

高分子材料の燃え拡がりに関する研究

鈴木 正太郎

①

# 高分子材料の燃え拡がりに関する研究

鈴木正太郎

## 目次

1. 緒論.....	1
1.1. まえがき.....	1
1.2. これまでの燃え拡がりの研究.....	3
1.2.1. 初期の研究.....	3
1.2.2. 火炎の構造.....	5
1.2.3. 熱分解特性.....	6
1.2.4. 炭化物の影響.....	7
1.3. 本研究の目的.....	8
2. 炭化の過程.....	13
2.1. まえがき.....	13
2.2. 熱分解反応.....	14
2.3. 実験方法.....	17
2.3.1. 試料.....	17
2.3.2. 実験装置.....	17
2.4. 結果.....	25
2.4.1. 表面上の繊維の挙動.....	25
2.4.2. 明度変化.....	26
2.4.3. 縮みの挙動.....	28
2.4.4. 相対長さの計算.....	28
2.5. 考察.....	44
2.6. まとめ.....	47
3. 厚さに対する依存性.....	48
3.1. まえがき.....	48
3.2. 試料の作成と実験の方法.....	50
3.2.1. 試料の作成.....	50
3.2.2. 実験方法.....	51
3.3. 結果.....	53

3.3.1. 燃え拡がり速度.....	53
3.3.2. 領域 III での不安定挙動.....	54
3.3.3. 内部の熱分解の構造.....	55
3.4. 考察.....	61
3.4.1. 熱流入のモデル.....	61
3.4.2. 下方燃え拡がりの厚さの限界.....	62
3.5. まとめ.....	67
4. 温度場に及ぼす厚さの影響.....	69
4.1. まえがき.....	69
4.2. 実験.....	71
4.2.1. 測定の方法.....	71
4.2.2. 輻射による誤差の評価.....	75
4.3. 結果.....	77
4.3.1. 温度分布.....	77
4.3.2. 温度勾配.....	77
4.4. 考察.....	83
4.5. まとめ.....	86
5. 結論.....	87

## 1. 緒論

### 1.1. まえがき

火災は、有史以来、人間を悩ませ続けてきた災害の一つである。大気中に一定濃度の酸素があり、我々の周囲に一定量の可燃物が存在する限り、我々は、常に、「燃焼」という、潜在的な危険にさらされていると、いってよい。従って、我々は、様々な状況に対して、火災への対策を講じることが必要であり、また、そうしてきた。しかしながら、未だに多くの人命や財産が火災によって失われ続けている現状をみれば、それが十分でないことは明らかである。

火災対策の目標は、まず、火災そのものを発生させないことであり、次に、一旦発生した場合にも、それをできる限り小規模のうちに鎮火させること、それも不可能な場合は、火災の進行を予測して避難等の措置をとり、人的・物的な被害を最小限度に抑えることであろう。これらの目標を達成すべく、可燃物の難燃化、消火方法、危険性の評価方法、火災モデルなど、様々な分野で開発が進み、また、放火・避難誘導等の人間行動に関する研究も行われている。いずれの場合についても、火災がどのような現象であるかを正確に理解することが、基本的に不可欠である。しかしながら、現実の火災は、複雑に配置された複数の可燃物が、複雑な形状の空間の、複雑な流れ場の中で、複雑な化学反応を起こして燃焼するという、非常に複雑な現象である。そのため、未だに不明な点が多い。このような状況では、単純な条件下での燃焼現象に関して、基礎的な知識を一つずつ蓄積していくことが必要であると思われる。

爆発などの瞬間的な現象を除けば、室内火災などの多くの場合では、出火後放置しておく、燃焼の範囲が広がり、全体に広がりきって激しく燃え上がり、やがて、燃え尽きて鎮火する。このような経過は、その時期によって、「出火」「拡大期」「盛期」「鎮火」の4つに分類される<sup>(1)</sup>。出火の火源はたばこなどの小さなものであっても、これが拡大すると、人的・物的に大きな被害をもたらすことになる。したがって、拡大期は、火災の規模や避難に関わるという点で、非常に重要である。すなわち、この拡大期に火災をコントロールすることができれば、火災の

規模を小さく押さえたり、また、拡大の速度を遅くして避難の時間を稼いだりすることができる。また、拡大の速度を正確に予測することで、火災が発生したときの潜在的な危険性を評価できるようになる。

拡大期には、それまで燃えていなかった可燃物が、それに接近してきた火炎からの加熱を受けて、次々に燃え始め、「燃え拡がり」が進行する。可燃物が燃え拡がるためには火炎からの加熱が必要であり、また一方で、火炎の維持には可燃物から生じる可燃性気体が必要である。したがって、この燃え拡がりの挙動は、火炎と可燃物との間の、相互依存の関係によって特徴づけられるはずである。この関係を理解するためには、固相と気相の両方にまたがった、熱移動・物質移動および化学反応を理解することが必要である。このような相互関係を理解するために、可燃性固体に沿った燃え拡がりに関して、多くの研究がなされてきた。

## 1.2. これまでの燃え拡がりの研究

### 1.2.1. 初期の研究

最近の研究の源流となっている燃え拡がりに関する研究は、1960年代後半頃から盛んになったようである。

de Ris は、燃料の表面に沿って、気流に逆らって進行する燃え拡がりに関して、理論的な解析を行った<sup>(2)</sup>。Zeldovich の拡散火炎理論を適用し、燃料の厚さを薄い場合と厚い場合との両極限について、燃え拡がり速度の予測式を導いた。この予測式では、燃え拡がり速度を決定するパラメータに、燃料の初期温度、熱分解温度、火炎温度、燃料の厚さ、密度、比熱、熱伝導率を用いている。この式によれば、燃料が薄い場合、燃え拡がり速度は、密度と厚さの積、すなわち単位面積当たりの重量に反比例し、厚い場合は、密度に反比例することになる。したがって、同じ燃料で厚さのみを次第に増加させてゆくと、はじめは燃え拡がり速度が厚さに反比例して急激に減少し、ある程度以上で一定値となることになる。この式は、また、燃料の初期温度が高くなり熱分解温度に近くなるにつれて、燃え拡がり速度が急激に上昇する傾向を示している。このような傾向は、その後の実験結果と比較的よく一致したので、特に厚さに対する依存性の議論の際に、今でも頻繁に引き合いに出されている。

de Ris の理論研究と前後して、Campbell や Fernandez-Pello ら、Hirano らによる実験研究が、相次いで行われている。

Campbell は、ろ紙に沿った鉛直下方への燃え拡がりを調べている<sup>(3)</sup>。彼の実験は、試料の初期温度を変えて調べた点が特徴的で、初期温度が高くなると燃え拡がり速度が急激に大きくなるという結果を示している。また、彼は、その論文の中で、火炎から燃料に供給される熱量と、燃料が熱分解するまでに要する熱量の釣り合いに関する、概念的な図を示している。単純に考えれば、火炎から燃料に供給される熱量が倍になれば、熱分解が倍進み、燃え拡がり速度も倍になる。すると、可燃性気体の発生量も倍になって、火炎での燃焼量が倍になる。もし、これによって火炎から燃料に供給される熱量も倍になれば、正のフィードバックがかかることになり、燃え拡がり速度は加速し続け、一定速度とならないこと

になる。実際、鉛直上方への燃え拡がりでは、これに近いことが起きて、着火後加速的に速度が増加するわけだが、多くの鉛直下方への燃え拡がりでは、燃え拡がり速度はほぼ一定となる。このことは、Campbell が図示したように、火炎から燃料に供給される熱量が、可燃性気体の発生量の変化に対して、それほどには変わらないためであると考えられる。しかし、その依存関係は、火炎形状や熱分解の分布などに依存するはずで、単純ではなく、定量的に評価することが困難であるように思われる。

Fernandez-Pello ら<sup>(4)</sup>と Hirano ら<sup>(5)</sup>は、それぞれ、PMMA に沿った燃え拡がりを調べている。鉛直下方への燃え拡がりでは、両者の結果は比較的によく一致し、厚さが 2 mm 以下では燃え拡がり速度は厚さに反比例し、厚さが 20 mm 以上ではほぼ一定値となることを示している。この結果は、de Ris の理論と矛盾しない。Fernandez-Pello らは、固相内の熱移動に着目し、温度分布を詳しく調べているのに対し、Hirano らは、気相の温度分布・流速分布を詳細に調べている。また、Hirano らは、固相の予熱領域への熱流入を、気相から直接流入する経路と固相内を通過して流入する経路とに分けて考え、厚さによって熱流入の形態が変化することを示している。

これらの研究から、燃料固体が薄いときには、鉛直下方への燃え拡がりでは火炎先端付近から固相の予熱領域へ流入する熱が重要であることがはっきりしてきた。

また、Fernandez-Pello らは PMMA について<sup>(4)</sup>、Hirano らは紙について<sup>(6)</sup>、燃え拡がりの方向を鉛直下方、水平、鉛直上方と変えて実験を行い、燃え拡がり挙動の変化を調べた。これらによって、自然対流場で燃え拡がる時の一般的な挙動が明らかにされた。それによれば、鉛直下方に燃え拡がるときは、その速度は最も遅く、現象は準定常である。角度を変えていくと速度が次第に速くなり、鉛直上方になると、加速的に燃え拡がりが進み、非定常的になる。このような方向性は、浮力によって誘起された気流の向きと、燃え拡がりの向きの関係に、起因している。気流が燃え拡がりに与える影響に関しても、多くの研究がなされている。Hirano らのグループは、早い時期に、燃え拡がりに対向流が及ぼす影響を、鉛直下方、及び鉛直上方の両方の燃え拡がりに関して調べた<sup>(7,8)</sup>。ま

た、最近になって、佐藤らによって、そのような条件での気相の温度分布の変化が、詳細に調べられている<sup>(9)</sup>。これらの研究により、気流が燃え拡がりにおよぼす影響に関して、実験データがそろいつつある。

### 1.2.2. 火炎の構造

火炎から燃料固体への熱移動を議論する上で、気相の温度分布に関する知識は不可欠である。火炎先端付近では、火炎の発光位置から試料表面までの距離は1 mm程度であり、その距離内で温度が大きく変化していることになる。したがって、燃え拡がり時の火炎に関して温度分布を得るためには、どんなに粗くても1 mm以下の空間解像度で測定を行うことが必要となる。しかし、燃え拡がりが進行する間、火炎は移動するわけで、どのように精度よく測定するかが一つの問題となってきた。

de Risの研究と前後して、Parkerは、インデックスカードの鉛直下方燃え拡がりを調べ、火炎から試料への熱流入に着目した<sup>(10)</sup>。彼は、燃え拡がりバーナー (flame spread burner) と称する平板バーナーを用い、燃え拡がり時の火炎に似た状態の定在火炎を作ることにより、温度測定を試みた。

Hiranoらのグループは、定在火炎に対して精度よく温度を測定した。彼らは、平板境界層拡散火炎に対して、熱電対を用いて詳細に温度を測定し、また、微粒子追跡法により、速度場の測定も行い、火炎付近の流れ場と温度場を明らかにした<sup>(11,12)</sup>。それに続いて、彼らは、紙の燃え拡がりについても、同様に詳細な温度・速度の測定を行い、燃え拡がり時の火炎付近の流れ場・温度場を直接示した<sup>(13-15)</sup>。これにより、火炎から固体への熱流束の分布について、基礎的な知識が得られた。そのほか、流れが火炎帯を通過する際に加速を受けることなど、それまで知られていなかったことがいくつか明らかにされた。

燃え拡がり火炎では、特に火炎先端の構造について、関心が持たれている。火炎の安定性や移動(燃え拡がり)について、重要な役割を果たしていると考えられるからである。安定性については、Hiranoらが興味深い実験を行っている。彼らは、鉛直下方への燃え拡がりにおいて、空気を制御して、急速に気流を増加させたときの吹き消えの挙動を調べ、

吹き消え方が2種類あることを示した<sup>(16)</sup>。それによれば、気流の増加が小さいときは、火炎が次第に小さくなってやがて消滅するが、気流の増加が大きいときは、火炎全体が上方へ吹き飛ばされることによって、吹き消える。火炎先端に着目すれば、気流の増加が小さいときは火炎先端が安定してその位置に定在できるが、大きくなると定在できなくなると捉えることができる。

平板境界層拡散火炎は、定在するので観察しやすく、また、燃料の噴き出し速度などを制御しやすいので、火炎先端付近の様々な測定に適している。この火炎を用いて、火炎先端の構造や安定性などが、多くの研究者によって、調べられてきている。植田、溝本らのグループは、拡散火炎の安定化機構について、温度測定の結果などから、火炎基部の消炎領域から酸素が進入することによって、火炎基部（火炎先端）が予混合性を持ち、そのために火炎が安定に保持されると主張した<sup>(17-19)</sup>。一方、八島らは、吹き出し表面を水平に置き着火した平板境界層拡散火炎パーナを、静止気流中で、設置台ごと水平方向に牽引して加速運動させ、火炎基部の非定常な挙動を観察することにより、その安定性を議論している<sup>(20)</sup>。彼らの研究で特徴的なのは、気流を与えたのではなく、パーナ自体を動かしたことで、より、燃え拡がり時の状態に近づけたことである。

火炎先端の安定化機構については、鈴木、川又らが、興味深い実験を行っている。彼らは、灯油を含んだ砂の表面に沿っての燃え拡がりを調べ、火炎先端付近に逆流領域を見いだした<sup>(21,22)</sup>。この逆流領域の存在により、火炎先端が安定化しているというのである。

火炎先端付近の構造や安定化機構に関しては、このようにさまざまな議論があり、定説と呼べるものは、未だに無いようである。

### 1.2.3. 熱分解特性

燃え拡がりの研究に用いられる材質としては、PMMAとセルロースの2種類が代表的である。PMMAは、熱分解反応が単純で、また、成型が容易であり、セルロースは、火災時に問題となる可燃物として典型的な材質であるという理由で、それぞれ好んで実験に用いられている。Beyler

によれば、PMMA (Poly-methyl methacrylate) の熱分解は、単にモノマーに分解するだけであるが、セルロースの熱分解は、少なくとも4つの競合反応を持つ<sup>(23)</sup>。昇温速度によって炭化物の生成量が変化するのは、このためであると指摘している。Cullis らは、急速に昇温する加熱試験によって、セルロースの熱分解反応を調べている<sup>(24, 25)</sup>が、急速といっても25 K/s 以下程度であり、薄い試料に沿った燃え広がりを考えると、十分速いとはいえない。一般的な加熱試験の装置では、燃え広がり時に匹敵する昇温速度を達成することは難しく、そのような条件についての信頼できるデータは、今のところ得られていないようである。

#### 1.2.4. 炭化物の影響

Di Blasi らは、セルロースの炭化する特性に着目して、数値計算により燃え広がり挙動を解析し、計算結果が他の研究者の行った実験結果とよく一致したことを示している<sup>(26-28)</sup>。彼らは、本研究で明らかにした厚い範囲での不安定挙動については予測していないが、極めて薄い条件で、de Ris の予測式に反して、薄くなるほど燃え広がり速度が低下するという、新しい挙動を予測している。薄い極限では燃料が無くなってしまい、燃え広がりが起こらなくなるであろうことを考えれば、この結果は理にかなっている。

Lee らは、材料の表面をあらかじめ焦がして炭化させておくと、着火に対して抵抗力を持つようになることを示し<sup>(29)</sup>、内部への熱移動を阻害する効果があると結論づけた。表面が予熱され、炭化することによって、材質がどの程度劣化するかについては、Hshieh らが調べ、加熱処理によって劣化しても着火温度はほとんど変わらないという結果を得ている<sup>(30)</sup>。また、炭化層のもつ多孔性が与える影響については、Kantorovich らが繊維構造のモデルを提案している<sup>(31, 32)</sup>。また、Chen らは、炭化する材料について、比熱や熱伝導度などの特性を、実験により求める手法を提案している<sup>(33)</sup>。このように、炭化物の影響や特性に関する研究が、最近盛んになってきており、次第に明らかになりつつある。

### 1.3. 本研究の目的

すでに述べたように、燃え拡がり速度は、燃え拡がり現象の特徴を示す重要なパラメータのひとつである。燃え拡がり速度は、未反応領域への熱流入に着目して整理することができるが、鉛直下方への燃え拡がりでは、未反応領域への熱移動を、火炎先端付近の気相からの熱移動と、固相内の熱分解領域を通過する熱移動との、二つの経路に分けることができる。これまでの解析では、この熱移動を議論する際に、“熱的に薄い”場合と“熱的に厚い”場合とに分けて整理されてきた。固体の厚さが“熱的に薄い”範囲内にある場合には、火炎先端付近の気相からの熱移動が厚さによってほとんど変わらず、また、固相内の熱移動が気相からの熱移動に比べて無視できることから、単位時間に未反応領域へ流入する熱量は、厚さによらず一定であるとみなせる。このため、燃え拡がり速度は厚さに対して反比例する。一方で、固体が“熱的に厚い”場合には、固相内の熱移動が支配的となり、燃え拡がりは厚さによらず一定になるといわれてきた。このような厚さの影響は、理論解析やPMMA板を用いて調べた実験結果によって、早い時期から示されていたが、セルロース系の試料については、もっぱら、“熱的に薄い”範囲内で調べられてきた。

セルロース系高分子材料は、我々の身の回りに多く存在するので、研究対象として、特に重要である。これらの材料は、多くの場合、セルロースの繊維で構成されている。加熱を受けたセルロース繊維は、熱分解して可燃性気体を生じた後に、炭化物となる。そのため、材料は、燃え拡がりの過程で、先に熱分解した繊維から順に炭化していくことになる。固体の表面が炭化物の層、すなわち炭化層で覆われると、火炎から固体内部へ流入する熱の量に変化し、それによって、燃え拡がりが影響を受けると考えられるが、その影響については、ほとんどわかっていない。

現実の火災で起きる燃え拡がりの現象は非常に複雑であるので、基礎的な知識を得るためには、解析の容易な状況が望ましい。その点で、鉛直下方への燃え拡がりは、火炎が比較的安定で、基礎研究に適している。これまでに、多くの研究で鉛直下方への燃え拡がりが調べられており、

その中には、セルロース系材料を試料として用いたものも多い。炭化物を生じない PMMA などの高分子材料の場合にはさまざまな厚さのものが試料として用いられているが、セルロース系材料では、ほとんどの場合が、厚さが 1 mm 程度かそれ以下の、いわゆる紙が用いられており、それより厚い範囲で系統的に調べた例はほとんどない。薄い範囲では、炭化する材料でも炭化しない材料でも、同様に解析することができたので、これまで炭化層の影響はほとんど考慮されてこなかった。しかし、火災時に問題となるセルロース系材料には、紙より厚いものも多く存在する。厚さが増すと、炭化層に覆われる範囲が広がり、それが燃え広がり挙動に及ぼす影響は無視できなくなると思われる。したがって、炭化する材料に関して、厚さが増したときの燃え広がり挙動を明らかにすることは、燃え広がり基礎的な理解を深める上で、不可欠である。

第 2 章では、セルロース系高分子材料に沿って燃え広がる時、材料を構成する繊維がどのように熱分解し、表面に炭化層が生じるかについて調べた結果について述べる。続いて、第 3 章では、系統的に厚さを増加させて実験を行い、燃え広がり挙動の変化を調べた結果を示す。ここでは、本研究の成果のひとつである、燃え広がり厚さの限界に関して、具体的に述べる。さらに、第 4 章では、気相の温度分布を詳細に測定し、火炎から固体への熱移動を調べた結果を示す。これらの結果から、セルロース系高分子材料の燃え広がりにおいて、厚さが増したときの燃え広がり挙動を明らかにする。

参考文献

- (1) 田中哮義, 建築火災安全工学入門, 日本建築センター, 1993.
- (2) de Ris, J.N., "Spread of a Laminar Diffusion Flame", 12th Symp. (Int.) on Combust., 241-252, 1969.
- (3) Campbell, A.S., "Some Burning Characteristics of Filter Paper", Combust. Sci. and Technol., 3:103-120, 1971.
- (4) Fernandez-Pello, A.C. and Williams, F.A., "Laminar Flame Spread Over PMMA Surfaces", 15th Symp. (Int.) on Combust., 217-231, 1974.
- (5) 平野 敏右, 越田 孝久, 秋田 一雄, "PMMA 表面に沿っての燃え拡がり機構", Bull. JAFSE, 27:23-39, 1977.
- (6) 平野 敏右, "紙の有炎燃焼時の燃え拡がりの機構"燃焼研究, 1-33, 1974.
- (7) Hirano, T., Sato, K., and Tazawa, K., "Instability of Downward Flame Spread over Paper in an Air Stream", Combust. and Flame, 26:191-200, 1976.
- (8) 田沢浩一, 平野敏右, "空気流中での紙の上方燃え拡がり", Bull. JAFSE, 27:9-16, 1977.
- (9) 佐藤研二, 鈴木克裕, 酒井康弘, 瀬賀節子, "紙の対向流燃え拡がり時の温度場におよぼす流速の影響", 平成 7 年度火災学会研究発表会, 112-115, 1995.
- (10) Parker, W.J., "Flame Spread Model for Cellulosic Materials", Journal of Fire & Flammability, 3; 254-269, 1972
- (11) Hirano, T., Iwai, K., and Kanno, Y., "Measurement of the Velocity Distribution in the Boundary Layer over a Flat Plate with a Diffusion Flame", Astronautica Acta, 17:811-818, 1972.
- (12) Hirano, T. and Kanno, Y., "Aerodynamic and Thermal Structures of the Laminar Boundary Layer over a Flat Plate with a Diffusion Flame", 14th Symp. (Int.) on Combust., 391-398, 1973.
- (13) Hirano, T., Noreikis, S.E., and Waterman, T.E., "Measured Velocity and Temperature Profiles Near Flames Spreading Over a Thin Combustible Solid", Combust. and Flame, 23:83-96, 1974.

