

## 測圧型圧力容器試験による圧力測定と限界オリフィス径の推定

渡辺正俊\*, 松永猛裕\*\*, 飯田光明\*\*

石川 昇\*\*, 田中克己\*\*

圧力測定型の圧力容器試験と従来の破裂板式の試験とを比較するために、破裂板が取り付けられるような測圧型圧力容器を試作した。この試験容器を実際の物質に適用した結果、オリフィスが付いた場合の圧力挙動および破裂板が付いた場合の圧力挙動を調べる事ができた。実験した範囲では破裂板は容器内圧力が約6.5kgf/cm<sup>2</sup>を超えた場合に破裂することがわかった。また、破裂板が破裂する限界オリフィス径は圧力を測定することによって予測できることがわかった。

## 1. はじめに

圧力容器試験は高反応性物質の加熱時の熱分解の激しさを評価する試験で、現在、各種機関の危険性評価システムの中に用いられている<sup>1)</sup>。

通常の圧力容器試験はオリフィス板と一定圧力で破れる破裂板を取り付けた耐圧容器内に一定量の試料を入れ、底部より加熱して分解爆発を起こさせ、その時に破裂板が破裂するかどうかを調べる。評価方法は各機関によって異なり、例えば、ADR(ヨーロッパにおける道路輸送に関する規制)では、24種のオリフィスがあり、同じオリフィス径で3回実験し、少なくとも1回破裂板が破裂するような最大のオリフィス径をmm単位で示す<sup>2)</sup>。また、1990年から施行される消防法では、1mmおよび9mmのオリフィス径で10回実験し、破裂板が破裂した回数を調べる<sup>3)</sup>。

こうした従来の圧力容器試験法では、どのくらいの種類のオリフィスが必要であるか、また、破裂板が本当に所定の圧力で破裂しているのかについては詳細に検討されていない。また、破裂板が破裂するか否かだけで評価しているので、分解がどの程度激しいのかなどに関する情報に乏しい。

筆者らはこのため、圧力測定型の圧力容器試験容器を試作し、いくつかの物質に適用した<sup>4)</sup>。その結果、圧力容器内の温度変化および圧力変化を測定することができ、熱分解時の圧力挙動をより詳細に調べること

ができた。しかしながら、試作した容器は従来の容器で破裂板を取り付ける位置に圧力素子を取り付けるようにしたため破裂板を取り付けた実験ができず、従来法との比較ができなかった。本報告では、新たに破裂板が取り付けられた状態の圧力挙動を計測できるような試験容器を試作し、従来法と比較した結果を示す。

## 2. 実験

## 2.1 測圧型圧力容器

Fig. 1に試作した測圧型圧力容器の概略図を示す。この試験容器は基本的には米国の容器<sup>5)</sup>で側面に従来通りオリフィス板が付けられるほか、圧力センサーと熱電対が取り付けられるようにしてある。このため、従来の容器の容積は235cm<sup>3</sup>程度であったが、この容器の全容積は252cm<sup>3</sup>であった。

昇温速度は消防法第5類自己反応性物質の試験法<sup>3)</sup>に準じた。すなわち、アルミニウムカップにシリコンオイル5gを入れ、加熱した時、試料容器内の温度が100℃から200℃になるまでの間で平均昇温速度が40℃/min.になるように電気炉内の温度を調整した。

## 2.2 実験手順

実験は以下に示すような手順で行った。

- 1) 実験を始める1時間程度前から電気炉(蔵持科学器械製作所<sup>6)</sup>製、KRS-RG-6010)を一定温度に暖めておく。この時、熱を外に逃がさないように電気炉にフタをしておく。
- 2) 圧力容器に測定する圧力範囲にあったストレインゲージを取り付ける。
- 3) 5.00gの試料をアルミニウムカップ(豊島製作所<sup>7)</sup>製試験管用アルミカップ、31mmφ×40mm、厚さ1.0mm)に秤り取る。
- 4) 試料の入ったアルミニウムカップを容器内に入

