

平成 30 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

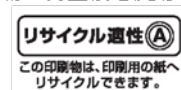
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

平成 3 1 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
2. グローブボックス構成材料の熱分解特性評価試験	2-1
2.1 熱分解ガス定量分析試験	2-1
2.1.1 概要	2-1
2.1.2 試験方法	2-1
2.1.3 結果及び考察	2-10
2.1.4 まとめ	2-34
2.2 密封容器による熱分解ガス圧力測定試験	2-36
2.2.1 概要	2-36
2.2.2 試験方法	2-36
2.2.3 結果及び考察	2-42
2.2.4 まとめ	2-71
2.3 本章のまとめ	2-73
参考文献	2-75
3. グローブボックスパネル材料燃焼特性評価試験	3-1
3.1 概要	3-1
3.2 試験装置	3-1
3.2.1 火災時フィルタ目詰り挙動観察装置	3-1
3.3 グローブボックスパネル材料燃焼特性評価試験の実施	3-7
3.3.1 燃焼に対する燃焼面積と給気流量の効果の把握	3-7
3.3.2 GB 構成材料燃焼に伴う HEPA フィルタ目詰まりデータの取得	3-40
3.3.3 GB パネル材の形状の変化の観察	3-50
3.4 本章のまとめ	3-79
参考文献	3-82

4. 外部専門家のレビュー	4-1
5. 全体のまとめ	5-1

表リスト

表 2.1	熱分解ガス定量分析試験の試験材料一覧	2-2
表 2.2	試験材料熱分解ガスの捕集温度範囲	2-3
表 2.3	各試験材料での定量成分及び定量方法	2-5
表 2.4	GC/MS で使用したガスカラム	2-7
表 2.5	環状炉法における定量方法と対象ガス成分	2-9
表 2.6	アクリルの熱分解ガスの定量結果	2-23
表 2.7	難燃アクリルの熱分解ガスの定量結果	2-24
表 2.8	ポリカーボネートの熱分解ガスの定量結果	2-25
表 2.9	クロロプレンゴムの熱分解ガスの定量結果	2-26
表 2.10	仮想グローブボックス構成材料の初期重量	2-31
表 2.11	仮想グローブボックスからの熱分解ガス放出量	2-31
表 2.12	主な熱分解ガス成分の燃焼性に関する文献値	2-33
表 3.1	EAF 試験条件	3-9
表 3.2	EAF-14 試験の CO 濃度最大における排気ガス成分のモル分率	3-14
表 3.3	CHS 試験条件	3-41
表 3.4	DVP 試験条件	3-52
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

図リスト

図 2.1	試験に使用した Py-GC-MS	2-6
図 2.2	環状炉法による試験例	2-9
図 2.3	アクリルのガスクロマトグラム（無機成分及び低沸点有機成分）	2-13
図 2.4	アクリルのガスクロマトグラム（中～高沸点成分）	2-14
図 2.5	難燃アクリルのガスクロマトグラム（無機成分及び低沸点有機成分）	2-15

図 2.6	難燃アクリルのガスクロマトグラム (中～高沸点有機成分)	2-16
図 2.7	ポリカーボネートのガスクロマトグラム (無機成分及び低沸点有機成分)	2-17
図 2.8	ポリカーボネートのガスクロマトグラム (中～高沸点有機成分)	2-18
図 2.9	クロロプレングムのガスクロマトグラム (無機成分及び低沸点有機成分)	2-19
図 2.10	クロロプレングムのガスクロマトグラム (中～高沸点有機成分)	2-20
図 2.11	各熱分解ガス成分の放出速度	2-28
図 2.12	熱分解ガス発生量の試算に用いた仮想グローブボックス	2-30
図 2.13	密封容器の外観	2-37
図 2.14	試験セットアップの外観	2-39
図 2.15	試験セットアップの構成図	2-40
図 2.16	密封容器内圧の測定結果 (アクリル)	2-47
図 2.17	熱分解ガス分圧の変化 (アクリル)	2-48
図 2.18	熱分解ガス物質量の変化 (アクリル)	2-49
図 2.19	熱分解ガス物質量の増加速度の変化 (アクリル)	2-50
図 2.20	熱分解ガス発生量 (積算) の推定結果 (アクリル)	2-51
図 2.21	熱分解ガス平均モル質量の変化 (アクリル)	2-52
図 2.22	密封容器内圧の測定結果 (難燃アクリル)	2-53
図 2.23	熱分解ガス分圧の変化 (難燃アクリル)	2-54
図 2.24	熱分解ガス物質量の変化 (難燃アクリル)	2-55
図 2.25	熱分解ガス物質量の増加速度の変化 (難燃アクリル)	2-56
図 2.26	熱分解ガス発生量 (積算) の推定結果 (難燃アクリル)	2-57
図 2.27	熱分解ガス平均モル質量の変化 (難燃アクリル)	2-58
図 2.28	密封容器内圧の測定結果 (ポリカーボネート)	2-59
図 2.29	熱分解ガス分圧の変化 (ポリカーボネート)	2-60
図 2.30	熱分解ガス物質量の変化 (ポリカーボネート)	2-61
図 2.31	熱分解ガス物質量の増加速度の変化 (ポリカーボネート)	2-62
図 2.32	熱分解ガス発生量 (積算) の推定結果 (ポリカーボネート)	2-63
図 2.33	熱分解ガス平均モル質量の変化 (ポリカーボネート)	2-64
図 2.34	密封容器内圧の測定結果 (クロロプレングム)	2-65
図 2.35	熱分解ガス分圧の変化 (クロロプレングム)	2-66
図 2.36	熱分解ガス物質量の変化 (クロロプレングム)	2-67
図 2.37	熱分解ガス物質量の増加速度の変化 (クロロプレングム)	2-68
図 2.38	熱分解ガス発生量 (積算) の推定結果 (クロロプレングム)	2-69
図 2.39	熱分解ガス平均モル質量の変化 (クロロプレングム)	2-70

図 3.1	ACUA の概略図	3-4
図 3.2	ACUA の外観図	3-4
図 3.3	試験に使用した HEPA フィルタの概要	3-5
図 3.4	有機ガス吸収用フィルタハウジングの外観図	3-6
図 3.5	試験試料加熱用ヒーターの概要	3-6
図 3.6	燃焼物重量の経時変化 (EAF-1、EAF-4、EAF-5、EAF-8、EAF-9、EAF-12、 EAF-14 及び EAF-17 試験)	3-11
図 3.7	F/S と m_b/S の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験)	3-12
図 3.8	F/S と m_b の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験)	3-12
図 3.9	S と m_b の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験)	3-13
図 3.10	O ₂ 濃度、CO 濃度、CO ₂ 濃度の経時変化の結果例 (EAF-12 試験)	3-16
図 3.11	O ₂ 濃度、CO 濃度、CO ₂ 濃度の経時変化の結果例 (EAF-17 試験)	3-17
図 3.12	CO 濃度及び CO ₂ 濃度の最大値	3-18
図 3.13	H _{RR} の経時変化 (EAF-1~EAF-4 試験)	3-19
図 3.14	H _{RR} の経時変化 (EAF-5~EAF-8 試験)	3-19
図 3.15	H _{RR} の経時変化 (EAF-10~EAF-12 試験)	3-20
図 3.16	H _{RR} の経時変化 (EAF-4, EAF-8, EAF-12 試験)	3-20
図 3.17	H _{RR} の経時変化 (EAF-14, EAF-15, EAF-16, EAF-17 試験)	3-21
図 3.18	F/S と H _{RR,av} の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験)	3-21
図 3.19	S と H _{RR,av} の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験)	3-22
図 3.20	m_b と H _{RR,av} の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験)	3-22
図 3.21	V/F _v と見かけのばい煙化率の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験) (PC の場合は V/F _v が小さい 2 点を用いてフィッティングを実施)	3-24
図 3.22	燃焼セル内ロス分を補正した燃焼試料からのばい煙化率計算モデルの概要	3-26
図 3.23	PMMA 燃焼に伴う全放出量に対する燃焼セル壁面へのばい煙沈着割合と F _v /V の関係 (実験値)	3-27
図 3.24	見かけのばい煙化率 (実験値) とばい煙化率 (計算値) の比較 (PMMA)	3-28
図 3.25	燃焼セル内壁へのばい煙沈着速度 (計算値) に対する F _v /V の影響	3-29
図 3.26	見かけのばい煙化率 (実験値) とばい煙化率 (計算値) の比較 (PC)	3-29
図 3.27	PMMA 燃焼で発生したばい煙の粒径分布 (EAF-1~EAF-4 試験)	3-31
図 3.28	PMMA 燃焼で発生したばい煙の粒径分布 (EAF-5~EAF-8 試験)	3-31
図 3.29	PMMA 燃焼で発生したばい煙の粒径分布 (EAF-9~EAF-12 試験)	3-32
図 3.30	PMMA 燃焼で発生したばい煙の粒径分布 (EAF-1, EAF-5, EAF-9 試験)	3-32
図 3.31	PMMA 燃焼で発生したばい煙の粒径分布 (EAF-2, EAF-6, EAF-10 試験)	3-33

図 3.32	PMMA 燃焼と PC 燃焼で発生したばい煙の粒径分布の比較 (EAF-1, EAF-14 試験)	3-33
図 3.33	PMMA 燃焼と PC 燃焼で発生したばい煙の粒径分布の比較 (EAF-2, EAF-15 試験)	3-34
図 3.34	PMMA 燃焼と PC 燃焼で発生したばい煙の粒径分布の比較 (EAF-3, EAF-16 試験)	3-34
図 3.35	PMMA 燃焼と PC 燃焼で発生したばい煙の粒径分布の比較 (EAF-4, EAF-17 試験)	3-35
図 3.36	PMMA 燃焼で放出されたばい煙粒子の SEM 写真 (EAF-12 試験)	3-35
図 3.37	PC 燃焼で放出されたばい煙粒子の SEM 写真 (EAF-14 試験)	3-36
図 3.38	着火操作の様子 (EAF-13 試験)	3-37
図 3.39	着火操作終了後の火炎の様子 (EAF-13 試験)	3-38
図 3.40	部分燃焼中の火炎の様子 (EAF-13 試験、着火開始から約 6 分後)	3-38
図 3.41	試験終了後の難燃 PMMA 試料残渣の様子 (EAF-13 試験)	3-39
図 3.42	難燃 PMMA と PMMA の燃焼物重量の経時変化の比較 (EAF-12 及び EAF-13 試験)	3-39
図 3.43	HEPA フィルタの単位面積当たりのばい煙負荷量と HEPA フィルタの差圧の関係 (CHS-1~CHS-4 試験)	3-44
図 3.44	HEPA フィルタ用ハウジング部の上部における PMMA 燃焼に伴うばい煙の粒径分布 (CHS-1 及び CHS-3 試験)	3-45
図 3.45	HEPA フィルタ用ハウジング部の上部における PMMA 燃焼に伴うばい煙の粒径分布 (CHS-2 及び CHS-4 試験)	3-45
図 3.46	図 3.44 の一山分布領域の対数正規分布近似 (CHS-1 及び CHS-3 試験)	3-46
図 3.47	図 3.45 の一山分布領域の対数正規分布近似 (CHS-2 及び CHS-4 試験)	3-46
図 3.48	HEPA フィルタ用ハウジング部の上部における PMMA 燃焼及び PC 燃焼に伴う ばい煙の粒径分布 ($F_v = 6\text{m}^3/\text{min}$ 条件) (CHS-1 及び CHS-2 試験)	3-47
図 3.49	HEPA フィルタ用ハウジング部の上部における PMMA 燃焼及び PC 燃焼に伴う ばい煙の粒径分布 ($F_v = 1\text{m}^3/\text{min}$ 条件) (CHS-3 及び CHS-4 試験)	3-47
図 3.50	HEPA フィルタろ紙断面の SEM 撮影結果 (CHS-1 試験、撮影位置：プリーツの中央の山側)	3-48
図 3.51	HEPA フィルタろ紙表面の SEM 撮影結果 (CHS-1 試験、撮影位置：プリーツの中央の山側)	3-48
図 3.52	HEPA フィルタろ紙断面の SEM 撮影結果 (CHS-2 試験、撮影位置：プリーツの中央の山側)	3-49
図 3.53	HEPA フィルタろ紙表面の SEM 撮影結果	

	(CHS-2 試験、撮影位置：プリーツの中央の山側)	3-49
図 3.54	DVP 試験のセットアップの様子 (PMMA 試料を使用)	3-53
図 3.55	DVP 試験のセットアップの様子 (PC 試料を使用)	3-54
図 3.56	PMMA 及び PC 試料への熱電対取り付けの位置 (DVP-1～DVP-5 試験) ..	3-55
図 3.57	PC 試料への熱電対取り付けの位置 (DVP-6～DVP-10 試験)	3-55
図 3.58	火炎の様子 (DVP-3 試験、着火開始から約 2.5 分後)	3-57
図 3.59	火炎の様子 (DVP-3 試験、着火開始から約 3.5 分後)	3-57
図 3.60	火炎の様子 (DVP-3 試験、着火開始から約 4.5 分後)	3-58
図 3.61	火炎の様子 (DVP-3 試験、着火開始から約 7.6 分後)	3-58
図 3.62	放射温度計による燃焼物温度分布の測定結果 (DVP-3 試験、着火開始から約 3 分後、図中の目盛の温度の単位は℃)	3-59
図 3.63	放射温度計による燃焼物温度分布の測定結果 (DVP-3 試験、着火開始から約 5 分後、図中の目盛の温度の単位は℃)	3-59
図 3.64	温度分布の測定結果 (DVP-3 試験)	3-60
図 3.65	火炎の様子 (DVP-4 試験、着火開始から約 3.9 分後)	3-61
図 3.66	火炎の様子 (DVP-4 試験、着火開始から約 15 分後)	3-62
図 3.67	温度分布の測定結果 (DVP-4 試験)	3-63
図 3.68	温度分布の測定結果 (DVP-1 試験)	3-63
図 3.69	温度分布の測定結果 (DVP-2 試験)	3-64
図 3.70	着火直前の様子 (DVP-5 試験、着火開始直前)	3-67
図 3.71	着火の様子 (DVP-5 試験)	3-67
図 3.72	火炎の様子 (DVP-5 試験、着火開始から約 1.7 分後)	3-68
図 3.73	火炎の様子 (DVP-5 試験、着火開始から約 2.2 分後)	3-68
図 3.74	温度分布の測定結果 (DVP-5 試験)	3-69
図 3.75	着火の様子 (DVP-6 試験)	3-69
図 3.76	火炎の様子 (DVP-6 試験、着火開始から約 4 分後)	3-70
図 3.77	自然鎮火後の様子 (DVP-6 試験)	3-70
図 3.78	放射温度計による燃焼物温度分布の測定結果 (DVP-6 試験、着火操作中、図中の目盛の温度の単位は℃)	3-71
図 3.79	放射温度計による燃焼物温度分布の測定結果 (DVP-6 試験、着火開始後約 2.5 分、図中の目盛の温度の単位は℃)	3-71
図 3.80	放射温度計による燃焼物温度分布の測定結果 (DVP-6 試験、着火開始後約 7.5 分、図中の目盛の温度の単位は℃)	3-72
図 3.81	温度分布の測定結果 (DVP-6 試験)	3-72
図 3.82	火炎の様子 (DVP-7 試験、着火開始から約 5.3 分後)	3-73

図 3.83	火炎の様子 (DVP-8 試験、着火開始から約 5.03 分後)	3-73
図 3.84	自然鎮火後の PC の様子 (DVP-7 試験)	3-74
図 3.85	自然鎮火後の PC の様子 (DVP-8 試験)	3-74
図 3.86	放射温度計による燃焼物温度分布の測定結果 (DVP-7 試験、着火開始後約 4.97 分、図中の目盛の温度の単位は℃)	3-75
図 3.87	温度分布の測定結果 (DVP-7 試験)	3-75
図 3.88	温度分布の測定結果 (DVP-8 試験)	3-76
図 3.89	着火操作直前の PC の様子 (DVP-9 試験)	3-77
図 3.90	着火操作直前の PC の様子 (DVP-10 試験)	3-77
図 3.91	温度分布の測定結果 (DVP-9 試験)	3-78
図 3.92	温度分布の測定結果 (DVP-10 試験)	3-78

1. まえがき

1.1 業務目的

本事業では、MOX 加工施設を含む再処理施設等での特徴的な火災の一つであるグローブボックス（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移行挙動・閉じ込め評価に必要なデータ等を取得することにより、火災解析評価に関する手法の整備に資することを目的とする。

1.2 事業内容

GB 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への拡散が、また、D.については、放射性物質の移行率、煤の移行経路での沈着率及び換気フィルタの性能への影響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 30 年度は、グローブボックス火災評価試験として、①～③に位置付けられる試験に着手した。具体的には次のとおり。

(1) グローブボックス構成材料の熱分解特性評価試験

1) 熱分解ガス定量分析試験

平成 29 年度に実施した試験を踏まえ、GB 構成材料（アクリル樹脂、ポリカーボネート、グローブ等）の熱分解に伴って放出される主な有機ガス成分の温度上昇に伴う放出挙動（放出量+放出速度）を観察した。また、放出される有機ガスの燃焼性について調査を行った。

2) 密封容器による熱分解ガス圧力測定試験

火災時の熱流動解析に資するため、GB 構成材料の熱分解に伴って放出される全熱分解ガスの発生量及び速度を測定するとともに、全熱分解ガスの平均分子量を推定した。

(2) グローブボックスパネル材料燃焼特性評価試験

大型の燃焼セルを備え、実機サイズの高性能粒子エアフィルタが取付可能な火災試験装置を用い、GB の形状による燃焼への影響を調べるため、実 GB パネル（構成材料はアクリル樹脂、ポリカーボネート等）の基礎的な燃焼特性データ（重量減少速度、煤煙放出量、煤煙粒径分布等）

とフィルタ目詰まりへの影響評価データを取得した。

なお、事業の実施に当たっては、研究計画、試験方法、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委員会を設置し、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。

2. グローブボックス構成材料の熱分解特性評価試験

2.1 熱分解ガス定量分析試験

2.1.1 概要

本試験では、平成 29 年度に実施した試験を踏まえ、GB 構成材料（アクリル樹脂、難燃アクリル樹脂、ポリカーボネート、クロロプレンゴム）の熱分解に伴って放出される主な有機ガス成分の温度上昇に伴う放出挙動を観察した。また、放出される有機ガスの燃焼性について調査を行った。

平成 29 年度試験では、GB 構成材料（アクリル樹脂、難燃アクリル樹脂、ポリカーボネート及びクロロプレンゴム）の熱分解挙動を調べるため、示差熱天秤・質量分析法（TG-DTA-MS）による分析を行った。分析では、材料の重量減少の挙動の変化を観察することにより、GB 材料の熱分解挙動はいくつかのステージに区分された。また、各ステージにおける重量減少データを Friedman-小澤法によって整理することにより、アレニウス式で熱分解速度を近似する際の定数（頻度因子及び活性化エネルギー）を導出した。これにより、材料の温度変化を入力することで、各ステージにおける材料の熱分解速度が計算できるようになった。さらに、質量分析法（MS）により熱分解ガスの組成に関するデータを得た。これらの MS データは TG データと関連付けて取得されているため、材料の重量減少に伴う熱分解ガスの組成の変化を連続的に追うことができるものである。一方で、熱分解ガス組成に関して、より定量的なデータを得ることが課題として残された。

これを受けて、平成 30 年度の試験では、昇温速度一定の条件で試料を加熱し、熱分解ガスに含まれる主要な成分の定量を試みた。また、その際の熱分解ガス放出速度を計算し、材料毎の傾向について考察した。取得した各ガス成分の放出量及び放出速度のデータは、熱分解ガスの二次的な燃焼の可能性について議論する際に有用となると考える。このような議論に資するべく、定量試験の実施に加え、代表的なガス成分について文献調査を実施し、各成分の純粋ガスでの燃焼性に関する情報を収集した。

2.1.2 試験方法

2.1.2.1 試験方法の概要

本試験では、試験材料を昇温加熱しながら、指定の温度帯で発生した熱分解ガスを捕集し、その後、捕集したガスに含まれる目的成分の定量を試みた。

2.1.2.2 試験材料

表 2.1 に試験に使用したサンプルを示す。いずれも平成 29 年度試験で使用したのと同じ種類を試験対象とした。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。難燃アクリルとして選定したアクリライト FR3（三菱レーヨン製）は、アクリル樹脂材料に難燃剤を混合した後に成形された製品である。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、添加剤

としてハロゲン化リン酸エステル及び塩化物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 2.1 熱分解ガス定量分析試験の試験材料一覧

試験材料	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)

試験材料の選定理由について以下に補足する。過去に実施した JAEA が行った GB 構成材の熱分解挙動に関する試験では、GB パネル材料、グローブポートの押さえ用材料、グローブやシールに用いられる材料を対象に行ったが⁽²⁾、本試験では以下の考え方にに基づき、優先的に試験を行うべき材料を選定した。まず、GB 構成材のうち、最大の割合を占める樹脂製部材であるパネル材に用いられている材料を検討した。その結果、アクリル、ポリカーボネート及び難燃アクリルを試験材料として選定した。アクリル及びポリカーボネートは、ともに GB のパネル材として広く採用されている。難燃アクリルは過去の JAEA が行った試験では取り扱われていなかった材料であるが、その機能性から実施で採用される可能性が大きいと考え、選定した。次に、グローブ材の中から試験材料を検討した。グローブ材は他の GB 構成材と比べると厚さが薄く機械的強度も低い。火災時には燃焼や熱分解によって比較的早い段階で破損する可能性が高く、GB の閉じ込め性能を評価する上で重要な部材であると考えられる。この観点から代表的なグローブ材として用いられているクロロプレンゴムを試験材料として選定した。

いずれの試験材料も小片状に削り出したものを使用した。これは平成 29 年度試験と材料の形状条件を合わせるためである。試料の削り出しには、カッターナイフ、ハンドドリル等を使用した。

2.1.2.3 試験材料の加熱条件

試験材料の加熱は不活性ガス（ヘリウム）雰囲気下で行い、昇温速度条件は 10°C/min とした。また、表 2.2 に熱分解ガスを捕集した温度範囲を示す。各温度範囲は、平成 29 年度試験で区分した熱分解ステージの温度範囲に相当する。ただし、ポリカーボネートについて

では平成 29 年度試験では複数の熱分解ステージに区分されるような結果は得られなかったが、本試験では 3 つの温度範囲に分割した。この理由は、ポリカーボネートは他のパネル材と比べて熱分解ピークと見られる温度範囲が広く、この間に発生する熱分解ガスの組成が大きく変わらないことを確認する必要があると考えたためである。

表 2.2 試験材料熱分解ガスの捕集温度範囲

試験材料	温度範囲 1	温度範囲 2	温度範囲 3
アクリル	150°C～240°C	240°C～310°C	310°C～440°C
難燃アクリル	150°C～250°C	250°C～340°C	340°C～480°C
ポリカーボネート	440°C～500°C	500°C～600°C	600°C～650°C
クロロプレングム	120°C～320°C	320°C～520°C	520°C～710°C

以下に雰囲気条件を不活性ガス雰囲気とした理由を補足する。実施設での採用が想定される事故対策として、GB は内側が窒素雰囲気に置換されていることが予想される。一方で、その外側（工程室）は空気雰囲気である。そのため、グローブボックス材料の熱分解反応と燃焼の進行という現象は、窒素雰囲気及び空気雰囲気の両条件下で把握される必要がある。このうち、空気雰囲気で行った場合、その試験結果には「材料の熱分解反応」及び「熱分解ガスの燃焼反応」の両反応の影響が含まれることになる。このうち、燃焼反応はガス/空気の混合比等、試験装置の特性が大きく反映されるため、一般性を確保したうえでデータ（反応速度、吸発熱量等）を取得することが難しい。そこで、JAEA では空気雰囲気での現象を評価するにあたり、以下のようなアプローチを考えている。まず、本試験で不活性ガス雰囲気下での試験により熱分解反応を把握する。次に、熱分解ガスの燃焼特性に関するデータ（現在のところ、燃焼範囲を想定）を別途取得していく（平成 30 年度は文献調査のみ）ことで、生じる燃焼反応を計算でシミュレートできるようにする。最後にこれら二つの知見を用いて、空気雰囲気での熱分解反応に伴う事象を把握する。以上のように、空気雰囲気下での現象を、不活性ガス雰囲気下での現象の延長としてとらえることを念頭に置いている。

また、以下に昇温速度条件を 10°C/min とした理由について補足する。平成 29 年度試験においては、昇温速度条件 5、10、15、20°C/min の 4 条件で TG-DTA-MS による試験を行ったが、発生するガス成分については大きな違いが見られなかった。このことから、昇温速度については 1 条件のみで代表性を確保できると考える。4 条件のうち、10°C/min は各種の熱分解試験（TG-DTA、DSC 等）において最も一般的に採用される条件である。平成

30 年度試験も 10°C/min で実施することで、既往文献で報告されている熱分解特性データとの比較や本試験で得られたデータと組み合わせた考察が可能になるものと考えた。

2.1.2.4 熱分解ガス中の定量成分の選定

定量対象としたガス成分は、無機成分（二酸化炭素、一酸化炭素及び水）のほか、平成 29 年度試験結果及び文献⁽²⁻²⁾⁽²⁻³⁾⁽²⁻⁴⁾を参考に決定した有機成分である。平成 30 年度試験で定量対象とした成分には、平成 29 年度試験で同定されなかった成分がいくつか含まれる。平成 29 年度試験で一酸化炭素が同定されなかった理由は、キャリアガスを窒素としたことにより、MS ピークが重複したためである。また、他の成分が検出されなかった理由としては、ガス分離機構（GC）を備えていない分析機器により測定した点が多いと考えられる。GC を備えない機器は、発生した熱分解ガスを即時に MS へ導入することができるメリットがあるため、平成 29 年度試験で求められたデータ（材料の重量減少量と紐づけされた熱分解ガスの MS スペクトル）を取得するには最も合理的な分析機器であった。

2.1.2.5 熱分解ガス組成の定量方法

表 2.3 に定量対象とした熱分解ガス成分を試験材料別及び定量方法別に示す。本試験では定量目的の成分に合わせて、複数の定量方法から 1 つを選択して実施した。選択肢とした定量方法は、大きく分けて熱分解ガスクロマトグラフィー・質量分析法（Py-GC-MS 法）及び環状炉法の 2 つである。基本的には Py-GC-MS 法で定量を行い、定量できなかった成分については環状炉法にて定量を行った。環状炉法は、環状炉内で試料を加熱し、ガスバッグに熱分解ガスを収集した後に、適当な定量操作を行う方法である。各定量方法の詳細を以下に述べる。

表 2.3 各試験材料での定量成分及び定量方法

試験材料	Py-GC-MS 法での定量成分	環状炉法での定量成分
アクリル	メタクリル酸メチル、トルエン	水、一酸化炭素、二酸化炭素
難燃アクリル	メタクリル酸メチル、トルエン	水、一酸化炭素、塩化水素、二酸化炭素
ポリカーボネート	ベンゼン、トルエン、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノール、ビスフェノール A	水、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン
クロロプレングム	クロロプレン、ベンゼン、トルエン	水、一酸化炭素、塩化水素、二酸化炭素、1,3-ブタジエン、メタン、エチレン、1-ブテン、エタン、プロピレン

(1) Py-GC-MS 法

Py-GC-MS 法では、最初に表 2.2 の各温度範囲で捕集したガスについてガスクロマトグラムを作図し、各ピークの成分同定を行った。ピークの同定は測定されたマススペクトルを装置付属のライブラリデータと照合させることで実施した。同定後、目的成分のピークについてはピーク面積を測定した。その後、検量線法によりピーク面積を定量値に換算した。なお、Py-GC-MS 法に用いた試料量はそれぞれ約 0.1mg である。

図 2.1 に使用した試験装置の写真を示す。試験装置は熱分解装置と分析装置 (GC/MS) を接続した構成になっている。その接続部には、熱分解装置で発生させた熱分解ガスを液体窒素による冷却でトラップできる機構が備えられている。この機構により、目的の温度範囲で熱分解ガスをトラップした後、蓄積した熱分解ガスを分析装置に導入した。熱分解装置には FRONTIER LAB EGA/PY-3030D を、分析装置には Agilent Technologies GC/MS 5977B を、それぞれ採用した。加熱時の雰囲気ガス及びキャリアガスには He を用い、その導入流量は 1.0 mL/min とした。また、分析装置における質量分析モードは SCAN モードとし、 $m/z=800$ の範囲まで測定を行った。

熱分解装置

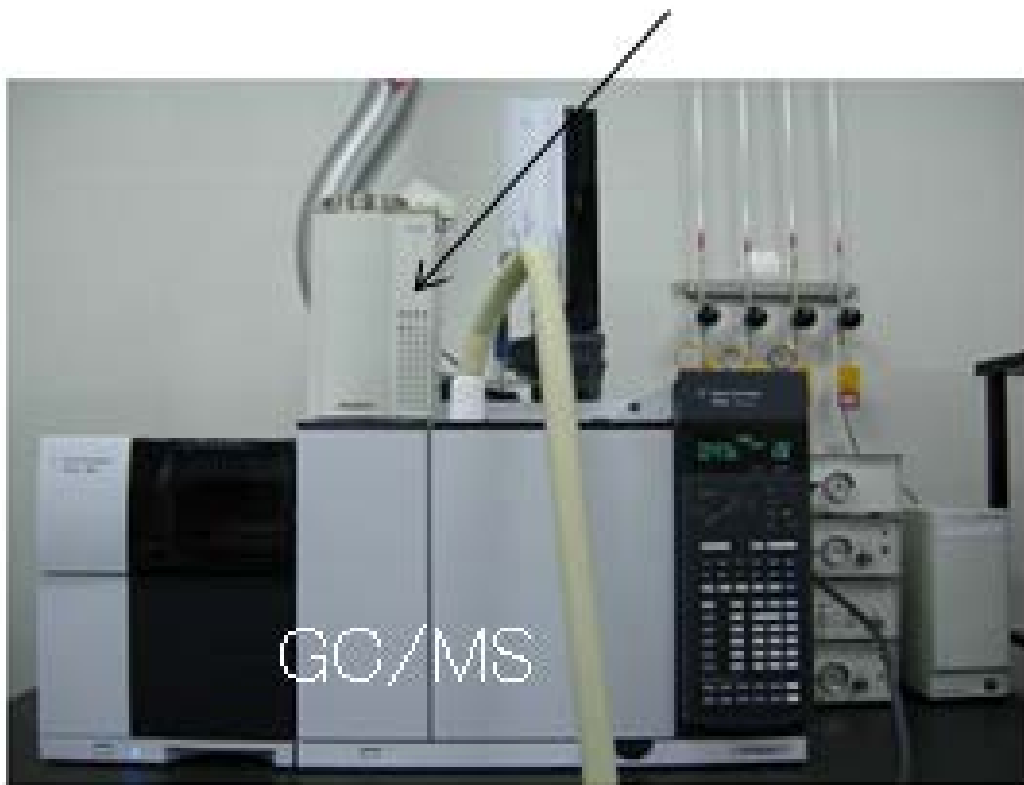


図 2.1 試験に使用した Py-GC-MS

表 2.4 に Py-GC-MS 法で使用したガスカラムについてまとめる。ガスカラムは測定対象成分に合わせて 2 種類のものを使い分けた。1 つは、無機成分及び低沸点の有機成分を対象成分としたカラムであり、CP-Pore BOND Q (内径 0.25 mm、長さ 25m、膜厚 3 μ m)を採用した。このカラムは、細管の内壁に多孔性の微粒子が膜状に塗布してあり、粒子のガス吸着により目的成分の移行を遅延させるタイプのカラム (PLOT カラム) である。このカラムの温度コントロールは、熱分解ガス導入後 5 分間は 40 $^{\circ}$ C を維持した後、20 $^{\circ}$ C/min で昇温し、200 $^{\circ}$ C まで到達させるように行った。一方で、もう 1 種類のカラムは上述成分以外の中～高沸点有機成分を分離対象としたカラムであり、UA-5(MS/HT) 5% diphenyl dimethyl polysiloxane (内径 0.25mm、長さ 30m、膜厚 0.25 μ m) を採用した。このカラムは、細管の内壁に高分子の有機溶剤が塗布されており、溶剤とガス間での気液分配により目的成分の移行を遅延させるタイプのカラム (WCOT カラム) である。なお、このカラムの極性は微極性に分類される。このカラムの温度コントロールは、熱分解ガス導入後 5 分間は 40 $^{\circ}$ C を維持した後、15 $^{\circ}$ C/min で昇温し、320 $^{\circ}$ C まで到達させるように行った。

なお、ガスクロマトグラムを作成後、各成分の最適な定量方法を検討した結果、Py-GC-MS 法での定量は中～高沸点有機成分に対してのみ行い、無機成分及び低沸点の有機成分については全て後述の環状炉法で定量を行うこととした。換言すると、適切な定量方法を模索する段階では 2 種類のカラムを用いて検討を行ったが、実際の定量段階で使用したカラムは中～高沸点有機成分用の UA-5(MS/HT) 5% diphenyl dimethyl polysiloxane のみである。当初、CP-Pore BOND Q で定量を行うことを計画していた成分については、環状炉法により定量を行った方が適切であると判断した。

表 2.4 GC/MS で使用したガスカラム

ガスカラム	CP-Pore BOND Q (内径 0.25 mm、長さ 25m、 膜厚 3 μ m)	UA-5(MS/HT) 5% diphenyl dimethyl polysiloxane (内径 0.25mm、長さ 30m、 膜厚 0.25 μ m)
分離対象成分	無機成分及び 低沸点の有機成分	中～高沸点有機成分
カラムの 温度コントロール	40 $^{\circ}$ C(5min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C	40 $^{\circ}$ C(5min) \rightarrow 15 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 320 $^{\circ}$ C

(2) 環状炉法

環状炉法では、試料を環状炉内で加熱し、発生したガスに対して、目的とする成分に対応する定量操作を行った。環状炉法で使用した試料量はそれぞれ約 0.3g である。環状炉内はキャリアガスとしてヘリウムを 0.2 L/min で流通させた。

表 2.5 に環状炉法での定量方法と対象としたガス成分をまとめる。定量方法は、カールフィッシャー (KF) 法、イオンクロマトグラフィー (IC)、ガスクロマトグラフィー (GC) の 3 種類である。KF 法の定量対象成分は水である。KF 法では、発生させた熱分解ガスをそのままメタノール溶液にバブリングさせることでガス中の水分を吸収させ、その後、メタノール中の水分量を滴定することで水の定量値を導出した。IC 及び GC で定量を行う際には、発生させた熱分解ガスをキャリアガスとともにガスバッグへ捕集した (図 2.2)。ガスバッグには GL サイエンス製のスマートバッグ PA を用いた。目的の温度範囲でのガス捕集を終えた後、ガスバッグに捕集された熱分解ガスの体積をガスメータで計量し、そのうち 1L を量り取り、IC 及び GC で目的成分に対する定量操作を行った。IC の定量対象成分は塩化水素である。IC では、捕集したガスサンプルを超純水に接触させることでガス中の塩化水素を吸収させ、その後、水溶液中の塩化物イオン濃度を測定することで水の定量値を導出した。GC の定量対象成分は、一酸化炭素、二酸化炭素、1,3-ブタジエン、メタン、エチレン、1-ブテン、エタン及びプロピレンである。GC では、標準ガス試料を基に作成した検量線により各成分の定量を行った。



図 2.2 環状炉法による試験例

表 2.5 環状炉法における定量方法と対象ガス成分

定量方法	定量対象のガス成分
カールフィッシャー (KF) 法	水
イオンクロマトグラフィー (IC)	塩化水素
ガスクロマトグラフィー (GC)	一酸化炭素、二酸化炭素、1,3-ブタジエン、メタン、エチレン、1-ブテン、エタン、プロピレン

2.1.3 結果及び考察

2.1.3.1 Py-GC-MS によるガスクロマトグラムの作成結果

図 2.3～図 2.10 に各材料で作成したガスクロマトグラムを示す。ガスクロマトグラム中のピークには同定された成分の名称もしくは化学構造式が示されている。このうち、赤色で示されている成分は平成 30 年度試験で定量を行った成分である。

(a) アクリル

図 2.3 及び図 2.4 にアクリルのガスクロマトグラムを示す。図 2.3 は無機ガス及び低沸点の有機ガスを対象成分としたカラム (CP-Pore BOND Q) によるクロマトグラムである。無機成分として水及び二酸化炭素が検出された。ただし、後述するとおり、水の定量結果は検出限界以下であったため、ここに現れているピークはほぼバックグラウンド (キャリアガス) 由来のものと思われる。また、図 2.4 は中～高沸点の有機成分用のカラム (UA-5(MS/HT) 5% diphenyl dimethyl polysiloxane) によるクロマトグラムである。このカラムではメタクリル酸メチルの大きなピークが見られ、有機成分としてはほぼこの一成分のみが放出されていることを示唆する。メタクリル酸メチルはアクリルのモノマーに相当する物質である。メタクリル酸メチル以外の物質として、文献⁽²⁻²⁾ではメタクリル酸メチルの二量体が微量に検出されるケースも散見されたが、本試験では検出されなかった。総じて、アクリルの試験結果では、温度の違いにより放出ガスに含まれる化合物種が大きく変化することはなかった。

(b) 難燃アクリル

図 2.5 及び図 2.6 に難燃アクリルのガスクロマトグラムを示す。図 2.5 は無機ガス及び低沸点の有機ガスを対象成分としたカラムによるクロマトグラムである。無機成分としては、アクリルと同様に水及び二酸化炭素が検出されている。ただし、後述するとおり、水の定量結果は検出限界以下であったため、ここに現れているピークはほぼバックグラウンド (キャリアガス) 由来のものと思われる。また、低沸点の有機成分として、プロペン、アセトアルデヒド及び 2-メチルプロペンのピークが現れた。これらのピークはアクリルのガスクロマトグラムには現れなかったため、難燃アクリルに配合されている難燃成分由来のピークと考えられる。一方で、図 2.6 は中～高沸点の有機成分用のカラムによるクロマトグラムである。このカラムでは、アクリルでの結果と同様に、すべての温度帯でメタクリル酸メチルのピークが現れた。また、温度範囲①の 150℃～250℃で捕集したガスからは塩素化リン酸エステル類 (りん酸トリス(1-メチル-2-クロロエチル等) が検出された。ハロゲン化炭化水素やリン酸エステル類は難燃化添加剤として一般的に使用される物質であり、今回検出された物質も同様の添加剤であると考えられる。さらに、温度範囲②の 250℃～340℃の範囲ではカンフェン及びその類似化合物と同定されるピークが現れた。これらの化合物は、一般的に植物精油に含まれる成分である。植物精油の高分子材料への応用としては、植物

精油をエポキシ化して添加することで材料の耐熱性の向上（熱が加わっても変形しにくくなる）を見込めることが知られている。以上のような塩素化リン酸エステルやカンフェン類は、試験材料に配合されている難燃剤由来の成分と考えられる。

(c) ポリカーボネート

図 2.7 及び図 2.8 にポリカーボネートのガスクロマトグラムを示す。図 2.7 は無機ガス及び低沸点の有機ガスを対象成分としたカラムによるクロマトグラムである。無機成分としては水及び二酸化炭素、低沸点の有機成分としてメタンのピークが現れた。ただし、後述するとおり、水の定量結果は検出限界以下であったため、ここに現れているピークはほぼバックグラウンド（キャリアガス）由来のものと思われる。図 2.8 は中～高沸点の有機成分用のカラムによるクロマトグラムである。ガスクロマトグラム中に検出される成分は主に芳香族化合物であり、ポリカーボネートのベンゼン環構造を反映しているものと考えられる。このうち、温度範囲①の 440°C～500°Cでは、ビスフェノール A 及びその類似化合物（4-*tert*-ブチルフェノール、4- α -クミルフェノール等）のピークが比較的強く現れた。ビスフェノール A は、ポリカーボネートのモノマーに相当する成分であり、2つのベンゼン環を有する。温度範囲②の 500°C～600°Cでは、先の温度範囲に比較して、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノール等の成分のピークが強くなるのが特徴的である。これらの化合物は、構造中にはベンゼン環を1つしか持たず、ビスフェノール A よりも分解が進んだ化合物であるといえる。一方で、ビスフェノール A の強度は先の温度範囲に比較すると小さくなる。また、この温度範囲①及び温度範囲②では 2,3-ジヒドロベンゾフランが検出されている。2,3-ジヒドロベンゾフランはポリカーボネートの工業的な製法で用いられるモノマー材料であり、今回検出されたものはその残留分と考えられる。温度範囲③の 600°C～650°Cでは、放出ガスの主成分がベンゼンやトルエンといった比較的単純な芳香族化合物であることが示唆される。以上のように、ポリカーボネートのガスクロマトグラムでは、温度範囲①から温度範囲③にかけて高温側へと移行するに従い、高分子成分から低分子成分へとガス成分が変化していくのが特徴である。この特徴は、高温条件下では材料の熱分解がより急速に進行した結果であると解釈できるものと思われる。

(d) クロロプレングム

図 2.9、図 2.10 にクロロプレングムのガスクロマトグラムを示す。図 2.9 は無機ガス及び低沸点の有機ガスを対象成分としたカラムによるクロマトグラムである。無機成分としては水及び二酸化炭素が主に検出された。ただし、後述するとおり、水の定量結果は検出限界以下であったため、ここに現れているピークはほぼバックグラウンド（キャリアガス）由来のものと思われる。また、低沸点の有機成分としてメタン、イソプレン、ブタジエン、クロロプレンのピークが現れた。このうち、クロロプレンはクロロプレングムのモノマー成分に相当し、クロロプレン中の塩素が脱離した場合はブタジエンとして検出されるもの

と考えられる。クロロプレン及びブタジエンは、温度範囲②の 320℃～520℃以上の温度で検出されており、この温度以上でゴムのポリマー構造の分解が発生していることが示唆される。図 2.10 は中～高沸点の有機成分用のカラムによるクロマトグラムである。温度範囲①の 120℃～320℃では、図中に示したようなフェニルアミン類化合物 (N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン) のピークが強く現れた。フェニルアミン類はゴムに添加すると材料の老化防止効果があることが知られており⁽²⁻⁵⁾、今回検出された成分もそのような意図で使用されている添加剤由来のものであると考えられる。温度範囲②の 320℃～520℃の温度では、トルエン、スチレン、リモネン及びリモネンの塩化物が検出されている。スチレンは、スチレンゴムのモノマーに相当する成分である。一般に、ゴム材料は複数種のモノマー材料を共重合させることで、その機能にバリエーションを持たせられることが知られている (例：クロロプレン-スチレン複合ゴム等)。今回検出されたスチレンもそのような共重合された成分であるものと思われる。また、リモネン及びリモネンの塩化物は化学構造がスチレンによく似た物質であり、スチレン同様にモノマー材料として使用されたものである可能性が考えられる。温度範囲③の 520℃～710℃では、二酸化炭素のピークが顕著に現れた。平成 29 年度試験結果でも同温度帯で同様に二酸化炭素の放出量が大きくなることが示唆されている。同年度の報告書では、この二酸化炭素の放出は、材料に添加剤として含まれている炭酸カルシウムの熱分解によるものであると推定している。

アクリル

(無機成分及び低沸点有機成分用のカラム)

カラム : CP-Pore BOND Q

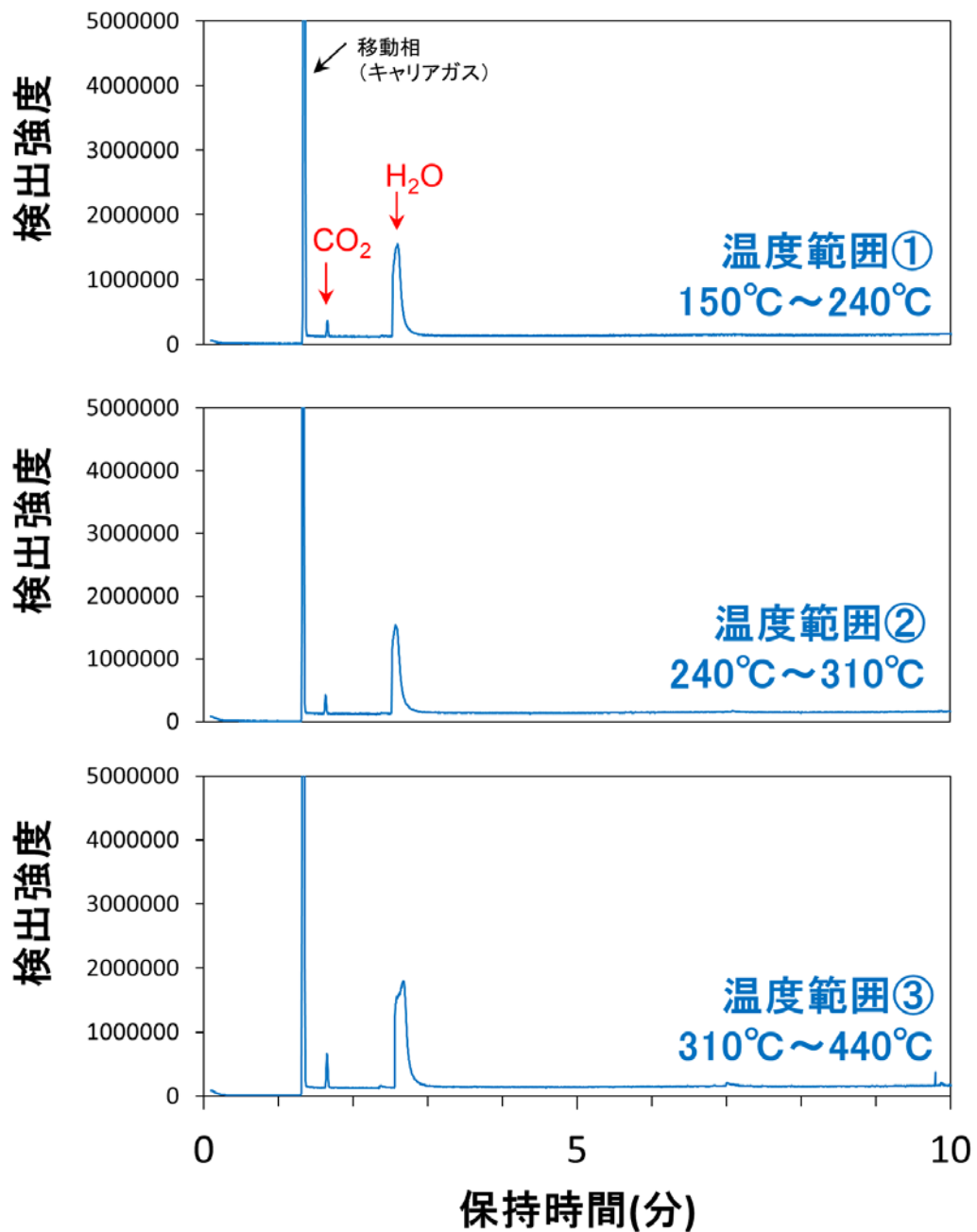


図 2.3 アクリルのガスクロマトグラム (無機成分及び低沸点有機成分)

アクリル (中～高沸点の有機成分用のカラム)

カラム : UA-5(MS/HT) 5% diphenyl dimethyl polysiloxane

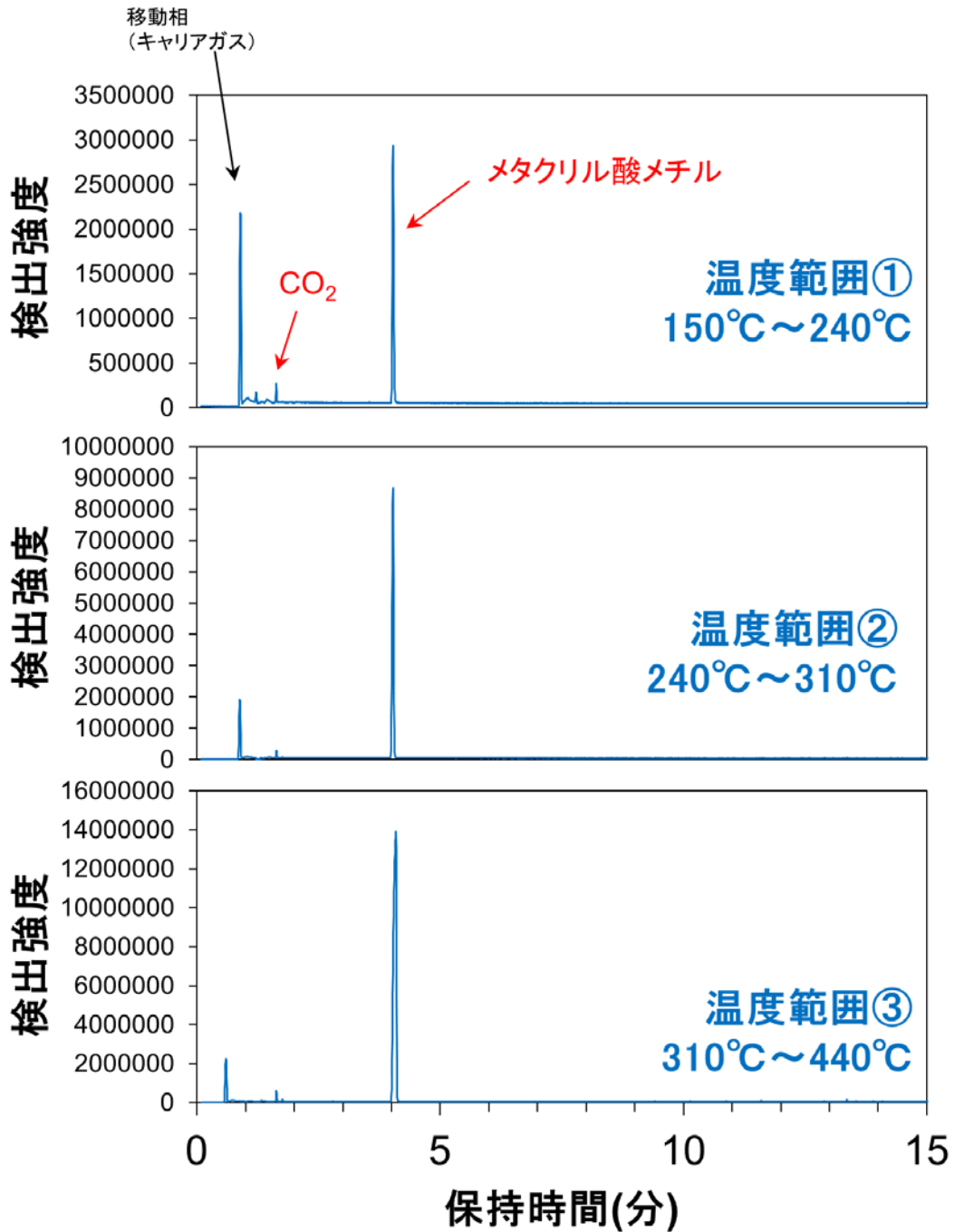


図 2.4 アクリルのガスクロマトグラム (中～高沸点成分)

難燃アクリル (無機成分及び低沸点有機成分用のカラム)

カラム : CP-Pore BOND Q

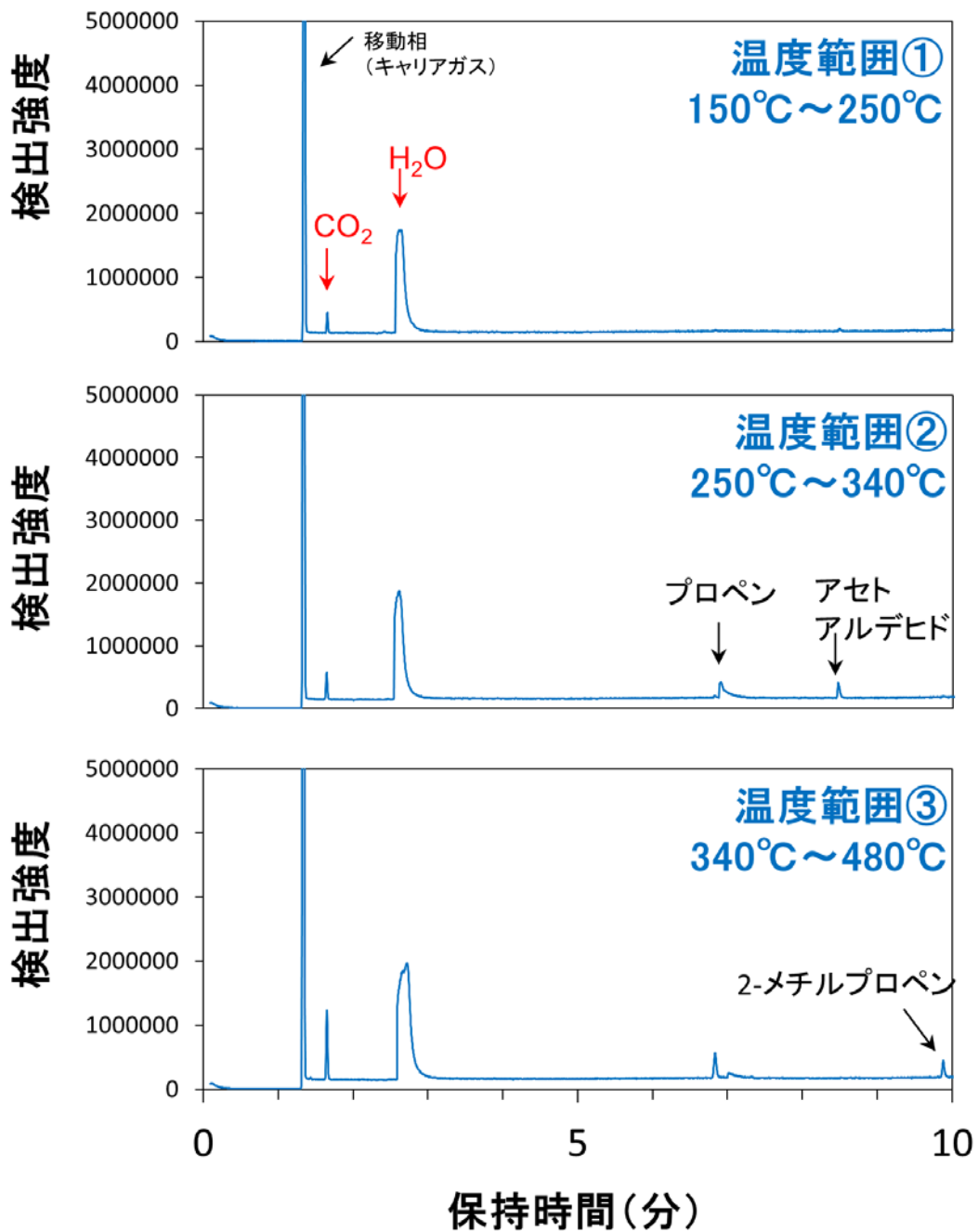


図 2.5 難燃アクリルのガスクロマトグラム (無機成分及び低沸点有機成分)

難燃アクリル (中～高沸点の有機成分用のカラム)

カラム : UA-5(MS/HT) 5% diphenyl dimethyl polysiloxane

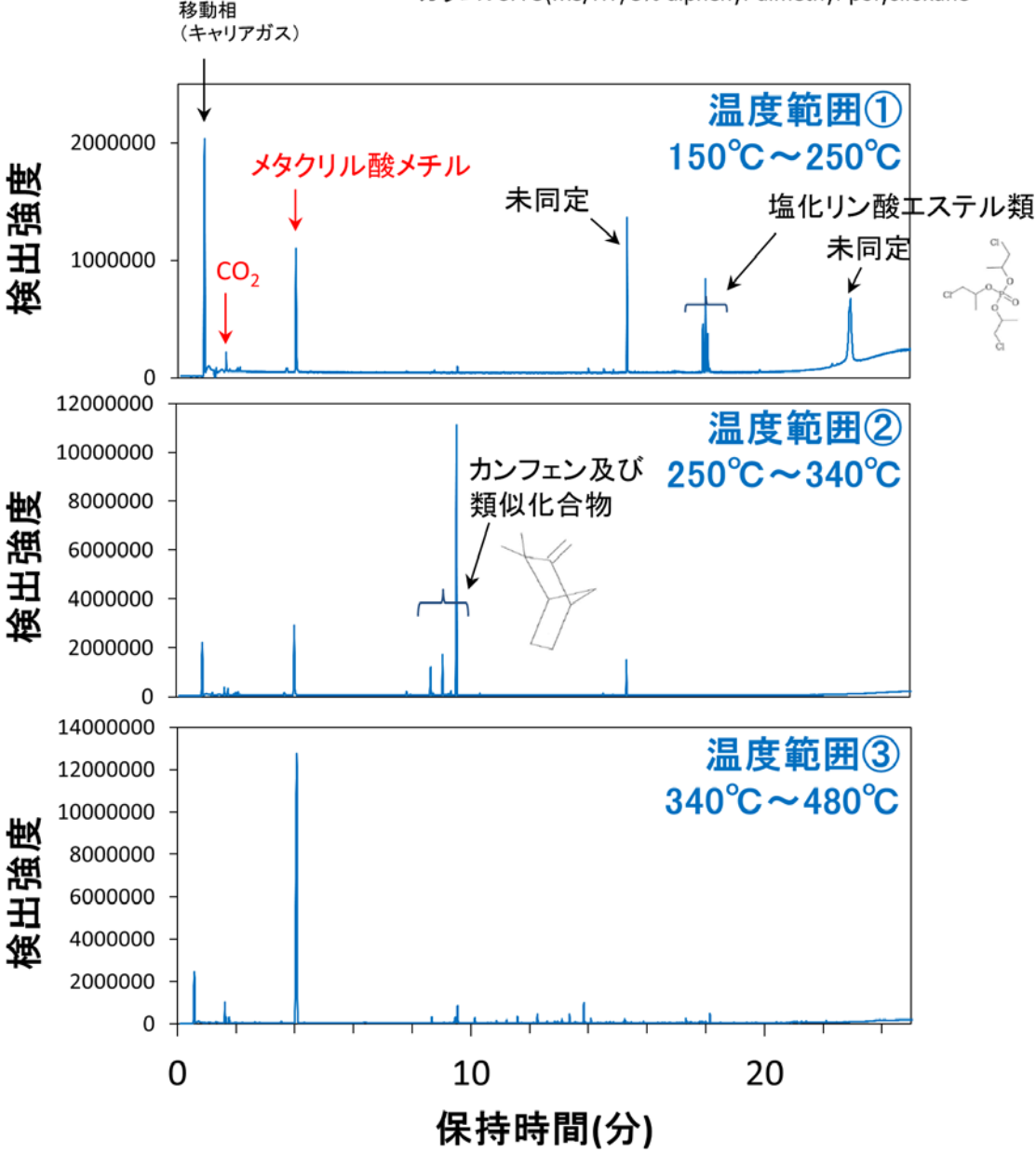


図 2.6 難燃アクリルのガスクロマトグラム (中～高沸点有機成分)

ポリカーボネート (無機成分及び低沸点有機成分用のカラム)

