

課題名『感温性自己発泡型無機素材を利用した新規消火剤の研究開発』

研究代表者『塩盛 弘一郎 宮崎大学』 研究期間【平成28年度～平成29年度 2年間】

研究費 3、999千円（期間全体の直接経費の実際使用金額の合計） 消防機関等：日向市消防本部

【当初の目標】

感温性素材であるケイ酸アルカリ金属塩の化学特性や発泡特性を積極的に制御する事で、新規の消火剤を研究開発する。

- 1) 木材火災の消火能力に対して有効な消火剤組成を探索し、消火能力を定量的に評価する。
- 2) 金属Mg粉末火災消火への適用性を検討する。
- 3) 開発した消火剤の延焼阻止を検討する。
- 4) 環境影響評価を行う。
- 5) 製造プロセスを構築する。

初期研究から実証試験まで評価することで、実用化への知見の獲得を目指した。

<学会発表>

- ・真 隆志、菅原鉄治、塩盛弘一郎「感温性素材を利用した新規消火剤」平成29年度日本火災学会（平成29年5月20日）。
- ・真 隆志、菅原鉄治、塩盛弘一郎「ケイ酸化合物を用いた消火剤の検討」第55回燃焼シンポジウム（平成29年11月15日）。
- ・真 隆志、菅原鉄治、塩盛弘一郎「水ガラス系消火剤を用いたMg粉末消火について」平成30年度日本火災学会研究発表会（平成30年5月30日）。

<査読付き論文>

- ・真 隆志、菅原鉄治、松木巖生、塩盛弘一郎「水ガラスを主成分とした新規な被覆形成消火剤の開発と消火特性」科学・技術研究, Vol.7(2018.6)掲載決定。

【研究開発の成果】

熱によって無機高分子を形成する化学特性と、成分を変える事によって泡又は膜の形状になる発泡特性を利用することで、同一組成の新規の消火剤が木材火災および金属Mg粉末火災に有効であることを明らかにした。

- 1) 木材火災については最終的にA-1クリブを用い、空気で消火液を噴霧する事により3.8Lで消火する事ができた。
- 2) 金属Mg消火は、消火時のMg内部熱および放熱の経時変化や、消火後の被膜および消火残物の状態を検証することにより、本消火剤を用いれば消火後に発熱しない状態で消火できる事を示した。
- 3) 延焼阻止については、消火剤の固形分濃度が高いほど延焼を抑制する時間が長くなる事が分かった。
- 4) 消火剤を土壌散布した環境影響評価において、冬場の約1ヶ月で幼草が芽吹き回復した。
- 5) 製造プロセスについては、ラボスケールで構築したプロセスにて、製造トラブルを設定し、回復できる操作条件を見出し、強い製造プロセスを構築した

<受賞>

- ・消防庁平成29年度消防防災科学技術賞優秀賞
真 隆志、菅原鉄治、松木巖生、塩盛弘一郎「感温性を有する新規消火剤の消火特性と物性」

<特許出願>

- ・真 隆志、菅原鉄治、塩盛弘一郎「感温性無機組成消火剤及び感温性無機組成延焼抑止剤」特願2017-091918（平成29年5月2日）。
- ・真 隆志、菅原鉄治、塩盛弘一郎「金属火災用感温性無機組成消火剤及び金属火災用感温性無機組成延焼抑止剤」特願2018-099142（平成30年5月23日）。

感温性自己発泡型無機素材を利用した新規消火剤の研究開発

○塩盛弘一郎¹・松木巖生²・真 隆志³・菅原鉄治³
Koichiro Shiomori, Iwao Matsuki, Takashi Sana and Tetsuji Sugahara

研究課題の要旨：本研究では、これまで消火剤の主成分として用いられることの無かった感温性を有するケイ酸化合物を主成分とする消火剤の研究開発を行った。自由噴霧法にて消火能力の有無を調査し、消火に適する組成探索、および各実験系において消火能力を評価した。更に国家検定規格の A1 クリブを用いて消火能力を定量化した。延焼抑止効果を単位面積あたり同一の噴霧量にて評価した。金属マグネシウム消火では、マグネシウム火源に投入する消火剤の様態の影響を明らかにした。マグネシウム消火時の降温のきっかけを特定し、短時間で室温まで冷却する消火剤の粘度特性を評価した。マグネシウム消火残物の調査および被膜の密着性を明らかにした。さらに、マグネシウム消火時の延焼抑止効果も検証した。本消火剤を環境中へ噴霧した場合の影響を検証した。本消火剤の製造プロセスは、製造工程時のトラブル耐性と、充填工程の親環境性を満足させるように構築した。

キーワード：ケイ酸化合物、感温性、被覆、マグネシウム消火、無機高分子

1. はじめに

消防防災体制の強化の一部として、市町村の消防の広域化が取り組まれている¹⁾。一方では、特殊火災（例えば金属マグネシウム）用に開発された消防装備が東京消防庁に導入²⁾されており、先駆的な活動がされている。しかしながら、地方（例えば宮崎県）では、いまだに消防本部や消防署のない非常備町村¹⁾を有し、また特殊火災用に開発された設備は導入されていない。安全性の充実を考慮した場合、このような地域格差を少なくしていく必要がある。格差を打破する一因として、現在保有する設備で、新たな機能性を有する消火剤を使用できれば、非常備町村における林野火災に対する消防防災体制の強化、および特殊火事の消火を地方単独で対応することができると考えられる。しかしながら、これまでに双方に対する有効な消火剤は開発されていない。

筆者らはこれまで、木造部材に耐火性を付与するためケイ酸化合物を主成分とした感温性無機組成物を用いて研究開発を行ってきた³⁾。ISO834の標準加熱温度曲線に準じた加熱環境にて、乾燥硬化してシート状に加工した感温性無機組成物が、温度の上昇により積層発泡することで、木造部材に1時間の耐火性能を付与できた。これは高温環境下で、ケイ酸化合物に含まれる成分の重合反応を利用したことによる。しかしながら、その良好な遮熱性能を木造の建築部材に付与するためには、ペースト状の感温性無機組成物を乾燥硬化した後、建築部材の寸法に切り出し、建築部材に貼り合わせなければならない。感温性無機組成物のペーストを曲面の形状に乾燥硬化することは困難であるため、現状では平面のシート形状に限られている。もし、耐火性能を発揮する感温性無機組成物を用いて消火剤を開発することができれば、建築部材

の形状に関係なく、火災から家屋や財産を守ることができると考えられる。感温性無機組成物のこれまでの知見を応用すれば、燃焼物の表面で高分子を形成する被覆物が窒息作用を発揮し、更に消火剤自体に含有する水と高分子重合反応で生成する水の両方の気化熱を利用した冷却効果を併せ持つ消火剤が開発できる可能性が高い。

本委託研究では、2ヶ年の採択がなされた。初年度は定性的な開発期間と位置付け、消火能力の有無、消火剤組成の探索、延焼阻止剤の開発、環境親和性評価および金属火災の予備実験を行った。最終年度は、定量的な実証期間と位置付け、定量的な消火能力評価、延焼阻止の実証試験、製造基本プロセスの構築および金属火災への展開を行った。研究を同じ系列でまとめると、1) 木材火災用消火剤開発、2) マグネシウム火災用消火剤開発、3) 延焼阻止検討、4) 環境親和性評価、5) 消火剤生産プロセス構築、の5項目について以下に記す。1) ケイ酸化合物の消火剤への適用性および燃焼物に対する被覆状態を検討し、その消火能力について対して水を基準とした場合の倍数として表すことで、消火剤組成を探索した。また、クリブモデルを段階的にスケールアップすることで消火剤組成の特定および消火能力の定量化を行った。2) 消火剤の様態（固体から液体まで）に依存する消火挙動を検討し、金属消火に有効な状態を探索した。更に、スケールアップしたマグネシウムに対して、粘度の異なる消火剤を噴霧し、消火挙動に対する詳細な検討を行った。また、被覆状態及び消火後のマグネシウム内部を調査し、消火に至るまでの被覆物のガスバリア性を検討した。3) 木材火災とマグネシウム火災に関する延焼阻止を検討した。木材火災の延焼阻止では、燃焼する木材クリブの未燃木材クリブへの着火距離と消火剤粘度の関係調査、飛び火クリブでは、野地板の燃え抜けに対する消火剤粘度依存性を調査し、三生技研が開発した耐火シートと比較検討した。野

(所属機関)

1 国立大学法人 宮崎大学

2 日向市消防本部

3 三生技研株式会社

焼きの延焼阻止では、傾斜地に枯れ草を集積した箇所に消火剤を噴霧した場合およびパック型消火剤を設置した場合にて検証した。

4) 本消火剤の地下浸透モデルを検討し、その環境回復までの期間と、実際に地面に噴霧した場合を比較検討した。

5) 消火剤の生産プロセスを、ラボスケールで構築し、実生産規模に近い100Lスケールにて実証した。

2. 木材火災用消火剤開発 4^{a)}

2.1 ケイ酸化合物の消火能力の有無

著者らが開発した感温性無機組成物³⁾を噴霧可能な状態にすれば、遮熱特性を持つ消火剤になると考え、液化実験を行った。図1に飛び火クリブの寸法と熱電対設置位置を示し、写真1にケイ酸化合物を主成分とする消火剤を噴霧可能な粘度に

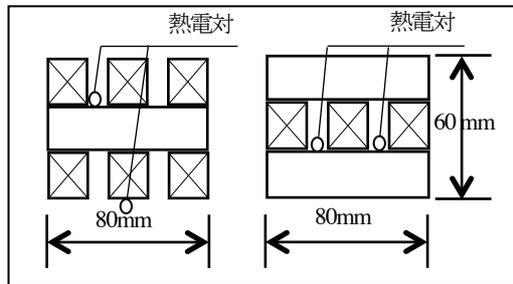


図1 消火実験で用いた飛び火クリブと熱電対設置箇所

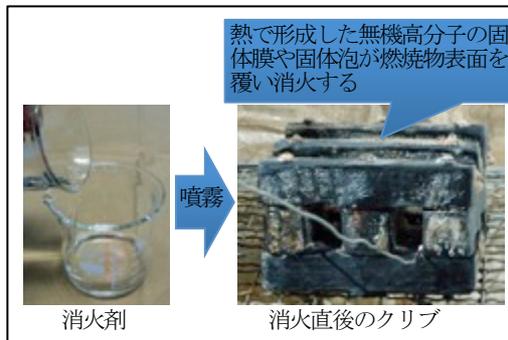


写真1 ケイ酸化合物を利用した消火剤と、消火剤を噴霧して消火した直後のクリブの様子

調節し、飛び火クリブで消火実験を行った結果を示す。燃焼しているクリブに噴霧すると、感温性素材である本消火剤は、クリブ表面で脱水縮合反応し、無機高分子を合成した。その無機高分子の形状は膜や泡であり、クリブ表面を固体の被覆物が覆うことで窒息作用を発現した。この事より、筆者らが開発した感温性無機組成物を噴霧可能な液体にすれば、消火能力を有することが分かった。

2.2 噴霧に適する粘度の選定

調製した消火剤を電池式噴霧器に充填し、実際に噴霧することで噴霧可能な粘度領域を調査した。任意濃度の添加剤を基材のケイ酸化合物に溶解し、水で希釈して種々の粘度に調製した。消火剤の全

固形分濃度に対する粘度の関係を図2に示す。ここで、「含水率=100-固形分濃度」の関係がある。粘度は添加剤の濃度に依らず、全固形分濃度の増加と共に上昇した。これら消火剤を電池式噴霧器で噴霧すると、消火剤の粘度が35mPa・s以下の領域で噴霧可能であり、噴霧状態が良好である領域

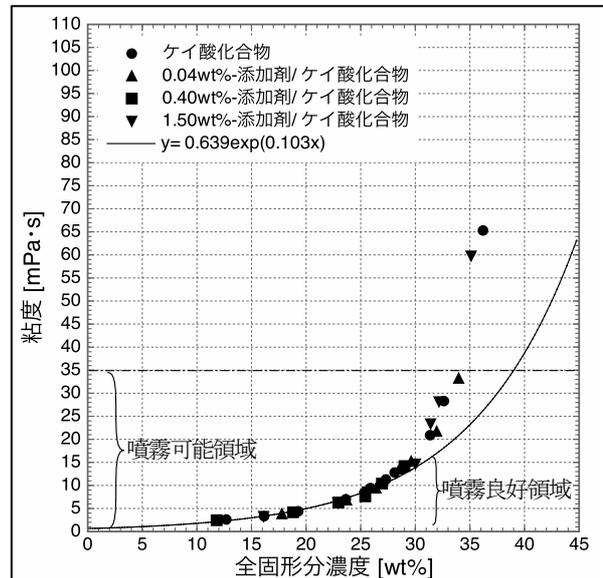


図2 種々の添加剤/ケイ酸化合物溶液における全固形分濃度と粘度の関係

は約15 mPa・s以下であることが分かった。以後の消火実験では、消火剤の粘度を15mPa・s以下に設定して実験した。これによりレオロジー的に消火剤の粘度を制御出来ると共に、消火剤生産時の製造管理に使用出来る知見を得た。

