

# ダンパーオイルの容器内熱挙動解析

岸本 健

## Analytical Approach for Thermal Behavior of Dumper Oil in Shock Absorbers

Ken Kishimoto<sup>\*1</sup>

**Synopsis:** Silicon Oil and Mineral Oil are used as the working fluid of shock absorber. Recently, these large scale oil dumpers are frequently provided for seismic isolation for earthquake in buildings. Many of the oil dumper have a structure of a oil-filled airtight cylinder. When these cylinders were heated from external heat source, like fire, oil will be thermally expanding and the cylinder pressure will be increasing. Then, if the fire makes a pin hole or a small crack on cylinder, oil may be belch out in the air. Jet of oil and its vapor from cylinder brings the spread of fire and the defects of fire extinguishing. In the first report of this research, the results of calculations of pressure behavior by lumped parameter method are shown. the experimetal results will be reported soon. These two kinds of oil behave similar characteristics, but it can be shown that the difference of the pressure increasing rate or  $P-T$  curves are come from the difference of physical characteristics of oil like bulk modulus and elasticity and solubility. As a result, silicon oil has a slightly increasing rate of pressure changes by its large solubility. And comparing these results with experimental, and good agreement are found between this calculation and the experiments.

要旨: シリコンオイルや鉱物油はショックアブソーバーとして、ダンパーに用いられる。近年、巨大なダンパーが多くのビルの免震構造の要素として使用されることが多くなった。このダンパーは極めて有効な制震、免震機構であるが、容器にオイルが密閉された構造をしている。このダンパーは火災などで外部から加熱されると熱膨張によって高圧になり、亀裂などから内容物を噴出させ、火災延焼や消防士の消火活動の障害となると危惧されてきた。この研究ではこの容器の加熱による圧力上昇をシミュレーションして、ダンパーが火災などによって外部から加熱された場合の挙動を、実験と解析で求め、これらの危惧に対する一知見を提供する。この報告の第一報では、集中常数法でこの圧力の上昇を解析した結果を示した。用いた資料はシリコンオイルと鉱物油である。この2つは温度-圧力の変化ではよく似た挙動を示す。しかし、体積弾性率と空気の溶解度の違いによって、シリコンオイルの方が僅かに圧力上昇は大きくなることが解った。

**Keywords:** dumper oil, high pressure, simulation for  $P - T$ , disaster control, fire safty

### 1 はじめに

現在、多くのビルや家屋、設備にシリンダー型の制震ダンパーが用いられている。このダンパーには、鉱物油やシリコンオイルが用いられており、非常に有効な免震・制振手段であるが、建物に用いる場合には、シリンダー内のオイル量が多量になり消防法による制限を受ける可能性がある。

この制限は、このシリンダーが火災で火炎に曝され

た場合、内部のオイルは膨張して爆発する危険性があるかも知れないという危惧から受ける制限である。

このようなケースでの加熱による内部のオイルの噴出量を見積る必要があり、オイルシリンダーから漏れて、どのような状態で燃焼するのか推定する必要がある。さらに、この実験でその危険性の程度を知ること、事前に事故発生を抑えるとともに、危険性を回避した設計を可能にすることができる。

一般にシリンダーなどの密閉容器に液体が入っている場合、非圧縮性の液体の膨張は大きな圧力を作り出す。しかし、気体とともに容器内にある場合には気体の高い圧縮性のために容器内圧力の上昇は低く抑えられる。

<sup>\*1</sup> 国土館大学理工学部  
School of Science and Engineering, Kokushikan University

この報告には、圧力容器にオイルとわずかな空気を封入して加熱する実験を行った結果を記述した。加熱すると、オイルの熱膨張で容器内圧力が増加し、空気は全量オイルに溶解することがわかり、気体の容積がなくなると、低温でも温度上昇に対して急激な圧力上昇が起こることが解った。この現象を熱力学的方程式で解析し、実験を説明した。用いるオイルの正確な熱物性値が不明であるための計算誤差は避けられない。この誤差を最小にするために工夫し、空気のオイルへの溶解と容器の熱膨張とを考慮してシミュレーション実験を行い、圧力上昇の様子を知ることができた。

この報告では解析の部分のみを報告する。

## 2 実験

### 2.1 実験装置

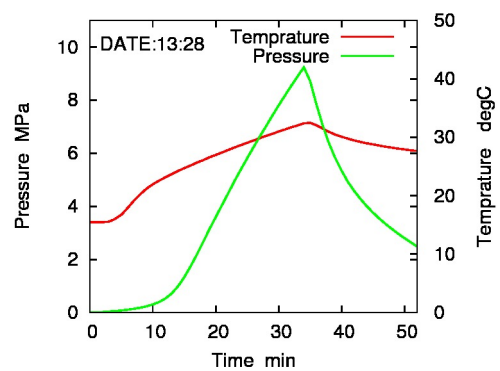
この実験では、ヒータを備えた圧力容器を用意して、その中にオイルを入れて加熱し、温度と圧力、および内容物の体積変化を計測した。

これは、爆発を模擬する実験ではない。オイルの  $P$ - $V$ - $T$  と相変化して蒸気になる条件、空気などの非凝縮性気体と一緒に加熱された場合の熱力学的挙動を求めれば、そのデータを外挿して、実験室で実験できないほどの高温、高圧の熱挙動を推測できる。

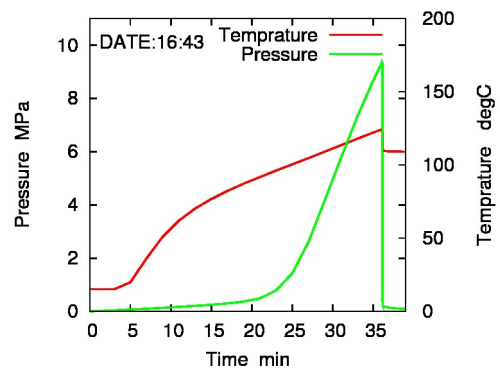
この外挿にはもちろん制限がある。その仮定を箇条書きにすると

1. 設定温度範囲でオイルは変質しない  
オイルが沸騰して蒸発したり、熱分解を起こす温度範囲の外挿には使用できない。
2. シリンダー内部の温度は一様であるとする。実際には自然対流による温度分布を持つが、オイルはその平均温度で挙動する。
3. 計算で設定する温度範囲では、オイルが火炎に曝されたり、金属表面で一部分解して酸化されたり、炭素析出や Si 析出することがあるが、物性値は変化しない。
4. 封入した気体は非凝縮性である。

実験装置は、図1のシステムとなっており、図2のように圧力容器と液面計で構成される。そして、圧力容器には攪拌装置を備えなければならないが、諸制約があるためここでは自然対流下での実験となる。



(a) HOD-32 ( $V_g/V = 0.3\%$ )



(c) SiliconB ( $V_g/V = 9.3\%$ )

