JAEA-Research 2007-075



火災事故時のグローブボックスの閉じ込め 性能評価に関する研究(II)

Study on Evaluation of Containment Capability of Glove Box under Fire Accident (||)

阿部仁 渡邊 浩二 田代 信介 内山 軍藏

Hitoshi ABE, Koji WATANABE, Shinsuke TASHIRO and Gunzo UCHIYAMA

安全研究センター 核燃料サイクル施設安全評価研究グループ

> Fuel Cycle Facility Safety Research Group Nuclear Safety Research Center

November 2007

日本原子力研究開発機構

Japan Atomic Energy Agency

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>http://www.jaea.go.jp/index.shtml</u>) より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行っ ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

*〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department, Japan Atomic Energy Agency 2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

© Japan Atomic Energy Agency, 2007

JAEA-Research 2007-075

火災事故時のグローブボックスの閉じ込め性能評価に関する研究(Ⅱ)

日本原子力研究開発機構安全研究センター 原子力エネルギー関連施設安全評価研究ユニット 阿部 仁、渡邊 浩二^{*}、田代 信介、内山 軍藏

(2007年9月3日受理)

MOX 燃料加工施設では、MOX の閉じ込め性能を維持するため、MOX をグローブ ボックスにて取扱うことが要求されている。グローブボックスは樹脂製部材から構成 されるため、火災等により熱的なストレスが加えられた場合には、これらの熱分解や 燃焼によってグローブボックスの閉じ込め性能が失われる可能性がある。本研究では、 火災時のグローブボックスの閉じ込め性能の定量的な評価に資するため、これら部材 の熱分解特性及び燃焼特性に係る基礎データを取得している。本報は、空気雰囲気下 でのこれらデータを取得した結果をまとめたものであり、これら知見を組み合わせる ことでグローブボックス火災時の静的閉じ込め機能劣化の経時変化を評価するための 解析モデルの検討を行った結果をまとめたものである。

本報告書は、日本原子力研究開発機構が(独)原子力安全基盤機構から委託されて実施 した「平成18年度MOX燃料加工施設火災時ソースターム試験」の研究成果を使用し て取りまとめたものである。

原子力科学研究所(駐在):〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4 ※特定課題推進員

JAEA-Research 2007-075

Study on Evaluation of Containment Capability of Glove Box under Fire Accident ($\rm II$)

Hitoshi ABE, Koji WATANABE*, Shinsuke TASHIRO and Gunzo UCHIYAMA

Nuclear Facility Safety Research Unit Nuclear Safety Research Center Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 3, 2007)

In the MOX fuel fabrication facility, MOX is required to be handled in glove box to sustain containment of MOX into the facility. In case of fire in the facility, the containment capability of glove box may be deteriorated by pyrolysis or combustion of the plastic materials as components of glove box caused by thermal stress from flame. The purpose of this study is to examine pyrolysis and combustion properties of the materials for applying them to quantitative evaluation method for the containment capability of glove box under fire. This report summarize experimental results about the properties under the air condition and investigation of evaluation model for estimating time-course of deteriorating containment capability of glove box under fire.

Keywords : MOX, MOX Fuel Fabrication Facility, Fire, Glove Box, Containment, Pyrolysis, Plastic, Source Term

This work includes the experimental results under the auspices of the Japan Nuclear Energy Safety Organization.

*Special Promotional Topics Staff

目 次

1.	緒	言 •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	1
2.	試	験の全体	本根	ł要			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3
3.	熱	特性基础	きんし しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん	、駒	è		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	7
3	8.1	概要	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	7
3	8.2	試験	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	$\overline{7}$
3	3.3	試験結	果及	ζČ	ド考	察	ŧ.		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	9
4.	燃	焼基礎調	試験	Ĩ		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	23
4	1.1	概要	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	23
4	1.2	試験	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	23
4	1.3	試験結	果及	50	ド君	务务	×.		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	27
5.	火	災時の	グロ	!	-ブ	ボ	ッ	ク	ス	閉	ľ	辺	X)	機	能	劣	化	(\mathcal{D})	評	価	jモ	テ	ル	10))検	訂	ł		•	•	•	•	•	38
Ę	5.1	概要	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	38
Ę	5.2	評価モ	デル	V		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	38
Ę	5.3	試計算		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	41
6.	結	言 •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	47
謝	辞		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	49
参	考	文献			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	49

Contents

1. Introduction ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	
2. Summary of Study · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
3. Fundamental Experiments for Pyrolysis Property · · · · · · · · · 7	
3.1 Summary •••••• 7	
3.2 Experimental · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
3.3 Results and Discussion •••••••••••••••••••••	
4. Fundamental Experiments for Combustion Property •••••• 23	
4.1 Summary	
4.2 Experimental · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
4.3 Results and Discussion •••••••••••••••••••••••••••••••	
5. Investigation of Evaluation Model of Containment Capability under Fire · 38	
5.1 Summary ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	
5.2 Evaluation Model · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
5.3 Test Calculation ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	
6. Conclusion ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	
Acknowledgment · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
References · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

This is a blank page

1.緒 言

現在、MOX 燃料加工施設の建設に係る事業許可申請が国に対してなされ、安全審 査が行われている。「ウラン・プルトニウム混合酸化物燃料加工施設安全審査指針」¹⁾ (以下、「MOX 指針」という。)では、同施設に対する安全審査の段階で十分に満 足されなければならない基本事項として、「最大想定事故が発生するとした場合、一 般公衆に対し、過度の放射線被ばくを及ぼさないこと」及び「火災・爆発による災害 を防止するため、発生及び拡大の防止並びに閉じ込め機能の維持に対する考慮がなさ れていること」等を挙げている。事業者は、これらの要求を満足するために、安全上 重要な施設に対しては、可能な限り不燃性材料または難燃性材料を使用する設計とす るとともに着火源の排除や可燃性物質の持ち込み量の制限等によって十分な安全性を 担保するものと予想される。しかしながら MOX 燃料加工施設では、非定常作業時も 含め施設内で用いられる可燃性物質が皆無ではないことに加え、「ウラン加工施設と 比べて核燃料物質へのアクセスは容易ではないが、発電用原子炉施設等と比べれば運 転管理等により安全性を担保する割合が大きい」²⁾と考えられる MOX 燃料加工施設の 特徴を鑑みると、万が一の火災事故を想定し安全性の確認を実施することが重要であ ると考えられる。

「MOX 指針」において作業中における環境中への MOX の飛散又は漏えいを防止す るために非密封の MOX を取り扱う設備・機器のグローブボックスへの収納が求めら れているように、グローブボックスは MOX の放射性物質の閉じ込めに対して極めて 重要な役割を果たしている設備である。この点を踏まえ、日本原子力研究開発機構 (以下、原子力機構という。)では独立行政法人原子力安全基盤機構(以下、JNES という。)からの受託研究として、火災事故時のグローブボックスが有する閉じ込め 機能を定量的に評価する上で必要な技術的情報を取得・整理することを目的とした 「MOX 燃料加工施設火災時ソースターム試験」を平成 17 年度から開始している。本 試験は、温度上昇に伴うグローブボックス構成部材等(パネル材、パッキン、グロー ブ等)の可燃性物質の吸発熱/熱分解開始温度、吸発熱量等の吸発熱特性基礎データを 実験的に取得する「熱特性基礎試験」と、これら可燃性物質を実際に燃焼させ、燃焼 に伴う放射性物質や煤煙の放出率やエネルギー放出速度等のソースタームデータを換 気流量や燃焼形状等をパラメータとして取得する「燃焼基礎試験」から構成される。 さらにこれら試験から得られた知見に基づき事故事象の時間的進展を評価しうる解析

モデルの構築を目指している。平成17年度は、各基礎試験に用いる試験装置の整備と、 示差熱・熱重量同時測定装置(以下、DTGという。)及び示差走査熱量計(以下、

DSC という。)を用いた不活性雰囲気(窒素雰囲気)下でのグローブボックス構成 部材(アクリル等)の熱特性データを取得した。また、整備した「火災時ソースター ム実験装置」を用いて、予備的な燃焼試験を実施し、質量減少速度や輻射熱流量の経 時変化等を測定した。平成17年度成果のうち熱特性試験結果については前報³⁾にて報 告している。

平成 18 年度の上記受託研究においては、平成 17 年度に取り上げた MOX 燃料加工 施設で使用が想定される可燃性物質を「火災時ソースターム実験装置」を用いて実際 に燃焼させ、燃焼物質からのエネルギー及び質量放出速度等の熱流動ソースタームデ ータと放射性物質(Eu₂O₃を模擬物質として使用)及び煤煙の放出ソースタームデー タを相互に関連付けながら定量的に取得した。また DTG を用いて、空気雰囲気中の 上記可燃性物質の熱分解特性データを取得した。MOX 燃料加工施設においては比放 射能が高い MOX を使用するため、比較的長い期間連続的に使用される設備に関して は、設備が有する閉じ込め性能に対する放射線劣化の影響を定量的に見積もることが 重要となる。そこで、原子力機構が所有する Co-60 ガンマ線照射装置を用いて放射線 劣化させた上記可燃性物質の熱分解特性を観察し、熱分解特性に対する放射線劣化の 影響を調べる試験を開始した。

本報は、平成 18 年度に実施した上記受託研究の成果の一部をまとめたものであり、 さらに、これら知見を組み合わせることでグローブボックス火災時の静的閉じ込め機 能劣化の経時変化を評価するための解析モデルの検討を行ったものである。上述のよ うに JNES からの受託研究では、様々なグローブボックス構成部材について、燃焼特 性や熱分解特性(含む放射線劣化の影響)を観察している。このうち本報では、グロ ーブボックスのおける構成割合が最も高く、そのため GB の閉じ込め性能に対して相 対的に大きな影響を及ぼすと考えられるパネル材(アクリル、ポリカーボネート)を 主に取り上げ、これらの燃焼特性及び熱分解特性に係る評価結果について述べる。

2. 試験の全体概要

本試験ではグローブボックス内外部で火災が発生した場合に引き起こされる現象を 図 2.1 に示すようなモデルで考察することとしている。グローブボックス内外部で何 らかの原因により可燃性物質が燃焼し火災が発生すると、その火炎表面からの輻射熱 伝達及び対流熱伝達、さらに燃焼物質からの熱伝導によってグローブボックスの他の 部位に熱流が与えられる。これらによって、グローブボックスの閉じ込め機能を担っ ているパネルやグローブポート構成部材が加熱され温度が上昇すると質量減少を伴う 熱分解等の吸発熱反応が引き起こされる。これらの反応は火炎等の外部の熱源からの 入熱によって誘引されるため、グローブボックスの閉じ込め機能の劣化の時間的推移 を評価するためには、熱分解反応の進展と火炎等の外部熱源の経時変化と相互に関連 付けて一体として考察することが重要である。本試験では、MOX 施設にて取り扱わ れる物質(グローブボックス構成部材等)に着目し、その物質の熱分解等の吸発熱反 応に係る基礎データを「熱特性基礎試験」にて取得するとともに、「燃焼基礎試験」 において実際にこれら物質を燃焼させ、燃焼に伴って周囲に放出されるエネルギー量 等の基礎データを様々な燃焼条件のもとで取得していく。さらに、両試験から得られ るデータを連立することで、MOX 燃料加工施設が有する火災事故時の放射性物質閉 じ込め機能を定量的に評価しうる解析モデルの検討を行う。また、燃焼物質の火炎表 面からは、火炎外部のみならず、火炎内部の燃焼物質表面に対しても熱流が与えられ、 それによって燃焼物質表面からの可燃性ガスの放出を引き起こす。燃焼物質表面から 発生した可燃性ガスは火炎内部を拡散していき、火炎面にて火炎外部の酸素と反応し て新たな火炎表面を形成する。さらに、仮に火炎外部に別の火炎等の熱源が存在する 場合には、燃焼物質に対して外部から輻射熱流が加えられることになり、燃焼が加速 される等の影響が生じることも考えられる。

火災時の施設全体の放射性物質の閉じ込め機能を評価するためには、換気系に設置 されている HEPA フィルタ等の放射性物質の除去装置の機能及び健全性の評価が重要 となる。HEPA フィルタに対しては、JIS 規格によって要求される機能が規定されて いるが、火災時のように大量の煤煙が HEPA フィルタに負荷した場合には、HEPA フ ィルタ等が目詰まりを起こし、差圧上昇と場合によっては破過が引き起こされるなど、 要求される放射性物質の除去機能を維持できない状況が生じる可能性がある。HEPA フィルタの煤煙等の目詰まりによる差圧上昇特性は、HEPA フィルタに負荷される煤 煙自身の特性(粒子径、粒子形状、湿潤性等)に大きく影響をうけるため、燃焼物質 の種類や燃焼条件(酸素濃度等)が異なる場合には、それぞれの場合に対する差圧上 昇特性を把握しておく必要があると考えられる。そのためには、様々な燃焼条件の下 で、燃焼物質毎に燃焼によって放出される煤煙の特性を観察し、知見を集約しておく ことが重要となる。さらに、燃焼物質表面に放射性物質(MOX 燃料加工施設の場合 には MOX と考えられる。)が存在している場合には、燃焼に伴ってこれら物質が気 相に放出されるとともに上述の換気系ネットワーク中へ移行することが予想される。 この放出挙動は場合によっては煤煙に付着し同伴する場合も考えられるが、放射性物 質単独で気相中に放出される可能性もあると考えられる。いずれにしろ、放射性物質 の放出挙動データを様々な燃焼条件と関連付けて取得・整備することは、放射性物質 の閉じ込め性の評価を実施する上で極めて重要である。

このように、施設全体としての放射性物質閉じ込め機能を定量的に評価するために は、グローブボックス内部を含めた換気系全体の換気流体に対して与えられる熱流動 ソースタームデータ(エネルギー放出速度、質量放出速度)と煤煙や放射性物質等の 物質の放出ソースタームデータを同じ燃焼条件のもとで取得し、相互に関連付けて整 理しておくことが重要となる。このために必要な項目としては以下が考えられる。