- (14) Hirano, T. and Sato, K., "Effects of Radiation and Convection on Gas Velocity and Temperature Profiles of Flames Spreading Over Paper", 15th Symp. (Int.) on Combust., 233-241, 1975.
- (15) 平野 敏右, 田沢 浩一, "紙の下方燃え拡がりに及ぼす厚さの影響", Bull. JAFSE, 26:7-13, 1976.
- (16) Hirano, T., Sato, K., and Minami H., "Response of Flame Spread Phenomena to Ambient Air Stream Changes", Annual Report of the Engineering Research Institute, Faculty of Engineering, University of Tokyo, 41:201-206, 1982.
- (17) 斎藤直樹, 植田利久, 溝本雅彦, "層流平板境界層拡散火炎基部近傍の熱的構造", 第26回燃焼シンポジウム, 109-111, 1988.
- (18) 梅田晃司, 植田利久, 溝本雅彦, "平板境界層拡散火炎基部の不安定性に関する研究", 第27回燃焼シンポジウム, 356-358, 1989.
- (19) 松井威喜, 植田利久, 溝本雅彦, "触媒性を有する多孔質平板上に形成される層流拡散火炎の安定性", 第29回燃焼シンポジウム, 157-159, 1991.
- (20) 八島正明, 平野敏右, "移動する可燃性固体表面上の火炎先端の性質", 燃焼の科学と技術, 3:29-40, 1995.
- (21) 松本欽也, 鈴木鐸士, 川又正昭, 平野敏右, "可燃性液体を含んだ砂の表面に沿って伝ばする火炎先端の気体力学的構造", 第27回燃焼シンポジウム, 501-503, 1989.
- (22) 宮下宗仁, 川又正昭, 鈴木鐸士, "気体流中の拡散火炎先端付近の熱流体的構造", 第30回燃焼シンポジウム, 184-186, 1992.
- (23) Beyler, C., "Thermal Decomposition of Polymers", The SFPE Handbook of FIRE PROTECTION ENGINEERING, SFPE, NFP, 165-178, 1988.
- (24) Cullis, C.F., Hirschler, M.M., Townsend, R.P., and Visanuvimol, V., "The Pyrolysis of Cellulose under Conditions of Rapid Heating", Combust. and Flame, 49:235-248, 1983.
- (25) Cullis, C.F., Hirschler, M.M., Townsend, R.P., and Visanuvimol, V., "The Combust. of Cellulose under Conditions of Rapid Heating", Combust. and Flame, 49:249-254, 1983.

- (26) Di Blasi, C., Crescitelli, S., Russo, G., and Fernandez-Pello, A.C., "Model of the Flow Assisted Spread of Flames over a Thin Charring Combustible", 22nd Symp. (Int.) on Combust., 1205-1212, 1988.
- (27) Di Blasi, C., "Modeling and Simulation of Combust. Processes of Charring and Non-Charring Solid Fuels", Progress in Energy and Combust. Sci., 19:71-104, 1993.
- (28) Di Blasi, C., "Processes of Flames Spreading Over the Surface of Charring Fuels: Effects of the Solid Thickness", Combust. and Flame, 97:225-239, 1994.
- (29) Lee, C.K., Chaiken, R.F., and Singer, J.M., "Wood Precharring: A Novel Fire-Retardancy Technique", Bureau of Mines Report of Investigations, United States Department of the Interior, 1978.
- (30) Hshieh, F.Y. and Richards, G.N., "The Effect of Preheating of Wood on Ignition Temperature of Wood Char", Combust. and Flame, 80:395-398, 1989.
- (31) Kantorovich, I.I., and Bar-Ziv, E., "Processes in Highly Porous Chars under Kinetically Controlled Conditions: I. Evolution of the Porous Structure", Combust. and Flame, 97:61-78, 1994.
- (32) Kantorovich, I.I., and Bar-Ziv, E., "Processes in Highly Porous Chars under Kinetically Controlled Conditions: II. Pore Reactivity", Combust. and Flame, 97:79-87, 1994.
- (33) Chen, Y., Motevalli, V., and Delichatsios, M.A., "Material Pyrolysis Properties, Part II: Methodology for the Derivation of Pyrolysis Properties for Charring Materials", Combust. Sci. and Technol., 104: 401-425, 1995.

## 2. 炭化の過程

### 2.1. まえがき

すでに述べたように、セルロース系高分子材料では、燃え拡がりの際に表面に炭化層が生じ、それが火炎から材料への熱移動に影響を及ぼしていると考えられる。したがって、その影響を明らかにするためには、まず、どのような過程を経て試料の熱分解が進行しているかを知ることが必要である。

紙や木材などの多くの材料は、セルロースの繊維が集合してできている。このような材料を熱が伝わる場合、熱移動は、一本の繊維内部の移動、繊維間の接触部分での移動、空隙内での移動、繊維・空隙間の移動など、多くの経路があるため、複雑である。このように、繊維構造を持つ材料では、熱移動が不均一となって、熱分解開始の挙動が影響されることが考えられるが、その影響は、これまでほとんど調べられていない。

熱分解によって材料内部で生じた可燃性気体は、繊維の間隙を通して材料表面まで到達しなければ、外部に出てくることができない。表面を炭化層が覆っていれば、さらにその層を通過しなければならない。繊維構造が熱分解によって変化すれば、可燃性気体の吹き出しが影響を受けることが考えられる。したがって、熱分解によって繊維構造がどのように変化するかを知ることが必要である。

そこで、ろ紙に沿った鉛直下方への燃え拡がりについて、表面に観察される繊維の熱分解挙動を、詳細に調べた。顕微鏡装置を用いて、表面上の繊維の映像を撮影・観察して、熱分解の過程を明らかにした。また、繊維の熱分解過程で観察された縮みの挙動を、撮影した映像から解析して調べた。

## 2.2. 熱分解反応

セルロース(celulose,  $C_6H_{10}O_5)_n$  は加熱を受けて熱分解を起こすが、その反応は単純ではない。

セルロースの熱分解の初期に起こる反応としては、unzipping と cross-linking の2つがあるとされている。図 2-1 にその反応を示す。unzipping では、セルロース鎖が末端から切れて、モノマーであるレボグルコザン (levoglucosan,  $C_6H_{10}O_5$ ) が生じる。このレボグルコザンがさらに熱分解を起こし、可燃性気体となると考えられている。一方、cross-linking では、セルロースの側鎖- $CH_2OH$  同士で脱水反応を起こし、セルロース鎖が架橋される。この反応で架橋された生成物は、dehydrocellulose と呼ばれる。図からわかるように、架橋が進むと、unzipping が起こりにくくなる。こうなると、脱水反応が中心となって熱分解が進行し、 $(C_6H_{10}O_5)_n$  の組成式が示すように、 $H_2O$  が抜けた後には、ほとんど炭素のみの骨格が残ると思われる。この残留物は、図 2-2 のようなグラファイト構造を持つもので、いわゆる炭化物 (char) である。

このように、セルロースの熱分解の初期に起こる2つの反応のうちどちらが優勢であるかによって、炭化物の生じる量は変化する。unzipping の反応は高温で優勢となるため、昇温速度がはやければ炭化物があまり生じないことになるが、昇温速度が遅ければ、unzipping が優勢となる温度に達する前に cross-linking が進み、unzipping が起こりにくくなって、炭化物の残留量が増加することになる。

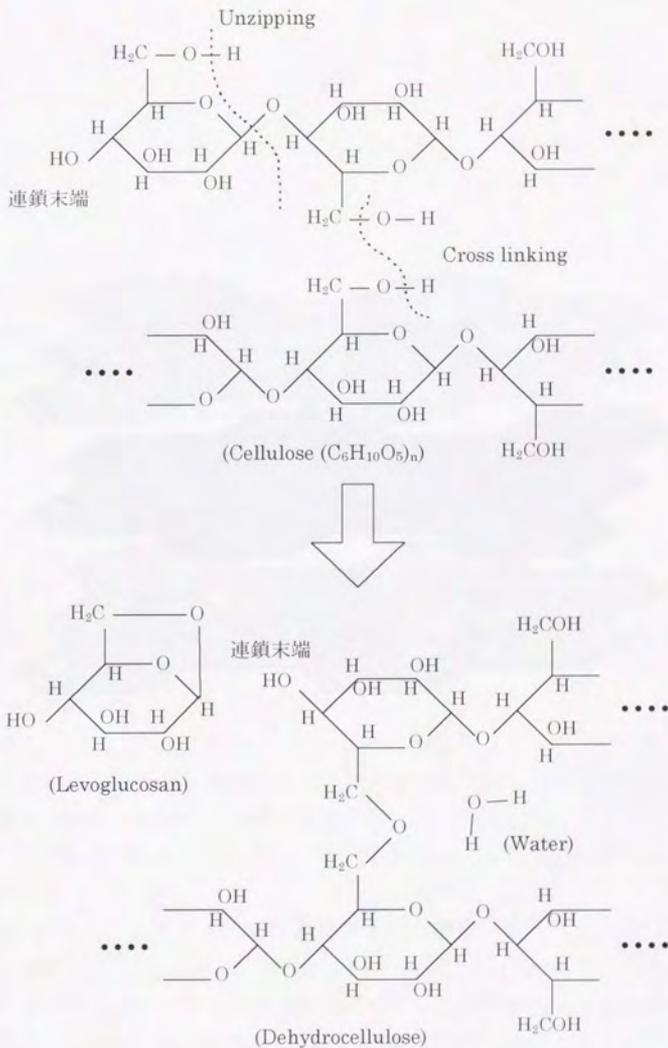


図 2-1 セルロースの熱分解反応

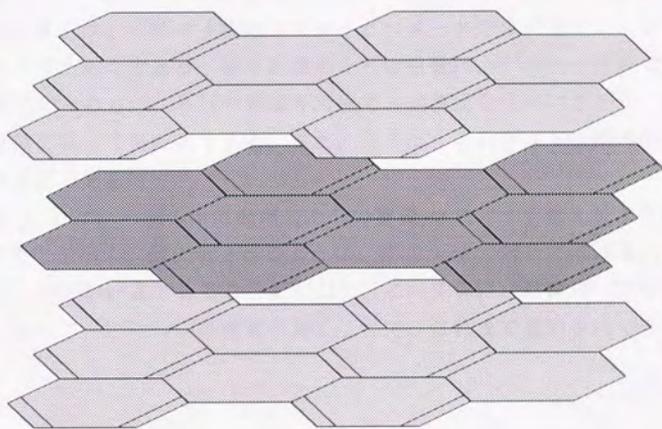


図 2-2 グラファイト構造

## 2.3. 実験方法

### 2.3.1. 試料

試料としては、ろ紙を選んだ。ろ紙を構成する繊維の成分のほとんどは、セルロースである。実験に使用した試料は、東洋ろ紙製生産用ろ紙である。試料は、湿度 20 % 以下のデシケータ中で十分に乾燥させたのちに使用した。

表 2-1 に、使用したろ紙の厚さ $\delta$ 、密度 $\rho$ 、単位面積当たりの重量 $\rho\delta$ を示す。厚さは、ろ紙を 4 枚重ねてマイクロメータで 3 回測定し、その平均をとったものである。単位面積当たりの重量は、デシケータ中で充分乾燥させたのちに、ろ紙の重量を天秤で 3 回測定して平均をとり、それを面積で割って得た値である。また、密度は、それをさらに厚さで割って得た値である。

図 2-3 に、ろ紙の単位面積当たりの重量 $\rho\delta$ に対する燃え拡がり速度 $V$ の変化を示す。図に示されるように、 $V$ は、 $\rho\delta$ に対してほぼ比例しており、 $\rho\delta V$ が一定であることがわかる。この関係は、材料が「熱的に薄い」として、いくつかの仮定をおくことで、これまで説明されてきている。

### 2.3.2. 実験装置

図 2-4 に、本研究で用いた実験装置の概略図を示す。実験装置は、試料を保持するための燃焼ダクト、試料表面を照明するための光源、試料表面の挙動を光学的に観察するための一連の撮影装置、温度測定用のためのアンブ類、そして、データ処理のためのコンピュータで構成されている。

図 2-5 に、燃焼ダクトとその設置台、および、取付け時の外観を示す。燃焼ダクトは、試料を保持するための装置で、観察窓を持っている。このような燃焼ダクトを実験に使用するのには、拡大観察に必要な顕微鏡の対物レンズを、その作動距離以内まで試料表面に接近させたときに、温度と煤から保護するためである。実験時の様子を図 2-6 に示す。

燃焼ダクトはしんちゅう製で、内部は 14 mm × 55 mm × 110 mm である。

火炎からの放射がダクト内面で反射しないように、ダクト内面に、すす（炭素）を塗布してある。ダクトの前後に設けられた観察窓は、直径 10 mm、中心の上辺からの距離 65 mm で、ダクト内の空気の流れに影響を与えないように、厚さ 0.17 mm のカバーガラスによって塞がれる。ダクトの左右には、ダクト内にろ紙を保持するための、上辺からの長さ 80 mm、幅 1 mm のスリットがある。ダクトは、ダクト底部の開口を塞がないように、高さ 115 mm の設置台によって保持される。

試料表面を観察するために、光軸が水平になるようにフォーカシング・ユニットを設置し、ユニットには、レンズ 1 (対物) とレンズ 2 を取りつける。レンズの並びは、図 2-7 のように、試料表面側から光軸に沿って、レンズ 1、レンズ 2、カメラの順である。使用したレンズとカメラは、以下の通りである。

レンズ 1 : ニコン製 CF 対物レンズ

倍率: CF 4 × A, 開口数: 0.10

作動距離: 20.0 mm, 焦点距離: 31.0 mm

レンズ 2 : ASAHI 製 SMC TAKUMAR 1:1.4/50

カメラ : ソニー製 Hi-8 ビデオカメラレコーダー CCD-V700

光源には、500 W 水銀灯を用い、集光レンズ (コンデンサーレンズ) により集光したのち、プラスチック光ファイバーを用いて観察窓へ導いた。

照明装置 : ウシオ電機製 U1-501C

ランプ : ウシオ電機製 USH-500D

点灯装置 : ウシオ電機製 HB-5016AA-A

集光レンズ : Nikon 製 LWD 0.52

光ファイバー : 三菱レーヨン製 EK-40

表 2.1 ろ紙の特性値

ろ紙 No.	製品番号 <sup>注1)</sup>	厚さ $\delta$	密度 $\rho$	重量 <sup>注2)</sup> $\delta\rho$
1	102	0.30	360	106
2	60	0.45	270	121
3	405	0.26	530	135
4	65	0.45	310	140
5	105	0.35	420	146
6	24	0.79	380	297
7	126	1.00	310	312
8	26	0.76	430	324