平成2年3月14日原稿受理

\*日本パーオキサイド<sup>8)</sup>側郡山工場  
〒963 福島県郡山市谷島町2-54  
TEL 0249-44-1405

\*\*通商産業省工業技術院化学技術研究所安全化学部  
〒305 茨城県つくば市東1-1  
TEL 0298-54-4793

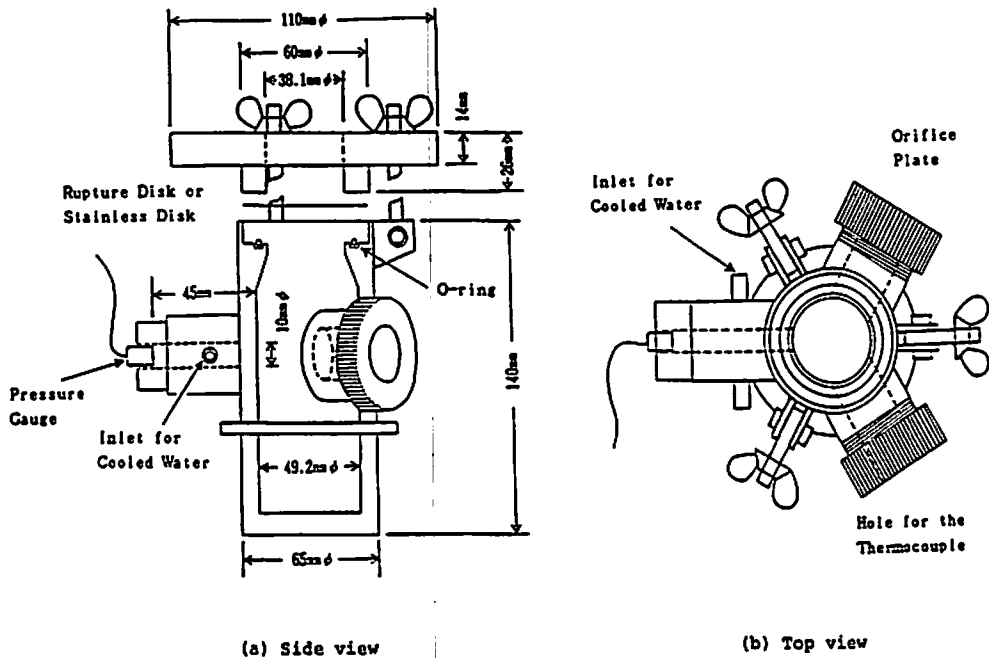


Fig. 1 Outline of the modified US Pressure Vessel Tester

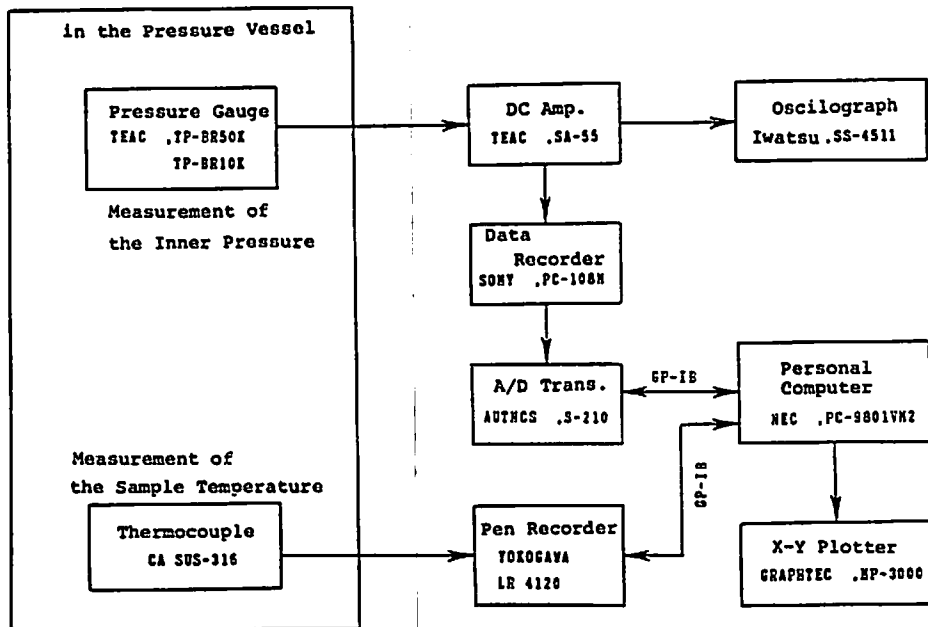


Fig. 2 Measurement System for the Pressure Vessel Test

れ、ガス漏れを防ぐために容器とフタの間にOリング(G-40、材質50° Si)を入れ、破裂板の性質を調べる実験においては破裂板(A 1050-H 18 アルミニウム製、径60mmφ、0.1mm厚)、そうでない場合にはステンレス製密閉板(59.8mmφ、厚さ