2.3 被覆物の形状制御

感温性無機組成物を液体に変え、燃焼物に噴霧すると、写真1のように熱による脱水縮合反応により無機高分子が生成する。しかしながら、燃焼時に発生する木炭による吸水機構⁹⁾が働くため、詳細な高分子形挙動が調査しにくい。そこで、燃焼物の表面環境を模すために、電気炉を空気雰囲気下で700℃に保持した。各粘度に調節した消火剤をスライドガラスに噴霧し、その直後に電気炉に投入して泡の形成状態を観察した。実験結果を写真2に示す。全てのサンプルで発泡が確認され、攪拌装置

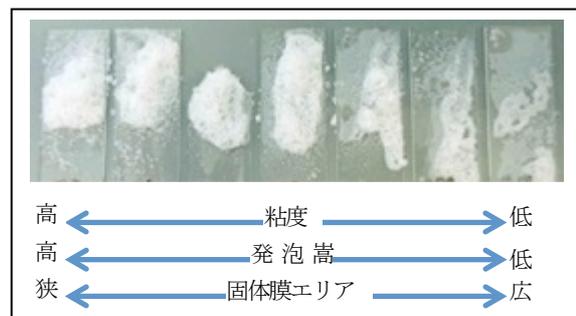


写真2 700℃の電気炉に投入した任意粘度の消火剤の発泡状態の様子

が無くても発泡できる感温性無機組成物の性質を有していることがわかる。消火剤の粘度の増加と共に発泡する嵩高さが増し、固体膜面積が狭くなっている。ここで固体膜とは、泡または未発達な泡が積層する事無く、横に広がった状態を指す。消火作用を考慮すれば、燃焼物の表面を無機高分子が効率的に覆えば良く、無駄に嵩高くなる必要は無いと考えられる。そのため同体積の消火剤ならば、粘度が低ければ被覆面積が大きくなり、消火効率が良くなる。一方、粘度の高い消火剤が嵩高くなる現象は、一定温度以上で遮熱性が発現する延焼阻止剤としての可能性を有している。

被膜形成後の形状制御では、粘度を調節し、加熱によって生成する高分子の異なる被覆形状にて、潮解現象が絶乾状態から平衡状態になるまで経過観察した。絶乾状態のサンプルは、空気雰囲気下において、600℃の電気炉で4時間保持することで得た。写真3に各サンプルを600℃の熱源から取り出した直後を実験開始時とした場合の潮解現象の経時変化を示す。実験日は平均気温23.6℃、平均湿度82%の実験環境であった。実験開始時の状態として、写真3の左側(サンプル1)では固体泡のみ、中(サンプル2)では固体泡と固体膜の混成体、右側(サンプル3)では固体膜のみの状態であった。時

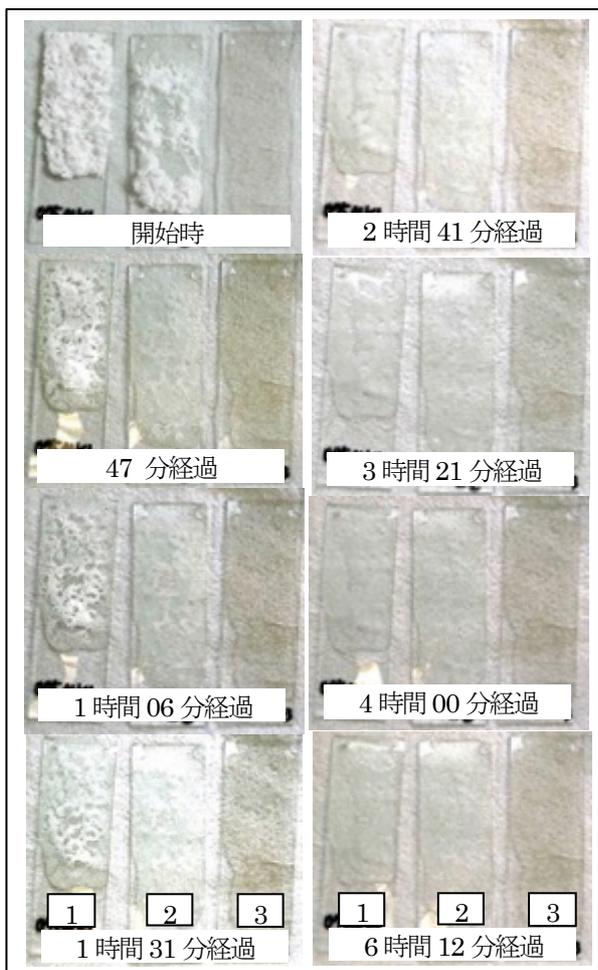


写真3 各サンプルの絶乾状態からの被覆物の経時変化

間の経過と共に全てのサンプルで潮解し、固体から液体へと変化した。サンプル1の固体泡の状態が最も液状化するのが遅く、3.5時間程度かかっている。固体膜の液状化は色彩変化が無く判定しづらいが、積層化した固体泡より液状化に至る時間が短い。これらが潮解に要する時間は、発泡バルク層の嵩高さや発泡密度によって異なる事が分かった。また、絶乾状態で実験を開始したことから、高分子中に含まれる水分が潮解現象を引き起こしたのではなく、大気中の湿気から水分を吸収することで潮解現象が発現したことを示している。固体泡が吸水することによって消泡する現象は、水が蒸発する事で消泡する液体泡の消泡機構とは全く逆の機構である。この事より、高分子を形成した後に発現する潮解現象を、消火剤の組成で潮解の程度を制御でき、また粘度で潮解時間を任意に制御できることが分かった。

2.3 自由噴霧法による消火能力の推定⁸⁾

木材の消火に必要な水の量を推算する理論式は、注水ノズルを固定した方法⁹⁻¹³⁾と、ノズルを自由に噴霧操作した方法¹⁴⁾がある。同実験条件にて、両式から推算した消火に必要な水の量の関係性を調査すると、比較的良好的な直線性を示した⁸⁾。これにより、自由噴霧法を用いた本実験系特有の操作係数を導出することで、同一条件下で消火した場合の固定法による消火量を推算できる事⁸⁾が分かった。探索する消火剤の消火能力は、水の消火能力を1とし、比較することで簡便に評価した。後述するEfは、実験で消火に使用した消火剤量 Q_{meas} を理論式から算出した水量 Q_{cc} で除すことで、水の消火効果の倍数として表した。

$$Ef = Q_{meas} / Q_{cc} \quad (1)$$

ただし、Efの値は、本実験ではクリブの大きさが比較的小さく(図1)、江守らが示す放射強度の相似性¹⁵⁾を保つ(クリブの長さが20~100cm)範囲外にあるため、本実験系だけで表される特有の値である。

2.4 飛び火クリブを用いた消火剤組成探索⁸⁾

消火実験は飛び火クリブ(図1)を使用した。ブナ材のクリブ単木寸法は縦19mm x横19mm x幅80mmであり、図1のように各段3本使用し、3段組にした時の組み立て寸法は、縦60mm x横80mm x幅80mmである。消火実験の装置および用具の配置を図5に示す。予め含水率を10%以

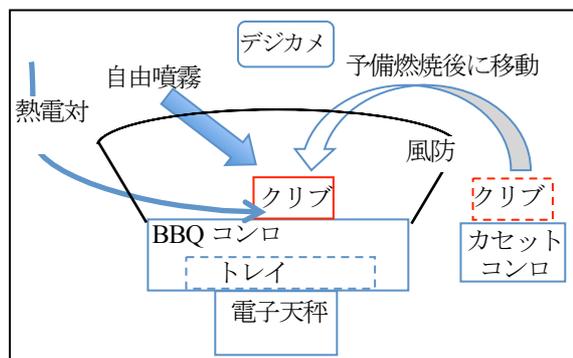


図5 実験装置および用具の配置

下に調節したクリブをカセットコンロ上に設置・着火し、約2分間燃焼させた。その後、燃焼中のクリブを消火実験箇所に移動させ、K型熱電対（チノー製：シース外径φ1.0mm）を燃焼中のクリブに設置した。熱電対の熱計測を確認した後、クリブの燃焼速度を無風状態で約1分間測定した。クリブの質量変化は上皿電子天秤（島津製：UW8200S）を用いてデータロガーを介してパソコンに自動記録した。その後、燃焼しているクリブに対して電池式噴霧器（工進製：ガーデンマスターGT-2S）を用いて消火剤を自由噴霧した。消火実験は動画記録し、この時の消火状況、温度変化および使用した消火剤量を記録した。

液中において、ケイ酸分子は不定形であり、濃度や温度およびpH等の影響を強く受け、ケイ酸イオンの縮重合によって分子構造が多様に変わる¹⁶⁾。本実験では、製造元の検査報告書（表1）に記載の各固形分濃度から、熱処理で求めた消火剤中の全固形分濃度と粘度との関係を用いて、調製した

表1：検査報告書に記載の基材組成

成分	濃度 [wt%]
SiO ₂	29.17
Na ₂ O	9.54
Fe	0.003
不溶物	<0.005

た消火剤中のケイ酸濃度(以後、C_{SiO2}と表記)を制御した。単独のケイ酸化合物の希釈溶液を消火剤として消火実験を行った。結果を表2に示す。ここで、A系の基材は3種類あり、それぞれA1、A2、A3と略し、B系の基材の2種類はB1およびB2と略す。A系ではEfが1.3~1.6であるのに対し、B系はEfが

表2 単独の基材希釈液の物性と消火効果

サンプル	粘度 [mPa·s]	C _{SiO2} [%]	pH	Ef
A1	2.45	7.9	12.2	1.6
A2	2.33	7.8	11.8	1.5
A3	2.09	6.6	11.3	1.3
B1	2.65	10.4	12.7	2.2
B2	2.32	9.2	11.3	2.4

2.2~2.4 となった。単独のケイ酸化合物の消火剤は、A系よりもB系の方が消火能力の高いことが分かった。そこで、添加剤を溶解する液としてB系を選定した。

消火剤の粘度を一定（約2.0mPa·s）に固定した場合において、Efに対する添加剤の濃度依存性を調査すると、添加濃度が増加すると共に増加した。

消火剤が高粘度の場合は、低粘度の場合とは異なるポリマー存在比となる¹⁷⁾。そのため、消火剤の物性が大きく異なり、高粘度特有の消火実験結果を示すと予想される。そこで、添加物濃度を一定とし、粘度の異なる消火剤を調製して消火実験を行った。その消火挙動を図6に示す。いずれの場合も噴霧開始と同時にクリブ内の温度が下

がり、クリブ燃焼に対して十分な噴霧量であることがわかる。最も粘度の高い図6(a)では噴霧後、一旦温度が下がった後、温度が上昇し、木材の燃焼温度260°Cに迫ったものの、その後緩やかに降温した。クリブ内の温度が50°Cに達した時間は1490秒であり、最も長い時間がかかった。粘度が中間の図6(b)では、噴霧後に若干バラツキがあるものの、急激に温度が下がり、クリブ内温度の50°C到達時間は768秒であった。粘度が最も低い図6(c)では、50°C到達時間が最も短く、592秒であった。

以上の様に飛び火クリブを用いた消火剤組成探索では、図6(c)の組成が最も消火能力が高いことが分かった。また、粘度を低くすることで、消火直後の木材の温度を内部に閉じ込めること無く、良好に降温させることが明らかとなった。一方、粘度が高ければ消火直後の木材の温度を閉じ込める働きがあり、50°Cを下回るまで長時間を要した。この降温挙動は、消火剤の粘度に由来する事が明らかとなった。

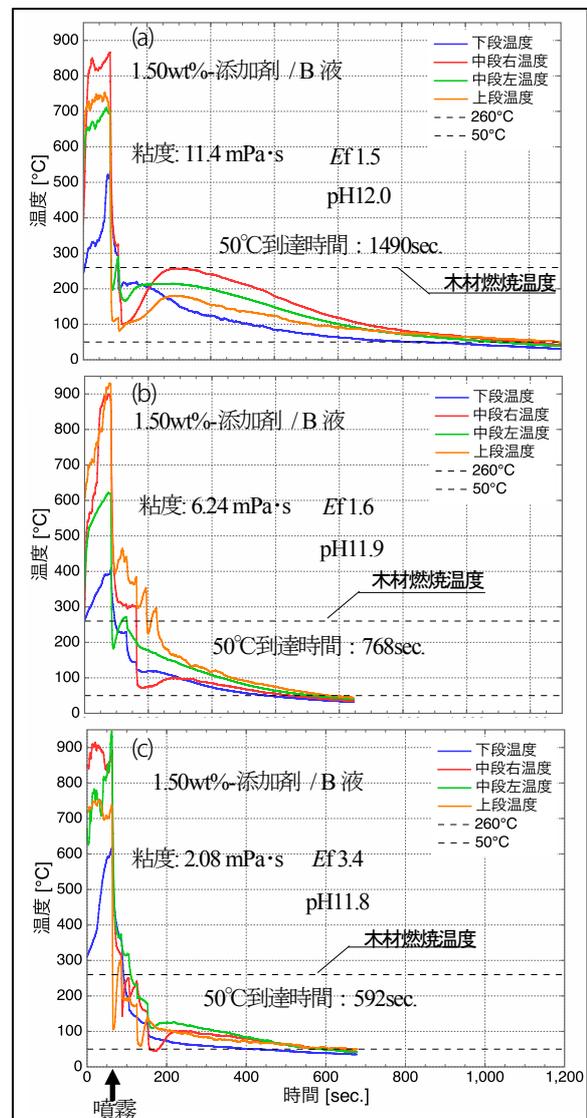


図6 同一消火剤原液を希釈し異なる粘度に変化させた場合のクリブ内温度経時変化

2.5 大型のクリブを用いた消火剤探索

飛び火クリブを用いて探索した消火剤組成をラージスケールで確認するためにクリブを大型化して実験を行った。図7に大型化したクリブと熱電対の位置を示す。大

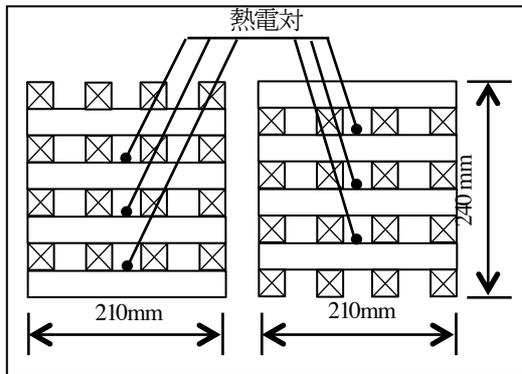


図7 大型クリブと熱電対設置箇所

型化に伴い、水の必要消火量を木材の炭化度に応じて算出できるように、水で大型クリブの消火を行った。水で大型クリブを消火し、炭化度に対して消火効果をプロットし図8に示す。ここで、実験装置及び用具の配置は

