

平成26年度経済産業省委託

高圧ガス保安対策事業（高圧ガス保安技術基準作成・運用検討）

一般高圧ガス保安規則関連

燃焼性試験方法の調査

報告書

平成27年3月

高圧ガス保安協会

目 次

1. 事業概要.....	1
1.1 趣旨	1
1.2 調査の実施期間	1
2. 可燃性冷媒の動向について.....	2
2.1 フロン類における現状.....	2
2.2 本国における対応	2
2.3 欧州における対応	3
3. 世界の規格について	4
3.1 各規格と可燃性ガスの評価基準.....	4
3.2 各規格（法律）における目的.....	7
4. 爆発限界試験方法	9
4.1 A 法（白金溶断法） ³⁾	9
4.2 B 法 ³⁾	11
4.3 ASTM E681-09.....	13
4.4 ISO 10156 ⁶⁾	15
4.5 EU A11 FLAMMABILITY ⁷⁾	16
4.6 その他の試験方法	16
5. 燃焼性について.....	17
5.1 HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32 の爆発限界.....	17
5.2 高圧ガス保安法の基準における各試験結果の分類	18
5.3 各規制における HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32 の分類.....	19
5.4 GHS の可燃性区分について	21
6. 試験方法の条件による爆発限界の特徴	22
6.1 温度について.....	22
6.2 圧力について.....	22
6.3 湿度について.....	22
6.4 着火エネルギーについて	22
6.5 爆発容器の大きさについて.....	23
参考資料	24
1. HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32 の記号、構造及び物性	24
出典.....	25

1. 事業概要

1.1 趣旨

冷凍設備分野の保安対策においては、科学技術の進歩、国際整合化の要請、社会的受容性等の観点から、基準の見直しに向けた検討をすることが常に重要である。

冷凍設備分野の健全な発展に寄与するために、冷凍設備に使用される少し可燃性のある冷媒等についての安全性の評価を行い、高圧ガス保安法での規制のあり方について、検討を行うため HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32 の燃焼性試験方法について国内外の試験方法及び評価結果について調査を行う。

1.2 調査の実施期間

平成 26 年 6 月 30 日～平成 27 年 3 月 13 日まで。

2. 可燃性冷媒の動向について

2.1 フロン類における現状

オゾン層を破壊する物質は、オゾン層保護を目的のため締結されたウィーン条約に基づき、1987年モントリオール議定書の採択により指定物質となり製造、消費、輸入等の規制が行われた。指定物質とされた物質はCFC（クロロフルオロカーボン）、HCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）等であり、CFCは1996年に生産の全廃が行われ、HCFCは先進国では2020年までに生産中止することが定められている。そこで代替フロンとしてHFC（ハイドロフルオロカーボン）へと転換が行われている。

オゾン層を破壊しないために転換が図られた代替フロン等3ガス（HFC、PEC（パーフルオロカーボン）、SF₆）は、温室効果が高いガスであるため京都議定書において排出の低減が求められている。

HFC等のフロンにおいては「フロン回収・破壊法」により回収することを義務づけられている。しかし、HFCは冷凍機器の廃棄時のみではなく、使用中においても冷凍機器の経年劣化により漏洩が起り、廃棄時冷媒回収率は依然として3割程度で推移している。現状では、京都議定書目標達成計画で掲げた目標回収率6割（平成24年度が目標期限）は達成できていない。加えて、平成21年3月に産業構造審議会化学・バイオ部会地球温暖化防止対策小委員会において公表した経済産業省調査により、冷凍空調機器の使用中に、これまでの想定を大きく上回る規模で冷媒フロン類が漏えいしていることが判明し、（今後追加的な対策が行われない場合）使用時漏えいは、2020年で冷凍空調機器からの全排出量の6割に上る見込みである。¹⁾

2.2 本国における対応

株式会社野村総合研究所の「平成24年度化学物質安全確保・国際規制対策推進等（欧米等におけるフロン類規制及び関連技術・市場の動向等に関する調査）」の報告書より、平成24年9月に「革新的エネルギー・環境戦略」（平成24年9月14日エネルギー環境会議決定）において、代替フロン等を始めとするエネルギー起源CO₂以外の温室効果ガスについて抜本的な対策を実行することが決定され、平成24年12月に中央環境審議会地球環境部会フロン類対策小委員会、産業構造審議会化学・バイオ部会地球温暖化防止対策小委員会にて「今後のフロン類等対策の方向性について（案）」を公表したと示されている。

「今後のフロン類等対策の方向性について（案）」において具体的な方向性として以下のことが示された。

冷凍空調機器全般及びそれ以外のフロン類使用製品等について、製品等ごとの実態を十分踏まえつつ、フロン類使用製品等の製造事業者及び輸入事業者に対して、代替品への転換を促していくような対策が望まれる。そこで、今後の技術進歩や市場の動向等も織り込みつつ、漸進的かつ着実にノンフロン・低GWP化を後押しするため、以下のような措置

を講じることが適切である。

①フロン類使用製品等のノンフロン・低GWP化を促すため、製品の適切な区分ごとに、製造・輸入業者に対して、一定の目標年度における基準値達成を求める。

※ 対象製品及び基準値については、代替物質の有無、メンテナンス面を含む安全性、経済性・供給の安定性、省エネ性能を含む製品の性能等を考慮して設定する必要がある。また、目標達成は出荷量による加重平均で評価する等の工夫が必要である。

②フロン類による温室効果に対する認識を高め、低GWP製品の導入を啓発するよう、ユーザーや消費者にも分かりやすいフロン類使用製品等への表示の充実を図る。こうした手法に加え、製品メーカーや製品ユーザーを後押しする技術開発・技術導入施策や、新しい代替冷媒に対応したメンテナンス人材等の育成、普及啓発といった施策を併せて実施することも必要と考えられる。

また、冷凍空調機器の冷媒転換を促進するに当たって、フッ素化合物系(HFO-1234yf/ze、HFC-32)、CO₂等といった新冷媒の高圧ガス保安規制上の位置付けについて、これらの新しい冷媒の危険性の評価が行われた上で、安全性の確保を前提とした規制のあり方を検討する必要がある。

2.3 欧州における対応

EUにおいてFガス(日本における代替フロン等3ガス)に対する法的措置がとられ、2006年に欧州Fガス規則(the F-Gas Regulation) Regulation(EC)No42/2006と、カーエアコン指令(the MAC Directive) Directive 2006/40/ECの措置がとられた。