カラム: CP-Pore BOND Q

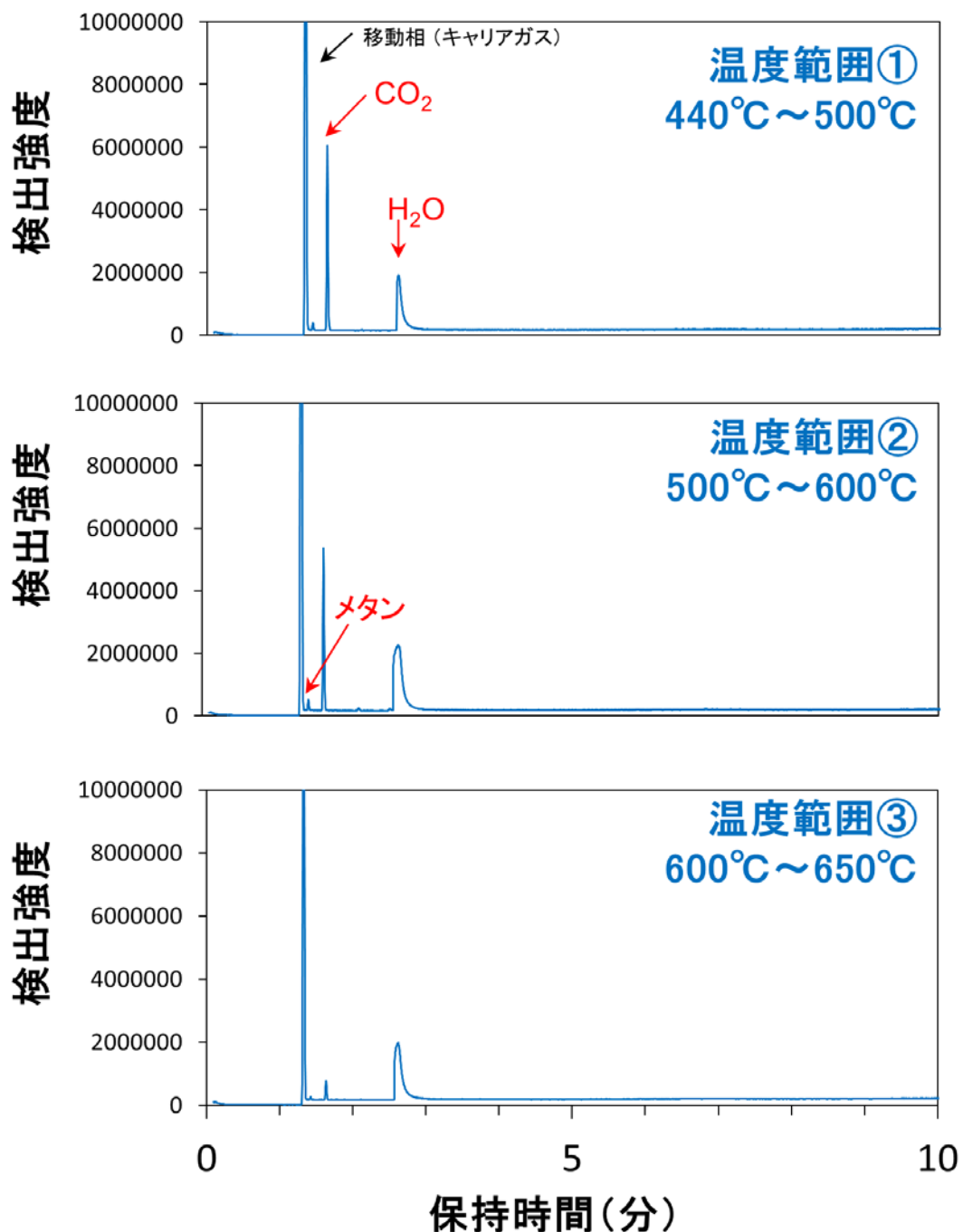


図 2.7 ポリカーボネートのガスクロマトグラム (無機成分及び低沸点有機成分)

ポリカーボネート (中～高沸点の有機成分用のカラム)

カラム: UA-5(MS/HT) 5% diphenyl dimethyl polysiloxane

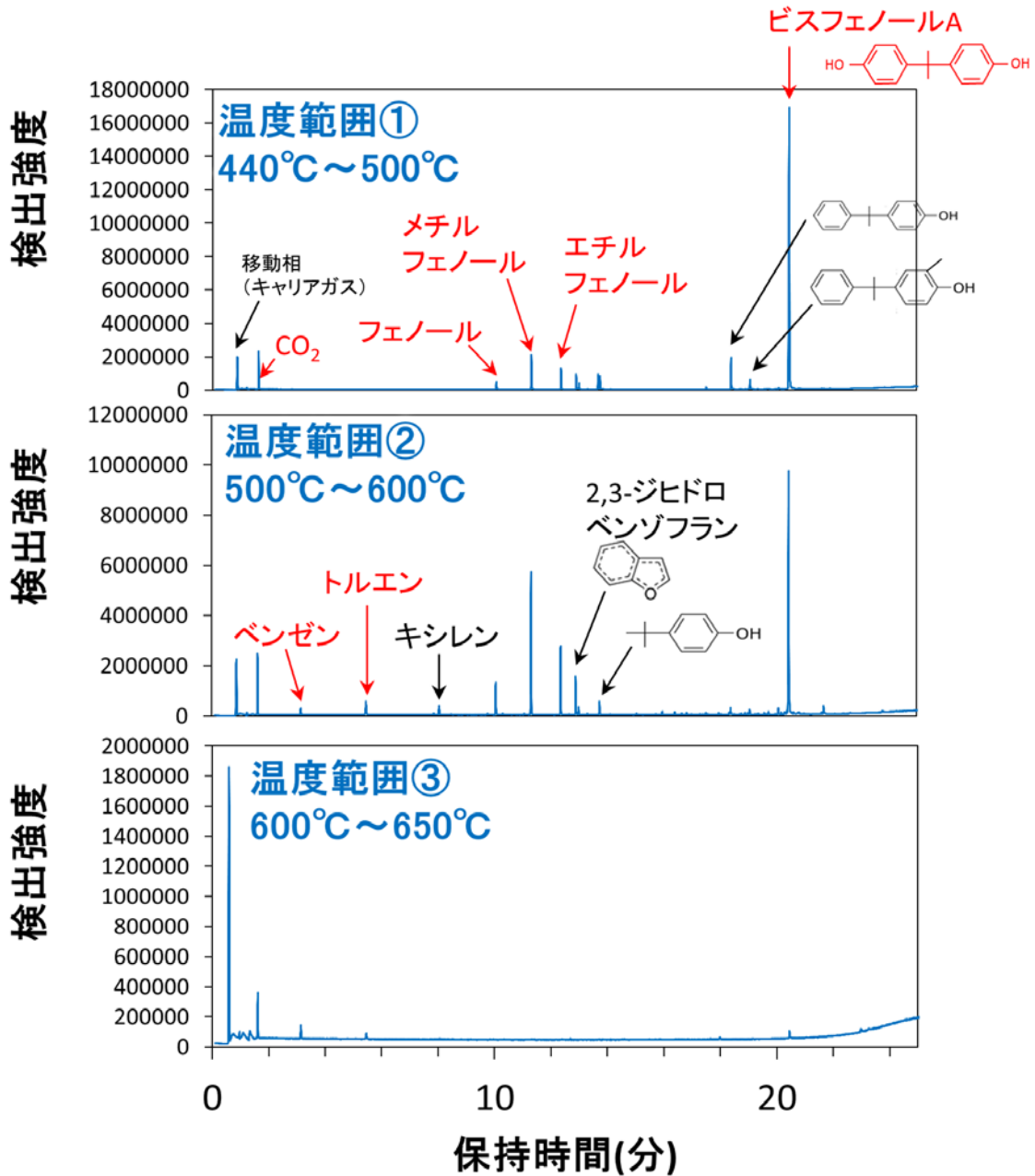


図 2.8 ポリカーボネートのガスクロマトグラム (中～高沸点有機成分)

クロロプレンゴム (無機成分及び低沸点有機成分用のカラム)

カラム : CP-Pore BOND Q

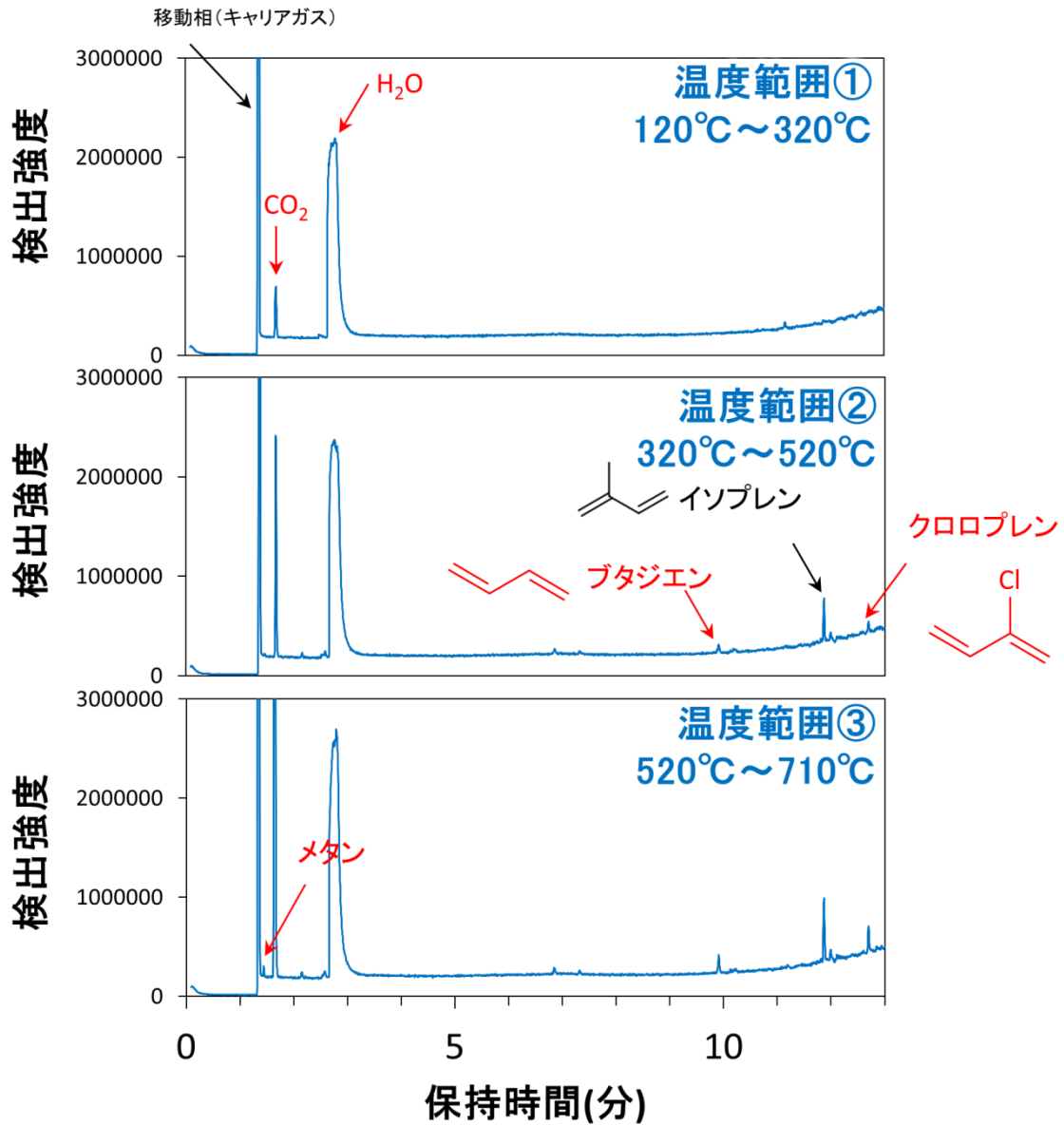


図 2.9 クロロプレンゴムのガスクロマトグラム (無機成分及び低沸点有機成分)

クロロプレンゴム (中～高沸点の有機成分用のカラム)

カラム: UA-5(MS/HT) 5% diphenyl dimethyl polysiloxane

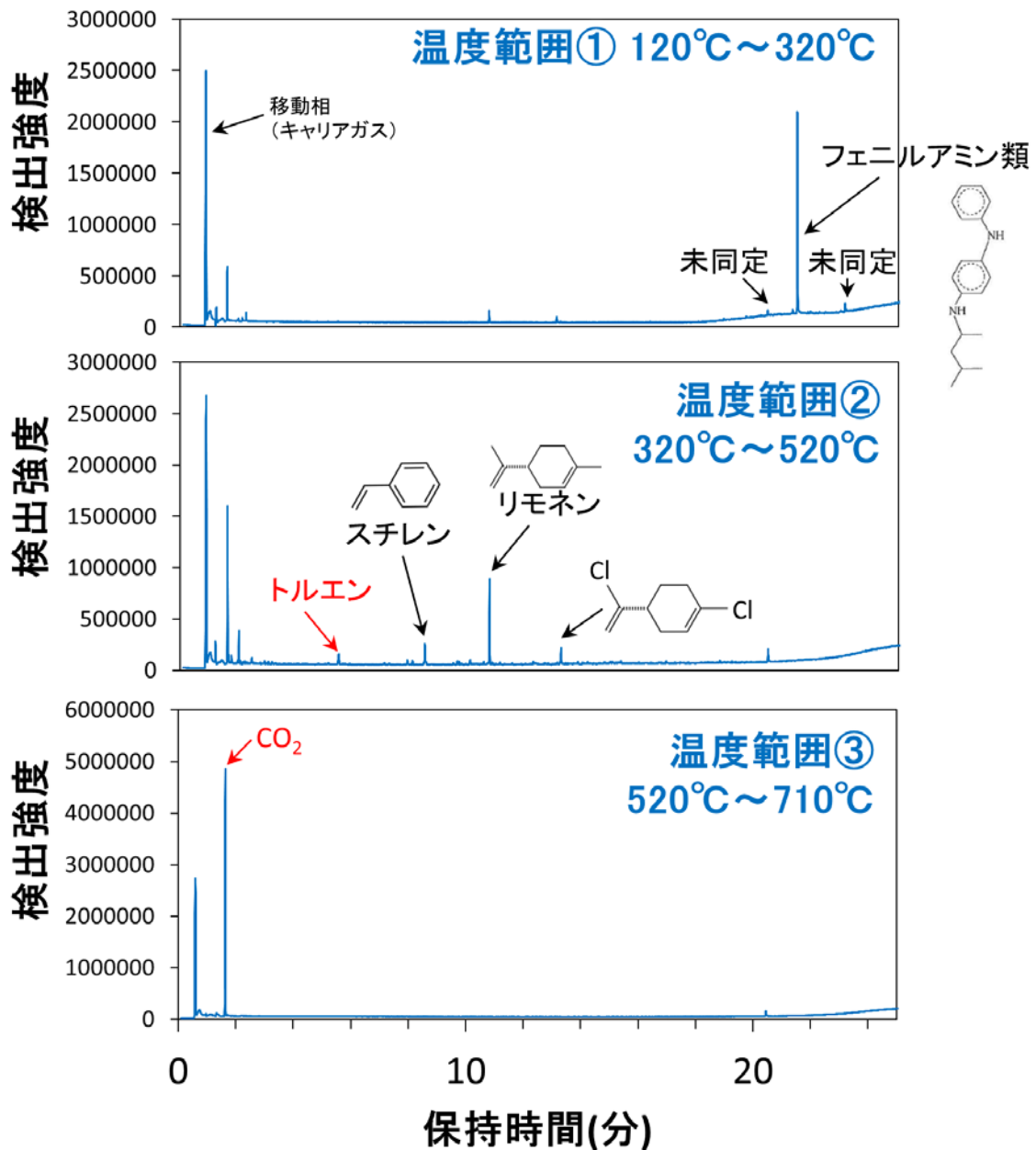


図 2.10 クロロプレンゴムのガスクロマトグラム (中～高沸点有機成分)

2.1.3.2 熱分解ガス成分の定量結果

表 2.6～表 2.9 に各材料の定量結果を示す。表中の定量値は、材料の初期重量に対する wt% で示されている。また、難燃アクリル、ポリカーボネート及びクロロプレングムの結果については次の処理によって算出した「その他の有機ガス成分」の値を併記してある。「その他の有機ガス成分」は、各温度範囲について平成 29 年度試験で測定された材料の重量減少量 (TG) から、本年度定量済みの成分の定量値を減算することで算出した。例として、表 2.7 の難燃アクリルの温度範囲①についての処理方法を記す。この温度範囲において平成 29 年度試験で測定された TG は 4% であった。一方で、本年度定量された成分は、メタクリル酸メチルが 1.8%、トルエンが 0.001%、不燃性ガス (水、二酸化炭素、塩化水素の総和) が 0.1% であった。よって、「その他の有機ガス成分」は次式で計算される。

$$\text{その他の有機ガス成分 (\%)} = 4 - (1.8 + 0.001 + 0.1) = 2.1$$

以上のような処理により、難燃アクリル、ポリカーボネート及びクロロプレングムについては、表中の右下に示される Total は 100% となる。

(a) アクリル

表 2.6 にアクリルの熱分解ガスの定量値を示す。アクリルの熱分解ガスにおいて最も大きな放出量が測定された成分はメタクリル酸メチルである。メタクリル酸メチルの定量値を全ての温度範囲で積算すると、Total で 97.7% となる。ここに平成 29 年度試験で測定された固体残渣の量 3% を加算すると、Total は 100% 近くになり、ほぼマスバランスが取れる。この定量結果は、ガスクロマトグラムでもメタクリル酸メチル以外には大きなピークが見られないことから妥当であると判断される。

(b) 難燃アクリル

表 2.7 に難燃アクリルの定量結果を示す。難燃アクリルにおいても、本年度に定量した成分の中で最も放出量が大きかったものはメタクリル酸メチルである。メタクリル酸メチルの定量値を全ての温度範囲で積算するとその Total は 40.8% となる。残りのうち 2% は固体残渣、平成 30 年度に定量された他の成分が 7.5% である。よって、「その他の有機ガス成分」が 49.7% を占めると計算される。ガスクロマトグラムと比較すると、「その他の有機ガス成分」はそのほとんどが材料に添加された難燃剤由来の成分であることが示唆される。特に、難燃剤成分に含まれる塩素には気相中での燃焼反応の進行を阻害する効果があることが知られている⁽²⁻⁶⁾。材料が完全燃焼した場合は材料中に含まれていた炭素は最終的に二酸化炭素として放出されるが、不完全燃焼になった場合は一酸化炭素として放出される。難燃アクリルでは一酸化炭素の放出量がアクリルよりも大きくなることは、これらの難燃剤成分による燃焼反応への影響が現れたものであると考えられる。なお、試験材料として用いた難燃アクリルの MSDS には、材料として約 20% の塩素化リン酸エステル及び約 75% の「アクリル系樹脂板」が含まれていることが記載されている。MSDS で記述される「アクリル

系樹脂板」が、純粋なアクリルとカンフェン類（前節で先述。耐熱性向上を目的とした添加剤として使用される。）の混合物を指すものであると仮定すると、メタクリル酸メチルの定量値は約 40%（40.8%）であったので、単純計算によりカンフェン類の含有量は約 35%と推定される。

(c) ポリカーボネート

表 2.8 にポリカーボネートの定量結果を示す。ポリカーボネートでは、主成分にあたるビスフェノール A の割合は 16.1%に留まり、他の諸成分も比較的大きい放出量を示す点の特徴的である。これはアクリル及び難燃アクリルの定量結果とは対照的である。アクリル及び難燃アクリルでは主となる一成分（メタクリル酸メチル）の放出量が、Total に対して大きな割合を占めるのが特徴であった。なお、平成 30 年度定量されたポリカーボネートの熱分解ガス成分を全て積算すると Total は 51.8%となる。残りのうち 25%は固体残渣である。平成 29 年度の試験結果より、固体残渣は空気雰囲気下ではほぼ残らないことから、その主成分は炭化物であると推測される。よって 23.2%が「その他の有機ガス成分」であるが、ガスクロマトグラムを見るとその内訳はビスフェノール A の類似化合物及び 2,3-ジヒドロベンゾフラン（前節で先述。製造時に添加されたモノマー材料が残留したもの）であると示唆される。

(d) クロロプレンゴム

表 2.9 にクロロプレンゴムの定量結果を示す。平成 30 年度定量された成分の総和は 8.5%である。残りのうち、43%が固体残渣である。なお、平成 29 年度試験では空気雰囲気中で熱分解試験を行った場合でも 29%の固体残渣（灰分）が生じる結果が得られている。これらの灰分の主成分は材料中に含まれる炭酸カルシウムが熱分解することにより生じた酸化カルシウムであると推測される。また、定量結果及び固体残渣を踏まえると、48.5%が「その他の有機ガス成分」となる。その内訳は、ガスクロマトグラムより、フェニルアミン類化合物（前述。ゴム老化防止用の添加剤）、スチレン、リモネン等の共重合成分であると考えられる。

表2.6 アクリルの熱分解ガスの定量結果

	温度範囲① 150℃～240℃	温度範囲② 240℃～310℃	温度範囲③ 310℃～440℃	Total
可燃性ガス				
メタクリル酸メチル	6.7	22.0	69.0	97.7
トルエン	0.001	0.00004	0.001	0.002
一酸化炭素	-	-	0.01	0.01
不燃性ガス				
水、二酸化炭素	0.003	0.002	0.1	0.1
固体残渣 (平成29年度試験結果)				3
Total				100.8

-) 定量限界以下

表2.7 難燃アクリルの熱分解ガスの定量結果

可燃性ガス	温度範囲① 150℃～250℃	温度範囲② 250℃～340℃	温度範囲③ 340℃～480℃	Total
メタクリル酸メチル	1.8	5.0	34.0	40.8
トルエン	0.001	0.01	0.001	0.01
その他の有機ガス成分	2.1	21.1	26.5	49.7
一酸化炭素	-	0.1	2.6	2.7
不燃性ガス 水、二酸化炭素、塩化水素	0.1	0.9	3.9	4.8
TG (平成29年度試験結果)	4	27	67	
固体残渣 (平成29年度試験結果)				2
Total				100

-) 定量限界以下

表2.8 ポリカーボネートの熱分解ガスの定量結果

可燃性ガス	温度範囲① 440℃～500℃			温度範囲② 500℃～600℃		温度範囲③ 600℃～650℃		Total
ビスフェノールA	11.0	5.1	-					16.1
メチルフェノール	3.4	8.7	0.004					12.1
エチルフェノール	1.8	3.4	-					5.2
フェノール	0.9	2.7	-					3.6
トルエン	0.01	0.9	0.1					1.0
ベンゼン	0.004	0.3	0.1					0.4
メタン	0.5	0.8	0.2					1.5
その他の有機ガス成分	10.4	12.1	0.7					23.2
一酸化炭素	0.1	0.8	0.2					1.1
不燃性ガス	5.6	5.3	0.2					11.1
TG (平成29年度試験結果)	34	40	1					
固体残渣 (平成29年度試験結果)								25
Total								100

-) 定量限界以下

表2.9 クロロブレンゴムの熱分解ガスの定量結果

可燃性ガス	温度範囲① 120°C~320°C	温度範囲② 320°C~520°C	温度範囲③ 520°C~710°C	Total
クロロブレン	0.01	0.2	-	0.2
ブタジエン	0.002	0.1	0.0003	0.1
ベンゼン	0.003	0.02	0.002	0.03
トルエン	0.001	0.1	0.001	0.1
メタン	-	0.1	0.02	0.1
エタン	-	0.1	-	0.1
エチレン	-	0.1	-	0.1
プロピレン	0.002	0.1	0.001	0.1
ブテン	0.001	0.03	-	0.03
その他の有機ガス成分	13.7	25.5	9.3	48.5
一酸化炭素	-	0.02	0.5	0.5
不燃性ガス	0.2	1.7	5.2	7.1
水、二酸化炭素、塩化水素				
TG (平成29年度試験結果)	14	28	15	
固体残渣 (平成29年度試験結果)				43
Total				100

-) 定量限界以下

2.1.3.3 熱分解ガス成分の放出速度

各材料の初期重量 (0.1mg) 及び昇温速度 (10°C/min) が既知であるため、前節の定量値より各温度範囲での熱分解ガス成分の放出速度 (g/s) を計算することができる。実際には、熱分解ガス成分の放出速度は材料の昇温速度によって左右されるが、ここでは今回の試験条件下での放出速度を計算し、試験材料ごとの傾向の違いについて把握する。

図 2.11 に熱分解ガス成分の放出速度の計算結果を示す。図中には各材料において放出量の大きい成分のみを選択してプロットした。図中赤色のプロットはアクリル、黄色のプロットは難燃アクリルのデータである。アクリル及び難燃アクリルから放出される熱分解ガスの主成分はメタクリル酸メチルであるが、その放出速度は温度上昇にともなって単調増加することが特徴である。なお、難燃アクリルから放出される「その他の有機ガス成分」の放出速度は温度範囲② (250°C~300°C) で最大となる。先述のとおり、難燃アクリルの「その他の有機成分」は主に難燃剤由来の成分であると推定される。よって、難燃アクリルの熱分解では、比較的低温領域では難燃剤成分の放出が顕著であり、より高温領域になると難燃剤成分よりもメタクリル酸メチルの放出速度ほうが大きくなることが示唆される。また、図中青色のプロットはポリカーボネートのデータである。先述のとおり、ポリカーボネートの熱分解は複数種類の成分が放出されることが特徴であり、一つ一つの成分についてはその放出速度は見かけ上小さくなる。さらに、図中緑色のプロットはクロロプレンゴムのデータである。クロロプレンゴムは温度範囲③ (520°C~710°C) まで熱分解反応が進行するが、可燃性ガスの放出速度は温度範囲② (320°C~520°C) で最大となる。この傾向は、温度範囲③は主に炭酸カルシウムが熱分解する段階であり、この段階で放出されるガスはほぼ二酸化炭素であることを反映している。

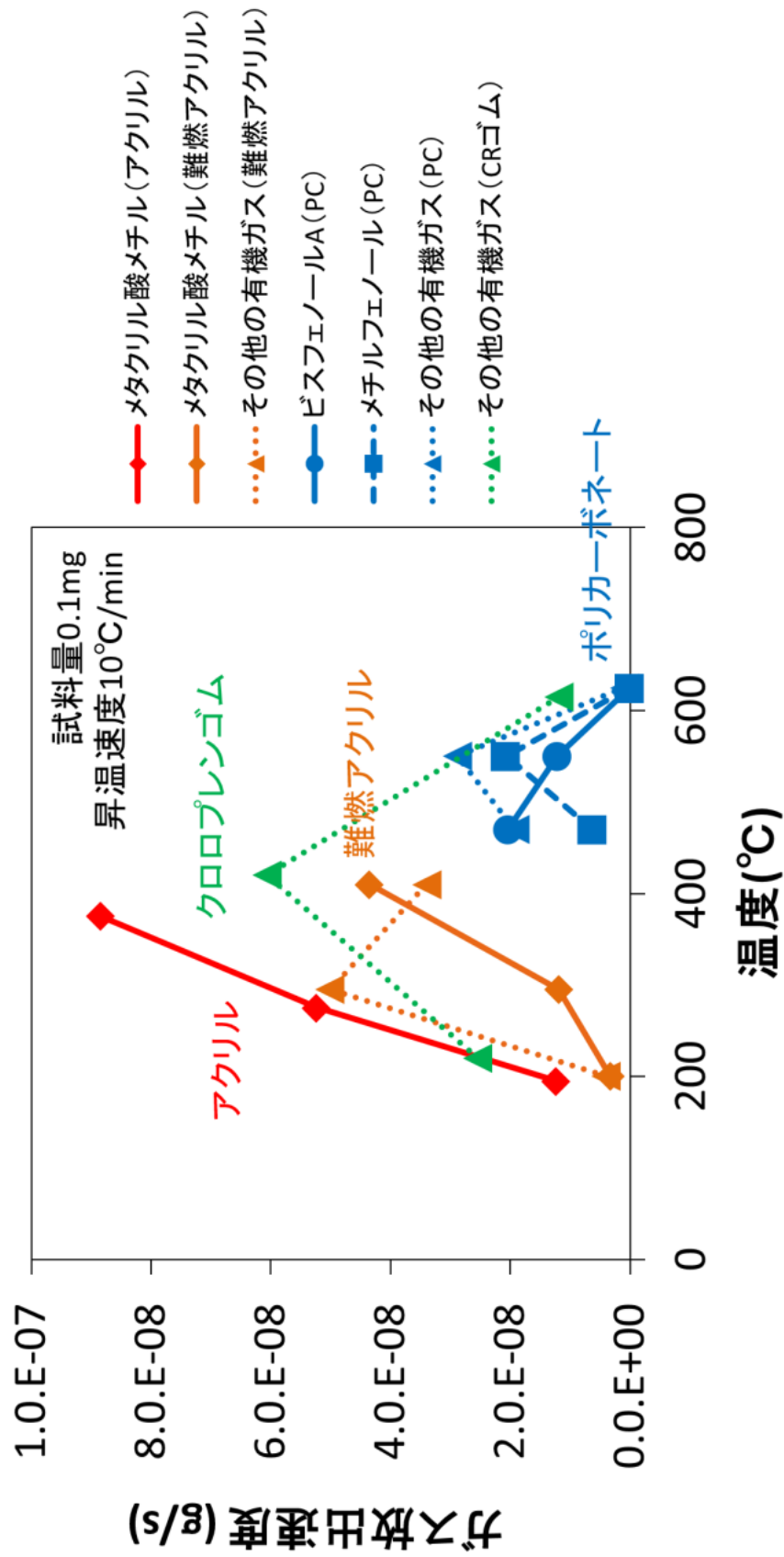


図 2.11 各熱分解ガス成分の放出速度

2.1.3.4 仮想グローブボックスからの熱分解ガス放出量の試算

2.1.3.2 節のように、各グローブボックス構成材料から発生する熱分解ガスの量についての知見が得られた。しかしながら、実際のグローブボックスでは使用されている各材料の重量比が異なる。例えば、グローブ材よりもパネル材のほうがグローブボックス全体の重量に占める割合は大きい。そのため、実際の火災時にはパネル材由来のガス成分の発生量は大きく、グローブ材由来の成分の発生量は小さくなると予想される。このような材料の質量比による影響について本節で検討する。

ここで、仮想のグローブボックス一つに使われている構成材料が全て熱分解すると仮定し、各熱分解ガス成分の発生量を試算する。図 2.12 に仮想したグローブボックスの構造を示す。なお、グローブボックスの構造を仮定するにあたり、日本原燃株式会社が作成した資料中に示されるグローブボックスの構造概要を参考にした⁽²⁻⁷⁾。仮想グローブボックスは $1\text{m} \times 1\text{m} \times 1\text{m}$ の立方体である。このうち、上面及び底面は厚さ 10mm のポリカーボネート板で構成されている。ポリカーボネートは、比較的燃えにくい、透過性が良い、ガラスと比べて強度が高いといった特性から、グローブボックスのパネル材として最も典型的に使用されうる材料である。また、仮想グローブボックスの残りの 4 面（前面、背面、側面 $\times 2$ 面）は、 50mm 厚の亚克力板が 5mm 厚のポリカーボネートに挟み込まれているような構造をしているものと仮定する。ここで、亚克力板は放射線に対する生体防護を目的として使用されることを考えている。一方で、亚克力は可燃性材料であるため、その両面を難燃性のポリカーボネートで覆うことで火災に対する防護性を向上させるような運用がなされることを想定している。このような三重構造を有する 4 面のうち、前面と背面には作業用のグローブポートが設置されるものとする。グローブポートの数は $4 \text{ 個/面} \times 2 \text{ 面} = 8 \text{ 個}$ とした。各グローブポートは直径 10 cm のサイズに穿たれており、クロロプレン製のグローブが装着されていると仮定する。グローブは厚さ 1mm とし、計算上は長さ 50cm の円筒形に近似した。なお、各材料の密度は、亚克力及びポリカーボネートが 1.2 g/cm^3 、クロロプレンゴムが 1.5 g/cm^3 であると仮定した。

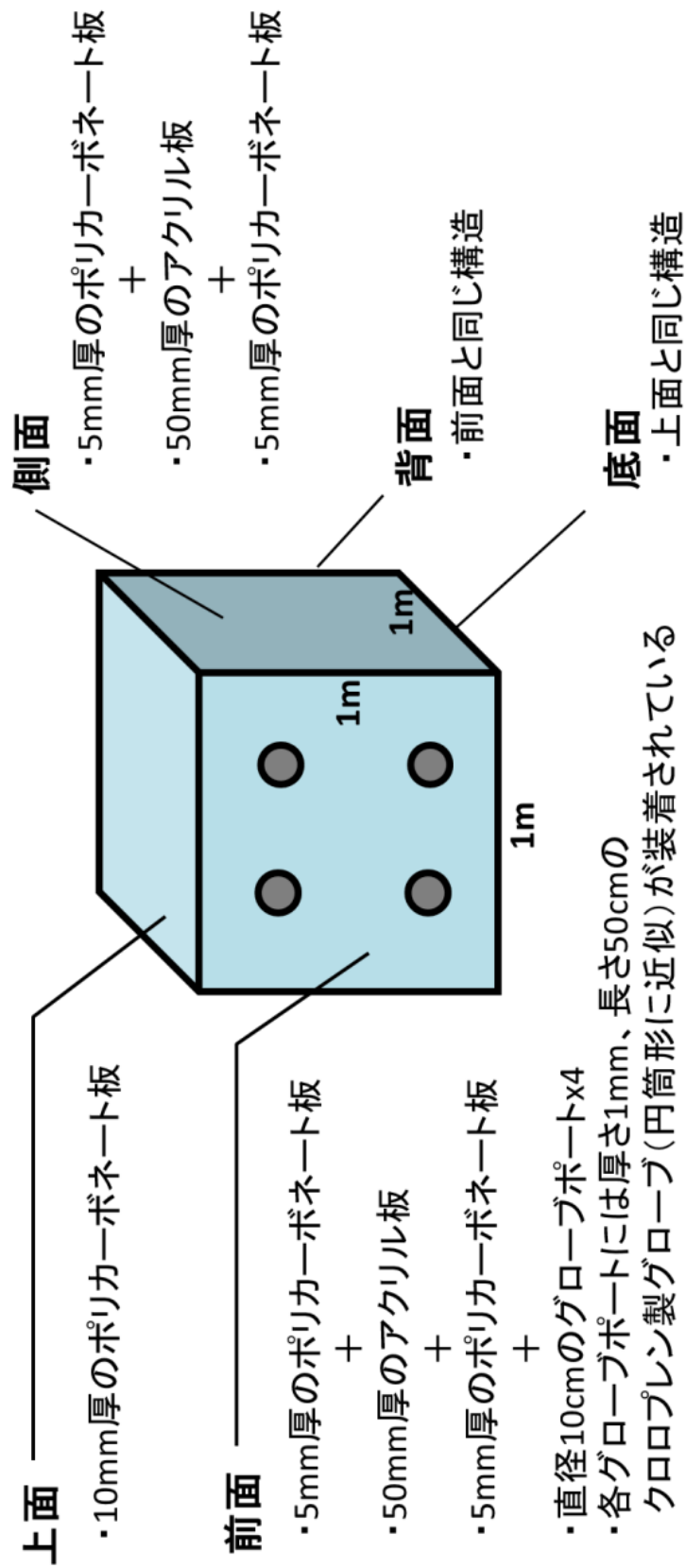


図 2.12 熱分解ガス発生量の試算に用いた仮想グローブボックス

以上のような仮定により、仮想グローブボックスを構成する各材料の初期重量は表 2.10 となる。また、この仮想グローブボックス 1 つが全て熱分解した場合に発生する各ガス成分の量は表 2.11 のように試算される。グローブボックスに使用される各材料の重量比の観点からすると、やはりパネル材の占める割合が大きく、熱分解ガスの発生量もパネル材由来の成分が大きくなることが示唆される。

表 2.10 仮想グローブボックス構成材料の初期重量

材料	初期重量
アクリル	116.9 kg
ポリカーボネート	71.2 kg
クロロプレンゴム	0.5 kg
Total	188.6 kg

表 2.11 仮想グローブボックスからの熱分解ガス放出量

熱分解ガス成分	放出量
メタクリル酸メチル	114.2 kg
その他の有機ガス成分 (ポリカーボネート)	16.5 kg
ビスフェノール A	11.5 kg
メチルフェノール	8.6 kg
エチルフェノール	3.7 kg
フェノール	2.5 kg
低分子炭化水素*	1.2 kg
一酸化炭素	0.8 kg
トルエン	0.7 kg
ベンゼン	0.3 kg
その他の有機ガス成分 (クロロプレンゴム)	0.2 kg
不燃性ガス成分**	8.0 kg
固体残渣	20.4 kg
Total	188.6 kg

*) メタン、エタン、エチレン、プロピレン、ブテン、クロロプレン、ブタジエンの合計

**) 水、二酸化炭素、塩化水素の合計

2.1.3.5 各熱分解ガス成分の燃焼性に関する文献値

前節のように、熱分解を起こす材料の重量が仮定できれば、事故時に放出される熱分解ガスの量を成分毎に推定することができる。ここで、放出された熱分解ガスがあるスケールを持った空間（工程室等）に蓄積すると仮定すると、各熱分解ガスの放出量は空間中のガス濃度に換算できる。ガス濃度は可燃性ガスの燃焼性に強く影響するパラメータであり、事故時の熱分解ガスによる二次燃焼の可能性等を検討する際に有用であると考えられる。

各種の純粋ガスについては、工業利用における化学物質の危険性評価の観点等から、そのガス濃度と燃焼性に関する調査が進められている。表 2.12 には、その一例として、本年度試験で定量された各ガス成分についての燃焼範囲と最小発火エネルギーの文献値を試験材料ごとに示す。なお、未定量成分については文献が見つかったものについてのみ示した。燃焼範囲とは、可燃性ガスと空気の混合系で爆発が生じうるガス濃度の範囲である。また、最小発火エネルギーとは、可燃性ガスがいかなる濃度においても爆発しなくなる下限のエネルギーを指す。いずれも工業利用が稀な物質については調査が行われていない場合が多い。また、沸点が高い物質については、対象物質をガス化させてこれらの測定を行うことが難しく、報告例が見つからないものと見受けられる。

表 2.12 主な熱分解ガス成分の燃焼性に関する文献値

試験材料	熱分解ガス成分	燃焼範囲 (vol%)	最小発火エネルギー (mJ)
アクリル	メタクリル酸メチル	1.7~12.5 ⁽²⁻⁸⁾	0.89~0.97 ⁽²⁻⁹⁾
	トルエン	1.1~7.1 ⁽²⁻⁸⁾	0.24 ⁽²⁻¹⁰⁾
	一酸化炭素	12.5~74.2 ⁽²⁻⁸⁾	< 0.3 ⁽²⁻⁸⁾
難燃 アクリル	メタクリル酸メチル	1.7~12.5 ⁽²⁻⁸⁾	0.89~0.97 ⁽²⁻⁹⁾
	トルエン	1.1~7.1 ⁽²⁻⁸⁾	0.24 ⁽²⁻¹⁰⁾
	一酸化炭素	12.5~74.2 ⁽²⁻⁸⁾	< 0.3 ⁽²⁻⁸⁾
ポリ カーボ ネート	ビスフェノール A	-	-
	メチルフェノール	-	-
	エチルフェノール	-	-
	フェノール	1.3~9.5 ⁽²⁻⁸⁾	-
	トルエン	1.1~7.1 ⁽²⁻⁸⁾	0.24 ⁽²⁻¹⁰⁾
	ベンゼン	1.2~8.0 ⁽²⁻⁸⁾	0.22 ⁽²⁻¹⁰⁾
	メタン	5~15 ⁽²⁻⁸⁾	0.29~0.31 ⁽²⁻¹⁰⁾
	一酸化炭素	12.5~74.2 ⁽²⁻⁸⁾	< 0.3 ⁽²⁻⁸⁾
クロロ プレン ゴム	クロロプレン	4.0~20.0 ⁽²⁻⁸⁾	-
	ブタジエン	1.1~16.3 ⁽²⁻⁸⁾	0.13 ⁽²⁻¹¹⁾
	トルエン	1.1~7.1 ⁽²⁻⁸⁾	0.24 ⁽²⁻¹⁰⁾
	ベンゼン	1.2~8.0 ⁽²⁻⁸⁾	0.22 ⁽²⁻¹⁰⁾
	メタン	5~15 ⁽²⁻⁸⁾	0.29~0.31 ⁽²⁻¹⁰⁾
	エタン	3.0~12.5 ⁽²⁻⁸⁾	0.26 ⁽²⁻¹⁰⁾
	エチレン	2.7~36.0 ⁽²⁻⁸⁾	0.07 ⁽²⁻¹⁰⁾
	プロピレン	2.4~10.3 ⁽²⁻⁸⁾	0.27 ⁽²⁻¹²⁾
	ブテン	1.6~10.0 ⁽²⁻⁸⁾	0.37 ⁽²⁻¹³⁾
	一酸化炭素	12.5~74.2 ⁽²⁻⁸⁾	< 0.3 ⁽²⁻⁸⁾
	(未定量) スチレン	0.9~6.8 ⁽²⁻⁸⁾	-
	(未定量) リモネン	0.7~6.1 ⁽²⁻¹⁴⁾	-

- : データなし

(2-X) : 文献番号

2.1.4 まとめ

平成 30 年度の試験では、昇温速度 10°C/min、不活性ガス雰囲気下の条件で試料を加熱し、熱分解ガスに含まれる主要成分の量の把握を行うとともにその放出速度を計算した。以下に各材料での熱分解ガス放出挙動の特徴をレビューし、まとめとする。

(a) アクリル

放出される熱分解ガスに含まれる成分は、ほぼメタクリル酸メチルのみである。その放出速度は昇温とともに単調増加する。今回の試験条件下では、ガス放出は 150°C~440°Cの温度範囲で進行し、この間に材料の初期重量の約 98%に相当する量がメタクリル酸メチルとして回収された。残りの約 2%は固体残渣（炭化物）であると考えられる。

(b) 難燃アクリル

難燃アクリルが全て熱分解した場合、初期重量の約 40%にあたるメタクリル酸メチルが放出される。また、アクリルと異なり、約 3%の一酸化炭素及び約 5%の不燃性ガス（水、二酸化炭素及び塩化水素）も放出される。固体残渣は約 2%である。残りの約 50%はその他の有機ガス成分と考えられるが、その主成分は塩素化リン酸エステル及びカンフェン類であると示唆される。これらの成分は、材料に添加されている難燃剤に由来するものである。今回の試験条件下では 150°C~480°Cの温度範囲で熱分解ガスの放出が進行し、メタクリル酸メチルの放出速度は昇温に従って大きくなった。一方で、難燃剤由来のガス成分は 150°C~340°Cの比較的低温領域で放出量が大きく、そのうち 250°C~340°Cの範囲で放出速度が最大になった。

(c) ポリカーボネート

ポリカーボネートが熱分解すると複数種類の芳香族化合物の放出が生じる。芳香族化合物のうち最も放出量の多い成分はビスフェノールAであり、他のフェノール類及びトルエン、ベンゼン等がそれに続く。これらの芳香族化合物は、ポリカーボネートのベンゼン環構造に由来する成分であると考えられる。これらの熱分解ガスの放出は 440°C~650°Cの範囲で進行するが、全体として高温領域ほど低分子の化合物の放出が顕著になる傾向がある。一方で、ガスクロマトグラムでは 2,3-ジヒドロベンゾフランの放出も検出されており、これについては工業的なポリカーボネートの製造工程において添加された成分が材料中に残留していたものと考えられる。また、こうした有機成分以外には、初期重量の約 11%に相当する不燃性ガス（水及び二酸化炭素）、約 1%に相当する一酸化炭素が定量されている。なお、不活性ガス雰囲気下での固体残渣は約 25%となる。よって、残りの約 63%が最初に述べた有機成分の Total での放出量と推定される。

(d) クロロプレンゴム

今回の試験材料に選定したクロロプレンゴムが全て熱分解した場合、約 7%の不燃性ガス（水、二酸化炭素及び塩化水素）と約 43%の固体残渣を生じる。不燃性ガスのうち二酸化炭素の放出は 520℃～710℃の温度範囲で顕著であり、この温度帯で材料に添加されている炭酸カルシウムの分解が進行することが示唆される。また、固体残渣は空気雰囲気下でも一部が残留することが確認されており、酸化カルシウム等を灰分として含むものと思われる。また、初期重量に対する残りの約 50%が有機ガス及び一酸化炭素となる。有機ガスの主成分は温度範囲により異なる。温度範囲 120℃～320℃ではその主成分はフェニルアミン類化合物であると示唆される。フェニルアミン類はゴムの老化防止を目的とした添加剤として利用される。温度範囲 320℃～520℃では、材料のモノマーに相当するクロロプレンのほか、スチレン、リモネン及びリモネンの塩化物がガス中に含まれるようになる。クロロプレンの放出は、ゴムのポリマー構造の分解が進行していることを示唆する。また、スチレンやリモネン等の成分は、クロロプレンと共重合されていた成分である可能性がある。温度範囲 520℃～710℃は先述のとおり二酸化炭素の放出が主となる温度帯であり、有機ガスの放出は顕著でない。以上により、クロロプレンゴムの熱分解においては、有機ガス成分の放出速度は 320℃～520℃の温度範囲で最大になるような変化を示す。

2.2 密封容器による熱分解ガス圧力測定試験

2.2.1 概要

本試験では、GB 構成材料（アクリル、難燃アクリル、ポリカーボネート及びクロロプレングム）を容器に密封した状態で加熱し、容器内圧力の変化を測定した。容器内圧力の変化は熱分解ガスの放出によるものであり、測定データより全熱分解ガスの発生量及び速度を計算するとともに、全熱分解ガスの平均分子量の推定を行った。

全熱分解ガスの平均分子量は、GB 火災時のプラント内移行経路について熱流動解析するうえで必要な情報であると考えられる。熱流動解析では系内のエネルギー保存の方程式を解くことになるが、その際に考慮すべきエネルギーは熱エネルギー及び運動エネルギーである。このうち、気体の運動エネルギー及び熱エネルギーの授受を記述するにあたり、気体の質量に関するデータが必要になると考える。また、一部の熱流動解析ソフトでは気体の拡散係数等を分子量の値から近似計算する場合があります、そのような場合には本試験により得られた平均分子量の値を入力することができる。

2.2.2 試験方法

2.2.2.1 試験方法の概要

試験材料を密封容器（不活性ガス雰囲気）に入れた状態で加熱し、材料から発生する熱分解ガスにより、容器内圧が上昇していく挙動を圧力計により観察した。

2.2.2.2 試験材料

試験材料は、2.1.1 節に示した熱分解ガス定量分析試験で用いた材料と同じものを用いた。いずれの試験材料も小片状に削り出したものを使用した。これは平成 29 年度試験と材料の形状条件を合わせるためである。試験に使用した試料量は約 2 g である。厳密な試料量は、各材料の試験結果とともに図中に示す。

2.2.2.3 密封容器

図 2.13 に試験に使用した密封容器を示す。密封容器は、材質を SUS310S とし、約 1,000ml の容積を有するフランジ構造の金属容器とした。フランジのガスケットは、繰り返し使用を想定しインコネル製金属 O-リングとした。円筒形の密封容器は、胴部外径約 89mm、肉厚は 4mm、全高約 220mm、蓋（フランジ）厚さ 20mm とした。上部フランジには熱電対及び SUS 管導入用の接続部を各 2 ヶ所設置した。

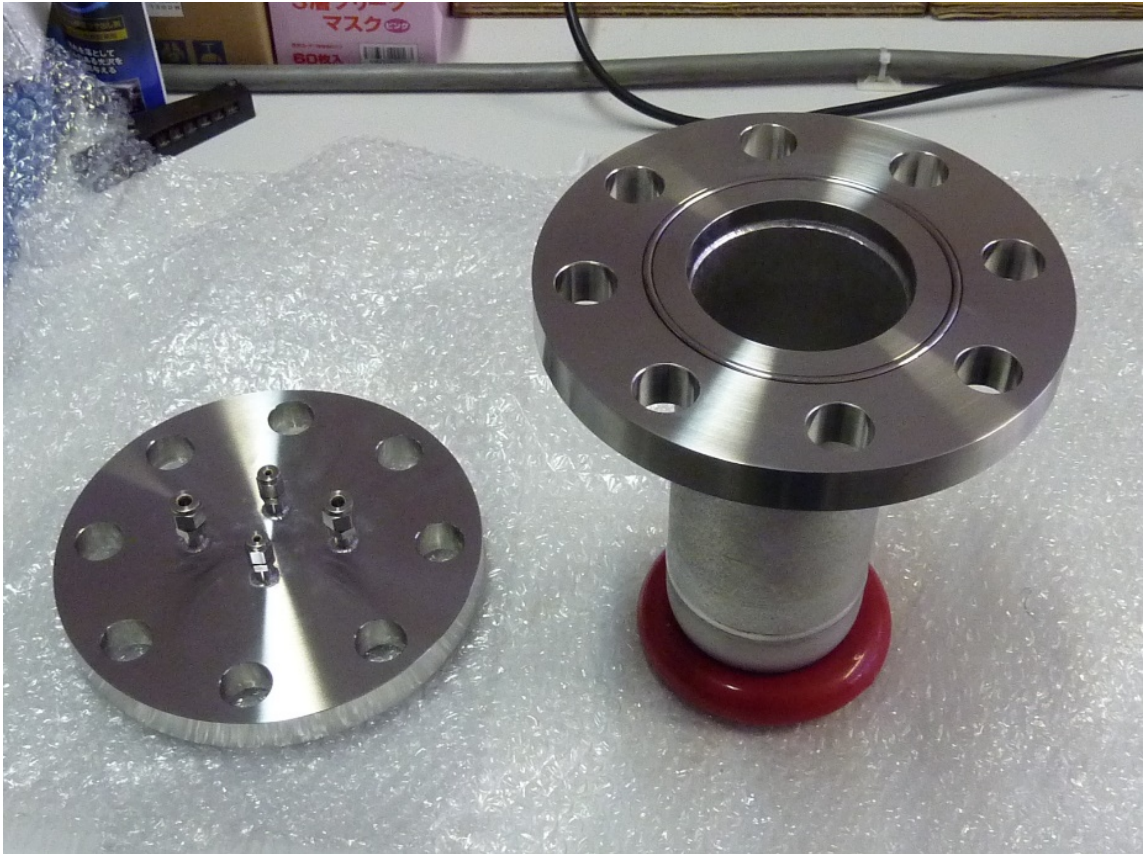


図 2.13 密封容器の外観

2.2.2.4 試験セットアップ

密封容器は図 2.14 のように試験セットアップに組み込んで使用した。図 2.15 にその構成図を示す。試験装置の構成は、電気炉、密封容器、圧力計及びデータロガーからなる。電気炉は、750℃以上に加熱できる仕様のものを使用した。圧力計は、置換ガス用 SUS 配管から分岐させて配置した。このような配置にした理由は、圧力センサーの素子が常温でしか機能しないため、圧力測定部周辺は冷却する必要があることによる。冷却による水分等の凝縮の影響を極力低減するために、圧力計を電気炉の直近に配置するとともに、配管径を可能な限り小さくして冷却される部分の体積が密封容器の体積の 1%以下となるように設計した。密封容器内には容器内のガス温度及び試料温度を測定するための熱電対を挿入した。熱電対は、電気炉の外部に配置するデータロガーに接続し、圧力データと合わせ連続して温度データを記録できるようにした。

試験セットアップの組み立て後、密封容器及び配管（以下「密封容器系」という。）による実効的な容積（すなわち、材料から発生した熱分解ガスが行き渡る容積）を測定した。その容積は 1125 ml であった。容積測定は以下の手順で実施した。最初に、既知の容積を持つ標準容器（142 ml）を密封容器系に接続し、密封容器系及び標準容器をともに大気圧状態とする。次に、標準容器の出口バルブを閉じ、密封容器系を減圧し、その状態での密封容器の内圧を記録する。この時、標準容器内は減圧されず、最初の大気圧状態が保たれている。減圧終了後、標準容器の出口バルブを開き、標準容器内のガスを密封容器系へ導入する。これにより、密封容器内の内圧が上昇する。以上により記録された内圧の変化値及び標準容器の容積をもとに、実効的な容積を求めた。



図 2.14 試験セットアップの外観

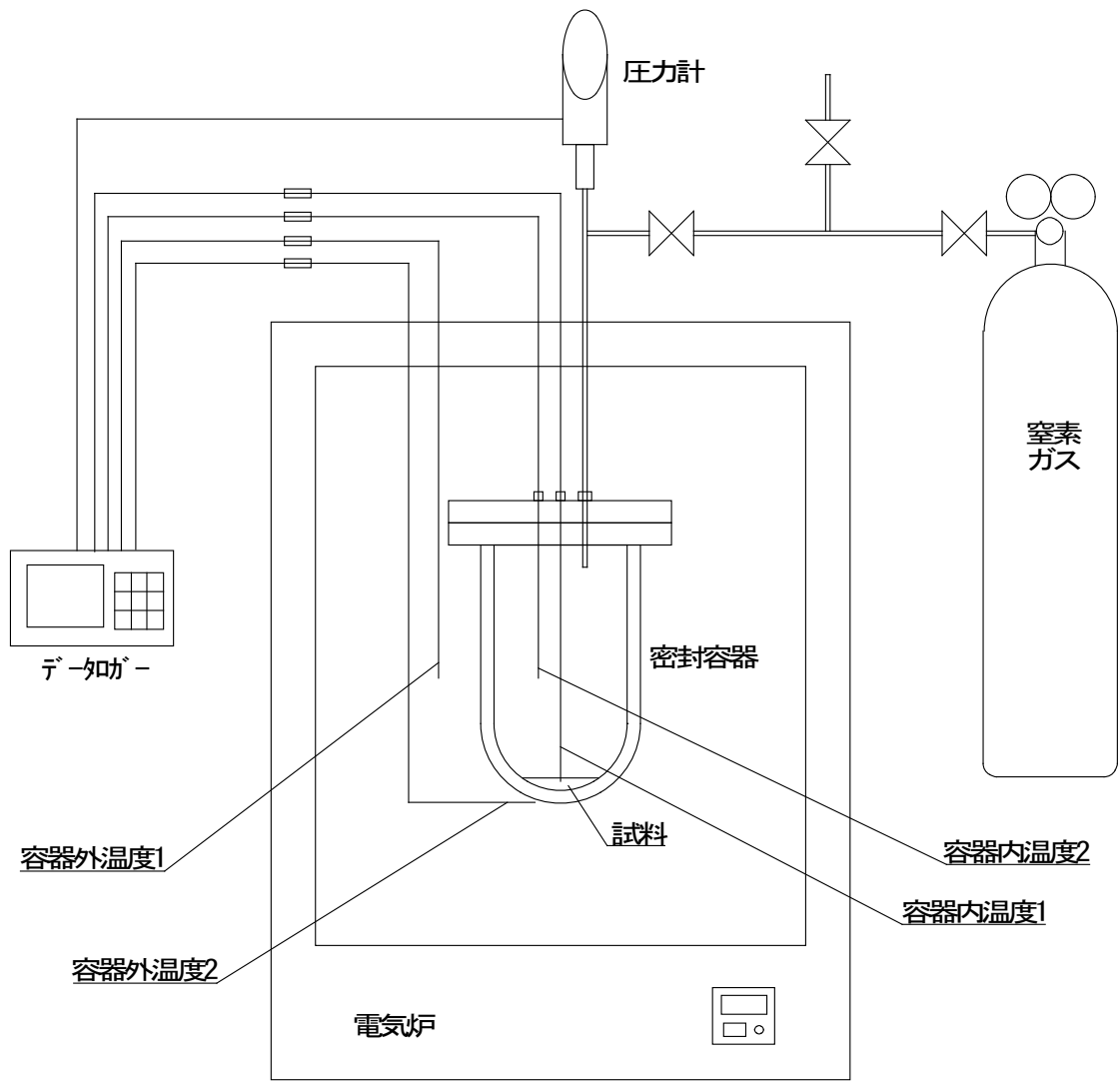


図 2.15 試験セットアップの構成図

2.2.2.5 試験材料の加熱条件

試験材料の加熱は不活性ガス (N₂) 雰囲気下で行い、昇温速度条件は 5°C/min とした。容器内の不活性ガス雰囲気への置換は、置換ガスをゲージ圧にして 0.4MPa まで導入後、大気圧(約 0.1MPa)まで解放するという操作を 10 回繰り返すことにより行った。ガスの置換後、内圧が大気圧の状態を容器を密封し、昇温を開始した。昇温速度を 5°C/min とした理由は、加熱時の容器内の温度分布をできるだけ均一にするためである。この昇温速度で実施したブランク試験においては、容器内温度のバラつきは±5°C以内であることが確認されている。材料の加熱は容器内温度が 750°Cに到達するまで行い、その後容器を密封したまま徐冷させた。冷却後、容器内の圧力が試験前と比べて有意に大きくなっていることを確認し、容器内で発生した熱分解ガスが容器中に留まっていることを確かめた。

2.2.2.6 データの処理方法

以下に試験でデータの処理方法をまとめる。なお、各文頭に付す丸番号は図 2.16～図 2.39 のグラフ中に示される丸番号と対応する。丸番号の付されたグラフは、該当する丸番号の処理によって描画されたグラフである。

- ① 試験により、測定値として容器内の気相温度 T_g 及び圧力 P の経時変化データが得られる。N₂ ガスのみを加熱した場合 (ブランク試験) のデータと比較することで、有意な圧力上昇が測定されているかを確認することができる。
- ② ①の圧力データからブランク試験での圧力データを引き算する。これにより、熱分解ガスの分圧 P'の経時変化が求められる。
- ③ ②の熱分解ガス分圧 P'(Pa)、気相温度 T_g (K) を次の理想気体の状態方程式に代入する。

$$P'V = nRT_g \quad (2-1)$$

ここで、V は密封容器内の実効体積であり前述の測定値より 0.001125 (m³) を代入した。R は気体定数でその値は 8.314 ((m³・Pa)/(K・mol))を代入した。これにより、ガス分子として容器内に存在する熱分解ガスの物質質量 n (mol) が導出される。

- ④ ③で求めた熱分解ガスの物質質量 n (mol) は経時変化データとして得られるので、時間微分することによりその変化速度が計算できる。計算された値を熱分解ガス物質質量の増加速度 (mol/s) と呼ぶ。
- ⑤ 試験時には、容器内のサンプルの試料温度 T_s も測定している。この測定値より、試験時の材料の熱分解速度を推定することができる。熱分解速度の推定には次のアレニウス式を用いる。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right) \quad (2-2)$$