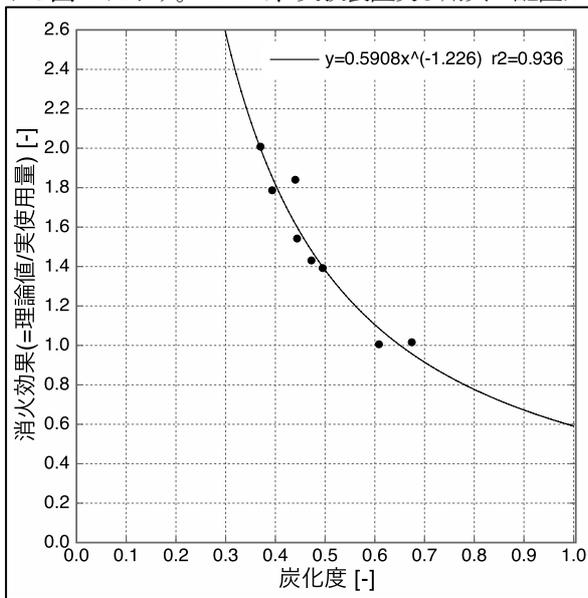


図8 水で消火した場合のクリブ炭化度と消火効果の関係

図5と同様である。炭化度が増加すると共に消火効果が1に近づいた。これは、クリブの蓄熱が充分では無く、消火ができれば鎮火しやすい環境であったことと考えられる。これらの実験点を非線形最小自乗法にて解析すると、図中に示す実験式が得られた。以後、この式を用いて、本実験環境下における各炭化度での水の必要消火量を算出して、EF値を求めた。

2.4節で決定した消火剤を用いて大型クリブの消火を行った。図9に示す。クリブを大型化したにもかかわらず、消火は良好であり、EF値は3.7となった。50°C到達時間が長くなった原因として、目視できない箇所に火が燃っていた可能性がある。しかしながら、再燃せず自鎮

した。

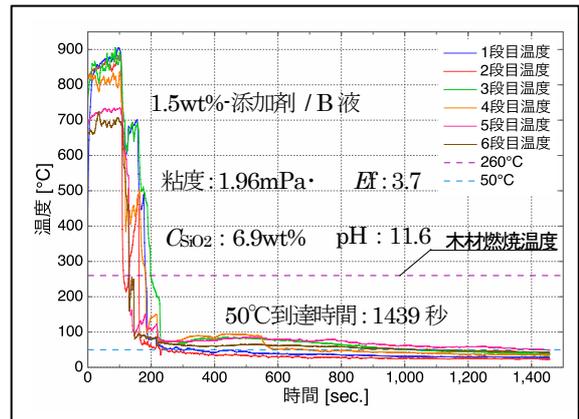


図9 本消火剤を用いて大型クリブを消火したクリブ内の温度経時変化

2.6 A1 クリブ消火実験による消火能力の定量化

消火剤の技術上の規格を定める省令 (昭和39年9月17日自治省令第27号) に準ずるA-1クリブ (図10) を4.2x60サイズの木用鉄ネジにて固定し、消火実験を行った。熱電対はK型 (φ0.65mm) を図10のようにクリブのセンターを貫き、尚且つ高さが異なる位置に設置した。室内で気乾した杉材は含水率11.5%であった。1.5Lのガソリンを燃焼鍋に注入し、松明で点火した。3

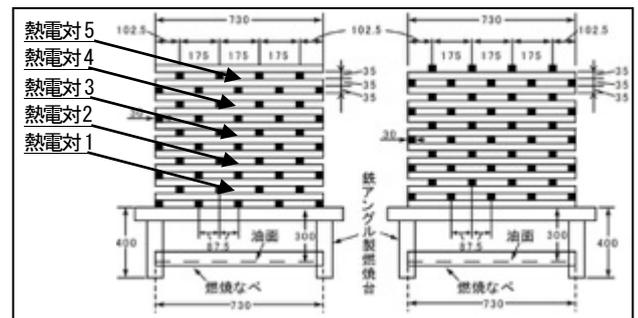


図10 A1サイズのクリブ寸法および各熱電対の位置

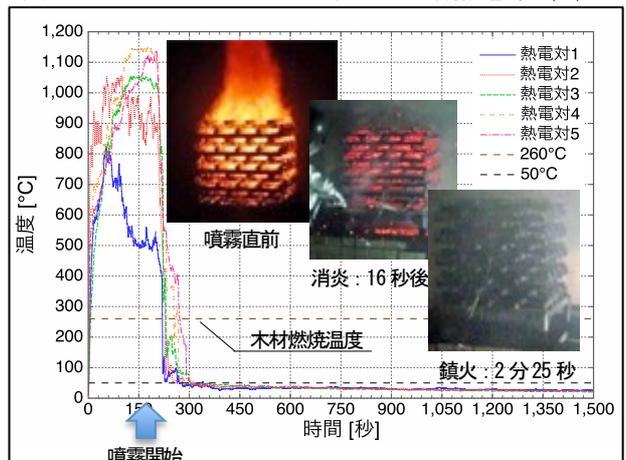


図11 本消火剤を噴霧したA1クリブ内の温度変化と消火時の様子

分間燃焼させた後、直ちに消火操作を行った。なお、消火剤は予め高压洗浄器に充填し、消火に使用した容量は

事前に測定した液比重と消化前後の重量差によって決定した。用いた消火剤は 1.5%-添加剤/B 液で、粘度は 1.98mPa・s である⁴⁸⁾。実験結果を図 11 に示す。実験環境的に無風状態にする事ができず、常時風が吹き、時折強風の状態で消火実験を行った。結果として、消火液量 3.8L を使用することで A1 クリブを消火できた。なお、消火後、クリブに触ると消火剤のかかった箇所はコーティングされ、指に炭がほぼ付着しなかった。

この様にケイ酸化合物を主成分とする消火剤で木材火災を消火可能であることを実証した。

3. マグネシウム火災用消火剤開発

3.1 マグネシウム火災に有効な本消火剤の状態

本消火剤は、含水率を制御する事で様々な状態に変化させることができる。写真 4 に 3g のマグネシウム消火に用いた様々な状態の消火剤サンプルを示す。この様に種々の状態に変化することができる本消火剤が、着火しやすく発熱量の高いマグネシウムに対して、どの状態まで消火可能であるか調査した。実験方法は望月らの方法¹⁸⁾ に準じて、図 12 の様に設置し行った。燃焼させた 3g のマグネシウムの底面温度が 1000°C を計測して直ちに各消火剤を投下した。そのときのマグネシウム底面温度の経時変化を図 13 に示す。ここで、図 13 中に消火せずにそのまま 3g のマグネシウムを自然燃焼させた結果を実線で示す。ここで、300°C 到達時間を記載しているが、文献 18 にマグネシウムは 300°C よりも低い温度になると再び温度上昇しない記載があった。そのため本稿では、マグネシウムの消火温度を 300°C と設定した。サンプル 1-1~1-3 まで固体であり、それぞれ粒径が異なる。

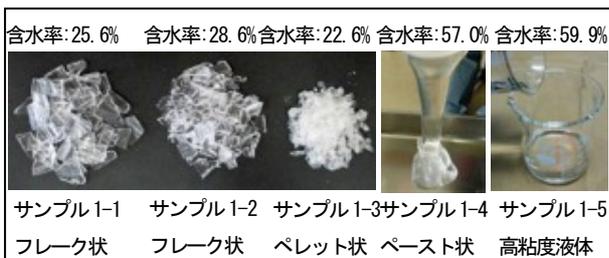


写真 4 3g のマグネシウム消火に用いた様々な状態の消火剤サンプル

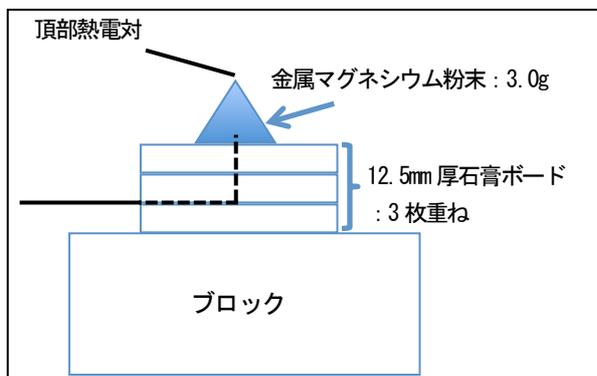


図 12 3g のマグネシウム消火実験の装置・用具の配置

る。固体¹⁹⁾では粒径が小さくなると共に劇的な温度低下が見られた(図 13)。これは、固体の粒径が小さい方が円錐状のマグネシウムに効率よく密着でき、窒息効果が直ちに表れたためであると考えられる。その後の緩やかな降温は、(本消火剤特有の固体泡が生成・積層した)発砲

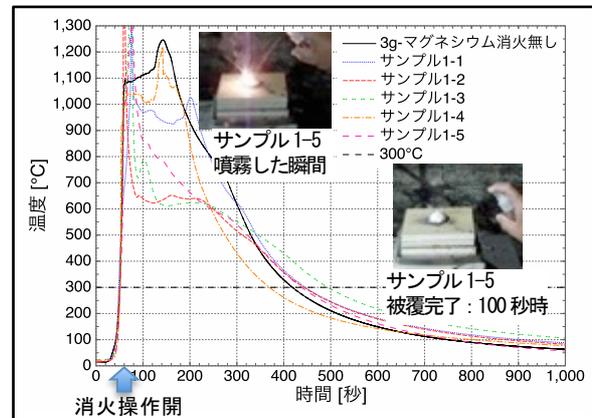


図 13 3g のマグネシウムを各サンプルで消火した場合の底面温度の経時変化と、液体を用いた場合の消火時の様子

層による放熱の障害である。ペースト状に調製したサンプル 1-4 は、マグネシウム火源に投下を試みるものの粘度が高く、燃焼するマグネシウムへの瞬間的な投下ができなかった。そのため、劇的な温度低下が始まるまで時間を費やしていることが分かる。被覆後の降温が速いのは、ペースト状であるためマグネシウムとの密着が固体の場合よりも良く、強い窒息効果があった事に加え、ペーストに含有する水の量が固体よりも多い(写真 4 中に含水率記載)ためである。ペースト状の消火剤では、300°C に到達した時間は図 13 の中で最も短く、明らかに消火作用を発揮した。降温挙動は優れているが、火源投入の操作性が悪かった。そこで、噴霧可能な状態にすれば操作性良く、尚且つマグネシウム火源への水の供給量も増加し、消火効率が良くなると考えられる。サンプル 1-5 を燃焼するマグネシウムへ噴霧した。噴霧した瞬間を図 13 中の左の写真に示す。マグネシウムが弾け飛ぶ様子は見られない。噴霧する度に微小な発泡体がマグネシウムに付着し、続けて噴霧すると先に付着した泡の隙間を縫うように新しい発泡体が被覆した。被覆が完了した直後の写真を図 13 の右の写真に示す。図 13 右の写真的マグネシウムの底面温度は約 800°C であり、被覆内部は赤熱状態にある。しかしながら、図 13 の写真右では、被覆物が白色を呈する状態であり、赤色は目視できない。サンプル 1-5 では噴霧直後から急激に降温しており、その後は時間の経過と共に緩やかな曲線で降温した。300°C に到達した時間は 438 秒であり、使用した消火剤量は僅か 5g であった。

