

平成 29 年度原子力規制庁委託成果報告書

再処理施設等における火災事故時影響評価試験

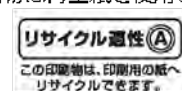
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

平成 30 年 3 月

本報告書は、原子力規制委員会原子力規制庁からの委託により実施した業務の成果を取りまとめたものです。

本報告書に関する問合せは、原子力規制庁までお願いします。

この印刷物は再生紙を使用しています



目 次

目 次

表リスト

図リスト

1. まえがき	1-1
1.1 業務目的	1-1
1.2 事業内容	1-1
1.2.1 有機溶媒火災評価試験	1-1
1.2.2 グローブボックス火災評価試験	1-2
2. 有機溶媒火災評価試験	2-1
2.1 概要	2-1
2.2 平成 28 年度までの結果の整理及び課題の抽出	2-3
2.3 ACUA の概要	2-14
2.4 平成 29 年度有機溶媒火災評価試験	2-18
2.4.1 ばい煙/TBP 負荷条件の検討	2-18
2.4.2 ばい煙/TBP 親和性の検討	2-39
2.5 本章のまとめ	2-48
参考文献	2-49
3. グローブボックス火災評価試験	3-1
3.1 概要	3-1
3.2 GB 構成材量の熱分解挙動の把握	3-3
3.2.1 試験方法	3-3
3.2.2 試験材料及び試験条件	3-3
3.2.3 TG-DTA 測定結果および考察	3-6
3.2.4 MS 測定結果および考察	3-16
3.3 事象進展評価の手法の整備	3-23
3.4 本章のまとめ	3-30
参考文献	3-31
4. 外部専門家のレビュー	4-1

5. 全体のまとめ	5-1
5.1 有機溶媒火災評価試験	5-1
5.2 グローブボックス火災評価試験	5-2
Appendix	A-1
A-1 DTA 信号から吸発熱量を推定する方法	A-1
A-2 TG-DTA 測定結果	A-2
A-3 MS 測定結果	A-18
参考文献	A-49

表リスト

表 2.1	平成 29 年度有機溶媒火災評価試験パラメータの整理	2-11
表 2.2	平成 29 年度有機溶媒火災評価試験に用いた HEPA フィルタの仕様	2-15
表 2.3	ばい煙負荷済 HEPA フィルタへの TBP ミスト負荷試験条件	2-20
表 2.4	ばい煙/TBP 親和性確認試験結果	2-47
表 3.1	TG-DTA-MS 試験材料一覧	3-4
表 3.2	TG-DTA-MS 試験条件一覧	3-5
表 3.3	アクリル（窒素雰囲気）の反応速度データ	3-26
表 3.4	難燃アクリル（窒素雰囲気）の反応速度データ	3-27
表 3.5	ポリカーボネート（窒素雰囲気）の反応速度データ	3-28
表 3.6	クロロプレンゴム（窒素雰囲気）の反応速度データ	3-29
表 4.1	再処理施設等火災事故時影響評価研究専門部会の委員構成	4-1
表 A.1	熱補正係数 K の決定に用いた標準金属とその測定結果	A-1

図リスト

図 2.1	本事業で検討対象とする有機溶媒火災に伴う放射性物質の放出・移行現象 や HEPA フィルタの閉じ込め機能の劣化現象	2-2
図 2.2	FSEA 試験における HEPA フィルタ差圧上昇挙動	2-4
図 2.3	ACUA 試験における浮遊粒子放出挙動評価結果（平成 28 年度成果）	2-5
図 2.4	ACUA 試験における TBP 放出挙動評価結果（平成 28 年度成果）	2-6

図 2.5	ACUA 試験における HEPA フィルタ差圧上昇挙動 (平成 28 年度成果) ……	2-8
図 2.6	TBP の蒸気圧曲線 ……………	2-12
図 2.7	ACUA 試験における燃焼セル内及び HEPA フィルタ上部気相部温度の例 ……	2-13
図 2.8	ACUA の概略図 ……………	2-16
図 2.9	ACUA の外観図 ……………	2-16
図 2.10	ACUA のミスト発生装置の増設部分の外観図 ……………	2-17
図 2.11	エアロゾル発生器 TDA-4B 外観図 ……………	2-17
図 2.12	30%TBP/ドデカン燃焼に伴う浮遊粒子負荷重量と HEPA フィルタ差圧の関係 ……………	2-21
図 2.13	30%TBP/ドデカン燃焼に伴うばい煙負荷重量 (評価値) と HEPA フィルタ差圧の関係 ……………	2-22
図 2.14	TBP ミストの個数基準の中位径測定結果 ……………	2-23
図 2.15	あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタの差圧に対する TBP ミスト負荷の影響 (時間変化) ……………	2-26
図 2.16	あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタの差圧に対する TBP ミスト負荷の影響 (HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりの TBP 負荷重量の影響) ……………	2-27
図 2.17	あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタの差圧に対する浮遊粒子負荷の影響 (TBP ミスト及び固体粒子負荷の影響) ……………	2-28
図 2.18	あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタの差圧に対する水ミスト負荷の影響 (TBP ミスト及び TBP ミストと水ミスト同時負荷の影響) ……………	2-29
図 2.19	HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりに負荷した浮遊粒子積算重量の経時変化 ……………	2-32
図 2.20	平成 29 年度試験で取得した有機溶媒燃焼に伴う浮遊粒子化率 ……………	2-33
図 2.21	HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりに負荷した TBP とばい煙量の比の経時変化 ……………	2-34
図 2.22	HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりに負荷した浮遊粒子負荷重量と HEPA フィルタ 差圧の関係 ……………	2-36
図 2.23	HEPA フィルタの差圧と HEPA フィルタに対する浮遊粒子及び TBP 負荷重量の関係 ……………	2-38
図 2.24	カスケードインパクトで測定した浮遊粒子の重量基準の粒径分布 ……………	2-41
図 2.25	カスケードインパクトの各段で捕集されたばい煙及び TBP 量 ……………	2-42
図 2.26	カスケードインパクトの各段で捕集されたばい煙単位重量当たりの TBP 重量 ……………	2-43
図 2.27	ばい煙/TBP 付着挙動観察装置の概要 ……………	2-44
図 2.28	ガラス製カラムに供給した TBP ミストの重量濃度基準の粒径分布 ……………	2-46

図 2.29	ばい煙付着ろ紙の試験前後の様子(流通時間: 50 min、ばい煙付着ろ紙位置: 下流側)	2-47
図 3.1	GB 火災評価試験の全体像	3-2
図 3.2	アクリル(窒素雰囲気条件)のTG-DTA測定結果	3-10
図 3.3	アクリル(空気雰囲気条件)のTG-DTA測定結果	3-10
図 3.4	難燃アクリル(窒素雰囲気条件)のTG-DTA測定結果	3-11
図 3.5	難燃アクリル(空気雰囲気条件)のTG-DTA測定結果	3-11
図 3.6	ポリカーボネート(窒素雰囲気条件)のTG-DTA測定結果	3-12
図 3.7	ポリカーボネート(空気雰囲気条件)のTG-DTA測定結果	3-12
図 3.8	パネル材(窒素雰囲気条件)のTG測定結果の比較	3-13
図 3.9	パネル材(空気雰囲気条件)のTG測定結果の比較	3-13
図 3.10	クロロプレングム(窒素雰囲気条件)のTG-DTA測定結果	3-14
図 3.11	クロロプレングム(空気雰囲気条件)のTG-DTA測定結果	3-14
図 3.12	クロロプレングムの赤外スペクトル	3-15
図 3.13	アクリルのMS測定結果	3-19
図 3.14	難燃アクリルのMS測定結果	3-20
図 3.15	ポリカーボネートのMS測定結果	3-21
図 3.16	クロロプレングムのMS測定結果	3-22
図 3.17	アクリル(窒素雰囲気)のFriedmanプロット	3-26
図 3.18	難燃アクリル(窒素雰囲気)のFriedmanプロット	3-27
図 3.19	ポリカーボネート(窒素雰囲気)のFriedmanプロット	3-28
図 3.20	クロロプレングム(窒素雰囲気)のFriedmanプロット	3-29
図 A.1	アクリル(窒素雰囲気・20°C/min)のTG-DTA結果	A-2
図 A.2	アクリル(窒素雰囲気・15°C/min)のTG-DTA結果	A-2
図 A.3	アクリル(窒素雰囲気・10°C/min)のTG-DTA結果	A-3
図 A.4	アクリル(窒素雰囲気・5°C/min)のTG-DTA結果	A-3
図 A.5	アクリル(空気雰囲気・20°C/min)のTG-DTA結果	A-4
図 A.6	アクリル(空気雰囲気・15°C/min)のTG-DTA結果	A-4
図 A.7	アクリル(空気雰囲気・10°C/min)のTG-DTA結果	A-5
図 A.8	アクリル(空気雰囲気・5°C/min)のTG-DTA結果	A-5
図 A.9	難燃アクリル(窒素雰囲気・20°C/min)のTG-DTA結果	A-6
図 A.10	難燃アクリル(窒素雰囲気・15°C/min)のTG-DTA結果	A-6
図 A.11	難燃アクリル(窒素雰囲気・10°C/min)のTG-DTA結果	A-7
図 A.12	難燃アクリル(窒素雰囲気・5°C/min)のTG-DTA結果	A-7

図 A.13	難燃アクリル (空気雰囲気・20°C/min) の TG-DTA 結果	A-8
図 A.14	難燃アクリル (空気雰囲気・15°C/min) の TG-DTA 結果	A-8
図 A.15	難燃アクリル (空気雰囲気・10°C/min) の TG-DTA 結果	A-9
図 A.16	難燃アクリル (空気雰囲気・5°C/min) の TG-DTA 結果	A-9
図 A.17	ポリカーボネート (窒素雰囲気・20°C/min) の TG-DTA 結果	A-10
図 A.18	ポリカーボネート (窒素雰囲気・15°C/min) の TG-DTA 結果	A-10
図 A.19	ポリカーボネート (窒素雰囲気・10°C/min) の TG-DTA 結果	A-11
図 A.20	ポリカーボネート (窒素雰囲気・5°C/min) の TG-DTA 結果	A-11
図 A.21	ポリカーボネート (空気雰囲気・20°C/min) の TG-DTA 結果	A-12
図 A.22	ポリカーボネート (空気雰囲気・15°C/min) の TG-DTA 結果	A-12
図 A.23	ポリカーボネート (空気雰囲気・10°C/min) の TG-DTA 結果	A-13
図 A.24	ポリカーボネート (空気雰囲気・5°C/min) の TG-DTA 結果	A-13
図 A.25	クロロプレンゴム (窒素雰囲気・20°C/min) の TG-DTA 結果	A-14
図 A.26	クロロプレンゴム (窒素雰囲気・15°C/min) の TG-DTA 結果	A-14
図 A.27	クロロプレンゴム (窒素雰囲気・10°C/min) の TG-DTA 結果	A-15
図 A.28	クロロプレンゴム (窒素雰囲気・5°C/min) の TG-DTA 結果	A-15
図 A.29	クロロプレンゴム (空気雰囲気・20°C/min) の TG-DTA 結果	A-16
図 A.30	クロロプレンゴム (空気雰囲気・15°C/min) の TG-DTA 結果	A-16
図 A.31	クロロプレンゴム (空気雰囲気・10°C/min) の TG-DTA 結果	A-17
図 A.32	クロロプレンゴム (空気雰囲気・5°C/min) の TG-DTA 結果	A-17
図 A.33	アクリル (窒素雰囲気・20°C/min) の MS 結果	A-18
図 A.34	アクリル (窒素雰囲気・15°C/min) の MS 結果	A-19
図 A.35	アクリル (窒素雰囲気・10°C/min) の MS 結果	A-20
図 A.36	アクリル (窒素雰囲気・5°C/min) の MS 結果	A-21
図 A.37	アクリル (空気雰囲気・20°C/min) の MS 結果	A-22
図 A.38	アクリル (空気雰囲気・15°C/min) の MS 結果	A-23
図 A.39	アクリル (空気雰囲気・10°C/min) の MS 結果	A-24
図 A.40	アクリル (空気雰囲気・5°C/min) の MS 結果	A-25
図 A.41	難燃アクリル (窒素雰囲気・20°C/min) の MS 結果	A-26
図 A.42	難燃アクリル (窒素雰囲気・15°C/min) の MS 結果	A-27
図 A.43	難燃アクリル (窒素雰囲気・10°C/min) の MS 結果	A-28
図 A.44	難燃アクリル (窒素雰囲気・5°C/min) の MS 結果	A-29
図 A.45	難燃アクリル (空気雰囲気・20°C/min) の MS 結果	A-30
図 A.46	難燃アクリル (空気雰囲気・15°C/min) の MS 結果	A-31
図 A.47	難燃アクリル (空気雰囲気・10°C/min) の MS 結果	A-32

図 A.48	難燃アクリル (空気雰囲気・5°C/min) の MS 結果	A-33
図 A.49	ポリカーボネート (窒素雰囲気・20°C/min) の MS 結果	A-34
図 A.50	ポリカーボネート (窒素雰囲気・15°C/min) の MS 結果	A-35
図 A.51	ポリカーボネート (窒素雰囲気・10°C/min) の MS 結果	A-36
図 A.52	ポリカーボネート (窒素雰囲気・5°C/min) の MS 結果	A-37
図 A.53	ポリカーボネート (空気雰囲気・20°C/min) の MS 結果	A-38
図 A.54	ポリカーボネート (空気雰囲気・15°C/min) の MS 結果	A-39
図 A.55	ポリカーボネート (空気雰囲気・10°C/min) の MS 結果	A-40
図 A.56	ポリカーボネート (空気雰囲気・5°C/min) の MS 結果	A-41
図 A.57	クロロプレングム (窒素雰囲気・20°C/min) の MS 結果	A-42
図 A.58	クロロプレングム (窒素雰囲気・15°C/min) の MS 結果	A-43
図 A.59	クロロプレングム (窒素雰囲気・10°C/min) の MS 結果	A-44
図 A.60	クロロプレングム (窒素雰囲気・5°C/min) の MS 結果	A-45
図 A.61	クロロプレングム (空気雰囲気・20°C/min) の MS 結果	A-46
図 A.62	クロロプレングム (空気雰囲気・15°C/min) の MS 結果	A-47
図 A.63	クロロプレングム (空気雰囲気・10°C/min) の MS 結果	A-48
図 A.64	クロロプレングム (空気雰囲気・5°C/min) の MS 結果	A-49

1. まえがき

1.1 業務目的

東京電力福島第一原子力発電所の事故を踏まえ策定された新規規制基準では、再処理施設等に対しても設計基準条件を超えた条件で発生する重大事故が定義されており、重大事故対策の有効性評価が求められている。有効性評価に際しては、施設外への放射性物質の放出量及び時間履歴を定量的に評価し、公衆に対する影響を検討することが必要となる。また、改正された核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律では、再処理事業者に対し当該再処理施設等の安全性について自ら評価すること（以下「安全性向上評価」という。）を要求している。また、原子力規制委員会が定めた加工施設及び再処理施設の安全性向上評価に関する運用ガイドでは、安全性向上評価のための調査及び分析の方法の例として、確率論的リスク評価手法によるリスク評価を挙げている。一方、同運用ガイドではリスク評価に関する原子力規制委員会の確認項目として、事業者が採用した評価手法及びその技術的根拠を確認するとしていることから、規制当局はこれらの確認の際に必要と考えられるリスク評価に係る技術的知見を整備しておく必要がある。

本事業では、再処理施設等での特徴的な火災（セル内有機溶媒火災及びグローブボックス（以下「GB」という。）火災）に着目し、事故進展評価や事故時の放射性物質の放出・移行・閉じ込め評価に必要なデータ等を取得し、火災防護対策の有効性評価及び GB 火災解析評価結果の確認に資することを目的とする。

平成 29 年度は、平成 27 年度に整備した試験設備を用い、平成 28 年度に実施した試験を踏まえ、有機溶媒火災評価試験等を実施した。

1.2 事業内容

1.2.1 有機溶媒火災評価試験

再処理施設で使用される有機溶媒（30%リン酸トリブチル（以下「TBP」という。）/70%ドデカン）の火災時には、ばい煙等が放出され、これらの負荷により高性能粒子エアフィルタ（以下「HEPA フィルタ」という。）の目詰まりと差圧の上昇が引き起こされる可能性がある。差圧上昇によって HEPA フィルタが損傷すると放射性物質に対する除染係数が低下し、公衆に対する影響の増大が引き起こされる可能性がある。したがって、火災事故時の安全性を評価するためには、HEPA フィルタの目詰まり及び差圧上昇挙動を把握することが重要である。

平成 28 年度までの研究結果では、有機溶媒の燃焼後期には、HEPA フィルタの差圧の急激な上昇が引き起こされることを確認している。この原因としては、燃焼後期において燃焼性が相対的に低い TBP（及び劣化物）を含んだ有機溶媒ミストが放出され HEPA フィルタに捕集されることで、HEPA フィルタのろ過面の閉塞が急激に進行するためであることが示唆された。また、有機溶媒の燃焼時には、ばい煙や有機溶媒ミストに加えて水分も放出される。仮に HEPA フィルタ上にばい煙や有機溶媒ミストに加えて水分も付着する場合には、HEPA フィルタの差圧の上昇が考えられる。

そこで、平成 29 年度は有機溶媒ミストの負荷による HEPA フィルタの差圧上昇に対する影響を定量的に把握するための試験を実施した。具体的には次のとおり。

- ・実機サイズの HEPA フィルタが取り付け可能な火災試験装置を用い、目詰まり状態を変化させた HEPA フィルタに対して、定量的に発生させた有機溶媒ミストを供給し、HEPA フィルタの差圧変化を測定することで、有機溶媒ミストの負荷条件と HEPA フィルタの差圧上昇の関係を把握した。その際、水分の付着についても検討した。

1.2.2 グローブボックス火災評価試験

火災事故時の放射性物質の環境への漏えいについては、A.火災の発生→B.発生した火災の放射性物質への影響→C.放射性物質の気相への移行→D.放射性物質及びばい煙の排気系への移行又は各閉じ込めの障壁からの漏えい（GB→工程室→建屋→環境）など、火災の進展に伴う放出経路について検討して評価することになる。A.ではばい煙の発生を含む可燃物の燃焼特性が、B.及びC.では火勢による放射性物質の空気中の拡散が、また、D.については、放射性物質の移行率及びすすの移行経路での沈着率の情報が必要となる。

この観点を踏まえ、本試験の全体計画では、①GB 構成材料の熱分解特性、②GB 構成材料の燃焼特性及び③換気系フィルタに対する影響並びに④放射性物質放出挙動に係るデータを、想定される事故対策と関連付けて取得するとともに、これらの知見を組み合わせることで、⑤GB 火災時の事象進展評価モデルの構築を行う予定であるとしている。

平成 29 年度は、①に位置づけられる試験に着手した。具体的には次のとおり。

- ・熱天秤－質量分析装置等の熱分析装置を用いて、GB 構成材料（アクリル樹脂（難燃剤塗布の有無）、ポリカーボネート、グローブ等）を複数の昇温速度条件や酸素濃度条件下で加熱し、熱分解に伴う吸発熱量、重量減少量などの熱的データと合わせて、放出される熱分解ガスの化学組成を測定した。
- ・取得した試験データを基に、事象進展を総合的に評価するために必要な、吸発熱速度、重量減少速度及び熱分解ガス放出速度を導出し、これらのデータを相互に関連付けることで、火災時の GB 構成材料の静的閉じ込め機能の低下及び喪失に至る条件並びに事象進展を評価する手法の整備を進めた。

2. 有機溶媒火災評価試験

2.1 概要

図 2.1 に本事業で検討対象としてきた有機溶媒火災に伴う放射性物質の放出・移行現象や HEPA フィルタの閉じ込め機能の劣化現象の概要を示す。このうち、有機溶媒燃焼に伴う放射性物質の放出挙動に関しては、平成 28 年度までに実施した。

有機溶媒燃焼時の影響を検討するためには、特に放射性物質の閉じ込めを担っている高性能粒子エア (HEPA: High Efficiency Particulate Air) フィルタの健全性を定量的に評価することが重要である。火災時には燃焼物から大量のばい煙や有機溶媒ミスト (本報告書ではこれらを「浮遊粒子」と総称する。) が放出される。浮遊粒子が HEPA フィルタに負荷されると HEPA フィルタの目詰まりによる差圧上昇が引き起こされ、最悪の場合には破損に至る可能性がある。したがって HEPA フィルタの健全性を評価するためには、有機溶媒燃焼に伴う浮遊粒子の放出挙動と HEPA フィルタの差圧上昇挙動を関連付けて検討し定量的に把握することが必要である。

このため、平成 26 年度は、中型の「火災時ソースターム実験装置 (Fire Source-term Evaluation Experiment Apparatus)」(以下、「FSEA」という。)を用いて、30%TBP (tributyl phosphate) /ドデカン燃焼時の燃焼特性データ (重量減少速度、ばい煙化率、燃焼後期に放出される可能性がある浮遊粒子の粒径分布データ)、浮遊粒子の負荷によって引き起こされる目詰まりによる HEPA フィルタの差圧上昇に係るデータを、給気中の酸素濃度をパラメータとして取得した。また、30%TBP/ドデカンの燃焼に伴って有機溶媒ミストが気相中に放出されるのか、また、有機溶媒ミストが放出されるのであればそのミストの組成はどのようなものか、について実験的に検討した。その結果、燃焼に伴い TBP 及び DBP (dibutyl phosphate) の放出を確認した。さらに、有機溶媒ミストの放出の元となる有機溶媒の燃焼の進行に伴う組成変化についても把握した。また、平成 27 年度には、FSEA を用いて TBP とドデカンの混合溶媒中のそれぞれの割合を変えた燃焼試験を行い、混合溶媒中のドデカンの消費と HEPA フィルタの急激な差圧上昇の関係を検討した。その結果、混合溶媒中のドデカンが消費されたと推定される燃焼割合付近から急激な差圧上昇が生じることを確認した。

実施設では、多風量仕様の HEPA フィルタが使用されているが、有機溶媒燃焼時に発生する浮遊粒子の負荷に伴う同 HEPA フィルタの目詰りによる差圧上昇データは不足している。このことから、多風量仕様の HEPA フィルタの差圧上昇データは、実機サイズを用いた場合の実証データ取得に加えて、急激な差圧上昇が生じる条件を検討するためのデータを継続して取得する必要がある。そこで、平成 27 年度には、実施設の換気系を模擬して実機サイズの多風量仕様 HEPA フィルタを装着可能な大型の「火災時フィルタ目詰り挙動観察装置 (Apparatus for Evaluating Clogging Effect of HEPA Filter on Confinement Capability Under Fire Accident)」(以下、「ACUA」という。) (詳細については 2.3 節を参照) を整備した。平成 28 年度は、ACUA を用いて、有機溶媒の燃焼に伴う実機サイズの HEPA フィルタの差圧上昇挙動に関する実証的なデータを取得した。

平成 29 年度は有機溶媒ミストの負荷による HEPA フィルタの差圧上昇に対する影響を定量的に把握するために、ACUA を使い、目詰まり状態を変化させた HEPA フィルタに対して定量的に発生させた有機溶媒ミストを供給し、HEPA フィルタの差圧変化を測定することで、有機溶媒ミストの負荷条件と HEPA フィルタの差圧上昇の関係を把握した。

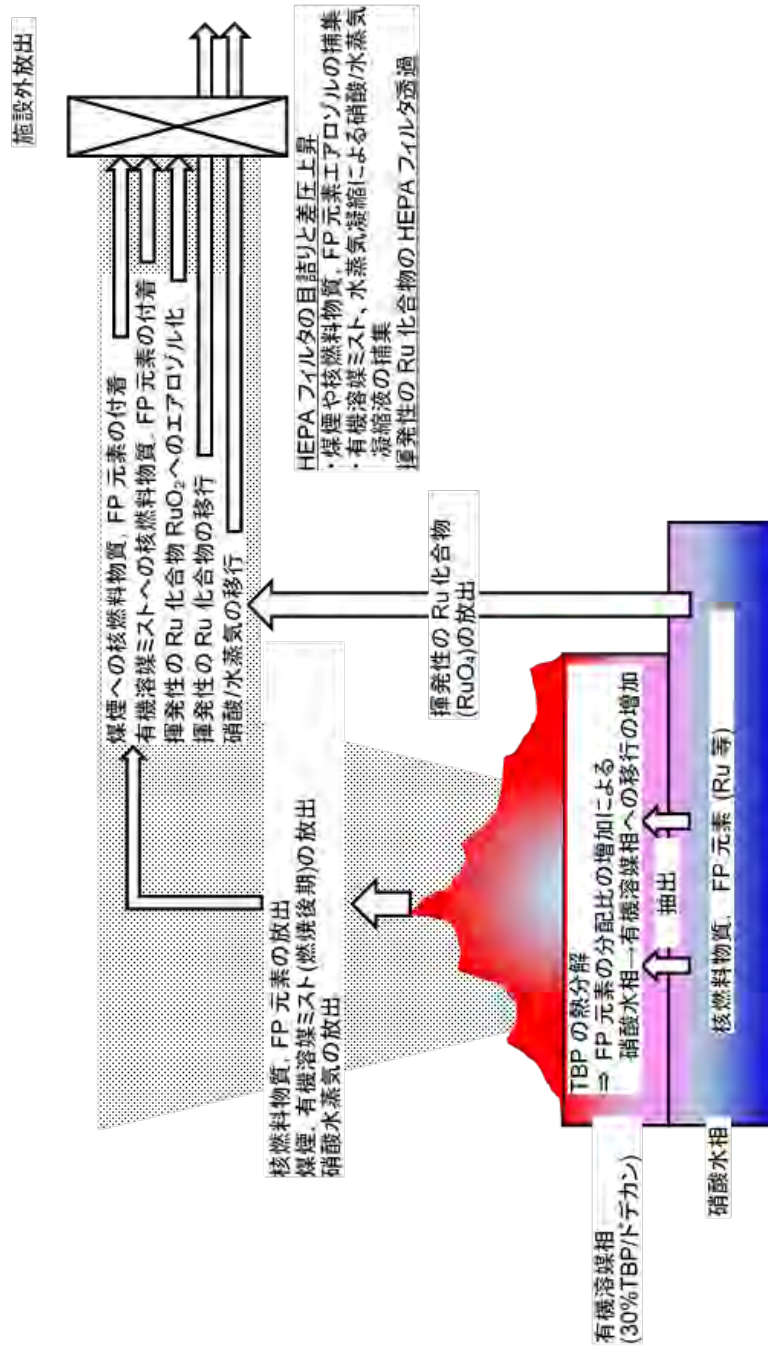


図 2.1 本事業で検討対象とする有機溶媒火災に伴う放射性物質の放出・移行現象や HEPA フィルタの閉じ込め機能の劣化現象

2.2 平成 28 年度までの結果の整理及び課題の抽出

FSEA を用いた試験において、TBP/ドデカンの燃焼時には、燃焼の後期に HEPA フィルタの急激な差圧上昇が生じる一方、ドデカン単独の燃焼時には差圧の急激な上昇が観察されなかった(2-1) (図 2.2 参照)。従来、セル内有機溶媒火災時の HEPA フィルタのばい煙による目詰まりに起因した差圧上昇については、実験的に求めた目詰まり係数を用いた差圧評価式(2-2)を用いて評価されてきた。なお、文献(2-2)では、燃焼に伴って放出されるばい煙と溶媒ミストを区別することなく“ばい煙”として取り扱っている。しかしながら、この評価式を導出した実験で使用された HEPA フィルタは、現在多くの実施設で使用されている多風量仕様のものではなく、それより定格風量が低い標準風量仕様のものであるため、多風量仕様の HEPA フィルタの差圧上昇評価に直接適用することはできない。また、この評価式では、FSEA 試験で観察された HEPA フィルタの急激な差圧上昇現象を評価することができない。これは、この評価式の根拠となった燃焼試験が、急激な差圧上昇が観察された浮遊粒子負荷重量よりも低い負荷重量の範囲で実施されたものであることが一因であると考えられる。HEPA フィルタの急激な差圧上昇が引き起こされる可能性がある場合には、HEPA フィルタの破損が引き起こされるまでの猶予時間が、従来の評価式から見積もられる時間よりも短くなる可能性があるため、事故時の放射性物質の閉じ込め機能の健全性を評価する上でこの現象が生じる原因やメカニズムを把握することは極めて重要となると考えられる。

図 2.3 に、平成 28 年度に実施した ACUA を用いた燃焼試験で得られた、30%TBP/ドデカン及びドデカン単独の燃焼時の燃焼割合に対する浮遊粒子化率の関係を示す。ここで、燃焼割合及び浮遊粒子化率は、それぞれ、以下の式で定義した値である。

$$\text{燃焼割合(\%)} = \frac{\text{有機溶媒の燃焼重量}}{\text{有機溶媒の初期重量}} \times 100$$

$$\text{浮遊粒子化率(\%)} = \frac{\text{放出浮遊粒子重量}}{\text{有機溶媒の燃焼重量}} \times 100$$

図 2.3 から 30%TBP/ドデカン燃焼の場合には、ドデカン単独燃焼の場合と比べて、すべての燃焼領域で浮遊粒子化率が高くなっていることがわかる。特に、30%TBP/ドデカン燃焼の場合には、図 2.2 に示した HEPA フィルタの急激な差圧上昇が引き起こされる燃焼後期から鎮火にかけての燃焼領域で、浮遊粒子化率が急激に大きくなっている。また、図 2.4 に、30%TBP/ドデカン燃焼に放出された TBP 量の変化を示す。この結果は、ACUA において、燃焼中の溶媒から放出された浮遊粒子を捕集したガラス繊維ろ紙表面に付着した TBP 量を FT-IR (ATR) (Fourier transform infrared spectrometer (Attenuated Total Reflection)) を用いて測定したものである。FT-IR に付属した ATR 装置では、赤外光がプリズム内で全反射する際に生じる試料への光のもぐり込みを利用した反射測定法により、

試料をプリズムに密着させるだけで赤外線スペクトルを測定することが可能である。FT-IR (ATR) の特性のため、図 2.4 では、TBP 量を相対的な TBP ピーク面積として表している。燃焼割合が高くなるにしたがって、相対的な TBP ピーク面積が増加しており、燃焼の進行に伴って、燃焼中の溶媒から放出される TBP 量が増加することがわかる。図 2.3 に示した燃焼の進行に伴う浮遊粒子量が増加する傾向と合わせて考えると、燃焼の進行に伴って放出される浮遊粒子の組成は、燃焼割合が増加するにつれて、徐々に TBP の割合が高くなっていくものと推定できる。

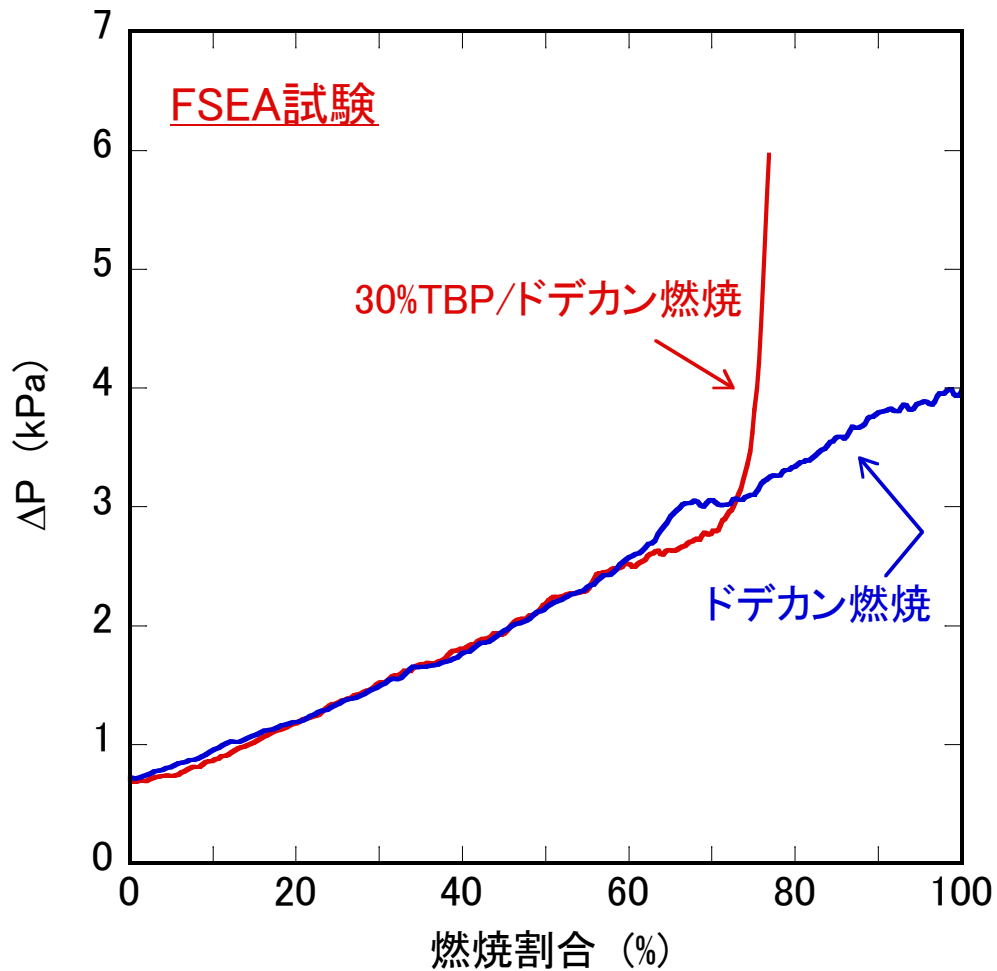


図 2.2 FSEA 試験における HEPA フィルタ差圧上昇挙動⁽²⁻¹⁾

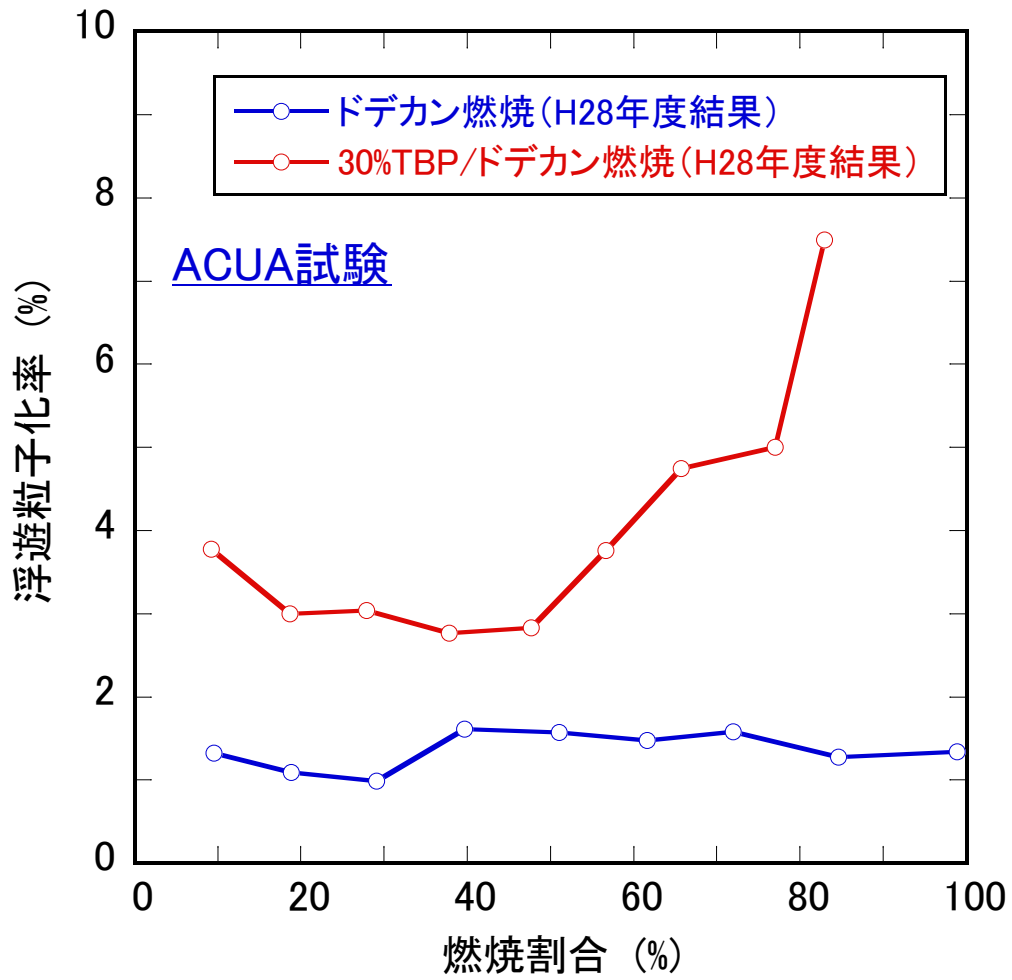


図 2.3 ACUA 試験における浮遊粒子放出挙動評価結果 (平成 28 年度成果)

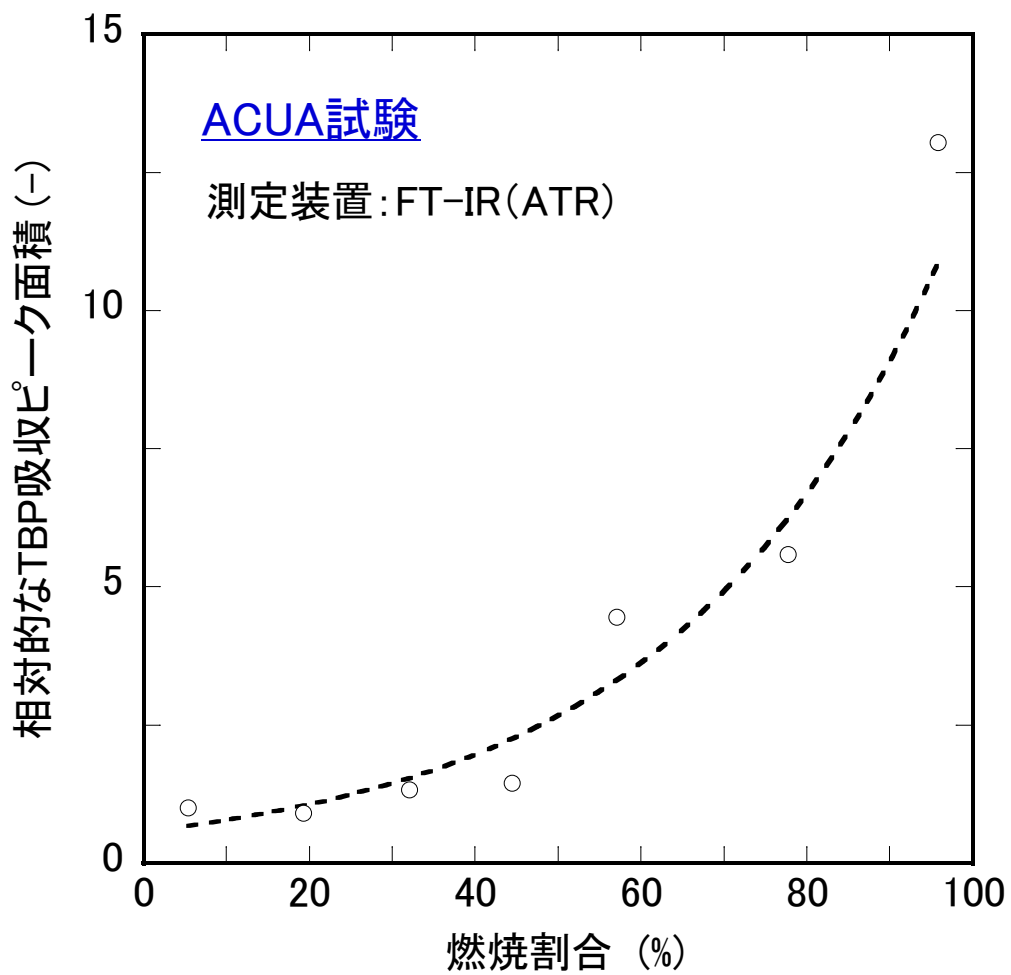


図 2.4 ACUA 試験における TBP 放出挙動評価結果 (平成 28 年度成果)

このように、燃焼後期から観察される HEPA フィルタの急激な差圧上昇に対しては、HEPA フィルタに対する TBP の負荷が影響していることが思料される結果となっている。ドデカンは TBP に比べて揮発性が高いことから、TBP/ドデカンの燃焼では、ドデカンが優先的に燃焼し、残存する溶媒中の TBP 濃縮が進むとともに、火炎からの輻射等の入熱により残存する溶媒の温度が上昇するものと考えられる。燃焼溶媒 (TBP/ドデカン) 中のドデカンが焼失するまで溶媒の燃焼が進行した場合には、ばい煙とともに TBP も放出される可能性がある。さらに、これらが HEPA フィルタに負荷されることにより、HEPA フィルタの目詰まり状態が変わり、HEPA フィルタの急速な差圧上昇が引き起こされる可能性があると考えられる。この点を踏まえると、HEPA フィルタの急激な差圧上昇に対しては、燃焼溶媒 (TBP/ドデカン) 中のドデカンの焼失のタイミングや TBP の HEPA フィルタへの負荷等が影響因子であると考えられる。

図 2.5 に平成 28 年度に取得した ACUA を用いた燃焼試験における HEPA フィルタの差圧上昇挙動評価結果を示す。図 2.2 に示した FSEA 試験結果と同様に、ACUA 試験においても 30%TBP/ドデカン燃焼の場合には、燃焼の進行とともに HEPA フィルタの差圧が上昇し、特に、燃焼後期から鎮火にかけての燃焼割合領域では急激な差圧上昇が観測されている。また、ドデカン単独燃焼の場合には HEPA フィルタの急激な差圧上昇は観察されていない点も共通である。一方、ACUA 試験では、30%TBP/ドデカン燃焼の場合、ドデカン単独燃焼の場合と比べて、より低い燃焼割合から差圧上昇が観察されており、図 2.2 に示した FSEA 試験とは異なる傾向も見られる。この相違については、ACUA での燃焼面積 (～400 mmφ) は FSEA 試験での燃焼面積 (約 90 mmφ) よりも大きく、その分燃焼が激しくなったため、燃焼初期段階から TBP の放出が進んだことが要因となった可能性がある。しかしながら、図 2.3 に示したように、30%TBP/ドデカン燃焼時にはドデカン単独燃焼時に比較して HEPA フィルタに対する浮遊粒子の負荷量が多いことが原因である可能性も否定できない。

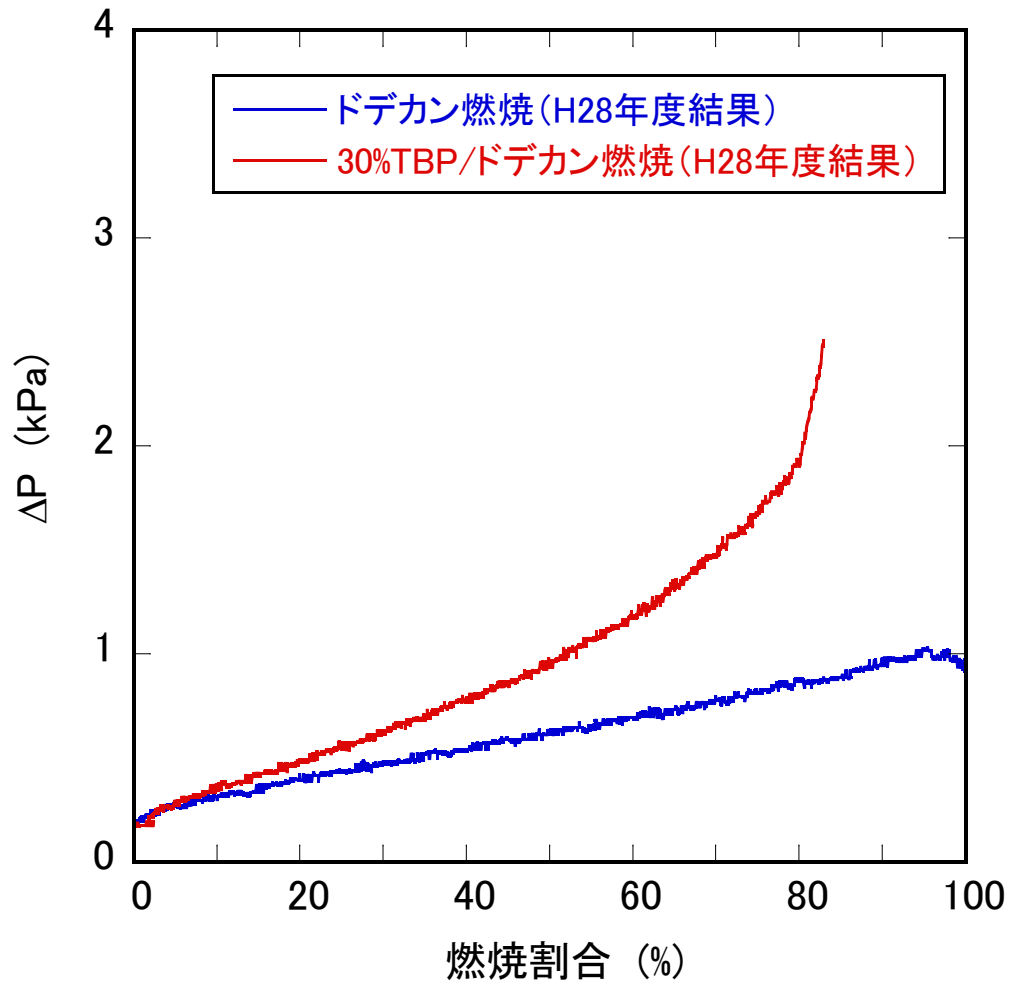


図 2.5 ACUA 試験における HEPA フィルタ差圧上昇挙動 (平成 28 年度成果)

このように、平成 28 年度までの試験では、HEPA フィルタの差圧上昇に対しては、TBP の負荷が影響している可能性が示唆される結果を得たが、この影響を直接的に観察するには至っていなかった。

図 2.6 に TBP の蒸気圧曲線^(2・3)を示す。TBP はドデカンよりも相対的に揮発性は低いですが、約 200°C 付近からある程度の揮発性を示すことがわかる。ACUA を用いた 30%TBP/ドデカン燃焼試験での燃焼溶媒の温度は約 300°C と報告されており（平成 28 年度成果報告書、図 3.5 参照）、この温度を考慮すると、燃焼溶媒中の TBP はガスとして気相に放出される可能性が高い。また、ACUA を用いて 30%TBP/ドデカンを燃焼させた場合の燃焼セル気相部温度（燃焼セル出口における気相部温度）及び HEPA フィルタ上部気相温度の経時変化を図 2.7 に示す。燃焼セル気相部温度は 400°C 以上で推移している。したがって仮に燃焼溶媒から TBP が飛沫同伴によってミストとして気相に移行しても、燃焼セルやダクト内を移行する途中で揮発し、いずれにしろガスとして移行することが予想される。ただし、図 2.7 に示したように HEPA フィルタに到達する段階では、希釈流によって温度が 50°C 程度まで低下するため、この段階で TBP はミスト化し、ばい煙とともに HEPA フィルタに負荷されるものと考えられる。気相中での TBP ミストの生成としては、有核凝縮あるいは無核凝縮等の機構が考えられるが、ばい煙等の核となる粒子が存在することを考慮すると微小な粒子を核とした有核凝縮によってミスト化するものと考えられる。気相中に形成される TBP ミストがばい煙と結合した状態で HEPA フィルタに負荷されるか、別々に移行して負荷されるかは不明である。この点については、2.4.2.1(3)で検討する。

これを踏まえ、平成 29 年度試験では、目詰まり状態を変化させた HEPA フィルタに対して定量的に発生させた TBP ミストを供給し HEPA フィルタの差圧変化を測定することで、TBP ミストの負荷条件と HEPA フィルタの差圧上昇の関係を把握し、HEPA フィルタの差圧上昇挙動に対する TBP ミストの負荷の影響を確認することを試みた（2.4.1 ばい煙/TBP ミスト負荷条件の検討）。

また、有機溶媒燃焼が進むと、燃焼溶媒から放出された浮遊粒子の負荷が進み、HEPA フィルタ内部でのろ過（深層ろ過）から HEPA フィルタ表面でのろ過（表面ろ過）に移行していく。深層ろ過では、粒子が HEPA フィルタ内部の繊維等に衝突し、付着して捕集される。一方で、HEPA フィルタ表面に粉塵層が形成されると、その層によって小径の粒子も捕集されるため、粒子径によらず捕集効率が高くなり目詰まりが急速に進行する可能性がある。このことは、HEPA フィルタの急激な差圧上昇を評価するためには、深層ろ過から表面ろ過に移行するタイミング及び表面ろ過に移行した後の浮遊粒子負荷によるろ過面の閉塞の進行の進み方が重要な要因となることが予想される。HEPA フィルタにばい煙と TBP ミストが負荷されていく場合、表面ろ過に移行するタイミング及び表面ろ過に移行した後のろ過面の閉塞の進行の進み方に対しては、負荷される TBP とばい煙の間の親和性が一つの影響因子となり得ると考えられる（親和性が高い場合には TBP はばい煙と結合し、ろ過面の閉塞等がより急速に進行する可能性がある）と推察される。そこで、ばい煙と TBP ミスト間の親和性の有無についても実験的に確認することとした（2.4.2 ばい煙/TBP 親和性の

検討)。

上記の各着目点に対応した試験内容及び狙いを整理したものを表 2.1 に示す。なお、“ばい煙/TBP ミスト負荷条件の検討”のうち“ばい煙負荷済 HEPA フィルタへの TBP ミスト負荷試験”においては、HEPA フィルタの差圧上昇に対する TBP ミストの効果を確認するため、TBP ミストの代わりに固体粒子 (PSL) を負荷し差圧上昇挙動の差を観察した。また、水分の付着の影響についても検討した。

表 2.1 平成 29 年度有機溶媒火災評価試験パラメータの整理

着目点	試験内容	狙い
ばい煙/TBP 負荷条件の検討 (2.4.1 節)	<p><u>ばい煙負荷済 HEPA フィルタへの TBP ミスト負荷試験</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・あらかじめばい煙を負荷した HEPA フィルタを作製した。(ばい煙負荷量は、過去の燃焼試験結果を踏まえて、いくつかの燃焼割合に相当する条件とする。) ・作製した HEPA フィルタに TBP ミストを追加負荷し、HEPA フィルタの差圧上昇が生じるか否かを観察した。 ・ばい煙量を最大量負荷した条件下で、TBP の代わりに固体粒子 (PSL) を負荷し差圧上昇挙動の差を観察した。また、水分の付着の影響についても検討した。 <p><u>ドデカン燃焼下での HEPA フィルタへの TBP ミスト負荷試験</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・試験結果の考察に資するため、ドデカンのみを燃焼及びドデカンを燃焼させながら TBP ミストを負荷する試験を実施し、30%TBP/ドデカン混合溶媒燃焼時の差圧上昇挙動と比較検討を行った。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ HEPA フィルタ差圧が急激に上昇する可能性があるばい煙負荷及び TBP 負荷条件を把握 ・ HEPA フィルタ目詰まりに対する液体としての TBP の閉塞効果の有無の確認
ばい煙/TBP 親和性の検討 (2.4.2 節)	<p><u>ばい煙粒子と TBP ミストの移行途中での親和性検討</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 30%TBP/ドデカン燃焼で発生した浮遊粒子をカスケードインパクトで粒径別に捕集し、捕集されたばい煙と TBP ミストの粒径分布を分別することで、両者の分布が同一か否かを確認した。 <p><u>ばい煙/TBP 親和性確認試験</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ TBP ミスト (あるいはばい煙粒子) を含む気体を、ばい煙 (あるいは TBP) を付着させたろ紙及び新品ろ紙を設置したガラス製カラム内に一定時間流通させ、TBP ミスト (あるいはばい煙粒子) の有意な付着量を測定した。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ HEPA フィルタの目詰まりの進行に対するばい煙と TBP ミスト間の親和性の影響の検討

