

危険物の各試験における問題点の究明について (第1報)

—落球式打撃感度試験—

Study on Questions in Each Test of Hazardous Materials (Series1)

—A Drop Ball Impact Sensitivity Test—

松原常夫*

小川弘行*

概 要

落球式打撃感度試験は危険物第1類である酸化性物質の衝撃に対する感性について危険性の評価を実施する試験である。

落球式打撃感度試験は標準物質との相対比較試験であり、塩素酸カリウムと硝酸カリウムを標準物質とし、各々の50%爆点を求め、その落高から試験物品を試験して危険性の評価を実施するものである。

実験は標準物質の量的変化、粒度変化と保存中の湿度変化における50%爆点及び爆発に要するエネルギーの変動について実施した。

その結果、量的変化及び粒度変化については50%爆点等の変動が顕著に現れ、保存中の湿度変化についても若干の影響がみられた。

The Drop Ball Impact Sensitivity Test is a test method for oxidizing materials, which are classified in Hazardous Materials Group 1, for evaluation of the danger of their sensitivity to the impact.

The Drop Ball Impact Sensitivity Test is conducted as a relative compare test of standard materials and sample materials. The standard material are Potassium Chlorate and Potassium-Nitrate. First, the 50% explosion point is obtained from the standard materials, dropping them from certain height. Then, the sample materials are dropped from the same height of the standard materials, and the danger of their sensitivity is evaluated.

We studied the change in the 50% explosion point and in the explosion energy, due to the change in the quantity, granularity, and humidity while preservation of the standard materials. In the course of our study, we observed a notable change in the 50% explosion point due to the change in the quantity and granularity, but we observed only a little change in it due to the change in the humidity while preservation.

1. はじめに

危険物の試験は「危険物の性状及び試験に関する省令(平成元年2月17日公布、2年5月23日施行)(以下試験省令という)」により第1類から第6類まで14種類とその他第4類に7種類の試験方法がある。

これらの試験方法のなかには第4類の引火点試験の一部を除いてほとんどが新しく導入されたも

のである。このため、危険物判定試験及び確認試験に必要な文献や種々のノウハウが非常に少ない。

当研究室では各々の試験について操作上の問題点、効率化、安全管理、データーのばらつきの原因等を追求している。ここでは、危険物第1類の落球式打撃感度試験について報告する。

落球式打撃感度試験は酸化剤と可燃物との混合物に衝撃を与えて爆発の容易さによって酸化剤の危険性を分類するものである。ランク付けの標準となるものは塩素酸カリウムと硝酸カリウムが選れ、可燃剤として赤リンが選れた。塩素酸カリウ

*第二研究室

ムは1.4gの鋼球による間接打撃法，硝酸カリウムは鋼球261gの直接打撃法により，40回のアップダウン法で50%爆点を決定し，試験物品が標準物質より爆発し易いか否かによってランク付けする方法である。

我々は標準物質からデーターのばらつき，誤差をできるだけ少なくするため下記事項について実験を実施した。

2. 実験項目

- (1) 標準物質の量的変化と赤リンにおける50%爆点の検討
- (2) 標準物質と赤リンの粒度変化における50%爆点の検討
- (3) 標準物質と赤リンの湿度変化における50%爆点の検討

3. 実験条件

(i) 試験機器

鶴蔵持科学機械製作所製落球式打撃感度試験機
型式KRS-RG-1006型 (写真1参照)

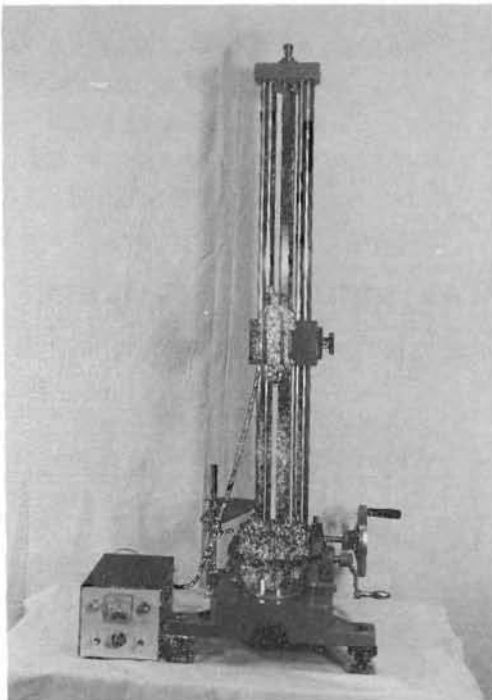


写真1 落球打撃感度試験機

(2) 環境室の設定

温度 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，湿度 $50 \pm 3\%$ の範囲内に試験環境を保持して実験を実施した。設定はエ