注 1) 東洋ろ紙の品名  
注 2) 単位面積当たりの重量

単位:  $\delta$  mm  
 $\rho$  mg/cm<sup>3</sup>  
 $\delta\rho$  g/m<sup>2</sup>

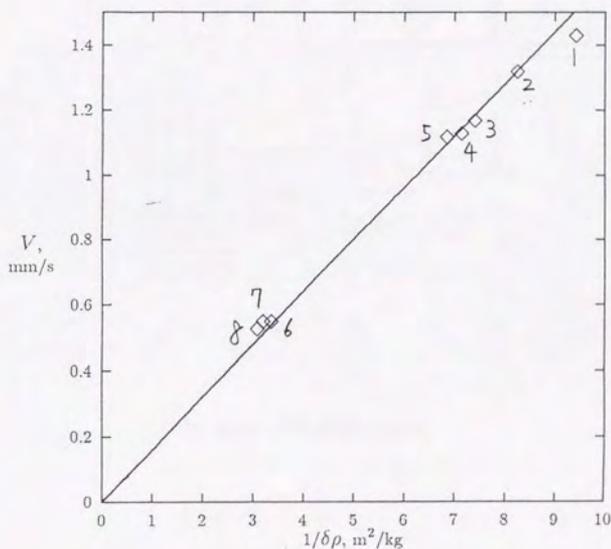


図 2-3 燃え拡がり速度  $V$  の厚さ  $\delta$  に対する依存性

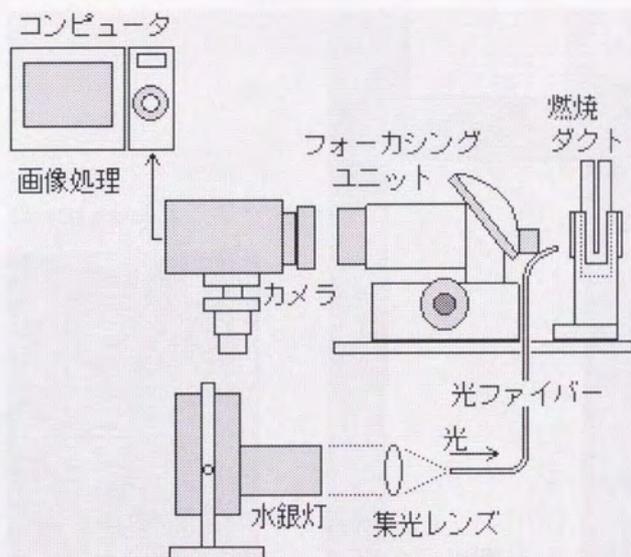
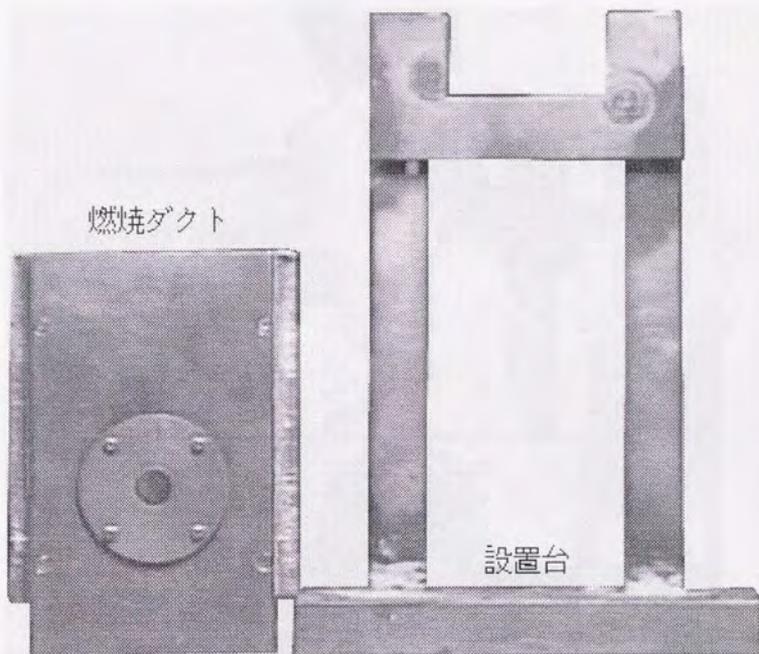
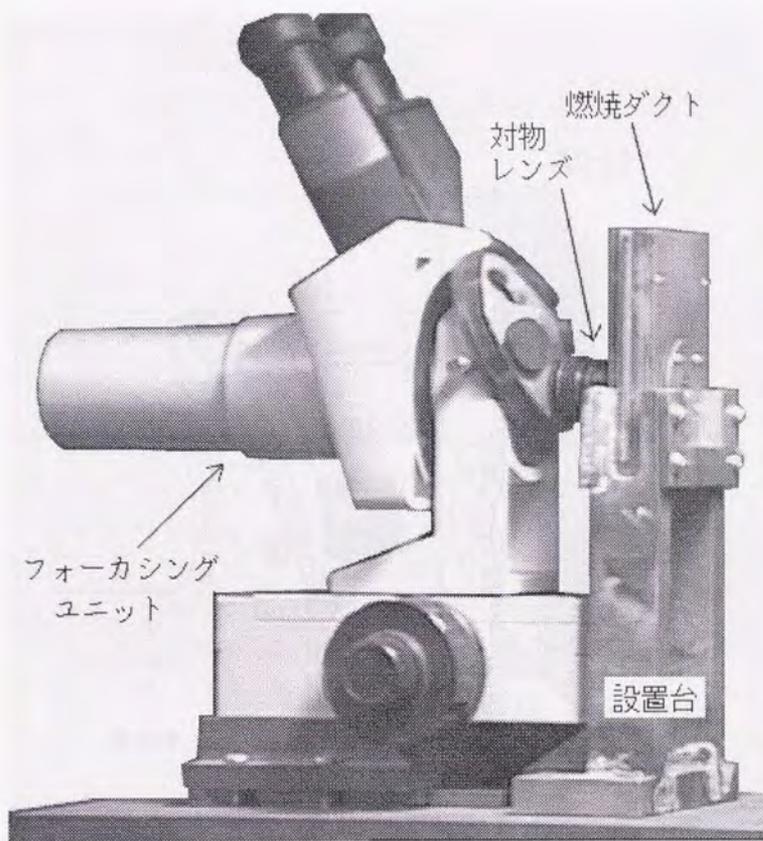


図 2-4 実験装置の概略



(a) 燃焼ダクトおよび設置台

図 2-5 実験装置



(b) 装置外観  
図 2-5 実験装置

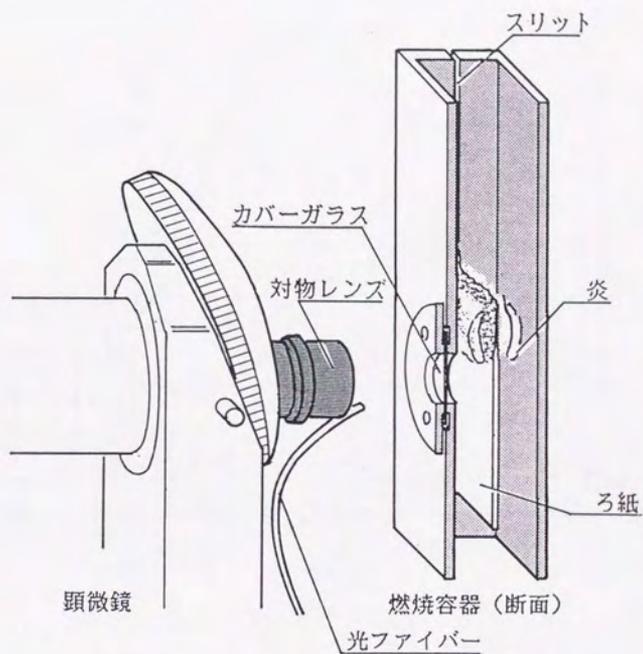


図 2.-6 実験の様子

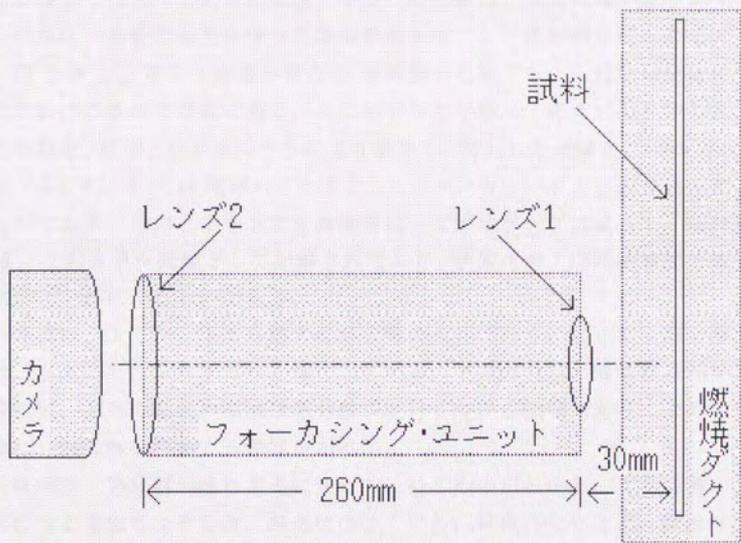


図 2-7 レンズ、カメラの配置

## 2.4. 結果

### 2.4.1. 表面上の繊維の挙動

図 2-8 に、表面上にある繊維の変色進行の模式図を示す。繊維は、始めの白色から、黄色、茶色あるいは黒色へと変色したのち、不揮発成分が残留したものである炭化物となる。炭化物は、火炎先端が遠ざかったのちに、赤色の発光を伴った表面燃焼を起こし、最終的な灰となる。

図 2-9 は、厚さ・密度の異なる 8 種類のろ紙での、変色開始位置付近における表面の写真である。ここに示した写真は、燃え拡がり中の変色挙動を、直接、ビデオカメラにより撮影し、得られた画像を、160×240 ドット、モノクロ 16 階調のデータとして、コンピュータ上に取り込んだものである。なお、オリジナルの画像は、ビデオテープによって、毎秒 30 コマのカラー画像として記録されており、色変化および時間履歴の観察は、これによるものである。

写真は、上方から下方へ燃え拡がる時のものであり、従って、熱分解は、写真の上方から下方へと進行している。下方の白色の領域は未熱分解領域、上方の黒色の領域は熱分解が進行している領域であり、その中間に、熱分解を開始する領域がある。

繊維は、熱分解が進行するに従って、はじめの白色から、次第に薄い黄色へと変色し、その後、黒色になっている。黒色になった後、繊維は、全体的に縮み、熱分解を終えて、不揮発成分である炭化物となる。

黄色への変色は緩やかに進行し、開始位置が不明瞭である。一方、黒色への変色は急速に起こるため、開始位置は、比較的明瞭である。試料の表面に観察される繊維は、各々位置や向きが異なっており、その変色の挙動は、一様ではない。燃え拡がりの方向（写真上では上下方向）に向いた繊維について、変色の挙動を観察すると、上方から下方へ繊維に沿って進行するとは限らず、繊維によっては、途中の位置から変色を開始し、上下両方に広がっている。このような場合、繊維の局所的な温度は、変色を始める位置付近で、最も高くなっていると思われる。その原因としては、変色を開始する部分が表面上に浮き出しており、表面での凹凸の形状が、熱分解開始に大きく影響を与えていることが考えられる。

このような、一様でない変色開始の挙動のために、変色の進んだ繊維と進んでいない繊維とが同じ領域に混在することになり、変色開始にばらつきがみられる結果となっている。このことから、熱分解は、図 2-9 に示すように、表面から内側へと進行していることが推測される。

図 2-10 の写真を見比べれば、変色開始がばらつく傾向は、ろ紙によって異なることがわかる。すなわち、薄いろ紙では、下から上に進むにしたがって、ほぼ一様に変色が進んでいるのに対し、厚いろ紙では、繊維によって変色にばらつきがある様子を、はっきりと見ることができる。

このような、それぞれの試料に対する、変色の差異について、次節で述べる。

#### 2.4.2. 明度変化

変色挙動は、前述のように、繊維ごとのばらつきのために、一様でなく、また、そのばらつき方自体が、試料によって異なっている。それぞれの試料における変色挙動を比較するには、平均的な変色履歴だけでなく、ばらつきの大きさについても、調べることが必要である。これらは、コンピュータ上に取り込んでデータ化した写真（画像データ）をもとに、計算することができる。

画像データは、色情報を持つ小さな区画が、網の目状に集合することによって、構成されている。ここで用いた画像データの解像度は、縦 240 × 横 160 であり、写真のスケールは縦 2.4 mm × 横 1.6 mm、一つの画素の大きさは、縦横 0.01 mm の正方形である。また、発色数は、三原色 (RGB) それぞれに  $2^5$ 、計 32768 色である。

変色履歴を調べるためには、明るさの情報に主に着目すればよいから、画像データは、RGB の平均値をとって「明度」とし、モノクロ 16 階調に変換してある。したがって、一つの画素は、その画素の明度を表す 0 から 15 までの範囲の整数値を持っている。

燃え拡がり方向の逆向き（写真の縦方向、上向き）を  $x$  軸、水平方向（写真の横方向）を  $y$  軸と定める。この座標上で、 $x$  軸の正の向きに進めば、熱分解が進行し、また、ある  $x$  の位置に対する  $y$  軸方向の色を調べれば、その位置に対する変色のばらつきがわかる。

最初の変色は、黄色への変色で、先に述べたように、緩やかで不明瞭だが、黒色への変色が始まる位置は比較的明瞭であるから、この位置を、 $x$  軸の原点と定める。 $y$  軸の正負の方向と原点は、計算に影響しないから、適当に定めておく。

以上のように座標を定めたいうで、 $x$  軸上の位置それぞれに対して、 $y$  軸方向に画素の明度を集計して、平均および標準偏差を算出すれば、平均的な変色履歴、および、ばらつきの大きさを評価することができる。

計算により得られた結果を、図 2-11 に示す。まず、明度の平均をみると、変色前、すなわち、 $x < 0$  においては、明度の平均値は 14.5 を越えており、 $x = 0$  で減少の開始が見られる。 $0 < x < 0.5$  mm の区間で、明度の平均の  $x$  方向に関する微分が負に大きいことから、この区間で、大きく明度が減少することがみられ、 $x = 0.5$  mm では、明度の平均値は、どの試料でも、7 から 8 の値になっている。さらに  $x$  の値が大きくなると、明度の減少は小さくなり、 $x = 1.5$  mm の位置における明度は 3 から 4 の値で、ほぼ、収束値に達している。この変色履歴の傾向は、8 種類すべての試料に当てはまり、どの試料の場合でも、位置に対して、変色が同じように進行していることがわかる。一方で、燃え拡がり速度は試料ごとに異なるのだから、時間に対する変色の進行は、試料によって異なるということになる。

次に、明度の標準偏差をみると、変色を開始する  $x = 0$  の位置を境に、未変色の位置では、0.5 程度でほぼ一定だが、変色開始とともに増加し、変色の起こっている領域では、1.0 から 2.0 程度の値になっている。

この標準偏差をそれぞれの試料で比較すると、厚さ  $\delta$  が同じであれば密度  $\rho$  の小さい方が (No.2 と No.4, No.1 と No.5)、密度が同じであれば厚さの大きい方が (No.1 と No.6, No.5 と No.8)、標準偏差が大きくなるような相関関係がみられる。No.7 の試料は、他と大きく異なって、標準偏差の値が小さくなっているが、これは、特にこの画像のピントがあまいためであると考えられる。

以上のように、厚さと密度の異なる 8 種類の試料について、明度変化の傾向を調べ、比較したところ、以上のような結果を得た。要約すると、以下の 2 点になる。

- ・ 平均的な変色履歴の傾向は、8種類の試料すべてで類似しており、時間に対してではなく、位置に対して、変色が進行している。
- ・ 変色開始のばらつきは、厚さが大きく、密度が小さくなるほど、大きくなる。

#### 2.4.3. 縮みの挙動

燃え拡がり時のろ紙表面を観察すると、変色が進んだのち、繊維群全体が、縦方向（燃え拡がり方向）に縮み、下方へ移動する様子がみられる。これは、繊維一本一本の熱分解による縮みが、全体の縮みとして顕れたものであり、繊維が下方へ移動するのは、未熱分解領域（下方）の繊維は強固でほとんど変形しないのに対して、熱分解領域（上方）の繊維は脆（もろ）く変形しやすいためである。

縮みは個々の繊維それぞれに起こっていると考えられるが、観察によれば、繊維は、表面上に浮き出たものを除いて、繊維相互の位置関係を保ったまま、全体的に縦に潰れるように、縮んでいる。すなわち、絡み合った構造のために、繊維一本一本は、自由に縮むことができず、他の繊維との全体的な釣合いを保ちながら、縮みを起こしている。表面に浮き出た繊維が自由に変形し縮んでいるのは、他の繊維からの拘束を受けないためである。また、縮みの初期の段階では、試料の左右端が固定されているために、水平方向の縮みは見られないが、縮みが進行すると、縦（鉛直）方向に裂け目が入ることがあり、この時は、左右方向への縮みが見られる。

厚い試料（No.8など）の縮み挙動では、深さ（厚さ）方向に、重なり構造がみられる。すなわち、試料の厚さ方向に垂直な平面に沿った「繊維層」なるものを考えると、縮みは、はじめに表面側の「層」に見られ、次第に内側へと進んでいくように見える。これは、ろ紙を構成する繊維には紙面に平行なものが多いという、繊維構造の問題と、表面側から高温になるという、熱的な構造の問題によるものであろう。

#### 2.4.4. 相対長さの計算

縦方向の縮みの挙動を知るためには、試料表面上に、燃え拡がり方向

に並ぶ2点を取り、その間の距離の時間変化を調べればよい。そこで、縮みを表す無次元量として、2点間の相対長さ $\varepsilon$ を導入し、次式のように定義する。

$$\varepsilon(t) = d(t)/d_0$$

ここで、パラメータ $t$ は時刻、 $d_0$ は熱分解以前の2点間の距離、 $d(t)$ は時刻 $t$ における2点間の距離である。時刻 $t=0$ は2点のいずれかが変色を開始する時で、 $t < 0$ の時 $d(t) = d_0$ とする。

この定義に従って相対長さを測定するためには、写真上の2点の距離を、時間に対して調べることが必要であるが、この測定には誤差が伴う。このとき、2点間の距離が小さければ、誤差の大きさが変わらずに測定値が小さくなるために、誤差に対する測定値の割合(S/N比)が小さくなる。逆に2点間の距離を大きくとれば、S/N比は大きくなるが、2点間の距離よりも細かいスケールの縮み挙動はわからず、空間分解能が低くなる。

このような理由から、直接2点間の距離を測るのではなく、1点に着目して、その位置の時間変化を測定し、それをもとに、一点に関する相対長さ $e$ 、すなわち、

$$e = \lim_{d_0 \rightarrow 0} \varepsilon$$

を、計算により求めた。計算に用いた式を、以下に示す。

$$e(t) = 1 + \frac{1}{V} \frac{d p(t)}{d t}$$

ここで、 $p(t)$ は、時刻 $t$ における、着目した点の位置(鉛直上方に計った位置)である。この式は、燃え拡がり定常であるという仮定のもとに成り立っている。

図2-12は、表面の画像をもとに、繊維の位置変化を測定し、計算した結果得られた、表面繊維の相対長さの時間変化である。図中に示された各点は、 $e$ の計算点であり、位置変化の曲線が解析的でないために、離散的になっている。また、薄い試料では、熱分解によって試料が完全に炭化するために、ある程度時間が経つと位置変化のトレースが困難になり、そのために、計算された $e$ の点が時間の途中で途切れている。

時間に対して相対長さの変化する様子を見ると、相対長さは、変色開

始後ゆっくりと減少し始めるが、その後の挙動は、試料によって異なっている。No. 1, 3, 5 の薄い試料の場合 ( $\delta < 0.35$  mm)、次第に加速的に縮んでいるが、No. 6, 7, 8 の厚い試料の場合 ( $\delta \geq 0.76$  mm)、縮み始めてからしばらくすると縮まなくなり、相対長さが収束値に向かっているように見える。厚さが中間である No. 2, 4 の試料は、その挙動も、中間の傾向を示している。

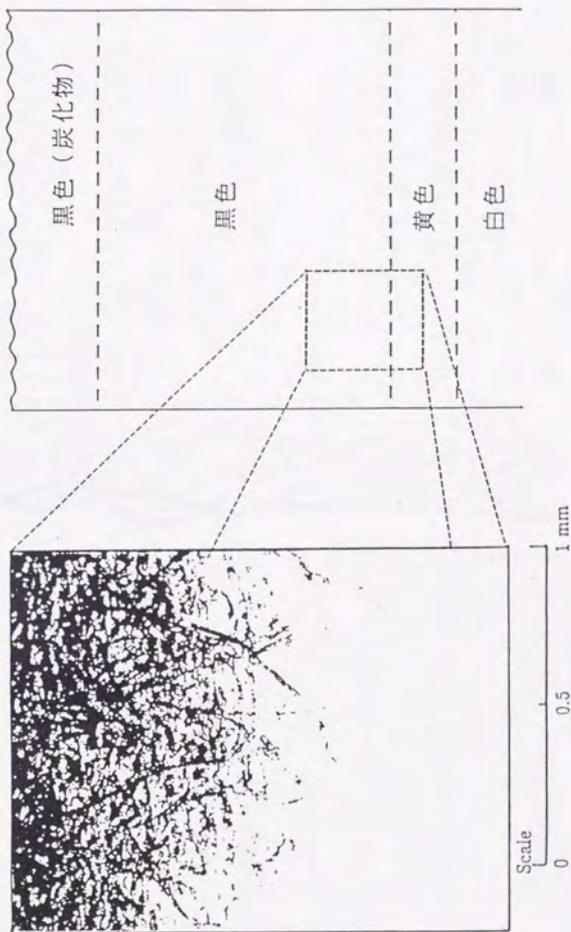
薄い試料のグラフをみると、相対長さのプロットは、ある時刻で途切れており、その寸前まで縮み続けている。プロットの途切れた時刻以降に観察できるのは黒色になった固まりであり、特に観察上の変化は見られない。このことから、この段階で、繊維は、ほぼ全体的に、炭化物になっているものと考えられる。