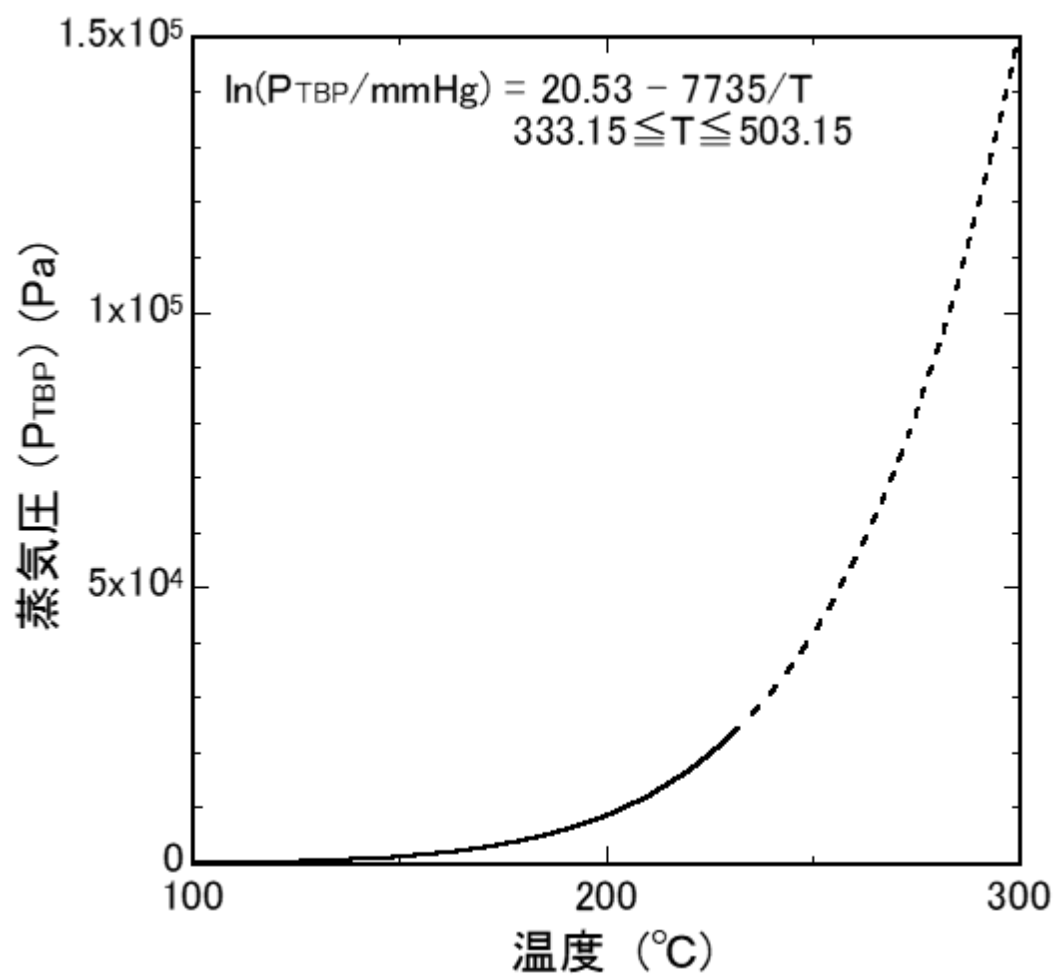


図 2.6 TBP の蒸気圧曲線⁽²⁻³⁾

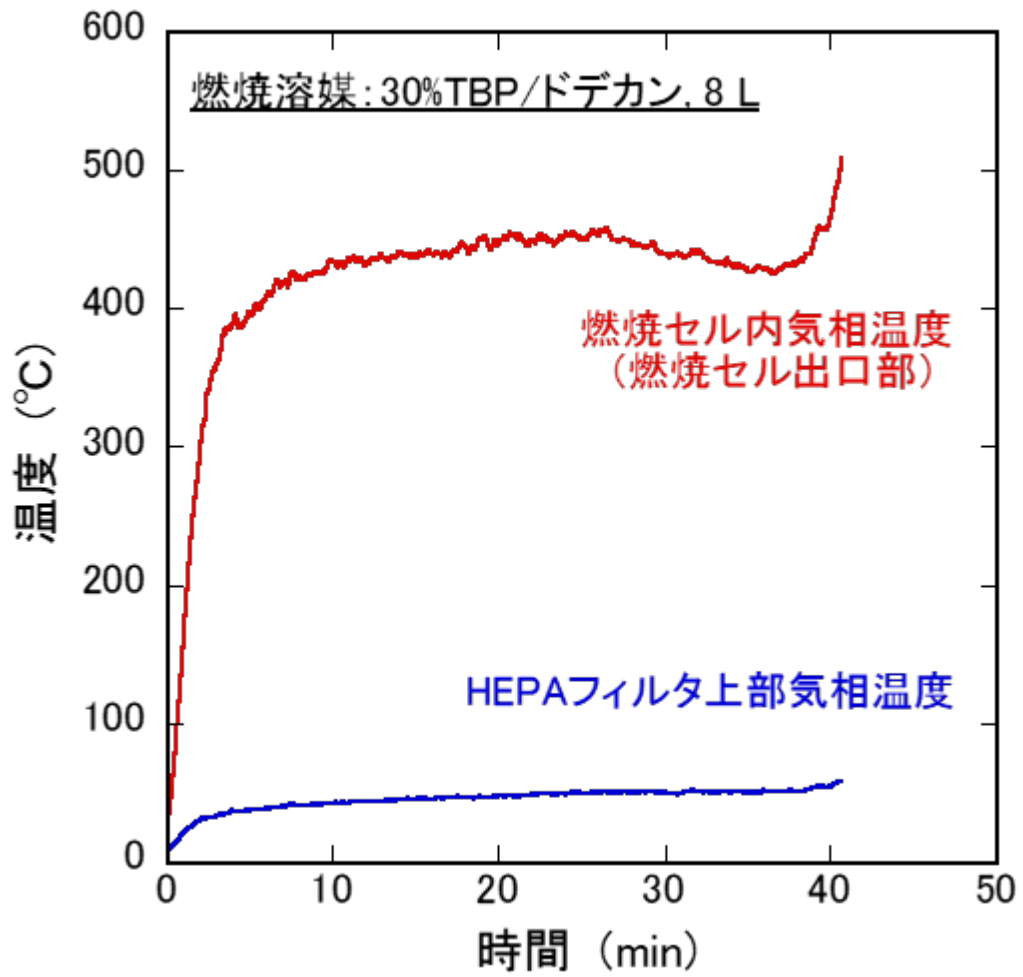


図 2.7 ACUA 試験における燃焼セル内及び HEPA フィルタ上部気相部温度の例

2.3 ACUA の概要

図 2.8 及び図 2.9 に ACUA の概略図及び外観写真を示す。ACUA は、ガス吸引部、燃焼試験部、希釈用給気部、排気ガス部及び HEPA フィルタ用ハウジング部並びに制御盤等から構成される。

ガス吸引部は、燃焼セルに流量制御した清浄空気の給気を行うための配管系である。給気用 HEPA フィルタ、ガス吸引部のガス流量を測定するための流量計 (FT2A-12I-SS-ST-E3-B0-G1)、ガス吸引部の流量を制御するためのバルブとそれらの機器を接続する SUS 製 250A 配管から構成されている。さらに、ガス吸引部のフランジには燃焼試験消火用機器が接続されており、燃焼試験部内で燃焼している試料の速やかな消火を行うことができるようになっている。

燃焼試験部は、燃焼セル及び試料の重量を経時的に測定可能な重量測定装置から構成されている。燃焼セルの形状は円筒形 (1 mφ × 1.5 mH) とし、ガス吸引部からの給気ガスは燃焼セルの下部から給気され、燃焼セル頂上部より HEPA フィルタ用ハウジング部側に排気される。燃焼セル内のガス吸引部との接続部と燃焼皿設置位置の間に設置した 2 枚の SUS 製の整流板により、燃焼セルを上昇するガスの整流を行った。重量測定装置としては、オーハウス社製 EX350001G (最大測定可能重量 35 kg、最小表示 0.1 g) を用いた。燃焼セル内の温度については、熱電対 (タイプ K) を用いて、有機溶媒試料温度 (1 点)、燃焼セル内壁温度 (1 点)、燃焼セル内空間部温度 (燃焼セル底部から高さを変えて 5 点) を測定した。燃焼セルの側面には、開閉用ドア、セル内部の観察が可能な観察用窓、開閉用ドアを閉めた状態で燃焼皿に装荷した有機溶媒試料への着火を行うための着火器を装備した。

燃焼試験において、燃焼セル内の重量測定装置の秤量皿上に置き、燃焼用の有機溶媒試料を装荷する燃焼皿としては、直径 400 mm (内寸高さ 132mm、 $1.26 \times 10^{-1} \text{ m}^2$) の SUS 製の円筒容器を使用した。

排気ガス部は、燃焼セル頂上部に接続し、有機溶媒の燃焼に伴って燃焼セル内に放出された浮遊粒子や燃焼ガスを含む燃焼セルからの排気ガスを下流に位置する HEPA フィルタに移行させるための SUS304 製配管である。希釈用給気部との合流部を除き、配管サイズは 250A である。

希釈用給気部は、排気ガス部との合流箇所清浄空気を供給し、合流箇所より下流の流量を HEPA フィルタの定格流量とするための配管系である。この配管系には、希釈給気用 HEPA フィルタ、流量計 (FOX 製 FT2A-12I-SS-ST-E3-B0-G2)、流量調整用バルブが備わっている。

HEPA フィルタ用ハウジング部は、排気ガス部と希釈用給気部の合流箇所から装置外への排気までの配管部分であり、実機サイズの HEPA フィルタを装着可能な HEPA フィルタ用ハウジング、上述の各部ならびに HEPA フィルタ用ハウジングに装着した HEPA フィルタを通過するガスを吸引、流量制御するための流量計 (FOX 製 FT2A-12I-SS-ST-E3-B0-G2)、バルブ、ブローア、装置外への排気用配管から構成される。表 2.2 に試験に用いた HEPA フィルタ仕様を示す。これらはいずれも実施設で使用されている多風量仕様の HEPA フィ

ルタである。フィルタ用ハウジング下流にあるブローとしては、vB92(2.8)M/25HL6 を使用した。表 2.1 で示したばい煙/TBP 負荷条件の検討を行うために、ミスト発生装置の増設を行った（図 2.10 参照）。ミスト発生装置の概要を以下に示す。

- ①並列に配置した 2 台のエアロゾル発生器（2 台とも ATI 社製 TDA-4B（図 2.11 参照）と圧縮空気を供給するためのコンプレッサー（日立製 2.2P-9.5VD5/6、1 台）
- ②エアロゾル発生器で発生させたミストを HEPA フィルタ用ハウジング部直上で ACUA のダクト流れに導入するための配管をフランジ接続するための 250A 異径 T 型管
- ③フランジ接続を交換することにより熱風を掃気して HEPA フィルタを乾燥させるための熱風発生機（関西電熱製、TSK-18 3200-5C-008Y、1 台）
- ④HEPA フィルタの上流及び下流の HEPA フィルタ用ハウジング部内の湿度を測定するための水分計（ロトロニック製 HC2-IC305 上流、下流で各 1 個）

エアロゾル発生器 TDA-4B は、先端に複数の微小な孔を有するラスキンノズル（全 6 本）を液体に浸漬させておき、加圧空気を送り込んでバブリングさせ、液中に生じた気泡が破裂する際に形成される微小な液滴をエアロゾルとして利用するものである。なお、TBP を用いた場合の発生エアロゾル粒子径については、2.4.1.1(2)で言及する。

HEPA フィルタ用ハウジングの HEPA フィルタ間の差圧は、長野計器製差圧トランスミッタ（GC52-212-V5111X0XXXX1）を用いて計測した。HEPA フィルタに負荷される浮遊粒子又は TBP ミストは、HEPA フィルタ用ハウジング側面の配管孔（HEPA フィルタの上部）より、ガラス繊維フィルタ（東京ダイレック製 TX40HI20-WW）を装着したフィルタフォルダに等速吸引して捕集した。また、同位置に設置した別の配管孔から浮遊粒子又は TBP ミストを、ELPI（DEKATI 製 ELPI+(2-4)）に導き、粒径分布を測定した。

表 2.2 平成 29 年度有機溶媒火災評価試験に用いた HEPA フィルタの仕様

No.	種類	フィルタ型式*	開口部寸法 (mm)	ろ過面積 (m ²)	定格流量 (m ³ /min)
1	フルサイズ	1LEU-180-MFA	580×580	30	50
2	ハーフサイズ	1LEU-180-JLL1	292×580	16.5	25

*日本ケンブリッジフィルタ製。

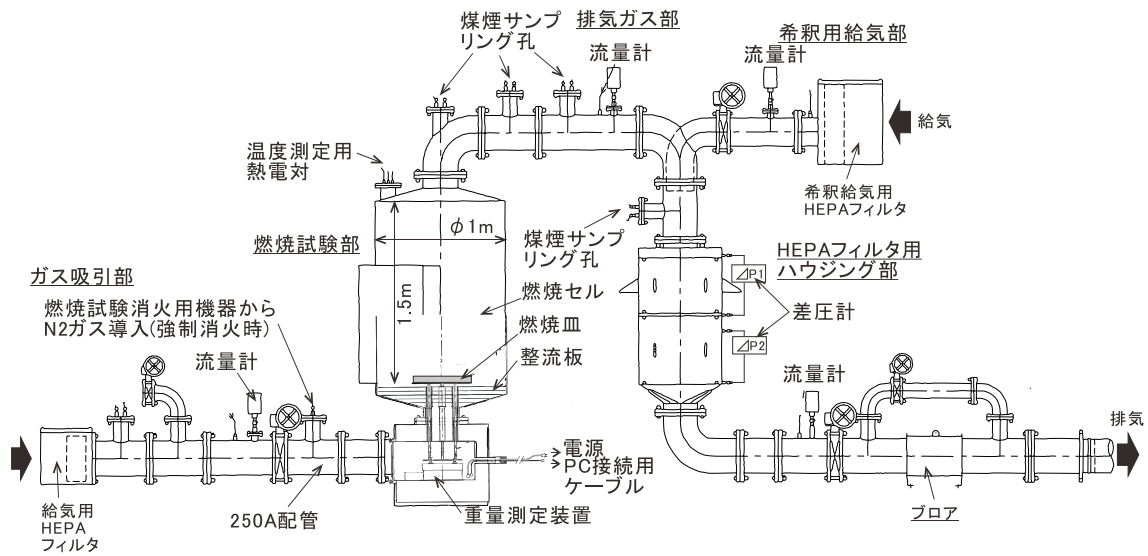


図 2.8 ACUA の概略図



図 2.9 ACUA の外観図



図 2.10 ACUA のミスト発生装置の増設部分の外観図



図 2.11 エアロゾル発生器 TDA-4B 外観図

2.4 平成 29 年度有機溶媒火災評価試験

2.4.1 ばい煙/TBP 負荷条件の検討

HEPA フィルタ差圧が急激に上昇する可能性があるばい煙負荷及び TBP 負荷条件の把握と HEPA フィルタ目詰まりに対する液体としての TBP の閉塞効果の有無の確認を検討するため、以下の 2 試験を行った。

- ・ばい煙負荷済 HEPA フィルタへの TBP ミスト負荷試験
- ・ドデカン燃焼下での HEPA フィルタへの TBP ミスト負荷試験

2.4.1.1 ばい煙負荷済 HEPA フィルタへの TBP ミスト負荷試験

(1) 試験方法

ACUA を使用し、あらかじめドデカン燃焼で発生したばい煙を HEPA フィルタに負荷させた。あらかじめ HEPA フィルタに負荷しておくばい煙量は、(2)に示す試験より得られたばい煙負荷重量と HEPA フィルタの差圧上昇の関係 (図 2.12) から決定した。なお、HEPA フィルタに対するばい煙負荷重量は、HEPA フィルタ用ハウジング部の上流部分から、ガラス繊維ろ紙を設置したフィルタフォルダにばい煙を含む流体を等速吸引して同ろ紙にばい煙を捕集し、その捕集量から評価した。

ドデカンを燃焼させると水分も発生するため、2.3 で述べた熱風発生機から熱風 (3 m³/min) を発生させて煤煙負荷後の HEPA フィルタ (HEPA フィルタ温度: 約 90℃) に 30 分以上透過させて乾燥させた。その後、ACUA の HEPA フィルタ用ハウジング上流部に設置したラスキンノズル式エアロゾル発生器に TBP を入れ、同発生器に圧空を供給することで TBP ミストを発生させ、ACUA の燃焼セル及び希釈用給気部から HEPA フィルタに流れる給気と共に HEPA フィルタに供給しつつ、HEPA フィルタの差圧変化を測定した。

液体としての TBP の閉塞効果を確認する観点から、TBP の代わりに、固体粒子として粒径が既知のポリスチレンラテックス (以下、「PSL」という。) 粒子を HEPA フィルタに連続的に負荷させ、TBP と同様に HEPA フィルタの差圧を測定した。水中に 100 g/L の濃度の PSL 懸濁液を用いて HEPA フィルタへの PSL 粒子の負荷を行った。PSL 懸濁液の場合には、TBP と異なり、ラスキンノズル式エアロゾル発生器を用いて PSL 粒子と水を同時にエアロゾルとして発生させると、懸濁液中で PSL 粒子の濃度変化が生じ、時間的に定常的かつ安定的に PSL 粒子を発生させることができない。また、PSL 粒子によって同発生器のノズルが目詰まりするなどの現象も生じる恐れがある。したがって、PSL 粒子の HEPA フィルタへの供給に関しては、PSL 懸濁液を 6 倍程度に希釈するとともに、この希釈した懸濁液を少量 (約 25 mL 程度) ずつ煤煙が付加された HEPA フィルタに噴霧し、熱風発生機から熱風 (3 m³/min) を発生させて HEPA フィルタ (HEPA フィルタ温度: 約 90℃) に 20 分透過させて乾燥させた後に HEPA フィルタの差圧を測定することとした。

また、水分の付着の影響についても観察することとした。ラスキンノズル式エアロゾル発生器の 1 台に TBP を入れ、もう 1 台に純水を入れ、TBP ミストと水ミストの発生濃度が

同程度になるようにラスキンノズルの使用数をそれぞれ、6本、1本にして TBP ミストと水ミストを同時に発生させ、HEPA フィルタへの TBP ミストと水ミストの負荷を行った。

(2) 試験条件

図 2.12 に平成 29 年度に取得した 30%TBP/ドデカン燃焼に伴う HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりの浮遊粒子負荷重量と HEPA フィルタの差圧の関係を示す。HEPA フィルタ差圧は、浮遊粒子負荷重量が $7 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ 付近から急激に増加した。この傾向は図 2.5 に示した平成 28 年度結果と同様の傾向である。HEPA フィルタにあらかじめ負荷するばい煙重量条件を検討するため、以下の方法で、図 2.12 に示した浮遊粒子重量からばい煙重量を求めた。

- ①ACUA 試験にて浮遊粒子を捕集したガラス繊維ろ紙（以下、「捕集ろ紙」という。）を、浮遊粒子を捕集していない新品のガラス繊維ろ紙（以下、「参照ろ紙」という。）とともに、エタノール中で一晚（15 時間以上）浸漬させた。
- ②両方のろ紙をエタノールから取り出し、参照ろ紙の重量がエタノール浸漬する前の重量に戻るまで、フード内において室温下で自然乾燥させた。
- ③エタノール浸漬前の捕集ろ紙重量と乾燥後の重量の差から、捕集ろ紙に捕集されたばい煙及び TBP 重量を求めた。

なお、ろ紙に捕集された TBP が完全にエタノールに溶解するために要する時間については、TBP のみを付着させた参照ろ紙を用いた予備試験を行うことで、上記手順に記載した時間で十分であることを確認している。

図 2.13 に、このように評価した HEPA フィルタろ過面積当たりのばい煙負荷重量と HEPA フィルタ差圧（以下、図中では「 ΔP 」と表す。）の関係を示す。図 2.13 には、差圧変化の微分値も合わせて示している。差圧変化の微分値は、ばい煙負荷重量が約 $3.0 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ 付近から若干増加しはじめ、約 $6.0 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ で最大となることが読み取れる。なお、図 2.11 に示した微分値の最後の点は、消火により上昇の割合が減少した差圧測定点を基に計算されているため低下している。本試験では、目標とするばい煙負荷重量として、まずこの 2 条件を採用することとした。これら条件に加えて、差圧の上昇が生じる前の条件として約 $1.0 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ 、また、差圧上昇が最大となるばい煙負荷条件よりもさらに厳しい条件として約 $7.5 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ の 2 条件も取り上げることとした。さらに、比較のため、ばい煙が負荷していない HEPA フィルタについても試験をおこなった。PSL 粒子を用いた試験及び水分付着の影響を確認する試験については、最も厳しい約 $7.5 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ のばい煙負荷条件の下で実施することにした。表 2.3 に試験条件一覧を示す。

図 2.14 に、ラスキンノズル式エアロゾル発生器を用いて発生させた TBP ミストの個数基準の中位径測定結果を示す。個数基準の中位径は約 $0.2 \mu\text{m}$ であった。この中位径は、平成 28 年度に測定した 30%TBP/ドデカン燃焼時の浮遊粒子の中位径である、約 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$

の範囲内となっている（平成 28 年度業務成果報告書 図 2.21 中の A-1CE の結果参照）。また、PSL 粒子については、この TBP ミストの中位径とほぼ同じ値である $0.2\ \mu\text{m}$ と平成 28 年度に測定した 30%TBP/ドデカン燃焼時の浮遊粒子の中位径であった $0.3\ \mu\text{m}$ の 2 種類の粒子径のものを用いることとした。

水分の付着の影響を観察するための試験では、TBP ミスト及び水ミストの HEPA フィルタへの負荷重量は、それぞれ、 $6.9 \times 10^{-4}\ \text{kg/min}$ 及び $7.9 \times 10^{-4}\ \text{kg/min}$ であった。

表 2.3 ばい煙負荷済 HEPA フィルタへの TBP ミスト負荷試験条件

目標とする HEPA フィルタ面積当たりのばい煙負荷量 (kg/m^2)	追加負荷する粒子	
	種類	中位径 (μm)
0	TBP ミスト	約 0.2
約 1.0×10^{-3}		
約 3.0×10^{-3}		
約 6.0×10^{-3}		
約 7.5×10^{-3}	固体粒子	約 0.2
		約 0.3
	TBP ミスト/水ミスト	約 0.2

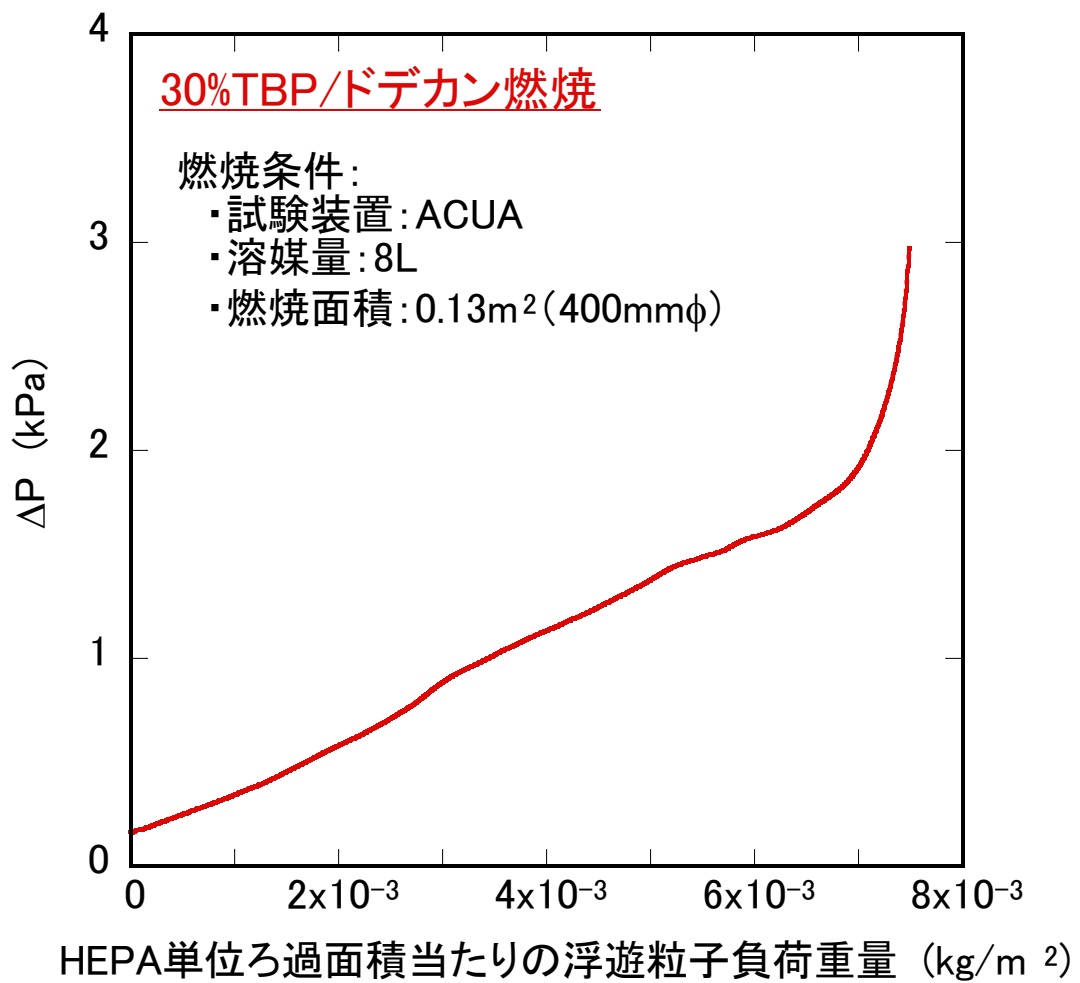


図 2.12 30%TBP/ドデカン燃焼に伴う浮遊粒子負荷重量と HEPA フィルタ差圧の関係

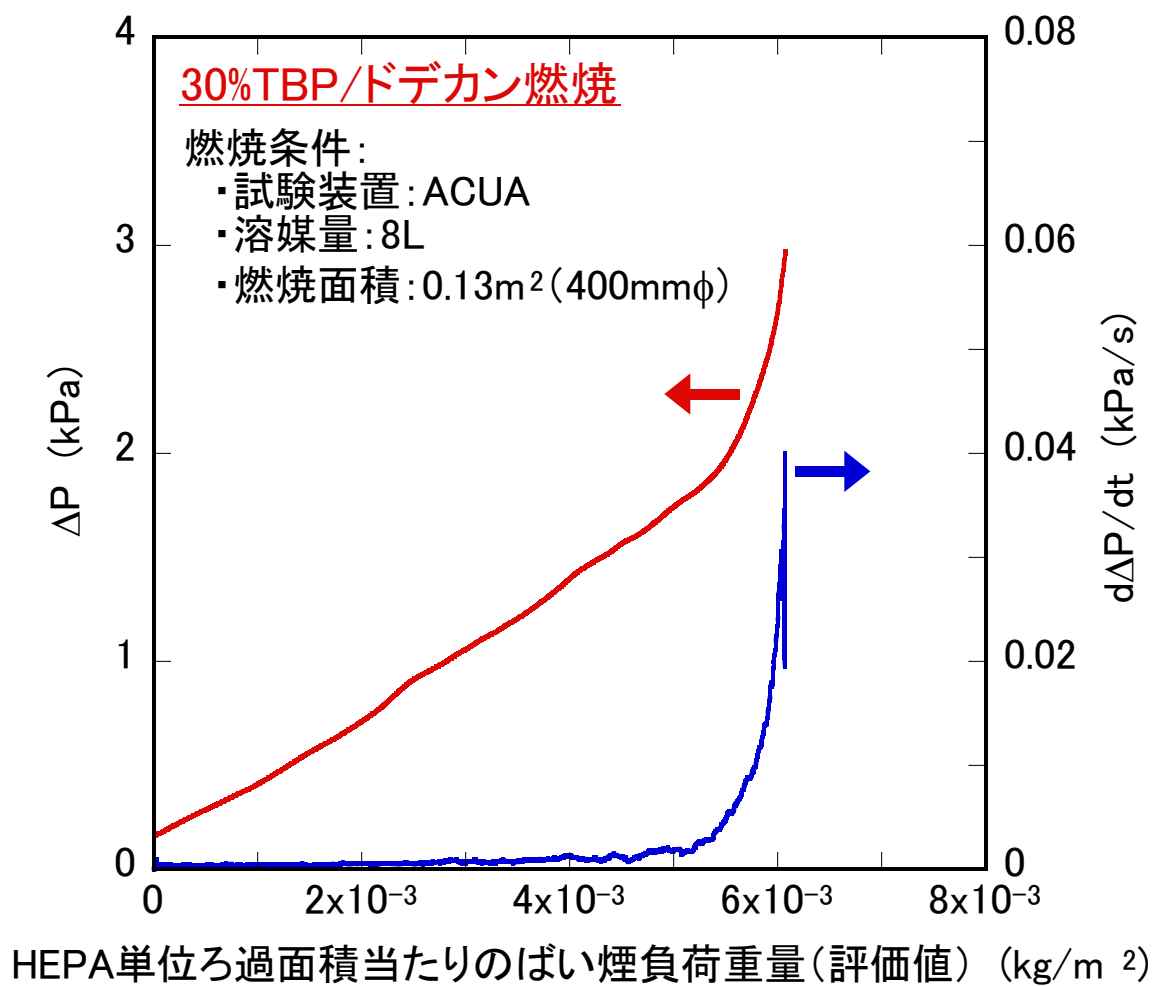


図 2.13 30%TBP/ドデカン燃焼に伴うばい煙負荷重量(評価値)と
HEPA フィルタ差圧の関係

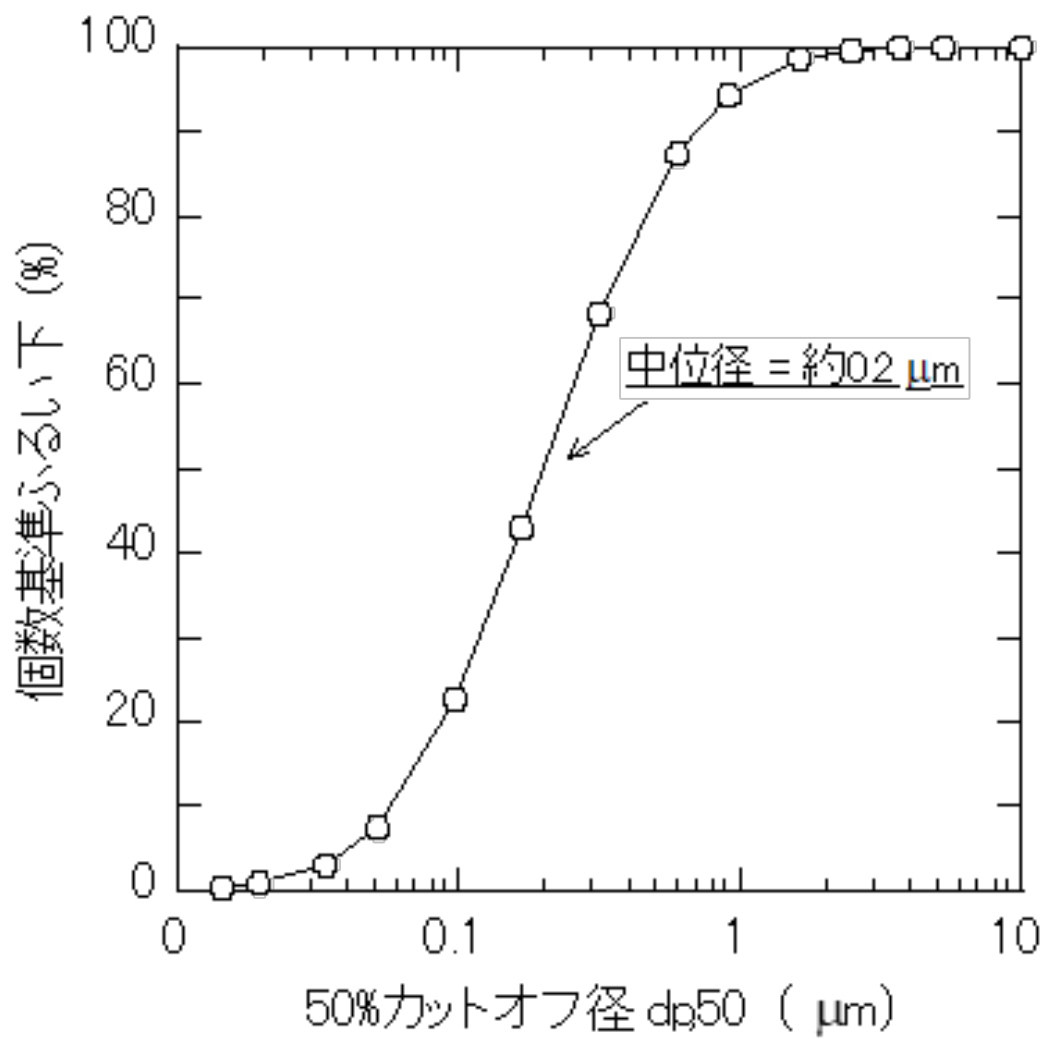


図 2.14 TBP ミストの個数基準の中位径測定結果

(3) 試験結果及び考察

図 2.15 及び図 2.16 に、あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタの差圧に対する TBP ミスト負荷の影響を示す。それぞれの試験結果間で初期差圧（以下、図中では「 ΔP_0 」と表す。）が異なるため、各試験間で得られた HEPA フィルタの差圧を初期差圧で除して表すこととした。図 2.15 は横軸に時間、また図 2.16 は HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりの TBP 負荷重量をとっている。いずれの場合でも TBP ミストの負荷に伴って HEPA フィルタの差圧は低下する傾向が観察された。図 2.15 では、HEPA フィルタの差圧低下に若干ばらつきが見られるが、HEPA フィルタに対する TBP 負荷重量で整理した図 2.16 では、すべての場合でほぼ同じ傾向を示している。このことから図 2.15 での若干のばらつきは、試験毎に TBP ミスト供給速度が若干異なっていたためと考えられる。

図 2.17 に、あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタに対して TBP の代わりに PSL 粒子を追加負荷した場合の差圧測定結果を示す。PSL 粒子を追加負荷した場合でも、TBP 場合と同様に、差圧が低下する傾向が見られた。

図 2.15 に示したように、TBP を負荷しない条件では HEPA フィルタの差圧はほぼ一定であった。このことを考慮すると、HEPA フィルタにあらかじめ負荷されていたばい煙が TBP ミスト又は PSL 懸濁液の追加負荷によって洗浄されフィルタ内部に移動するなどの目詰まり状態が変化（洗浄効果）したことにより差圧低下が引き起こされた可能性があると考えられる。

図 2.18 に、あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタに対して TBP と水ミストを同時に追加負荷した場合の差圧測定結果を示す。図中の「水ミスト負荷」が TBP ミストと水ミストの同時負荷の結果を、「水ミスト負荷無」が TBP ミストのみの負荷の結果を示している。なお、水ミストの場合には、エアロゾル発生器によって定常的に発生させても速やかに揮発するため⁽²⁻⁵⁾、図 2.18 では、HEPA フィルタの差圧に対する TBP 負荷の影響への水分負荷の有無の影響を観察することにした。したがって、図 2.18 の横軸は、HEPA フィルタに対する TBP 負荷重量としてある。

水ミスト負荷の HEPA フィルタの差圧は、HEPA 単位ろ過面積当たりの TBP 負荷重量が $2 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ までは水ミスト負荷無の結果とほぼ同じく低下し、 $2 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ 以上では水ミスト負荷無の結果よりもさらに低下した。この原因は図 2.15～2.17 と同様の洗浄効果によるものと考えられる。Joubert らは、プリーツ型の HEPA フィルタに通過させる空気の流れを一定とした下で NaCl（吸水性）または Al_2O_3 （吸水性無）のエアロゾル粒子を水分（25℃における相対湿度（Relative Humidity (RH)）：5～90%）を含んだ空気とともに負荷させ、さらにエアロゾル粒子の負荷を停止した後も流量を維持したまま水分の負荷を継続した場合の HEPA フィルタの差圧の時間変化を観察している⁽²⁻⁶⁾。その結果によると、高湿度条件（RH=20%；NaCl 粒子負荷の場合、RH=90%； Al_2O_3 粒子負荷の場合）では、時間とともに以下の式で表される HEPA フィルタの比抵抗が低下することを報告している。

HEPA フィルタの比抵抗(m/kg)

$$= \frac{\text{HEPA フィルタの差圧の測定値} - \text{HEPA フィルタの初期差圧}}{\text{流体の流速} \times \text{流体の動粘度} \times \text{HEPA フィルタの単位面積当たりのエアロゾルの負荷重量}}$$

この低下の要因として、エアロゾル粒子の負荷を停止した後でも水分を含んだ空気を HEPA フィルタに通過させ続けたことにより、HEPA フィルタのろ紙上に負荷された沈着物（ケーキ粒子の充填層）の再構成が生じた可能性があることを挙げている。本報告書の 2.4.1.1(1)項の試験条件と比べて、用いた HEPA フィルタのサイズや通過させる空気の流速、HEPA フィルタにあらかじめ負荷させる粒子の性状（粒子の材質、粒径、粒子の給水性の有無）、水分の負荷条件が異なるが、HEPA フィルタにあらかじめ固体粒子を負荷させた後に液状物質を追加負荷させるプロセスは同じであるため、文献(2・6)と図 2.15～図 2.18 での HEPA フィルタの差圧が低下してゆく要因は類似であるものと考えられる。

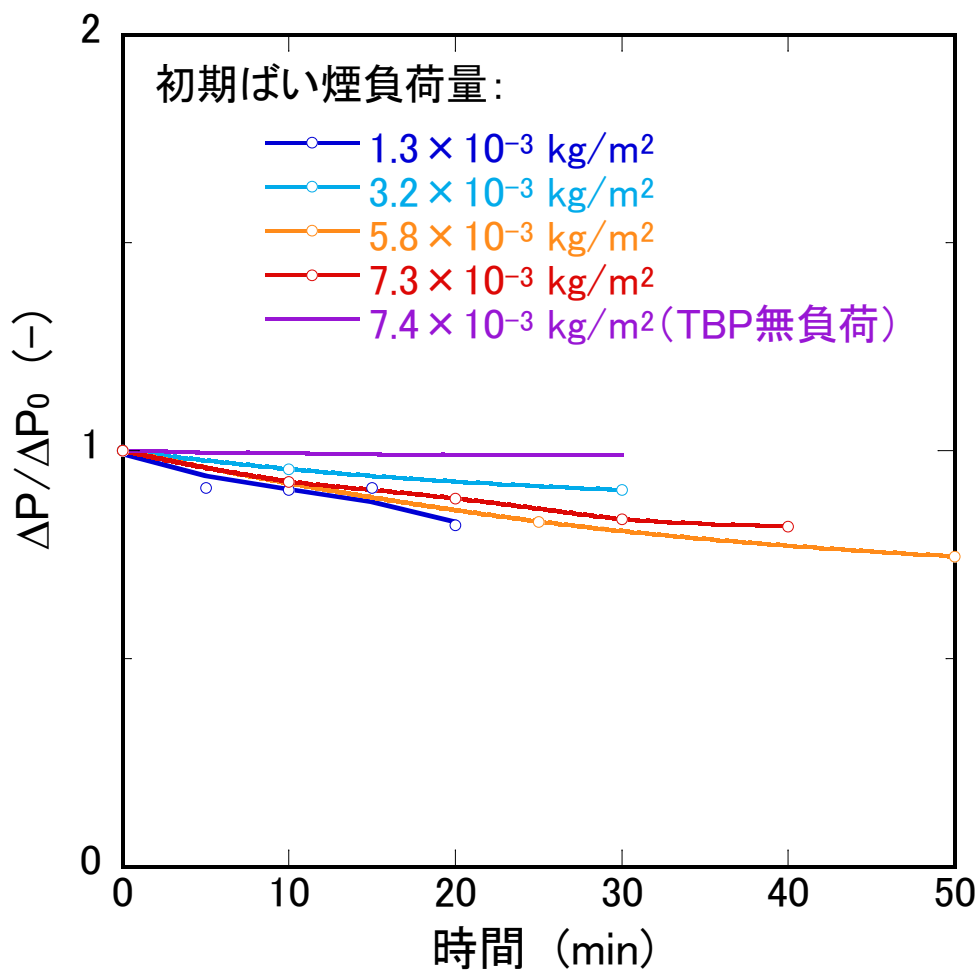


図 2.15 あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタの差圧に対する TBP ミスト負荷の影響 (時間変化)

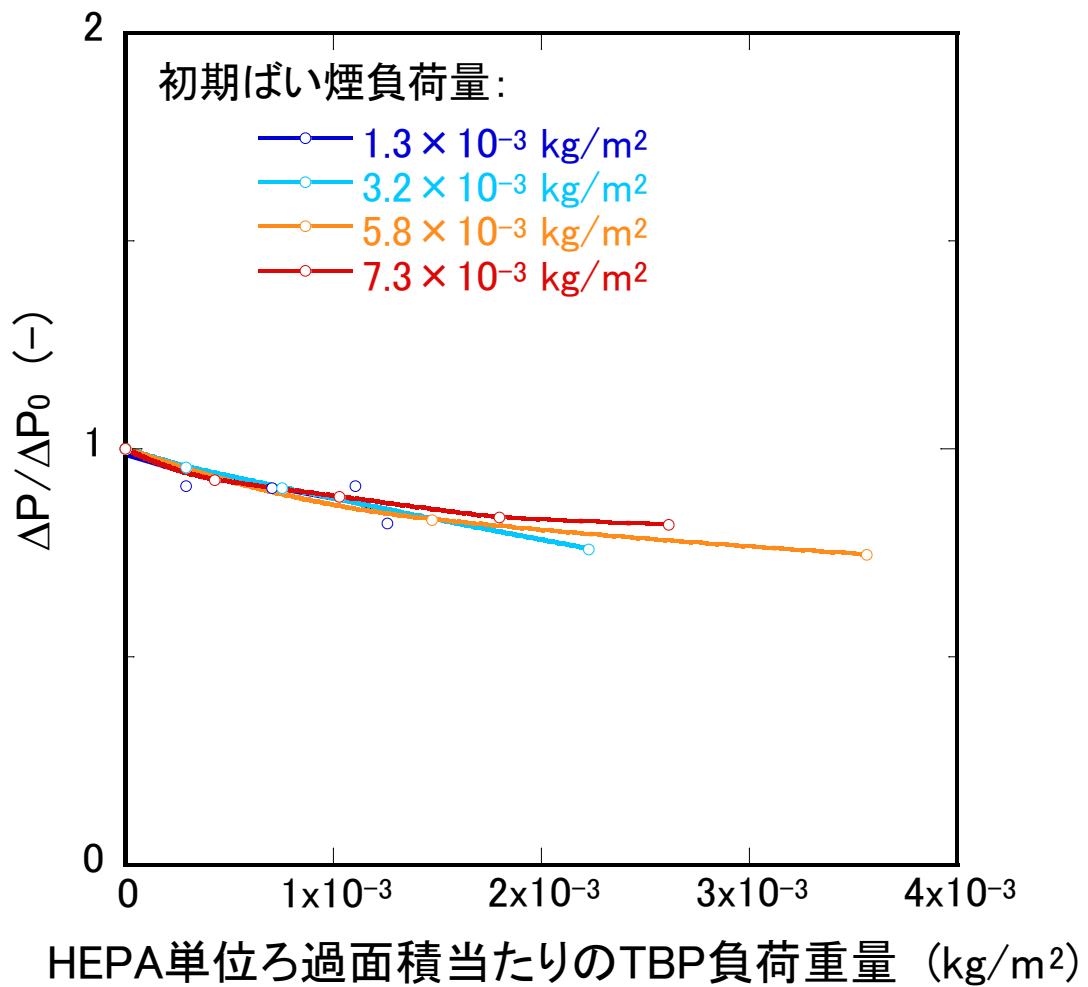
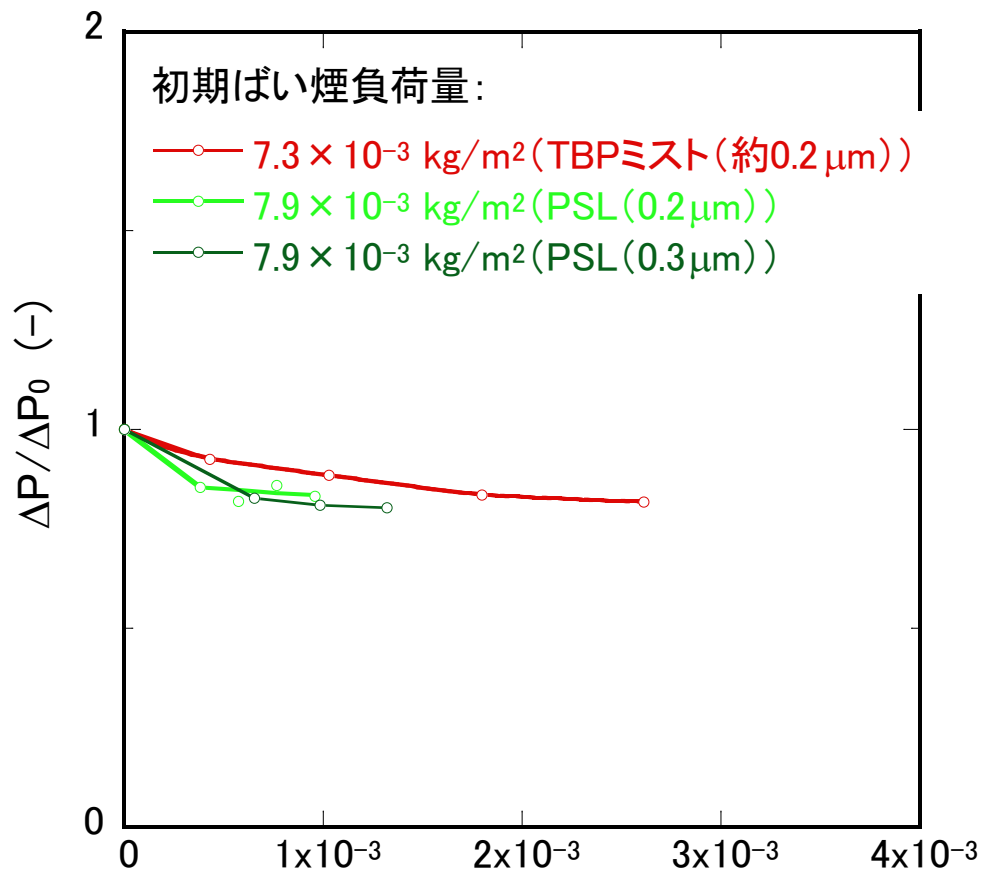


図 2.16 あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタの差圧に対する TBP ミスト負荷の影響 (HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりの TBP 負荷重量の影響)



HEPA単位ろ過面積当たりのTBP又はPSL負荷重量 (kg/m^2)

図 2.17 あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタの差圧に対する浮遊粒子負荷の影響 (TBP ミスト及び固体粒子負荷の影響)

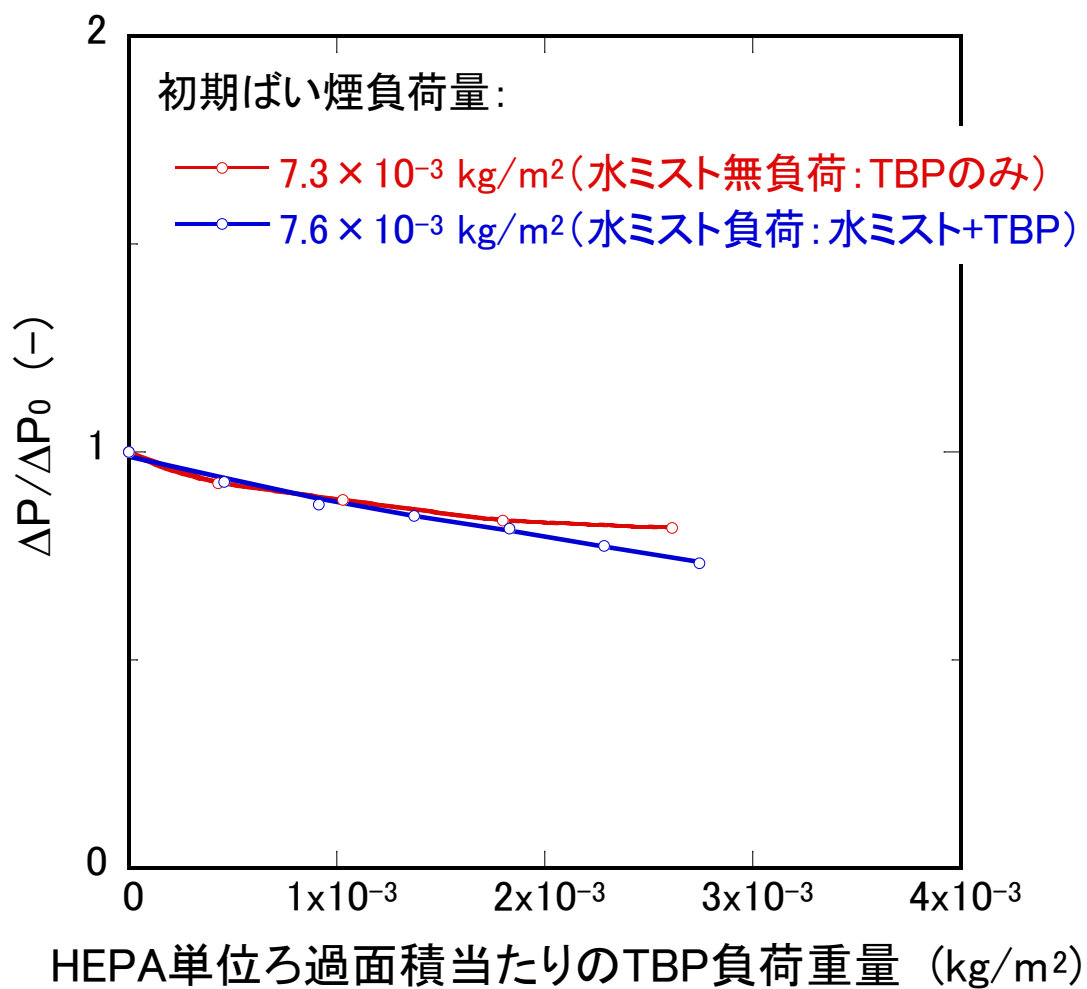


図 2.18 あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタの差圧に対する水ミスト負荷の影響 (TBP ミスト及び TBP ミストと水ミスト同時負荷の影響)

2.4.1.2 ドデカン燃焼下での HEPA フィルタへの TBP ミスト負荷試験

(1) 試験方法

2.4.1.1 で述べたように、あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタに TBP ミスト等を追加負荷した場合には、当初予想していた HEPA フィルタの差圧上昇は観察されなかった。この原因としては、追加負荷された TBP ミスト等によって、あらかじめ HEPA フィルタに負荷されていたばい煙がフィルタ内部に移行するなどの洗浄効果が考えられた。

2.2 節で述べたように、ACUA 試験での溶媒が燃焼する温度や燃焼セル内温度、さらに HEPA フィルタ上部気相部温度を考慮すると、燃焼溶媒から放出された TBP は一旦ガス化するが HEPA に到達する段階でミスト化し、ばい煙とともに HEPA フィルタに負荷されるものと考えられる。そこで、このような現象を可能な限り模擬するため、あらかじめ HEPA フィルタにばい煙を負荷させておくのではなく、ドデカン燃焼させながら HEPA フィルタへの TBP ミスト負荷を行うことで、ばい煙と TBP ミストを HEPA フィルタに連続的かつ同時に負荷させる試験を行うことにした。HEPA フィルタに対して追加負荷するばい煙と TBP ミスト量については、2.4.1.1 と同様に、HEPA フィルタ用ハウジング部の上流部分から、ガラス繊維ろ紙を設置したフィルタフォルダにばい煙及び TBP ミストを含む流体を等速吸引して同ろ紙にばい煙及び TBP ミストを捕集し、その捕集量から HEPA フィルタに対するばい煙負荷重量を評価した。また、2.4.1.1(2)で述べた方法を用いて、ガラス繊維ろ紙で捕集した浮遊粒子中のばい煙と TBP ミストのそれぞれの量を求め、その値から HEPA フィルタに負荷されたばい煙及び TBP ミスト量を評価した。

(2) 試験条件

燃焼溶媒の組成及び TBP を追加負荷するタイミングをパラメータとすることで、HEPA フィルタに負荷する浮遊粒子の重量及び組成（ばい煙と TBP の割合）と HEPA フィルタ差圧上昇の関係を観察し、HEPA フィルタ差圧上昇に対する TBP ミスト負荷の影響を調べた。試験条件を以下に示す。