2006年に公布された現在のFガス規則では、指定されたHFCの冷媒の漏れ、排出防止を対象とした規制体系であったが、2012年12月、HFC製造のフェーズダウン、高GWP冷媒の使用禁止等を含む改定案が公表され検討が進められていたところ、2013年末にEU委員会、EU議会、EU理事会の各代表による3者協議において改定内容が非公式に合意された。

カーエアコン指令は、GWPが150以上のHFCの使用を規制したもので、新型車においては2011年1月から、新車においては2017年の1月から適用される。現在使用されているHFC-134aは適用外となり、HFO-1234yfの使用が検討されている。

「今後のフロン類等対策の方向性について(案)」にて国内でフッ素化合物系(HFO-1234yf、HFO-1234ze、HFC-32)を使用していくことが提言されている。これらのガスは冷凍機器の冷媒として普及されていくが、日本において冷媒として使用する際は高圧ガス保安法の規制がかかる。高圧ガス保安法では可燃性ガスもしくは不活性ガスにより規制内容が異なる。また海外においてもこれらのガスが可燃性かどうかの区分により規制される内容が異なるため、これらのガスが普及されるかにおいて燃焼性の区分が大きな影響を及ぼすこととなる。

3. 世界の規格について

3.1 各規格と可燃性ガスの評価基準

世界各国で化学物質を製造、消費、移動等を行う際、化学物質の物性により規制がなされている。規制される内容の一つに化学物質の燃焼性が挙げられる。各国で規格を設け、各々の評価基準のもと、気体においては可燃性ガスかどうかの分類が行われている。国内の法律である高圧ガス保安法では可燃性ガスの判断基準として爆発限界の値を用いている。その評価基準に用いられるデータをA法またはB法と呼ばれる試験方法により求めている。可燃性ガスの評価基準は米国の規格ではASHRAE34、DOT、欧州の規格ではEN378-1、CLP規制、国際的な規格ではGHS、ISO10156が挙げられる。これらの規格の可燃性ガスの評価基準と試験方法を表1に示す。分析方法の詳細においては4.爆発限界試験方法に示す。

表1 各規格と可燃性ガスの評価基準²⁾

規格または法律	可燃性ガスの評価基準	分析方法
高圧ガス保安法 (一般高圧ガス保安規則、コンビナート保安規則、容器保安規則(以下「一般高圧ガス保安規則等」とする。))	爆発限界(空気と混合した場合の爆発限界をいう。以下同じ。)の下限が10%以下のもの または 爆発限界の上限と下限の差が20%以上のもの	A法 または B法
高圧ガス保安法 (冷凍保安規則)	アンモニア、イソブタン、エタン、エチレン、クロルメチル、水素、ノルマルブタン、プロパン、プロピレン	
ASHRAE34(2010) Designation and safety classification of refrigerant	Class3: 強燃性 (a)101.3kPa、60°Cにおいて、火炎伝播を示す及び (b)燃焼限界 0.10kg/m ³ 以下 (101.3kPa、23°C) 及び (c)燃焼熱 19MJ/kg 以上 Class2: 弱燃性 (a)101.3kPa、60°Cにおいて火炎伝播を示すかつ (b)燃焼限界 0.10kg/m ³ を超え (101.3kPa、23°C) 及び (c)燃焼熱 19MJ/kg 未満	ASTM E681

	<p>Subclass2L：微燃性 Class2のうち、101.3kPa、23℃において 燃焼速度が10cm/s以下</p> <p>Class1：不燃性 101.3kPa、60℃において火炎伝播が確認され ない</p>	
DOT	<p>Flammable Gas：可燃性ガス (a)標準気圧101.3kPa、20℃で濃度が13vol% 以下の空気との混合気が可燃性/引火性であるもの または (b)標準気圧101.3kPa、20℃で爆発下限界に関 係なく空気との混合気の爆発範囲が12%以 上のもの</p>	ASTM E681-85 または 他の同等な試験方 法
EN378-1(2008) Refrigerating systems and heat pumps safety and environmental requirements	<p>Class3：強燃性 (a)101.3kPa、60℃において、火炎伝播を示す 及び (b)燃焼限界 (LFL)3.5vol%以下 又は 燃焼 19000kJ/kg</p> <p>Class2：弱燃性 (a)101.3kPa、60℃において火炎伝播を示す、 (b)燃焼限界 (LFL)3.5vol%以下 及び (c)燃焼熱 19000kJ/kg</p> <p>Class1：不燃性 101.3kPa、60℃の空気中において火炎伝播が 確認されない</p>	ASTM E681
DIN EN378-1(2008) Refrigerating systems and heat pumps safety and environmental requirements	<p>Class3：強燃性 (a)101.3kPa、60℃において、火炎伝播を示す 及び (b)燃焼限界 (LFL)3.5vol%以下 又は 燃焼 19000kJ/kg</p> <p>Class2：弱燃性 (a)101.3kPa、60℃において火炎伝播を示す、 (b)燃焼限界 (LFL)3.5vol%以下 及び (c)燃焼熱 19000kJ/kg</p>	ASTM E681

	<p>Class2L : 微燃性 Class2L の(a)~(c)の条件に加え (d)燃焼速度 0.1m/s 以下</p> <p>Class1 : 不燃性 101.3kPa、60°Cの空気中において火炎伝播が 確認されない</p>	
CLP 規制	<p>Extremely Flammable : 極めて可燃性の高い ガス 20°Cおよび 101.3kPa の標準圧力下で (a) 燃焼下限 13%v/v 以下のガス、または (b) 燃焼下限の値によらず、燃焼範囲が 12%v/v 以上あるガス</p> <p>Flammable : 可燃性 上記以外のガスであり、20°C、101.3kPa 下で 燃焼範囲があるガス</p>	EU A11
TRGS407(2013)	<p>F : Flammable (a)20°C、101.3kPa において 13vol%未満の空 気との混合気で発火しない または (b)燃焼下限界に無関係に、少なくとも 12% の空気で燃焼する</p>	ISO 10156
ISO/FDIS(Final Draft International Standard) 817(2013) Refrigerants— Designation and safety Classification	<p>Class3 : 強燃性 (a) 101.3kPa、60°Cにおいて、火炎伝播を示す 及び (b)燃焼限界 (LFL)3.5vol%以下 または 燃焼熱 19000kJ/kg 以上</p> <p>Class2 : 弱燃性 (a) 101.3kPa、60°Cにおいて火炎伝播を示す、 (b)燃焼限界 (LFL)3.5vol%を超える 及び (c)燃焼熱 19000kJ/kg 未満</p> <p>Subclass2L : 微燃性 Class2 のうち、101.3kPa、23°Cにおいて 最大燃焼速度 10cm/s 以下</p> <p>Class1 : 不燃性 101.3kPa、60°Cの空気中において火炎伝播が 確認されない</p>	ASTM E681

