

形状による危険性について

(H26 度検討会資料Ⅲ-3「マグネシウム等における消防活動阻害性等について」より一部抜粋)

4-1 マグネシウム（危険物）に係る現状の規制

マグネシウムについては、消防法第2条に基づき、「別表第一の品名欄に掲げる物品で、同表に定める区分に応じ同表の性質欄に掲げる性状を有するもの（危険物の規制に関する規則第1条の3に規定する品名から除外されるものを除く）」の場合、消防法令上の危険物（可燃性固体）に該当する。

消防法

第2条 この法律の用語は左の例による。

7 危険物とは、別表第一の品名欄に掲げる物品で、同表に定める区分に応じ同表の性質欄に掲げる性状を有するものをいう。

危険物の規制に関する規則

第1条の3

3 法別表第一備考第六号の形状等を勘案して総務省令で定めるものは、次のものとする。

- 一 目開きが2ミリメートルの網ふるいを通過しない塊状のもの
- 二 直径が2ミリメートル以上の棒状のもの

4-2 マグネシウム等の危険性

危険物に該当するマグネシウムについては、以下の危険性が指摘されている。

- ・表面積が大きいほど、反応性が高い。
- ・形状が小さいほど、着火しやすい。また、鋭利な部分は着火しやすい。
- ・粉じん爆発の危険性がある。

表4-1 粉塵爆発の最小発火エネルギー等

粉塵(200 メッシュ以下)	発火温度(°C)	最小発火エネルギー(10^{-3} J)	下限界(g/m^3)	最大爆発圧力(kg/cm^2)	圧力上昇率($\text{kg}/\text{cm}^2/\text{s}$)	
					平均	最大
チタン	330	10	45	5.6	239	703
アルミニウム	640	15	40	6.3	246	703
マグネシウム	520	40	20	6.6	211	703
亜鉛	600	650	480	3.5	42	123

※北川 徹三、「化学安全工学」、日刊工業新聞、昭和45年2月

4-3 実験等による危険性の確認

マグネシウムの切削行程で発生する切削屑については、電子顕微鏡等により、以下の特徴が確認された。

- ・切削面には孔等があるため、比較的表面積が大きい。
- ・切削屑では、波上の凹凸や縞模様等が確認されるため、比較的表面積が大きい。
- ・切削屑では、切断部分に鋭利な箇所が見られた。

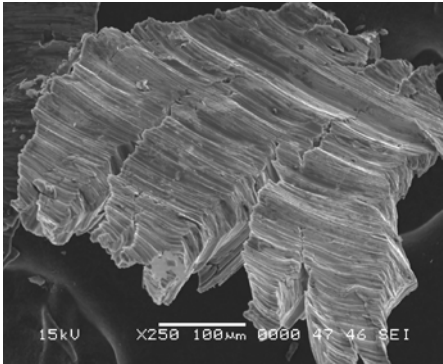


写真 4－1 実際の切削屑の電子顕微鏡による
拡大写真

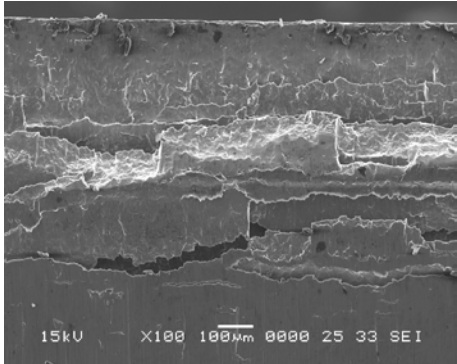


写真 4－2 試料No.④（切削部分）の電子顕微鏡
による拡大写真

- 以上から、形状の点においては、
- ・比較的表面積が大きい切削面は水との接触する面積も大きく、注水による水と反応しやすいと考えられる。波上の凹凸や縞模様等が確認される切削屑についても同様に言える。
 - ・切削屑では、切断部分に鋭利な箇所が見られたことから、前述のとおり他の部分と比較して着火危険性が高いと言える。

4－4 小ガス炎着火試験による危険性の確認

試料No.①～⑦及び実際の切削屑を使用して、消防法令に規定する小ガス炎着火試験を行い、着火のしやすさを確認した。その結果、表 4－2 のとおり全ての試料について不着火となった。

表 4－2 試料No.①～⑦における小ガス炎着火試験の結果

試料No.	試料の種類(mm)	着火の有無
①	Mg 合金 2.0×2.0×2.0	不着火
②	Mg 合金 2.5×2.5×2.5	不着火
③	Mg 合金 3.0×3.0×3.0	不着火
④	Mg 合金 0.5×10.0×10.0	不着火
⑤	Mg 合金 1.0×10.0×10.0	不着火
⑥	Mg 粉末	不着火
⑦	Mg リボン	不着火

マグネシウムの火災特性及び放水時の反応特性

(H26 度検討会資料Ⅲ-3「マグネシウム等における消防活動阻害性等について」より一部抜粋)

1-1 Mg の火災特性及び放水時の反応特性

はじめに、各種調査等から、次のとおり Mg の火災特性及び放水時の反応特性を整理することができる。

- (1) Mg が燃焼すると、空気中の酸素との酸化反応（燃焼反応）が起こり、白色固体の MgO が生成される。 $(2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO})$

また、その反応は、Mg 自身の燃焼熱により徐々に促進され、一定の条件下で、途中から燃焼反応が一気に進む。

燃焼していなくとも、高温の Mg が水と反応し、水素が生成される。 $(\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2 \uparrow, \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2 \uparrow)$

- (2) Mg が激しい燃焼反応を起こしている時は、空気中の窒素とも反応して Mg_3N_2 が生成される。 $(3\text{Mg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2)$

この際に、水が存在するとさらに反応が進み、MgO と共に NH_3 が生成される。 $(\text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{MgO} + 2\text{NH}_3 \uparrow)$

- (3) 水との接触面積が大きいほど反応が進みやすいことから、Mg の形状が粉粒体又は成形体であっても、粒径が小さいもの又は肉薄のものほど、火災放水時における水素やアンモニアの発生量が多くなると想定される（Mg は切削面が肉薄・鋭利なほど危険物の性質が顕著に現れ、その部分が着火しやすくなる。）。