図3 微小気体体積時の容器内圧力と温度の変化の記録の一例

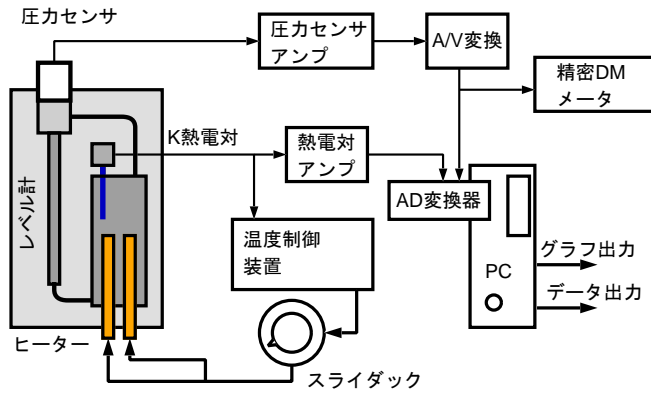


図1 実験装置のシステム

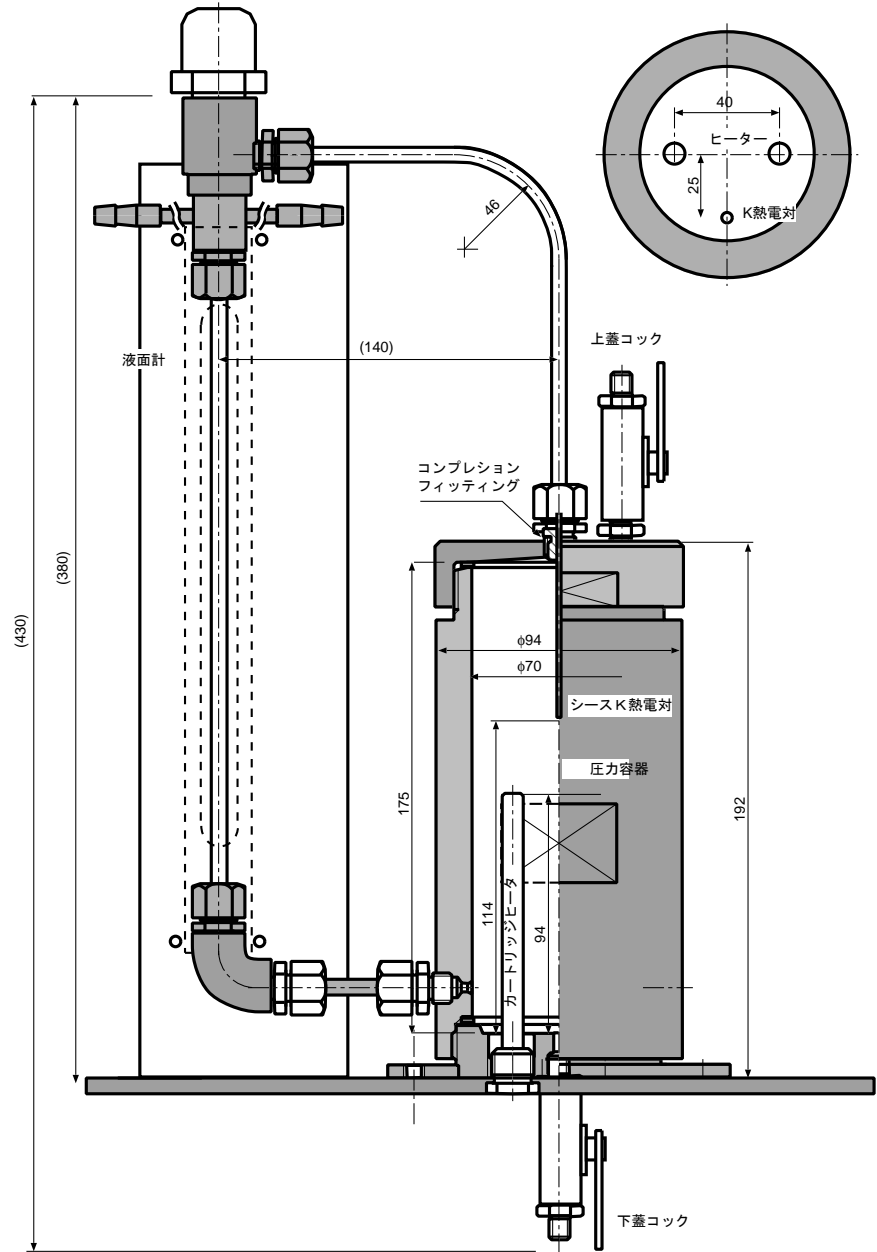


図2 ダンパーオイル熱挙動計測用圧力容器と液面計

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 昇温実験

昇温実験はこの研究の主たる実験である。ここでは2種の実験を行う。

一つは、ヒータで容器に密閉したオイルを加熱して、その  $P$ - $T$  線図を書く。もう一つの実験では、オイルを昇温した後、急速にコックを開き、噴出するオイル容積を測定するものである。この実験の報告は別の論文に譲る。

**微量気体体積条件** 所定の量 (610cc) のオイルを容器に入れる。この時、図 2 の液面計にセットしたスケールで 200mm の位置になり、気体の体積は 1.33cc であり、体積割合では約 0.22% となる。気液界面面積はガラス管と連結間の狭い範囲で、 $0.08\text{cm}^2$  である。

**気体封入条件での実験** 気体を入れた実験では、オイルの量を 560cc としてスケール 160mm 付近にセットする。気体体積は 56cc であり、気体の割合は約 10% である。そして、気液界面面積はオイルの熱膨張によって圧力容器内からガラス管と連結間に入るまでは、 $38.5\text{cm}^2$  である。

図 3-(c) では 36 分時にコックを開けてオイルを噴出させた結果である。液相の温度は断熱的に約  $18^\circ\text{C}$  下がり、圧力は一気に大気圧付近にまで下がる。

## 2.3 実験条件

実験に供した資料はシリコンオイル 3 種類と鉍物油 2 種類である。

以上の実験の記録の一例を図 3 に示す。この実験では次のことが懸念される。

1. 圧力容器内の温度は一樣ではない、ヒータから発生した自然対流の上昇流は表面で U ターンして容器の底まで戻ってくる。
2. オイルに溶解する空気は、飽和溶解度にはならない。気液界面付近でのみ飽和になる。

これらは実験値と計算値の誤差として評価する。

## 3 シミュレーション計算

### 3.1 計算の目的と目標

実験では装置の耐久性から圧力と温度の関係に関して、一部の特性しか得られない。しかし、実験は計算

では他に得ることのできない多くの知見も得ることができるため、重要である。この論文では実験と計算がそれぞれを補完しているが、計算を主体としているので、計算でのみ得られる知見を箇条書きにした。

1. 非常に大きな圧力まで加熱したときの圧力と温度の履歴
2. 容積の大きなシリンダーでの挙動
3. オイルの沸点もしくは熱分解温度以上の挙動

シリコン油には沸点のデータが存在しないようである。これは、沸点よりも熱分解点が低温にあるために熱分解点までは液体の状態であり、熱分解点に達するときにはすでに物質の形態が変化して、低分子量の物質に分解していくためと思われる。