①燃焼に伴う質量放出速度及びエネルギー放出速度(熱流動ソースタームデータ)

- ・可燃性物質の燃焼に伴う燃焼物質の質量放出速度
- ・可燃性物質の燃焼に伴って形成される火炎表面温度
- ・火炎表面から放射される輻射熱流量
- ·燃焼物質表面温度

②燃焼に伴う物質の放出ソースタームデータ

- ・煤煙及び放射性物質の放出特性データ(放出速度及び放出率(最大値及び平均
 - 値)、煤煙粒子径分布、煤煙粒子形等)

③各グローブボックス構成部材の吸発熱/熱分解反応特性

- ・温度上昇に伴う吸発熱/熱分解開始温度
- ・吸発熱量及び質量減少量
- ・吸発熱/熱分解反応速度定数(活性化エネルギー及び頻度因子)

④HEPA フィルタの目詰まり特性

特に、グローブボックスの閉じ込め性能の経時変化を評価するためには、③で示した ように、各吸発熱反応及び熱分解反応に関して、反応速度データ(活性化エネルギー 及び頻度因子)を導出しデータベース化しておくことが必要である。また、火炎から の輻射による各グローブボックス構成部材の温度上昇を評価する場合には、各グロー ブボックス構成部材の熱輻射率もまた必要な情報である。①、②、④の項目について は、可燃性物質の燃焼の仕方に大きく影響を受けることが予想されるため、燃焼物質 に供給される給気中の酸素濃度や給気流量(換気回数)、さらに燃焼面積等をパラメ ータとしてこれらのデータを取得することが重要である。また、③に関しては、グロ ーブボックス構成部材が受ける放射線劣化による熱分解特性への影響についても考察 すべきであると考える。これらの項目のうち、③に係るデータは「熱特性基礎試験」 で、またその他の項目に係るデータは「燃焼基礎試験」にて取得することになる。

試験の全体概要を図 2.2 に示す。「熱特性基礎試験」では、想定する可燃性物質の

吸発熱量、吸発熱開始温度、吸発熱反応速度データ等の基礎データを取得する。平成 18 年度試験では、③に係る項目について、DTG を用いて空気雰囲気中の上記可燃性 物質の熱分解特性データを取得し、平成 17 年度に取得した窒素雰囲気下での熱分解特 性データとの比較検討を実施した。特に、より低い温度領域からの熱分解反応の開始 の有無(より低温領域からの閉じ込め機能の低下の可能性)や発熱反応の有無(自身 の発熱による温度上昇の誘引と自己加速的な熱分解反応の進行)等の閉じ込め機能に 直接影響を及ぼす熱分解特性を観察した。さらに原子力機構が所有する Co-60 ガンマ 線照射装置にてグローブボックス構成部材を照射し放射線劣化させ、同様に DTG を 用いることで、熱分解特性に対する放射線劣化の影響の観察を開始した。この点につ いては、平成 18 年度においては、まず、実際の施設の照射線量条件よりも極めて高い 線量を照射することで、放射線劣化によって各グローブボックス構成部材の熱分解特 性が影響を受ける可能性があるか否かを確認するための試験を実施した。

「燃焼基礎試験」では、図 2.2 に記載があるように、原子力機構が所有する「火災 時ソースターム実験装置」を用いて、想定する可燃性物質を実際に燃焼させ、火災事 故時の閉じ込め安全性の定量的評価に必要不可欠なソースタームデータを様々な燃焼 条件、燃焼物質の物理的形状、模擬放射性物質性状との関係で定量的に取得した。① に係る項目については、重量測定装置を用いて燃焼に伴う燃焼物質の質量減少量を、 二色温度計を用いて火炎表面温度を、火炎近傍に設置した輻射熱流束計を用いて火炎 表面からの輻射熱流量を、また、放射温度計を用いて燃焼物質表面の温度を計測した。 なお、放射温度計に関しては、火炎表面からの輻射をカットするフィルタを設置する ことで火炎越しに燃焼物質表面の温度を直接測定できるように工夫されている。②に 係る項目については、燃焼セル内の換気流に同伴して移行する煤煙及び模擬放射性物 質(Eu₂O₃)をカスケードインパクタ及びメンブレンフィルタに等速吸引条件で捕集 することで、捕集重量から煤煙放出量及び煤煙の粒子径分布を、また、捕集された Eu₂O₃を硝酸水溶液に溶解し原子吸光分析によって Eu₂O₃放出量を、それぞれ同定し た。



図 2.1 グローブボックス火災のモデル化の例



図 2.2 MOX 燃料加工施設火災時ソースターム試験の全体概要

3. 熱特性基礎試験

3.1 概要

熱特性基礎試験では、DTG を用いてグローブボックス構成部材の空気雰囲気中にお ける熱分解特性データを取得し、既報の窒素雰囲気下での熱分解特性データ ³⁰との比 較検討を実施した。特に、より低い温度領域からの熱分解反応の開始の有無や発熱反 応の有無等の閉じ込め機能に直接影響を及ぼす熱分解特性を観察することを目的とし た。さらに原子力機構が所有する Co-60 ガンマ線照射装置にてグローブボックス構成 部材を照射し放射線劣化させ、同様に DTG を用いることで、熱分解特性に対する放 射線劣化の影響の観察を開始した。まず、実際の施設の照射線量条件よりも極めて高 い線量を照射することで、放射線劣化によって各グローブボックス構成部材の熱分解 特性が影響を受ける可能性があるか否かを確認するための試験を実施した。

本章では、グローブボックスのおける構成割合が最も高く、そのため GB の閉じ込 め性能に対して相対的に大きな影響を及ぼすと考えられるパネル材(アクリル、ポリ カーボネート)を取り上げ、これらの熱分解特性を観察・評価した。

3.2 試験

3.2.1 DTG 測定

(1) DTG の概要

試験には、島津製作所製 DTG-60H を用いた。DTG は、「物質及び基準物質の温 度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質と基準物質の間の温度 差を温度の関数として測定する技法」である示差熱分析(DTA)と「物質の温度を調 節されたプログラムに従って変化させながら、その物質の質量を温度の関数として測 定する技法」である熱重量測定(TG)を同時に行える熱分析装置である⁴⁾。

(2) DTG の校正

DTAを用いたプラスチックの転移温度測定方法及び転移熱測定方法が JIS によって 規定されている ⁵⁶。それによると温度の校正は、実際の試験の場合と同じガス流量及 び加熱温度で、高純度のインジウム、すず、鉛、亜鉛等を用いて行うこととしている。 本試験においても、この規定に従って、試験に先立ち、所定の純度の In と Zn を用い て装置の校正を行った。

DTA は、試料と基準物質の間の温度差を測定する原理であるため、DTA 曲線とし て得られた DTA ピークの面積を積分しても直ちにそのピークに対応する相転移や熱 分解反応に伴う吸発熱量を求めることはできない。そこで、いくつかの標準金属につ いて DTA 測定を行い、それぞれの融解に係る DTA ピーク面積積算結果と融解熱の文 献値を比較することで、以下の式で定義される熱量補正係数 K を予め求めた。

V –	融解熱(文献値)	(2, 0, 1)
n –	融点における DTA ピーク積算面積(測定結果)	(3.2.1)

本試験で使用した金属の一覧を表 3.2.1 に示す。表 3.2.1 には、各標準金属の融点に 対応する DTA ピーク温度測定結果も併記した。DTA ピーク温度測定結果と文献値に 基づく融点はよく一致している。この K を各標準金属について求め、温度を独立変数 とした回帰曲線を得ることで、K の温度依存性を評価し、この K を DTA 曲線に適用 することで、DTA ピーク積算面積から吸発熱量を算出することとした。本試験では、 便宜上、温度と K の関係に二次の回帰曲線を仮定しフィッティングさせ、回帰曲線を 求めた。この熱量補正係数を用いた DTA ピーク積算面積からの熱量補正計算の方法 は、DTG に付属のデータ処理装置にインストールされている熱量解析プログラム中で 用意されているものである。

(3) 試料の調整等

グローブボックスの閉じ込め機能を実験的に評価するため、実際にグローブボック スに使用されている各部材をそのままの入手し試験に用いることとした。ポリカーボ ネートは、事前に微小片に裁断したものを DTG 用試料として使用した。アクリルに ついては、微粒子状(直径 0.1mm 以下)の試料が入手可能であったためこれを用い た。これら試料、数 mg 程度を正確に秤量しセルに装填した。セルとしては、アルミ ニウムセル(外形: ϕ 5.8 mm×1.5 mm、容量:34 mm³、使用上限温度:600 °C)あ るいはアルミナセル(外形: ϕ 5.8 mm×2.5 mm、容量:50 mm³、使用上限温度: 1,500 °C)のいずれかを使用した。参照側の基準物質としてアルミナを同様に正確に 秤量し、試料を装填したセルと同じ種類のセルに装填し用いた。このように調整した セルには蓋等は装着せず、セル上部を開放したままとした。これら試料及び基準物質 を装填したそれぞれのセルを DTG 装置の所定の位置にセットした。

(4) 測定条件及び評価項目

JIS では、プラスチックの転移温度あるいは転移熱を測定する場合には、DTA の昇 温速度を 10 $^{\circ}$ /min とするように規定している ⁵⁾⁶⁾。これを踏まえ、昇温速度としては 10 $^{\circ}$ /min を基軸の条件として考慮することとした。それに加えて本試験では、各吸 発熱反応に対する反応速度定数(活性化エネルギー及び頻度因子)を、昇温速度の変 化に対する吸発熱ピーク位置の依存性から求めている。そのため、昇温速度条件とし ては、5 $^{\circ}$ /min、10 $^{\circ}$ /min、20 $^{\circ}$ /min の3条件とした。DTG の加熱炉内の雰囲気 ガス(空気あるいは窒素)の流量は 50 ml/min とした。これは、JIS における規定 (10~50 ml/min) に準拠した条件である。

DTG の測定結果より、吸発熱開始温度、吸発熱量、質量減少量等を解析評価した。 またこれら結果を基に、各吸発熱反応の反応速度定数(活性化エネルギー及び頻度因 子)や熱分解反応に伴う質量及びエネルギー放出速度の導出を検討した。

JAEA-Research 2007-075

肠质	新唐 (04)	文南	状 値	DTA 測定結果
初員	》吧反(70)	融点 (℃)	吸熱量 (J/g)	ピーク温度 (℃)
In	99.99	156.63	28.45	156.7
Sn	99.999	231.97	59.56	232.4
Pb	99.99+	327.50	23.02	327.5
Zn	99.999	419.58	100.50	418.8
Al	99.999	660.37	396.60	660.0
Ag	99.99	961.63	104.80	949.8
Au	99.95	1064.43	64.48	1063.7

表 3.2.1	DTA	の熱量補正係数の導出に用い	いた金属

3.2.2 ガンマ線照射試験

グローブボックス構成部材の熱分解特性に対する放射線劣化の影響を観察するため、 原子力機構高崎量子応用研究所が所有する Co-60 ガンマ線照射装置を用いて、グロー ブボックス構成部材にガンマ線を照射した後、DTG を用いてこれら部材の熱分解特性 を観察した。本試験で使用した照射施設は、密封 Co-60 線源をプール水中に格納して 線源昇降装置により照射室内に上昇させ、ガンマ線照射を行う施設であり、照射線量 率は 0.5~24.8 kGy/h の範囲で調整することが可能である。本試験では、まず、実際 の施設の照射線量条件よりも極めて高い線量を照射することで放射線劣化によって各 グローブボックス構成部材の熱分解特性が影響を受ける可能性があるか否かの確認を 目的としたため、10 kGy/h の照射線量率で 88 時間、グローブボックス構成部材 (ア クリル、ポリカーボネート等)を照射した。照射後のこれら部材を上述の DTG を用 いて、窒素雰囲気及び空気雰囲気下での熱分析をおこなった。窒素雰囲気下での DTG 測定に際しては、測定に先立ち、試料及び基準物質を装填したそれぞれのセルを DTG にセットした後、窒素ガスを 200 ml/min の流量で約2時間、室温下で加熱炉内にパ ージし、加熱炉内の空間の窒素置換を行った。

3.3 試験結果及び考察

3.3.1 熱分解特性に対する雰囲気の影響

(1) 質量減少と吸発熱速度ピークの関係

1) アクリル

図 3.3.1 に空気雰囲気下でのアクリルの DTG 測定結果を示す。比較のために既報の 窒素雰囲気下での DTG 測定結果 ³⁾を併記した。いずれの場合も昇温速度条件 10 ℃ /min での測定結果である。なお、本報中の DTG 測定結果は、特別の言及がない場合 には、昇温速度 10 ℃/min の条件で取得したものである ⁵⁾⁶⁾。質量減少(TG 曲線)に ついては、測定初期の試料量に対する質量百分率で表すことで規格化して示すことと した。この点についても以下述べる各部材についても同様である。図 3.3.1 中の窒素 雰囲気及び空気雰囲気に対する測定ともに試料量は約6mgであった。

既報の窒素雰囲気下での DTG 測定結果 ³⁾では、約 150 ℃から緩やかな質量減少を 示し、さらに温度が上昇すると、約 230 ℃から急激な質量減少を生じ、約 400 ℃で ほぼ全量が消滅した。JIS (プラスチックの熱重量測定方法) ⁷⁾に基づき、TG 曲線を、 比較的大きな質量減少割合を示す温度領域として、約 150 ℃~約 190 ℃(領域1)、 約 235 ℃~290 ℃(領域2)、330 ℃~400 ℃(領域3)の3つの温度領域に大別 できるものとした。