- (4) ここで水素及びアンモニアに係る危険性を整理すると、次のようになる。

ア 水素が発生し、爆発が起こる。（爆発下限界である 4.1%を超える濃度となる場合）

イ アンモニアが発生し、爆発が起こる。（爆発下限界である 15%を超える濃度となる場合）

ウ アンモニアが発生し、有毒な濃度に至る。（許容濃度 25ppm 又は短時間暴露時刺激を起こす最小濃度約 200ppm 超）

エ アンモニアが発生し、水に溶けて毒性のある強アルカリの水溶液が発生する。

消防活動阻害性

(H26 度検討会資料Ⅲ-3「マグネシウム等における消防活動阻害性等について」より一部抜粋)

2-2 消防活動阻害性

消防活動阻害物質については、前述のとおり、消防法第9条の3に基づきその届出が義務づけられており、危険物の規制に関する政令第1条の10により届出を要する物質が指定されている。

危険物に該当しない大きさのマグネシウム等については、消防法令により規制されないものの、消防隊の注水による水と反応することにより、爆発性のある可燃性発生ガスが発生するなど、一定の消防活動阻害性が認められる。しかし、そのように水との化学反応を起こして生じる上述のような性質については検討の余地があり、また、実験を通じた科学的な知見が得られていない現状がある。今回行った基礎実験については、そのような性質を確認した。

なお、この基礎実験では、試料として主に危険物に該当しない大きさのマグネシウム等を使用した。また、加熱した試料に水を接触させたときに起こる現象、温度変化の記録（実験1）、発生ガスの定性及び定量（実験2）を行った。

2-2-1 温度（発熱量）の上昇

基礎実験の実験1に関して、図2-1に、試料No.①（Mg合金、2.0mm×2.0mm×2.0mm）について、加熱温度200℃で直状水を投下したときの温度変化を、図2-2に、試料No.①について、加熱温度200℃で噴霧水を投下したときの温度変化をそれぞれ示す。

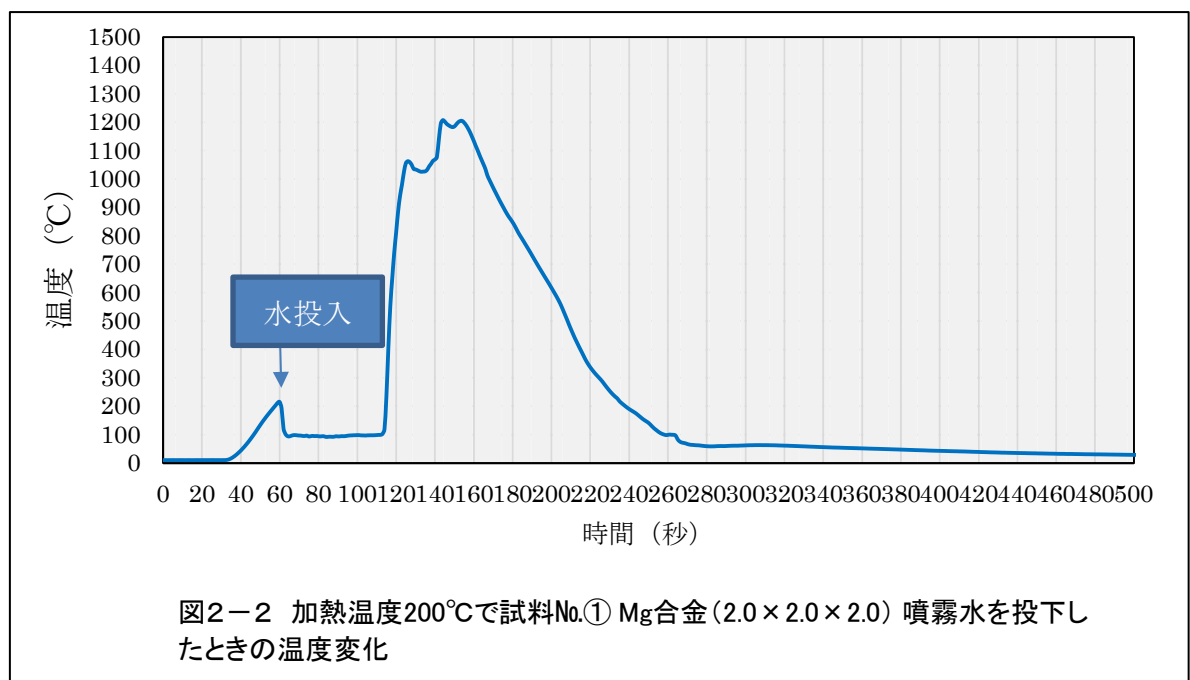
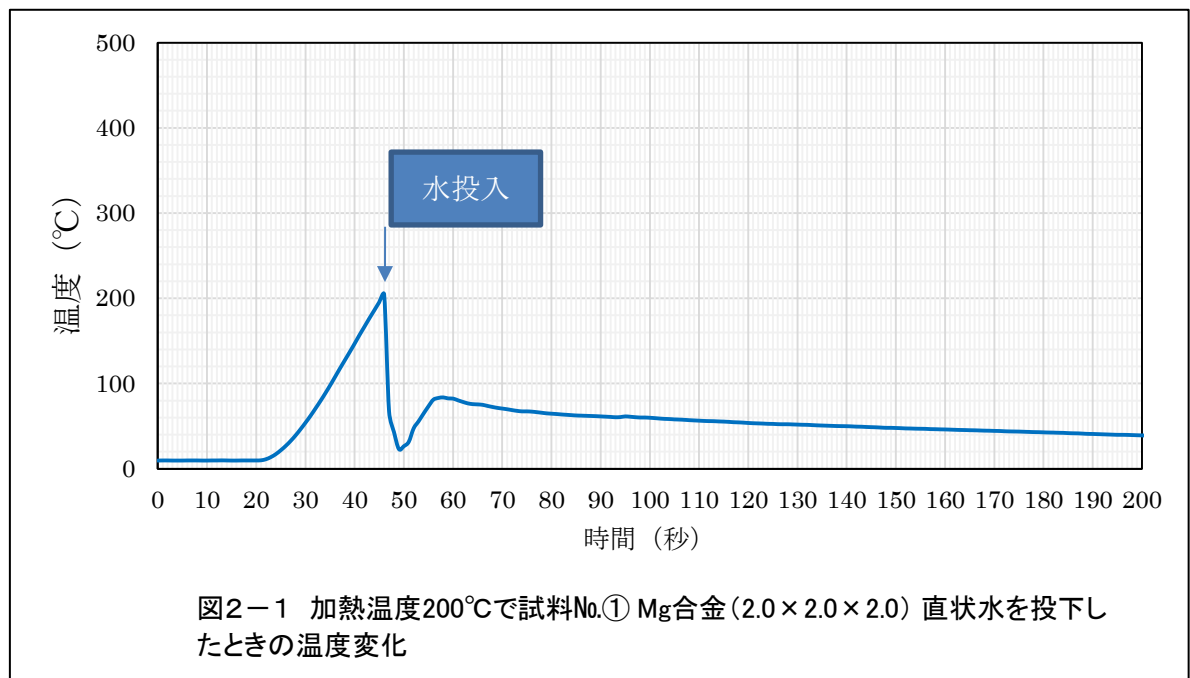