GHS	Extremely Flammable : 極めて可燃性の高いガス 標準気圧 101.3kPa で 20℃において以下の性状を有するガス (a) 濃度が 13% (容積分率) 以下の空気との混合気が可燃性/引火性であるもの、 または (b) 爆発 (燃焼) 下限界に関係なく空気との混合気の爆発範囲 (燃焼範囲) が 12% 以上のもの。	ISO 10156
	Flammable : 可燃性 上記以外のガスで、標準気圧 101.3kPa で 20℃においてガスであり、空気との混合気が爆発範囲 (燃焼範囲) を有するもの。	

3.2 各規格 (法律) における目的

表 1 に示した規格は各々の目的を達成するための方法として、可燃性ガスの評価基準を設定し、安全性を図っている。以下に上記の規格がどのような目的の下、規定されているかを示す。

a) 高圧ガス保安法

この法律は、高圧ガスによる災害を防止するため、高圧ガスの製造、貯蔵、販売、移動その他の取扱及び消費並びに容器の製造及び取扱を規制するとともに、民間事業者及び高圧ガス保安協会による高圧ガスの保安に関する自主的な活動を促進し、もって公共の安全を確保することを目的とする。

b) ASHRAE34 Designation and safety classification of refrigerant (冷媒の名称及び安全分類)

この規格は、使用されている化学名や式、商品名の代わりに共通の冷媒名を割り当て、確立する意図である。割り当てる番号、安全な分類、冷媒に対する冷媒濃度限度における一様のシステムの確立を行い、またこの規格は冷媒に対し安全な分類、冷媒の濃度限界を決めるための要求を確認する。

c) DOT (U.S. Department Of Transportation / アメリカ運輸省)

アメリカ合衆国の国益に則し、米国民の今日、もしくは将来の生活の質を向上するた

め、速くて、安全に、効率的に、アクセスができ、便利な輸送システムを保証することを目的とする。

d) DIN EN378-1(2008)/ EN378-1(2008) Refrigerating systems and heat pumps safety and environmental requirements

安全及び環境要件－冷却及びヒートポンプの基本要件、定義、分類及び選択基準を示す。

e) CLP 規制 (Regulation on classification, Labelling and Packaging of substance and mixtures)

GHS をベースとした EU における化学品の分類、表示、包装に関する規制を目的とする。

f) TRGS (Technische Regeln für Gefahrstoffe/ 危険物質の技術基準)

最先端の産業医学及び産業衛生などの分類及び表示を含む危険物質を取り扱う作業に関する正しい知識を反映する目的。

g) ISO817 (Refrigerants- Designation and safety classification / 冷媒- 名称及び安全分類)

この規格は、冷媒に名称を割り当てるための曖昧さのないシステムを提供する。また毒性及び可燃性データに基づいて冷媒に安全分類を割り当てるシステムも確立し、冷媒の濃度限度を決定する手段も提供する。

h) GHS (The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals / 化学品の分類および表示に関する世界調和システム)

化学品の国際貿易が広く行われているとの認識の上、その安全な使用、輸送、廃棄を確実にを行うための、各国が一貫性のある情報を得るため、化学品の国際的な評価を行う目的。

4. 爆発限界試験方法

高圧ガス保安法の可燃性ガスの爆発限界の試験方法は、通商産業省化学工業局保安課が昭和43年1月15日に発行した「火薬類・高圧ガス取締月報 第37号」にて示されている。試験方法としては、分子中にハロゲンを含むガスまたは分子中にハロゲンを含むガスと他のガス（空気または酸素を除く。）を混合したガスにあつてはA法、その他のガスにあつてはB法によるとしている。

「火薬類・高圧ガス取締月報 第37号」にA法、B法をガスにより区分した理由が示されている。内容を以下に示す。

昭和43年当時、新法（A法）による測定データは整備されておらず、既存のデータは旧法（B法）が多かったため当時においては直ちに新法を採用することは尚早であると判断された。しかし、旧法では大きな誤差を生じ、しかも当時その測定値の精度が特に問題となっていた分子中にハロゲンを含むガスおよびそれとの混合ガスについてのみ新法を採用することとされた。

高圧ガス保安法の試験方法であるA法、B法の試験方法を以下に示す。またA法、B法以外の表1に示した規格が可燃性ガスの判断基準として求める爆発限界の測定方法についても以下に示す。

4.1 A法（白金溶断法）³⁾

爆発容器・・・内容積2Lの球形容器であり、10kg/cm以上の爆発圧力に耐えられるもの
着火装置・・・容器中心部に封入した電極に白金線（D=0.3mm、L=20mm）をろう付けし、100ボルトの交流電源に接続する。

爆発温度測定装置・・・アルメルクロメル熱電対（c）（シースカップ型、D=1mm程度）を容器内に装置し、フルスケール5mVのミリボルト記録計に接続する。

操作方法

- i) 真空ポンプ（t）により装置内全系統を真空にする。
- ii) 資料ガスを試料導入弁（oまたはo'）を開いて容器（a）に導入する。その導入量を水銀マノメーター（k）で測定する。
- iii) 空気導入弁（r）を開いて爆発容器（a）の圧力が大気圧になるまで空気を送入する。
- iv) 爆発容器（a）内のガスを電磁攪拌機（b）で十分にかき混ぜ濃度を均一にする。
- v) バルブ（k）を閉じた後、着火装置のスイッチ（f）を入れ、白金線の溶断により火花を発生させる。
- vi) 爆発容器（a）内の温度変化によって内部のガスが着火したと判定された場合に爆発が起こったとする。