このシミュレーションは、時間の関係で 3 次元で流動を含んだ大規模なものにはせず、圧力容器内を気体と液体、加えて圧力容器という 3 つのブロックにし、それぞれを集中定数として扱った。これを解くために C 言語によるプログラムを作成した。

### 3.2 計算に必要な物性値の見積

対象としているオイルは、危険物第 4 種第 3 石油類および第 4 石油類とシリコン油である。

この研究の目的は、加熱によって起こる圧力上昇とフェールトラップ (故意に設定した弱点部分) の設定と、その破壊によって起きる内容物 (液体か気体) の流出による圧力降下と流出の状態をシミュレーションすることである。その完全な計算には物質の三態図 (Solid-Liquid-Gas 図、 $P$ - $v$ - $T$  状態図) を完成させる必要がある。容器内のオイルの  $P$ - $T$  シミュレーションには、体積弾性率 (圧縮率)、熱膨張率、空気の溶解度と溶解速度が必要であり、オイルの燃焼には発熱量、比熱、蒸気圧、引火点などが必要になる。これらの物性値の一部は、流体の熱物性値<sup>(9)</sup> や、石油便覧<sup>(1)</sup>、理科年表 2009<sup>(3)</sup> から得ることができるが、溶解速度や容器内の溶解度分布は実験条件で異なる。

試供されたオイルのすべてについて、詳細な物性値 (温度依存性と圧力依存性) の資料を揃えることができなかった。そこで、これらの物性値は、大まかに、シリコンオイルと鉍物油に分けて物性値を調査し、不足したところは、概略値が判るように実験で補って、適用した。

#### 3.2.1 熱膨張率

大気圧下の熱膨張率に関しては、資料を得ることができた。しかし、高圧下の熱膨張率に関しては、デー

表 1 液体の物性値

液体名	比重量 $\rho$ kg/m <sup>3</sup>	体積膨張率 $\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$	比熱 $c$ kJ/kgK	圧縮率 $\kappa$ GPa	表面張力 kg/m
シリコンオイル	950	0.954	1.851	1.65	20.5
鉱物油	950	0.754	1.934	1.6	29.7
エチルエーテル	714	1.656	2.325	0.78	16.5
ベンゼン	879	1.237	1.735	1.24	28.9
グリセリン	1,261	0.505	2.425	4.43	63.5

表 2 液体の物性値 (その 2)

液体名	蒸発潜熱	蒸気圧 kPa			沸点
	kJ/kg	( $^{\circ}\text{C}$ )	( $^{\circ}\text{C}$ )	( $^{\circ}\text{C}$ )	$^{\circ}\text{C}$
鉱物潤滑油	780	-	-	-	> 300
エチレングリコール	1220	0.0134(25)	-	-	197
シリコンオイル	180	0.170(25)	-	-	150
グリセリン	159	0.10(120)	0.95(160)	6.33(200)	290

タを得ることができなかった。そこで、次の熱力学の関係式を用いた。温度を  $T$ 、体積を  $V$ 、圧力を  $p$ 、添え字  $l$  は液体、 $g$  は気体を表すものとして、等温圧縮率  $\kappa = -\frac{1}{V_l} \left( \frac{\partial V_l}{\partial p} \right)_T$  と熱膨張率  $\beta = \frac{1}{V_l} \left( \frac{\partial V_l}{\partial T} \right)_p$  の間には

$$-\left( \frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \beta}{\partial p} \right)_T \quad (1)$$

という関係がある<sup>(7)</sup> ことを利用して、シリコンオイルの物性値は、信越化学の WEB サイト、東芝シリコンの WEB サイトの技術情報から入手した。つまり、大気圧  $p_0$  にあるオイルのある温度  $T$  での熱膨張率を  $\beta_0$  とすると、

$$\begin{aligned} \beta(T) &= \beta_0(T) + \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial \beta}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \beta_0(T) - \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_p dp \end{aligned} \quad (2)$$

として  $\beta$  の圧力依存性を求めた。その結果を図 4 に示した。

### 3.2.2 圧縮率

圧縮率  $\kappa$  のデータは熱膨張率に比べて多く入手できるが、精度のあるものは少ない。そこで、弟子丸ら<sup>(4)</sup> や濱部<sup>(2)</sup> の論文を参照して式を作り、図 5 に示すよ

うな値とした。この式は圧力に対する体積減少率が、

$$\frac{\Delta V_l}{V_l} = a \log \left( \frac{p}{b} + c \right) \quad (3)$$

で近似できるために、圧縮率 (体積弾性率の逆数) はこの式を圧力で微分して、

$$\kappa = \frac{a}{b} \frac{1}{(p/b) + c} \quad (4)$$

と単純になる。この式を用いて加圧によって生じる体積変化から圧縮率を計算することができる。

オイルは気体が混入しやすい。気体が混入すると体積弾性率 ( $1/\kappa$ ) は変化する。この変化の割合は、体積弾性率で記述してある東京計器の技術資料<sup>(8)</sup> から、圧縮率を用いて書き直すと、

$$\kappa' = \kappa_1 + x(\kappa_2 - \kappa_1) \quad (5)$$

ここで、 $\kappa_2$  は気体の圧縮率 ( $= -\frac{1}{p}$ )、 $\kappa_1$  はオイルの圧縮率、 $x_0$  は 1 気圧における体積混合比であり、 $x$  は加圧時の体積混合比である。

$$x = 1 - \frac{1}{1 + \frac{x_0}{1 - x_0} \frac{1 - \kappa_2 \Delta P}{1 - \kappa_1 \Delta P}}$$

これは減圧時に溶解した気体が気泡になって混入したときの圧縮率であるので、今の計算には用いない。

### 3.2.3 空気の溶解度

オイルに圧力を掛けると、体積当たり水の数倍の気体を溶解することがわかっており、無視できないパラメータである。さらに、オイルが空気を溶解すると、溶解度によって密度や粘性係数が変わってくるために重要な因子となる。

この溶解度は、ヘンリーの式で表すのが便利である。ヘンリーの式は

$$p = Hx \quad (6)$$

である。ここで、 $p$ : 溶質の気相中の分圧 Pa、 $x$ : 液相中の溶質の濃度 mol/m<sup>3</sup> である。

空気がオイルに溶解するとき、窒素 N<sub>2</sub> と酸素 O<sub>2</sub> は同じ溶解度を持たない<sup>(6)</sup>。そのため、詳細な検討をここで言うところで行う実験のように密閉容器を用いると溶解度の大きな O<sub>2</sub> が選択的に吸収され、残る気体には N<sub>2</sub> 分が多くなる。

窒素 N<sub>2</sub> と酸素 O<sub>2</sub> それぞれの溶解度を  $\zeta_{O_2}$ 、 $\zeta_{N_2}$  とし、それぞれの分圧を用いて、

$$\zeta = \frac{p_{N_2}}{p_{N_2} + p_{O_2}} \zeta_{N_2} + \frac{p_{O_2}}{p_{N_2} + p_{O_2}} \zeta_{O_2} \quad (7)$$