アコンと加湿器を使用した。

実施時期は10月下旬から12月上旬に実施し，温湿度が上記範囲に近い天候日時に努めて実施した。

落球式打撃感度試験機の設置位置は，ドラフト内とし，側面及び前面は透明アクリル板で囲み，試料挿入部のみ開口部(150×110mm)を設け，爆発時の有害煙を吸わないようにし，上部は開放とした。(写真2参照)

ドラフトによる換気は「爆」による煙の排気と温湿度の調整に使用したが鋼球の落下操作時は運転を停止して実施した。

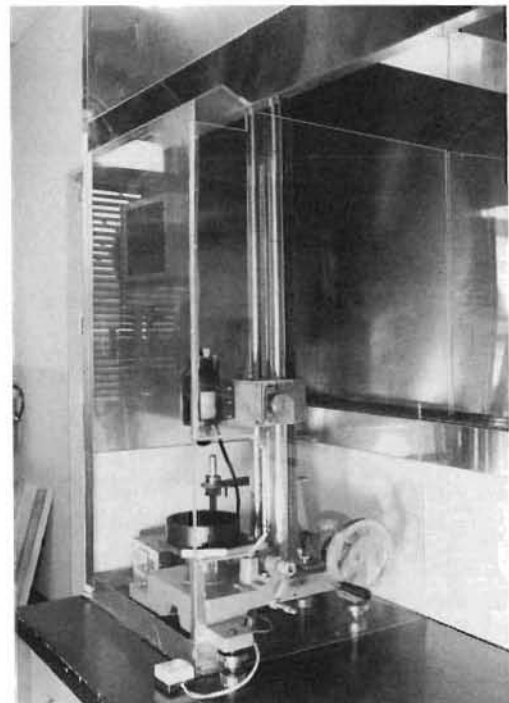


写真2 落球式打撃感度試験の実験場所

(3) 標準物質と赤リン

いづれもふるい振とう器で30分振とうし，選別したものを使用した。また，標準物質の粒度変化の実験についても，同試薬を再選別したものを使用した。(表1)

(4) 鋼球とコロ

鋼球は下記の鋼球を使用したが，粒度変化による50%爆点を求める実験については，一部落高が高すぎたり又，低すぎたりで適正な50%爆点が測定できないため，他の同規格鋼球の3gを使用して実験を実施した。(表2)

表1 標準物質と赤リン

| 試薬名 | メーカー | 純度 | 等級 | 粒度 | 備考 |
|---------|------|-----|----|-------------------------|---------|
| 塩素酸カリウム | 昭和化学 | 99% | 1級 | 150 ~ 300 μm | 省令基準適合品 |
| 硝酸カリウム | 半井化学 | 99% | 特級 | 150 ~ 300 μm | " |
| 赤リン | 和光純薬 | 98% | 1級 | 180 μm 以下 | " |

表2 鋼球とコロ

| 鋼球とコロ | 重量 | 呼び径 | 規格 |
|------------|--------|--------|-----------------|
| 塩素酸カリウム用鋼球 | 1.4 g | 7 mm | JIS-B-1501-1988 |
| " | 3.0 g | 9 mm | " |
| 硝酸カリウム用鋼球 | 2.61 g | 4.0 mm | " |
| 鋼製コロ | — | 12 mm | JIS-B-1506-1976 |

(5) その他

一連の測定は試料の作り方、試料のコロへの置く位置など個人差があるので、同一実施者が1日単位で実験した。

その他については試験省令に基づく方法により実施した。

4. 実験及び結果

(1) 標準物質の量的変化と赤リンにおける50%爆点の検討

標準物質の塩素酸カリウムについては2mg、硝酸カリウムについては5mgと同量の赤リンを試験にとるが、1物件の危険性評価をするのに約160回の試験回数を必要とする。このため目視により適量をミクロスパーテルでとるが量的変化によって鋼球の衝撃力は変わってくる。衝撃が変わることは50%爆点に影響があり、50%爆点、及び爆発に要するエネルギーがどのように変化するかを検討してみた。