- ・試験装置：ACUA
- ・燃焼面積：400 mmφ
- ・燃焼有機溶媒組成：30%TBP/ドデカン、ドデカン
- ・TBP ミスト負荷条件（ドデカン燃焼時のみ）：
 - ・TBP ミストの発生方法：2.4.1.1 と同じ。
 - ・TBP ミスト負荷のタイミング：
 - ・無負荷（以下、「ドデカン燃焼 TBP 無負荷条件」という。）
 - ・ドデカン燃焼開始と同時に負荷開始（以下、「ドデカン燃焼同時 TBP 負荷条件」という。）
 - ・ドデカン初期量の半分の量が燃焼した段階*から TBP を負荷（燃焼開始から 50 分後から負荷）（以下、「ドデカン 50%燃焼以降 TBP 負荷条件」という。）

* ドデカン初期量の半分の量が燃焼するのに、燃焼開始から 50 分かかった。

図 2.19 に HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりに負荷した浮遊粒子重量の経時変化を示す（いずれも実線で示している）。30%TBP/ドデカン燃焼の場合の浮遊粒子化重量は、約 40 分後に約 $8 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ まで増加している（赤色実線）。一方で、ドデカン 50%燃焼以降 TBP 負荷条件（緑色実線）では、ほぼ同じばい煙負荷重量に達するまで約 100 分を要した。図 2.20 に、平成 29 年度試験で取得した有機溶媒燃焼に伴う浮遊粒子化率測定結果を示す。図 2.3 に示した平成 28 年度試験結果と同様に 30%TBP/ドデカン燃焼の場合にはドデカン単独燃焼の場合よりも浮遊粒子化率が高く、燃焼後期にかけて増加している。一方、ドデカン単独燃焼の場合はほぼ一定であり、燃焼全域でばい煙が定常的かつ一定の割合で HEPA フィルタに付加されたことがわかる。図 2.19 における赤色実線と緑色実線で示した浮遊粒子負荷重量の経時変化の差は、両有機溶媒の燃焼に伴う浮遊粒子化率の差によるものであると考えられる。ドデカン燃焼同時 TBP 負荷条件（青色実線）では、燃焼開始から約 30 分後までは、ドデカン 50%燃焼以降 TBP 負荷条件（緑色実線）の浮遊粒子負荷重量とほぼ同じ履歴を示しているが、その後、徐々に緑色実線よりも大きくなっている。これは、負荷した TBP ミストの蓄積の効果が徐々に現れたためである。

図 2.19 には、TBP ミスト積算負荷重量の経時変化も合わせて示した（いずれも点線で示している）。30%TBP/ドデカン燃焼の場合（赤色点線）、燃焼開始とともに TBP の負荷が開始し、燃焼後期にかけて増加する。一方、ドデカン燃焼同時 TBP 負荷条件（青色点線）では、時間と共に徐々に TBP 負荷重量が増加していき、30%TBP/ドデカンとほぼ同じ鎮火時刻では、30%TBP/ドデカン燃焼の場合の約 64%の TBP 負荷重量となっている。また、ドデカン 50%燃焼以降 TBP 負荷条件（緑色点線）では、鎮火時刻での TBP 負荷重量は、赤点線で表した 30%TBP/ドデカン燃焼の場合の鎮火時刻における負荷重量の約 84%となっている。

図 2.21 に HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりに負荷した TBP とばい煙量の比の経時変化を示す。上述のように 30%TBP/ドデカン燃焼時には燃焼開始とともに TBP の負荷が開始するため、燃焼開始の 20 分後までのばい煙に対する TBP の割合（赤色実線）は、ドデカン燃焼同時 TBP 負荷条件（青色実線）よりも高くなっているが、それ以降の時間帯では、両者はほぼ重なっており、燃焼後期から鎮火にかけての領域では、30%TBP/ドデカンの燃焼による TBP 負荷挙動を模擬できている。また、ドデカン 50%燃焼以降 TBP 負荷条件（緑色実線）では、TBP 負荷開始とともにばい煙に対する TBP の割合が増加していき、鎮火付近での値は、30%TBP/ドデカンの鎮火時点での値とほぼ近い値となっている。

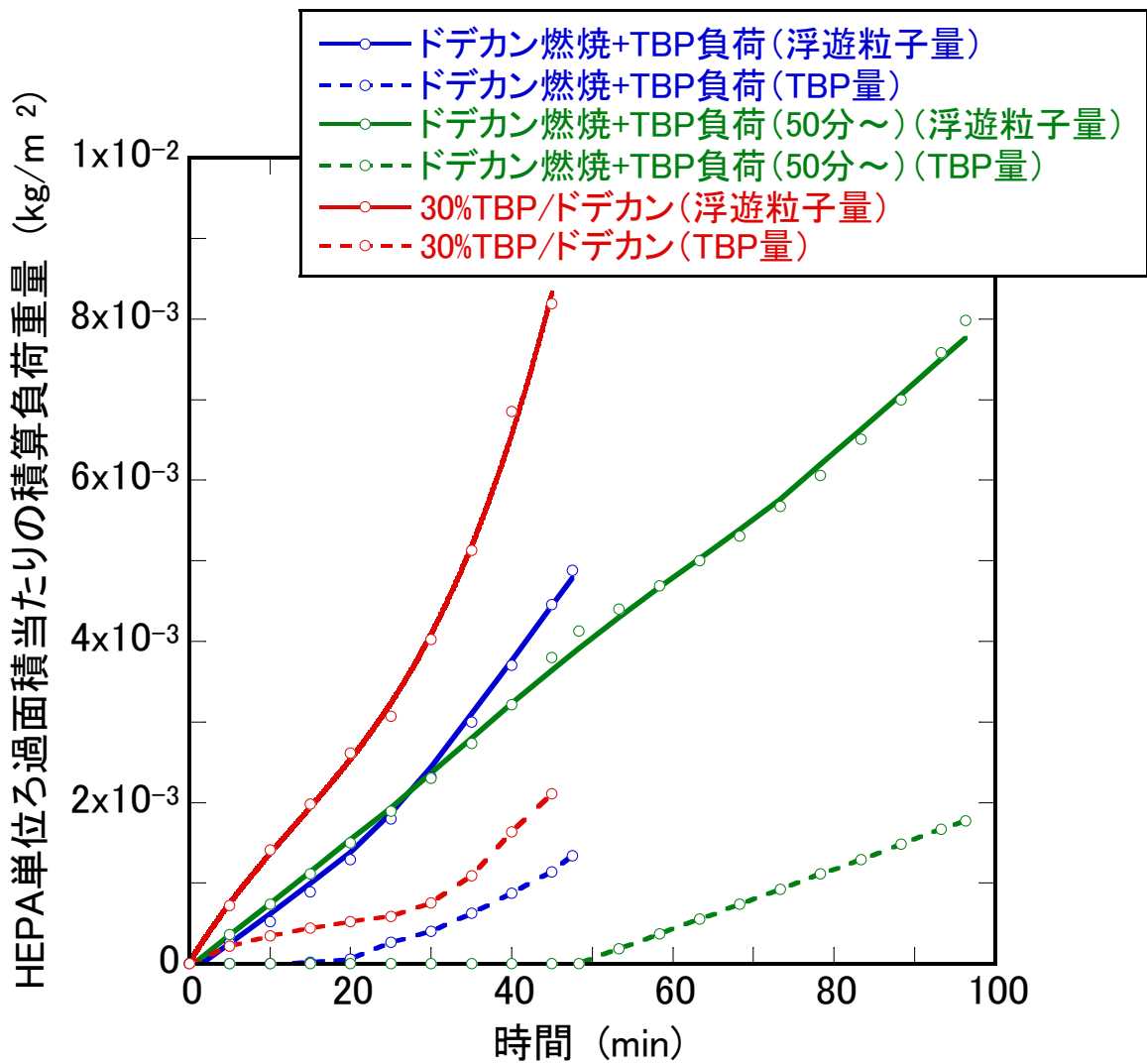


図 2.19 HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりに負荷した浮遊粒子積算重量の経時変化

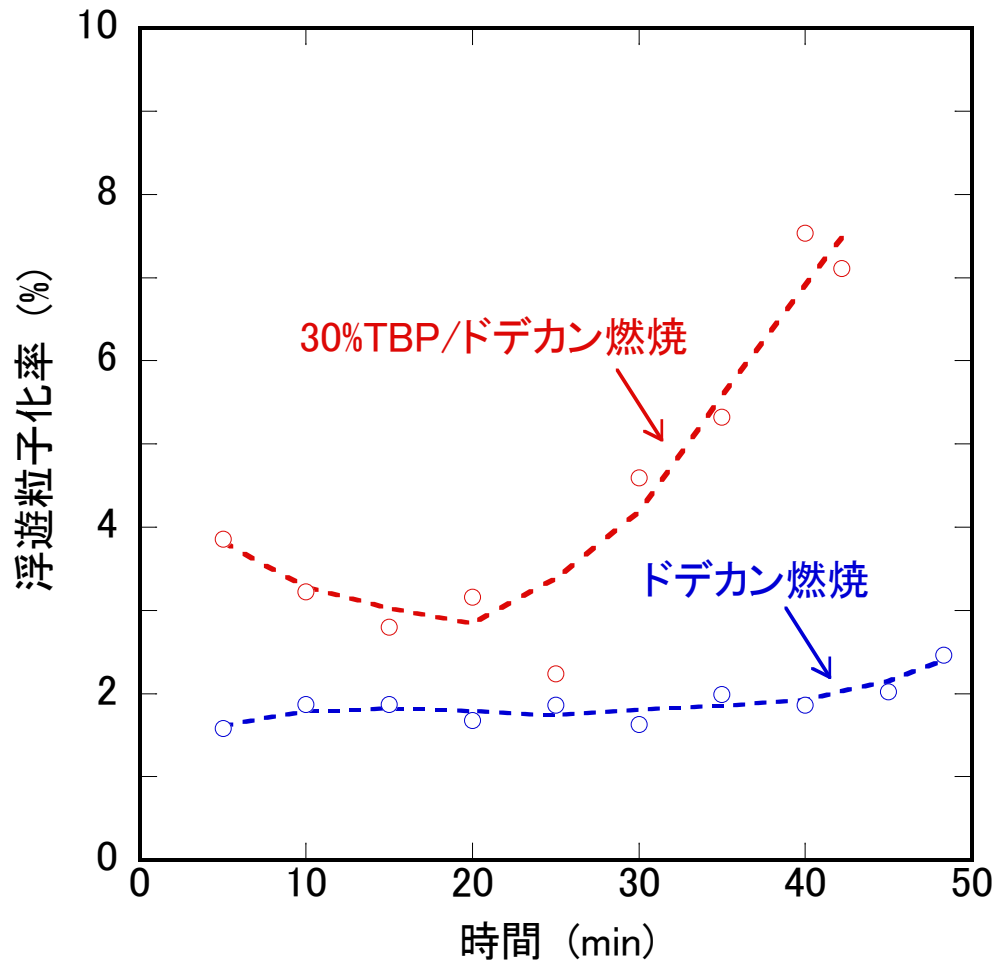


図 2.20 平成 29 年度試験で取得した有機溶媒燃焼に伴う浮遊粒子化率

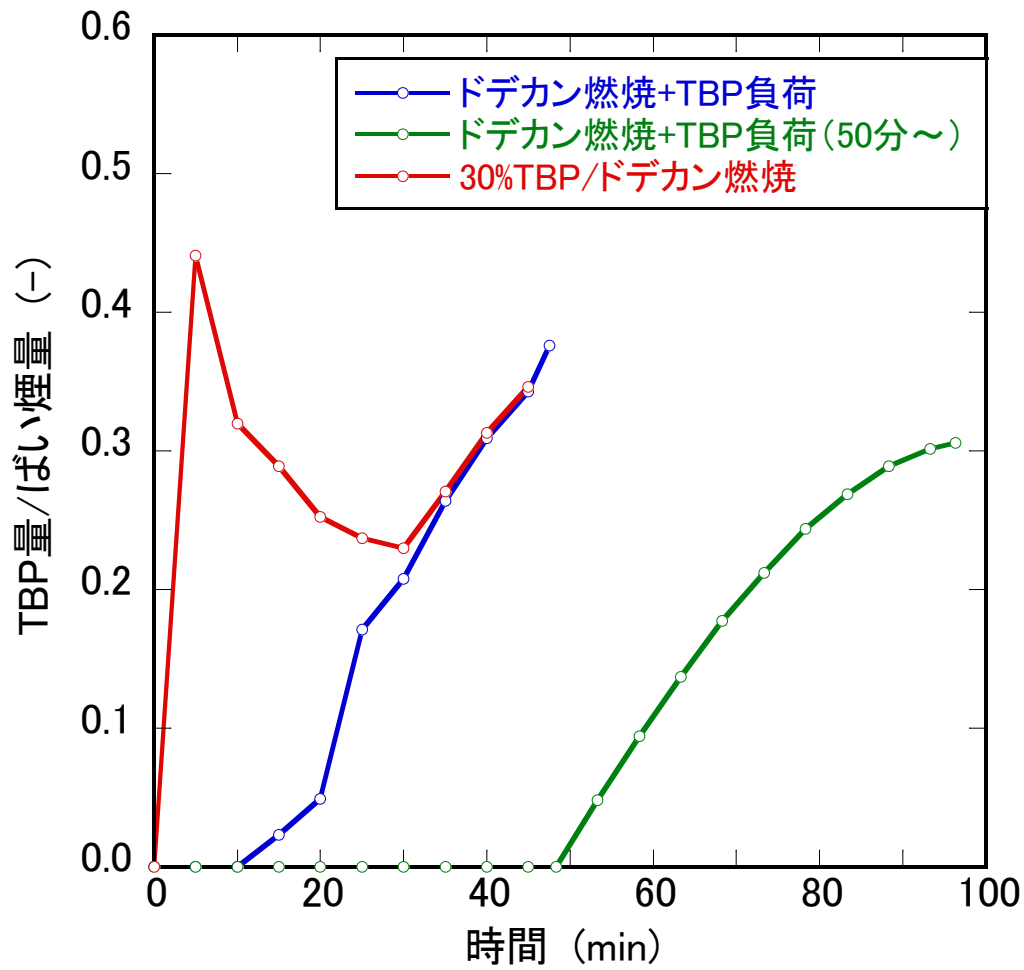


図 2.21 HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりに負荷した TBP とばい煙量の比の経時変化

(3) 試験結果及び考察

図 2.22 に HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりに負荷した浮遊粒子負荷重量と HEPA フィルタ差圧の関係を示す。図 2.22 には、ドデカン燃焼 TBP 無負荷条件についても記載した（図 2.22 の「ドデカン燃焼」の曲線）。なお、ドデカン燃焼 TBP 無負荷条件の場合には図 2.18 に示したようにばい煙の発生量が少なく、HEPA フィルタの目詰まりを引き起こすためには多量のドデカン量を用いた長時間の燃焼試験が必要となるため、ろ過面積が小さなハーフサイズの HEPA フィルタを用いて差圧を測定することにした。

図 2.22 に示したように 30%TBP/ドデカン燃焼の場合（赤色実線）には、浮遊粒子負荷重量が $7 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ 付近から HEPA フィルタの差圧が急激に増加した。ドデカン 50%燃焼以降 TBP 負荷条件（緑色実線）でも、鎮火直前において若干の差圧上昇の割合の増加が観測された。その他の条件では、30%TBP/ドデカン燃焼において急激な差圧上昇を引き起こされた浮遊粒子負荷重量では急激な差圧上昇は引き起こされていない。また、この浮遊粒子負荷重量よりも負荷重量が少ない領域（以下、「燃焼初期から中期段階」という。）では、ドデカン燃焼 TBP 無負荷条件を含め、各試験間での HEPA フィルタの差圧に大きな相違は観察されなかった。図 2.19 に示したように、同じ浮遊粒子負荷重量であっても、各試験毎にばい煙及び TBP の割合がそれぞれ異なることを考慮すると、この燃焼初期から中期段階においては、HEPA フィルタの差圧上昇に対する TBP 負荷の影響は低いことを示唆しているものと考えられる。なお、2.2 節において、ACUA 試験では、30%TBP/ドデカン燃焼の場合はドデカン単独燃焼の場合と比べて、より低い燃焼割合から差圧上昇が観察されており、その原因として、燃焼の激しさにより燃焼初期段階から TBP の放出が進んだこと、あるいは、30%TBP/ドデカン媒燃焼時にはドデカン単独燃焼時に比較して HEPA フィルタに対する浮遊粒子の負荷量が多いこと、の 2 点の可能性を示した。上記の検討を踏まえると、この課題については、後者が主として影響している可能性が高いと考えられる結果となった。

一方で、図 2.22 に示したように、ドデカン燃焼 TBP 無負荷条件（橙色実線）でも、約 $9 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ 以上の負荷重量で急激な差圧上昇が生じることがわかった。この差圧上昇は、2.2 節で言及したように、ドデカン燃焼に伴って放出されたばい煙粒子の負荷により、深層ろ過から表面ろ過に移行し急速にろ過面積の減少が進行した結果である。30%TBP/ドデカン燃焼時に引き起こされる急激な差圧上昇も同様のメカニズムによって引き起こされたものと推定される。ドデカン燃焼 TBP 無負荷条件では、HEPA フィルタに負荷される浮遊粒子はばい煙のみである。一方、30%TBP/ドデカン燃焼時には、ばい煙に加えて TBP ミストも負荷される。このことを考慮すると、30%TBP/ドデカン燃焼とドデカン単独燃焼の場合で急激な差圧上昇を引き起こすのに必要な浮遊粒子負荷重量の差は、TBP とばい煙が有する HEPA フィルタろ過面の閉塞効果に対する効果の差を表しているものと推察される。

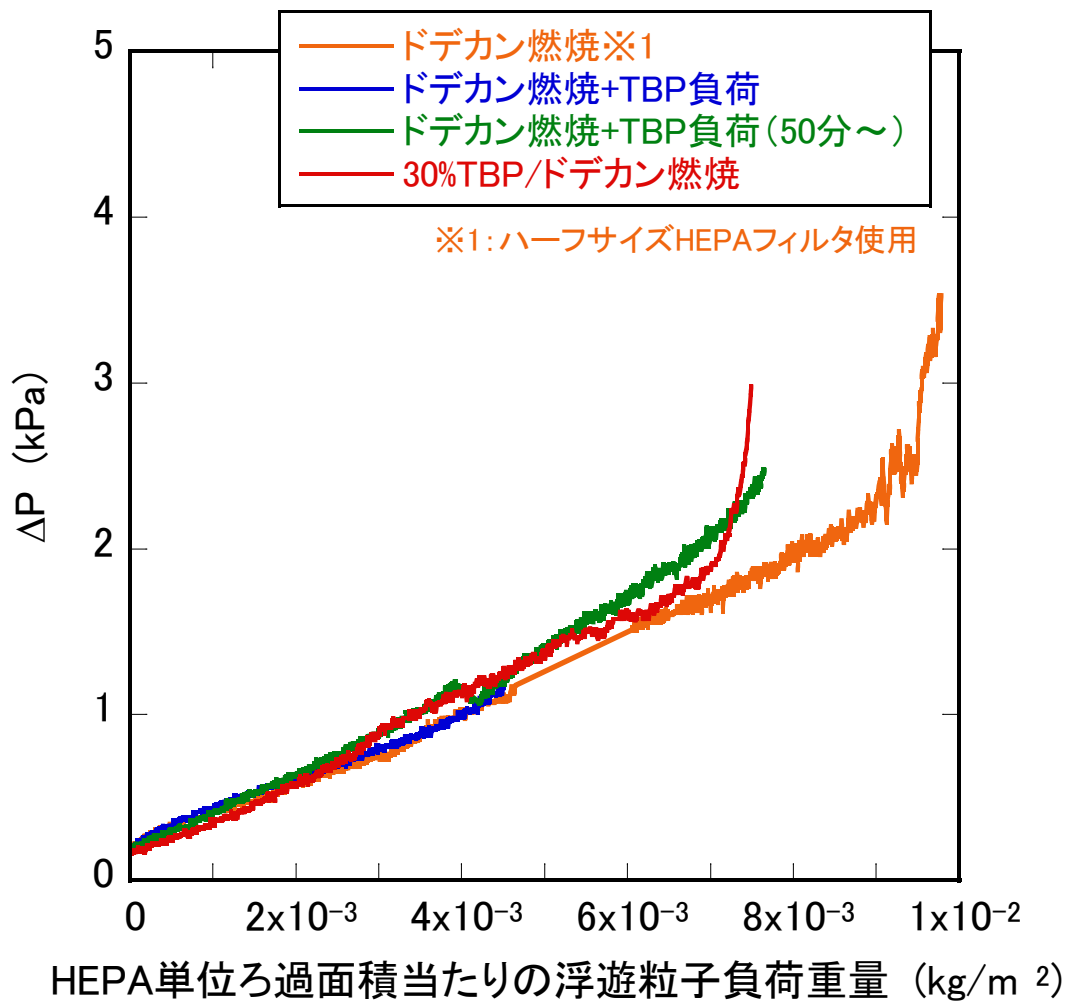


図 2.22 HEPA フィルタ単位ろ過面積当たりに負荷した浮遊粒子負荷重量と
 HEPA フィルタ差圧の関係

2.4.1.1(2)で述べた方法を用いて各試験において経時的に捕集された浮遊粒子重量をばい煙重量と TBP 重量に分離することで、HEPA フィルタの差圧上昇に対する TBP の影響をさらに検討した。

図 2.23 に HEPA フィルタの差圧と HEPA フィルタに対する浮遊粒子及び TBP 負荷重量の関係を示す。図の横軸は HEPA フィルタ単位面積当たりの浮遊粒子負荷重量、縦軸は、同じく TBP 負荷重量であり、等高線（市販ソフト OriginPro9.0J のスムージング機能を用いて作図）によって HEPA フィルタの差圧を表している。図中のプロット点は各試験での捕集データ点である。浮遊粒子負荷重量が増加すると HEPA フィルタの差圧は上昇する。浮遊粒子負荷重量が比較的少ない領域では、浮遊粒子中の TBP 量が増加しても HEPA フィルタの差圧はほぼ一定（すなわち等高線が縦軸に平行）であるが、浮遊粒子負荷重量が増加するにつれて、等高線が徐々に左側に傾きを増していく様子が見られる。このことは、浮遊粒子負荷重量が多くなるにしたがって、HEPA フィルタの差圧上昇に対する TBP 負荷の影響が徐々に大きくなることを意味している。

図 2.22 及び図 2.23 の結果から、HEPA フィルタの目詰まりが進行するためには、ろ過面積を急速に減少させる段階まで浮遊粒子が負荷していることが必要であり、さらに、TBP ミストのような揮発性が低い液体が負荷することによって目詰まりの進行と急激な差圧上昇が促進されるものと考えられる。

ただし、図 2.23 に示した等高線図はデータ点が不足している。今後、浮遊粒子中のばい煙と TBP の割合を変えた燃焼試験を行うことでデータ点を増やしていくことが重要と考えられる。

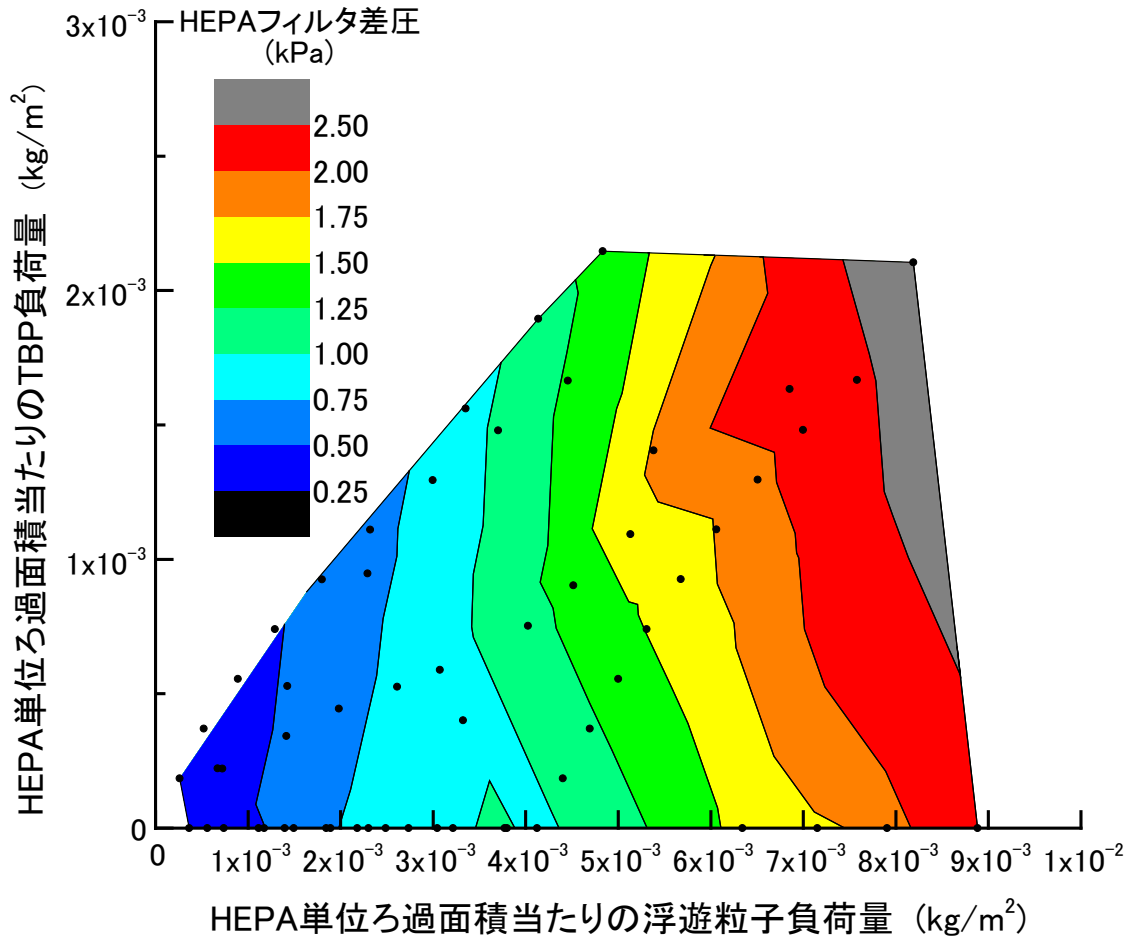


図 2.23 HEPA フィルタの差圧と HEPA フィルタに対する浮遊粒子及び TBP 負荷重量の関係

2.4.2 ばい煙/TBP 親和性の検討

HEPA フィルタの目詰まりの進行について、深層ろ過から表面ろ過への移行が促進される可能性、また、ろ過面の閉塞が進行する可能性を検討するため、以下の 2 試験を行い、ばい煙と TBP ミスト間の親和性を検討した。

- ・ ばい煙粒子と TBP ミストの移行途中での親和性検討
- ・ ばい煙/TBP 親和性確認試験

2.4.2.1 ばい煙粒子と TBP ミストの移行途中での親和性検討

(1) 試験方法

ACUA を用いて 30%TBP/ドデカンを燃焼させ、放出された浮遊粒子を、ACUA の燃焼セル上部のサンプリング孔からカスケードインパクト（東京ダイレック製 LP-20）（各捕集段にはガラス繊維ろ紙を設置）に等速吸引することで粒径別に捕集し、それぞれの捕集重量から重量基準の粒子径分布を計測した。各ガラス繊維ろ紙に捕集された浮遊粒子を 2.4.1.1(2)で述べた方法で処理することで、浮遊粒子をばい煙と TBP に分離しそれぞれの重量を求めた。このように求めたカスケードインパクト各段に捕集されたばい煙及び TBP 量を比較することで、移行途中でのばい煙粒子と TBP ミストの存在形態を考察した。

(2) 試験条件

主な試験条件を以下に示す。

- ・ 燃焼有機溶媒：30%TBP/ドデカン、8 L
- ・ カスケードインパクト：4 台を経時的に切り替えて使用（捕集時間：0～20 min、20～30 min、30～40 min、40～49.5 min）
- ・ 燃焼セルへの給気流量：6 m³/min
- ・ 燃焼面積：400 mmφ

(3) 試験結果及び考察

図 2.24 にカスケードインパクトでの捕集結果に基づく、浮遊粒子の粒子径分布（重量基準）測定結果を示す。それぞれのカスケードインパクトでの捕集時間が異なるため、各段に捕集された浮遊粒子量については、捕集時間内にカスケードインパクトを流通したサンプリング気体の体積で除することで規格化し、重量濃度として表している。各段の浮遊粒子重量濃度は、燃焼時間の経過とともに増加している。このことは、図 2.20 に示した浮遊粒子化率の時間履歴の傾向と一致している。また、時間経過とともに 1 μm 以上の空気力学相当径に属する浮遊粒子重量濃度が増大しており、重量基準の中位径は大きくなっていく傾向が見られる。

カスケードインパクト各段で捕集されたばい煙及び TBP の重量濃度をカスケードインパ

クタ各段の空気力学的相当径に対してプロットしたのが図 2.25 である。ばい煙の分布は、燃焼時間の経過に対してほぼ同じ割合で高くなっているが、一方で、TBP の分布は、燃焼が進むにつれて増加の割合を大きくしながら高くなっている。このことは、図 2.4 に示した燃焼の進行に伴い TBP の放出量が増加していく傾向と一致する。また、ばい煙については、時間経過とともに約 1 μm 以上の径を有する粒子が急激に増加している。上述した図 2.24 で見られた同様の浮遊粒子の粒径分布変化は、このようなばい煙の粒径変化が主に影響した結果であると考えられる。

カスケードインパクトの各段に捕集されたばい煙量と TBP 量の関係をさらに検討するため、TBP 重量濃度をばい煙重量濃度で除して規格化した値（すなわち煤煙単位重量当たりの TBP 重量）を、カスケードインパクト各段の空気力相当径に対してプロットしたのが図 2.26 である。図 2.26 では、頻度が低かった 0.1 μm 以下及び 5 μm 以上の空気力学相当径に属する測定値についてはプロットから除外している。全体的な傾向としては、燃焼時間の経過とともに、煤煙単位重量当たりの TBP 重量は大きくなっている。さらに、その値は、燃焼時間が 20 分程度まではほぼ一定であったが、その後は時間経過とともにより小さな空気力学相当径になるほど大きくなっていく傾向が見られた。

気相中を移行するばい煙の粒子径が大きい場合にはそれによって表面積も大きくなる。図 2.25 に示したように、燃焼の進行に伴って約 1 μm 以上の径を有するばい煙粒子が急激に増加している。仮にばい煙と TBP ミストの間に有意な親和性がある場合には、この粒子径領域での TBP 量も同様に増加するものと考えられが、図 2.25 ではその傾向は見られない。このように、カスケードインパクトの各段に捕集された浮遊粒子中のばい煙と TBP はそれぞれ異なる割合であり、その違いは燃焼が進行するにつれて大きくなることがわかった。この点を考慮すると、気相中では、ばい煙と TBP ミストがそれぞれ別に移行している可能性があるものと推察される。

ACUA の燃焼セル内の気相部移行試験温度は 400 $^{\circ}\text{C}$ ～500 $^{\circ}\text{C}$ 程度であることから、燃焼溶媒から放出された TBP は一旦蒸発し、その後、カスケードインパクトでの捕集時の温度低下によりミスト化し、ばい煙に凝縮した可能性も考えられる。この場合、ばい煙と TBP ミスト間に有意な親和性がない場合には、ばい煙粒子の単位面積当たりの TBP 凝縮量は同じになると考えられる。ばい煙粒子は複雑な形状をしておりそのため比表面積は球形を想定するよりも非常に大きいものと推察される。さらに、粒子径が小さくなると比表面積は急激に大きくなるため、単位ばい煙重量当たりの TBP 重量もまた急激に大きくなることになる。単位ばい煙重量当たりの TBP 重量を図 2.26 に示した。単位ばい煙重量当たりの TBP 量は、燃焼の進行に伴い空気力学相当径が小さくなるに従って増加していく傾向は見られているが、その増加の割合は、消火の時点でも 2 倍程度であった。このことから、TBP がばい煙粒子に物理的に凝縮すること自体は認められるが、その割合は低いことが示唆されるものと考えられる。

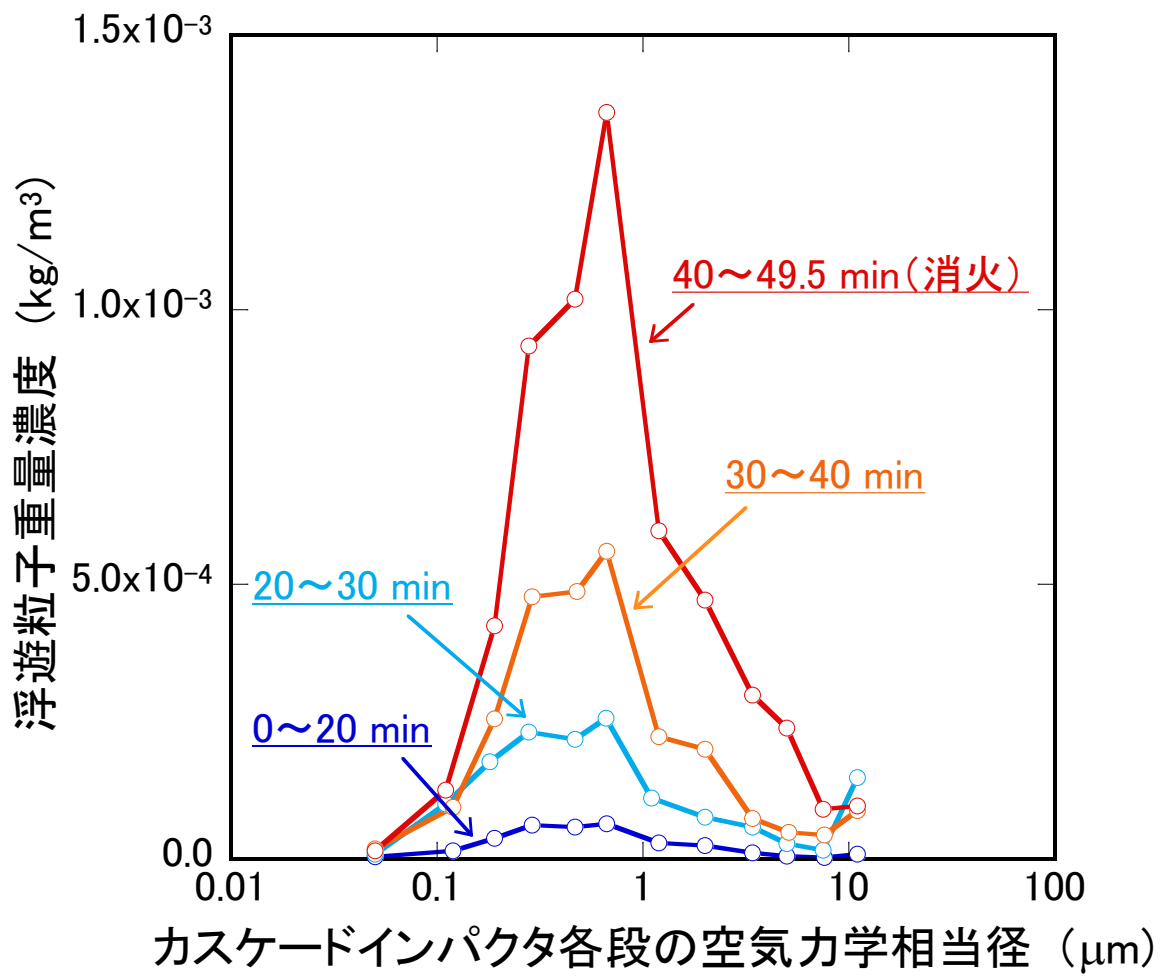


図 2.24 カスケードインパクトで測定した浮遊粒子の重量基準の粒径分布

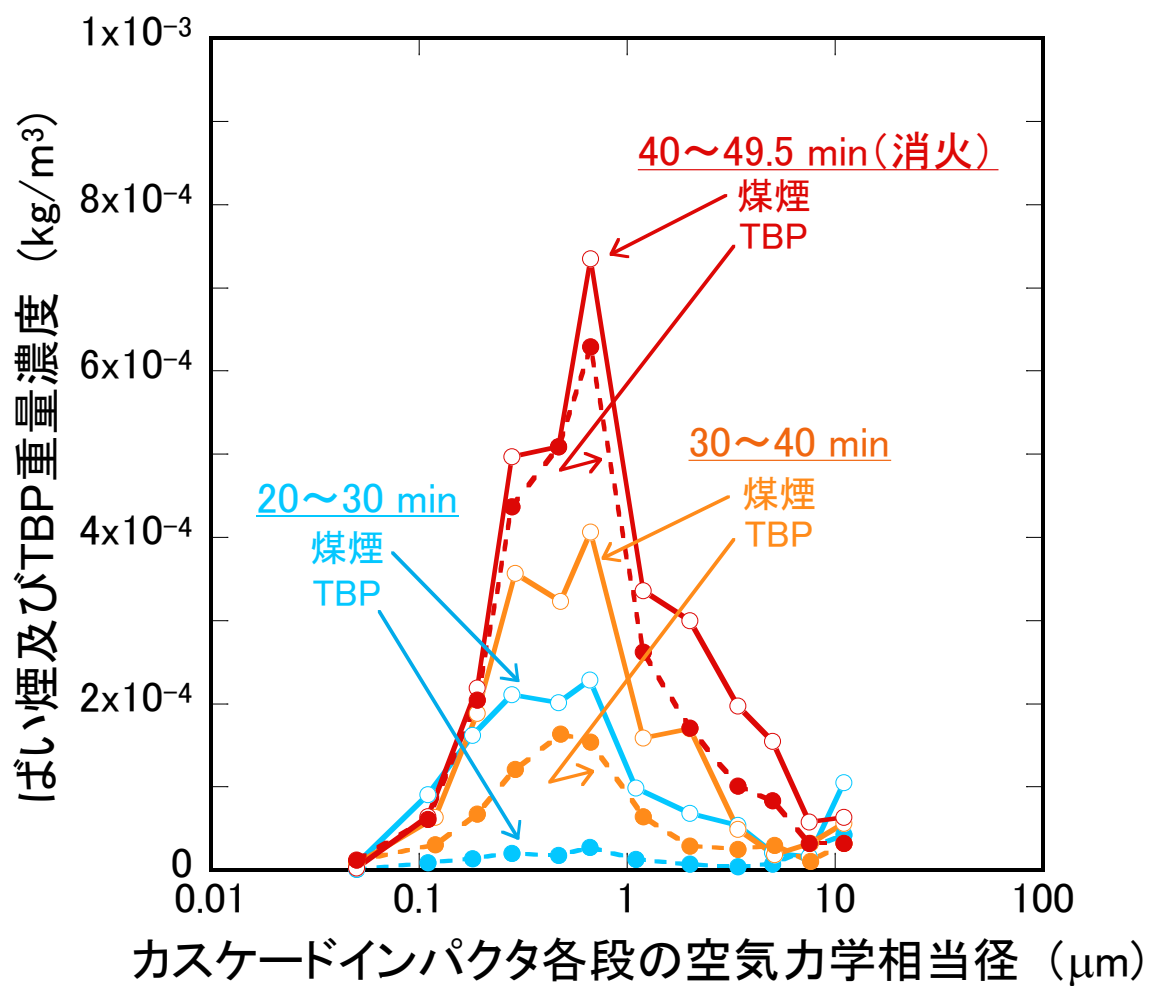


図 2.25 カスケードインパクトの各段で捕集されたばい煙及び TBP 量

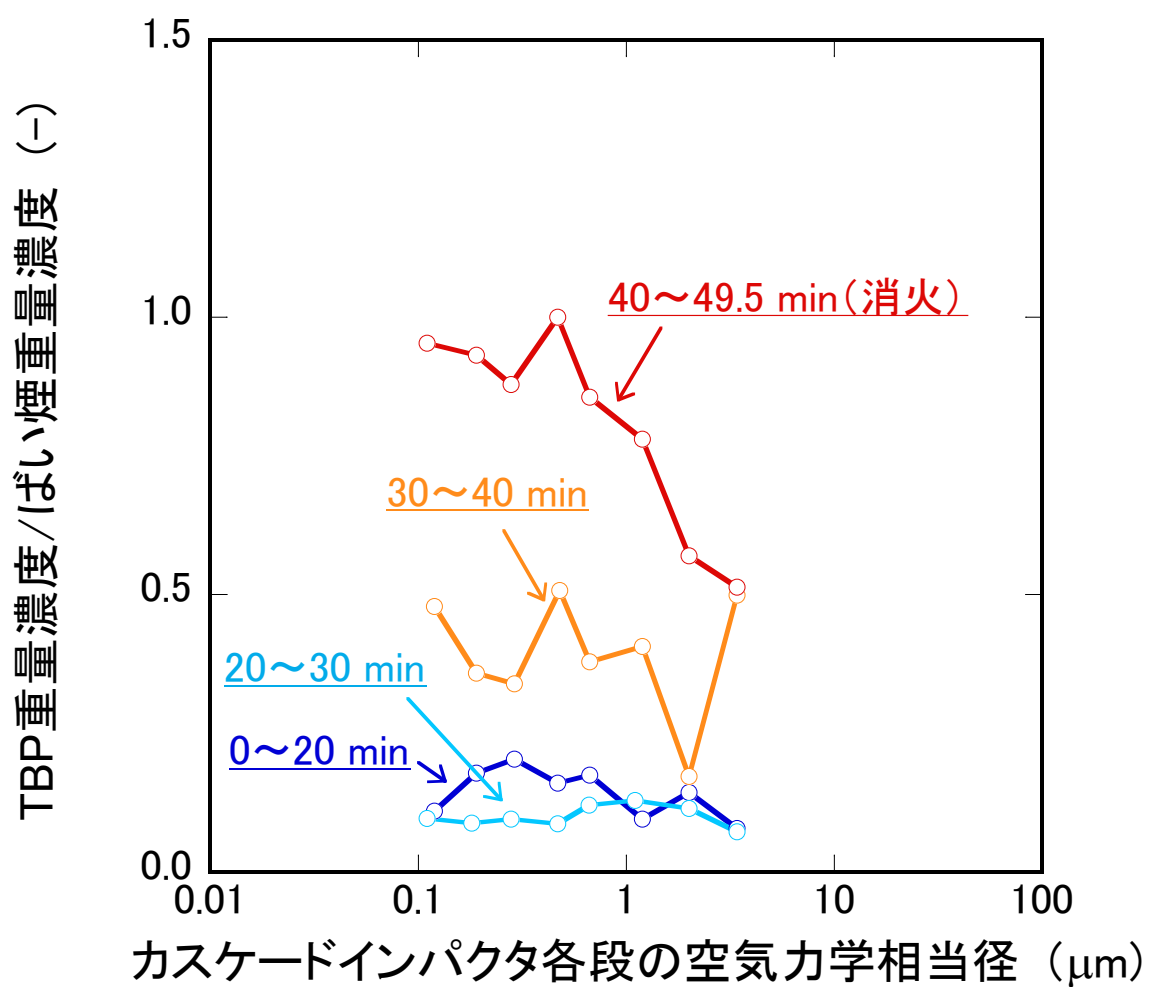


図 2.26 カスケードインパクトの各段で捕集されたばい煙単位重量当たりの TBP 重量

2.4.2.2 ばい煙と有機溶媒ミストの親和性確認試験

(1) 試験方法

図 2.27 に試験装置の概要を示す。

ガラス製カラム（内径 50 mm、長さ 130 mm）に、2.4.1.1 で述べた試験のドデカン燃焼の工程においてばい煙を付着させたガラス繊維ろ紙を挿入した。また、参照用として、ばい煙を付着させていない新品のろ紙も同様に設置した。圧縮空気を掃気することでネブライザーにて TBP ミストを定常発生させるとともにバッファー容器を介してガラス製カラムに供給した。一定時間 TBP ミストをガラス製カラム内に流通させた後、ばい煙付着ろ紙及び参照ろ紙を取り出すとともに秤量し、増加重量からそれぞれのろ紙に付着した TBP 量を評価した。

なお、ガラスカラムの上流及び下流から TBP ミストを含む流体を走査型移動度粒径測定器（SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer、TSI 社製 Model 3936L86）に導入し、TBP ミストの粒径分布を計測した。それによって、試験に供する TBP ミストの性状、濃度等のデータを得た。

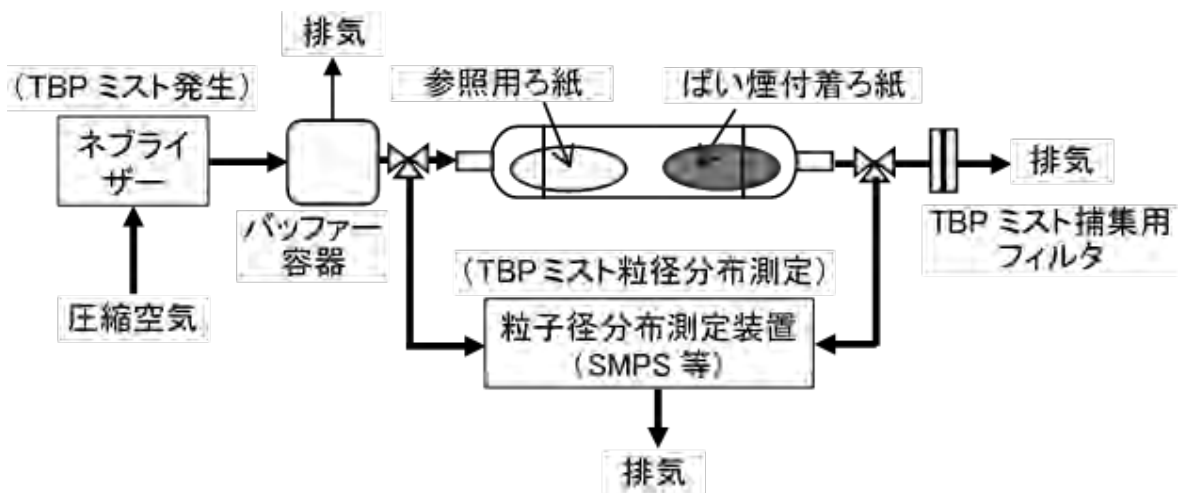


図 2.27 ばい煙/TBP 付着挙動観察装置の概要

(2) 試験条件

図 2.28 に、ガラス製カラムに供給した TBP ミストの重量基準の粒径分布（SMPS で得られた個数基準の粒径分布から TBP の密度を用いて換算）を示す。中位径は約 $0.5 \mu\text{m}$ であった。また、気相中の TBP の重量濃度は、約 $1.7 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$ であった（図 2.28 に示したガラス製カラム入口の各粒径毎の重量濃度分布を積算して計算）。

ガラス製カラム内の流通時間をパラメータとした（20 分、30 分、50 分）。ガラス製カラム内に流通させる TBP ミストを含む空気流量としては、TBP ミストのろ紙への沈着に対して乱流の効果が含まれないように、流れが十分層流となる流量条件として 0.3 L/min とした。なお、ガラス製カラム内のレイノルズ数は 125 程度であり流れは層流と評価できる。

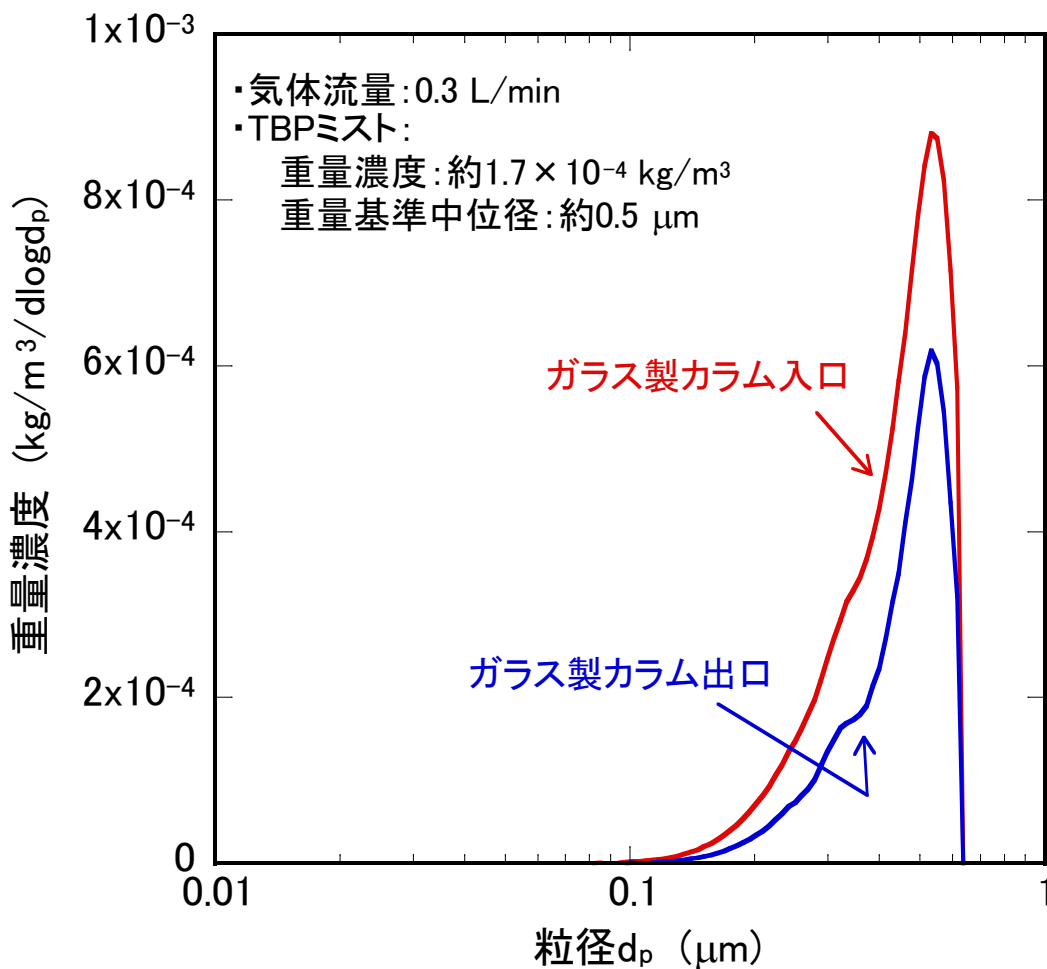


図 2.28 ガラス製カラムに供給した TBP ミストの重量濃度基準の粒径分布

(3) 試験結果

図 2.29 に、ガラス製カラムの下流側にばい煙付着ろ紙を設置し、TBP ミストを含む流体を 50 分間ガラス製カラム内を流通させた全後のばい煙付着ろ紙の写真を示す。試験後のばい煙付着ろ紙表面には TBP の付着による白色変色が観察される。

表 2.4 に試験結果のまとめを示す。各試験ともに両方のろ紙に付着した TBP 量に有意な差は見られなかった。このことは、それぞれのろ紙表面と接触した気相中の TBP ミストは、拡散によってそれぞれのろ紙表面に沈着していることを意味する。この結果からは、ばい煙と TBP 間に有意な親和性は確認されなかった。

2.4.1.1 で述べたように、あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタに TBP ミストを追加負荷した場合には、HEPA フィルタの差圧は時間と共に低下する結果となった。表 2.3 に示したように、ばい煙と TBP ミストとの間に有意な親和性が見られないと考えると、

燃焼を伴わず低温状態で追加負荷した TBP ミストは、あらかじめ HEPA フィルタに付着させておいたばい煙粒子と結合せずフィルタ内部に浸透し、その際に、HEPA フィルタにあらかじめ負荷されていたばい煙が洗浄されフィルタ内部に移動するなどの目詰まり状態が変化したため、ろ過面の急速な閉塞が進まなかった可能性があると考えられる。

表 2.4 ばい煙/TBP 親和性確認試験結果

流通時間 (min)	TBP 付着量 (g)		ばい煙に対する TBP 付着量 (g)
	(上流側) 参照用ろ紙	(下流側) ばい煙付着ろ紙	
20	0.0039	0.0038	-0.0001
30	0.0066	0.0059	-0.0007
50	0.0088	0.0095	0.0007
	(上流側) ばい煙付着ろ紙	(下流側) 参照用ろ紙	
50	0.0085	0.0095	-0.0010

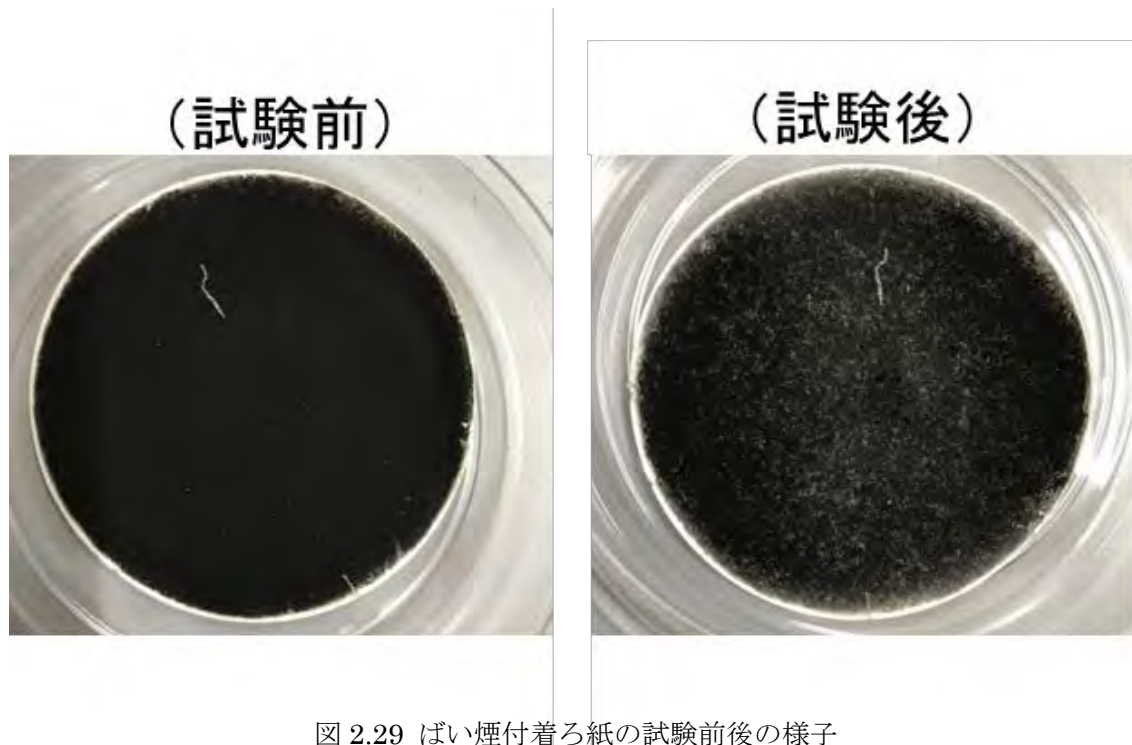


図 2.29 ばい煙付着ろ紙の試験前後の様子
(流通時間：50 min、ばい煙付着ろ紙位置：下流側)

2.5 本章のまとめ

有機溶媒燃焼時の閉じ込め安全性を確認する上で極めて重要な HEPA フィルタの健全性を評価するため、有機溶媒燃焼に伴う浮遊粒子の放出挙動と HEPA フィルタの差圧上昇挙動を関連付けて検討した。平成 28 年度までの結果の整理及び課題の抽出を踏まえ、ばい煙/TBP ミスト負荷条件及びばい煙/TBP 親和性の 2 点に着目して検討を行った。

平成 28 年度までの試験では、HEPA フィルタの差圧上昇に対しては、TBP ミストの負荷が影響している可能性が示唆される結果を得たが、この影響を直接的に観察するには至っていなかった。これを踏まえ、平成 29 年度試験では、目詰まり状態を変化させた HEPA フィルタに対して定量的に発生させた TBP ミストを供給し HEPA フィルタの差圧変化を測定することで、TBP ミストの負荷条件と HEPA フィルタの差圧上昇の関係を把握し、HEPA フィルタの差圧上昇挙動に対する TBP ミストの負荷の影響を確認することを試みた。

まず、あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタに TBP ミスト等を追加負荷し、差圧の変化を観察する試験を行ったが、HEPA フィルタの差圧は時間とともに低下する結果となった。この原因としては追加負荷された TBP ミスト等によって、あらかじめ HEPA フィルタに負荷されていたばい煙がフィルタ内部に移行するなどの洗浄効果が考えられる。TBP ミストと同時に水ミストを負荷することで、水分の付着についても検討したが、同様に HEPA フィルタの差圧は時間とともに低下した。

ACUA 試験での燃焼溶媒温度や燃焼セル内温度、さらに HEPA フィルタ上部気相部温度を考慮すると、燃焼溶媒から放出された TBP は一旦ガス化するが HEPA に到達する段階でミスト化（おそらく微小な粒子を核とする有核凝縮によるものと考えられる。）し、ばい煙とともに HEPA フィルタに負荷されるものと考えられる。そこで、このような現象を可能な限り模擬するため、ドデカン燃焼させながら HEPA フィルタへの TBP ミスト負荷を行うことで、ばい煙と TBP ミストを HEPA フィルタに連続的かつ同時に負荷させる試験を行うことにした。その結果、あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタに TBP ミスト等を追加負荷した場合とは異なり、30%TBP/ドデカンを燃焼させた場合と同様の浮遊粒子負荷量の増加に伴う HEPA フィルタの差圧上昇が観察された（ドデカン 50%燃焼以降 TBP 負荷条件では、鎮火直前において若干の差圧上昇割合の増加が観測された。）。また、燃焼初期から中期段階では、30%TBP/ドデカン燃焼やドデカン単独燃焼条件も含め、各試験間での HEPA フィルタの差圧に大きな相違は観察されなかった。試験毎にばい煙及び TBP の割合がそれぞれ異なることを考慮すると、この段階においては、HEPA フィルタの差圧上昇に対する TBP 負荷の影響は低いことを示唆しているものと考えられる結果となった。なお、TBP ミストを HEPA フィルタに負荷する点は、あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタに TBP ミスト等を追加負荷した場合と同様であり、同様の洗浄効果も働いているものと考えられるが、各試験間である程度再現性のある差圧上昇挙動が観察されていることを考慮すると、TBP ミストによる洗浄効果は、ばい煙及び TBP ミストの継続的な負荷による目詰まりの進行による差圧の押し上げ効果に相殺された可能性があると考えて

いる。一方で、ドデカン単独燃焼でも、多量のばい煙の負荷（約 $9 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ 以上）により、急激な差圧上昇が生じることがわかった。30%TBP/ドデカン燃焼とドデカン単独燃焼の場合での急激な差圧上昇を引き起こすのに必要な浮遊粒子負荷重量の差は、TBP とばい煙が有する HEPA フィルタろ過面の閉塞効果に対する効果の差を表しているものと推察される。

さらに、各試験において経時的に捕集された浮遊粒子重量をばい煙重量と TBP 重量に分離することで、HEPA フィルタの差圧上昇に対する TBP の影響をさらに検討した。その結果、浮遊粒子負荷重量が比較的少ない領域では、浮遊粒子中の TBP 量が増加しても HEPA フィルタの差圧はほぼ一定であるが、浮遊粒子負荷重量が増加（ろ過面積が減少）するにつれて、TBP 負荷の影響が徐々に大きくなる傾向を確認することができた。

また、ばい煙/TBP 親和性の検討については、ばい煙を付着させたろ紙への TBP ミストの付着試験を行った結果、ばい煙と TBP 間に有意な親和性は確認されなかった。

参考文献

- (2-1) 阿部 仁, 田代信介, 渡邊浩二, 内山軍蔵, “核燃料サイクル施設における可燃性物質の燃焼時の閉じ込め効果評価試験(受託研究)”, JAEA-Research 2012-035 (2013)
- (2-2) M. Y. Ballinger, P.C. Owczarski, K. Hashimoto, G. Nishio, S. Jordan and W. Lindner, “Aerosols Released in Accidents in Reprocessing Plants”, *Nucl. Technol.*, **81**, 278-292 (1988).
- (2-3) Schulz, W. W. et al., *Science and Technology of Tributyl Phosphate Volume I Synthesis, Properties, Reaction and Analysis*, CRC press, Boca Raton (Florida), p.27 (1984).
- (2-4) A. Järvinen, M. Aitomaa, A. Rostedt, J. Keskinen and J. Yli-Ojanperä, “Calibration of the New Electrical Low Pressure Impactor (ELPI+)”, *J. Aerosol Sci.*, **69**, 150-159 (2014).
- (2-5) W. C. Hinds, *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd Edition, Wiley-Interscience (1999).
- (2-6) A. Joubert, J. C. Laboede, L. Bouilloux, S. Chazelet and D. Thomas, “Modelling the Pressure Drop across HEPA filters during Cake Filtration in the Presence of Humidity”, *Chemical Eng. J.*, **166**, 616-623 (2011).