一方で、厚い試料の場合、変色開始から 0.5 ~ 1.0 秒後に縮みを開始し、さらに 1 秒程度経過すると、相対長さの時間変化は小さくなる。このとき、No. 8 の試料では、相対長さの若干の減少が認められるが、No. 6, 7 の試料では、相対長さは収束値に達しているから、縮みは 1 秒程度の間に主に起こっているといえる。ところで、相対長さの測定は表面繊維に対して行われている。表面繊維の縮みが収束したとみなせる時刻でも、変色した繊維の間からは、試料内部側の、変色の進んでいない繊維をみることができる。このことは、厚い試料の場合、繊維の縮み挙動は厚さ方向に時間差があることを示している。

密度の高い試料では、低いものに比べて、異なった傾向をみることができる。No. 3, 5 の試料では、相対長さは、変色開始から 0.5 秒程度の間は、ほとんど初期値で変わらず、その後、加速的に急速に小さくなっている。この傾向は、他の試料に比べて、明らかに顕著である。また、No. 8 の試料では、先にも触れたが、相対長さの時間変化が小さくなったのちにも、若干の減少傾向がみられる。このような傾向は、厚さ方向の繊維の干渉によるものと考えられる。密度の高い試料の場合、厚さ方向に重なる繊維間の密着性が高い一方で、表面からの距離によって熱分解の進行度が異なる。そのため、表面の繊維が熱分解を開始するときは内部の繊維が縮みに抵抗し、また、表面が熱分解を終えたのちにも、内部の縮む力がかかる、と考えられる。

縮みの挙動を調べるために、画像を基に相対長さ  $e$  を計算し、以上の  
ような結果を得たが、要約すると、以下ようになる。

- ・ 繊維の縮みが開始してから終了するまでに要する時間は、ほぼ 1 秒で  
あり、試料によらない。
- ・ 試料の厚さは、縮みの挙動の厚さ方向の構造に影響を与える。縮みの  
挙動は、厚さが 0.76 mm 以上のものでは厚さ方向に構造があるのに対  
し、厚さが 0.35 mm 以下のものでは厚さ方向にほぼ均一であった。
- ・ 試料の密度によって、縮みの挙動は影響を受ける。密度の高い試料で  
は、縮み挙動が、厚さ方向の繊維間の応力に、影響を受ける。



熱分解中のろ紙の表面  
(ろ紙の厚さ: 0.68 mm)

表面における熱分解の様子 (模式図)

図 2-8 繊維の変色

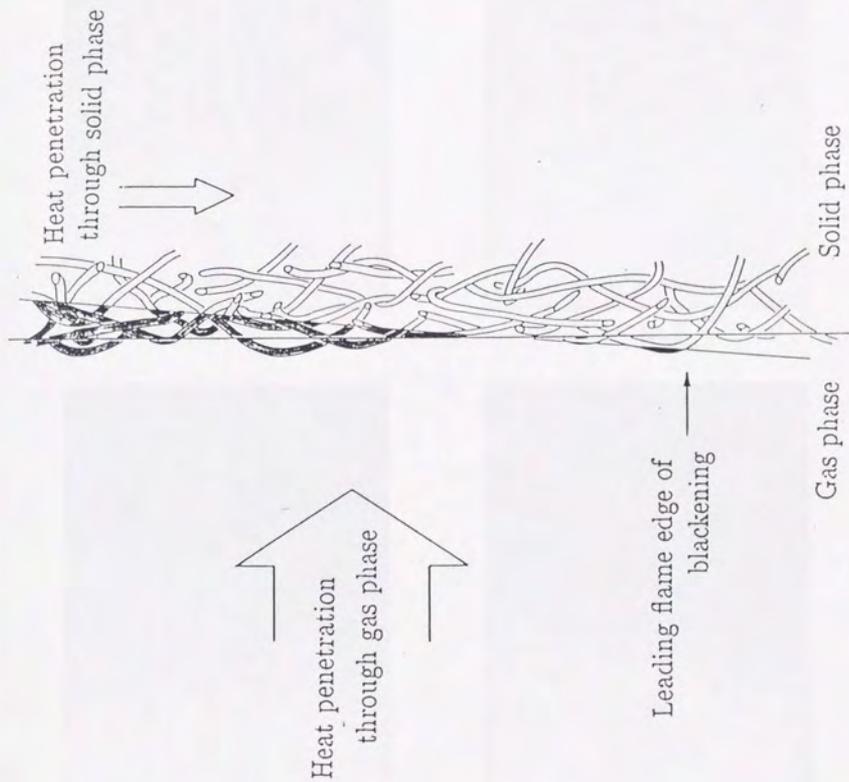


図 2-9 熱分解進行の様子 (断面の模式図)



No. 1



No. 2



No. 3



No. 4

図 2-10 燃え拡がり中のろ紙表面の写真 (1, 2, 3, 4)



No. 5



No. 6

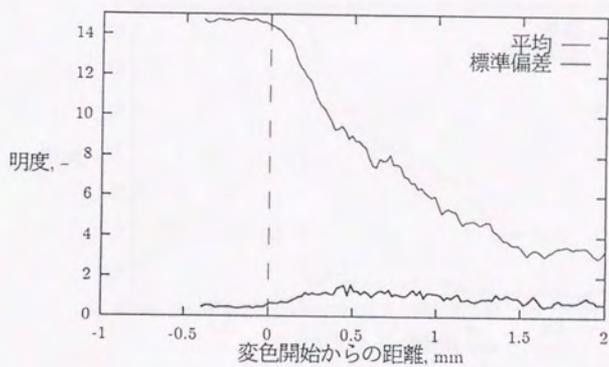


No. 7

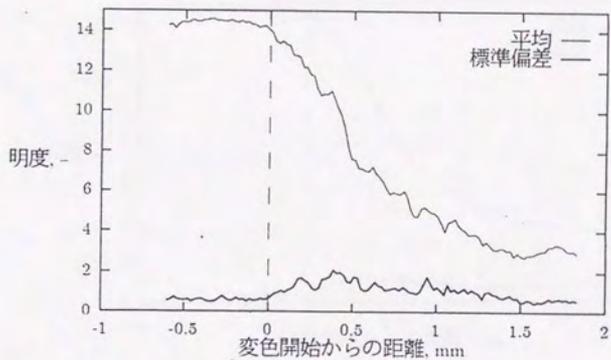


No. 8

図 2.-10 燃え拡がり中のろ紙表面の写真 (5, 6, 7, 8)

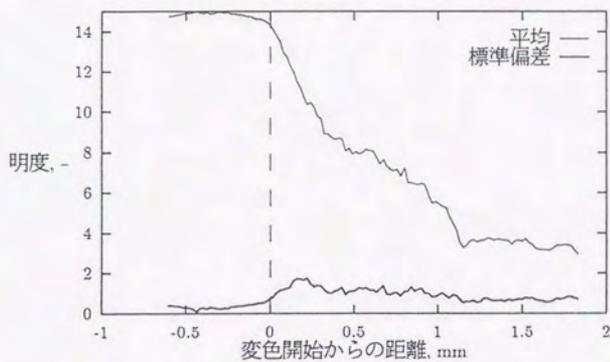


(1) ろ紙 No.1

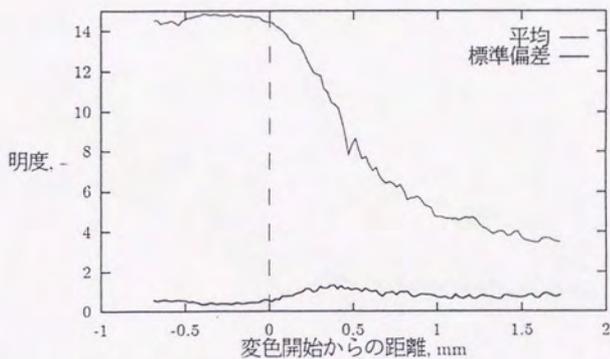


(2) ろ紙 No.2

図 2-11 位置に対する明度の変化 (1, 2)

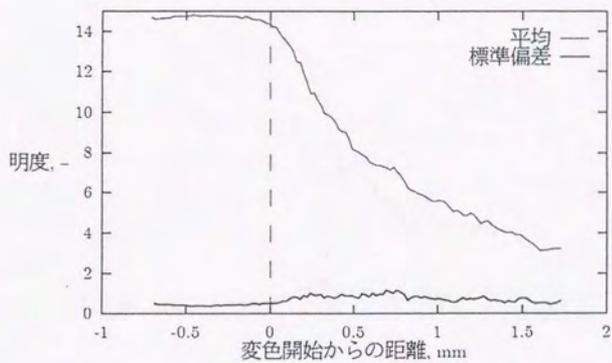


(3) ろ紙 No.3

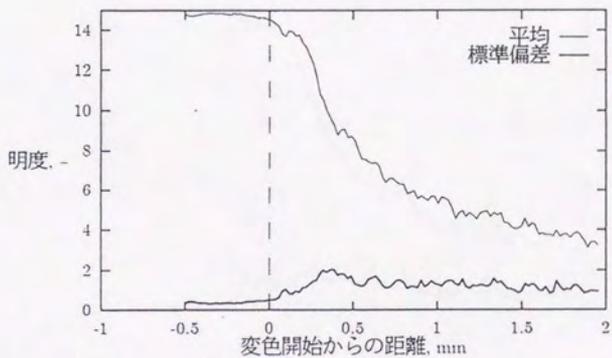


(4) ろ紙 No.4

図 2-11 位置に対する明度の変化 (3, 4)

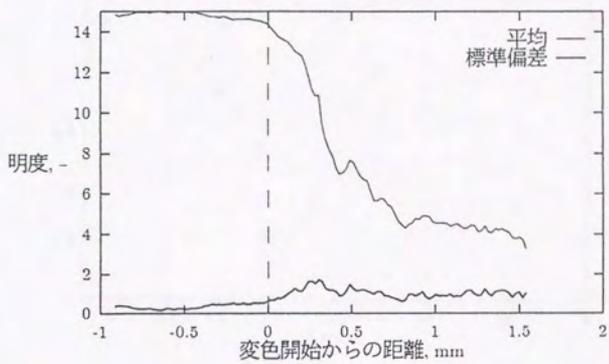


(5) ろ紙 No.5

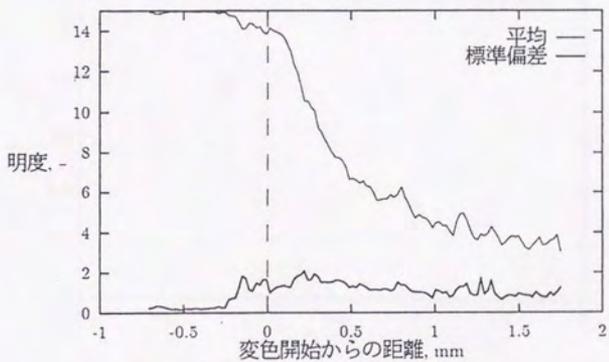


(6) ろ紙 No.6

図 2.-11 位置に対する明度の変化 (5, 6)

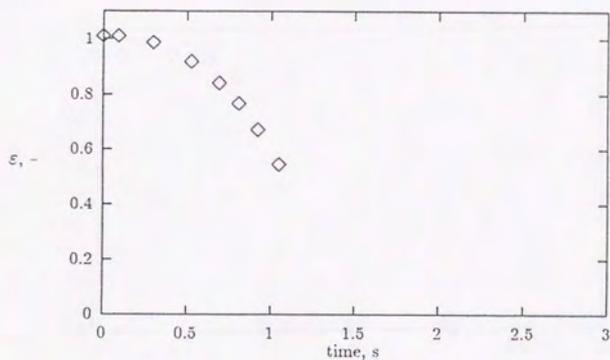


(7) ろ紙 No.7

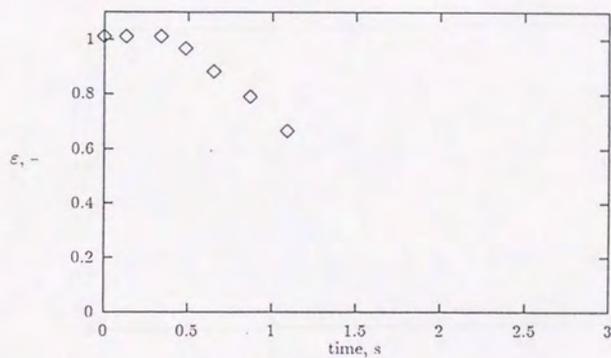


(8) ろ紙 No.8

図 2.-11 位置に対する明度の変化 (7, 8)

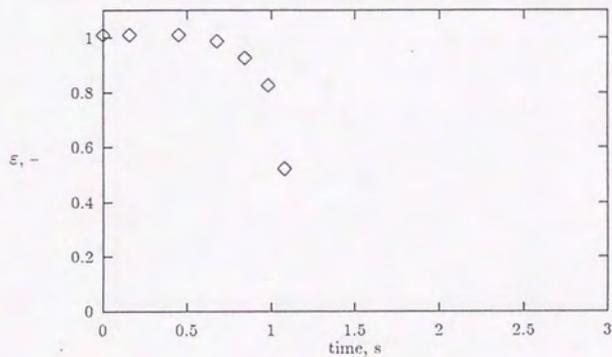


(1) ろ紙 No.1

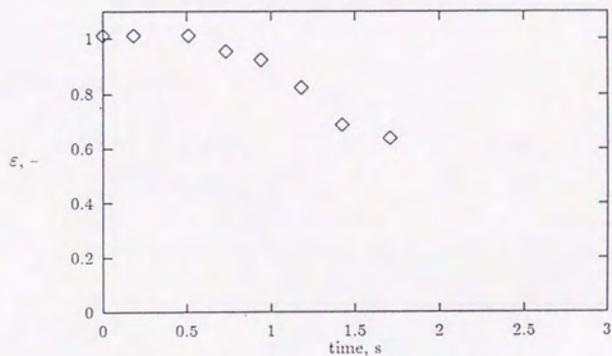


(2) ろ紙 No.2

図 2-12 時間に対する相対長さの変化 (1, 2)

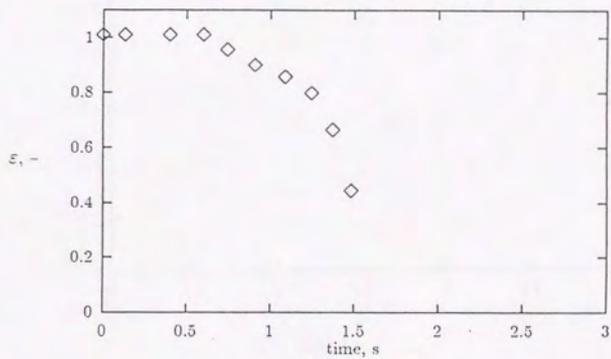


(3) ろ紙 No.3

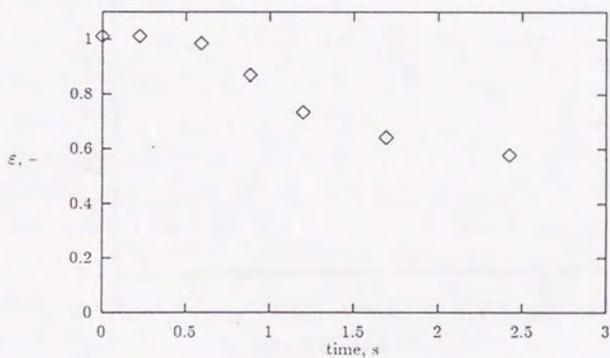


(4) ろ紙 No.4

図 2.-12 時間に対する相対長さの変化 (3, 4)

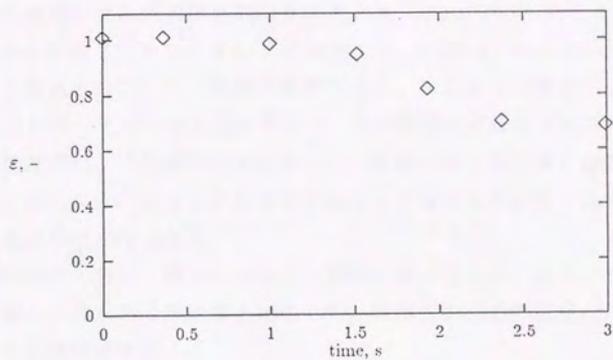


(5) ろ紙 No.5

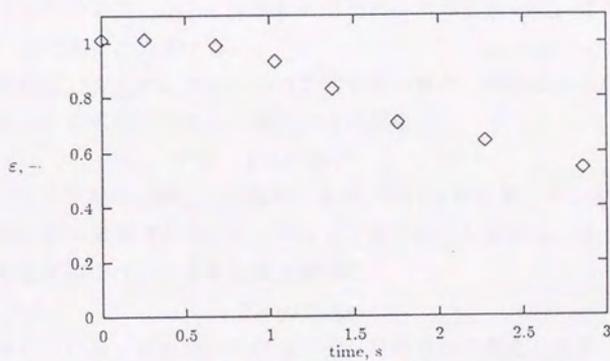


(6) ろ紙 No.6

図 2-12 時間に対する相対長さの変化 (5, 6)



(7) ろ紙 No.7



(8) ろ紙 No.8

図 2.-12 時間に対する相対長さの変化 (7, 8)

## 2.5. 考察

実験に使用したろ紙の燃え拡がり速度  $V$  は、図 2-1 にみられるように、ほぼ、単位面積当たりの密度  $\delta\rho$  に反比例する。これは、いくつかの仮定のもとで説明されている。簡単に説明すると、次のようになる。

図 2-13 は、下方へ燃え拡がる時の、試料断面の模式図である。燃え拡がり速度  $V$  は、予熱帯への熱流束  $q$  と、試料が熱分解開始に必要な熱量との、釣合いによって決まるものとして捉えることができる。

- ・燃え拡がりは定常である。
- ・試料は十分に薄く、厚さの方向に、熱的に均一である。また、試料表面を通る火炎からの熱流束と比較して、材料内を通る熱流束は、充分小さく、無視できる。
- ・実験的に、気相の火炎構造が厚さによってほとんど変わらないことが指摘されていることから、火炎から予熱帯への熱流束  $q$  は、厚さによらず一定であると仮定する。

これらの仮定のもとで、火炎から流入する熱流束と、熱分解に必要な熱流束の釣合いの式を立てると、次のようになる。

$$q = C \delta\rho V$$

ここで、 $C$  は試料の比熱、 $\rho$  は試料の密度、 $\delta$  は試料の厚さで、 $\delta\rho$  は単位面積当たりの重量である。したがって、燃え拡がり速度は、次式のように、単位面積当たりの質量に反比例する。

$$V = q / (C \delta\rho)$$

観察結果によれば、変色開始の付近では、試料表面の変色は位置によって決まっており、また、温度分布も、厚さによってあまり変わっていない。これらの結果は、変色開始付近における試料表面付近の気相の温度分布が、試料の厚さや密度によってほとんど変わらないことを示唆し、熱流束一定の仮定の妥当性を示している。

さらに、厚い試料では、熱分解は表面から内側へと進行する様子が観察され、温度測定の結果も、厚さ方向の温度勾配の方が、燃え拡がり方向の温度勾配に比べて、大きいことを示している。これらの結果は、試料内への熱流束は主に表面から入り、燃え拡がり方向への熱流束は小さ