2mm)を装着した後、ちょうねじで上蓋をかたく密閉する。

ここで、従来は破裂板の上に水を張ることになっているが、今回の実験ではこれを行わなかった。これは予備的な実験で試料内が300℃以上に加熱

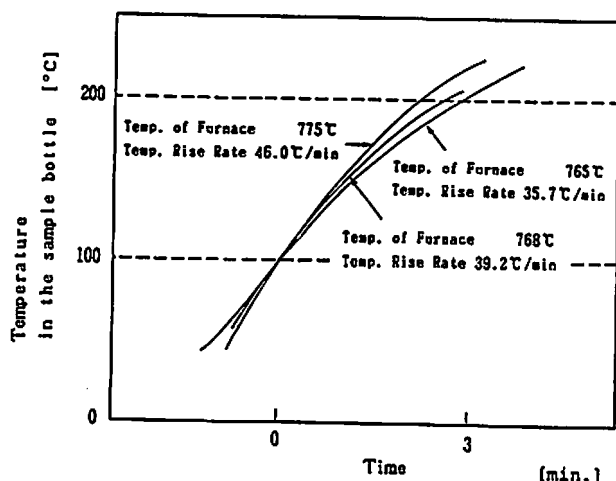


Fig. 3 Time-Temperature Profile in the Sample Bottle when the Temperature of Furnace varied

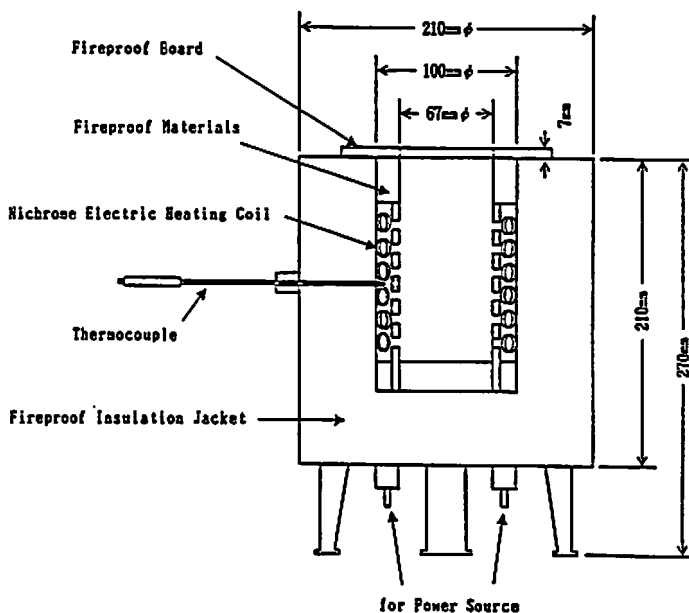


Fig. 4 Outline of the Electric Furnace

されていても破裂板付近は80°C程度であり、この程度ではアルミニウムの強度はあまり変わらないこと、および水の効果について詳細に調べられていないことによる。

- 5) 容器を電気炉の上のせて昇温し、圧力および温度の計測を開始する。
- 6) 試料が分解したら容器をおろす。ステンレス製密閉板を用いた場合はちょうねじを段階的に注意深く緩めながらガスを抜いた後、また破裂板を用いた場合はそのまま、容器を水中に入れ冷

却し、洗浄した後、次の実験に備える。

- 7) A-D変換器に記憶された圧力波形およびペンレコーダに記憶されている温度変化をGP-IBを通してコンピュータに取り込み、解析する。Fig. 2にその計測系を示す。

### 2.3 用いた試料

実験に用いた試料は、過酸化ベンゾイル(略称BPO, 第一化成工業純100%品)、ジニトロソペンタメチレンテトラミン(略称DPT, 和光純薬工業純製, 化学用)、アゾビスイソブチロニトリル(略称AIBN, 和光純薬

工業特製、特級)およびアゾジカルボンアミド(略称ADCA, 半井化学薬品特製)である。BPOは有機過酸化物でラジカル開始剤として広く用いられている。DPTはN-ニトロ化合物, AIBNおよびADCAはアゾ化合物でこの3試料は発泡剤として用いられている。