3. グローブボックス火災評価試験

3.1 概要

火災事故時の放射性物質の環境への漏えいについては、ばい煙の発生を含む可燃物の燃焼特性、火勢による放射性物質の空気中の拡散、また、放射性物質やばい煙の移行率の情報が必要となる。

この観点を踏まえ、本試験の全体計画では、グローブボックス(GB) 構成材料の熱分解特性、GB 構成材料の燃焼特性及び換気系フィルタに対する影響並びに放射性物質放出挙動に係るデータを、想定される事故対策と関連付けて取得するとともに、これらの知見を組み合わせることで、GB 火災時の事象進展評価モデルの構築を行う予定である。図 3.1 にこれらに相当する試験内容及びその位置づけを示す。

平成 29 年度は、GB 構成材料の熱分解特性の内容に含まれる試験に着手した。具体的には次のとおり。

① GB 構成材料の熱分解挙動の把握

熱天秤－質量分析装置(TG-DTA-MS:Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis and Mass Spectrometry)を用いて、GB 構成材料(アクリル、難燃アクリル、ポリカーボネート、クロロプレンゴム)を複数の昇温速度条件や酸素濃度条件下で加熱し、熱分解に伴う吸発熱量、重量減少量などの熱的データと合わせて、放出される熱分解ガスのマススペクトルデータを取得した。また、マススペクトルデータより熱分解ガス中に含まれる有機成分を同定し、その化学組成を推定するとともに、文献調査により引火性や燃焼熱に関する情報を収集した。

②事象進展評価の手法の整備

取得した試験データを基に、事象進展を総合的に評価するために必要な、吸発熱速度、重量減少速度及び熱分解ガス放出速度を導出し、これらのデータを相互に関連付けることで、火災時の GB 構成材料の静的閉じ込め機能の低下及び喪失に至る条件並びに事象進展を評価する手法の整備を進めた。

以下、①の内容を 3.2 節で、②の内容を 3.3 節でそれぞれ言及する。

GB火災シナリオと事故進展評価の要点

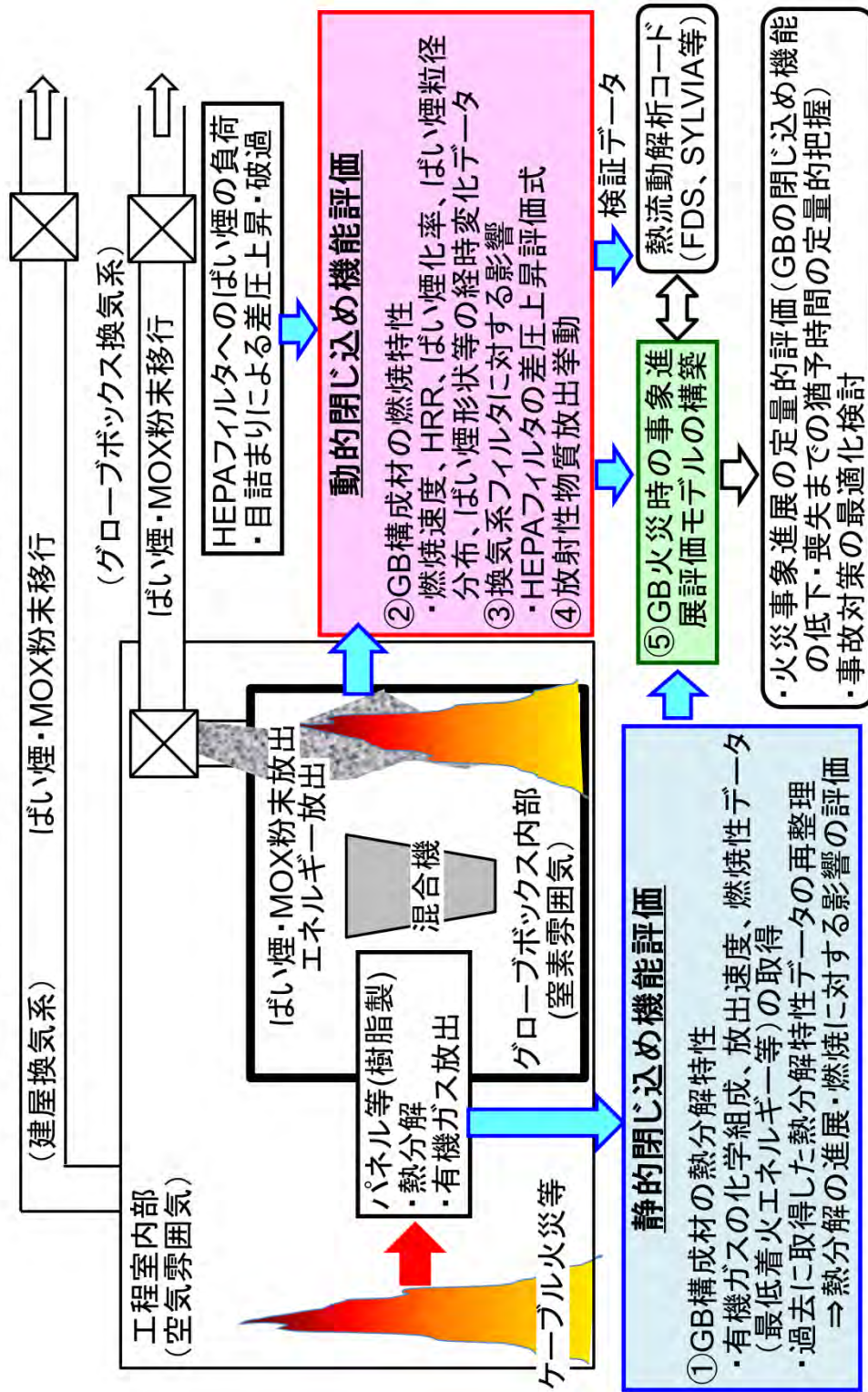


図 3.1 GB 火災評価試験の全体像

3.2 GB 構成材料の熱分解挙動の把握

3.2.1 試験方法

試験装置及び使用したサンプル量について述べる。試験装置には Bruker 製の熱重量質量分析同時測定装置 TG-DTA2020SA/MS9610 (Bruker AXS) を用いた。サンプルには、上述の GB 材料からカッター等を用いて採取した小片を精確に測り取り使用した。サンプル量は試験条件によらず 2.5 mg に統一した。これは、測定後のデータを速度論的解析に用いる目的があるためである。また、2.5 mg という値は、一般的な TG-MS 法に則り、発生ガス量から逆算して選定した最適と思われるサンプル量である。

熱重量 (以下「TG」という。) 及び示差熱 (以下「DTA」という。) データの取得方法を述べる。上述のサンプルの小片は Pt パンに秤量後、試験装置内にパンを開放した状態で設置した。次に、キャリアガス (3.2.2 参照) を 400 mL/min で 15 分間、200 mL/min で 15 分間導入して試験装置内の雰囲気を整えた。その後、キャリアガスを 200 mL/min で導入しながら昇温を開始し、TG、DTA を測定した。TG、DTA の測定間隔は 0.5 秒である。測定は、サンプルの 100%減量が確認されるまで、もしくは、装置内の温度が 1000°Cに達するまで実施した。なお、DTA 信号から吸発熱量を推定する方法については Appendix A-1 に示す。

質量分析法 (以下「MS」という。) による熱分解ガスの分析について述べる。上述のサンプルの昇温にともない発生した熱分解ガスをただちに MS により連続的に分析した。MS におけるイオン化には電子イオン化法を用い、走査範囲は $m/z=2\sim 200$ とした。ここで、 m はイオンの質量を、 z は電荷を表す。この条件により約 30 秒間隔で熱分解ガスのマススペクトルを取得した。得られたマススペクトルを NIST MS Search 2.0 ライブラリに収録されている標準試料のマススペクトルと照合することで、含まれる成分を可能な限り同定し、その化学組成及び化学構造を推定した。同定された成分については文献調査を実施し、引火点や燃焼反応による発熱量等の基礎物性に関する情報を収集した。

3.2.2 試験材料及び試験条件

表 3.1 に、試験に使用したサンプルを示す。GB のパネル材として、アクリル、難燃アクリル、ポリカーボネートを選定した。なお、難燃アクリルについては、当初計画では「難燃剤の塗布されたアクリル」を選定する予定であったが、市場調査の結果、相当品が普及していないことが明らかになったため変更した。今回、難燃アクリルとして選定したアクリライト FR3 は、「難燃剤と混合した後に成形されたアクリル」である。アクリライト FR3 の化学物質等安全データシート (material safety data sheet : MSDS) を参照すると、塩素系の添加剤が使用されていることを示唆する記載がある。また、GB のグローブ材として、クロロプレンゴムを選定した。材料の型番の選定にあたり、商社を通して、RI 施設への納入量が最も多いものを採用することとした。

表 3.1 TG-DTA-MS 試験材料一覧

材料	用途	型番/メーカー
アクリル	パネル材	アクリライト L001/三菱レーヨン
難燃アクリル	パネル材	アクリライト FR3/三菱レーヨン
ポリカーボネート	パネル材	ポリカーボネート板 1600/タキロンシーアイ
クロロプレンゴム	グローブ材	(非公開)

表 3.2 に、試験条件の一覧を示す。試験条件としては、各材料（4 種）について 2 雰囲気条件、4 昇温条件を設定し、計 32 回の試験を行った。雰囲気条件としては窒素雰囲気及び空気雰囲気を設定した。これらの雰囲気はそれぞれ GB 内部（窒素）及び GB 外部の工程室（空気）の環境を模擬している。窒素雰囲気条件では N_2 を、空気雰囲気条件では疑似 Air（80% N_2 /20% O_2 ）を、それぞれキャリアガスとして導入した。また、昇温速度条件としては、最も一般的な条件である $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 周辺で 4 条件を設定した。

表 3.2 TG-DTA-MS 試験条件一覧

ID	試験材料	雰囲気条件	昇温速度条件 (°C/min)
1	アクリル	窒素雰囲気	5
2	〃	〃	10
3	〃	〃	15
4	〃	〃	20
5	〃	空気雰囲気	5
6	〃	〃	10
7	〃	〃	15
8	〃	〃	20
9	難燃アクリル	窒素雰囲気	5
10	〃	〃	10
11	〃	〃	15
12	〃	〃	20
13	〃	空気雰囲気	5
14	〃	〃	10
15	〃	〃	15
16	〃	〃	20
17	ポリカーボネート	窒素雰囲気	5
18	〃	〃	10
19	〃	〃	15
20	〃	〃	20
21	〃	空気雰囲気	5
22	〃	〃	10
23	〃	〃	15
24	〃	〃	20
25	クロロプレンゴム	窒素雰囲気	5
26	〃	〃	10
27	〃	〃	15
28	〃	〃	20
29	〃	空気雰囲気	5
30	〃	〃	10
31	〃	〃	15
32	〃	〃	20

3.2.3 TG-DTA 測定結果及び考察

TG-DTA の測定結果については、特別の言及がない場合には昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ での試験結果を示す。その理由は、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ が試験装置における最も基本的な昇温速度条件であり、材料による TG-DTA シグナルの傾向が最も典型的に表れているものと考えられるためである。他の試験条件での結果については Appendix A-2 に示す。TG については、測定初期の試料量に対する質量百分率で表すことで規格化した。また、DTA については、吸発熱ピークを図中緑色で示した。これらの吸発熱ピークの開始位置、終了位置については以下の点を確認して決定した。1) 吸発熱ピークと思われる位置で TG の減少が確認できること。2) 吸発熱ピークと思われる位置でバックグラウンドのばらつきの範囲を越えて DTA 曲線が大きく変化すること。なお、バックグラウンドデータについては、サンプル測定時と同じ条件でブランク試験を行うことで取得した。3) 吸発熱ピークの開始位置及び終了位置で DTA 曲線の傾き（時間微分）が大きく変化すること。以上の点を踏まえて吸発熱ピークを決定し、Appendix A-1 に示した手法でピーク面積を吸発熱量に換算した。得られた吸発熱量は、各反応を構成する原子間結合の生成による発熱量と結合の切断による吸熱量の総和を反映しているものと考えられるが、本試験で得られたデータのみからそのメカニズムについて議論することは困難である。

(1) パネル材の熱分解特性

a) アクリル

図 3.2 に窒素雰囲気下でのアクリルの TG-DTA 測定結果を示す。TG 測定結果では 3 つのステージに区分できる重量減少が生じた。1 ステージ目は $150^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ の区間であり、TG が 2%減少した。2 ステージ目は $240^{\circ}\text{C}\sim 310^{\circ}\text{C}$ の区間であり、TG が 15%減少した。3 ステージ目は $310^{\circ}\text{C}\sim 440^{\circ}\text{C}$ の区間であり、TG が 80%減少した。また、DTA の測定結果より、2 ステージ目では 24 J/g の吸熱が、3 ステージ目では 100 J/g の吸熱が、それぞれ検出された。

図 3.3 に空気雰囲気下でのアクリルの TG-DTA 測定結果を示す。TG 測定結果では 2 つのステージに区分できる重量減少が生じた。1 ステージ目は $150^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ の区間であり、TG が 1%減少した。2 ステージ目は $260^{\circ}\text{C}\sim 430^{\circ}\text{C}$ の区間であり、TG が 97%減少した。2 ステージ目は、開始温度と終了温度が近いことから、窒素雰囲気下における 2 ステージ目と 3 ステージ目が合一したものに相当する可能性がある。空気雰囲気下では熱分解ガスの燃焼熱により、熱分解反応が一度に進行してしまい、ステージの区分が不明瞭になったものと考えられる。また、DTA の測定結果より、2 ステージ目に吸熱反応から発熱反応に連続的に変化する様子が検出された。吸熱反応のピーク面積は 420 J/g の熱量に、発熱反応のピーク面積は 430 J/g の熱量に、それぞれ換算された。重量減少中は、熱分解による吸熱と酸化による発熱が同時に進行しており、温度の上昇にともない、酸化による発熱反応が優勢になるものと考えられる。

b) 難燃アクリル

図 3.4 に窒素雰囲気下での難燃アクリルの TG-DTA 測定結果を示す。TG 測定結果では 3 ステージに区分できる重量減少が生じた。1 ステージ目は 150°C~250°C の区間であり、TG が 4%減少した。2 ステージ目は 250°C~340°C の区間であり、TG が 27%減少した。3 ステージ目は 340°C~480°C の区間であり、TG が 67%減少した。また、DTA の測定結果より、2 ステージ目では 120 J/g の吸熱が、3 ステージ目では 540 J/g の発熱が、それぞれ検出された。

図 3.5 に空気雰囲気下での難燃アクリルの TG-DTA 測定結果を示す。TG 測定結果では 3 ステージに区分できる重量減少が生じた。1 ステージ目は 130°C~250°C の区間であり、TG が 4%減少した。2 ステージ目は 250°C~320°C の区間であり、TG が 29%減少した。3 ステージ目は 320°C~430°C の区間であり、TG が 64%減少した。また、DTA の測定結果より、2 ステージ目では 110 J/g の吸熱が、3 ステージ目では 730 J/g の発熱が、それぞれ検出された。

c) ポリカーボネート

図 3.6 に窒素雰囲気下でのポリカーボネートの TG-DTA 測定結果を示す。重量減少は 440°C~650°C の区間で生じ、TG が 74%減少した。その後、1000°C まで加熱を継続したが、TG がさらに減少することはなかった。試験後、Pt パン内には黒色物質が残存していた。一般に、ポリカーボネートの TG 分析ではこうした残存物が残り、残存物には試験前の材料と比較してカーボンが高い元素組成比で含まれていることが知られている⁽³⁻¹⁾。後述のように、空気雰囲気下ではサンプル初期量のほぼ全量が減少したことから、本試験で残存した黒色物質も主にカーボンからなる炭化物と考えられる。また、DTA の測定結果より、460 J/g の発熱が検出された。

図 3.7 に空気雰囲気下でのポリカーボネートの TG-DTA 測定結果を示す。TG 測定結果では 2 ステージに区分できる重量減少が生じた。1 ステージ目は 350°C~540°C の区間であり、TG が 61%減少した。2 ステージ目は 540°C~660°C の区間であり、TG が 39%減少した。以上の重量減少を経て、最終的には初期量のほぼ全てが減量した。また、DTA の測定結果より、両ステージに渡る連続した発熱が検出され、そのピーク面積は 25000 J/g と換算された。

ここで、各パネル材の熱分解特性の違いを概観しておく。図 3.8 に窒素雰囲気下でのアクリル、難燃アクリル、ポリカーボネートの TG の測定結果を、図 3.9 に空気雰囲気下での測定結果をそれぞれ示す。両雰囲気下ともに、終減量に達する温度は、アクリル<難燃アクリル<ポリカーボネートの順に高くなる。一方で、減量開始温度は難燃アクリル<アクリルであり、また、~300°C までの区間では TG の減少速度はアクリル<難燃アクリルで

あった。以上の結果は、アクリルよりも難燃アクリルのほうが優秀な耐熱性を有するものと一概には判断できないことを示唆する。また、耐熱性の観点では優秀なポリカーボネートについても、空気雰囲気下での分解時には大きな発熱を生じることが確認されている。JAEA で実施した先行研究⁽³⁻²⁾でも同様の傾向が得られており、条件によってはアクリルよりも急激に熱分解を生じるとするモデル計算結果が得られている。

(2) クロロプレングムの熱分解特性

図 3.10 に窒素雰囲気下でのクロロプレングムの TG-DTA 測定結果を示す。TG 測定結果では 3 ステージに区分できる重量減少が生じた。1 ステージ目は 120°C~320°C の区間であり、TG が 14%減少した。2 ステージ目は 320°C~520°C の区間であり、TG が 28%減少した。3 ステージ目は 520°C~710°C の区間であり、TG が 15%減少した。以上の 3 ステージの重量減少を経て、最終的には初期量の 57%が減量した。その後、1000°Cまで加熱を継続したが、TG がさらに減少することはなかった。試験後、Pt パン内には黒色物質が残存していた。後述のように、空気雰囲気下では加熱を継続することにより TG がさらに減少した。空気雰囲気下でのみ TG がさらに減少する傾向は、材料中の炭素が酸素と結びついて一酸化炭素や二酸化炭素として放出されていく現象を示唆する。そのため、窒素雰囲気下で残存した黒色物質には炭化物が含まれるものと考えられる。また、DTA の測定結果より、3 ステージ目に 380 J/g の吸熱反応が検出された。1 ステージ目及び 2 ステージ目にも吸発熱反応が生ずることが予想されたが、検出されなかった。検出されなかった理由の一つとして、装置に導入したサンプルの質量が小さかった点が考えられる。DTA ピークの大きさは時間あたりの吸発熱速度の大きさと正の相関関係にあり、サンプルの質量が小さいと吸発熱反応に関与する物質も小さくなるため DTA ピークも検出されにくくなる。3 ステージ目の吸熱反応は検出されたことから、1 ステージ目、2 ステージ目の吸発熱反応は存在するとしても比較的微弱なものと判断できる。

図 3.11 に空気雰囲気下でのクロロプレングムの TG-DTA 測定結果を示す。TG 測定結果では 3 ステージに区分できる重量減少が生じた。1 ステージ目は 100°C~330°C の区間であり、TG が 13%減少した。2 ステージ目は 330°C~580°C の区間であり、TG が 46%減少した。3 ステージ目は 580°C~690°C の区間であり、TG が 12%減少した。以上の三段階の重量減少を経て、最終的には初期量の 71%が減量した。その後、1000°Cまで加熱を継続したが、TG がさらに減少することはなかった。試験後、Pt パン内には黒色物質が残存していた。この残存物質の由来を推定するべく、試験前の材料についてフーリエ変換赤外分光光度計 (ATR 法) による赤外吸光度分析を行ったところ、図 3.12 のように炭酸カルシウムの存在を示唆する赤外スペクトルが得られた。Pt パン内の残存物質には炭酸カルシウムもしくはその分解物が含まれる可能性がある。一般に、工業用で使用されるクロロプレングムには用途に合わせた複数種の添加剤が含まれており、炭酸カルシウムもそうした添加剤の一種である。添加剤としての炭酸カルシウムは主に製品の硬度を上げるために利用される

(3-3)。また、DTA の測定結果より、2 ステージ目に 16000 J/g の発熱反応が、3 ステージ目に 350 J/g の吸熱反応が検出された。1 ステージ目にも吸熱あるいは発熱があることが予想されるが、微弱なものと考えられる。

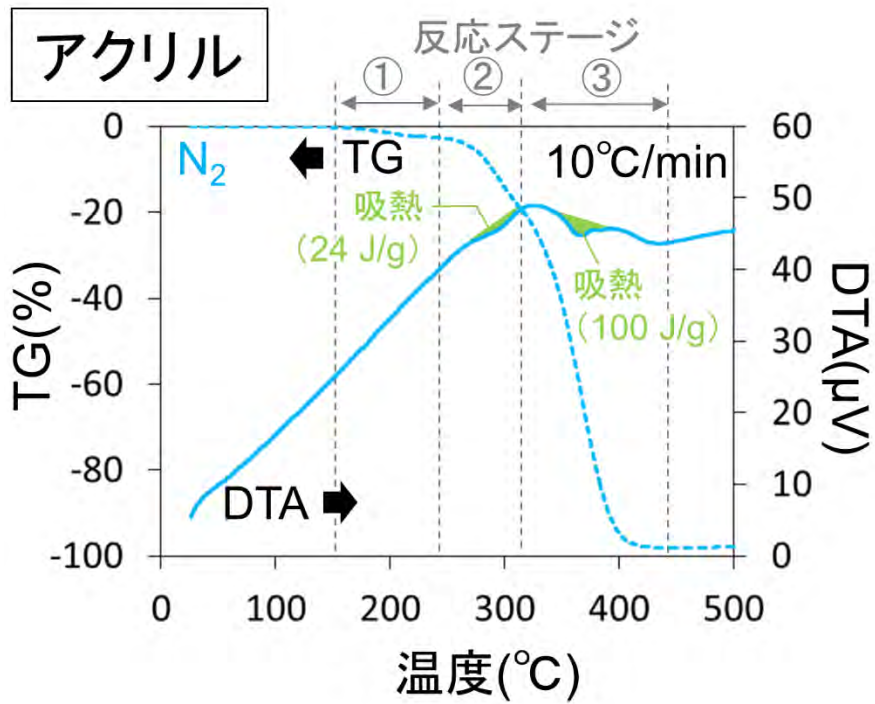


図 3.2 アクリル (窒素雰囲気条件) の TG-DTA 測定結果

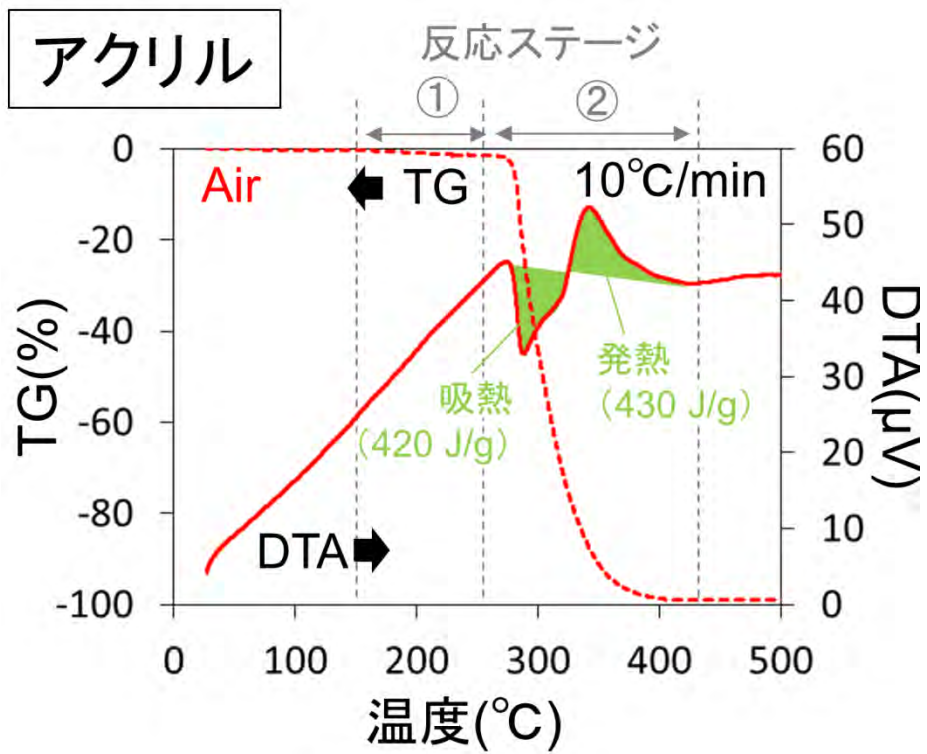


図 3.3 アクリル (空気雰囲気条件) の TG-DTA 測定結果

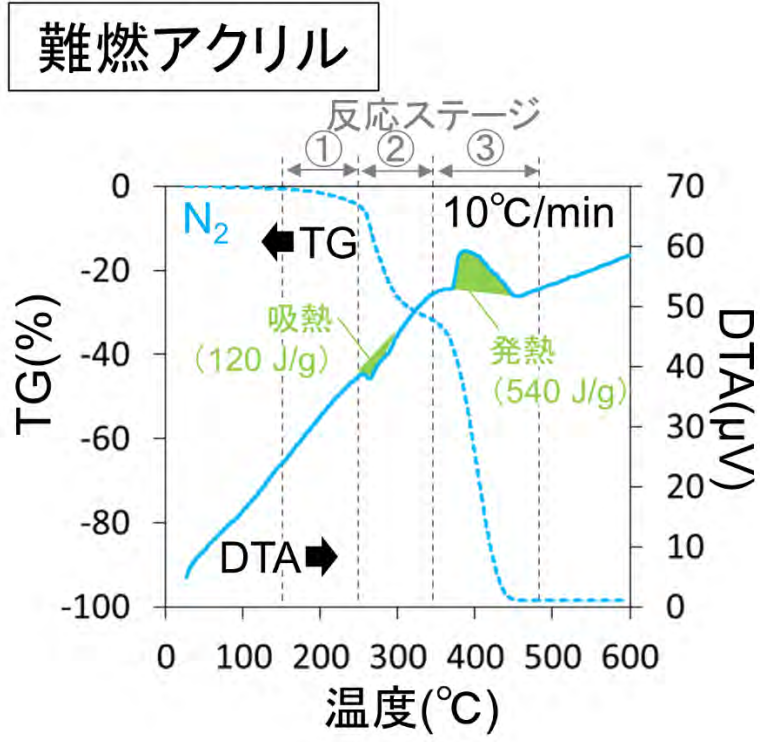


図 3.4 難燃アクリル（窒素雰囲気条件）の TG-DTA 測定結果

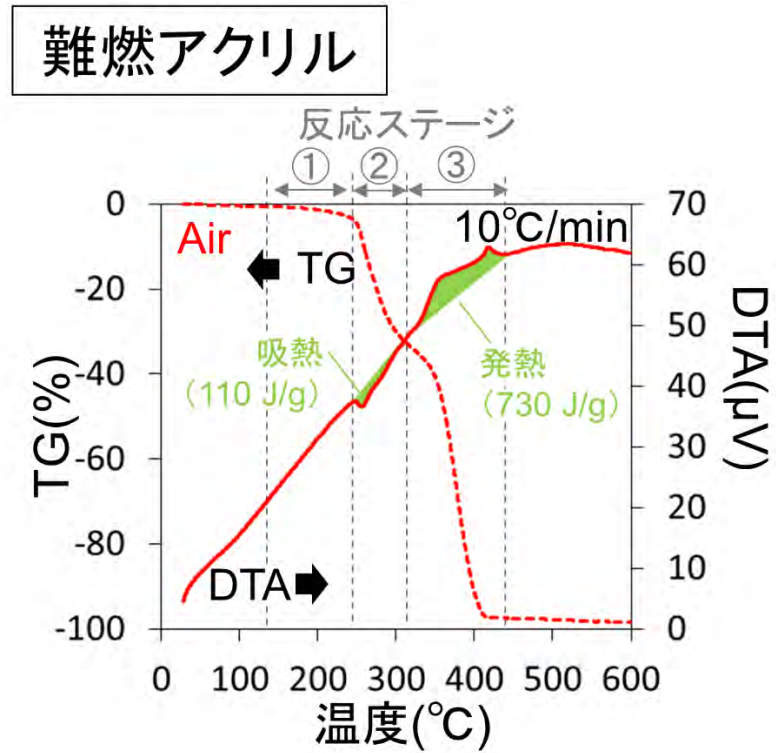


図 3.5 難燃アクリル（空気雰囲気条件）の TG-DTA 測定結果

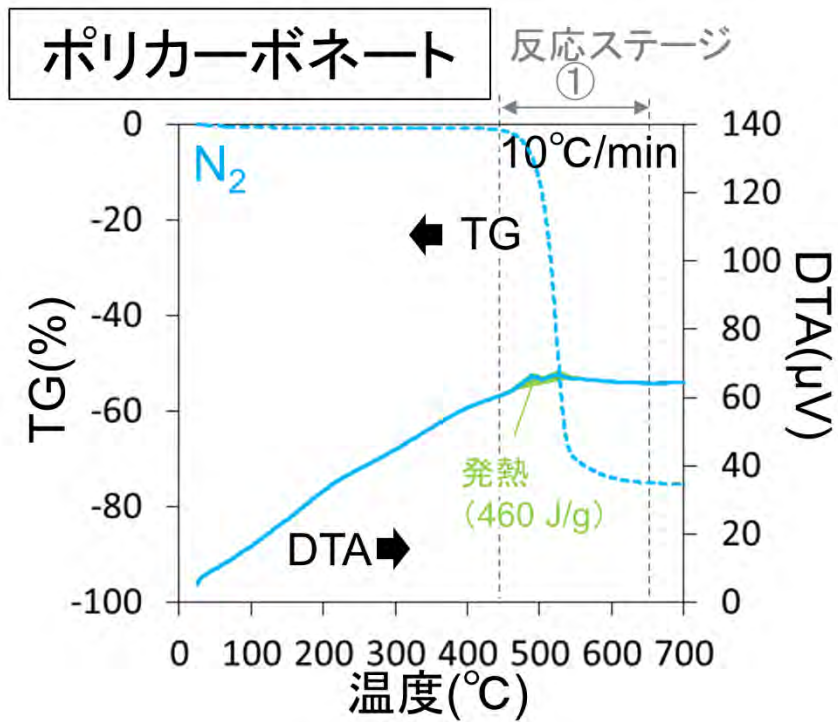


図 3.6 ポリカーボネート（窒素雰囲気条件）の TG-DTA 測定結果

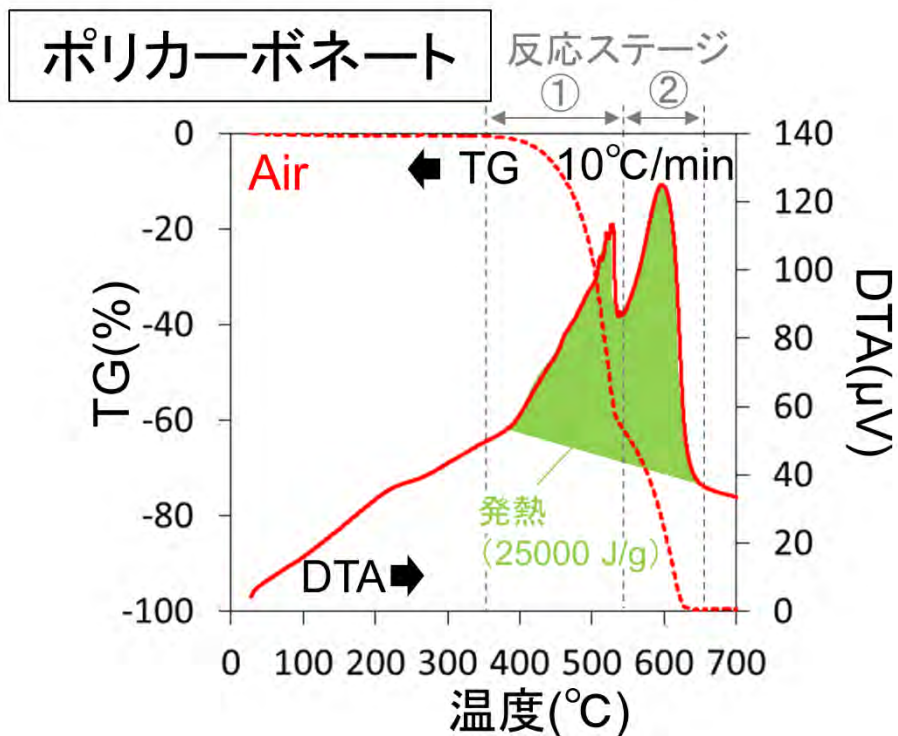


図 3.7 ポリカーボネート（空気雰囲気条件）の TG-DTA 測定結果

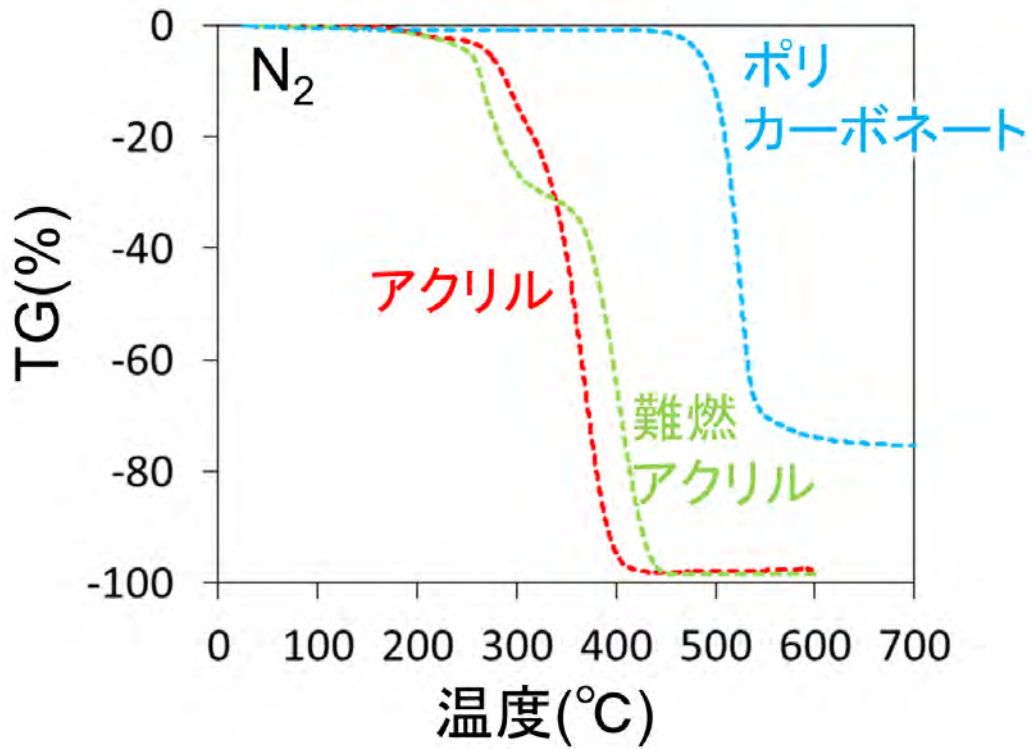


図 3.8 パネル材（窒素雰囲気条件）の TG 測定結果の比較

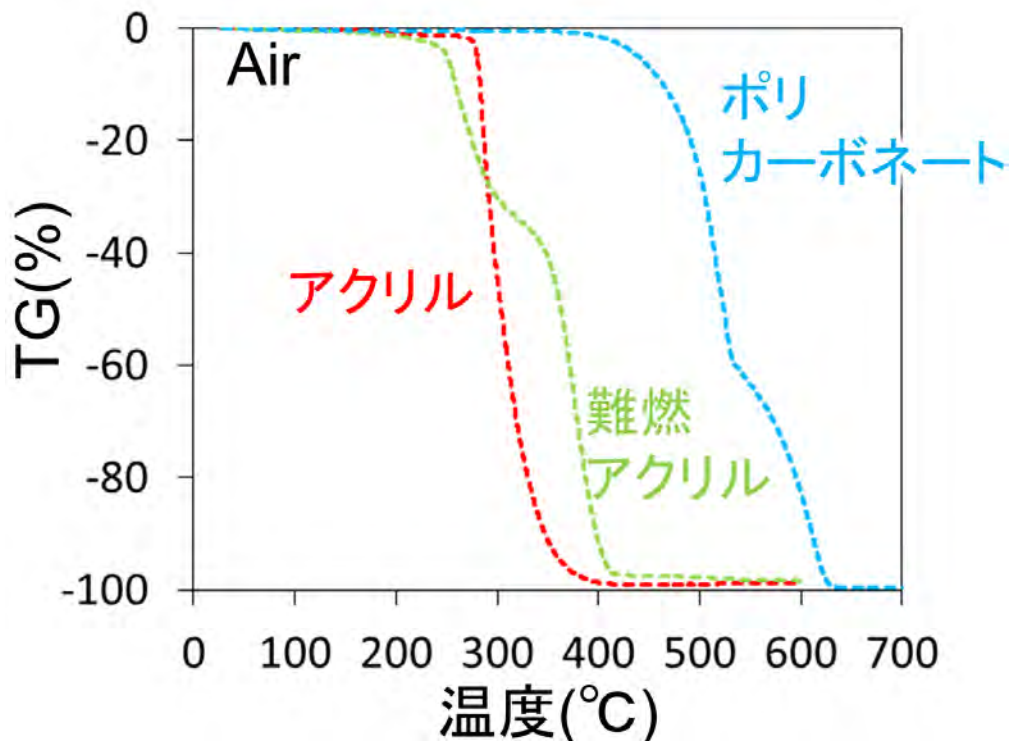


図 3.9 パネル材（空気雰囲気条件）の TG 測定結果の比較

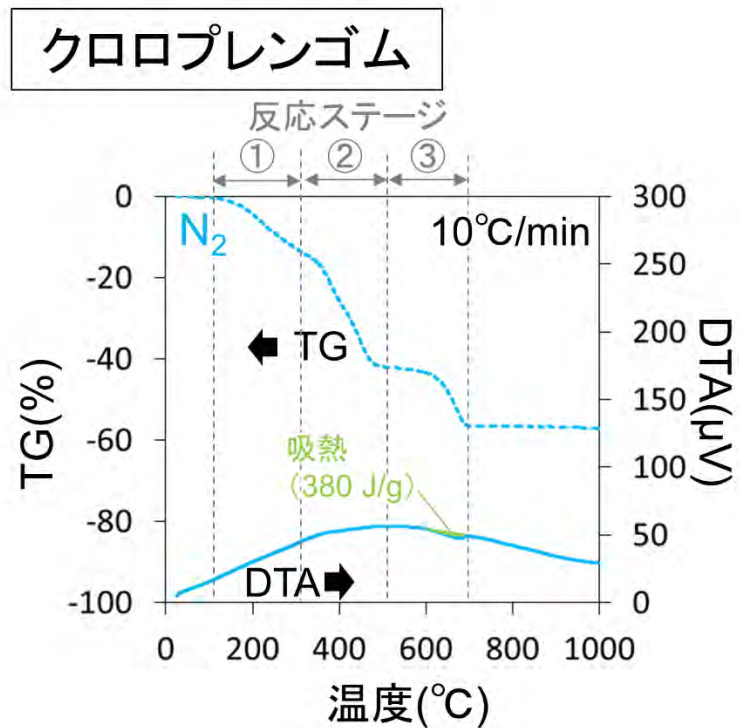


図 3.10 クロロプレングム（窒素雰囲気条件）のTG-DTA測定結果

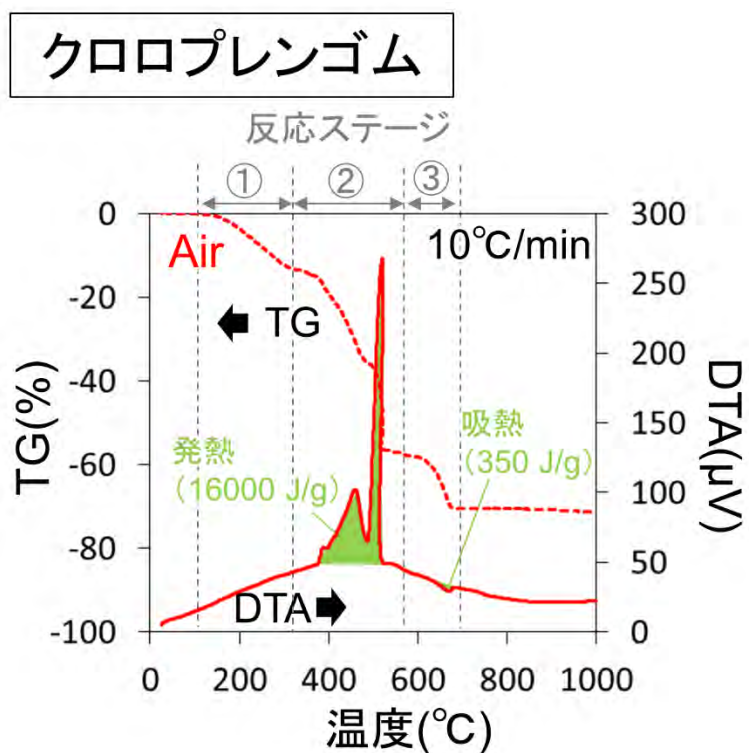


図 3.11 クロロプレングム（空気雰囲気条件）のTG-DTA測定結果

炭酸カルシウム

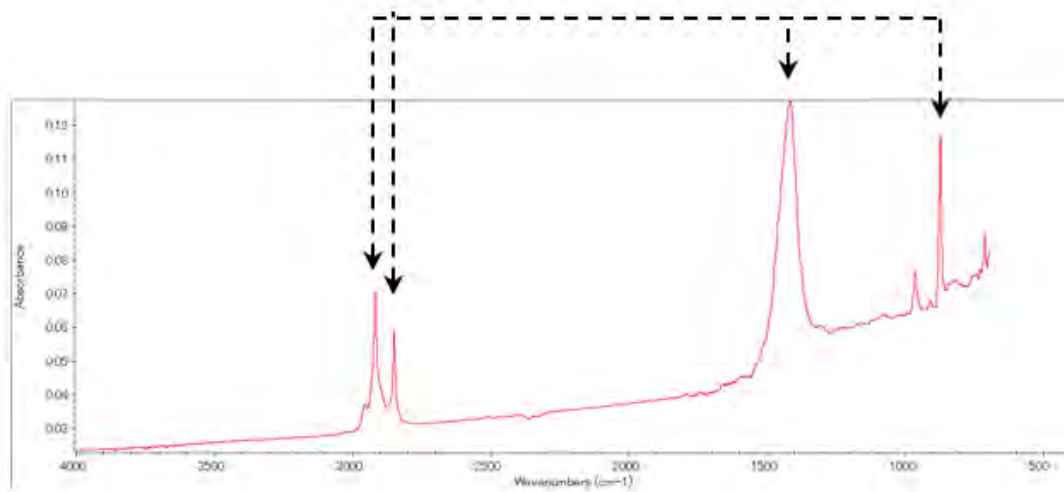


図 3.12 クロロプレンゴムの赤外スペクトル

3.2.4 MS 測定結果および考察

MS の測定結果については、窒素雰囲気・昇温速度 20°C/min での試験結果を代表として示す。他の試験条件での結果については Appendix A-3 を参照されたい。窒素雰囲気を代表とする理由は、空気雰囲気条件では熱分解ガスに含まれる有機物のほとんどが燃焼によって水および二酸化炭素にまで分解されていたためである。なお、空気雰囲気条件で検出された有機物のうち、窒素雰囲気条件で検出されなかった化合物種はなかった。また、昇温速度 20°C/min を代表とする理由は、試験装置の構成上、昇温速度条件を小さく設定するほど単位時間あたりに発生する熱分解ガス量が小さく（ガスが薄くなる）なり、有機物の検出強度が微弱になったためである。昇温速度 5°C/min、10°C/min、15°C/min の試験条件でも MS による測定は実施したが、熱分解ガスの主成分は昇温速度条件によらず同じであった。

得られたマススペクトルデータに対し、雰囲気ガス由来の成分およびバックグラウンドを除去した後、横軸に温度を、縦軸に水・二酸化炭素・有機物の検出強度 (Intensity) をプロットした。このプロットにより、熱分解ガスに含まれる成分の変化を定性的に把握することができる。ここで、水については、 H_2O^+ イオン (質量数 18) を示唆する $m/z=18$ 、および、そのフラグメントイオンを示唆する $m/z=17$ における検出強度の和を取って水の検出強度とした。また、二酸化炭素については、 CO_2^+ イオン (質量数 44) を示唆する $m/z=44$ 、および、そのフラグメントイオンを示唆する $m/z=12$ 、16 における検出強度の和を取って、二酸化炭素の検出強度とした。その後、その他の m/z におけるシグナルは有機物に由来するものと解釈し、その総和を取って有機物の検出強度とした。