ここで、k はある時点における見かけの熱分解速度、A は頻度因子、E_a は活性化エネ

ルギー、 R は気体定数である。このうち、 A 及び E_a は熱分解ステージ毎の値が平成 29 年度試験により導出されている。これらの値を導入することで、各熱分解ステージにおける見かけの熱分解反応速度 (wt%/s) を計算することができる。なお、ここでの wt%とは、材料の初期重量に対する重量割合を指す。本試験では材料の初期重量は既知であるので、熱分解反応速度は g/s の単位に換算できる。また、この熱分解反応速度を時間積分することで任意の時間までの熱分解による材料の重量減少量が計算できる。ここで、不活性ガス雰囲気下では材料の重量減少量と材料からの熱分解ガスの発生量が等しくなると仮定すると、以上の計算により密封容器内に蓄積された熱分解ガス量 (g) を推定できる。ここで推定された値を熱分解ガス発生量 (積算) (g) と呼ぶ。

- ⑥ 以上の計算により次の 2 値が決定されている。その 2 値とは、③により求められた密封容器内に存在する熱分解ガスの物質量 (mol) 及び⑤により求められた密封容器内に存在する熱分解ガス発生量 (積算) (g) である。よって、⑤の値を③の値で除算することにより、密封容器内に存在する熱分解ガスの平均モル質量 (g/mol) が計算できる。

2.2.3 結果及び考察

(a) アクリル

図 2.16～図 2.21 にアクリルでの試験結果を示す。試験に用いた試料量は 2.004 g である。各図の作図方法及び図中の①～⑥の丸数字については 2.2.2.6 節を参照されたい。

図 2.16 に試験で測定された容器内圧の変化を示す。図中黒色で示したデータはブランク試験時のものである。また、図 2.17 に熱分解ガスの分圧の変化を、図 2.18 に熱分解ガス物質量の変化をそれぞれ示す。これらの図はいずれも 300°C 付近からアクリルの熱分解ガスが発生したことを示唆する。図 2.20 にアレニウス式 (式 2-2) より計算した熱分解ガスの発生量 (積算) の変化を示す。計算では、材料の熱分解反応は 390°C で終了し、その後は材料からの熱分解ガスの発生はなかったことが推定された。この推定は試験結果とも整合する。図 2.17 及び図 2.18 の試験の実測値では 390°C 付近からプラトーが出現し、材料の熱分解の終了を示唆している。一方で、試験実測値ではプラトーに達した後、450°C 付近から熱分解ガスの分圧及び物質量がさらに増加する挙動が観察されている。この温度帯では材料からさらに熱分解ガスが発生することは考えにくいため、既に放出された熱分解ガスが気相中でさらに分解を起こす挙動が観察されていると考えられる。この気相中での熱分解反応の挙動は、図 2.19 からも示唆される。この図では熱分解ガス物質量の増加速度が示されているが、そこには 2 つのピークが現れている。350°C 付近に最大値を持つ 1 つ目のピークは材料の熱分解による熱分解ガス分子の増加を示唆している。一方で、550°C 付近に最大値を持つ 2 つ目のピークは、気相中での熱分解反応によるガス分子の増加を反映しているものと考えられる。

図 2.21 は試験結果より算出された熱分解ガスの平均モル質量の変化である。信頼性この試験において最も大きな誤差を含みうるのは、圧力測定データとそこから算出される熱分

解ガス物質量の値である。図 2.18 の熱分解ガス物質量のグラフには、室温から 300°Cまでの区間にかけて本来ゼロであるはずの値がバラつきを持っているように見える。このバラつきは、試験時の圧力測定値のバラつきがデータ処理時に拡大されたことによるノイズであると考えられる。そこで、平均モル質量の算出にあたっては、このノイズ幅に対して S/N 比=10 の基準を満たしたデータ点を信頼性の高い値として取り扱った。このような判断（以下、他の材料についても同様に判断を行った。）に基づき、図 2.21 中の平均モル質量は信頼性の低い区間を点線で、信頼性の高い区間を実線で示してある。実線で示されるプロットは、350°C~450°C 付近においてプラトーを示す。このプラトーは、試験材料の熱分解が終了したタイミングに相当するものと考えられる。また、プラトーにおけるガスの平均モル質量は 100 前後であり、メタクリル酸メチルの分子量 (100) を示唆する。メタクリル酸メチルはアクリルのモノマーに相当する物質であり、先述の Py-GC-MS 試験では、アクリルから放出される熱分解ガスはほぼ 100%この物質から成ることが示唆されている。450°C以上の領域では、平均モル質量は徐々に減少し、昇温終了時には 30 前後となった。この平均モル質量の減少は、先述の気相中における熱分解反応に相当する。メタクリル酸メチルの気相中での熱分解反応については報告事例がある⁽²⁻¹⁵⁾。これによると、メタクリル酸メチルの分解反応では、ホルムアルデヒド (分子量 30)、プロペン (分子量 42)、一酸化炭素 (分子量 28) の生成が予想される。

(b) 難燃アクリル

図 2.22~図 2.27 に難燃アクリルの試験結果を示す。試験に用いた試料量は 2.006 g である。各図の作図方法及び図中の①~⑥の丸数字については 2.2.2.6 節を参照されたい。

図 2.22 に試験で測定された容器内圧の変化を示す。図中黒色で示したデータはブランク試験時のものである。また、図 2.23 に熱分解ガスの分圧の変化を、図 2.24 に熱分解ガス物質量的変化をそれぞれ示す。これらの図はいずれも 150°C 付近から緩やかに熱分解ガスの発生が始まったことを示唆する。図 2.26 にアレニウス式 (式 2-2) より計算した熱分解ガスの発生量 (積算) の変化を示す。計算では、材料の熱分解反応は 430°C で終了し、その後は材料からの熱分解ガスの発生はなかったことが推定された。この 430°C 付近において、図 2.22、図 2.23 及び図 2.24 のグラフでは変曲点が存在するように見られ、この点が試験において材料の熱分解が実際に終了したタイミングであると考えられる。430°C 以降も熱分解ガスの分圧や物質量の値が増加していく挙動は、アクリル試験の結果と同様に気相中での熱分解反応を反映しているものと思われる。図 2.25 に示される物質量の増加速度においても、300°C~470°C、470°C~650°C と 2 つのピークが現れているように見える。これらの 2 つのピークはそれぞれ、材料の熱分解によるピークと、気相中での熱分解反応によるピークと解釈できる。

図 2.27 は試験結果より算出された平均モル質量の変化である。アクリルの結果と同様に、信頼性の低い区間は点線で、信頼性の高い区間を実線で示してある。平均モル質量は 100

以下を推移し、アクリルの場合よりも小さな平均モル質量が得られた。一方で、先述の Py-GC-MS 分析では、難燃アクリルから放出される熱分解ガスには複数の難燃剤由来の成分が有意量含まれていることが示唆されている。これらの成分は、いずれも大きな分子量を持つ。例えば、塩素化リン酸エステルの一つであるりん酸トリス(1-メチル-2-クロロエチル)は分子量 327.5、カンフェンの分子量は 136 程度である。しかしながら、推定された平均モル質量はこれらの物質の分子量よりも小さいことから、これらの物質は気相に放出されると速やかに低分子化合物へと分解している可能性が考えられる。また、平均モル質量のグラフは2つのピークを持つ曲線を描いた。前述の Py-GC-MS 分析による結果では 150°C ~ 340°C では難燃剤由来のガス成分の放出が、340°C ~ 480°C ではメタクリル酸メチルの放出がそれぞれ顕著になることが示唆されている。メタクリル酸メチルの気相中における安定性はアクリルでの試験結果から予想することができ、約 450°C までは熱分解しないものと考えられる。これらの結果を踏まえて図 2.27 の二山ピークは以下のように解釈できる。まず、1 つ目のピークの温度帯では、難燃剤由来の成分が放出される。放出された成分は気相中で速やかに分解し、分子量 100 未満の小さなガス分子が容器内に充満する。その後、2 つ目のピークの温度帯に差し掛かると、材料からのメタクリル酸メチルの放出が顕著になる。メタクリル酸メチルは難燃剤由来成分と比較して分解しにくいいため、分子量 100 のガス分子として密封容器内に蓄積されていく。これにより、容器内全体での熱分解ガスの平均モル質量が一時的に引き上げられ、2 つ目のピークが現れるものと考えられる。

(c) ポリカーボネート

図 2.28 ~ 図 2.33 にポリカーボネートの試験結果を示す。試験に用いた試料量は 1.999 g である。各図の作図方法及び図中の①~⑥の丸数字については 3.2.2.6 節を参照されたい。

図 2.28 に試験で測定された容器内圧の変化を示す。図中黒色で示したデータはブランク試験時のものである。また、図 2.29 に熱分解ガスの分圧の変化を、図 2.30 に熱分解ガス物質質量の変化をそれぞれ示す。これらの図はいずれも 400°C 付近から熱分解ガスの発生が始まったことを示唆する。図 2.32 にアレニウス式 (式 2-2) より計算した熱分解ガスの発生量 (積算) の変化を示す。計算では、材料の熱分解反応は 540°C 付近で終了し、その後は材料からの熱分解ガスの発生はなかったことが推定された。実試験データである図 2.28、図 2.29、図 2.30 のグラフでは 470°C ~ 560°C にかけて圧力や熱分解ガス物質質量の変化が比較的緩やかになる領域が存在し、この領域の間に実際の材料の熱分解が終了した時点があるものと考えられる。この領域以降も熱分解ガスの分圧や物質質量の値が増加していく挙動は、他材料での試験結果と同様に気相中での熱分解反応を反映しているものと思われる。図 2.31 に示される物質質量の増加速度においても、440°C 付近と 600°C 付近にそれぞれ頂点を持つ 2 つのピークが現れているように見える。これらの 2 つのピークはそれぞれ、材料の熱分解によるピークと、気相中での熱分解反応によるピークと解釈できる。

図 2.33 は試験結果より算出された平均モル質量の変化である。アクリルの結果と同様に、

信頼性の低い区間は点線で、信頼性の高い区間は実線で示してある。平均モル質量は 100 以下を推移した。一方で、先述の Py-GC-MS 分析では、ビスフェノール A (分子量 228) 等の大きな分子量を持つ成分が検出されている。しかしながら、推定された平均モル質量はこれらの物質の分子量よりも小さいことから、これらの物質は気相に放出されると速やかに低分子化合物へと分解している可能性が考えられる。また、平均モル質量のグラフは 540°C 付近にピークを持つ。ピーク的位置は、アレニウス式 (式 2-2) より推定された材料の熱分解の終点温度を反映しているものと思われる。このピークの頂点において、熱分解ガスの平均モル質量は約 70 g/mol となる。この平均モル質量からは、ベンゼン (分子量 78) 等の単純な芳香族化合物が連想される。このピーク後、平均モル質量の値は気相中での熱分解反応により 30 g/mol 前後まで減少する。この平均分子量はアセチレン (分子量 26) 等の低分子化合物を示唆する。

(d) クロロpreneゴム

図 2.34~図 2.39 にクロロpreneゴムの試験結果を示す。試験に用いた試料量は 2.002 g である。各図の作図方法及び図中の①~⑥の丸数字については 3.2.2.6 節を参照されたい。

図 2.34 に試験で測定された容器内圧の変化を示す。図中黒色で示したデータはブランク試験時のものである。また、図 2.35 に熱分解ガスの分圧の変化を、図 2.36 に熱分解ガス物質量の変化をそれぞれ示す。これらの図はいずれも 250°C~300°C 付近で熱分解ガスの発生が始まったことを示唆する。図 2.38 にアレニウス式 (式 2-2) より計算した熱分解ガスの発生量 (積算) の変化を示す。計算では、材料の熱分解反応は 640°C 付近で終了し、その後は材料からの熱分解ガスの発生はなかったことが推定された。一方で、実試験データである図 2.34、図 2.35、図 2.36 のグラフでは圧力や熱分解ガス物質量の増加が頭打ちになることはなく、他材料での試験結果と同様に気相中での熱分解反応も存在すると思われる。図 2.37 に示される物質量の増加速度においては、520°C 付近でその最大値が現れた。ややバラつきが大きいのが、この最大値を有するピークは 400°C 付近から 550°C 付近にかけて広がりを持っているように見える。一方で、先述の Py-GC-MS 試験では熱分解ガスの放出速度が最大となる領域は 320°C~520°C (温度範囲②) であった。この両データを比較すると、密封容器試験のほうが Py-GC-MS 試験に比べて、熱分解ガス放出速度が最大になるタイミングがやや遅れるような傾向が示唆される。一般的に、高圧条件下で昇温型の熱分解試験を実施する場合、大気圧条件下での試験と比較して、反応の進行する温度帯が高温側へシフトすることが知られている⁽²⁻¹⁶⁾。このような圧力による熱分解反応への影響は、今回のクロロpreneゴムの試験でも現れている可能性がある。

図 2.39 は試験結果より算出された平均モル質量の変化である。アクリルの結果と同様に、信頼性の低い区間は点線で、信頼性の高い区間は実線で示してある。250°C~280°C にかけて平均モル質量は 200 前後を推移した。この平均モル質量は、Py-GC-MS により 120°C~320°C の温度帯 (温度範囲①) で検出されたフェニルアミン類化合物 (分子量 268) と関連

づけられる可能性がある。その後、平均モル質量は温度上昇に伴い徐々に減少していく。アレニウス式 (式 2-2) による推定ではこの区間での材料からの熱分解ガスの発生は考えにくいため、気相中に放出されたフェニルアミン類の熱分解の進行を反映しているものと思われる。続いて、500°C付近から平均モル質量が増加に転ずる。Py-GC-MS 試験では 320°C～520°Cの温度範囲 (温度範囲②) でスチレンやリモネンの放出が検出されており、この平均モル質量の増加は、材料の熱分解によりこれらの成分が放出されたことによるものと解釈できる可能性がある。その後、平均モル質量は 620°C付近から再び緩やかに減少を始め、その値は 40 g/mol 前後まで低下する。40 g/mol 前後の平均モル質量からは二酸化炭素 (分子量 44) 等が示唆される。Py-GC-MS 試験では 520°C～720°C (温度範囲③) では二酸化炭素の顕著な放出を検出しており、この平均モル質量の値と関連づけられる可能性がある。

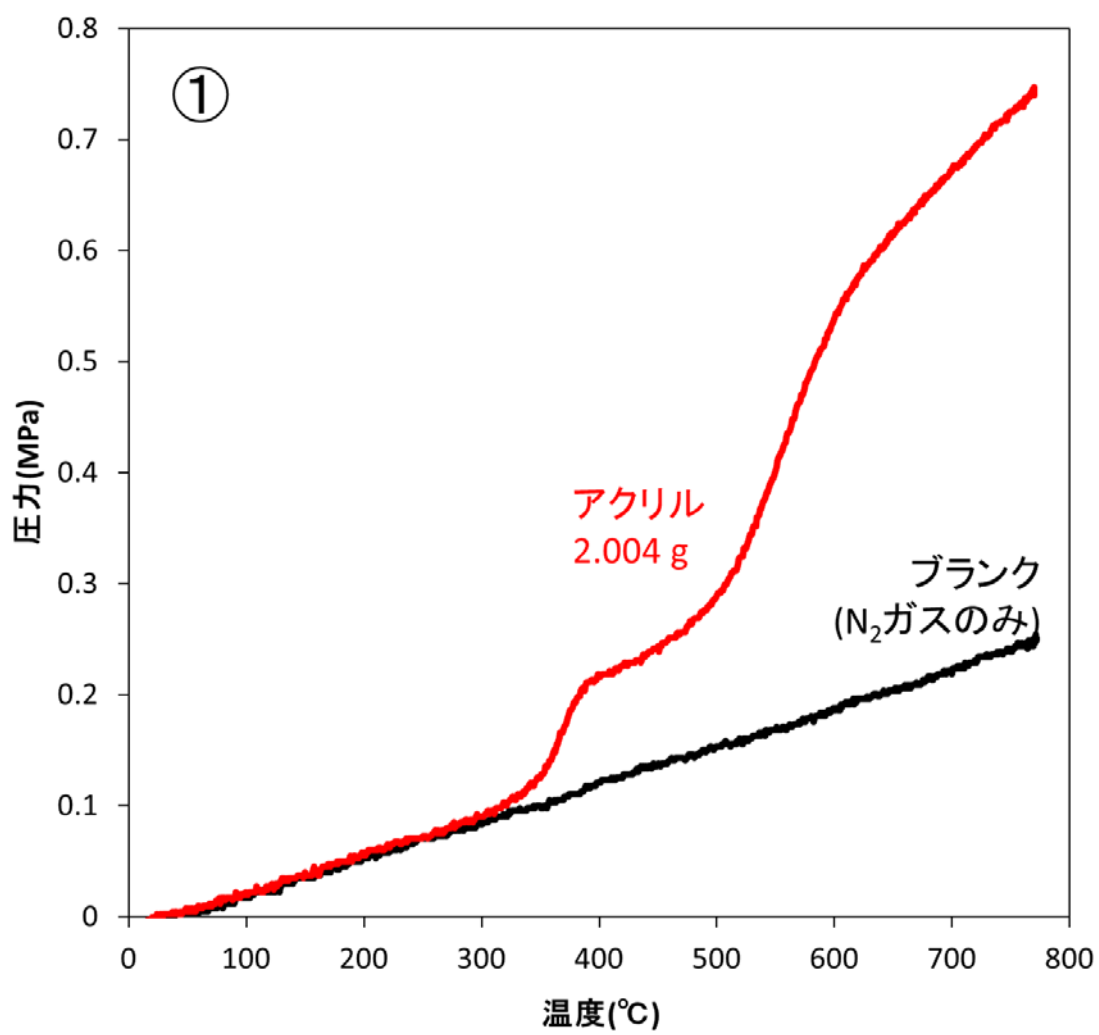


図 2.16 密封容器内圧の測定結果 (アクリル)

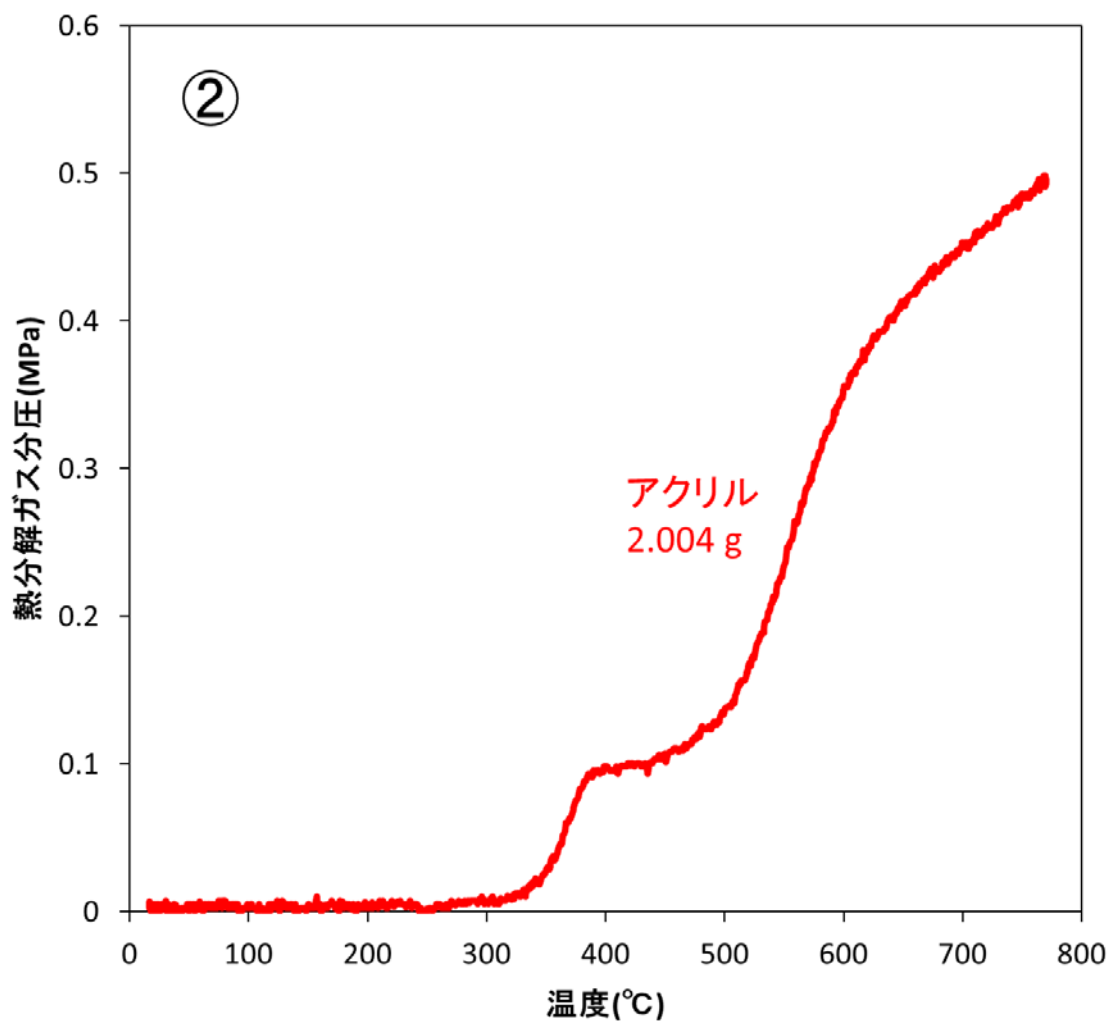


図 2.17 熱分解ガス分圧の変化 (アクリル)

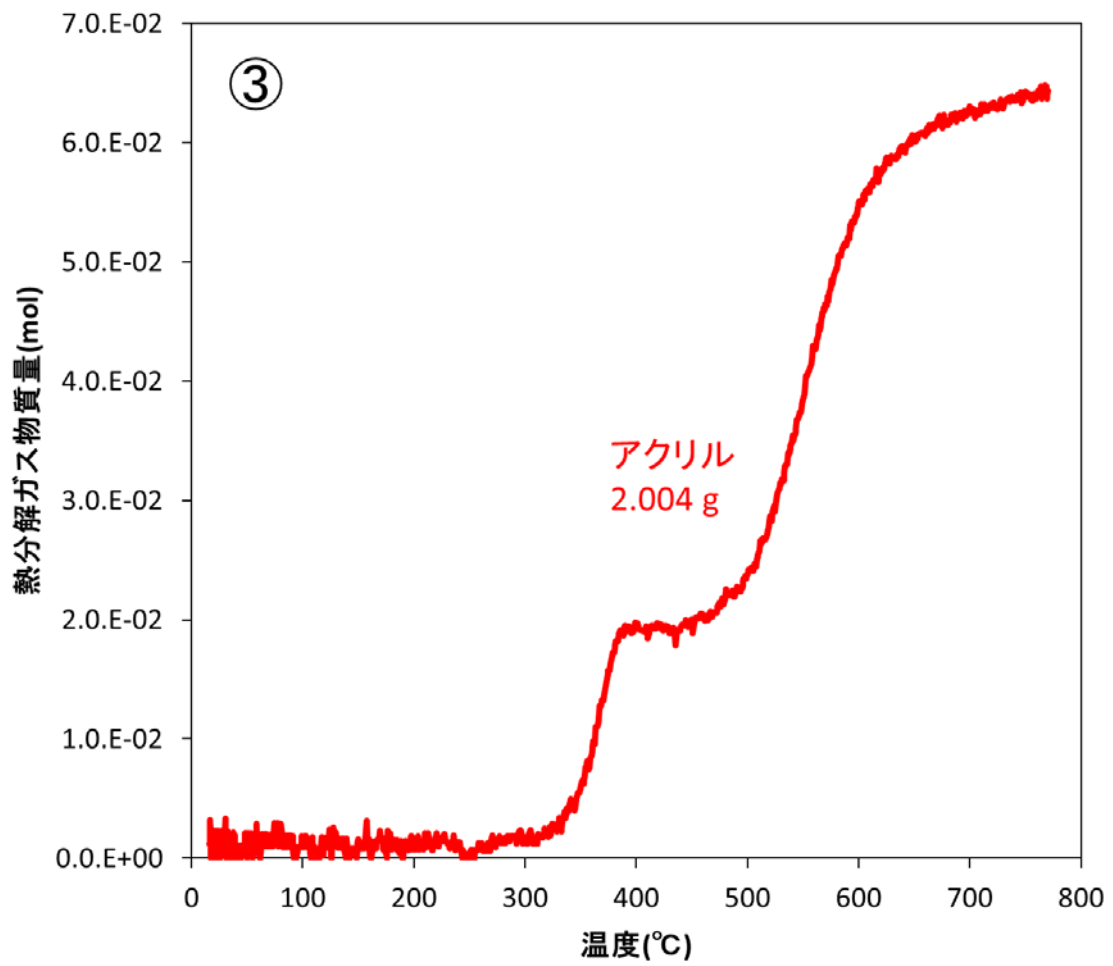


図 2.18 熱分解ガス物質量の変化 (アクリル)

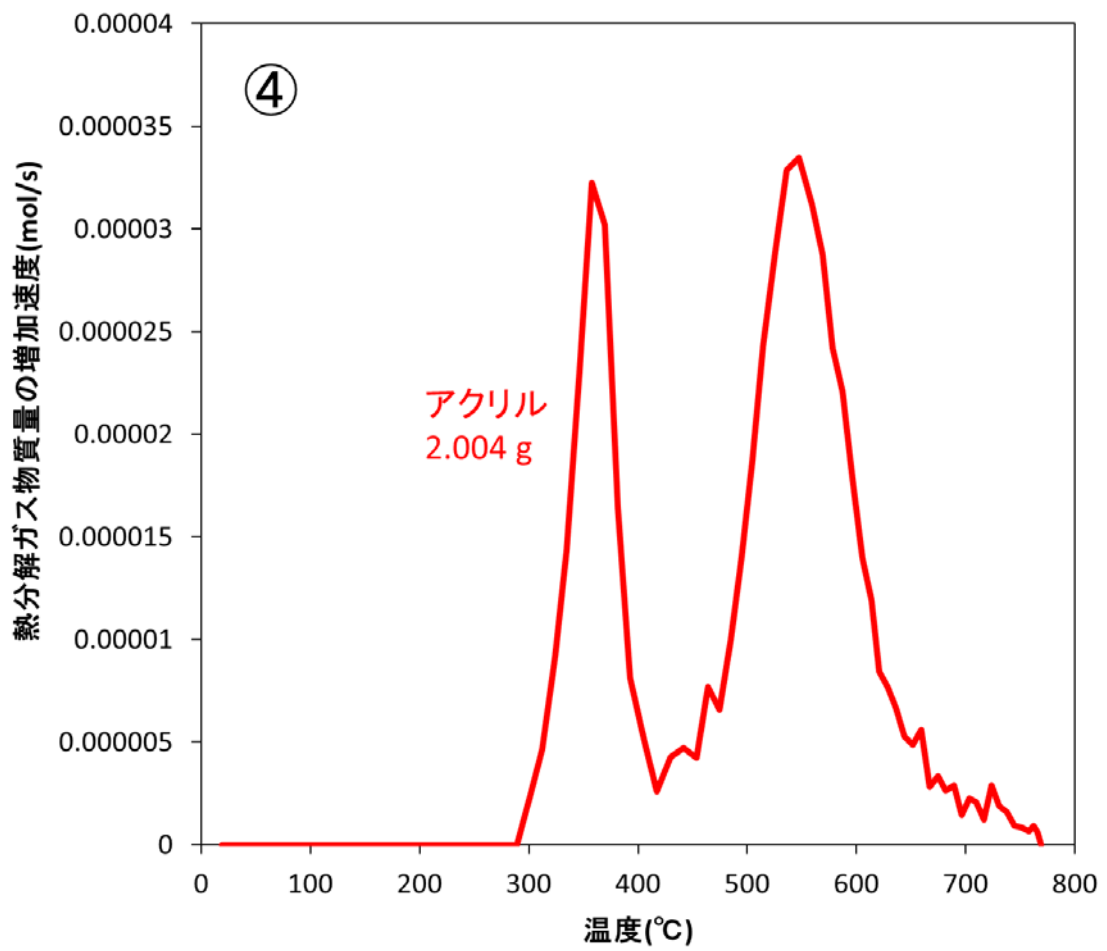


図 2.19 熱分解ガス物質量の増加速度の変化 (アクリル)

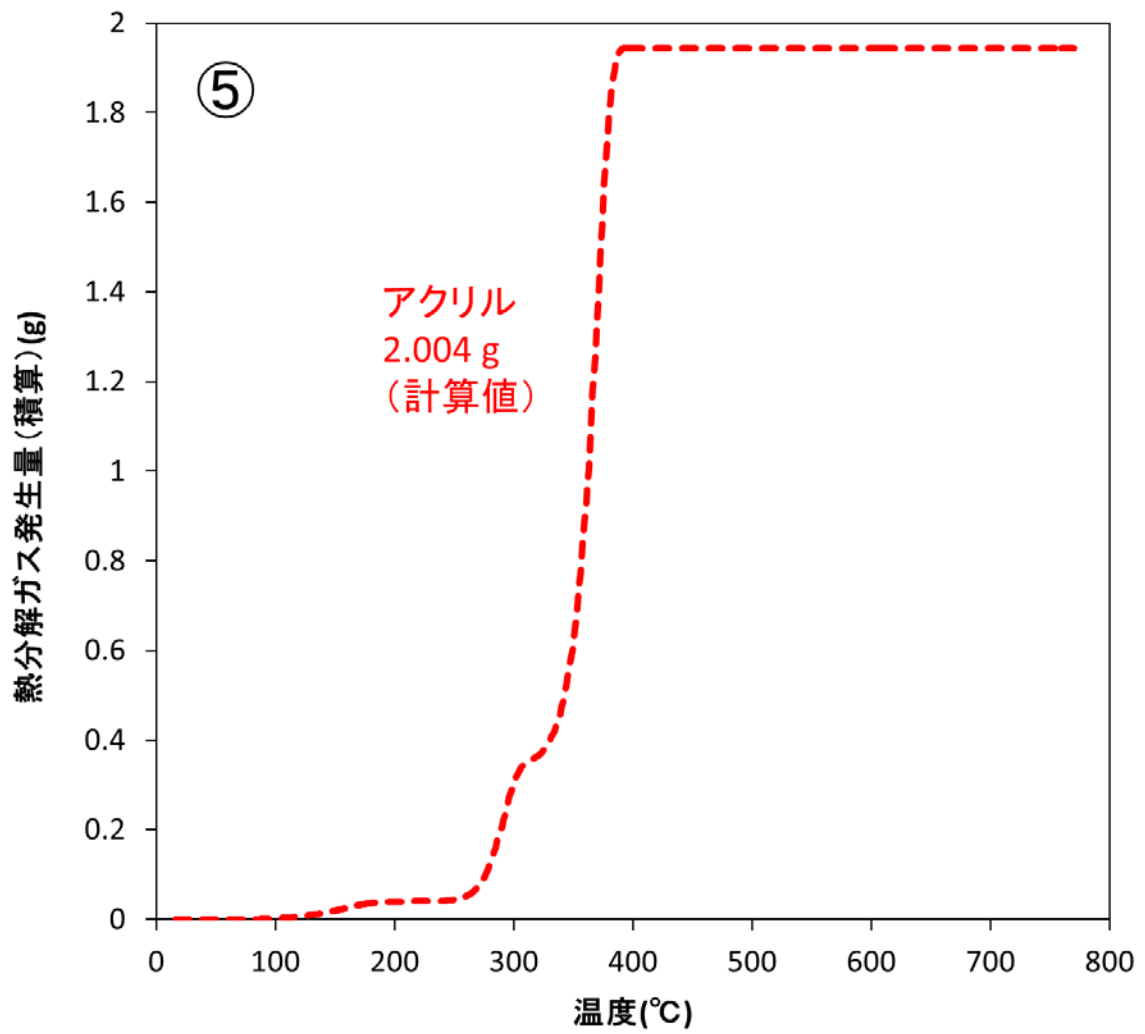


図 2.20 熱分解ガス発生量 (積算) の推定結果 (アクリル)

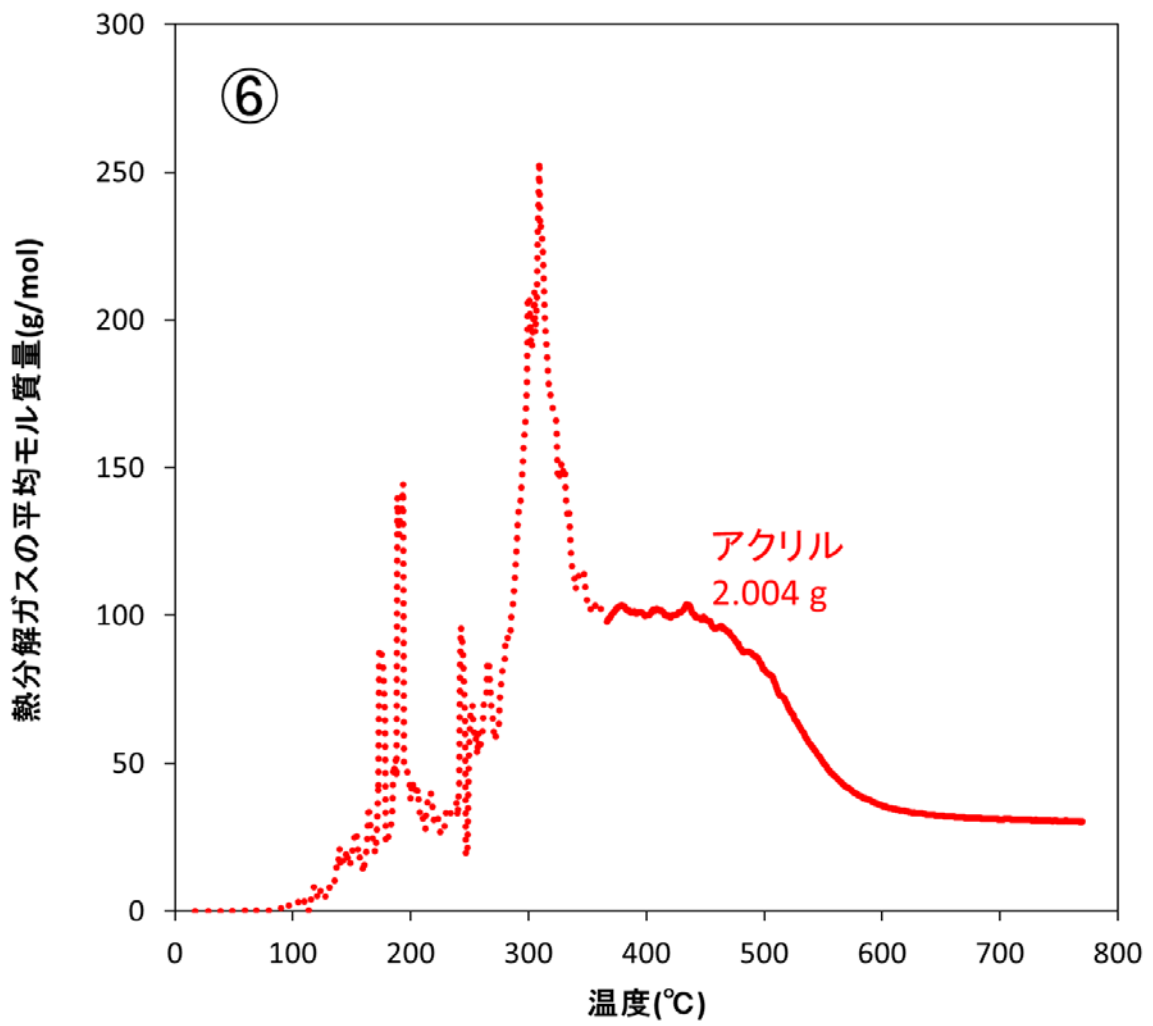


図 2.21 熱分解ガス平均モル質量の変化 (アクリル)

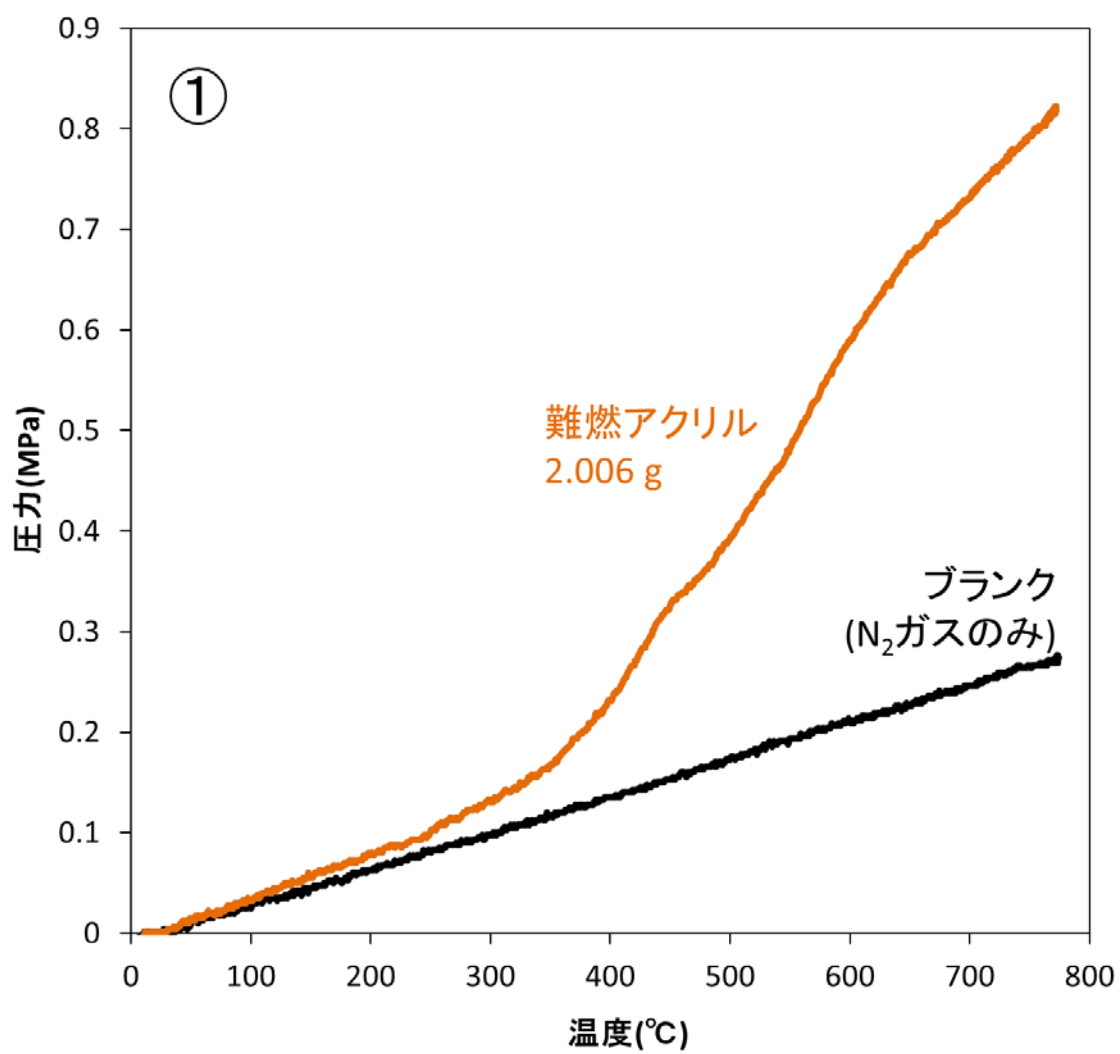


図 2.22 密封容器内圧の測定結果 (難燃アクリル)

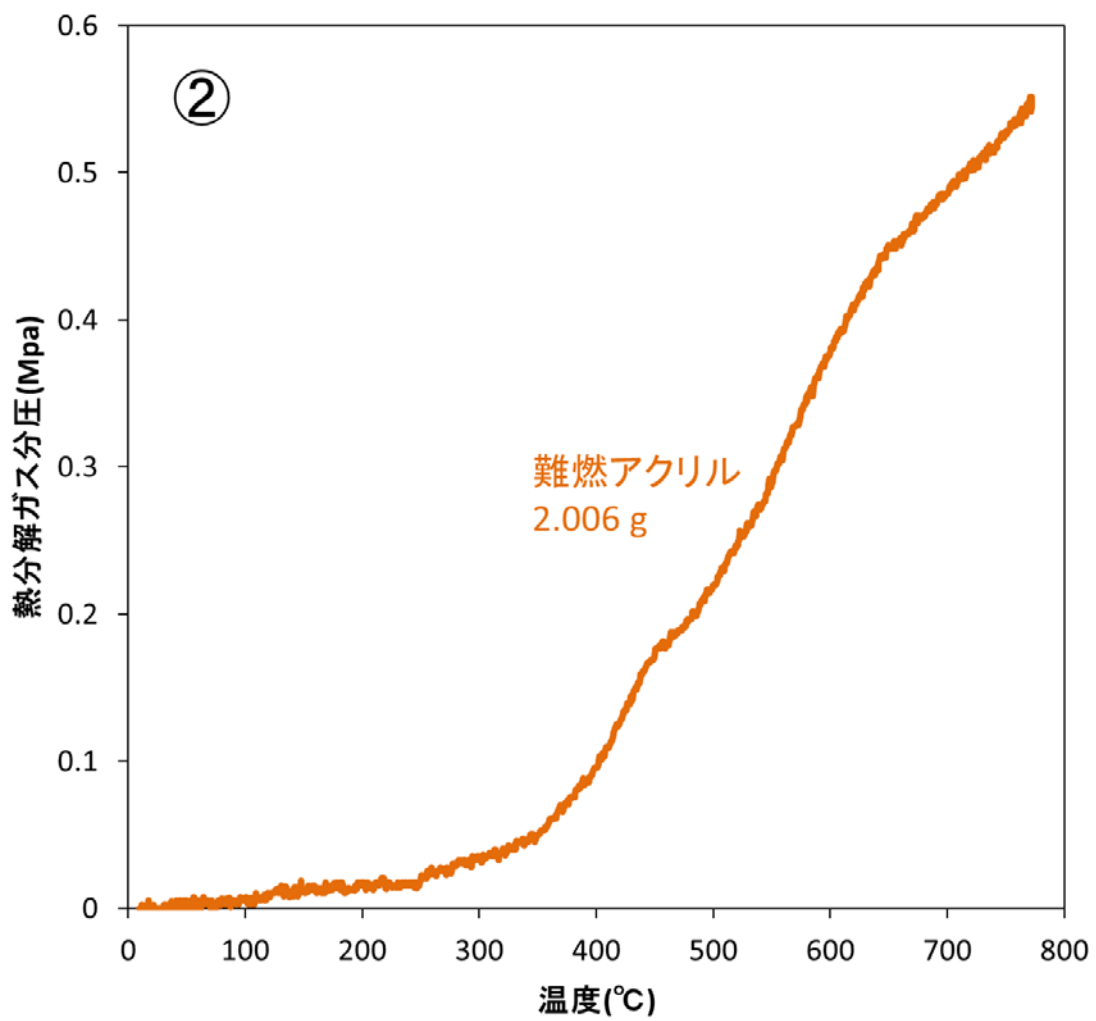


図 2.23 熱分解ガス分圧の変化 (難燃アクリル)

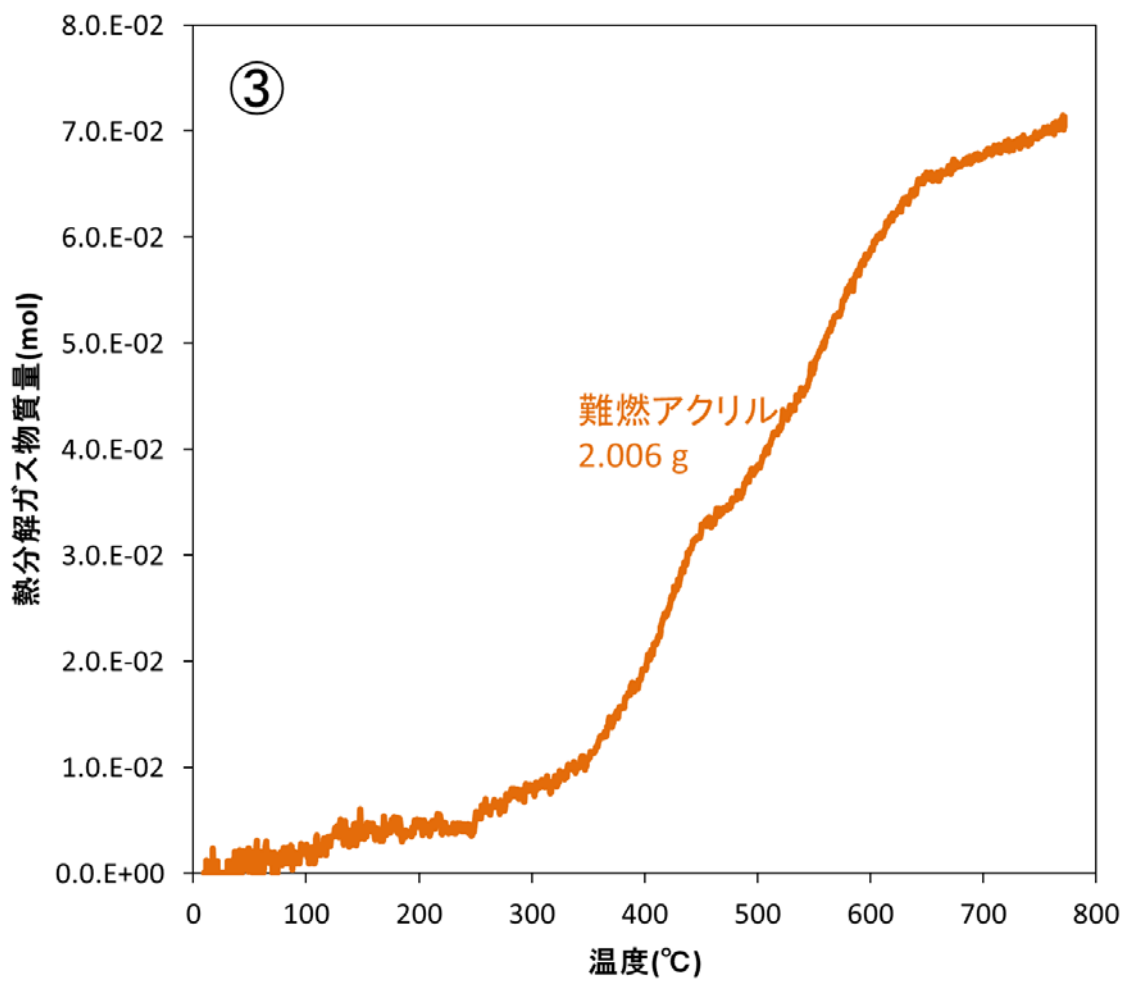


図 2.24 熱分解ガス物質量の変化 (難燃アクリル)

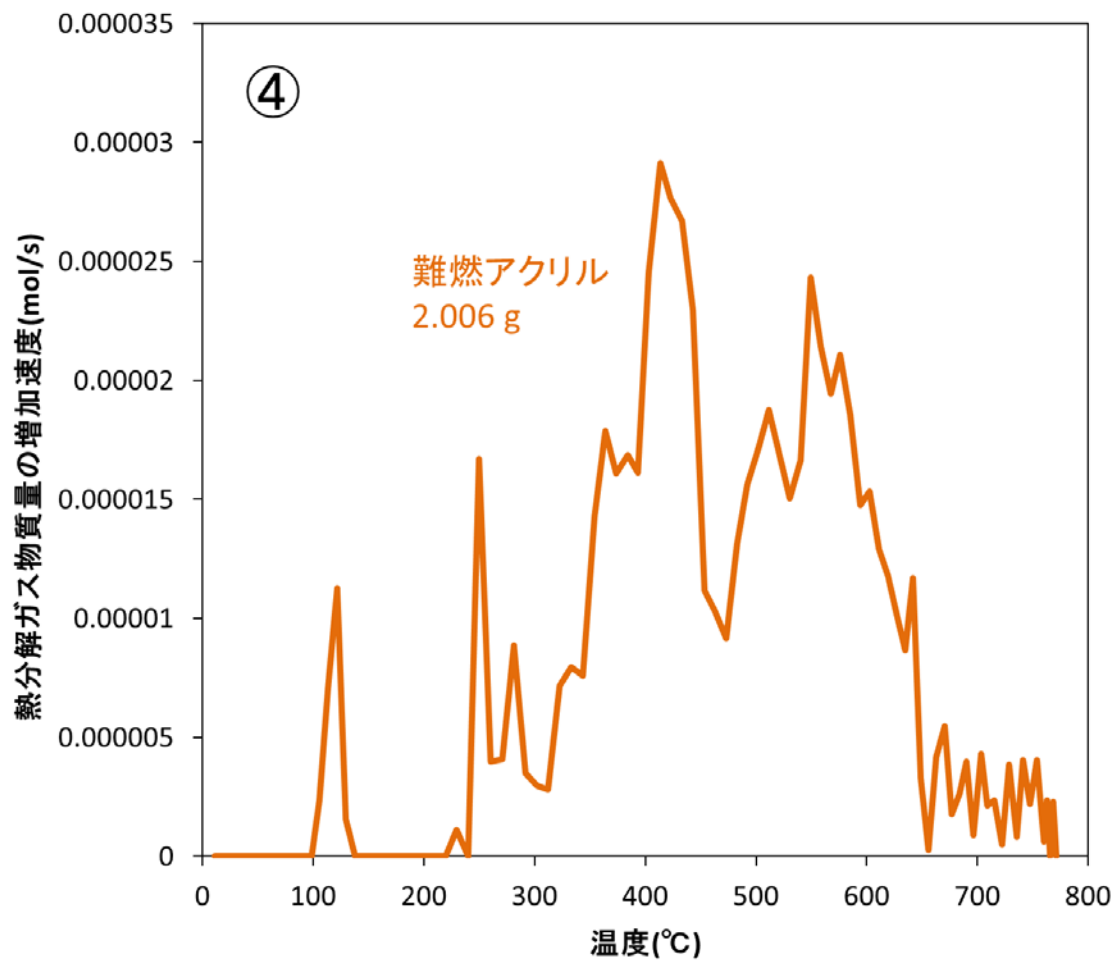


図 2.25 熱分解ガス物質量の増加速度の変化 (難燃アクリル)

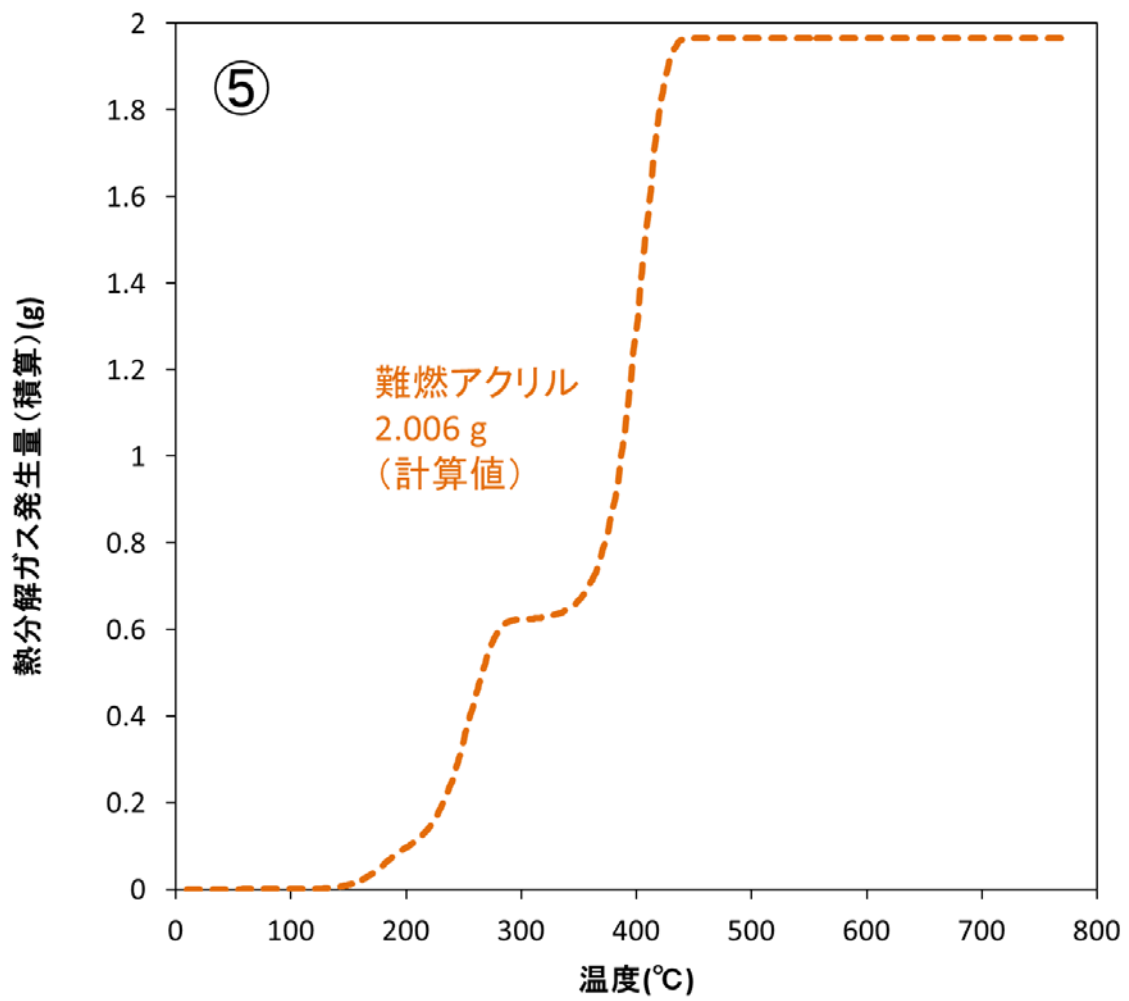


図 2.26 熱分解ガス発生量 (積算) の推定結果 (難燃アクリル)

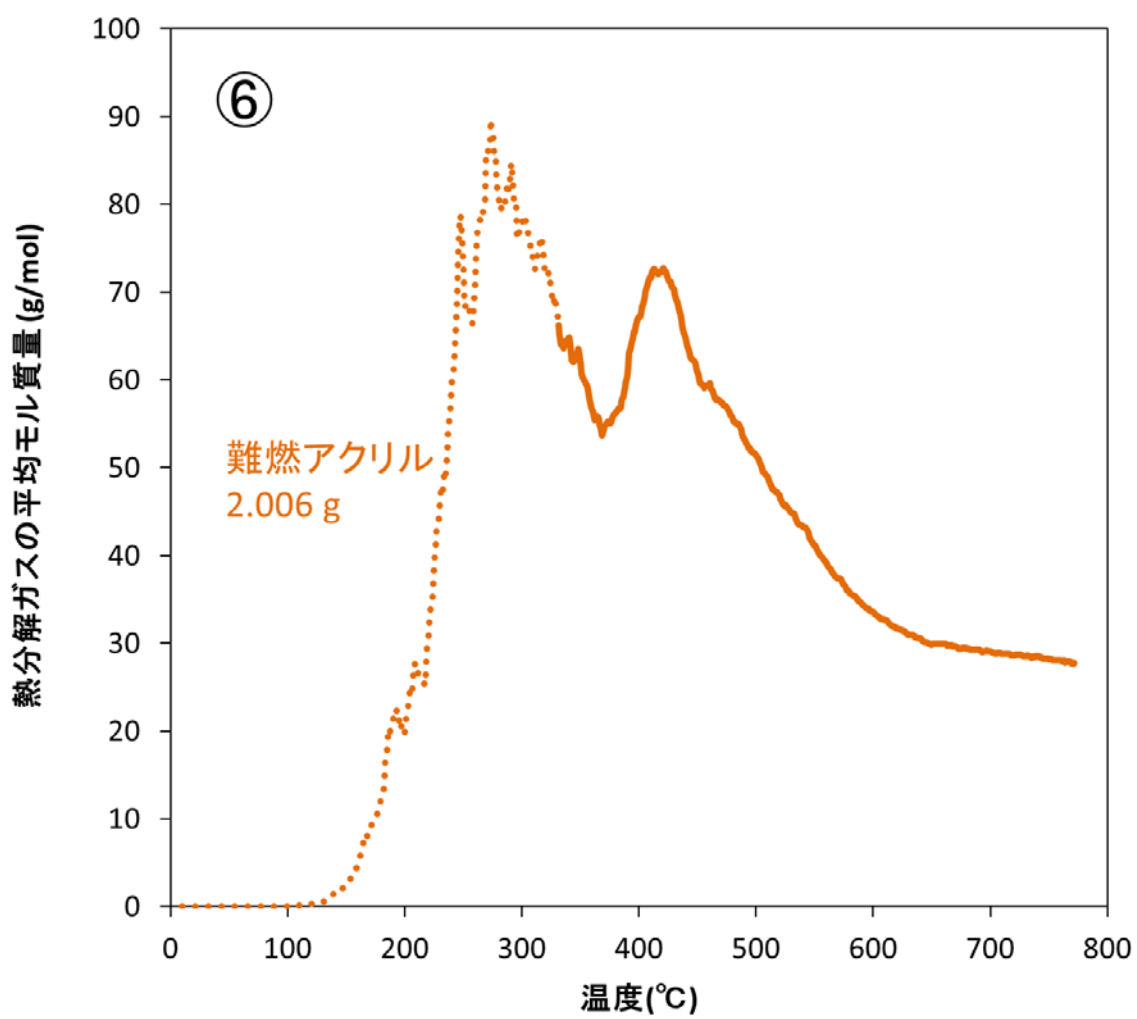


図 2.27 熱分解ガス平均分子量の変化 (難燃アクリル)

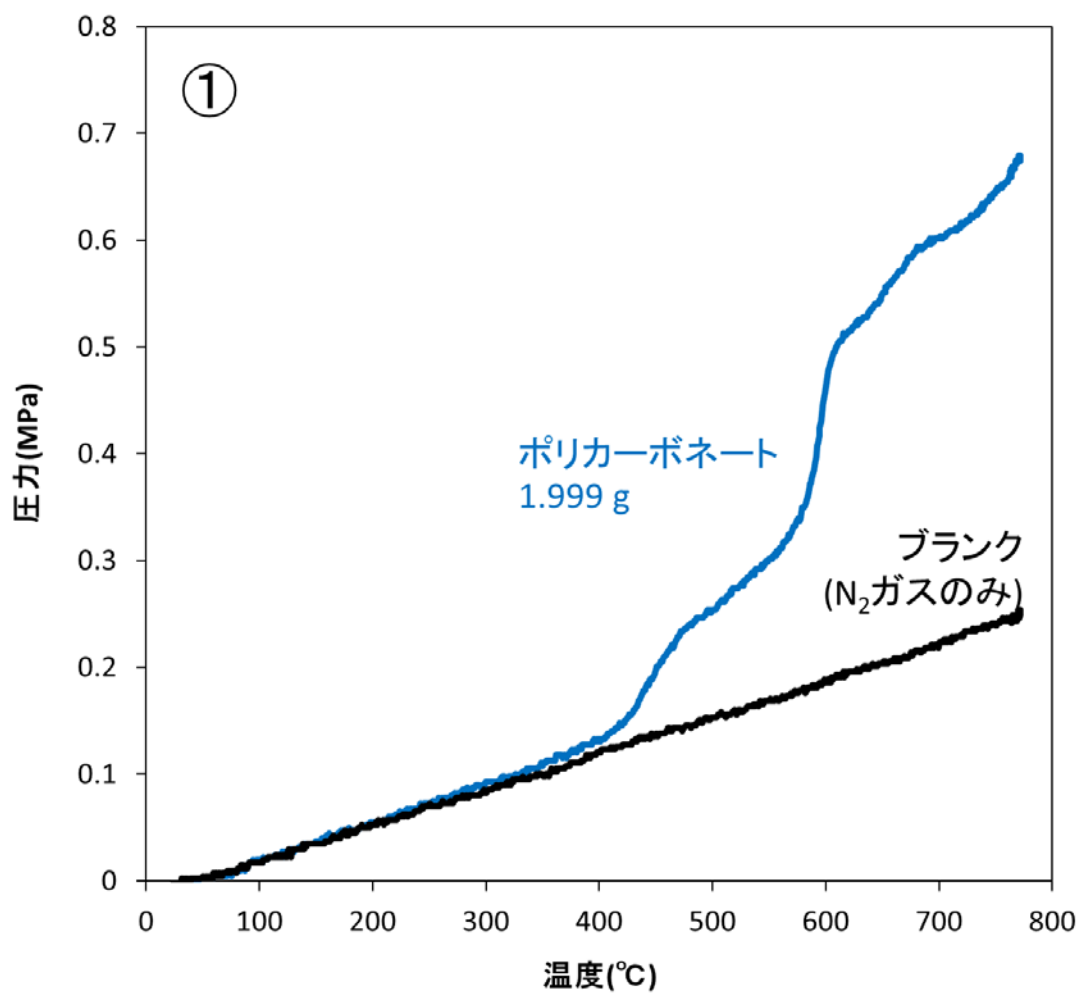


図 2.28 密封容器内圧の測定結果 (ポリカーボネート)

