

## 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

真 隆志 (三生技研株式会社, sana@3sansei.co.jp)

菅原 鉄治 (三生技研株式会社, sugahara@3sansei.co.jp)

松木 巖生 (日向市 消防本部, i-matsuki@hyugacity.jp)

塩盛 弘一郎 (宮崎大学 工学教育研究部, shiomori@cc.miyazaki-u.ac.jp)

### Development of a novel liquid fire extinguisher with film formation of silicate polymer and fire extinguishing properties

Takashi Sana (Sansei Giken Inc., Japan)

Tetsuji Sugahara (Sansei Giken Inc., Japan)

Iwao Matsuki (Hyuga Fire Department, Japan)

Koichiro Shiomori (Department of Applied Chemistry, University of Miyazaki, Japan)

#### 要約

ケイ酸化合物の一種である水ガラスは比較的安価なことから、肥料や合成洗剤および段ボール等の接着剤原料として幅広く利用されている。しかしながら、水ガラスの持つ感温性や高分子特性を積極的に利用し、消火剤に利用した例はほとんど無い。本研究では、ケイ酸化合物を用いた消火剤の開発を目的に、その最適組成の探索を行うために、規格化された飛び火クリブを火源として用いて、液体を自由噴霧することによるクリブの消火実験を行った。予め水で消火実験を行い、消火に使用した水の量を消火能力の基準にした。消火剤は、水ガラスにケイ酸アルミニウムを任意濃度溶解し、この溶液を水で希釈することにより、種々の粘度に調製したものを用いた。熱源へ噴霧した消火剤は、クリブの燃焼熱により脱水縮合反応によりクリブ表面に固体泡と固体膜を形成した。加熱により生成する固体泡と固体膜の生成割合と形状は、消火剤の粘度により制御できた。シリカ化合物の高分子形成が可能な低い粘度およびケイ酸アルミの濃度が高い条件で消火能力が高くなることがわかった。消火操作後、50℃までクリブが冷却される時間は、溶液の粘度が低くなるとともに短くなることが分かった。

#### キーワード

消火剤, ケイ酸カリウム, 窒息作用, 高分子, 脱水縮合反応

#### 1. はじめに

近年、燃焼面を被覆する窒息作用および水の気化熱による冷却作用を利用した泡消火剤は、消火性能の向上化はもちろん環境負荷の低減を果たし、著しい発展を遂げている(岩崎・上江洲, 2013; 梅木, 2008; 河野, 2017)。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(三生技研株式会社・国立大学法人宮崎大学, 特許5854422号)。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、高温環境下で重合反応を利用したことによる。200℃を越す温度では乾燥硬化した感温性無機組成物が次第に軟化する。この状態で感温性無機組成物に含まれる水および脱水縮合反応によって生成した水は、主に感温性組成物の内部で気化する。このとき水蒸気を包み込む高分子の泡が次々に発生することで、泡が層状に集積され、非常に嵩高くなる。泡の粒径、形状および発泡層の膜厚は、発泡に関与する感温性組成物の化学組成と消泡に関与する骨材などの添加物および乾燥硬化したシート厚によって複雑に制御される。遮熱性に最も寄与する発泡層の初期の膜厚は、ケイ酸アルミニウムを添加することで、泡の壁の熱的強度を向上させ750℃近傍で起こる泡の潰れを改善し、発泡初期の形状や

膜厚を保つことができた(三生技研株式会社・国立大学法人宮崎大学, 特許5854422号)。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状だけに限られている。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を開発できるのではないかと考えた。

そこで本研究では、ケイ酸化合物を主成分とした消火剤を調製し、その消火特性を明らかにした。まず水において固定注水法で構築された消火理論(高橋, 1980a; 1980b; 1983)と、自由噴霧の実験式(木田, 1973)の間の関係性を調査し、本実験系における水の消火必要量を算出した。同一噴霧速度の場合に使用した消火剤量を比較することで消火能力を推定し、また消火操作後にクリブ内の温度が50℃に冷却される時間も考慮することで消火剤に適する組成を探索した。また、消火剤中に含有するケイ酸の多量体成分が被膜形状に与える影響を明らかにした。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

1号50ケイ酸ナトリウム（以後Na1と略す）、2号ケイ酸ナトリウム（Na2）、3号ケイ酸ナトリウム、1号ケイ酸カリウム（K1）及び2号ケイ酸カリウム（K2）は富士化学製を用い、ケイ酸アルミニウムは和光純薬工業製を用いた。

消火剤は、任意量のケイ酸アルミニウムをK1単独またはK1およびK2の混合液に溶解して調製（以後、水で希釈する前の調製液を消火剤原液と称す）した。また一部ではケイ酸アルミニウムをNa3に溶解して消火剤原液を調製した。消火剤原液を水で希釈することによって粘度調節を行い、各消火剤を作成した。以後、ケイ酸アルミニウムを溶解する液を溶解液と称す。消火剤の粘度はA&D製音叉型振動式粘度計SV-10を用いて測定した。消火剤のpHは堀場製pHメーターD-51を用いて測定した。全固形分濃度は、消火剤の熱処理前後の重量差を熱処理前の重量で除し、100を乗じて算出した。ここで熱処理は、空気雰囲気下において、600℃の電気炉中に4時間保持したものである。