本報での空気雰囲気下での TG 測定結果では、約 130 ℃から緩やかな質量減少が開 始し、その後、約 240℃から急激な質量減少が生じ約 380 ℃でほぼ全量消滅した。 DTA 曲線においては、窒素雰囲気下で観察された領域3に対応する吸熱ピークが消滅 した。それに対応して質量減少の進行も、窒素雰囲気下での領域3に対応する3段目 の質量減少曲線が消滅している。その結果、このほぼ全量が消滅する温度は、窒素雰 囲気下での測定結果と比べて約 20 ℃程度低温側にシフトしている。空気雰囲気下で の測定では、上述の領域2に対応する温度領域において、約 250 ℃にショルダー状の 微小なピーク様が観察された。しかしながら上述のように、領域2に対応する約 240 ℃以降の温度領域での質量減少はほぼ1段で進行していることを考慮し、本報告 書では、この微小なピーク様も含めて 240 ℃以降の温度領域での吸熱ピークは一つの 吸熱ピークとして捉えることとした。これらを踏まえ、本報告書では、空気雰囲気下 でのアクリルの熱分解に係る吸発熱ピークを、約 130℃~約 190℃(領域1)と約 240℃~約380℃(領域2)の2つの領域に大別できるものとした。各領域についてピ ーク面積を求めることで、それぞれの領域に対応する吸発熱ピークの吸発熱量を、領 域1に対して約8.1 J/g、領域2に対して約-640 J/g と算出した。これらの吸熱量は、 測定初期の試料の質量で規格化した値である。

上記の各温度領域における単位質量当たりの吸熱量は、測定初期の試料の質量を基準として表されている。これらの値は、初期の物質存在量を基準としてトータルの吸発熱特性を評価する場合には有用であると考えられるが、本試験で想定しているような火災あるいは燃焼事象の時間的進展の評価を行うためには、測定対象物質の温度領域毎の質量減少量当たりの吸発熱量を評価しておく必要がある。各領域における質量減少量を TG 曲線から読むと、測定初期試料量に対して、それぞれ、領域1 で約 0.14 mg(約 2.3%)、領域2 で約 5.46 mg(約 91%)であった。DTA 曲線から得られた各温度領域に相当する吸熱ピークが示す吸熱量を、これらの各温度領域での正味の質量減少量当りの値に換算すると、それぞれ、領域1 では約 350 J/g、領域2 では約-710 J/g と評価できる。吸熱量を質量減少量当りの値に換算した場合は、測定初期質量当りの値として示す場合と比べて、領域1 で約 43 倍、領域2 で約 1.1 倍大きくなる。



図 3.3.1 アクリルの DTG 測定結果 (雰囲気条件の影響) 試料量:約6 mg

2) ポリカーボネート

図 3.3.2 に空気雰囲気下でのポリカーボネートの DTG 測定結果を示す。図 3.3.1 と 同様に、既報の窒素雰囲気下での DTG 測定結果 ³⁾を比較のために併記した。窒素雰囲 気及び空気雰囲気に対する試料量は、それぞれ約 6 mg 及び約 3 mg である。後述する ように、空気雰囲気下では発熱ピークが生じることにより試料の温度上昇速度が大き くなったため、試料量を減らし装置の温度測定機能の追随性を確保する必要があった ためである。

既報の窒素雰囲気下での DTG 測定結果 ³⁾では、TG 曲線からは、約 450 $^{\circ}$ ~約 530 $^{\circ}$ の温度範囲での急激な質量減少(領域1)と、約 530 $^{\circ}$ ~約 1,200 $^{\circ}$ の温度 領域での比較的緩やかな質量減少(領域2)が観察された。約 1200 $^{\circ}$ でほぼ全量の ポリカーボネートが消滅した。DTA 曲線では、この TG 曲線から導かれた2つの温度 領域とほぼ一致する温度領域において2つの吸熱ピークが観測された。

本報での空気雰囲気下での TG 測定結果では、約 400 ℃から質量の減少が観測され、約 400 ℃~約 530 ℃までと、約 560℃~約 620 ℃までの大きく分けて 2 つの温度範囲でそれぞれ異なった傾きに従って質量減少が継続し、約 620 ℃でほぼ全量が消費された。この質量減少の開始温度は、上述の窒素雰囲気下での温度よりも約 50 ℃程低温側にシフトしている。また、質量のほぼ全量が消費される温度も窒素雰囲気下での値より、約 580 ℃も低温側にシフトしている。DTA 測定結果においては、TG での質

量減少の開始温度とほぼ同じ温度付近以降で、いくつかの複雑なピークを有する発熱 ピークが観測された。雰囲気中の酸素によって発熱を伴う酸化反応が引き起こされた ためと考えられ、空気雰囲気下において引き起こされる質量のほぼ全量が消費される 温度の極端な低下は、この発熱を伴う熱分解が進行するためと考えられる。窒素雰囲 気下のように大きな吸熱を伴う熱分解が進行する場合、外部からの入熱があっても、 その自己の吸熱によって温度上昇が抑えられる可能性があるが、逆に空気雰囲気下で のように発熱を伴う熱分解が進行する場合には、その自己の発熱によって温度上昇が 加速される可能性があり、その場合、熱分解による質量減少がより促進される可能性 が考えられる。ポリカーボネートは、グローブボックスのパネル材として使用される 場合の様々な観点からの優位性について、アクリルと比較検討が為される材質である。 ポリカーボネートの場合、空気雰囲気の下では、窒素雰囲気下と比べて約 50 ℃程度、 熱分解開始の温度の低下が認められたが、それでもなおその温度の絶対値はアクリル の熱分解開始温度と比べて高く、耐熱性の観点からはアクリルに比して優位性を有し ていると考えられる。しかし、上述のようにポリカーボネートの場合、空気雰囲気下 においては、窒素雰囲気下とまったく逆に発熱を伴う熱分解反応が誘引されること、 また、その熱分解反応によって質量のほぼ全量が消費される温度が極端に低温側にシ フトすることについて認識を有しながら使用することが必要であるものと考える。

DTA 曲線を見ると、約 400 ℃~約 530 ℃の温度範囲においていくつかの発熱ピー クが混在している。しかしながら、上述のようにこの温度範囲での TG 曲線は、ほぼ 連続した質量の減少が観測されていることを考慮し、ここでは、この温度範囲で観測 された発熱ピークを約 470 ℃にピーク温度を有する一つの発熱ピークとして取り扱う こととした。この点を踏まえ、本報では、空気雰囲気下でのポリカーボネートの吸発 熱反応について、約 400 ℃~約 530 ℃ (領域1) と約 560℃~約 620 ℃ (領域2) の大きく2つの温度領域に大別して評価を行うこととした。各領域についてピーク面 積を求めることで、それぞれの領域に対応する発熱ピークの発熱量を、領域1に対し て約 1.3 kJ/g、領域2に対して約 2.5 kJ/g と算出した。これらの発熱量は、測定初期 の試料の質量で規格化した値である。

アクリルと同様に、各領域における質量減少量を TG 曲線から読むと、測定初期試料量に対して、それぞれ、領域1で約1.72 mg(約57%)、領域2で約0.837 mg(約28%)であった。DTA 曲線から得られた各温度領域に相当する発熱ピークが示す発熱量を、これらの各温度領域での正味の質量減少量当りの値に換算すると、それぞれ、領域1では約2.3 kJ/g、領域2では約9.0 kJ/gと評価できる。発熱量を質量減少量当りの値に換算した場合は、測定初期質量当りの値として示す場合と比べて、領域1で約1.8 倍、領域2で約2.8 倍大きくなる。



図 3.3.2 ポリカーボネートの DTG 測定結果(雰囲気条件の影響) 試料量:空気雰囲気:約3 mg、窒素雰囲気:約6 mg

(2) 反応速度定データの導出の検討

グローブボックス内外近傍で火災が発生した場合、火炎からの輻射や熱伝導等によ ってグローブボックス構成部材は加熱される。グローブボックスの閉じ込め機能を担 っている各グローブボックス構成部材は、ある温度以上になると熱分解とそれに伴う 質量減少を引き起こすようになるため、結果的にグローブボックスの閉じ込め機能が 低下することが予想される。事故時には、消火等の対応が施されることとなるが、こ のようにグローブボックスの閉じ込め機能自体が経時変化することを考慮すると、消 火等の実際の対応に要する時間的要因によって、その後の火災事象の進展とそれによ る閉じ込め機能の劣化の進行の度合いが大きく影響を受けることとなる。このように 考えると、火災事故時のグローブボックスの閉じ込め機能の経時変化を総合的に評価 するためには、各部材の熱分解とそれに伴う質量減少の進展を定量的に評価すること が必要となり、そのためには各熱分解反応の反応速度データとそれを用いた反応の進 展を評価するモデル及び手法の構築が必要となる。このような考え方に基づき、これ ら部材が示した各温度領域の熱分解反応について、反応速度データ(活性化エネルギ ーEa 及び頻度因子 A)の導出を試みてきた。なお、窒素雰囲気下で得られたこれら反 応速度データについては前報にて報告している²⁰。

本報では、空気雰囲気下でのアクリル及びポリカーボネートについて、各温度領域 で観測された吸発熱反応に対する反応速度データの導出を試みた結果を述べる。

1) 反応速度データの導出⁴⁾⁸⁾

反応速度データの導出には、前報と同様に Kissinger の方法を用いた。これは、

DTA のような微分型の熱分析曲線から活性化エネルギー E_a (J/mol)と頻度因子 A (1/s) を求めるための方法である。反応が見かけ上 n 次で進行すると仮定し、昇温速度を β (\mathbb{C} /s)、反応率を α (-)とすると、反応速度は以下の式で表すことができる。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n$$
(3.3.1)

ここで t (s)は時間、T (K)は温度、R (J/(K·mol))は気体定数である。一定割合のもとで 温度が上昇する場合(すなわち β =const)は、反応開始とともに反応速度は次第に増加 しある時点で最大に達した後、反応物質が消費し尽くされると反応速度はゼロに戻る。 (3.3.1)式を t で微分すると、

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \right) = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \left\{ \frac{\mathrm{E}_{\mathrm{a}}\beta}{\mathrm{RT}^2} - \mathrm{An}(1-\alpha)^{n-1} \exp\left(\frac{\mathrm{E}_{\mathrm{a}}}{\mathrm{RT}}\right) \right\}$$
(3.3.2)

となる。反応速度は d(dα/dt)/dt=0 のときに最大となることから(3.3.2)式をゼロとおく ことで以下の式が得られる。

$$\frac{E_a\beta}{RT_m^2} = An(1-\alpha)_m^{n-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right)$$
(3.3.3)

T_m(K)は反応速度が最大となる温度、(1-α)_mは最大反応速度を示す瞬間の未分解物質の割合である。ここでは各吸発熱反応の量論的関係は不明であるが、各反応の反応次数を一次と仮定した。

各反応の反応次数を便宜的に一次であると仮定するため(3.3.3)式は以下のように簡 略化できる。

$$\frac{E_{a}\beta}{RT_{m}^{2}} = A \exp\left(-\frac{E_{a}}{RT_{m}}\right)$$
(3.3.4)

この式より、1/T_mに対して $\ln(\beta/T_m^2)$ をプロットすると傾きが-E_a/R の直線関係が得ら れ、傾きと切片から E_a と A を求めることができる。アクリル及びポリカーボネート について昇温速度を変えた空気雰囲気下での DTA 測定結果をそれぞれ図 3.3.3 及び図 3.3.4 に示す。DTA 測定においては昇温速度が大きいほど検出される熱分解反応が高 温側にシフトすることが報告されている。本試験においても、いずれの場合も昇温速 度が大きくなるにつれて吸発熱ピークは高温側にシフトしている。本試験ではβを 5、 10、20 °C/min(すなわち 0.083、0.17、0.33 K/s)とした DTA 測定を実施し、測定 結果として得られた各ピークの T_m(ピークの頂点と仮定)を求め、上述のプロットを 行った。各部材に対するプロットを図 3.3.5~図 3.3.6 に示す。いずれの場合も線形の 関係を見出すことができた。これらの関係から求めた E_aと A の評価結果を表 3.3.1 に 示す。

JAEA-Research 2007-075

部材	領 域	活性化エネルギー E _a (Jmol ⁻¹)	頻度因子 A (s ⁻¹)
マカリッ	1	$9.77\! imes\!10^4$	$1.33 imes 10^{10}$
アクリル	2	$9.56 imes10^4$	$1.58 imes 10^{7}$
ポリカーボネート	1	$1.15 imes 10^{5}$	4.81×10^{3}
	2	$8.14\! imes\!10^4$	$1.74 imes 10^{2}$

表 3.3.1 反応速度データ評価結果



図 3.3.3 アクリルの DTG 測定結果(昇温速度の影響) 試料量:約6mg



図 3.3.4 ポリカーボネートの DTG 測定結果(昇温速度の影響) 試料量:5 ℃/min:約3 mg、10 ℃/min:約3 mg、20 ℃/min:約1 mg





図 3.3.6 反応速度データ解析のためのプロット(ポリカーボネート)

2) 反応速度定数評価結果を用いた吸発熱反応のシミュレーション

上述の反応速度データの導出に際しては、いくつかの仮定やフィッティング等を行っているため、得られたデータの信頼性を評価しておくことが必要である。そこで、前報²⁰と同様に、各部材が示した吸発熱量と表 3.3.1 に示した反応速度データを用いて、各部材の温度を強制的に一定の割合で上昇させたと仮定して吸発熱量と質量減少量の変化を計算によって求め、その計算結果を DTG による測定結果と比較した。アクリル及びポリカーボネートが示した吸発熱反応領域毎に、以下の式を連立させた。

$$\frac{\Delta W_{S}}{\Delta t} = A_{i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT_{S}}\right) W_{S}$$

$$Q_{R,i} = -\Delta H_{i} \frac{\Delta W_{S}}{\Delta t}$$
(3.3.5)
(3.3.6)

ここで、Ws (kg)及びTs (℃)は各部材の質量及び温度、At (s)は時間変化量、AWs (kg) はAt 間の質量減少量、Q_R (W)は反応による吸発熱速度、AH (J/kg)は吸発熱量である。 また、添え字 i は各温度領域での値であることを表している。各温度領域における質 量減少量及び吸発熱量は、アクリル及びポリカーボネートが示した各温度領域におけ る正味の質量減少量及び正味の質量減少量当たりの吸発熱量をそれぞれ用いた。アク リル及びポリカーボネートについての計算結果を DTG 測定結果とともにそれぞれ、 図 3.3.7 及び図 3.3.8 に示す。なお、併記した DTG 測定結果は昇温速度 10 ℃/min の 場合である。