という計算を行う。それぞれの溶解速度は不明であるが、同じ溶解速度を持っている場合には、

$$-\frac{dn_{N_2}}{dt} = K \frac{p_{N_2}}{p_{N_2} + p_{O_2}} \zeta_{N_2} \quad (8)$$

$$-\frac{dn_{O_2}}{dt} = K \frac{p_{O_2}}{p_{N_2} + p_{O_2}} \zeta_{O_2} \quad (9)$$

のように気体部分からそれぞれの成分が分離して溶解することになる。

### 3.2.4 溶解度と物性値の関係

空気の溶解したオイルの物性値についての知見は全くといっていいほど存在していないので、空気の溶解度によって、膨張率や体積圧縮率は変化しないとした。

## 3.3 容器内圧力と温度の関係式の導出

温度を  $T$  K、体積を  $V$  m<sup>3</sup>、圧力を  $p$  Pa とし、液体の熱膨張率  $\beta$  は

$$\beta = \frac{1}{V_l} \left( \frac{\partial V_l}{\partial T} \right)_p \quad (10)$$

液体の体積圧縮率  $\kappa$  は

$$\kappa = -\frac{1}{V_l} \left( \frac{\partial V_l}{\partial p} \right)_T \quad (11)$$

で表わせる。体積圧縮率の逆数を体積弾性率という。理想気体では熱膨張率は

$$\beta_g = \frac{1}{T} \quad (12)$$

体積圧縮率は

$$\kappa = -\frac{1}{p} \quad (13)$$

で表わせる。

熱力学量は全微分量であるので、

$$\delta V = \left( \frac{dV}{dp} \right)_{T,n} \delta p + \left( \frac{dV}{dT} \right)_{p,n} \delta T + \left( \frac{dV}{dn} \right)_{p,T} \delta n \quad (14)$$

となる。 $n$  を気体のモル数とすると、気体中から減少したモル数は液中に溶解したモル数になるので、液体部分では密閉した容器内では

$$\delta V_l = -\kappa V_l \delta p + \beta V_l \delta T + \left( \frac{dV_l}{dn_l} \right)_{p,T} \delta n_l \quad (15)$$

気体部分は

$$\delta V_g = -\frac{V_g}{p} \delta p + \frac{V_g}{T} \delta T + \frac{V_g}{n_g} \delta n_g \quad (16)$$

というように、各部分の容積変化を記述できる。

容器に非凝縮性気体(空気)と液体が入っており、加熱されると、この2つの相は膨張するだけではなく、液体は蒸発する。この蒸気は、圧力と温度で決まる(クラウジウス-クラペイロンの関係)となる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(v_g - v_l)} \quad (17)$$

### 3.3.1 容器の膨張

容器は、温度が上がれば熱膨張する。さらに圧力上昇による容器の膨張は液体や気体の膨張に比べて小さいが圧力と温度は容器内で一様として考慮する。また、容器内の圧力および容器の温度による熱膨張を考慮する。ここでは、薄肉円筒を考える。材料力学の教科書から  $V$ : 容器容積、 $D$ : 容器内径、 $\nu$ : ポアソン比、 $E_s$ : 弾性係数、 $\beta_s$ : 線膨張率、 $t = \Delta D/2$ : 円筒部肉厚として、半径  $R = D/2$ 、容器長さ  $L$  の両端が閉じた薄肉円筒容器に内圧  $\delta p$  が作用する場合は、円筒は半径方向に膨張し円周方向引張応力  $\sigma_t$  が生ずると同時に、軸方向にも引っ張られ、円筒側壁には軸方向引張応力  $\sigma_z$  も生じ、これらは次のようになる。

1. 円周方向応力  $\sigma_t$  および直径増加量  $\delta D$  は

$$\sigma_t = \frac{pD}{\Delta D}, \quad \delta D = \frac{D^2}{E_s \Delta D} \frac{2-\nu}{2} \delta p + \beta_s D \delta T$$

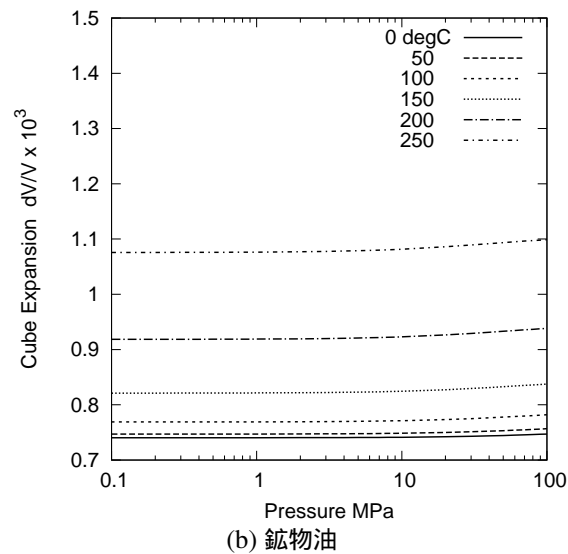
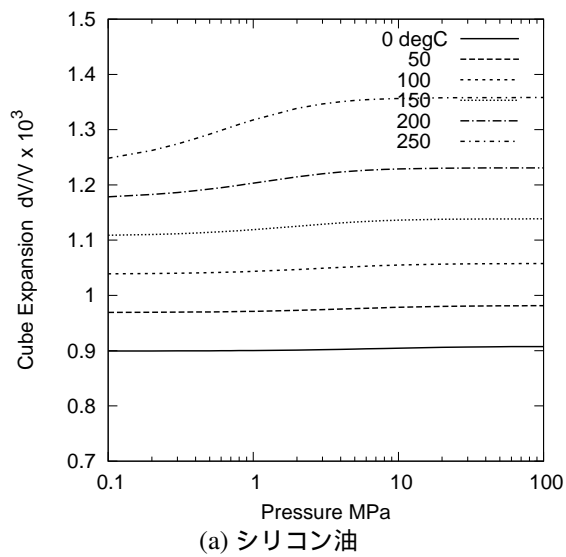