塩素酸カリウム又は硝酸カリウムと赤リンの混合割合は1対1とし、塩素酸カリウムにあつては1~6mgの6種類、硝酸カリウムにあつては1, 3, 5, 7, 9mgの5種類について実施した。試験物品量の確認は各測定開始前に化学天秤で必要量を実測してから実験に入り、実験中はミクロスパーテルで目視により適量を取り、鋼製コロ10~20個同時に作成し、測定を開始した。測定は有効回数40回の測定結果から50%爆点を求め、各試験物品量の50%爆点を決定した。



写真3 判定及び確認試験に用いる鋼球

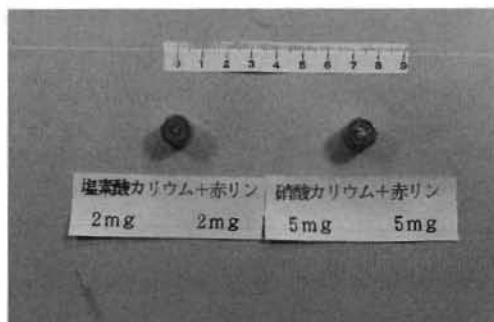


写真4 コロと試料量

標準偏差(S)については塩素酸カリウム(2mg)、硝酸カリウム(5mg)のみ、 $0.5S \leq 0.1 \leq 2S$ の範囲に入ったものを有効データとしたが、他のデータについては全て有効データとした。試験は3回実施し、その50%爆点値を表3、4及び図1、2に示す。

表3 塩素酸カリウム+赤リンの量的変化

| 試料量 (mg) | 50% 爆点 (logH) | 落下高 h_{50} (cm) | 爆発 E_{50} (mJ) | 標準偏差 (S) | 温度 (°C) | 湿度 (%) |
|----------|---------------|-------------------|------------------|----------|---------|--------|
| 1 | 0.81 | 6.46 | 0.89 | 0.267 | 20.8 | 50.5 |
| 2 | 0.74 | 5.50 | 0.75 | 0.179 | 20.3 | 50.6 |
| 3 | 0.79 | 6.17 | 0.85 | 0.180 | 20.5 | 49.7 |
| 4 | 0.87 | 7.41 | 1.02 | 0.180 | 21.1 | 49.6 |
| 5 | 0.93 | 8.51 | 1.17 | 0.182 | 20.8 | 50.1 |
| 6 | 1.03 | 10.72 | 1.47 | 0.262 | 20.3 | 49.8 |
| 7 | 1.10 | 12.59 | 1.72 | 0.179 | 20.7 | 51.0 |

表4 硝酸カリウム+赤リンの量的変化

| 試料量 (mg) | 50% 爆点 (logH) | 落高H ₅₀ (cm) | 爆発E ₅₀ (mJ) | 標準偏差 (S) | 温度 (°C) | 湿度 (%) |
|----------|---------------|------------------------|------------------------|----------|---------|--------|
| 1 | 0.73 | 5.37 | 137 | 0.128 | 20.0 | 50.5 |
| 3 | 0.82 | 6.61 | 169 | 0.080 | 20.2 | 51.0 |
| 5 | 0.89 | 7.76 | 198 | 0.101 | 20.4 | 50.4 |
| 7 | 0.99 | 9.77 | 250 | 0.080 | 20.3 | 49.5 |
| 9 | 0.99 | 9.77 | 250 | 0.093 | 21.1 | 50.1 |

これより塩素酸カリウムと赤リンの混合物については、2 mgの量の50%爆点が一番低く2 mgより少量でも又、量が多くなると50%爆点は高くなり、更に標準偏差もばらつきが大きい。1 mgの量で50%爆点が高くなるのは、塩素酸カリウムと可燃剤である赤リンの混合状態及び上部コロの傾きが影響しているものと思われる。