図 3.3.7 に示したアクリルの評価結果では、第1ピーク(領域1:約130℃~約 190℃)における発熱のピーク値は実測値よりも低く計算された。また、第2ピーク (領域2:約240℃~約380℃)に関しては、ピーク温度については、計算値は実測 値を比較的よく模擬しているが、実測値が示しているピークを超えた高温側へのテー リング様は模擬できていない。また、この温度領域における質量減少の傾きが実測値 と比べて大きく計算されており、その結果、ほぼ全質量が消費される時間も実測値に 比べて低温側に計算されている。これは、実際には複数の複雑な熱分解反応が重なっ て生じているところを一つの反応として捉えることで導出した反応速度データを用い て熱分解反応をシミュレートしたことに原因があるものと考える。図 3.3.8 に示した ポリカーボネートの評価結果でも、発熱ピークのピーク温度はある程度模擬できてい るが、各発熱ピークのピーク値の絶対値については、計算値は実測値よりも低い値を 示した。これは、算出された各吸発熱ピークが実測と比べてブロードな形状として計 算されたため、結果的に吸発熱ピークの高さが低く算出されたためと考えられる。一 方で、質量減少の全体的な傾向については、計算値は実測値の全体的な傾向を表現で きている。

空気雰囲気下での熱分解反応に関しては、酸素の存在による複雑な酸化反応が生じ るため、既報の窒素雰囲気下での測定結果³⁾に比べて、DTG測定結果はより複雑な形 となり、複数の吸発熱反応を分離して評価することは極めて難しい。しかしながら、 ここで導出した反応速度データと実測した吸発熱量を組み合わせることで、各吸発熱 反応が開始する温度と熱分解反応の進行に伴う質量減少の挙動については、ある程度 定量的な傾向を評価することが可能であると考えられる。一方で、吸発熱ピークの幅 やピーク高さについては、現時点の結果では計算結果と実測値とは一致していない。 昇温速度や試料量等の試験条件を最適化すること等により、複数組み合わさった吸発 熱反応を極力分解するとともに、それぞれを独立した反応として捉えることで、実測 データをよりよくシミュレートし得る評価データを導出することが今後の課題である。



図 3.3.7 反応速度データを用いた DTG シミュレーション結果(アクリル)



図 3.3.8 反応速度データを用いた DTG シミュレーション結果(ポリカーボネート)

3.3.2 熱分解特性に対する放射線照射の影響

図 3.3.9~図 3.3.12 に、アクリル及びポリカーボネートについての、窒素雰囲気下 及び空気雰囲気下におけるガンマ線照射後の DTG 測定結果を示す。それぞれの図に は比較のため、ガンマ線非照射条件下での DTG 測定結果も併記している。窒素雰囲 気下での照射後のアクリルの DTG 測定結果は、非照射の場合よりも高温側にシフト し、それに伴って、質量減少についても高温側にシフトしていることがわかる(図 3.3.9)。ただし、約 150 ℃付近からの質量減少の開始温度領域における質量減少の割 合は照射後の試料の方が大きかった。また、空気雰囲気下でのアクリルの DTG 測定 結果については、非照射試料が示した約 240℃~約 380℃ (領域2) での大きな吸熱 ピークが、照射試料においては小さく変化し、さらに約 300 ℃付近からは、一転して 大きな発熱が見られるようになる(図 3.3.10)。ただし、質量減少挙動については、 非照射と照射の条件の間に大きな差は見られなかった。このようにアクリルの場合、 雰囲気条件によらず、ガンマ線照射が熱分解特性(特に吸発熱特性)に何らかの影響 を及ぼす可能性があることが確かめられた。

ポリカーボネートの窒素雰囲気下での DTG 測定結果を見ると、約 530 ℃~約 1.200 ℃の温度領域での大きな吸熱ピーク等、全体的な吸発熱や質量減少の温度変化 の傾向については、照射・非照射間で大きな変化は観察されなかった(図 3.3.11)。 ただし、この吸熱ピークが示す吸熱量自体は照射後の試料の方が若干小さくなってお り、その分何らかの発熱が生じている可能性もある。この点は、再現性を含め、再度 詳細に検討する必要がある。空気雰囲気下については、非照射・照射の両条件での DTG 測定結果が非常によく一致しており、空気雰囲気下での吸発熱特性に対するガン マ線照射の影響はなかったといえる(図 3.3.12)。ポリカーボネートでは、照射後の 試料は、照射前の透明な状態から黄色く、かつ、もろい状態へと変化していた。取り 扱い上の感覚的な表現を用いると、照射後のポリカーボネートをピンセットでつかも うとすると、砕けてしまうような状態であった。このように、ポリカーボネートは、 照射により、変色や強度的な大きな変化が引き起こされることが確認されたのにもか かわらず、DTG 測定からは、熱分解特性に対するガンマ線照射の影響が小さかったこ とが確かめられたことは興味深い。上述のように、本報での試験条件では、放射線劣 化によって各グローブボックス構成部材の熱分解特性が影響を受ける可能性があるか 否かの確認を目的としたため、実際の施設の照射線量条件と比べて極めて高い線量を 照射することとした。アクリルのように、ガンマ線の照射によって自身の熱分解特性 に影響を受ける可能性が確認された材質については、照射線量あるいは照射線量率等 をパラメータとした照射試験を実施することで、その熱分解特性への影響の度合いや、 影響を発現する照射条件(閾値)等を明らかにしていく必要がある。



図 3.3.9 アクリルの DTG 測定結果(ガンマ線照射の影響(窒素雰囲気)) 試料量:約6mg



図 3.3.10 アクリルの DTG 測定結果 (ガンマ線照射の影響(空気雰囲気)) 試料量:約6mg



4. 燃焼基礎試験

4.1 概要

燃焼基礎試験では、「火災時ソースターム実験装置」を用いて、想定する可燃性物 質を実際に燃焼させ、火災事故時の閉じ込め安全性の定量的評価に必要不可欠なソー スタームデータを様々な燃焼条件、燃焼物質の物理的形状、模擬放射性物質性状との 関係で定量的に取得することを目的としている。

アクリルはグローブボックスのパネル材として用いられており、かつグローブボッ クスに対する構成割合が大きい。また、アクリルは可燃性であり、一旦引火すると激 しく炎をあげて燃焼する。そこで本報では、このアクリルをベースに、アクリル単体 及びアクリル単体にクロロプレンゴム(グローブ材)を組み合わせて、燃焼させ、火 炎からの輻射熱流束や煤煙の発生割合を測定した。また、MOXの模擬物質として Eu₂O₃を添加することにより、これら燃焼時の Eu₂O₃の放出速度及び放出割合につい ても測定を試みた。

4.2 試験

4.2.1 試験装置

(1) 火災時ソースターム試験装置本体

「火災時ソースターム実験装置」本体は、燃焼セル、配管系(配管、流量調節弁、ブロア、計測系(温度・流量・差圧計、制御盤)、煤煙サンプリング系、HEPA フィル タユニット、データ処理装置及び架台から構成されている。

図 4.2.1 に同実験装置全体の概略を、また、図 4.2.2 に燃焼セル部分の概略をそれぞ れ示す。燃焼セル部分は、燃焼セル本体、防煙ガラス、温度計測系、圧力計測系及び 重量測定装置並びに安全弁から構成される。燃焼セル本体は、SUS 製の箱状とし、内 壁及び外壁から構成される 2 重構造とし、上部の防煙ガラス製の燃焼セル部分と下部 の重量測定装置の部分で構成される。防煙ガラスは、透明で内部が観察可能な石英ガ ラス製の筒状(寸法:約 \$ 300 mm×700H mm)とし、燃焼物質をこの防煙ガラス内 で燃焼させた。重量測定装置は、ジャッキにより燃焼物質の位置が上下できる構造と なっている(寸法:約 750 mm×約 850 mm×約 1,650H mm)。重量測定装置には、 読取限度を 1mg とした電子天秤を用いた。重量測定装置の秤量皿はアルミナ製とし、 秤量皿からの熱の影響を防ぐために、秤量皿と計測部の間に棒を設置し両者間の距離 を確保した。重量測定装置の設置位置は、空気の流れの影響を受けないように、SUS 製の重量測定装置用筒の内部に設置した。燃焼セル本体の給排気口は、上流側及び下 流側の実験装置部分(150A 配管)とフランジにて接続することとし、フランジの接続 部分には、SUS 製の仕切弁を設置した。外壁には燃焼試験中に燃焼物質の観察ができ るように、石英ガラス製ののぞき窓を設置した。 (2) 温度及び圧力計測系

1) 温度計

燃焼セル内の温度を測定するために、複数の熱電対を設置した。熱電対は、防煙ガ ラス内の気相温度を測定するための K 熱電対(最高測定温度:800℃)を防煙ガラス 内の空間に2本、防煙ガラス上部外表面に K 熱電対を1本、防煙ガラス下部外表面に B 熱電対(最高測定温度:1500℃)を1本設置した。

2) 輻射熱流束センサー(火炎からの輻射熱流束の計測)

燃焼物質の燃焼に伴って形成される火炎表面から放射される輻射熱を測定するため、 輻射熱流束センサーを火炎の近傍である防煙ガラス内表面下部に設置した。輻射熱流 束センサーは、燃焼物質に近い位置で輻射熱を測定することから、耐熱温度が約 1000℃で、輻射熱のみを計測可能な CAPTEC 社製 RF-30-WP50 型水冷式輻射センサ ーを用いた。輻射熱流束センサーは、重量測定装置の秤量皿の中心から約 8 cm はな れた位置に炎面とほぼ同じ高さになるように設置してある。

3) 圧力計測系

燃焼セル内の圧力を測定するために、上述した燃焼セル部分の圧力計口に圧力セン サー(約 200kPa まで測定可能)を1 台設置した。

(3) 煤煙サンプリング系

燃焼物質から放出された煤煙は、燃焼セルに設置した防煙ガラス内の気相部より等 速吸引し、カスケードインパクタ(ロープレッシャーカスケードインパクタ(東京ダ イレック製 LP-20S-60)あるいはエレクトリカルロープレッシャーインパクタ

(DEKATI 製 ELPI Model 97 2E)、以下、ELPI という。)にて捕集し、煤煙の粒 子径分布と濃度を計測することとした。

また、MOX の模擬物質として使用する Eu₂O₃ の放出挙動を評価するために、煤煙 及び Eu₂O₃ を含有する流体を防煙ガラス内の気相部より等速吸引し、メンブレンフィ ルタに直接捕集した。

(4) その他の試験装置

グローブボックス内外近傍で火災が発生した場合、燃焼に伴う火炎表面からの輻射 によってグローブボックス構成部材が加熱され、材質によっては熱分解反応とそれに よる閉じ込め機能の劣化が引き起こされる可能性がある。このような閉じ込め機能劣 化の経時変化を明らかにするためには、そのソース項としての火炎からの輻射熱流束 を評価する必要がある。本試験では、二色温度計((株)ノビテック製 Thermeraseen、測定可能温度領域: 900° ~1800^o)を用いて火炎表面の温度を計測し、輻射 熱流束センサーから得られた輻射熱流束との比較検討を行うこととした。二色温度計 は、専用のカメラで火炎の2次元画像を記録し、USBインタフェースを介して専用の 温度解析ソフトウェアを用いて映像から温度計測を行うシステムである。この計測デ ータは、記録専用パソコンに保存される。また、測定可能な温度領域は、900℃から 1800℃である。

燃焼物質の温度上昇が上昇すると熱分解によって熱分解ガスが燃焼物質表面から放 出されて火炎表面まで拡散し、その火炎表面にて空気と接触し燃焼する。この火炎表 面からは、火炎外部のみならず、火炎の内部を通して燃焼物質表面に輻射等により伝 熱が生じ、燃焼物質表面の温度上昇が引き起こされ、燃焼が進展していく。燃焼して いる燃焼物質の表面温度を計測することは、このような燃焼の進展モデルの評価に資 するばかりでなく、第3章で述べた熱特性基礎試験から得られた熱分解特性データを 燃焼特性と結びつけて解析評価する上でも重要である。そこで本試験では、火炎から の放射波長をカットするフィルタを取り付けることで、火炎越しに燃焼物質の表面温 度を直接観察することが可能な放射温度計((株)NEC 三栄製 サーモトレーサー TH9100SP50479)を導入した。

4.2.2 試験方法及び試験条件

燃焼物質を重量測定装置の秤量皿上の燃焼皿(SUS 製シャーレ)に入れ、ガスバーナ ーにより強制着火し、燃焼物質の着火確認後、ジャッキにより燃焼物質を燃焼セル本 体上部の燃焼セル内の定位置まで移動し、各測定装置による計測を開始した。燃焼物 質としては、100 mmφ×15 mmt のペレット状のアクリルを基準の形状とした。また、 燃焼セルの防煙ガラス内への給気流量としては約 0.4 m³/min を標準の給気条件とした。 その上で、これら燃焼物質の形態や給気流量をパラメータとすることで、燃焼特性を 観察することとした。MOX の模擬物質として、安定な酸化物である Eu2O3 を用いる こととした。Eu₂O₃の真密度は約 7.4 g/cm³であり MOX の真密度約 11 g/cm³と比べ て小さい。一方、Eu2O3の比表面積は約 16 m²/g であり、MOX の比表面積約 2~3 m²/g と比べると非常に大きい。このことは、Eu₂O₃は MOX に比べて多孔性の物質で あることを意味しており、機械的な外力が加えられた場合、Eu2O3 は MOX と比べて より多く舞い上がる傾向を有しているものと考えられる。この点では、本試験におい て MOX の模擬物質として Eu₂O₃を使用し放出速度及び放出率を評価することは、保 守側の値を与えるものであると考えられる。一方、MOX を構成する UO2 は、燃焼に 伴い、U₃O₈に酸化されるとともに微粒子化されることが報告されている⁹。この点か らは、燃焼時の MOX の放出割合をより増大させる可能性がある。従って、MOX に対 する Eu₂O₃の模擬性については、密度のみの比較ではなく、燃焼に伴う粒子径につい ても考察する必要があり、この点は今後の検討課題である。