以上の様に、液体の本消火剤でマグネシウムを消火できる事を示した。

3.2 マグネシウム消火の降温のきっかけと消火効果の発現

マグネシウムを 12g にスケールアップし、**図 14** のように石膏ボードの裏面温度を新たに計測できるようにし

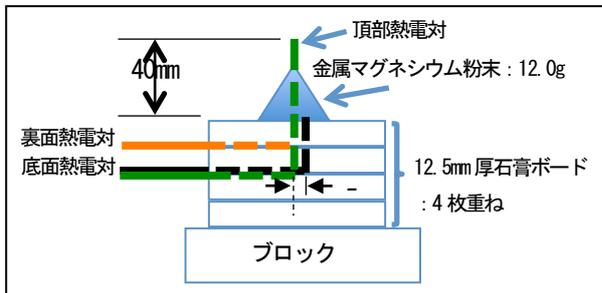


図 14 12g のマグネシウムを消火する時の実験装置
用器具配置

た。消火剤の噴霧操作は、熱電対が底面温度 1000°C を計測して直ちに行い、赤熱状態のマグネシウムが見えなくなるまで続けた。液体の各サンプルの調製は、消火剤原液を希釈して、粘度を 20.4~1.96mPa・s まで変えて行った。**図 15** に 12g のマグネシウムを液体の各サンプルで消火したマグネシウム底面温度の経時変化を示す。また、**表 3** にサンプル名、粘度、固形分濃度、消火に要した液の使用量、液中の固形分量および 300°C 到達時間を示す。**図 15** 中に示す比較的粘度の高いサンプル 2-1 と 2-2 は、マグネシウムに噴霧する度に微小な発泡体がマグネシウムに付着し、続けて噴霧すると泡の隙間を縫うように被覆した。固形分濃度が高いため、マグネシウムを被覆するまでの時間が短かった。被覆後は、時間の経

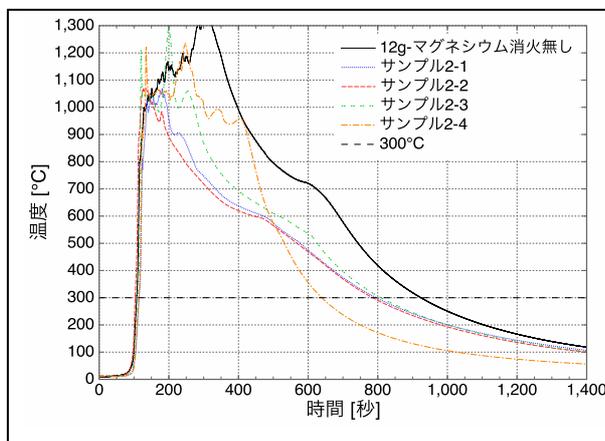


図 15 12g のマグネシウムを液体の各サンプルで消火したマグネシウム底面温度の経時変化

表 3 12g のマグネシウム消火に用いた各サンプルの物性

サンプル	粘度 [mPa・s]	固形分濃度 [%]	使用量 [g]	液中の固形分量 [g]	300°C到達時間 [秒]
2-1	20.4	35.9	20	7.2	796
2-2	12.5	33.4	17	5.7	786
2-3	3.83	6.6	35	8.3	810
2-4	1.96	10.4	57	6.2	640

過とともに降温し、300°C に到達した時間はいずれも消火無しの場合よりも短時間であった。消火剤の原液である約 20mPa・s までの粘度であれば、降温時間が短く消火効果を有する事が分かった。中程度の粘度であるサンプル 2-3 は、サンプル 2-1 や 2-2 と比較すると若干固形分濃度が低いため、マグネシウムを覆うまでに時間が掛かった。そのため、被覆後の降温開始時間が若干遅くなっている。降温開始した後はサンプル 2-1 および 2 の降温挙動に沿うように低下した。サンプル 2-3 についてもサンプル 2-1 および 2-2 と同程度の消火効果を有していることが分かった。最も粘度の低い (2.6 節で使用した消火剤とほぼ同じ) サンプル 2-4 は、固形分濃度が低いため、マグネシウムを覆うまでに時間を要した。しかしながら、燃焼するマグネシウムの表面に無機物が被覆した後は、時間の経過とともに劇的に降温した。この劇的な降温は、被膜形成までに使用した液体 (消火剤) がマグネシウム周辺に留まることで、間接的な冷却作用を窒息作用と共に相乗的に発揮したと考えられる。300°C に到達した時間は最も短く 640 秒であり、使用した消火剤量は 57g であった。

燃焼するマグネシウムを降温させるきっかけは、無機被膜がマグネシウムを覆う窒息作用である事が分かった。**表 3** の液中の固形分量がほぼ一定である事から、約 7g の固形分で 12g のマグネシウムを被覆できる。直接比較することはできないが、同量の 12g マグネシウムの消火を行っている文献 18 では、粉体の消火剤を 300g 使用している。この知見と比較すると、本消火剤では固形分換算で、約 1/40 の量にてマグネシウムを消火できる (液体の量で比較すると約 1/5~1/15) 事が分かった。冷却作用の発現には、被膜形成までに費やした液体の量に依存した。そのため、最も粘度の低いサンプル 2-4 の冷却が最も良好であり、300°C 到達時間が短く消火効果も良好である。

3.3 マグネシウムに被覆する無機物の形状制御と、マグネシウム内部への液体の侵入制御

写真 5 に燃焼前の 12g のマグネシウムおよび消火無しと、消火後のマグネシウム外観の様子を示す。**写真 5** 中の上から 1 段目に燃焼前の 12g マグネシウムの様子を示す。この様に成形した後、消火実験を行っている。**写真 5** 中の上から 2 段目は消火剤を噴霧せずに 12g マグネシウムをそのまま空気中で燃焼させた結果である。白色を呈する外殻の物質は、酸化マグネシウム¹⁸⁾ である。また、マグネシウムを貫通する熱電対に堆積している物質は、燃焼時に発生するマグネシウムヒュームであり、熱電対に付着・堆積した。**写真 5** の高粘度のサンプル 2-1 は、固体泡で良好にマグネシウムを被覆している。同様にサンプル 2-2 および 2-3 も良好に固体泡で被覆している。最も低粘度のサンプル 2-4 は、当初から木材の消火剤として開発した薬剤である。本稿の木材の消火剤は、熱によって合成される無機被覆物が、薄膜の形状

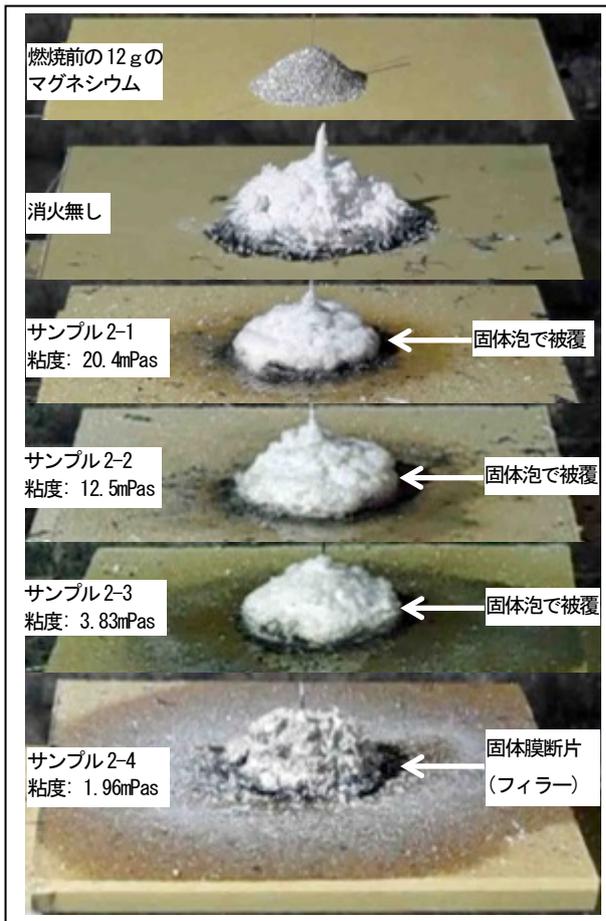


写真5 燃焼前の12gのマグネシウムおよび消火無しと、消火後のマグネシウムの外観の様子

になるように設計⁴⁸⁾している。サンプル2-4では燃焼するマグネシウムに対して何度も噴霧したため、固体膜の断片が密に重なった状態で被覆していることが分かる。

この様にマグネシウムを被覆する無機物の状態は、粘度によって2つの種類に制御できた。粘度を高くすると固体泡が積層した発泡層で、粘度を低くすると固体膜片が集積した密集型のフィラーでマグネシウム表面を覆う事が出来る。根本らは、マグネシウムへの水の供給を噴霧放水にすれば爆発せず、冷却可能である事を示した²⁰⁾。これは、水を連続的に供給する環境において、水の圧力を物理的に制限すれば、マグネシウム内部への水の侵入を防ぐ事が出来るためである。一方、連続的に供給する環境において本消火剤は、熱を感知することで(供給初期に)燃焼中のマグネシウムを無機物で被覆し、その被覆物によってマグネシウム内部への液体の侵入を妨げる。この様に本消火剤は、熱に反応する化学的作用によってマグネシウム内部への液体浸入を防ぐ。現象的には噴霧放水の場合と同じ効果が得られるため、本消火剤を用いても水蒸気爆発しにくい状況を作り出すことができる。

3.4. 消火に至るまでのマグネシウムの状態と、被覆物の密着状態と位置の特定

空气中でマグネシウムを燃焼させると、酸素や窒素と熱反応し、白色或いは黒色の酸化マグネシウム、さらには黄色の窒化マグネシウムを生成する。酸化マグネシウムは水と反応して発熱することは無いが、窒化マグネシウムは水とたやすく反応²¹⁾し、アンモニアガスの生成を伴って発熱する¹⁸⁾ことが分かっている。鎮火を考慮した場合、消火したはずの物質が、別の発熱体(例えば窒化マグネシウム)に大量に変性すると、消火現場の混乱は避けられないと予想できる。そこで、図15及び写真5の消火後のマグネシウムの断面写真を撮影した。マグネシウムを被覆する状態が2種類であったため、粘度の高い代表的なサンプル2-1と粘度の低い2-4を、比較のため消火無しの場合も併せて写真6に示す。写真6に示す消火無しは、マグネシウム内部の多くが窒化マグネシウムへと変化し、長時間マグネシウムが窒素ガスに接していたことが分かる。これは、常圧下において高温で窒素ガスと接触しているマグネシウムは劇的に窒化速度が増大する²⁰⁾ことと一致している。写真6の高粘度のサンプル2-1の断面は、内部のほとんどが黒色を呈しており、酸化マグネシウム¹⁸⁾の状態での消火している事が分かる。ここで、マグネシウムの表層が僅かに黄色を呈して

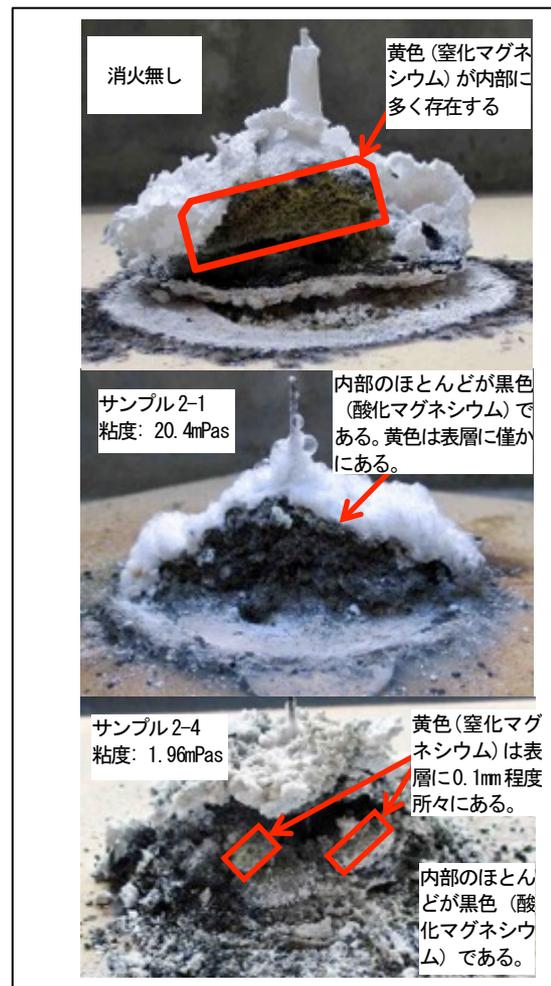


写真6 消火後のマグネシウムの断面の様子

いるが、その少なさから燃焼しているマグネシウムにはほとんど窒素ガスが接触せず、良好な窒息状態が保たれたことが分かる。そのため、消火に至るまで窒化マグネシウムの生成はほぼ進行しなかった。また、消火剤がマグネシウム内部に侵入した形跡は無かった。この様に、粘度の高い消火剤が形成した無機被覆物はマグネシウム消火時のガスバリア性が高い。写真6の粘度の低いサンプル2-4の断面も、内部のほとんどが黒色を呈していた。窒化マグネシウムの生成は、サンプル2-1よりもほんの僅かに多いように見受けられる。その分布はマグネシウム表面に0.1mm程度の厚みで薄く存在しており、表面の一部のみ覆っていた。これは、粘度が低いため、薄膜が重なって被覆完了するまでの間に窒化マグネシウムが生成した。しかしながら、マグネシウム内部は大部分が酸化マグネシウムであったことから、十分に窒息作用を発揮している。またサンプル2-4においてもマグネシウム内部に消火剤が侵入した形跡は無かった。この様に、粘度の低い消火剤が形成した被覆物であっても、ガスバリア性は良い。