図4 オイルの熱膨張率

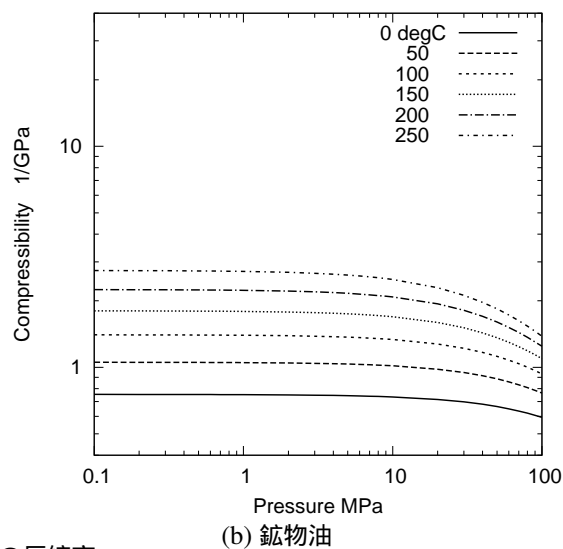
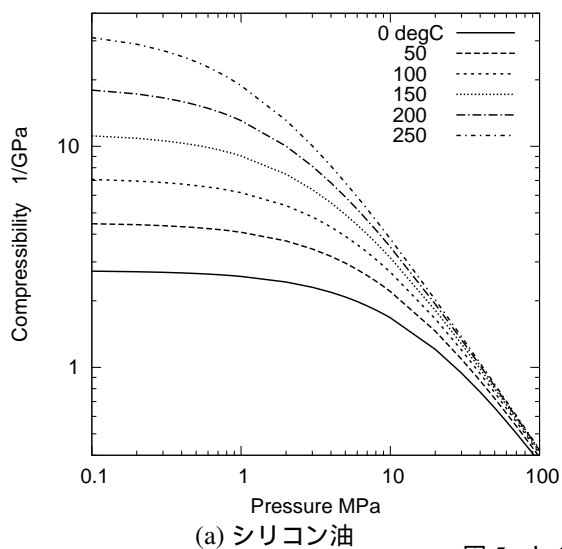


図5 オイルの圧縮率

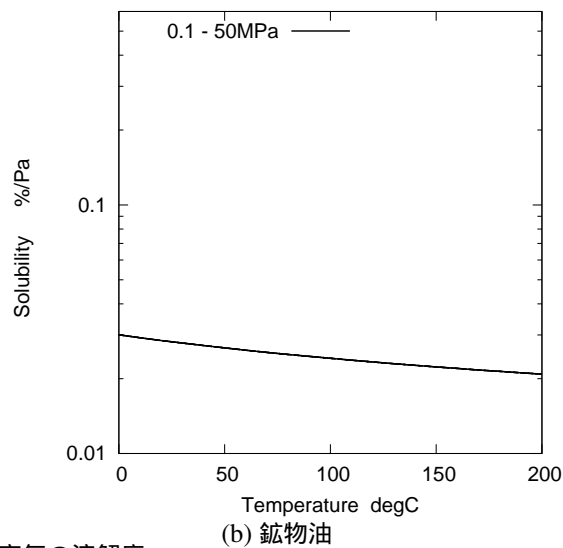
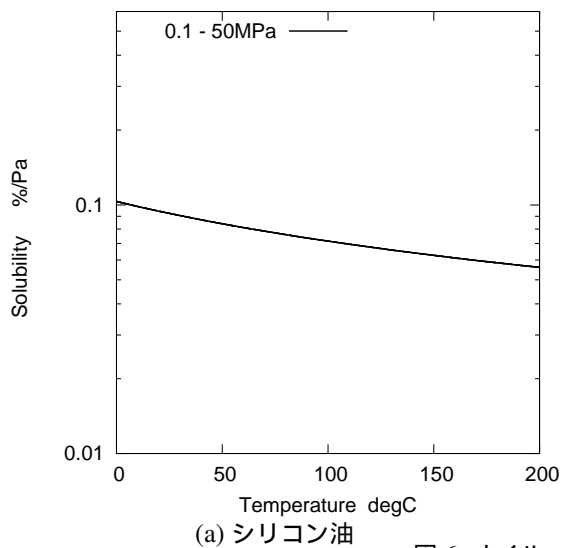


図6 オイルへの空気の溶解度

2. 軸方向引張応力  $\sigma_z$  および長さの増加量  $\delta L$  は

$$\sigma_z = \frac{pD}{2\Delta D}, \quad \delta L = \frac{DL}{E_s \Delta D} \frac{1-2\nu}{2} \delta p + \beta_s L \delta T$$

となる。一方、線膨張による半径及び長さの増加量はそれぞれ  $\beta_s$  であるので、体積増加量は  $V = \frac{\pi D^2}{4} L$  から

$$\frac{\delta V}{V} = 2 \frac{\delta D}{D} + \frac{\delta L}{L} + 3\beta_s \delta T = \frac{D}{E_s \Delta D} \left( \frac{5}{2} - 2\nu \right) \delta p + 3\beta_s \delta T \text{ である。これを式 (20) に代入して、}$$

体積変化は

$$\delta V = V \left\{ \frac{D}{E_s \Delta D} \left( \frac{5}{2} - 2\nu \right) \delta p + 3\beta_s \delta T \right\} \quad (18)$$

と表せる。ここで、式 (18) を

$$\begin{aligned} c\delta V &= V_{P,s} \delta p + V_{T,s} \delta T, \\ V_{P,s} &= \frac{DV}{E_s \Delta D} \left( \frac{5}{2} - 2\nu \right), \\ V_{T,s} &= 3\beta_s V \end{aligned}$$

と表す。

すると、気体と液体の体積の合計は容器で密閉しているために、

$$\delta V = \delta V_l + \delta V_g \quad (19)$$

となる。

式 (10) から式 (12) を式 (14) に代入する。

$$\begin{aligned} - \left( \kappa V_l + \frac{V_g}{p} + V_{P,s} \right) \delta p + \left( \beta V_l + \frac{V_g}{T} - V_{T,s} \right) \delta T \\ + \left\{ \left( \frac{dV_l}{dn_l} \right)_{p,T} - \frac{V_g}{n_g} \right\} \delta n_l = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

式 (20) は、加熱したときの圧力と温度の関係式である。ここで、液相への溶解度はヘンリーの法則に従うとする。ヘンリーの法則では気体中の分圧を  $p$ [Pa]、溶媒中の気体のモル濃度  $\zeta$ [mol/m<sup>3</sup>] として、ヘンリーの係数  $H$ [Pam<sup>3</sup>/mol] を用いて

$$p = H\zeta \quad (21)$$

という比例の関係にある。正確には空気中の酸素と窒素の溶解度はわずかに異なる<sup>(5)</sup>ので、別々に考量しなければならないが、その差は小さいので、それぞれの分圧を乗じて空気として扱う。また、実際に、ヘンリーの定数で示される溶解している気体の量は飽和であり、実際に溶け込むためには強制的混合が長時間を必要とする。ここで、 $\alpha$  を飽和に対する相対的溶解度

とすると、 $0 < \alpha < 1$ 。容器中の気体の全モル量は、 $n_g + n_l = \text{一定}$  であり、

$$\alpha V_l \zeta + n_g = \text{一定} \quad (22)$$

である。これを微分し

$$\delta n_l = -\delta n_g = \alpha V_l \delta \zeta = \alpha V_l \frac{\delta p}{H}$$

$$\begin{aligned} - \left( \kappa V_l + \frac{V_g}{p} + V_{P,s} \right) \delta p + \left( \beta V_l + \frac{V_g}{T} - V_{T,s} \right) \delta T \\ + \left\{ \left( \frac{dV_l}{dn_l} \right)_{p,T} - \frac{V_g}{n_g} \right\} \alpha V_l \frac{\delta p}{H} = 0 \end{aligned}$$