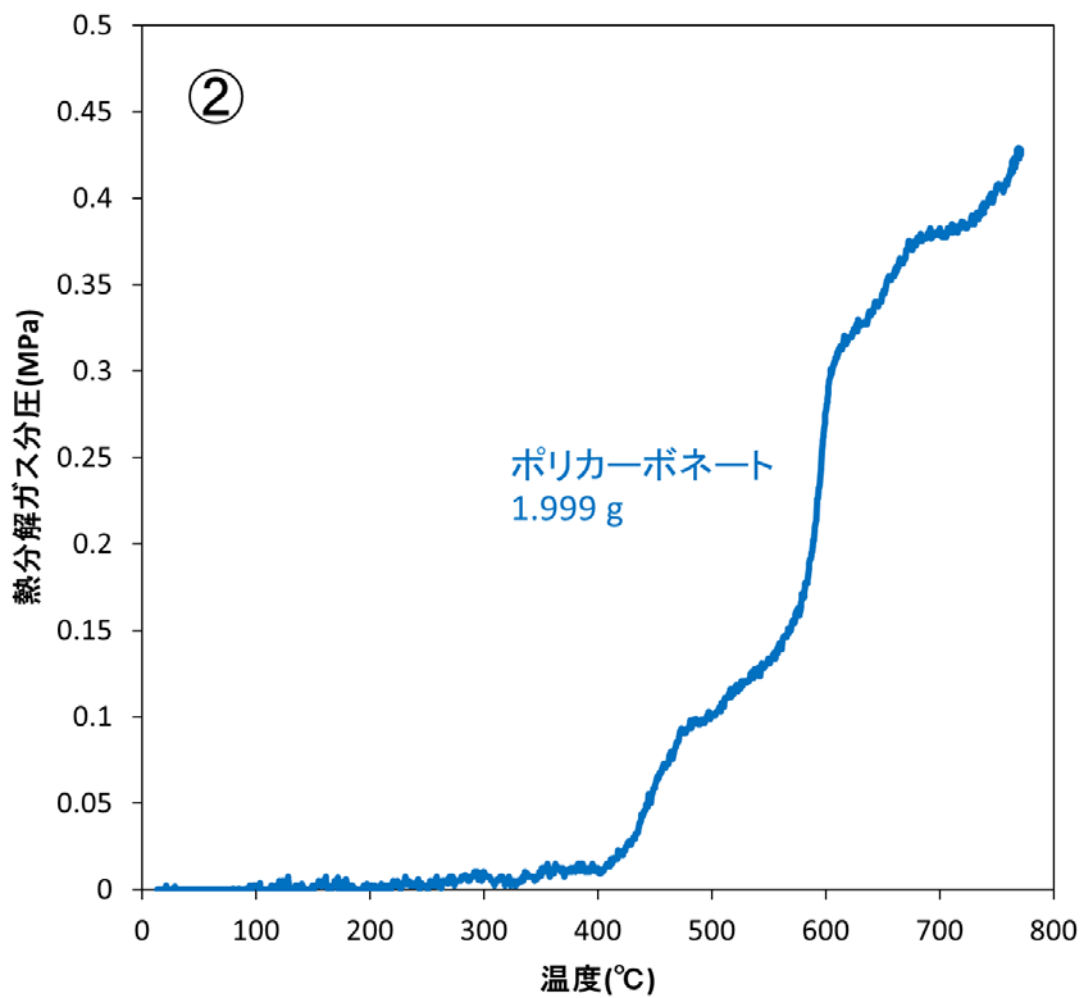


図 2.29 熱分解ガス分圧の変化 (ポリカーボネート)

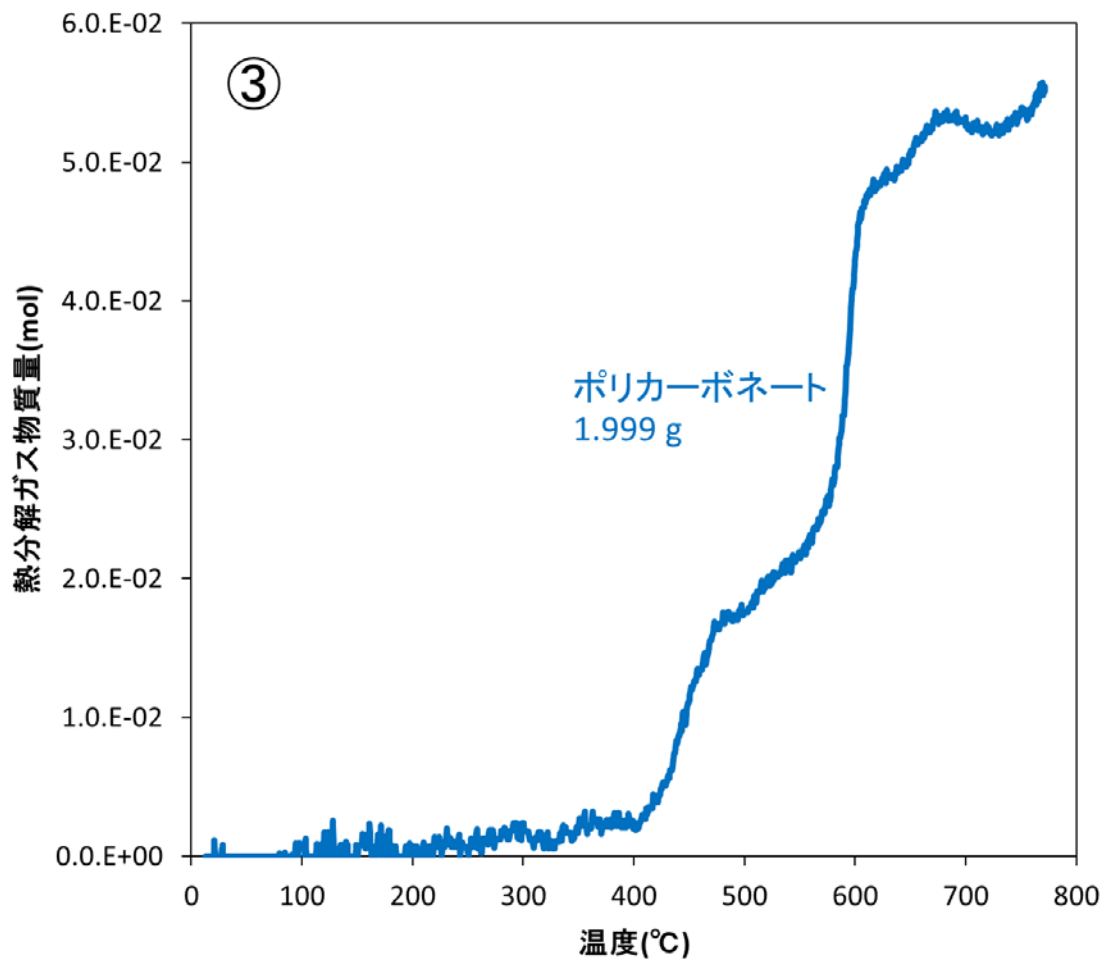


図 2.30 熱分解ガス物質量の変化 (ポリカーボネート)

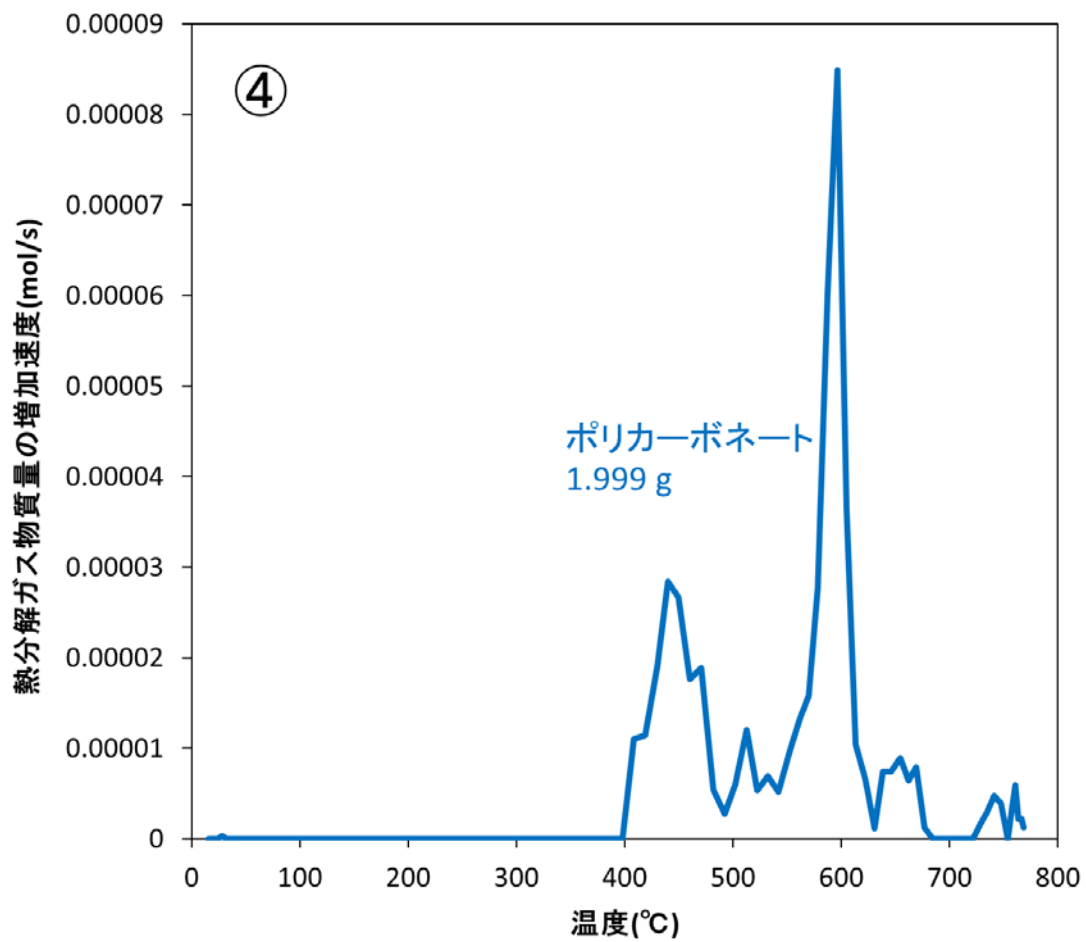


図 2.31 熱分解ガス物質量の増加速度の変化 (ポリカーボネート)

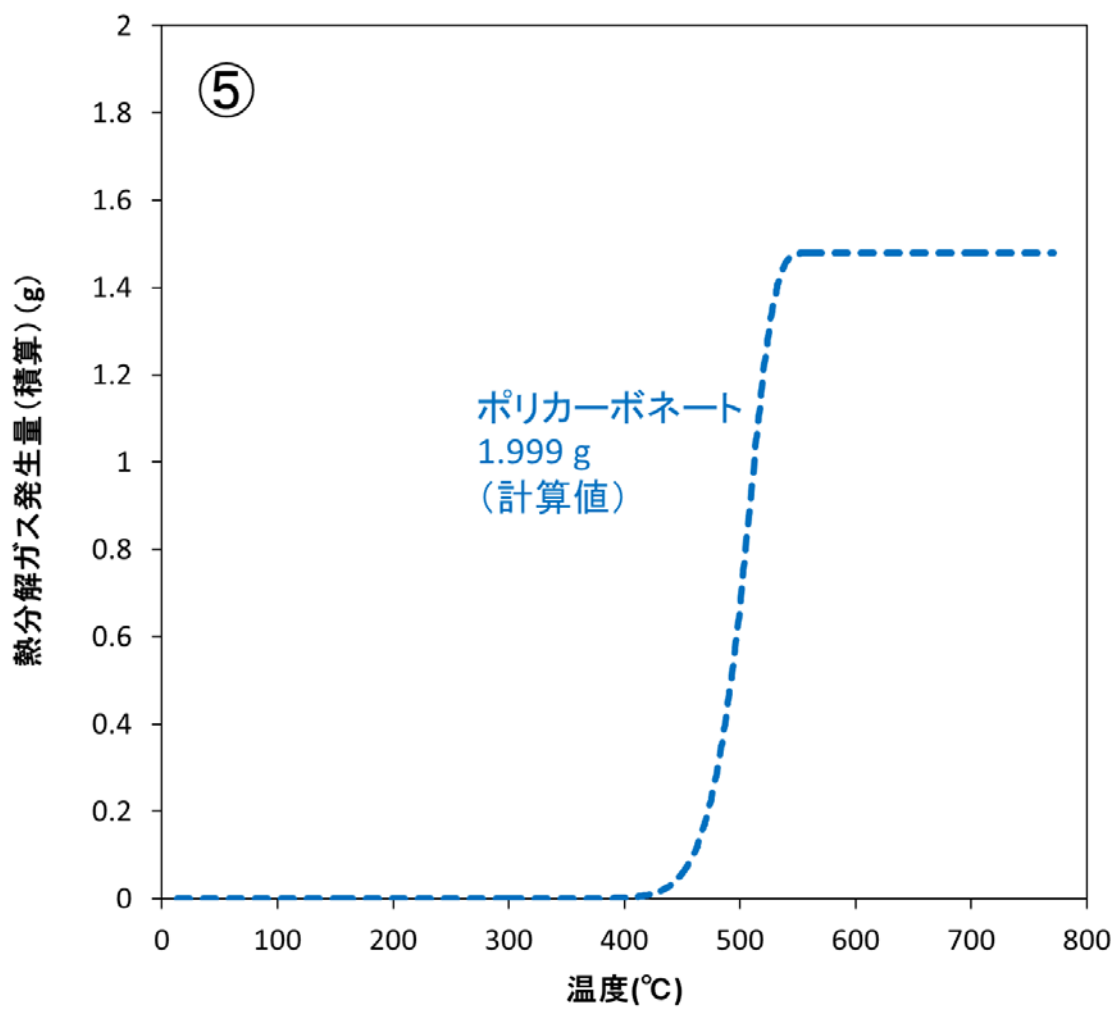


図 2.32 熱分解ガス発生量 (積算) の推定結果 (ポリカーボネート)

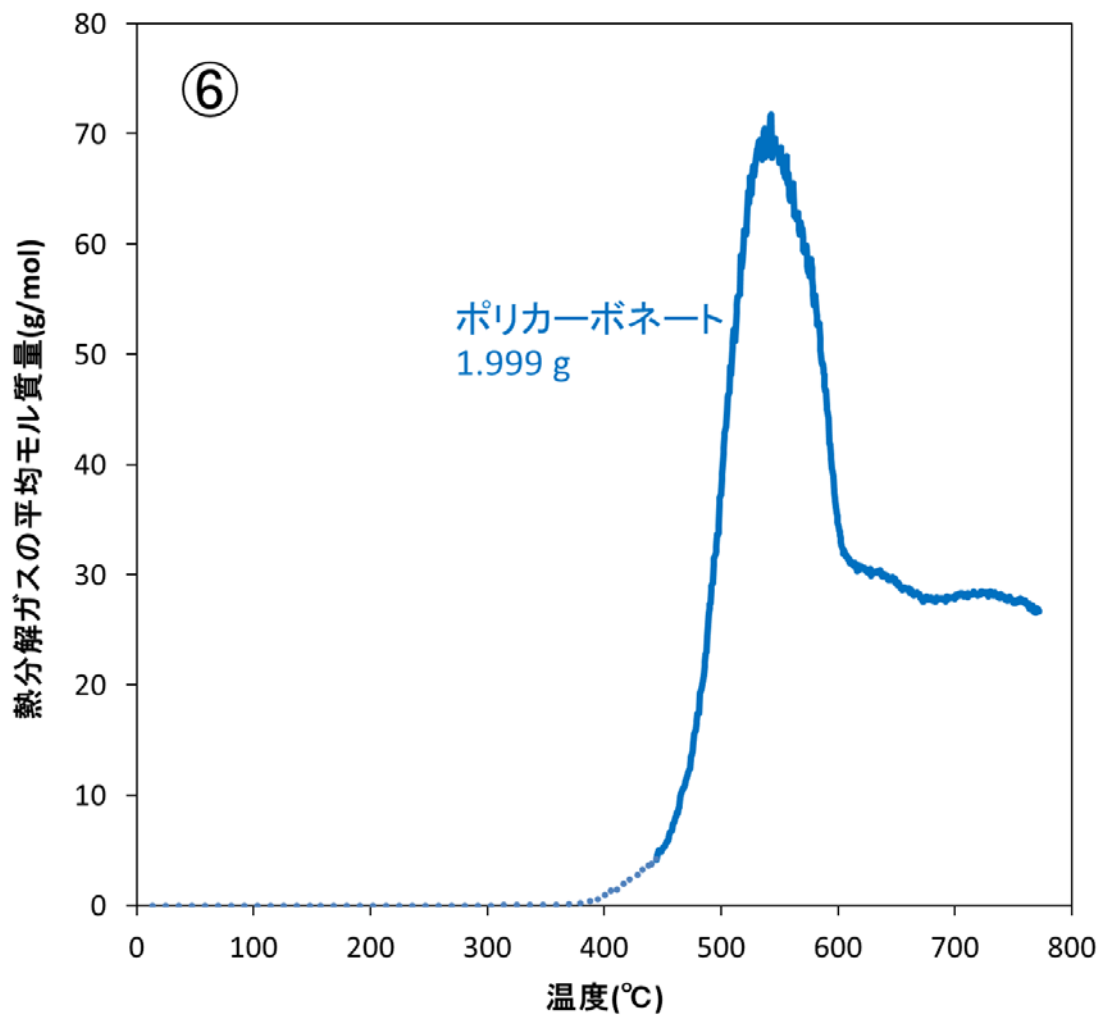


図 2.33 熱分解ガス平均モル質量の変化 (ポリカーボネート)

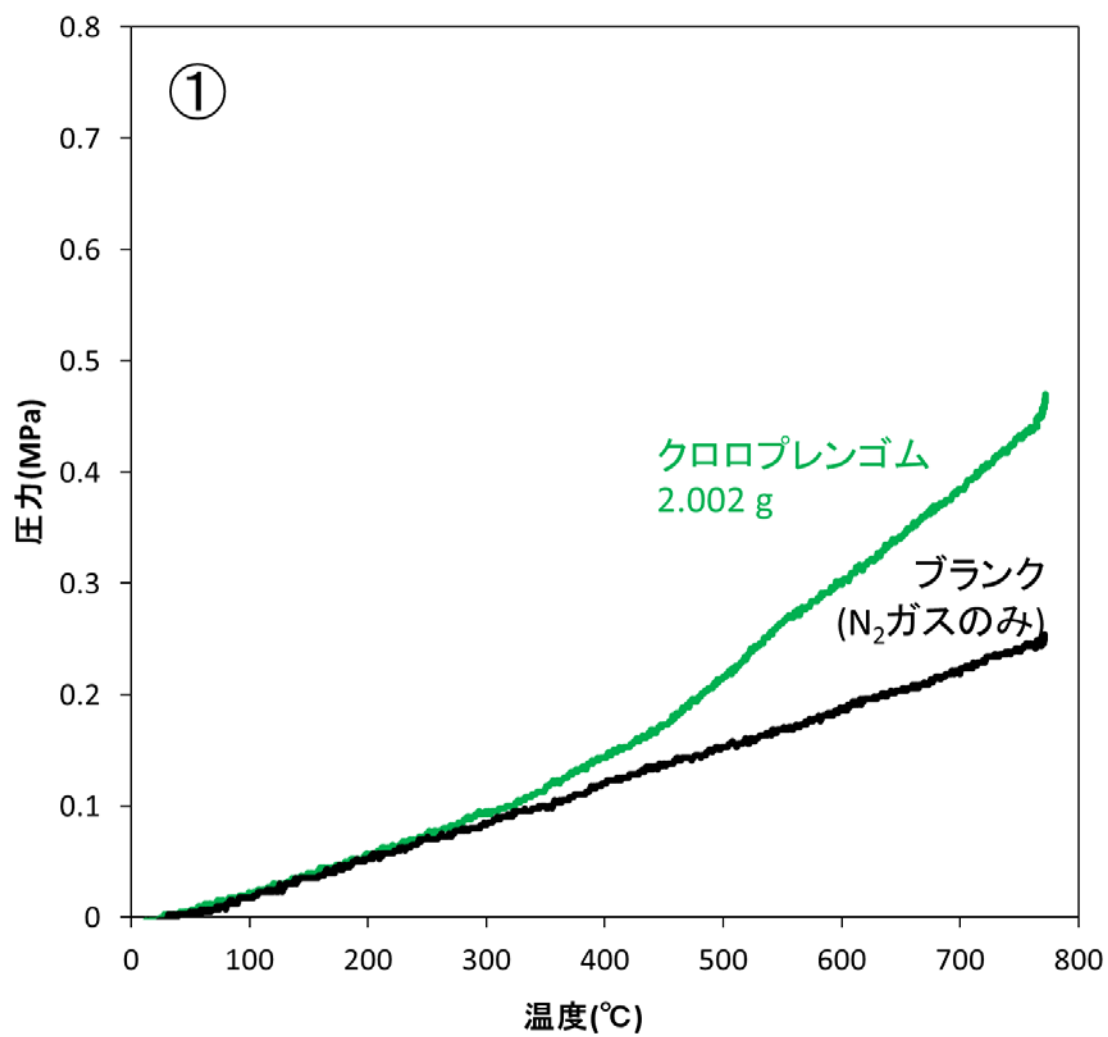


図 2.34 密封容器内圧の測定結果 (クロロプレングム)

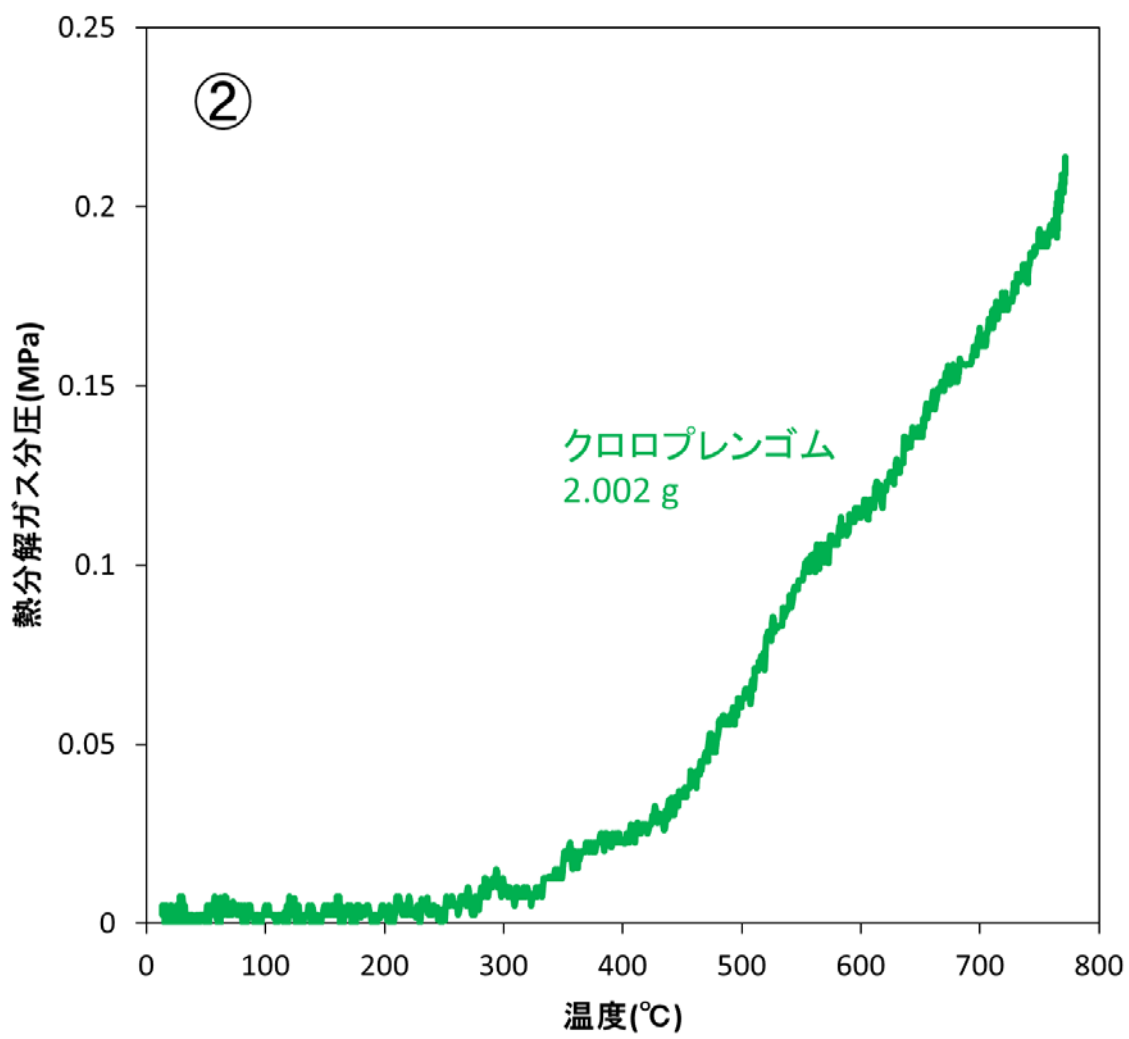


図 2.35 熱分解ガス分圧の変化 (クロロプレングム)

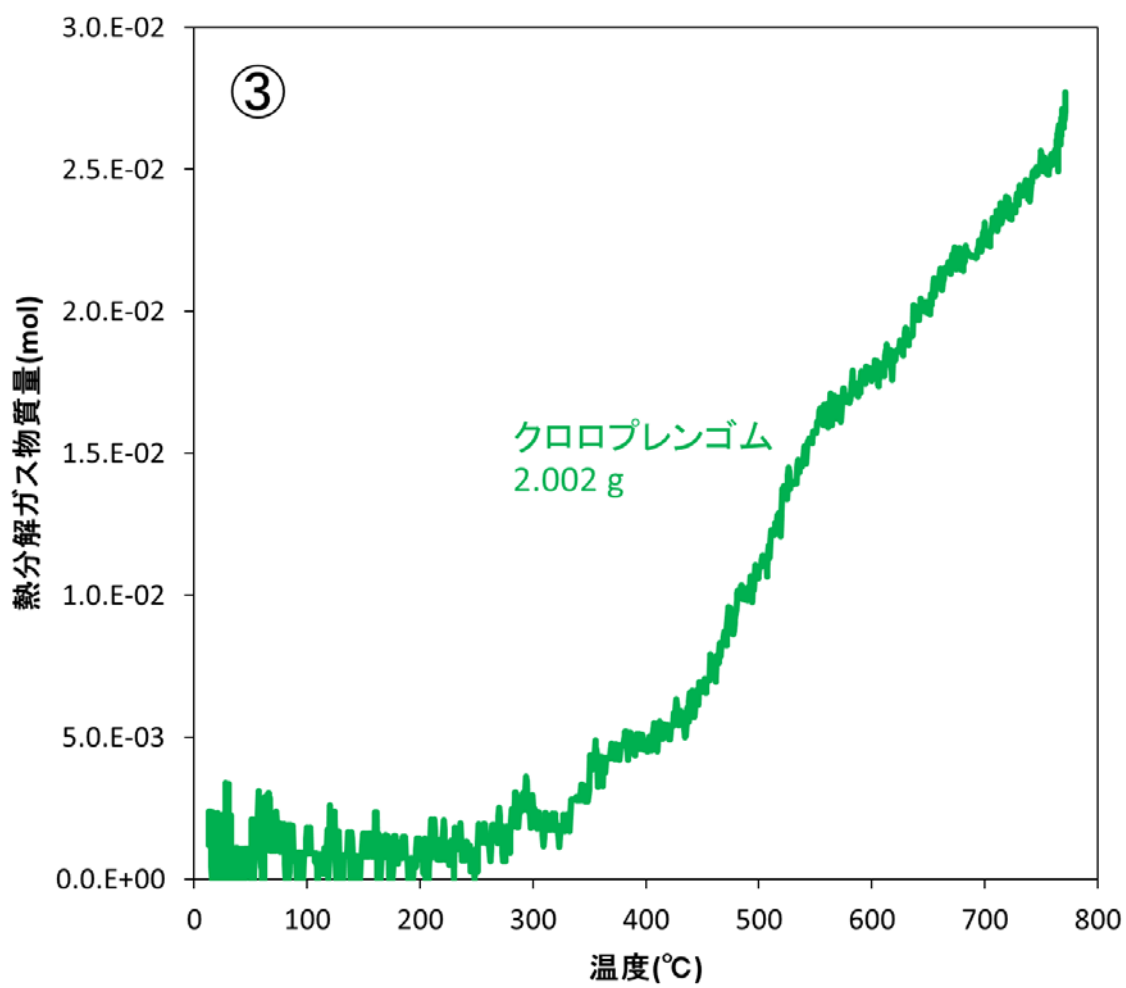


図 2.36 熱分解ガス物質量の変化 (クロロプレングム)

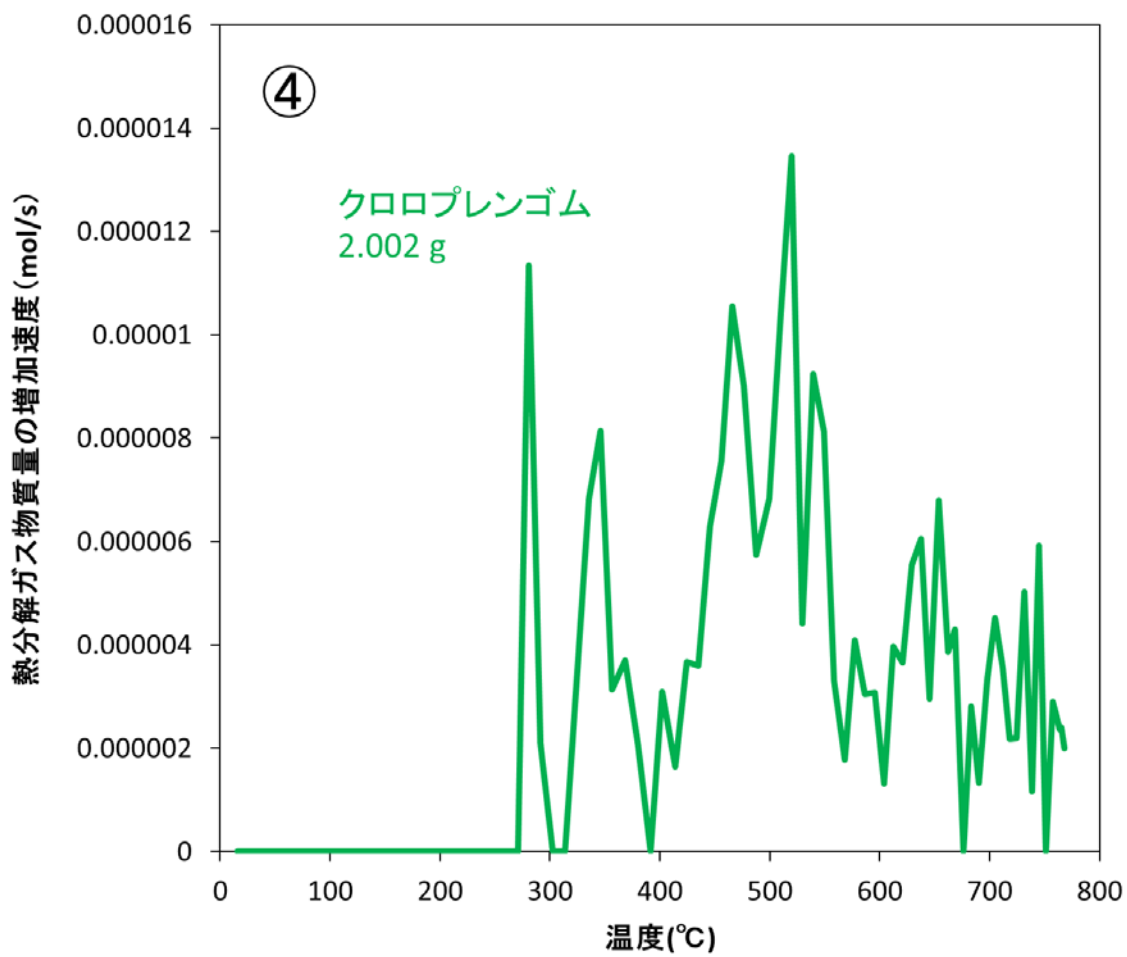


図 2.37 熱分解ガス物質量の増加速度の変化 (クロロプレングム)

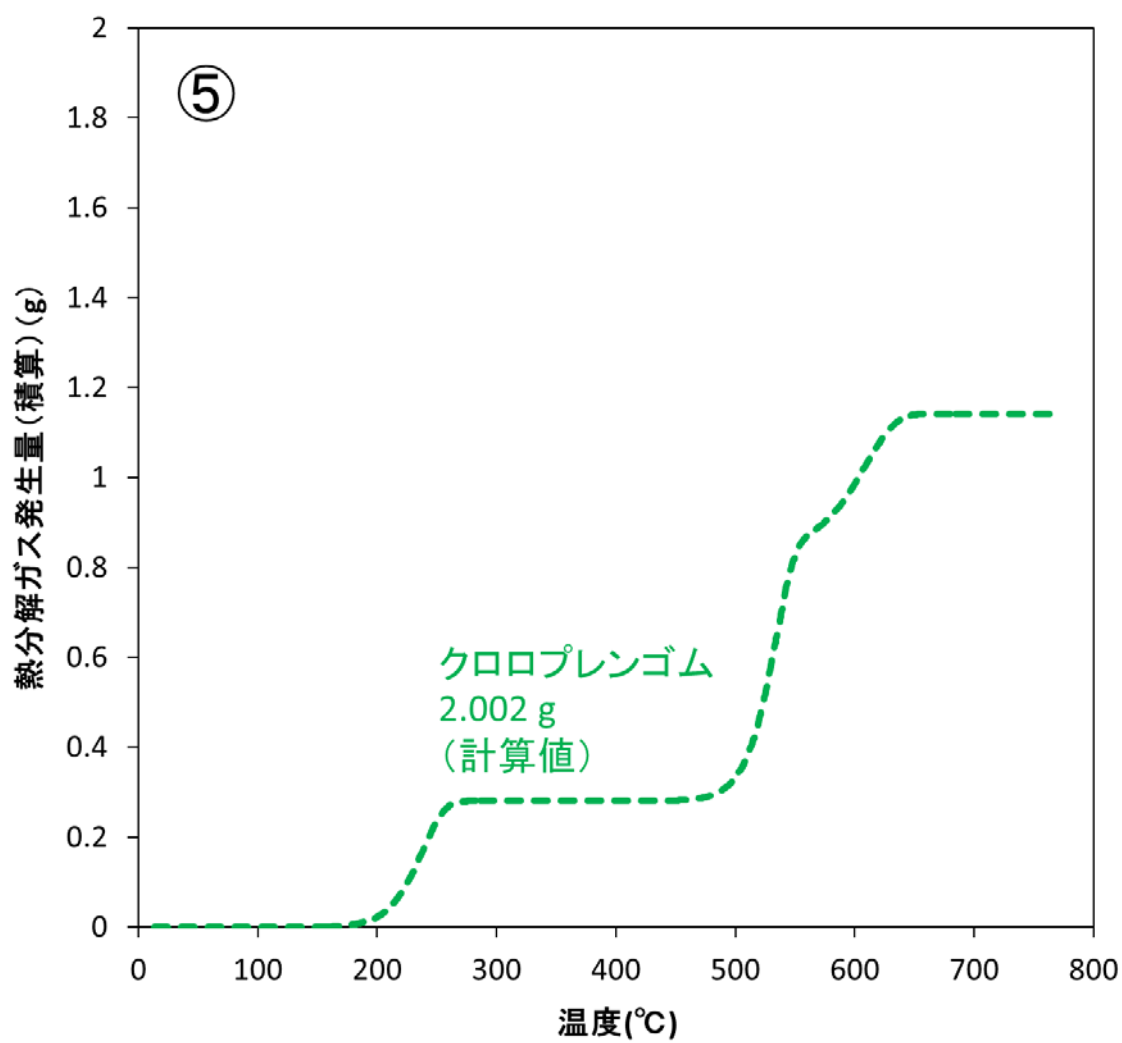


図 2.38 熱分解ガス発生量 (積算) の推定結果 (クロロプレングム)

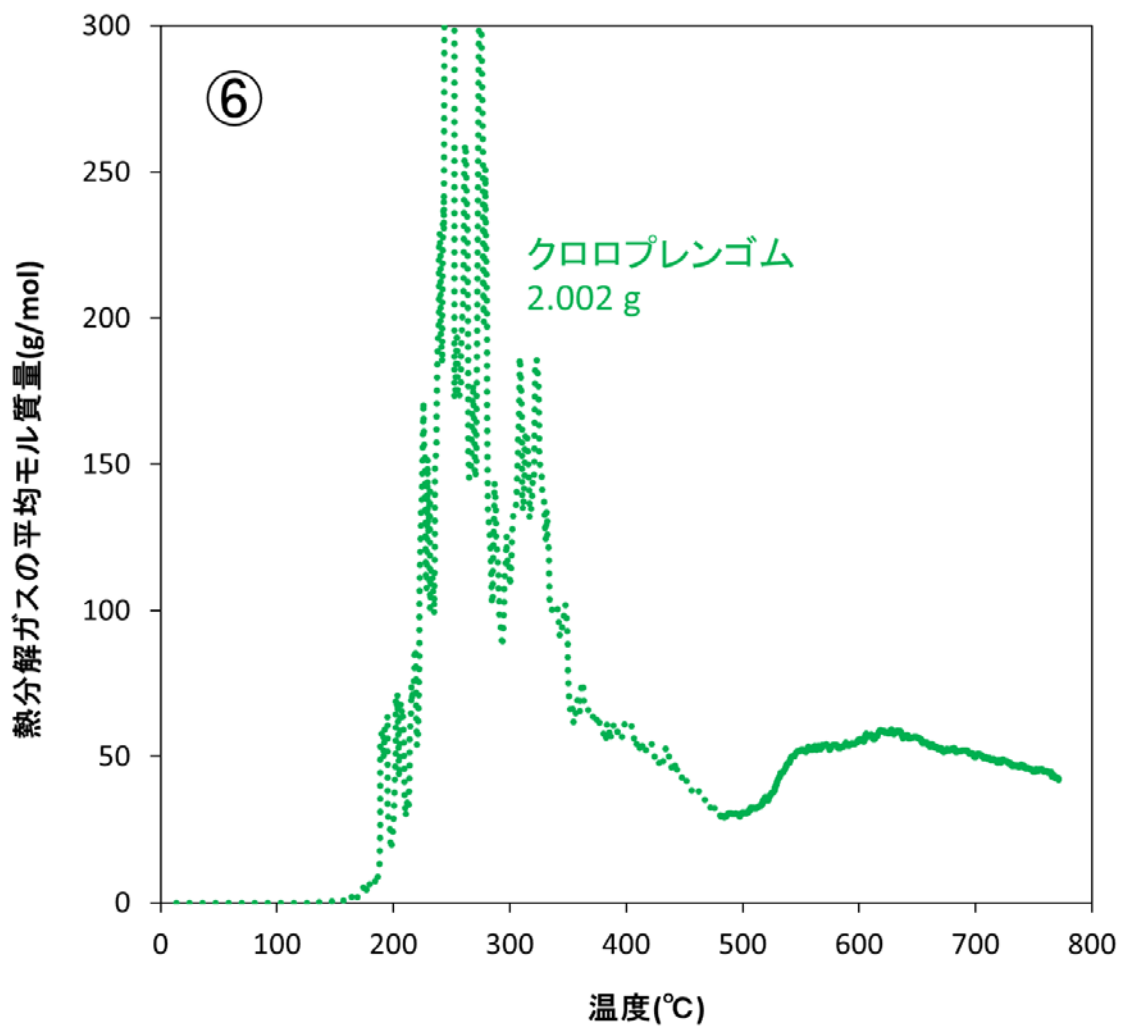


図 2.39 熱分解ガス平均モル質量の変化 (クロロプレングム)

2.2.4 まとめ

本試験では、GB 構成材料（アクリル、難燃アクリル、ポリカーボネート及びクロロプレングム）を容器に密封した状態で加熱し、容器内圧力の変化を測定した。容器内圧力の変化は熱分解ガスの放出によるものであり、測定データから全熱分解ガスの発生量及び速度を算出した。この計算結果により、容器内で材料から熱分解ガスが放出される挙動、及び、放出されたガスが気相中でさらに熱分解していく挙動を把握することができた。また、アレニウス式（式 2-2）で容器内の材料の熱分解速度を推定することで、試験データより全熱分解ガスの平均モル質量を導出した。以下に各材料について得られた知見をレビューし、まとめとする。

(a) アクリル

圧力測定データは、300°C 付近からアクリルの熱分解ガスの発生開始を示唆した。その後、390°C 付近で熱分解ガス分圧はプラトーに到達し材料の熱分解の終了を示唆した。プラトーでの平均モル質量は約 100 g/mol となり、メタクリル酸メチルの分子量と整合する値になった。プラトーの後、熱分解ガス分圧は 450°C 付近より再び上昇し、気相中に放出された熱分解ガスがさらに分解していく挙動を示唆した。気相中での熱分解により平均モル質量は約 30 g/mol まで減少した。この最終的な平均モル質量からは、メタクリル酸メチルがホルムアルデヒド等に分解している可能性が考えられる。

(b) 難燃アクリル

圧力測定データは、150°C 付近から緩やかに熱分解ガスが発生し始めたことを示唆した。430°C 付近で材料の熱分解の終了したように思われるが、熱分解ガス分圧はその後さらに上昇し、気相中に放出された熱分解ガスがさらに分解していく挙動を示唆した。平均モル質量は 100 g/mol 以下を推移し、アクリルでの試験結果よりも小さな値を示した。一方で、Py-GC-MS 分析では分子量の大きな難燃剤由来の成分の放出が検出されている。両者の整合をとって解釈するのであれば、難燃剤由来成分は気相中では不安定な物質であり、放出後に速やかに低分子化合物へと分解するという仮説が立てられる。なお、アクリルでの試験結果を踏まえると、難燃剤成分と比べるとメタクリル酸メチルの方が気相中での安定性は高いと推察される。

(c) ポリカーボネート

圧力測定データは、400°C 付近からの熱分解ガスの発生開始を示唆した。その後、470°C ~ 560°C 付近で材料の熱分解が終了したものと推測される。この時点で平均モル質量は約 70 g/mol となり、ベンゼン等の単純な芳香族化合物を示唆する。Py-GC-MS 分析ではビスフェノール A 等の大きな分子量の芳香族化合物が検出されたが、これらの物質は気相中では、より単純な化合物に分解するものと思われる。一方、材料の熱分解が終了した以降も熱分

解ガス分圧は上昇し、気相中のベンゼン等がさらに分解していく挙動が示唆された。この分解反応により平均モル質量の値は気相中での熱分解反応により 30 g/mol 前後まで減少する。この最終的な平均モル質量からはアセチレン等の化合物が連想される。

(d) クロロブレンゴム

圧力測定データは、250°C～300°C付近から熱分解ガスの発生が開始したことを示唆した。250°C～280°Cにかけて平均モル質量は 200 前後を推移した。この平均モル質量は、前述の Py-GC-MS 分析により検出されたフェニルアミン類化合物と関連付けられる可能性がある。その後、平均モル質量は昇温に伴い徐々に減少し、フェニルアミン類が気相中で熱分解していく挙動を示唆した。続いて、500°C付近から平均モル質量は増加に転ずる。この増加は、スチレンやリモネンといった成分の放出により説明できる可能性がある。その後、平均モル質量は 620°C付近から再び緩やかに減少を始め、その値は 40 g/mol 前後まで低下する。この挙動は材料からの二酸化炭素の放出に関連付けられると考えられる。なお、材料の熱分解の終了温度は、アレニウス式(式 2-2)を用いた計算によると 640°C付近と推定される。

2.3 本章のまとめ

2.1 節の熱分解ガス定量分析試験及び 2.2 節の密封容器による熱分解ガス圧力測定試験により、GB 構成材料（アクリル、難燃アクリル、ポリカーボネート及びクロロプレンゴム）から放出される熱分解ガスの量及び組成に関する知見が得られた。以下に各材料での熱分解ガス放出挙動の特徴をレビューし、本章のまとめとする。

(a) アクリル

無視小でない材料の熱分解は 300°C 付近から生じる。その熱分解で放出されるガス、ほぼ全てがメタクリル酸メチルであり平均モル質量は約 100g/mol となる。メタクリル酸メチルの放出速度は温度とともに単調増加する。材料の熱分解が全て進行するとメタクリル酸メチルの放出量は材料の初期重量の約 98% となる。残りの約 2% は固体残渣である。また、放出されたメタクリル酸メチルは 450°C 付近から気相中でさらに熱分解を起こす可能性が示唆された。

(b) 難燃アクリル

150°C 付近より熱分解ガスの放出が始まる。約 340°C までの低温領域では、放出される熱分解ガスは主に難燃剤由来の成分（塩素化リン酸エステル及びカンフェン類）で構成される。これらの成分の放出量は材料の初期重量に対して 50% 程度であると推定される。また、難燃剤由来の成分は気相中では速やかに低分子化合物に分解するものと考えられる。一方で、約 340°C より高温側の領域では、主にメタクリル酸メチルが放出される。その放出量は材料の初期重量の約 40% である。材料の熱分解が終了した後、430°C 以上の領域で放出された熱分解ガスが気相中でさらに分解する可能性が示唆された。

(c) ポリカーボネート

400°C 付近からの熱分解ガスの発生開始が示唆される。その成分は、ビスフェノール A 等の複数種類の芳香族化合物から構成され、低温領域から高温領域に移行するにつれて、より低分子の化合物の放出が顕著になる傾向がある。これらの芳香族化合物の放出量は、材料の初期重量に対して約 63% と推定された。また、放出された芳香族化合物はさらに熱分解を起こし、ベンゼン（分子量 70）程度の化合物として気相中を移行する可能性が示唆された。なお、ポリカーボネートの不活性ガス雰囲気下における固体残渣は約 25% である。

(d) クロロプレンゴム

250°C～300°C 付近より熱分解ガスの発生が開始する。最初期に放出される熱分解ガスは主に添加剤由来の成分（フェニルアミン類）から成り、平均モル質量は 200 g/mol 程度となる。放出されたフェニルアミン類は気相中で徐々に熱分解していく。続いて、320°C～520°C 付近では材料のポリマー構造に由来する成分（クロロプレン、スチレン、リモネン、リモ

ネンの塩化物等)が放出される。これらの有機ガスの放出量は材料の初期重量に対して約50%であり、その放出速度は320°C~520°Cの温度範囲で大きくなる。その後、520°C~710°C付近では材料の無機添加物(炭酸カルシウム)の分解が進行し、二酸化炭素が放出される。これにより、最終的な熱分解ガスの平均モル質量は40 g/mol前後にまで低下する。なお、クロロプレンゴムの不活性ガス雰囲気下における固体残渣は約43%である。

参考文献

- (2-1) 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”, *JAEA-Research* 2006-054 (2006).
- (2-2) K. Smolders, J. Baeyens, “Thermal degradation of PMMA in fluidised beds”, *Waste Management*, **24**, 8, 849-57 (2004).
- (2-3) 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*, **63**, 12, 791-798 (2006).
- (2-4) W. Kaminsky, C. Mennerich, J. T. Andersson, S. Götting, “Pyrolysis of poly chloroprene rubber in a fluidised-bed reactor — product composition with focus on chlorinated aromatic compounds”, *Polymer Degradation and Stability*, **71**, 1, 39-51 (2000).
- (2-5) 久保田威夫, 栗林 愿, “ゴムの老化防止剤について”, *有機合成化学*, **13**, 11, 533-539 (1955).
- (2-6) 西澤 仁, “高分子の燃焼性と難燃化技術—難燃化機構から見た最近の技術動向”, *マテリアルライフ学会誌*, **14**, 4, 165-173 (2002).
- (2-7) 日本原燃株式会社, “MOX 燃料加工施設における設計基準事故の見直し及び重大事故等対処の再整理” (2018).
- (2-8) International Labour Organization, “Internatinal Chemical Safety Cards (ICSCs) (ja)”, <http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listCards3> (accessed as Mar. 2019).
- (2-9) Perspex South Africa Co., Methyl Methacrylate Monomer Safety Datasheet.
- (2-10) V. Babrauskas, “Ignition Handbook: Principles and Applications to Fire Safety Engineering, Fire Investigation, Risk Management and Forensic Science” (2003).
- (2-11) H. Hasse, “Electrostatic hazards - Their evaluation and control” (1977).
- (2-12) W. Bartknecht, “Explosionsschutz: Grundlagen und Anwendung” (1993).
- (2-13) Chemogas Co., SAFETY DATA SHEET 1-butene, liquefied, under pressure.
- (2-14) ギュンター・ホンメル, 新居六郎, “危険物ハンドブック” (1991).
- (2-15) J. Pola, “Laser powered homogeneous decomposition of methyl acrylate and methacrylate”, *Tetrahedron*, **45**, 16, 5065-5072 (1989).
- (2-16) 三田 達, “初心者のため熱物性測定—3. 熱分解”, *NETSUSOKUTEL*, **9**, 1, 18-26 (1982).