爆発限界の判断

容器内の温度変化で内部ガスが着火したと判断したとき。

温度条件・・・室温

圧力条件・・・大気圧

湿度条件・・・乾燥空気

図1にA法の試験方法の装置図を示す。

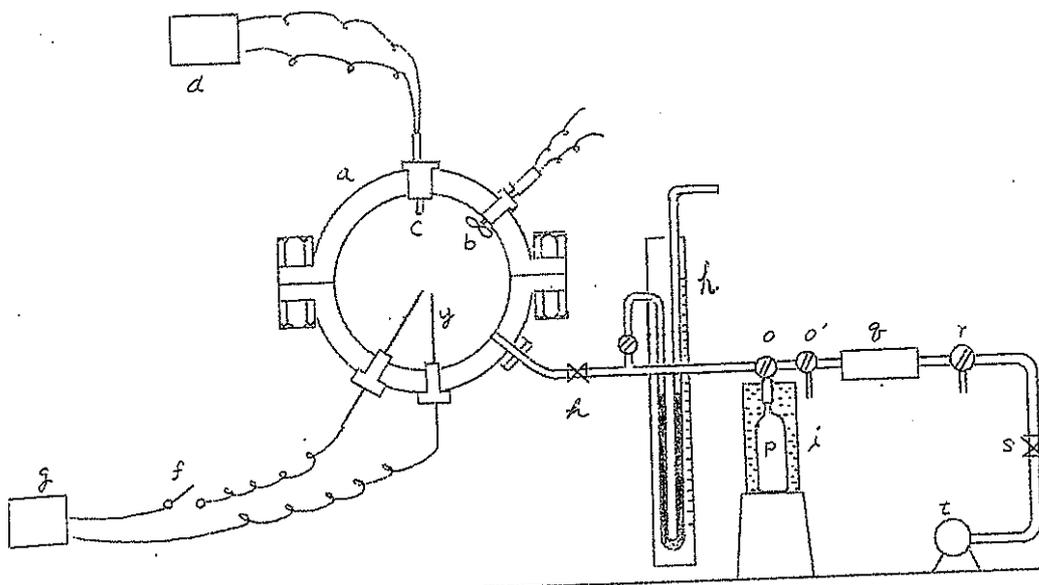


図1 A法 爆発限界測定装置

a: 爆発容器

b: 電磁かくはん器

c: 熱電対

d: mv計

f: スイッチ

g: 電源

h、s: 閉止弁

i: 湯(または油)浴

k: 水銀マンメーター

o、o': 試料導入三方弁

p: 試料容器

g: 乾燥管

r: 空気導入三方弁

t: 真空ポンプ

y: 着火電極

4.2 B法³⁾

爆発筒・・・内径 5cm、長さ 150cm の硬質ガラス製円筒で、下端はすり合わせによりガラス板で蓋をし、これを水銀槽につけて密閉する。

着火装置・・・3mm 程度の間隙を有する火花放電電極を爆発筒の下部に設け、12kV 以上の電圧を発生するネオントランスに接続する。

操作方法

- i) 真空ポンプ (t) を作動して装置内全系統を真空にする。
- ii) 試料ガスを試料導入弁 (o または o') を開いて爆発筒 (a) に導入する。その導入量を水銀マンオメーター (k) で測定する。
- iii) 空気を乾燥管 (g) を通して筒 (a) 内に大気圧になるまで送る。
- iv) 水銀溜 (g) を 10~30 分間繰り返し上下して筒内のガスを攪拌し、濃度を均一にする。または電磁攪拌器等によってもよい。
- v) 水銀槽 (c) を下におろし、ガラス板 (b) を取り去った後、直ちにスイッチ (v) を操作して電極 (y) に火花放電をとばす。
- vi) このとき、点火位置に生成した火焰が筒中を昇り、上端にまで達したのを確認できたときに爆発が起こったとする。

注 火焰伝播の観察は暗所で行うとよい。暗所においても観察しがたいときは、A法と同様の爆発温度測定装置を爆発筒上部に設置して確認する。

爆発限界の判断基準

上端到達の成否及び上部の爆発温度

温度条件・・・室温

圧力条件・・・大気圧

湿度条件・・・乾燥空気

図 2 に B 法の試験方法による装置図を示す。

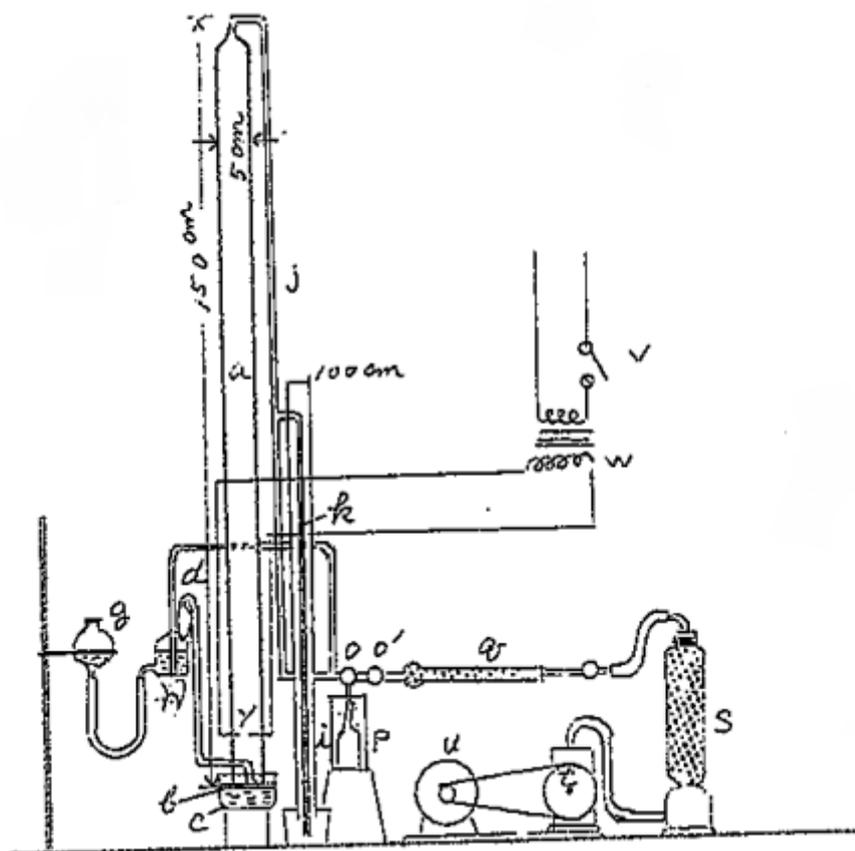


図2 B法 爆発限界測定装置

- | | | |
|---------------|------------|-----------|
| a: 爆発筒 | b: ガラス板 | c: 水銀槽 |
| d: 逆止装置 | f: 水銀溜 | g: 水銀入ポンプ |
| i: 湯 (または油) 浴 | k: マノメーター | p: 試料容器 |
| g、s: 乾燥器 | t: 真空ポンプ | u: モーター |
| v: スイッチ | w: ネオントランス | y: 放電間隙 |