### 2.2 消火実験

飛び火クリブを用いた消火実験は国際規格（ISO/CD12468 Test method for external fire exposure to roofs）に準拠した国土交通省指定性能評価 指定業者制定「防耐火性能試験・評価業務方法書」4.13屋根葺き材の飛び火性能試験・評価方法に記載の対象地域が「防火地域および準防火地域内の建物（建築基準法第63条）」に指定のブナ材を用いたクリブ（図1）を使用した。クリブ単木寸法は縦19mm×横19mm×幅180mmであり、図1のように各段3本使用し、3段組にした

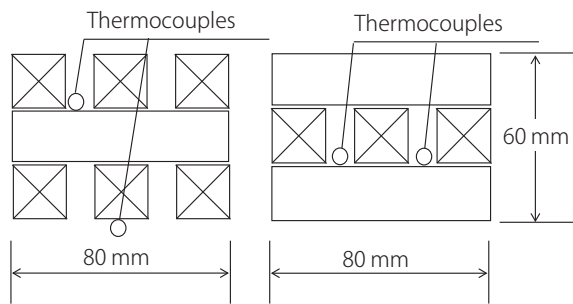


図1：消火実験で用いたクリブの寸法と熱電対の設置

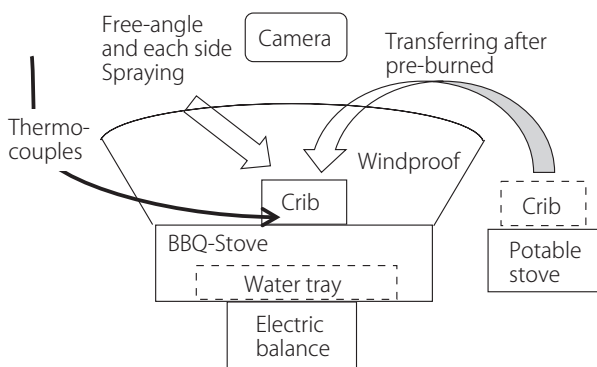


図2：消火実験の装置及び用具の配置

時の組み立て寸法は、縦60mm×横80mm×幅80mmである。このクリブの規定重量は155±10gである。消火実験の装置および用具の配置図を図2に示す。予め含水率10%以下に調節したクリブをカセットコンロ上に設置・着火し、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）を図1の位置に設置した。熱電対が燃焼熱の温度を測定できていることを確認した後、クリブの燃焼速度を無風状態で約1分間測定した。クリブの燃焼速度は、上皿電子天秤（島津製：UW8200S）の重量変化をパソコンに自動記録し、質量の時間変化から求めた。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。

## 3. 結果と考察

### 3.1 消火剤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。任意濃度のケイ酸アルミをNa3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3に示す。粘度はケイ酸アルミニウムの濃度に依らず、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は約15mPa・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。

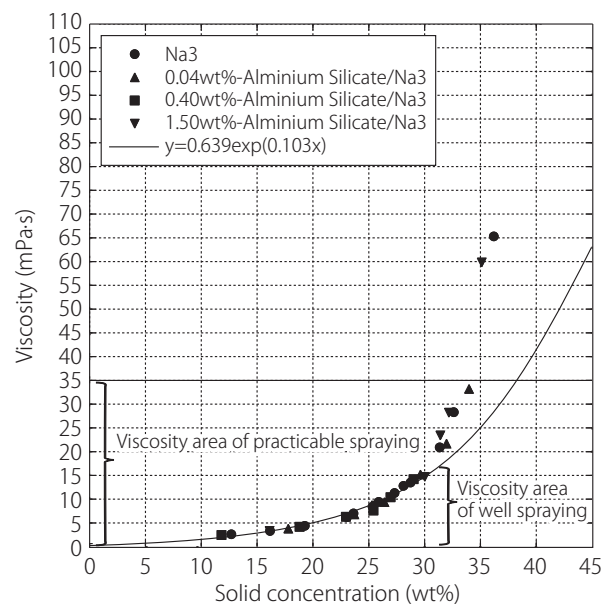


図3：種々のケイ酸アルミニウム/Na3溶液における全固形分濃度と粘度の関係

### 3.2 消火能力の評価法

これまで高橋は、レーキ状のノズルをクリブの上に固定設置し注水する頂部注水法にて、水系消火剤を用いた場合の木

材火災の消火理論 (高橋, 1980a; 1980b; 1983) を構築し、その消火理論に基づいて実証試験 (高橋・竹元, 1997) を行っている。これによると、次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} t_e &= Q_0 / p = M_0 \phi \lambda \mu_0 / p \\ Q_0 &= M_0 \phi \lambda \mu_0 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、消火時間は $t_e$ 、消火に必要な水の量は $Q_0$ 、注水速度は $p$ 、クリブの初重量は $M_0$ 、クリブの重量減率は $\phi$ 、クリブ燃焼時の重量減1に対する木炭収率は $\lambda$  (0.29) およびは頂部注水法における単位重量の木炭の消火に必要な水の量は $\mu_0$  (3.4 [g-H<sub>2</sub>O/g-charcoal]) である。本実験の消火操作は、高橋の固定して注水するタイプと異なり、消火剤を燃焼クリブに対して自由な角度と自由な位置で噴霧する自由噴霧にて消火している。自由噴霧の消火は、生成した木炭による水の吸収作用と、木材の熱分解反応を断つ液滴の接触的作用との競争があるといわれている (高橋, 1980b)。木田は水系消火剤を用いて、燃焼クリブに対して自由噴霧操作で消火した場合の消火必要量の実験式を導出 (木田, 1973) している。

