(1976)

4) 日本薬学会："衛生試験法注解"，金原出版(1973)

5) 田中孝義　他：日本火災学会学術講演梗概集，p. 117 (1980)

6) Wolley, W. D.: *ISSO/TC92/SC3/WG4/N19*

7) Terrill, J. B・et al: *Science,* **200**, p. 1343(1978)

8) Sumi, K et al: *Journal of Combustion Toxicology*, **2.** p. 8(1975)

Toxic Gases Evolution from Burning Curtains in Fire Environment

(Abstract)

Tokio Morikawa, Takaharu Matsumoto and Eiji Yanai

(Received November 12, 1987)

Different curtains were burned under air-supplied- and air tight-conditions in a semi-full scale room to evaluate the toxicity of their combustion gases.

In the experiments under the air-supplied conditions, curtains mounted on the inside walls of a plywood "box shape" were burned. Acrylic, modacrylic, nylon-6, or wool was used as material for curtains in each experiment. There was little difference in HCN evolution regardless of the material. When the weight of curtains was 1-4% of the total combustibles, the toxicity due to HCN was 20% of the total toxicity index at the most.

In the experiments under the air tight conditions, a non-flame retardant curtain of rayon, acrylic or polyester was burned solely. When the content of curtains was equal to the average content in a room, CO and/or HCN concentration surpassed the lethal concentration for 5-10 minutes exposure in the case of curtains of rayon and acrylic.

酸化性物質の危険性評価に用いる落球式打撃感度試験機の特性

長谷川和俊・植松嵩佳*・平田芳久**

(昭和62年11月30日受理)

酸化性物質と赤リンの混合物に関して，落球式打撃感度試験機を用いたときの試験結果のバラツキについて，その要因を探ることを目的として研究を行った。酸化性物質として，過塩素酸カリウムおよび臭素酸カリウムを用いた。試料を挟む円柱コロの表面粗さが発火に及す影響は小さかった。発火限界の打撃感度正味エネルギー値は，見かけエネルギー値に比べ，合理的であり，一般により小さな値となった。打撃力を一定に保って，測定される発火限界の打撃感度エネルギー値はバラツキが小さく，さらに合理的と考えられた。打撃感度は，打撃感度エネルギーの大小に応じて，大き過ぎない適した質量の鋼球によって測定されるべきであることが判った。

1．緒言

爆発性物質の機械的感度の１つとしての打撃感度の測定は，測定結果にバラツキが大きくなる特徴がある。このため，打撃感度に関する研究としては，古くから，バラツいたデータの統計的処理方法[1]，力学的機構によるバラツキの解明[2]，打撃部分の機械構造の改良[3]，爆･不爆の判定方法などがある[4]。その外に，打撃発火に関する発火の光学的機構[5]，化学反応機構[6]などの研究もみられる。以上のことは総説[7),8)]にまとめられている。

本報では，爆発性物質として，酸化性物質と赤リンの混合物を用い，その打撃感度に関して，Hollies[2]らの考え方を更に発展させて，落球式打撃感度試験機を用いたときの力学的機構によるバラツキの解明，あわせて試料を挟む円柱コロの表面粗さの影響を調べることを目的として研究を行った。

2．実験

落球式打撃感度試験機は，質量 (M_d) 2.1～1800g の鋼製球を高さ 0 ～65cm の範囲で任意に変化させて落下させることによって，試料に打撃を与えることができるものである。**Fig. 1** に落球式打撃感度試験機を示した。

試料は直径12mm の鋼製円柱コロ (JIS　B　1506) 2 個の間に挟んだ状態にしておき，そこへ鋼球を落下させる。円柱コロおよび鋼球は，硬度790～840Hv のものを用いた。鋼球の初期落高 (H_i) および落下打撃後の反発高さ (H_r) を各試験ごとに測定した。反発高さは VTR (ビデオテープレコーダ) 撮影結果によった。また，**Fig. 2** に示したようにして，信号 S_1から上部円柱コロと鋼球の接触時間 (Δt_j) および信号 S_2から発火

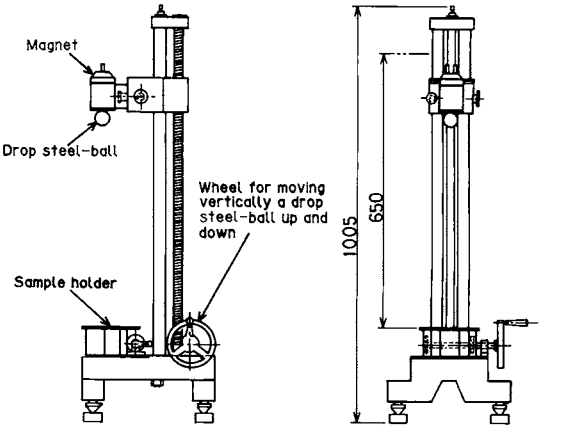


Fig. 1　A drop ball test machine for determining the impact sensitivity.

* 研究生，神戸市消防局
**研究生，枚方寝屋川消防組合消防本部

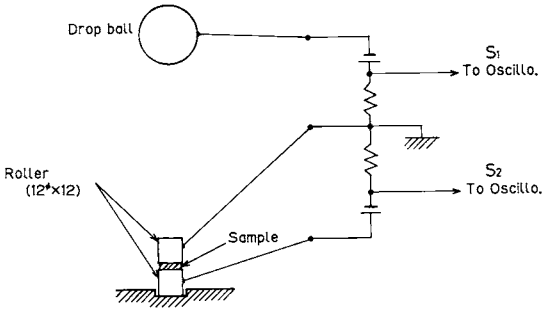


Fig. 2　Schematic diagram of the electronic circuit for the signals of contacts between drop ball and roller, and ignition.

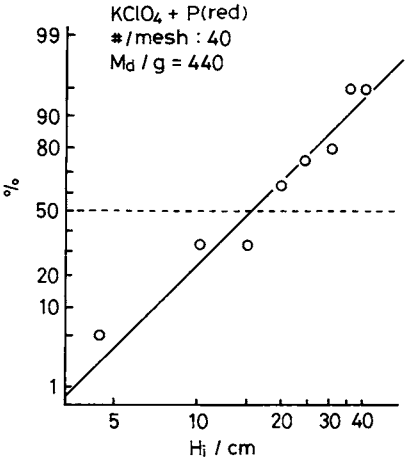


Fig. 3　Cumulative on normal probability scale plotted against logarithm of initial stimulus height, H_i.

誘導時間（τ）を測定した。ただし，発火誘導時間は，打撃時点から，円柱コロ間の試料が発火してプラズマ状態となり，円柱コロ間が通電状態となり始める時点までの時間とした。試験は，アップアンドダウン法により，同一条件下でそれぞれ試験回数（N）40回とした。爆・不爆の判定は，火炎，光，煙，爆発音のいずれかの発生を認めたときを爆とし，これらいずれかの発生は発火誘導時間の測定において通電状態となることと対応した。試料を挟む円柱コロの表面状態は，粗さを紙ヤスリ40mesh または1500mesh を用いて研磨状態に統一して，各試験ごとに円柱コロを取り替えた。試料の設置は，下部円柱コロの平坦面上に，最初赤リン約10mg を載せ，つぎに酸化性物質約10mg を載せて，平坦面全面にいきわたるように平坦にした後，その上に上部円柱コロを静かに置くようにした。

赤リン試料は，粉状の試薬１級品を乾燥してそのまま使用した。酸化剤は，試薬１級品をメノウ乳鉢で粉砕して，20mesh 以下のものを使用した。酸化剤試料は，65°C で12時間以上乾燥させた後，シリカゲル入りの真空デシケータ中で使用直前まで保冷した。酸化性物質として，過塩素酸カリウム（$KClO_4$）および臭素酸カリウム（$KBrO_3$）を使用した。

3．結果と考察

3－1．爆発確率と初期落高　初期落高と爆発確率の関係を正規確率紙上にプロットした１例を **Fig. 3** に示した。ただし，横軸は初期落高の自然対数値を目盛った。**Table 1** は，それぞれの試験条件での50％爆点の初期落高の自然対数値（$\ln H_{i50}$），標準偏差（σ_i）および相関係数（γ_i）を示したものである。正規確率表示としての相関性は良く，バラツキを正規分布と仮定して種々の方法によって50％爆点を求めることができる。しかし，50％爆点の初期落高の自然対数値に対する標準偏差（$\sigma_i/\ln H_{i50}$）が大きいことから，標準偏差値が50％爆点値に比較して大きく，広い範囲にバラツいていることを示している。

Table 1　Initial height for ignition of 50% probability.