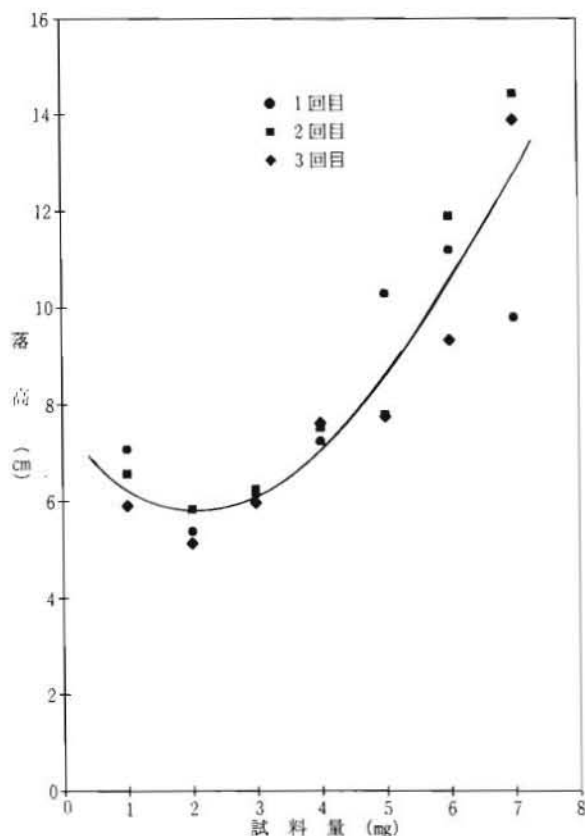


図1 塩素酸カリウム+赤リンの量的変化

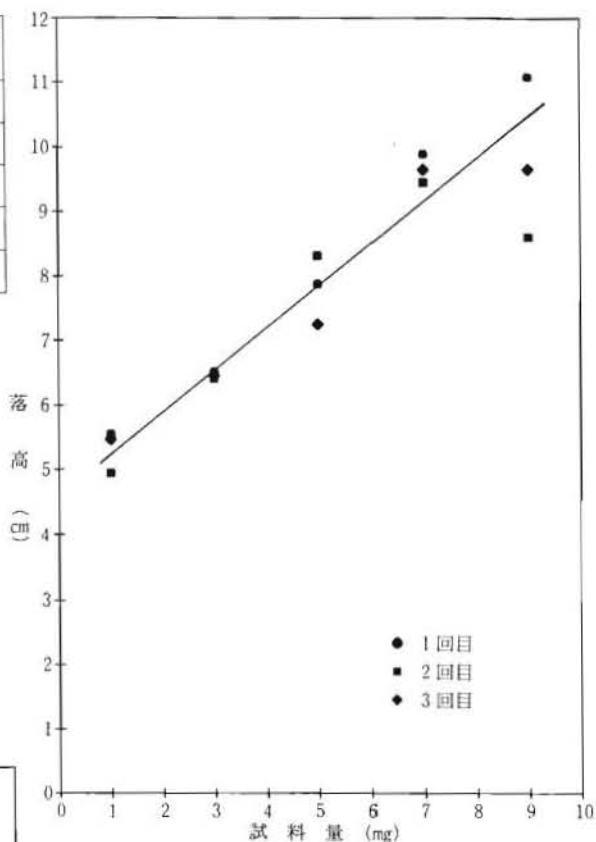


図2 硝酸カリウム+赤リンの量的変化

硝酸カリウムと赤リンの混合物は量が少ない程50%爆点は低く、量が多くなるにつれて50%爆点は高くなっている。標準偏差はこの位の量ではほとんど基準内に入り大きな差はなかった。

(2) 標準物質等の粒度変化における爆発エネルギーの検討

標準物質の粒度状態によって50%爆点及び爆発に要するエネルギーがどのように危険性評価に影響するか実験してみた。

粒度は塩素酸カリウム及び硝酸カリウムともに74 μ m以下、74~150 μ m、150~300 μ m、300~1180 μ mの4種類に網ふるいで区別して実験した。粒度74 μ m以下の塩素酸カリウムの実験については規定鋼球1.4gでは50%爆点が高くなりすぎて適正なデータが得られにくいため、3g鋼球を用いて実験を実施した。試験は各3回実施し、表5、6及び図3、4に示した。