となる。両辺を  $V_l$  で除し、整理すると

$$\begin{aligned} - \left[ \left\{ \kappa + \left( \frac{dV_l}{dn_l} \right)_{p,T} \frac{\alpha}{H} \right\} \right. \\ \left. + \left\{ \frac{1}{p} - \frac{\alpha V_l}{n_g H} \right\} \frac{V_g}{V_l} + \frac{V_{P,s}}{V_l} \right] \delta p \\ + \left( \beta + \frac{1}{T} \frac{V_g}{V_l} - \frac{V_{T,s}}{V_l} \right) \delta T = 0 \end{aligned}$$

となり、 $pV_g = n_g RT$  を用いて

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\beta + \frac{1}{T} \frac{V_g}{V_l} - \frac{V_{T,s}}{V_l}}{\kappa + \left( \frac{dV_l}{dn_l} \right)_{p,T} \frac{\alpha}{H} + \frac{1}{p} \left( \frac{V_g}{V_l} - \frac{\alpha RT}{H} \right) + \frac{V_{P,s}}{V_l}} \quad \text{when } V_g \neq 0 \quad (23)$$

$$= \frac{\beta - V_{T,s}/V_l}{\kappa + V_{P,s}/V_l} \quad \text{when } V_g = 0 \quad (24)$$

を計算する。

これと液体の体積変化を連立させて解く。

$$\delta V_l = -V_l \left\{ \kappa + \frac{1}{H} \left( \frac{dV_l}{dn_l} \right)_{p,T} \right\} \delta p + \beta V_l \delta T \quad (25)$$

この式で部分モル体積  $\left( \frac{dV_l}{dn} \right)_{p,T}$  の見積が必要になる。無極性の気体が無極性のオイルに溶解する時の部分モル体積は非常に小さい。しかし、液体-液体、液体-固体と溶解する時の部分モル体積は多くの書籍にあるが、無極性の気体が無極性のオイルに溶解する時のデータがないので、一気圧での溶解度と体積の関係を実験で求めた。真空ポンプ-550mmHg まで減圧脱気したときの一気圧のオイルの体積と加圧して飽和溶解度にして一気圧まで下げて脱気した後の体積の差から部分モル体積を見積もった。温度は 14°C である。実測した結果と求めた部分モル体積の値を表 3 に示す。



表 3 部分モル体積の実験概略値

オイルの種類	$\Delta V$ $\times 10^3$	溶解度 $\text{mol/m}^3$	部分モル体積 $\text{m}^3/\text{mol}$
LightOil	0.37	2.97	0.25
HOD	0.32	2.97	0.22
NO10	0.31	2.97	0.23
シリコン A	0.81	9.98	0.16
シリコン B	0.74	10.48	0.14

計算においてはこの値を用いた。

式 (23) で  $T$  を変化させて積分していくと、対応した  $P$  を求めることができる。計算では、数値積分として RungeKutta 法を用いて積分した。

## 4 考察

### 4.1 計算結果の評価

開始温度  $20^\circ\text{C}$ 、圧力は大気圧とした実験に近い条件でオイルを加熱していった時の計算した結果の一例を図 8 と図 9 に示す。

計算結果ではオイルに溶解する気体の量によって、熱挙動が変わってくるため、溶解度の大小について議論する。

#### 4.1.1 三態図と溶解度が小さい時

初期は温度  $293\text{K}(20^\circ\text{C})$ 、圧力は大気圧とし、体積  $V = 0.683\text{L}$  の容器に封入する気体の体積割合  $r$  を変えた図を書くと図 8 のようになる。この図は加圧しても飽和溶解度に対して  $0.1\%$  程度しか溶解が進まないものと仮定した時の変化である。

わずかに気体を混入すると、その持つ低い体積弾性率のために容器内の圧力は上昇しにくくなる。しかし、機械的に油の熱膨張の逃げを用意しないと、図 8 の  $r = 0\%$  の線のようにわずかの温度上昇で高い圧力にまで達することになる。

この図は、飽和溶解度に対して小さな割合で溶解が進むと仮定した結果であり、攪拌したり、沸騰によって容器内の液体が流動し、溶解が十分に進行すると後述するように大きく変わる。

この図は次のように説明することができる。

温度が開始温度に近い時は、気体の状態方程式  $pV = nRT$  に沿って温度と圧力は比例して温度とともに上昇する。図 8 の圧力がある程度上昇すると、気体部分は圧縮されて減少する。この図の縦軸は対数である。

加熱が進むと急激に気体体積は減少し、その時に図 8-(a) のように圧力が急激に上昇し、気体は全てオイルに溶解してしまうため、圧力  $100\text{MPa}$  以上を右肩上がりになる液体の圧縮曲線に近づく。(このような高圧が現実的かどうかは今は議論しない)

この図は、三態図の液部分のみの図である。オイルの三態図は図 7-(b) に示すように、蒸発しにくいために蒸発が始まる領域 (図中の緑と黄の境界) は極めて低圧な部分にある。そのため、低圧、低温 (A) にあった液体が定容で加熱されると、網掛けの体積一定の平面内を温度上昇する (B)。そこで、容器内から突然容器外に放出された液体は、この平面を離れ、体積膨張をしながら減圧する。図 7-(a) の水やアルコールでは減圧によって高速な蒸発が起こる。そして、大きな体積膨張を伴って気液混合 (C) のまま放出し、蒸発が完了する (D)。

しかし、一般の油では図 7-(b) の場合には気化する圧力まで減少することはないので、液体のまま噴出する。

一般にダンパーで用いられるオイルはシリコンオイルのように、気相の部分が少なく、蒸気圧は非常に小さい。多くの文献を調査したが、シリコンオイルには沸点のデータが存在しない。シリコンオイルは沸点に到達する前に、長鎖状の分子が分解しはじめ、液体のまま変質してしまうと考えられる。蒸気圧のデータがあるので、その温度依存性から式 (17) を用いて、蒸発潜熱を計算することができるが、蒸気圧は非常に小さいのでここでは考慮しない。

#### 4.1.2 溶解度が大きい時

気体の溶解度が飽和溶解度の  $10\%$  まで進んでいると仮定した時の挙動は図 9 に示すような結果となる。図 8 に示した溶解度の小さい時の挙動とは異なり、気体の存在するときに低温でもすべての空気が溶解するため、溶解が始まる温度は図 8 と図 9 と比べた時、気体体積の低下をはじめめる温度は溶解度が高いほど低くなる。前述のように溶解は温度依存性よりもヘンリーの法則のように圧力の依存性が高いためと考える。

飽和溶解度の高々  $10\%$  の溶解度で最高圧力は  $1$  桁低くなる。さらに、より低い温度で気体の体積はゼロになることがわかる。

式 (23) を  $V_g \rightarrow 0$  としたときに、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\beta - V_{T,s}/V_l}{\kappa + V_{P,s}/V_l} \quad (26)$$