Samples M_d/g	$KBrO_3$ + P(red) 2.1		$KClO_4$ + P(red) 440	
Roughness of roller (#/mesh)	40	1500	40	1500
N	40	40	40	40
$\ln H^*_{i50}$	1.78	1.42	2.73	2.82
σ_i	0.532	0.375	0.624	0.709
γ_i	0.809	0.972	0.976	0.602
$\sigma_i/\ln H_{i50}$	0.299	0.264	0.229	0.280

* H_{i50}/cm

試料を挟む円柱コロの表面粗さの影響に関して，**Table 1** において臭素酸カリウムと過塩素酸カリウムでは50％爆点の初期落高が逆転している。しかし，標準偏差値が大きいことを考慮すると，バラツキの範囲内であり，表面粗さの影響は小さいと言えよう。

3－2．初期落高と反発高さ　落つい打撃感度試験では，初期落高（H_i）から打撃感度エネルギー（$M_d g H_i$）を算定するのがふつうであり[9]，落ついの反発高さ

(H_r) を観測して正味打撃感度エネルギー ($M_d g$ ($H_i - H_r$)) を算定する方法がとられることは稀である。ここでは，VTR 撮影によって比較的容易に反発高さを観測できたことおよび落球式打撃感度試験機は落つい打撃感度試験機と異なり，鋼球がほぼ完全に近い自由落下運動を行うことに鑑みて，反発高さを考慮した解析を以下に試みた。

鋼球が落下して円柱コロを打撃した後反発するときの反発高さ (H_r) と初期落高 (H_i) との関係を，鋼球の質量を4.1g から440g まで任意の間隔で変化させて，それぞれごとに求め，**Fig. 4** に示した。鋼球の質量が大

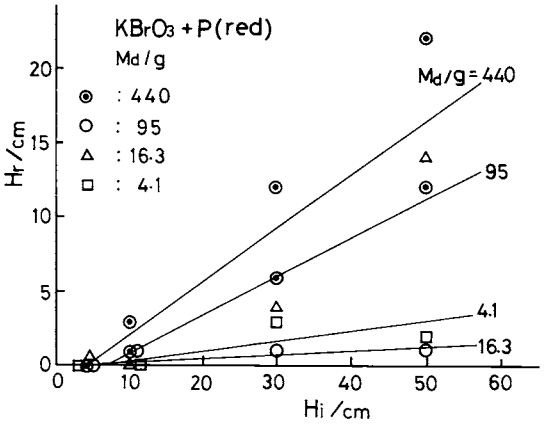


Fig. 4　Height of restitution, H_r, as a function of initial height, H_i, and mass of drop ball, M_d.

きくなるとバラツキは大きく，鋼球の質量4.1g と16.3 g ではそれぞれの関係直線は他に比べて質量に対する傾向が逆転している。しかし，一般に初期落高が大きくなると，反発高さも大きくなり，それは鋼球の質量に大きく依存した。従って，初期落高から求められる見かけエネルギー ($M_d g H_i$) に対する，初期落高から反発高さを差し引いた正味落高から算出される正味エネルギー ($M_d g$ ($H_i - H_r$)) との比は，鋼球質量が大きい程小さくなることが判る。これは，鋼球の質量が大きい程，小さい場合に比べ，打撃の瞬間に試料などに吸収されるエネルギー割合が小さくなり，その結果大きな割合のエネルギーが鋼球に残存し，そのエネルギー分だけ反発するためと考えられる。

3 — 3 . 正味落高による50%爆点　**Fig. 5** は，各試験での爆または不爆を初期落高 (H_i) および正味落高 ($H_n = H_i - H_r$) を座標軸に取って示した 1 例である。初期落高および正味落高いずれにおいても爆または不爆に対

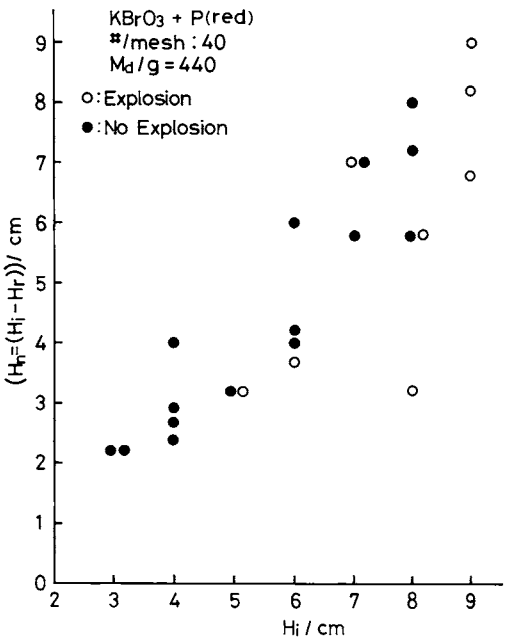


Fig. 5　Data plotted on the co-ordinates with initial height, H_i, and net height, H_n.

Table 2　Net height for the ignition of 50% probability.

Samples M_d/g	$KBrO_3$ + P(red) 2.1		$KClO_4$ + P(red) 440	
Roughness of roller (#/mesh)	40	1500	40	1500
N	23	33	38	39
$\ln H^*_{n50}$	1.81	1.21	2.31	2.41
σ_n	0.456	0.383	0.678	0.763
γ_n	0.589	0.859	0.953	0.707
$\sigma_n / \ln H_{n50}$	0.252	0.316	0.293	0.316

* H_{n50}/cm

してデータは大きくバラついている。従って，ここで，正味落高 (H_n) と爆発確率の関係から，正味落高の50%爆点の自然対数値 ($\ln H_{n50}$)，標準偏差 (σ_n) および相関係数 (γ_n) を求め，**Table 2** に示した。**Table 1** に比べて **Table 2** では，$KClO_4$について50%爆点は小さくなっているが，$KBrO_3$について50%爆点は必ずしも小さくなっていない。また，標準偏差に対する50%爆点の正味落高の自然対数値 ($\sigma_n / \ln H_{n50}$) について必ずしも小さくなっていない。これらのことは，$KBrO_3$では鋼球の質量が小さく，反発高さが小さいため，正確

な反発高さの測定が困難なこと，およびこのためデータ数（N）が減少したためであろう。しかし，原理的に正味落高による50%爆点は，初期落高による50%爆点より小さな値となるはずであり，バラツキについては正味落高の方が必ずしも小さくなるとは言えないようである。

円柱コロの表面粗さの影響については，**Table 2** から，**Table 1** と同様に，正味落高で考えても，バラツキの範囲内であり，表面粗さの影響は小さいと言えよう。従って，本報の実験条件の範囲内においては，試料を挟む円柱コロの表面粗さの違いが発火に及ぼす影響は小さい，と結論できる。

3－4．接触時間と発火誘導時間　鋼球と上部円柱コロの接触状況および落球打撃発火後までの誘導時間の測定を行った。**Fig. 6-a** のオッシログラフの上信号（S_1）は接触状況を示すもので，この例では 3 回接触している。**Fig. 6-b** では最初の 1 回のみの接触である。

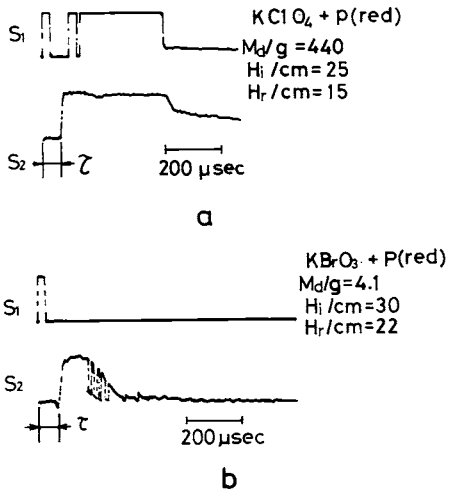


Fig. 6　Oscilogram of the signals of contacts, S_1, and ignition, S_2, after impact.