$$Q_{KD} = 0.90 (G \cdot V)^{0.60} \quad (2)$$

ここで、消火開始時までに燃焼したクリブの減少重量は $G$  (高橋, 1980b) 中の $M_0 - M$ に相当する。 $M$ は消火直前のクリブ重量)、クリブの燃焼速度は $V$  (高橋, 1980b) 中の $r_m$ と同じ。 $rM$ はクリブの注水開始時の燃焼速度) である。水を消火剤とした場合において、固定ノズルでの消火必要量 ((1) 式) と、自由噴霧による消火必要量 ((2) 式) との関係が明らかになれば、本研究で行う自由噴霧においても (1) 式を利用できると考えられる。そこで、高橋 (1980b) の報告している多量のデータ ( $M_0, M, p, r_m$  および  $t_e$ ) を用いて、高橋の $Q_0$ と木田の $Q_{KD}$ の値を計算し

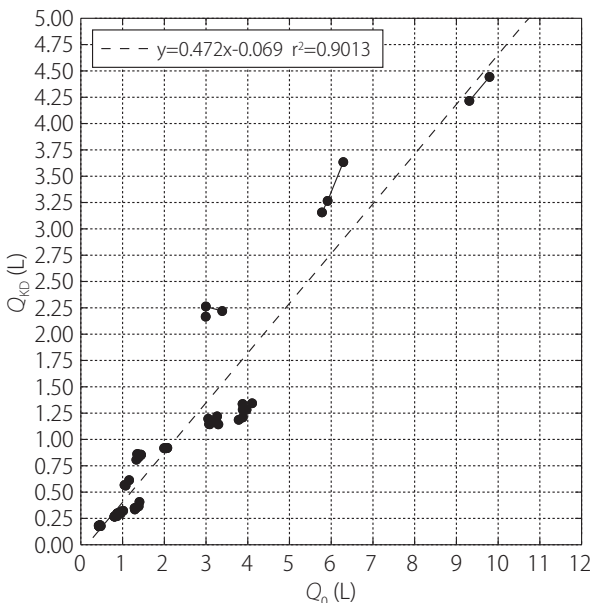


図4：文献 (高橋, 1980b) 記載のデータを用いて計算した $Q_0$ および $Q_{KD}$ の関係

た。 $Q_0$ 値と $Q_{KD}$ 値の関係を図4に示す。図4中のプロットを結ぶ実線は、同一クリブサイズで同一 $\phi$ のデータである。図4中の破線は、最小自乗法を用いて計算した結果である。(1) 式を用いて計算した $Q_0$ 値と (2) 式を用いて計算した $Q_{KD}$ 値はほぼ直線的な関係があることが分かった。これより、木田 (1973) の実験条件における自由噴霧の消火必要量は、係数0.472を (1) 式に乗じる事で計算できる。この係数の値は、手動式注水のように操作要因が加わる時には (1) 式に係数 (< 1) を掛けると良いという報告 (高橋, 2002) と一致しており、妥当と考えられる。

本研究では、消火剤の組成を探索することを第一の目的としており、効率よく組成の影響を調査するため、消火操作では、噴霧速度と $\phi$ をできる限り一定とした。消火剤の能力の評価は、本実験系で消火剤を水とした場合の実消火量を計測し、(1) 式で算出される消火必要量と比較すれば、本実験系の操作係数 (以後、 $\eta_1$ と略す) を求める事が出来る。予備実験にて、 $\phi$ が0.62の時に消火に使用した水の重量は54.0gであった。そこで、 $\eta_1$ を得るため、(1) 式に予備実験の条件を代入し、消火必要量を算出すると、その量は103.3gであった。予備実験の水の消火量を (1) 式で算出した消火必要量で除し、 $\eta_1$  (= 0.52) を得た。

高橋 (1983) は次式のように消火剤の能力について提示している。

$$\eta = \mu_{meas} / \mu_0 \quad (3)$$

ここで、下付添字の $meas$ は実験結果である。 $\eta$ の値を求めすることで、消火剤の消火効果の比較が可能となる。 $\mu_0$ は消火に必要なその消火方法に特有の消火必要量との定義であるため、異なる消火方法および消火剤の影響を含めて比較することができる。

自由噴霧で消火する本実験での消火必要量 $Q_{cc}$ は、 $\eta_1$ を高橋の消火必要量 $Q_0$ に乗ずことで、推算できる。

$$Q_{cc} = \eta_1 Q_0 \quad (4)$$

消火効果 $Ef$ は、実験で消火に使用した消火剤量 $Q_{meas}$ を $Q_{cc}$ で除すれば、水の消火効果の倍数として表される。

$$Ef = Q_{meas} / Q_{cc} \quad (5)$$

よって、燃焼しているクリブへの消火剤の噴霧速度を一定にした場合、消火量の実験値と (1)、(3)、(4) および (5) 式を使用すれば、同実験系で水の消火能力を1とした場合の消火剤の消火能力を評価することができる。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 (江守・斎藤, 1985) を保つ (クリブの長さが20~100 cm) 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。