試料は特に粒度や水分を調整しないで、市販されている状態で実験した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 測圧型圧力容器の昇温速度の設定

Fig. 3に炉内温度を変えた時のシリコンオイルの温度変化を示す。炉内の温度計測は炉の中央で行くと容器の出し入れの際に温度が急激に変化するため望ましくない。ここでは、ニクロム線の付近で計測した。Fig. 4に炉の構造図および温度センサーの位置を示した。昇温速度は伝熱および放熱の関係で一定にはならず、最初は速く昇温できるが、200℃をこえると温度上昇が鈍くなるのがわかる。消防法の規定では400℃まで加熱することになっているが、この容器では1時間以上加熱しても400℃にはならなかった。これは、おそらく用いた容器が消防法規定のものより大きいためと考えられる。しかしながら、この結果から、消防法規定の容器を用いても400℃まで加熱するには、かなり時間がかかると思われる。

Fig. 5に炉内温度と昇温速度との関係を示す。データはばらついているが、この範囲で直線性があるとして、昇温速度が40℃/minにするには炉内温度を770℃に設定すればよいことがわかった。

#### 3.2 オリフィス径を変えた時の圧力変化

オリフィスの径を変えたときの圧力の変化を調べるために、各試料について破裂板の代わりにステンレス板を付けオリフィス径を適当に変えた実験を行った。

Fig. 6にBPOおよびADCAについて実験した結果を示す。BPOは比較的きれいな圧力上昇を示してお

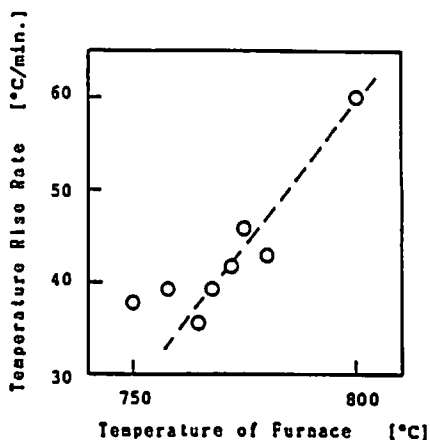


Fig. 5 Relationship between the Temperature of Furnace and the Temperature Rise Rate

り、最大圧力はオリフィス径が大きくなるにつれて低くなる。また、圧力上昇速度もオリフィス径の増加に従って下がっていることがわかる。ADCAでは分解不安定であり、圧力曲線は実験毎に一定しない。

Fig. 7に最大圧力とオリフィス径との関係を示す。4つの試料についてオリフィス径と最大圧力との関係を調べた結果、最大圧力はオリフィス径が大きくなるにつれて指数関数的な減少をすることがわかった。また、ADCAについては各オリフィス径で2回ずつ実験を行った結果、圧力波形は不安定であるが、最大圧力自身は2回の実験であまり変わらなかった。

DPTはオリフィス径0.7mmで実験すると非常に高い圧力上昇を示す。Fig. 7の最大圧力とオリフィス径との関係からDPTの密閉下での最大圧力を推定すると300 kgf/cm<sup>2</sup>以上に達する。このような危険性はオリフィス板を取り付けた半密閉下の実験では見いだすことが困難であり、従来の圧力容器試験ではDPTはAIBNなどの物質より危険性は少ないと判定される。