円柱コロの質量（M_s）より，鋼球の質量（M_d）が小さい場合，接触は 1 回であるが，大きい場合には 2 回以上の接触がある。落球と円柱コロの接触状況を模式的に **Fig. 7** に描いた。$M_d < M_s$ では，**Fig. 7-a** に示したとおり，落球は，最初のの撃突の後 1・2・3 の過程を経て，円柱コロと 1 回のみ接触して反発する。ところが，$M_d > M_s$ では，**Fig. 7-b** の 2・3・4 の過程を繰り返し，2 回以上接触することになる。**Fig. 6-a** の下信号（S_2）は通電状況を示しており，発火誘導時間（τ）を

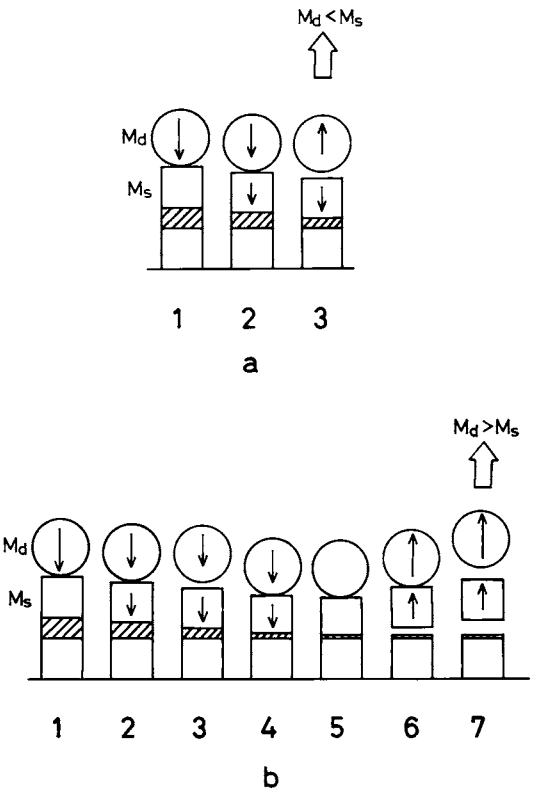


Fig. 7　Schematic models at the time of the impact of drop ball on rollers. (Arrow means motion)

求めることができる。**Fig. 6-a** の例では，発火後も鋼球は上部円柱コロに接触して打撃エネルギーを付与しており，この間の付与エネルギーは発火以外に消費されたと考えられる。**Fig. 6-b** では，1 回のみの接触の後，発火が生じている。

3－5．接触時間と正味エネルギー　1 回の打撃試験で鋼球と上部円柱コロが何回か接触する場合には，それら全ての接触時間の和（$\Sigma\Delta t_j$）を接触時間とした。**Fig. 8** に接触時間と正味エネルギー（$E_n = M_d g\ (H_i - H_r)$）の関係を，鋼球の質量を変化させた場合それぞれについて示した。接触時間は正味エネルギーが増すと減少するが，鋼球の質量に大きく依存し，鋼球の質量が大きくなると増大した。

3－6．打撃力　打撃の前後における鋼球の運動量変化を接触時間で除すと，次式により打撃力（F）が求まる。

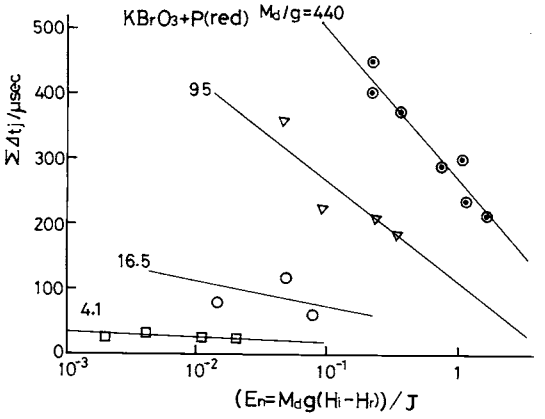


Fig. 8　Contact period, $\Sigma\Delta t_j$, as a function of net energy, E_n, and mass of drop ball, M_d.

$$F=M_d(V_i+V_r)/\Sigma\Delta t_j$$
$$=\sqrt{2gM_d}(\sqrt{H_i}+\sqrt{H_r})/\Sigma\Delta t_j$$

ここで，反発高さ（H_r）は，鋼球と上部円柱コロとの何回かの接触の後に，測定されるものであるため，打撃力，運動量変化および接触時間の間に上式の関係が成立するものと考えた。なお，鋼球の打撃直前の速度（V_i）および最後の接触後に反発するときの速度（V_r）はそれぞれ$\sqrt{2gH_i}$および$\sqrt{2gH_r}$に等しいとした。**Fig. 9** は正味エネルギーと打撃力の関係を示したものである。Hollies ら[2]は，正味エネルギーと打撃力の間には，鋼球の質量によらずほぼ直線関係が成立すると，述べている。従って，**Fig. 9** は，打撃発火感度の因子としての正味エネルギーが重要であることを示唆している。**Fig. 10** は，爆・不爆の限界近傍における正味エネルギーと打撃力の関係を示したものである。鋼球の質量に関係なく，爆および不爆それぞれに関係直線を引くことができる。爆および不爆の直線の相関関係はそれぞれ0.661および0.725であり，それぞれにバラツキが大きい。しかし，一定の正味エネルギーが付与されるとき，打撃力は小さい方が発火し易いことを示している。また，同図から単に正味エネルギーで表示するより，一定の打撃力のもとで求められる正味エネルギーの爆・不爆限界値は，バラツキが小さくなることが予想される。

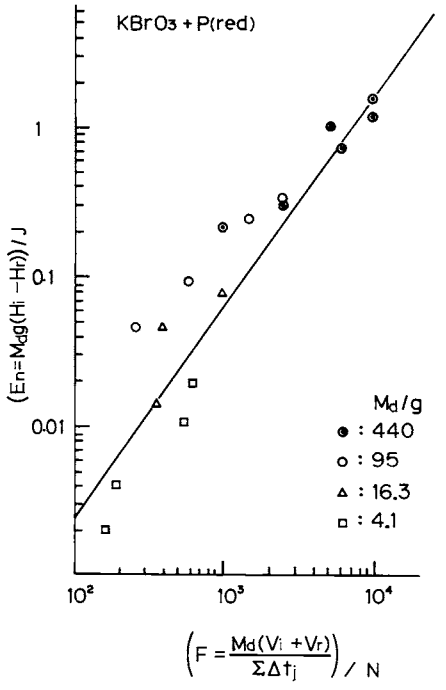


Fig. 9　Correlation of net energy, E_n, with impact force, F, for a variety of mass of drop ball M_d.

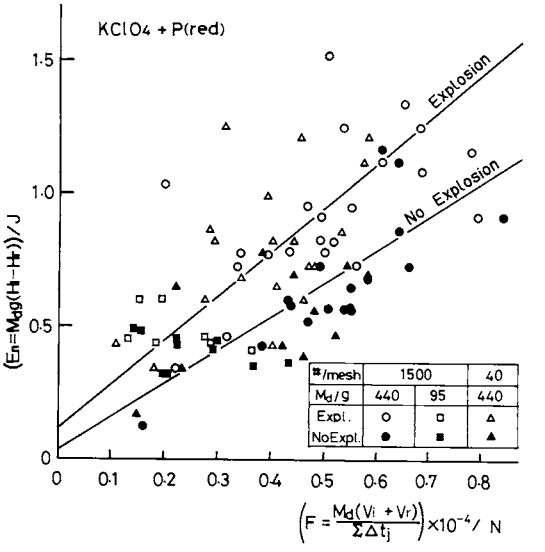


Fig. 10　Correlation of net energy, E_n, with impact force, F, for a variety of mass of drop ball, M_d, and roughness of roller, #, near the border of explosion and non-explosion.