図2-1及び図2-2共に、水を投入した後は一旦温度が急激に下がるが、その後温度上昇が見られる。

また、直状水では温度上昇が一定程度に抑えられているものの、噴霧水では水投入後しばらく約100℃を保った後、急激な温度上昇があり、1,200℃以上の高温に達していること

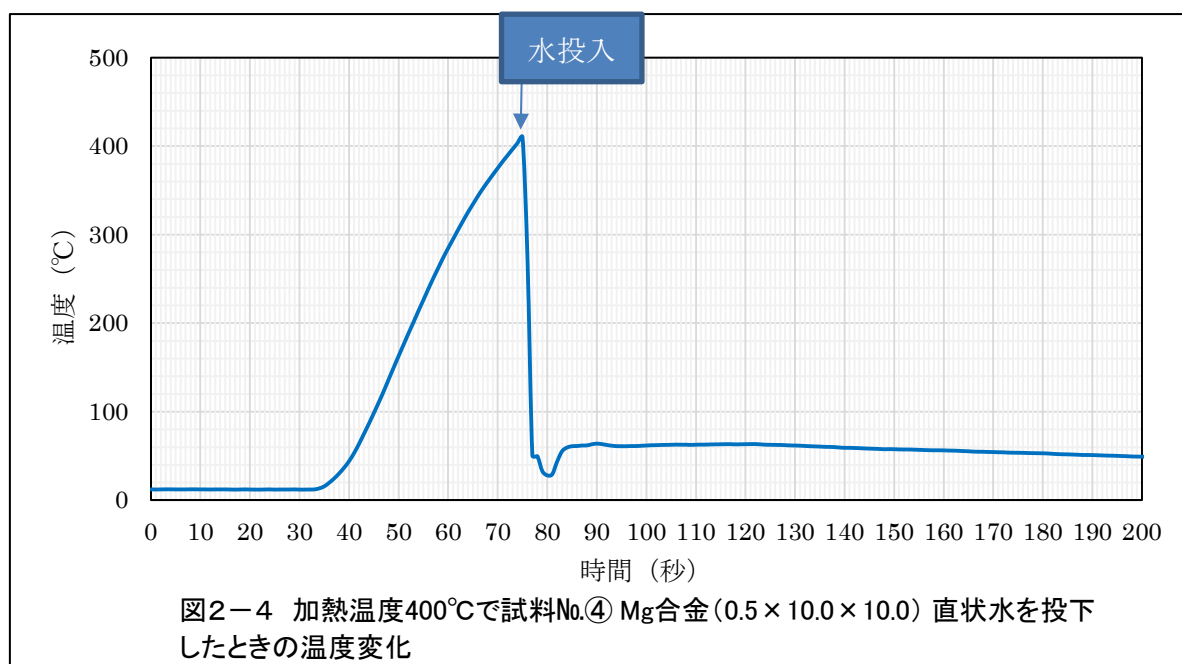
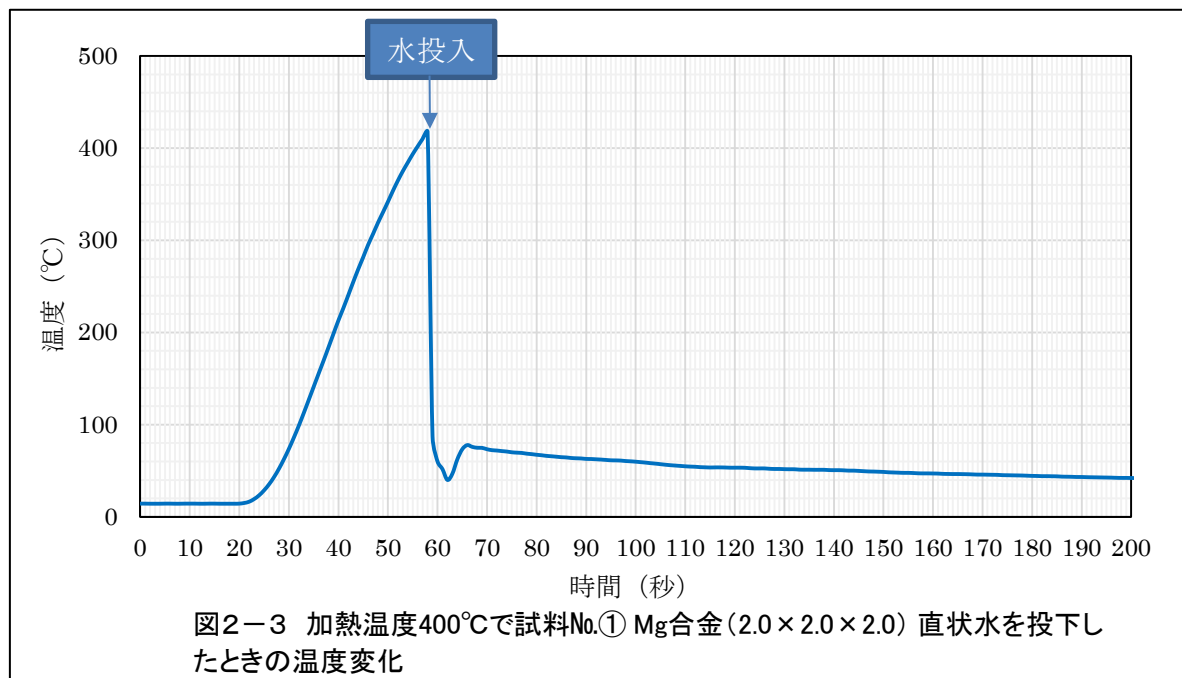
が分かる（図２－２）。