以上の様に粘度の高い消火剤はもちろん、粘度を低くした消火剤においても、固体膜の被覆は良好な窒息作用を発揮している事が分かった。また、被膜を形成している位置は、マグネシウム表面上に限られ、密着良く接していることが分かった。さらに本消火剤の被覆物はガスバリア性が高く、鎮火後のマグネシウムにはほとんど窒化マグネシウムが含まれない事が分かった。マグネシウム自体の降温は、粘度の低い本消火剤（木材火災消火と同じ）が最も良い事が明らかとなった。

4. 延焼阻止検討

4.1 燃焼物に付着した被覆物の耐熱性

従来の液体の泡消火剤と異なり、本消火剤は加熱によって脱水縮合反応が起こり、無機高分子の固体膜あるいは固体泡が燃焼物表面に生成する。無機高分子の特性より、一旦燃焼物に付着すればその箇所は堅固な被覆物となり、高温領域においても窒息作用を保つことができる。しかしながら、ケイ酸化合物は軟化点を有しており、その温度は550~650℃程度³⁾である。林野火災を想定した場合、火災の温度は軟化点の温度よりも高温になる事が予想される。軟化点よりも高温になった場合は、木立に付着していた無機被覆物が流れ落ち、窒息作用が保てないことを意味する。そこで、火災熱による固体泡の熱経緯変化を調査するため、調製した消火剤を用いて、電気炉にてその温度変化を経過観察した。写真7に燃焼物に付着した状態を模す固体被覆物の熱安定性を示す。写真7の左は含水率40%であり、燃焼物の温度が低い状態で消火剤が付着した場合を模し、写真7の右は含水率7%であり、燃焼物の温度が高い状態で消火液が付着した状態を模した。両サンプルが電気炉で20℃/min.の昇温速度で加熱され、120℃を超えると水の蒸発と共に泡が

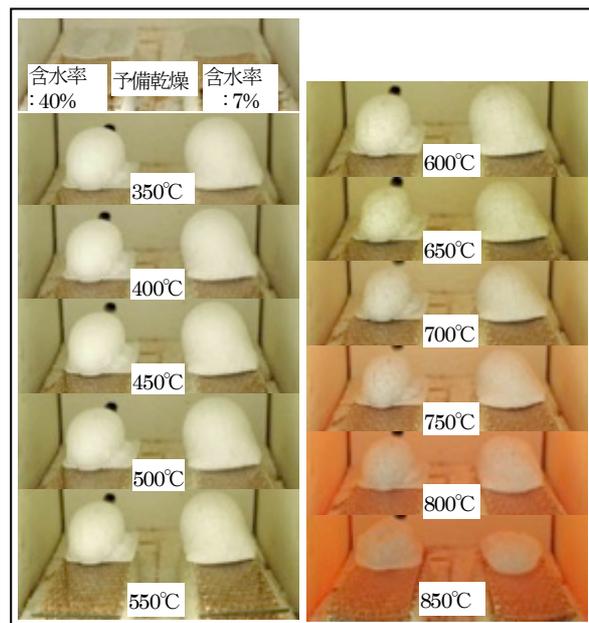


写真7 燃焼物に付着した無機被覆物自体の熱安定性の様子

発生しはじめ、水蒸気が充分放散されると、泡は固体泡へと変化した。そして温度が更に上昇すると、固体泡は発泡初期の嵩を600℃まではほぼ維持した。600℃を超えると次第に嵩が低くなるが、泡の形状は保持したままである。また、750℃を超えるとガラスの軟化点を越えることから、固体泡は次第に柔軟化する。しかしながら、少なくとも850℃までは溶融劣化すること無く、また固体泡の流れも無く、スライドガラスに強く接着していることを確認した。このように本消火剤は非常に耐熱性が高いことが明らかとなった。また、溶融して流れ出すまで本消火剤は付着した物体に強く接着していることから、非常に高い温度まで窒息作用が持続・発揮できることが明らかとなった。この様に燃焼部分に付着すれば、高温領域まで窒息効果が持続することから、少なくとも火源を鎮圧しつつ炎の分散化に寄与すると考えられる。

4.2 切株の再燃阻止モデル実験^{4,7)}

林野火災で生じる熾火状態の切株を模すため、クヌギの切株を加工した。図16に切株のサイズと熱電対の設置位置を示す。ここで凹状の加工は、凹底面に設置した熱電対が燃焼に伴って切株内部が変形しても系外に放り出されないようにするためである。切株の内部(図16-a)にシース径φ5.2mmのK熱電対を設置し、その他は図16-b,c,dの位置にφ3.0mmで深さ40mmの穴を開け、φ0.65mmのK熱電対を設置した。切株の挟り部に可燃物やベンジンを投入し、燃焼させた。挟り部の内壁が連続して熾火状態となるように風を送った。約1時間燃焼させた後、消火剤を噴霧した。切株内の温度が50℃を下回るまで温度測定を続けた。実験結果を図17に示す。消火剤は約2.5分間断続的に噴霧し、その使用量は136mlであった。噴霧停止後は切株内の温度が若干上昇

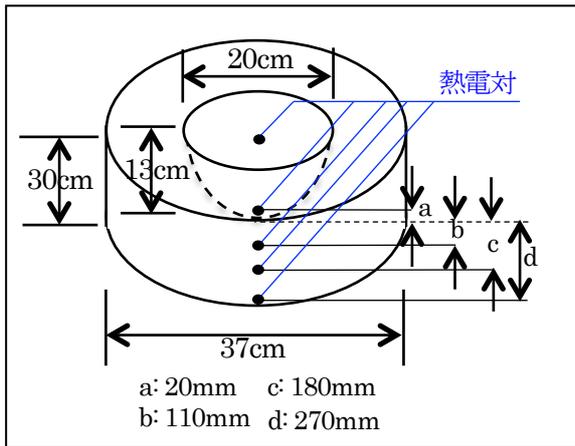


図 16 クヌギ切り株の寸法と熱電対の設置位置

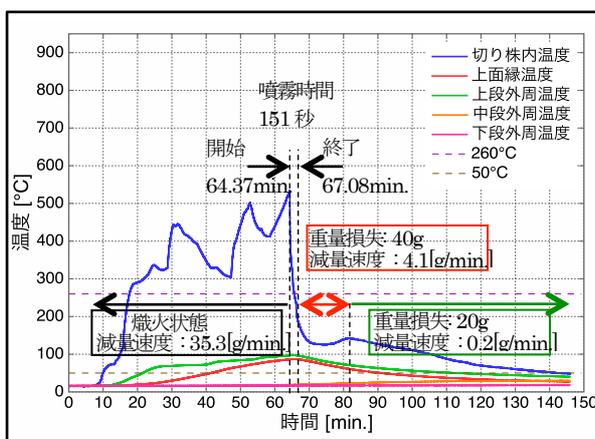


図 17 切り株内の温度と重量損失の経時変化

したが、次第に温度が下がった。噴霧開始前の燃焼による減量速度は 35.3g/min であり、燃焼していることが分かる。噴霧停止後から切株内の温度が急激に下がって一旦上昇した領域 (67.08~82.45min: 図 17 中の赤矢印の間) の減量速度は 4.1g/min であり、ほとんど燃焼が進んでいない事が分かる。更に再上昇以降の領域 (82.45min 以降: 図 17 中の緑矢印) は減量速度が 0.2g/min であり、温度が 50°C を下回った 142.76min に鎮火したと判断した。鎮火後、抉り内部に設置した熱電対を取り出すと、熱電対に伴って板状の炭化粉体の塊が取り出された。また、内壁の炭化部分を指で触ってもほとんど炭の付着は無かった。このように本消火剤は粉体化した炭を固化させる効果と、炭の表面を無機高分子が被覆する効果が見られた。本実験では少量の消火剤で再燃防止の知見が得られ、林野火災の残火処理にも使用可能な基礎的知見を得る事が出来た。つまり、再燃しやすい切株の残火処理が 1 回で済むと考えられ、地上での団員を含め隊員の消火活動が効率的になると共に、戦略的人材配置の可能性が広がる。

4.3 軒下への延焼阻止モデル実験

隣家からの火炎が常に軒下にあたっている状況を模すために、コンロの火炎がクリブに接するように設定した。

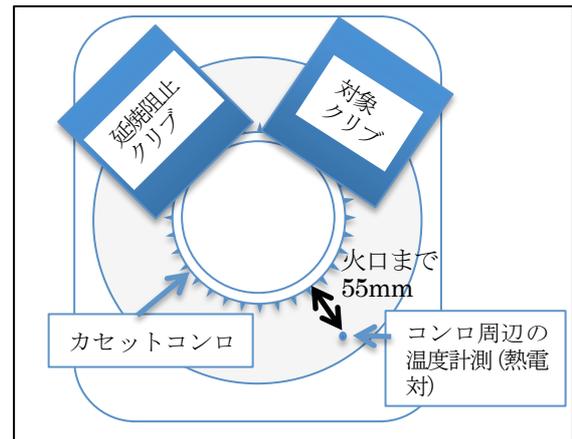


図 18 軒下延焼を模した実験装置・用具の配置

実験装置の配置図を図 18 に示す。カセットコンロの五徳部分を取り外し、クリブを置けるように加工した。クリブは 2 つ用意し、1 つは延焼阻止クリブであり、もう 1 つは何も施さない対象クリブである。延焼阻止クリブは $\phi 2.0\text{mm}$ のドリルで穴を空け、 $\phi 0.65\text{mm}$ のシースつき熱電対を火源方向のクリブ表面に沿うようにセットした。また、対象クリブも同様にカセットコンロ上に設置した。カセットコンロ周辺の温度を計測するために、熱電対も同様に火口から 55mm の位置 (高さはクリブ上段の位置とほぼ同じ位置) にセットした。動画、温度測定そして重量測定の順番で測定開始し、カセットコンロを点火して可能な限り早く延焼阻止クリブに消火液を噴霧した。噴霧は適宜再噴霧停止を繰り返し、対象クリブが燃え尽きるまで続けた。消火剤の粘度を $5.46\text{mPa}\cdot\text{s}$ に調製して延焼阻止剤として実験した結果を図 19 に示す。ここで、消火剤を延焼阻止クリブに対し 3~7 秒間

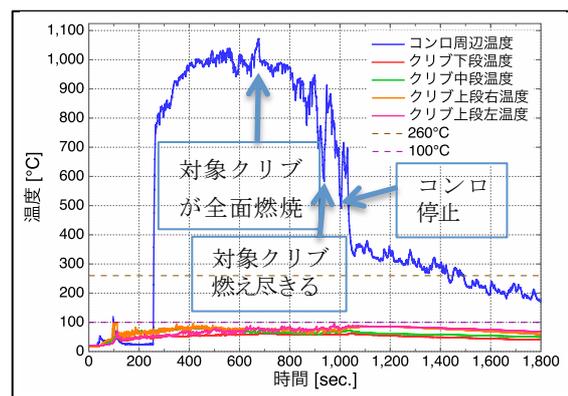


図 19 軒下延焼を模した延焼阻止クリブ接炎面の温度とコンロ周辺温度

隔で噴霧した。消火液使用量は 631g であった。図 19 より延焼阻止クリブが受けている熱は常に 700°C 以上あると考えられる。火炎が継続してクリブに当たっているため、クリブに消火液を噴霧すると、きめ細かな泡が発生する。噴霧する度に発泡層は厚くなるが、ある厚さを超えると発泡層が剥ぎ取られることが分かった。しかしながら、発泡層が剥ぎ取られても、クリブの表面に付着

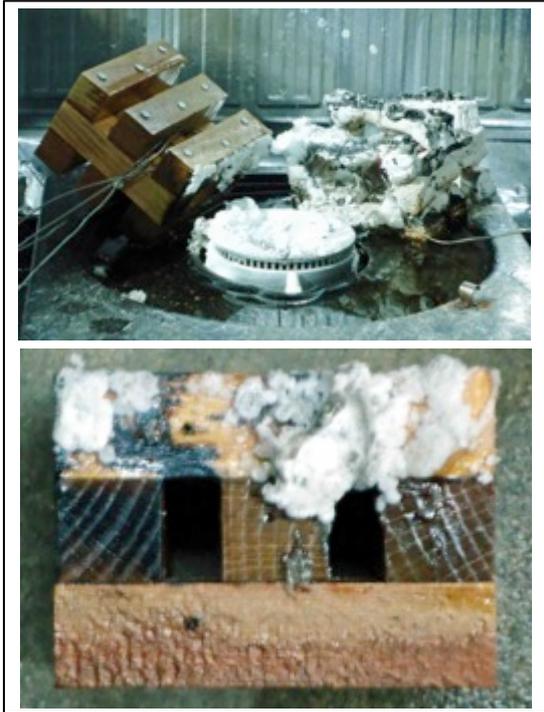


写真 8 カセットコンロを用いた延焼阻止実験の様子と延焼阻止クリブの火炎面の状態

している消火液が直ちに発泡し、延焼を阻止した。写真 8 に実験終了後の様子と、延焼阻止クリブの接炎面の様子を示す。対象クリブは、噴霧した液が多少かかっており、被液した部分が白色を呈している。一方、延焼阻止クリブはまったく燃焼することは無かった。写真 8 の接炎面にはコゲが見受けられるが、連続した噴霧環境においては延焼阻止が可能である事が分かった。