3－7．発火誘導時間　鋼球の質量を変えて，正味エネルギーに対する発火誘導時間を求め，**Fig. 11** に示した。鋼球の質量ごとに異なる直線で表示された，とくに重い鋼球ではその様相が顕著であった。同一発火誘導時間のもとでは，鋼球の質量が変わっても発火に必

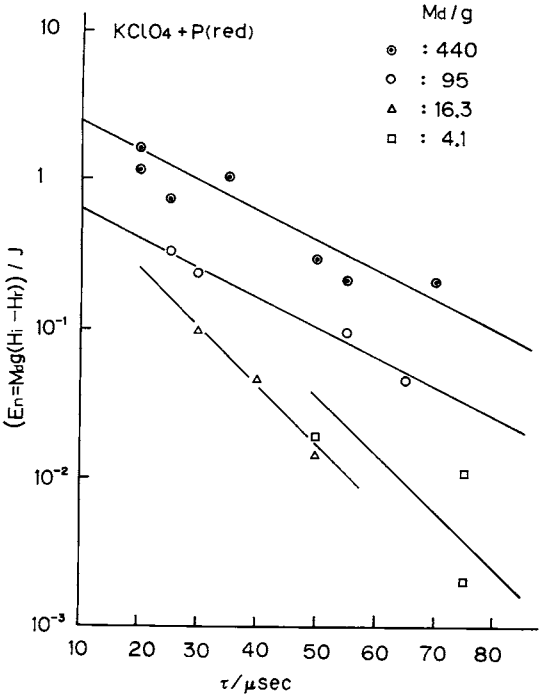


Fig. 11 Net energy, E_n, versus time to ignition, τ, as a function of mass of drop ball, M_d.

要なエネルギーは同じであると考えると，鋼球質量が大きいときには発火以外に消費される無駄なエネルギーが付与されていることになる。このことは，**Fig. 6-a** に見られるような接触時間と発火誘導時間のオシロ写真において，発火後においても鋼球が円柱コロに接触していることからも明かである。従って，爆・不爆の限界正味エネルギー測定においては，試料の打撃感度に応じた適当な質量の鋼球が選ばれるべきであり，大き過ぎる鋼球では過大エネルギーを付与し，限界エネルギーを過大評価する可能性があるように見られる。

4．結言

以上まとめると，

(1)試料を挟む円柱コロの表面粗さの違いが発火に及ぼす影響は小さい。

(2)発火の打撃感度エネルギーの限界値について，正味落高から算定される正味エネルギーは，初期落高から求められる見かけエネルギーに比べて，合理的であり，一般的にこの値は見かけエネルギー値より小さくなる。

(3)打撃力一定のもとで測定される発火限界の打撃感度正味エネルギーは，打撃力を配慮しない場合よりデータのバラツキが少なくなる傾向を示し，より合理的な測定法と考えられる。

(4)落球質量が大き過ぎる場合には，正味エネルギーの一部は発火以外の無駄なエネルギーとして消費さるることにより，限界の正味エネルギーは，爆発物質の打撃感度ごとに適した大きさの鋼球によって測定されるべきである。

参考文献

1) W. J. Dixon & F. J. Massey, Jr.: *Introduction to Statistical Analysis 3rd ed.*, p. 377, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd.(1969)

2) N. R. S. Hollies, N. R. Legge &J. L. Morrison: *Can. J. Chem.* **31**. 746(1953)

3) H. Koenen, K. H. Ide & W. Haupt: *Explosivstoffe,* **6**, 178, 202, 223(1958)

4) I. J. Romijn: *T L Report,* T-4180-Ia*(1976)*

5) V. Krishna Mohan & J. E. Field: *Comb. & Flame,* **56**, 269(1984)

6) J. Macormack, E. S. Norton & H. J. Scullion: *Explosivstoffe,* **17**, 225(1969)

7) 岡崎一正，工業火薬協会誌，**24**,308(1963)

8) 吉田忠雄，田村昌三，吉田正典，工業火薬協会誌，**39**, 115(1978)

9) 日本工業規格，火薬類性能試験方法，JIS K 4810-1979

List of symbols

E	Energy
F	Impact force
g	Gravitational acceleration
H	Stimulus height
M	Mass
N	The number of data
S	Signal
Δt	Period of contacts between drop ball and roller
V	Velocity
γ	Correlation coefficient
σ	Standard deviation
τ	Time to ignition
#	Roughness of the surface of cylindrical steel-roller

Subscripts

d	Drop steel-ball
i	Initial condition or the condition before impact
j	A succession of number (1, 2, 3. . . . .)
n	Net quantity
r	The condition of restitution after impact
s	Cylindrical steel-roller
1	Concerning the contact
2	Concerning the ignition
50	For the ignition of 50% probability

Characteristics of a Drop Ball Machine for the Hazard Evaluation of Oxidizing Materials

(Abstract)

Kazutoshi Hasegawa, Takayoshi Uematsu and Yoshihisa Hirata

(Received November 30, 1987)

A drop ball test machine was applied for determining the impact sensitivity of oxidizer-red phosphorus mixtures. Potassium bromate, $KBrO_3$, and Potassium perchlorate, $KClO_4$, were used as oxidizers. Roughness of the surface of cylindrical steel-rollers between which the mixtures were softly interposed had neither much effect on the impact sensitivity obtained nor on the scatter of the test results. In comparison with the apparent ignition energy calculated from the initial height of a drop ball, the net ignition energy from the differences between the initial height and the height of restitution after impact was slightly smaller and reasonable. Holding the impact force constant, as the data of the net ignition energy did not fluctuate so much, the minimum net ignition energy could give the most reasonable value for the impact sensitivity of oxidizer-red phosphorus mixtures. It seemed that the impact sensitivity should be measured using the drop ball with the mass suitable for the ignition energy.

球形火炎のCH発光による低圧プロパン／酸素混合気の燃焼速度測定

斎藤　直

(昭和62年11月30日受理)

球形に伝播する予混合炭化水素炎のCH発光強度から，燃焼速度を測定する方法を提案した。この方法により，当量比の低圧プロパン／酸素混合気の燃焼速度を，円筒形燃焼容器を用いて実験的に測定した。得られた室温混合気の燃焼速度は妥当なものであり，提案した方法の正当性が示された。

100℃及び200℃におけるこの混合気の燃焼速度を同様の方法で測定した。100℃の場合には妥当な値が得られたが，200℃の場合には測定値に大きな変動がみられ，この方法を200℃以上の高温混合気の燃焼速度測定に応用するためには，さらに装置改良等の必要がある。

1　緒言

円筒形石英ガラス容器中のプロパン／酸素混合気に，容器中央で放電により点火した場合，容器中を伝播する火炎から放射されるCH発光強度は，火炎面の動きを反映することについては既に報告した[1]。

予混合炭化水素炎から放射されるCH発光は，反応帯にのみ観測され[2]，自己吸収はほとんど認められない[3]ものであることが知られている。火炎から放射されるCH発光を含む各種の発光スペクトルの強度は，混合気組成，圧力，温度等によって影響される[3]。しかしながら，これらの条件が一定に保たれるなら，火炎帯厚さも一定となり，CH発光強度は火炎面の面積に比例する。したがって，静止している可燃性混合気に点火し，火炎が定圧で燃え広がる場合には，火炎全体から放射されるCH発光強度は，火炎半径の2乗に比例することになる。一方，球形火炎の半径は，乱れがなければ時間に比例する。それゆえ，定圧で球形に燃え広がる予混合火炎から放射されるCH発光強度の時間変化を解析すれば，火炎の伝播速度が求まり，燃焼速度を求めることができる。

本稿では，円筒形石英ガラス容器内の低圧プロパン／酸素混合気にその中央で点火し，火炎が球形となって燃え広がる燃焼初期のCH発光強度を測定し，この混合気の燃焼速度を求めたので報告する。

2　実験装置と実験方法

測定に用いた装置は，前報[1]で用いた装置を多少改良した **Fig. 1** に示すものである。円筒形電気炉中の燃焼容器は，長さ80mm，外径30mm，肉厚2 mmの透明