本試験で実施した試験条件の一覧を表 4.2.1 に示す。燃焼物質に添加した Eu_2O_3 の 量は約 2.5 g であった。燃焼に伴って放出された Eu_2O_3 を防煙ガラス気相部より直接 捕集したメンブレンフィルタについては、0.1 mol/dm³の硝酸水溶液 15 cm³ 中で 20 分間超音波震とうを行うことでメンブレンフィルタに捕集された Eu₂O₃ を硝酸水溶液 に溶解させ、原子吸光分析によって Eu 量を同定した。この Eu 量の分析結果から、 燃焼物質より放出された Eu₂O₃の放出速度及び放出率の評価を行った。

No.	給気流量 (m ³ /min)	燃焼物質の形態	Eu ₂ O ₃ 添 加の状態
試験-1	0.4	アクリル(100 mm $\phi imes 15$ mmt) 1 枚	
試験-2		アクリル(100 mm $\phi imes 15$ mmt) 1 枚	アクリル 上表面
試験-3		アクリル(100 mm φ × 7 mmt) 2 枚	アクリル 間
試験-4		アクリル(100 mm $\phi imes 15$ mmt) 1 枚	アクリル 下表面
試験-5		アクリル(100 mm φ ×7 mmt) 2 枚 クロロプレンゴム(100 mm φ)をアクリル間に敷設	
試験-6		アクリル(100 mm φ×7 mmt) 2 枚 半円状クロロプレンゴム(100 mm φ)をアクリル間に敷設	
試験-7		アクリル(100 mm φ×7 mmt) 2 枚 半円状クロロプレンゴム(100 mm φ)をアクリル間に敷設	アクリル 間
試験-8	0.2	アクリル(100 mm $\phi imes 15$ mmt) 1 枚	
試験-9	0.6	アクリル(100 mm $\phi imes 15$ mmt) 1 枚	

表 4.2.1 燃焼基礎試験条件



図 4.2.1 「火災時ソースターム実験装置」の概要



図 4.2.2 燃焼セル部分の概要

4.3 試験結果及び考察

4.3.1 アクリルの燃焼に伴う熱流動ソースタームデータの評価

図 4.3.1 にアクリルの燃焼(試験-1)に伴う質量減少速度評価結果と輻射熱流束測定 結果の関係を示す。輻射熱流束は、輻射熱流束センサーによる測定結果であり、また、 質量減少速度は、重量測定装置から得られた燃焼に伴う質量減少量を測定時間で微分 することで算出したものである。輻射熱流束は、着火後約 10 分から約 30 分の燃焼が ほぼ定常となる時間範囲でピークを示した。質量減少速度評価結果についても輻射熱 流束と同様の経時変化を示しており、両者は、ほぼ相似形を取りながら推移すること がわかる。このことは、アクリルの燃焼に伴う質量減少量と輻射熱流束との間に比例 関係が成り立つ可能性を示唆するものである。そこで、輻射熱流束計測値を、同時刻 での質量減少速度評価値で除することで、アクリルの燃焼に伴う単位質量減少当りの 輻射熱流束値の算出を試みた。計算結果を図 4.3.2 に示す。燃焼挙動が不安定な着火 直後と鎮火直前を除く燃焼がほぼ定常となる約 10 分から約 30 分の間では、この単位 質量減少当りの輻射熱流束はほぼ一定となり、その値は平均すると約 9.4×10⁷ J/kgm² と評価された。

米国の Pacific Northwest Laboratory と Los Alamos National Laboratory 及び米 国原子力規制委員会(NRC)によって作成された核燃料施設事故解析ハンドブック¹⁰⁾ (以下、NUREG-1320 という。)では、核燃料施設で想定される火災、爆発、漏洩、 竜巻、臨界、故障(設備の破損、制御システムの喪失等)時の放射性物質の放出移行 評価を含めた施設の総合的な安全性解析を行う際に必要不可欠な評価手法と推奨デー タが具体的なサンプル問題とともに示されている。評価手法としては、詳細評価手法 とともに簡易評価手法が記載されており、記載されている推奨データと簡易評価手法 を適宜組み合わせることで、極めて簡便に事故時の安全性を評価することが可能とな る。核燃料施設において想定される火災事故に関しては、様々な可燃性物質の燃焼時 の発熱速度や煤煙発生率等のデータ、質量・エネルギー放出速度の評価式、さらに、 燃焼時の放射性物質の放出速度の評価式等が記載されている。NUREG-1320 では、 火災事故時の簡易評価手法として、Tewarson のモデルに基づく評価手法の使用を推 奨している。この評価手法では、定常燃焼時の熱収支に基づいて燃焼物質の質量消費 速度 M_b (kg/s)を求め、その M_b に比例定数 Xa あるいは Xc と理論燃焼熱 Ht (J/kg)を 乗ずることでエネルギー放出速度 Q (J/s)を評価するものである。

$Q_a = X_a \times H_t \times M_b$	(4.3.2)
$Q_c = X_c \times H_t \times M_b$	(4.3.3)

ここで、 \hat{Q}_a (J/s)及び \hat{Q}_c (J/s)は、それぞれ、火災からの実際の放熱速度(Actual heat release from fire)及び燃焼ガス中での対流による発熱速度(the amount of convective heat generated (heat in the combustion gases))である。上述のように、 NUREG-1320 には、様々な燃焼物質に対するこれらの燃焼パラメータが推奨値とし て記載されており、アクリル(Polymethylmethacrylate)については以下の値が挙げ られている。

 $\begin{array}{ll} H_t &= 2.5 \times 10^7 \ J/kg \\ X_a &= 0.94 \end{array}$

 $X_c = 0.64$

仮に、アクリルの燃焼による火炎からの輻射の寄与 Q_r が、 Q_a から Q_c を差し引いた分 として考えられるとした場合、 M_b に乗ずる比例定数は(X_a - X_c)× H_t となり、その値は、 7.5×10⁶ J/kg と計算される。上述のように図 4.3.2 では、単位質量減少当りの輻射熱 流束の平均値として、約 9.4×10⁷ J/kgm² が得られた。この値は、「火災時ソースタ ーム実験装置」の燃焼セルに設置した輻射熱流束センサー表面での輻射熱流束に基づ いて計算されているため、火炎表面から放射される単位表面積当りの輻射熱流束とは 厳密には異なる。しかしながら、輻射熱流束センサーは火炎の直近に設置されている ことを考慮して、ここでは、この輻射熱流束センサーで計測された単位面積当たりの 輻射熱流束が火炎表面からの値と等しいものとして仮定することとした。火炎の形状 として、火炎の高さが燃焼面の直径(すなわち 100 mm)の 1.5 倍となる円筒形であ ると仮定した。なお、この火炎高さについては、実際の燃焼試験にて目視にて観察し た火炎高さとほぼ一致している。この円筒形の側面から輻射熱が放射されるものと考 えると、図 4.3.1 に示した輻射熱流束に円筒形の火炎の側面積(4.7×10⁻² m²)を乗ず ることで、火炎から放射される単位質量減少当りの輻射熱流束を約 4.4×10⁶ J/kg と評 価することができる。この値は、上述の NUREG-1320 から評価された値である 7.5× 10⁶ J/k に近い。ここでの評価では、上述のように火炎の形状を円筒形と仮定して放熱 面積を計算している。実際には、火炎の形状は複雑であり、放熱面積はさらに大きい ものと考えられる。仮定する放熱面積を大きくすると、単位質量減少当りの輻射熱流 束も比例して大きくなる。また、4.3.3 で後述するように、燃焼物質に対する給気流量 のよってもこの単位質量当たりの輻射熱流束は異なる。この単位質量減少当りの輻射 熱流束という値は、燃焼に伴う質量減少速度から輻射によって放熱されるエネルギー 放出速度を評価解析する上で非常に重要なパラメータである。火炎の画像解析を行う などして、火炎の放熱面積を詳細に解析評価することで、より詳細な単位質量減少当 りの輻射熱流束を導出する必要がある。



図 4.3.1 アクリルの燃焼に伴う質量減少速度評価結果と輻射熱流束測定結果



図 4.3.2 アクリルの燃焼に伴う単位質量減少当りの輻射熱量評価結果

4.3.2 模擬放射性物質及び煤煙の放出挙動

(1) Eu₂O₃の放出速度及び煤煙化率の評価結果

アクリルの燃焼に伴う模擬放射性物質(Eu₂O₃)及び煤煙の放出挙動の評価を行った。まず、試験-2と試験-3の比較により、Eu₂O₃の存在形態の違いによる、Eu₂O₃及び煤煙の放出挙動に対する影響を観察した。試験-3は2枚のアクリルペレットの間にEu₂O₃を添加した上で、アクリル上部表面を着火させた。アクリルの燃焼の進展によって燃焼面が下方に低下し、Eu₂O₃が次第に火炎に晒されていく事象を考慮したものである。これは、まずMOXに汚染されていない表面で着火し、次第にその近傍のMOXによって汚染された面へ燃焼が進展していく場合を想定している。試験-2及び試験-3で得られた Eu₂O₃の放出速度の経時変化を図4.3.3に示す。アクリル上表面にEu₂O₃が存在していた場合(試験-2)では、Eu₂O₃の放出速度は着火直後に最大となり、その後急激に放出速度は低下した。それに対して、試験-3におけるEu₂O₃の放出速度は、試験-2の結果と比べて全体的にブロードとなった。これは、試験-2ではEu₂O₃が徐々に燃焼面に晒されていくためと考えられる。それぞれの場合のEu₂O₃の最大放出速度は、試験-2で約7.7×10⁶ kg/m²s、試験-3で約4.2×10⁶ kg/m²s であった。Eu₂O₃の

放出速度については、燃焼面積で除することで規格化して表している。また、以下の 式で表す全試験時間で平均した Eu₂O₃の平均放出率は、試験-2 で約 2.4%、試験-3 で 約 1.8%であった。

$$Eu_2O_3 の平均放出率 = \frac{Eu_2O_3 の全捕集量}{Eu_2O_3 の全添加量} \times \frac{防煙ガラス内給気流量}{メンブレンフィルタへの捕集流量} (4.3.4)$$

なお、試験-4 において、Eu₂O₃ をアクリルの下表面に添加した場合の試験を実施した が、Eu₂O₃ の有意な放出は認められなかった。これは、Eu₂O₃ が燃焼面に晒させる時 間帯では燃焼が穏やかになっているためと考えられる。本試験では、燃焼に伴う煤煙 の放出挙動の評価に際して、以下の式で定義した、煤煙化率という値を用いることと した。

煤煙化率 =
$$\frac{$$
煤煙捕集重量
燃焼物質の質量減少量 × $\frac{$ 防煙ガラス内給気流量
メンブレンフィルタへの捕集流量 (4.3.5)

図 4.3.4 に示したように試験-3 における煤煙化率は、Eu₂O₃の放出速度が最大となった時間帯で逆に極小値を示した。その後、Eu₂O₃の放出速度が低下するに従って、煤煙化率は増大し、燃焼の収束とともに再度低下した。試験-2 でも煤煙化率が最大値を示した時間帯は Eu₂O₃の放出速度が最大となった時間よりも若干後半にずれている。このことは、燃焼面に Eu₂O₃ が存在する場合には煤煙の発生が抑えられる傾向があることを意味しているものと考えられる。また、試験時間全体で求めた平均の煤煙化率は、試験-2 で約 0.16%、試験-3 で約 0.13%とほぼ同じ値であった。

また、クロロプレンゴムの共存の影響に係る評価結果を図 4.3.5 及び図 4.3.6 に示す。 試験-7 では、何らかの原因によりアクリルパネル部分が燃焼し、その燃焼がグローブ ボックスに設置してあるクロロプレンゴム製のグローブにまで延焼していった場合を 想定しており、2枚のアクリルペレット間に敷設するクロロプレンゴムの面積を半分 にすることで、クロロプレンゴムが存在する2枚のアクリルの境界に燃焼が進展した 場合でも、アクリルの燃焼面が存在し、燃焼が継続する場合を模擬している。全体的 な傾向として、クロロプレンゴムがない試験-3の結果に比べて、Eu2O3の放出量は低 く(放出速度の最大は約 3.0×10⁻⁶ kg/m²s、平均放出率は約 0.65%)、煤煙化率は逆 に高く(最大は約 0.46%、平均は約 0.24%)評価された。クロロプレンゴムは難燃性 であり、通常の空気雰囲気下では燃焼しない。そのため燃焼がクロロプレンゴムが存 在する 2 枚のアクリルペレット間に至るとクロロプレンゴムの存在によって燃焼の進 行が抑えられ、その結果、Eu2O3の放出が抑制されたものと考えられる。一方で、ク ロロプレンゴムが火炎に晒された場合には若干の燃焼が生じ、その結果比較的大量の 煤煙が生じたものと考えられる。このようにクロロプレンゴムが燃焼面に存在する場 合には、燃焼の進行、すなわち激しさは抑制される傾向があるが、一方で比較的大量 の煤煙が放出されることが示唆された。この点は、施設が有する事故時の動的閉じ込

め機能の経時変化(特に換気系フィルタへの付加)を評価する上で重要な因子となる ものと考えられる。

このように、本試験では、MOXの模擬物質として Eu₂O₃ を使用し、燃焼時の放出 速度や平均放出率等を評価した。しかし、4.2.2 で述べたように、機械的な外力が加え られた場合、Eu₂O₃ は MOX と比べてより多く舞い上がる傾向を有しているものと考 えられるが、一方で、UO₂ の U₃O₈ への酸化に伴う微粒子化の報告もあるため、MOX に対する Eu₂O₃ の模擬性については、密度のみの比較ではなく、燃焼に伴う粒子径に ついても考察する必要があるものと考えられる。本試験で得られた Eu₂O₃ の放出速度 や平均放出率を実施設に対する火災時の安全性評価に適用する場合には、この点に注 意を払う必要がある。