3. グローブボックスパネル材料燃焼特性評価試験

3.1 概要

グローブボックス (GB) の形状による燃焼への影響を調べるため、大型の燃焼セルを備え実機サイズの高性能粒子エア (HEPA) フィルタが取付可能な火災試験装置を用い、実 GB パネル (構成材料はアクリル樹脂 (以下「PMMA」という。) 及びポリカーボネート (以下「PC」という。)) の基礎的な燃焼特性データ (重量減少速度、ばい煙放出量、ばい煙粒径分布、燃焼速度、試料の発熱量及び放熱速度 (HRR)) とフィルタ目詰まりへの影響評価データを取得した。具体的には、以下の 3 項目の試験を実施した。

- ① 燃焼に対する燃焼面積と給気流量の効果の把握 (3.3.1 節参照)
- ② GB 構成材料燃焼に伴う HEPA フィルタ目詰まりデータの取得 (3.3.2 節参照)
- ③ GB パネル材の形状の変化の観察 (3.3.3 節参照)

3.2 試験装置

3.2.1 火災時フィルタ目詰り挙動観察装置

図 3.1 及び図 3.2 に火災時フィルタ目詰り挙動観察装置 (以下「ACUA」という。) 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、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 m φ × 1.5 mH) であり、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容器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、GB パネル材試料温度 (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容器に装荷した GB パネル材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 GB パネル材試料を装荷する燃焼容器としては、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、GB 構成材料の燃焼に伴って燃焼セル内に放出されたい煙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。試験①において、燃焼セルから排気ガス部に流出したばい煙は、図中に示す配管孔より、120℃に加熱した配管を介して、ガラス繊維フィルタ（東京ダイレック(株)製、TX40HI20-WW、ろ紙直径：60 mm）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ばい煙粒子を、希釈部を 80℃に加熱した高倍率希釈器（Matter Engineering 製 MD 19-2E⁽³⁻¹⁾）を用いて 99 倍に希釈した上で ELPI（エレクトリカルロープレッシャーインパクター）（DEKATI 製 ELPI+⁽³⁻²⁾）に導き、粒径分布を測定した。さらに図中に示す別の配管孔から排ガスの一部を分取してガラス繊維フィルタで煤煙を除去した後、排ガス分析計（Testo 社製 testo350）に導き、排ガス中の O₂、CO、CO₂濃度を測定した。

希釈用給気部は、排気ガス部との合流箇所にて清浄空気を供給し、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）及び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、実施設で使用されている多風量仕様の HEPA フィルタを装着可能な HEPA フィルタ用ハウジング、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、ブロー及び装置外への排気用配管から構成される。HEPA フィルタとしては、日本ケンブリッジフィルタ(株)製 1LEU-180-MFA（開口部寸法：580 mm×580 mm、ろ過面積：30 m²、定格流量：50 m³/min、DOP 粒子（粒径：0.15 μm）を用いた初期粒子捕集効率：99.97%以上）を用いた。同フィルタの概要を図 3.3 に示す。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。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。試験③において、HEPA フィルタに負荷されるばい煙は、図中に示す 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、試験①と同一のガラス繊維フィルタ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ばい煙粒子を、ELPI に導き、粒径分布を測定した。

平成 30 年度は、GB パネル材を対象とした試験を実施した。GB パネル材の燃焼に伴って様々な種類の有機ガスが放出される可能性が有ることが平成 29 年度の試験結果から分かっている。これら有機ガスの環境への放出を抑制するため、平成 30 年度は、ACUA の HEPA フィルタ用ハウジング下流にあるブローの後段に、有機ガス吸収用フィルタハウジングを設置して試験を行った。有機ガス吸収用フィルタハウジングの外観図を図 3.4 に示す。有機ガス吸収用フィルタハウジングの直方体ダクト部（外形：720 mm×720 mm）の内部に、カートリッジ型の有機ガス吸収剤（破碎炭形状の活性炭）を 8 枚収納したユニット形状（外寸：610mm×610mm×630mm）の

有機ガス吸収用フィルタ（日本無機(株)製ピュアスメルフィルタ、PUR-56-C、最大処理風量：56 m³/min）を1枚装着している。

平成30年度に試験対象としたPCは自己消炎性を有するため、ACUAにおいて着火し燃焼を継続させるためには、外部から熱を加え着火点以上の温度にすることに加え、着火後も外部からの加熱を継続する必要がある。そこで平成30年度試験では、PCを対象とした燃焼試験を可能な限り安定な条件で行うことを目的として、PC用の試験試料加熱用ヒーターを製作することにした。製作した試験試料加熱用ヒーターのスペックを以下に示す。また、概要を図3.5に示す。試験では、PCを挿入した燃焼容器を試料加熱用ヒーターの上部に設置し、PCを下部から加熱した。

- ・外形φ450 mm×高さ150 mm（ヒーター有効発熱部直径：φ300 mm）
- ・加熱制御：加熱出力最大6.6 kW（制御盤のつまみで変更可能）、固体試料の温度をユーザーが定めた目標値にできるように、ヒーターの温度（ヒーター本体中心部を測定）を制御可能
- ・耐熱温度：800℃（ヒーターを収納したケース材質：SUS304）
- ・燃焼セル下部の天秤：(株) エー・アンド・デイ製 MC-100KS
(最大測定可能重量値約100kg、最小重量表示0.1g)

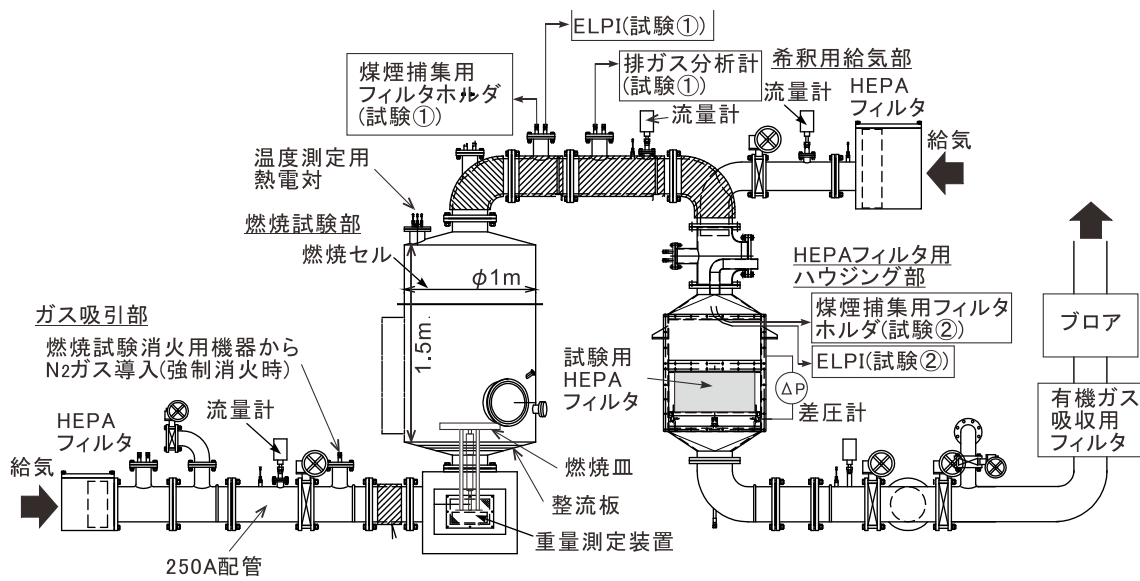
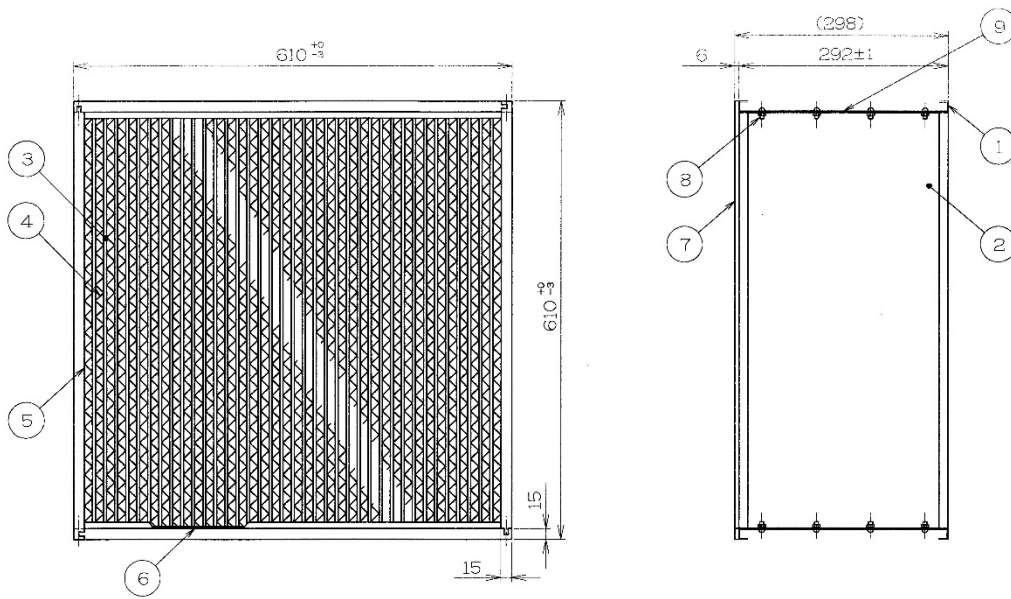


図 3.1 ACUA の概略図

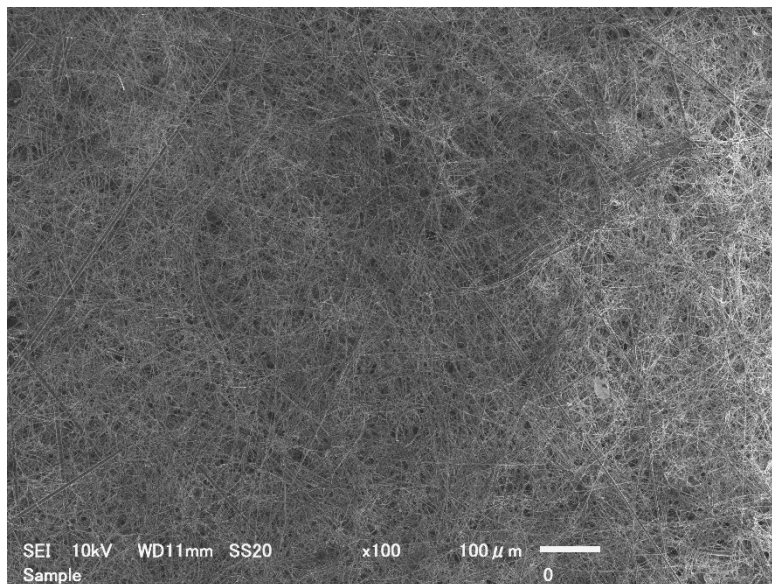


図 3.2 ACUA の外観図



番号	品名	材質	数量
1	ケーシングエンドプレート	Al	2
2	ケーシングサイドプレート	Al	2
3	メディア	グラスファイバー	
4	セパレータ	アルミニウム	
5	シーラー	ウレタン樹脂	
6	シーラー	ウレタン樹脂	
7	ガスケット	ネオプレンスポンジ	4
8	タッピンねじ	SWCH	16
9	ラベル	ポリエステル	1

(概略図)

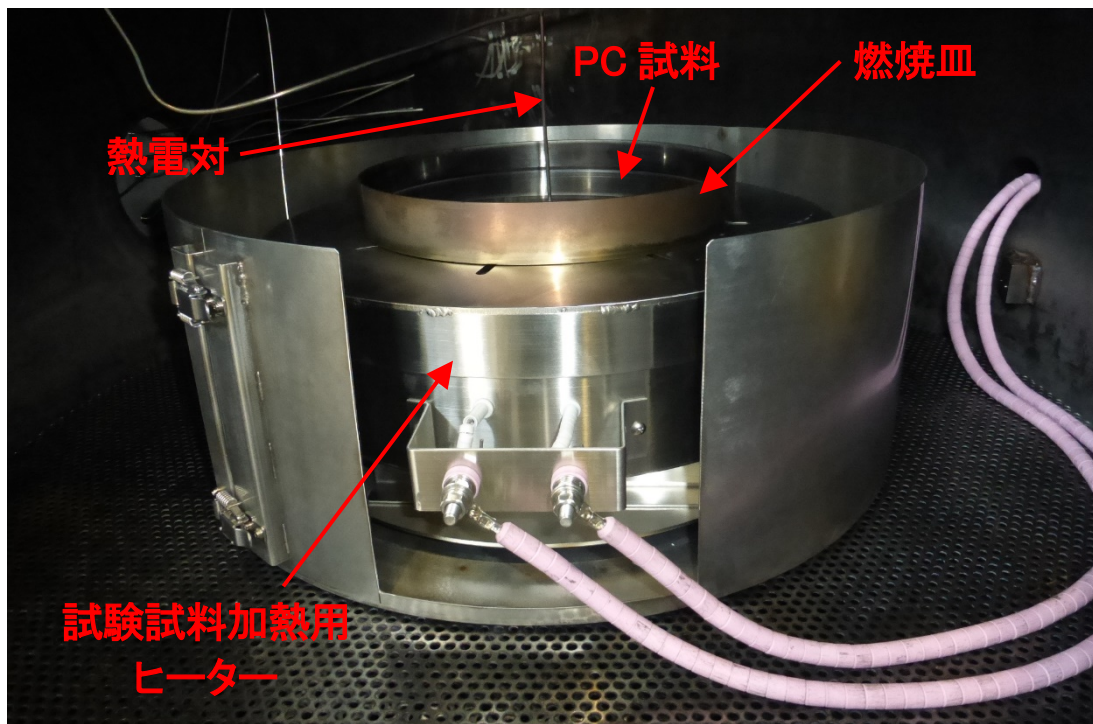


(HEPA フィルタろ紙(メディア)表面の様子)

図 3.3 試験に使用した HEPA フィルタの概要



図 3.4 有機ガス吸収用フィルタハウジングの外観図



(試験用セットアップの様子)

図 3.5 試験試料加熱用ヒーターの概要

3.3 グローブボックスパネル材料燃焼特性評価試験の実施

3.3.1 燃焼に対する燃焼面積と給気流量の効果の把握

(1) 概要

PMMA は 100°C程度で軟化し⁽³⁻⁴⁾、⁽³⁻⁵⁾、有機溶媒（ドデカン）に近い燃焼形態で燃焼することが予想される⁽³⁻⁶⁾。また、試料の燃焼面積が大きいほど火炎高さが高くなるため火炎表面積も大きくなり、その結果として火炎表面から燃焼物表面に与えられる輻射熱流量が大きく、すなわち燃焼は激しくなることが考えられる。一方で、火炎形状は火炎近傍に供給される給気流量が大きい場合にも大きくなり、その結果として燃焼が促進される。このように PMMA の燃焼に対しては、燃焼面積のみならず給気条件も大きく影響することが考えられる。

一方、PC については、明確な拡散燃焼ではなく燻焼に近い燃焼形態をとることが報告されている⁽³⁻⁷⁾。この場合、燃焼は各部位で独立して進行することが予想されるが、燃焼表面への給気流量が大きい場合には、燃焼が促進される可能性がある。

そこで PMMA 及び PC について、燃焼面積又は燃焼セルへの給気流量をパラメータとした試験を実施し、それぞれの燃焼に対して、これらが与える効果の把握を試みた。

燃焼の度合いを表すパラメータとしては燃焼速度（＝重量減少速度/燃焼面積）を用いた。本試験では、放熱速度（HRR）及びばい煙放出挙動（ばい煙化率（＝ばい煙放出量/燃焼物燃焼重量）、粒径分布）に対する影響についても検討した。また、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、放出されたばい煙の写真を撮影し、燃焼物毎に放出されるばい煙形状の特徴を観察した。

なお、他の試験と区別するために、この試験を EAF（Burning test for evaluation of Effect of burning Area and supply Flow rate on the burning characteristics of GB panels）試験と略することとする。

(2) 試験方法

円板状の GB パネル試料を SUS 製の燃焼容器に入れ、一定流量で給気している ACUA の燃焼セル内で着火し燃焼させる。着火はガスバーナーを用いて行った（必要に応じて少量の助燃剤を用いた。）。GB パネル材のうち、PC は自己消炎性を有しているため着火源を遠ざけると速やかに鎮火する。このため、3.2.1 で述べた試験試料加熱用ヒーターにより加熱することで燃焼を維持した。具体的には、図 3.5 に示すようにセットアップの後、ヒーター（ヒーター温度設定値：600°C、ヒーターの加熱出力の設定値：約 2～3kW）で加熱を開始し、ヒーター温度が 600°Cに達してヒーター温度の制御が有効なこと、さらに PC 試料から白煙（同時に熱分解ガスも放出されていると考えられる。）が生じ始めていることを確認した後にガスバーナーを用いて PC 試料を着火させた。

試料を入れた燃焼容器（PC の場合には試験試料加熱用ヒーターを含む。）を重量測定装置の上部に設置することで試料の重量変化（重量減少速度）を計測し、燃焼速度を算出した。また、燃焼セルの下流位置において、燃焼セルから流出した流体中の酸素濃度（排ガス分析計を使用）を

計測した。計測した酸素濃度と燃料セルに給気した空気中の酸素濃度（21 vol.%）の差から、燃焼セルで消費された酸素濃度を算出し、さらに給気流量（体積流量）を乗じ、酸素の密度で除することで、消費された酸素の質量を求めた。一方、消費された酸素重量当たりの試料の発熱量については、PMMA や PC を含む多くの種類の燃焼物質ではほぼ一定であることが報告⁽³⁻⁶⁾されており、ASTM E 1354-04a⁽³⁻⁸⁾では約 $13.1 \times 10^3 \text{ kJ}/(\text{酸素消費 kg})$ としている。算出された消費された酸素重量にこの値を乗じることで、試料の発熱量を評価した。

また、GB パネル材試料から放出されたばい煙を含むガスを燃焼セル出口部分直後のダクト配管に設けられたばい煙サンプリング孔（図 3.1 参照）を通してガラス繊維フィルタを設置したフィルタホルダに吸引し、ばい煙を捕集した。試験前後のガラス繊維フィルタの重量変化からばい煙発生量を評価した。また、ばい煙サンプリング孔を通して吸引したばい煙を含むガスを、希釈器を用いて 99 倍に希釈したうえで ELPI に導き、ばい煙の粒径分布を測定した。

(3) 試験条件

試験条件一覧を表 3.1 に示す。

上述の通り、GB パネル材試料としては、基本的に PMMA と PC を対象とした。

(1)で述べたように、PMMA の燃焼に対しては、燃焼面積と給気条件の両方のファクタが影響することが予想される。そこで、 0.008 m^2 （直径：90 mm）、 0.03 m^2 （直径：190 mm）及び 0.07 m^2 （直径：290 mm）の燃焼面積を有する 3 種類の円板状の試料を用いるとともに、それぞれの試料に対して、ACUA の燃焼セルに対する給気流量を $1 \text{ m}^3/\text{min}$ 、 $2 \text{ m}^3/\text{min}$ 、 $4 \text{ m}^3/\text{min}$ 及び $6 \text{ m}^3/\text{min}$ の 4 条件として試験を実施した。

また、PC については、燃焼は各部位で独立して進行することが予想され、燃焼表面への給気流量が大きい場合には、燃焼が促進される可能性があることを踏まえ、燃焼面積を 0.07 m^2 （直径：290 mm）とした上で、ACUA の燃焼セルに対する給気流量を変化させた試験を行った。

これらに加えて、2 章で測定対象とした難燃 PMMA についても、燃焼試験を 1 試験（EAF-13）実施し、着火の有無を含めた燃焼性を観察した。

表 3.1 EAF 試験条件

試験 ID	GB パネル材試料	燃焼面積 S (燃焼皿直径) 及び試料サイズ ^{注)}	給気流量	
			F _v (m ³ /min)	F (kg/s)※
EAF-1	PMMA	約 0.008 m ² (100 mm φ) 直径 90mm	1	0.022
EAF-2			2	0.043
EAF-3			4	0.086
EAF-4			6	0.129
EAF-5	PMMA	約 0.03 m ² (200 mm φ) 直径 190mm	1	0.022
EAF-6			2	0.043
EAF-7			4	0.086
EAF-8			6	0.129
EAF-9	PMMA	約 0.07 m ² (300 mm φ) 直径 290mm	1	0.022
EAF-10			2	0.043
EAF-11			4	0.086
EAF-12			6	0.129
EAF-13	難燃 PMMA	約 0.07 m ² (300 mm φ) 直径 290mm	6	0.129
EAF-14	PC	約 0.07 m ² (300 mm φ) 直径 290mm	1	0.022
EAF-15			2	0.043
EAF-16			4	0.086
EAF-17			6	0.129

注)：板厚は通常 GB に用いられる板厚 (10mm) を選定

※：標準状態を仮定して体積流量から換算

(4) 試験結果

1) 重量減少速度

図 3.6 に EAF 試験 (EAF-1、EAF-4、EAF-5、EAF-8、EAF-9、EAF-12、EAF-14 及び EAF-17 試験) で得られた燃焼物重量減少の経時変化を示す。縦軸の燃焼物重量減少は、横軸の時間における燃焼物重量と燃焼開始前の燃焼物重量の測定値の差である。本図では、試料表面全体で燃焼 (以下「全面燃焼」という。) を開始した時刻をゼロとし、全面燃焼が終了して試料表面の一部の燃焼 (以下「部分燃焼」という。) に移行して自然鎮火 (PMMA 燃焼の場合) 又は火炎消失 (PC 燃焼の場合) までの結果を示している。なお、上記の確認は目視にて行った。それぞれの燃焼物重量減少の傾き (全面燃焼の継続により傾きが一定と近似可能な時間範囲) を比較すると、以下の傾向があることが分かる。

- ・ PMMA 燃焼同士の比較では、燃焼面積 S または給気流量 F_v のいずれか一方を固定した下で他方を増加させると燃焼物重量減少の傾きが大きくなる。

- ・PC 燃焼同士の比較では、PMMA 燃焼と同様に S 固定の下で F_v を増加させると燃焼物重量減少の傾きが大きくなる。
- ・S と F_v の条件が同じ下での PMMA 燃焼と PC 燃焼の燃焼物重量減少の傾きの比較では、PC 燃焼の方が大きい。

上記で述べた重量減少の傾き、すなわち、全面燃焼が継続した時間の重量減少量を全面燃焼終了と開始時刻の時間差で除して得られる重量減少速度 m_b (kg/s) は、PMMA 燃焼同士及び PC 燃焼同士の比較結果からは、S と F_v の両方の影響を受けている可能性が示唆される。Haramathy は、様々な F や S の条件の下での木材堆積物（固体燃焼物）のコンパートメント燃焼における m_b/S (kg/(m²・s)) と F/S (kg/(m²・s)) の関係を整理している⁽³⁹⁾。この結果では、データのバラつきはあるものの F/S の増加とともに m_b/S が線形的に増加している範囲と m_b/S が一定となっている領域に分けることができ、前者の領域が換気律速段階、後者の領域が表面積律速段階であると述べている。本試験で得られた全面燃焼（燃焼中の S が一定）の下での m_b に対しても F/S をパラメータとした整理を試みることで、本試験における燃焼条件が上述のいずれの燃焼領域に相当するものなのかを検討することとした。

図 3.7 に、全面燃焼の下での PMMA 及び PC 燃焼に伴う m_b/S と F/S の関係（EAF-1～EAF-12、EAF-14～EAF-17 試験）を示す。この結果から、PMMA 燃焼と PC 燃焼の m_b/S はいずれも F/S によらずほぼ一定であることが分かる。このことから、本試験の燃焼条件は、表面積律速段階であることが示唆される。表面積律速段階であることを仮定すると、本試験の F/S 条件の範囲で、簡易的に m_b を S の関数として表せることが可能である。図 3.8 に F/S と m_b の関係をプロットした結果（EAF-1～EAF-12、EAF-14～EAF-17 試験）を示す。また、図 3.9 に、PMMA 及び PC 燃焼の m_b の平均と S の関係（EAF-1～EAF-12、EAF-14～EAF-17 試験）を示す。図 3.8 より、データのバラつきはあるが、S を固定した下での m_b はほぼ一定であり、さらに、PMMA 燃焼の同じ S 条件で F/S 条件が異なる m_b プロット値の平均（図 3.8 中の S ごとに示した各直線）は、S とともに増大している。図 3.9 中のプロット点の誤差棒は、 m_b の平均に対するバラつきを示す。PMMA 燃焼の m_b と S が原点を通る線形の関係であると仮定すると、図中に示すように本試験の F/S 条件に対する PMMA 燃焼の m_b の簡易的な評価式が得られた。このような m_b の簡易的な評価式を用いると、本試験における F と S の条件の範囲内に限定されるが、 m_b を S から直接計算し評価できることになるため、解析コード等での燃焼物重量の経時変化計算のための入力式として活用できる可能性がある。

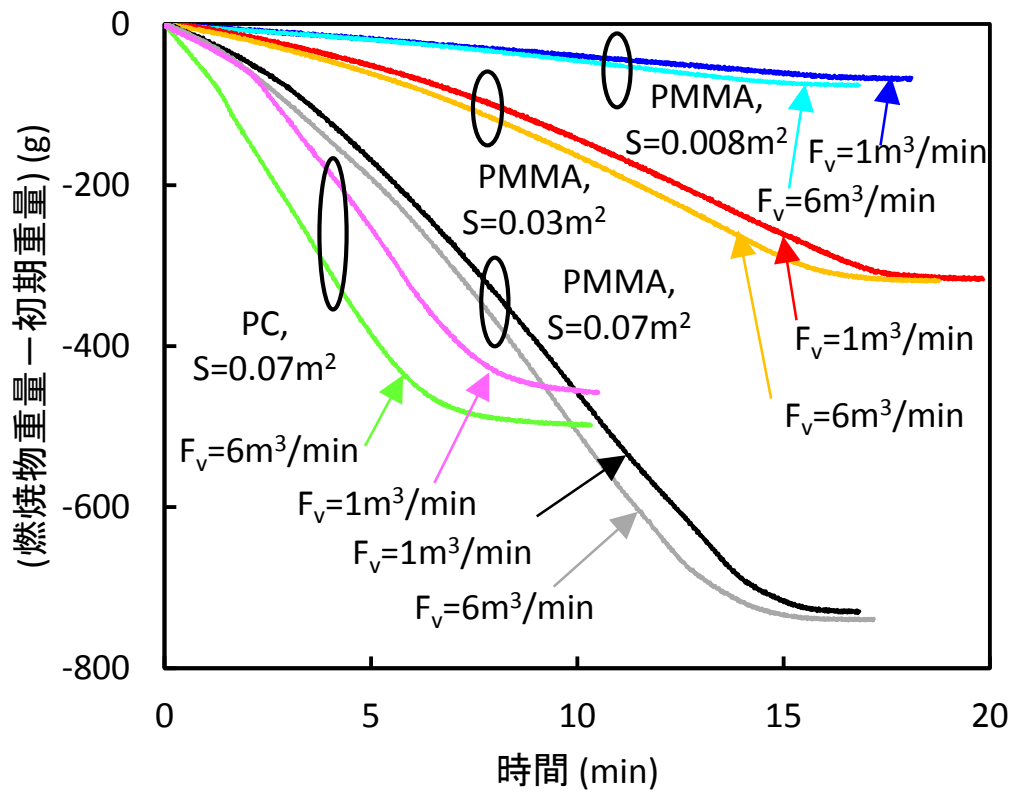


図 3.6 燃焼物重量の経時変化

(EAF-1、EAF-4、EAF-5、EAF-8、EAF-9、EAF-12、EAF-14 及び EAF-17 試験)

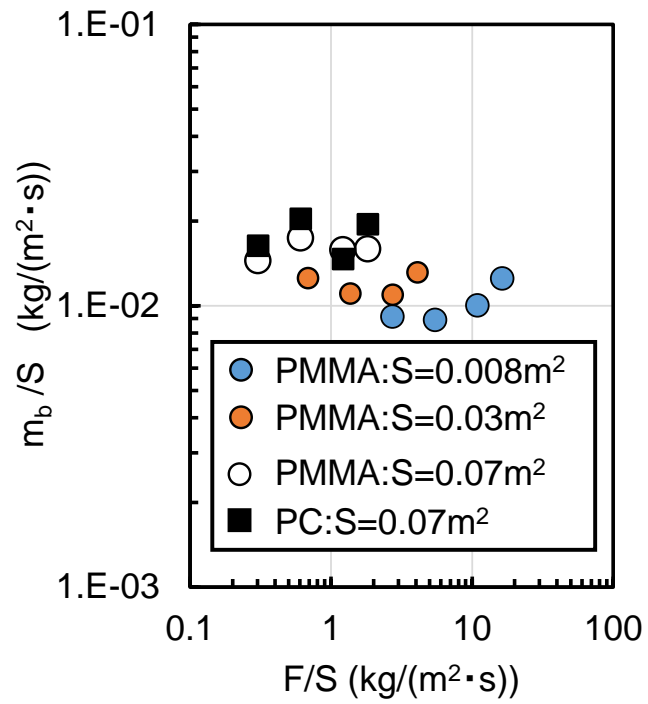


図 3.7 F/S と m_b/S の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験)

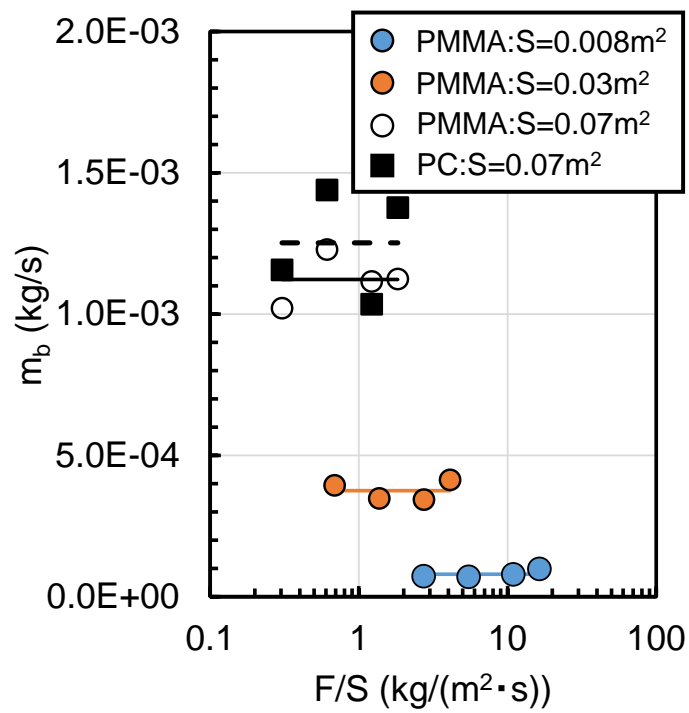


図 3.8 F/S と m_b の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験)

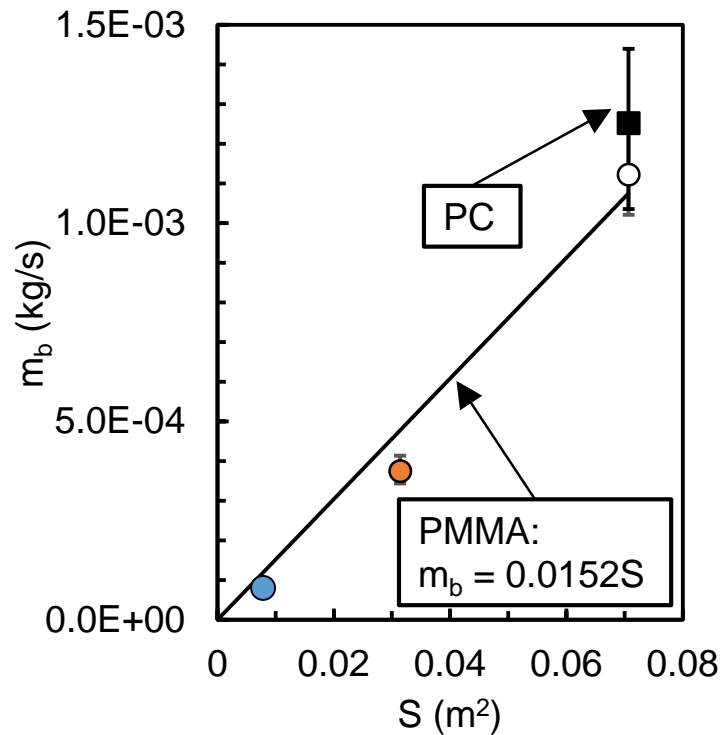


図 3.9 S と m_b の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験)

2) 放熱速度 (H_{RR})

図 3.10 及び図 3.11 に、EAF-12 及び EAF-17 試験で得られた PMMA 及び PC の燃焼に伴う O_2 、CO 及び CO_2 濃度の経時変化の測定結果を示す。これらの図では、図 3.6 の場合と同様に全面燃焼を開始した時刻をゼロとし、全面燃焼が終了して部分燃焼に移行して自然鎮火 (PMMA 燃焼の場合) 又は火炎消失 (PC 燃焼の場合) までの結果を示している。これらの図中には燃焼中の試料の目視観察で得られた部分燃焼開始時刻を示した。これらの図中の O_2 濃度の傾きの経時変化は、燃焼に伴う O_2 の消費速度に対応した変化であると考えられる。PMMA 及び PC のいずれの場合も、全面燃焼の間では O_2 の消費速度は増大し、部分燃焼に移行すると O_2 の消費速度は減少している。

(2) 試験方法で述べたように、 O_2 濃度測定値(%)から H_{RR} (kJ/s)は次式を用いて算出した。

$$H_{RR} = F_v \rho_{O_2} \frac{(21.1 - \text{酸素濃度測定値})}{100} \times 13.1 \times 10^3 \quad (\text{kJ/kg-酸素消費}) \quad (3-1)$$

ここで、 F_v は給気の体積流量(m^3/s)、 ρ_{O_2} は酸素の密度(kg/m^3)である。

ASTM E 1354-04a⁽³⁻⁸⁾では、COの生成を考慮した場合の H_{RR} の評価に際して、COのモル分率は実際には非常に小さく、通常では H_{RR} に有意な影響を及ぼさないと述べている。その一方で O_2 濃度測定値に基づく O_2 のモル分率 X_{O_2} をそのまま用いた場合(完全燃焼を仮定した場合)に比べて、次式の倍率だけ乗じた影響があることも述べている。

$$\left[\frac{\phi - 0.172(1 - \phi)(X_{CO}/X_{O_2})}{(1 - \phi) + 1.105\phi} \right] \quad (3-2)$$

ここで、 X_{CO} はCO濃度測定値に基づくCOのモル分率、 ϕ は酸素消費係数で、次式のように表されている。

$$\phi = \frac{X^0_{O_2}(1 - X_{CO_2} - X_{CO}) - X_{O_2}(1 - X^0_{CO_2})}{X^0_{O_2}(1 - X_{CO_2} - X_{CO} - X_{O_2})} \quad (3-3)$$

ここで、 $X^0_{O_2}$ は O_2 のモル分率の初期の測定値、 $X^0_{CO_2}$ は CO_2 のモル分率の初期の測定値、 X_{CO_2} は CO_2 濃度測定値に基づく CO_2 のモル分率である。

図 3.12 に、EAF 試験 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験) で得られた PMMA 燃焼、PC 燃焼の全面燃焼開始以降の CO 濃度及び CO_2 濃度の最大値を示す。本図は、どの試験の CO 濃度及び CO_2 濃度が最大であり、(3-2)式及び(3-3)式を用いて H_{RR} の評価に対する最大の CO 及び CO_2 の生成を考慮した場合の影響を検討するために使用できるかを示すためにプロットしたものである。図中のプロット点の種類は、同じ S 条件毎の EAF 試験に対して行い、横軸の F_v 条件と表 3.1 の条件から、プロット点がどの EAF 試験に該当するかが分かる。このうち、本図で示した各試験の CO 濃度のうち、最大値は 0.165% (EAF-14 試験) であった。このことを踏まえ、EAF-14 試験の結果を例として、(3-2)及び(3-3)式を用いて、この CO 濃度の場合の ϕ を算出して H_{RR} の評価に対する最大の CO の生成を考慮した場合の影響を検討する。表 3.2 に、EAF-14 試験の場合の ϕ の算出に用いた排気ガス成分のモル分率を示す。

表 3.2 EAF-14 試験の CO 濃度最大における排気ガス成分のモル分率 (注1)

条件	モル分率(%)			
	CO 濃度最大	X_{CO} 0.164	X_{O_2} 2.47	X_{CO_2} 17.91
着火開始時	X^0_{CO}	$X^0_{O_2}$	$X^0_{CO_2}$	$X^0_{N_2}$ (注2)
	0	21.5	0	78.46

(注1) : ガス成分を N_2 、 O_2 、 CO 及び CO_2 のみと仮定した。 CO 、 O_2 、 CO のモル分率には図 3.12 に示した測定値の値(体積分率)を用いた。

(注2) : N_2 のモル分率は、全体のモル分率(=1)から CO 、 O_2 及び CO_2 のモル分率を差し引いた値を用いた。

表 3.2 及び(3-2)式を用いて算出した結果、 ϕ は 1 であった。さらに、(3-2)式に $\phi=1$ を代入すると、 CO の生成を考慮した場合の H_{RR} の評価値は、 O_2 のモル分率 X_{O_2} をそのまま用いた場合(完全燃焼を仮定した場合)の H_{RR} 評価値の約 0.91 倍と評価された。図 3.10、図 3.11 に示したように CO 濃度は経時変化していることから、(3-1)、(3-2)式を用いた評価方法を EAF 試験の結果に適用した場合には、上に述べた H_{RR} 算出式の定数値 $13.1 \times 10^3 \text{ kJ/酸素消費の値}$ は、約 0.91~1 倍の間を取りうるものと推測され、本試験の条件では CO による影響は小さいと判断した。このことを踏まえ、以下の H_{RR} の算出では CO 濃度の影響を無視できるものとし、(3-1)式を用いて計算した。

図 3.13~図 3.17 に、(3-1)式を用いた計算で得られた EAF 試験 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験) での H_{RR} の経時変化を示す。PMMA 燃焼同士について、図 3.16 から F_v が同じ条件の下では S の増加に伴って、 H_{RR} も増加した。この傾向は、図 3.13~図 3.15 の H_{RR} を同じ F_v 条件の下で異なる S 条件に対して比較した場合も同様である。このような傾向については、以下の要因が考えられる。先に述べたように、 S 条件の増加に伴って m_b も増加することから、熱分解ガスの放出速度 (mol/s) も S 条件の増加に伴って増大すると考えられる。本試験条件の下では、熱分解ガスの放出速度よりも F_v で燃焼セルに供給される空気中の酸素の供給速度 (mol/s) の方が十分に大きく、熱分解ガスと酸素の燃焼反応による発熱速度が熱分解ガスの放出速度に依存したために S の増加に伴って H_{RR} も増加したものと推測される。一方で、図 3.13~図 3.15 に示すように、同じ S 条件の下で異なる F_v 条件の H_{RR} を比較すると、バラツキが大きく F_v 条件の依存性は見いだせなかった。図 3.10、図 3.11 の O_2 濃度の経時変化に伴って S が一定の全面燃焼時の H_{RR} も経時変化している。一方、先に述べた m_b は全面燃焼時の燃焼物の重量減少の傾き、すなわち、全面燃焼時の重量減少の時間平均に対して考察した。 H_{RR} をこのような m_b と関係づけて考察する場合には先に述べた m_b と同様に、全面燃焼時間での時間平均で評価した放熱速度 $H_{RR,av}$ に対して m_b と同様に、 F/S と関係づけて整理し、 F/S と $H_{RR,av}$ の関係を考察し、先に述べた F/S と m_b との関係を通して H_{RR} と m_b を関係づけることとした。

図 3.18 に F/S と $H_{RR,av}$ の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験) を示す。図 3.19 に S と $H_{RR,av}$ の関係を示す。 S が同じ条件の下での $H_{RR,av}$ は、PC の方が PMMA より大きく、データのバラツキは大きい。PMMA 燃焼、PC 燃焼ともに F/S によらず H_{RR} がほぼ一定で、さらに PMMA 燃焼の場合には S の増加に伴って $H_{RR,av}$ も増加した。この傾向は m_b と F/S の関係と類似であり、 $H_{RR,av}$ は表面積律速で近似できることを示唆している。

図 3.20 に m_b と $H_{RR,av}$ の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14 -17 試験) を示す。図 3.19 及び図 3.20 より、いずれの図でも PMMA 燃焼の場合には、線形の関係で整理することができた。 m_b の場合と同様に、本試験における F と S の条件の範囲内ではあるが、S や m_b から $H_{RR,av}$ を直接計算し評価できることになるため、解析コード等での H_{RR} の経時変化計算のための入力式として活用できる可能性がある。

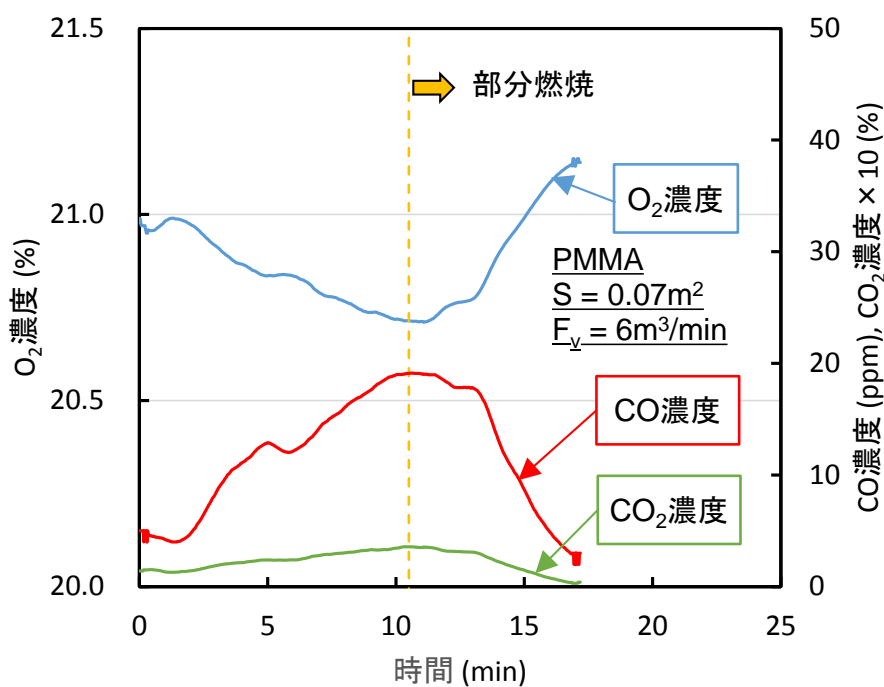


図 3.10 O₂ 濃度、CO 濃度、CO₂ 濃度の経時変化の結果例 (EAF-12 試験)

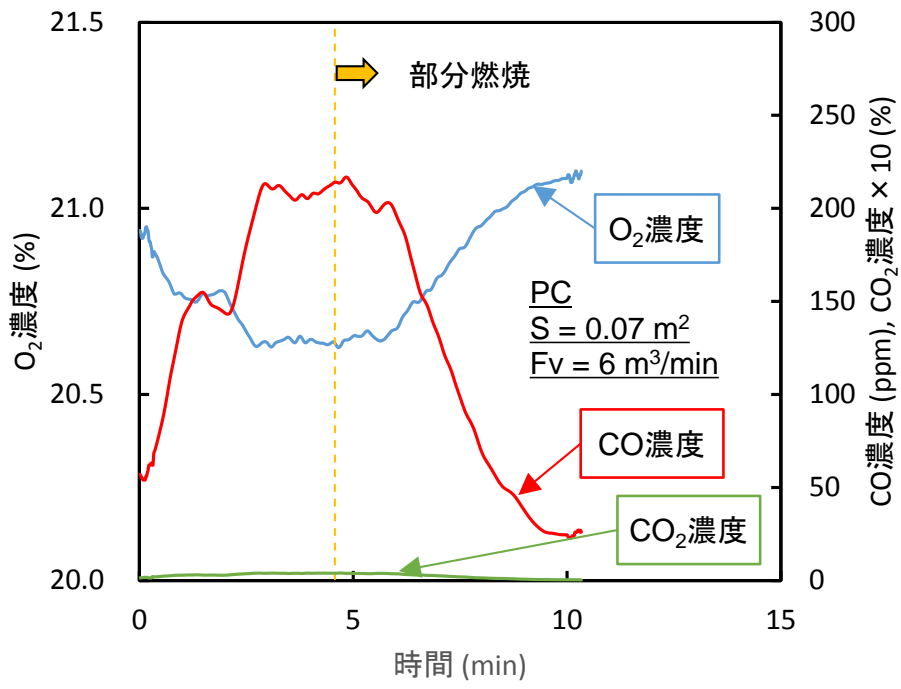


図 3.11 O₂ 濃度、CO 濃度、CO₂ 濃度の経時変化の結果例 (EAF-17 試験)

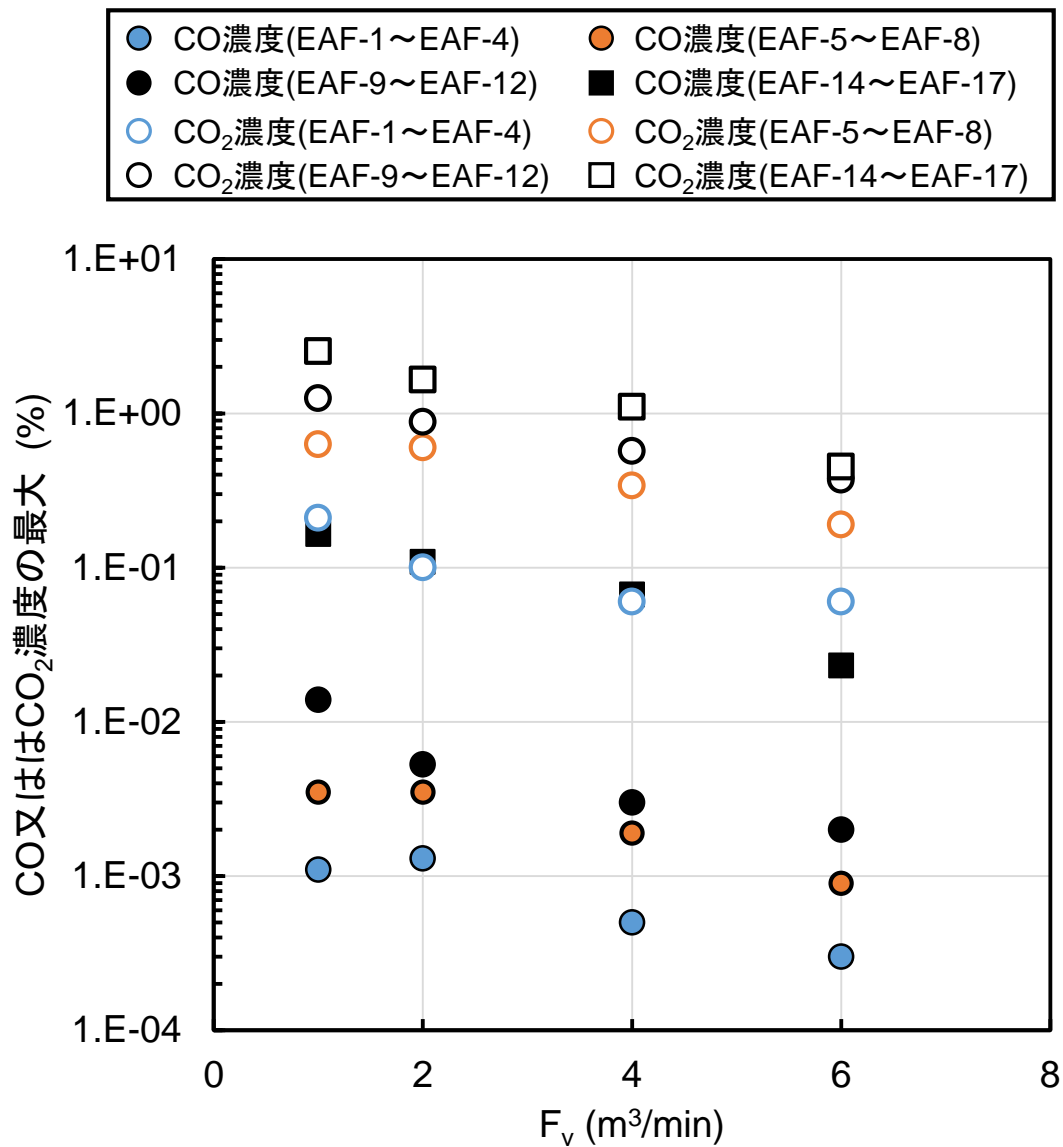


図 3.12 CO 濃度及び CO₂濃度の最大値

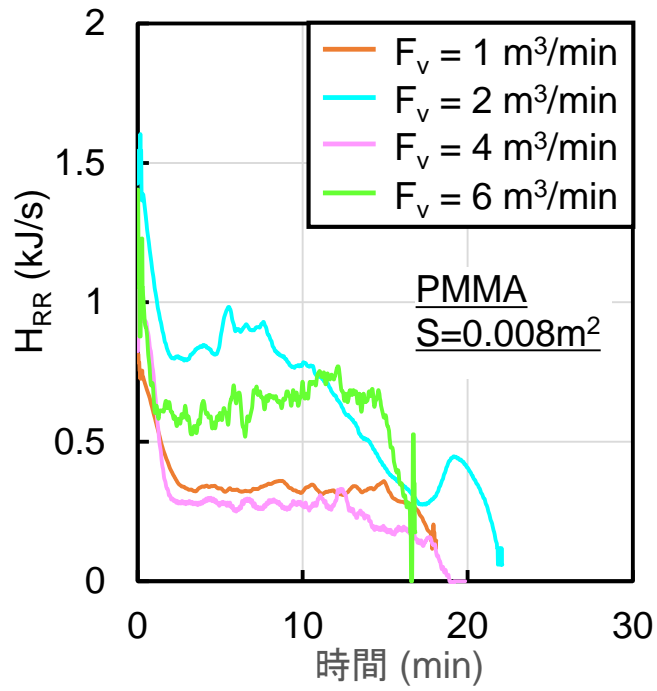


図 3.13 H_RRR の経時変化 (EAF-1~EAF-4 試験)

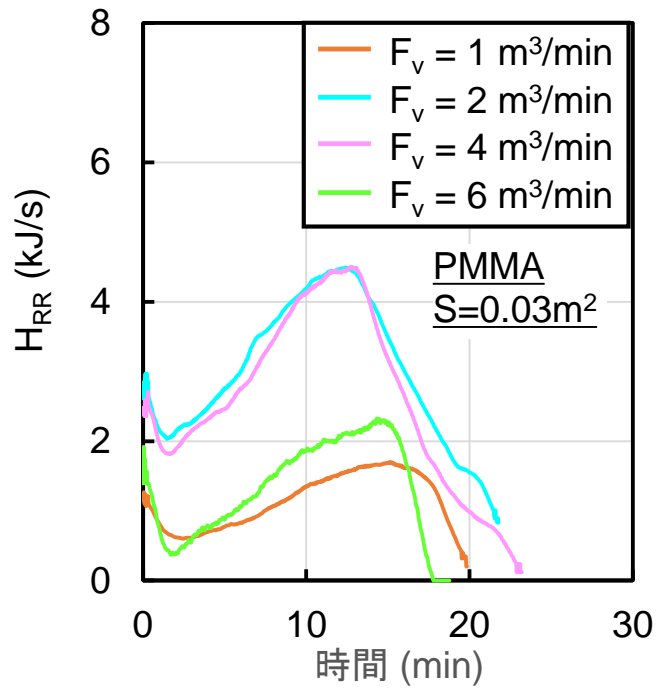


図 3.14 H_RRR の経時変化 (EAF-5~EAF-8 試験)

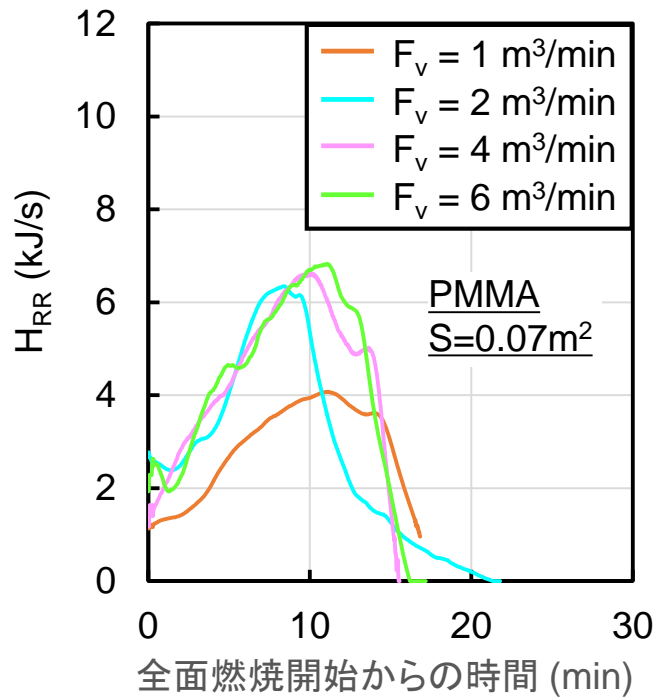


図 3.15 H_{RR}の経時変化 (EAF-10~EAF-12 試験)

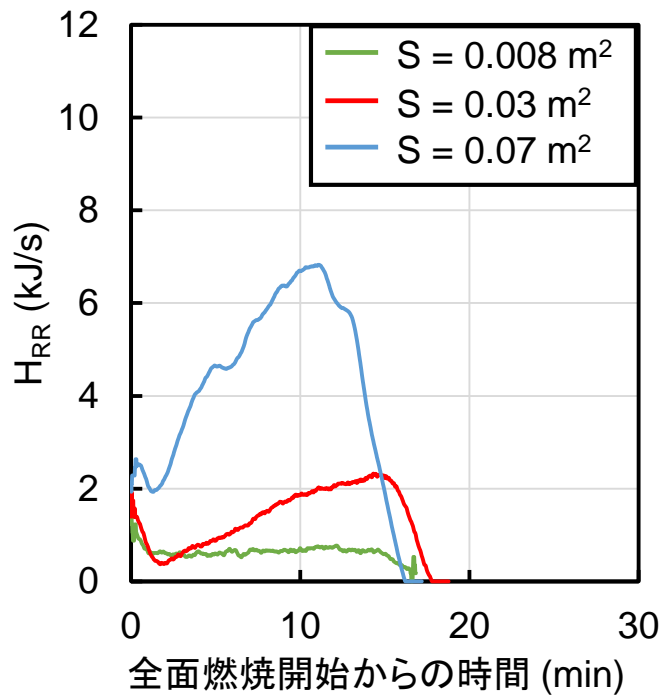


図 3.16 H_{RR}の経時変化 (EAF-4, EAF-8, EAF-12 試験)

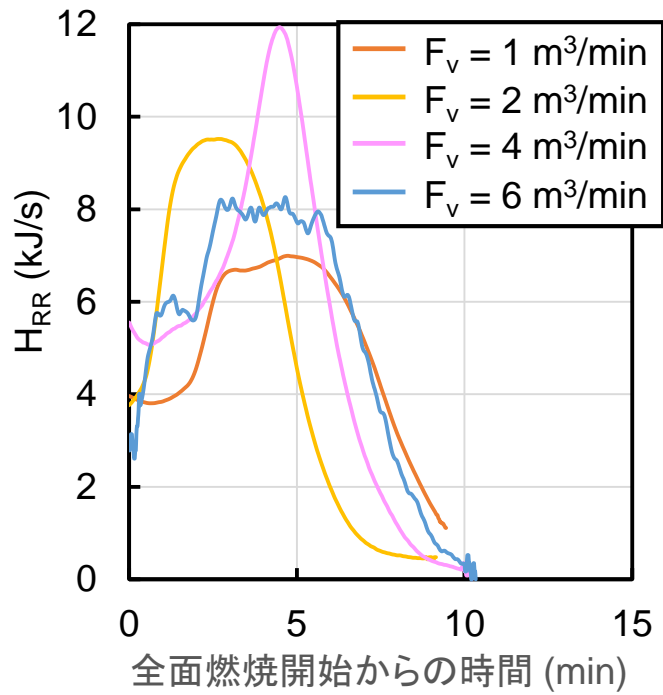


図 3.17 H_{RR} の経時変化 (EAF-14, EAF-15, EAF-16, EAF-17 試験)

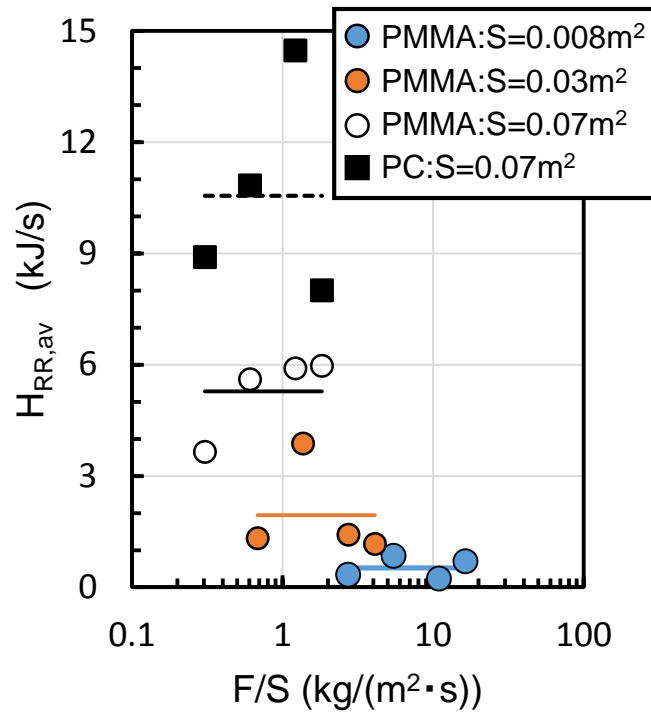


図 3.18 F/S と $H_{RR,av}$ の関係 (EAF-1~EAF-12, EAF-14~EAF-17 試験)

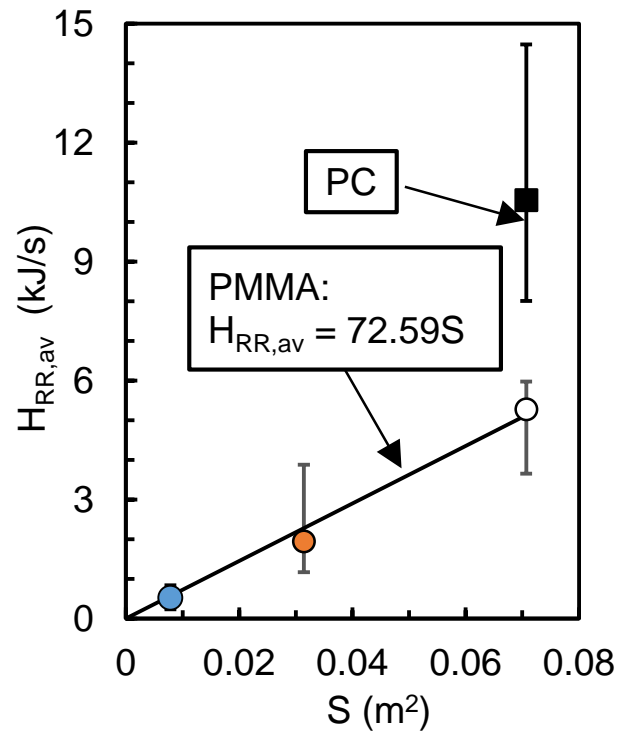


図 3.19 S と $H_{RR,av}$ の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験)

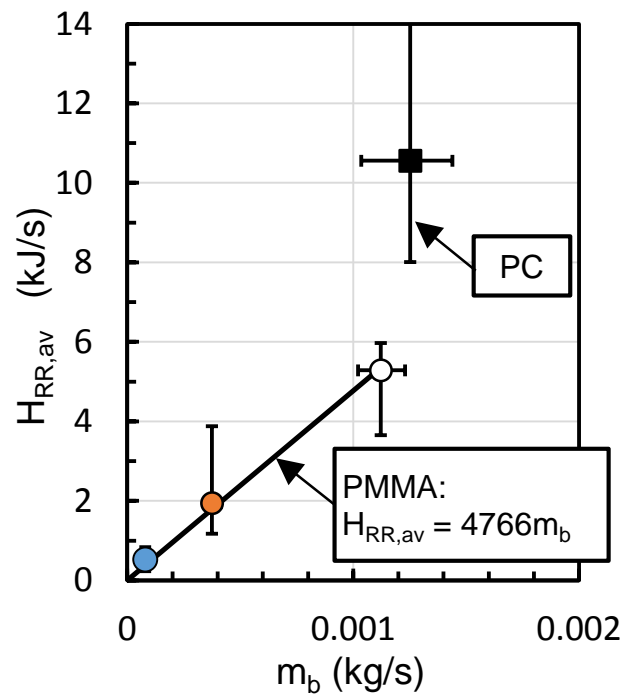


図 3.20 m_b と $H_{RR,av}$ の関係 (EAF-1~EAF-12、EAF-14~EAF-17 試験)

3) ばい煙放出特性

① ばい煙化率

ACUA の燃焼セルの出口配管部分に設置したフィルタホルダ内のガラス繊維フィルタでばい煙を捕集し、試験前後の同フィルタの重量変化から見かけのばい煙発生量を評価した。さらにこのように評価した見かけのばい煙発生量をばい煙の捕集時間に相当する燃焼物試料の重量減少量で除することで見かけのばい煙化率（=ばい煙捕集量/燃焼物試料の重量減少量×100）を算出した。ここで、「見かけの」ばい煙発生量及び「見かけの」ばい煙化率としたのは、フィルタで捕集したばい煙量は、ACUA の燃焼セルから流出したばい煙量であり、燃焼セル内での沈着ロスによる減少分が含まれた値であるためである。この燃焼ロス分は燃焼セル内の換気に依存しているものと考えられる。

図 3.21 に、見かけのばい煙化率 G_D と V/F_v の関係を示す。横軸の V/F_v の単位は min で、ばい煙の燃焼セル内平均滞留時間を意味している。S 条件の異なる PMMA の G_D は、 V/F_v の増加とともに減少する傾向が見られ、 G_D と V/F_v の関係は一つの指数関数で近似できた。新岡らは著書の中で、「ばい煙（原著においては「すす」と表記、以下同じ。）発生メカニズムは、長い研究の中でも、まだ明らかにされていない大きな問題の一つである。」と述べている⁽³⁻¹⁰⁾。このようにばい煙の生成機構は複雑であり、ばい煙化率と V/F_v の関係が図 3.21 に示すような関係でまとめられることに対する定量的な説明は難しい。上述の新岡らは、同著の中で、ばい煙の発生傾向について定性的な説明を行っている。それによると、拡散火災においては、空気が不足する場合や火炎が冷やされる場合にばい煙が発生すると述べている。

ACUA の燃焼セルに対する給気流量から空気供給量 F を、また、PMMA の重量減少量 A から燃料ガス供給量を求め、各 F_v 条件における燃空比 (F/A) を計算した。さらに、2 章の結果から、PMMA の熱分解に伴って放出される熱分解ガスは、ほぼ全量がメタクリル酸メチルであることが分かっている。そこで燃料ガスが全てメタクリル酸メチルであると考えるとともに完全燃焼するものと仮定し各 F_v 条件における理論燃空比を計算した。このように求めた空燃比と理論燃空比から当量比 ϕ を計算すると、 F_v が $1\text{m}^3/\text{min}$ の条件で 0.12、 $6\text{m}^3/\text{min}$ の条件で 0.021 と計算される。 $\phi < 1$ の場合には、希薄燃焼となるため、この結果から、本試験での F_v と燃焼試料の関係は、燃焼試料に対して十分な空気が供給されている条件であると考えられる。このことを踏まえると新岡らがばい煙の生成に影響すると挙げている因子の一つである空気の不足という条件は、本試験には当てはまらないものと考えられる。一方で、 F_v が増加（すなわち V/F_v が低下）するに伴って、火炎がより高い位置まで伸長する傾向が各試験での目視観察によって確認されている。このように火炎が上方向に伸長する場合には、伸長した部分における火炎温度が低下することが予想され、ばい煙の発生量が増大する可能性はあるものと考えられる。

図 3.21 に示したように、PC の場合、 G_D は、滞留時間、すなわち、 V/F_v の増加に従って急激に低下し、PMMA のような指数関数では表現できない。PC は PMMA と比較してばい煙化率が高いため、燃焼セル内でのばい煙濃度が PMMA よりも高く、滞留時間が長くなると凝集が進み

それによってばい煙の粒径が成長することが予想される。また滞留時間が長い場合は F_v が小さい条件であることから、ばい煙を上向き（すなわちダクト側）に運ぶ効果も低い。したがって、 V/F_v が大きくなるのに従って、ばい煙の重力沈降の効果が大きくなるものと考えられる。そこで、ばい煙の重力沈降の効果が比較的小さいと考えられる F_v が大きい（すなわち V/F_v が小さい）2条件（ F_v が $4\text{m}^3/\text{min}$ と $6\text{m}^3/\text{min}$ ）で得られた G_D 測定値 2 点のみを対象にして指数関数でのフィッティングを行った。図 3.21 に示すようにその傾きは、PMMA の結果とほぼ一致した。これを踏まえると、PC においても F_v が大きい条件下では、燃焼セル内でのばい煙の沈着挙動は、PMMA の燃焼の場合と同様に取り扱える可能性があることを示唆しているものと考えられる。

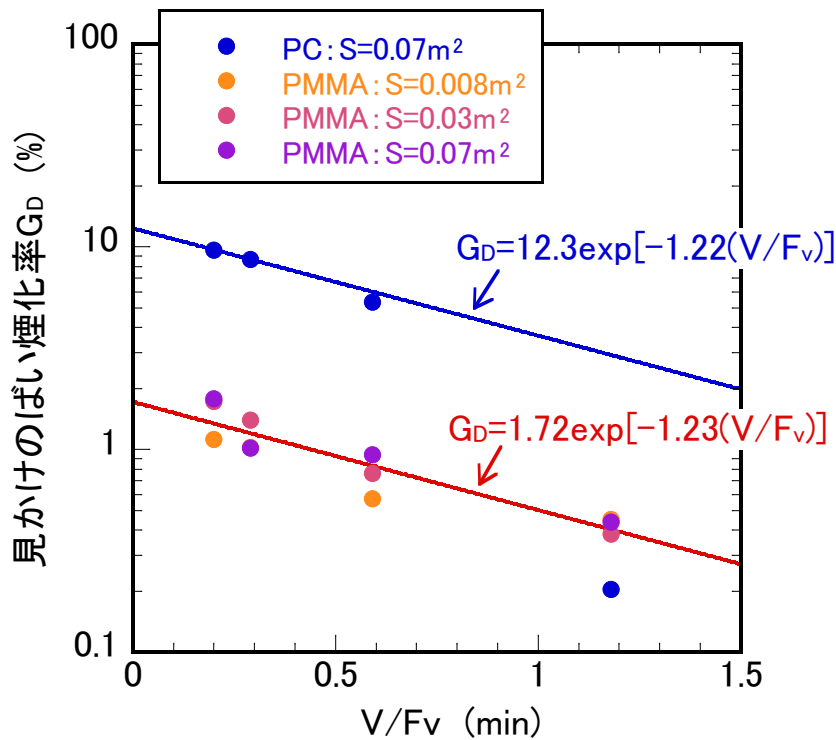


図 3.21 V/F_v と見かけのばい煙化率の関係（EAF-1～EAF-12、EAF-14～EAF-17 試験）
（PC の場合は V/F_v が小さい 2 点を用いてフィッティングを実施）