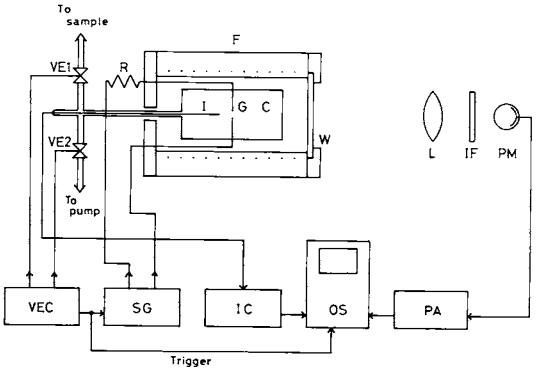


Fig. 1　Schematic diagrame of experimental apparatus

C:	Combustion vessel	F:	Electric furnace
I:	Ion probe	G:	Spark gap
L:	Lens	IF.	Interference filter
PM:	Photo-multiplier	IC:	Ion probe circuit
SG:	Spark generator	VEC:	Electromagnetic valve controller
R:	Resistance	W:	Quartz window

石英ガラス製円筒形セルである。セルの一端は，光学研磨をほどこした観測窓となっており，他端には混合気送入排出用の内径 3 mm の技管を取り付けてある。この技管は 2 つの電磁弁を介して，一方は試料混合気容器に，他方は真空ポンプに結合されている。

セルの中央には，線径0.5mm のタングステン電極一対が，ギャップ間隔4.4mm で設置されている。ギャップ中心からセル中心軸に沿った8.5mm の位置に，混合気送入排出用技管を通して，火炎の到達を検出するための同軸状のイオンプローブが設置されている。このイオンプローブは，外径1.6mm の SUS304製のガラスライニング管に線径0.3mm の白金（13%）ロジウム線を通し，管端から0.5mm 突き出させて中心電極としたものである。このイオンプローブで火炎を検出する際には，外管を接地し，中心電極には負電圧を印加した。

前報で報告したように，本実験に用いた円筒形燃焼容器の中央でプロパン／酸素混合気に点火した場合，火炎は半径約 9 mm まで球形になって伝播する。この球形伝播時期の CH 発光強度は小さく，その最大強度の1／10以下である。それゆえ，前報で用いた分光器（逆分散1.6nm／mm，スリット幅0.2mm）に換えて中心波長433nm，半値巾15nm の干渉フィルターを用い，光電子増倍管に入射する光量を増大させるようにした。

本実験に使用した点火装置は，イグニッションコイルを利用して作製されたものである。そのため，この点火装置の放電は振動的に起る。放電による発光が，火炎からの弱い CH 発光の観測をできるだけ妨害しないようにするため，点火装置のコイルの二次側に制動抵抗としての10KΩ のソリド抵抗を直列に挿入した。

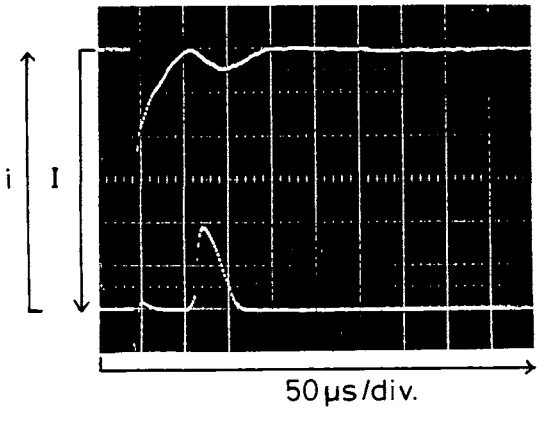


Fig. 2　Emission (I) and ion probe signal (i) of spark discharge.

この制動抵抗による効果を，圧力約82Torr の空気中で放電させ，放電発光を測定することにより確かめたところ，抵抗挿入前は振動的発光時間が約350μs 持続していたが，抵抗によりこの時間は約170μs まで短縮された。**Fig. 2** に，圧力291Torr の 1 ： 5 ：0.5プロパン／酸素／メタン混合合気で測定された放電による発光とイオンプローブ出力を一例として示した。この場合，混合気圧力が低いため，放電後の混合気の燃焼は生じておらず，また発光の測定感度は CH 発光を測定する場合に較べ20倍高められている。なお，放電後早い時期に現われた異常なイオンプローブ出力に関しては後で述べる。

実験に用いた試料混合気は，当量比のプロパン／酸素混合気であり，圧力58.1～97.8Torr，混合気温度室温～200°C の条件で測定を行なった。用いたプロパン及び酸素の純度は，ともに99.9%以上のものである。分圧法により試料混合気を調整した。燃焼容器への混合気送入時間は0.6秒であり，ほとんどの場合，混合気送入終了後 1 秒間経過してから点火装置を起動させ，混合気に点火した。なお，点火用イグニッションコイルの一次側にある 1 μF のコンデンサー充電電圧は400V である。また，100°C 及び200°C での測定の際には，イオンプローブ位置を文献4）の線膨張係数を用いて補正した。

3　球形伝播火炎にともなう CH 発光強度

緒言で触れたように，炭化水素予混合火炎から放射される CH 発光は，火炎の反応帯にのみ観測され，自己吸収による減衰はほとんどないものである。静止した一様な可燃性混合気中の 1 点から，定圧で球形に火炎が燃え広がる場合を考える。このとき，ある火炎半径 r_b となったときの火炎全体から放射される CH 発光強度は，火炎の反応帯厚さを δ，反応帯の法線方向 x の CH 発光強度分布を $\varepsilon(x)$ とするなら，

$$I_{CH}=Cr_b^2\int_0^{\delta}\varepsilon(x)\,dx=C\bar{\varepsilon}\delta r_b^2 \qquad (1)$$

と表わすことができる。ここで，C は，測定系の幾何学的因子を含む定数であり，$\bar{\varepsilon}$ は反応帯中の CH 発光強度分布の平均値である。$\bar{\varepsilon}$，δ は，混合気組成，圧力および温度が一定なら定まった値となる。

連続の式から，火炎の伝播速度 S_b と燃焼速度 S_u の間に

$$S_b\rho_b=S_u\rho_u \qquad (2)$$

の関係が成立する。ここで，ρ_b 及び ρ_u はそれぞれ既燃

ガス及び未燃混合気の密度である。S_uは，混合気の組成，圧力及び温度によって定まる定数であるから，

$$S_b \equiv dr_b / dt = S_u \rho_u / \rho_b = const \qquad (3)$$

となる。したがって，放電後の時間 $t=t_0$に伝播可能な半径 $r_b=r_0$の火炎核が形成されるとすれば，時間t_0以降の火炎半径 r_bは(3)式から，

$$r_b = (S_u \rho_u / \rho_b)(t - t_0) + r_0 \qquad (4)$$

となる。(4)式を(1)式に代入し，膨張比 $E(=\rho_u/\rho_b)$を用いて整理すると，CH 発光強度 I_{CH} は，

$$I_{CH} = C'\{ES_u(t-t_0)+r_0\}^2 \qquad (5)$$

と表わすことができる。ここに，C'はε，δ等を含む定数である。したがって，CH 発光強度から燃焼速度を求めるためには，I_{CH}の1／2乗と t の間の直線関係の傾きと，既知の火炎半径 r_b'での $I_{CH}(r_b')$の測定値から(5)式によって $ES_u(=S_b)$を求め，さらに燃焼計算から得られる膨張比 E で割ればよいことになる。

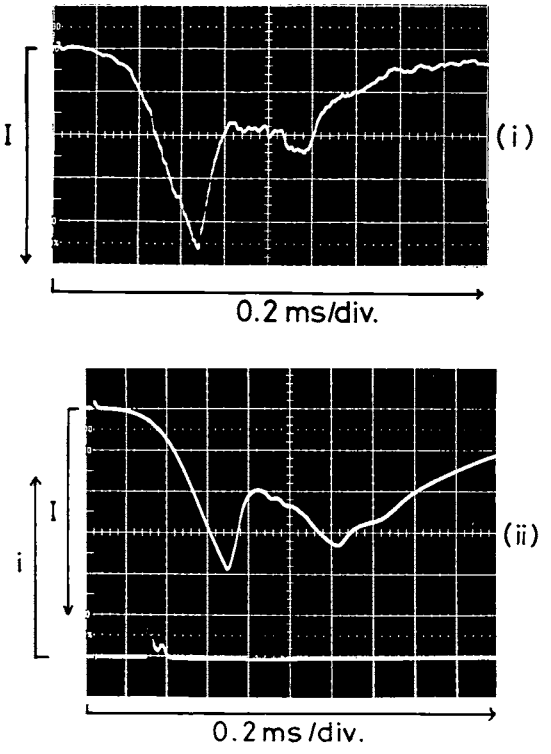


Fig. 3　Intensity variations of CH emission from burning 1:5 propane/oxygen mixture in the combustion vessel (Room temperature, 67.8 Torr).
(i) Monochrometer - photomultiplier (λ = 431.5 nm)
(ii) Interference filter - photomultiplier (λ = 433 nm)
I: Intensity　*i*: Ion probe signal