となる。 $\beta$ ,  $\kappa$  はそれぞれ 3.2 節 (物性値) で与えられている。容器の膨張の項を無視すれば、おおよそ

$10^6 \text{Pa/K}$  のオーダーになり、わずかな温度上昇で大きな圧力上昇となる値である。図 8 や 9 の  $r = 0$  時の時の急激な立ち上がりに対応する。この図は縦軸が対数であるので、高温になっても温度に対する圧力上昇の割合は一定となる。

ダンパー油やシリコンオイルは一般に軽質油よりも引火点や自己着火点が高い。また、シリコン油やダンパー油では、燃焼熱よりも気化熱の方が大きいといわれている。このようなオイルには、自己継続燃焼ができず、他からの加熱にサポートされて燃焼継続する。

式 (23) で  $V_g \rightarrow 1$  としたときには

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{T} = \rho_g R \quad (27)$$

となる。 $\rho_g$  は気体の密度、 $R$  空気の気体定数である。気体の性質が顕著となり、気体の状態式に沿った変化

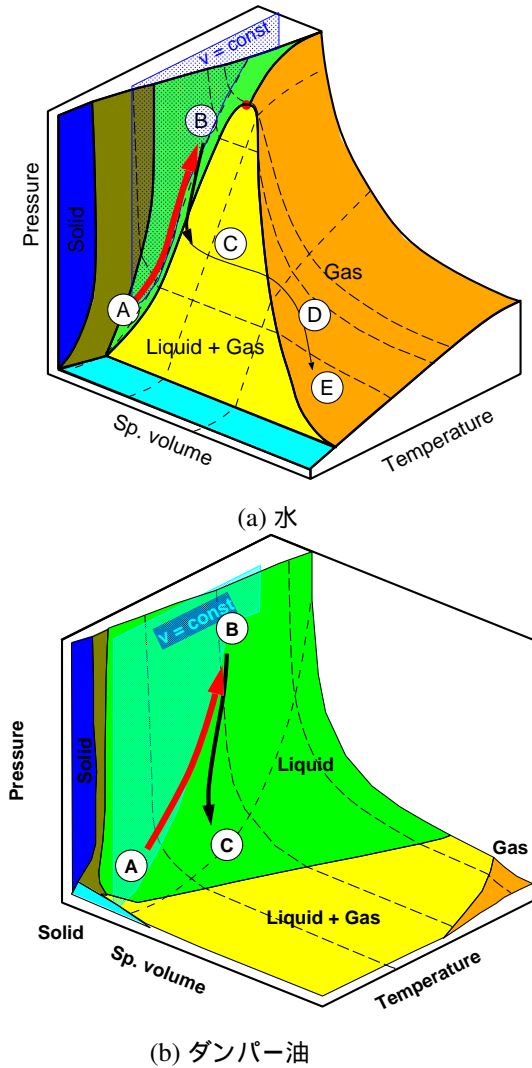


図 7 水とダンパー油の三態図 (定性的表示)

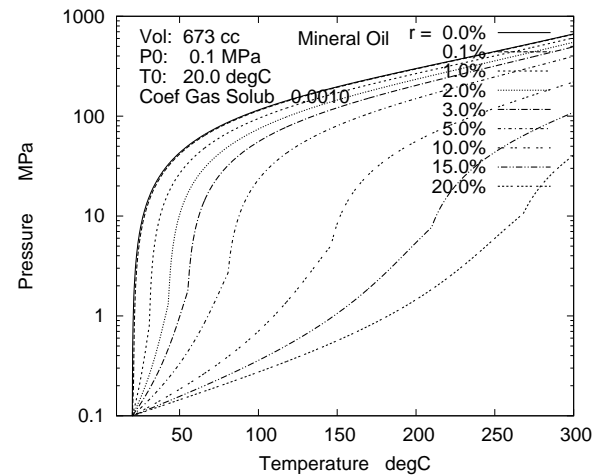


図 8 溶解の少ないときの鉱物油の密封容器の温度と圧力の関係 ( $\alpha = 0.001$ )

となっている。常温・常圧では、この値は  $350 \text{Pa/K}$  ほどであり、前述の液体の場合に比べると非常に小さいので温度上昇によって上がる圧力はそれほど大きくなり、図 8 や 9 の曲線群の下側の包絡線に対応する。この場合にはそれほど大きな圧力上昇にはならない。

#### 4.2 圧力-温度挙動実験値との比較

供試されたサンプルのオイルについて、図 10 に実験で得られたデータの一部を、前章で行った計算値に重ねて比較した。図には、計算値として多くの曲線、実験値として、3ないし4本のプロット曲線を示している。これらのパラメータは加熱前の空気の体積割合

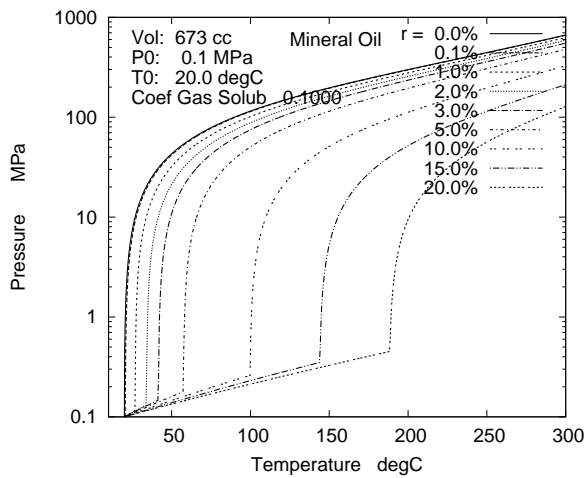


図9 溶解が多いときの鉱物油の密封容器の温度と圧力の関係 ( $\alpha = 0.1$ )

である。例えば、空気量  $R = 10\%$  の線を見ると、計算値は加熱開始後、比較的ゆっくり温度上昇とともに圧力が増加している。

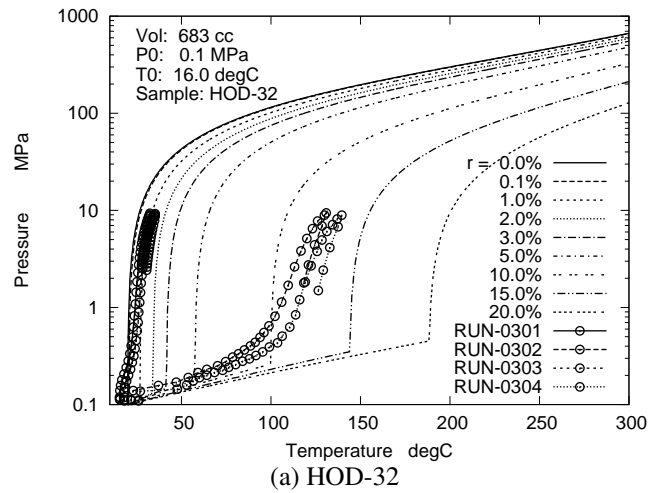
この初期の  $P-T$  では、定容変化の  $P-T$  という理想気体の変化よりもはるかに大きな  $dP/dT$  である。もし、オイルの熱膨張率が空気に比べて小さいならば、この変化は気体の変化になるはずであるが、オイルの熱膨張率は無視できないほど大きいため、温度上昇に伴って空気の圧縮が起こることを意味している。加熱が進行すると、この膨張に伴った圧力上昇でヘンリーの法則に従い気体はオイルに溶解する。この溶解は圧力上昇を少し緩和するが全ての気体がオイルに溶解すると、動作流体は全て液体になる。そのために急激な圧力上昇となり、圧縮率の大きな圧力の低い場合にはわずかな温度上昇で膨張する体積変化を圧縮率で圧力に変換するので大きな圧力上昇となる。