### 3.3 飛び火クリブを用いた消火実験

#### 3.3.1 低粘度における消火剤構成薬剤の影響

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(湖浜, 1983)。その高分子特性は古くから研究(浮橋, 1959)されており、レオロジー的検討から、希薄液では解離したケイ酸イオンとして存在(浮橋, 1958)するとされている。近年の<sup>29</sup>Si-NMR測定において、ケイ酸の単量体から4量体までが同定可能な事が示され、市販のケイ酸ナトリウム水溶液中のSiO<sub>2</sub>成分を10 wt%まで希釈すれば4量体より高次の高分子は観察されなくなり、単量体が相対的に増加する(解重合)ことが実測されている(坂本他, 2001)。ケイ酸の液中の状態を考慮すると、水で消火剤原液を希釈し、SiO<sub>2</sub>成分を約10 wt%以下に調節して消火実験を行えば、4量体より高次のポリマーの影響は排除することができる。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、熱処理で求めた希釈溶液中の全固形分濃度と粘度との関係を用いて、調製した消火剤中のケイ酸濃度を制御した。後述する図5中の0.04 wt%-ケイ酸アルミニウムのNa<sub>3</sub>液の粘度は2.13 mPa・sであり、SiO<sub>2</sub>濃度(以後C<sub>SiO2</sub>と記す)は8.1 wt%となる。以後、消火液の粘度を約2 mPa・sとして、ケイ酸化合物の種類の影響を調べた。

表1: 検査報告書に記載のNa3組成

Component	Concentration
SiO <sub>2</sub>	29.17
Na <sub>2</sub> O	9.54
Fe	0.003
Insoluble	< 0.005

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。ケイ酸ナトリウム系ではEfが1.3~1.6であるのに対し、ケイ酸カリウム系はEfが2.2~2.4となった。単独のケイ酸化合物の消火剤は、ナトリウム系よりもカリウム系の方が消火能力の高いことが分かった。そこで、ケイ酸アルミニウムを溶解する液としてカリウム系を選定し、比較対象としてNa<sub>3</sub>も使用した。

表2: 単独の水ガラス希釈液の物性値と消火効果

Sample	Viscosity (mPa·s)	C <sub>SiO2</sub> (wt%)	pH	Ef
Na1	2.45	7.9	12.2	1.6
Na2	2.33	7.8	11.8	1.5
Na3	2.09	6.6	11.3	1.3
K1	2.65	10.4	12.7	2.2
K2	2.32	9.2	11.3	2.4

耐火材の遮熱性が向上するケイ酸アルミの添加濃度は0.04 wt%以上である(三生技研株式会社・国立大学法人宮崎大学, 特許5854422号)。ケイ酸アルミニウムの濃度を0.04 wt%と一定とし、ケイ酸アルミニウムを溶解する液が単独および混合した場合について消火能力を調査した。種々のケイ酸化合物水溶液中のケイ酸アルミニウムの濃度および粘度を一定と