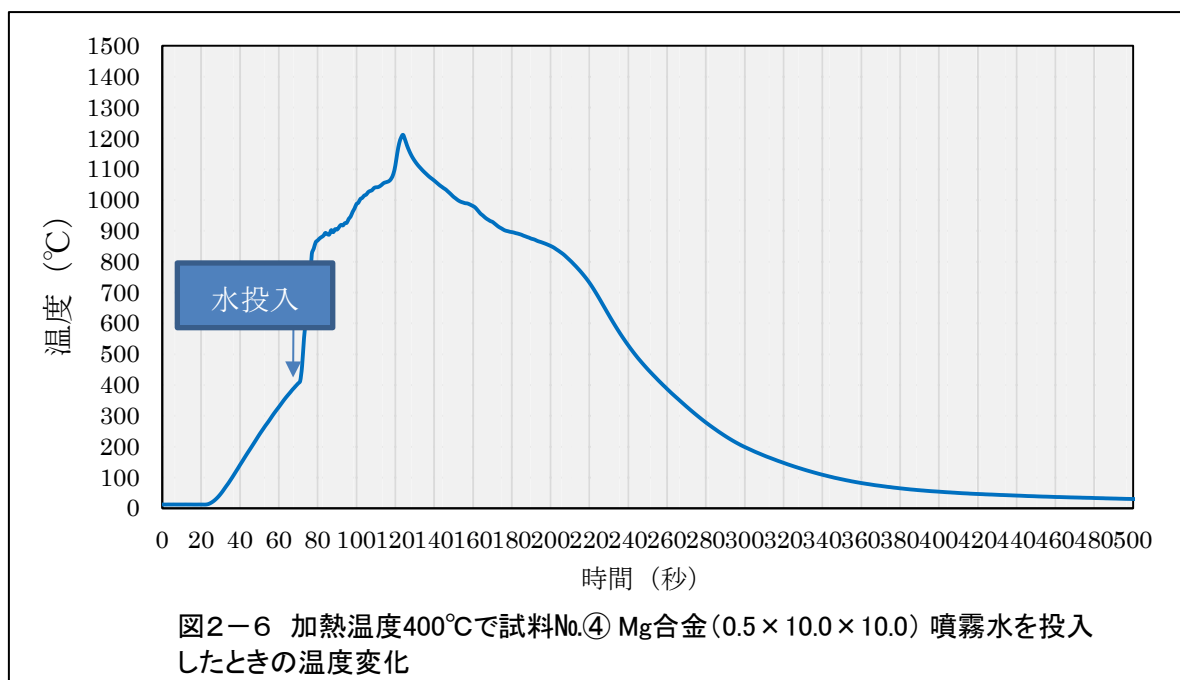
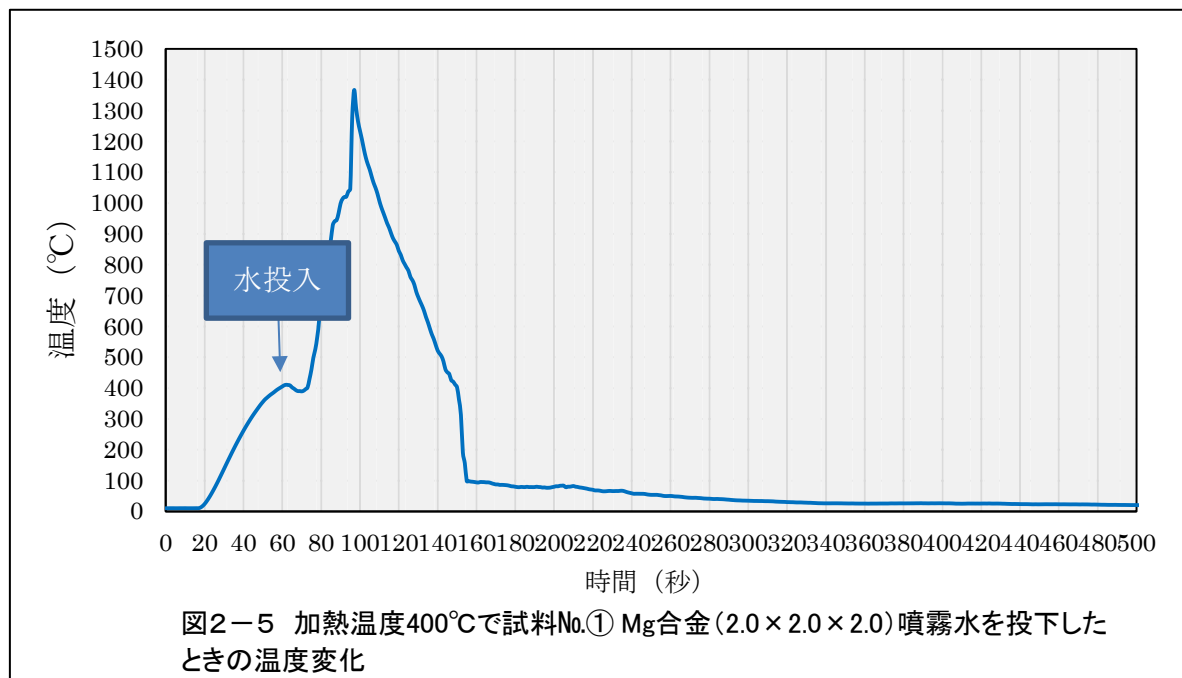
このことから、約 200℃に加熱した試料では、直状水と比較して噴霧水の方が、マグネシウム等の燃焼が促進される傾向があると言える。また、噴霧水では、燃焼が促進された結果、激しい燃焼現象が見られたことから、一定の条件においては、激しい燃焼を伴う酸化反応に至ると言うことができる。

ここで、本実験の実験１の結果について表２－１に示す。また、試料及び注水の種類ごとの時間に対する温度変化を図２－３から２－６に示す。

表２－１ 実験１における現象の観察結果等

試料No.	試料の種類と加熱温度	注水の種類	現象の観察結果	最高到達温度(℃)
①	Mg 合金 2.0×2.0×2.0 約 400℃	直状	燃焼を伴う発熱反応	303.6
		噴霧	激しい燃焼を伴う発熱反応	1211.5
②	Mg 合金 2.5×2.5×2.5 約 400℃	直状	燃焼を伴う発熱反応	99.9
		噴霧	激しい燃焼を伴う発熱反応	1350.4
③	Mg 合金 3.0×3.0×3.0 約 400℃	直状	燃焼を伴う発熱反応	99.7
		噴霧	激しい燃焼を伴う発熱反応	1366.5
④	Mg 合金 0.5×10.0×10.0 約 400℃	直状	燃焼を伴う発熱反応	332.6
		噴霧	激しい燃焼を伴う発熱反応	1230.9
⑤	Mg 合金 1.0×10.0×10.0 約 400℃	直状	燃焼を伴う発熱反応	99.8
		噴霧	激しい燃焼を伴う発熱反応	1198.7
⑥	Mg 粉末 約 400℃	直状	燃焼を伴う発熱反応	346.8
		噴霧	激しい燃焼を伴う発熱反応	1097.4
⑦	Mg リボン 約 400℃	直状	燃焼を伴う発熱反応	165.9
		噴霧	激しい燃焼を伴う発熱反応	1271.1
⑧	Mg 合金インゴット 約 370℃	直状・噴霧	激しい水の蒸発	368.8 ※注水直前の温度