圧力が高くなると圧縮率は低下してくるので圧力の増加は緩和されるはずであるが図 10-(b) に見られるようにシリコンオイルでは高い膨張率のために圧力は高くなる。

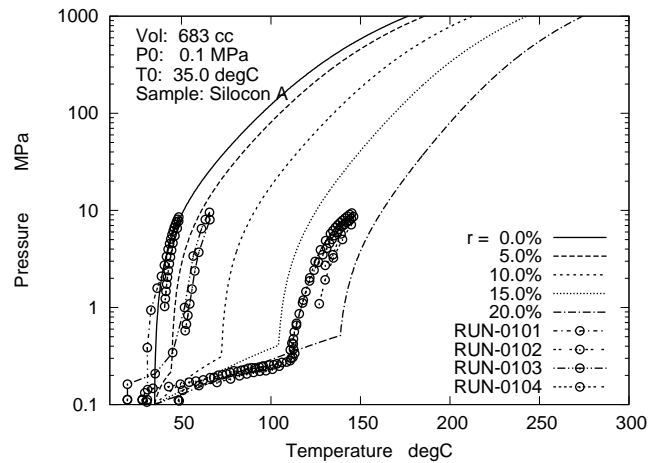
図 10 の実験結果で、立ち上がりの早いデータの空気の体積割合は、 $V_G/V = 0.3\%$  であり、遅いデータでは  $V_G/V = 10\%$  である。これらの詳細な値は、表 4 に示した。

空気体積の大きい方の実験データは、はじめ、実際の割合である約 10% の計算曲線上ではなく、20% の上昇線に沿って圧力が上がる。これは、熱電対の設置位置がわずかにヒータに近い部分配置したために、加

熱時は圧力容器内のオイルの対流によって、平均温度よりも  $20^\circ\text{C}$  程度高く指示されたのではないかと考える。温度の上昇とともに、実験データも計算値同様に圧力の上昇率が高くなる。しかし、計算値よりも実験値の圧力上昇は大きく、本来の気体体積約 10% の線に戻る。



(a) HOD-32



(b) シリコン A

図 10 オイルの温度と圧力の関係

表 4 各実験での初期の気体体積割合 (一例)

オイルの名前	液面	体積割合 %
代表的鉱物油	低	7.08, 7.24
代表的鉱物油	高	0.17, 0.22
シリコン油-A	低	9.00, 12.17
シリコン油-A	高	0.25, 0.33

一方、空気体積の小さい方の実験データは、温度初期値に多少のずれがあるが、計算された線上に沿って圧力が上昇する。

この圧力上昇は式 (23) に示すように、オイルの熱膨張が進める圧力上昇が押し進めるオイルへの空気の溶解の進行によって、急速に空気の容積が減少するためであるが、大きな溶解は図 9 に示すように急激な圧力上昇を生む。これは、先ほどの 20% の上昇線に沿って圧力が上がる理由としての熱電対の配置に加える理由である。

はじめの全ての気体が溶解すると、この特性は、気体がない時の曲線に沿う。

以上のように、図 10 において実験値と計算値は必ずしも一致しないが、その原因として、

1. 圧力容器内の温度は一樣ではない、ヒータから発生した自然対流の上昇流は表面で U ターンして容器の底まで戻ってくる。
2. オイルに溶解する空気は、飽和溶解度にはならない。気液界面付近でのみ飽和になる。

があげられる。相対的溶解度  $\alpha$  は、オイルの流動や温度分布によって異なる。そのため数値計算のみで特性を出力することはできない。この  $\alpha$  の値の推定は、 $r$  が小さいケースで行い、 $r$  が大きなケースで推定した  $\alpha$  が実験値と計算値を一致させるかをみて推定値の妥当性を評価する。これがこの方法の欠点になる。

しかし、集中定数モデルによるシミュレーションで十分な精度の補外曲線が得られることが解った。

## 5 まとめ

この報告は、ダンパーオイルの熱挙動についての研究であり、密閉された容器内のオイルの圧力と温度について、実験と集中定数法による計算を行ったものである。

加熱実験および突然の内容物の漏れの実験、及びシミュレーションの詳細については別の報告とする。

この計算では溶解度の多少による圧力の推定は実験結果に依存してしまう。この解決にはシリンダー内のオイルの流動についてフルシミュレーションする必要があるが、シリンダーの加熱箇所や冷却箇所、加熱量など集中定数法では必要のなかった膨大なパラメータを必要とするため、簡便にかつできるだけ正確に予測するというこの研究の目的から逸脱する。

集中定数法による計算を実施した結果から

1. オイルの物性値、特に、体積圧縮率や熱膨張率、空気の溶解度に関しては、信頼できる詳細なデータがない。
2. 不足している物性値は、数点の実測もしくは推定値から熱力学的法則や物性値の推算法を用い

て算出した。しかし、空気の溶解したオイルの物性値についての知見は全くない。

3. 溶解度の多少による推定は実験結果に依存してしまうという欠点をもつが集中定数モデルによるシミュレーションでこの研究で要求される十分な精度の補外曲線が得られることが解った。

## 謝辞

この実験の機会を与えていただいた日本免震構造協会の委員会の方々、実験を手伝ってくれた、水谷、下田両君、それに、実習工場が改築中で実験スペースが限られていたところを快くスペースの提供を頂いた国土館大学の金成先生、石井技職に感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] 石油便覧. <http://www.eneos.co.jp/binran/>.
- [2] 濱部源次郎, 長尾不二夫. 燃料油の圧縮率に就て. 日本機械学誌, Vol. 36-196, pp. 518-523, 1933-8.
- [3] 自然科学研究機構国立天文台. 理科年表. 丸善, 2010.
- [4] 弟子丸順一, 田中裕久. 作動油の体積弾性率の測定. 油圧と空気圧, 1988-11.
- [5] 信越シリコン. シリコンオイル kf-96 性能試験結果. Technical report, 2011.
- [6] 鷲尾誠一, 高橋智, 井元智可至, 吉田篤正. 鉱油に対する気体の飽和溶解度と拡散係数の測定. 日本機械学論文集 C 編, Vol. 63-609, pp. 295-302, 1977-5.
- [7] 岡部拓也. 熱力学の基礎. 丸善, 2002.
- [8] 東京計器株式会社. 技術資料 油圧作動油. Technical report, 2001.
- [9] 日本機械学会 (編). 流体の熱物性値. 日本機械学会, 1983.