以下、各試験材料における熱分解ガスの MS 測定結果を示す。有機物の検出強度が大きかった測点については、マススペクトルを示し、スペクトルから同定された化合物を併記した。

(1) アクリル

図 3.13 にアクリルの MS 測定結果を示す。有機物の検出強度は 2 ステージ目の TG 減少区間に相当する 270°C~320°C の区間、および、3 ステージ目の 320°C~450°C の区間において大きくなった。なお、ここで示したステージ区分の温度範囲は昇温速度 20°C/min の場合の値である。3.2.3 節で示した昇温速度 10°C/min の場合とは必ずしも一致しないことに留意されたい。MS による測定結果では、どちらのステージでも熱分解ガスに含まれる有機物として、メタクリル酸メチルが検出された。メタクリル酸メチルはアクリルの重合前の基質 (モノマー) であり、材料の昇温にともないモノマー間の結合部が切断されることによって熱分解が進行したものと推定される。メタクリル酸メチルは引火点 10°C⁽³⁻⁴⁾ の高い引火性を持つ物質であり、熱分解ガスが放出された場合、二次燃焼を生じる可能性がある。また、その生成熱は約 340 kJ/mol⁽³⁻⁵⁾ と知られており、酸素による完全燃焼反応を仮定すると、その燃焼熱は 2520 kJ/mol と試算される。なお、試算にあたり二酸化炭素の生成熱を 390

kJ/mol、水の生成熱を 240 kJ/mol とした。以下の同様の試算でも同じ値を用いる。

(2) 難燃アクリル

図 3.14 に難燃アクリルの MS 測定結果を示す。有機物の検出強度は、2 ステージ目の TG 減少区間に相当する 250°C~340°C、3 ステージ目の TG 減少区間に相当する 340°C~490°C において大きくなった。2 ステージ目では、マススペクトル中に m/z 値にして 12~14 の間隔で繰り返し現れる波状のパターンが見られた。このパターンはパラフィン等の鎖状の炭化水素の分析で報告例⁽³⁻⁶⁾があり、C もしくは CH₂ が鎖状構造から一つずつ分離していくことに起因すると考えられる。今回の結果では m/z ≤ 136 の範囲でパターンが表れたことから、検出された鎖状炭化水素の分子量は最大でも 136 であることが示唆される。比較としてパラフィンの分子量を考えた場合、炭素数 9 のノナンで分子量は 128、炭素数 10 のデカンで分子量は 142 となり、今回検出された炭化水素の炭素数は 9 から 10 と推定される。この炭化水素はアクリルでの試験結果との比較から、難燃アクリルに含まれる難燃剤成分に由来するものと考えられる。本試験で用いた難燃アクリルの MSDS (material safety data sheet) には塩素系の添加物が含まれていることが示唆されている。一般的に使用される塩素系難燃剤としては塩化パラフィン系があり、炭素数 10 の薬剤も存在する⁽³⁻⁷⁾ことから、今回の試験で使用した難燃アクリルにも同様のものが含まれていた可能性が高い。一方で、3 ステージ目では、アクリルと同様にメタクリル酸メチルが検出された。アクリルの試験結果と比較すると、2 ステージ目でもメタクリル酸メチルの放出が始まっている可能性が考えられる。しかしながら、今回の試験結果では、難燃剤成分により 2 ステージ目のスペクトルが覆い隠されてしまっているため正確な判断はできなかった。

(3) ポリカーボネート

図 3.15 にポリカーボネートの MS 測定結果を示す。ポリカーボネートでは、他のパネル材と比較して、二酸化炭素の検出強度が他の成分と比べて顕著に大きかった。ポリカーボネート系材料の熱分解による二酸化炭素の放出については既存の研究でも報告されており、主鎖をつなぐエステル結合の切断反応に由来するものとされている⁽³⁻⁸⁾。また、有機物の検出強度は、TG 減少と呼応して 470°C~660°C の区間で大きくなった。この区間では熱分解ガスに含まれる有機物として、ベンゼンおよびトルエンといった芳香族炭化水素が検出された。これらの芳香族炭化水素はポリカーボネートの化学構造中に含まれるベンゼン環に由来するものと考えられる。ベンゼンの引火点は -11°C⁽³⁻⁴⁾、トルエンの引火点は 4°C⁽³⁻⁴⁾とともに低く、高い可燃性を示唆する。また、生成熱はそれぞれ約 80 kJ/mol⁽³⁻⁵⁾と約 50 kJ/mol⁽³⁻⁵⁾であり、完全燃焼反応での燃焼熱は、トルエンは 2980 kJ/mol、ベンゼンは 3640 kJ/mol と計算される。

(4) クロロプレンゴム

図 3.16 にクロロプレンゴムの MS 測定結果を示す。クロロプレンゴムでは、3 ステージ目の TG 減少区間に相当する 530°C~740°C の区間では二酸化炭素の検出強度が顕著に大きくなった。既存研究では、ゴム材料に含まれる炭酸カルシウムは 600°C 以上で脱炭酸を生じるとされており⁽³⁻³⁾、本試験での二酸化炭素の放出も同様の理由によるものと考えられる。また、有機物の検出強度は、2 ステージ目の TG 減少区間に相当する 330°C~530°C の区間で大きくなった。この区間では熱分解ガスに含まれる有機物として、トルエン、ベンゼン、ブタジエンが検出された。トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素については添加物由来の有機物成分の可能性がある。ブタジエンは、引火点-76°C の高い引火性を有する⁽³⁻⁴⁾。ブタジエンの生成熱は約 110 kJ/mol⁽³⁻⁵⁾であり、完全燃焼した場合、その燃焼熱は 2170 kJ/mol と見積もられる。また、当初の予想では、クロロプレンゴムのモノマー原料であるクロロプレンの発生が予見されたが、今回の試験では検出されなかった。クロロプレンの化学構造はブタジエンとよく似ており、本試験では、何らかの理由により、クロロプレンから塩素が脱離してブタジエンとして検出された可能性がある。なお、クロロプレンも引火点-20°C⁽³⁻⁹⁾の引火性物質であることが知られている。

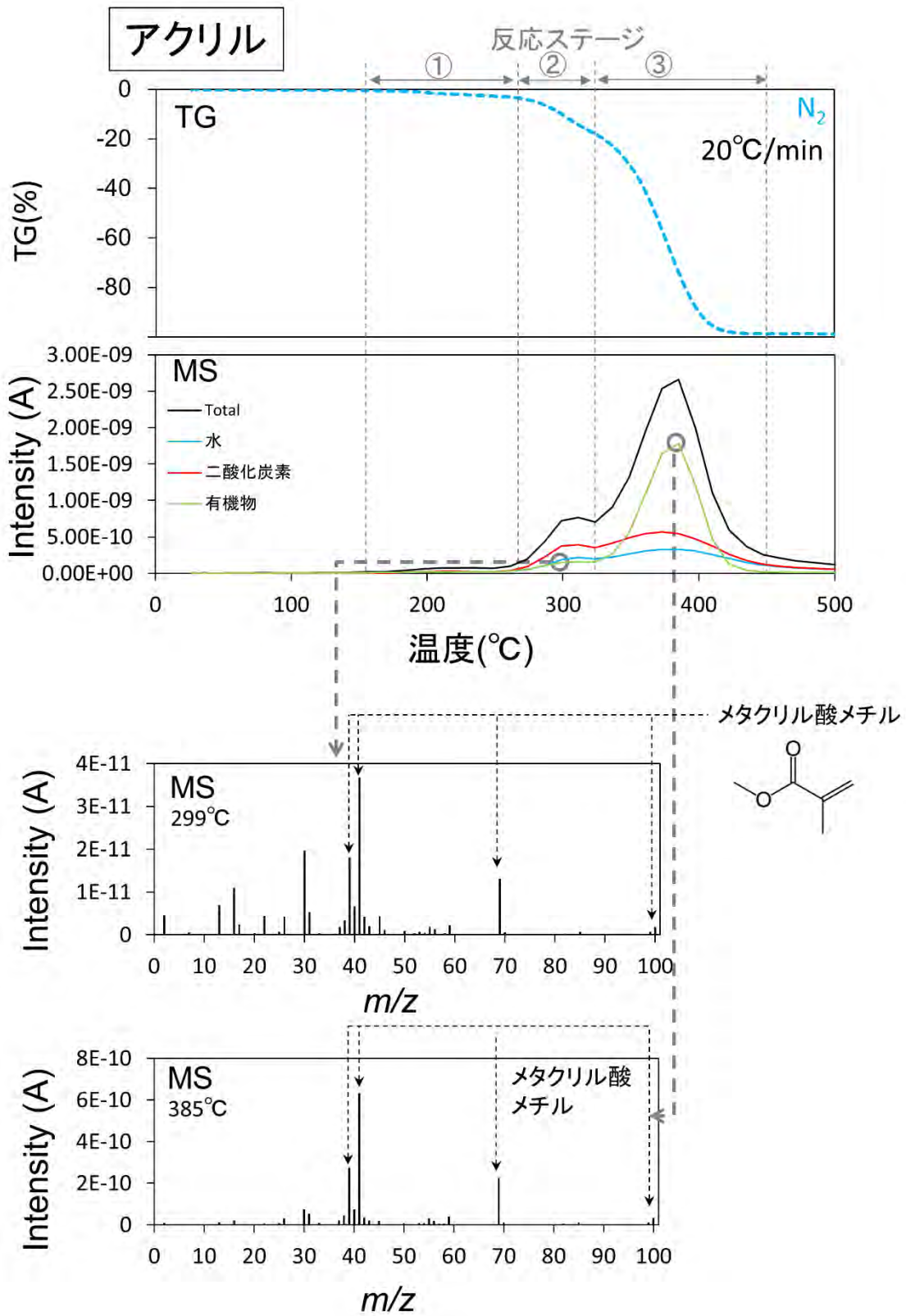


図 3.13 アクリルの MS 測定結果

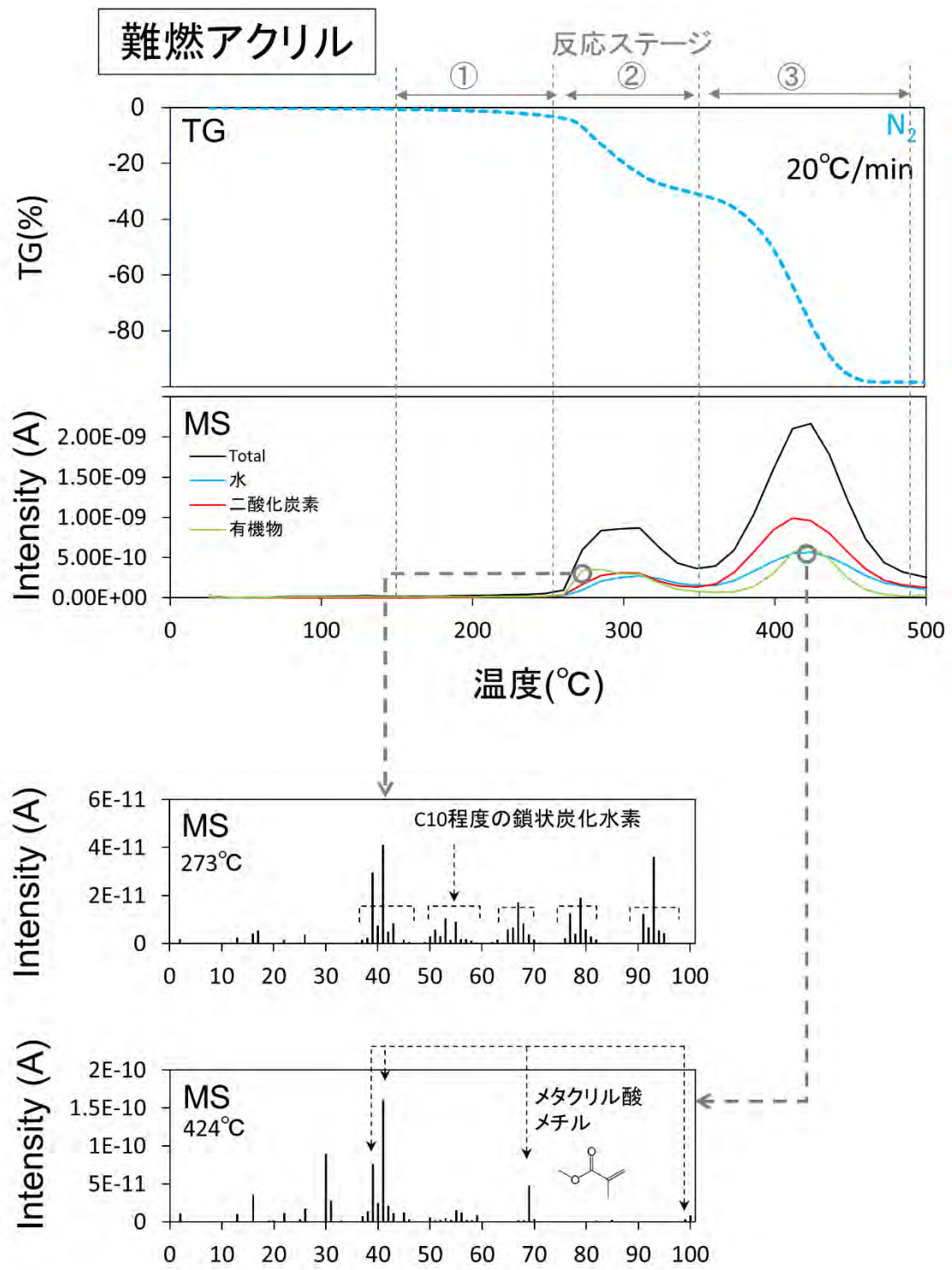


図 3.14 難燃アクリルの MS 測定結果

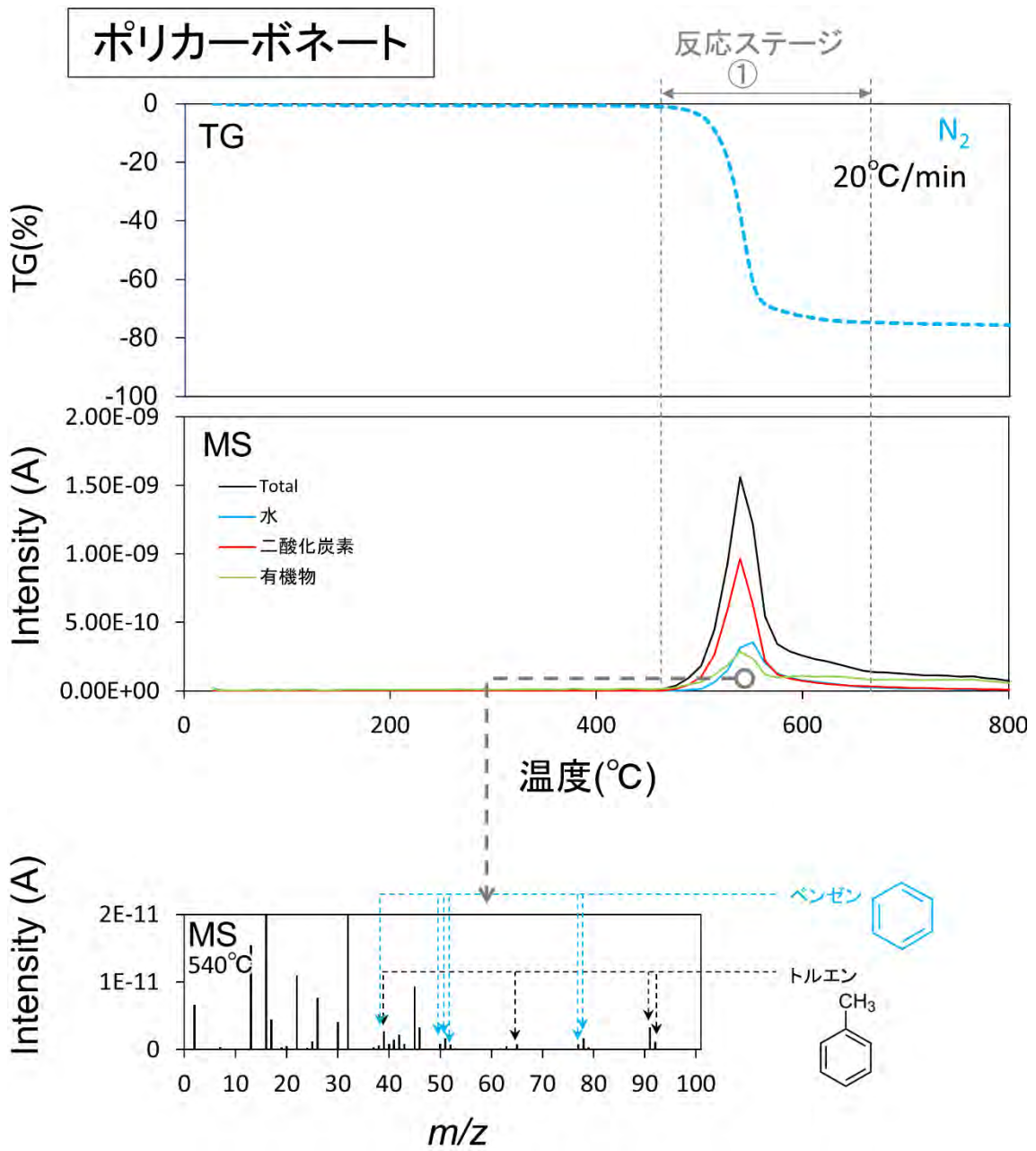


図 3.15 ポリカーボネートの MS 測定結果

クロロプレンゴム

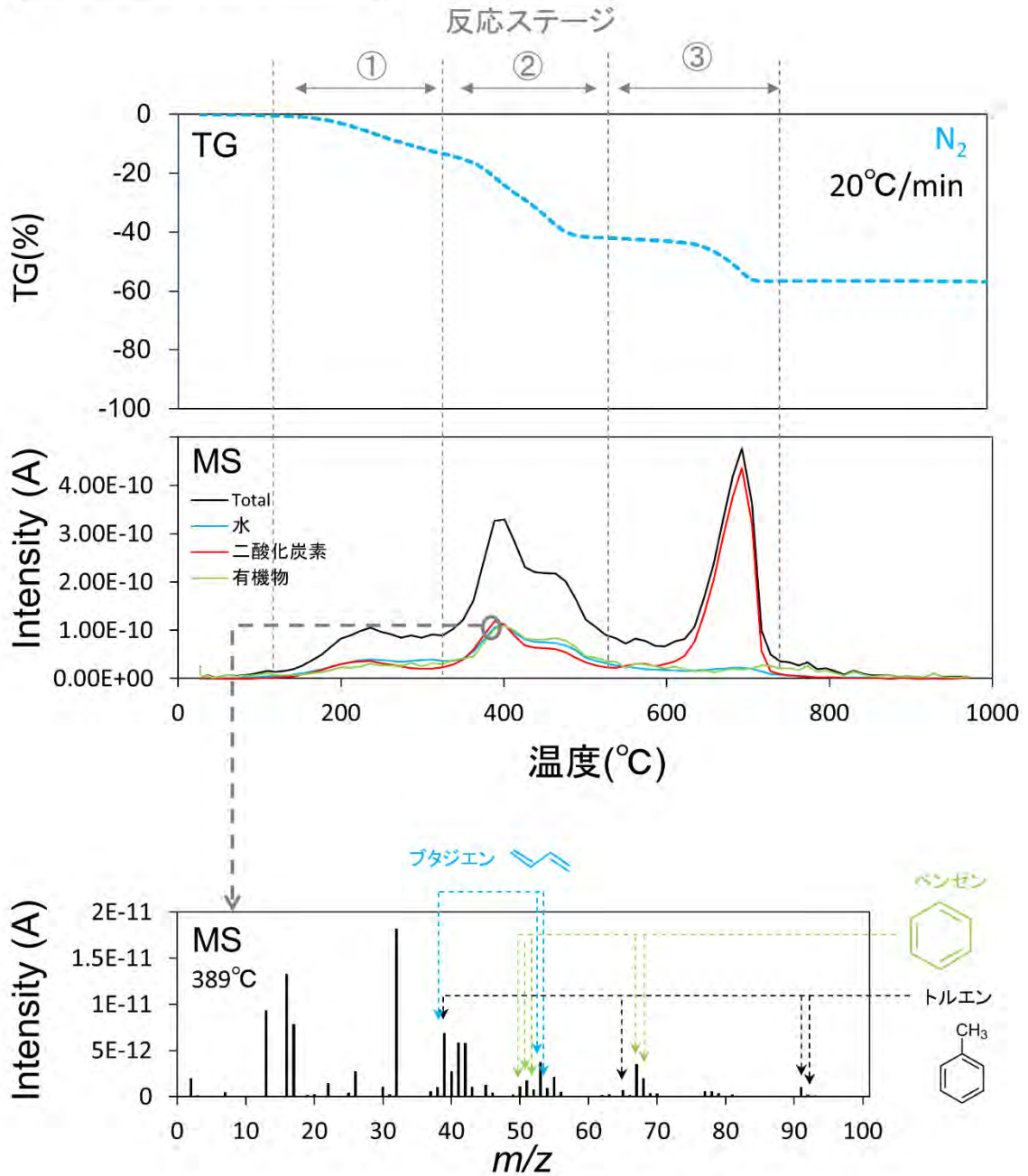


図 3.16 クロロプレンゴムの MS 測定結果

3.3 事象進展評価の手法の整備

GB内外近傍で火災が発生した場合、火災からの輻射や熱伝導等によってGB構成部材は加熱される。GBの閉じ込め機能を担っている各GB構成部材は、ある温度以上になると熱分解とそれに伴う質量減少を引き起こすようになるため、結果的にGBの閉じ込め機能が低下することが予想される。事故時には、消火等の対応が施されることとなるが、このようにGBの閉じ込め機能自体が経時変化することを考慮すると、消火等の実際の対応に要する時間的要因によって、その後の火災事象の進展とそれによる閉じ込め機能の劣化の進行の度合いが大きく影響を受けることとなる。このように考えると、火災事故時のGBの閉じ込め機能の経時変化を総合的に評価するためには、各部材の熱分解とそれに伴う質量減少の進展を定量的に評価することが必要となり、そのためには各熱分解反応の反応速度データとそれを用いた反応の進展を評価するモデル及び手法の構築が必要となる。このような考え方にに基づき、これら部材が示した各温度領域の熱分解反応について、反応速度に関する定数（活性化エネルギー E_a 及び頻度因子 A ）の導出を試みた。

活性化エネルギー E_a 及び頻度因子 A の導出には、微分型の解析手法であるFriedman-小澤法を用いた。一般的に、熱分析データから反応速度データを導出する手法には微分型と積分型が存在するが、本試験のような重量減少速度データが取得されている場合については、微分型の手法を用いたほうが信頼性は高くなると言われている⁽³⁻¹⁰⁾。Friedman-小澤法はアレニウスの式に基づく解析手法である。アレニウスの式によると、化学反応の見かけ上の速度定数 k は、頻度因子 A (1/s)、活性化エネルギー E_a (J/mol)、気体定数 R (J/(K・mol))により以下の式で表すことができる。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、両辺の自然対数をとると、以下の式が得られる。

$$\log_e k = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + \log_e A \quad (2)$$

Friedman-小澤法では、ここで以下の式を導入する。

$$k = \frac{d\alpha}{dt} \quad (3)$$

t は時間、 α は化学反応の進行度を物質質量比で表したもの（ここでは「反応度」と呼ぶ。）である。ある化学反応が進行する場合、反応が開始する時点で α は0、終了する時点で α は1になる。化学反応に関与する全物質質量の50%が反応した時点で $\alpha=0.5$ である。また、(3)式を(2)式に代入して、以下の式が得られる。

$$\log_e \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + \log_e A \quad (4)$$

この式より、 $1/T$ に対して $\ln(d\alpha/dt)$ をプロット（Friedmanプロット）すると傾きが $-E_a/R$ の直線関係が得られ、傾きと切片から E_a と A を求めることができる。本試験では、試験パ

ラメータとして4つの昇温速度条件を与えたため、4点のプロットから回帰直線の傾きと切片を得た。

本試験では、上述の Friedman-小澤法を適用するために、以下の仮定を置いた。1つ目の仮定として、材料に生じた熱分解反応をいくつかの反応ステージに区分できるとした。ステージの区分は TG、DTA、MS の結果を総合して判断した。2つ目の仮定として、1つの反応ステージが1つの素反応のみで進行するとした。実際の熱分解反応では複数の素反応が組み合わさって進行するものと考えられ、本解析手法で得られる反応速度に関する定数はあくまでも見かけ上のものであることに留意する必要がある。3つ目の仮定として、各素反応は見かけ上1次で進行するとした。以上の仮定により、本試験においては、ある反応ステージ（ステージ*i*とする）中の任意の時点における α_i が以下の式で定義される。

$$\alpha_i = \frac{\text{反応ステージ } i \text{ の開始から任意の時点までに減少した物質質量}}{\text{反応ステージ } i \text{ の開始から終了までに減少する物質質量}} \quad (5)$$

また、TG の定義より、(5)式は次のように拡張できる。

$$\alpha_i = \frac{\text{反応ステージ } i \text{ の開始から任意の時点までに減少した TG 量}}{\text{反応ステージ } i \text{ の開始から終了までに減少する TG 量}} \quad (6)$$

今回の解析においては、仮定の妥当性を検証するため、各反応ステージの異なる反応度において Friedman プロットを作成し、その回帰直線の傾きが大きく変わらないことを確認した。(4)式より、Friedman プロットの回帰直線の傾きは E_a/R である。ここで、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数であり、反応ステージ毎の定数として得られる値である。これらの定数は、反応ステージ中のどのタイミング、すなわち、どの反応度 α の値に対しても理論上不変である。本試験では、Friedman プロットを作成する際に α の値をパラメータとして与え、3通りの回帰直線($\alpha=0.25, 0.50, 0.75$)を得た。

図 3.17～図 3.20 および表 3.3～表 3.6 に窒素雰囲気試験についての解析結果を示す。なお、図中には4つの昇温速度条件の結果での平均値の値でステージ区分の温度範囲を示してある。ステージ毎の Friedman プロット回帰直線より得られた傾きは、平均値に誤差範囲（標準偏差の3倍）を付する形で整理した。誤差範囲の値が大きいほど回帰直線の傾きがばらついたことを示し、上述の仮定のように現象を単純化して考えることが難しいといえる。一方で、回帰直線の切片より得られる頻度因子 A については、その手法上、値が大きくばらつくため数桁程度の幅をもたせた形で結果を整理した。実際に E_a および A の値を用いてシミュレーションを行う場合、頻度因子 A に数桁程度の違いがあったとしても計算結果には大きく影響しない。

ここで得られた E_a および A の値は、上述のとおり、熱分解反応の見かけ上の速度を導出するための定数であるが、以下のように考察を進めることで GB 火災の進展評価に必要な種々の知見を引き出すことができると考える。まず、(1)式、(3)式及び(6)式より、各反応ステージについて以下の関係が成り立つ。

$$\frac{dTG}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

ここで、TG は初期重量に対する重量比であるため、材料の初期重量を代入することで実際の重量に換算できる。すなわち、(7)式は、 E_a および A の値により、温度 T に対する GB 材料の重量減少速度（重量の時間微分）が計算できることを意味する。また、重量減少速度（g/s）に各反応ステージにおける吸発熱量（J/g）を乗算することで、吸発熱速度（J/s）を計算することができる。さらに、窒素雰囲気下においては、GB 材料の重量減少分がそのまま熱分解ガスの放出量に相当すると考えられるため、重量減少速度は熱分解ガス放出速度に等しい。以上のように、本試験で取得した E_a および A の値は、GB 火災の事象進展評価に必要な吸発熱速度、重量減少速度及び熱分解ガス放出速度の導出に活用できるものと考えられる。

一方で、空気雰囲気下での試験結果については、材料の熱分解反応と熱分解ガスの燃焼反応が混同した TG-DTA シグナルが出力されていると考えられる。このうち、熱分解ガスの燃焼反応については、試験装置の換気条件等により大きく左右されるため、速度論的な解析を行ったとしても普遍的な E_a および A の値を得ることはできないと思われる。空気雰囲気下での現象について事象進展評価を行う場合には、窒素雰囲気下での評価と同様に熱分解ガス放出速度を導出した後、放出された熱分解ガスの燃焼可能性及び燃焼した場合の発熱量を評価するというステップを踏む必要がある。本試験で得られた試験結果はそのベンチマーク用データとして活用できると考える。

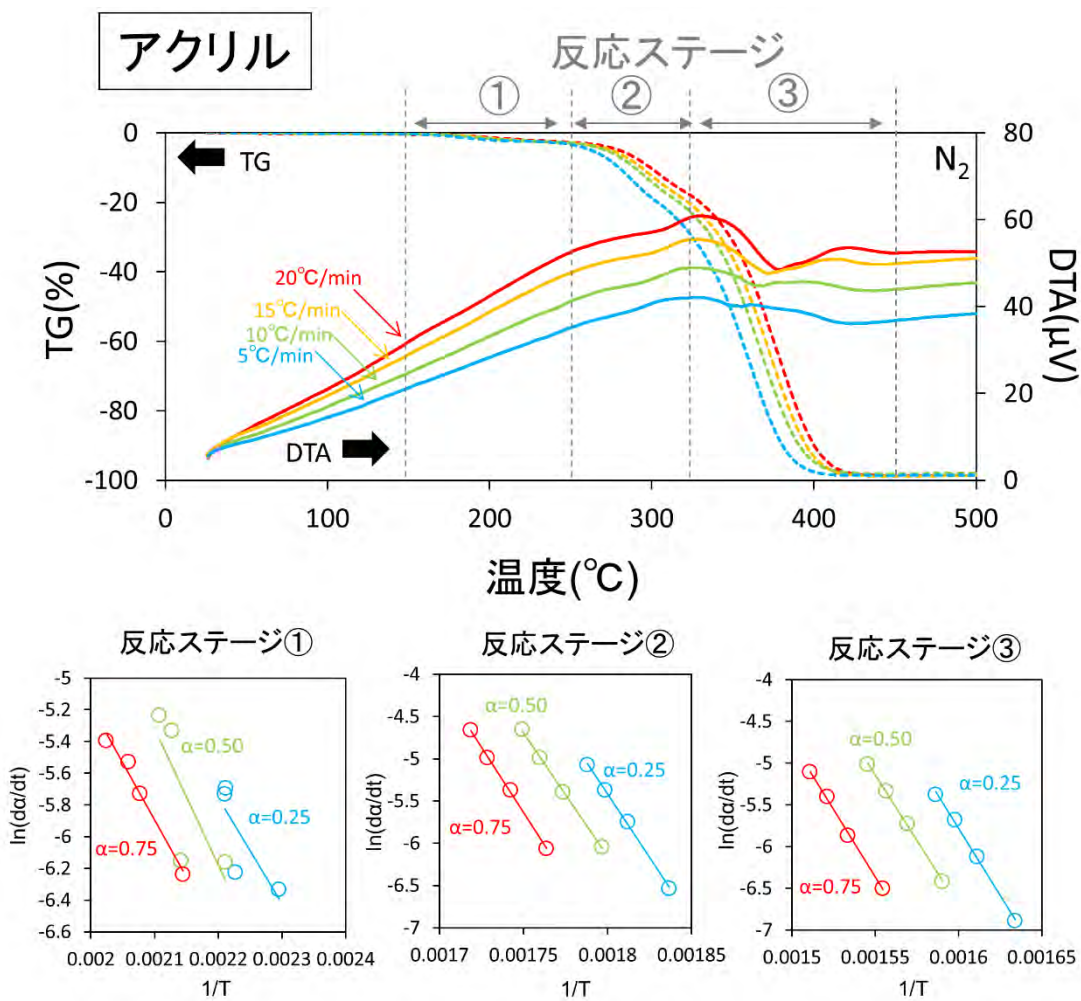


図 3.17 アクリル (窒素雰囲気) の Friedman プロット

表 3.3 アクリル (窒素雰囲気) の反応速度データ

反応ステージ	活性化エネルギー E_a (kJ/mol)	頻度因子 A (1/s)
①	62 ± 20	$10^3 \sim 10^5$
②	250 ± 17	$10^{20} \sim 10^{21}$
③	265 ± 10	$10^{18} \sim 10^{19}$

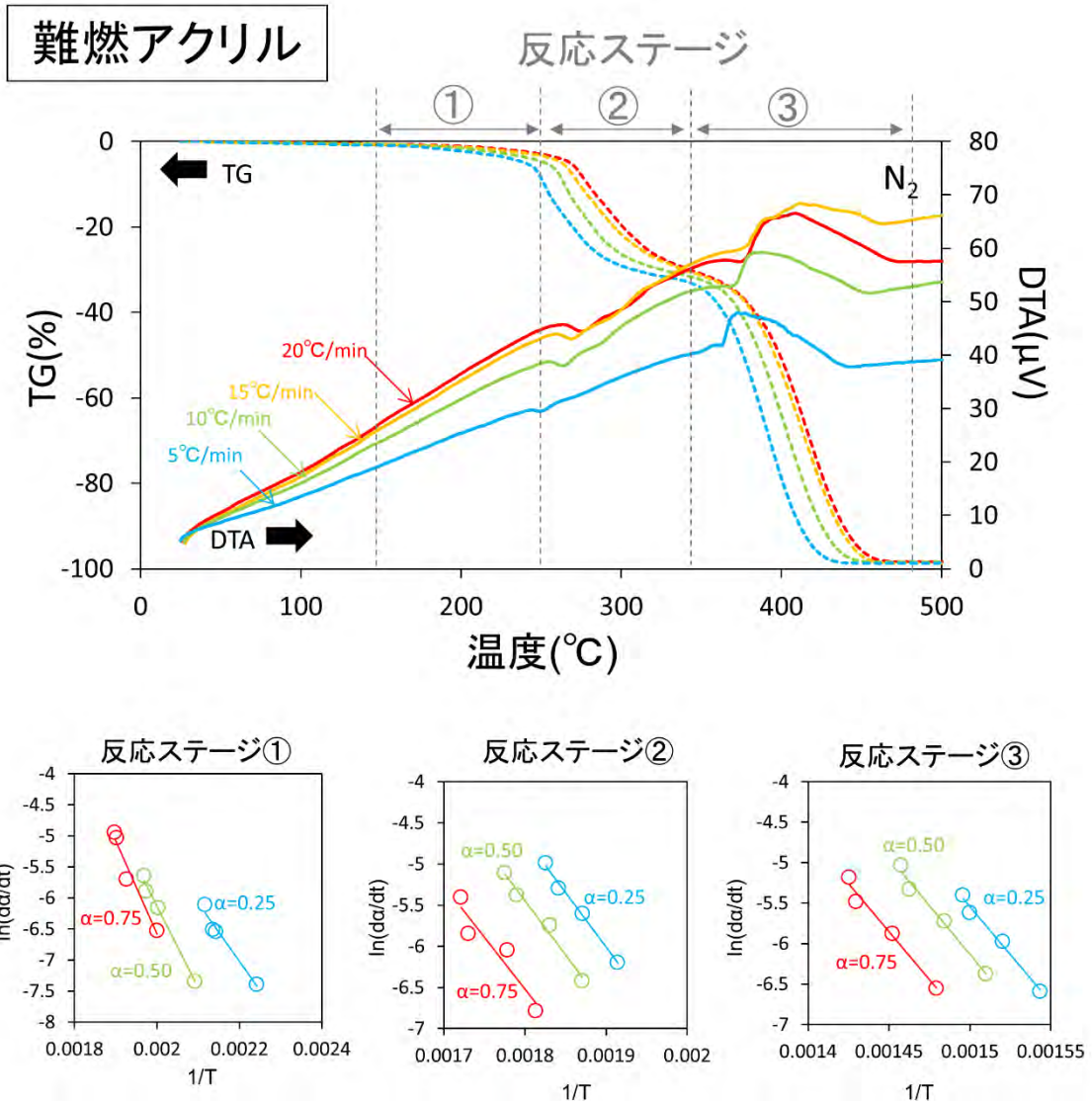


図 3.18 難燃アクリル（窒素雰囲気）の Friedman プロット

表 3.4 難燃アクリル（窒素雰囲気）の反応速度データ

反応ステージ	活性化エネルギー E_a (kJ/mol)	頻度因子 A (1/s)
①	104 ± 58	$10^5 \sim 10^{10}$
②	116 ± 40	$10^7 \sim 10^8$
③	198 ± 4	$10^{12} \sim 10^{13}$

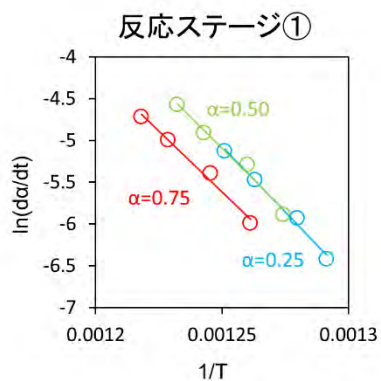
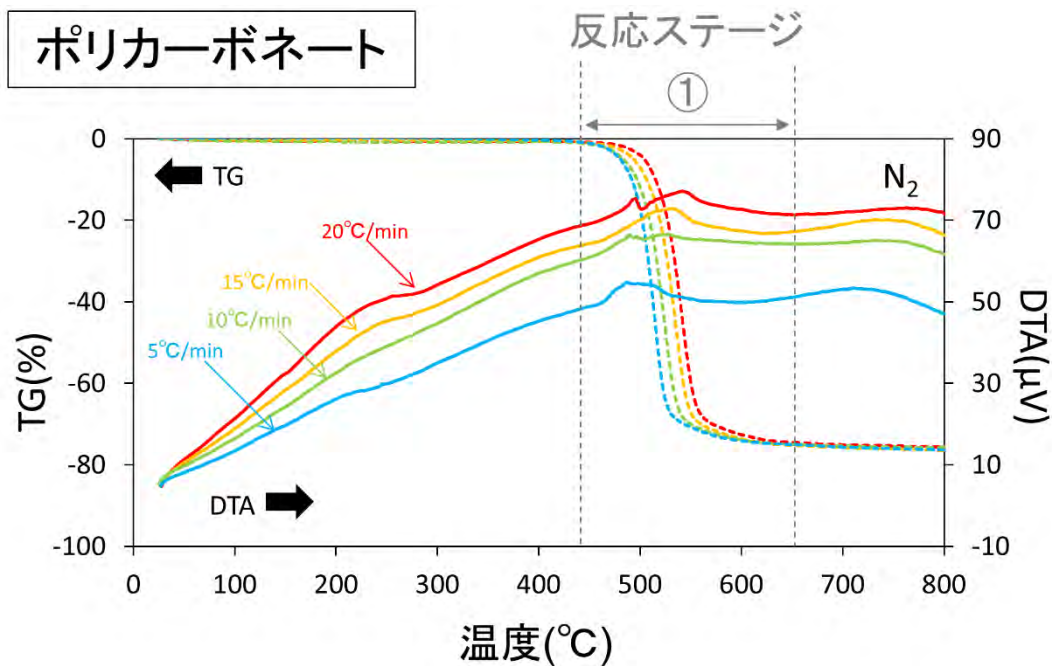


図 3.19 ポリカーボネート（窒素雰囲気）の Friedman プロット

表 3.5 ポリカーボネート（窒素雰囲気）の反応速度データ

反応ステージ	活性化エネルギーE _a (kJ/mol)	頻度因子 A (1/s)
①	251 ± 23	10 ¹³ ~10 ¹⁴

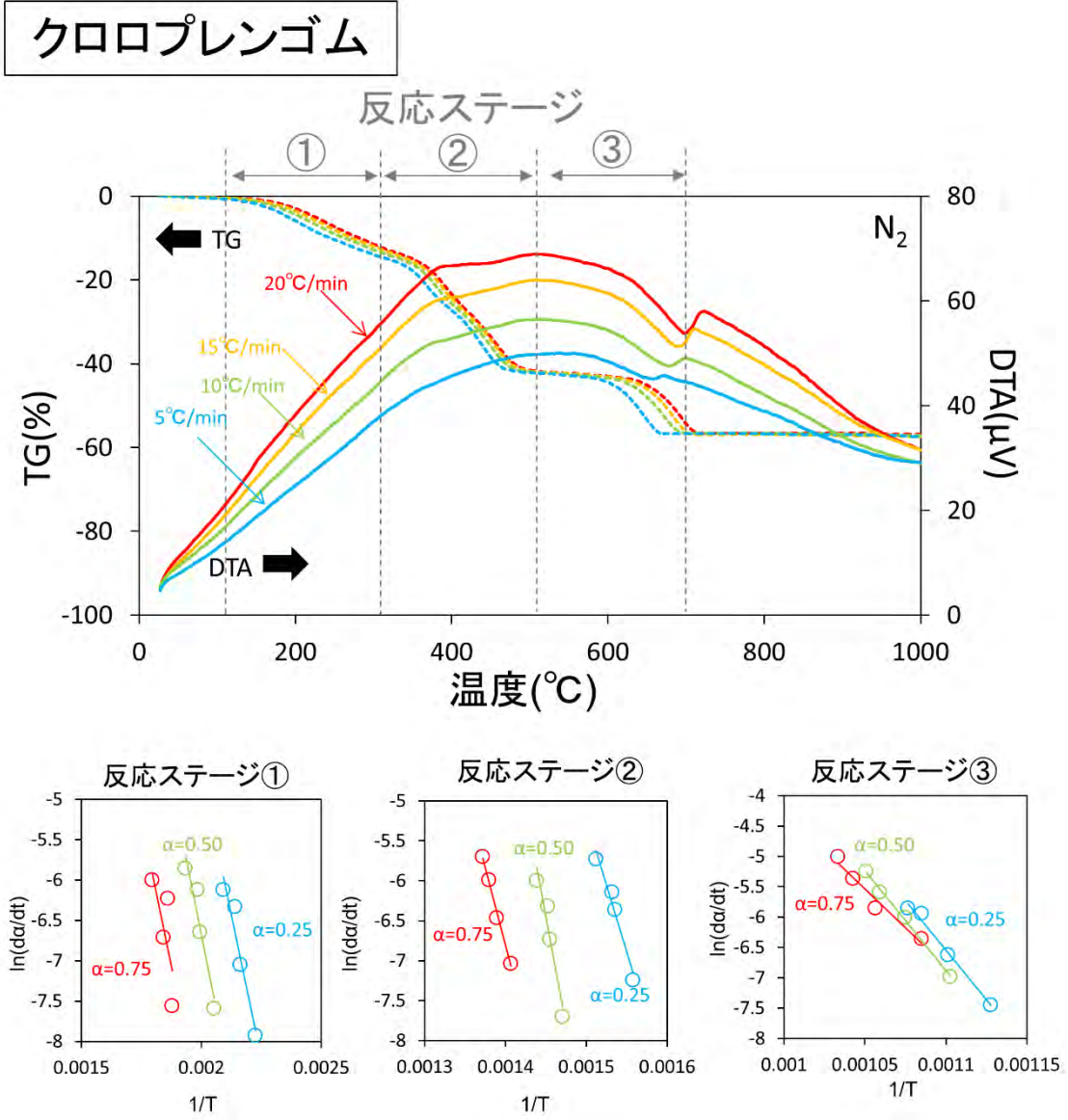


図 3.20 クロロプレングム（窒素雰囲気）の Friedman プロット

表 3.6 クロロプレングム（窒素雰囲気）の反応速度データ

反応ステージ	活性化エネルギー E_a (kJ/mol)	頻度因子 A (1/s)
①	121 ± 9	$10^8 \sim 10^{10}$
②	351 ± 219	$10^{19} \sim 10^{31}$
③	253 ± 83	$10^9 \sim 10^{12}$

3.4 本章のまとめ

TG-DTA-MS を用いて、GB 材料の熱分解に伴う重量減少量、吸発熱量の測定とともに、放出される熱分解ガスの組成に関するデータを取得した。また、各材料の重量減少および吸発熱の測定データより、各熱分解反応について活性化エネルギー E_a 及び頻度因子 A を導出した。これらの定数を用いることで、様々な入熱条件に対する GB 材料の重量減少速度をモデル計算により推測できると考える。特に、窒素雰囲気下においては材料の重量減少は熱分解ガスの発生速度に等しいとみなしてよいと思われ、熱分解ガスが二次燃焼する可能性を議論するうえでも重量減少速度は重要なデータとなりうる。

その他、平成 29 年度に取り上げた各 GB 構成材料について得られた知見を以下にまとめる。ここでは各材料の熱分解挙動は約 50°C 間隔で大づかみに区分してまとめる。温度区分の厳密な境界値については各試験結果を参照されたい。

①アクリル：

熱分解の開始温度は空気雰囲気下・窒素雰囲気下ともに約 150°C である。熱分解にともない放出されるガスには、水、二酸化炭素に加え、メタクリル酸メチルが主成分として含まれる。メタクリル酸メチルの放出は約 250°C から顕著になる。メタクリル酸メチルは引火性の高い物質であり、空気と接触した場合には二次燃焼を生じる可能性がある。

②難燃アクリル：

熱分解の開始温度は空気雰囲気下・窒素雰囲気下ともに約 150°C でアクリルとほぼ等しい。熱分解により全重量が失われるまでの時間的猶予はアクリルよりも長くなることが示唆されたが、約 250°C から約 350°C の区間にかけては、アクリルよりも速く重量減少する可能性がある。この区間では、材料に含まれている難燃剤成分の放出が進行している。約 350°C 以降では、アクリルと同様にメタクリル酸メチルが熱分解成分として検出される。ただし、実際のメタクリル酸メチルの放出は、より低い温度帯より開始している可能性がある。

③ポリカーボネート：

熱分解の開始温度は、空気雰囲気下で約 350°C、窒素雰囲気下で約 450°C である。重量減少量の観点からは、ポリカーボネートはアクリルや難燃アクリルと比較して高い耐熱性が示唆された。一方、空気雰囲気下では重量減少とともに大きな発熱が検出されており、条件によっては他のパネル材よりも急激な熱分解を起こす可能性がある。重量減少の開始と同時に二酸化炭素を多く含む熱分解ガスが発生する。また、熱分解ガス中には有機成分として、ポリカーボネートが持つベンゼン環構造に由来すると思われるベンゼンやトルエンといった芳香族炭化水素が含まれる。これらの芳香族炭化水素はいずれも高い引火性を有する物質である。

④クロロプレングム：

熱分解の開始温度は、空気雰囲気下・窒素雰囲気下ともに約 100℃である。空気雰囲気下では約 350℃～約 500℃にかけて大きな発熱を生ずる。窒素雰囲気下では同温度帯で有機物を含む熱分解ガスが放出される。本試験では、有機物としてベンゼン、トルエン、ブタジエンが検出された。ブタジエンについては、クロロプレングムのモノマー原料であるクロロプレンに由来する成分である可能性がある。これらの有機物はいずれも高い引火性を有する。また、本試験では約 600℃～700℃にかけて二酸化炭素の放出量が顕著に大きくなった。この二酸化炭素の放出は、試験で使用した材料に添加剤として含まれていた炭酸カルシウムに由来するものと考えられる。一般に、工業用に使用されるクロロプレングムには使用用途に合わせて種々の添加剤が配合されており、製品によって熱分解挙動が大きく異なる可能性がある。

参考文献

- (3-1) 上野智永, 後藤宏太, 石川朝之, 武田邦彦, “モデル物質を用いたポリカーボネートの熱分解生成物の定量的解析”, 高分子論文集, Vol. 63, No. 12, pp. 791—798 (2006)
- (3-2) 阿部仁, 渡邊浩二, 田代信介, 内山軍蔵, “火災事故時のグローブボックスの閉じ込め性能評価に関する研究 (II)”, JAEA-Research 2007-075 (2007)
- (3-3) 原田美奈子, “加硫ゴムの分析法総論”, 日本ゴム協会誌, Vol. 88, No. 6, pp. 192—197 (2015)
- (3-4) 国際化学物質安全性カード (OCSC) (2017)
- (3-5) NIST Standard Reference Database Number 69 (2017)
- (3-6) 小川忠男, “ディーゼル排出ガスに及ぼす経路性状の影響 第 3 報) 軽油の精密分析法”, 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol. 33, No. 3, pp. 101—112 (1998)
- (3-7) 中西順子, 恒見清孝, “詳細リスク評価書シリーズ 5 短鎖塩素化パラフィン” (2005)
- (3-8) X. L. Lu, Q. Zhu, Y. Z. Meng, “Kinetic analysis of thermal decomposition of poly (propylene carbonate)”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 89, pp. 282—288 (2005)
- (3-9) ギュンター・ホンメル, “危険物ハンドブック” (1996)
- (3-10) 小澤丈夫, “非定温速度論(1)単一素過程の場合”, 熱測定, Vol. 31, No. 6, pp. 125—132 (2004)

4. 外部専門家のレビュー

本事業における研究計画、試験方法及び取得したデータの透明性及び客観性を高めるために、再処理及び加工の事業者並びに再処理施設及び加工施設の主たる設計・製造業者とは独立している外部有識者から構成される再処理施設等火災事故時影響評価研究専門部会を設置し、外部有識者の意見を参考にするとともに技術的側面からのレビューを受けた。

表 4.1 に専門部会の委員構成を示す。

表 4.1 再処理施設等火災事故時影響評価研究専門部会の委員構成

(敬称略)

氏名		所属	専門分野
奥山 喜久夫	主査	広島大学 大学院工学研究科 物質化学工学部門 研究員	微粒子工学、空気清浄/集塵/フィルター
並木 則和		工学院大学 教授 先進工学部 環境化学科	微粒子工学、エアロゾル計測、揮発性有機化合物除去
本間 俊司		埼玉大学 准教授 大学院理工学研究科 物質科学部門	プロセス反応工学、移動現象数値シミュレーション
松田 昭博		筑波大学 准教授 大学院システム情報工学研究科 構造エネルギー工学専攻	高分子材料工学、ゴム系材料物性
若月 薫		信州大学 准教授 繊維学部 機械・ロボット学科	熱工学、火災工学

平成 29 年度は同専門部会を 3 回開催し、主にそれぞれ以下のような講評を得た。

① 第 1 回再処理施設等火災事故時影響評価研究専門部会

- ・開催日時：平成 29 年 7 月 13 日（木）14:00～16:30
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第 1 会議室
- ・主な講評：
 - ・燃焼試験における TBP の放出については飛沫放出のみを考えているが、むしろ有核凝集の効果を検討するなどさらに検討を進めるべきと考える。
 - ・GB の静的閉じ込め機能が喪失するシナリオとしては、パネル材よりもグローブ材に着目すべきではないか。また、GB 内の負圧維持が破れるシナリオも考慮するべきだと思われる。

② 第2回再処理施設等火災事故時影響評価研究専門部会

- ・開催日時：平成29年10月27日（金）10:00～12:00
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第7会議室
- ・主な講評：
 - ・ミスト負荷試験では、ドデカン単体の燃焼により乾燥ばい煙を発生させるとあるが、30%TBP/ドデカンとドデカン単体の燃焼で発生するばい煙の性状が異なる可能性についても念頭に置くべきである。
 - ・アクリルと難燃アクリルの違いについては重要な知見となると考える。一般に言われる難燃アクリルとは、空気雰囲気下での燃焼時に発泡することで断熱効果を生じさせるものである。そのため、空気雰囲気下での試験ではアクリルとの明瞭な違いが現れると予想する。
 - ・GB素材と同様に、HEPA フィルタについても新しい素材が開発されている可能性もあり、目詰まり試験を行う際には調査しておくべきと考える。

③ 第3回再処理施設等火災事故時影響評価研究専門部会

- ・開催日時：平成30年2月6日（金）10:00～12:30
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第3会議室
- ・主な講評：
 - ・ミスト負荷試験においてTBP ミスト負荷させるとHEPA フィルタの差圧が低下するのは、あらかじめHEPA フィルタに負荷させることにより形成されたばい煙の堆積層がTBP ミスト負荷によって洗浄されてばい煙の堆積層が変化したためである可能性がある。ばい煙の堆積層へのTBP ミスト負荷の影響をより詳細に検討するには、実物大の試験と同様にばい煙やTBP ミストの発生メカニズムを調べるための試験も必要かもしれない。
 - ・N₂ 雰囲気の試験で得られたアクリルと難燃アクリルの活性化エネルギーの違いについては、難燃アクリルの熱分解過程で発泡を生じる場合があり、発泡が生じると発熱効果が生じることが要因となっている可能性がある。

5. 全体のまとめ

5.1 有機溶媒火災評価試験

有機溶媒燃焼時の閉じ込め安全性を確認する上で極めて重要な HEPA フィルタの健全性を評価するため、有機溶媒燃焼に伴う浮遊粒子の放出挙動と HEPA フィルタの差圧上昇挙動を関連付けて検討した。平成 28 年度までの結果の整理及び課題の抽出を踏まえ、ばい煙/TBP ミスト負荷条件及びばい煙/TBP 親和性の 2 点に着目して検討を行った。