図 3.21 に示した実験によって得られた見かけのばい煙化率から、燃焼セル内での沈着ロス分を補正することで燃焼試料からのばい煙化率の評価を試みた。計算モデルを図 3.22 に示す。燃焼試料から放出された熱分解ガスは気相中で燃焼し、ばい煙が放出される。ばい煙の一部は燃焼セル内壁面に拡散や熱泳動等によって沈着する。また、一部は燃焼セルからダクトに流出する。このばい煙量はダクトに設置されたカセットホルダで捕集され流出したばい煙量として評価される。このばい煙捕集重量をもとに見かけのばい煙化率が得られる。以下に示した計算方法を用いて、PMMA と PC の燃焼に伴うばい煙化率を計算した。以下の仮定をおいた。

- A. 図 3.21 では、PMMA の燃焼に伴う見かけのばい煙化率は V/F_v に対して指数関数的に減少する傾向が見られた。この傾向は S が異なっても一つの近似式で表現できている。このことから、ばい煙の放出挙動に対しては主に燃焼セル内の換気回数等の換気条件が支配的であり、 S に依らないと仮定した。
- B. PC においても、 F_v が大きい条件下では、燃焼セル内でのばい煙の沈着挙動は、PMMA の燃焼の場合と同様に取り扱えるものと仮定した。
- C. 燃焼セル内の気相部は、給気によって一定の割合 (F_v/V) で燃焼セルに接続したダクトへ流出する。気相部に存在するばい煙もまたこの流れによってダクトへ流出する。同時に、燃焼セル内のばい煙は、燃焼セル内壁に一定の沈着速度 (V_s) で沈着する。

計算に先立ち、ACUA の燃焼セル内で PMMA (板厚 10mm、面積 0.07m²) を燃焼させダクトへ流出したばい煙量を測定するとともに、燃焼セル内壁に沈着したばい煙量の測定を行った。燃焼セル内に沈着したばい煙量については、燃焼試験後の燃焼セル内壁の数カ所をウエスにて縦方向にふき取り、前後の重量差にふき取り面積の比を乗ずることで算出した。図 3.23 に結果を示す。図 3.23 の縦軸は、ばい煙の全放出量 (ダクトへの流出量と燃焼セル内壁への沈着量の合計) に対する燃焼セル内壁への沈着量の割合 (%) としている。この値は、図 3.22 中の W_s に相当する。燃焼セル内壁への沈着量の割合は F_v/V の増加とともに低下した。特に F_v が 6m³/min ($F_v/V=5.1$) の給気条件では約 0.8%まで低下し、実質的にセル内壁への沈着は無視できることがわかる。

これらを踏まえ、図 3.22 に示したモデルを用いて、PMMA の燃焼に伴うばい煙化率の評価を行った。実験値として適用できるのは上述の W_s と見かけのばい煙化率 G_D である。燃焼試料からのばい煙化率 G_s とばい煙の壁面への沈着速度 V_s を任意の値として設定するとともに G_D と W_s を計算するとともに両方の計算値が実験値と一致するまで繰り返し計算を行い、 G_s と V_s を算出した。

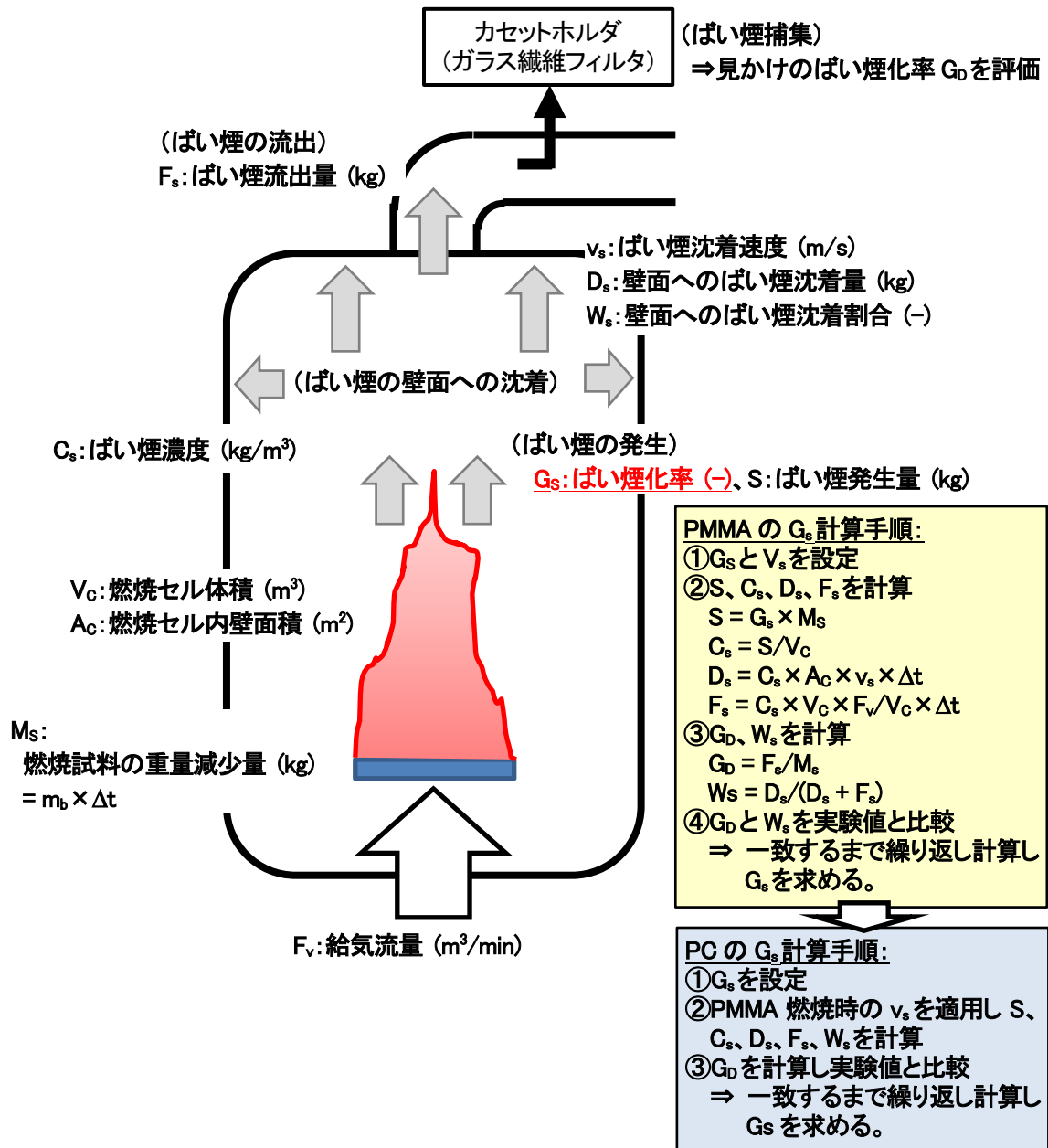


図 3.22 燃焼セル内ロス分を補正した燃焼試料からのばい煙化率計算モデルの概要

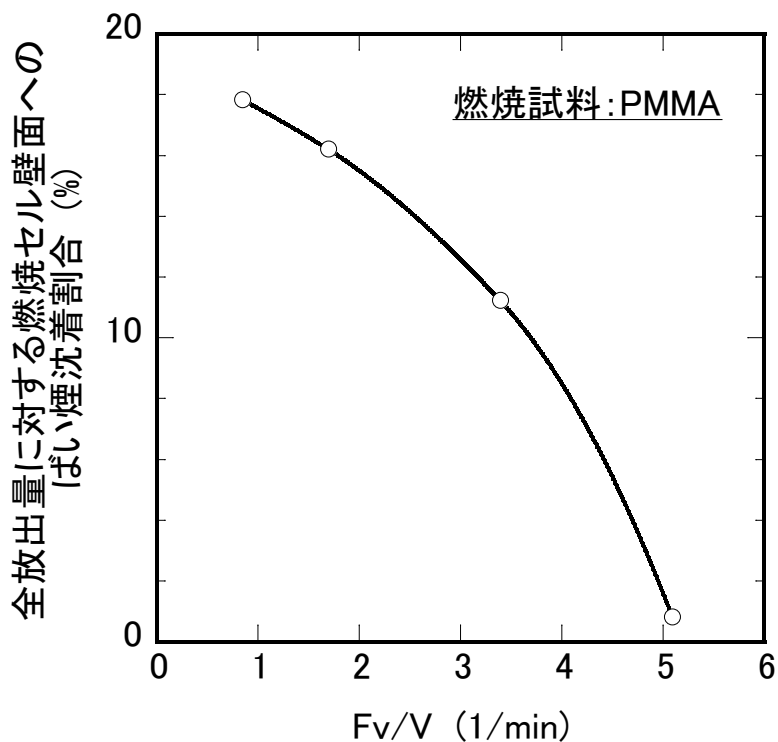


図 3.23 PMMA 燃焼に伴う全放出量に対する燃焼セル壁面へのばい煙沈着割合と F_v/V の関係 (実験値)

PMMA についてのばい煙化率計算結果を図 3.24 に示す。燃焼セル壁面沈着を考慮した補正結果は、見かけのばい煙化率測定結果よりも大きめの値として計算された。特に、 F_v が $2\text{m}^3/\text{min}$ ($F_v/V=1.7$) 及び $4\text{m}^3/\text{min}$ ($F_v/V=3.4$) の給気条件において、見かけのばい煙化率に比べてばい煙化率は大きくなった。一方で、 F_v が $1\text{m}^3/\text{min}$ ($F_v/V=0.8$) 及び $6\text{m}^3/\text{min}$ ($F_v/V=5.1$) の給気条件では、両者の差は小さかった。 F_v/V に対する燃焼セル内壁へのばい煙の沈着速度 (v_s) の変化を示したのが図 3.25 である。 v_s は F_v/V の増大に伴って上に凸となる傾向を示している。 F_v/V が低い領域では燃焼セル内の気相の流れが比較的穏やかであるために、気相中のばい煙の壁面への沈着速度が低くなったものと考えられる。 v_s は F_v/V の増加とともに増大していくが、 F_v/V がさらに大きくなると逆に低くなる。ばい煙の壁面への沈着とダクトへの流出は競争的な効果として作用しているものと予想される。 F_v が $6\text{m}^3/\text{min}$ 条件では、燃焼セル気相からダクトへの流量が非常に大きくなるため、 v_s は低下したものと考えられる。その結果、燃焼試料からのばい煙化率と見かけのばい煙化率がほぼ一致したものと考えている。

燃焼セル内の流動条件は給気条件にのみ依存するものと仮定し、PMMA に対して計算された v_s の値を PC の計算に適用することにした。仮定 B を踏まえ、PC については、 F_v が $4\text{m}^3/\text{min}$ ($F_v/V=3.4$) 及び $6\text{m}^3/\text{min}$ ($F_v/V=5.1$) の 2 条件について計算をおこなった。計算結果を図 3.26 に示す。PMMA と同様にばい煙化率は見かけのばい煙化率よりも大きな値となった。 F_v が $6\text{m}^3/\text{min}$ の条件では、両者はほぼ一致している点も PMMA と同様であった。

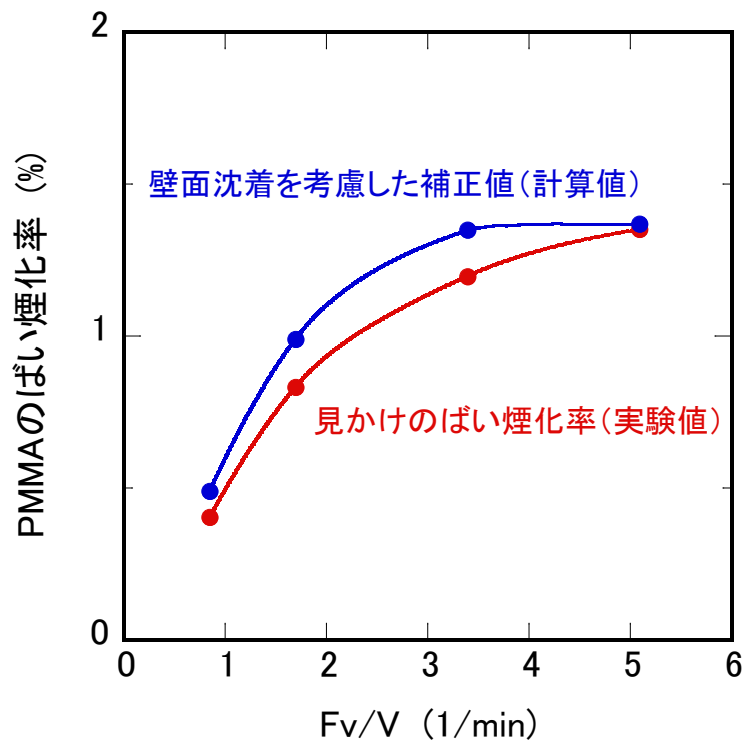


図 3.24 見かけのばい煙化率 (実験値) とばい煙化率 (計算値) の比較 (PMMA)

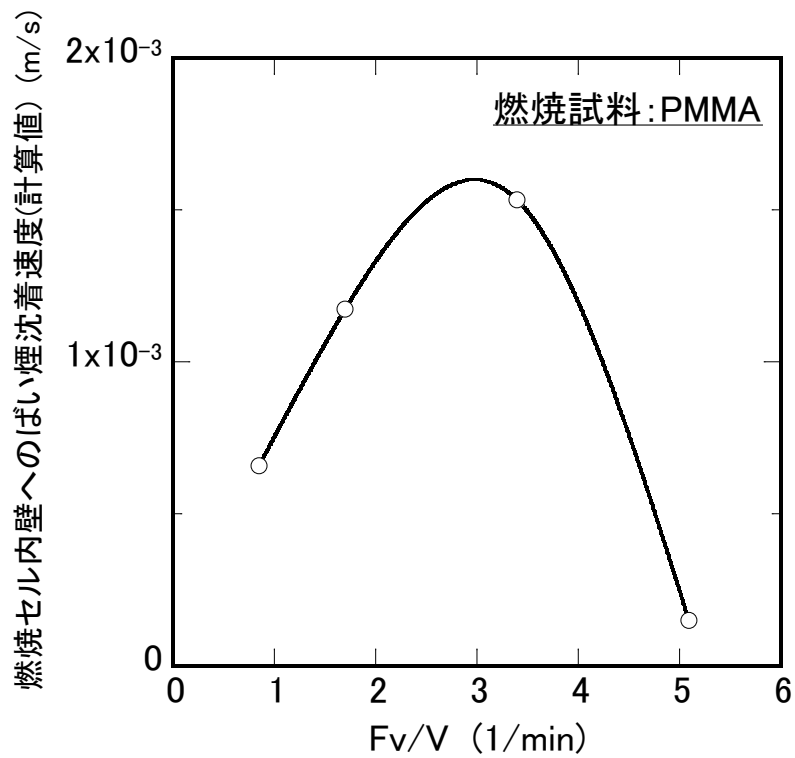


図 3.25 燃焼セル内壁へのばい煙沈着速度 (計算値) に対する Fv/V の影響

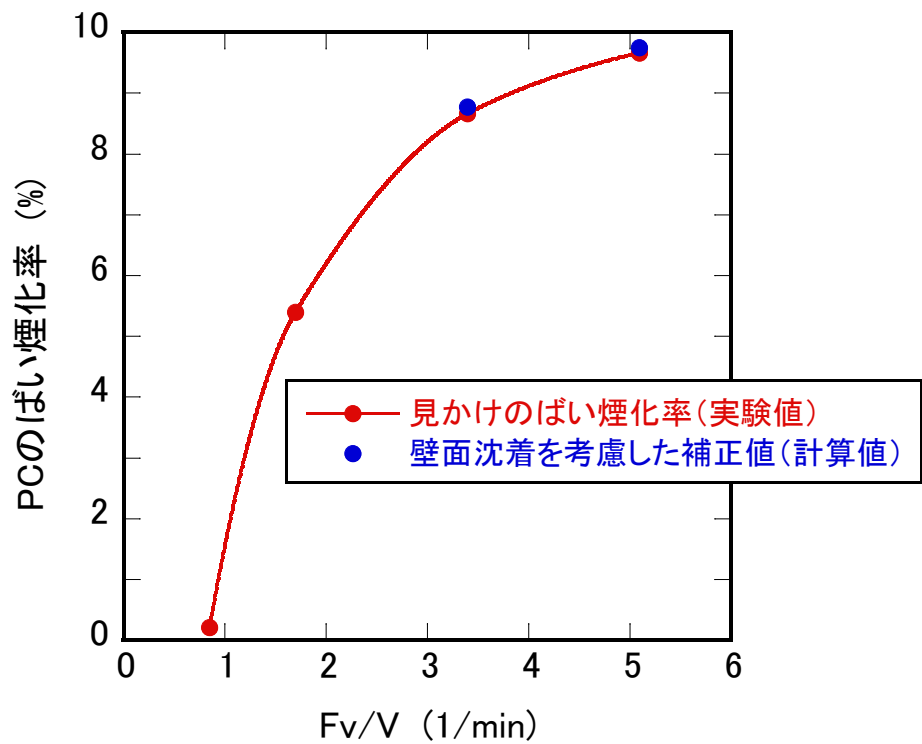


図 3.26 見かけのばい煙化率 (実験値) とばい煙化率 (計算値) の比較 (PC)

② ばい煙の粒径分布及び形状

図 3.27～図 3.31 に、PMMA 燃焼 (EAF-1～EAF-12 試験) において得られたばい煙の粒径分布を示す。このうち、図 3.27～図 3.29 では、同じ S 条件の下で F_v を変えた場合の比較、図 3.30 及び図 3.31 は、同じ F_v 条件の下で S を変えた場合の比較である。同じ S 条件下では F_v 条件が減少すると、最頻度径及び最頻度径における粒子個数濃度は、増大する傾向がみられた。①で述べたように、ばい煙は F_v と V に依存して燃焼セル内の滞留を経て燃焼セルの出口配管に流出しており、燃焼セル内での滞留しているばい煙粒子同士の凝集が生じることにより最頻度径及び最頻度径における粒子個数濃度が増大したものと推測される。また、同じ F_v 条件下では S 条件が増加すると、最頻度径及び粒子個数濃度は、増大する傾向がみられた。①で述べたように、見かけのばい煙化率 (ばい煙発生速度と試料の重量減少速度の比) は S に依存せず、1)で述べたように重量減少速度は S のみに依存することから、燃焼セルの出口配管に流出したばい煙重量を測定して得られる見かけのばい煙発生速度も S のみに依存するものと考えられる。S の増加に伴いばい煙発生速度も増大すると、燃焼セル内のばい煙の濃度も増大し、さらに燃焼セル内でばい煙粒子同士の凝集が生じることにより、最頻度径及び粒子個数濃度が増大したものと考えられる。

図 3.32～図 3.35 に、PMMA 燃焼 (EAF-1～EAF-12 試験) と PC 燃焼で発生したばい煙の粒径分布の比較を示す。これら結果より、同じ S 及び F_v 条件の下では、PC の燃焼に伴って発生するばい煙の最頻度径は大きく、また、粒子個数濃度は高いことがわかる。

図 3.36 及び図 3.37 に PMMA 燃焼時 (EAF-12 試験) 及び PC 燃焼時 (EAF-14 試験) に放出されたばい煙粒子の SEM 撮影写真の一例を示す。図 3.32 及び図 3.35 で示した PMMA 及び PC 燃焼時 (EAF-12 試験及び EAF-14 試験) のばい煙の粒径分布の結果も踏まえると、図 3.36 及び図 3.37 の中の粒子サイズを示した粒子が個々のばい煙粒子であると考えられる。個々のばい煙粒子の形状については、PMMA 及び PC のいずれの場合もラグビーボール状 (回転楕円体に近い。) のものが多くみられた。ばい煙粒子の形状を短辺と長辺の比を仮定した回転楕円体と仮定した場合には、文献では様々な回転楕円体の短辺と長辺の比に対する動力学的形状係数 κ が計算されている (文献番号)。 κ は実際には非球形である粒子を球形と仮定した下でガス流体中を移動する運動方程式等における補正に利用されることから、例えば、ばい煙粒子のガス流体中の移行計算の際に球形粒子と仮定した場合の補正に資する可能性がある。

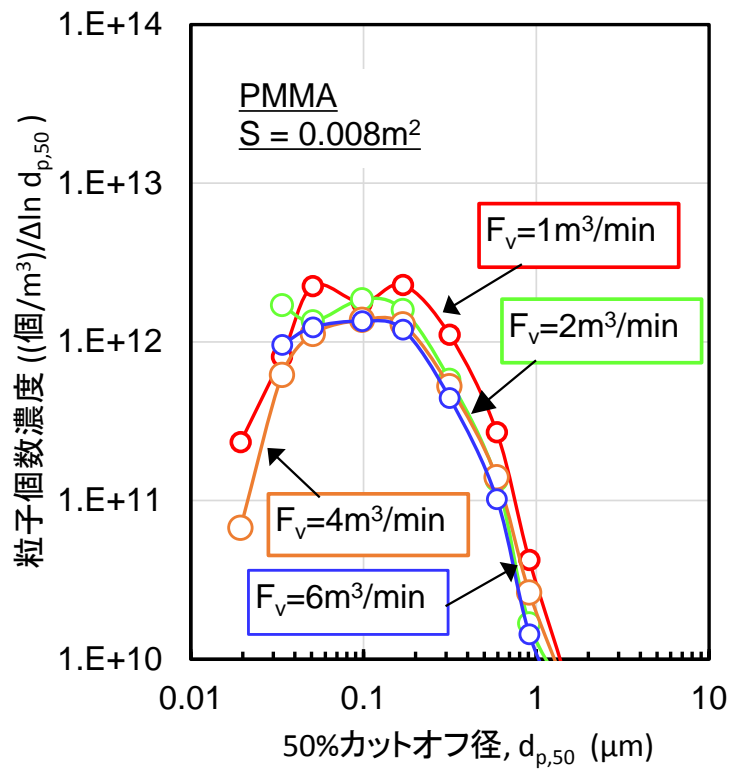


図 3.27 PMMA 燃焼で発生したばい煙の粒径分布 (EAF-1~EAF-4 試験)

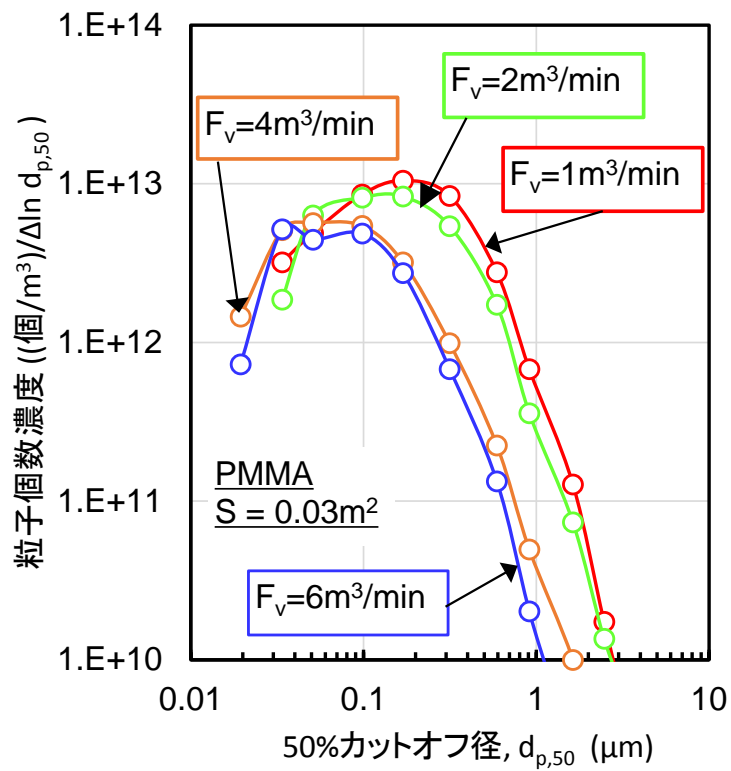


図 3.28 PMMA 燃焼で発生したばい煙の粒径分布 (EAF-5~EAF-8 試験)

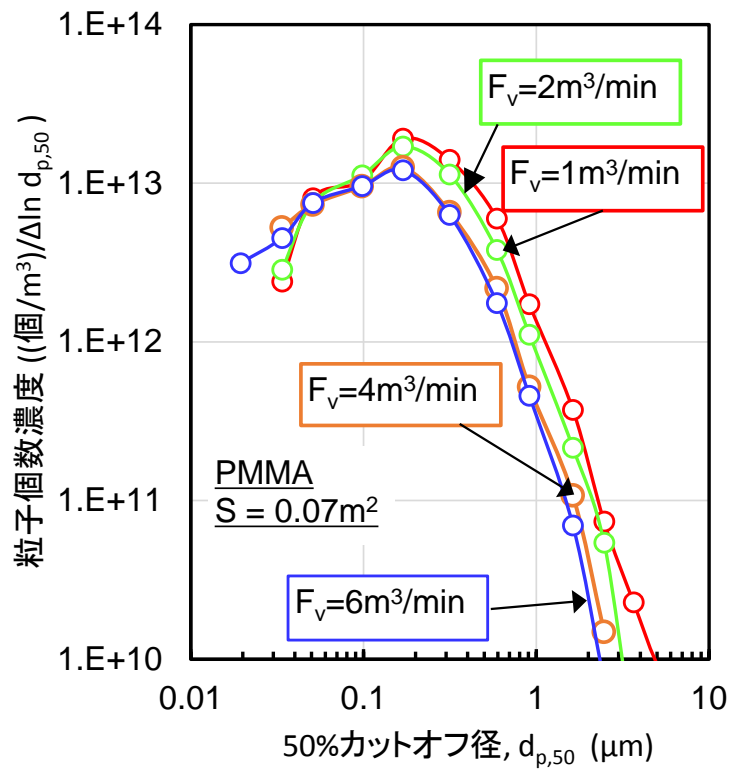


図 3.29 PMMA 燃焼で発生したばい煙の粒径分布 (EAF-9~EAF-12 試験)

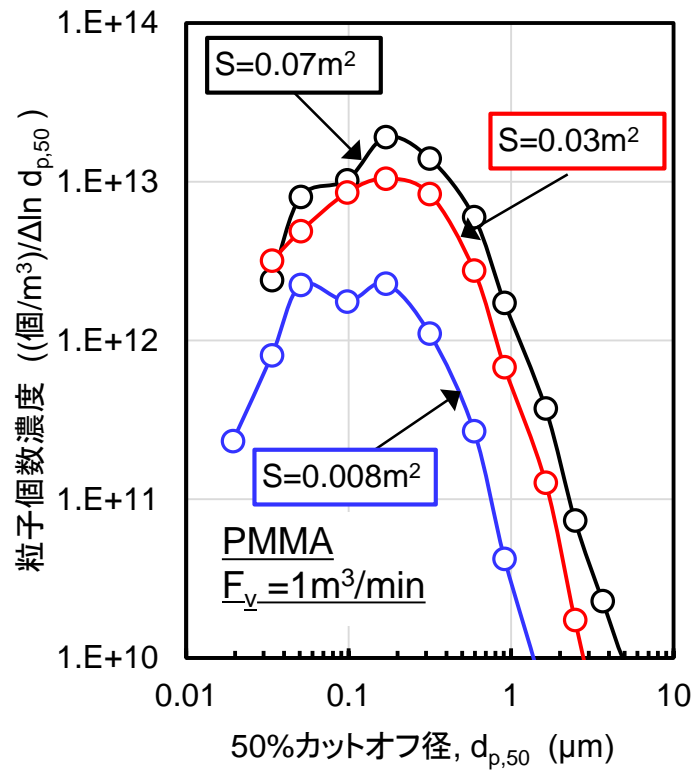


図 3.30 PMMA 燃焼で発生したばい煙の粒径分布 (EAF-1, EAF-5, EAF-9 試験)

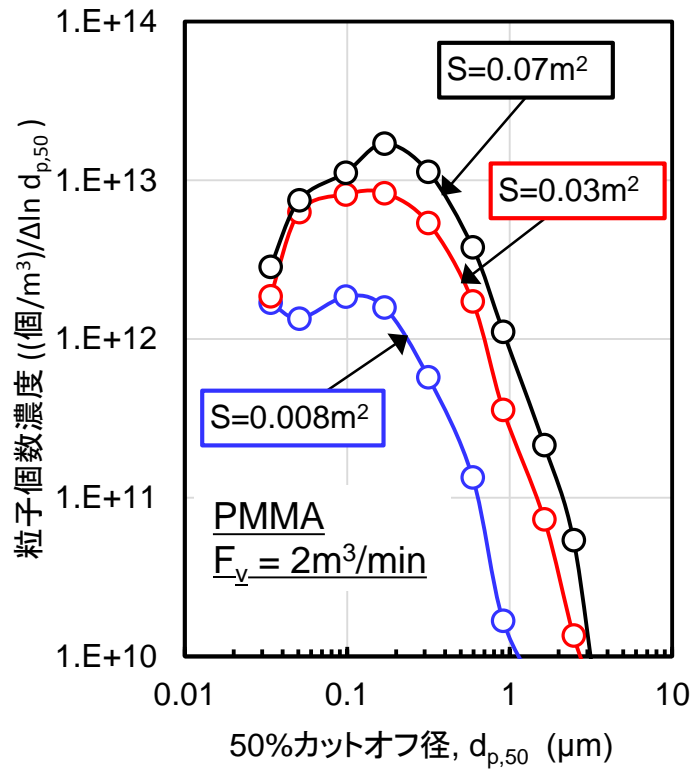


図 3.31 PMMA 燃焼で発生したばい煙の粒径分布 (EAF-2, EAF-6, EAF-10 試験)

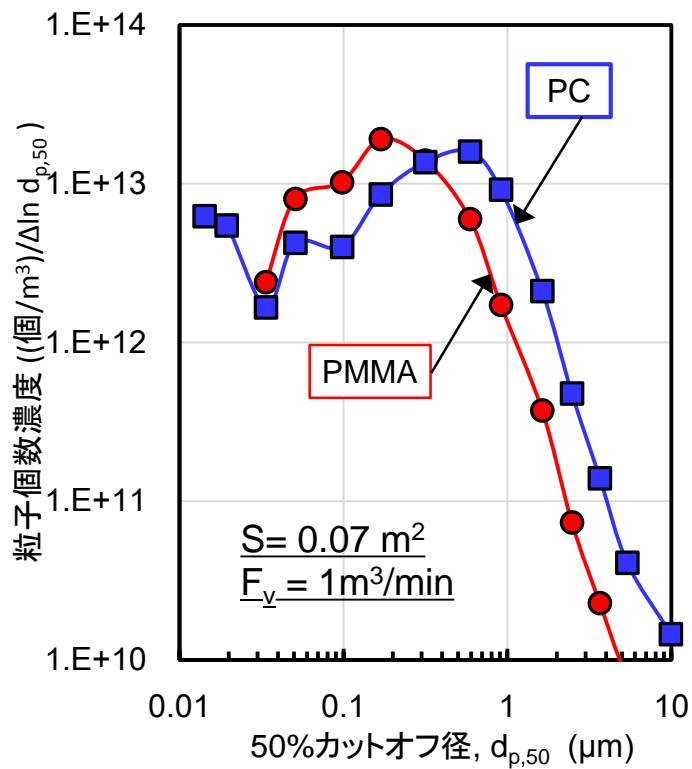


図 3.32 PMMA 燃焼と PC 燃焼で発生したばい煙の粒径分布の比較 (EAF-1, EAF-14 試験)

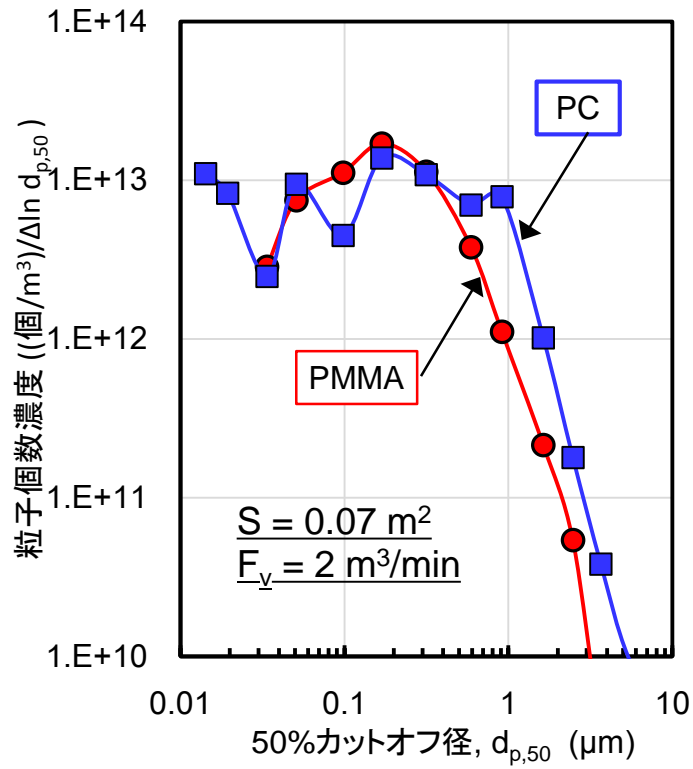


図 3.33 PMMA 燃焼と PC 燃焼で発生したばい煙の粒径分布の比較 (EAF-2, EAF-15 試験)

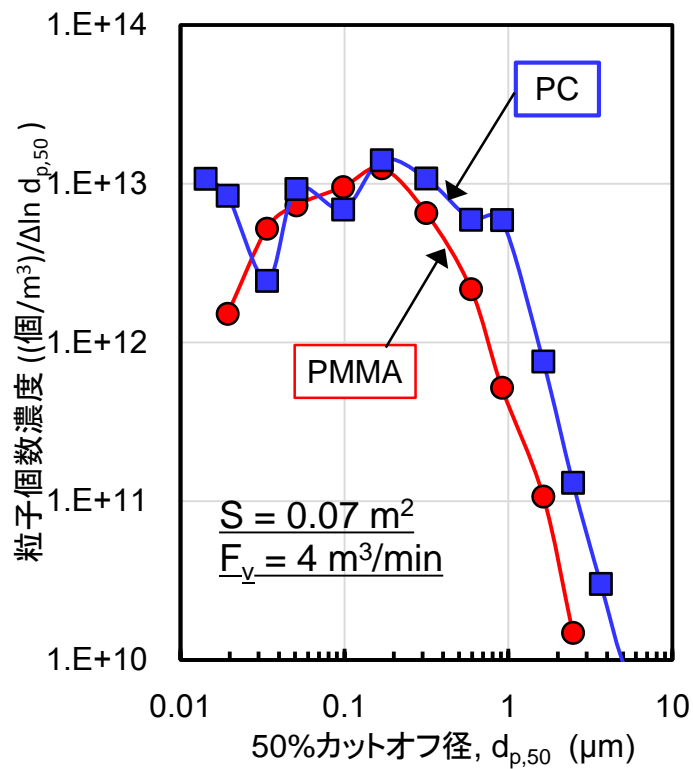


図 3.34 PMMA 燃焼と PC 燃焼で放出されたばい煙の粒径分布の比較 (EAF-3, EAF-16 試験)

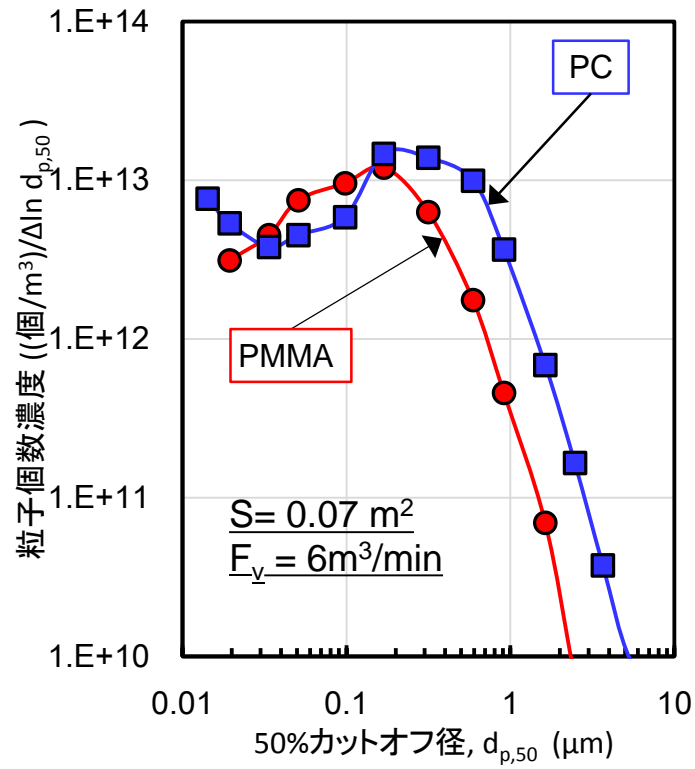


図 3.35 PMMA 燃焼と PC 燃焼で放出されたばい煙の粒径分布の比較 (EAF-4, EAF-17 試験)

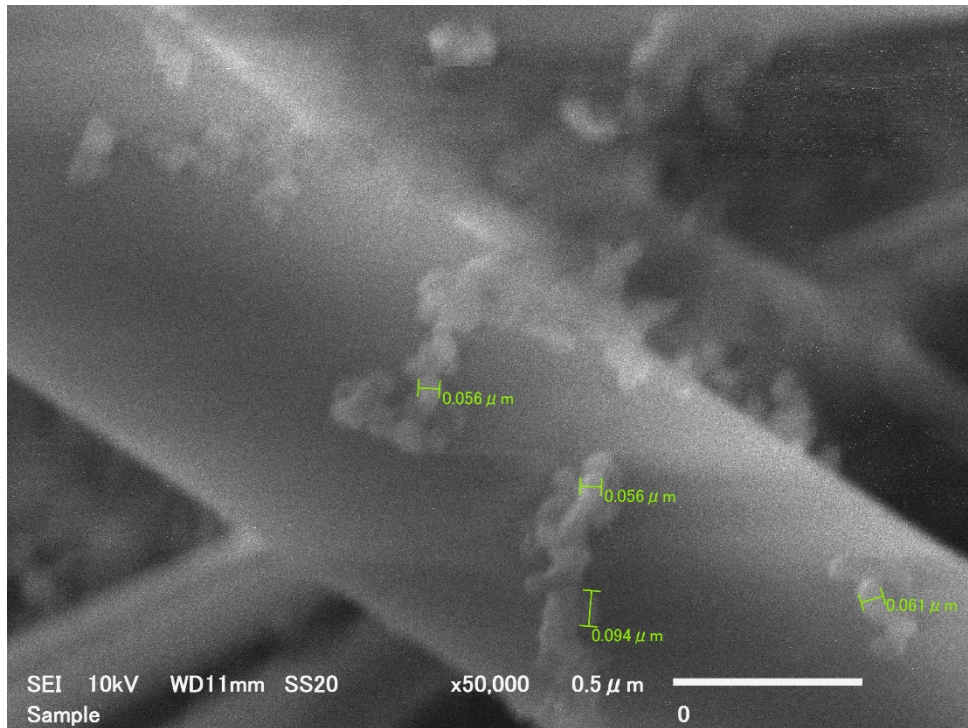


図 3.36 PMMA 燃焼で放出されたばい煙粒子の SEM 写真 (EAF-12 試験)

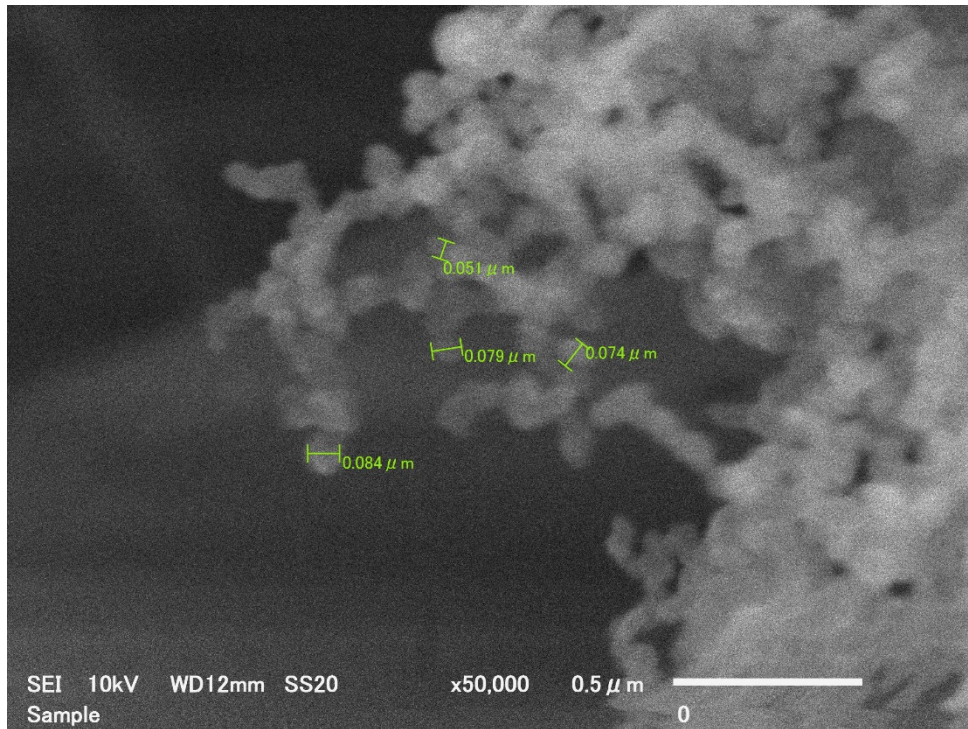


図 3.37 PC 燃焼で放出されたばい煙粒子の SEM 写真 (EAF-14 試験)

4) 難燃 PMMA

EAF-13 試験において、 F_v 及び S の条件が同じである EAF-12 試験と同様の着火操作を行ったところ、目視観察で S の 50%程度まで一旦着火させても 5 秒以内で自然鎮火した。しかしながら、同様の着火操作を繰り返すと、 S の減少を伴う部分燃焼が継続した。図 3.38～図 3.41 に部分燃焼が継続した場合の着火操作時及び着火終了後の火炎、部分燃焼中の火炎並びに試験終了後の難燃 PMMA 試料残渣の様子を示す。試験に用いた難燃 PMMA のカタログでは、自己消火性を有しているが、着火源との継続的な接触により燃焼する旨の記載がされている⁽³⁻¹¹⁾。EAF-13 試験においても、カタログの記載と類似の自己消火性と燃焼性を示したものと考えられる。

図 3.42 に、部分燃焼が継続した EAF-13 試験の着火開始～自然鎮火までの重量減少の変化を示す。ただし、着火開始～着火終了までに 5 分を要した。縦軸の初期重量には、難燃 PMMA 試料の着火開始時の重量を用いた。また、図中には、EAF-12 試験の全面燃焼開始～部分燃焼～自然鎮火までの重量減少の変化も示した。図中の EAF-13 試験の重量減少の傾きは S が減少しながらの結果であるが、EAF-12 試験の全面燃焼時の重量減少の傾きよりも小さかった。また、EAF-

13 試験の着火開始～自然鎮火までのばい煙捕集を行い、ばい煙化率を評価した結果は 0.005% であり、EAF-12 試験の全面燃焼におけるばい煙化率（約 1.8%）より低かった。

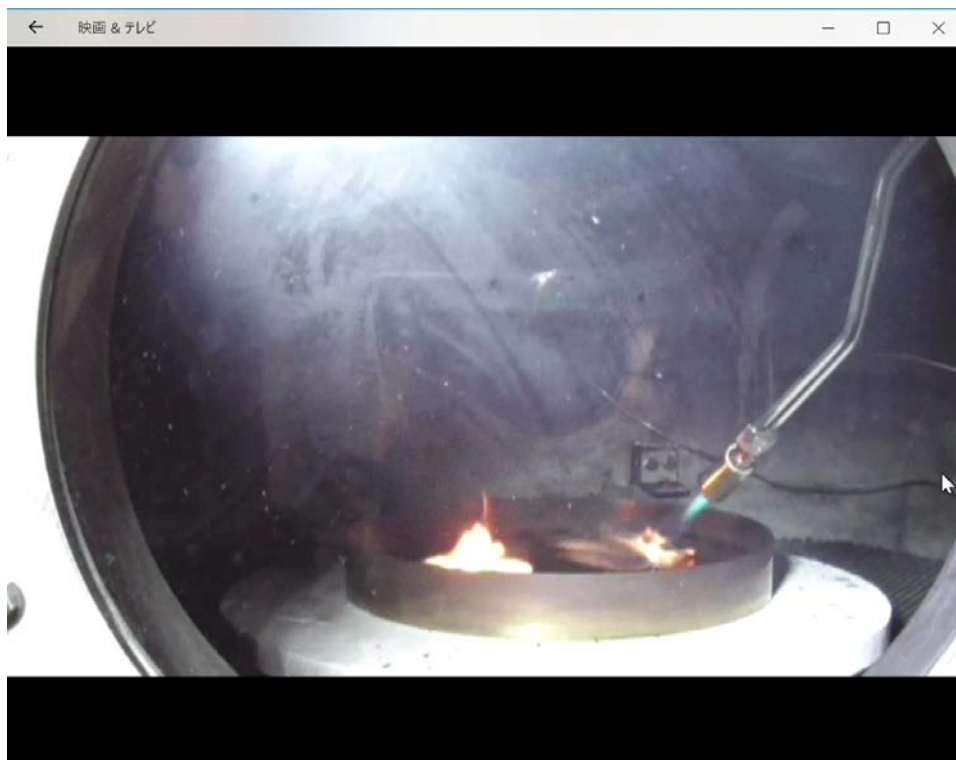


図 3.38 着火操作の様子（EAF-13 試験）



図 3.39 着火操作終了後の火炎の様子 (EAF-13 試験)



図 3.40 部分燃焼中の火炎の様子 (EAF-13 試験、着火開始から約 6 分後)



図 3.41 試験終了後の難燃 PMMA 試料残渣の様子 (EAF-13 試験)

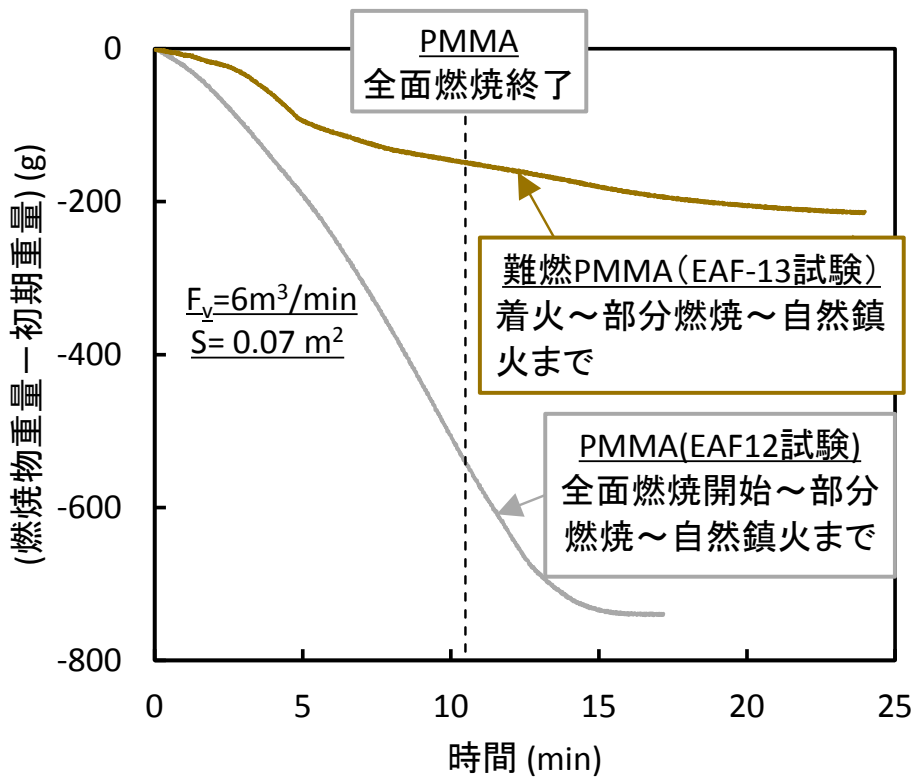


図 3.42 難燃 PMMA と PMMA の燃焼物重量の経時変化の比較 (EAF-12 及び EAF-13 試験)

3.3.2 GB 構成材料燃焼に伴う HEPA フィルタ目詰まりデータの取得

(1) 概要

換気系に設置された HEPA フィルタは、平常時のみならず事故時の放射性物質に対する閉じ込め機能を担う重要な設備である。火災事故時には大量のばい煙が放出されるため、このばい煙が HEPA フィルタに負荷すると目詰まりが生じ差圧の上昇が引き起こされる。事象がそのまま進展し、差圧が HEPA フィルタの耐圧を超えると HEPA フィルタの破損が引き起こされ、事故によって放出された放射性物質の施設外への放出割合が増加する可能性がある。このように、火災事故時の HEPA フィルタの健全性（ここでは、HEPA フィルタが新品時に担保している粒子捕集性能が変化しないことを意味する。例えば、粒子捕集効率（99.97%以上）の維持、HEPA フィルタにリークや破損が生じていないこと、HEPA フィルタの差圧が通常運転時に HEPA フィルタを吸引しているフロアで定格風量を吸引できる範囲であることが挙げられる。）を定量的に評価することは、事故時の影響評価を行う上で極めて重要である。また、HEPA フィルタが破損するまでの事象進展を定量的に評価できれば、事故対策を施すまでに必要な時間的裕度を見積もることができることになり、事故対策の有効性評価にも活用できるものと考えられる。

本試験では、GB パネル材料燃焼により放出されたばい煙を HEPA フィルタに負荷させ、HEPA フィルタの単位面積当たりのばい煙負荷量と HEPA フィルタの差圧の関係を観察することとした。なお、他の試験と区別するために、この試験を CHS (Burning test for evaluation of Clogging behavior of HEPA filter by Soot loading under burning of GB panels) 試験と略することとする。

(2) 試験方法

3.2.1 で述べたように、今年度の試験では、実施設に使用されている多風量タイプの HEPA フィルタを使用する。この HEPA フィルタは大きな過面積を有するため、ばい煙負荷による目詰まりを生じさせるためには、多量の GB パネル材を燃焼させる必要がある。燃焼試験で使用できるパネル材試料量には限界があるため、一回の燃焼試験では HEPA フィルタを目詰まりさせることはできない。そこで本試験では、燃焼試験を複数回繰り返すことで HEPA フィルタに対するばい煙の負荷重量を増加させ HEPA フィルタの差圧上昇を生じさせることとした（さらに、PMMA については1回の燃焼試験で2枚の試料を用いることとした（1回当たり2枚使用。）。）。また、本試験では、HEPA フィルタの透過流量は、定格風量（50 m³/min：3.2.1 項参照）一定の条件で行うこととした。

GB パネル材試料から放出されたばい煙を含むガスを HEPA フィルタ用ハウジング部の上部に設けたばい煙サンプリング孔（図 3.1 参照）を通してガラス繊維フィルタ（東京ダイレック(株)製、TX40HI20-WW、ろ紙直径：60 mm）を設置したフィルタホルダに吸引し、ばい煙を捕集した。試験前後のフィルタの重量変化から捕集されたばい煙量を求め、HEPA フィルタに対するばい煙負荷量を評価した。また、ばい煙サンプリング孔を通して吸引したばい煙を含むガスを、希

積器を用いて 99 倍に希釈したうえで ELPI に導き、ばい煙の粒径分布を測定した。また、HEPA フィルタ用ハウジングに設置した HEPA フィルタ間の差圧を計測し、ばい煙負荷重量と差圧の関係を検討した。

また SEM を用いて、ばい煙の目詰まりが生じている HEPA フィルタろ紙の表面及び断面（深さ方向）の写真を撮影し、目詰まりの進行とばい煙の捕集状況との関係を考察した。

(3) 試験条件

試験条件を表 3.3 に示す。試験対象とする GB パネル材は PMMA 及び PC とした。本試験では、ばい煙発生量を最も多くするために、3.3.1 で実施した燃焼試験で最も燃焼規模が大きい条件（燃焼面積：0.07 m²（直径：290 mm）とし、さらに HEPA フィルタに負荷させるばい煙の粒径の影響を調べるために、図 3.27 の結果を参考に給気流量が F_v：1 m³/min 及び 6 m³/min の 2 つの給気流量条件下で PMMA 及び PC をそれぞれ複数回燃焼させることとした。

また、SEM による撮影については、CHS-1 及び CHS-2 試験条件で得られた HEPA フィルタを対象とした。

表 3.3 CHS 試験条件

試験 ID	GB パネル種類	燃焼面積 (燃焼皿直径) 及び試料サイズ	燃焼セルへの給気流量 F _v (m ³ /min)	HEPA フィルタの透過流量 (m ³ /min)
CHS-1	PMMA	約 0.07 m ² (300 mm φ) 直径 290mm×板厚 20mm※	6	50
CHS-2	PC	約 0.07 m ² (300 mm φ) 直径 290mm×板厚 10mm		
CHS-3	PMMA	約 0.07 m ² (300 mm φ) 直径 290mm×板厚 20mm※	1	
CHS-4	PC	約 0.07 m ² (300 mm φ) 直径 290mm×板厚 10mm		

※：板厚 10 mm の試料を 2 枚重ねて使用

(4) 試験結果

図 3.43 に、HEPA フィルタの単位面積当たりのばい煙負荷量 M と HEPA フィルタの差圧ΔP

の関係を示す。いずれの試験結果においても、 ΔP は M の増加に伴い、曲線的に増加している（以下、 M と ΔP 間の曲線を「 M — ΔP 曲線」という。）。

PMMA 燃焼と PC 燃焼で得られた M — ΔP 曲線を比べると、PMMA 燃焼の場合の方が PC 燃焼の場合よりも同じ M における ΔP が大きい。また、 F_v 条件を変えた PMMA 燃焼同士（CHS-1 試験及び CHS-3 試験）及び PC 燃焼同士（CHS-2 試験及び CHS-4 試験）の結果においても M — ΔP 曲線に違いが生じている。同じ M に対する ΔP の違いについては、Thomas らは HEPA フィルタに負荷されるエアロゾルの粒径や HEPA フィルタろ紙に捕集された粒子の充填状態が影響することを述べている⁽³⁻¹²⁾。この知見を参考に、本試験の M — ΔP 曲線の違いの有意性については、HEPA フィルタに負荷されるばい煙の粒径分布や HEPA フィルタろ紙に捕集されたばい煙粒子の様子（SEM を用いた観察）の結果を踏まえて考察する。

図 3.44 に PMMA 燃焼時（CHS-1 及び CHS-3 試験）及び図 3.45 に PC 燃焼時（CHS-2 及び CHS-4 試験）のばい煙の粒径分布を示す。HEPA フィルタの目詰まりに対するばい煙粒子の大きさの効果を検討するため、図 3.44 及び図 3.45 に示した粒径分布は、各粒径の粒子個数濃度を全粒子個数濃度で除して規格化した個数基準の頻度分布として表している。図 3.44 では約 $0.034\mu\text{m}$ 、図 3.45 では約 $0.1\mu\text{m}$ を境に、より微小な領域では直線状の分布、より粗大な領域では一山状の分布となっている。直線状の分布の領域では、図 3.44 及び図 3.45 とともに頻度はほぼ一致している。一山状の分布の領域をより詳細に検討するために、図 3.46 及び図 3.47 にそれぞれ、図 3.44 及び図 3.45 の一山状の分布の範囲で対数正規分布近似を行った結果を示す。図中の 2 試験の対数正規分布近似で得られた一山分布の中位径 $d_{p,50g}$ 及び幾何標準偏差 σ_g を比べると、図 3.46 の分布同士では共にほとんど差は見られないが、図 3.47 の分布同士では σ_g にほとんど差は見られないものの $d_{p,50g}$ は明らかに $F_v = 6\text{m}^3/\text{min}$ 条件の方が $F_v = 1\text{m}^3/\text{min}$ 条件よりも小さい。

同じ F_v 条件の下での PMMA 燃焼及び PC 燃焼のばい煙の粒径を比較した結果を図 3.48 ($F_v = 6\text{m}^3/\text{min}$ 条件（CHS-1 及び CHS-2 試験））及び図 3.49 ($F_v = 1\text{m}^3/\text{min}$ 条件（CHS-3 及び CHS-4 試験））にそれぞれ示す。各図共に、図 3.44、及び図 3.45 の場合と同じく、各粒径の粒子個数濃度を全粒子個数濃度で除して規格化した個数基準の頻度分布として表している。図 3.46 及び図 3.47 における一山分布の対数正規分布近似による $d_{p,50g}$ 及び σ_g で示したように、図 3.48 及び図 3.49 における σ_g はほとんど差が見られていないが、 $d_{p,50g}$ は明らかに PMMA 燃焼の方が PC 燃焼より小さい。

図 3.50 及び図 3.51 に PMMA 燃焼（CHS-1 試験）時のばい煙負荷終了後のろ紙断面及び表面、図 3.52 及び図 3.53 に PC 燃焼（CHS-2 試験）時のばい煙負荷後のろ紙断面及び表面の SEM 撮影結果をそれぞれ示す。SEM 撮影を行った HEPA フィルタろ紙の位置は、図 3.3 に示したメディアの中央位置であり、そのプリーツ（HEPA フィルタケーシングに折り畳んだ状態で収納されているろ紙の折り畳み）を構成しているろ紙上での位置に対しては、HEPA フィルタへのガス流入側の開口面に近い位置（以下、「山」側という）である。ろ紙断面の写真（図 3.50 及び図 3.52）から、ばい煙の堆積はろ紙表面においても生じており、ばい煙負荷終了直後のろ過はろ紙の表面

でのろ過に移行していたことが分かる。また、ろ紙表面の写真(図 3.51 及び図 3.53) から、ばい煙は樹枝(デンドライド) 状に堆積していることがわかる。この樹枝状の堆積について、Thomas らは、微小な固体粒子($<1\mu\text{m}$) が低い充填率で沈着する場合の特徴であるとしている⁽³⁻¹²⁾。図 3.44 ~ 図 3.47 で示したように、HEPA フィルタの上流部で測定したばい煙の粒子径分布では、 $1\mu\text{m}$ より小さな粒径の個数頻度が相対的に大きかった。これらの結果からは、ばい煙粒子は、HEPA フィルタに負荷された後に凝集等により粒子径が変化しておらず、負荷される前の分布の特徴を維持している可能性が高いものと考えられる。