4.4 クリブを用いた延焼阻止実験

延焼阻止の火源は、3 分間カセットコンロで予備焼したクリブとし、阻止対象物は火源側に熱電対を取り付けたクリブとした。阻止クリブへの消火剤の投入方法は、「延焼阻止剤は噴霧にて使用したいとの意向」を受け、噴霧可能領域での粘度に限定するようにした。実験装置および用具の配置は図 20 のように設定した。阻止クリブにはφ0.65mm のシースつき熱電対を火源方向のクリブ表面に沿うようにセットした。また、阻止クリブには

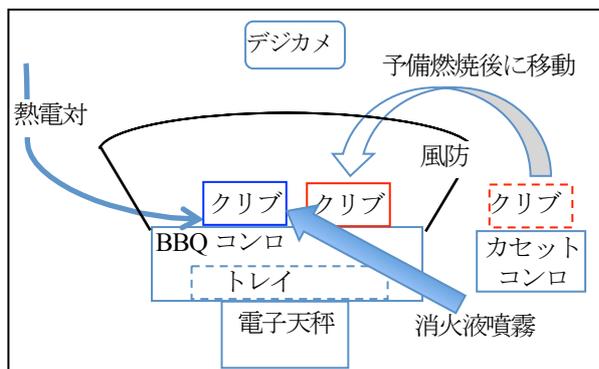


図 20 実験装置および用具の配置

燃焼クリブを設置する前に予め消火剤を噴霧し、火源に接する面を消火剤で覆った。一方、火源のクリブは、カセットコンロにて 3 分間予備加熱し、その後、阻止クリブから 3cm の距離に設置した。阻止クリブへの消火剤の再噴霧は、火源面の発泡状態と計測している熱の状態を見つつ、適宜行った。実験結果を図 21 に示す。ここで、赤矢印は消火液噴霧、黒矢印は消火液停止である。火源

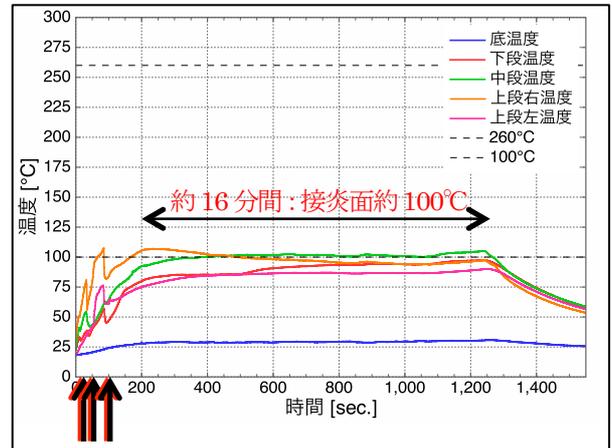


図 21 クリブを用いた延焼阻止実験結果

クリブを設置して 10 秒後に 4 秒間注水し、初回停止から 19 秒後に 5 秒間再注水した。更に 2 度目の停止から 47 秒後に 4 秒噴霧した。消火液使用量は 133g であった。

注水 3 回目以降から火源クリブ除去まで未燃クリブの温度は 100°C を保持し、全く延焼することが無かった。この 100°C を保持する挙動は、三生技研が開発した耐火材の遮熱挙動と全く同じであった。耐火材は厚さ 3.0mm の規定があったが、延焼阻止剤は基本的に安全が確保されるまで対象物にかけ続ける。そのため、対象物への膜厚はかなり厚くすることができると予想できる。「発泡+ (かけ続ける) 消火液」の効果は、極めて高いと考えられる。

4.5 大型クリブを用いた延焼阻止実証

前節までに得られた延焼阻止の基礎知見を実証するために、大型クリブを用いて実験を行った。用いた実験装置を図 22 に示す。ここで、用いた大型クリブは図 7 と同じである。火源クリブの左右に設置した延焼クリブ内の熱電対は、上中下の 3 本を設置した。上及び下段の熱電対は、左右クリブいずれも火源クリブに面する位置の中央に設置し、中段は延焼クリブの中心位置 (クリブ単木の下から 3 段目の火源から数えて 2 本目の位置) に設置した。火源クリブの位置は、(予め架台上面の中心を通る位置に渡した鉄アングルとその鉄アングルから 7.5cm 離れた 2 本の鉄アングルを設置) 鉄アングルの中心に合わせて設置した。各延焼クリブの位置は、火源クリブと前後の位置を揃え、左右のクリブ間距離を任意の距離で位置調整した。各クリブを設置した後、動画撮影及び温度記録を開始し、図 22 に示すカセットコンロで 3 分間火源クリブを燃焼させた。3 分経過後、直ちに火を止め、

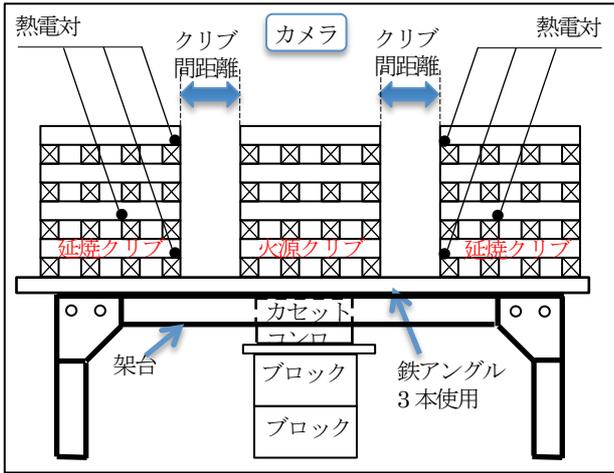


図 22 大型クリブ延焼阻止実験装置および用具の配置

カセットコンロをクリブが動かないように引き抜いた。引き抜いたスペースには、炭受けとして鉄板グリドルを差し込み、クリブ燃焼に伴う炭の落下対策を施した。

大型クリブを用いた場合の適切な延焼距離の調査は、燃焼している火源クリブの火勢が強い段階で、なおかつ延焼クリブに接炎しない距離を調査すると、7cmのクリブ間距離が適切である事が分かった。そこで、クリブ間距離を7cmに設定し、本消火剤の延焼阻止実証試験を行った。延焼クリブへの消火剤の噴霧量は、廖ら²⁾が設定した量(第一模型“表面積16m²”に対して噴霧液量50L)を基に、延焼クリブの表面積(662,400mm²)から比例式で算出した。噴霧完了して、5分後に重量を計測し、付着した液量を算出した。その後直ちに、延焼クリブを

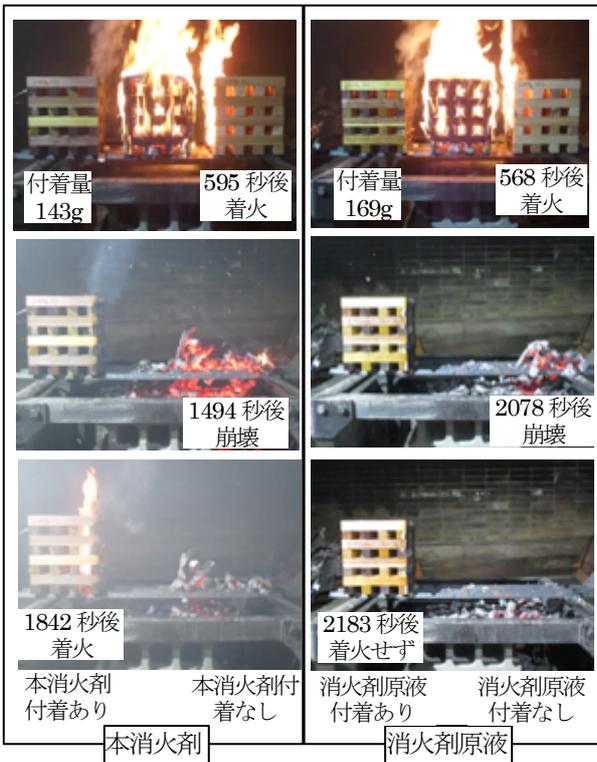


写真 9 大型クリブを用いた延焼阻止実験結果

所定位置に設置し、熱電対を取り付けた。噴霧完了後から10分後にカセットコンロを点火し、上述と同様の方法にて実験を行った。なお比較対象として消火剤を噴霧していないクリブを火源クリブの右側に(左のクリブ設置距離と同じ長さ)設置している。延焼阻止実験も延焼クリブが燃え崩れるか、クリブ内の温度が充分下がった時点まで行った。本消火剤と消火剤原液を用いた場合の結果を写真9に示す。ここで、本消火剤は消火剤原液を4倍希釈した溶液である。本消火剤を付着させた場合は、クリブ内の蓄熱が進み、最終的には着火した。しかしながら、クリブに延焼遅延時間を約20分間与えることが出来た。消火剤原液をクリブに169g付着させた場合は、延焼すること無く、延焼阻止効果が発現することが分かった。

4.6 飛び火試験における延焼阻止実験

木造屋根で一般的な屋根下地部材である12mm厚の野地板に対する飛び火試験を、本消火剤をはじめ三生技研が開発した耐火材³⁾と比較することで、屋根に対する延焼阻止効果を検証した。火源は図1に示す飛び火クリブを使用し、野地板は

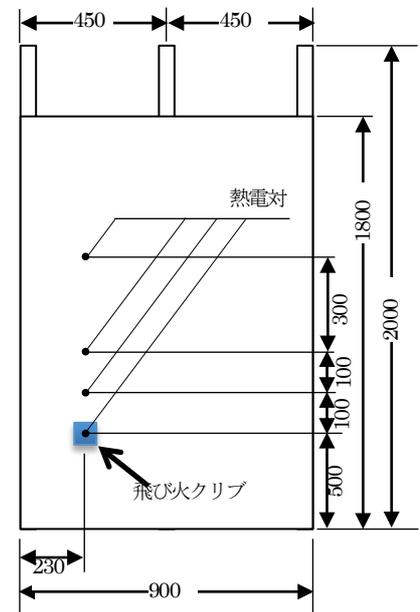


図 23 飛び火実験のクリブと熱電対設置位置

12mm厚の構造用合板を用いた。飛び火試験では図23のように野地板を加工し、熱電対を図23に示す位置に設置した。野地板の設置勾配は、予め15度の角度で設置し、その後サーキュレーターを用いて、野地板に沿って3m/sの風速にて送風した。クリブはカセットコンロで所定時間燃焼させ、図23の位置に設置した。本実験においても、4.5節の消火剤噴霧量と同様にし、野地板の面積から噴霧する量(2.27L)を算出した。また、飛び火クリブを設置するタイミングは、噴霧終了10分後と飛び火クリブの予備燃焼終了時間を合わせた。クリブ設置後は、送風の影響により、全ての実験で火炎が伸長し、500~650mmの位置まで火炎の先端が届いた。その後、約10分程度で燃焼は終了した。実験結果を表4に示す。ここで、表4中に生成水による変色と記載しているが、高熱による脱水縮合反応により生成した水が野地板に付着し、板

表 4 種々の延焼阻止対策を施した野地板の飛び火試験結果

延焼阻止策	最長火炎距離	変色 (長さ、幅)	炭化 (長さ、幅)	燃え抜け (長さ、幅、 時間)
無し	600mm 2分43秒	300mm 160mm	290mm 150mm	100mm 120mm 7分35秒
本消火剤	650mm 1分45秒	320mm 175mm	280mm 150mm	160mm 120mm 7分53秒
消火剤 原液	650mm 1分45秒	300mm 180mm	220mm 130mm	50mm 90mm 12分16秒
1mm厚 耐火材	500mm 2分18秒	生成水による 変色	90mm 100mm	貫通無し
2mm厚 耐火材	350mm 6分50秒	生成水による 変色	60mm 700mm	貫通無し
3mm厚 耐火材	350mm 2分18秒	変色無し	炭化無し	貫通無し

表面がアルカリ変色した事を示す。消火剤を噴霧しなかった場合は、燃え抜けが7分35秒で起こった。燃え抜けの時間は、粘度が高いほど長くなる事が分かった。これは、野地板に付着する液量が多くなるためであると考えられる。耐火材は1mmの厚さでも充分な延焼阻止効果があり、燃え抜けは起こらなかった。この事より、本消火剤が屋根に対して延焼阻止を図るには、10分以内に再び供給する必要があることを示唆している。

4.7 野焼きの延焼阻止実験

宮崎大学にて野焼きの延焼阻止実験を行った。傾斜地に農場の土手や畦道で刈り取った草を枯れるまで放置し、日光で自然乾燥させた。

写真10に実際に設置した様子を示す。1m四方のガムテープ内にパック消火剤を敷き詰めた。左上の箇所は、2L/m²の割合で噴霧した。火は写真左側から来るため、噴霧型とパック型が同時に火炎に包み込まれるように設置した。写真11に野焼きの連続写真を示す。写真11-1は設置して2分経過した状態であり、既にパック型消火



写真10 消火剤を設置した当初の様子

剤がズレ落ち始めている。火炎が噴霧箇所に向ってきた。写真11-2では、ほとんどのパック型消火剤はズレ落ちてしまっている。その後、火炎は噴霧箇所に向き直り噴霧箇所を回り込むように、避けていることが分かる(写真11-3から5)。この火炎を抑止できた時間は約2分半であった。その後、火炎は噴霧した箇所を燃やした。野焼き終了後、パック型の下を観察した。写真12にパック型消火剤の下の様子を示す。パック型消火剤の下に枯れ草は燃えることなく、そのまま残っていた。パック型消火剤の延焼阻止効果は高いものの、傾斜地で滑り落ちる課題を残した。