(2) 煤煙の粒子径分布の評価結果

図 4.3.7 及び図 4.3.8 にアクリルの燃焼に伴う煤煙の粒子径分布の測定結果を示す。 これらの粒子径分布は、ロープレッシャーカスケードインパクタを用いて計測したも のであり、重量基準の粒子径分布である。図 4.3.7 は、アクリル単体の場合(試験・1) とアクリル上表面に Eu₂O₃ を添加した場合(試験・2)の比較を示している。(1)で考察 したように、メンブレンフィルタによる捕集結果からは、燃焼面に Eu₂O₃ が存在する 場合には、煤煙の放出が抑制される傾向があることがわかった。図 4.3.7 の粒子径分 布測定結果でも、試験・2 における煤煙の濃度は、試験・1 における濃度よりもほぼ全粒 子径範囲で低く計測されており、(1)での考察と一致する結果となっている。

煤煙粒子径分布に対するクロロプレンゴムの共存の影響に係る評価結果を図 4.3.8 に示す。試験-5 では、実際にグローブボックスに設置され使用されているクロロプレ ンゴム製のグローブからアクリルの燃焼面に合わせて 100 mm φの円形に切り取った ものを2枚のアクリルペレットの間にはさんだものを使用した。クロロプレンゴムは 難燃性であり、通常の空気雰囲気下では燃焼しない。この試験条件は、何らかの原因 によりアクリルパネル部分がまず燃焼し、その燃焼がグローブボックスに設置してあ るクロロプレンゴム製のグローブにまで延焼していった場合を想定している。また、 試験-6 では、2枚のアクリルペレット間に敷設するクロロプレンゴムの面積を半分に することで、クロロプレンゴムが存在する2枚のアクリルの境界に燃焼が進展した場 合でも、アクリルの燃焼面が存在し、燃焼が継続する場合を想定している。図 4.3.8 では、クロロプレンゴムが存在するとアクリル単独の場合と比べて発生する煤煙の濃 度が増大することがわかる。試験-1と試験-5を比較すると、試験-5の方が煤煙の濃度 はほぼ一桁高い。ただし、試験-5 では、2枚のアクリルの間をクロロプレンゴムで完 全に覆ったため、燃焼の進展はこのクロロプレンゴム部分で停止し、クロロプレンゴ ムの下層のアクリルペレットには燃焼は及ばなかった。この点を考えるとクロロプレ ンゴムは、燃焼物と接し共存する場合には、比較的大量の煤煙を放出するが、クロロ プレンゴムの存在によって燃焼の進展は完全に妨げられるものといえる。なお、図

4.3.8 に記載した試験-5 及び試験-6 での捕集時間帯は、燃焼が進展し、燃焼面がクロ ロプレンゴムの敷設位置に及んでいる時間帯に対応している。試験-1 に関しては、燃 焼がほぼ定常であった時間帯での捕集結果を示している。

試験・1 と試験・5 で得られた煤煙粒子の重量基準の対数確率分布図を図 4.3.9 に示す。 図 4.3.8 に示した煤煙の粒子径分布が対数正規分布に従うと仮定すると、各粒子径分 布計測結果に対して、煤煙の 50%質量中央径は、試験・1 に対して 0.064 µm 及び試験・ 5 に対して 0.12 µm と計算された。また、両者ともに幾何標準偏差は 5.8 であった。 このように燃焼面にクロロプレンゴムが共存する場合には、上述のように放出される 煤煙濃度の増加のみならず、煤煙の平均粒子径も若干ながら大きくなる傾向があると いえる。



図 4.3.3 アクリルの燃焼に伴う共存 Eu₂O₃放出速度評価結果 (Eu₂O₃の存在形態の影響)



図 4.3.4 アクリルの燃焼に伴う煤煙化率評価結果(Eu2O3の存在形態の影響)



図 4.3.5 アクリルの燃焼に伴う共存 Eu₂O₃ 放出速度評価結果 (クロロプレンゴム共存の影響)



図 4.3.6 アクリルの燃焼に伴う煤煙化率評価結果(クロロプレンゴム共存の影響)



図 4.3.7 アクリルの燃焼に伴い発生する煤煙の粒子径分布測定結果(Eu2O3 共存の影響)



図 4.3.8 アクリルの燃焼に伴い発生する煤煙の粒子径分布測定結果 (クロロプレンゴム共存の影響)



図 4.3.9 アクリルの燃焼に伴い発生する煤煙の粒子径評価結果 (クロロプレンゴム共存の影響)

5. 火災時のグローブボックス閉じ込め機能劣化の評価モデルの検討

5.1 概要

平成 17 年度及び平成 18 年度の受託研究においては、DTG 等の熱分析装置を用い て、窒素雰囲気下及び空気雰囲気下でのグローブボックス構成部材の熱分解に係る吸 発熱反応の反応速度データを取得してきた。そしてこれらの測定結果をもとに各物質 の吸発熱反応が生じる温度範囲を定義するとともに各温度領域に対応する吸発熱反応 に係る反応速度データを導出した。

火災事故時には、速やかな消火等の対応が施されることとなるが、消火等の実際の 対応に要する時間的要因によって、その後の火災事象の進展とそれによる閉じ込め機 能の劣化の進行の度合いが大きく影響を受けることとなる。火災事故時の静的閉じ込 め機能劣化の経時変化を定量的に評価することができれば、これらの事故対応に必要 な時間的余裕の評価にも適用することができ、その結果、事故シナリオと関係付けた 具体的な事故対応のマニュアル化等のソフト面を含めた施設の詳細安全設計にも資す ることができるものと考えられる。そこで、火災事故時のグローブボックス構成部材 の熱分解の進行によるグローブボックス自体の静的閉じ込め機能劣化の経時変化を定 量的に評価しうるモデルを検討するため、グローブボックスのパネル材として使用さ れるアクリルとポリカーボネートを取り上げ、これまで導出してきたこれら物質に関 する吸発熱特性データを用いることで、火災時のこれら物質の熱分解反応の進展の評 価を試みた。

5.2 評価モデル

仮定した評価体系の概要を図 5.2.1 に示す。アクリルあるいはポリカーボネート (以下、対象物質という。)の近傍で火災が発生し、その火炎からの輻射熱がこれら 対象物質に与えられ、それによって対象物質の温度上昇と熱分解反応が引き起こされ るものと考えた。前報³⁾では、

- ① 対象物質へ輻射熱量は、火炎からの輻射熱流束に対象物質の輻射伝熱面積を乗ずる ことで計算される。
- ② 対象物質の質量及び比熱を用いて、火炎からの輻射及び吸発熱反応に伴う温度変化 を計算する。
- ③ 対象物質からの放熱は無視し、与えられた輻射熱はすべて温度上昇に寄与するもの と仮定する。
- ④ 対象物質の温度は均一に上昇するものと仮定する。

という仮定に基づき、対象物質が示す吸発熱反応温度領域毎に、以下の(5.2.1)~ (5.2.4)式を連立させ、各領域における質量減少と吸発熱量を計算することとした。

$$\frac{\Delta W_{S}}{\Delta t} = A_{i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT_{S}}\right) W_{S}$$
(5.2.1)

$$Q_{R,i} = -\Delta H_i \frac{\Delta W_S}{\Delta t}$$
(5.2.2)

$$T_{S} = T_{S} + \frac{\left(R_{h} \times S + \sum Q_{R,i}\right) \times \Delta t}{W_{S} \times C_{P}}$$
(5.2.3)

$$W_{S} = W_{S} - \Delta W_{S} \tag{5.2.4}$$

ここで、

- Ws : 対象物質の質量 (kg)
- Ts : 対象物質の温度(K)
- **Δt** :時間変化量 (s)
- **ΔWs** : **Δt** 間における質量減少量 (kg)
- Ea,i : 吸発熱反応温度領域 i における吸発熱反応の活性化エネルギー (J/mol)
- Ai : 吸発熱反応温度領域 i における吸発熱反応の頻度因子(1/s)
- R : 気体定数 (J/molK)
- Q_{R,i}: :吸発熱反応温度領域iにおける吸発熱反応に伴う吸発熱速度(W)
- ΔHi :吸発熱反応温度領域 i における吸発熱反応に伴う吸発熱量 (J/kg)
 (発熱反応の場合マイナスの値)

R_h : 火炎からの輻射熱流束 (W/m²)

- S:対象物質の輻射の受熱面積 (m²)
- Cp : 対象物質の比熱 (J/kgK)

である。対象物質が示す各吸発熱反応温度領域 i における E_{a,i}、A_i、ΔH_i は、平成 17 年度の受託研究で取得した窒素雰囲気での DTG 測定結果を用いた。また、火炎から 対象物質に与えられる輻射熱流束 (= R_h)の経時変化としては、平成 17 年度受託研究 で実施した予備的な「燃焼基礎試験」で得られた火炎からの輻射熱流束を基準値とし て用いることとし、対象物質の熱分解反応の進行に対する火炎からの輻射熱流束の大 きさの影響を検討するため、対象物質に与えられる輻射熱流束の大きさについて、基 準値、基準値×2.5、基準値×5 の 3 ケースを想定した。このようなモデルを用いるこ とで、対象物質の近傍で火災が発生した場合の対象物質の温度上昇や質量減少の経時 変化を定性的に矛盾なく評価することができた。

しかしながら、上述の前報での仮定では、対象物質からの放熱は無視しているため、 対象物質の温度上昇とそれに基づく熱分解の進行による質量減少の進展の速さは、実 条件よりもかなり大きく評価されていることが予想される。また、対象物質の温度は 均一に上昇するものと仮定しているが、実際には火炎に面している面等で局所的な温 度上昇が生じ、その部分から急速な熱分解が進行することが予想されるため、この点 に関しても実際の対象物質の温度上昇及び質量減少挙動を十分表現できていないこと が考えられる。そこで本報では、前報で述べた評価モデルをベースとした上で、対象 物質の厚み方向を任意の層数 (j=1~n) に仮想的に分割し、火炎に暴露した対象物質 の最内層面 (j=1) に対してのみ火炎から輻射熱が加えられ、順次、外側の層へ伝熱に より熱が伝達するものと考えた。火炎からの輻射を受熱している層の質量が熱分解に よって全量失われた場合には、その次の層が火炎からの輻射を受熱するものと考えた。 さらに、対象物質の最外層面 (j=n) からの自然対流熱伝達による放熱を考慮すること とした (図 5.2.1 参照)。これらの仮定を踏まえ、各層毎に以下の式を連立し、各層 における対象物質の温度上昇及び熱分解による質量減少の経時変化を計算した。

$$\frac{\Delta W_{S,j}}{\Delta t} = A_i \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT_{S,j}}\right) W_{S,j}$$
(5.2.5)

$$Q_{R,i,j} = -\Delta H_i \frac{\Delta W_{S,j}}{\Delta t}$$
(5.2.6)

$$T_{S,j} = T_{S,j} + \frac{\left(R_h \times S + Q_{io,j} + \sum Q_{R,i,j}\right) \times \Delta t}{W_{S,j} \times C_P}$$
(5.2.7)

$$Q_{io,j} = \left(\frac{\left(T_{S,j-1} - T_{S,j}\right)}{L_{j-1,j}} - \frac{\left(T_{S,j} - T_{S,j+1}\right)}{L_{j,j+1}}\right) \times S - h_{C} \times \left(T_{S,j} - T_{OUT}\right) \times L_{C}$$
(5.2.8)

$$W_{S,j} = W_{S,j} - \Delta W_{S,j}$$
 (5.2.9)

ここで $Q_{io,j}$ (W)は、j 層の入出熱量である。 $L_{j^{-1},j}$ 及び $L_{j,j^{+1}}$ はそれぞれ、j⁻¹ 層と j 層間 及び j 層と j+1 層間の伝熱距離 (m)である。本報では、各層の対象物質は、熱分解の 進行によって、面積を一定に保ちながら奥行き方向に厚みを減少させていくものと考 えている。すなわち、各層における伝熱面積は、時間に拠らず常に輻射の受熱面積と 同じ S のまま推移するもの仮定した。このように考えると、ある時刻における各層の 厚みは、その時刻での $W_{s,j}$ を密度で除しさらに S で除することで計算される。 $L_{j^{-1},j}$ 及 び $L_{j,j^{+1}}$ は、このように計算された各時刻における各層の厚みの 1/2 の厚みの和(例え ば $L_{j^{-1},j}$ であれば j⁻¹層の厚みの 1/2 と j 層の厚みの 1/2 の和)として計算することとし た。また、(5.2.8)式中の第2項 (= $h_c \times (T_{s,j} \cdot T_{out}) \times L_c$)は、着目している層が最外層

(すなわち j=n)の場合にのみ考慮される放熱による寄与分である。ここで hc (W/m^2K) は総括伝熱係数、Tour (K)は外界の温度である。また、Lc (m)は代表長さで あり、本報では、S の平方根で計算される値を用いることとした。hc は、以下の自然 対流による伝熱に係る以下の式で計算した ¹¹⁾。

$$h_{\rm C} = \frac{{\rm Nu} \times {\rm k}_{\rm f}}{{\rm L}_{\rm C}} = \frac{\left(0.59 \times {\rm Ra}^{1/4}\right) \times {\rm k}_{\rm f}}{{\rm L}_{\rm C}}$$
(5.2.10)

$$Ra = \left\{ L_{C}^{3} \times \left(T_{S,j} - T_{OUT} \right) \right\} \times 1.45 \times 10^{8} \times \left(\frac{T_{f}}{273} \right)^{-4.59}$$
(5.2.11)

$$k_{f} = 0.024 \times \left(\frac{T_{f}}{273}\right)^{0.82}$$
(5.2.12)
$$T_{f} = \frac{T_{S,j} + T_{OUT}}{2}$$
(5.2.13)