固体粒子を HEPA フィルタに負荷させた場合の $M-\Delta P$ 曲線に対する粒子の影響について、Thomas らは HEPA フィルタへの透過流量一定の条件の下で負荷させる固体粒子の粒径条件を $0.016\sim 0.41\mu\text{m}$ の範囲(対数正規分布状で、 σ_g はいずれも 1.8) で変化させた場合の HEPA フィルタの $M-\Delta P$ 曲線の結果を示して、同じ M に対して負荷させる粒子の粒径が小さいほど、 ΔP が大きくなることを指摘している⁽³⁻¹²⁾。先に示した通り、CRS 試験において HEPA フィルタに負荷されたばい煙の一山分布の最頻度径は、CHS-1 試験 \approx CHS-3 試験 $<$ CHS-2 試験 $<$ CHS-4 試験の順に大きかった。一方、 $M-\Delta P$ 曲線の同じ M に対する ΔP は、CHS-4 試験 $<$ CHS-2 試験 $<$ CHS-1 試験 $<$ CHS-3 試験の順に大きかった。CHS 試験における $M-\Delta P$ 曲線に対するばい煙の粒径の影響は、CHS-1 試験と CHS-3 試験同士の比較を除いて、Thomas らが示した傾向と一致している。CHS-1 試験と CHS-3 試験同士の $M-\Delta P$ 曲線比較については、負荷されるばい煙の粒径分布の最頻度径が近く、かつ、Thomas らが負荷させた固体粒子の粒径分布よりも多分散(約 $0.034\mu\text{m}$ より微小な領域では直線状の分布(CHS-1 試験と CHS-3 試験で共通) とより粗大な領域では一山状の分布(CHS-1 試験 : $d_{p,50g}=0.090\mu\text{m}$ 及び $\sigma_g=2.1$ 、CHS-3 試験 : $d_{p,50g}=0.084\mu\text{m}$ 及び $\sigma_g=2.4$) で構成されている分布) となっているために Thomas らが示した傾向と一致しなかった可能性が考えられる。

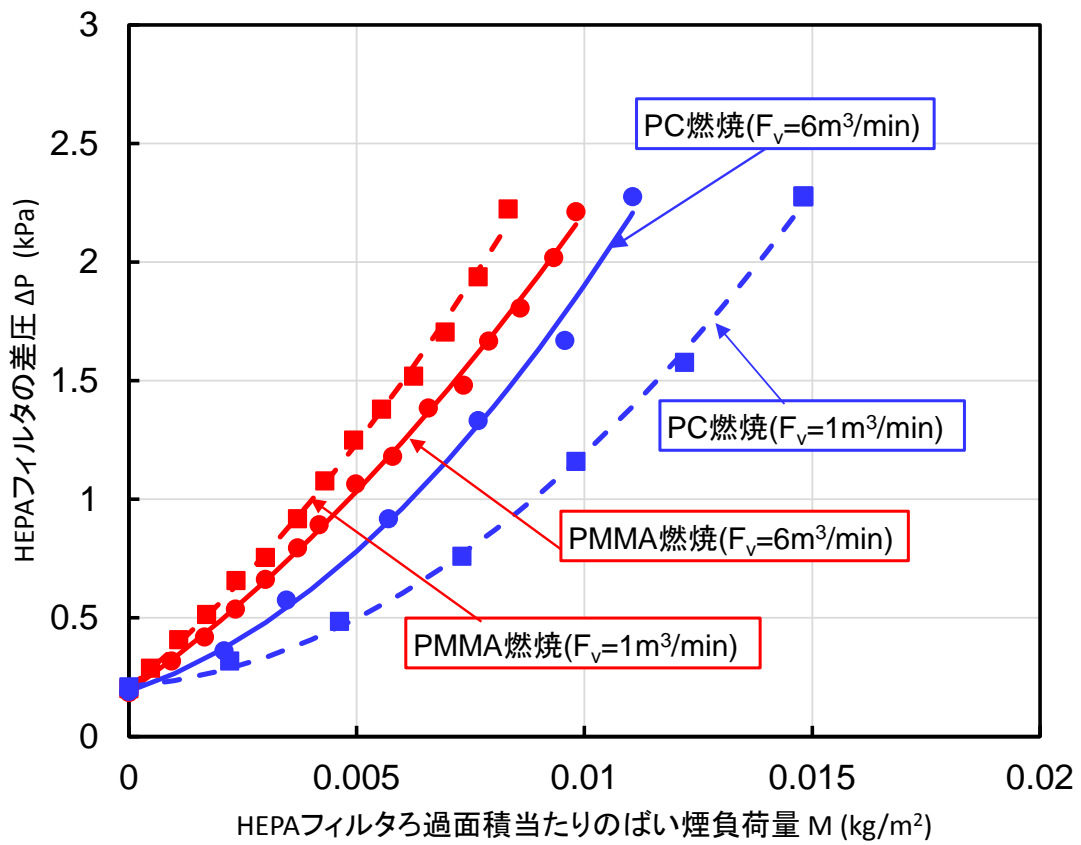


図 3.43 HEPA フィルタの単位面積当たりのばい煙負荷量と HEPA フィルタの差圧の関係 (CHS-1~CHS-4 試験)

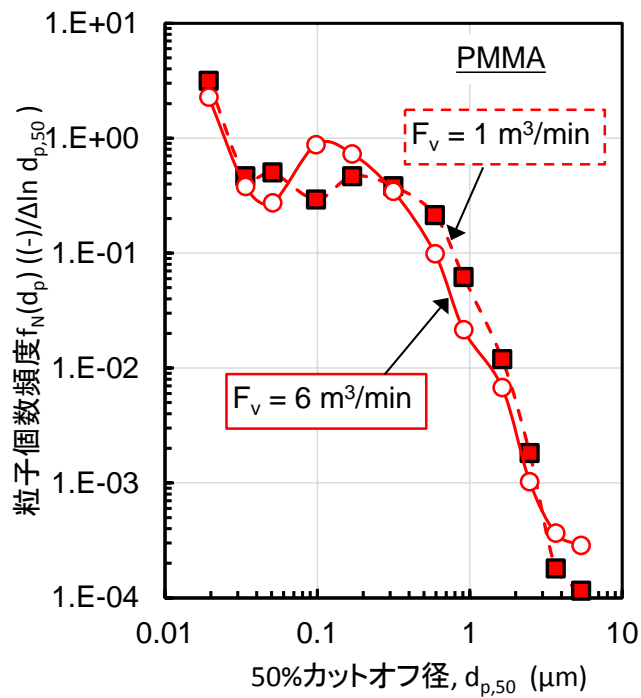


図 3.44 HEPA フィルタ用ハウジング部の上部における PMMA 燃焼に伴うばい煙の粒径分布 (CHS-1 及び CHS-3 試験)

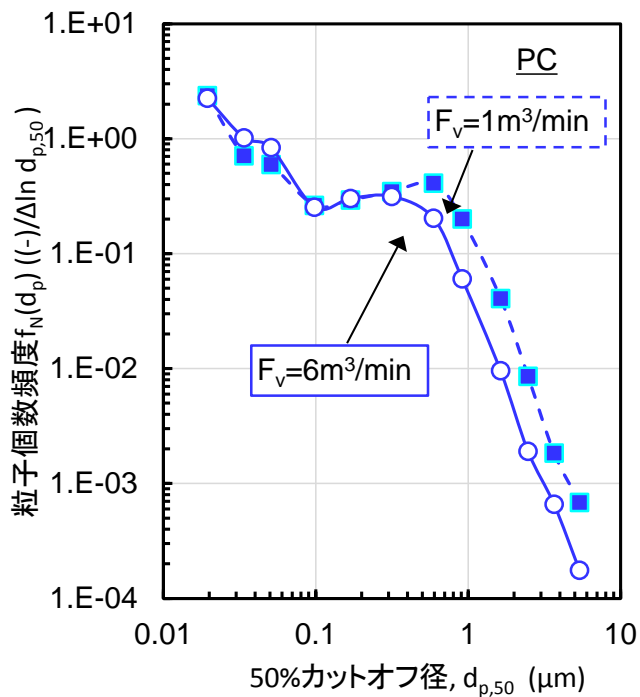


図 3.45 HEPA フィルタ用ハウジング部の上部における PC 燃焼に伴うばい煙の粒径分布 (CHS-2 及び CHS-4 試験)

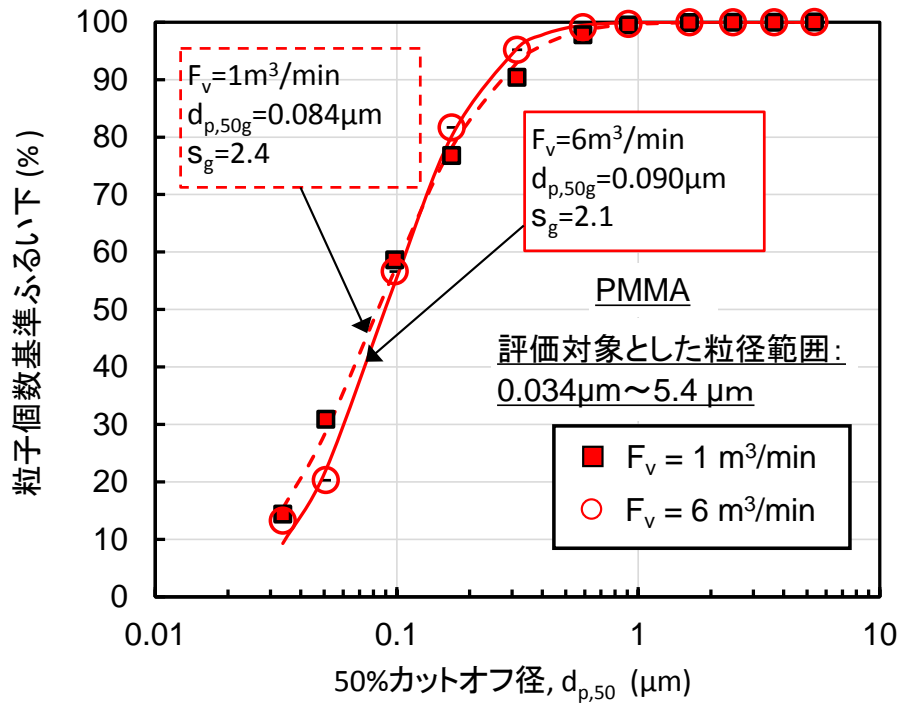


図 3.46 図 3.44 の一山分布領域の対数正規分布近似 (CHS-1 及び CHS-3 試験)

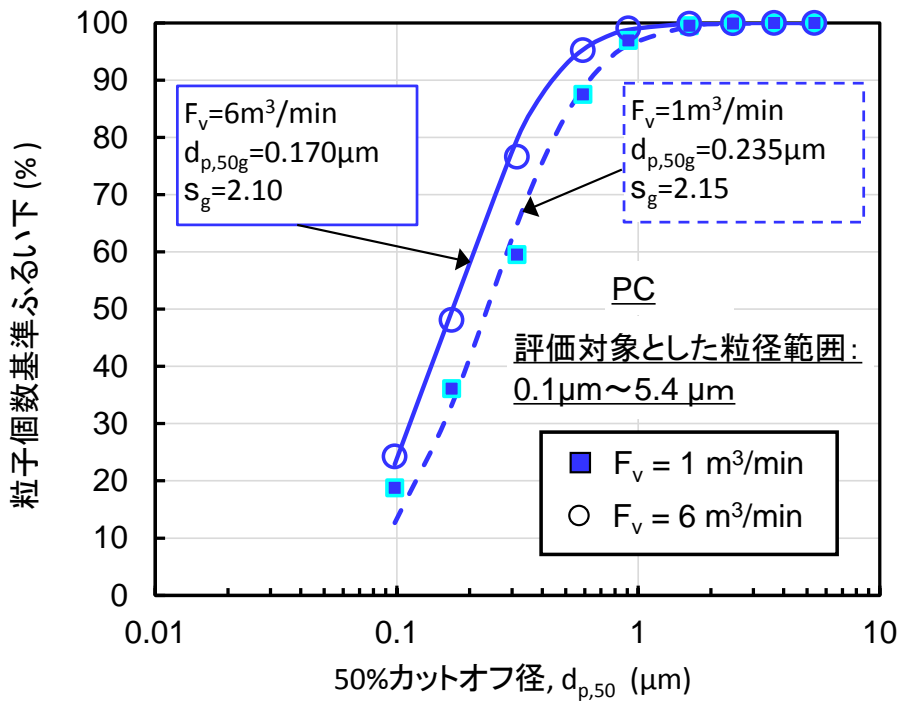


図 3.47 図 3.45 の一山分布領域の対数正規分布近似 (CHS-2 及び CHS-4 試験)

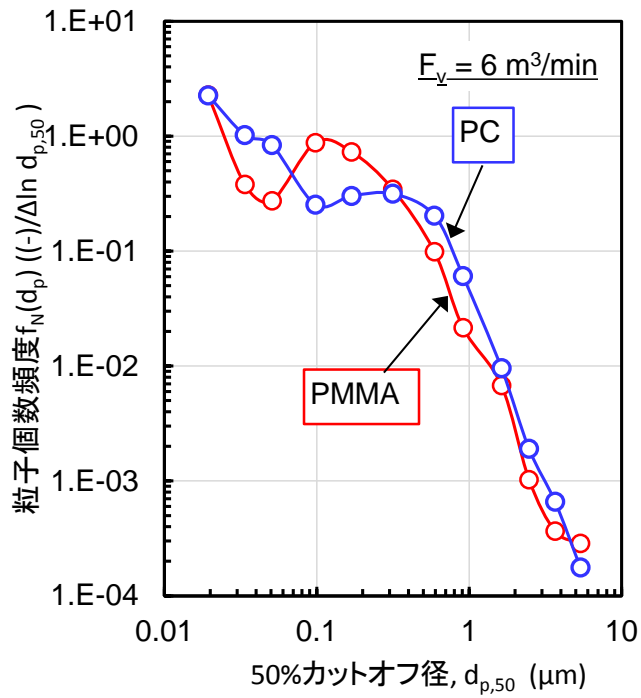


図 3.48 HEPA フィルタ用ハウジング部の上部における PMMA 燃焼及び PC 燃焼に伴うばい煙の粒径分布 ($F_v = 6 \text{ m}^3/\text{min}$ 条件) (CHS-1 及び CHS-2 試験)

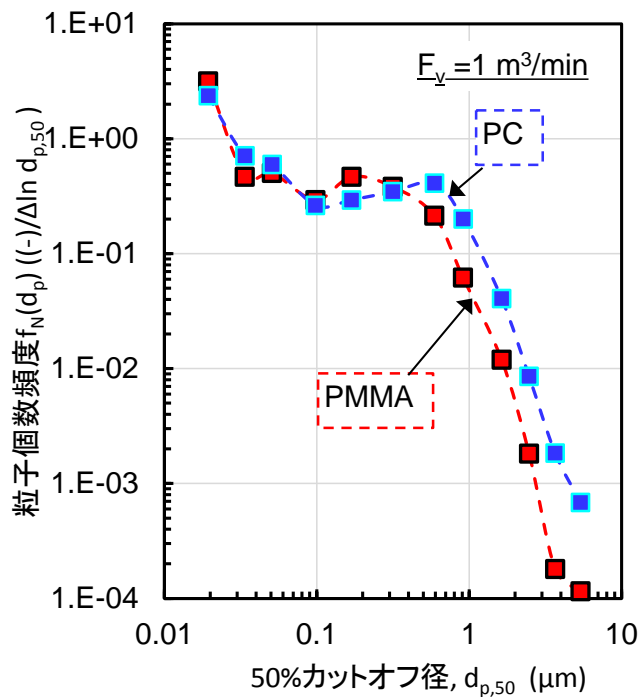


図 3.49 HEPA フィルタ用ハウジング部の上部における PMMA 燃焼及び PC 燃焼に伴うばい煙の粒径分布 ($F_v = 1 \text{ m}^3/\text{min}$ 条件) (CHS-3 及び CHS-4 試験)

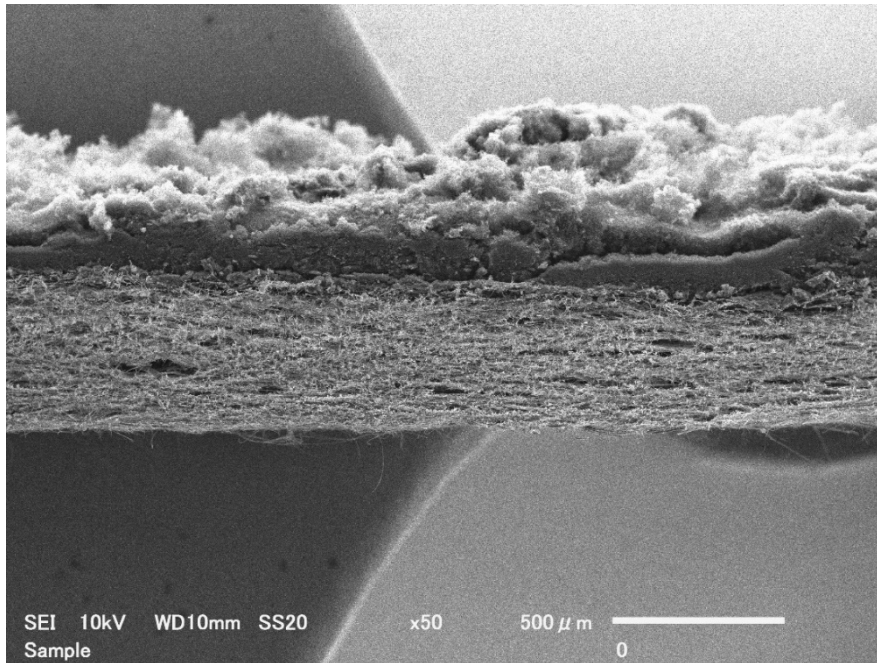


図 3.50 HEPA フィルタろ紙断面の SEM 撮影結果
(CHS-1 試験、撮影位置：プリーツの中央の山側)

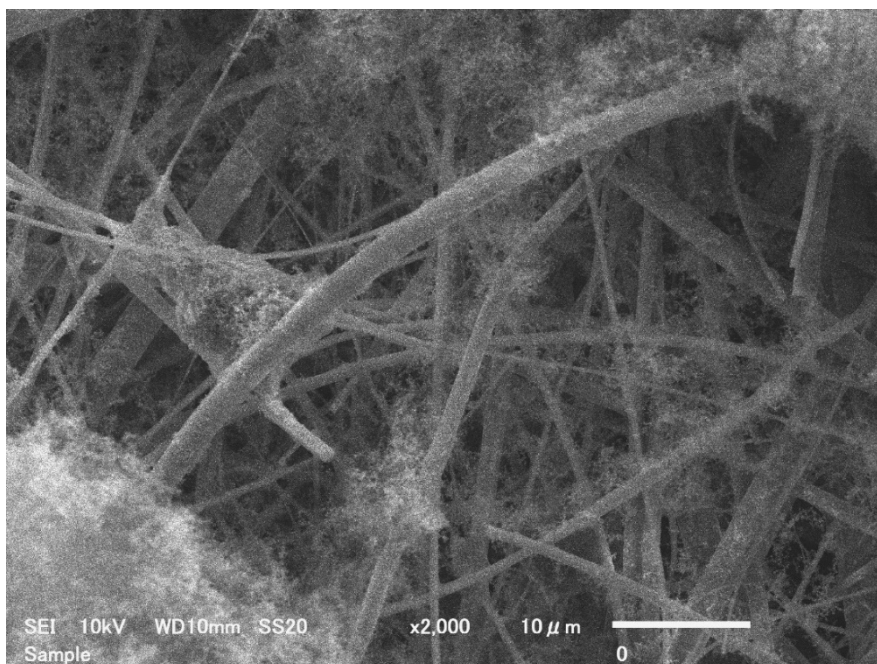


図 3.51 HEPA フィルタろ紙表面の SEM 撮影結果
(CHS-1 試験、撮影位置：プリーツの中央の山側)

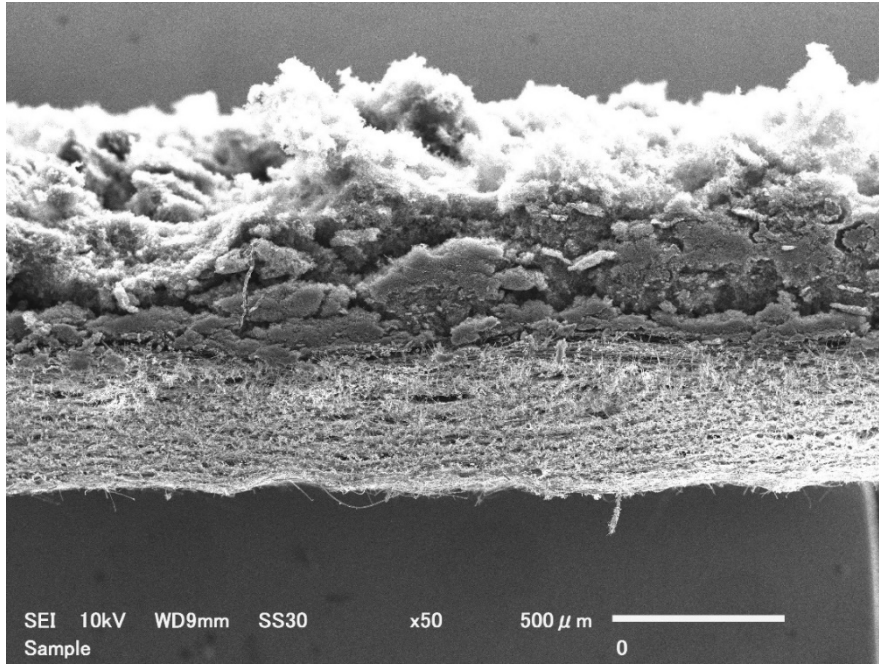


図 3.52 HEPA フィルタろ紙断面の SEM 撮影結果
(CHS-2 試験、撮影位置：プリーツの中央の山側)

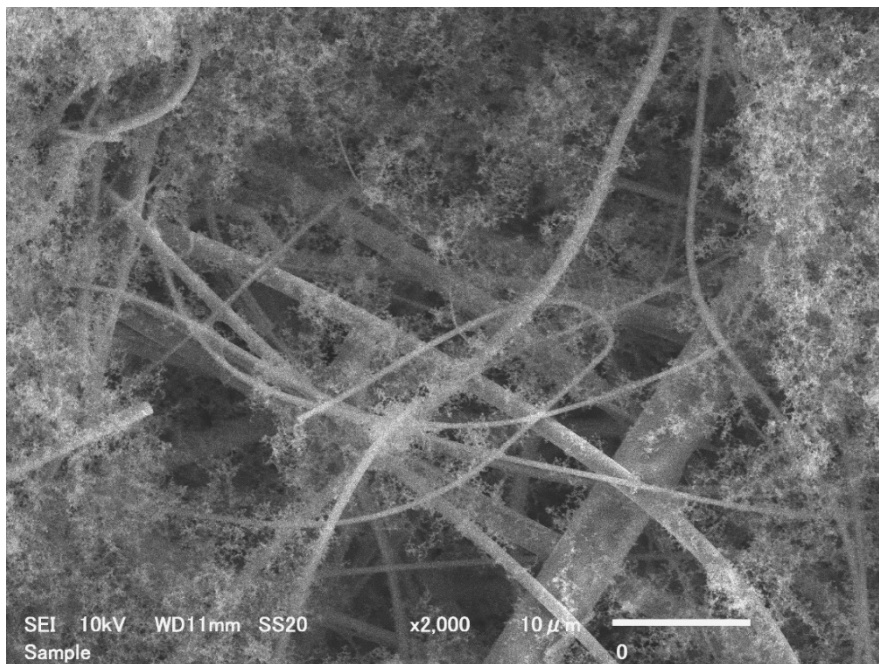


図 3.53 HEPA フィルタろ紙表面の SEM 撮影結果
(CHS-2 試験、撮影位置：プリーツの中央の山側)

3.3.3 GB パネル材の形状の変化の観察

(1) 概要

3.2.1 ではグローブボックスパネル材の基礎的な燃焼データを取得するために、パネル材を横置きした試験を実施した。実際のグローブボックスは箱型の構造をしているために、パネル材は横置きのみならず縦置きの状態で設置されている。縦置きのパネル材が燃焼した場合には、着火点よりも上方向に火炎が延伸し、その加熱によって燃焼範囲が広がることが予想される。また、着火点からの熱伝導によって着火点の周囲の箇所の温度の上昇が生じ、熱分解温度範囲に達すると可燃性有機ガスの発生とその着火による燃焼範囲が拡大することも考えられる。

本試験では、3.3.1 及び 3.3.2 で使用したパネル材のうち、PMMA 及び PC を縦置きにした状態での燃焼試験を行い、着火の位置をパラメータとして、燃焼物内及び表面の温度分布変化（熱電対を使用）を計測するとともに、高さ方向の燃焼の広がり方や融解の進行（開口部の形成等）をビデオカメラ等で観察することにした。また、PC については、自己消炎性を有しているため、背面に接触した SUS 板を通した伝熱（加熱源は電熱ヒーターを使用）による加熱を継続した状態で試験を実施した。さらに、電熱ヒーターによる加熱を行わず、ガスバーナーで局所的に炙った状態等でのパネル材全体における温度分布変化も計測した。

なお、他の試験と区別するために、この試験を DVP (Burning test for evaluation of Deforming of the Vertically placed GB Panel under burning) 試験と略することとする。

(2) 試験方法

図 3.54 及び図 3.55 に、それぞれ、PMMA 試料、PC 試料を用いた DVP 試験のセットアップの様子を示す。図 3.54 と図 3.55 では、試料の種類 (PMMA、PC)、試料の高さ方向長さ (300mm、500mm) 以外は同様である。ACUA の燃焼セル内に縦置き用電熱装置を設置し、長方形の板状の PMMA 試料又は PC 試料が縦置き用電熱装置表面に接触するように取付けて試験を行った。図中の縦置き用電熱装置は、プレート表面部分 (寸法: 350mm×600mm) に設けられた枠の内側に、板状の試料 (横方向: 約 250mm×縦方向: 約 500mm×厚さ: 10mm までのサイズ) が取付け可能である。また、試料接触面を含む装置表面の主要材質は SUS304 製である。試料接触面を通して PC 試料への加熱ができるように、装置内部には、セラミックファイバーヒーター (熱出力: 最大 5kW) (以下「ヒーター」という。) 及び断熱材が内包されている。加熱出力は制御盤で変更可能で、PC 試料の温度をユーザーが定めた目標値にできるように、ヒーターの温度 (ヒーター本体中心部を測定) を制御可能である。

DVP 試験のうち、PMMA 試料及びヒーターによる加熱を行わない条件下での PC 試料を用いた試験では、それぞれ図 3.54 及び図 3.55 に示したセットアップの後、ガスバーナーを用いて着火操作を行った。ヒーターによる加熱を行う条件下での PC 試料を用いた試験では、図 3.44 に示したセットアップの後、ヒーター (制御するヒーターの温度設定: 600°C、加熱出力: 約 2kW) をオンにして室温状態の PC 試料を加熱した。ヒーターの温度が 600°C に制御されていることを

確認した後、PC 試料から白煙（PC の熱分解に起因したものと考えられる）が生じたことを目視で確認した後にガスバーナーを用いて着火操作を行った。図 3.56 及び図 3.57 に示す位置に熱電対（タイプ K）を取り付け、試験中の PMMA 及び PC 試料の燃焼物内の温度を測定した。また、燃焼セルの外側からに配置した、火炎の影響を抑制した温度を計測可能な放射温度計を用いて、試料表面の温度を測定した。さらに、ビデオカメラやカメラを用いて、試験中の試料を撮影して、高さ方向の燃焼の広がり方や融解の進行（開口部の形成等）を観察した。

(3) 試験条件

試験条件を表 3.4 に示す。

GB パネル材のサイズ及び板厚は、表 3.4 の※1 及び※2 で述べた検討結果を踏まえて表 3.4 の通りとした。ただし、板厚については、試料外部からの熱源からの輻射により実際の GB パネル材の板厚が 10mm よりも減少した状態での着火が生じることも想定し、6 mm、8mm の場合の試験（着火位置は底辺部のみ、かつ電熱ヒーターの使用は PC 試料のみ）も実施した。

(1)で述べたように、縦置きを試料では、着火点から上方向への火炎の延伸や、火炎からの加熱による燃焼範囲の拡大が予想されることから、縦置きを試料への着火位置を底辺部及び中央部の 2 通りで試験（板厚は 10mm のみ）を実施した。

(1)で述べたように、PC については、自己消炎性を有しているため、背面に電熱ヒーターを接触させた SUS 板を通した伝熱（加熱源は電熱ヒーターを使用）による加熱を継続した状態で試験を実施した。また、比較として PC 試料の加熱をしなかった場合の試験（ただし、板厚は 10mm のみ）も実施した。

表 3.4 DVP 試験条件

試験 ID	GB パネル材 種類	GB パネル材 サイズ※1	GB パネル材 板厚(mm) ※2	着火位置	燃焼容器の 電熱ヒーターの使用		
DVP-1	PMMA	約 250× 約 300 mm	6	底辺部	無		
DVP-2			8	底辺部			
DVP-3			10	底辺部			
DVP-4			10	中央部			
DVP-5	PC	約 250× 約 300 mm	10	中央部	有		
DVP-6				底辺部			
DVP-7		約 250× 約 500 mm		中央部	無		
DVP-8				底辺部			
DVP-9				6		底辺部	有
DVP-10				8			

※1：安全上の観点を考慮し ACUA の燃焼セルの大きさと GB パネル材を加熱する伝熱ヒーターのスペックから、パネル材サイズを決定（標準的な 1m×1m のパネル材に対して、縦方向で 1/2、横方向で 1/4 を想定）したが、予備的な試験を行った結果、PMMA については火炎規模が非常に大きくなることが判明したため、安全上の観点からサイズを変更して実施した。同様の理由で、DVP-5 試験のみ PMMA と同じサイズに変更して実施した。

※2：通常 GB に用いられる板厚が 10mm である点を踏まえ、市販の板厚から選定。

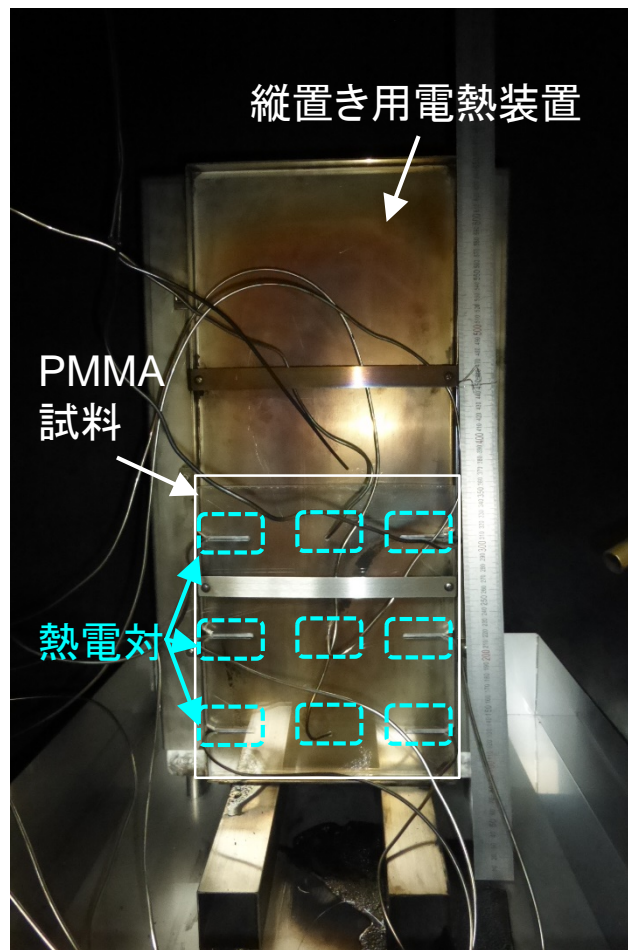


図 3.54 DVP 試験のセットアップの様子 (PMMA 試料を使用)



図 3.55 DVP 試験のセットアップの様子 (PC 試料を使用)

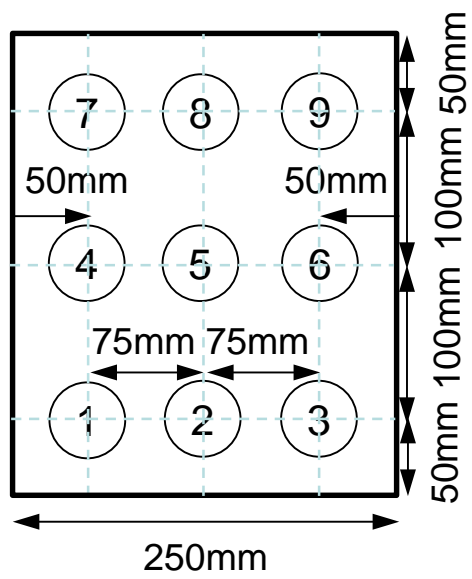


図 3.56 PMMA 及び PC 試料への熱電対取り付けの位置 (DVP-1~DVP-5 試験)

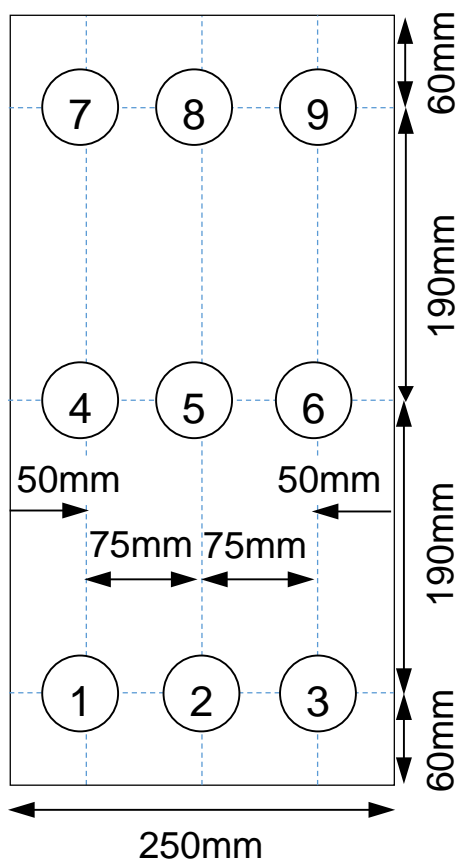


図 3.57 PC 試料への熱電対取り付けの位置 (DVP-6~DVP-10 試験)

(4) 試験結果

①PMMA

図 3.58～図 3.61 に底辺部から着火させた DVP-3 試験の火炎の様子を示す。火炎は、まず横方向に拡大し、次に板上部に不連続的に延焼し、さらに縦方向の火炎が拡大して最終的に板全体に拡大した。このうち、板上部に不連続的に延焼した現象としては、高温になった PMMA 板から発生した熱分解ガスが二次的に着火した可能性がある。図 3.62 及び図 3.63 に放射温度計による燃焼物温度分布の測定結果を示す。板上部に不連続的に延焼が生じたことにより、燃焼物温度分布は図 3.62 から図 3.63 のように変化した。さらに、図 3.64 に DVP-3 試験における熱電対を用いた燃焼物の温度分布の測定結果を示す。図中に示したように、不連続な延焼が生じた位置に近い温度を測定した熱電対⑥及び⑧による温度の経時データにおいても板上部に不連続的に延焼が生じた時間帯で温度上昇が確認されている。

一方、図 3.65 及び図 3.66 に中央部から着火させた DVP-4 試験の火炎の様子を示す。このうち、これらの図に示すように、火炎は、横方向及び火炎より上部への延焼が生じているが、底辺部にはほとんど延焼していない。また、図 3.65 及び図 3.66 の間の時間（着火開始から約 3.9 分から 15 分後まで）において、不連続的に延焼する現象は確認されなかった。図 3.67 に DVP-4 試験における熱電対を用いた燃焼物の温度分布の測定結果を示す。底辺部に近い温度を測定した熱電対①～③のうち、着火位置に相対的に近かった熱電対②は着火時の火炎の影響を受けているが、図 3.65 及び図 3.66 の間の時間（着火開始から約 3.9 分から 15 分後まで）において延焼が生じていない熱電対①及び熱電対③は 50℃程度であった。

図 3.68 及び図 3.69 に、DVP-1 試験及び DVP-2 試験における熱電対を用いた燃焼物の温度分布の測定結果を示す。図 3.68 及び図 3.69 並びに燃焼物の目視観察の結果から、DVP-3 試験（板厚条件：10mm）から板厚条件のみ変更した DVP-1 試験（板厚条件：6mm）及び DVP-2 試験（板厚条件：8mm）の火炎の拡大については、板上部に不連続的に延焼した現象が DVP-3 試験より早い時間で生じた点以外は、DVP-3 試験と同様の現象であった。



図 3.58 火炎の様子 (DVP-3 試験、着火開始から約 2.5 分後)



図 3.59 火炎の様子 (DVP-3 試験、着火開始から約 3.5 分後)



図 3.60 火炎の様子（DVP-3 試験、着火開始から約 4.5 分後）



図 3.61 火炎の様子（DVP-3 試験、着火開始から約 7.6 分後）

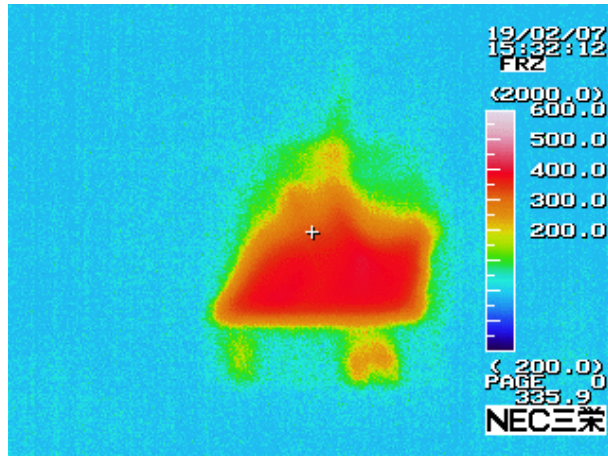


図 3.62 放射温度計による燃焼物温度分布の測定結果
 (DVP-3 試験、着火開始から約 3 分後、図中の目盛の温度の単位は℃)

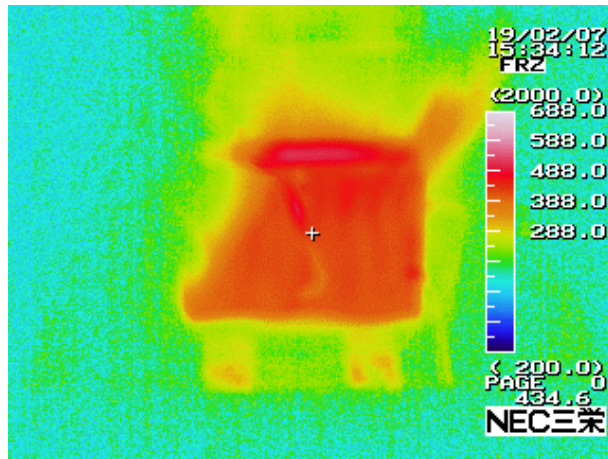


図 3.63 放射温度計による燃焼物温度分布の測定結果
 (DVP-3 試験、着火開始から約 5 分後、図中の目盛の温度の単位は℃)

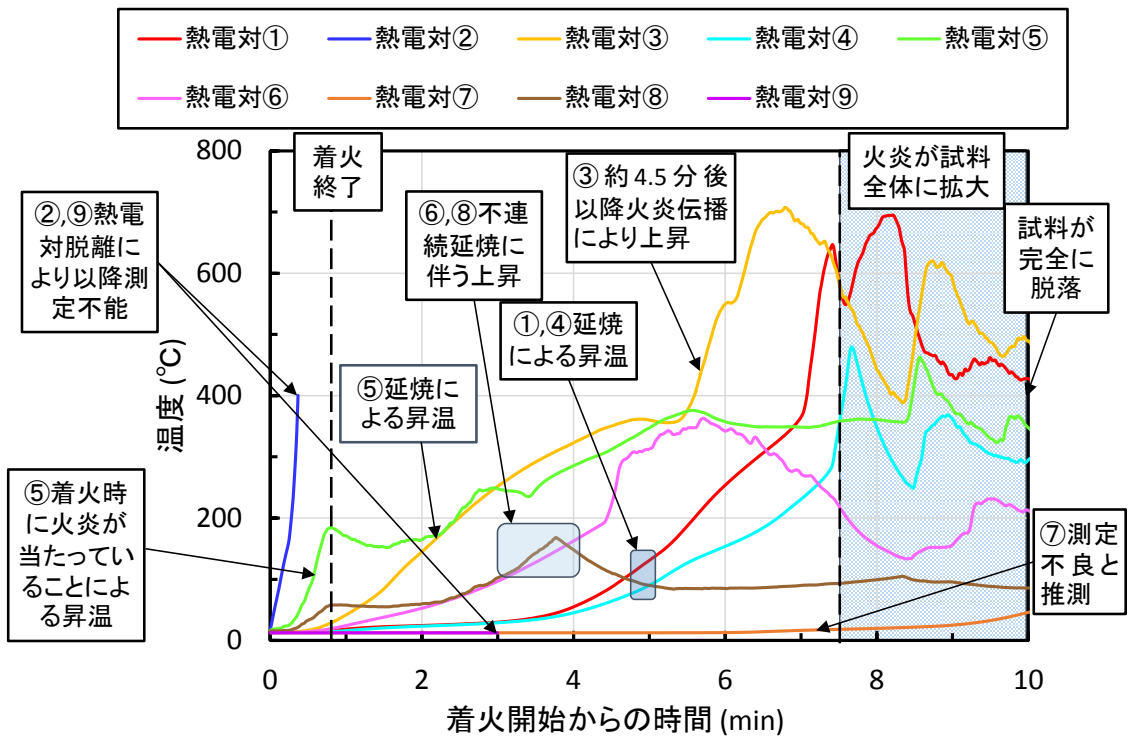


図 3.64 温度分布の測定結果 (DVP-3 試験)



図 3.65 火炎の様子 (DVP-4 試験、着火開始から約 3.9 分後)

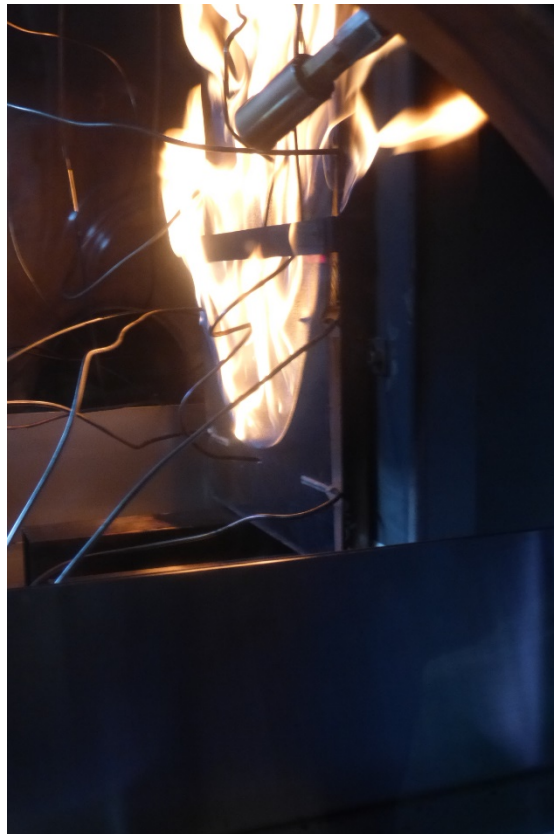


図 3.66 火炎の様子（DVP-4 試験、着火開始から約 15 分後）

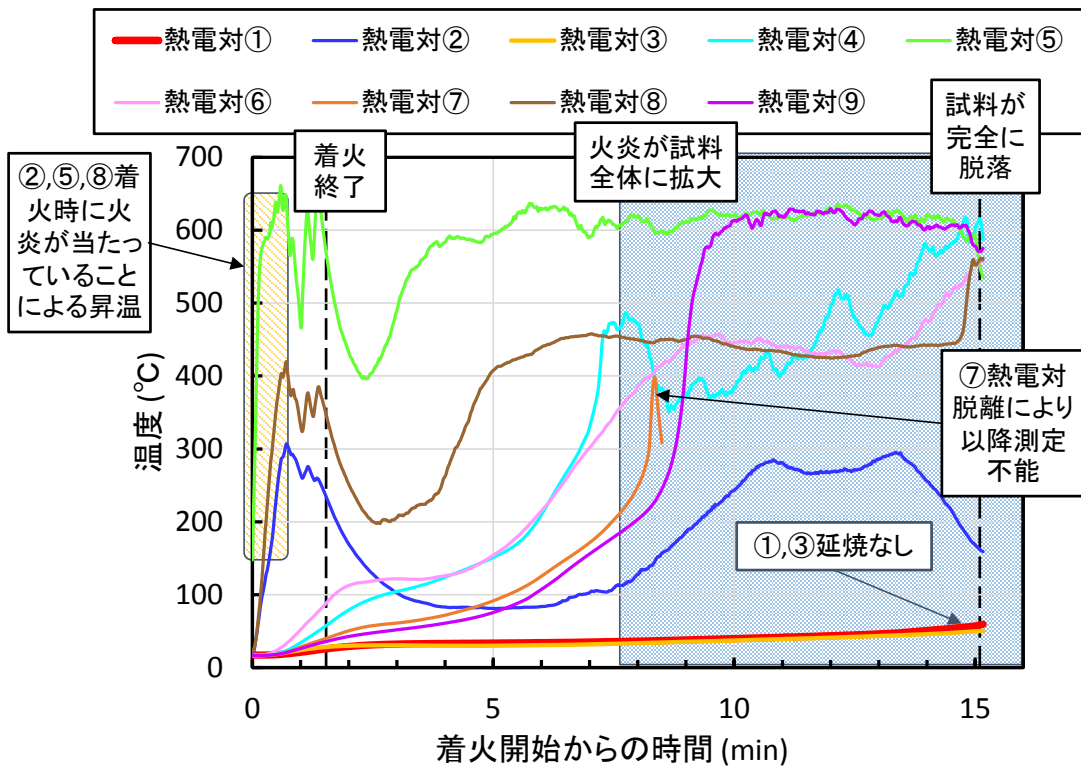


図 3.67 温度分布の測定結果 (DVP-4 試験)

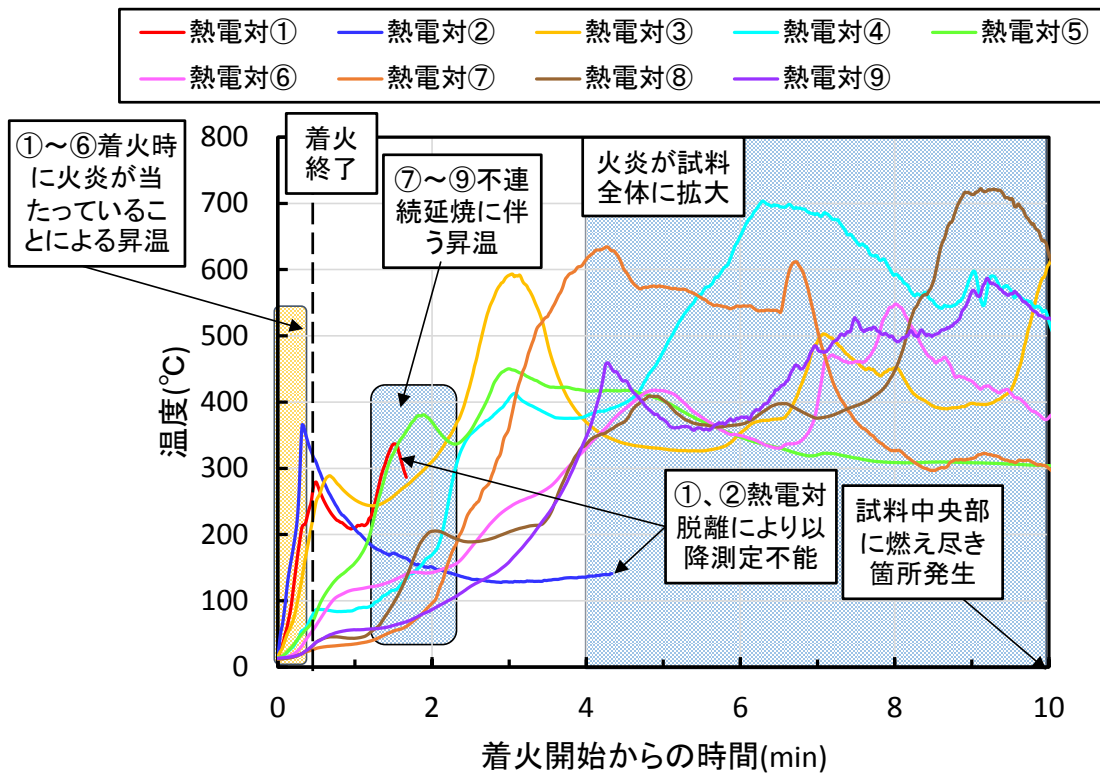


図 3.68 温度分布の測定結果 (DVP-1 試験)

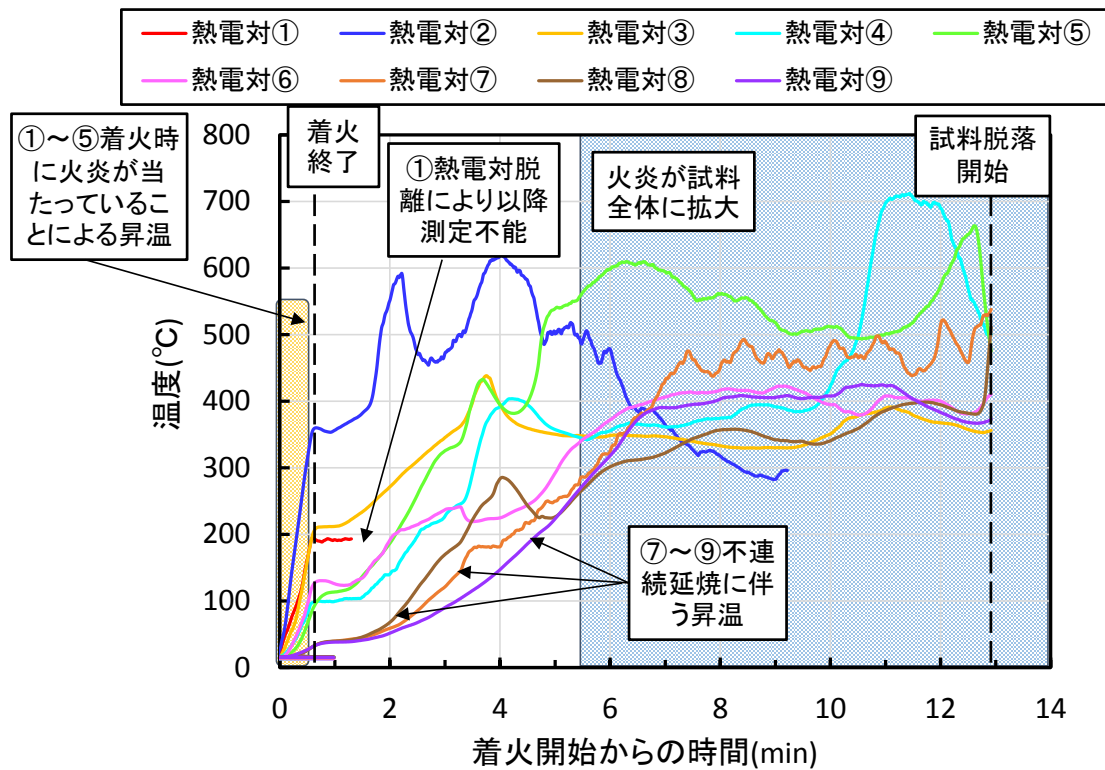


図 3.69 温度分布の測定結果 (DVP-2 試験)

②PC

図 3.70～図 3.73 に DVP-5 試験の着火直前、着火操作時、着火開始約 1.7 分後及び約 2.2 分後の火炎の様子を示す。図 3.70 に示すように、PC 試料のヒーターによる加熱を継続すると、PC 板背面に気泡が発生した。これは PC 板内部で発生した熱分解ガスが気泡となっているものと考えられる。図 3.71 に示すように、ガスバーナーで着火操作を行うと、PC の着火に約 1.5 分を要した。また、ガスバーナーの火炎で炙られた部分からの PC 試料の溶出も生じた。図 3.72 に示すように、火炎は、板上部に不連続的に延焼した。この延焼は、PMMA の場合と同様に、高温になった PC 板から発生した熱分解ガスが二次的に着火した可能性がある。図 3.74 に熱電対による燃焼物の温度分布の測定結果を示す。表 3.4 に示した通り、DVP-5 試験の PC 試料のサイズは、DVP-3 及び DVP-4 試験の PMMA 試料と同じサイズである。着火位置が同じ試料の中央部であった DVP-4 試験と DVP-5 試験では、ともに板底辺部の端の部分（熱電対①及び③の周り）が延焼していない。これは、火炎によって加熱された PMMA 及び火炎並びにヒーターによる加熱によって PC 板試料から発生した熱分解ガスの移動方向が、鉛直上向き方向や水平方向に比べて鉛直下向き方向では遅かったためと推測される。

図 3.75～図 3.77 に DVP-6 試験の着火操作時、着火開始約 4.0 分後及び自然鎮火後の様子を示

す。着火後の火炎は、着火周りへの延焼はあるものの板全体への延焼は生じなかった。しかしながら、PMMA 板の場合と同様に、PC 板上部に不連続的な延焼が生じた。このうち、板上部に不連続的に延焼した現象としては、高温になった PC 板から発生した熱分解ガスが二次的に着火した可能性がある。図 3.78～図 3.80 に放射温度計による PC 板の温度分布の測定結果を示す。図 3.78 の着火初期段階の温度分布に比べて、図 3.79 及び図 3.80 の温度分布は PC 板上部に不連続的な延焼に伴う温度上昇も生じている。さらに、図 3.81 に熱電対による燃焼物の温度分布の測定結果を示す。図中に示したように、不連続な延焼が生じた位置に近い温度を測定した熱電対⑧及び⑨による温度の経時データにおいても板上部に不連続的に延焼が生じた時間帯で温度上昇が確認されている。

図 3.82 及び図 3.83 に DVP-7 試験及び DVP-8 試験における着火操作終了後の火炎の様子をそれぞれ示す。また、図 3.84 及び図 3.85 に DVP-7 試験及び DVP-8 試験終了後の試料の様子をそれぞれ示す。図 3.82 及び図 3.84 の DVP-7 試験及び図 3.83 及び図 3.85 の DVP-8 試験の火炎及び試験終了後の試料の様子で示すように、バーナーによる着火操作終了後、火炎は小さくなりながら数分後に消失した。また、両試験ともに着火箇所周り以外での燃焼は生じていないことがわかる。これは、ヒーター加熱を行っていない PC 試料に着火操作を行ってもメーカーの PC に関する技術資料⁽³⁻¹³⁾に記載されている“炎が常に接触していない限り燃えないという燃焼性”によって、速やかに火炎が消失したためと考えられる。この燃焼性は、火炎が接触したことにより発火点を局所的に超えた PC から熱分解ガスを放出している間は燃焼が継続するが、火炎を遠ざけて PC の温度が発火点より低下すると、熱分解ガスの放出が速やかに低下することを意味しているものと推測される。一方、同じサイズ及び板厚の PC 試料に対してヒーター加熱を行った試験 (DVP-5 試験及び DVP-6 試験) では、試験中も継続して加熱しているために熱分解ガスの放出が継続して燃焼も継続したものと考えられる。

図 3.86 に DVP-7 試験におけるバーナーによる着火操作中 (着火開始から 4.97 分後) での放射温度計による PC 板の温度分布の測定結果を示す。着火位置の上部分の温度が上昇しているが、下部分での極端な温度上昇は生じていないことが分かる。この現象は DVP-8 試験でも同様であった。さらに図 3.87 及び図 3.88 に、DVP-7 試験及び DVP-8 試験における熱電対による燃焼物の温度分布の測定結果をそれぞれ示す。着火位置とほぼ同位置の熱電対 (DVP-7 試験では⑤、DVP-8 試験では③) は高い温度を示しているが、それ以外の熱電対 (DVP-7 試験での熱電対⑧、DVP-8 試験での熱電対①及び⑤) ではほぼ 100℃以下となっており、パネル材の一部が火炎によって炙られ加熱された場合では、他のパネル材部分への温度は伝播しないことがわかる。DVP-7 試験での熱電対⑧、DVP-8 試験での熱電対⑤は、それぞれの試験での着火位置の直上の位置に該当しており、これらの位置での温度上昇は着火操作時のバーナーによる火炎の影響が及んだことにより引き起こされたものと考えられる。また、DVP-8 試験後のビデオ動画を確認したところ、着火操作時のバーナーによる火炎が熱電対①の位置まで及んでいたことが確認できた。熱電対①の温度上昇はこのバーナーによる加熱の影響によるものと考えている。DVP-7 試験及び DVP-8

試験のようにパネル材の一部が火炎に晒されて加熱される場合には、加熱部分からの温度伝播により周辺部分の昇温と熱分解が引き起こされ、発生する熱分解ガスの燃焼によってパネル材の燃焼が拡大していくシナリオが想定できる。DVP-7 及び DVP-8 試験結果により得られたバーナー火炎による加熱部分の周辺の温度分布データは、パネル材の熱分解挙動と連動させた燃焼の進行のモデル化に有用な知見であると考えられる。

図 3.89 及び図 3.90 に DVP-9 試験及び DVP-10 試験における着火直前の PC 試料の様子をそれぞれ示す。DVP-9 試験及び DVP-10 試験でも板厚 10mm の試験（DVP-5 試験及び DVP-6 試験）と同様に PC 試料から白煙が生じたことを目視で確認した後にガスバーナーを用いて着火操作を行うことにしていたが、図 3.89 及び図 3.90 に示したように両試験とも着火操作前の加熱の段階で既に試料中央より上部が大きく変形していた。DVP-9 試験及び DVP-10 試験は、温度上昇によりパネル材が熱分解し実際の GB パネル材の板厚が 10mm よりも減少した状態を想定した試験である。図 3.91 及び図 3.92 に、DVP-9 試験及び DVP-10 試験における熱電対による燃焼物の温度分布の測定結果をそれぞれ示す。DVP-9 試験及び DVP-10 試験結果（図 3.91 及び図 3.92）と DVP-5 試験及び DVP-6 試験結果（図 3.74 及び図 3.81）を比較すると、板厚が薄くなることは、PC パネル材の形状の変形に対して非常に大きく影響する因子であることが示唆される。