表5 塩素酸カリウムの粒度変化による危険性

| 試料粒度 (μm) | 50% 爆点 (logD) | 落高H ₅₀ (cm) | 爆発E ₅₀ (mJ) | 標準偏差 (S) | 温度 °C | 湿度 (%) | 備考 |
|-----------|---------------|------------------------|------------------------|----------|-------|--------|--------|
| 74 以下 | 1.14 | 13.80 | 4.06 | 0.146 | 20.7 | 50.3 | 3φ鋼球使用 |
| 74~150 | 1.27 | 18.62 | 2.55 | 0.143 | 20.8 | 51.3 | 1.4φ " |
| 150~300 | 0.80 | 6.31 | 0.86 | 0.154 | 21.5 | 50.2 | " |
| 300~1180 | 0.74 | 5.50 | 0.75 | 0.247 | 21.7 | 50.7 | " |

表6 硝酸カリウムの粒度変化による危険性

| 試料粒度 (μm) | 50% 爆点 (logD) | 落高H ₅₀ (cm) | 爆発E ₅₀ (mJ) | 標準偏差 (S) | 温度 °C | 湿度 (%) | 備考 |
|-----------|---------------|------------------------|------------------------|----------|-------|--------|----------|
| 74 以下 | 0.84 | 6.92 | 177 | 0.129 | 20.9 | 49.6 | 261φ鋼球使用 |
| 74~150 | 0.91 | 8.13 | 208 | 0.090 | 21.5 | 51.5 | |
| 150~300 | 0.90 | 7.94 | 203 | 0.086 | 20.5 | 50.8 | |
| 300~1180 | 0.90 | 7.94 | 203 | 0.118 | 20.6 | 50.4 | |

この結果、塩素酸カリウムについては粒度が細かい程50%爆点が高く爆発に要するエネルギーが大きくなり、150μm以下になるとそ

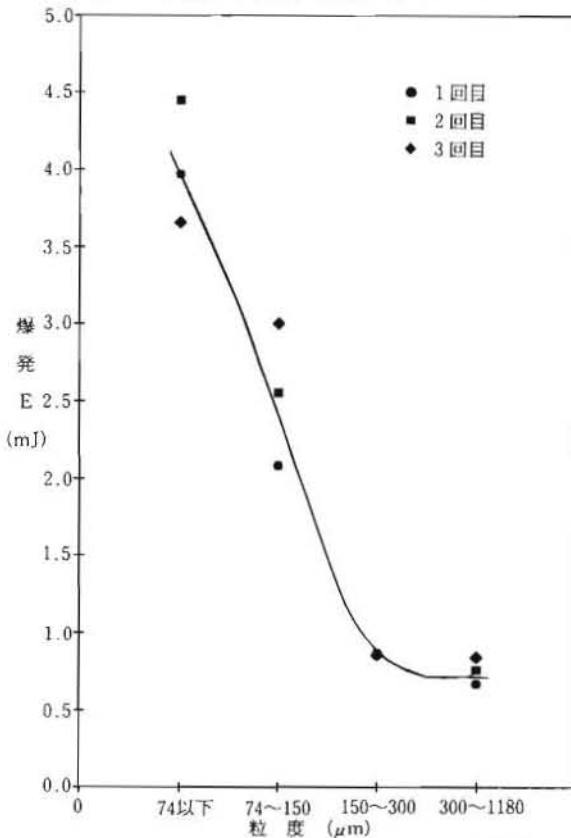


図3 塩素酸カリウムの粒度変化による危険性の差が極端に現れる傾向を示した。試料の粒度が大きいと上部コロが下部コロとうまく重

ならず、平行にならないために落球の衝撃に差が生じ、標準偏差が大きくなる一因となった。逆に、硝酸カリウムは平均的に見ると粒度が細かい程50%爆点が高く、爆発に要するエネルギーが小さいが、塩素酸カリウムに比べ、それ程大きな変動ではなかった。