写真11 野焼き実験の連続写真



写真12 破れたパック型消火剤の下の様子

4.8 マグネシウム火災の延焼阻止

マグネシウム火災の延焼阻止は、マグネシウム加工工場を設定した。本消火剤は高粘度であれば元来の耐火材の遮熱性が反映され、固体泡の発泡層が嵩高く形成し、

延焼抑止効果も高い。そこで、3.2~3.4節で示した消火剤の粘度が低く、最も遮熱性が低いサンプル 2-4 の場合の消火時の周辺温度を計測した。その結果を図 24 に示す。図 24 中の頂点温度はマグネシウムの燃焼熱によって劇的に昇温するが、噴霧によって瞬時に降温する。噴霧開始して約 180 秒後に一旦頂点の温度が上がったのは、マグネシウムの被覆がまだ完全ではないためであるが、その 20 秒後には 100°C を下回った。その後、頂点温度は 100°C 近傍を保持しており、ほとんど温度の上昇は見られなかった。サンプル 2-4 のマグネシウム表面の被覆は 450 秒に完了している。例えば 450 秒で底面温度と頂点温度を比較すると、底面温度は 900°C を計測しているが、

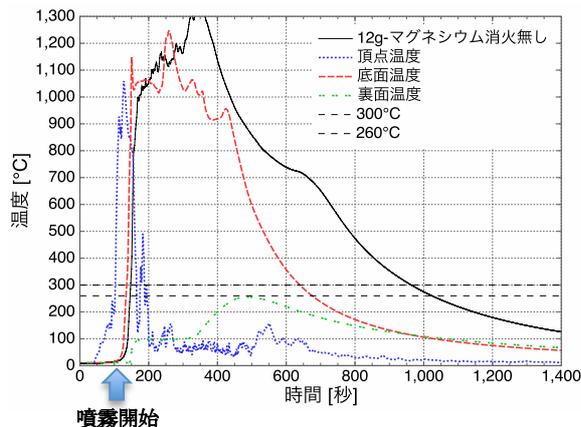


図 24 12g のマグネシウムをサンプル 2-4 で消火した場合の周辺温度と底面温度の経時変化

頂点温度は 100°C 以下を計測している。燃焼が進行することで底面温度が低く（頂点温度は高い）計測された粉末 ABC 消火剤の場合と異なり²³⁾、本消火剤の上方への遮熱性は極めて良好である事が分かった。一方、石膏ボードを 1 枚介した裏面温度はマグネシウム下方への伝熱状況を示す。図 24 の裏面温度は、最も高い温度でさえ木材燃焼温度の 260°C を超えず、良好な遮熱性を発揮している事が分かった。これは、消火剤を大量に噴霧（本消火剤系列に限る）したため、間接的冷却効果が発揮されたものである。この様に固体膜片が集積する被覆物になるサンプル 2-4 においても、周辺温度を充分低くする事ができ、延焼抑止性を持つ事が明らかになった。

5. 本消火剤の環境影響評価

5.1 カラムを用いた消火剤物質の透過性評価

図 25 に示すカラム上方から蒸留水を投入し、カラム下部から 50ml ごと分取した。ここで、カラムに充填した土壌は、黒土焼土を用いた。分取した液の pH を測定し、定常状態と確認できた時点で通液を終了した。蒸留水をカラムに通液した場合の pH と水素イオン濃度の影響を図 26 に示す。ここで、 θ は分取した体積をカラム空間体積で除した無次元化した回数 ($\theta=1$ は上から入れた液が下から出てきたことを示す) を示す。また、図 26 中の点線はプラグフローの場合を示す。 θ が 1.25 まで pH

が上昇し、その後ほぼ一定となった。通水液はカラム内での拡散がほとんど無く、ほぼプラグフローに従う事を確認した。

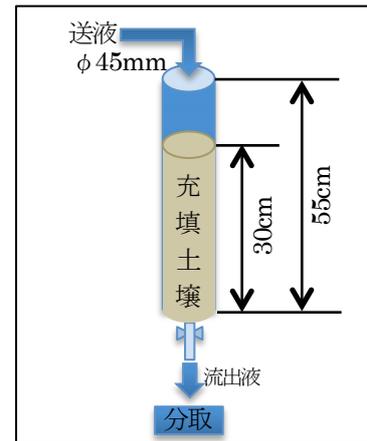


図 25 物質移動実験で用いたカラム

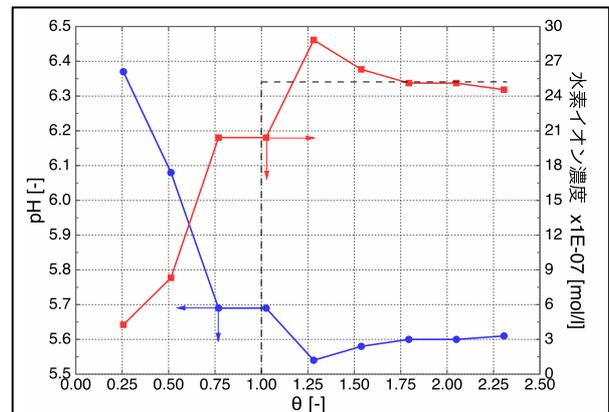


図 26 カラムに通液した場合の流れの影響

5.2 消火剤に含有する成分のカラムを用いた物質移動の挙動把握

カラム内の流れは、押し出し流れである事を確認した。岩本は林野火災の空中消火において、ヘリによる水の有効な投下量は 1.6~2.4 L/m² であると報告²⁴⁾している。そこで、本実験では 2.0 L/m² 相当の消火剤量を図 25 のカラムに投入し、5.1 節の実験と同じ流速の蒸留水を通液する事で、消火剤に含まれる成分の物質移動を調査した。図 27 にカラム透過液の各測定項目の濃度と COD 日間平均値を示す。ここで、図 27 中の x 軸の θ は、カラム

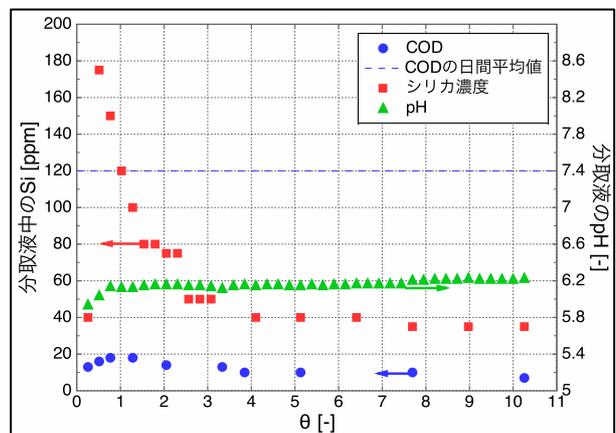


図 27 カラム透過液の各測定項目の濃度と COD 日間平均値

の空間体積を通過した単位体積であり、 $\theta=1$ は通過した液量がカラム空間体積と同量である事を意味する。破線は排水の日間平均CODの排出値である。なお、シリカ濃度に規制値は無く、水道水の基準値(図 27 には不記載)は500 ppmである。本消火剤は強アルカリであり、押し出し流れを考慮すれば、 $\theta=1$ の時に分取した液のpHは強アルカリと考えられる。しかしながら、土壌充填カラムを通過した液のpHは6.23を上回る事無く、土壌のpH緩衝作用が大きいためと考えられる。カラム通過液のCOD値は、 $\theta=0.8$ を最大値とし、それ以降は減少した。最も高いCOD値は20mg-O/Lであり、COD排出基準と比較して非常に低い事が分かった。シリカ濃度も同様の挙動を示し、 $\theta=0.8$ で急激に高くなり最高濃度に達した。その後、 θ の増加と共に緩やかな減少に転じ、 θ が4を超えると消火剤投入前の状態に戻った。ケイ酸化合物由来のシリカも、カラムを透過した全ての液で水道水の基準値以下である事が分かった。本消火剤の液自体はpH値以外の全ての項目にて基準値以下であるが、消火剤投入前の状態を環境回復と見なすと、シリカ濃度が $\theta=4.1$ でほぼ消火剤投入前と同じ濃度になる事が分かった。この知見より、環境が回復するために必要な降水量は、消火剤量に対して約60倍の降水量が必要と試算した。

5.3 消火剤を噴霧した土壌の環境回復期間 4, 5, 7)

本消火剤の地下浸透モデルを検討し、その環境回復までの期間と実際に地面に噴霧した場合と比較検討した。宮崎消防学校内の縦1m x 横1mの地面に、空中消火での水の有効量²⁴⁾である2.0Lの本消火剤を土壌に均一に噴霧し、定位置で写真撮影することで草本の経過観察を行い、実際の回復時間を検討した。表5に試験地での環境回復の様子を示す。噴霧から3日経過まではスギナが主に枯死したが、その後、変化しない期間が続いた。18日目の降水をきっかけに草本の状態が好転し、草本の成長および幼草の芽吹きも確認できた。23日経過するとこれまで点在していた消火液残渣も完全に見られなくなり、噴霧領域全体で草本の成長する勢いが感じられた。この消火液残渣の消失は、小櫃の示す非加熱の未重合体は潮解する結果²⁵⁾と同じである。降水後に各段階で変化を生じていることから、自然環境が回復するためには、雨が必須条件である事が分かった。これらのことより本消火剤を環境に噴霧した場合は、その噴霧量の15~45倍の降水量が必要である事が分かった。これはカラム実験結果とほぼ一致している。宮崎市の気象データを基に、環境回復に必要な時間を試算すると、冬期では約1ヶ月と見積もった。

以上のように空中消火での有効投下量と同量を設定して実験を行った結果、本消火剤は環境に与える影響はほとんど無いことが明らかとなった。

表5 閉鎖土壌に噴霧した場合の環境回復期間

経過日数と天気状	草本の状態
初日 12/19 晴れ	
8日経過 12/27 曇り	
23日経過 1/11 晴れ	
92日経過 3/21 晴れ	

6. 消火剤の生産プロセス構築

6.1 濃縮限界の調査

本消火剤の基材は、チキソトロピー性を有しており、製造する際に大きな労力を伴う。消火剤原液のチキソトロピー性が大きくなる前に、本消火剤を調節すれば、製造操作は非常に単純にすることができる。そこで、詳細に調査すると、粘度が高い状態では、比重の差が大きく、攪拌が必要である事が分かった。製造工程簡略化のために、消火剤原液の粘度を調節すると、水を投入しただけで良好な本消火剤を生産する事ができた。この事より、本消火剤製造の最終工程において、攪拌機を省略できる事が分かった。

6.2 ラボスケールの基礎製造プロセス構築

消火剤の製造プロセスには、2つの工程が必要である。前工程で用い

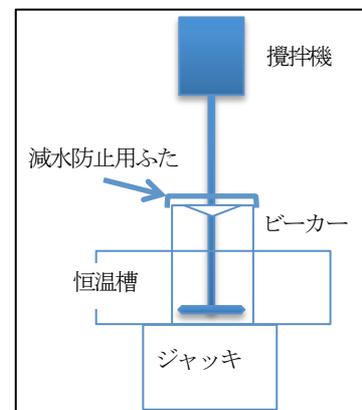


図28 プロセス構築実験の装置・用具の配置

たラボ装置を図 28 に示す。恒温槽に水を投入し、設定した任意液温にした。任意温度になった後、溶液を 1L ビーカーに秤取り、恒温槽内に設置した。その後、1L ビーカーに添加物を投入し、直ちに攪拌機を用いて攪拌（目盛 3.0）した。ラボスケールの実験では、前工程の操作時間と温度の関係を調査し、温度が高いほど良好である事が分かった。プロセスを構築するためには液温が上昇する時間も見込む必要がある。そこで、実際に使用するヒーターを用い、液温の加熱挙動を調査した。加熱操作の実験結果を図 29 に示す。ここで、予備加熱ありは前日から設定した温度まで加熱保温した状態から実験

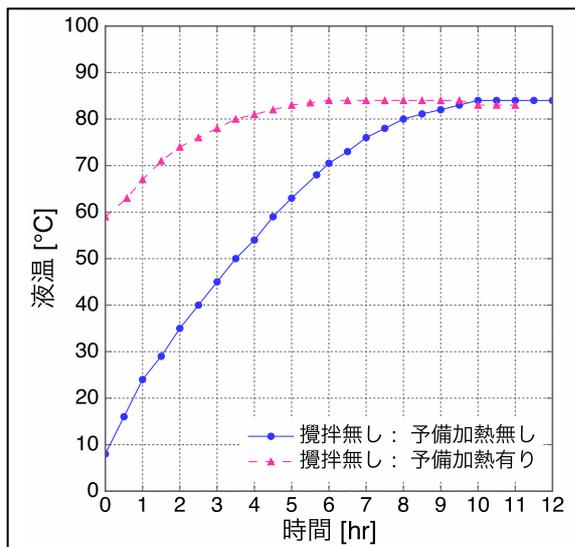


図 29 100L スケールの液温上昇挙動

当日に加熱した状態を示す。図 29 中の加熱温度および加熱に要する時間を前工程の一因として総合的に判断し、前工程のプロセスを構築した。

6.3 100L スケールの実証試験

生産プロセスの溶解工程においては、6.2 節で効率良く製造可能であることを示した。実スケールに近い100L サイズにて、生産現場で良く起こりそうな誤操作を設定

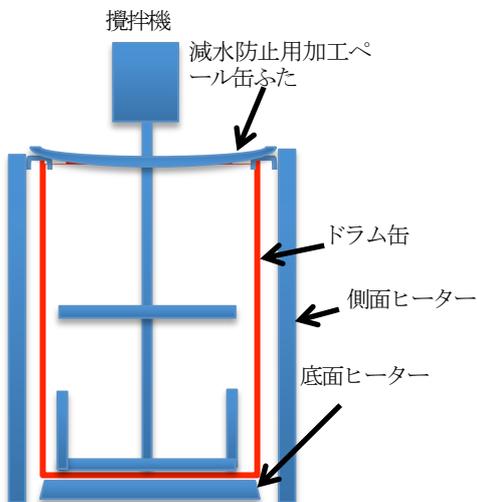


図 30 100L 実証実験の装置・用具の配置

し、ラージスケールでの不具合点を明らかにすると共に不具合が起こった場合のトラブルシューティング法を獲得することを目的とした。以下の実験で用いた装置を図 30 に示す。