4.3 ASTM E681-09

ASHRAE34(2010)、ISO/FDIS(Final Draft International Standard) 817(2013)、EN378-1(2008)、DIN EN378-1(2008)の規格においての可燃性ガスかどうかの判定方法は ASTM E681 の試験方法が採用されている。測定を行う物性により試験条件が2つ示されているため a)、b) に分けて以下に示す。

a) ^{4)、5)}

爆発容器・・・5L のホウケイ酸ガラスの煮沸フラスコ

着火装置・・・15kV、30mA 交流 (AC) 定格の変圧器を二次巻線した L 型タンゲステン線電極

爆発限界の判断基準

着火源からの火炎面の上方と外側への移動が容器壁に到達する若しくは少なくとも13mm 以内まで到達することにより火炎伝播が起こったと判断する。

(火炎が外側へと移動することとは着火源から見て水平成分に広がることを意味する。)

試験物質の消炎距離が長く、爆発容器の容量が小さければ、燃焼性があるにもかかわらず燃焼が確認することなく、燃焼範囲が特定できない場合がある。その場合において、燃焼範囲を特定するために b)の方法 により燃焼限界の測定を再度行う。

ASHRAE34(2010)では ASTM E681-09 の爆発限界の測定方法を採用しているが、表 1 に示した class1、class2 に区分される物質については、爆発容器が 12L のものにて行うこととしている。

HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32 は ASHRAE34(2010)では class2L に分類されていますので、下記のものにて測定されていると思われる。

b) ^{4)、5)}

爆発容器・・・12L の球形ガラスフラスコ

着火装置・・・15kV、30mA 交流 (AC) 定格の変圧器の二次巻線

火花の持続時間は 0.4 s

電極は互いに 6.4mm 離れた L 型タンゲステン線電極

点火源は容器の底から容器の直径の 1/3 の高さに設置

爆発限界の判断基準

火炎伝播かどうかの基準は火炎が点火源からフラスコ壁までの角度が 90℃以上であるかどうかにより判断する。

温度条件・・・60℃、23℃

湿度条件・・・相対湿度 50%

圧力条件・・・101.3kPa

装置図においては ASTM Designation : E681-09 Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)を参照されたし。

4.4 ISO 10156⁶⁾

爆発筒・・・内径が最低 50mm、長さが内径の 5 倍以上の厚さ 5mm のパイレックスガラス

着火装置・・・火花に 10J のエネルギーを与えるスパーク発生器（たとえば 15kV）（電極隙間 5mm）

点火プラグを筒の底部からおよそ 50mm の地点に取り付ける。

リリーフバルブ・・・パイレックスの筒の底部に取り付ける。

熱電対・・・一つは点火システムの近くに、もう一つはチューブの上部近くに取り付ける。（火炎伝播の探知を容易にするため）

操作方法

フローメータを用いて、求める混合物とする。同時にガスの入り口を閉める。点火前に、混合物を大気圧下とするため、出口バルブを開いていることを確認する。

爆発限界の判断基準

a) 燃焼性なし：設定濃度において、空気中で混合物の試験ガスが燃焼しない。

・・・この場合は、濃度をわずかに高くして試験を繰り返す。

b) 一部燃焼：スパークプラグ周辺において燃焼し、その後消える。

・・・爆発限界が近いことを示している。この場合、少なくとも 5 回は試験を繰り返す。もし、繰り返し行った試験の中の一つにおいて、火炎が筒の中を伝播すると、爆発限界に達したと考える。すなわち試験ガスは可燃性である。

c) 火炎が 10cm/s～50cm/s の速さで緩やかに上昇する。

・・・この場合、可燃性限界に達していると考えられる。すなわち試験ガスは可燃性である。

d) 火炎が筒の中を急激に上昇する。

・・・この場合、試験ガスは可燃性である。

温度条件・・・20℃

圧力条件・・・大気圧

装置図については、INTERNATIONAL STANDARD ISO 10156 Second edition 1996-02-15 Gases and gas mixtures—Determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets を参照されたし。

4.5 EU A11 FLAMMABILITY ⁷⁾

爆発筒・・・最小内径 50mm、最小高さ 300mm のガラスシリンダー
着火装置・・・スパーク発生器（外部電圧が 10～15kV の高圧変圧器）
（電極隙間 3～5mm）
シリンダー下部から 60mm に取り付ける。

爆発限界の判断基準
火炎伝播

温度条件・・・20℃
圧力条件・・・大気圧

装置例においては、W.Berthold, D.Conrad, T.Grewer, H.Grosse- einer Standard-Apparatur zur Messung von Explosionsgrenzen'. Chem.-Ing.- Tech. 1984, vo156, 2, 126-127.Wortmann, T.Redeker und H.Schacke. 'Entwicklung を参照されたし。

4.6 その他の試験方法

上記に示した爆発限界の試験方法の他に過去より化学物質の爆発限界を調べるために行われている試験方法が種々存在している。その一つに米国鉱山局によって確立された試験方法がある。高圧ガス保安法において規定している試験方法の一つである B 法はこの方法に基づいて行われているとされている。³⁾

この方法は 1952 年に米国鉱山局が提案した下部からのスパーク着火による試験方法である。この方法はガスの混合に時間と手間がかかる、爆発容器が比較的小さいこと等により燃え難いような物質については必ずしも信頼性があるとは言えない。³⁾

装置図においては <http://shepherd.caltech.edu/EDL/public/flammability/USBM-503.pdf> を参照されたし。

5. 燃焼性について

上記の「4. 爆発限界試験方法について」より示した方法により爆発限界を測定した値を示す。

5.1 HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32の爆発限界

HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32の可燃性を分類するため、「4. 爆発限界試験方法について」で示した試験方法による結果を表2に示す。

HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32のガスは分子中にフッ素（ハロゲン）が含まれているため高圧ガス保安法上の可燃性ガスの分類を行う上では、A法の試験方法が選択される。

ASTM E681の試験方法においては試験の温度条件が60℃、23℃、湿度条件が23℃で50%となる水分量と定められている。表2に示すデータの温度、湿度の条件についてはその条件とは異なる。

表2 HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32の爆発限界、燃焼速度、燃焼熱のデータ

爆発限界[vol%]	HFO-1234ze	HFO-1234yf	HFC-32
(A法)	6.5~12.5 *1	6.3~14.0 *2	13.8~29.9 *3
(ASTM E681) (21℃)	No Flame Limit *4	6.2~12.3 *4	14.4~ *5
(ASTM E681) (28℃)	No Flame Limit *1		
(ASTM E681) (30℃)	7.0~9.5 *1		
(ASTM E681) (20℃、乾燥)			13.48~27.70 *5
(ASTM E681) (60℃)	5.8~11.3 *4	5.7~12.3 *4	
(EU A11)	No Flame Limit *4	9.0~ *4	
(ISO10156)	No Flame Limit		

*1 Material Safety Data Sheet / ハネウエルジャパン株式会社

<http://honeywell.com/sites/JP/Products-Services/Chemicals-Specialty-Materials-Fertilizers/Documents/MSDS.pdf>

*2 Material Safety Data Sheet / ハネウエルジャパン株式会社

[http://honeywell.com/sites/JP/Products-Services/Chemicals-Specialty-Materials-Fertilizers/Documents/%E5%8C%96%E5%AD%A6%E7%89%A9%E8%B3%AA%E7%AD%89%E5%AE%89%E5%85%A8%E3%83%87%E3%83%BC%E3%82%BF%E3%82%B7%E3%83%BC%E3%83%88\(MSDS\).pdf](http://honeywell.com/sites/JP/Products-Services/Chemicals-Specialty-Materials-Fertilizers/Documents/%E5%8C%96%E5%AD%A6%E7%89%A9%E8%B3%AA%E7%AD%89%E5%AE%89%E5%85%A8%E3%83%87%E3%83%BC%E3%82%BF%E3%82%B7%E3%83%BC%E3%83%88(MSDS).pdf)

*3 安全データシート / ダイキン工業株式会社

http://www.daikin.co.jp/chm/products/pdf/sds/sds_hfc32_J.pdf

*4 HFO-1234yfおよびHFO-1234ze(E)の物性について / ハネウエルジャパン株式会社

*5 ISO817 Refrigerants- Designation and safety classification

*6 Effect of temperature and humidity on the flammability limits of several 2L refrigerants /
Shigeo Kondo, Kenji Takizawa, Kazuaki Tokuhashi
Journal of Fluorine chemistry 144 (2012) 130-136

5.2 高圧ガス保安法の基準における各試験結果の分類

表2より、各試験方法にて得られた爆発限界の値は高圧ガス保安法が試験方法と定めているA法とは差異が見られる。A法で行われた試験結果から高圧ガス保安法よりHFO-1234ze、HFO-1234yfは可燃性ガス、HFC-32は不活性ガスに分類される。A法によらない国外の規格での試験結果よりHFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32が高圧ガス保安法上どのように分類されるかを比較したものを表3に示す。なお、試験データが示されていないものについては空欄とした。

表3 高圧ガス保安法（一般高圧ガス保安規則等）の可燃性ガスの定義による各試験方法の爆発限界の結果による可燃性ガスの分類

爆発限界[vol%]	HFO-1234ze	HFO-1234yf	HFC-32
A法	可燃性ガス (6.5~12.5)	可燃性ガス (6.3~14.0)	不活性ガス (13.8~29.9)
ASTM 681 (21℃)	不活性ガス (No Flame Limit)	可燃性ガス (6.2~12.3)	分類できず (14.4~)
ASTM 681 (28℃)	不活性ガス (No Flame Limit)		
ASTM 681 (30℃)	可燃性ガス (7.0~9.5)		
ASTM 681 (20℃、乾燥)			不活性ガス (13.48~27.70)
ASTM 681 (60℃)	可燃性ガス (5.8~11.3)	可燃性ガス (5.7~12.3)	
EU A11	不活性ガス (No Flame Limit)	可燃性ガス (9.0~)	
ISO10156	不活性ガス (No Flame Limit)		

表3よりHFO-1234zeでは各試験方法により可燃性ガス、不活性ガスの分類が異なった。

ASTM E681では21℃、28℃における温度条件では火炎伝播が起こらず、30℃以上の温度条件では火炎伝播が確認された。火炎伝播は起こったものの爆発範囲は30℃、60℃では異なり、60℃にて行った結果が比較的A法による試験データと類似する結果となった。高压ガス保安法の定義上、爆発限界が10%以下の化学物質は可燃性ガスと判断されるため、ASTM E681の温度条件30℃、60℃の試験データはともに高压ガス保安法上、可燃性ガスに分類される。一方、EU A11、ISO 10156の試験方法では火炎伝播が見られなかったので不活性ガスに分類される。結果、火炎伝播が確認されるものにおいては爆発限界が10%以下となるため可燃性ガスに分類され、火炎伝播が起こらない試験方法では、不活性ガスと分類される。

HFO-1234yf においてはASTM E681で行った試験がA法の爆発限界のデータとほぼ同様の値となり可燃性ガスに分類される。EU A11では爆発上限界の値が示されていないが、爆発下限界が9.0%と10%未満であるため可燃性ガスに分類される。

HFC-32は、ASTM E681で行った試験とA法の爆発限界のデータとほぼ同様な値を示し、爆発限界が10%以下、爆発限界の範囲が20%以上とはならないため不活性ガスに分類される。ASTM E681の21℃にて行ったデータは爆発上限界が不明であったため、爆発限界の範囲が特定できず、可燃性ガスかどうかの分類を行うことができなかった。

以上より、燃焼範囲、爆発下限界に関する表3のデータから高压ガス保安法の可燃性ガスの判断基準よりHFO-1234yfは試験方法によらず可燃性ガスに該当する。HFO-1234zeについては試験方法により分類が異なった。HFC-32については、ASTM E681(21℃)は爆発上限界が示されていないため可燃性ガスに該当するか判断できないものの、その他は不活性ガスと分類された。