これらの結果から、約 400°Cに加熱した試料でも、前述と同様に、直状水であれ噴霧水であれ、投入後に一定程度の温度上昇が見られ、直状水と比較して噴霧水の方が、マグネシウム等の燃焼が促進される傾向があると言える。また、噴霧水では、燃焼が促進された結果、激しい燃焼現象が見られたことから、一定の条件において噴霧水は、激しい燃焼を伴うマグネシウム等の酸化反応に至ると言うことができる。

なお、本実験の前に実施した予備実験においても、同様の傾向が見られた。

また、今回の基礎実験では熱流束の測定を行っていないが、マグネシウムの燃焼に伴う熱流速については文献のとおりであり、輻射熱の影響は、消防活動上想定される範囲内であると考えられる。

2-2-2 水素の発生

実験2においては、加熱された金属と水とが化学反応を起こし、発生する水素の定量分析を行った。なお、定性分析の結果では、水素以外の成分は検出されなかった。

実験2における発生水素濃度を、表2-2に示す。

表2-2 実験2における発生水素濃度一覧

試料No.	試料の種類(mm)	水素濃度 (%)	100 m ³ の作業所で水素 濃度が4%に達する 試料量(換算値)(t)	pH 測定 結果	備考
①	Mg 合金 2.0×2.0×2.0	0.08	138.8	pH7	危険物
②	Mg 合金 2.5×2.5×2.5	0.12	92.5	pH7	非危険物
③	Mg 合金 3.0×3.0×3.0	0.04	277.5	pH7	非危険物
④	Mg 合金 0.5×10.0×10.0	0.06	184.0	pH7	非危険物
⑤	Mg 合金 1.0×10.0×10.0	0.03	369.0	pH7	非危険物
⑥	Mg 粉末	1.04	10.7	pH8	危険物
⑦	Mg リボン	0.27	41.1	pH7	非危険物

この結果から、非危険物の中では、試料No.⑦のマグネシウムリボンにおける水素濃度が最も高かったことが分かる。

なお、水素の最着火エネルギーは、メタンやエタン等の他の可燃性ガスと比較して0.019mJ と低く、酸素不足の環境でも爆発しやすいと言えることから、消防活動上は特に注意を要する。

一方、実験1において、試料から高さ約160～170cmの位置に、水素ガスが100ppmで鳴動する水素濃度計、水素ガスが20%LELで鳴動するガス測定器を設置したが鳴動することはなく、記録された数値も0%LELを維持していた。

また、注水量や試料量を変化させた実験については未実施であるため、今後、それらの違いによる水素濃度の変化を、実験的に確認する必要があると考えられる。

また、マグネシウムと比較するため、一定の条件※において、マグネシウム以外の金属としてアルミニウム及びチタニウムの水との反応性について簡易的に補足実験を行った。その結果は、表2-3のとおりとなり、反応速度定数に大きな差はなく、熱水との反応性と

水素の発生量に関しては、金属間に大きな差は見られなかった。

※今回の補足実験では、気体の流量測定代わりに、水素濃度計における測定プローブ内の気体が1分ごとに入れ替わるものと仮定した。

表 2－3 熱水と金属との反応に関する反応速度定数等

No.	種類(mm)	反応速度定数(1/min)	水素発生量(mL/g)	備考
1	Mg 合金 0.5×1.0×1.0	0.21	0.101	非危険物
2	Mg 合金 3.0×3.0×3.0	0.10	0.215	非危険物
3	Al 約 0.5×1.0×1.0	0.19	0.838	非危険物
4	Al 粉(約 0.5～1.0)	0.21	1.269	非危険物
5	Ti 粉(0.84 以下)	－	0	非危険物

この結果から、マグネシウム以外の金属（アルミニウム粉・板及びチタニウム粉）に関して、マグネシウム等と同様に水との反応性を確認する必要性は低いと言える。

2－2－3 アンモニアの発生

アンモニアは水によく溶解するため、実験 1 では主に、実験後の臭気の有無及びリトマス試験紙を使用し、注水した水の pH 濃度を測定するとともに、臭気等によりその有無を判断した。表 2－4 に、実験 1 におけるアンモニアガス測定等の結果一覧を示す。なお、試料から高さ約 160～170cm の位置に、アンモニアガスが 20ppm で鳴動するガス測定器を設置したが鳴動することはなく、記録された数値も最大で約 3ppm 程度であった。

また、実験 2 についても、注水した水の pH 濃度を測定した。その結果は前述の表 2－2 のとおりである。

表 2－4 実験 1 におけるアンモニアガス測定等の結果一覧

試料No.	試料の種類(mm)	注水の種類	アンモニア臭気	pH 測定結果	測定器鳴動
①	Mg 合金 2.0×2.0×2.0	直状	なし	pH8～10	なし
		噴霧	なし	pH9～11	なし
②	Mg 合金 2.5×2.5×2.5	直状	なし	pH8～10	なし
		噴霧	なし	pH9～11	なし
③	Mg 合金 3.0×3.0×3.0	直状	なし	pH8～10	なし
		噴霧	なし	pH9～11	なし
④	Mg 合金 0.5×10.0×10.0	直状	なし	pH8～10	なし
		噴霧	なし	pH9～11	なし
⑤	Mg 合金 1.0×10.0×10.0	直状	なし	pH8～10	なし

		噴霧	なし	pH9～11	なし
⑥	Mg 粉末	直状	なし	pH8～10	なし
		噴霧	なし	pH9～11	なし
⑦	Mg リボン	直状	なし	pH8～10	なし
		噴霧	なし	pH9～11	なし
⑧	Mg 合金インゴット	直状・噴霧	なし	－	なし