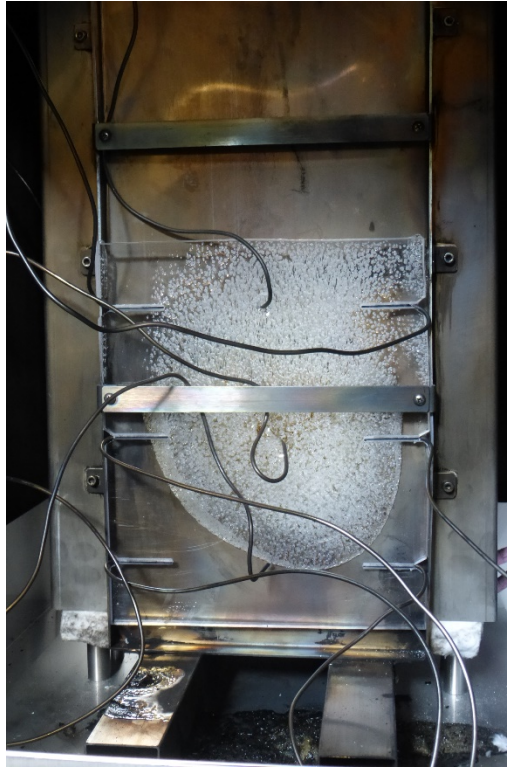


図 3.70 着火直前の様子 (DVP-5 試験、着火開始直前)



図 3.71 着火の様子 (DVP-5 試験)



図 3.72 火炎の様子（DVP-5 試験、着火開始から約 1.7 分後）



図 3.73 火炎の様子（DVP-5 試験、着火開始から約 2.2 分後）

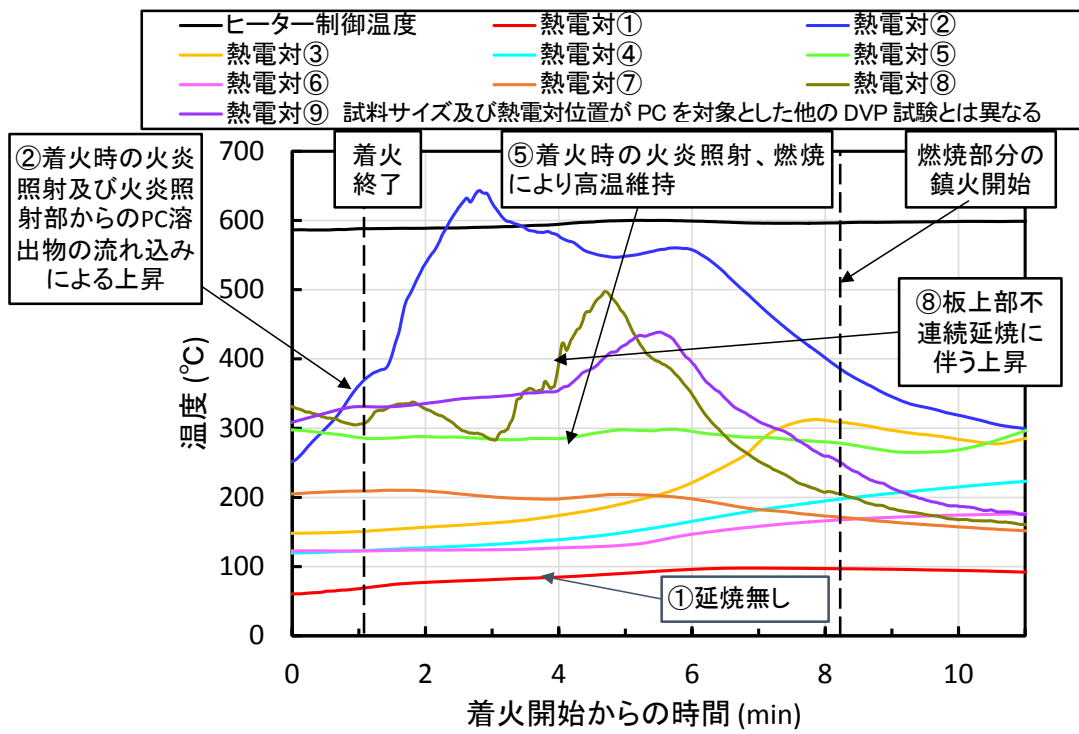


図 3.74 温度分布の測定結果 (DVP-5 試験)

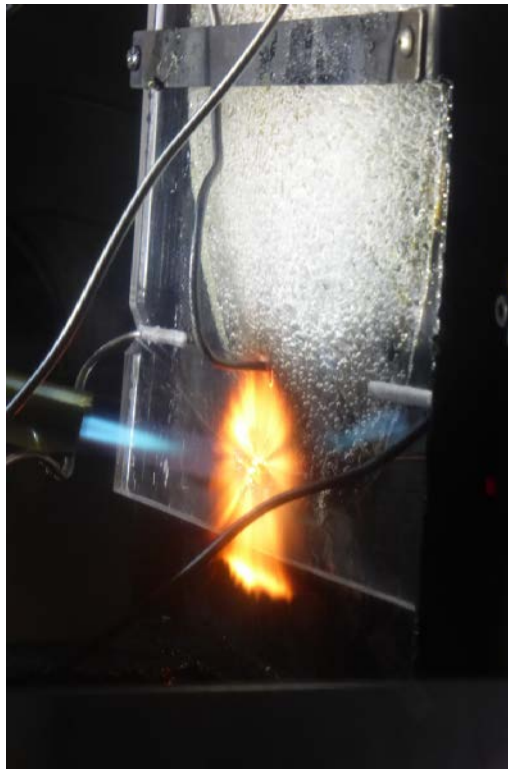


図 3.75 着火の様子 (DVP-6 試験)

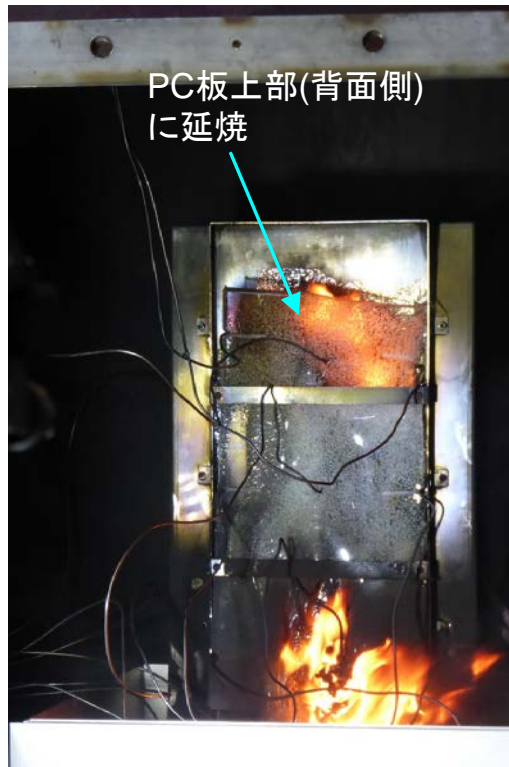


図 3.76 火炎の様子 (DVP-6 試験、着火開始から約 4 分後)

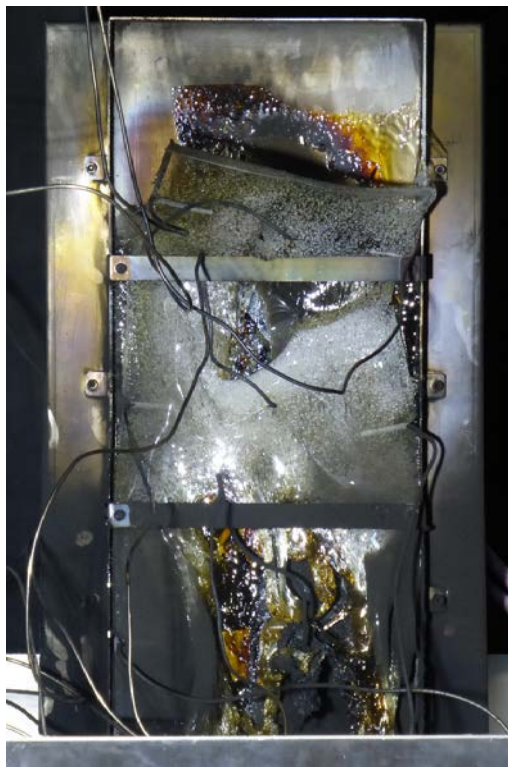


図 3.77 自然鎮火後の様子 (DVP-6 試験)

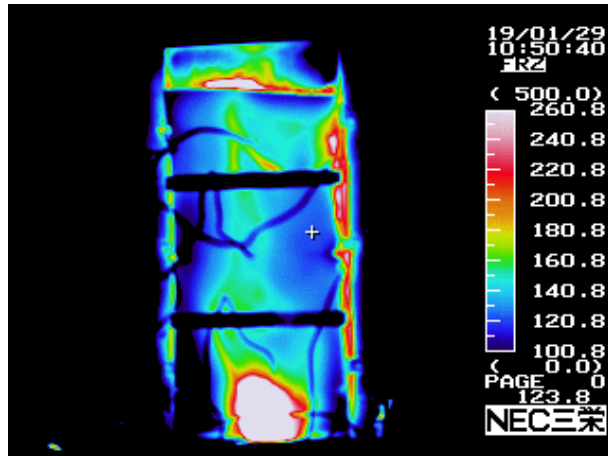


図 3.78 放射温度計による燃焼物温度分布測定結果
 (DVP-6 試験、着火操作中、図中の目盛の温度の単位は℃)

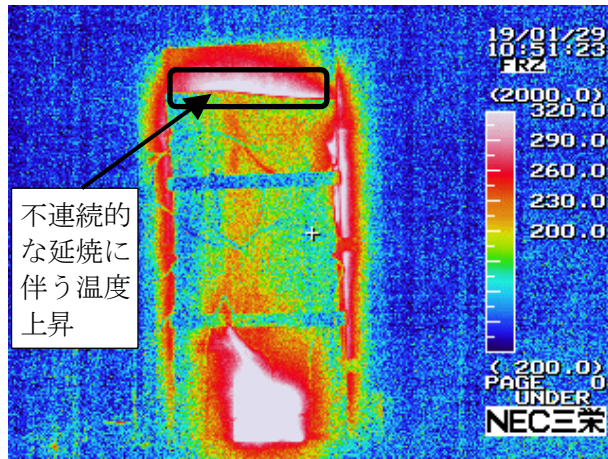


図 3.79 放射温度計による燃焼物温度分布測定結果
 (DVP-6 試験、着火開始後約 2.5 分、図中の目盛の温度の単位は℃)

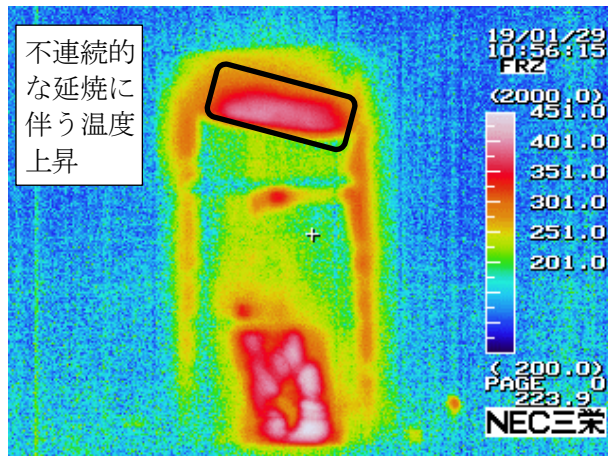
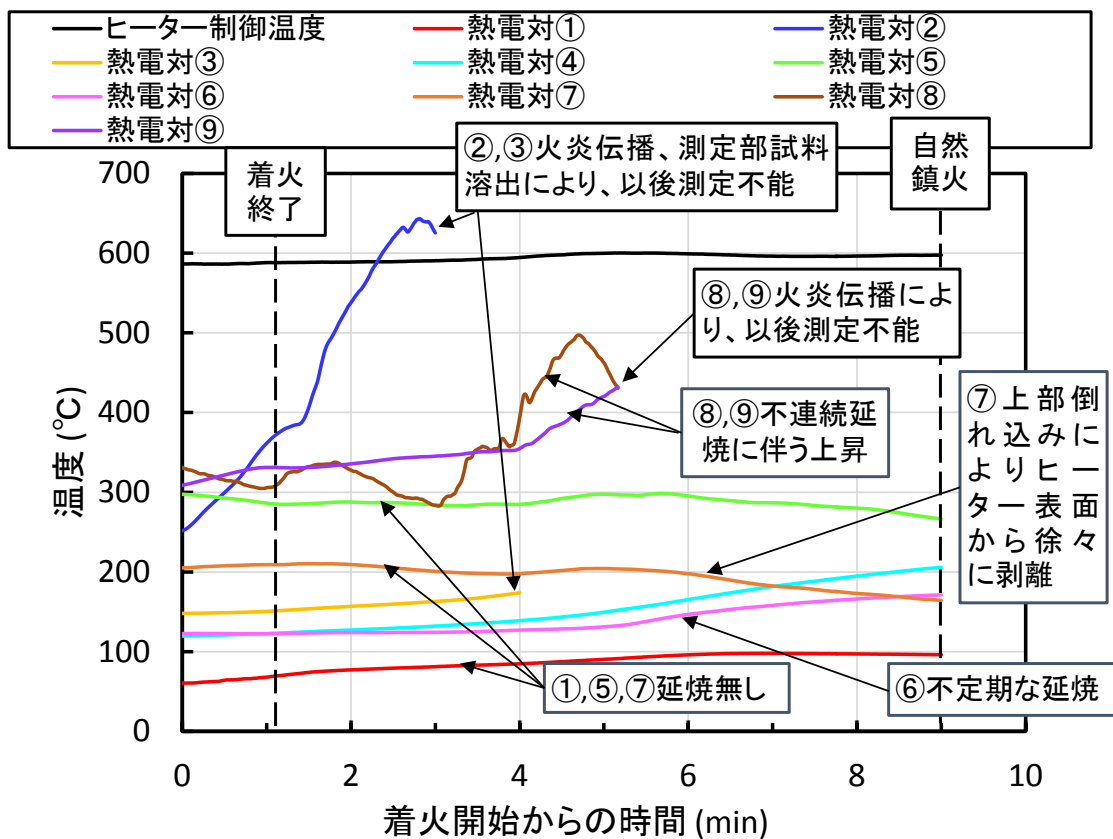


図 3.80 放射温度計による燃焼物温度分布測定結果
(DVP-6 試験、着火開始後約 7.5 分、図中の目盛の温度の単位は℃)



注) 図中の「⑥不定期的な延焼」は、熱電対⑥の近傍で発炎、消炎が不定期に生じている様子を示す。

図 3.81 温度分布の測定結果 (DVP-6 試験)

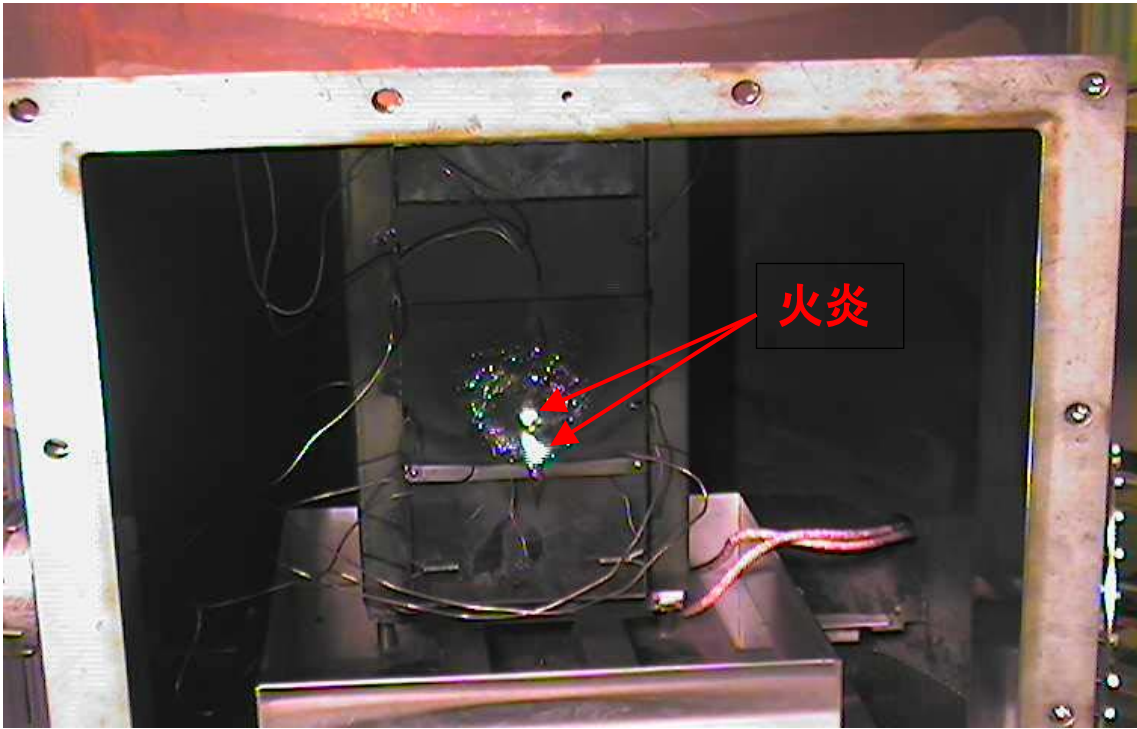


図 3.82 火炎の様子 (DVP-7 試験、着火開始から約 5.3 分後)

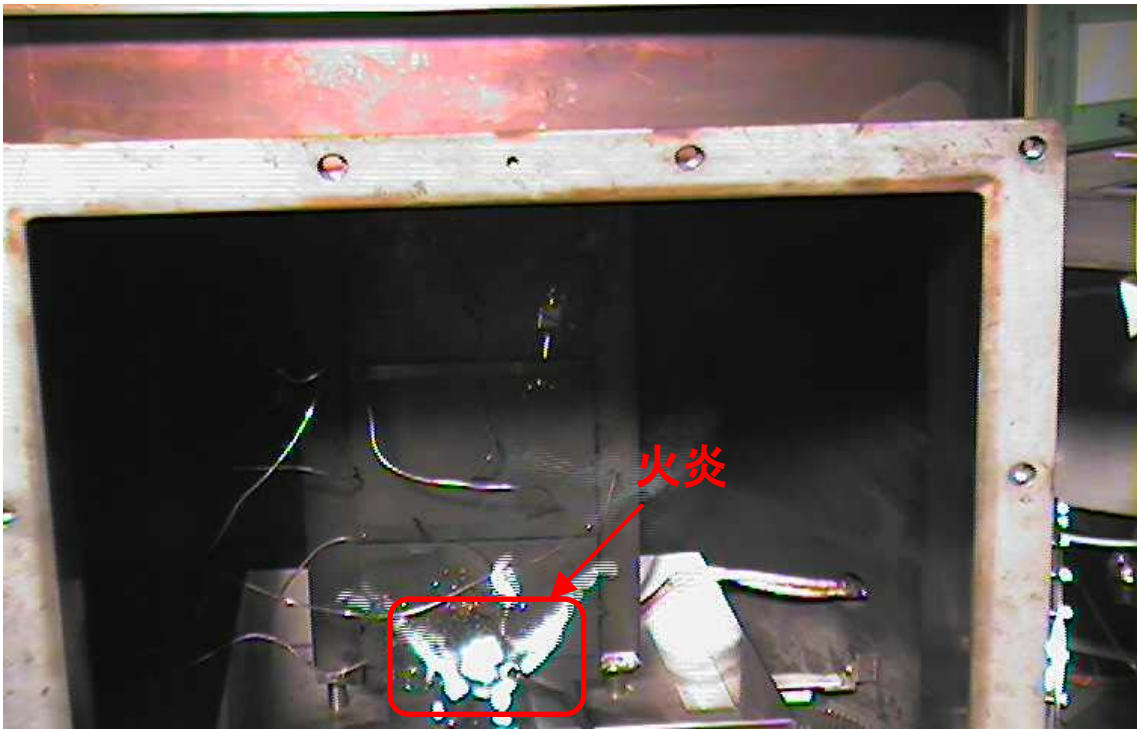


図 3.83 火炎の様子 (DVP-8 試験、着火開始から約 5.03 分後)

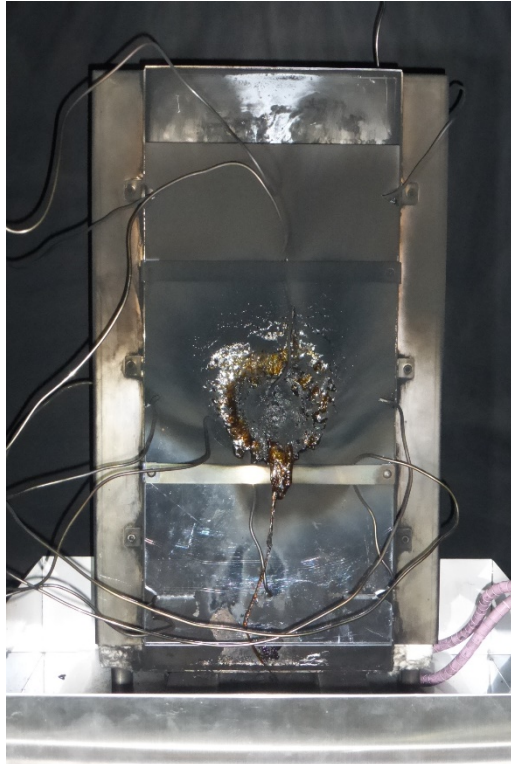


図 3.84 自然鎮火後の PC の様子 (DVP-7 試験)



図 3.85 自然鎮火後の PC の様子 (DVP-8 試験)

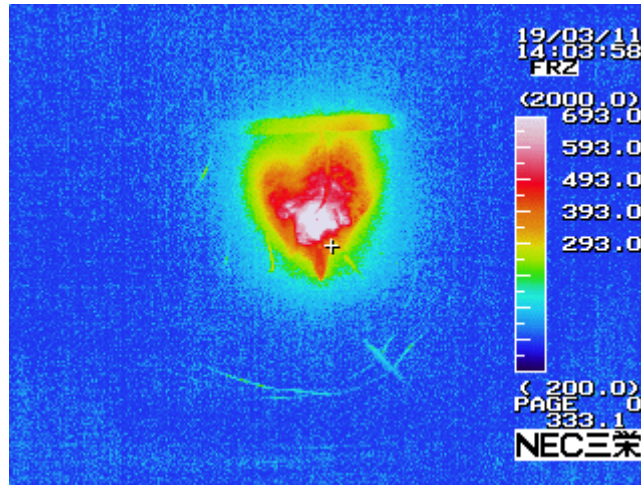


図 3.86 放射温度計による燃焼物温度分布測定結果
(DVP-7 試験、着火開始後約 4.97 分、図中の目盛の温度の単位は℃)

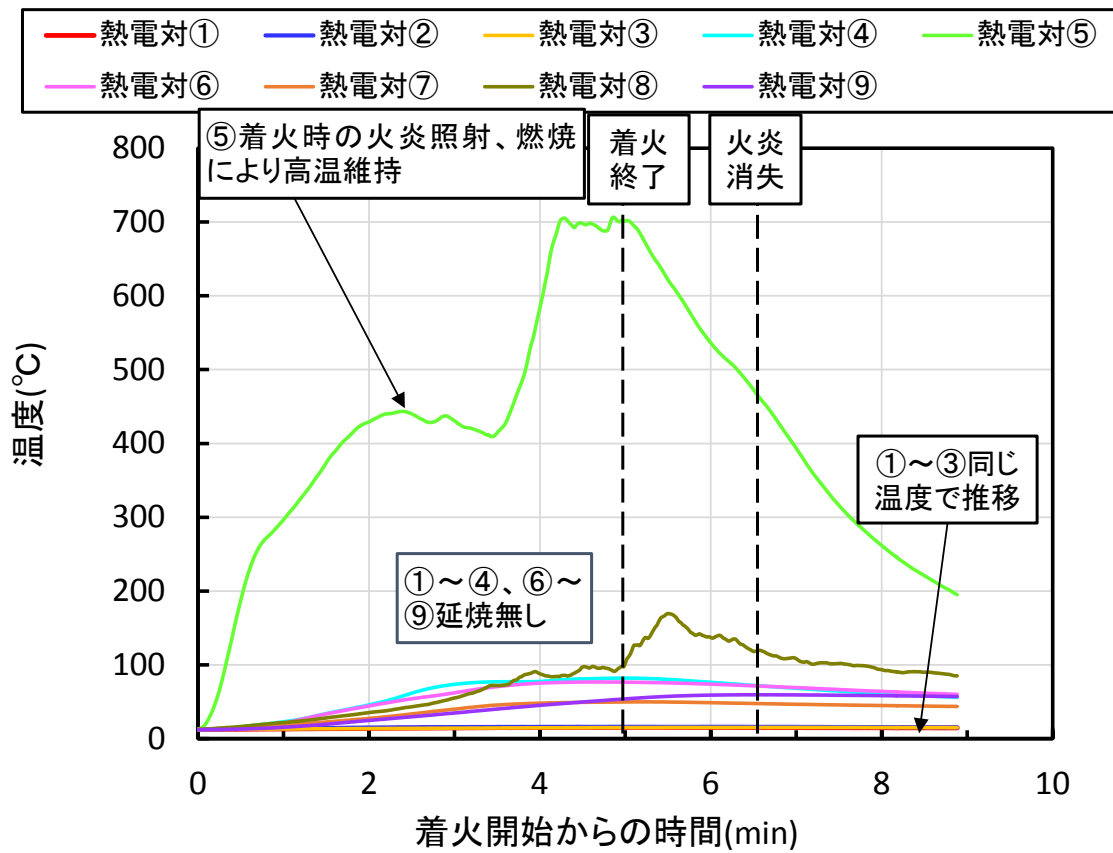


図 3.87 温度分布の測定結果 (DVP-7 試験)

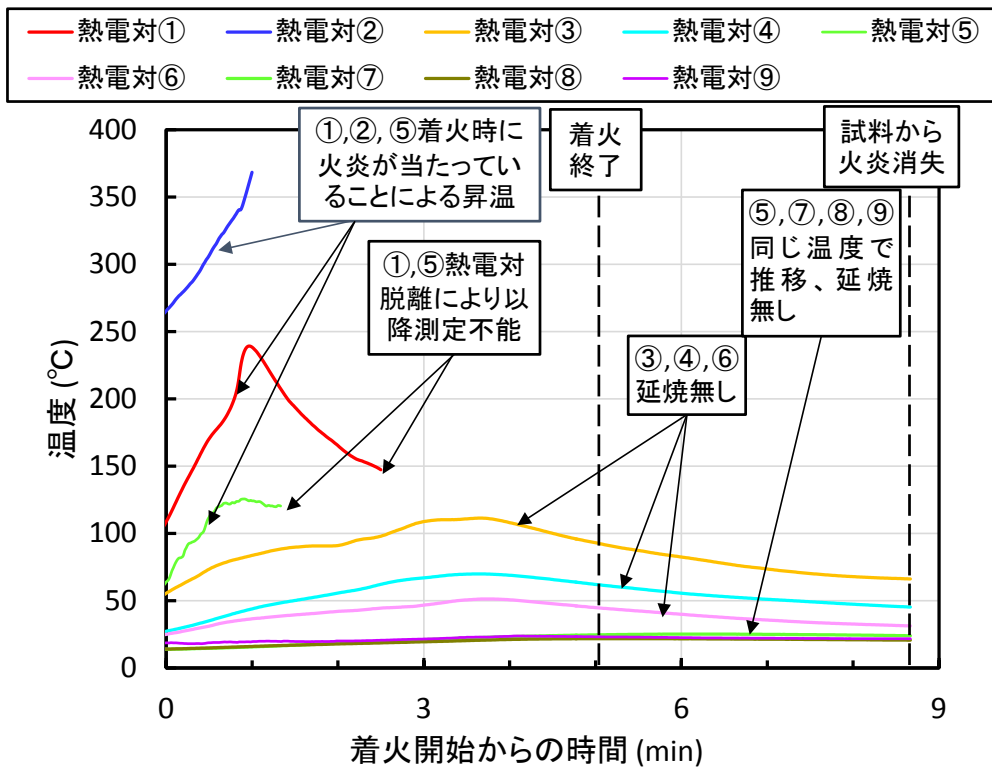


図 3.88 温度分布の測定結果 (DVP-8 試験)

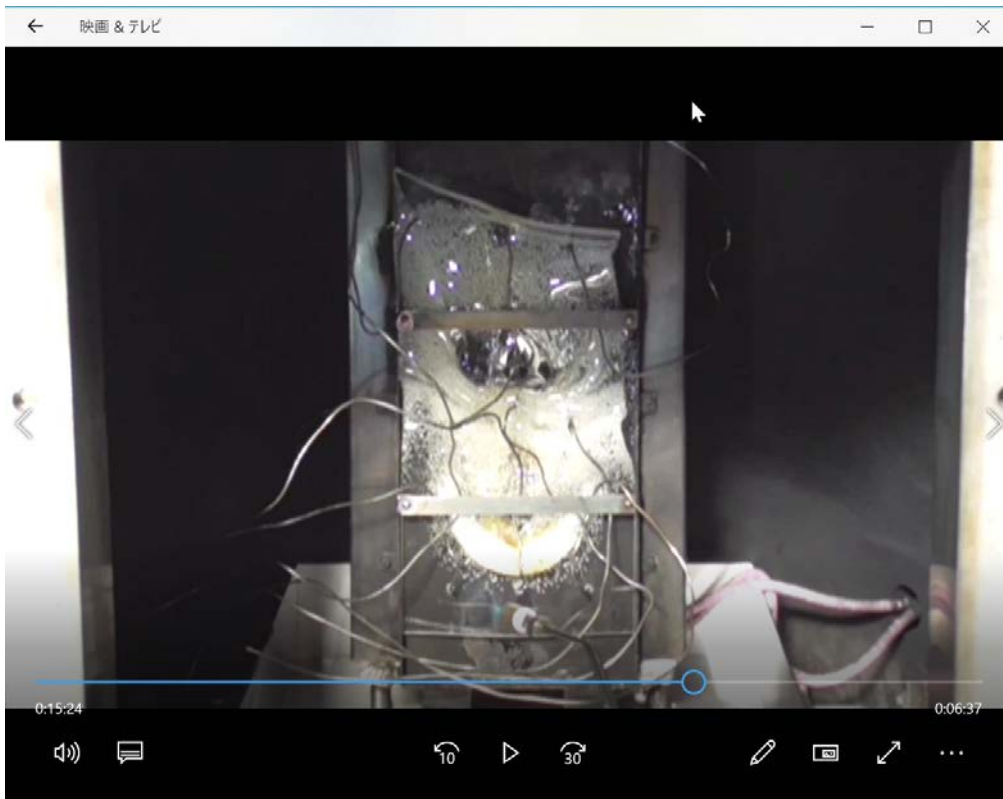


図 3.89 着火操作直前の PC の様子 (DVP-9 試験)

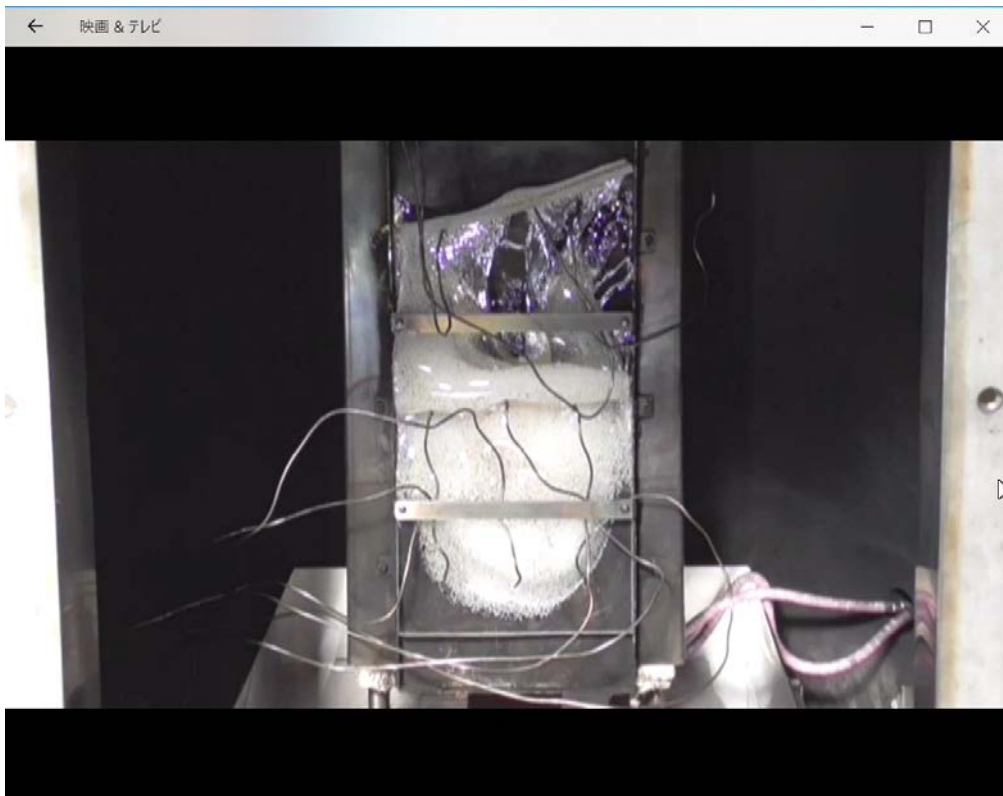


図 3.90 着火操作直前の PC の様子 (DVP-10 試験)

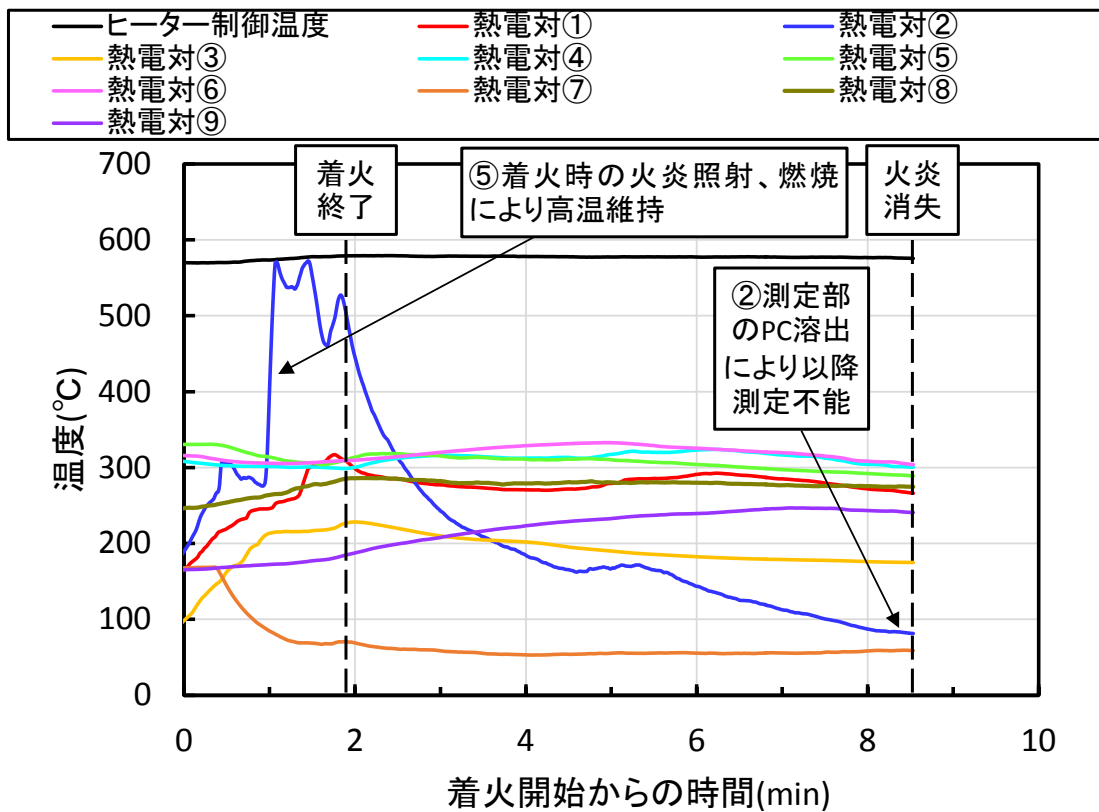


図 3.91 温度分布の測定結果 (DVP-9 試験)

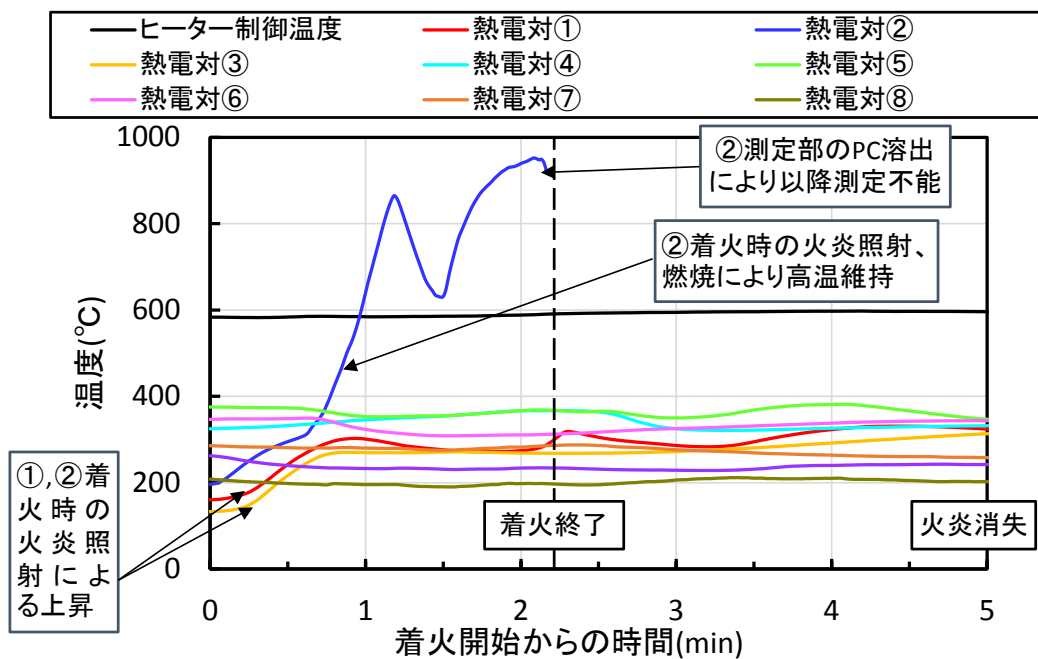


図 3.92 温度分布の測定結果 (DVP-10 試験)

3.4 本章のまとめ

①燃焼に対する燃焼面積と給気流量の効果の把握

・重量減少速度 m_b :

一定流量で空気が給気（給気質量流量 F ）されている燃焼セル内での GB パネル材（PMMA 又は PC、パネル材面積 S ）の全面燃焼において、PMMA 及び PC 燃焼に伴う m_b/S と F/S の関係はいずれも F/S によらずほぼ一定であることが分かった。このことから、本試験の燃焼条件は、表面積流速段階であることが示唆された。PMMA 燃焼について、 m_b を S の関数とした評価式が得られた。 m_b を S から直接計算し評価できることになるため、解析コード等での燃焼物重量の経時変化計算のための入力式として活用できる可能性がある。

・放熱速度 H_{RR} :

全面燃焼時間での時間平均で評価した放熱速度 $H_{RR,av}$ についても重量減少速度 m_b と同様に、PMMA 燃焼及び PC 燃焼ともに F/S によらずほぼ一定、かつ、PMMA 燃焼の場合には S の増加に伴って増加する結果を得た。PMMA 燃焼について、 S と $H_{RR,av}$ の関係、 m_b と $H_{RR,av}$ の関係を線形の関係で整理することができた。これらの関係式から S や m_b から $H_{RR,av}$ を直接計算し評価できることになるため、解析コード等での H_{RR} の経時変化計算のための入力式として活用できる可能性がある。

・ばい煙化率

見かけのばい煙化率は燃焼セル内の滞留時間の増加に従って低下する傾向が見られた。この傾向について定性的な検討を行い説明を試みたが定量的な説明には至っていない。また、見かけのばい煙化率をもとに、燃焼セル内壁への沈着ロス分を補正することで燃焼試料からのばい煙化率の算出をおこなった。給気流量が低い場合と逆に高い場合には、見かけのばい煙化率とばい煙化率の差は小さくなるとの結果が得られた。この値はいわば、ばい煙の移行挙動を解析する上でのソースデータとして活用されるものである。幾つかの仮定をおくことで計算をおこなったが、実際の燃焼セル内での流動状態は、ここでの仮定と比べてはるかに複雑であるため、より詳細に検討するためには、解析コードの活用など更なる検討が必要であると考えられる。

・ばい煙の粒径分布及び形状

PMMA 燃焼において得られたばい煙の粒径分布において、最頻度径及び最頻度径における粒子個数濃度は、同じ S の条件下では F_v 条件が減少すると、増大する傾向がみられた。この傾向は、ばい煙は燃焼セル内での滞留を経て燃焼セルの出口配管に流出しており、ばい煙粒子同士の凝集が生じることにより生じたものと推測される。また、同じ F_v 条件下では S 条件が増加すると、最頻度径及び粒子個数濃度は、増大する傾向がみられた。3.3.1(4)3)①ばい煙化率の項で述べたように、見かけのばい煙化率（ばい煙発生速度と試料の重量減少速度 m_b の比）は S に依存せ

ず、3.3.1(4) 1項で述べたように重量減少速度は S のみに依存することから、見かけのばい煙発生速度も S のみに依存するものと考えられる。 S の増加に伴いばい煙発生速度も増大すると、燃焼セル内のばい煙の濃度も増大し、さらに燃焼セル内でばい煙粒子同士の凝集が生じることにより、最頻度径ならびに及び粒子個数濃度が増大したものと考えられる。

PMMA 燃焼と PC 燃焼で発生したばい煙の粒径分布の比較した結果、同じ S 及び F_v 条件の下では、PC の燃焼に伴って発生するばい煙の最頻度径は大きく、また、粒子個数濃度は高いことがわかった。

PMMA 燃焼時及び PC 燃焼時に放出されたばい煙粒子の SEM 撮影写真から、ばい煙粒子の形状については、PMMA、PC のいずれの場合もラグビーボール状（回転楕円体に近い）のものが多かった。ばい煙粒子の形状が仮定できるとした場合、ばい煙粒子の動力学的形状係数を計算することが可能となる。動力学的形状係数は、実際には非球形である粒子を球形と仮定した下でガス流体中を移動する運動方程式等における補正に利用されることから、例えば、ばい煙粒子のガス流体中の移行計算の際に、球形粒子と仮定した場合の補正に適用できる可能性がある。

②GB 構成材料燃焼に伴う HEPA フィルタ目詰まりデータの取得

PMMA 燃焼と PC 燃焼における HEPA フィルタの単位面積当たりのばい煙負荷量 M と HEPA フィルタの差圧 ΔP の関係を得ることができた。いずれの試験結果においても、 ΔP は M の増加に伴い、曲線的に増加した。PMMA 燃焼と PC 燃焼で得られた $M-\Delta P$ 曲線を比べると、PMMA 燃焼の場合の方が PC 燃焼の場合よりも M における ΔP が大きかった。また、 F_v 条件を変えた PMMA 燃焼同士及び PC 燃焼同士の結果においても $M-\Delta P$ 曲線に違いが生じている。同じ M に対する ΔP の違いについては、既往の研究から HEPA フィルタに負荷されるエアロゾルの粒径や HEPA フィルタろ紙に捕集された粒子の充填状態が影響するとされている。この知見を参考に、本試験で得られた HEPA フィルタに負荷されるばい煙の粒径分布及び HEPA フィルタろ紙に捕集されたばい煙粒子の様子（SEM を用いた観察）の結果を用いて、本試験の $M-\Delta P$ 曲線の違いに対するばい煙の粒径の影響を考察した結果、ばい煙の粒径の影響は、燃焼セルへの給気体積流量 F_v の条件を変えた PMMA 燃焼時の結果同士の比較を除いて、既往の研究が示した傾向と一致した。PMMA 燃焼時の結果同士の $M-\Delta P$ 曲線の比較が既往の研究が示した傾向と一致しなかったのは、本試験で得られた、負荷されるばい煙の粒径分布の最頻度径が近く、かつ、多分散であったことが要因として可能性が挙げられる。

③GB パネル材の形状の変化の観察

縦置きした GB パネル材（PMMA 及び PC）に対して、燃焼物の高さ方向の燃焼の広がり方及び融解の進行（開口部の形成等）を観察した。板の底辺部からの着火条件では、PMMA は最終的に全面で燃焼したのに対して、PC は部分的な燃焼であった。PMMA、PC とともに板の上部に不連続に延焼した時間帯が存在した。これは熱分解ガスが二次的に着火した可能性がある。また、

加熱を伴わない PC 試料の着火時の温度分布データを取得した。パネル材の一部が火炎に晒され加熱される場合には、加熱部分からの温度伝播により周辺部分の昇温と熱分解が引き起こされ、発生する熱分解ガスの燃焼によってパネル材の燃焼が拡大していくシナリオが想定される。バーナー火炎による加熱部分の周辺の温度分布データは、パネル材の熱分解挙動と連動させた燃焼の進行のモデル化の際に、モデル検証のための基礎的なデータとして活用可能であると考えられる。

参考文献

- (3-1) Ch. Hueglin, L. Scherrer and H. Burtscher, “An Accurate Continuously Adjustable Dilution System (1:10 to 1:104) for Submicron Aerosols”, *J. Aerosol Sci.*, **28**, 1049-1055 (1997).
- (3-2) 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).
- (3-3) C. Van Gulijk J. C. M. Marijnissen, M. Makkee and J. A. Moulijn, “Oil-soaked Sintered Impactors for the ELPI in Diesel Particulate Measurements”, *J. Aerosol Sci.*, **34**, 635-640 (2003).
- (3-4) 日本化学会編, 化学便覧 改訂4版 基礎編I (1993).
- (3-5) 三菱ケミカル, 安全データシート アクリライト™ (アクリル樹脂) (2017).
- (3-6) U.S. NRC, “Fire Dynamics Tools (FDTs): Quantitative Fire Hazard Analysis Methods for the U.S. Nuclear Regulatory Commission Fire Protection Inspection Program Final Report”, NUREG 1805 (2004).
- (3-7) 阿部 仁, 鹿島 陽夫, 内山 軍藏, “核燃料サイクル施設におけるグローブボックスパネル材及びケーブル被覆材燃焼時の閉じ込め効果評価試験 (受託研究)”, *JAEA-Research* 2011-015 (2011).
- (3-8) ASTM International, “Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter”, ASTM E1354-04a (2004).
- (3-9) T. Z. Harmathy, “A New Look at Compartment Fires, Part I”, *Fire Technol.*, **8**, 196-217 (1972).
- (3-10) 新岡 嵩, 河野 通方, 佐藤 順一 (編著), “燃焼現象の基礎”, オーム社 (2001).
- (3-11) 三菱ケミカル(株), “難燃アクリル樹脂板 アクリライト™ FR シリーズ” カタログ.
- (3-12) D. Thomas, A. Charvet, N. Bardin-Monnier and J.-C. Appert-Collin, “Aerosol Filtration”, Elsevier Ltd. (2017).
- (3-13) タキロンシーアイ(株), “ポリカーボネートプレート —総合技術資料— 2017年6月改訂版” (2017).

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 30 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 4 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 7 月 3 日（火）13:30～16:00
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第 7 会議室
- ・主な講評：
 - ・ポリカーボネートの燃焼では、材料表面に炭化層が形成されることで、燃焼状態が変化していく可能性があるので注意してほしい。
 - ・パネル材縦置き試験の位置づけを明瞭にしてほしい。
 - ・試験時の材料の形状等については昨年度試験と条件を揃えることを意識してほしい。

② 第5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11月28日（水）15:00～17:00
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第7会議室
- ・主な講評：
 - ・酸素消費量から放熱速度を計算する場合、完全燃焼を仮定したか否か等について言及する必要があると思われる。
 - ・本試験用の密封容器の写真正が示されているが、容器が肉厚であるため昇温時に均一に加熱されない可能性はないか。
 - ・昨年度取得したアクリルの熱分解パラメータについて、温度帯①の E_a が低いことから、この領域では熱分解反応とは異なる何らかの物理的な機構に基づく重量減少が生じていたのではないか。

③ 第6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31年2月21日（木）10:00～12:30
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第4会議室
- ・主な講評：
 - ・燃焼面積により煤煙発生量が変化し、煤煙発生量に応じてフィルタ差圧が上昇するまでの一連の流れを把握できたのではないかとと思われる。アクリルとポリカーボネートの特性の差異について、考察を深められると良いのではないだろうか。
 - ・縦置きにしたパネル材の形状変化を観察する試験では、温度分布データを取得したとのことであるので、数値計算による解析等に展開することができるのではないか。
 - ・パネル材縦置き試験の実施に際しては、実GBでの火災シナリオを良く考慮し関連付けて実施することが重要と考える
 - ・GC-MS等による定量値でマスバランスについて議論を行うのであれば、測定精度を確認したほうがよい。

5. 全体のまとめ

MOX 加工施設を含む再処理施設等での特徴的な火災の一つである GB 火災の火災解析評価に必要な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取得した。本年度の試験で得られた知見を以下にまとめる。

5.1 グローブボックス構成材料の熱分解特性評価試験

熱分解ガス定量分析試験（2.1 節）及び密封容器による熱分解ガス圧力測定試験（2.2 節）において、GB 構成材料（アクリル、難燃アクリル、ポリカーボネート及びクロロプレンゴム）から放出される熱分解ガスの量及び組成に関する知見を得た。

(a) アクリル

材料の熱分解は 300°C 付近から生じた。その熱分解で放出されるガスは、ほぼ全てがメタクリル酸メチルであり熱分解ガスの平均モル質量は約 100g/mol となった。メタクリル酸メチルの放出速度は温度とともに単調増加する。材料の熱分解が全て進行するとメタクリル酸メチルの放出量は材料の初期重量の約 98% と評価できた。残りの約 2% は固体残渣に相当する。また、放出されたメタクリル酸メチルは 450°C 付近から気相中でさらに熱分解を起こす可能性が示唆された。

(b) 難燃アクリル

150°C 付近より熱分解ガスの放出が始まった。約 340°C までの低温領域では、放出される熱分解ガスは主に難燃剤由来の成分（塩素化リン酸エステル及びカンフェン類）で構成された。これらの成分の放出量は材料の初期重量に対して 50% 程度であると推定された。また、難燃剤由来の成分は気相中では速やかに低分子化合物に分解するものと考えられる。一方で、約 340°C より高温側の領域では、主にメタクリル酸メチルが放出された。その放出量は材料の初期重量の約 40% であった。材料の熱分解が終了した後、430°C 以上の領域で放出された熱分解ガスが気相中でさらに分解する可能性が示唆された。

(c) ポリカーボネート

400°C 付近からの熱分解ガスの発生開始が示唆される結果となった。その成分は、ビスフェノール A 等の複数種類の芳香族化合物から構成され、低温領域から高温領域に移行するにつれて、より低分子の化合物の放出が顕著になる傾向があることがわかった。これらの芳香族化合物の放出量は、材料の初期重量に対して約 63% と推定された。また、放出された芳香族化合物はさらに熱分解を起こし、ベンゼン（分子量 70）程度の化合物として気相中に移行する可能性が示唆された。なお、ポリカーボネートの不活性ガス雰囲気下における固体残渣は約 25% であった。

(d) クロロプレンゴム

250°C～300°C 付近より熱分解ガスの発生が開始した。最初期に放出される熱分解ガスは

主に添加剤由来の成分（フェニルアミン類）から成り、平均モル質量は 200 g/mol 程度となった。放出されたフェニルアミン類は気相中で徐々に熱分解していく。続いて、320℃～520℃付近では材料のポリマー構造に由来する成分（クロロプレン、スチレン、リモネン、リモネンの塩化物等）が放出されることがわかった。これらの有機ガスの放出量は材料の初期重量に対して約 50%であり、その放出速度は 320℃～520℃の温度範囲で大きくなる。その後、520℃～710℃付近では材料の無機添加物（炭酸カルシウム）の分解が進行し、二酸化炭素が放出される。これにより、最終的な熱分解ガスの平均モル質量は 40 g/mol 前後にまで低下した。なお、クロロプレンゴムの不活性ガス雰囲気下における固体残渣は約 43%であった。

5.2 グローブボックスパネル材料燃焼特性評価試験

GB 構成材料（PMMA、PC、難燃 PMMA）の燃焼特性（3.3.1 節）、換気系フィルタに対する GB 構成材（PMMA、PC）の影響（3.3.2 節）に関して得られた知見をまとめる。

(a) 燃焼に対する燃焼面積と給気流量の効果の把握

・重量減少速度 m_b :

一定流量で空気が給気（給気質量流量 F ）されている燃焼セル内での GB パネル材（PMMA 又は PC、パネル材面積 S ）の全面燃焼において、PMMA 及び PC 燃焼に伴う m_b/S と F/S の関係はいずれも F/S によらずほぼ一定であることが分かった。このことから、本試験の燃焼条件は、表面積律速段階であることが示唆された。PMMA 燃焼について、 m_b を S の関数とした評価式が得られた。 m_b を S から直接計算し評価できることになるため、解析コード等での燃焼物重量の経時変化計算のための入力式として活用できる可能性がある。

・放熱速度 H_{RR} :

全面燃焼時間での時間平均で評価した放熱速度 $H_{RR,av}$ についても重量減少速度 m_b と同様に、PMMA 燃焼及び PC 燃焼ともに F/S によらずほぼ一定、かつ、PMMA 燃焼の場合には S の増加に伴って増加する結果を得た。PMMA 燃焼について、 S と $H_{RR,av}$ の関係、 m_b と $H_{RR,av}$ の関係を線形の関係で整理することができた。これらの関係式から S や m_b から $H_{RR,av}$ を直接計算し評価できることになるため、解析コード等での H_{RR} の経時変化計算のための入力式として活用できる可能性がある。

・ばい煙化率

見かけのばい煙化率は燃焼セル内の滞留時間の増加に従って低下する傾向が見られた。この傾向について定性的な検討を行い説明を試みたが定量的な説明には至っていない。また、見かけのばい煙化率をもとに、燃焼セル内壁への沈着ロス分を補正することで燃焼試料からのばい煙化率の算出をおこなった。給気流量が低い場合と逆に高い場合には、見かけのばい煙化率とばい煙化率の差は小さくなるとの結果が得られた。この値はいわば、ばい煙の移行挙動を解析する上でのソースデータとして活用されるものである。幾つかの仮定をおく

ことで計算をおこなったが、実際の燃焼セル内での流動状態は、ここでの仮定と比べてはるかに複雑であるため、より詳細に検討するためには、解析コードの活用など更なる検討が必要であると考えられる。

・ばい煙の粒径分布及び形状

PMMA 燃焼において得られたばい煙の粒径分布において、最頻度径及び最頻度径における粒子個数濃度は、同じ S 条件下では Fv 条件が減少すると、増大する傾向がみられた。この傾向は、ばい煙は燃焼セル内での滞留を経て燃焼セルの出口配管に流出しており、ばい煙粒子同士の凝集が生じることにより生じたものと推測される。また、同じ Fv 条件下では S 条件が増加すると、最頻度径及び粒子個数濃度は、増大する傾向がみられた。ばい煙化率の項で述べたように、見かけのばい煙化率（ばい煙発生速度と試料の重量減少速度の比）は S に依存せず、1)で述べたように重量減少速度は S のみに依存することから、見かけのばい煙発生速度も S のみに依存するものと考えられる。S の増加に伴いばい煙発生速度も増大すると、燃焼セル内のばい煙の濃度も増大し、さらに燃焼セル内でばい煙粒子同士の凝集が生じることにより、最頻度径ならびに及び粒子個数濃度が増大したものと考えられる。

PMMA 燃焼と PC 燃焼で発生したばい煙の粒径分布の比較した結果、同じ S 及び Fv 条件の下では、PC の燃焼に伴って発生するばい煙の最頻度径は大きく、また、粒子個数濃度は高いことがわかった。

PMMA 燃焼時及び PC 燃焼時に放出されたばい煙粒子の SEM 撮影写真から、ばい煙粒子の形状については、PMMA、PC のいずれの場合もラグビーボール状（回転楕円体に近い）のものが多かった。ばい煙粒子の形状が仮定できるとばい煙粒子の動力的形状係数を計算することが可能となる。動力的形状係数は、実際には非球形である粒子を球形と仮定した下でガス流体中を移動する運動方程式等における補正に利用されることから、例えば、ばい煙粒子のガス流体中の移行計算の際に球形粒子と仮定した場合の補正に応用できる可能性がある。

(b) GB 構成材料燃焼に伴う HEPA フィルタ目詰まりデータの取得

PMMA 燃焼と PC 燃焼における HEPA フィルタの単位面積当たりのばい煙負荷量 M と HEPA フィルタの差圧 ΔP の関係を得ることができた。いずれの試験結果においても、 ΔP は M の増加に伴い、曲線的に増加した。PMMA 燃焼と PC 燃焼で得られた M— ΔP 曲線を比べると、PMMA 燃焼の場合の方が PC 燃焼の場合よりも M における ΔP が大きかった。また、Fv 条件を変えた PMMA 燃焼同士及び PC 燃焼同士の結果においても M— ΔP 曲線に違いが生じている。同じ M に対する ΔP の違いについては、既往の研究から HEPA フィルタに負荷されるエアロゾルの粒径や HEPA フィルタろ紙に捕集された粒子の充填状態が影響するとされている。この知見を参考に、本試験で得られた HEPA フィルタに負荷されるばい煙の粒径分布及び HEPA フィルタろ紙に捕集されたばい煙粒子の様子（SEM を用いた観察）の結果を用いて、本試験の M— ΔP 曲線の違いに対するばい煙の粒径の影響を考察し

た結果、ばい煙の粒径の影響は、燃焼セルへの給気体積流量 F_v の条件を変えた PMMA 燃焼時の結果同士の比較を除いて、既往の研究が示した傾向と一致した。PMMA 燃焼時の結果同士の $M-\Delta P$ 曲線の比較が既往の研究が示した傾向と一致しなかったのは、本試験で得られた、負荷されるばい煙の粒径分布の最頻度径が近く、かつ、多分散であったことが要因として可能性が挙げられる。

(c) GB パネル材の形状の変化の観察

縦置きした GB パネル材 (PMMA 及び PC) に対して、燃焼物の高さ方向の燃焼の広がり方及び融解の進行 (開口部の形成等) を観察した。板の底辺部からの着火条件では、PMMA は最終的に全面で燃焼したのに対して、PC は部分的な燃焼であった。PMMA、PC ともに板の上部に不連続に延焼した時間帯が存在した。これは熱分解ガスが二次的に着火した可能性がある。また、加熱を伴わない PC 試料の着火時の温度分布データを取得した。パネル材の一部が火炎に晒され加熱される場合には、加熱部分からの温度伝播により周辺部分の昇温と熱分解が引き起こされ、発生する熱分解ガスの燃焼によってパネル材の燃焼が拡大していくシナリオが想定される。バーナー火炎による加熱部分の周辺の温度分布データは、パネル材の熱分解挙動と連動させた燃焼の進行のモデル化の際に、モデル検証のための基礎的なデータとして活用可能であると考えられる。