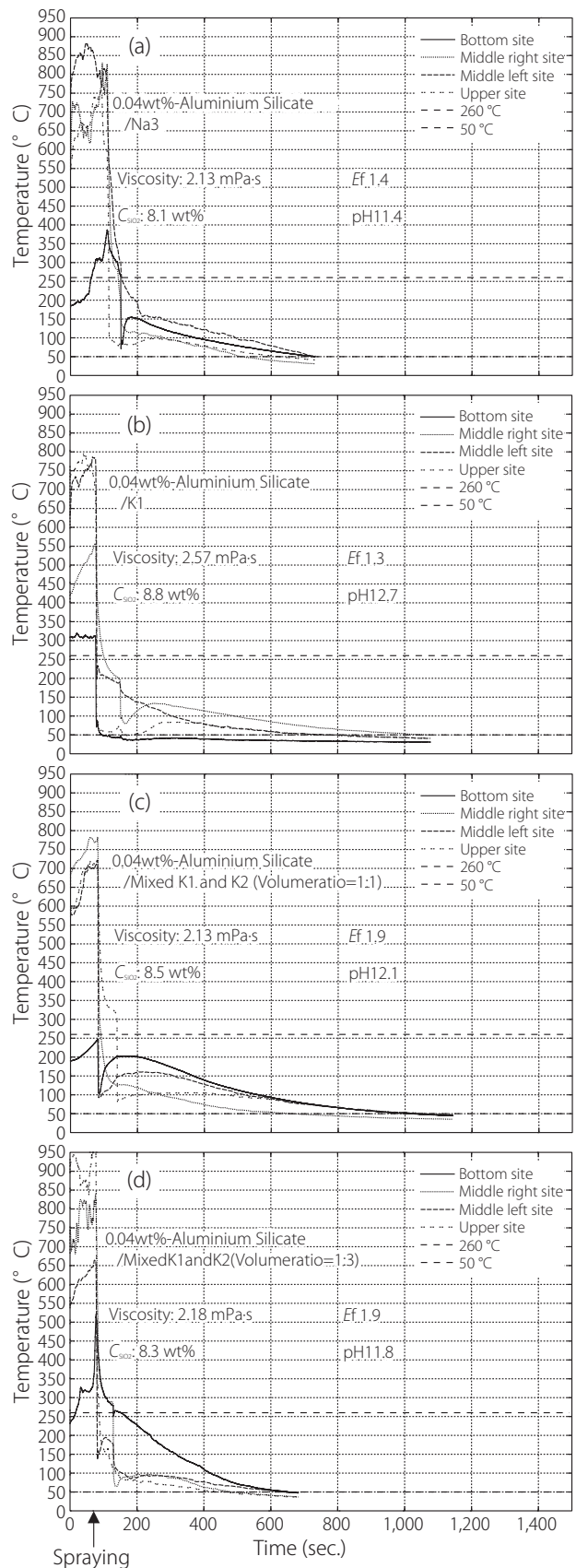


図5: 種々のケイ酸化合物水溶液中のケイ酸アルミニウム濃度および粘度を一定とした場合のクリブ内の温度経時変化

した場合における消火開始前後のクリブ内の温度変化の実験結果を図5に示す。ここで、図5(a)はNa3単独、図5(b)はK1単独、図5(c)はK1とK2の同体積を混合し、および(d)はK1とK2を体積比で1:3にて混合した液であり、すべて水で希釈し粘度を約2 mPa・sに調節した。また、K2はケイ酸アルミニウムの溶解量が少なく、約0.05 wt%が上限であり、消火剤として用いる場合に溶解量の上限近傍では沈殿物が発生しやすいため、K2単独では使用しなかった。図5では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。ケイ酸アルミニウムを溶解する単独の液の場合(図5(a)と(b))において、Efは表2の結果と異なり、大きな差は見られずほぼ同じであった。全ての消火剤で、クリブが高熱の状態では、その表面に被覆物を形成していた。K1を使用した消火剤は実験後にクリブ表面が濡れ、潮解性が生じる事が分かった。Na3を用いた消火剤では、実験終了後に潮解性が見られなかったことから、K1を用いると消火後も潮解によって消火済の木炭が濡れた状態を保つことができ、より再燃防止に寄与できると考えられる。K1はpH値が12より高いため、人の安全性を考えた場合、pH値を低くしなければならない。そこで、不溶性のケイ酸ゲルを液中で発生させないようにpH調節するため、K1とK2を混合することで消火剤のpH調節を行った。消火実験結果を図5(c)と図5(d)に示す。いずれの場合もEf値は1.9となり高い消火能力を示した。図5(d)の組成では消火剤のpHも充分12以下となっており、以後の実験ではK1とK2の体積比が1:3の混合液を使用した。

消火剤の粘度を一定とし、混合液の組成(K1:K2)を体積比で1:3に固定した場合において、Efに対するケイ酸アルミニウムの濃度依存性を調査した。図6に実験結果を示す。同じ混合液を使用している図5(d)は同系列である。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。図5(d)を含めケイ酸アルミニウムの添加濃度が1.5 wt%に増加するとEf値は最も高い3.4となった。

以上のように消火剤を低粘度(約2 mPa・s)に調製しケイ酸の4量体より高次の高分子を除いた液において、1.50 wt%のケイ酸アルミニウムを含有するK1とK2の体積比1:3の混合ケイ酸カリウム溶液が最もEf値が高くなった。

### 3.3.2 高粘度における被覆物の消火能力に及ぼす影響

消火剤が高粘度の場合、低粘度の場合(図5および6)とは異なるポリマー存在比となる(坂本他, 2001)。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、1.50 wt%のケイ酸アルミニウムを含有するK1とK2の体積比1:3の混合ケイ酸カリウム溶液を用いて、粘度の異なる消火剤を調製し消火実験を行った。その消火挙動を図7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7(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℃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℃に達した時間は1,490秒であり、最も長い時間がかかっ