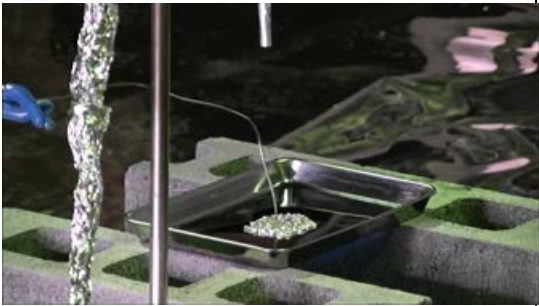
注水方法の違いによる危険性

(H26 度検討会資料Ⅲ-3「マグネシウム等における消防活動阻害性等について」より一部抜粋)

3-1 注水時に見られる現象

試料の種類ごとに確認された現象（代表例）を表 3-1 に、注水の種類ごとに確認された現象（代表例）を表 3-2 にそれぞれ示す。また、それらに関連した時間に対する温度変化を、図 3-1 及び 3-2 に示す。

表 3-1 試料の種類ごとに確認された現象（代表例）

時期	①Mg 合金 2.0×2.0×2.0 直状水	②Mg 合金 0.5×10.0×10.0 直状水
A 加熱開始		
B 注水直前		
C 注水直後		

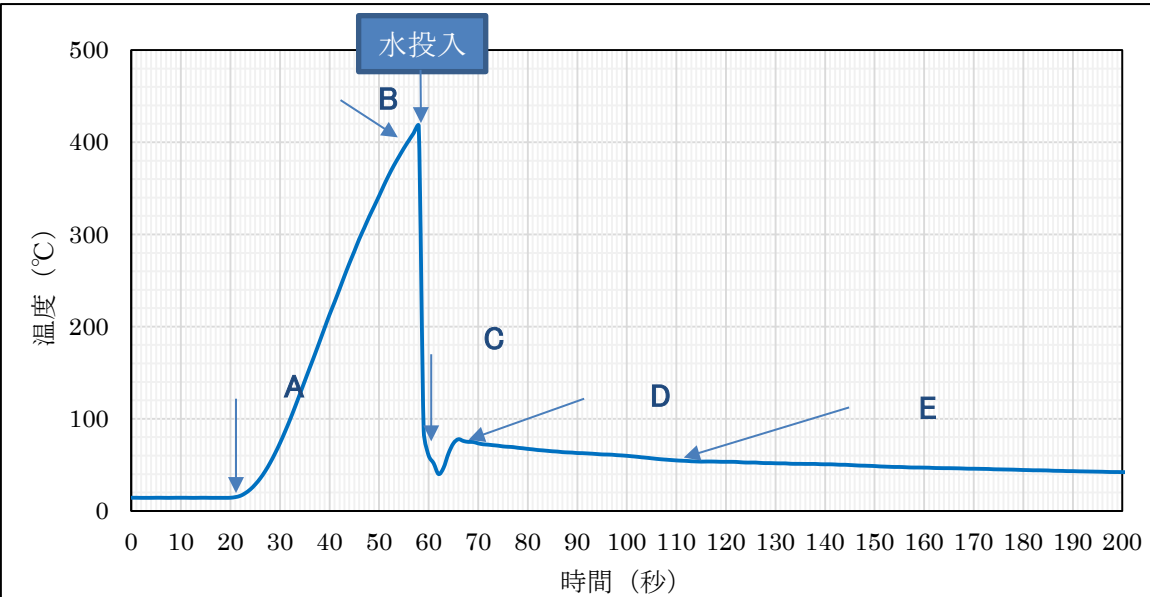
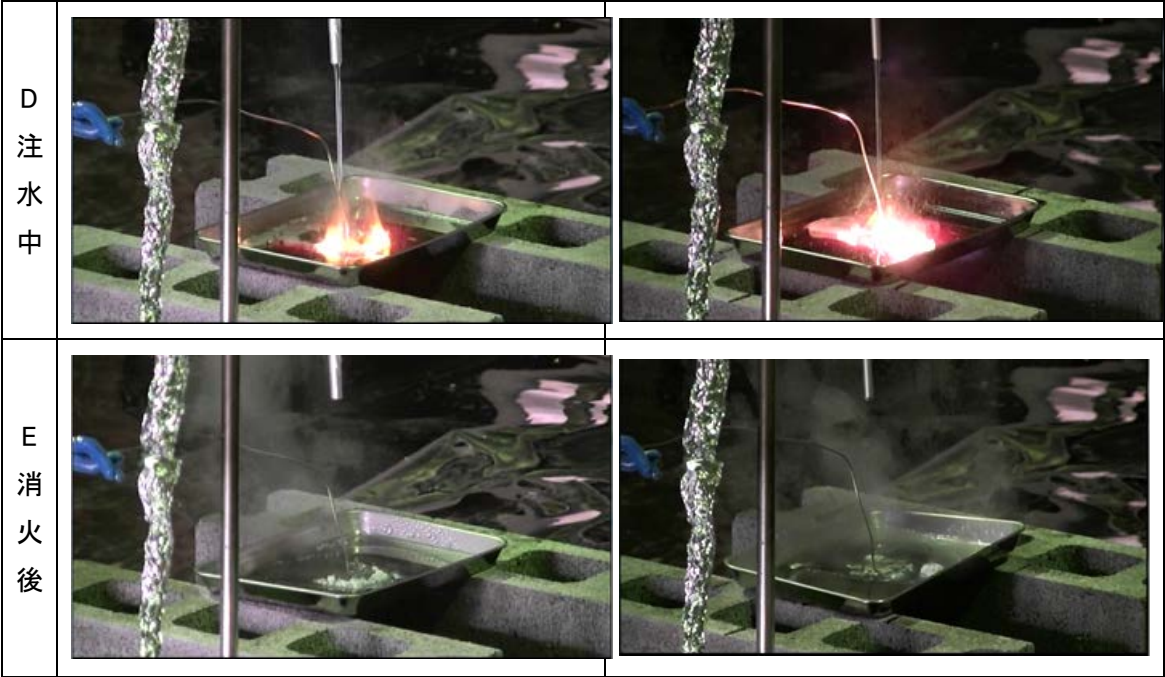
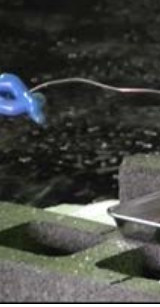
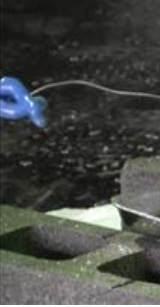