4　実験結果と考察

Fig. 3 に，分光器及び干渉フィルターを用いて測定された同一条件下の混合気の燃焼にともなう CH 発光強度変化を示した。なお，干渉フィルターを用いて測定した **Fig. 3(ii)**には，イオンプローブ出力も示されている。

CH 発光強度の変化は，互いに類似した傾向にあるが，干渉フィルターを用いた場合には，発光後期の強度が分光器を用いて測定した場合より増大している。これは，干渉フィルターの半値幅が分光器に較べて大きく，最大強度に達する頃から現われ始める一酸化炭素炎スペクトルの連続帯が重畳し，強度がみかけ上強調されたことによるものである[1]。また，**Fig. 3(ii)**から，放電によって形成された火炎は，放電開始後約260 μs 経過してからイオンプローブに達しているのが分かる。

Fig. 4 は，**Fig. 3** と同条件下の混合気の燃焼初期の発光強度変化とイオンプローブ出力を拡大して測定した結果である。**Fig. 4** のイオンプローブ出力の記録から，点火装置起動後25μs 経過して放電が開始され，放電開始後265μs で火炎がイオンプローブに達しているのが分かる。また，発光強度の記録には，放電開始直後の発光に放電による発光が重なって観測されている。

Fig. 4 から，放電開始後の経過時間における発光強度を読み取り，式(5)に従い発光強度の1／2乗と経過時間の関係をプロットしたのが **Fig. 5** である。この図から，放電発光が重なっている時期を除けば，(5)式の関

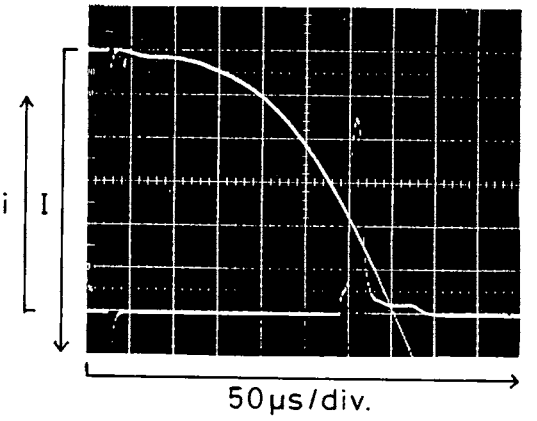


Fig. 4　Detail of initial part of Fig. 3(ii).

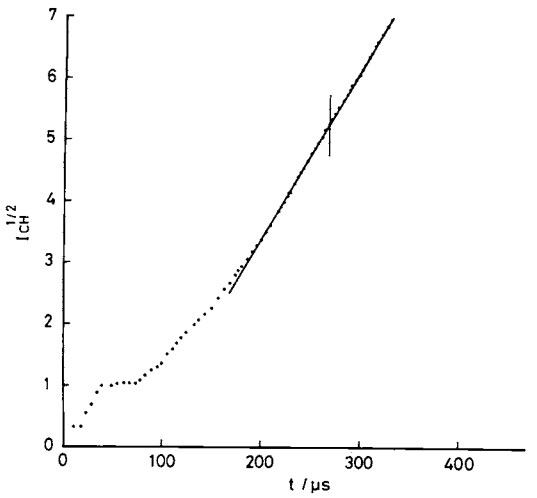


Fig. 5　$I_{CH}^{1/2}$ v.s. t plots of data of Fig. 4. Vertical line in the figure denotes arrival of flame at ion probe.

係がよく成立しているのが分かる。ただし，**Fig. 5** の場合の t_o及び r_oは，それぞれ放電発光による妨害がなくなった時点での時間及び火炎半径を意味する。

Fig. 4 及び **Fig. 5** の結果は，燃焼容器に混合気を送入し終えた後，1秒間経過してから点火して得られたものである。したがって，点火時に容器中の混合気が静止していないことによる影響も考えられるので，混合気送入終了後から点火するまでの放置時間 t_dを0.3～60秒の範囲で変化させて測定を行なった。この場合の混合気の条件は，室温，圧力87.1Torr とした。**Fig.** 5と同様の解析を行なって得た火炎伝播速度S_bと，火炎がイオンプローブに達した時点での発光強度I_{CH}を t_dの値とともに **Table 1** に示した。**Table 1** の結果からは，t_dを変化させたことによるS_bあるいは I_{CH}の系統的な変化は何ら認められず，したがって混合気送入後の容器内での流動による影響は，本実験条件下では無視できる。

Table 1　Flame velocities (S_b) and CH emission intensities (I_{CH}) from 8.5 mm-radius flame obtained under various delay times (t_d) of electric discharge for ignition at room temperature

P/Torr	Run No.	t_d/S	S_b/m・S^{-1}	I_{CH}
87.1	1	0.3	42.6	32.9
	2	1.0	42.3	33.6
	3	3.0	41.2	33.4
	4	10.0	43.7	32.2
	5	30.0	42.4	32.1
	6	60.0	41.7	32.5
	Average		42.3±1.7	32.8±1.3

以上の検討により，CH 発光強度から火炎が球形伝播している時期の伝播速度 S_bが求められることが明らかとなったので，室温において混合気圧を58.1Torr から96.8Torr まで変化させ S_bを求め，(3)式を用いて燃焼速度 S_uを算出した。得られた S_uと，火炎がイオンプローブに達した時の発光強度 I_{CH}を **Fig. 6** に示した。また，(3)式から S_u を計算するために用いた膨張比 E ($\equiv \rho_u / \rho_b$) の計算値を，同時に行られる断熱火炎温度 T_b の計算値と共に **Table 2** に示した。

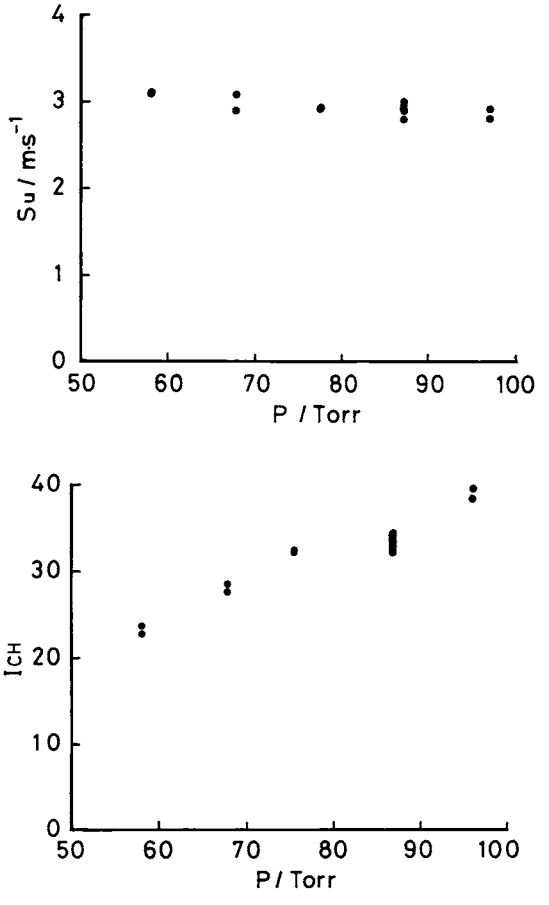


Fig. 6　Burning rates (S_u) and CH emission intensities (I_{CH}) from 8.5 mm-radius flame as a function of pressure at room temperature.