ばい煙/TBP ミスト負荷条件の検討については、まず、あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタに TBP ミスト等を追加負荷し、差圧の変化を観察する試験を行ったが、HEPA フィルタの差圧は時間とともに低下する結果となった。この原因としては追加負荷された TBP ミスト等によって、あらかじめ HEPA フィルタに負荷されていたばい煙がフィルタ内部に移行するなどの洗浄効果が考えられる。TBP ミストと同時に水ミストを負荷することで、水分の付着についても検討したが、同様に HEPA フィルタの差圧は時間とともに低下した。続いて、ドデカンを燃焼させながら HEPA フィルタへの TBP ミスト負荷を行うことで、ばい煙と TBP ミストを HEPA フィルタに連続的かつ同時に負荷させる試験を行い、HEPA フィルタの差圧上昇に対する TBP の影響を検討した。その結果、30%TBP/ドデカンを燃焼させた場合と同様の浮遊粒子負荷量の増加に伴う HEPA フィルタの差圧上昇が観察された。また、燃焼初期から中期段階では、30%TBP/ドデカン燃焼やドデカン単独燃焼条件も含め、各試験間での HEPA フィルタの差圧に大きな相違は観察されなかった。試験毎にばい煙及び TBP の割合がそれぞれ異なることを考慮すると、この段階においては、HEPA フィルタの差圧上昇に対する TBP 負荷の影響は低いことを示唆しているものと考えられる結果となった。TBP ミストを HEPA フィルタに負荷する点は、あらかじめばい煙を負荷させた HEPA フィルタに TBP ミスト等を追加負荷した場合と同様であり、同様の洗浄効果も働いているものと考えられるが、各試験間である程度再現性のある差圧上昇挙動が観察されていることを考慮すると、TBP ミストによる洗浄効果は、ばい煙及び TBP ミストの継続的な負荷による目詰まりの進行による差圧の押し上げ効果に相殺された可能性があると考えている。一方で、ドデカン単独燃焼でも、多量のばい煙の負荷により、急激な差圧上昇が生じることがわかった。30%TBP/ドデカン燃焼とドデカン単独燃焼の場合での急激な差圧上昇を引き起こすのに必要な浮遊粒子負荷重量の差は、TBP とばい煙が有する HEPA フィルタろ過面の閉塞効果に対する効果の差を表しているものと推察される。さらに、各試験において経時的に捕集された浮遊粒子重量をばい煙重量と TBP 重量に分離することで、HEPA フィルタの差圧上昇に対する TBP の影響をさらに検討した。その結果、浮遊粒子負荷重量が比較的少ない領域では、浮遊粒子中の TBP 量が増加しても HEPA フィルタの差圧はほぼ一定であるが、浮遊粒子負荷重量が増加するにつれて、TBP 負荷の影響が徐々に大きくなる傾向を確認することができた。

また、ばい煙/TBP 親和性の検討については、ばい煙を付着させたろ紙への TBP ミストの付着試験を行った結果、ばい煙と TBP 間に有意な親和性は確認されなかった。

5.2 グローブボックス火災評価試験

TG-DTA-MS を用いて、GB 構成材料（アクリル、難燃アクリル、ポリカーボネート、クロロプレングム）の熱分解にともなう重量減少量、吸発熱量の測定とともに、放出される熱分解ガスの組成に関するデータを取得した。その結果、熱分解に伴って可燃性の有機ガスが放出されることを確認することができた。また、代表的な有機ガス成分の同定を行った。

さらに、各材料が示す熱分解反応について、見かけ上の活性化エネルギー E_a 及び頻度因子 A を Friedman-小澤法を用いて導出した。これらの定数を用いることにより、様々な入熱条件に対する GB 構成材料の重量減少速度をモデル計算により推測できると考える。

Appendix

A-1 DTA 信号から吸発熱量を推定する方法

DTA 信号から吸発熱量を推定する方法は、日本規格協会が規定する一般的な手法^(A-1,A-2)に則る。DTA は、試料と基準物質の間の温度差を測定する原理であるため、DTA 曲線として得られた DTA ピークの面積を積分しても直ちにそのピークに対応する相転移や熱分解反応に伴う吸発熱量を求めることはできない。そこで、以下の式で定義される熱量補正係数 K を導入する。

$$K(\text{J}/\mu\text{Vs}) = \frac{\text{吸発熱量 (J/g)}}{\text{DTA ピーク面積 } (\mu\text{Vs/g})} \quad (\text{A.1})$$

熱量補正係数 K は、実試験と同じ試験装置で標準金属の融解熱測定し、その測定値 (DTA ピーク面積) と文献値^(A-1) (吸熱量) を比較することで決定した。融解熱測定に使用した標準金属とその結果を表 A.1 に示す。表 A.1 の結果に示されるように、熱量補正係数 K には温度依存性がある。そのため、温度 T ($^{\circ}\text{C}$) に対して K 値をプロットし、その二次の回帰曲線を得ることで、その温度依存性を評価した。これにより、熱量補正係数 K と温度 T の関係は次式のように整理された。

$$K = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (\text{A.2})$$

各係数は、 $\alpha = 4.23 \times 10^{-1}$ 、 $\beta = 4.08 \times 10^{-4}$ 、 $\gamma = 1.05 \times 10^{-4}$ である。また、相関係数は 0.996 であった。この熱量補正係数 K を用いて、実試験での DTA 信号から吸発熱量の推定を行った。

表 A.1 熱量補正係数 K の決定に用いた標準金属とその測定結果

標準金属	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	【文献値 ^(A-3) 】 吸熱量 (J/g)	【測定値】 DTA ピーク面積 ($\mu\text{Vs/g}$)	熱量補正 係数 K (J/ μVs)
In	156.63	28.58	51	0.56
Sn	231.97	60.42	110	0.55
Pb	327.50	23.08	36	0.64
Zn	419.58	108.09	147	0.74
Al	660.37	399.87	328	1.22
Ag	961.63	104.61	59	1.77

A-2 TG-DTA 測定結果

図 A.1 から図 A.32 に各試験条件下における TG-DTA 測定結果を示す。

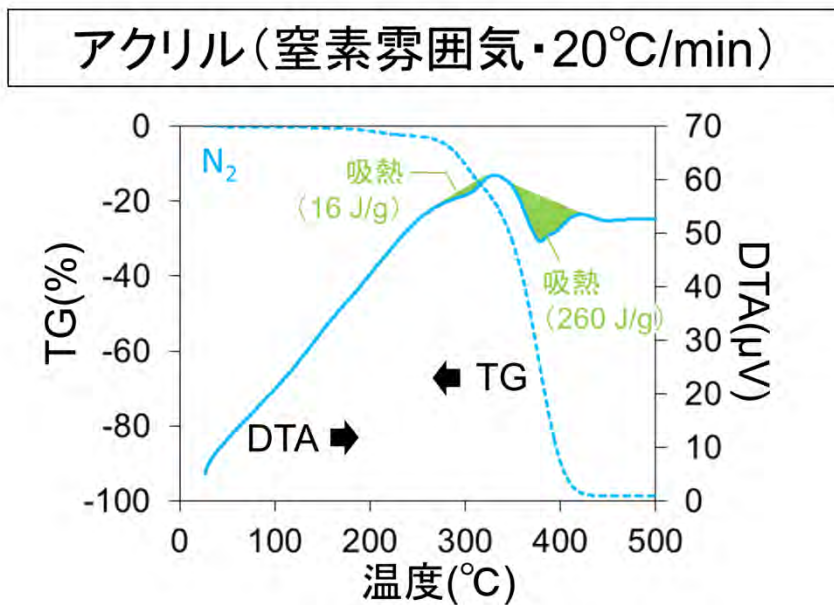


図 A.1 アクリル (窒素雰囲気・20°C/min) の TG-DTA 結果

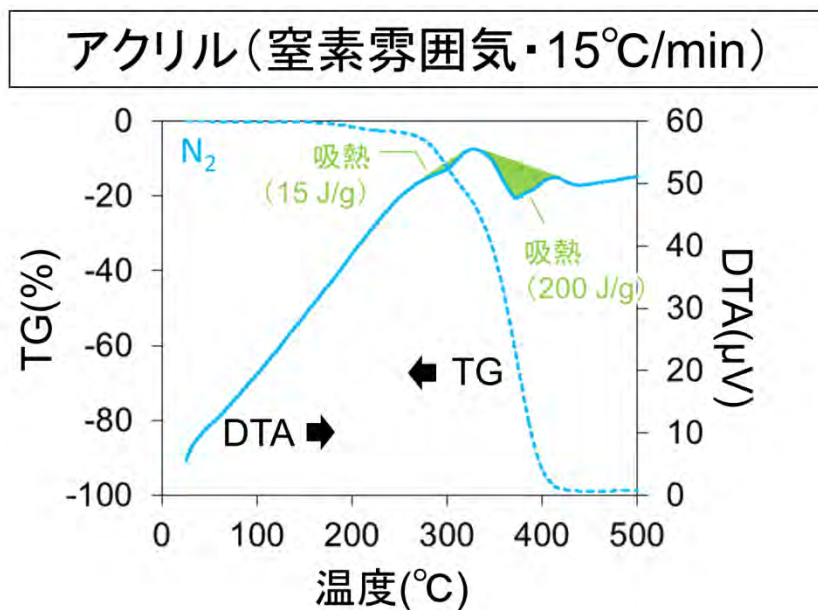


図 A.2 アクリル (窒素雰囲気・15°C/min) の TG-DTA 結果

アクリル(窒素雰囲気・10°C/min)

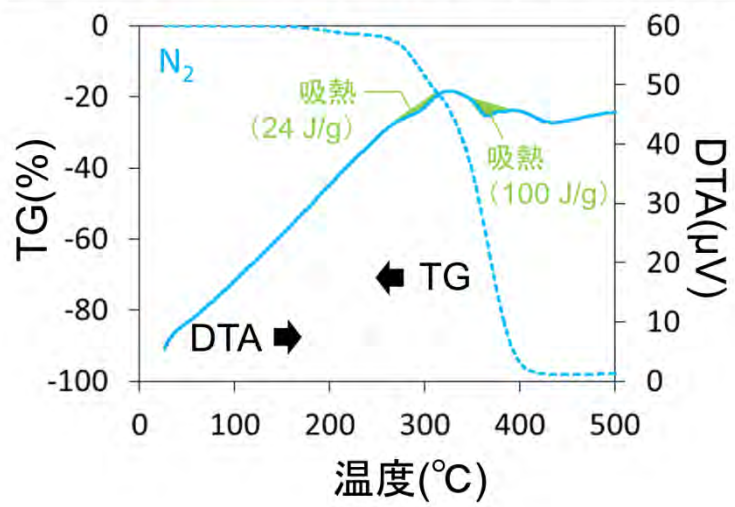


図 A.3 アクリル (窒素雰囲気・10°C/min) のTG-DTA 結果

アクリル(窒素雰囲気・5°C/min)

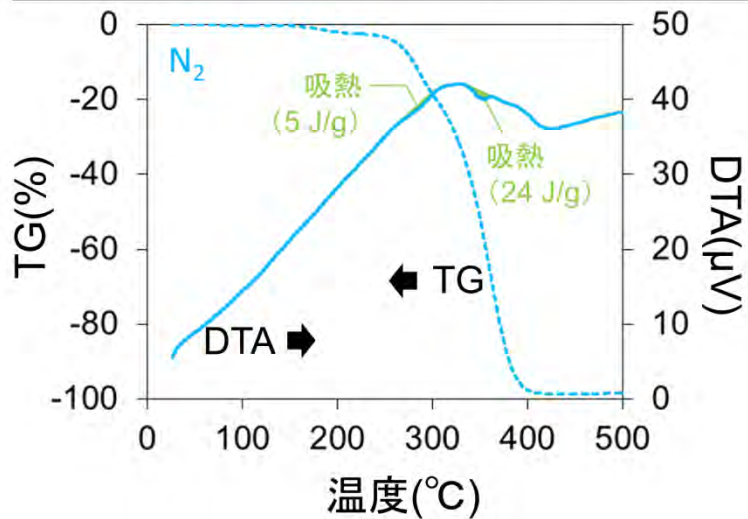


図 A.4 アクリル (窒素雰囲気・5°C/min) のTG-DTA 結果

アクリル(空気雰囲気・20°C/min)

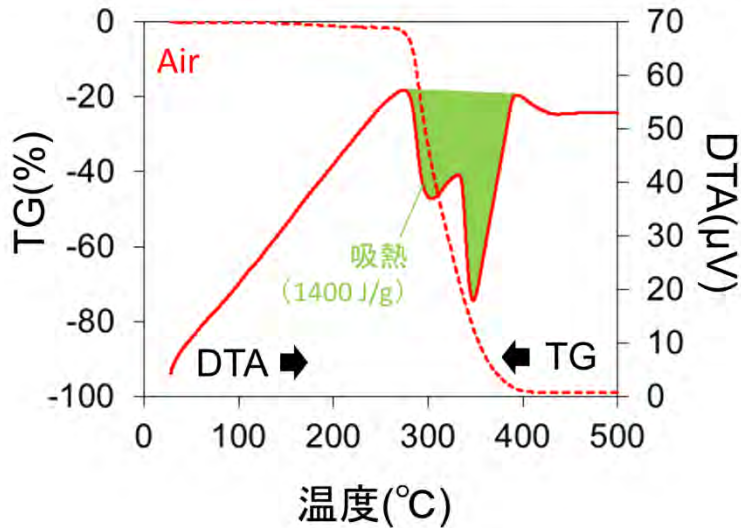


図 A.5 アクリル (空気雰囲気・20°C/min) の TG-DTA 結果*

アクリル(空気雰囲気・15°C/min)

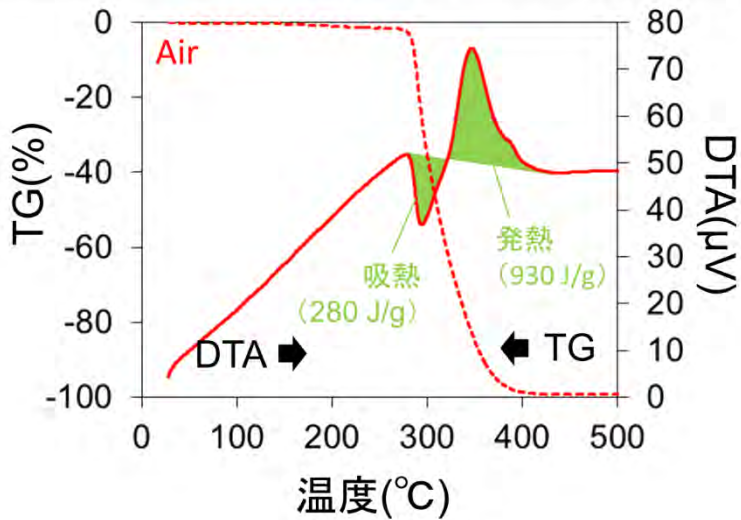


図 A.6 アクリル (空気雰囲気・15°C/min) の TG-DTA 結果

*) 図 A.5 に示した結果では吸熱ピークのみが出現し、図 A.6～図 A.8 に示した結果とは傾向が異なった。再度試験を実施したが、図 A.5 の結果の傾向は変わらなかった。原因としては、熱分解ガスの発生速度が極端に大きくなったことにより、熱分解ガスが排気されるまでの間に燃焼反応が完結しなかった可能性が考えられる。

アクリル(空気雰囲気・10°C/min)

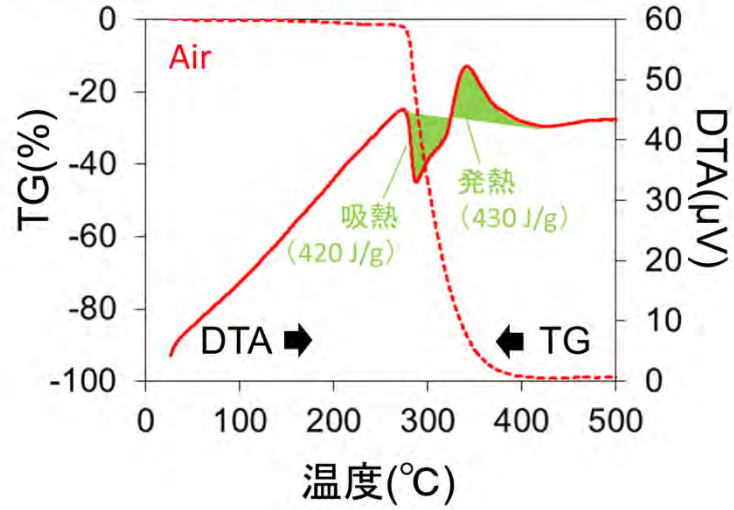


図 A.7 アクリル (空気雰囲気・10°C/min) の TG-DTA 結果

アクリル(空気雰囲気・5°C/min)

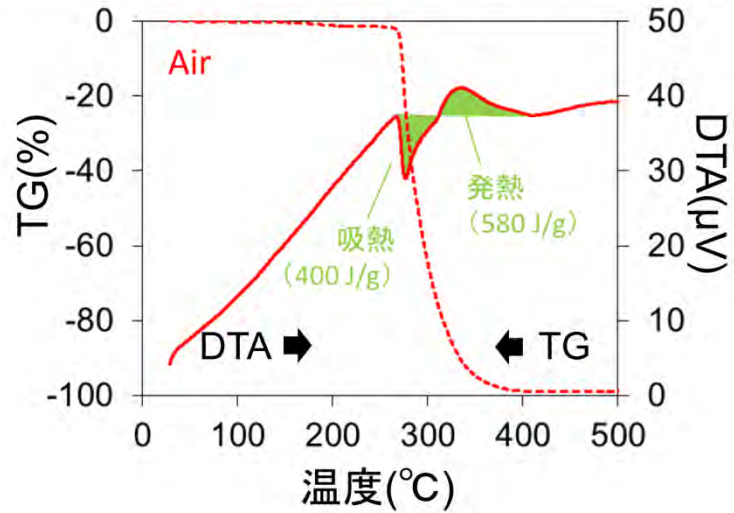


図 A.8 アクリル (空気雰囲気・5°C/min) の TG-DTA 結果

難燃アクリル(窒素雰囲気・20°C/min)

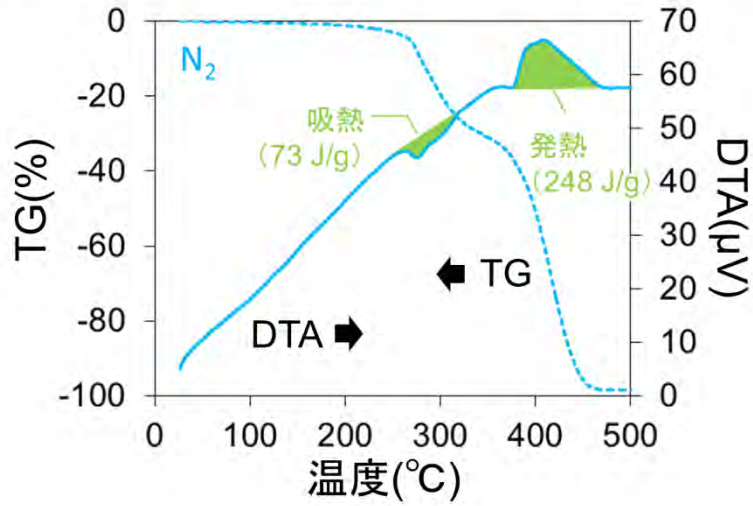


図 A.9 難燃アクリル (窒素雰囲気・20°C/min) の TG-DTA 結果

難燃アクリル(窒素雰囲気・15°C/min)

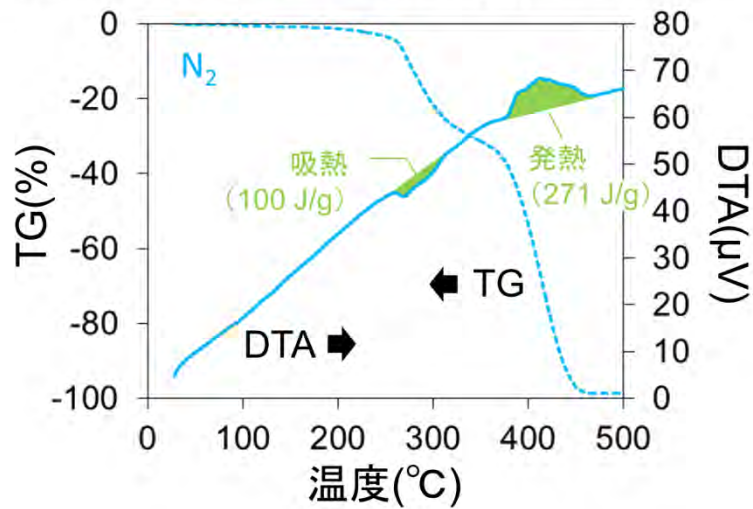


図 A.10 難燃アクリル (窒素雰囲気・15°C/min) の TG-DTA 結果

難燃アクリル(窒素雰囲気・10°C/min)

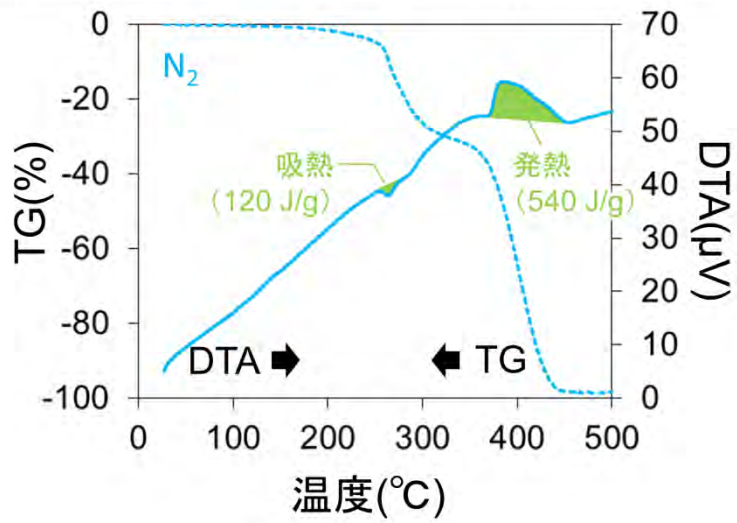


図 A.11 難燃アクリル (窒素雰囲気・10°C/min) のTG-DTA 結果

難燃アクリル(窒素雰囲気・5°C/min)

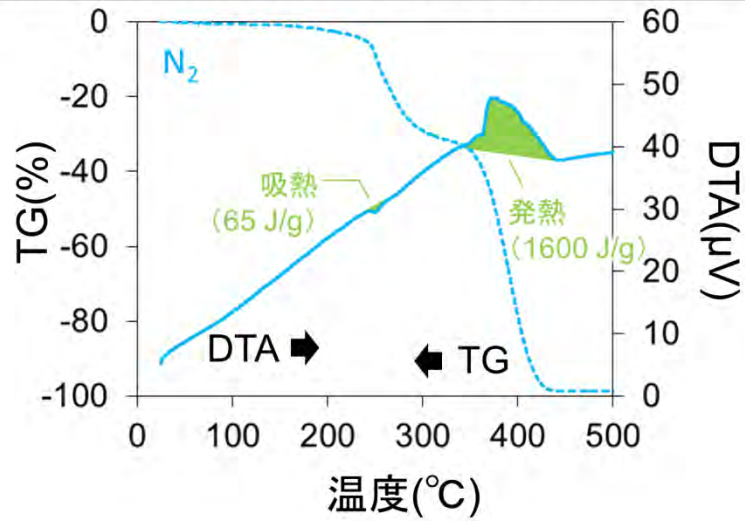


図 A.12 難燃アクリル (窒素雰囲気・5°C/min) のTG-DTA 結果

難燃アクリル(空気雰囲気・20°C/min)

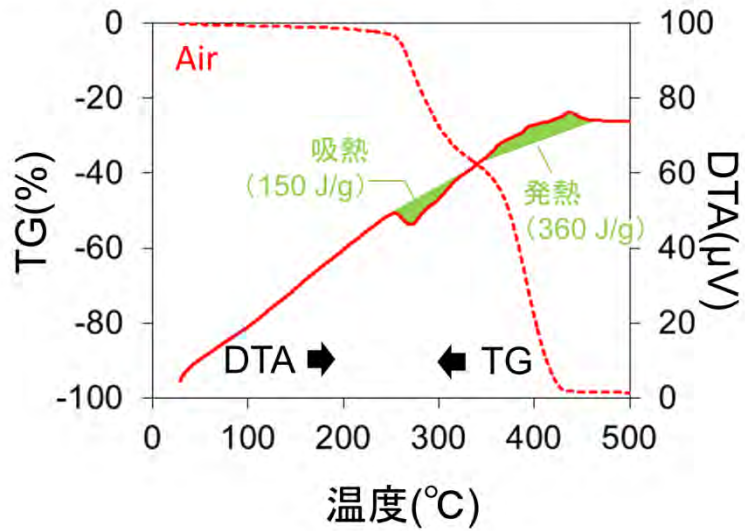


図 A.13 難燃アクリル (空気雰囲気・20°C/min) のTG-DTA 結果

難燃アクリル(空気雰囲気・15°C/min)

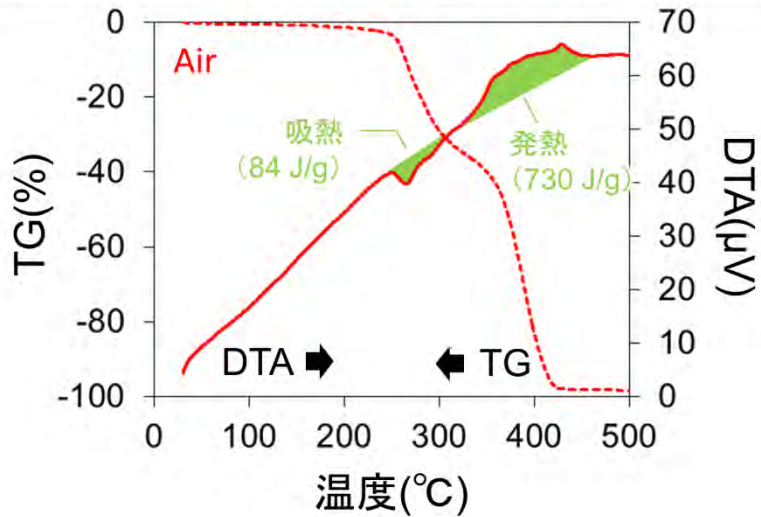


図 A.14 難燃アクリル (空気雰囲気・15°C/min) のTG-DTA 結果

難燃アクリル(空気雰囲気・10°C/min)

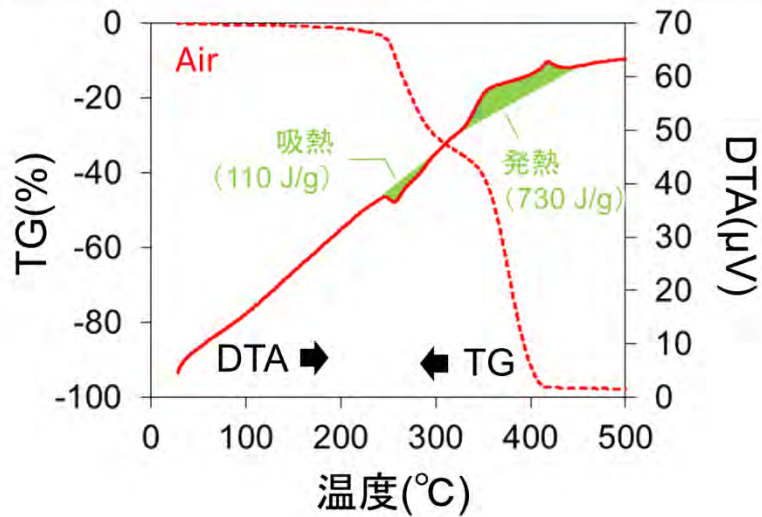


図 A.15 難燃アクリル (空気雰囲気・10°C/min) のTG-DTA 結果

難燃アクリル(空気雰囲気・5°C/min)

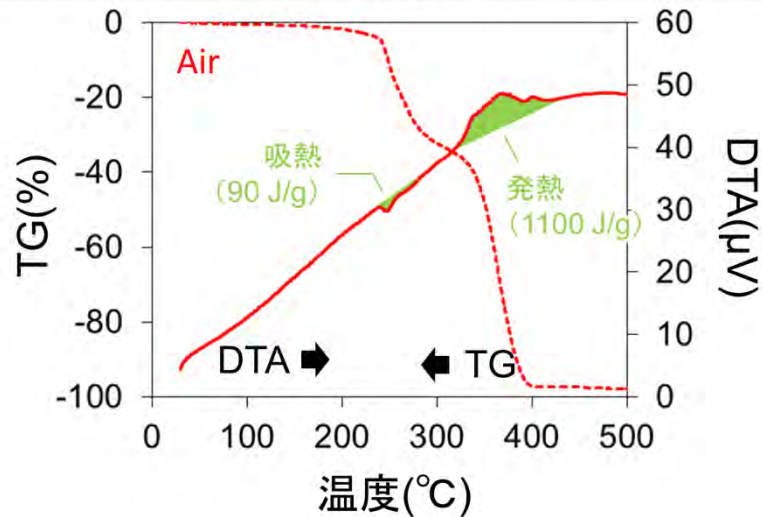


図 A.16 難燃アクリル (空気雰囲気・5°C/min) のTG-DTA 結果

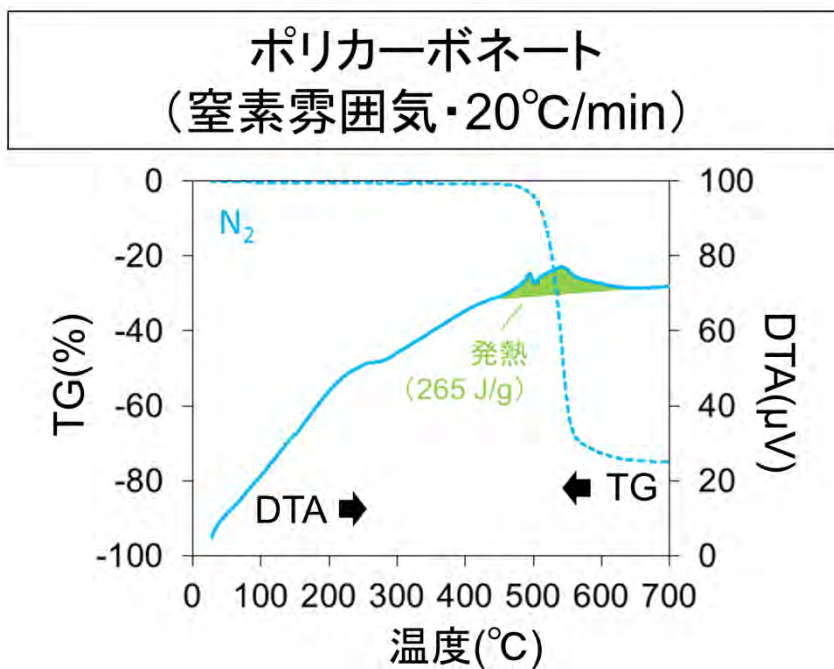


図 A.17 ポリカーボネート (窒素雰囲気・20°C/min) の TG-DTA 結果

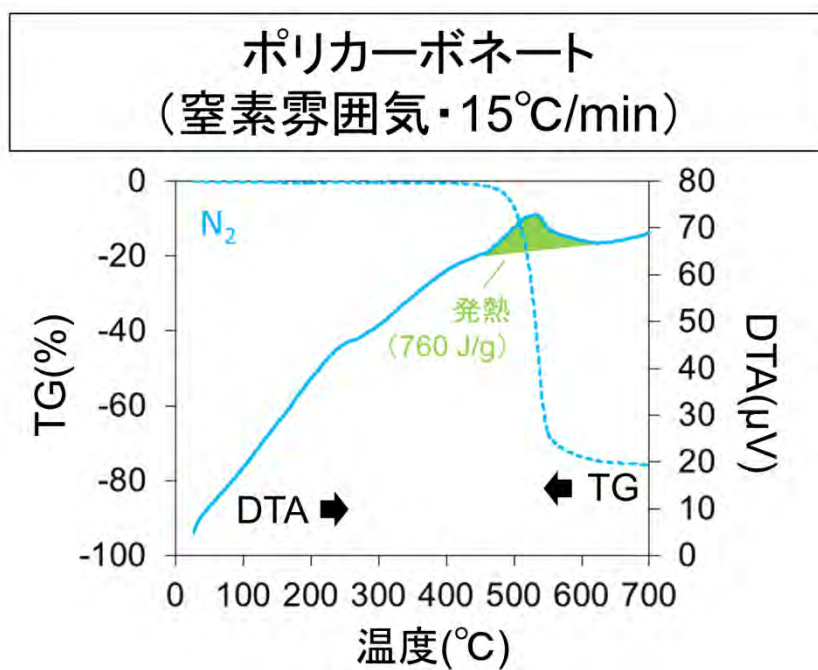


図 A.18 ポリカーボネート (窒素雰囲気・15°C/min) の TG-DTA 結果

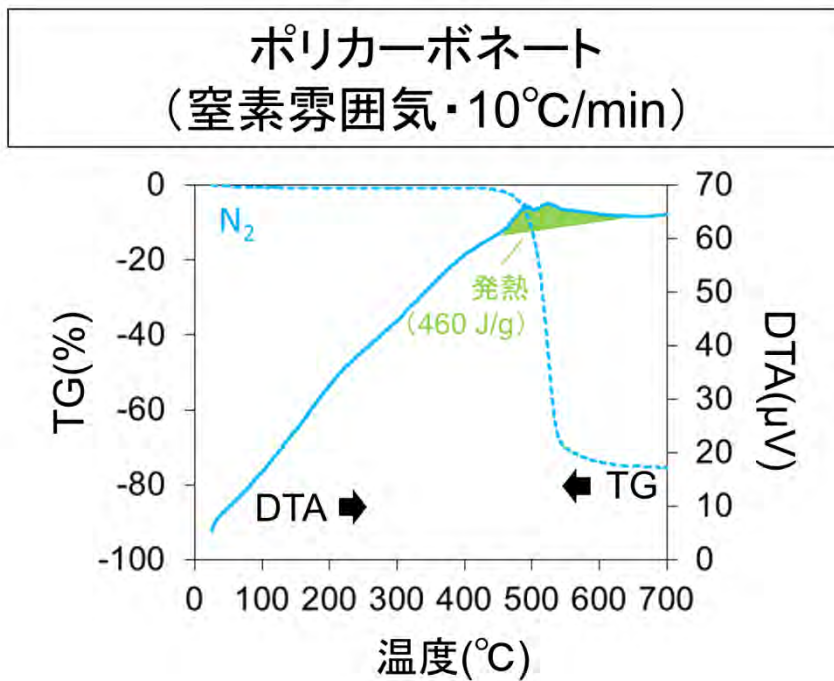


図 A.19 ポリカーボネート (窒素雰囲気・10°C/min) の TG-DTA 結果

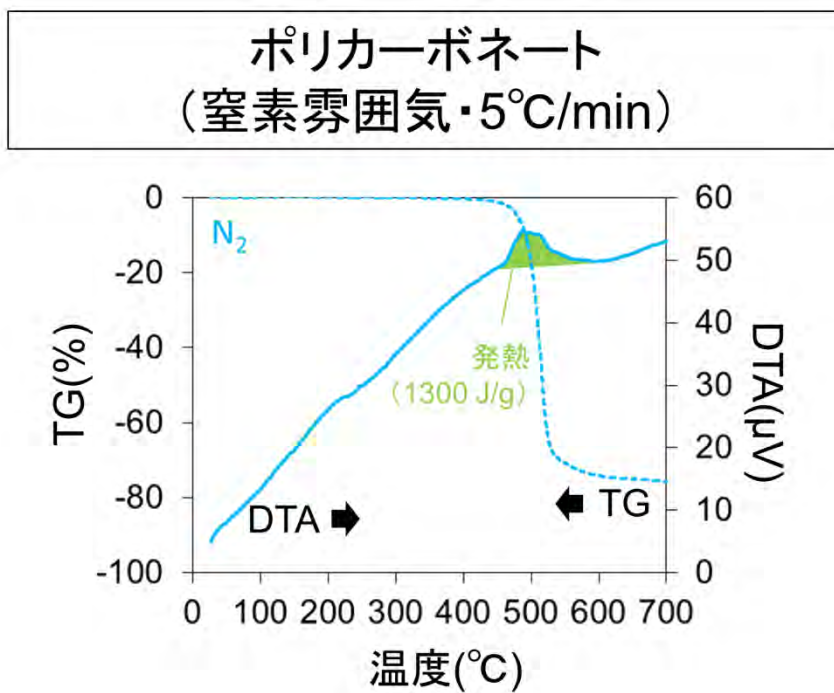


図 A.20 ポリカーボネート (窒素雰囲気・5°C/min) の TG-DTA 結果

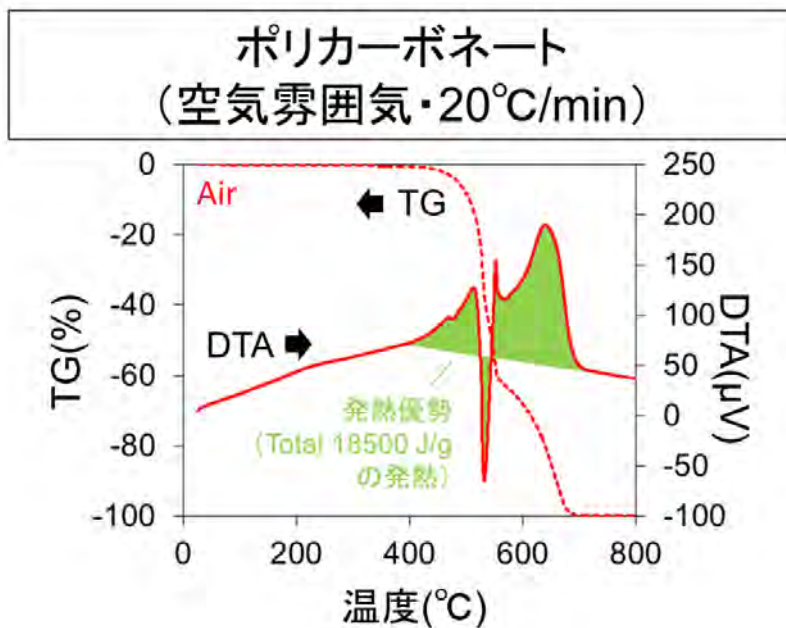


図 A.21 ポリカーボネート (空気雰囲気・20°C/min) の TG-DTA 結果**

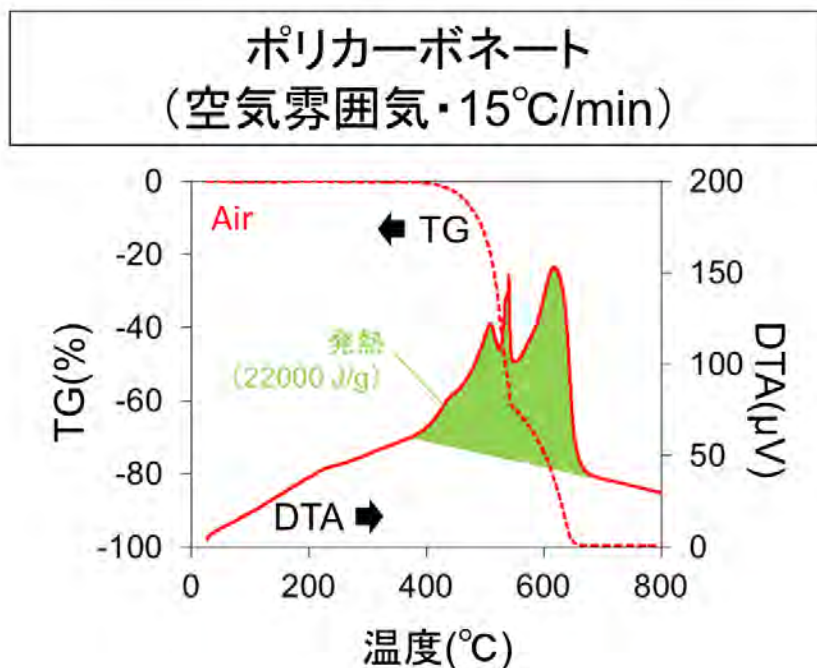


図 A.22 ポリカーボネート (空気雰囲気・15°C/min) の TG-DTA 結果

**）図 A.21 に示した結果では発熱ピークが一時的に断絶し、代わりに吸熱ピークが出現した。再試験を実施したが、結果の傾向は変わらなかった。原因として、熱分解ガスの発生速度が大きくなったことにより、試験装置内で一時的な酸欠状態が生じた可能性がある。