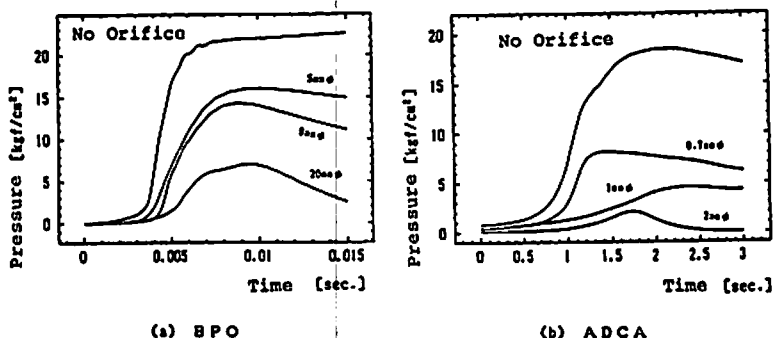


Fig. 6 Pressure Profile when the Orifice Diameter varied

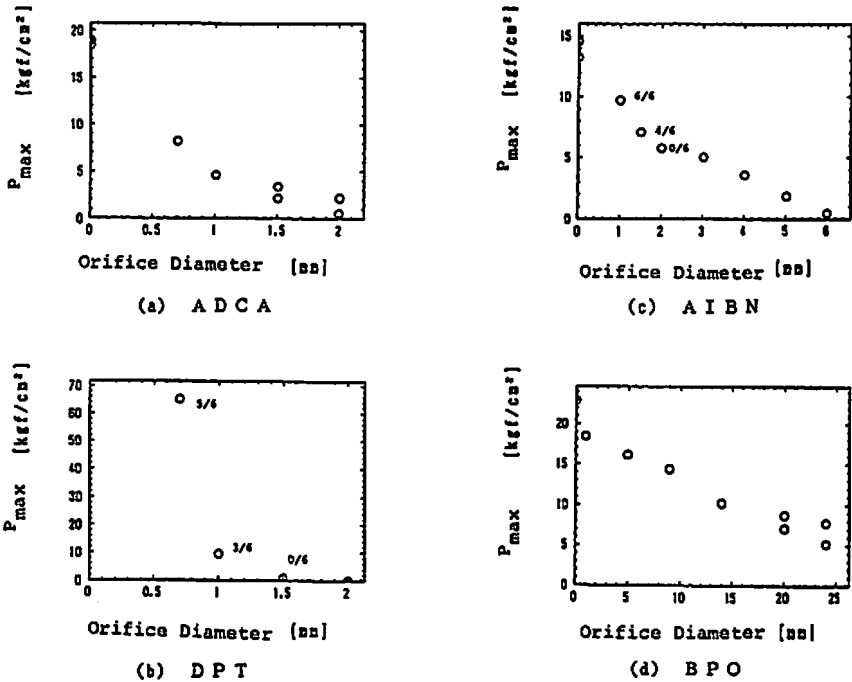


Fig. 7 Relationship between the Orifice Diameter and the Maximum Pressure(Pmax)

しかしながら、Mk III弾動臼砲試験<sup>6)</sup>や弾道振子試験<sup>7)</sup>で注意深く試験するとDPTは条件により火薬並の危険性を示す。熱爆発についてもその危険性を見落とさないためには、従来型の試験法に加えて圧力測定のできる実験を行う必要がある。その手法としては、実験者の危険防止のために密閉型の場合は少試料量から徐々に試料量を大きくし、その圧力挙動を観察する方法、また、オリフィス径を用いる半密閉下の場合には試料量を5g一定にして大孔径のオリフィスより徐々にオリフィス径を小さくしていき、その圧力挙動を観察する方法などが考えられる。

### 3.3 破裂板破裂挙動の計測

破裂板破裂挙動を調べるためにAIBNおよびDPTについて限界オリフィス径(PVLD)付近で実験を行った。Fig. 8にAIBNについてオリフィス径1.5mmで6回実験したときの圧力波形を示す。図からわかるようにこの実験では6回中4回破裂しているが、ちょうど臨界点のため、圧力挙動が様々である。(2)では圧力上昇が激しいため最初の分解で破裂したものの、(3)および(5)は破裂に十分ほど圧力が上昇しなかったものである。(1)、(4)および(6)はある程度破裂板が圧力に耐えた後破裂したものと考えられるが、なぜ、このように圧力が維持されたかについては不明である。考えられる原因としては、試料からの気体発生がオリフィスから

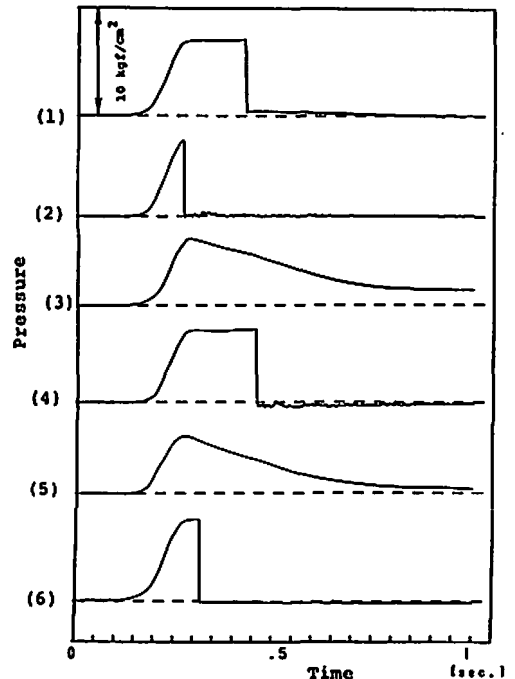


Fig. 8 Pressure Profile at the burst of the Rupture Disk (Sample: AIBM, Orifice: Diameter: 1.5mm)