いという仮定の、妥当性を裏付けている。しかし、その一方で、厚い試料に、厚さ方向の熱的構造が存在することも示しており、厚さ方向の温度の均一性が成り立っていない。このことは、熱的に薄いとは言えない厚さの範囲でも、燃え拡がり速度は、予測式に乗ることを意味している。

燃え拡がりの予測式は、単位面積当たりの重量が同じであれば、密度と厚さが異なっても、燃え拡がり速度が同じであることを予測している。しかしながら、厚さが大きく変われば、厚さ方向の温度分布が変わって、燃え拡がり速度に変化が出てくることが予想される。

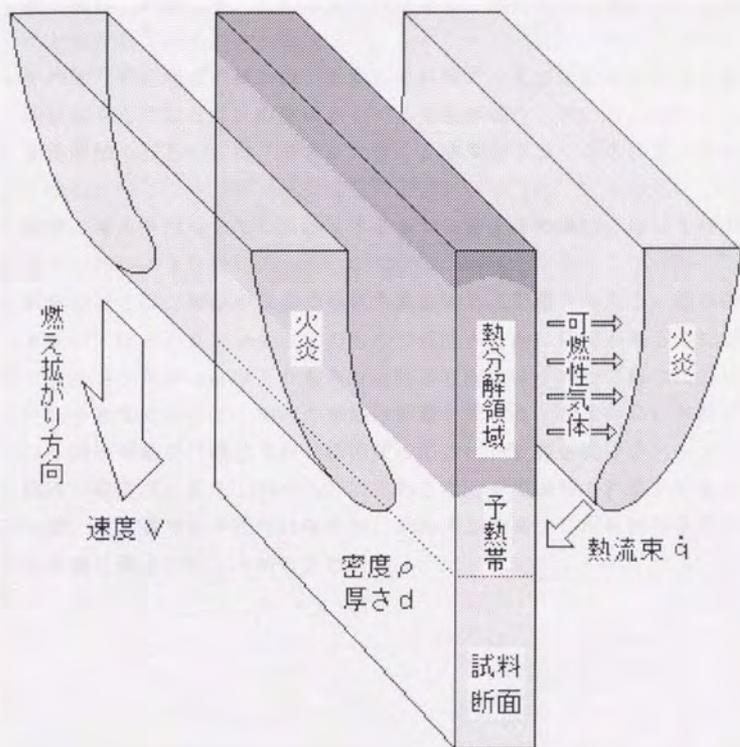


図 2.-13 下方への燃え拡がり (模式図)

## 2.6. まとめ

繊維構造に着目し、ろ紙が鉛直下方へ燃え広がる時の繊維の挙動と温度履歴を調べ、得られた結果を、以下にまとめる。

- ・熱分解は、繊維一本一本の方向とはほとんど無関係に、表面から内側へと進行していく。
- ・平均的な変色履歴の傾向は、8種類の試料すべてで類似しており、時間に対してではなく、位置に対して、変色が進行している。
- ・変色開始のばらつきは、厚さが大きく、密度が小さくなるほど、大きくなる。
- ・繊維の縮みが開始してから終了するまでに要する時間は、ほぼ1秒であり、試料によらない。
- ・試料の厚さは、縮みの挙動の厚さ方向の構造に影響を与える。縮みの挙動は、厚さが0.76 mm以上のものでは厚さ方向に構造があるのに対し、厚さが0.35 mm以下のものでは厚さ方向にほぼ均一であった。
- ・試料の密度によって、縮みの挙動は影響を受ける。密度の高い試料では、縮み挙動が、厚さ方向の繊維間の応力に、影響を受ける。
- ・繊維の構造は、変形しつつも、炭化物となるまで保持される。したがって、炭化層でも多孔性は保たれ、試料内部で発生した可燃性気体が炭化層を通過することができる。

### 3. 厚さに対する依存性

#### 3.1. まえがき

燃え拡がり速度は、可燃性固体に沿った燃え拡がりを議論する上で重要なパラメータである。燃え拡がりが進行するとき、一般的な可燃性固体は、まず、外部からの加熱によって初期温度から熱分解温度まで昇温し、熱分解を起こして気相中に可燃性気体を放出する。材料によっては、熱分解反応の終わった後に、炭化物が残る。この炭化物は、後方でさらに表面燃焼を起こして最終的に灰になることもあるが、一般的な条件では、この後方での表面燃焼は、ほとんど燃え拡がりに影響を与えない。そこで、固体を3つの領域、すなわち、予熱領域、熱分解領域、および炭化層に、わけて考えることができる。燃え拡がり速度は、熱分解を開始する位置、つまり、予熱領域と熱分解領域との境界位置が、移動する速度であり、予熱領域へ流入する熱量で整理できるはずである。鉛直下方への燃え拡がりでは、火炎は、熱分解領域からその後方の位置にわたって、固体を包むような形で、気相中に存在する。固体材料が薄い場合、火炎から予熱領域への熱移動は、気相に露出した予熱領域の表面を通過して流入する経路が主であるが<sup>(1,2)</sup>、材料の厚さが増すと、一旦熱分解領域に流入した後に固相内を通過して伝わる経路が無視できなくなることが知られている<sup>(3)</sup>。燃え拡がり速度の議論ではこれらの2つの熱移動を評価することが不可欠である。

材料がある程度以上の厚さになると、固相を通過する熱移動の重要性が増す。厚い材料の燃え拡がりについては、これまで、主に、PMMA板など、ほとんど炭化層を生じない材料で実験が行われ、その結果に基づいて、議論がなされてきた<sup>(4)</sup>。しかし、建材などの多くの用途に用いられているセルロース系材料は、炭化する材料であり、炭化しない材料とは異なる特性を持つと考えられる。このような材料に沿った燃え拡がりがどのような挙動を示すかについては、これまでほとんど調べられていない<sup>(5)</sup>。セルロースの熱分解は、いくつもの競合反応を含み<sup>(6)</sup>、昇温速度に依存する<sup>(7-9)</sup>。熱分解の過程が変わると、それにより、炭化層も影響を受ける。固体の表面に生じた炭化層は、固体内への熱移動を阻害する

ことが知られており<sup>(10)</sup>、燃え拡がりに対して何らかの影響を与えると考えられる。このように、セルロースは複雑な熱分解特性を持ち、そのため、比較的熱分解反応が単純な PMMA などの材料とは、燃え拡がり挙動が異なることが予想される。この違いは、厚さが増すほど大きくなると考えられる。したがって、火災時のセルロース系材料の特性を知るためには、これまでの PMMA などのデータだけでは不十分である。本章では、ろ紙に沿った鉛直下方への燃え拡がりについて、幅広く厚さを変えて実験を行い、その結果を基に、熱移動に関する考察を行った。

## 3.2. 試料の作成と実験の方法

### 3.2.1. 試料の作成

燃え拡がりに対する厚さの影響を調べるためには、厚さのみが異なる試料を用いることが望ましい。市販のろ紙は、ほとんどセルロース繊維のみで構成されているという点では、試料として適している。しかし、ろ紙本来の目的がろ過することにあるので、種類によって密度や繊維構造などが異なるといった問題があり、厚さのみが異なる試料を得るのが困難である。また、最も厚いものでも3 mm程度の厚さで、それ以上に厚いものは手に入りにくい。そこで、市販のろ紙を元に、厚さの異なる試料を作成することにした。

予備試験として、まず、ろ紙を単に重ね合わせて燃え拡がらせたところ、燃え拡がりの途中で試料がカールして、気流や火炎位置に影響を与えるという問題が起きた。そこで、セルロースによく似た性質を持ち水溶性であるジメチルセルロースの水溶液を接着剤として使用して、ろ紙を貼り合わせた試料を作成したが、熱分解領域の付近で剥がれてしまい、単に重ね合わせた場合と同様の結果となった。一般的に市販されている接着剤を使用すると、試料の組成が変わり、その影響が現れる可能性がある。そこで、市販のろ紙を漉き直すことによって、厚さの異なる試料を作成した。

試料の原料として用いたろ紙は、東洋ろ紙製 No. 526 で、その密度は  $3.2 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^3$  である。このろ紙の一定量を水中に入れ、ミキサーで繊維をほぐして懸濁させた。これを、底部に40メッシュの金網が取り付けられた150 mm × 200 mmの漉き枠に注ぎ、上部から圧力をかけて圧縮、成型した。その後、約80°Cの乾燥機中で乾燥させて、試料を得た。なお、接着剤や糊などの添加物は一切使用しなかった。この方法で、0.4 mm から10 mmの範囲で厚さを変化させて試料を作成した。成型時の圧力を調節することによって、密度が  $2.8 (\pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ g/mm}^3$  の範囲内のものを得た。

乾燥機中で乾燥させた後、燃え拡がり速度を測定する目的で、試料面に10 mm間隔の鉛筆の印をつけ、さらに湿度  $33 \pm 2\%$  のデシケータ中に

入れて、24時間以上乾燥させた。デシケータから取り出し、重量を測定して、その直後(1分以内)に実験を行うことで、湿度の影響を避けた。

### 3.2.2. 実験方法

実験時の試料の設置方法を図 3.-1 に示す。試料の縦 70 mm × 横 70 mm の領域を露出させるように、試料の両側を金属板で挟み、鉛直に固定した。スリット状のバーナーを用いて、試料を上端で一様に着火し、下方に燃え広がらせた。後述するような不安定な燃え広がり挙動を観察するために、ビデオカメラを用いて、試料両面の映像を記録した。燃え広がり速度は、変色を開始する位置が鉛筆の印の位置を通過する時刻を基に、計算して求めた。

また、燃え広がりの途中で、二酸化炭素ガスを吹き付けることによって急速に吹き消した後、試料を切断して、断面を観察した。試料両面の変色開始位置の midpoint の位置から、完全に黒色に変色する位置までの距離を、熱分解領域の長さ  $L$  として測定した(図 3.-6 参照)。

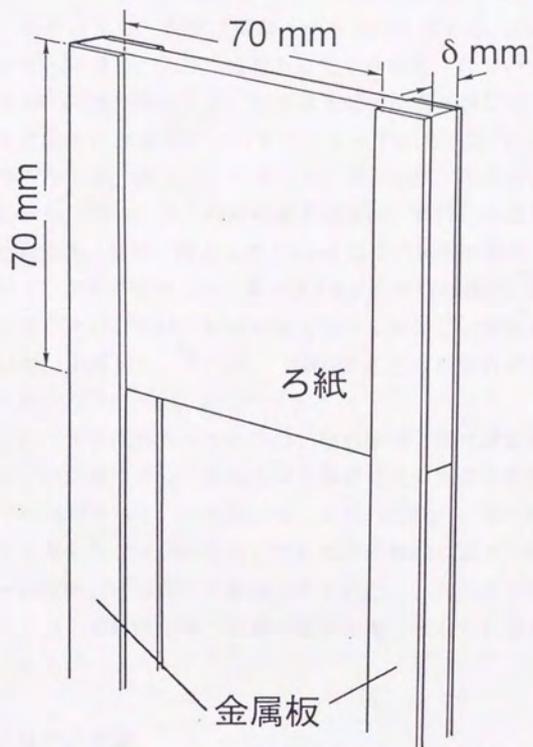


図 3.-1 試料の設置方法

### 3.3. 結果

火炎の形状と試料断面の熱分解の構造が厚さによって変わる様子を、図 3-2 に示す。試料が薄い場合、火炎先端は熱分解の先端より 1mm 程度先行し、その後方で、火炎は試料面から大きく離れる (図 3-2a)。この観察結果と同様のことが、過去の研究でも報告されている<sup>2,4</sup>。一方、厚い試料では、火炎先端の位置は熱分解先端の位置のほぼ真上にあり、後方に続く火炎も、試料面にほぼ並行になっている (図 3-2b)。さらに試料が厚くなると、図 3-2c に示しているように、不安定な燃え広がりが観察された。このとき、試料両面の火炎は、進行と停滞を、両面で交互に繰り返した。また、厚さ  $\delta$  が 8.4 mm 以上の試料の場合、燃え広がりが持続せず、途中で消滅した。厚さ 8.4 mm の試料の場合、着火後バーナーを取り除くと、火炎は、試料両面で同時に停滞し、次第に小さくなって、やがて、消滅した。これは、PMMA のような材料が厚さに限界がなく燃え広がる<sup>3</sup>ことと、対照的である。

試料上に存在する拡散火炎の形状は、燃料気体と酸化剤気体の移動速度の釣り合いの位置によって決まるが、移動速度は気体の流れ場の影響を強く受けるはずである。したがって、火炎の形状は、流れ場の傾向を示していると考えることができる。これまでの観察により、厚さを増すと火炎が試料面側に寄るといった結果が得られたが、このことから、単位面積から吹き出す可燃性気体の流量が厚さの増加とともに少なくなることを示唆される。

#### 3.3.1. 燃え広がり速度

図 3-3 は、燃え広がり速度  $V$  の厚さ  $\delta$  に対する依存性を示したものである。図中に示してあるように、燃え広がりの挙動は、厚さによって、4 つに分けることができる。

領域 I ( $\delta < 1.5$  mm) では、燃え広がり速度は安定であり、図中に傾き -1 の直線で示してあるように、燃え広がり速度は、厚さに対して、ほぼ反比例の関係にある。この範囲では、燃え広がり速度  $V$  が「 $\rho \delta V = \text{一定}$ 」の関係で与えられ、「熱的に薄い」ということができる。一般的な紙を

材料として用いた過去の研究のほとんどは、この範囲に含まれる。この範囲での $\rho \delta V$ の値は、本研究の実験結果に基づき見積もると、 $1.9 \times 10^4$  g/mm sとなるが、この値は、過去の研究で用いられた種類のろ紙のもと、ほとんど変わらない<sup>1,3</sup>。

領域 II ( $1.5 \text{ mm} \leq \delta < 7.5 \text{ mm}$ ) では、燃え拡がりは同じく安定だが、厚さの増加の割合に比べて、燃え拡がり速度  $V$  の減少の割合が小さくなる。 $\delta > 5 \text{ mm}$  では、 $V$  の値は、 $0.2 \text{ mm/s}$  でほぼ一定となっているように見える。同様の傾向は、PMMA についても観察されており、熱分解領域から予熱領域への固相内部の熱移動の増加のためであると説明されている<sup>3</sup>。

領域 III ( $7.5 \text{ mm} \leq \delta < 8.4 \text{ mm}$ ) では、燃え拡がりが不安定となり、瞬間的な  $V$  の値は変動する。 $V$  の平均値は、 $0.12 \text{ mm/s}$  である。この値は、前の領域と比べて、明らかに小さい。領域 IV ( $\delta \geq 8.4 \text{ mm}$ ) は、燃え拡がりがもはや継続できない領域である。この結果から、紙に沿って下方へ燃え拡がることのできる限界の厚さは、自然対流下の本実験の条件では、 $8.4 \text{ mm}$  であることが示唆される。

### 3.3.2. 領域 III での不安定挙動

領域 III での不安定な燃え拡がりは、これまでの研究ではみられなかった現象である。この挙動を詳細に調べれば、燃え拡がり機構に及ぼす厚さの影響を理解する上で有用な知識が得られるものと思われる。図 3-4 に、典型的な不安定燃え拡がり時の挙動を示す。これは、厚さ  $\delta = 8.1 \text{ mm}$  の時に観察された、試料両面の火炎先端位置の経時変化である。変数  $t$  は、片面 (A 面) 上の火炎先端が試料上端から  $10 \text{ mm}$  の位置を通過してからの、経過時間である。 $t = 1.5 \text{ min}$  から  $3 \text{ min}$  までの間は、通常の燃え拡がりがみられる。両面とも火炎先端の位置はほぼ同じで、速度  $0.16 \text{ mm/s}$  で拡がっている。その後、不安定な挙動がみられ始める。

両面上で交互に火炎先端が移動する様子を、図 3-5 に図示する。まず、先行している B 面上の火炎は、進行が止まって、その先端が熱分解領域の先端位置より後ろ側 (鉛直上方) に後退するが、A 面側の火炎は下方に移動し続ける (図 3-5a)。停滞している位置は、試料表面の変

色の先端位置よりも1.2-2.0 mm 後方である。B面側の停滞は、0.5-1.0 minの間続く。その間に、もう一方(A面)の火炎の先端位置が先に進む(図3.-5b)。A面側の火炎先端が先行した後に、B面側も、再び動き始め(図3.-5c)、両面の状況が逆転する。

両面で交互に停滞と進行を繰り返しながら燃え拡がっていくためには、図3.-5bに示されるように、A面上の火炎がB面側の火炎を追い越さなければならない。このことは、A面側の予熱領域への熱移動がB面側よりも多いことを示している。この原因として、表面に生じて熱移動を妨げる炭化層の、厚さが、両面で異なっていることが挙げられる。

また、停滞している火炎が再び動き始めるためには、反対側の先行する火炎からの予熱が必要であると思われる。言い換えれば、もし両面で火炎が同時に停滞すれば、もはや、燃え拡がることのできないはずである。これは、すなわち、領域IVで起こっている状況である。

### 3.3.3. 内部の熱分解の構造

可燃性気体は熱分解領域の表面から噴出するから、その量は熱分解領域の面積に依存する。熱分解が起こる位置は、セルロース繊維の変色によって、知ることができる。変色は、表面を火炎が通過した後、試料内部でゆっくりと進むが、完全に黒色になるまでの間、繊維はその構造を保ち続ける。主な熱分解の起きている層は、変色を開始して完全に黒色になるまでの、狭い範囲の層であると見なすことができる。この層は観察によって見分けることができる。

すでに定義した熱分解領域の長さ $L$ は、熱分解の面積を代表する特徴的な長さとなす。図3.-6は、熱分解領域の長さ $L$ を、試料の厚さ $\delta$ に対してプロットしたものである。 $\delta < 7.5$  mmでは、 $L$ は $\delta$ の増加とともに増加する。 $L$ の増加率は、 $\delta < 1.5$  mmと $4$  mm  $\leq \delta < 7.5$  mmの範囲では大きい、 $4$  mm  $\leq \delta < 7.5$  mmの範囲では小さい。7.5 mm  $\leq \delta < 8.0$  mmの範囲にあるプロットは、不安定な燃え拡がりでのデータである。