なお、本報での評価モデルでは、(5.2.7)式中の R_h×S の項は、火炎に暴露され火炎からの輻射熱流束を直接受けている層の場合のみに考慮される。



図 5.2.1 評価に用いた体系

5.3 試計算

5.3.1 試計算条件

 $\mathbf{2}$

対象物質の形状は、実施設のグローブボックスで使用されているパネル材の形状を 踏まえて、1 cm の厚みを有する一辺 10 cm 四方の正方形と仮定した。平成18年度試 験では「燃焼基礎試験」としての位置付けで、共存する模擬放射性物質の存在形態等 をパラメータとしたアクリルを対象とした燃焼試験を実施し、火炎からの輻射熱流束 や燃焼に伴う質量減少、あるいは、煤煙や模擬放射性物質の放出挙動に関するデータ を取得した。本報では、火炎から対象物質に対して与えられる輻射熱流束として、図 4.3.1 に示した、アクリル (100 mm $\phi \times 15$ mmt のペレット状)の燃焼に伴って放射 された輻射熱流束測定結果を用いることとした。図 4.3.1 に示した輻射熱流束測定値 を時間テーブル化することで、5.2 で述べた Rh の経時変化を表した。適用に際しては、 対象物質の熱分解に対する火災規模の影響を検討するため、図 4.3.1 に示した輻射熱 流束(以下、基準値という。)をそのまま入力項とする場合と、この基準値を 2.5 倍 及び 5 倍した場合の3通りの輻射熱流束条件を適用することとした。平成17年度及 び平成18年度に実施した「熱特性基礎試験」より得られた吸発熱反応の速度定数デ ータを適用し、以下の式を連立するともに繰り返し計算を行うことで、各層毎の温度 変化と質量減少を計算した。アクリル及びポリカーボネートの Cp としては、それぞれ、 1.5 J/kgK 及び 1.2 J/kgK を用いた。また、Ea 及び A については、平成 17 年度及び平 成 18 年度試験で導出した値を用いた。表 5.3.1 に、評価に用いた反応速度定数データ を各年度の調査報告書より転載して示す。また、対象物質が存在する雰囲気の温度は 25 ℃で一定と仮定した。

本評価モデルでは対象物質を厚み方向に任意の層に分割して各層毎に熱分解に伴う 吸発熱と質量減少を評価する。以下の計算では、この層数を5として計算を行った。 本評価で想定した対象物質の初期の厚みは1 cm であるので、本評価で考慮する各層 の初期の厚みは2 mm に相当することとなる。

5.3.2 試計算結果及び考察

窒素雰囲気下での対象物質の厚みの経時変化についての評価結果を図 5.3.1 に示す。 図 5.3.1 には、対象物質に与えられる火炎からの輻射熱流束の経時変化(すなわち基 準値)を併記した。図 5.3.1 に示した評価結果は、この基準値を仮想的に 5 倍した場 合の結果である。表 5.3.1 に記したように、アクリルはポリカーボネートと比べて低 温側から熱分解反応を生じるため、ポリカーボネートと比べて早い時間から熱分解反 応の進行に伴う厚みの減少が生じ、さらに約 15 分強後には全量の質量が失われるとい う結果となった。それに対して、アクリルと比べてかなり高温から熱分解が開始する ポリカーボネートは、この輻射熱流束条件でも全量が熱分解するまでには至らないと いう結果となった。この傾向は前報にて言及したもの³と一致する。

表 5.3.1 に示した平成 18 年度に取得した空気雰囲気下での対象物質の熱分解特性デ ータを用いることで、空気雰囲気下での対象物資の厚みの減少挙動の評価を行った。 図 5.3.2 にアクリルの厚みの経時変化の評価結果を示す。基準値を用いた場合(図中 では Rhと表現)でも、輻射熱流束の増加とともにアクリルは熱分解により厚みを減少 させていくが、約 30 分以降での輻射熱流束が低下するに従って、厚みの減少も徐々に 停止する。表 5.3.1 に示したようにアクリルは約 240 ℃付近から大きな吸熱を伴う熱 分解反応が進行し質量あるいは厚みが減少していく。図 5.3.2 における約 30 分以降の 厚みの減少の停止は、輻射熱流束が低下することによりアクリルに与えられるエネル ギーが減少していくことに加え、本報での評価モデルでは、対象物質の最外層からの 放熱を考慮しているため、熱分解反応を生じる温度領域以下までアクリルの温度が低 下したためであると考えられる。一方で、輻射熱流束として、基準値を 2.5 倍した場合(図中では $R_h \times 2.5$ と表現)と基準値を 5 倍した場合(同じく $R_h \times 5$ と表現)のいずれの場合でもアクリルの厚みは急激に減少し、 $R_h \times 2.5$ の場合では約 30 分、 $R_h \times 5$ の場合では約 15 分後に厚みがゼロとなり、全量が失われるという結果となった。これらは、アクリルの温度が熱分解反応を引き起こす温度領域まで上昇し、熱分解反応が進行した結果である。輻射熱流束の大きさが大きいほど、アクリルの厚みの減少の割合が大きく、その分、アクリル、すなわちグローブボックスパネルが有する静的閉じ込め機能の喪失までの時間が早まることが評価できている。

表 5.3.1 に示したように、アクリルは、窒素雰囲気下及び空気雰囲気下ともに、熱 分解反応としては、約240℃付近からの吸熱反応が主となり、急激な発熱反応は認め られない。このような場合には、輻射熱流束が加えられ温度が熱分解反応領域まで加 熱され熱分解が進行したとしても、自己の吸熱によってそれ以上の温度の上昇が抑制 されるため、その質量減少の挙動は比較的緩やかで、かつ、加えられる輻射熱流束の 大きさに依存したものとなるものと考えられる。一方、ポリカーボネートは、表 5.3.1 にまとめられているように、窒素雰囲気下では約 450 ℃付近から大きな吸熱反応のみ を示すのに対して、空気雰囲気下では逆に、約 400 ℃付近から大きな発熱反応を示す ことが測定されている。このように発熱を伴う熱分解が進行する場合には、その自己 発熱によって温度上昇が輻射による入熱による寄与に加えて加速される可能性があり、 その場合、熱分解による質量減少がより促進される可能性が考えられる。特にポリカ ーボネートは熱分解を生じる温度自体は約 400 ℃付近と比較的高温であるため、その 温度に至るまでは熱分解は抑えられるが、一旦、温度が熱分解反応領域に入ると、こ の自己発熱によって温度の上昇が加速され、いわば"暴走的な"熱分解反応と急激な 質量減少が引き起こされることが予想される。図 5.3.3 にポリカーボネートの空気雰 囲気下での熱分解に伴う厚みの減少の評価結果を示す。ポリカーボネートに加えられ る輻射熱流束として基準値を適用した場合(Rh と表現)では、ポリカーボネートの温 度が熱分解を生じるために必要な温度領域まで上昇しなかったため、厚みの減少は見 られない。一方で、輻射熱流束として、基準値を 2.5 倍した場合(R_h×2.5 と表現)と 基準値を 5 倍した場合(R_h×5 と表現)では、輻射熱流束の増加とともに急激に厚み の減少を生じ、R_h×2.5 の場合には約 13 分後、また、R_h×5 の場合には約 8 分後に全 量が失われるという結果になった。

ポリカーボネートはアクリルとの間でグローブボックスのパネル材として使用され る観点からの優位性について比較検討が為される材質である。表 5.3.1 に示したよう に、ポリカーボネートは、熱分解開始温度がアクリルよりも極めて高いことに加え、 自己消炎性を有しているため、一般的には、耐熱性の観点からはアクリルに対して優 位性を持っているものと認識されている。しかしながら本報での検討の結果では、空 気雰囲気下での火災の近傍に存在していた場合には、その火災の規模(すなわち与え られる輻射熱量の大きさ)によっては、ポリカーボネートの閉じ込め性は、アクリル よりも時間的に早く失われる可能性があることが示された。本評価によって、様々な 条件に基づいてパネル材の閉じ込め性が失われるまでの時間が、定量的に明らかにす ることができれば、火災への対応に必要な猶予時間等を定量的に見積もることができ、 事故時の対応のマニュアル化や平常時の保安条項を規定する際に対して、具体的な知 見として資することが可能となるものと考える。また、使用される雰囲気条件、予測 する火災規模(火炎からのパネル材の距離)等より具体的な条件を反映させたグロー ブボックスのパネル材の選定に対して有用な知見を提供できるものと考える。

窒素雰囲気条件(平成17年度成果)3) 空気雰囲気条件(平成18年度成果) 対象物質 Ea А ΔH Ea ΔH А 温度範囲 温度範囲 (J/mol) (1/s)(J/mol) (J/kg) (1/s)(J/kg)約 150℃~ 約130℃~ 1.42×10^{5} 2.16×10^{14} 1.1×10^{5} 9.77×10^{4} 1.33×10^{10} -3.5×10^{5} 約190℃ 約 190℃ 約 235℃~ 約 240℃~ アクリル 1.10×10^{5} 3.08×10^{8} 4.4×10^{5} 9.56×10^{4} $1.58 imes 10^{7}$ $7.1 imes 10^{5}$ 約 290℃ 約 380℃ 約 330℃~ 1.84×10^{5} 9.49 × 10¹² 1.0×10^{6} 約 400℃ 約 400℃~ 約 450℃~ 1.42×10^{5} 2.16 × 10¹⁴ $4.0 imes 10^5$ $1.15\! imes\!10^5$ 4.81×10^{3} -2.3×10^{6} 約 530℃ 約 530℃ ポリカー ボネート 約 530℃~ 約 560℃~ 1.10×10^{5} 3.08×10^{8} 1.1×10^{8} 8.14×10^{4} $1.74 imes 10^2$ -9.0×10^{6} 約 1,200℃ 約 620℃

表 5.3.1 評価に使用した熱特性データ (平成 17 年度及び平成 18 年度受託研究成果)



図 5.3.1 アクリル及びポリカーボネートの熱分解の進行による 厚みの経時変化に係る評価結果(窒素雰囲気下)



図 5.3.2 アクリルの熱分解の進行による厚みの経時変化に係る評価結果 (空気雰囲気下)



図 5.3.3 ポリカーボネートの熱分解の進行による厚みの経時変化に係る評価結果 (空気雰囲気下)

6. 結 言

MOX燃料加工施設に対する安全審査及び後段規制に資することを目的として、同 施設内で想定される火災事故時の施設が有する閉じ込め性能を定量的に評価するため の基礎データを取得した。本報は、JNES からの受託研究である「平成 18 年度 MOX 燃料加工施設火災時ソースターム試験」にて取得した知見の一部をまとめたものであ り、さらに、これら知見を組み合わせることでグローブボックス火災時の静的閉じ込 め機能劣化の経時変化を評価するための解析モデルの検討を行ったものである。本報 は、上記の受託研究の成果の内、グローブボックスのおける構成割合が最も高く、そ のため GB の閉じ込め性能に対して相対的に大きな影響を及ぼすと考えられるパネル 材 (アクリル、ポリカーボネート)を主に取り上げ、これらの燃焼特性及び熱分解特 性に係る評価結果について言及した。

「熱特性基礎試験」において実施した空気雰囲気下におけるポリカーボネートの DTG 測定結果では、前報で述べた窒素雰囲気下での測定結果³⁾とは逆に、発熱をとも なう熱分解反応を生じることがわかった。発熱反応が生じることは、外部からの入熱 によって加熱され温度が上昇した場合、自己の発熱によって温度上昇がさらに加速さ れる可能性があり、その場合、熱分解による質量減少がより促進される可能性が考え られる。アクリル及びポリカーボネートについて、各温度領域で観測された吸発熱反 応に対する反応速度データを導出するとともに、導出した反応速度データと実測した 吸発熱量を組み合わせることで、温度上昇に伴う吸発熱速度及び質量減少のシミュレ ーションを行った。吸発熱速度については、吸発熱ピークの絶対値については必ずし もよく模擬することはできなかったが、全体的な吸発熱及び質量減少の傾向は模擬で きたものと考える。昇温速度や試料量等の試験条件を最適化すること等により、複数 組み合わさった吸発熱反応を極力分解するとともに、それぞれを独立した反応として 捉えることで、実測データをよりよくシミュレートし得る評価データを導出すること が今後の課題である。グローブボックス構成部材の熱分解特性に対するガンマ線照射 の影響については、ポリカーボネートについては、ほぼ影響がないことを確認した一 方で、アクリルについては、窒素雰囲気下及び酸素雰囲気下共に、照射前後の熱分解 特性が変化することが確認された。ポリカーボネートは照射によって変色や強度的な 大きな変化が引き起こされたのにもかかわらず、熱分解特性に対するガンマ線照射の 影響が認められなかった。ただし、窒素雰囲気下での約 530 ℃~約 1,200 ℃の温度 領域での大きな吸熱ピークが示す吸熱量自体は照射後の試料の方が若干小さくなって おり、その分何らかの発熱が生じている可能性もある。

「燃焼基礎試験」においては、アクリルの燃焼に伴って形成される火炎からの輻射 熱流束と燃焼に伴う質量減少に関する測定結果から、燃焼に伴う質量減少速度を計算 するとともに単位質量減少当りの輻射熱流束を評価した。その結果、評価結果は NUREG-1320¹⁰において推奨されているデータとほぼ一致することがわかった。この 単位質量減少当りの輻射熱流束という値は、燃焼に伴う質量減少速度から輻射によっ て放熱されるエネルギー放出速度を評価解析する上で非常に重要なパラメータである と考える。火炎の画像解析を行うなどして、火炎の放熱面積を詳細に解析評価するこ とで、より詳細な単位質量減少当りの輻射熱流束を導出する必要がある。また、 Eu2O3の存在形態やクロロプレンゴムの共存形態をパラメータとしてアクリルの燃焼 試験を実施し、燃焼に伴う Eu2O3や煤煙の放出挙動を観察し、これらの放出速度の経 時変化や平均の放出率等を評価した。クロロプレンゴムが共存する場合には、難燃性 であるクロロプレンゴムによって燃焼が抑えられるため、Eu2O3の放出速度は低くな るが、逆に煤煙の放出率は高くなる傾向があることを確認した。アクリルとクロロプ レンゴムが共存する場合には、アクリル単独が燃焼する場合より、50%質量中央径が 若干ながら大きい分布にシフトすることが示されたが、いずれの場合でも、その 50% 質量中央径は約 0.1 μm 程度であり、放出される煤煙の粒子径は非常に小さいことがわ かった。煤煙の発生挙動は、換気系フィルタの健全性評価に対して重要な知見となる ため、さらに詳細な検討を行い定量的な情報を取得・整備していくことが重要である。

