

消防法第5類危険物の 判定試験法としての熱分析

Thermal Analysis as a Test Method for Classifying the Self-Reactive Substances

吉田 忠雄

昭和63年5月24日消防法の一部を改正する法律（昭和63年法律第55号）が公布された。この法律によって消防法危険物は試験によって判定されることになった。

昭和58年3月の臨時行政調査会の答申の中で、「危険物、準危険物および特殊可燃物について指定品目の見直しを行う」という指摘がされた。これを受けて消防庁は、昭和58年9月に学識経験者で構成される危険物委員会を設置し、昭和62年10月に「危険物、準危険物および特殊可燃物の見直しに関する報告書」を提出した。

その後上述の法改正、昭和63年9月、「危険物の試験方法」の提出、同年12月27日、危険物の規制に関する政令の改正が行われ、今日に至っている。今回の危険物に関する消防法の改正の要点は、①定義の明確化、②試験法の導入、③国際化への対応、および④技術進歩への対応、である。

消防法危険物は第1類から第6類までである。その中で第5種危険物（自己反応性物質）は空気の助けを借りることなしに、発熱分解を起して、急速なガスの発生や燃焼・爆発を起す恐れのある物質である。自己反応性物質は過去にかなりの事故を起こし、また危険性を示す現象が観察されている³⁾。これが、このグループに属する物質が規制される理由である。

新しい消防法では、自己反応性物質の危険性を2つの試験法、すなわち、熱分析と圧力容器試験によって分類格付けする。熱分析試験によって爆ごう（衝撃波を伴った燃焼面の移動）および激しいデフラグレーション（衝撃波を伴わない燃焼面の移動）が自己伝播する可能性の有無が判定される。これは、爆ごう伝播の可能性の有無を判定するBAMの50/60鉄管試験および爆燃の伝播の有無を判定するMkⅢ弾動臼砲試験結果と熱分析試験結果との相関から導かれたものである⁴⁾。

東京大学工学部反応化学科：

東京都文京区本郷7-3-1 〒113

1.1 試験の目的

本試験は、固体または液体物質の爆発性を判断することを目的とし、温度上昇に伴う試料の分解反応などの自己反応性による発熱特性を測定することによりこれを行うものである。

1.2 標準物質

2,4-ジニトロトルエン(DNT)および過酸化ベンゾイル(BPO)とする。

1. 試験方法

①試験装置 試験装置は、標準物質として酸化アルミニウム(α)を用いた示差走査熱量測定(DSC)または示差熱分析(DTA)とする。

②試験方法 2mg程度(発熱量に応じ増減する)の標準物質および試験物質を耐圧性のセルに密封したものを装置にセットし、1分当り10°Cの割合で加熱し、得られたチャートより発熱開始温度および発熱量を求める。試験は5回行い、その平均値を用いる。

1.4 判定

試験物質について発熱量の対数値を発熱開始温度から25°C減じた値の対数値に対してプロットした点が、標準物質であるDNTおよびBPOについてプロットした点(発熱量は、それぞれ0.7および0.8を乗じた値)を結んだ直線上またはこれより上にあるものを危険性を有するものとする。

2. 試験結果例

アゾジカルボンアミド(ADCA)について測定例を下に示す³⁾。

2.1 測定条件

DSC：セイコー電子製DSC-200

圧力：密封セルの中、常圧(初期)から昇圧

試料量：1~3mg

昇温速度：10°C/min

試料容器：ステンレン製、密封セル(セイコー電子製)

2.2 測定結果

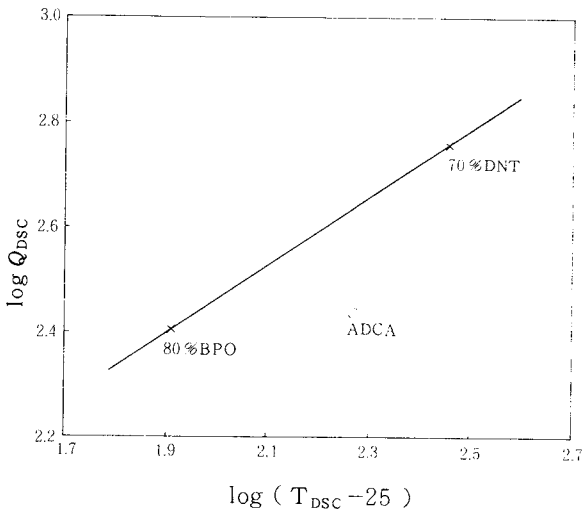
Table 1 および Fig.1 に示す。

2.3 判定結果

DNTおよびBPOについてプロットした点を結んだ直

Table 1 標準物質とADCAのSC-DSCデータ(渡辺データ)