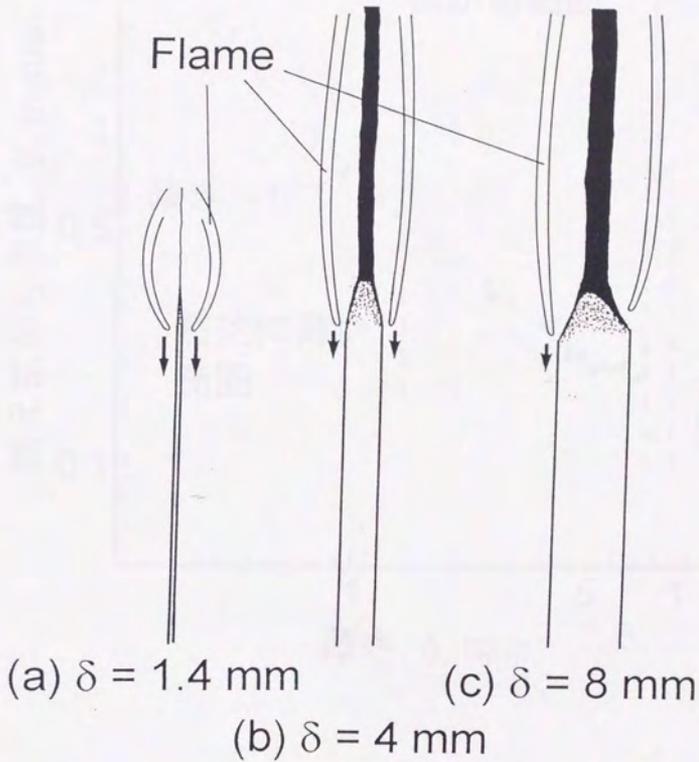


図 3-2 火炎形状と断面の熱分解構造

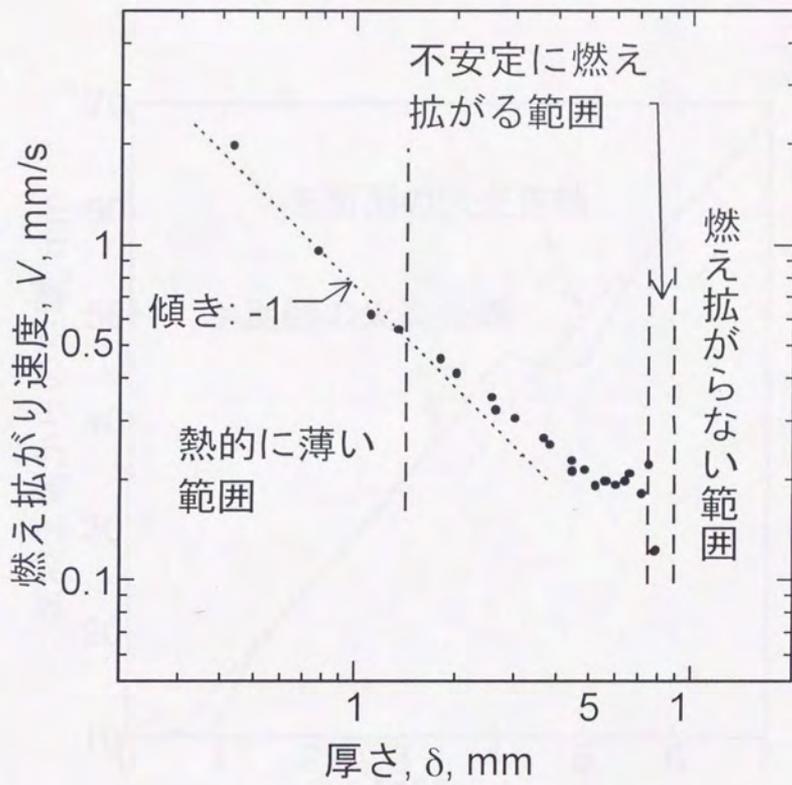


図 3-3 燃え拡がり速度  $V$  の厚さ  $\delta$  に対する依存性

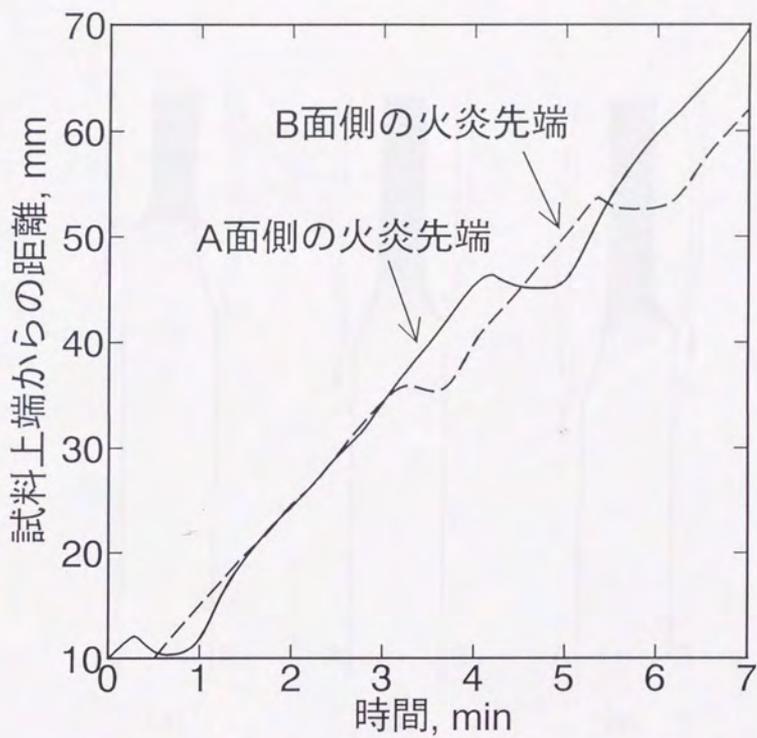


図 3-4 領域 III における火炎先端位置の時間変化 (典型例)

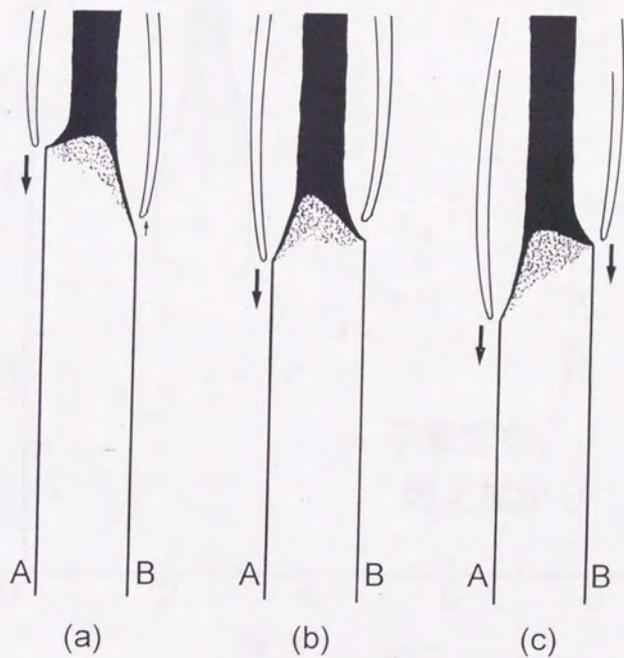


図 3.-5 火炎先端の不安定挙動 (模式図)

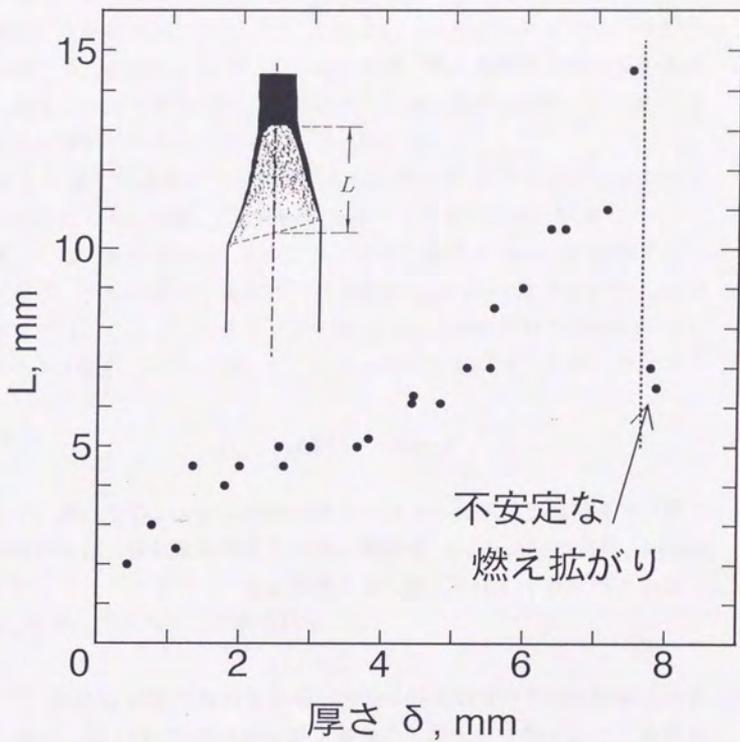


図 3-6 熱分解領域の長さ  $L$  の厚さ  $\delta$  に対する依存性

### 3.4. 考察

#### 3.4.1. 熱流入のモデル

燃え広がりを論ずる際には、予熱領域への熱移動に関する議論が不可欠である。これまで、燃え広がり速度を導出するために、いくつかの熱移動モデルが示されてきた<sup>3, 12</sup>。しかし、これらのモデルでは、燃料が十分薄いか、または十分厚い場合以外には、燃え広がり速度の値を具体的に示すことができていない。そのため、観察結果を解釈するためには、単純な熱移動モデルをたてる必要がある。

図 3-7 に、熱移動モデルに関する仮定を示す。 $x$  は熱分解領域の先端からの垂直方向の距離、 $y$  は試料中心面からの水平方向の距離である  $x$ - $y$  座標上では、燃料固体は、 $x$  の正の方向に、速度  $V$  (mm/s) で移動することになる。予熱領域での温度は、初期温度  $T_0$  (K) から熱分解温度  $T_p$  までの値をとる。このような場合、中心面と未反応領域境界で定義するコントロール・ボリュームに関して、エネルギー保存式は、次のように示される。

$$Q_{\text{tot}} - \frac{1}{2} \rho h \delta V C (T_p - T_0) = 0$$

ここで、第一項  $Q_{\text{tot}}$  (J/s) は単位時間に火炎から流入する総熱量で、第二項は燃料固体の流れに起因する対流の熱損失、 $\rho$  (g/mm<sup>3</sup>) は密度、 $h$  (mm) はコントロール・ボリュームの水平方向の幅、 $C$  (J/g s) は比熱である。

$Q_{\text{tot}}$  の項は、次のように表される。

$$Q_{\text{tot}} = Q_s + Q_p$$

ここで、 $Q_s$  (J/s) は熱分解領域先端の前方の固体表面から単位時間に流入する熱で、 $Q_p$  (J/s) は熱分解の層を通過して流入する熱である。火炎先端付近の温度分布は定常の下方燃え広がりではさほど変わらないと思われるので、 $Q_s$  を一定とおく。 $Q_p$  は次の式で与えられる。

$$Q_p = -h\lambda \int_0^{S_0} \left( \frac{\partial T}{\partial n} \right)_b dS$$

ここで、 $\lambda$  (J/mm s K) は未燃の燃料固体の熱伝導率、 $S$  は未燃領域と熱分解領域との境界線に沿った  $x=0$ ,  $y = \delta/2$  の位置からの距離、 $S_0$  は  $x=L$ ,  $y=0$  における  $S$  の値、 $(\partial T/\partial n)_b$  は境界での垂直方向の温度勾配である。

観察結果及び吹き消し後の試料断面の測定結果から、 $(\partial T/\partial n)_0$  を一定とする。また、 $S_0$  をほぼ  $L$  に等しいとみなすと、 $Q_p$  は、 $Q_p = hLq_p$  と表すことができる。ここで、 $q_p$  ( $\text{J}/\text{mm}^2 \text{ s}$ ) は  $-\lambda(\partial T/\partial n)_0$  である。

以上から、燃え拡がり速度  $V$  と  $L$  との関係は、次式のように表すことができる。

$$\rho\delta V = 2(Q_s/h + Lq_p) / C(T_p - T_0) \quad (1)$$

図 3-8 は、 $\delta < 8.4 \text{ mm}$  の範囲で得られた実験結果に対して、 $L$  と  $\rho\delta V$  の関係を示したものである。この図から、上述の単純な式によって、実験結果が非常によく表現されることがわかり、 $Q_s/hC(T_p - T_0)$  は  $7.0 \times 10^{-5}$  ( $\text{g}/\text{mm s}$ )、 $q_p/C(T_p - T_0)$  は  $1.1 \times 10^{-5}$  ( $\text{g}/\text{mm}^2 \text{ s}$ ) と見積もられる。熱分解領域前方からの主な熱流入は、 $x$  方向に  $2 \text{ mm}$  の範囲内で起こるので<sup>11</sup>、 $Q_s/hC(T_p - T_0)$  の単位長さあたりの平均値  $q_s/C(T_p - T_0)$  は、概算で  $3.5 \times 10^{-5}$  ( $\text{g}/\text{mm}^2 \text{ s}$ ) と見積もられる。ここで、 $q_s$  は熱分解領域前方への熱流束である。 $q_p$  の値は  $q_s$  に比べて小さいが、試料が十分厚い場合には、 $Q_p$  の値は  $Q_s$  を越える。熱分解層の上には炭化層が生じており、これを通過して移動する熱量は小さいと思われるので、このような結果になると考えられる。

### 3.4.2. 下方燃え拡がりの厚さの限界

すでに述べたように、厚い試料の場合には、火炎の停滞する挙動がみられる。下方燃え拡がりに限界の厚さがあることを説明するためには、可燃性気体の供給速度について考えることが重要であると思われる。可燃性気体は熱分解領域から吹き出る。単位時間あたりに生じる可燃性気体の質量  $M_g$  ( $\text{g/s}$ ) は、 $M_g = \alpha\rho h\delta V$  で表される。ここで、 $\alpha$  (-) は、未燃状態の材料に対する生じた気体の質量比である。平均質量流束  $m_g$  ( $\text{g}/\text{mm}^2 \text{ s}$ ) は、 $M_g$  を表面積  $2hL$  で割ることにより、以下のように表される。

$$m_g = M_g/2hL = \alpha\rho\delta V/2L \quad (2)$$

式 (1) を式 (2) に代入すると、以下の関係が得られる。

$$m_g = \frac{\alpha}{C(T_p - T_0)} \left( \frac{Q_s}{hL} + q_p \right) \quad (3)$$

式 (3) は、 $m_g$  が  $L$  の増加とともに減少して一定値  $\alpha q_p / C(T_p - T_0)$  に漸近することを示す。

図 9 は、 $\rho \delta V / 2L (= m_g / \alpha)$  が  $\delta$  に対して変化する様子を、実験値をもとに示したものである。 $\delta < 7.5$  mm では、 $m_g$  は  $\delta$  の増加とともに減少している。安定に下方に燃え広がる場合、火炎先端は、通常  $-1$  mm  $< x < 0$  mm の範囲の、固体表面から消炎距離だけ離れた位置にある。火炎の位置は、燃料と酸化剤の気体の供給速度のバランスで決まる。火炎先端は消炎距離よりも固体に接近できないので、もし燃料供給が減少すれば、火炎は鉛直上方に移動すると考えられる。

もし  $\alpha q_p / C(T_p - T_0)$  の値が十分に小さければ、火炎先端は上方に移動して  $x > 0$  mm の範囲内に入る。一度火炎先端が  $x = 0$  の線を越えて後退すると、予熱領域への熱移動は、炭化層を横切らなければならなくなり、急激に小さくなることが予想される。このようなことが起きることで、試料の厚さが増すと、火炎が停滞するようになるものと思われる。



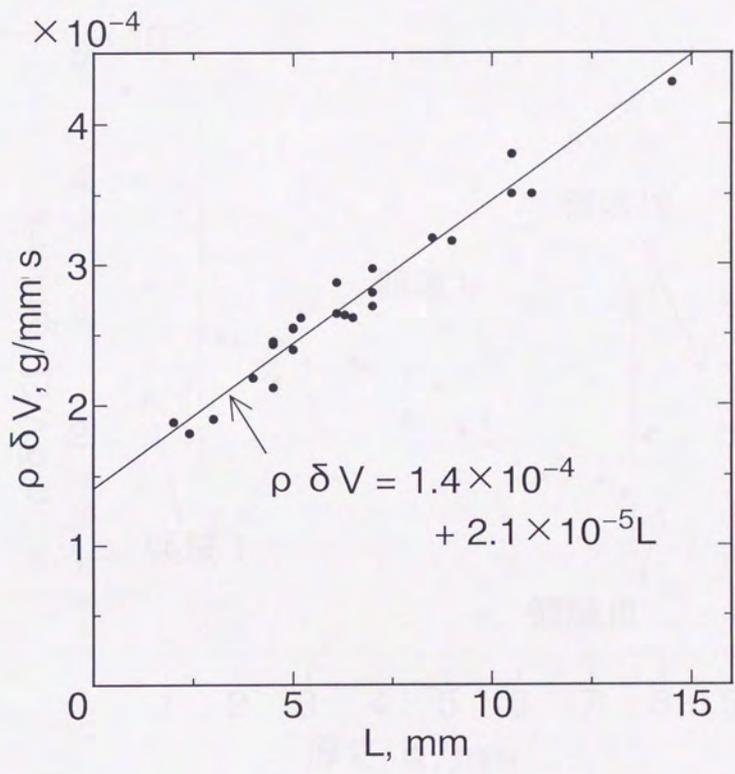


図 3-8 と  $\rho \delta V$  との関係

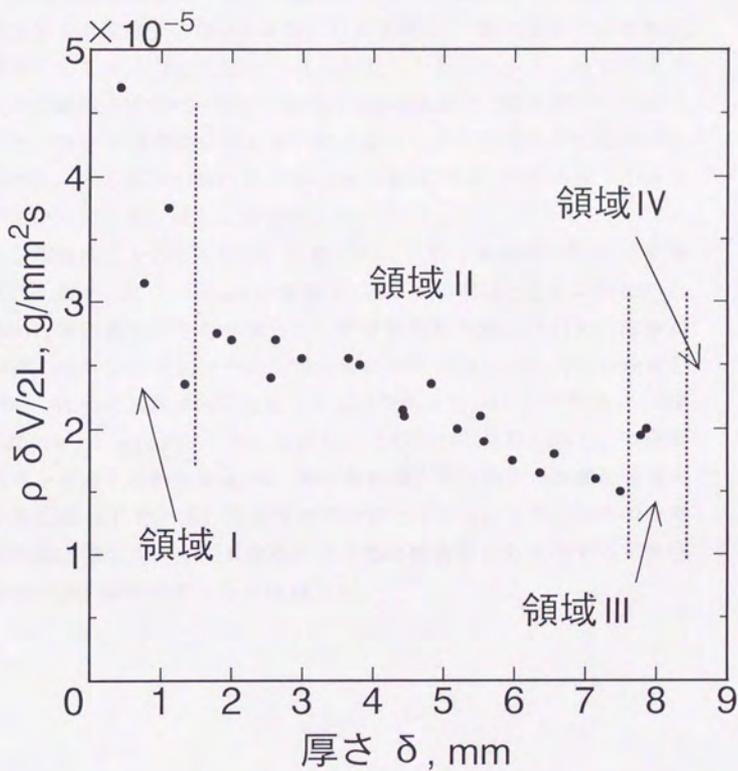


図 3.9 単位面積当たりの質量流量  $\rho \delta V / 2L$  の厚さ  $\delta$  に対する変化

### 3.5. まとめ

セルローズ材料に沿っての鉛直下方燃え拡がりについて、厚さを 0.4 mm から 10 mm まで変えて調べた結果、以下のことが明らかとなった。

1. 燃え拡がり速度  $V$  の厚さ  $\delta$  に対する依存性から、燃え拡がりの挙動が、厚さに応じて4つの状態に分けられることがわかった。自然対流下の本実験の条件では、厚さ  $\delta < 8.4$  mm の範囲で、燃え拡がりが進行した。厚さが限界に近いとき、燃え拡がりが不安定になる様子がみられた。厚さが  $7.5 \text{ mm} < \delta < 8.4 \text{ mm}$  の範囲では、試料両面上の火炎が停滞と進行を、交互に繰り返した。
2. 熱分解領域の大きさを代表する量として、熱分解領域の長さ  $L$  を測定した結果、 $\delta < 7.5$  mm の範囲で、 $L$  は  $\delta$  の増加とともに増加した。
3. 単純な熱移動モデルを提案した。熱分解領域先端より前方の固体表面から流入する熱量を一定、熱分解領域を通過して流入する熱量を領域の面積に比例すると仮定し、本実験の  $L$  と  $\rho\delta V$  との関係式  $\rho\delta V = 2(Q_s/h + L q_p) / C(T_p - T_0)$  を得た。この式から見積もると、熱分解領域を通過する熱流束  $q_p$  は、熱分解領域先端の前方の表面を通過する熱流束  $q_s$  に比べて、かなり小さい値となった。また、火炎の停滞の原因に関して、単位面積当たりの熱分解表面から流出する可燃性気体の量が減少することを指摘した。

参考文献

1. Campbell, A. S., *Combust. Sci. Technol.* 3:103-120 (1971).
2. Parker, W. J., *J. Fire Flammability* 3:254-269 (1972).
3. Hirano, T., Koshida, T., and Akita, K., *Bull. JAFSE* 27:23-39 (1977).
4. Ito, A., and Kashiwagi, T., *Twenty-First Symposium (International) on Combust.*, The Combust. Institute, Pittsburgh, 1986, pp.65-74.
5. Wichman, I. S., *Prog. Energy Combust. Sci.* 18:553-593 (1992).
6. Di Blasi, C., *Prog. Energy Combust. Sci.* 19:71-104 (1993).
7. Beyler, C., *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, SFPE, NFPA, 1988, pp.165-178.
8. Cullis, C. F., Hirschler, M. M., Townsend, R. P., and Visanuvimol, V., *Combust. Flame* 49:235-248 (1983).
9. Kanza, E. J., Perlee, H. E., and Chaiken, R. F., *Combust. Flame* 29:311-324 (1977).
10. Lee, C. K., Chaiken, R. F., and Singer, J. M., *Bureau of Mines Report of Investigations*, United States Department of the Interior, 1978.
11. Hirano, T., Norekis, S. E., and Waterman, T. E., *Combust. Flame* 23:83-96 (1974).
12. de Ris, J. N., *Twelfth Symposium (International) on Combust.*, The Combust. Institute, Pittsburgh, 1969, pp. 241-252.