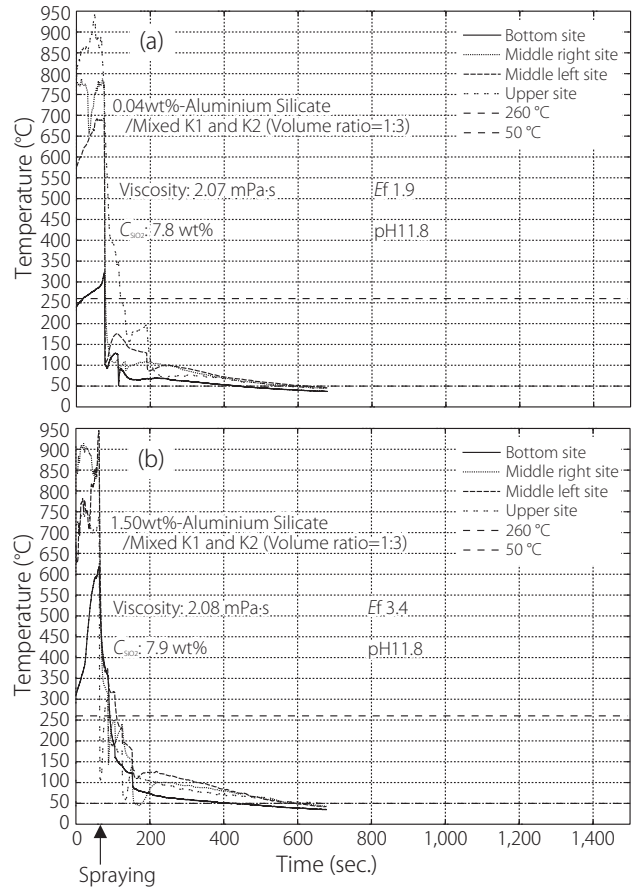


図6：ケイ酸アルミの溶解量を変化させK1とK2の混合液(1:3)の組成および粘度を一定とした場合のクリブ内温度経時変化

た。粘度が中間の図7(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℃到達時間は768秒であった。粘度が最も低い図7(c)では、50℃到達時間が最も短く、592秒であった。

図7で消火した各クリブの様子を図8に示す。ここで、図8(a)は図7(a)、図8(b)は図7(b)および図8(c)は図7(c)に対応し、矢印と四角で示すように熱により泡や膜が発生している事が分かる。図8(a)は、クリブ全体が泡や膜の被覆物に覆われており、特に燃焼時に高温となる箇所(釘の頭や木タールの噴出部に白色、茶色およびコゲ茶色を呈する泡や膜を厚く形成している。50℃到達時間が最も長かった理由として、消火直後のクリブが持つ内部の熱は、生成した被覆物を介して、外界に放熱されると考えられる。そのため、クリブの被覆物が厚いほど、放熱は緩やかに進行し、温度の低下が遅かったと考えられる。一方、最も50℃到達時間が短かった図8(c)の消火済クリブは、被膜形成が分かり難いほど被膜が薄く、図8(a)より放熱性が良いと考えられる。図8(b)は図8(a)および(c)の中間程度の膜厚であり、50℃到達時間も中間の時間であった。

被覆物の粘度依存性において、高温で噴出する木タールや木炭中へ消火剤が吸収される影響を排除するため、図7で使用した各消火剤をスライドガラスに噴霧し、直ちに700℃の電気炉へ投入した。木炭およびガラスに対する本消火剤の表面張力や浸透性は異なるが、濡れた状態で熱源に投入してお

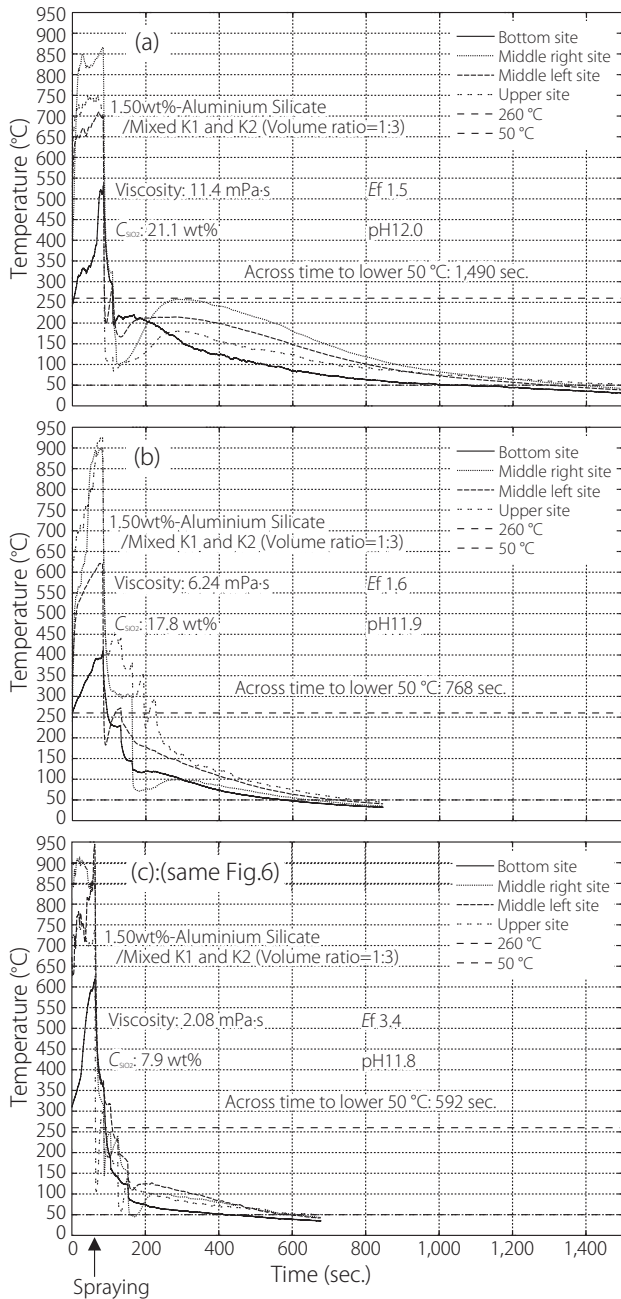


図7：同一消火剤原液を希釈し異なる粘度に変化させた場合のクリブ内温度経時変化

り、消火剤を燃焼物に噴霧した時のおおまかな傾向は示すと考えられる。スライドガラスを使用しているため、図8と異なり、被覆物が熱によりどのような形状に変化するか良く観察できる。各消火剤をスライドガラスに全面に噴霧した実験結果を図9に示す。ここで、図9(a)は図7(a)および図8(a)、図9(b)は図7(b)および図8(b)、図9(c)は図7(c)および図8(c)に対応する。また図9中の白塗りの部分はピンセットで持った部分であり、ほとんど消火剤は付着していない。消火剤の粘度の増加と共に発泡層の高さが増し、粘度の低下と共に平面的になった。図9(c)では、上部と中央部は白色を呈していない箇所があるが、その箇所も薄い被膜を形成している。白色の部分は発泡した箇所であり、白色でない部分は発泡せずに