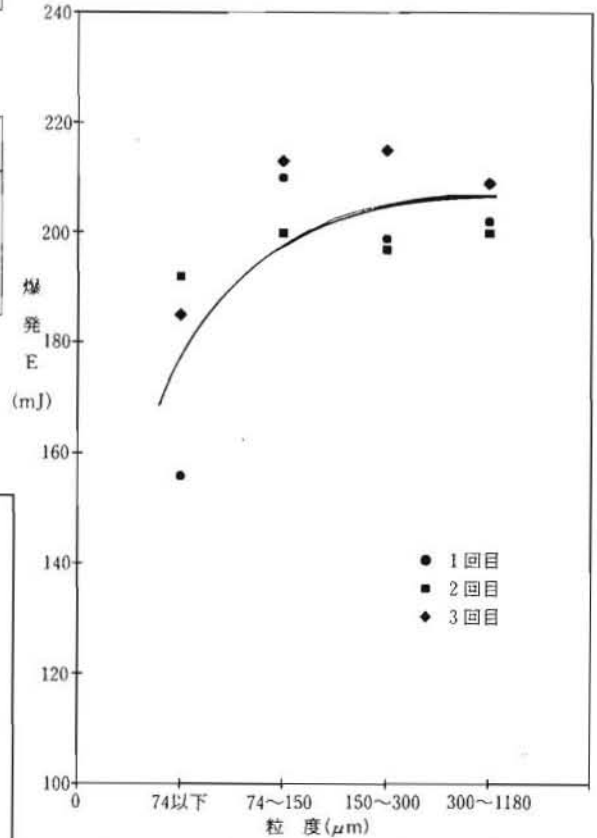


図4 硝酸カリウムの粒度変化による危険性

(3) 標準物質及び赤リンの湿度変化における50%爆点の検討

塩素酸カリウム、硝酸カリウム及び赤リンをそれぞれ5%、20%、50%の湿度に保持した4種類のデシケーターに入れ、24時間以上同状態に放置したものを実験に使用した。実験室は温度20±2°C、湿度50±3%内で通常の操作方法で実施した。

その結果を表7、8及び図5に示す。

この結果、塩素酸カリウムは湿度が高くなるにつれて50%爆点は上り、硝酸カリウムは湿度にそれほど大きな影響は受けない。むしろ、湿度が高い程50%爆点は下がる。

表7 塩素酸カリウムと赤リンの湿度変化

| 湿度 (%) | 50% 爆点 (logH) | 落高H ₅₀ (cm) | 爆発E ₅₀ (mJ) | 標準偏差 (S) | 温度 (°C) | 湿度 (%) |
|--------|---------------|------------------------|------------------------|----------|---------|--------|
| 5 | 0.75 | 5.62 | 0.77 | 0.170 | 21.5 | 48.3 |
| 20 | 0.82 | 6.61 | 0.91 | 0.167 | 21.8 | 49.6 |
| 50 | 0.88 | 7.59 | 1.04 | 0.184 | 20.6 | 49.0 |

表8 硝酸カリウムと赤リンの湿度変化

| 湿度 (%) | 50% 爆点 (logH) | 落高H ₅₀ (cm) | 爆発E ₅₀ (mJ) | 標準偏差 (S) | 温度 (°C) | 湿度 (%) |
|--------|---------------|------------------------|------------------------|----------|---------|--------|
| 5 | 0.92 | 8.32 | 213 | 0.082 | 20.6 | 50.5 |
| 20 | 0.87 | 7.41 | 190 | 0.085 | 21.3 | 51.0 |
| 50 | 0.90 | 7.94 | 203 | 0.093 | 21.0 | 49.5 |