Table 2 Calculated expansion ratios (E) and adiabatic flame temperatures (T_b) of stoichiometric propane /oxygen mixture at 25°C

P/Torr	E	T_b/K
58.1	14.32	2784
67.8	14.39	2802
77.5	14.45	2817
87.1	14.50	2830
96.8	14.55	2842

本実験で得られた燃焼速度の妥当性について検討する。室温，圧力87.1Torr の当量比のプロパン／酸素混合気の燃焼速度は，**Table 1** に示した S_bの値と **Table 2** の E の値を用いれば，2.9m・s^{-1}であることが分かる。しかし，この混合気の低圧での燃焼速度の文献値が見当たらないので，燃焼速度と圧力の関係式[5)]

$$S_{u(a)}/S_{u(b)}=(P_a/P_b)^n \qquad (6)$$

と，大気圧下の燃焼速度の文献値から87.1Torr の場合の燃焼速度を見積ることにする。(6)式の $S_{u(a)}$及び $S_{u(b)}$は，それぞれ圧力 P_a及び P_bにおける燃焼速度である。大気圧下におけるこの混合気の燃焼速度は3.5m・s^{-1}であり[6)]，この燃焼速度を示す混合気の圧力指数 n は0.1と見積ることができる[5)]。したがって，P_a=87.1 Torr の場合の燃焼速度 $S_{u(a)}$は，$P_{(b)}$=760Torr として

$$S_{u(a)}=S_{u(b)}(P_a/P_b)^n$$
$$=3.5\times(87.1/760)^{0.1}\fallingdotseq 2.8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

となる。この値は，本実験の2.9m・s^{-1}とよく一致しており，本方法によって求められる燃焼速度は妥当なものであるといえる。なお，**Fig. 6** に示した燃焼速度の測定値は，混合気圧と共にやや小さくなって行くようにも見える。しかし，既に述べたように，この混合気の燃焼速度の圧力指数 n は正の小さな値であるので，圧力の上昇と共に燃焼速度は小さくなることはなく，また，**Table 1** の S_bの標準偏差は約５％であるので，**Fig. 6** の燃焼速度の測定結果は，測定誤差範囲内で一定であると解釈されるべきである。

混合気温度を100°C 及び200°C に上昇させた場合にも，(5)式の発光強度と時間の関係は成り立っていた。100°C の場合には，**Fig. 7** に示したように発光強度の解析から得られた燃焼速度は，室温より30％程度大きな値ではあるが，測定圧力範囲では一定であった。また，イオンプローブに火炎が到達した時の発光強度も室温で測定した場合と類似していた。

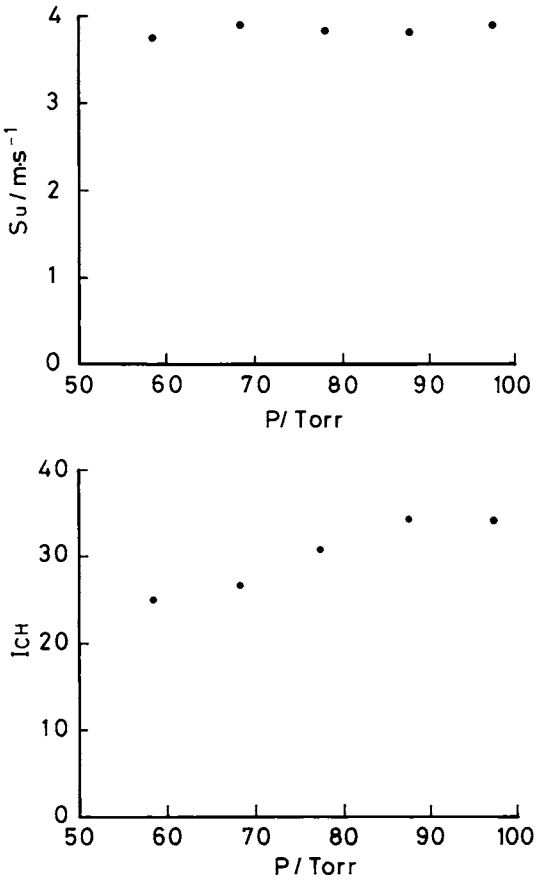


Fig. 7 Burning rates (S_u) and CH emission intensities (I_{CH}) from 8.5mm-radius flame as a function of pressure at 100°C.

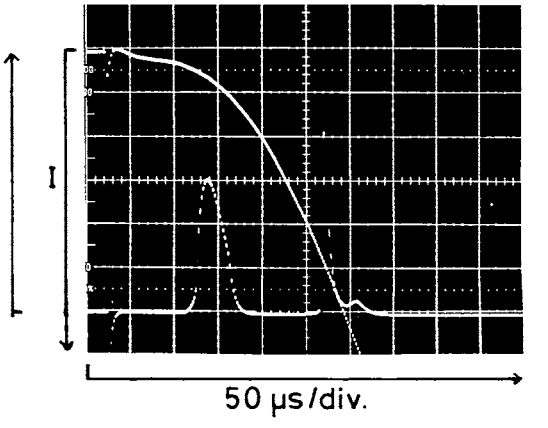


Fig. 8 Intensity variation of CH emission(I)from burning 1:5 propane/oxygen mixture in the combustion vessel (200°C, 78.3 Torr).

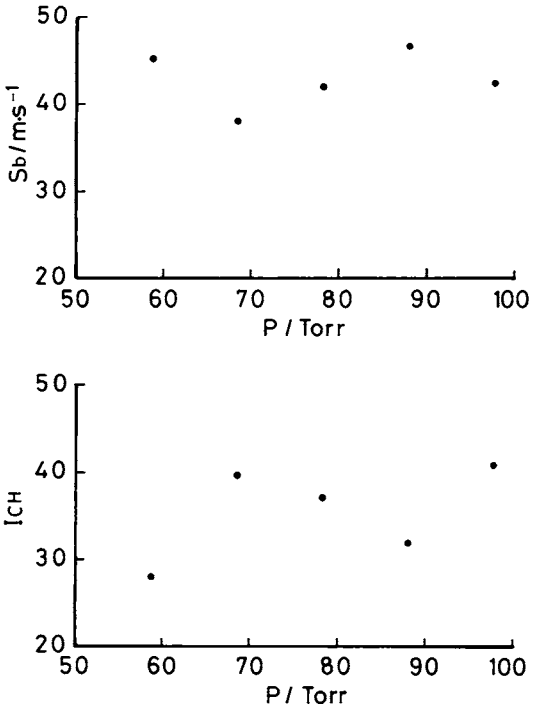


Fig. 9　Flame velocities (S_b) and CH emission intensities (I_{CH}) from 8.5 mm-radius flame as a function of pressure at 200°C.

しかし，混合気温度を200°C にした場合には，**Fig. 8** に示したように，**Fig. 2** で見られたと同様の異常なイオンプローブ出力が現れると共に，**Fig. 9** に示したように，(5)式に基づき得られた火炎伝播速度及び火炎がイオンプローブに達した時点での発光強度に変動が認められた。異常なイオンプローブ出力が現れた原因は，必ずしも明らかではない。しかし，目視による観察では，室温，40**Torr** 以下の空気中で放電させ，イオンプローブ先端に弱い暈光が認められる場合にこの異常な出力が出現した。それゆえ，放電後早い時期に現れるこの異常なイオンプローブ出力は，本実験に用いた点火装置の放電現象に伴うものであるといえる。さらに，この出力は，容器中の気体密度が小さいとき，及び高圧電極が正となったとき現れると推定されたが，その詳細な説明は省略する。

また，**Fig. 9** に示した火炎伝播速度と発光強度の変動を見ると，伝播速度が大きな値を示したとき発光強度は小さくなり，その逆の場合には逆の関係になっている。**Fig. 9** のいずれの測定点においても，発光強度と時間の間には，球形火炎伝播を仮定して求めた(5)式の関係は成り立っているので，これらの場合にも燃焼初期の火炎は球形に伝播したといえる。したがって，**Fig. 9** に見られた火炎伝播速度の変動の原因は，放電によって形成された火炎核が，放電ギャップを中心として正しく形成されず，火炎核の中心がイオンプローブ方向に近づいたり，離れたりして形成されたためと考えられる。

以上の考察から，本測定方法は，100°C までの混合気の燃焼速度を求めることはできるが，200°C 以上の高温混合気に対しては，測定装置等の改善の余地のあることを示している。

次に，本実験条件の定圧条件からのずれについて検討する。即ち，**3** 節で述べた球形火炎から放射される CH 発光強度と時間の関係は，定圧条件の下で成立するものであるにもかかわらず，本実験では円筒形燃焼容器を用いたことによる影響を見積る。