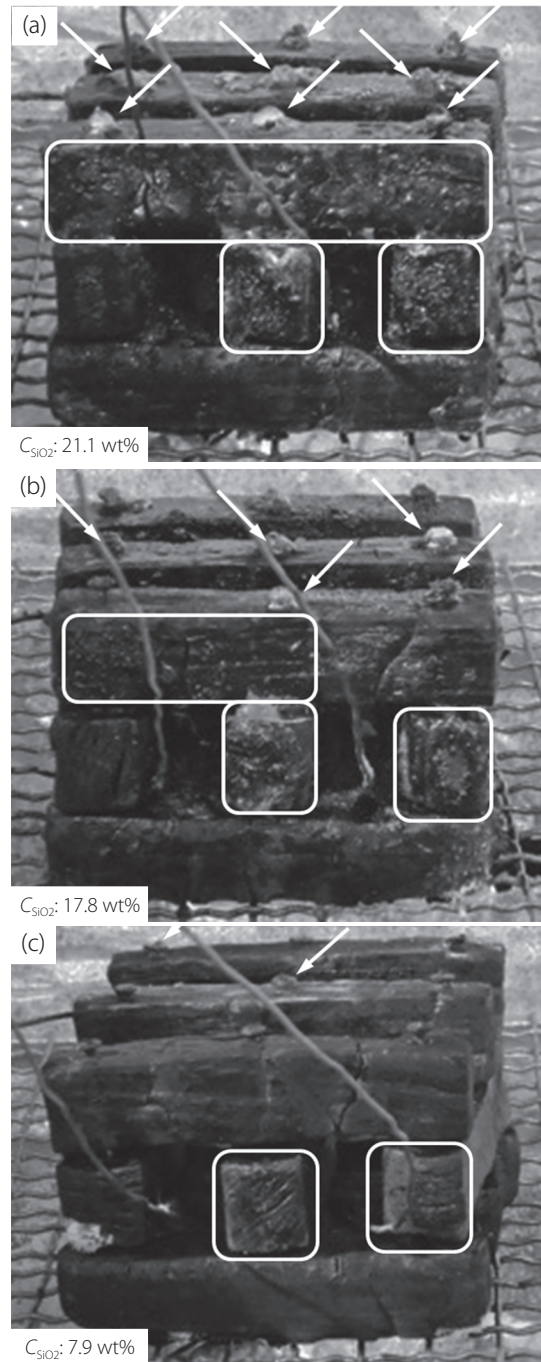


図8：図7で消火した各クリブの様子（(a)は図7(a)、(b)は図7(b)および(c)は図7(c)にそれぞれ対応）

膜を形成した箇所、一見被覆物が存在していないように見える。福島は液状のケイ酸化合物を加熱（150°C）により乾燥し、得たその硬化物は最も単純なガラス構造を持つ無機高分子を形成していると、その反応過程はシラノール分子構造からシロキサン分子構造への脱水縮重合反応であることをIR測定で示している（福島，1994）。シラノール分子の脱水縮重合反応（湖浜，1983）は次式で表される。



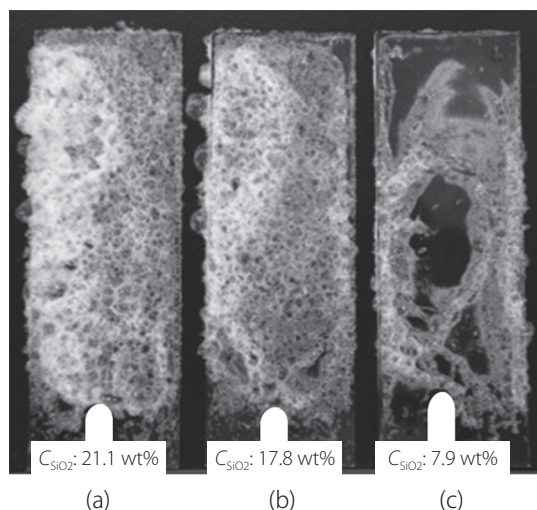


図9：空気雰囲気下で700 °Cのマッフル炉に投入した各粘度の消火液を噴霧したスライドガラスの様子 ((a) は図7(a)、(b) は図7(b) および (c) は図7(c) にそれぞれ対応)

本研究では、燃焼している高温のクリブに消火剤を噴霧しているため、小櫃 (1983) がTG-GTA測定で示すようにシラノール基の脱水縮合反応によるシロキサン結合が連続的に起こり、次第に大きな高分子になると考えられる。図9の被膜は脱水縮合反応によって生成した高分子被膜であると考えられる。