図3－1 加熱温度400℃で試料No.① Mg合金(2.0×2.0×2.0) 直状水を投下したときの温度変化

表 3－2 注水の種類ごとに確認された現象（代表例）

時期	①Mg 合金 2.0×2.0×2.0 直状水	①Mg 合金 2.0×2.0×2.0 噴霧水

A 加熱開始		
B 注水直前		
C 注水直後		
D 注水中		
E 消火後		

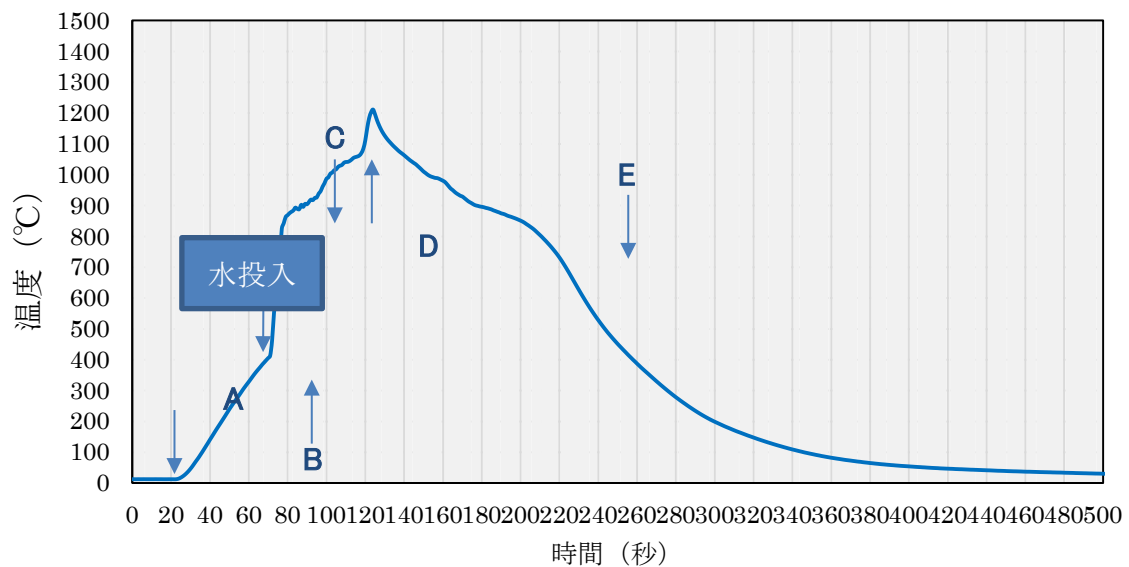


図3-2 試料No.④ Mg合金 (0.5×10.0×10.0)噴霧水を投下したときの温度変化

試料や注水の種類ごとに確認された現象について、次のように整理した。なお、試料の飛散状況等の詳細については後述する。

- ・インゴットを除く各試料の鋭利な部分において、着火と消火が繰り返し起きる現象が確認された。
- ・直状水は噴霧水に比べて、試料が飛散する現象が確認された。
- ・噴霧水では、発熱速度が放熱速度を上回る現象が確認された。一方、直状水では、放熱速度が発熱速度を上回ったままである現象が確認された。
- ・粉粒体の方が、成形体より激しく燃焼する傾向が見られた。
- ・約 370°Cに加熱したインゴットへの注水では、微量の白色粉末が確認されたものの、水の急激な気化は確認されたものの、水蒸気爆発などの特異な現象は確認されなかった。

このことから、次のようなことが言える。

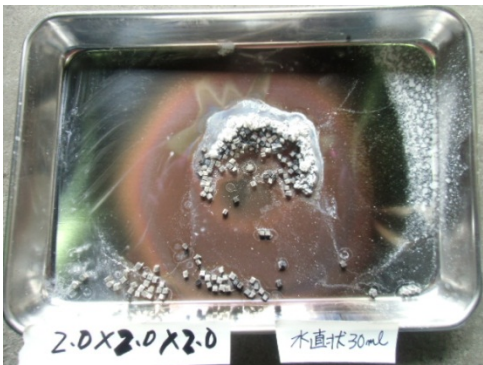
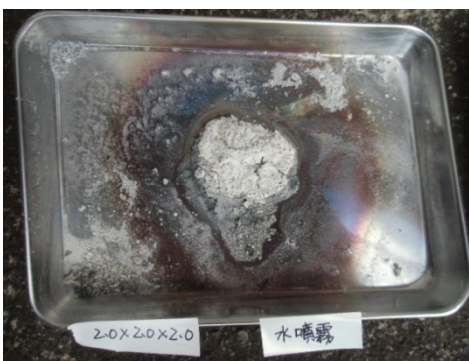
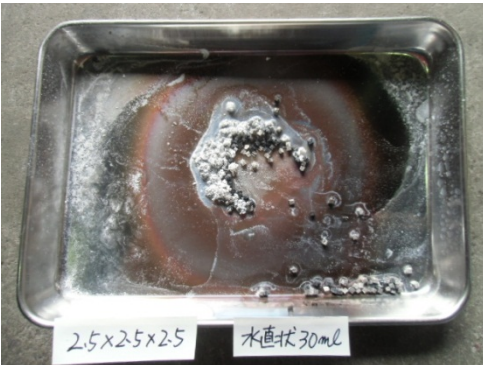
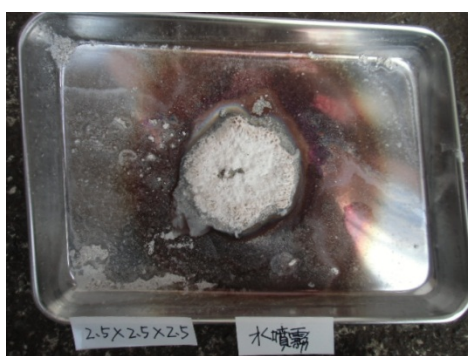
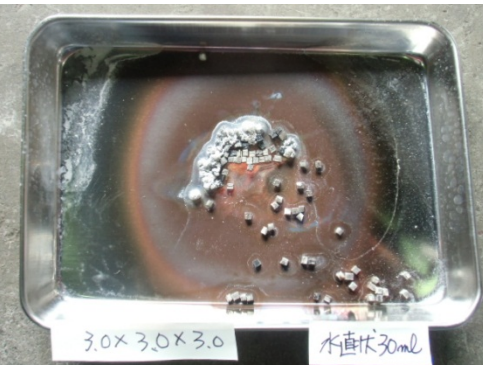
- ・角の部分や切削面で鋭利な形状をしている部分は、熱が逃げにくいため、着火危険性が高い。
- ・大量の水は冷却効果が期待できる。一方、直状水の場合はマグネシウムが飛散することによる延焼拡大危険性があると言える。
- ・マグネシウムと水との反応により生じる熱が、遅れて生じるマグネシウムの激しい酸化反応に関与していると考えられ、発熱速度が放熱速度を上回った結果激しい燃焼反応に至るものと考えられる。噴霧水では、直状水と比較して、冷却効果が期待できない一方、マグネシウムが水と接しやすく、マグネシウムと水との反応が進みやすいと考えら