Lewis と von Elbe の密閉容器内の燃焼波の取り扱い[7]によれば，容器内の可燃性混合気に点火した後の時間 t における混合気の質量燃焼率 n は，時間 t における容器内圧 P を用いて次式でよく近似される。

$$n=\frac{P-P_i}{P_e-P_i} \tag{7}$$

ここで，P_iは初圧であり，P_eは終圧である。さらに，t における既燃ガス体積 V_bは，容器の体積を V その時点における未燃混合気体積を V_u，未燃混合気温度を T_u，圧力を P，点火前に容器中にあった未燃混合気のモル数を m_i及び気体定数を R とし，未燃混合気を理想気体と仮定すれば，

$$v_b=V-v_u=V-m_i(1-n)(RT_u/P) \tag{8}$$

となる。ここで，未燃混合気に関する断熱圧縮の式

$$T_iP_i^{\frac{1}{\gamma_u}-1}=T_uP^{\frac{1}{\gamma_u}-1}=const \tag{9}$$

と(7)式を用いて，(8)式の m_i，T_u，P を消去し変形する。

$$\frac{v_b}{V}=1-(1-n)\left[\left(\frac{p_e}{P_i}-1\right)n+1\right]^{-\frac{1}{\gamma_u}} \tag{10}$$

が得られる。ここで，γ_uは未燃混合気の比熱比である。したがって，(7)，(9)及び(10)式を用いることにより，容器体積 V，未燃混合気の比熱比 γ_u及び終圧 P_eが分かれば，既燃ガス体積が v_bとなった時点での未燃混合気温度 T_uと圧力 P を知ることができる。

Table 3 Calculated states of unburnt mixture at the instance when 9 mm-radius flame is formed in the cylindrical combustion vessel (P_i = 100Torr)

V: Vessel volume (47 ml)　　V_b: Burnt gas volume
T_u: Unburnt gas temperature　　T_i: Initial temperature
P: Pressure　　P_i: Initial pressure
n: Mass burning ratio

T_i (K)	P_e/P_i	v_b/V	n	P/P_i	T_u/T_i
298	17	0.065	0.0055	1.09	1.02
673	7.5	0.065	0.0125	1.08	1.02

本実験に用いた円筒形燃焼容器の体積は，枝管まで含め約47ml である。この容器に25°C または400°C，圧力100Torr の 1 ： 5 プロパン／酸素混合を入れ点火し，半径 9 mm の火炎球が形成された時点での未燃混合気の状態を概算すると，**Fig. 3** の結果が得られる。ただし，P_eには定容燃焼計算によって求めた値を，γ_u には二原子分子の比熱比1.4を用いた。なお，燃焼計算には NASA の方法[7]と類似の，自由エネルギー極小化による計算方法を用いている。

Table 3 では，結果を見易くするため，初期温度 T_i以外の値は総て無次元化してある。ここでは，便宜的に初圧 P_iを100Torr とした場合について計算されている。しかしながら，P_iの値をこの1／2倍，あるいは 2 倍に変えても，P_e/P_iの値の変化は 3 %以下であるので，n，P/P_i及び T_u/T_iの値は **Table** 3 とほとんど変わらない。

Table. 3 から，本実験の測定条件下で，燃焼容器内に半径 9 mm の火炎が形成された時点での未燃混合気の圧力上昇は 9 %程度であり，温度上昇も 2 %程度であることが分かる。一般に，燃焼速度に及ぼす圧力の影響は小さく，たかだか圧力の－0.3～0.2乗に比例して変わる程度のものである[8]。また，燃焼速度の温度依存は，温度の 2 ～ 3 乗に比例することが知られている[9]。半径 9 mm の火炎が形成された時点での燃焼速度が，混合気初期状態での燃焼速度に較べどの程度大きくなるかを，**Table. 3** の P/P_i，T_u/T_i及び上述の数値を用いて見積ると，最大 8 %程度となる。しかし，半径 9 mm の火炎が形成されるまでの経過全般にわたる平均の燃焼速度変化の割合は，当然 8 %以下となり，また，この混合気の燃焼速度におよぼす圧力，温度の指数が適正に取られているなら，これによる誤差はさらに小さくなる可能性がある。それゆえ，本実験に用いた円筒形燃焼容器内に半径 9 mm の球形火炎が形成されるまでの燃焼過程は，定圧燃焼と見なすことが可能である。

既に述べたように，提案した燃焼速度の測定方法は，100°C までの低圧混合気に適用しうる。しかし，200°C 以上の混合気に適用するためには，装置的問題をも含め，さらに改善する必要がある。

この燃焼速度測定方法は，比較的容易であり，原理的には精度よく燃焼速度を求め得るものである。今後，200°C 以上の高温混合気の燃焼速度をも求められるように測定装置の改良を図っていく予定である。

5　総括

球形に伝播する予混合炭化水素炎から放射される CH 発光強度から，混合気の燃焼速度を求める方法を提案した。

透明石英ガラス製の円筒形燃焼容器に封入した当量比の低圧プロパン／酸素混合気に容器中央で点火し，燃焼初期に形成される球形伝播火炎からの CH 発光強度を測定し，提案した燃焼速度測定方法の妥当性を検討した。本研究で得られた室温，圧力87.1Torr の 1 ： 5 プロパン／酸素混合気の燃焼速度は2.9m・s^{-1}であり，文献値から計算された同条件下での2.8m・s^{-1}によく一致していた。従って，本方法は，正当なものであると結論した。

未燃焼混合気温度を室温～200°C，圧力を約60～100 Torr まで変化させて燃焼速度を測定した。室温および 100°C の場合には，測定圧力条件下でそれぞれ一定の燃焼速度が得られ，100°C における燃焼速度は室温における燃焼速度より約30%大きくなった。

混合気温度を200°C とした場合には，測定値に異常が認められた。この異常は，測定装置上の要因によると考えられた。

提案した燃焼速度の測定原理と実際の測定方法との

間の条件の違いが，測定結果に及ぼす影響について考察し，本実験方法は定圧燃焼と十分に近似し得ることを示した。

今後，200°C 以上の温度においても精度よく燃焼速度を測定できるように，装置等の改善を図っていく予定である。

参考文献

1) 斎藤　直，消防研究所報告，No. 58, p. 1 (1984)

2) Hinck, E. C. et al., *10th symp on comb*, p.21, Comb.Inst. (1963)

3) Gaydon, A. G.,"*Spectroscopy of Flames (2nd ed.)*", p.12, Chapman & Hall (1974)

4) Toulokian, Y. S. et al.,"*Thermophysical Propaties of Matters*", vol.12, Thermal Expansion, Metallic Elements and Alloys, IFI／Plenum (1977)

5) Gaydon, A. G. and Wolfhard, H. G.,"*Flames(4th ed.)*", p.84,Chapman & Hall (1979)

6) Lewis, B. and von Elbe, G.,"*Combustion, Flames and Explosions of Gases (2nd ed.)*", p.390, Academic Press (1962)

7) Gordon, S. and MeBride, B. J.,"*Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition, Rockes Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouget Detonations*", NASA (1971)

8) Lewis, B.,"*Selected Combustion Problemes(AGARD)*", p. 177, Butterworths (1954)

9) Gaydon, A. G. and Wolfhard, H. G.,"*Flames(4th ed.)*", p.82, Chapman & Hall (1979)

Burning Rate Measurements for Low Pressure Propane/Oxygen Mixture by CH Emission from Spherically Spreading Flames

(Abstract)

Naoshi Saito

(Received November 30, 1987)

A CH emission method of measuring burning rate is proposed. This method is based on the analysis of CH emission intensity accompanying spherically spreading flames.

The validity of the method was confirmed experimentally by measurement of burning rates using CH emission from spherically spreading flames of low pressure stoichiometric propane/oxygen mixture in a cylindrical combustion vessel.

消 防 研 究 所 報 告

通 巻 65 号

昭和63年 3 月31日発行

編　集
発　行　　自治省　消防庁　消防研究所

東京都三鷹市中原 3 丁目14番 1 号
電　話　(0422) 44-8331　(代表)