5.3 各規制におけるHFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32の分類

高压ガス保安法とその他の規制における可燃性ガスの定義は異なる。ASHRAE34(2010)、ISO/FDIS 817、EN378-1(2008)、DIN EN378-1(2008)では爆発限界の他、燃焼速度、燃焼熱により評価を行う。燃焼速度、燃焼熱のデータにより分類が必要であるため、各規制における HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32 の分類は平成 25 年度経済産業省委託 高压ガス保安対策事業（冷凍機等への可燃性冷媒再充填の安全性評価）を参照したものを表 4 に示す。

表4 各規制における可燃性ガスの分類

	HFO-1234ze	HFO-1234yf	HFC-32
高圧ガス保安法			
一般高圧ガス保安規則等	可燃性ガス	可燃性ガス	不活性ガス
冷凍保安則	フルオロカーボン(不活性ガスを除く)		
ASHRAE34(2010)	A2L	A2L	A2L
ISO/FDIS 817(2013)	A2L	A2L	A2L
EN378-1(2008)	-	-	A2
DIN EN378-1(2008)	A2L	A2L	A2L
TRGS407(2013)	-	-	Flammable
DOT	-	flammable	flammable
CLP規制	Non-flammable	Extreamly explosive	Extreamly explosive
GHS	Not-classified	Extreamly flammable	Extreamly flammable

※ASHRAE34(2010)、ISO/FDIS 817、EN378-1(2008)、DIN EN378-1(2008)の分類のAは弱毒性を示している。

高圧ガス保安法の一般高圧ガス保安規則等では、HFO-1234ze(燃焼性範囲 6.5%～12.5%)であり可燃性に分類され、HFO-1234yf(燃焼性範囲 6.3%～14.0% (A 法))も可燃性に分類される。一方、HFC-32(燃焼範囲 13.8%～29.9%(A 法))は不活性ガスに分類される。冷凍保安規則では、可燃性ガス、不活性ガスに該当するガスが具体的に掲名されているが、HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32については掲名されておらず、高圧ガス保安法施行令第4条よりフルオロカーボン(不活性のものを除く。)の扱いとなっている。

ASHRAE34(2010)、ISO/FDIS 817(2013)、DIN EN378-1(2008)においては、HFO-1234ze、HFO-1234yf及びHFC-32は微燃性区分であるA2Lにされる。

EN378-1やTRGS407ではそれぞれ弱燃性ガス、可燃性ガスに分類される。

DOT、CLP規制、GHSにおいてはHFO-1234yf、HFC-32は可燃性に分類され、HFO-1234zeは可燃性と分類されていない。高圧ガス保安法と他の規則による分類を比較すると、HFC-32は高圧ガス保安法のみにおいて不活性ガスと分類されており、他の規制では可燃性もしくは微燃性に分類されている。またHFO-1234zeにおいて、高圧ガス保安法は可燃性に

分類されているが、他の規制では微燃性もしくは燃焼性物質ではないと分類される結果であり乖離が見られる。

5.4 GHSの可燃性区分について

現在 GHS の燃焼性区分として **Extremely Flammable** と **Flammable**、無しの3つの区分が存在する。可燃性物質の中で **Flammable** に分類されるものがアンモニアのみという状況であり、実質的には **Extremely Flammable** と無しの2つの区分となっている。よって現在は **HFO-1234yf** 及び **HFC-32** は **Extremely Flammable** に分類されている状況であり、炭化水素等と同様の燃焼性が高いものとの区分となっている。

GHS は世界で参照されている基準の一つであり、各国の建築法、労働安全法、輸送法等に大きく影響を与えている。**HFO-1234yf** 及び **HFC-32** は **Extremely Flammable** に分類されていることにより使用範囲が制限されている。**HFO-1234yf**、**HFC-32** の可燃性区分を緩和することにより、これらの普及が広まることが考えられる。そこで **HFO-1234yf**、**HFC-32** の区分を **Flammable** へとする動きがある。2012年12月にベルギーが可燃性の分類について国連に議題の提案を行い、承認を得ている。2014年6~7月、GHS/TDGの小委員会（ジュネーブ）で継続審議提案が承認されている。

6. 試験方法の条件による爆発限界の特徴

物質の爆発限界を調べる際、試験条件により爆発限界は影響を受ける。影響を及ぼす因子としては温度、圧力、湿度、着火エネルギー、爆発容器の大きさ、火炎の伝播方向等が考えられる。⁸⁾ 表 5 に各試験方法の条件をまとめたものを示す。また以下に影響因子ごとにおける各試験方法について示す。

6.1 温度について

試験温度は一般的に高くなればなるほど爆発範囲は大きくなる。また爆発下限界は低くなり、爆発上限界は高くなる。HFO-1234yf の ASTM E681 のデータにおいて 21℃より 60℃の爆発限界の範囲が大きかったのはこのためと考えられる。

温度条件は A 法、B 法では室温となっており、試験環境により試験温度に差が生じることが考えられる。温度条件について、ASTM E681 では温度条件が 60℃にて火炎の伝播が確認できれば、23℃の条件で再度測定を行い、爆発限界の値を求めている。ISO 10156 及び EU A11 においては温度条件が 20℃で試験を実施することが規定されている。

6.2 圧力について

一般的に圧力が上昇すれば爆発限界の範囲が広がる傾向にある。上記に示した試験方法では 101.3kPa もしくは大気圧下で行われることを条件としている。

6.3 湿度について

湿度は化合物の構成により爆発範囲に影響を与える。化合物のフッ素原子が水素原子より多いと乾燥空気中より湿潤空気の方が爆発限界は広がることが知られている。⁹⁾ A法、B法では条件として乾燥空気を用いており、ASTM E681 の試験方法では 23℃において湿度 50%とする条件であり、異なる条件となっている。その他の試験方法では湿度に対する規定は見受けられなかった。研究報告⁹⁾によれば、HFC-32 は乾燥条件での試験と湿潤条件での試験に差異は現れなかったと報告され、一方 HFO-1234ze、HFO-1234yf では湿潤条件の方が乾燥条件に比べ爆発限界の範囲が大きくなったと報告されている。