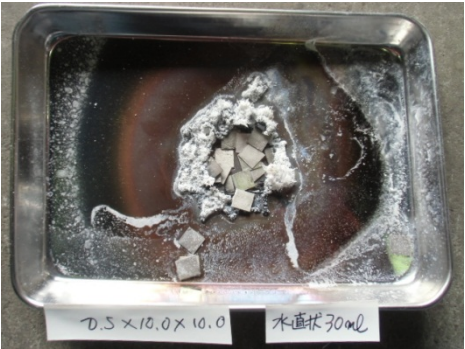
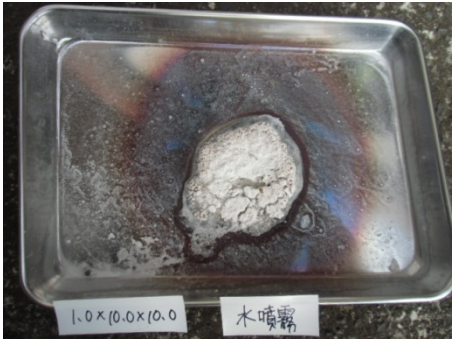
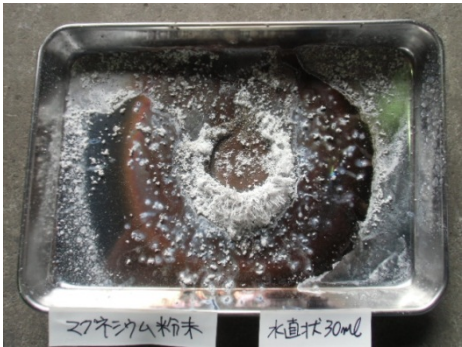
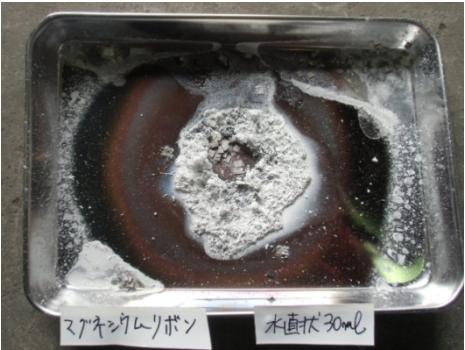
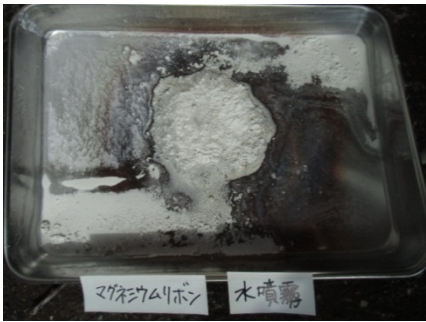
れる。よって、そのような一定の条件下においては、噴霧水は消火効果が期待できないと考えられる。

3-2 直状水と噴霧水

実験1によって、加熱したマグネシウムに注水を行った場合、温度、発熱量等に以下の変化が見られた。表3-3に、実験1における直状水及び噴霧水の残渣物の状態を示す。

表3-3 実験1における直状水の残渣物の状態

試料No.	直状水における残渣物の状態	噴霧水における残渣物の状態
①	 A photograph of a metal tray containing a dark, irregular residue. The residue is dark brown/black with some lighter, crystalline areas. A small white label at the bottom left reads "2.0x2.0x2.0" and a label at the bottom right reads "水直状30ml".	 A photograph of a metal tray containing a dark, irregular residue. The residue is dark brown/black with some lighter, crystalline areas. A small white label at the bottom left reads "2.0x2.0x2.0" and a label at the bottom right reads "水噴霧".
②	 A photograph of a metal tray containing a dark, irregular residue. The residue is dark brown/black with some lighter, crystalline areas. A small white label at the bottom left reads "2.5x2.5x2.5" and a label at the bottom right reads "水直状30ml".	 A photograph of a metal tray containing a dark, irregular residue. The residue is dark brown/black with some lighter, crystalline areas. A small white label at the bottom left reads "2.5x2.5x2.5" and a label at the bottom right reads "水噴霧".
③	 A photograph of a metal tray containing a dark, irregular residue. The residue is dark brown/black with some lighter, crystalline areas. A small white label at the bottom left reads "3.0x3.0x3.0" and a label at the bottom right reads "水直状30ml".	 A photograph of a metal tray containing a dark, irregular residue. The residue is dark brown/black with some lighter, crystalline areas. A small white label at the bottom left reads "3.0x3.0x3.0" and a label at the bottom right reads "水噴霧".

④	 0.5 x 10.0 x 10.0 水直注 30ml	 0.5 x 10.0 x 10.0 水噴霧
⑤	 1.0 x 10.0 x 10.0 水直注 30ml	 1.0 x 10.0 x 10.0 水噴霧
⑥	 マグネシウム粉末 水直注 30ml	 マグネシウム粉末 水噴霧
⑦	 マグネシウムリボン 水直注 30ml	 マグネシウムリボン 水噴霧

⑧

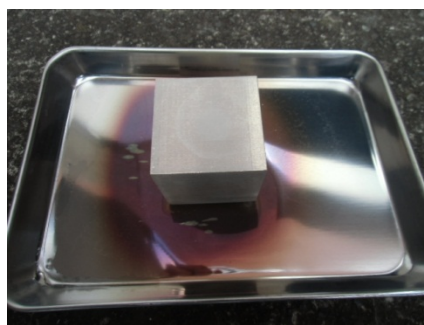


写真 3－1 表 3－3 の試料No.⑦の拡大写真

噴霧水では、試料のほとんどが燃焼し白色の粉末が残った。一方、直状水では、水により冷却された試料の一部が中心付近に残り、周囲には白色の粉末が残った。また、試料が飛散する現象が見られた。このことから、

- ・直状水では、水の勢いと急激な気化により、試料が飛散しやすいことが考えられ、延焼拡大危険性があると言える。
- ・直状水では、急な冷却が試料の酸化反応を減速させ、その結果、放熱速度が発熱速度を上回り燃焼に至らなかったこと、燃焼している周囲の試料から延焼しなかったことが考えられる。