の放出とちょうどつり合ったため、あるいは分解生成物がオリフィス孔に見られることから固体生成物が詰

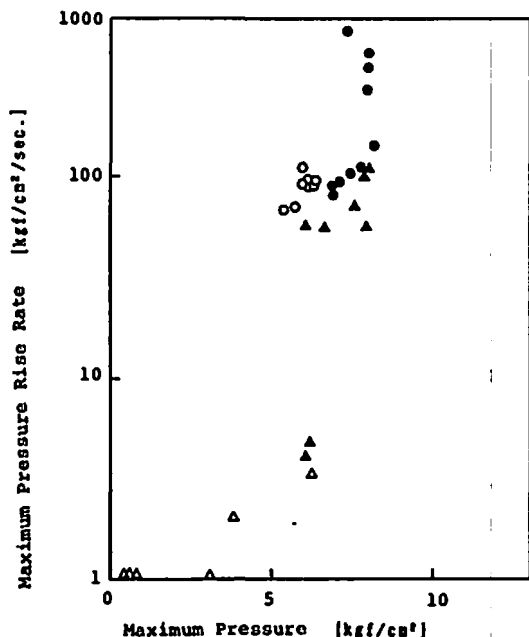


Fig. 9 Relationship between the Maximum Pressure and the Maximum Pressure Rise Rate

- : DPT, Burst
- : DPT, Not burst
- ▲ : AIBN, Burst
- △ : AIBN, Not burst

まった事によりオリフィスからの気体放出が抑制されたためなどがあげられる。

事故防止のための破裂板では、破裂圧力と最大圧力上昇速度は経験的に次の関係式が成り立つとされている<sup>9)</sup>。

[動的破裂圧力] =  $f$ [最大圧力上昇速度] + [静的破裂圧力]

ここで、 $f$ は定数である。Fig. 9に最大圧力と最大圧力上昇速度との関係を示す。実験した範囲では上式のような最大圧力上昇速度との関係は見られなかった。また、破裂圧力はばらついているが、主に最大圧力に依存し、容器内圧力が約6.5 kgf/cm<sup>2</sup>を超えた場合に破裂することがわかった。

### 3.4 圧力挙動と限界オリフィス径との関係

従来型の圧力容器試験は、米因式では破裂板が破裂する最大のオリフィス径、オランダ式では3回中少なくとも1回破裂する最大オリフィス径により物質の熱分解時の激しさを評価している。ここでは、DPTおよびAIBNについて、限界オリフィス径付近で6回中破裂板が破裂する確率を求めた。その結果をFig. 7に併記した。この結果では米因式の評価法でもオランダ式の評価法でも同じで、DPTの限界オリフィス径は1 mm、AIBNは1.5 mmとなる。従来型の試験では米

因式では24種のオリフィスがあり、多すぎるということが言われてきたが、各オリフィスの差は顕著に現れている。また、2つの物質とも容器内圧力が約6.5 kgf/cm<sup>2</sup>付近となる点で限界点となっていることがわかる。したがって、Fig. 7のようなプロットを行えば従来型の試験結果よりも、より精密に限界オリフィス径を決定できる。

中川は先に圧力容器内の圧力変化を測定し、限界オリフィス径と圧力挙動との関係を探った結果、限界オリフィス径は最大圧力上昇速度の平方根にほぼ比例するという結論を得ている<sup>9)</sup>。しかし、これは実験した範囲に限られるものと考えられる。なぜなら、破裂板が破裂するためには必ず破裂板を引っ張り、破裂に至らしめるだけの圧力が必要であり、どれほど速く分解しても圧力が十分に上昇しなければ破裂板は破裂しないためである。

### 4. まとめ

本研究では圧力測定型の圧力容器試験と従来の破裂板式の試験とを比較するため、破裂板が取り付けられるような測圧型圧力容器を試作した。この試験容器を実際の物質に適用した結果、オリフィスが付いた場合の圧力挙動および破裂板が付いた場合の圧力挙動を調べることができた。実験した範囲では破裂板は容器内圧力が約6.5 kgf/cm<sup>2</sup>を超えた場合に破裂することがわかった。また、破裂板が破裂する限界オリフィス径は圧力を測定することによって予測できることがわかった。