物質名	雰囲気	試料数	T_{DSC}	Q_{DSC}	$\log(T_{DSC}-25)$	$\log Q_{DSC}$
100% 2, 4-DNT	空気	5	316	760	2.46	2.88
70% 2, 4-DNT	—	—	316	532	2.46	2.73
100% BPO	空気	5	110	336	1.93	2.53
80% BPO	—	—	110	269	1.93	2.43
100% ADCA	空気	1	215	317	2.28	2.50

Fig. 1 $\log(T_{DSC}-25)$ に対する $\log Q_{DSC}$ のプロット (渡辺データ)

線より、ADCAについてプロットした点が下にあるのでADCAは本試験によっては危険物とされない。

本試験法の特徴は微量試料で試験ができ、しかも伝爆性の有無という貴重な情報を得ることができることである。また、分解開始温度(T_{DSC})から貯蔵安定性に関する貴重な情報を得ることができる¹⁾。しかし、この方法は規制にかかるか否かを判定するためのものであり、規制の有無にかかわらず、大量に取り扱われ、伝爆性の恐れがあるものは50/60の鉄管試験および弾動臼砲試験を行って安全なことを確認することが望ましい。

本試験の一つの問題点は密封セルである。筆者らの経験では過去に密封セルからの漏れが起こり困った⁴⁾。密封セルからの漏れが起こると分解熱(Q_{DSC})が見かけ上小さく出る。もし、一つだけ Q_{DSC} の小さい値が得られた場合は正しくないデータとして捨てるべきである。最近ではセイコー電子工業(株)や日本化薬(株)で漏れる確率の少ないセルと密閉器(クリンパー)が売り出されている。

もう一つの問題点はきれいな単一の発熱ピークが得られない場合である。肩がある場合は普通肩を含めてピーク面積を測る。接近した2つのピークの場合は正しいピーク面積を測り取ることが困難である。一つの解決法として、昇温速度を小さくして二つのピークを分離する方法があるが、すべての場合に成功するわけではない。

DSCのタイプにもよるが、分解ガスがセルから漏れると測定室を汚染してノイズの原因になることがある。この点に関してはDTAのほうがそのようなトラブルは少ない。しかし、DATの場合には異なった温度でピーク面積と熱量の関係を求めて、補正係数を温度の関数として求めなければならない。

DSCの試料量は2mg前後が適当である。多すぎるとセルが内圧によって破裂する恐れがあり、少なすぎると秤量誤差が増大するだけでなく、小さすぎるピークを与えることがある。セルの破裂に関しては、密閉器の保守管理も重要である。文献2)にSC(Sealed Cell)-DSCおよび加圧DSCの今までの測定例を記録した。また、自己反応性物質の評価法全般については拙著¹⁾²⁾を参照されたい。

文 献

- 1) 吉田忠雄：化学薬品の安全、反応性化学薬品の火災・爆発危険性の評価と対策、大成出版者：“Safety of Reactive Chemicals”, Elsevier (1987).
- 2) 吉田忠雄・田村昌三：反応性化学物質と火工品の安全、大成出版社(1988).
- 3) Bretherick, L.: Handbook of Reactive Chemical Hazards, 3rd Edn. Butterworths (1985): (日本語版) 危険性ハンドブック, 丸善(1987).
- 4) 吉田忠雄, 吉沢二千六, 伊藤葵, 松永猛裕, 渡辺正俊, 田村昌三：反応性化学物質の火災, 爆発危険性の予測(第一報) DSCデータを用いた自己反応性物質の爆発性の推定, 工業火災, 48, 236 (1987).