誤操作 1 の設定：「手抜き」

生産プロセスで最も良く起こる間違いが、前工程時に発生すると考えられる。スケールアップの影響により、添加物を大量に投入すれば液中で良い分散状態にすることが困難になるためである。そこで誤操作 1 の条件を、添加物をできるだけ大量に投入し、添加物の総重量を満たすまで行うことと設定する。

誤操作 2 の設定：「うっかりミス」

前工程を続けると、粘度の高いヒドロキシゾルとなる。そこで誤操作 2 の条件を、溶解工程を長時間続け、ゲル状に調製すると設定する。これら誤操作は、同時に併せて行った方が効率良いため、双方を同時に行った。

図 31 に液温の経時変化と写真を示す。ここで、赤線と青線で液温を示す。

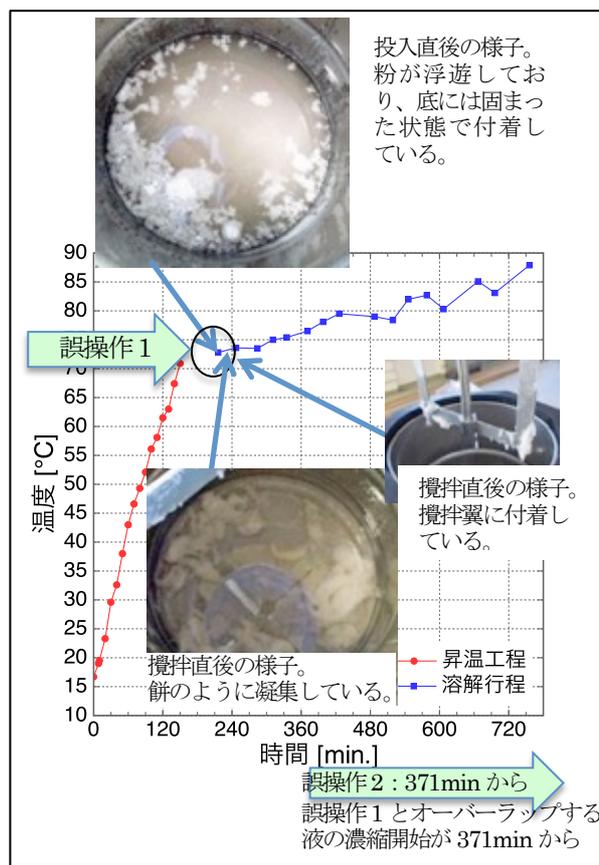


図 31 昇温工程と溶解工程における液温の経時変化と溶液の様子

誤操作 1 で添加剤を所定量秤取って、一気に投入した様子が図 31 の上の写真である。液面には添加物の粉が浮遊し、ドラム缶の底には硬く凝集した状態で附着している。そのまま攪拌翼をドラム缶に挿入し、回転させると装置の故障や事故が発生するため、注意が必要である。

凝集物を引きはがした様子を図 31 の下 2 つの写真に示す。凝集物は搗き立ての餅のような状態となっており、混じり合わない事が観察できる。短時間攪拌して、攪拌翼を上げると図 31 の右の写真のように攪拌翼に附着していた。この凝集物の処理は困難であり、完了するまで約 9 時間を要した。以上の様に誤操作 1 の手抜きにおける現象を再現し、不具合点を解決することで手抜きのトラブルシューティングを行った。

誤操作 2 を設定するため、溶液をゼラチン状のゲルに固化した。ゲルの表面は硬い泡が散在していた。本実験では全ての材料を有効に使用する為、消泡する手段を選択し、誤操作 2 を進めた。攪拌機で攪拌を試みたが、ドラム缶内のゲルは動かず、攪拌機自体が動いてしまった。種々ゲルを処理する方法を検討したが、最終的にはゲルを薄く削り取る方法を選択した。写真 13 にその時の様子を示す。この作業は非常に神経を使い、総作業時間は



写真 13 ゲルを削り取った様子

10 時間に及んだ。また、削り取りが上手くいった場合は、攪拌機は不動のままであり、失敗した場合は攪拌機が動いた。そのため、事故を起こす作業と確定し、ゲル状に固まらない様にプロセス設計をする必要があることが明らかとなった。一応、ゲル表面を薄く削り取ることでトラブルシューティングは出来るが、最も避けたい事象である。

6.4 消火液充填工程の構築

生産工程で調製した消火剤原液は、計量器由来の多少のブレが生じる。そのブレは、水で希釈して本消火剤を製造する時の生産管理指数を悪くし、精度の悪くバラツキが大きい製品になってしまう。そのため、製造出発原料である消火剤原液の pH などの指標を揃える必要がある。そこで生産直後の原液の pH を一定にする条件を実験的に明らかにし、本消火剤を 20L プラコンテナに充填する作業の明確化を図ることで、充填工程の構築化を行った。バッチ式にて充填作業を行った。ポリコンテナを希釈混合容器と見立てて充填した。希釈プロセスなので、通常は攪拌工程を必要とするが、既に 6.1 節で解決している。そのため、充填工程において、攪拌機は不要である。以上の様に系外に消火剤成分の出ないプロセスを構築した。

まとめ

本委託研究では以下の知見が得られた。

- 1) ケイ酸化合物の消火剤への適用性および燃焼物に対する被覆状態を検討し、その消火能力について水を基準とした場合の倍数として表すことで、消火剤組成を探索した。また、クリブモデルを段階的にスケールアップし、熱的に厳しい条件の下で消火剤組成の特定および消火能力を定量化した。
 - 2) マグネシウム火災に対する消火剤の開発は、消火剤の様態（固体から液体まで）に依存する消火挙動を検討し、マグネシウム消火に有効な状態を把握した。更に、スケールアップしたマグネシウムに対して、粘度の異なる消火剤を噴霧し、消火挙動に対する詳細な調査を行った。また、被覆状態及び消火後のマグネシウム内部を調査し、消火に至るまでの被覆物のガスバリア性を評価し、安全性の高い状態で消火できる事を明らかにした。
 - 3) 延焼阻止に関しては、木材火災とマグネシウム火災に対して行った。木材火災の延焼阻止では、燃焼する木材クリブの未燃木材クリブへの着火距離と消火剤粘度の関係調査、飛び火クリブでは、野地板の燃え抜けに対する消火剤粘度依存性を調査し、三生技研が開発した耐火シートと比較検討した。野焼きの延焼阻止では、傾斜地に枯れ草を集積した箇所へ消火剤を噴霧した場合およびパック型消火剤を設置した場合にて検証し、パック型の設置状態が良ければ延焼を阻止出来ることを明らかにした。
 - 4) 環境親和性評価においては、本消火剤の地下浸透モデルを検討し、その環境回復までの期間と実際に地面に噴霧した場合と比較検討し、実証した。
 - 5) 消火剤の生産プロセスを、ラボスケールで構築し、実生産規模に近い 100L スケールにて実証した。
- 上述知見は木材火災とマグネシウム火災を同時消火できる可能性を示した。開発が進んで消防車への搭載、消防本部への配備や社会実装等で確認・実証試験を経て、最終的には地域への消防団への配備に繋がれば幸甚である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、宮崎県消防学校の施設を使用させていただきました。各位の支援に対して謝意を表します。

参考文献

- 1) 平成 29 年度 消防白書
- 2) 東京消防庁, 消防車両, (指揮・支援系車両) 資材搬送車,
http://www.tfd.metro.tokyo.jp/ts/soubi/car/06_10.htm, (参照 2018.05.21) .

- 3) 三生技研株式会社、国立大学法人宮崎大学；“感温性無機組成物,”特許第 5854422 号 (平成 27 年 12 月) .
- 4) 真 隆志, 菅原鉄治, 塩盛弘一郎; “感温性素材を利用した新規消火剤,” 平成 29 年度日本火災学会研究発表会, pp.60-61, 平成 29 年 5 月 20 日～21 日, 東京.
- 5) 真 隆志, 菅原鉄治, 塩盛弘一郎; “ケイ酸化合物を利用した消火剤の開発,” 宮崎大学産学・地域連携センター第 24 回技術・研究発表交流会, p.54, 平成 29 年 9 月 22 日, 宮崎.
- 6) 真 隆志, 菅原鉄治, 塩盛弘一郎; “ケイ酸化合物を用いた消火剤の検討,” 第 55 回燃焼シンポジウム, pp.478-479, 平成 29 年 11 月 13 日～15 日, 富山.
- 7) 真 隆志, 菅原鉄治, 松木巖生, 塩盛弘一郎; “感温性を有する新規消火剤の消火特性と物性,” 第 65 回全国消防技術者会議, pp.178-186, 平成 29 年 11 月 29 日～30 日, 東京.
- 8) 真 隆志, 菅原鉄治, 松木巖生, 塩盛弘一郎; “水ガラスを主成分とした新規な被覆形成消火剤の開発と消火特性,” 科学・技術研究, vol.7, pp.43-50(2018.6).
- 9) 高橋哲, 竹元昭夫; “少量水による大火災の延焼阻止技術の開発に関する研究報告書,” 独立行政法人消防研究所, 消防研究所研究資料, Vol.39, pp.11-76(1997).
- 10) 高橋哲; “燃焼木炭の消火,” 消防研究所報告, Vol. 49, pp.7-13, 1980.
- 11) 高橋哲; “木材火災の消火 –注水中の重量増加速度および消火時間-,” 日本火災学会論文集, Vol. 30, No.1, pp.31-40, 1980.
- 12) 高橋哲; “水系消火剤の作用機構と効率,” 消防研究所報告, Vol. 56, pp.7-11, 1983.
- 13) 高橋哲; “水による固体可燃物火災の消火と延焼阻止の機構に関する研究報告書,” 独立行政法人消防研究所, 消防研究所研究資料, Vol.56, pp.2-63 (2002).
- 14) 木田甫; “木材の井げた積みの火災を消火するのに必要とする水の量,” 消防研究所報告, Vol. 36, pp.1-6(1973).
- 15) 江守一郎, 斉藤孝三火災における相似模型(第 1 報, 定在火災に関する相似則) . 日本機械学会論文集(B 編) , Vol.51, No.466, pp.1892-1898(1985).
- 16) 湖浜重実; “ポリケイ酸エステルの生成と縮重合,” 熱硬化性樹脂, Vol.4, No.2, pp.80-89(1983).
- 17) 坂本剛, 小川喜久子, 宮部慎介; “ケイ酸ソーダの品質比較と SiO₂ の分子構造の解析,” CREATIVE, No.2, pp.35-41(2001).
- 18) 望月真, 山東俊, 佐藤和広; “金属粉に関連する火災の消火方法に関する検証,” 消防技術安全所報, Vol.46, pp.96-101(2009).
- 19) 真 隆志, 菅原鉄治, 塩盛弘一郎; “水ガラス系消火剤を用いた Mg 粉末消火について,” 平成 30 年度日本火災学会研究発表会, pp.350-351, 平成 30 年 5 月 29 日～30 日, 北九州.
- 20) 根本昌平, 楠本直樹, 山越靖之, 塚原学, 海和晋史, 町井雄一郎; “マグネシウム火災に対する乾燥砂等の消火効果に関する検証,” 消防技術安全所報, Vol.52, pp.48-59(2015).
- 21) 板谷清司, 岸岡昭, 木下真喜雄; “窒化マグネシウムおよび関連化合物の諸性質,” Gypsum & Lime, Vol.250, pp.40-48(1994).
- 22) 廖 赤虹, 坂本直久; “圧縮空気泡による木材の延焼阻止効果について,” 火災, 67, pp.27-32(2017).
- 23) 根本昌平, 楠本直樹, 塚原学, 海和晋史, 町井雄一郎; “マグネシウム火災に対する金属火災用消火薬剤及び ABC 火災用粉末消火薬剤の消火効果に関する検証,” 消防技術安全所報, Vol.52, pp.60-68(2015).
- 24) 岩本真司; “環境に配慮した林野火災用消火剤の開発,” 古川電工時報, Vol.132, pp.48-51, 平成 25 年 9 月.
- 25) 小櫃正道; “シリカゾル及びアルカリケイ酸塩水溶液による金属表面処理,” 実務表面技術, Vol.30, No.2, pp.56-61, 1983.