## 4. 温度場に及ぼす厚さの影響

### 4.1. まえがき

可燃性固体に沿った燃え拡がりの現象は、火災研究にとって基礎的かつ重要な現象であり、これまで多くの研究者によって調べられてきた<sup>(1,5)</sup>。特に、鉛直下方への燃え拡がりは、準定常で解析しやすいこともあって、詳しく調べられ、理解が進んでいるが、未だに不明な点が多く残されている。

固体の有炎燃焼では、気相中の火炎帯で発生した熱の一部が固相へ伝わり、同時に、固相の熱分解領域で発生した可燃性気体が気相中の火炎帯に供給される<sup>(6)</sup>。燃え拡がりは、時間とともにこの過程の起こる領域が広がる現象であり、その速度は、固相の未反応領域に流入する熱量に依存する。鉛直下方への燃え拡がりでは、未反応領域への熱移動を、火炎先端付近の気相からの熱移動と、固相内の熱分解領域を通過する熱移動との、二つの経路に分けることができる<sup>(7)</sup>。理論的な解析では、この熱移動を議論する際に、“熱的に薄い”場合と“熱的に厚い”場合とに分けることが多い<sup>(1,8,9)</sup>。固体の厚さが“熱的に薄い”範囲内にある場合には、火炎先端付近の気相からの熱移動が厚さによってほとんど変わらず、また、固相内の熱移動が気相からの熱移動に比べて無視できることから、単位時間に未反応領域へ流入する熱量は、厚さによらず一定であるとみなせる<sup>(7,10)</sup>。このため、燃え拡がり速度は厚さに対して反比例する<sup>(7,8)</sup>。一方で、固体が“熱的に厚い”場合には、固相内の熱移動が支配的となり、燃え拡がりは厚さによらず一定になるといわれている<sup>(7,8)</sup>。このような厚さの影響は、理論解析やPMMA板を用いて調べた実験結果によって、早い時期から示されていたが、セルローズ系の試料については、もつばら、“熱的に薄い”範囲内で調べられてきた<sup>(2)</sup>。

火災時に問題となる可燃性の高分子材料には、セルローズ系材料のように、燃焼の過程で炭化するものが数多く存在する。これらの材料は、外部からの加熱を受けると、表面に炭化層を形成し、その層が断熱材の役割を果たすので、材料内部の熱分解が進みにくくなることが知られている<sup>(11)</sup>。このような材料に沿って燃え広がる場合、燃え拡がり速度は、

生じた炭化層の影響を受けるはずである。これまでに、セルロース繊維で構成される材料に沿った鉛直下方への燃え拡がりについて、厚さを広い範囲で変えて、実験的に調べた結果、厚さがある値を超えると燃え拡がり不安定になり、さらに厚いと燃え拡がらなくなることが明らかになった<sup>(12)</sup>。試料が薄く安定に燃え拡がるときには、発光により確認される火炎先端の位置は、試料の変色により確認される熱分解先端の位置のほぼ直上にあるのに対して、ある厚さ以上のときには、着火時に十分に加熱しても、燃え拡がり進む途中で、試料の片面もしくは両面で、火炎先端の位置が熱分解先端位置より鉛直上方に後退してしまい、燃え拡がり不安定となった。このような挙動は、これまで予測されていなかったことであり、これを理解するためには、気相から固相への熱移動に関する理解が不可欠である。

そこで、本研究では、セルロース繊維で構成される試料に沿った鉛直下方への燃え拡がりについて、準定常に燃え拡がる範囲で試料の厚さを変化させ、火炎先端付近の気相の温度分布を測定することによって、気相から固相への伝導伝熱の熱流束分布が、厚さに対してどのように変化するかを調べた。

## 4.2. 実験

### 4.2.1. 測定の方法

試料の厚さを幅広く変えるために、市販のろ紙を水に溶き、漉きなおすことによって、密度  $2.6 (\pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ g/mm}^3$ 、厚さ 1.0 mm ~ 6.3 mm の試料を作成した。この際、糊や接着剤などは使用しなかった。試料は、湿度 15% のデシケータ内で十分に乾燥させた後に、左右をホルダーにより固定して鉛直に立て、幅 70 mm、高さ 150 mm の試料面を両面とも露出させ、スリット状バーナーにより上端に一様に着火して、下方に燃え広がらせた。実験時の室温・湿度は、それぞれ 27°C、54% であった。

気相の温度分布の測定には、線径 50 $\mu\text{m}$  の Pt/Pt13%Rh 熱電対を用いた。熱電対の設置位置は、燃え広がりがほぼ定常となる、上端から 80 mm とした。同じ厚さの試料を複数枚作成することが困難であったため、熱電対を 4 組用いて、一つの試料に対して一度の実験で温度分布を得た。1 つめの熱電対は接点を試料面に接触させ、2 つめ以降は、接点が試料面の法線上に約 0.5 mm 間隔に並ぶように、設置した (図 4-1)。素線の熱伝導が測定に影響することを避けるためには、素線に沿った温度勾配を小さくすることが望ましい。そこで、接点を中心に約 5 mm の範囲で、素線を試料面に平行に、水平にした。

熱電対の素線は補償導線によって零接点の入力側に接続されており、零接点の出力側は、アンプを介して、A/D コンバーターに接続され、電圧をデジタルデータとしてコンピュータに取り込んだ。

- アンプ : KYOWA 製 DPE-251A (電源), DA-360A  $\times$  4  
A/D コンバーター : オートニクス製 APC-204  
コンピュータ : NEC 製 PC-9801VX  
使用ソフトウェア : APC204.EXE (オートニクス製, 付属品)

熱電対は、試料の縮み変形に引きずられたり、熱膨張による変形を起こしたりして、測定中に位置が変化するので、ビデオカメラにより接点付近を拡大撮影して、その位置を計測した。同時に、熱電対を接触させ

た位置における試料表面の変色を観察し、変色開始の時刻を計測して、変色開始位置に対し相対的な温度分布に換算した。実験を行った範囲では、図 4-2 に示すように、燃え広がり準定常であることから、燃え広がり速度をもとに、時間を距離に換算した。なお、熱電対のコーティング及び測定データの輻射に対する補正は行っていない。

また、燃焼前の試料表面からの距離  $y = 0.0 \text{ mm}$ ,  $0.5 \text{ mm}$  の位置に取り付けられた 2 本の熱電対により測定された温度の差を、2 点間の距離で割ることによって、試料表面に直交する温度勾配を算出した。熱電対間の温度勾配は、特に火炎先端付近では、直線的であるとは限らないので、算出結果には誤差が含まれると考えられるが、試料表面から  $0.5 \text{ mm}$  の範囲には強い発熱反応があるとは思われないので、定性的な傾向を知ることができるはずである。なお、計算に際し、2 つの熱電対間の距離については、ビデオカメラによる観察結果を基に、位置変動を補正した。

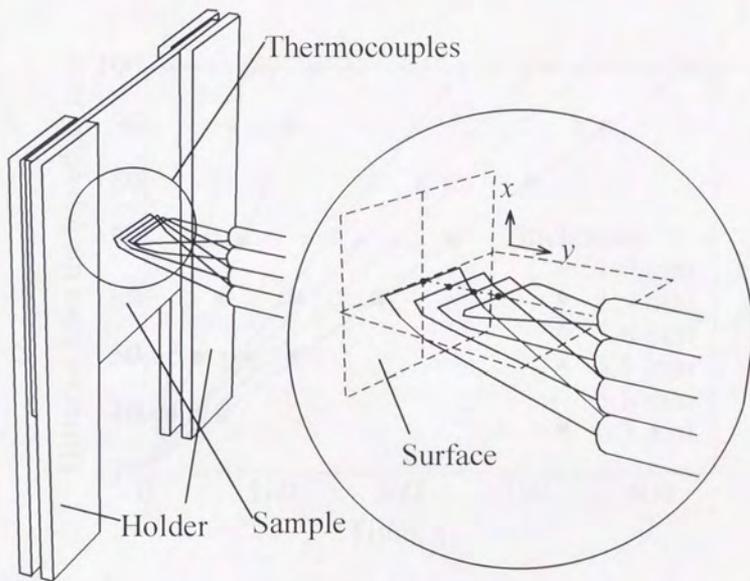


図 4.-1 温度測定の方法

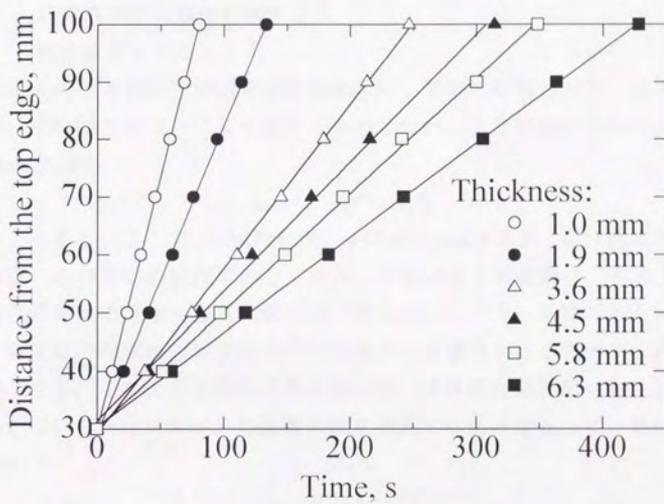


図 4-2 熱分解領域先端位置の時間変化

#### 4.2.2. 輻射による誤差の評価

熱電対の接点は、高温になると赤く発光することから、輻射熱を放出していることがわかる。この熱損失のために、測定温度は本来の温度よりも小さくなると思われる。この影響による誤差は、熱電対の接点に関する熱収支を評価することによって、見積もることができる。議論を単純化するために、以下のように仮定する。

- ・定常とする。
- ・素線内の熱伝導を無視する。
- ・接点を球とする。

熱電対の接点表面を通過する熱移動には、放射と伝導があり、定常であれば、その総和がゼロになるはずである。放射により接点から放出される熱流束  $q_{\text{rad}}$  は、

$$q_{\text{rad}} = \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4)$$

で与えられる。ここで、 $\varepsilon$ は放射率、 $\sigma$ は Boltzmann 定数、 $T$ は熱電対接点の温度、 $T_0$ は室内の温度である。一方、伝導による熱移動は、本来、固体表面に直交する気相の温度勾配により決まる。しかし、気流がある場合には、温度場が固体の形状や気体の主流速度の影響を受けるために、計算が困難である。このような場合の熱移動には、境界層近似を用いることが多い。すなわち、接点表面から伝導により流入する熱流束  $q_{\text{conv}}$  は、熱伝達率  $h$  を用いて、

$$q_{\text{conv}} = h (T_g - T)$$

と表される。ここで、 $T_g$ は熱電対周囲の温度である。以上のことから、熱電対接点の周囲気体に対する温度差が計算される。すなわち、定常であるとき、 $q_{\text{conv}} = q_{\text{rad}}$  であるから、

$$T_g - T = \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) / h \approx \varepsilon \sigma (T_g^4 - T_0^4) / h$$

となる。

熱伝達率  $h$  は、ヌッセルト数  $Nu$  に関する経験式から導出することができる。球の場合、 $Nu$  は、レイノルズ数  $Re$  及びプラントル数  $Pr$  によって、経験的に、以下の式で表される。

$$Nu = 2 + Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}$$

$Nu$ ,  $Re$ ,  $Pr$  はいずれも無次元数で、それぞれ、以下のように定義される。

$$\text{Nu} \equiv hd/\lambda$$

$$\text{Re} \equiv ud/\nu$$

$$\text{Pr} \equiv \nu/\alpha$$

ここで、 $d$ は代表長さ（ここでは接点直径）、 $\lambda$ は熱伝導率、 $u$ は主流流速、 $\nu$ は動粘性係数、 $\alpha$ は熱拡散率である。 $h$ は、 $\text{Nu}$ の定義式から逆算することによって計算できる。

$$h = \text{Nu} \cdot \lambda / d$$

各変数の値として、

$$\text{接点直径: } d = 80 \mu\text{m} = 8 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$\text{動粘性係数: } \nu = 1.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \text{ (air, 1800 K, 1 atm)}$$

$$\text{熱伝導率: } \lambda = 8 \times 10^{-2} \text{ W/m K (air, 1800 K, 1 atm)}$$

$$\text{熱拡散率: } \alpha = 5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \text{ (air, 1800 K, 1 atm)}$$

$$\text{主流流速: } u = 0.6 \text{ m/s}$$

とすると、 $\text{Re} \approx 0.3$ ,  $\text{Pr} \approx 3.2$ ,  $\text{Nu} \approx 2.8$ となり、

$$h \approx 2.8 \times 10^3 \text{ (W/m}^2 \text{ K)}$$

と計算される。

以上より、

$$\text{熱電対周囲の温度: } T_g = 1800 \text{ K}$$

$$\text{室内の温度: } T_0 = 300 \text{ K}$$

$$\text{放射率: } \varepsilon = 0.2 \text{ (Pt, 1800 K)}$$

$$\text{Boltzmann 定数: } \sigma = 5.7 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$$

とすると、測定誤差は、

$$T_g - T \approx 40 \text{ (K)}$$

と見積もられる。

## 4.3. 結果

### 4.3.1. 温度分布

図 4-3 に、試料表面近傍の温度分布を示す。 $x$  は試料表面の変色開始位置から下流（鉛直上方）方向への距離、 $y$  は未燃焼時の試料表面からの距離である。図 4-4 の温度分布図の左に並べた写真は、燃え広がり途中で急速に吹き消し、試料を切断して得た断面の様子である。また、温度分布は、 $100^{\circ}\text{C}$  おきの等温線によって示してある。

火炎先端の位置は必ずしも明確に決められるものではないが、観察される青炎の先端が  $1000^{\circ}\text{C}$  の等温線の先端とほぼ一致するので、ここでは便宜的に、 $1000^{\circ}\text{C}$  の等温線の最も上流側の位置を、火炎先端の位置と定義する。この定義による火炎先端の位置は、 $y$  方向には全ての場合で  $y = 1 \text{ mm}$  であり、また、 $x$  方向には、厚さ  $1.0 \text{ mm}$  から  $5.8 \text{ mm}$  まで ((a)~(e)) は  $x = 0 \text{ mm}$  で、厚さ  $6.3 \text{ mm}$  の (f) の場合のみ  $x = 0.4 \text{ mm}$  である。また、先端付近の  $1000^{\circ}\text{C}$  の等温線を見ると、(a), (b) の比較的薄い場合は試料面側に張り出しているが、厚くなるにつれてそれがなくなっていることがわかる。

(a) の厚さ  $1.0 \text{ mm}$  の場合、および、(b) の厚さ  $1.9 \text{ mm}$  の場合、火炎の位置は、火炎先端の下流側（鉛直上方）ですぐに、試料面から離れている様子が見られる。ところが、試料の厚さが増すと、先端付近で火炎が試料側に押しつけられたように変形し、やがて試料面に対して平行に近い状態になってくる。厚さが  $3.6 \text{ mm}$ ,  $4.5 \text{ mm}$ ,  $5.8 \text{ mm}$  ((c)~(e)) と増すにつれて、この押しつけられたように試料面に沿っている部分が長くなり、厚さ  $5.8 \text{ mm}$  ではその長さは  $4 \text{ mm}$  程度になる。厚さ  $6.3 \text{ mm}$  の (f) では、そのような形状の変化に加えて、火炎帯の厚みが増し、等温線が下流側へ後退している。このように、試料の厚さの増加によって、火炎の形状は大きく変化している。

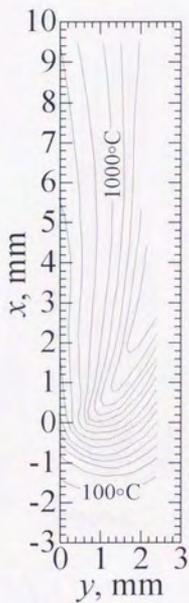
### 4.3.2. 温度勾配

図 4-5 に、試料表面に直交する気相の温度勾配を示す。厚さが  $1.0 \text{ mm}$ ,  $1.9 \text{ mm}$  の 2 つの例では、温度勾配の絶対値が異なるものの、分布の形状は類似している。すなわち、 $x = -3 \text{ mm}$  から指数関数的に温度勾配が大きく

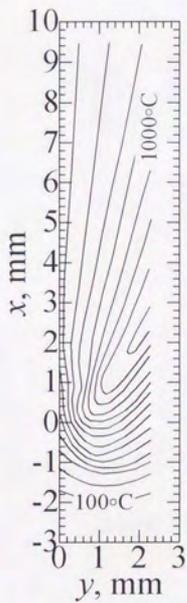
なり始め、変色先端位置 ( $x = 0$ ) 付近で最大値をとり、 $x = 0.6$  mm までに急激に減少し、その後、緩やかに減少している。ピークの直後で急激に減少していることから、この位置で、火炎帯が試料面から遠ざかっていることに加えて、熱分解により生じた気体が試料表面から吹き出して、温度勾配を緩やかにしているものと考えられる。

一方で、厚さが 4.5 mm, 6.3 mm の例では、 $x = 0$  付近の鋭いピークはみられない。厚さが 4.5 mm の例では、 $x = 0$  付近に小さく極大値 (570 K/mm) が認められるものの、その後  $x = 2.5$  mm まで、ほぼ一定値を保ち、その後、減少している。厚さが 6.3 mm の例では、 $x = 0$  の温度勾配は 220 K/mm と低く、 $x = 0.3$  mm 付近で 550 K/mm に達して  $x = 3$  mm までほぼ一定値を保ち、その後、300 K/mm 程度になっている。