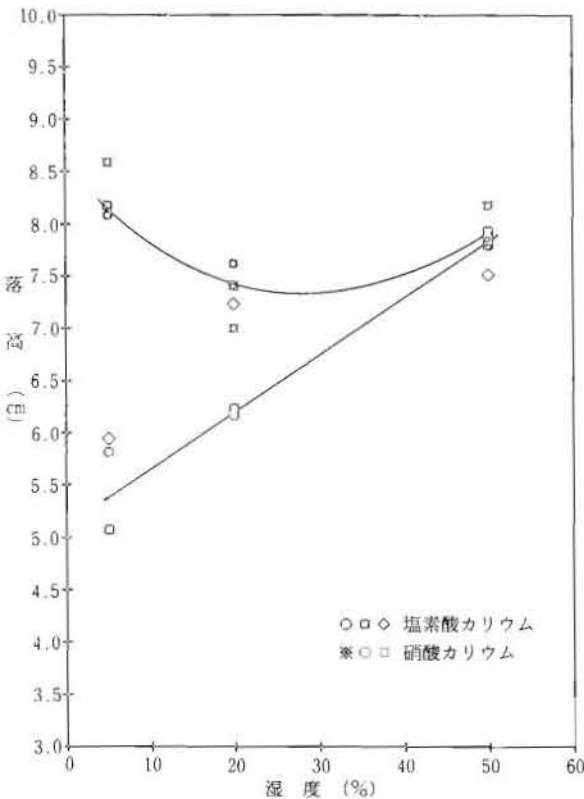


図5 塩素酸カリウム及び硝酸カリウムと赤リンの湿度変化

5. まとめ

これらの実験から確認された事項についてまとめると次のとおりである。

- (1) 塩素酸カリウムと赤リンの量的変化について

では、規定量である塩素酸カリウム 2 mg、赤リン 2 mgが一番50%爆点が低く、2 mgより量が多くても少なくても50%爆点は上昇し、かつ標準偏差も大きくなる。

- (2) 硝酸カリウムと赤リンの量的変化については量が多くなるにつれて50%爆点は高くなる。標準偏差は大きな変化はない。



写真5 塩素酸カリウムの落球式打撃感度試験

- (3) 塩素酸カリウムは粒度が小さい程50%爆点は高くなり、爆発に要するエネルギーは規定粒度150 μ m未満になると急に高くなる。特に74 μ m以下になると規定鋼球1.4gでは落高が高くなり過ぎて測定できない
- (4) 硝酸カリウムは塩素酸カリウムとは逆に粒度が小さい程50%爆点は低くなる。74 μ m以上は大きな変化はないが74 μ m未満になると急に低下する。
- (5) 試験物品の粒度変化による危険性評価においても一般的に粒度の細かいもの程危険性は高いが、粒度の大きいもの程危険性の高い物品もあるのでいちがいに言えない。
- (6) 湿度変化による実験では塩素酸カリウム及び硝酸カリウムとも湿度の影響を受け、湿度が高くなれば50%爆点は高くなる傾向にあるが、あまり大きな変化はない。

しかし、他の試験物品には吸湿性の高いものもあるのでデシケーターの湿度は常に一定に保持し、また実験時コロに赤リンと混合した後も出来るだけ早く且つ、一律の操作要領で実施する必要がある。



写真6 一定温度におけるデシケーターでの保存状況

6. おわりに

落球式打撃感度試験は試験実施者による人的影響、赤リンの経年変化による影響、試験実施室の温度、湿度の相違による影響等は標準物質と試験物質の双方に同じ影響をあたえ、50%爆点に変動があるけれども相対比較試験のため危険物の危険性評価には大きな支障はない。しかし、標準物質の粒度状態、鋼製コロへ載せる試料量のばらつき更に標準物質と試験物質の保存場所の違い等によって危険性評価は異なってくる。特に塩素酸カリウムを標準物質とする50%爆点は鋼球1.4gと軽量のため、衝撃に対する変化が顕著にあらわれ

ている。

データーのばらつきを少なくし、常時適正な危険性評価を実施するためには標準物質の粒度を150~300 μm よりももっと狭め212~250 μm の網ふるいを使用し選別したり、また試料量をひとつひとつ計量することが現実的に困難なため、計量した見本を常に置き、比較しながら実施したり、ミクロスパーテルを改造し適正量が分取できるようにすることが必要である。更に試験物品の粒度についても、現在1180 μm の網ふるい通過物を試験に使用しているが、標準物質を例にとっても大きな差があり、試験物品の粒度を細かく測定し、データーのバックデーターとして記録しておく必要がある。

7. 参考文献

1. 危険物確認試験実施マニュアル (新日本法規)
2. 反応性科学物質と火工品の安全 (吉田忠雄・田村昌三編著 大成出版社)
3. 安全工学 硝酸カリウム-赤リン混合物の落球式打撃感度。落球試験による酸化剤-可燃物混合物の爆発危険性分類法 vol 28 No 2 (1989)
4. 安全工学 酸化剤の反応性と危険性の評価 vol 26 No 5 (1987)