通常、消火剤中の薬剤濃度が高ければ消火剤の使用量が少なくなり、消火能力が向上すると考えられる。ところが、本実験では、消火薬剤の濃度が低いほど消火能力が向上した。これは溶解液の高濃度領域においては、多量体の存在比が大きい (坂本, 2001) ため、熱による脱水縮合反応が進行すれば図9(a)に示す様に3次元網目構造を有する固体泡 (野田, 1870) の形状で被膜が高くなり形成し、消火剤単位体積あたりの被膜面積は狭くなる。一方、溶解液の濃度が低ければ (被膜形成が可能な濃度以上において)、多量体の存在比が小さく (坂本, 2001) なるため、図9(c)のように固体膜の形状で薄く被膜が形成し、消火剤単位体積あたりの被膜面積は広くなる。また、溶解液が低粘度の場合は単位体積あたりに含まれるシラノール基が多くなり、脱水縮合反応で生成する水が高粘度の場合よりも多くなる。更に低粘度であるため高粘度の場合よりも希釈水を多く含有している。加熱によって被膜を形成できる濃度範囲では、低粘度の消火剤は気化熱の冷却効果を最も発揮することができるため消火能力が高くなると考えられる。そのため、図7(c)で粘度の低い消火剤が最もE<sub>f</sub>値が高くなったと考えられる。

#### 4. まとめ

ケイ酸化合物を主成分とする本消火剤は熱によって高分子を形成し、その高分子が燃焼物を覆うことで窒息作用が発現する。また、消火剤に含有する水と脱水縮合反応で生成する水の双方が気化し、冷却作用を発現することで消火能力を向上させる事が分かった。

頂部注水法で構築された消火理論と、自由噴霧の実験式の間には直線関係がある事を明らかにし、本研究独自の消火必要量を算出する係数を導出した。同一噴霧速度の場合に使用した消火剤量を比較することで消火能力を推定し、また消火操作後にクリブ内の温度が50 °Cに冷却される時間も考慮することで消火剤に適する組成を探索した。

消火剤中に含有するケイ酸の多量体が多ければ、被覆物は固体泡の形状で高くなり、一方、ケイ酸の多量体が少なければ、固体膜の形状で薄く形成することが分かった。

以上より、混合ケイ酸カリウム溶液 (体積比1:3) に1.5 wt%のケイ酸アルミニウムを溶解させ、ケイ酸濃度が8 wt%になるように水で希釈すると、無機高分子で被膜する事が可能であり、尚且つ消火した対象物を素早く50 °Cに冷却できることが分かった。

#### 謝辞

本研究は「平成28年度消防防災科学技術研究推進制度委託研究」(新手法開発型研究開発事業)による成果の一部である。本実験の遂行にあたり、宮崎県消防学校の施設を使用させて頂きました。各位の支援に対して謝意を表します。

#### 引用文献

- 江守一郎・斉藤孝三 (1985). 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, 1892-1898.
- 福島敏夫 (1994). 水ガラス系無機結合材の塗膜の硬化及び劣化機構. マテリアルライフ, Vol. 6, No. 3, 146-157.
- 岩崎幸・上江洲一也 (2013). 石けんを主成分とした林野火災用泡消火剤の開発. 環境と消防, Vol. 2, No. 1, 14-16.
- 河野智謙 (2017). 生態系を構成する生物への影響に配慮した消火剤の開発. 環境と消防, Vol. 6, No. 1, 13-23.
- 木田甫 (1973). 木材の井げた積み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, 1-6.
- 湖浜重実 (1983). ポリケイ酸エステル生成と縮重合. 熱硬化性樹脂, Vol. 4, No. 2, 80-89.
- 小櫃正道 (1870). 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. 実務表面処理, Vol. 30, No. 2, 56-61.
- 野田道広 (1870). 高分子泡. 高分子, Vol. 19, No. 214, 2-8.
- 坂本剛・小川喜久子・宮部慎介 (2001). ケイ酸ソーダの品質比較とSiO<sub>2</sub>の分子構造の解析. CREATIVE, No. 2, 35-41.
- 三生技研株式会社、国立大学法人宮崎大学 (2015). 感温性無機組成物. 特許第5854422号.
- 高橋哲 (1980a). 燃焼木炭の消火. 消防研究所報告, Vol. 49, 7-13.
- 高橋哲 (1980b). 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, 31-40.
- 高橋哲 (1983). 水系消火剤の作用機構と効率. 消防研究所報告, Vol. 56, 7-11.
- 高橋哲・竹元昭夫 (1997). 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. 自治省消防庁消防研究所, 消防研究所研究資料第39号.

---

高橋哲 (2002). 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第 56 号.

浮橋寛 (1958). 水ガラスのレオロジー. 工業科学雑誌, Vol. 61, No. 11, 1408-1414.

浮橋寛 (1959). 水ガラスの高分子的性質. 高分子, Vol. 8, No. 7, 390-394.

梅木久夫 (2008). 環境に配慮した一般火災用消火剤の開発に係る実規模消火実験について一. 消防機器の改良及び開発並びに消防に関する論文, 平成 19 年度, 1-9.

(受稿：2018年3月30日 受理：2018年4月23日)