### 文 献

- 1) 吉田忠雄著、「化学薬品の安全」、大成出版社(1982)
- 2) Economic Commission for Europe, "European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road (ADR) and Protocol of Signature", Vol. 2, United Nations (1978).
- 3) 危険物技術研究会編、「危険物確認試験実施マニュアル」、新日本法規出版(1989)
- 4) 渡辺正俊、和田有司、松永猛裕、伊藤 葵、田村昌三、吉田忠雄、「自己反応性物質の熱分解の危険性評価試験-測圧型圧力容器試験の試験容器とその性質」、安全工学, 27(5), 274(1988)
- 5) United Nations, "Recommendations on the transport of dangerous goods. Tests and Criteria. 1st Edition", United Nations Publication, ST/SG/AC. 10/11/Add. 1(1988).
- 6) 村永浩太郎、松永猛裕、田村昌三、安部隆幸、吉田忠雄、「Mk III 弾動臼砲の性能と応用(X)-弾動

- 臼砲を用いた爆発性物質の衝撃感度の測定法-」工業火薬, 46(3), 162(1985)
- 7) 松永匡裕, 池田義之, 平井靖男, 荻井英彦, 吉田忠雄, 「弾道振子による有機過酸化物の伝爆性および静的爆発威力試験法の研究」, 安全工学, 24(5), 247(1985)
- 8) 難波桂芳監修, 「爆発防止実用便覧」, サイエンスフォーラム, (1983)
- 9) 中川 登, 「圧力容器試験における圧力変化1」, 安全工学, 18(1), 14(1979)

---

### Measurement of the Pressure Profile at the Burst of the Rupture Disk in the Pressure Vessel Tester and Estimation of the Critical Orifice Diameter

by Masatoshi WATANABE\*, Takehiro MATSUNAGA\*\*, Mitsuaki IIDA\*\*  
Noboru ISHIKAWA\*\* and Katsumi TANAKA\*\*

The US Pressure vessel tester was revised in order to measure the pressure profile at the burst of the rupture disk. And four reactive chemicals were tested to compare the pressure profile with the critical orifice diameter by the conventional pressure vessel test. As the results, it was shown that the rupture disk was burst when the pressure in the vessel rose to about 6.5 kgf/cm<sup>2</sup>. Thus, the critical orifice diameter can be estimated by measuring the pressure profile in the vessel.

(\*Koriyama Factory, Nippon Peroxide Co., Ltd., 2-54, Tanishima-cho, Koriyama, Fukushima 963

\*\*Safety Chemistry Division, National Chemical Laboratory for Industry 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305)

- 臼砲を用いた爆発性物質の衝撃感度の測定法-」工業火薬, 46(3), 162(1985)
- 7) 松永匡裕, 池田義之, 平井靖男, 荻井英彦, 吉田忠雄, 「弾道振子による有機過酸化物の伝爆性および静的爆発威力試験法の研究」, 安全工学, 24(5), 247(1985)
- 8) 難波桂芳監修, 「爆発防止実用便覧」, サイエンスフォーラム, (1983)
- 9) 中川 登, 「圧力容器試験における圧力変化1」, 安全工学, 18(1), 14(1979)

---

**Measurement of the Pressure Profile at the Burst of the Rupture Disk in the Pressure Vessel Tester and Estimation of the Critical Orifice Diameter**

by Masatoshi WATANABE\*, Takehiro MATSUNAGA\*\*, Mitsuaki IIDA\*\*  
Noboru ISHIKAWA\*\* and Katsumi TANAKA\*\*

The US Pressure vessel tester was revised in order to measure the pressure profile at the burst of the rupture disk. And four reactive chemicals were tested to compare the pressure profile with the critical orifice diameter by the conventional pressure vessel test. As the results, it was shown that the rupture disk was burst when the pressure in the vessel rose to about 6.5 kgf/cm<sup>2</sup>. Thus, the critical orifice diameter can be estimated by measuring the pressure profile in the vessel.

(\*Koriyama Factory, Nippon Peroxide Co., Ltd., 2-54, Tanishima-cho, Koriyama, Fukushima 963

\*\*Safety Chemistry Division, National Chemical Laboratory for Industry 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305)