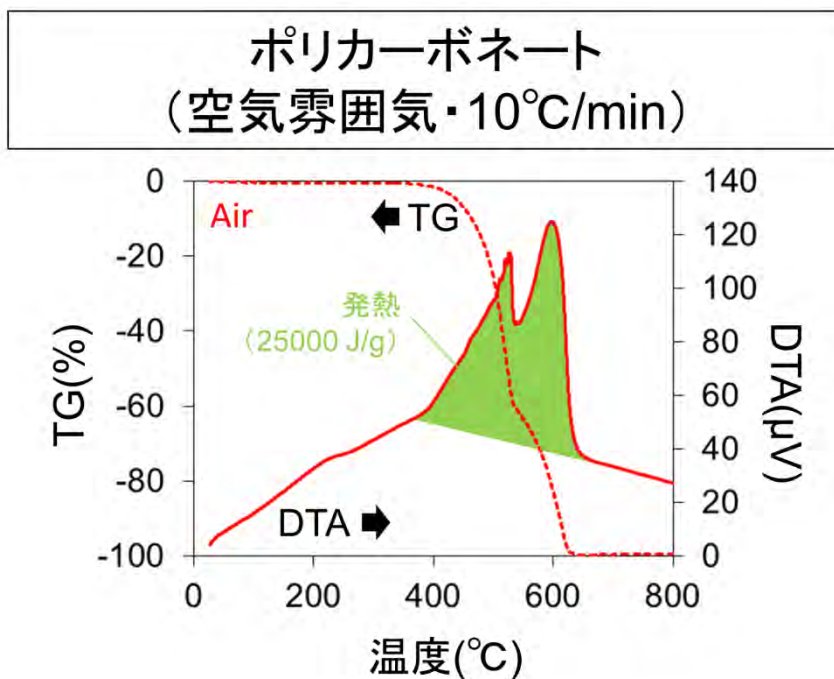


図 A.23 ポリカーボネート (空気雰囲気・10°C/min) の TG-DTA 結果

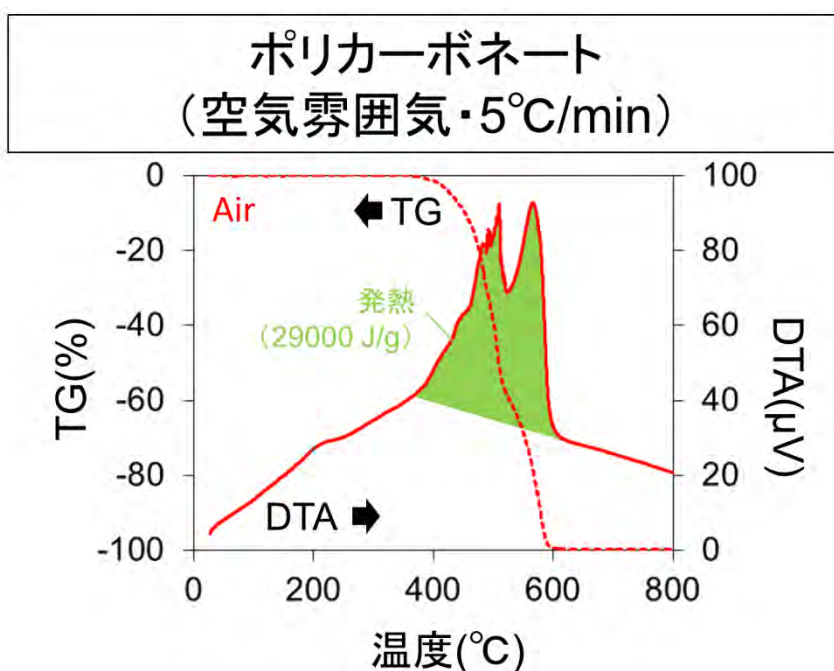


図 A.24 ポリカーボネート (空気雰囲気・5°C/min) の TG-DTA 結果

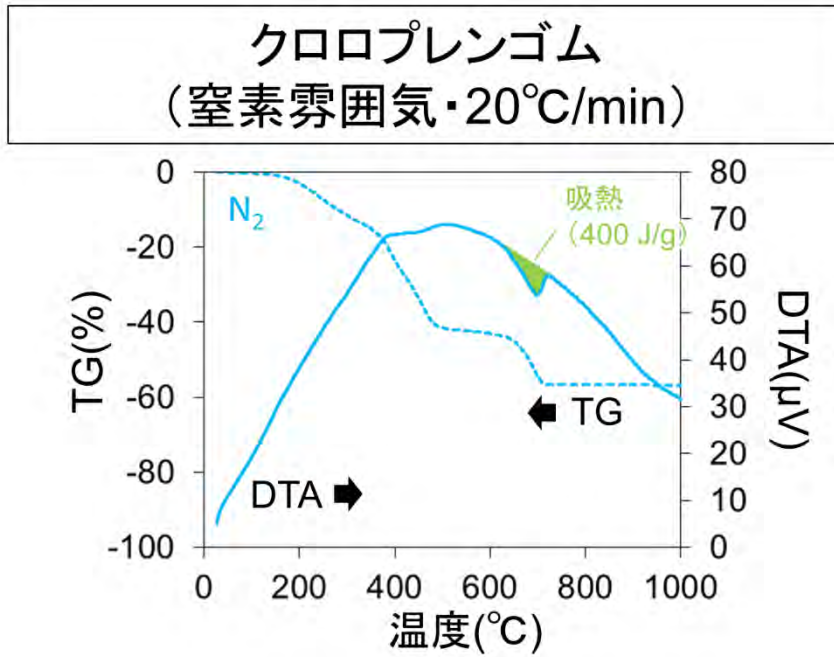


図 A.25 クロロプレングム (窒素雰囲気・20°C/min) の TG-DTA 結果

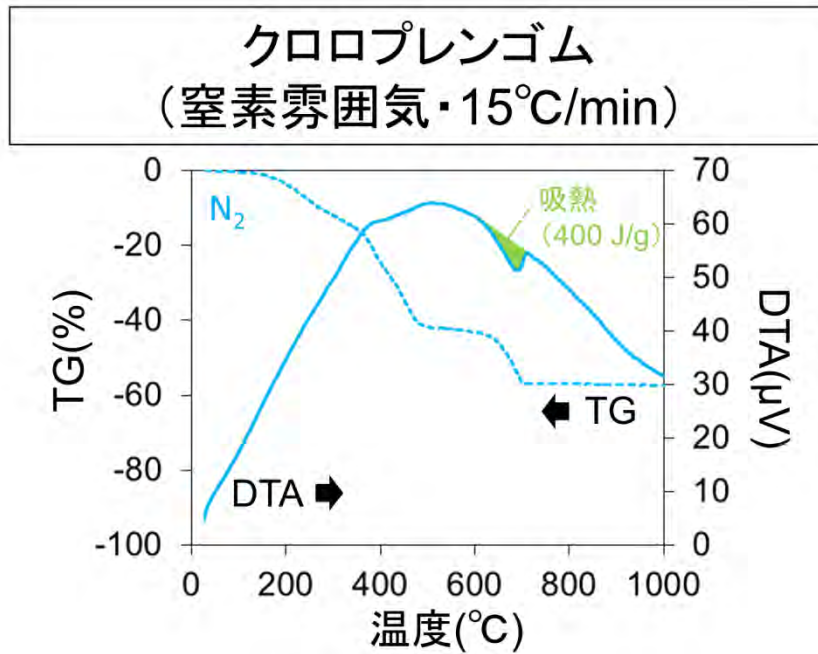


図 A.26 クロロプレングム (窒素雰囲気・15°C/min) の TG-DTA 結果

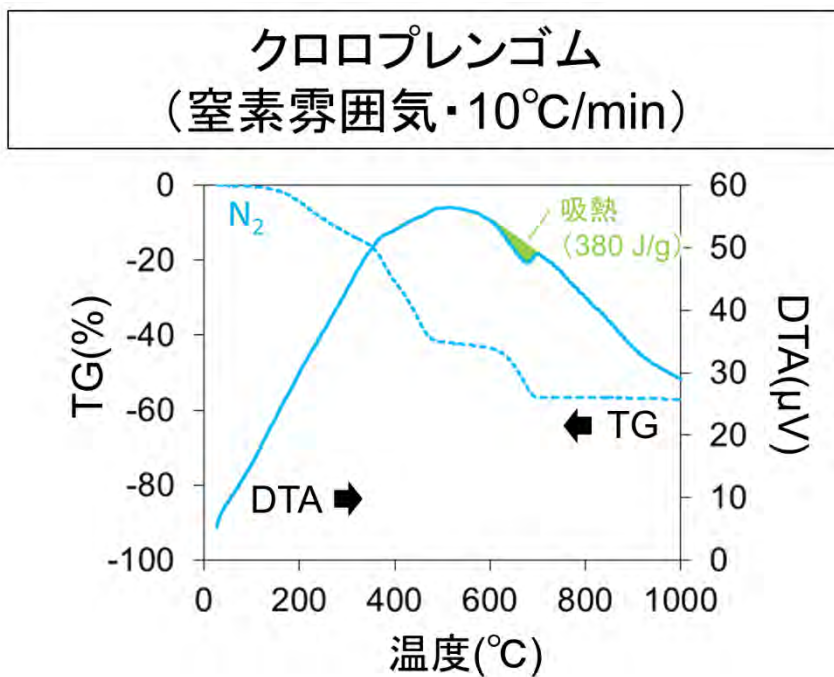


図 A.27 クロロプレングム (窒素雰囲気・10°C/min) の TG-DTA 結果

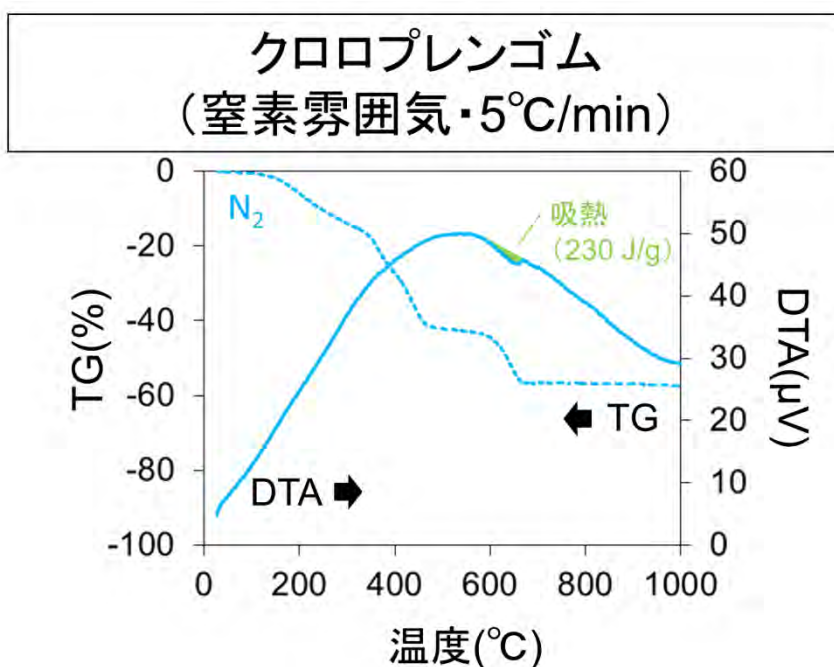


図 A.28 クロロプレングム (窒素雰囲気・5°C/min) の TG-DTA 結果

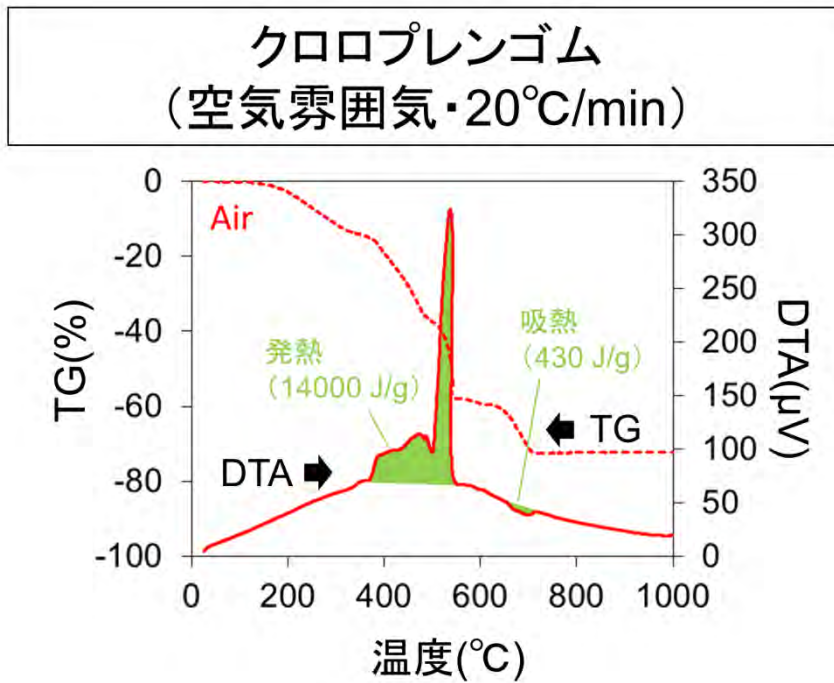


図 A.29 クロロプレングム (空気雰囲気・20°C/min) のTG-DTA 結果

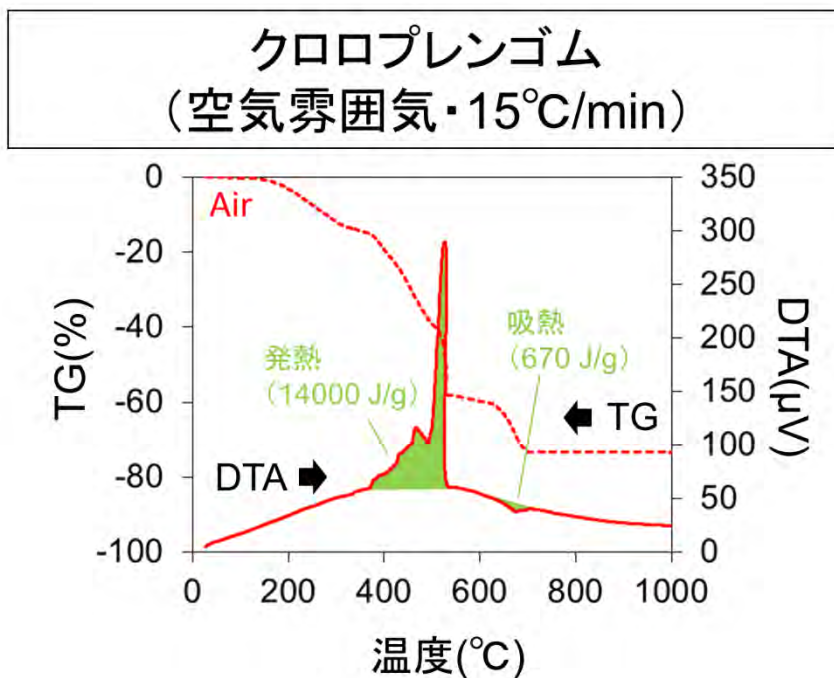


図 A.30 クロロプレングム (空気雰囲気・15°C/min) のTG-DTA 結果

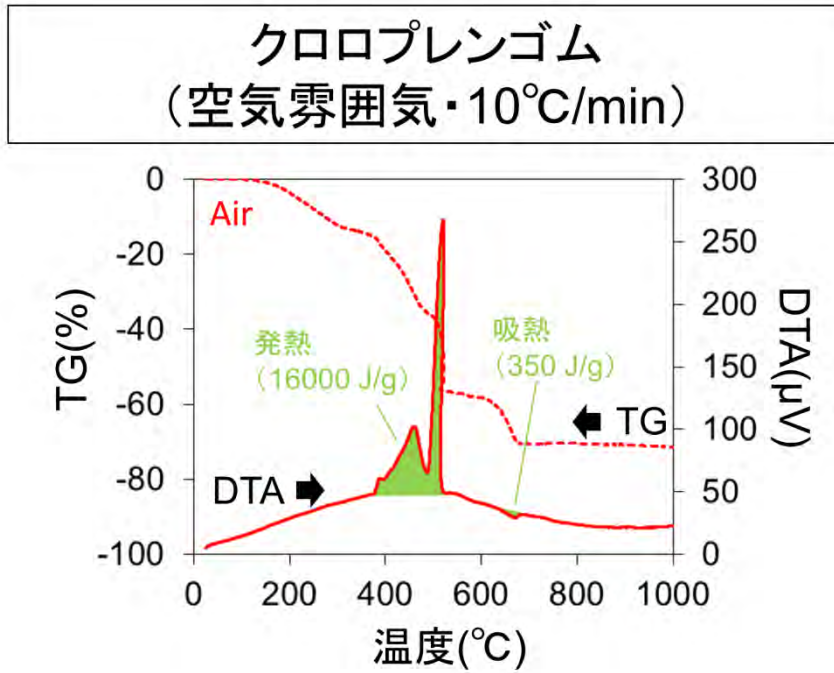


図 A.31 クロロプレングム (空気雰囲気・10°C/min) のTG-DTA 結果

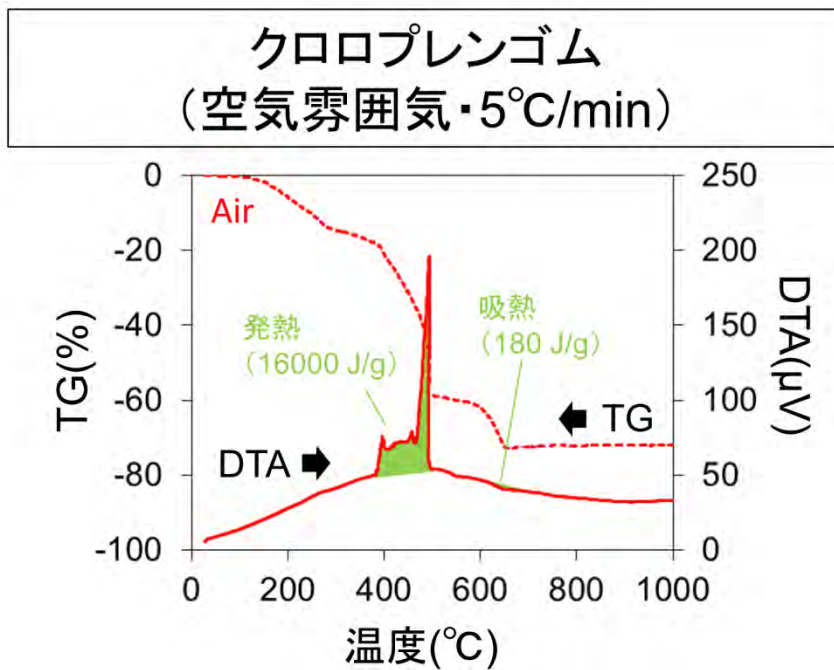


図 A.32 クロロプレングム (空気雰囲気・5°C/min) のTG-DTA 結果

A-3 MS 測定結果

図 A.33 から図 A. 64 に各試験条件下における MS 測定結果を示す。

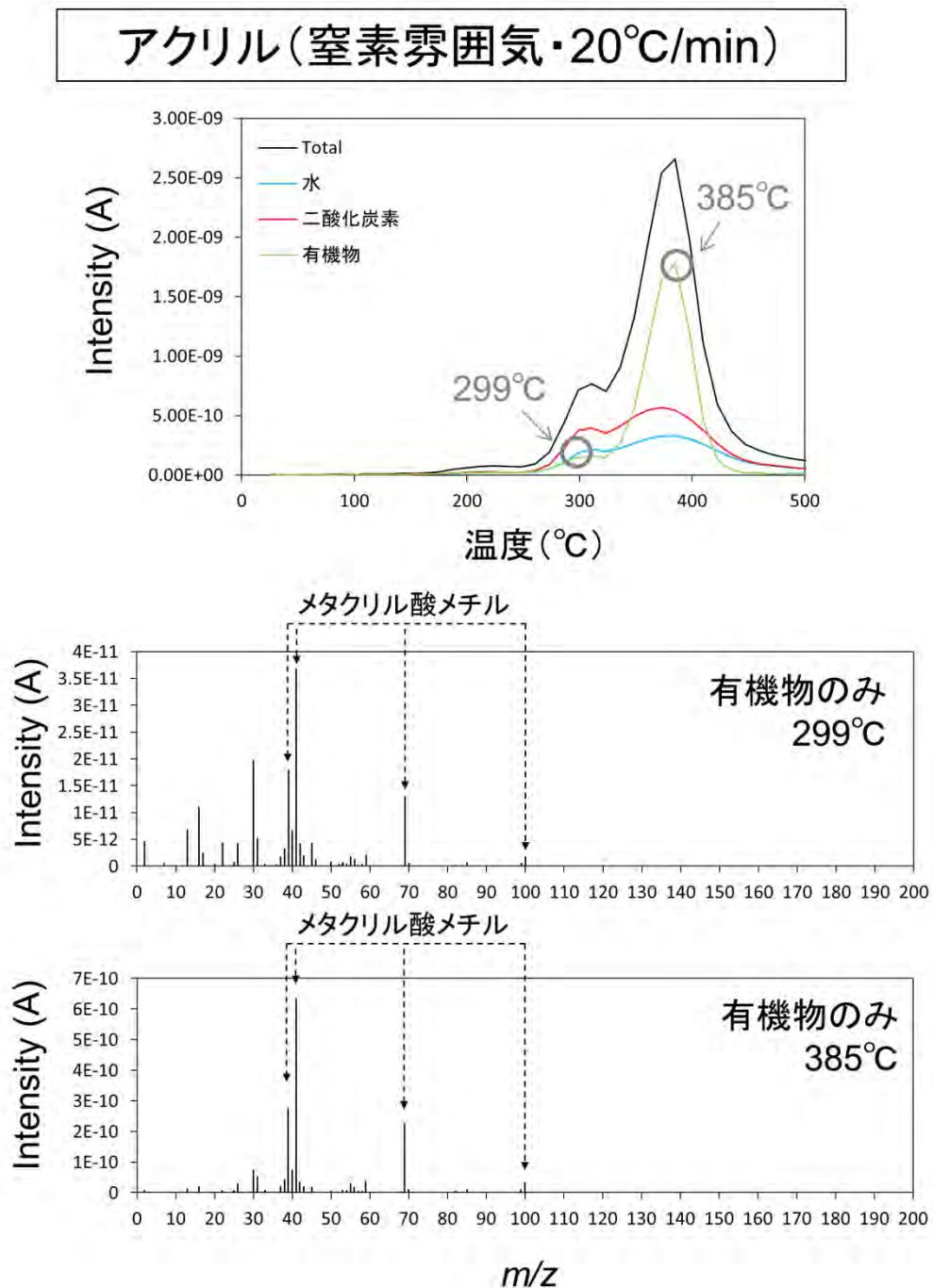


図 A.33 アクリル (窒素雰囲気・20°C/min) の MS 結果

アクリル(窒素雰囲気・15°C/min)

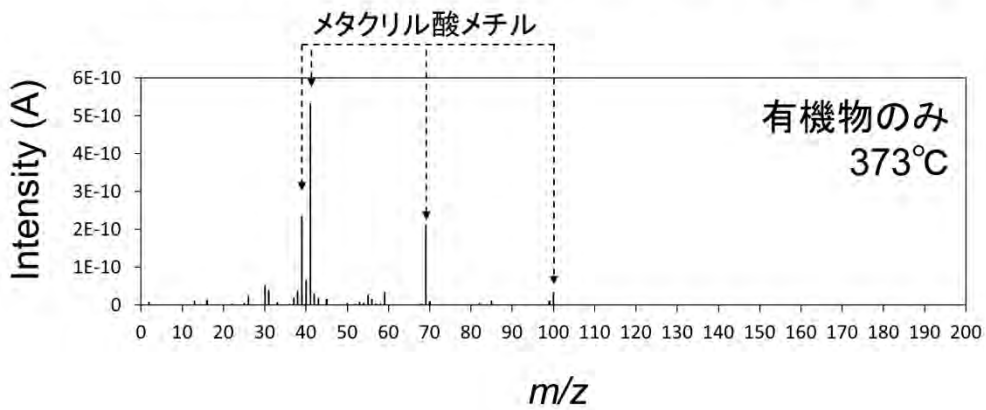
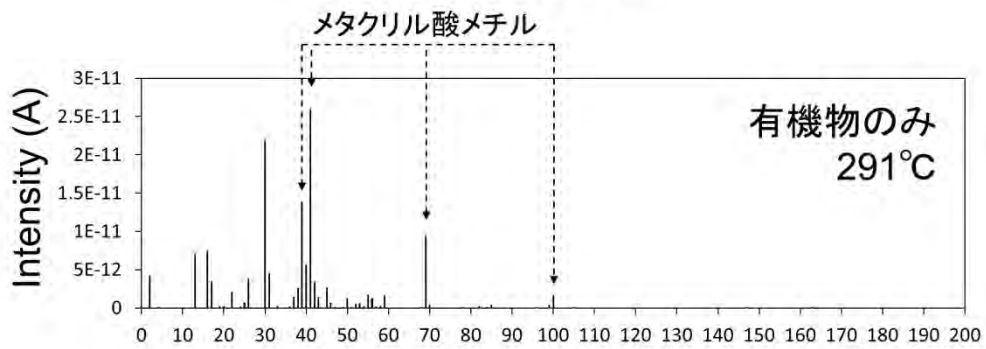
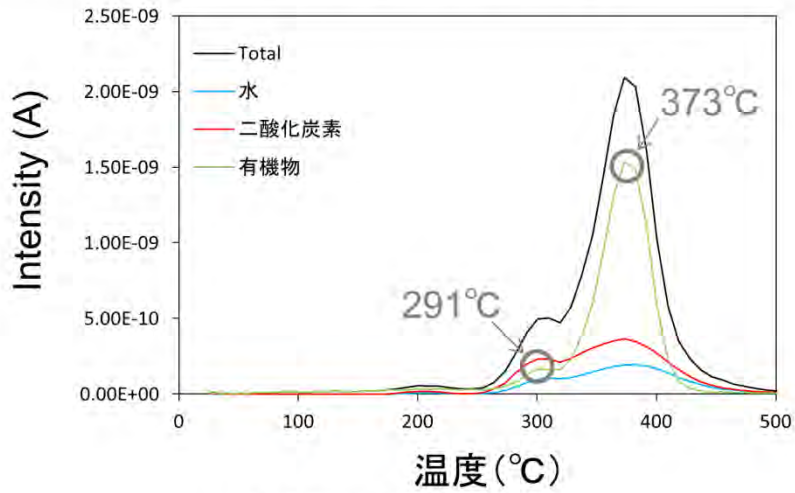


図 A.34 アクリル (窒素雰囲気・15°C/min) の MS 結果

アクリル(窒素雰囲気・10°C/min)

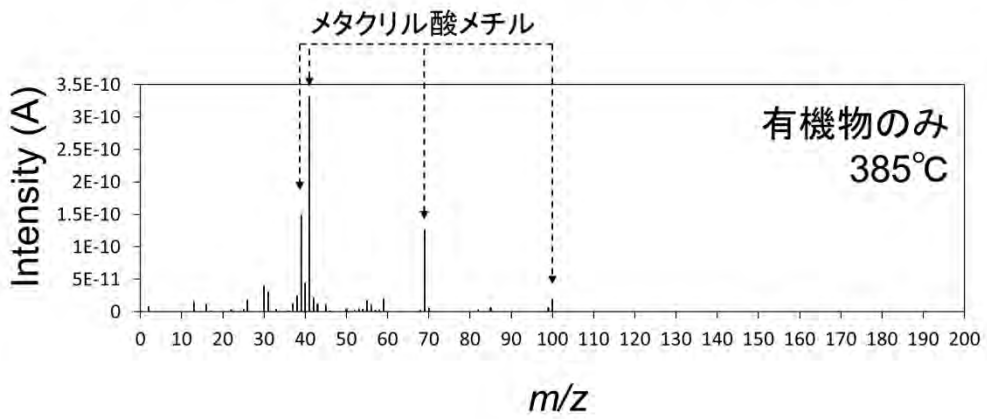
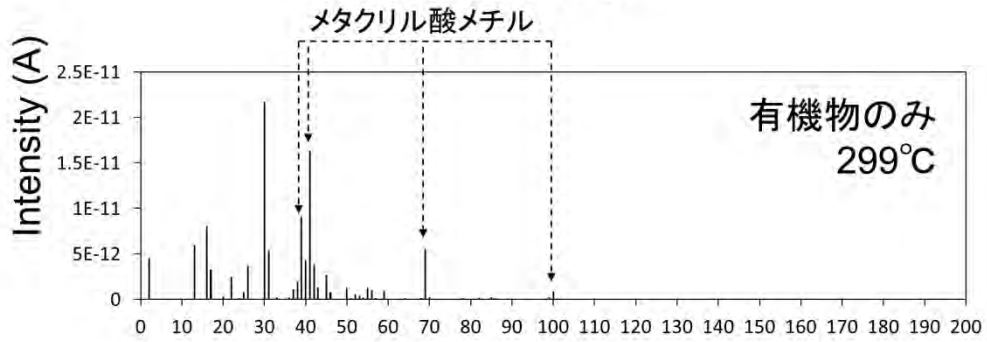
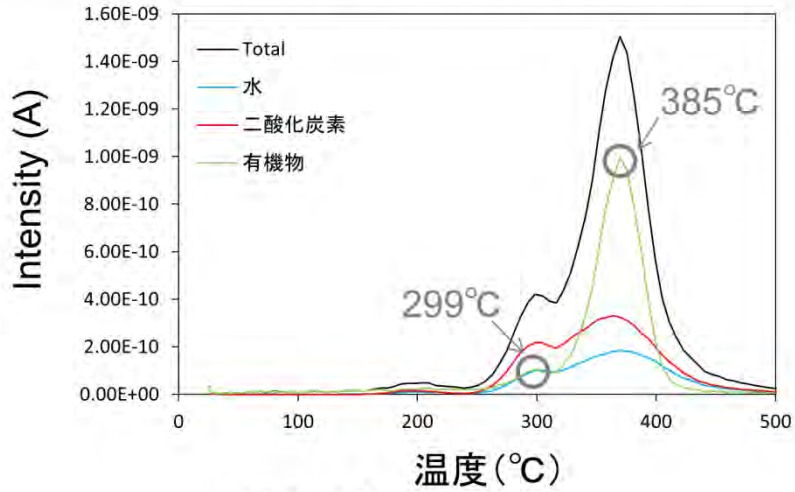


図 A.35 アクリル (窒素雰囲気・10°C/min) の MS 結果

アクリル(窒素雰囲気・5°C/min)

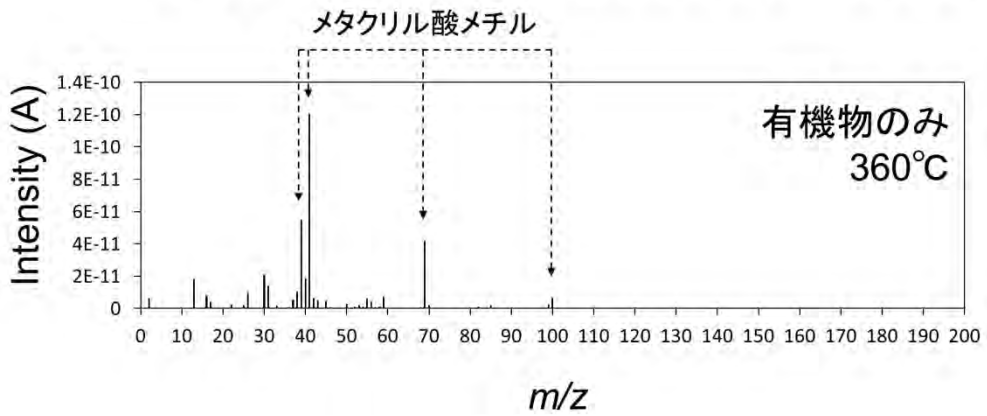
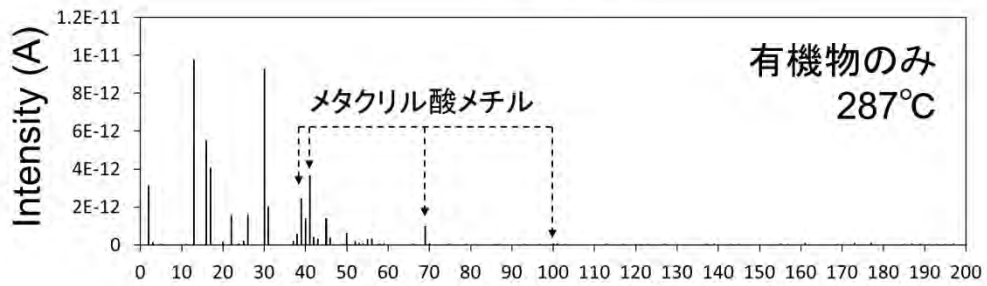
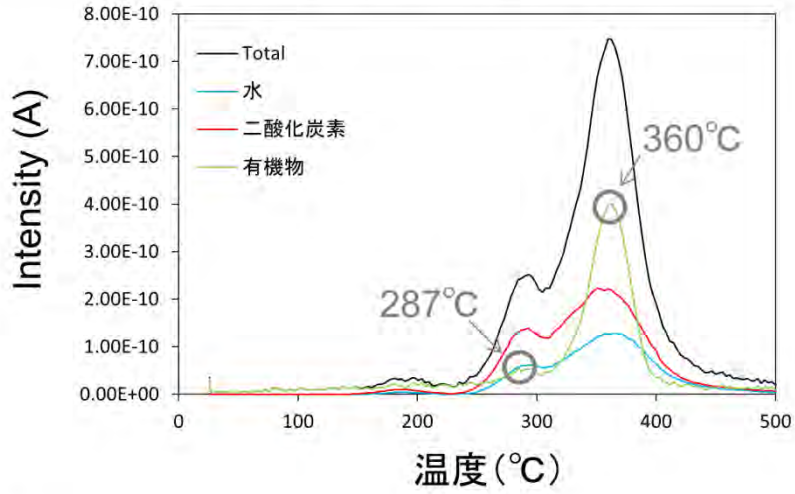


図 A.36 アクリル (窒素雰囲気・5°C/min) の MS 結果

アクリル(空気雰囲気・20°C/min)

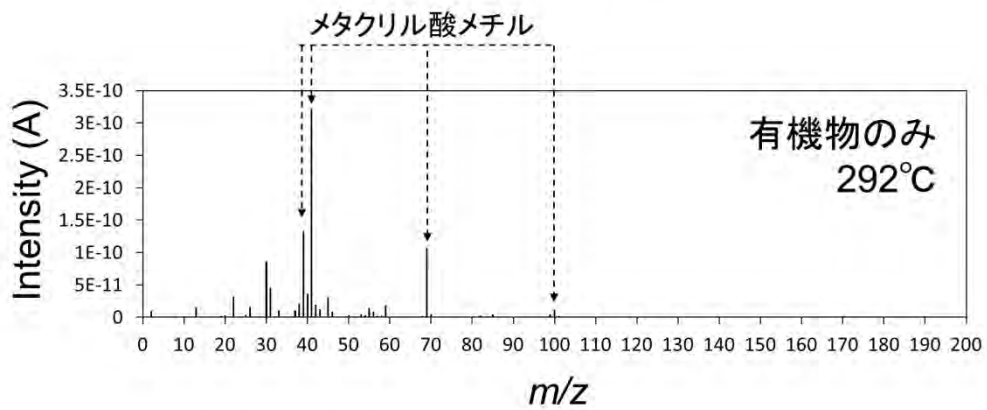
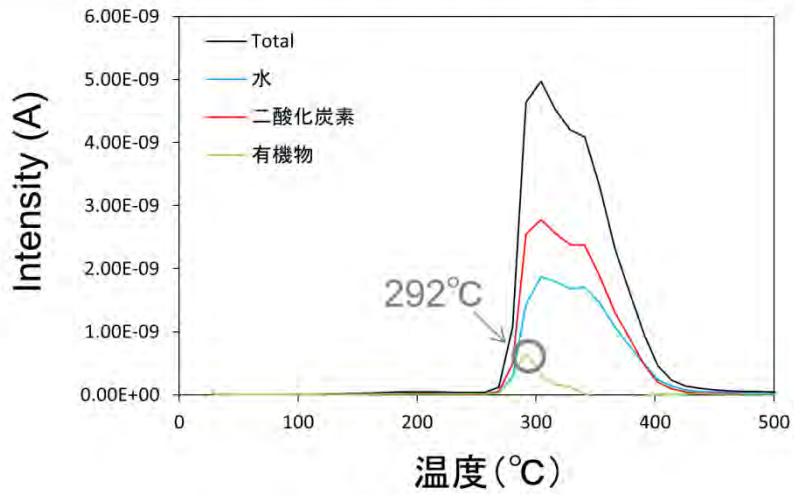


図 A.37 アクリル (空気雰囲気・20°C/min) の MS 結果

アクリル(空気雰囲気・15°C/min)

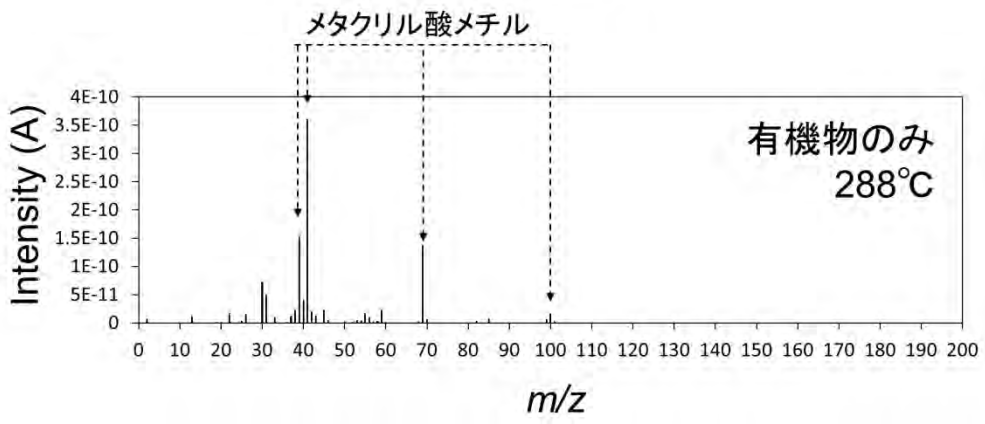
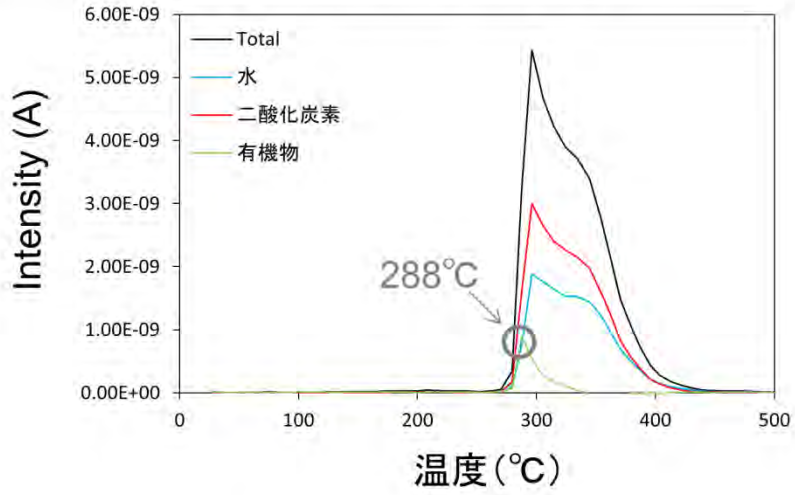


図 A.38 アクリル (空気雰囲気・15°C/min) の MS 結果

アクリル(空気雰囲気・10°C/min)

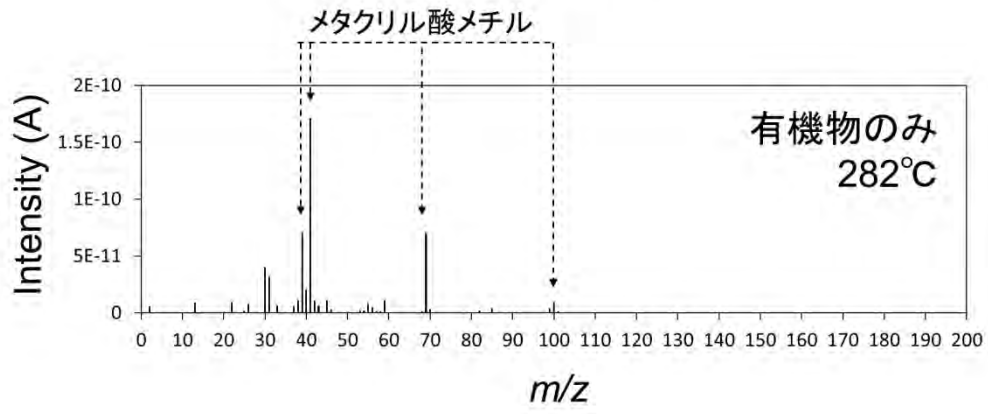
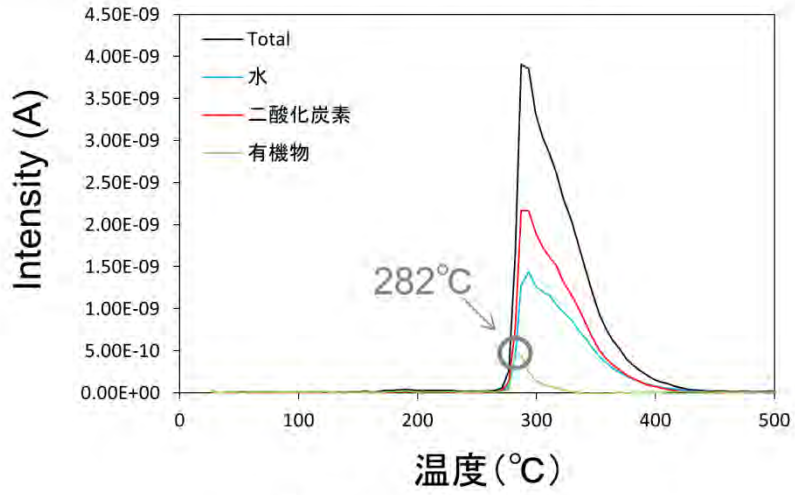


図 A.39 アクリル (空気雰囲気・10°C/min) の MS 結果

アクリル(空気雰囲気・5°C/min)

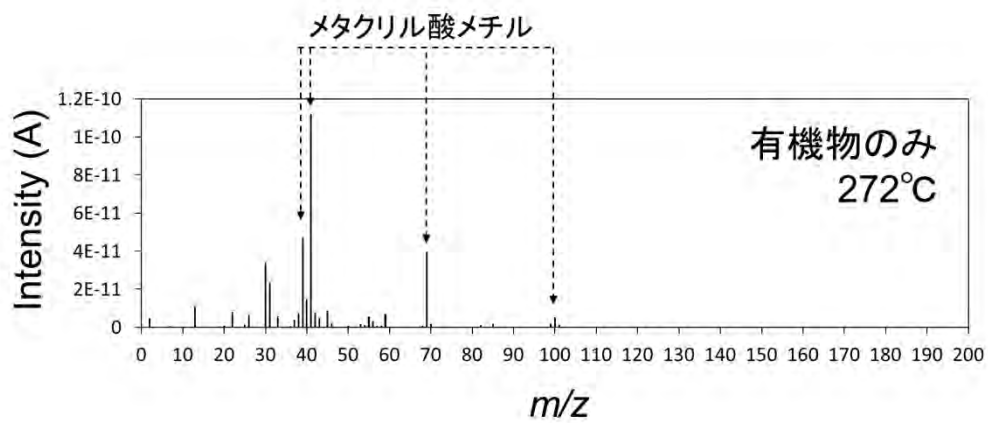
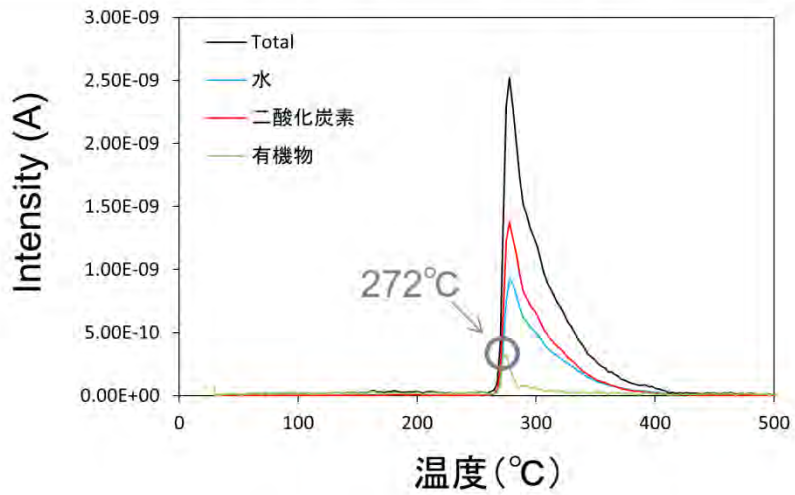


図 A.40 アクリル (空気雰囲気・5°C/min) の MS 結果

難燃アクリル(窒素雰囲気・20°C/min)

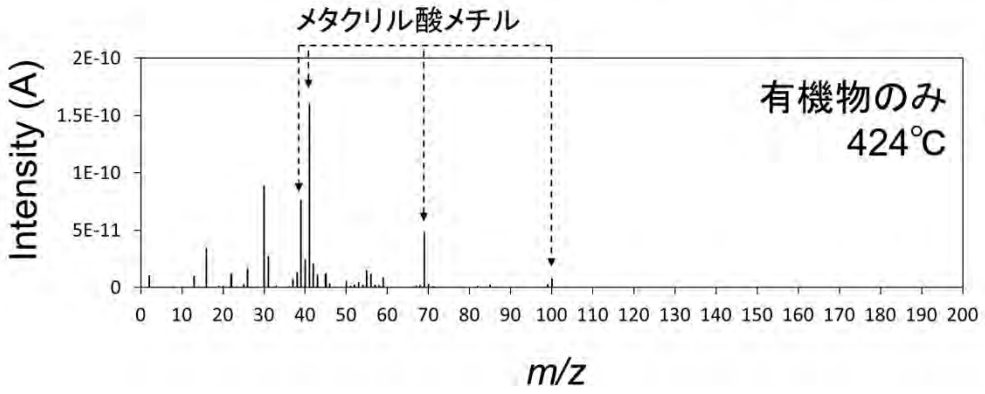
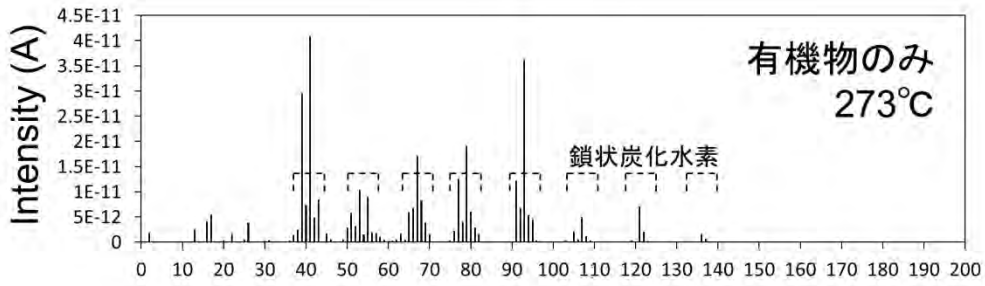
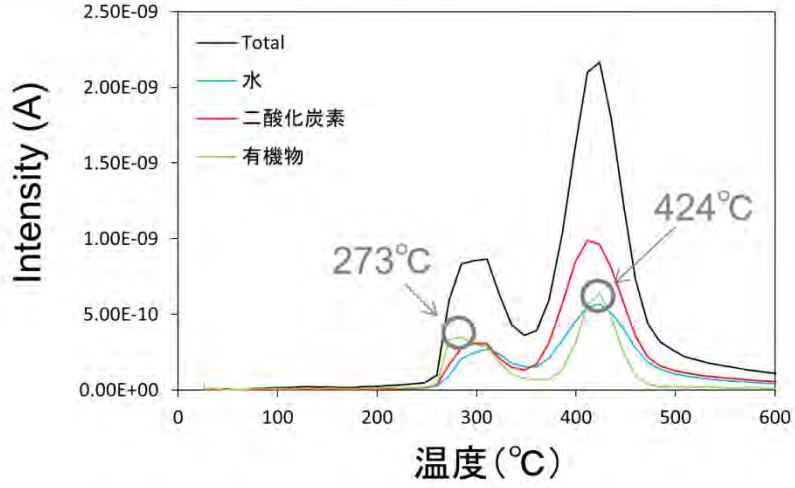


図 A.41 難燃アクリル (窒素雰囲気・20°C/min) の MS 結果

難燃アクリル(窒素雰囲気・15°C/min)

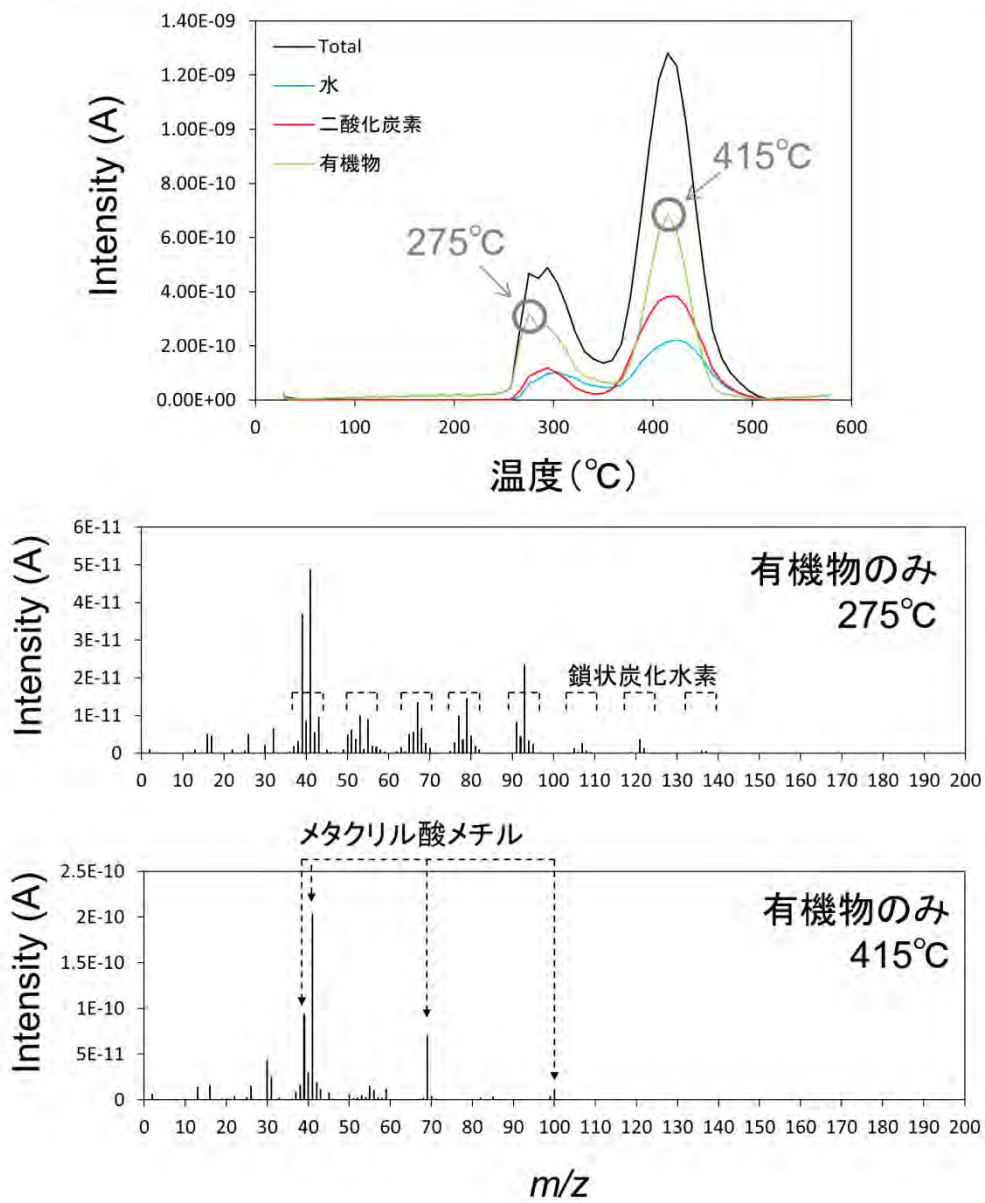


図 A.42 難燃アクリル (窒素雰囲気・15°C/min) の MS 結果

難燃アクリル(窒素雰囲気・10°C/min)

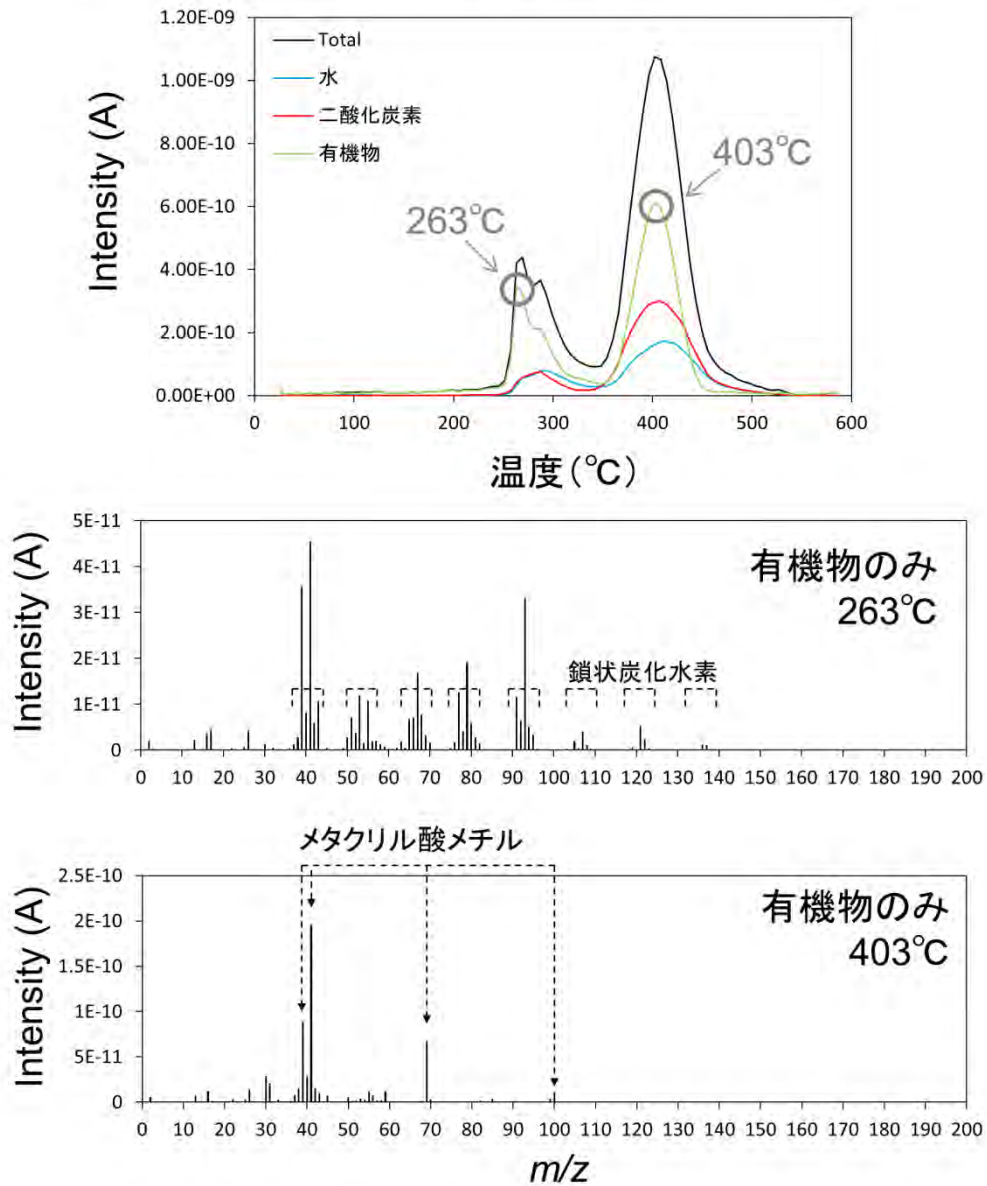


図 A.43 難燃アクリル (窒素雰囲気・10°C/min) の MS 結果

難燃アクリル(窒素雰囲気・5°C/min)

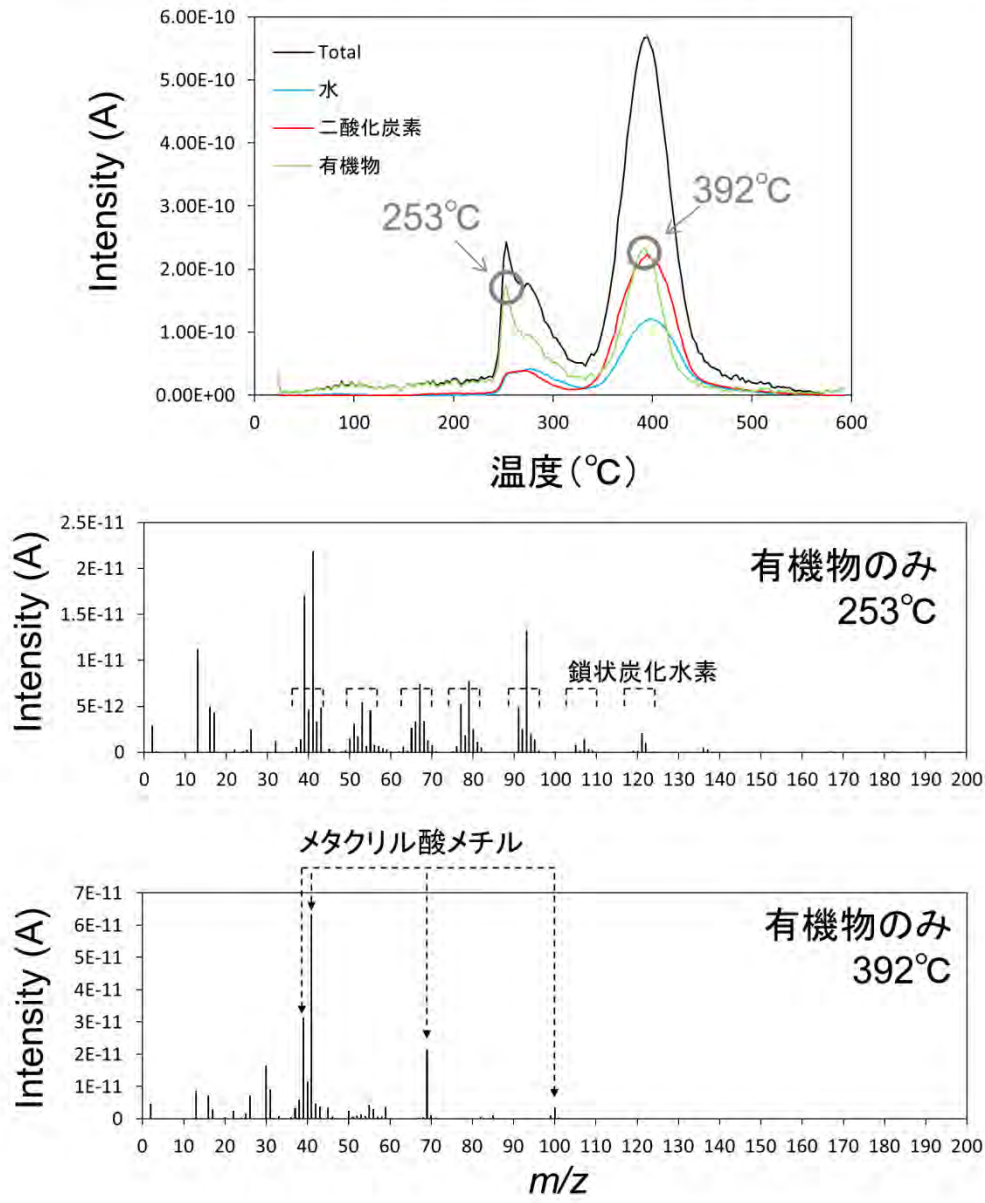


図 A.44 難燃アクリル (窒素雰囲気・5°C/min) の MS 結果

難燃アクリル(空気雰囲気・20°C/min)

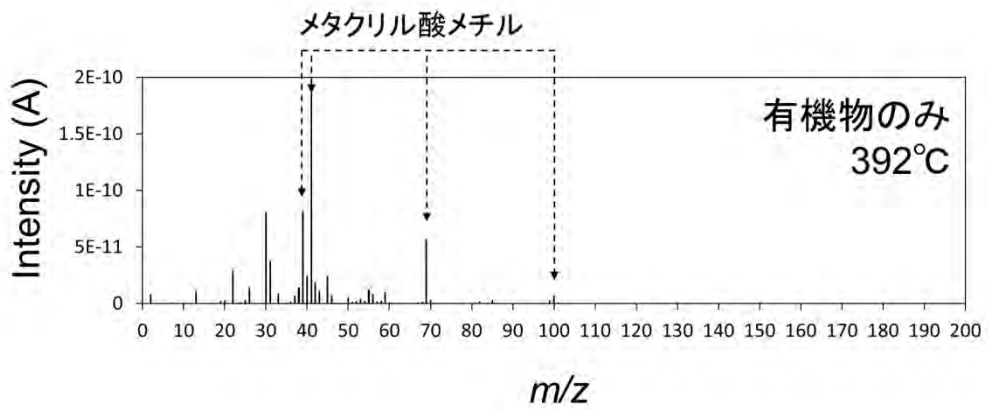
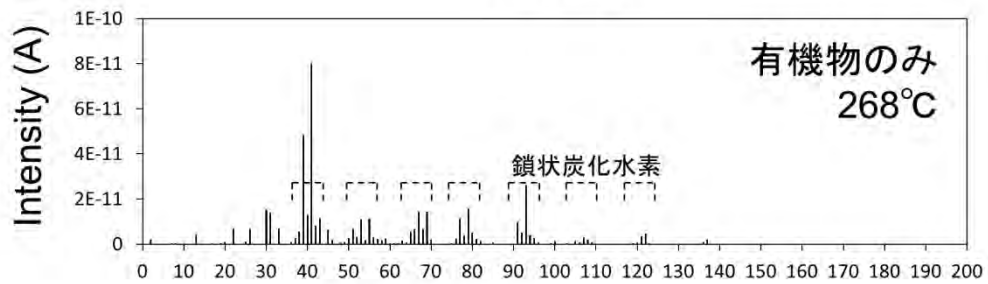
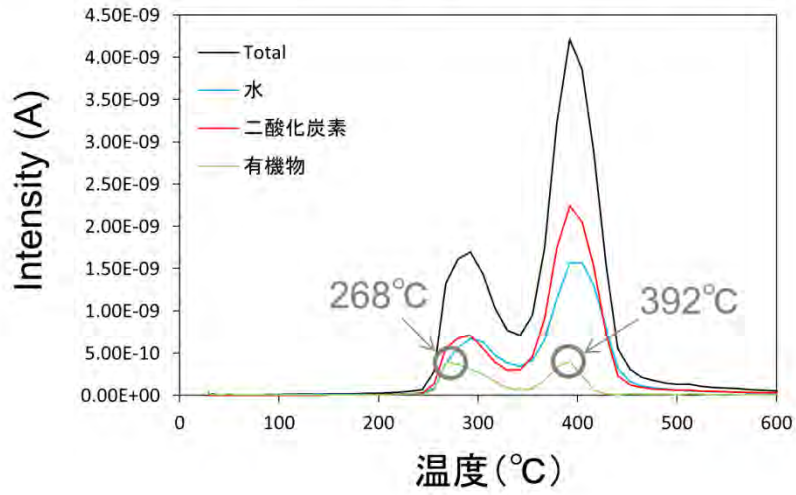


図 A.45 難燃アクリル (空気雰囲気・20°C/min) の MS 結果

難燃アクリル(空気雰囲気・15°C/min)