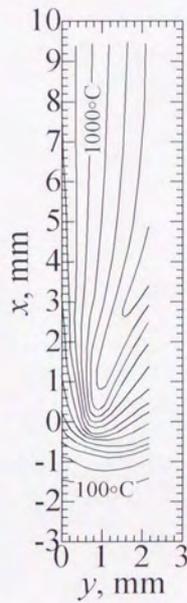
気相から固相への伝導伝熱は、試料面に直交する温度勾配にほぼ比例するので、以上のことから、伝導伝熱が厚さに対してどのように変化しているかがわかる。厚さが 2 mm 以下では  $x = 0$  付近に大きなピークがみられ、炭化層の生じていない  $x < 0$  の範囲からの熱流入量が多い。 $x = 0$  のピークは、厚さの増加によって減少し、厚さが 4.5 mm では、そのピークはほとんどみられなくなる。その結果、熱流束の分布は、 $x = -0.5$  mm から 2.5 mm の範囲にわたって平坦になる。さらに厚さが増して 6.3 mm になると、 $x = 0$  の熱流束の値はさらに減少し、平坦な部分が後方 ( $x$  の正の方向) へ移動する。このように、厚さを増加させていくと、気相から伝導伝熱によって伝わる熱のほとんどが、変色開始位置よりも後方に流入するようになることがわかる。



(a) 1.1 mm

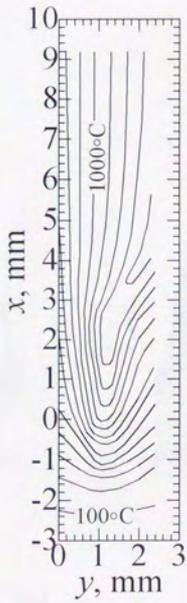


(b) 1.9 mm



(c) 3.6 mm

図 4-3 試料の厚さが気相の温度分布に与える影響 (a, b, c)



(d) 4.5 mm



(e) 5.8 mm



(f) 6.3 mm

図 4-3 試料の厚さが気相の温度分布に与える影響 (d, e, f)

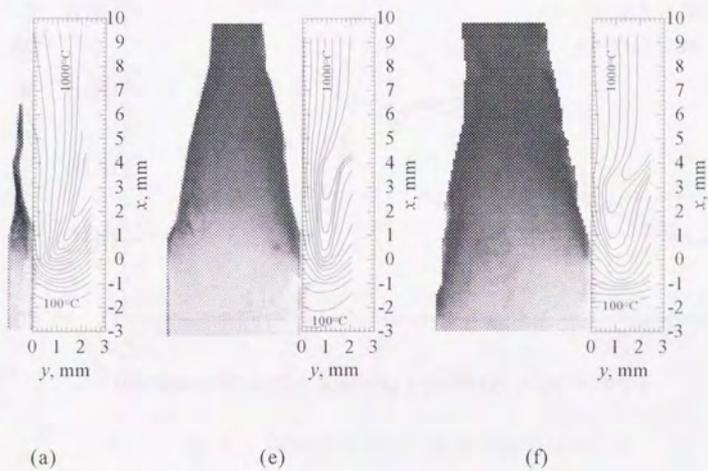


図 4-4 試料断面と気相の温度分布

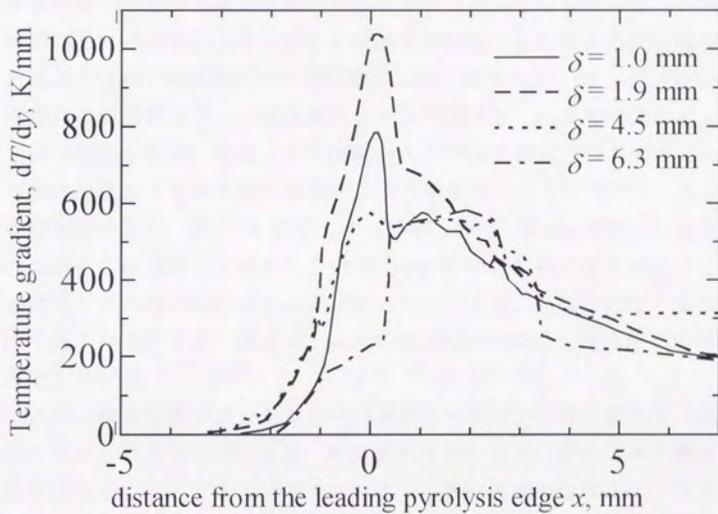


図 4-5 試料に直交する温度勾配の分布

#### 4.4. 考察

燃え拡がりの限界と火炎の形状の関係について考察する。

対向流燃え拡がり時の火炎形状に対する主流の速度の影響が、佐藤らによって調べられている<sup>(13)</sup>。その結果と今回得られた結果を比較してみると、厚さを増加させたときと主流の速度を増加させたときの挙動は、火炎が試料面に近づくとという点で、同じであるという結果となっている。しかし、今回得られた結果により、厚さを増加させた場合と主流の速度を増加させた場合とでは、熱移動に与える影響が大きく異なっていることがわかった。佐藤らの研究により、主流の速度を増加させると、火炎先端はわずかに下流側へ後退するが、先端より下流側の火炎は試料面に近づくので、火炎から試料へ流入する熱流束が増加することが指摘されている<sup>(13)</sup>。一方、厚さを増加させると、図 4-4 に示したように、厚さ 5.8 mm までは、火炎先端の位置自体はほとんど変わらないが、1000°C の等温線に見られるように先端付近の高温部が試料面から遠ざかるため、結局、先端付近での温度勾配は小さくなる。また、厚さ 6.3 mm では、火炎先端の位置自体が下流側へ後退している。

試料の厚さを増加させた時の火炎形状の変化は、以前の研究で実験結果から推定したように<sup>(12)</sup>、主に、試料面から発生する可燃性気体の噴出速度が小さくなることによると考えられる。主流の速度を増加させた場合と比べ、火炎の形状の変化が異なることから、燃え拡がりの限界の機構も異なるものと思われる。

燃え拡がり速度の議論では、すべに述べたように、固体の未燃焼領域にどのように熱が流入するかが重要である。その主な経路は、火炎先端付近から気相を通るもの（伝熱量:  $Q_1$ ）と、炭化層や熱分解領域を経由した固相内部を通るもの（伝熱量:  $Q_2$ ）の、ふたつに分けることができる（図 4-6）。予熱領域へ流入する総熱量（ $Q_1 + Q_2$ ）に対する  $Q_1$  の割合が厚さの増加とともに減少することはすでに明らかにされている<sup>(7)</sup>が、今回の実験結果から、 $Q_1$  自体が、厚さの増加とともに減少することが明らかになった。

炭化層がほとんど生じない材料の場合には、熱分解領域の表面が気相に露出しているので、固相内部を通る伝導による熱は直接熱分解領域に流入

し、その量が多ければ、それに応じて熱分解が進んで、熱分解領域の表面の位置が変化するはずである。一方、炭化層が生じる材料の場合には、固相内部を通る伝熱は、炭化層を通過してから熱分解領域に流入する。炭化層の表面温度は、輻射による熱損失のために、気相からの熱流束と輻射の熱損失が釣り合う温度が上限となる。熱分解領域の温度はほぼ一定とみなせるので、表面温度の上限のために、炭化層の表面から熱分解領域までの温度差は、ある値以上にはならない。したがって、炭化層表面から熱分解領域までの間の温度勾配は、層の厚さの増加とともに小さくなる。その結果、炭化層が厚くなると層を経て熱分解領域へ流入する熱量が減少し、予熱領域へ流入する熱量も減少する。変色先端から後方に行くほど、炭化層が厚くなり、そのため、熱流入の量は減少すると思われる。したがって、炭化層が生じる材料の場合、全体の熱流入量に対する先端付近からの熱流入の寄与が、相対的に大きいと思われる。

変色先端付近について、厚さ 6.3 mm の場合で考えてみると、気相からの温度勾配が 550 K/mm であるときの熱流束は、熱伝導率に空気・550°C の 0.06 W/m K の値を用いて、 $3.3 \times 10^4 \text{ W/m}^2$  となる。これに対し、仮に熱放射率を 1 としたときの輻射による熱損失は、表面温度が 400°C では  $1 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ 、表面温度が 500°C では  $2 \times 10^4 \text{ W/m}^2$  と見積もられ、表面温度が上昇すると気相から炭化層表面への熱流入に対して炭化層表面からの熱放射による熱流出が急激に大きくなることが見込まれる。気相からの温度勾配のある位置が後退するとその固体側は炭化層となり、そこでの表面温度が上昇する。このことにより、先端付近で固相内部に流入する熱量が減少することが予測される。

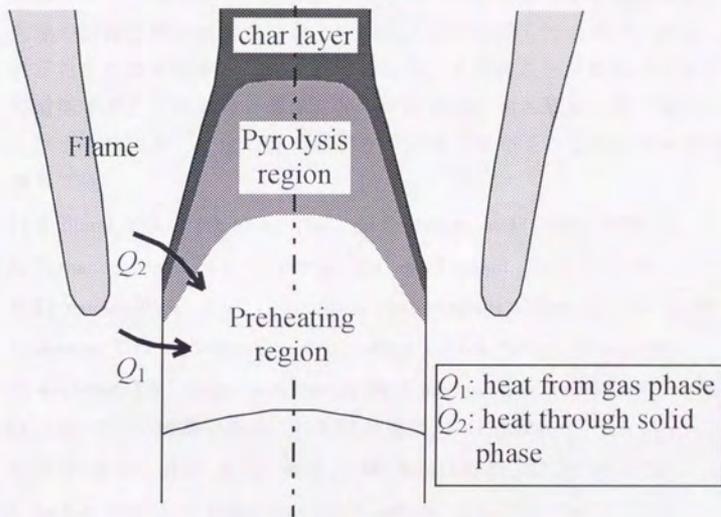


図 4-6 熱移動の経路 (模式図)

#### 4.5. まとめ

セルローズ繊維で構成される試料に沿った鉛直下方への燃え拡がりについて、試料表面に直交する気相の温度勾配の分布を、試料の厚さを変えて調べた。その結果、厚さを増加させていくと、火炎先端付近での気相から固相への熱流入量の大きさが減少し、その位置が変色開始位置の後方に移動することがわかった。以前の研究で、厚さがある値を超えると、火炎先端の位置が熱分解先端位置より鉛直上方に後退してしまい、安定に燃え拡がらなくなる現象が観察されているが、今回得られた結果により、厚さが増加すると予熱領域の表面に流入する気相からの熱流入量が減少し、ある厚さを越えると安定な燃え拡がりを持続できなくなることがわかった。

#### 参考文献

- 1) Williams, F.A.: 16th Symp. (Int.) on Combust., 1281-1294, 1976.
- 2) Fernandez-Pello, A.C.: Combust. Sci. and Technol., 32:1-31, 1983.
- 3) Fernandez-Pello, A.C.: Combustion Fundamentals of Fire, 31-100, 1995.
- 4) Hirano, T.: Fire Safety Sci., Proc. of the 3rd Int. Symp., 27-44, 1991.
- 5) Wichman, I.S.: Progress in Energy and Combust. Sci., 18:553-593, 1992.
- 6) 上原 陽一: 繊維と防災, 日本防災協会, 1-43, 1983.
- 7) 平野 敏右, 越田 孝久, 秋田 一雄: Bull. JAFSE, 27:23-39, 1977.
- 8) de Ris, J.N.: 12th Symp. (Int.) on Combust., 241-252, 1969.
- 9) Frey, Jr., A.E. and T'ien, J.S.: Combust. and Flame, 36:263-289, 1979.
- 10) Hirano, T., Noreikis, S.E., and Waterman, T.E.: Combust. and Flame, 23:83-96, 1974.
- 11) Lee, C.K., Chaiken, R.F., and Singer, J.M.: Bureau of Mines Report of Investigations, United States Department of the Interior, 1978.
- 12) Suzuki, M., Dobashi, R., and Hirano, T.: 25th Symp. (Int.) on Combust., 1439-1446, 1994.
- 13) 佐藤 研二, 鈴木克裕, 酒井康弘, 瀬賀節子: 平成 7 年度火災学会研究発表会, 112-115, 1995.

## 5. 結論

炭化する材料に関して、厚さが増したときの燃え拡がり挙動を明らかにすることを目的として、研究を行った。まず、セルロース系高分子材料に沿って燃え拡がるとき、材料を構成する繊維がどのように熱分解し、表面に炭化層が生じるかを調べた。続いて、系統的に厚さを増加させたとき、燃え拡がりの挙動がどのように変化するかを調べた。さらに、気相の温度分布を詳細に測定し、火炎から固体への熱移動を調べた。

本研究では、セルロース系高分子材料として、その成分のほとんどがセルロースである、ろ紙を選んだ。炭化層が表面に生じる過程を調べるために、試料表面を拡大して観察できる装置を作成し、表面上にみられる繊維の熱分解挙動を調べた。試料には市販のろ紙数種を用いた。繊維は、まず、はじめの白色から黄色へゆっくりと変化し、その後、急激に黒色になり、同時に縮みはじめ、最後に、変化が終わって炭化物となった。繊維は、黄色への変化の間はほとんど初期の形状・大きさのままであったが、黒色へ変化すると、急速に太さ・長さとも小さくなった。この黒色への変色は、肉眼による観察では一様に直線上で開始するように見えるが、拡大して観察すると、表面上で離散的に開始し、次第に水平方向全体に拡がっていることがわかった。変色した繊維が最初に確認される位置から変色が全体に拡がる位置までの距離は、1 mm から 1.5 mm 程度であった。この観察により、熱分解は、繊維一本一本の方向とはほとんど無関係に、表面から内側へと熱分解が進行していくことが分かった。また、繊維構造は、熱分解の過程で縮み、変形したが、最後の炭化物の状態まで持続した。このことから、炭化層でも多孔性が保たれており、試料内部で発生した気体が炭化層を通過できることがわかった。

続いて、厚さを系統的に変化させたときの、燃え拡がり挙動の変化を調べた。一定密度で様々な厚さの試料を得るために、市販のろ紙を水に溶いて漉き直し、乾燥させて、板状の試料を作成した。この方法により、0.4 mm から 10 mm までの厚さのものを得た。作成した試料の密度は、 $2.8 (\pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ g/mm}^3$  の範囲内であり、ほぼ一定とみなせた。また、湿度を調節したデシケータ中に、一定時間以上、試料を放置し、取り出してすぐに実験を行うことによって、空気中の湿度変動による実験結果の誤差を避けた。実

験では、試料の両面が露出するように左右の辺を固定して鉛直に立て、スリット状バーナを用いて上端に一樣に着火し、下方に燃え拡がらせて、燃え拡がり挙動の観察と、燃え拡がり速度の測定を行った。

燃え拡がり速度  $V$  の測定結果から、試料の厚さ  $\delta$  は、4つの領域に分けられることがわかった。領域 I ( $\delta < 1.5 \text{ mm}$ ) 及び II ( $1.5 \text{ mm} \leq \delta < 7.5 \text{ mm}$ ) では、燃え拡がり速度の厚さに対する依存性は、PMMA などの炭化しない材料と、定性的には同じであった。しかし、さらに厚さが増すと、PMMA などにはみられなかった現象が現れた。領域 III ( $7.5 \text{ mm} \leq \delta < 8.4 \text{ mm}$ ) では、燃え拡がり速度が定常でなくなり、試料の表と裏で交互に、燃え拡がりの進行と停滞を繰り返すようになった。そのため、領域 II から III に移るところで、燃え拡がり速度の平均値は、明らかに不連続的に変わった。また、さらに厚さが増して、領域 IV ( $\delta \geq 8.4 \text{ mm}$ ) の範囲になると、上端を十分に加熱して着火しても、火炎は、燃え拡がりの途中で、表裏の両方で同時に停滞し、そのまま次第に小さくなって、やがて吹き消えた。結果として、この範囲では、燃え拡がりは継続しなかった。このように、本実験によって、下方燃え拡がりにおける厚さの限界の存在が、新たに明らかとなった。

火炎から試料への熱流束と炭化層との相対的な位置関係を調べるため、準定常に燃え拡がる範囲の厚さで、火炎先端付近の気相の温度分布を測定した。ここでは、密度が  $2.6 (\pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ g/mm}^3$ 、厚さが  $1 \text{ mm} \sim 6 \text{ mm}$  の範囲にある試料を用いた。試料面近傍に Pt/Pt 13%Rh 熱電対 (線径  $50 \mu\text{m}$ ) 4組を、接点が試料面の法線上に並ぶように、試料表面から約  $0.5 \text{ mm}$  間隔に設置した。この方法によって、一つの試料に対して一度の実験で温度分布を得た。その結果、変色先端位置に対する火炎先端の相対的な位置は、実験した厚さの範囲では、ほとんど変化しなかったが、その一方、後方 (鉛直上方) では、厚さが増すにしたがって、火炎の位置が試料面側に近寄ることがわかった。

この結果を基に、試料表面に直交する温度勾配の分布を計算し、厚さに対する依存性を調べた。その結果、試料が薄いときには、変色先端の位置付近に、火炎からの熱流束のピークがあるが、厚さが増すと、このピークが弱くなり、さらに厚くなると、主な熱流入の位置が後方 (鉛直上方) に移動して、ほとんどが炭化層に覆われてしまうことがわかった。

燃え拡がりは、火炎から固体へ熱が移動し、固体で発生した可燃性気体が火炎に供給されることによって、進行している。そこで、火炎からの熱移動、および、可燃性気体の発生、2つについて、厚さへの依存性を検討した。実験結果に基づいて、可燃性気体の平均吹き出し速度 ( $\rho \delta V/2L$ ) を見積もった結果、厚さが増すにつれて、吹き出し速度が低下することが分かった。一方、火炎から試料への熱流入は、厚さの増加とともに、炭化層の覆う領域を中心とするようになり、炭化層表面での輻射による熱損失が大きくなるので、内部への伝熱量が減少することがわかった。このように、厚さが増すと、炭化層によって固体内部への熱移動が阻害され、火炎への可燃性気体の供給量が減少して、燃え拡がりが持続できなくなるという機構が明らかになった。

本研究でセルロース材料の燃え拡がりに関して調べた結果をまとめると、以下のようになる。

1. 試料表面の繊維が熱分解し炭化する挙動を明らかにした。その結果、熱分解は、繊維一本一本の方向にはほとんど無関係に、表面から内側へと進行することがわかった。
2. 燃え拡がり速度の試料厚さに対する依存性を調べた結果、セルロース試料の場合、下方燃え拡がりに限界が存在することが明らかとなった。
3. 気相の温度分布の測定により、厚さが増すと、主な熱流入の位置が後方（鉛直上方）に移動して、ほとんどが炭化層に覆われてしまうことがわかった。
4. 火炎からの熱移動と可燃性気体の発生について検討し、燃え拡がりが持続できなくなる機構を明らかにした。

## 謝辞

本研究を行うにあたって、平野敏右教授には、いろいろと面倒をみていただき、論文投稿の時などは特に、大変にお世話になりました。感謝いたします。また、有意義なアドバイスを数多く下さった石塚悟助教授、および、鶴田俊助教授、そして、何かという相談にのっていただいた土橋律助手、まことにありがとうございました。鈴木健、八島正明両先輩をはじめ、山本和弘氏、陳建林氏、研究室の学生の皆さんには、ことあるごとに、討論の相手となっていただきました。また、秘書の武田春美さんには、いろいろな手続きなどでお世話になりました。併せて、感謝の意を表します。