これらの知見に基づき、火災事故時のグローブボックス構成部材の熱分解の進行に よるグローブボックス自体の静的閉じ込め機能劣化の経時変化を定量的に評価しうる モデルを検討するため、グローブボックスのパネル材として使用されるアクリルとポ リカーボネートを取り上げ、これまで導出してきたこれら物質に関する吸発熱特性デ ータを用いることで、火災時のこれら物質の熱分解反応の進展の評価を試みた。その 結果、熱分解開始温度が高い点及び自己消炎性を有する点等から、耐熱性の観点にお いて、アクリルに対して優位性を有するものと考えられてきたポリカーボネートは、 空気雰囲気下でかつ火災規模が大きい場合には、アクリルよりも早い時間で熱分解を 生じ、質量が失われる可能性があることが示された。この点については、より規模の 大きな実証的な試験を実施し、比較検討を行う必要があるものと考える。

今後は、燃焼物質に供給する給気中の酸素濃度をコントロールした状態で燃焼させ、 燃焼物質からの質量放出速度及びエネルギー(輻射熱流)放出速度等の熱流動ソース タームデータと放射性物質(模擬物質を使用)及び煤煙の放出ソースタームデータを 相互に関連付けながら定量的に取得する試験を実施する。本試験では、MOXの模擬 物質として Eu2O3 を使用して、燃焼に伴う共存物質の放出挙動を検討した。MOX を 構成する UO2 は、燃焼に伴い、U3O8 に酸化されるとともに微粒子化されることが報 告されている⁹。従って、MOX に対する Eu2O3の模擬性については、密度のみの比 較ではなく、燃焼に伴う粒子径についても考察する必要があり、この点は今後の検討 課題である。DTG 等の熱分析装置を用いた熱特性試験において、平成 17 年及び平成 18 年に実施した熱分析結果のうち、複雑な反応挙動を示した材質については、昇温速 度や試料量等の試験条件の最適化を試みることで、より定量的な知見を取得し信頼性 の向上を図っていく。また、平成 18 年度の試験で熱分解特性に対するガンマ線照射の 影響が確認された材質については、照射線量あるいは照射線量率等をパラメータとす る照射試験を実施することで、その熱分解特性への影響の度合いや、影響を発現する 照射条件等を検討する予定である。火災時のグローブボックス閉じ込め機能劣化の評 価モデルの検討においては、対象物質に与えられる輻射熱流束について実験値を適用 した。様々な規模の火災事故への適用性を考慮した場合には、火災事故時の熱流動を 詳細に解析し得る計算コードによる事故シナリオに応じた対象物質の温度上昇挙動評 価と結びつけた閉じ込め機能評価の実施が重要となる。ここでの評価モデルの定量性 と汎用性を高めるためには、これらの詳細な評価機能を付加していくことが必要であ る。このように閉じ込め機能劣化の経時変化を火災事象規模及び事象の進展と関連付 けた上で定量的に評価することができれば、例えば、施設の平常時における防火管理 のみならず事故時対応(対応に要する時間等)のマニュアル化等のソフト面を含めた 詳細安全設計に対しても有用な技術的知見を提供することが可能となるものと考える。

謝 辞

本研究の実施に際し、ご協力を頂いた千代田メインテナンス株式会社 田山 拓治氏 と貴重なコメントを頂いた土野 進氏及び梅津 博幸氏をはじめとした(独)原子力安全 基盤機構規格基準部の皆様に心から感謝いたします。

参考文献

- 原子力安全委員会、"ウラン・プルトニウム混合酸化物燃料加工施設安全審査指針"、 (2002.4).
- 2) 原子力安全委員会, "「ウラン・プルトニウム混合酸化物燃料加工施設に対する仮想的な臨界事故の評価について」について", (2002.4).
- 阿部 仁,渡邊浩二,田代信介,内山軍藏,"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 (2006.9).
- 4) 齋藤安俊, "物質科学のための熱分析の基礎", 共立出版株式会社、(1990.12).
- 5) 日本規格協会, "プラスチックの転移温度測定方法", JIS K 7121 (1987).
- 6) 日本規格協会, "プラスチックの転移熱測定方法", JIS K 7122 (1987).
- 7) 日本規格協会, "プラスチックの熱重量測定方法", JIS K 7120 (1987).
- 8) H.E.Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", Anal. Chem., 29[11], 1702 (1957).
- 9) J.H.Goode, "VOLOXIDATION REMOVAL OF VOLATILE FISSION PRODUCTS FROM SPENT LMFBR FUELS", ORNL-TM-3723 (1973).

- 10) J.E.Ayer et al., "Nuclear Fuel Cycle Facility Accident Analysis Handbook", NUREG-1320 (1988).
- 11) 藤田重文 編,"化学工学演習第2版", 東京化学同人株式会社 (1981.2).

表1. SI 基本単位 THE SI 基本単位

	名称	記号
長さ	メートル	m
質 量	キログラム	kg
時 間	秒	S
電 流	アンペア	А
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mo1
光 度	カンデラ	cd

衣 2. 莁平甲恒	を用いて衣される51祖立単位	200191
如去里	SI 基本単位	
和卫生	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立法メートル	m ³
速 さ , 速 度	メートル毎秒	m/s
加 速 度	メートル毎秒毎秒	m/s^2
波 数	毎 メ ー ト ル	m-1
密度 (質量密度)	キログラム毎立法メートル	kg/m ³
質量体積 (比体積)	立法メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m^2
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
(物質量の)濃度	モル毎立方メートル	mol/m^3
輝 度	カンデラ毎平方メートル	cd/m^2
屈 折 率	(数 の) 1	1

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

	表5.	SI	接頭語	
ant.	2010		T. 14	

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	э 9	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	с
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	Р	10^{-6}	マイクロ	μ
10^{12}	テラ	Т	10^{-9}	ナノ	n
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	р
10^{6}	メガ	М	10^{-15}	フェムト	f
10^{3}	キロ	k	10^{-18}	アト	а
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	Z
10 ¹	デ カ	da	10^{-24}	ヨクト	у

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

	51 租立单位					
組立量	名称	記号	他のSI単位による 表し方	SI基本単位による 表し方		
平 面 催	ラジアン ^(a)	rad		m • m ⁻¹ =1 ^(b)		
	フテラジアン(a)	(c)		m ² m ⁻² (b)		
		SI Ug		III • III -1		
		11Z N		S		
	ニュートン	N	. 9	m•kg•s~		
止、力、, 応力	パスカル	Pa	N/m²	m ⁻¹ • kg • s ⁻²		
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N•m	m ² • kg • s ⁻²		
工 率 , 放射 東	ワット	W	J/s	m ² • kg • s ⁻³		
電荷, 電気量	クーロン	С		s•A		
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$		
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$		
電気抵措	オーム	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$		
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$		
磁東	ウェーバ	Wb	V•s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$		
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m^2	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$		
インダクタンス	ヘンリー	Н	Wb/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$		
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)	°C		K		
光床	ルーメン	1m	$cd \cdot sr^{(c)}$	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot cd = cd$		
照度	ルクス	1 x	1m/m^2	$m^2 \cdot m^{-4} \cdot cd = m^{-2} \cdot cd$		
(放射性核種の)放射能	ベクレル	Bq		s ⁻¹		
吸収線量, 質量エネル	H 1. 1	C	T /1	2 -2		
ギー分与, カーマ		Gy	J/Kg	m•s		
線量当量,周辺線量当						
量,方向性線量当量,個	シーベルト	Sv	J/kg	$m^{2} \cdot s^{-2}$		
人線量当量,組織線量当			_			

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表4に示されている。
 (b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号"1"は明示されない。
 (c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。
 (d) この単位は、例としてミリセルシウス度m℃のようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

				SI 組立単位				
租工重				名称	記号	SI 基本単位による表し方		
粘			度	パスカル秒	Pa•s	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$		
力の	モー	メン	ŀ	ニュートンメートル	N•m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$		
表	面	張	力	ニュートン毎メートル	N/m	kg • s ⁻²		
角	速		度	ラジアン毎秒	rad/s	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} = s^{-1}$		
角	加	速	度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} = s^{-2}$		
熱流領	密度,	放射照	度	ワット毎平方メートル	W/m^2	kg • s ⁻³		
熱容量	(, エン	トロピ	-	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$		
質量熱	容量(比	熱容量	١,	ジュール毎キログラム	T / (1 V)	2 -2 -2 -2		
質 量	エント	ロピ	-	毎ケルビン	J/ (Kg•K)	m•s•K		
質量	エネ	ルギ	-	バー・ハート・ログニン	т /1	2 -2		
(比	エネル	/ ギ ー)	シュール毎キログラム	J/Kg	m · s · K ·		
动力	1-))	-	ワット毎メートル毎ケ	W/(V)	1 -3 rr ⁻¹		
72	175	争	-de	ルビン	w/(m•K)	m•kg•s•k		
休菇	~ >	ルビ	_	ジュール毎立方メート	т/ 3	-1 1 -2		
144 1月	- T	10 9		N	J/m	m • kg•s		
電	や の	強	さ	ボルト毎メートル	V/m	$\mathbf{m} \cdot \mathbf{kg} \cdot \mathbf{s}^{-3} \cdot \mathbf{A}^{-1}$		
休	琣	雷	帯	クーロン毎立方メート	C /3			
14*	们只	电	141	IV	C/ III	m · S · A		
-	层	亦	片	クーロン毎平方メート	C / 2	-2		
电	×	友	11.	N	C/m	m • s • A		
誘	電		率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$		
透	磁		率	ヘンリー毎メートル	H/m	$\mathbf{m} \cdot \mathbf{kg} \cdot \mathbf{s}^{-2} \cdot \mathbf{A}^{-2}$		
モル	エネ	ルギ	-	ジュール毎モル	J/mo1	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$		
モル:	ェント	υ ピ -	- ,	ジュール毎モル毎ケル	T/(2 1 -2 1 1-1		
モ /	レ 熱	容	量	ビン	J/ (moi • K)	m • kg•s • K • mol		
照射線	量(X線	及びγ緩	ł)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ • s • A		
吸	又 線	量	率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^2 \cdot s^{-3}$		
放	射	強	度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$		
+4	A.L	1997	nda:	ワット毎平方メートル	m / / 2)	2 -2 , -3 , -3		
加入	別	呷	度	毎ステラジアン	W/(m⁻・sr)	m ⁻ • m ⁻ • kg • s [°] =kg • s [°]		

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h =60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	0	1° =(π/180) rad
分	,	1' = $(1/60)^{\circ}$ = $(\pi/10800)$ rad
秒	"	1" = $(1/60)$ ' = $(\pi/648000)$ rad
リットル	1, L	$11=1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{m}^3$
トン	t	1t=10 ³ kg
ネーパ	Np	1Np=1
ベル	В	1B=(1/2)1n10(Np)

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位で SI単位で表される数値が実験的に得られるもの					
名称	記号	SI 単位であらわされる数値			
電子ボルト	eV	1eV=1.60217733(49)×10 ⁻¹⁹ J			
統一原子質量単位	u	1u=1.6605402(10)×10 ⁻²⁷ kg			
天 文 単 位	ua	$1_{112}=1.49597870691(30) \times 10^{11} m$			

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と

併用されるその他の単位					
	名称		記号	SI 単位であらわされる数値	
海		里		1 海里=1852m	
1	ツ	ŀ		1ノット=1海里毎時=(1852/3600)m/s	
P		N	а	$1 a=1 dam^2=10^2 m^2$	
\sim	クター	N	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²	
バ		N	bar	1 bar=0. 1MPa=100kPa=1000hPa=10 ⁵ Pa	
オン	- グストロー	- 4	Å	1 Å=0.1nm=10 ⁻¹⁰ m	
バ	_	\sim	b	$1 b=100 fm^2=10^{-28}m^2$	

表9.	固有の名称を含むCGS組立単	佰
-----	----------------	---

X3. 固有67石标老者86658屉工半匝						
名称		記号	SI 単位であらわされる数値			
エル	グ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J			
ダイ	ン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N			
ポーア	ズ	Р	1 P=1 dyn⋅s/cm²=0.1Pa・s			
ストーク	ス	St	1 St =1cm ² /s=10 ⁻⁴ m ² /s			
ガ ウ	ス	G	$1 \text{ G} 10^{-4} \text{T}$			
エルステッ	- K	0e	1 Oe (1000/4π)A/m			
マクスウェ	ル	Mx	1 Mx 10 ⁻⁸ Wb			
スチル	ブ	sb	$1 \text{ sb } = 1 \text{ cd/cm}^2 = 10^4 \text{ cd/m}^2$			
朩	ŀ	ph	1 ph=10 ⁴ 1x			
ガ	ル	Gal	1 Gal =1cm/s ² =10 ⁻² m/s ²			

	表10. 国際単位に属さないその他の単位の例					
名称				記号	SI 単位であらわされる数値	
キ	ユ	IJ	ĺ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq	
\mathcal{V}	ンコ	トゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$	
ラ			K	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy	
\mathcal{V}			Д	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv	
Х	線	単	位		1X unit=1.002×10 ⁻⁴ nm	
ガ	2	/	7	γ	$1 \gamma = 1 nT = 10^{-9}T$	
ジ	ャン	スキ	-	Jy	1 Jy=10 ⁻²⁶ W • m ⁻² • Hz ⁻¹	
フ	工	ル	1		1 fermi=1 fm=10 ⁻¹⁵ m	
メー	ートルヌ	そカラッ	/ ŀ		1 metric carat = 200 mg = 2×10^{-4} kg	
ŀ			N	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa	
標	進す	大 気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa	
力	П	IJ	-	cal		
3	ク		\sim	11	1	