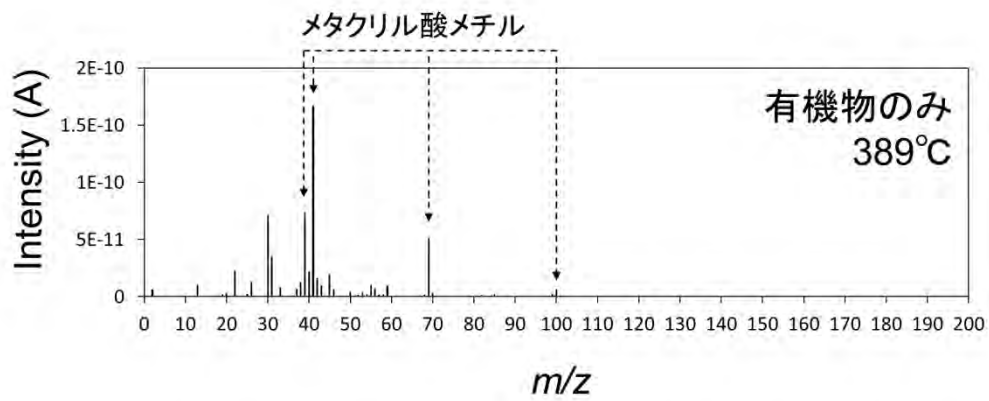
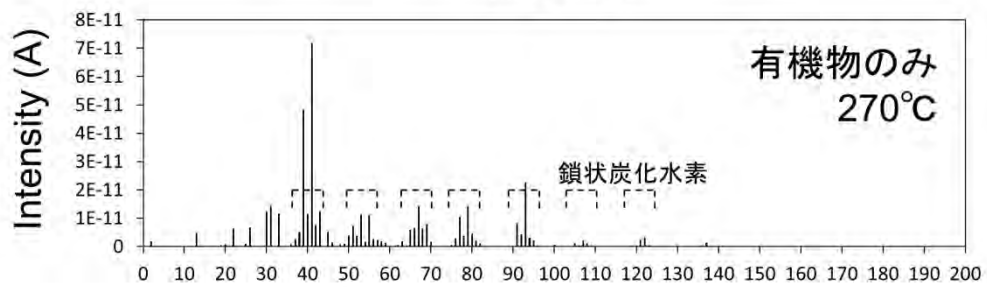
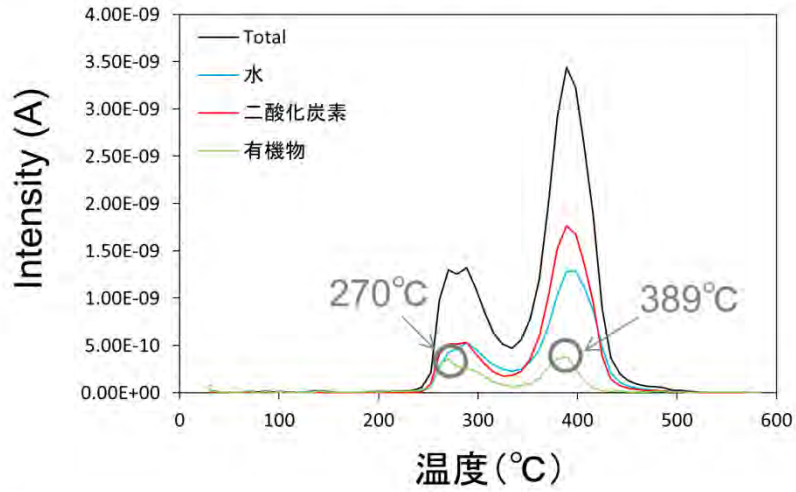


図 A.46 難燃アクリル (空気雰囲気・15°C/min) の MS 結果

難燃アクリル(空気雰囲気・10°C/min)

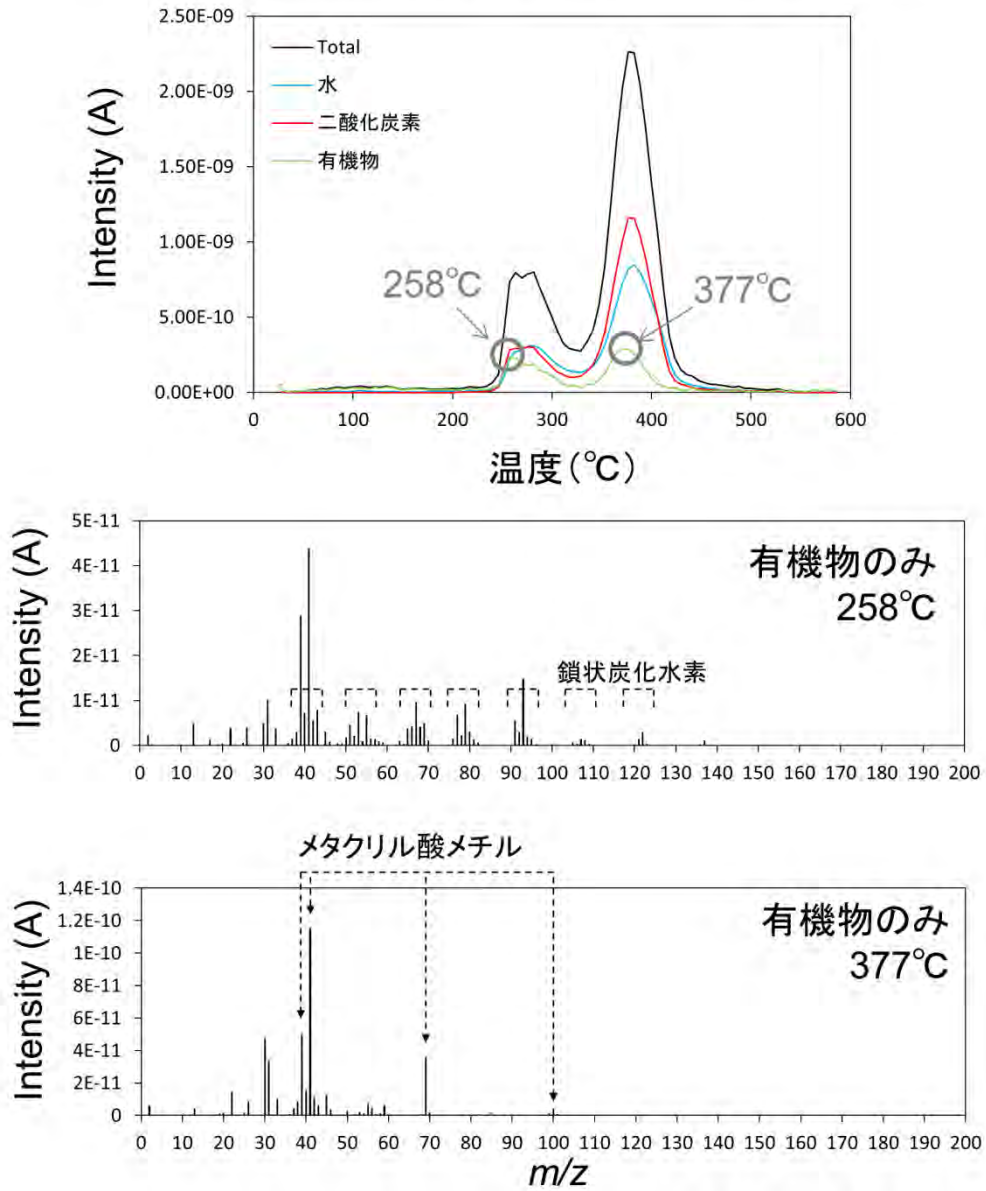


図 A.47 難燃アクリル (空気雰囲気・10°C/min) の MS 結果

難燃アクリル(空気雰囲気・5°C/min)

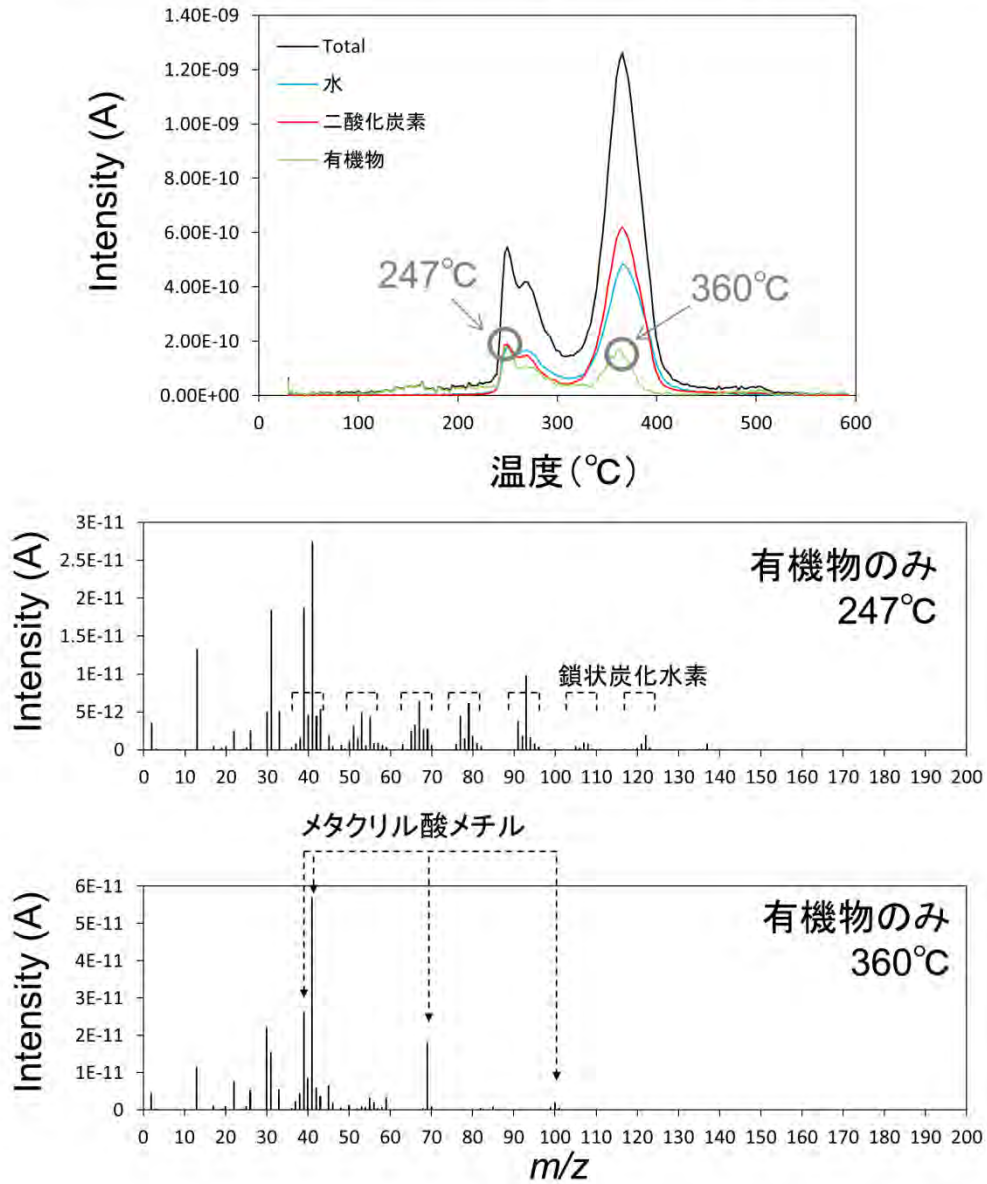


図 A.48 難燃アクリル (空気雰囲気・5°C/min) の MS 結果

ポリカーボネート
(窒素雰囲気・20°C/min)

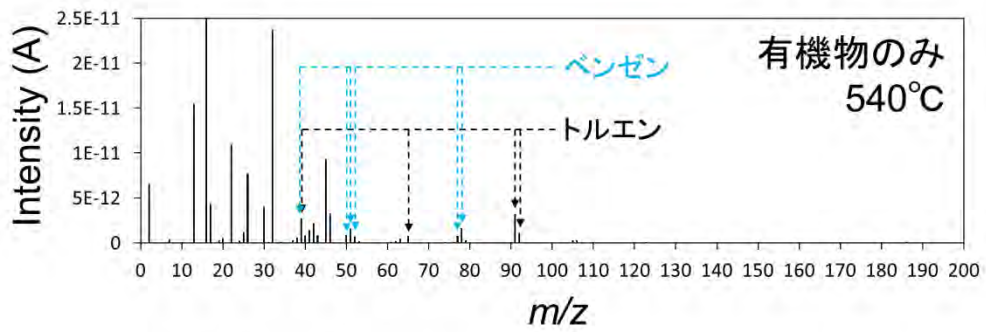
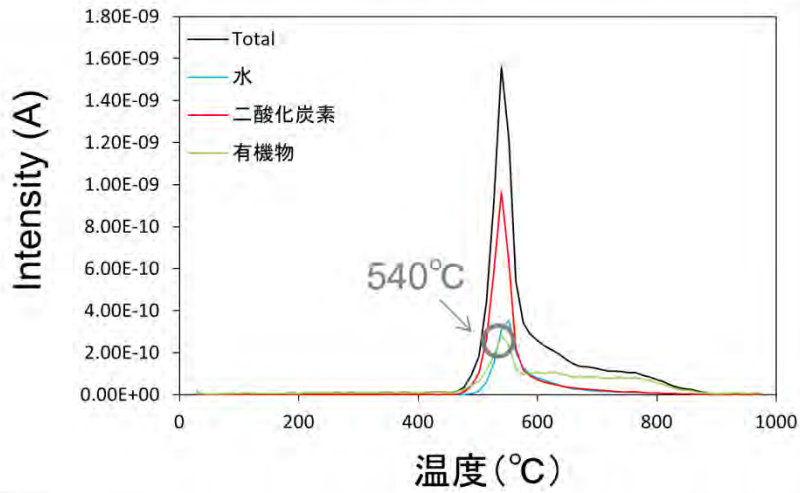


図 A.49 ポリカーボネート (窒素雰囲気・20°C/min) の MS 結果

ポリカーボネート
(窒素雰囲気・15°C/min)

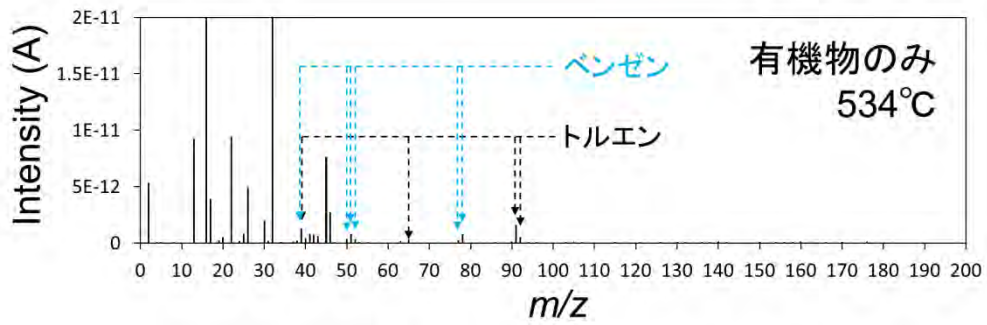
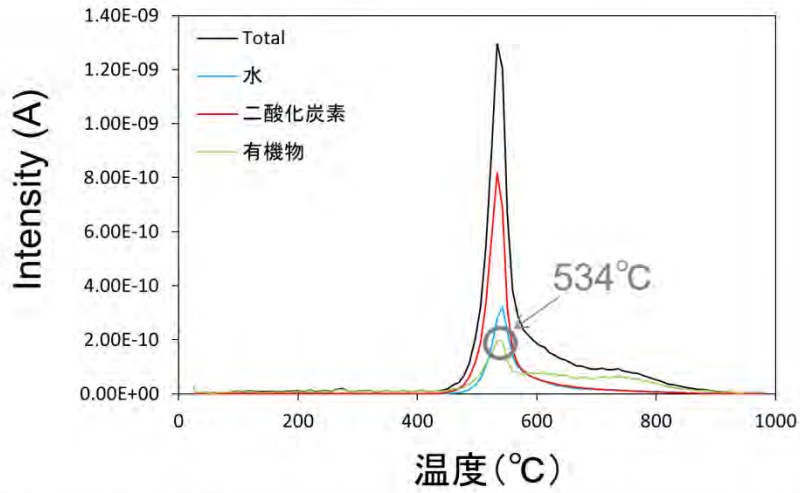


図 A.50 ポリカーボネート (窒素雰囲気・15°C/min) の MS 結果

ポリカーボネート
(窒素雰囲気・10°C/min)

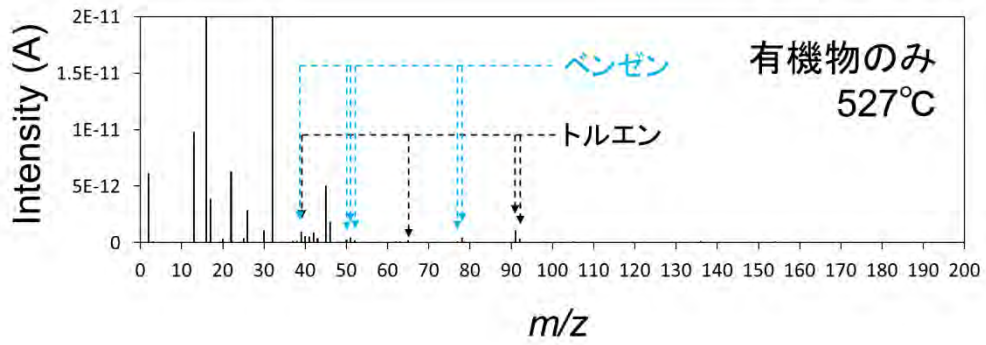
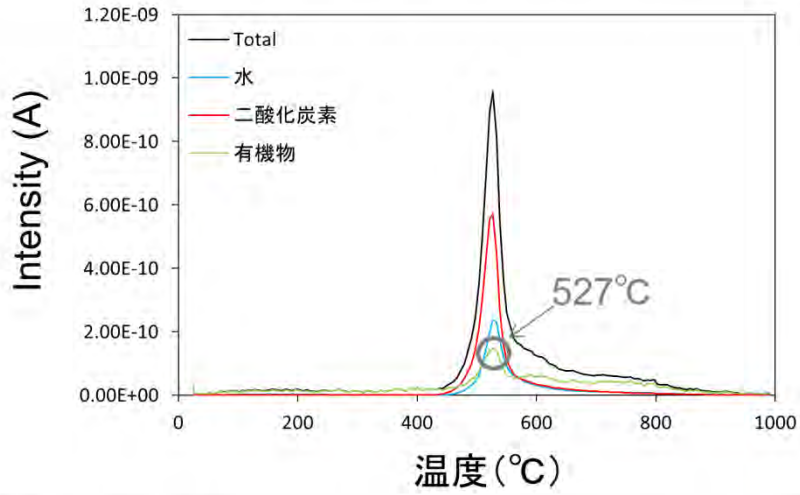


図 A.51 ポリカーボネート (窒素雰囲気・10°C/min) の MS 結果

ポリカーボネート
(窒素雰囲気・5°C/min)

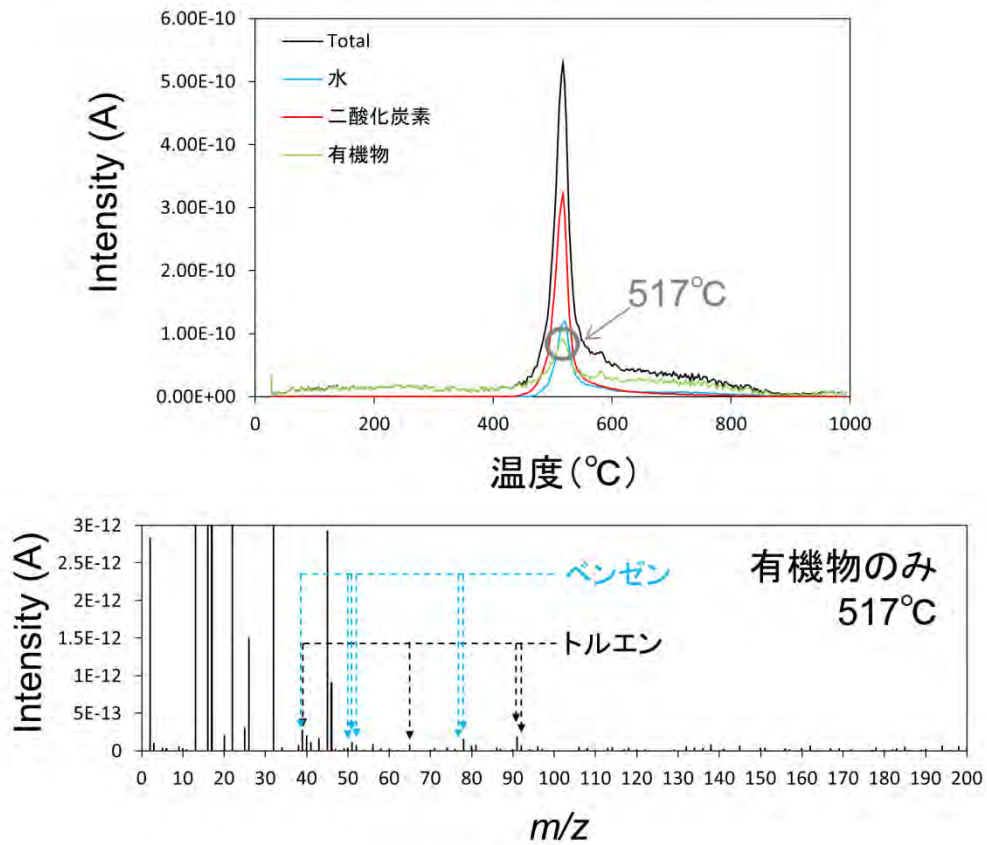


図 A.52 ポリカーボネート (窒素雰囲気・5°C/min) の MS 結果

ポリカーボネート (空気雰囲気・20°C/min)

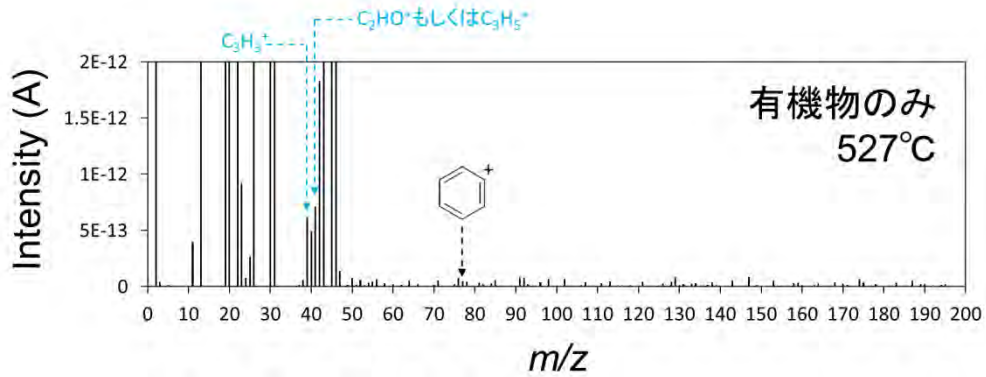
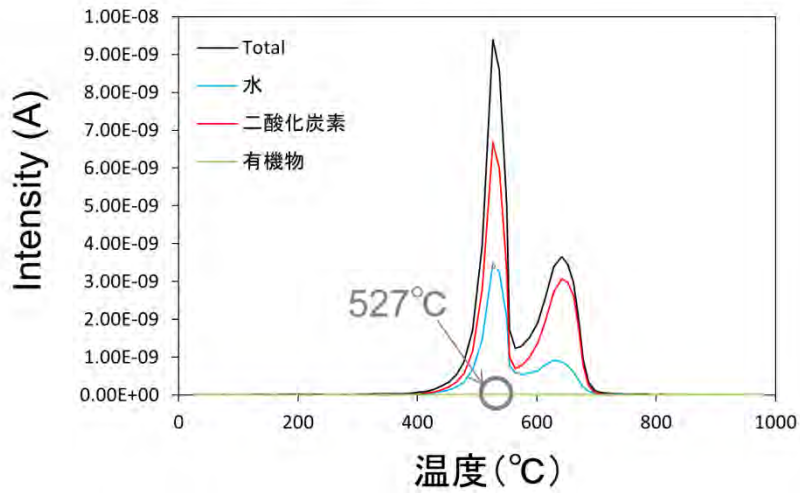


図 A.53 ポリカーボネート (空気雰囲気・20°C/min) の MS 結果

ポリカーボネート (空気雰囲気・15°C/min)

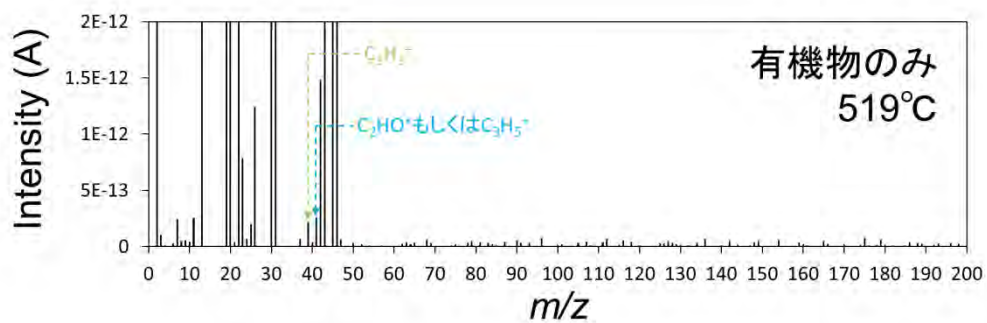
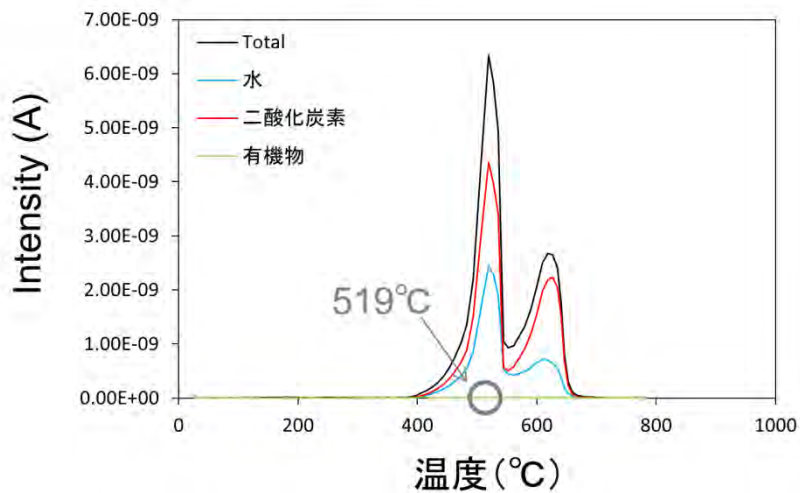


図 A.54 ポリカーボネート (空気雰囲気・15°C/min) の MS 結果

ポリカーボネート
(空気雰囲気・10°C/min)

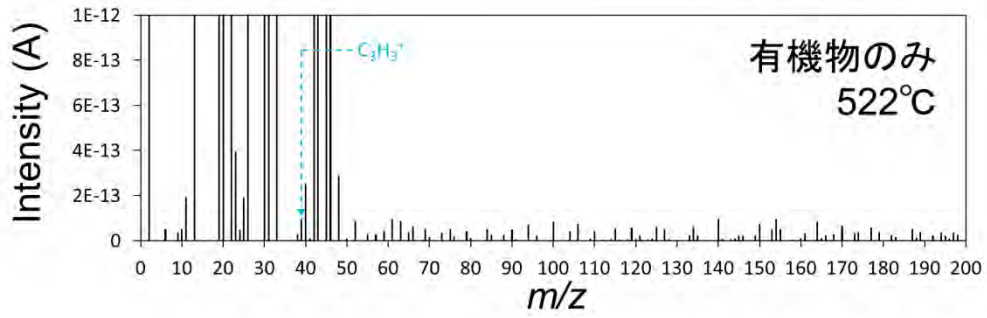
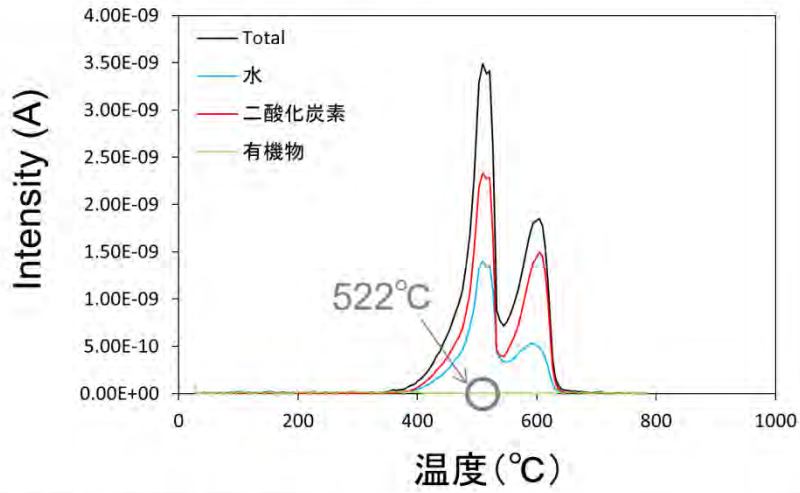


図 A.55 ポリカーボネート (空気雰囲気・10°C/min) の MS 結果

ポリカーボネート (空気雰囲気・5°C/min)

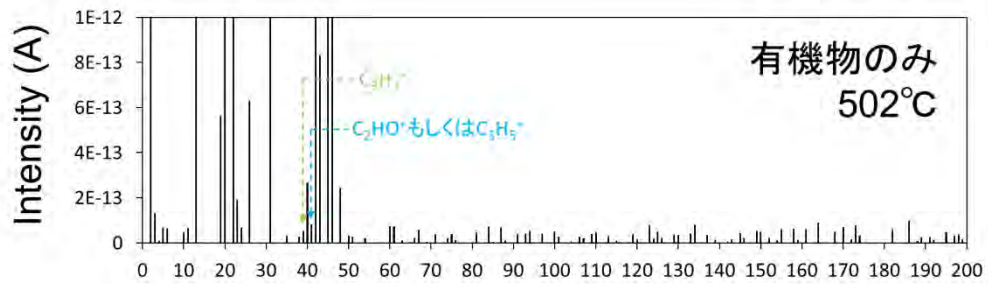
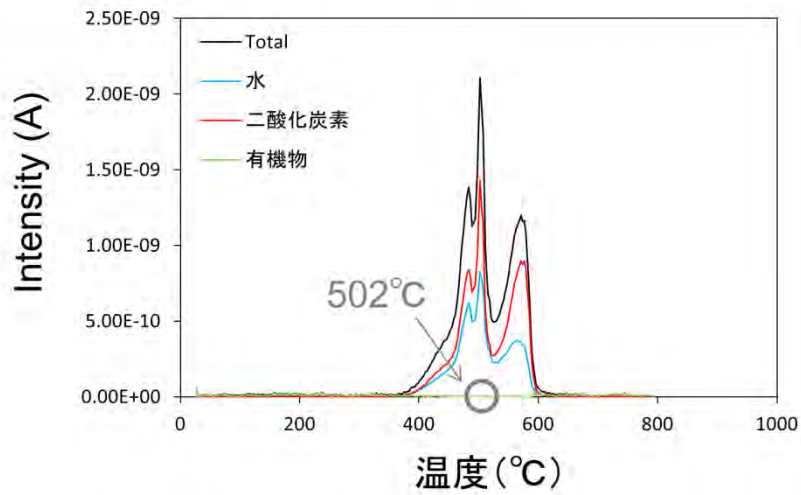


図 A.56 ポリカーボネート (空気雰囲気・5°C/min) の MS 結果

クロロプレンゴム (窒素雰囲気・20°C/min)

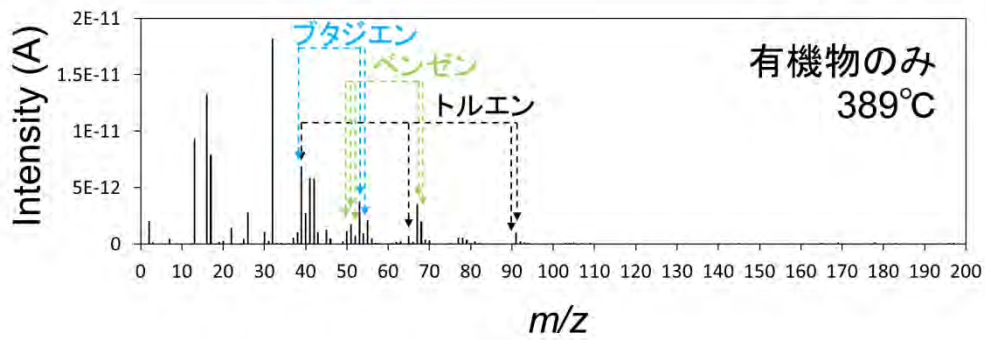
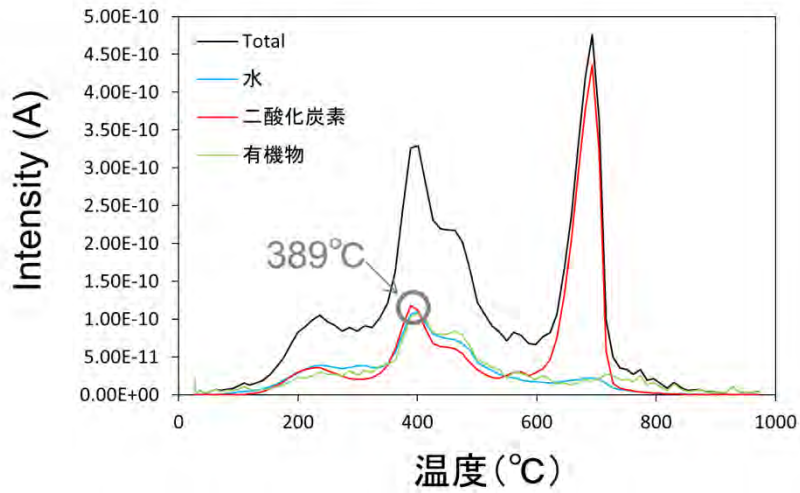


図 A.57 クロロプレンゴム (窒素雰囲気・20°C/min) の MS 結果

クロロプレンゴム (窒素雰囲気・15°C/min)

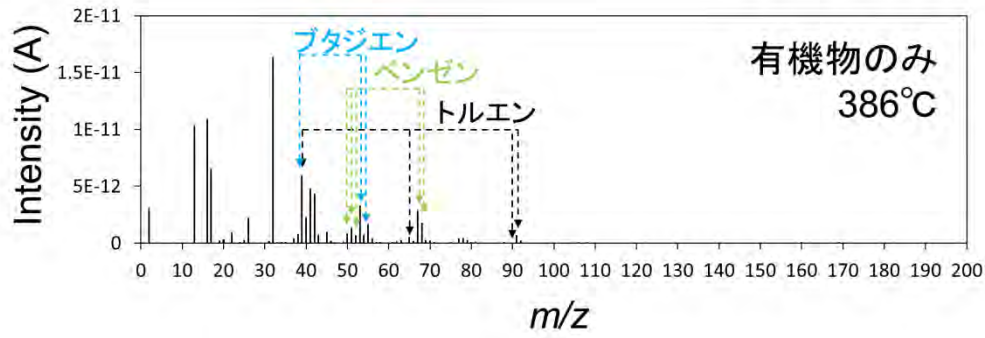
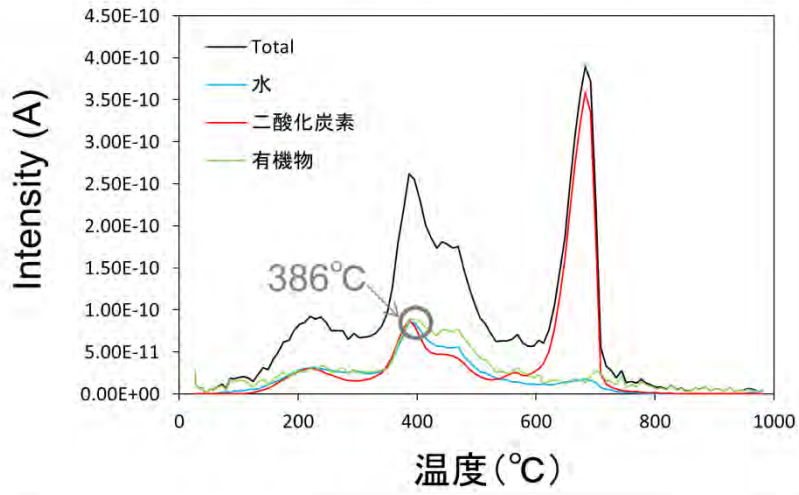


図 A.58 クロロプレンゴム (窒素雰囲気・15°C/min) の MS 結果

クロロプレンゴム (窒素雰囲気・10°C/min)

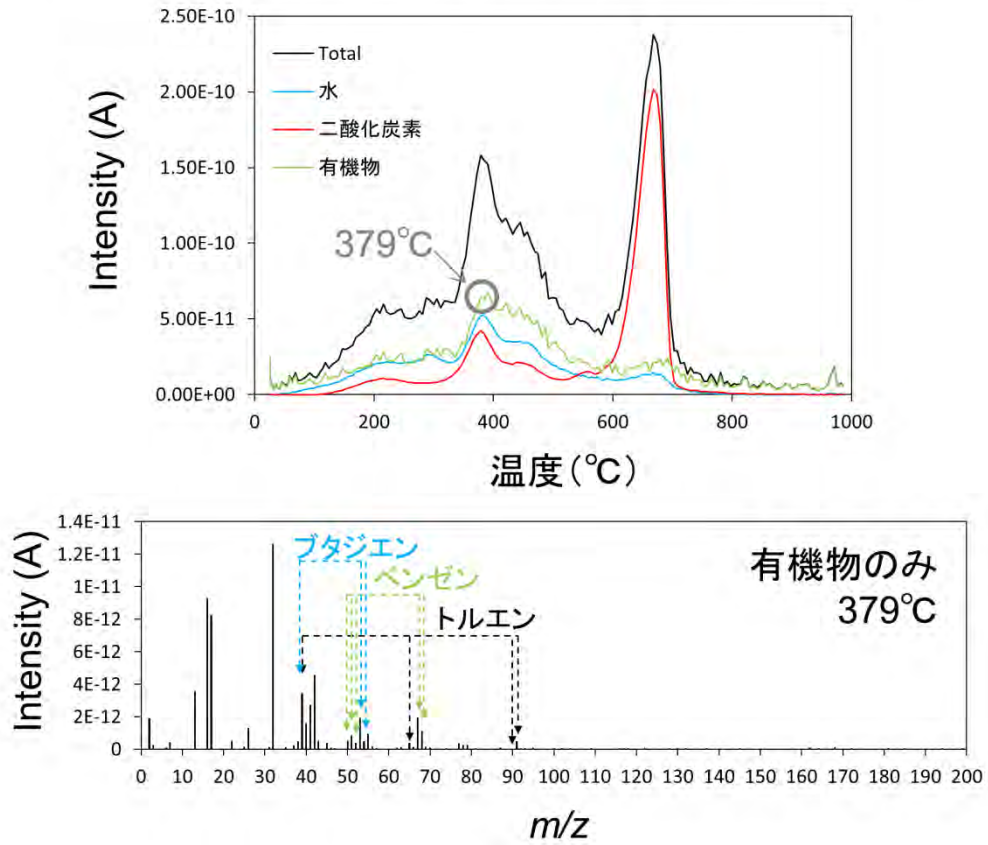


図 A.59 クロロプレンゴム (窒素雰囲気・10°C/min) の MS 結果

クロロプレンゴム (窒素雰囲気・5°C/min)

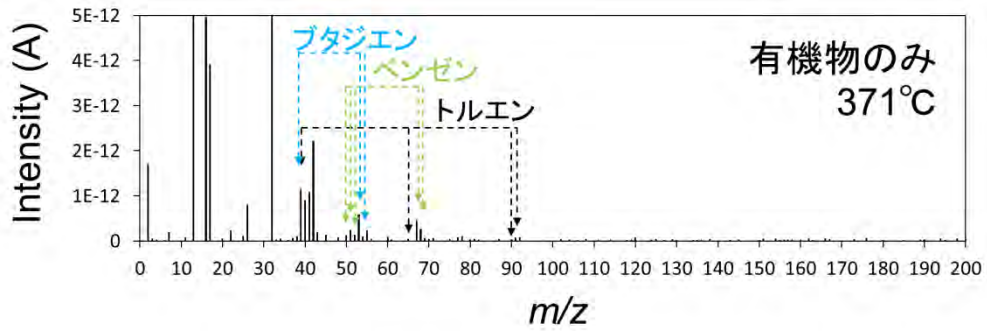
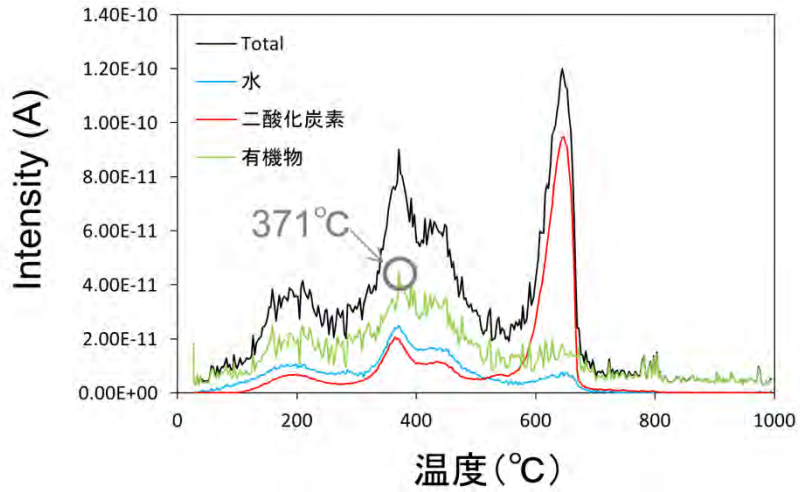


図 A.60 クロロプレンゴム (窒素雰囲気・5°C/min) の MS 結果

クロロプレンゴム (空気雰囲気・20°C/min)

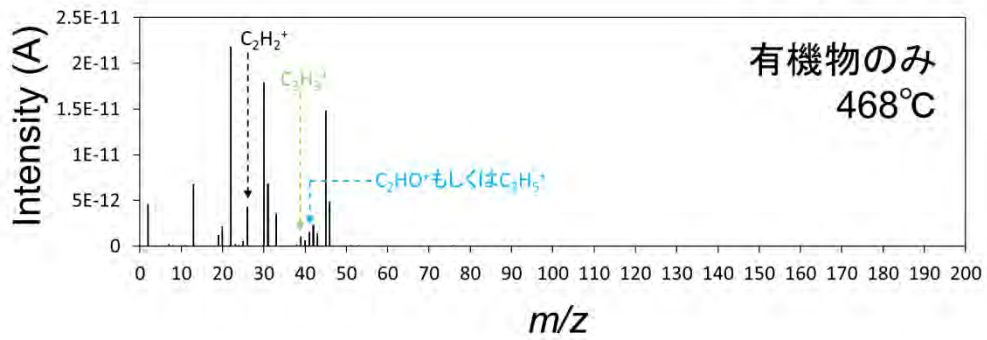
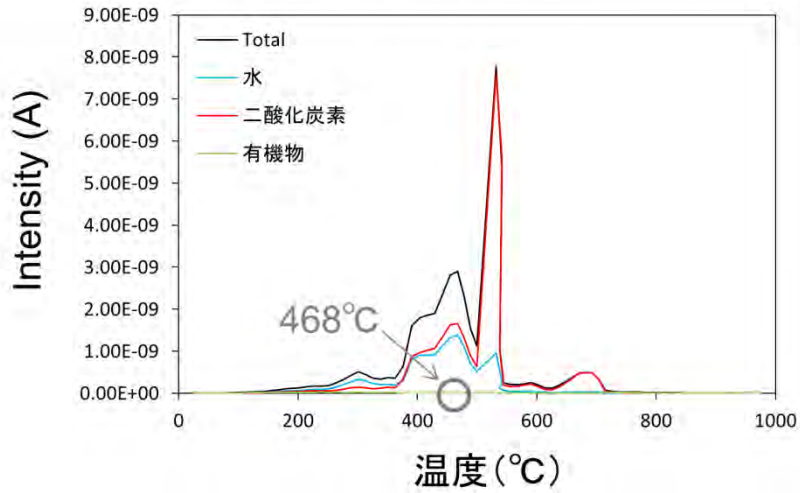


図 A.61 クロロプレンゴム (空気雰囲気・20°C/min) の MS 結果

クロロプレンゴム (空気雰囲気・15°C/min)

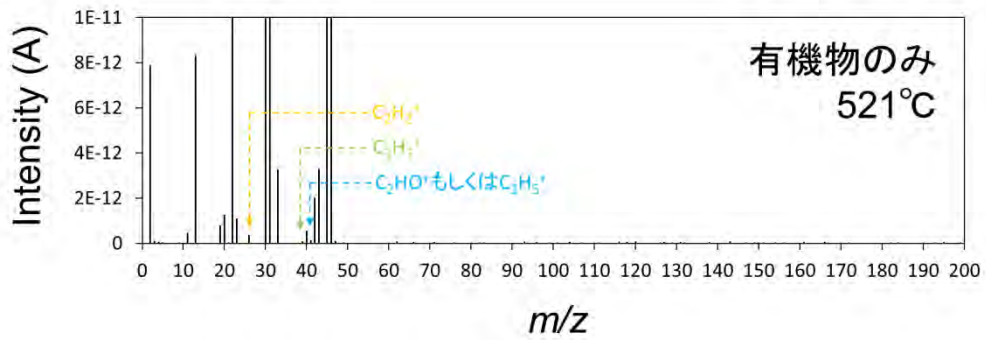
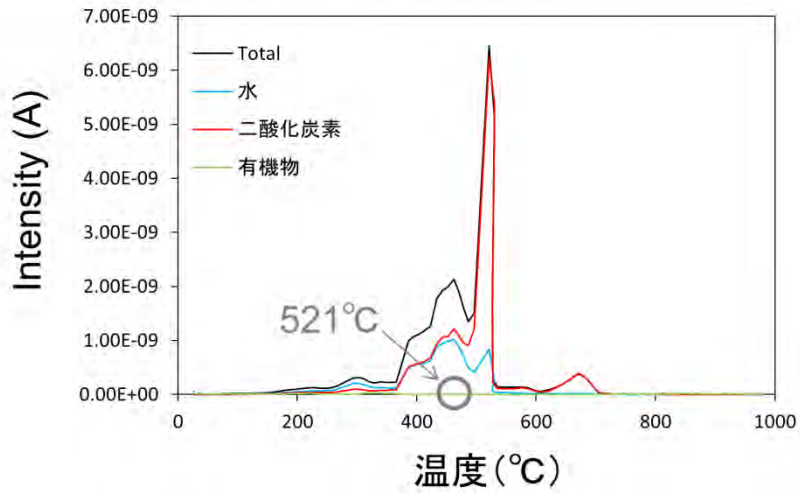


図 A.62 クロロプレンゴム (空気雰囲気・15°C/min) の MS 結果

クロロプレンゴム (空気雰囲気・10°C/min)

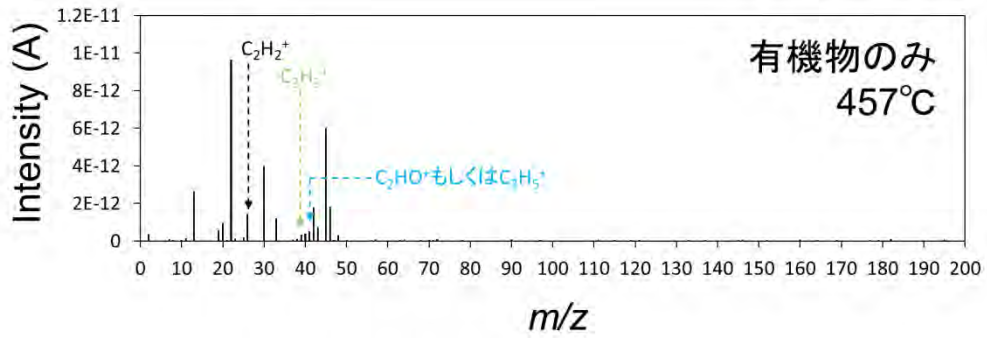
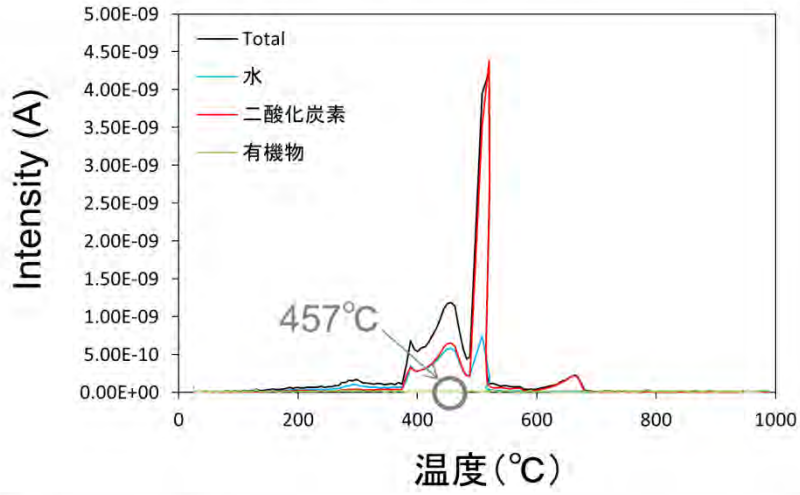


図 A.63 クロロプレンゴム (空気雰囲気・10°C/min) の MS 結果

クロロプレンゴム (空気雰囲気・5°C/min)

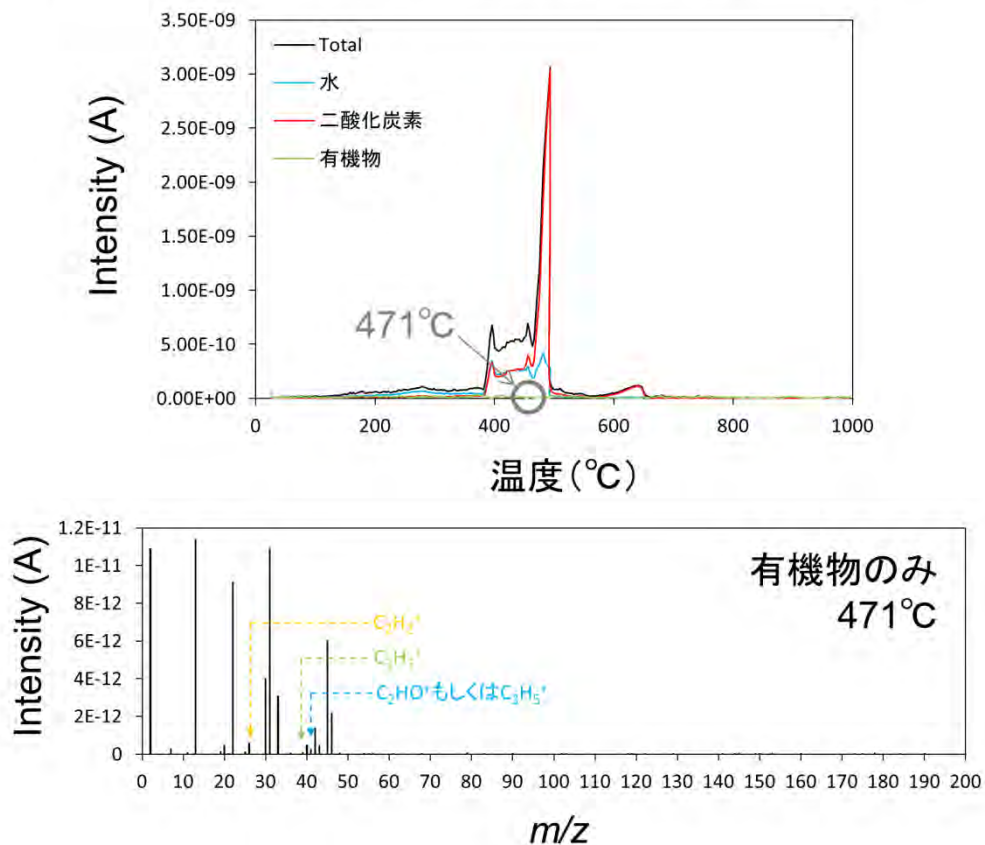


図 A.64 クロロプレンゴム (空気雰囲気・5°C/min) の MS 結果

参考文献

- (A-1) 日本規格協会, “プラスチックの転移温度測定方法”, JIS K 7121 (1987)
- (A-2) 日本規格協会, “プラスチックの転移熱測定方法” JIS K 7122 (1987)
- (A-3) 日本熱測定学会, “熱量測定・熱分析ハンドブック 第2版” (2010)