6.4 着火エネルギーについて

着火エネルギーに関しては、A 法では白金を溶断することにより試験ガスに対し着火を行っている。白金を溶断することによるエネルギーは 20J 以上であり、ISO 10156 の方法では 10J となっている。また ASTM E681 はタングステン電極による着火を行っており、各種着火方法が異なっている。着火エネルギーが最小着火エネルギー未満であれば火炎核は生成されないため火炎伝播は起こらない。HFC-32 は最小着火エネルギーが 100mJ 以下であるため影響はほとんどないよう考えられる。一方、HFO-1234ze のような最小着火エネルギーが大きな物質であれば着火条件が大きく影響すると考えられる。最小着火エネルギーは温

度の増加により著しく減少し着火しやすくなり、圧力が低くなると増大し着火しにくくなることが知られている。⁸⁾

6.5 爆発容器の大きさについて

爆発容器の大きさにより消炎距離は影響を受ける。消炎距離は S/V （表面積 / 体積）が減少すると、容器壁による熱損失が小さくなるので爆発容器の内容積が大きくなるにつれて火炎伝播が確認されやすくなる。¹¹⁾

上記に示した試験方法は温度、圧力、湿度、着火エネルギー、爆発容器の大きさ、火炎の伝播方向など複数の因子が異なっているため火炎伝播の有無、爆発限界の範囲が異なると考えられる。

表 5 各試験方法の条件

	温度	圧力	湿度	着火エネルギー	容器の大きさ
A 法	室温	大気圧	乾燥空気	20J 以上	内容積 2L の球形
B 法	室温	大気圧	乾燥空気		内径 50mm 高さ 1500mm の円筒
ASTM E681	60°C 23°C	101.3kPa	23°Cで湿度 50%の水分量		内容積 5L の球形 内容積 12L の球形
ISO 10156	20°C	大気圧		10J	最小内径 50mm 最小高さ 250mm の円筒
A11	20°C	大気圧			最小内径 50mm 最小高さ 300mm の円筒

参考資料

1. HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32 の記号、構造及び物性

以下に HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32 の記号、構造及び物性について表 5 に示す。

表 5 HFO-1234ze、HFO-1234yf、HFC-32 の構造及び物性^{12)、13)、14)}

	HFO-1234ze	HFO-1234yf	R-32
化学名	(E)-1,3,3,3-テトラフルオロプロパ-1-エン	2,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペン	ジフルオロメタン
化学式	CF ₃ CH=CHF	CF ₃ CF=CH ₂	CH ₂ F ₂
分子量	114	114	52
CAS No.	29118-24-9	754-12-1	75-10-5
国連番号	UN3163	UN3161	UN3252
外観	無色透明な液化ガス	無色透明な液化ガス	無色透明な液化ガス
沸点	-19℃	-29.4℃	-51.65℃
飽和液密度	1.174g/cm ³ (21℃)	1.1g/cm ³ (25℃)	0.961g/cm ³
蒸気圧	0.65MPa (35℃)	0.88MPa (35℃)	1.690MPa (25℃)
	0.92MPa (48℃)		
最小着火エネルギー	No ignition(20℃) *9	500mJ *8	15mJ *8
	61000~64000mJ(54℃) *9	5000~10000mJ(20℃) *9	30~100mJ *9
引火点	データなし	データなし	データなし
発火点	288℃~293℃	405℃	データなし
地球温暖化係数 (GWP)	6	4	675
オゾン層破壊係数 (ODP)	0	0	0

*8 微燃性冷媒リスク評価研究会 / 日本冷凍空調学会

*9 HFO-1234yf および HFO-1234ze(E)の物性について/ ハネウエルジャパン株式会社

出典

- 1) 今後のフロン類等対策の方向性について（意見具申） 平成 25 年 3 月
中央環境審議会
- 2) 平成 25 年度経済産業省委託 高圧ガス保安対策事業（冷凍機器等への可燃性冷媒再充填の安全性評価） 報告書 平成 26 年 2 月
- 3) 火薬類・高圧ガス取締月報 第 37 号（昭和 43 年 1 月 15 日発行）
通商産業省化学工業局保安課
- 4) ANSI/ASHRAE Standard 34-2013, Designation and Safety Classification of Refrigerants
ASHRAE
- 5) ASTM Designation:E681-09 Standard Test Method for Concentration Limit of Flammability of Chemical (Vapors and Gases)
- 6) INTERNATIONAL STANDARD ISO 10156
Gases and gas mixtures- Determination of fire potential oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets
- 7) A.11.FLAMMABILITY(GASES)
<http://www.intermed.it/istbiotech/reach/A11web1992.pdf>
- 8) 水素の爆発と安全性 / 三宅 淳巳 水素エネルギーシステム vol.22 No.2(1997)
- 9) Effect of temperature and humidity on the flammability limits of several 2L refrigerants / Shigeo Kondo, Kenji Takizawa, Kazuaki Tokuhashi / Journal of Fluorine chemistry 144 (2012) 130-136
- 10) 産業安全研究所研究報告 水素の爆発危険性についての研究
柳生昭三、松井英憲、松田東栄、安本弘
- 11) DME 予混合火炎伝播でのスリット及び容器形状変化による消炎距離の検討について/
青山幸俊、岡島敏 / 日本機械学会東北支部第 41 期総会・講演会講演論文集

- 12) Material Safety Data Sheet trans-HFO-1234ze / Honeywell
<http://honeywell.com/sites/JP/Products-Services/Chemicals-Specialty-Materials-Fertilizers/Documents/MSDS.pdf>
- 13) Material Safety Data Sheet trans-HFO-1234yf/ Honeywell
[http://honeywell.com/sites/JP/Products-Services/Chemicals-Specialty-Materials-Fertilizers/Documents/%E5%8C%96%E5%AD%A6%E7%89%A9%E8%B3%AA%E7%AD%89%E5%AE%89%E5%85%A8%E3%83%87%E3%83%BC%E3%82%BF%E3%82%B7%E3%83%BC%E3%83%88\(MSDS\).pdf](http://honeywell.com/sites/JP/Products-Services/Chemicals-Specialty-Materials-Fertilizers/Documents/%E5%8C%96%E5%AD%A6%E7%89%A9%E8%B3%AA%E7%AD%89%E5%AE%89%E5%85%A8%E3%83%87%E3%83%BC%E3%82%BF%E3%82%B7%E3%83%BC%E3%83%88(MSDS).pdf)
- 14) 安全データシート HFC-32 / ダイキン工業株式会社
http://www.daikin.co.jp/chm/products/pdf/sds/sds_hfc32_J.pdf