

BWR格納容器内有機材料 熱分解生成気体の分析 —結果速報—

2022年2月28日

日本原子力研究開発機構
安全研究センター

背景と目的

- 東京電力福島第一原子力発電所における事故の分析に係る検討会（以下、「事故分析検討会」）にて実施された3号機原子炉建屋の水素爆発時の映像分析結果から、爆発時原子炉建屋内には水素だけではなく、有機化合物を含む可燃性ガスが発生していた可能性が示唆されている。
- 確認のために、可燃性有機ガス発生源、発生する有機ガスの成分や量について知見を得る必要がある。
- BWR格納容器（ドライウェル）内のケーブル、保温材等に使用されている代表的な有機材料を加熱し、熱分解により生成するガスの成分を推定する。

分析対象試料

試料番号	材質	用途	写真	構造式
1	難燃性エチレン プロピレンゴム	原子炉容器下部制 御・計装PNケーブル の絶縁材		$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right] \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right] \left[\text{D} \right]$
2	特殊クロロプレン ゴム	原子炉容器下部制 御・計装PNケーブル のシース		$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH} \right]_n$
3	難燃性特殊耐熱 ビニル	高圧動力用CV ケーブルのシース		$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
4	ウレタン	保温材		$\text{R} - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{R}'$

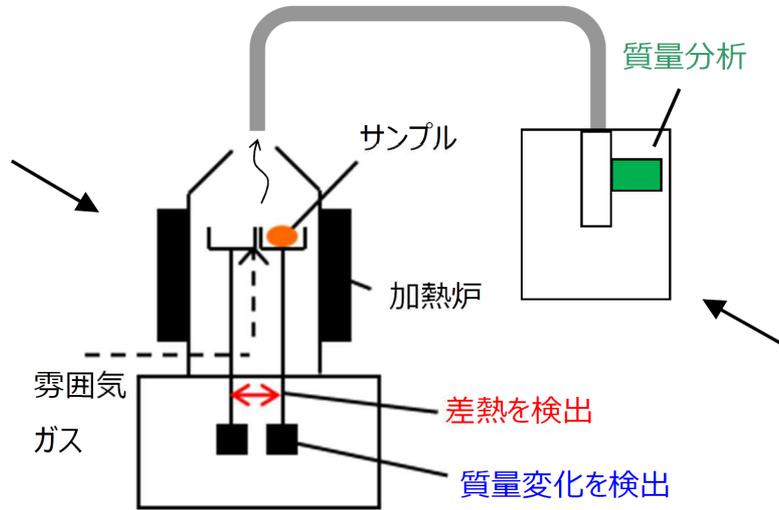
分析の流れ

- **ステップ1: 熱重量測定 (TG) – 示差熱分析 (DTA) – 質量分析 (MS)**
 - ◆ 試料を一定の昇温速度で加熱し、試料の重量変化、熱分解時の吸(発)熱量及び熱分解生成ガスに由来する物質の分子量を連続的に測定・分析
 - ◆ 顕著な熱分解(重量変化)が生じる温度範囲を把握するとともに、熱分解生成ガスの成分を大まかに推定
- **ステップ2: 熱分解ガスクロマトグラフ (GC) – MS**
 - ◆ 試料を所定の温度範囲内で加熱し、熱分解生成ガスの成分を分離した後に、各成分のマスマスペクトルを取得・分析。ライブラリと比較することで成分を推定
 - ◆ 加熱温度はステップ1の結果に基づいて選定

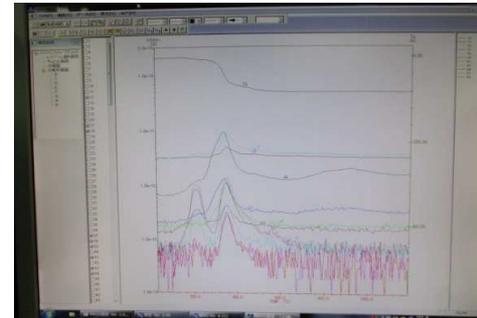
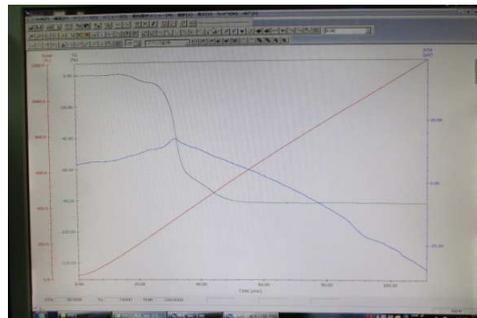
TG-DTA装置、MS分析装置と測定の概要



TG-DTA装置



MS分析装置



測定モニター (左: TG-DTA、右: TG-MS)

TG-DTA-MS分析－分析条件と試料－

分析条件

- 試料: 全4試料
- 雰囲気: 窒素
- 温度: 昇温速度10°C/分および20°C/分、最高温度1200°C

分析の試料写真

難燃性エチレン
プロピレンゴム

特殊クロロ
preneゴム

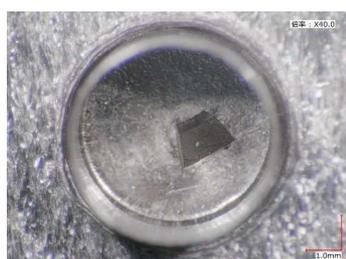
難燃性特殊
耐熱ビニル

ウレタン

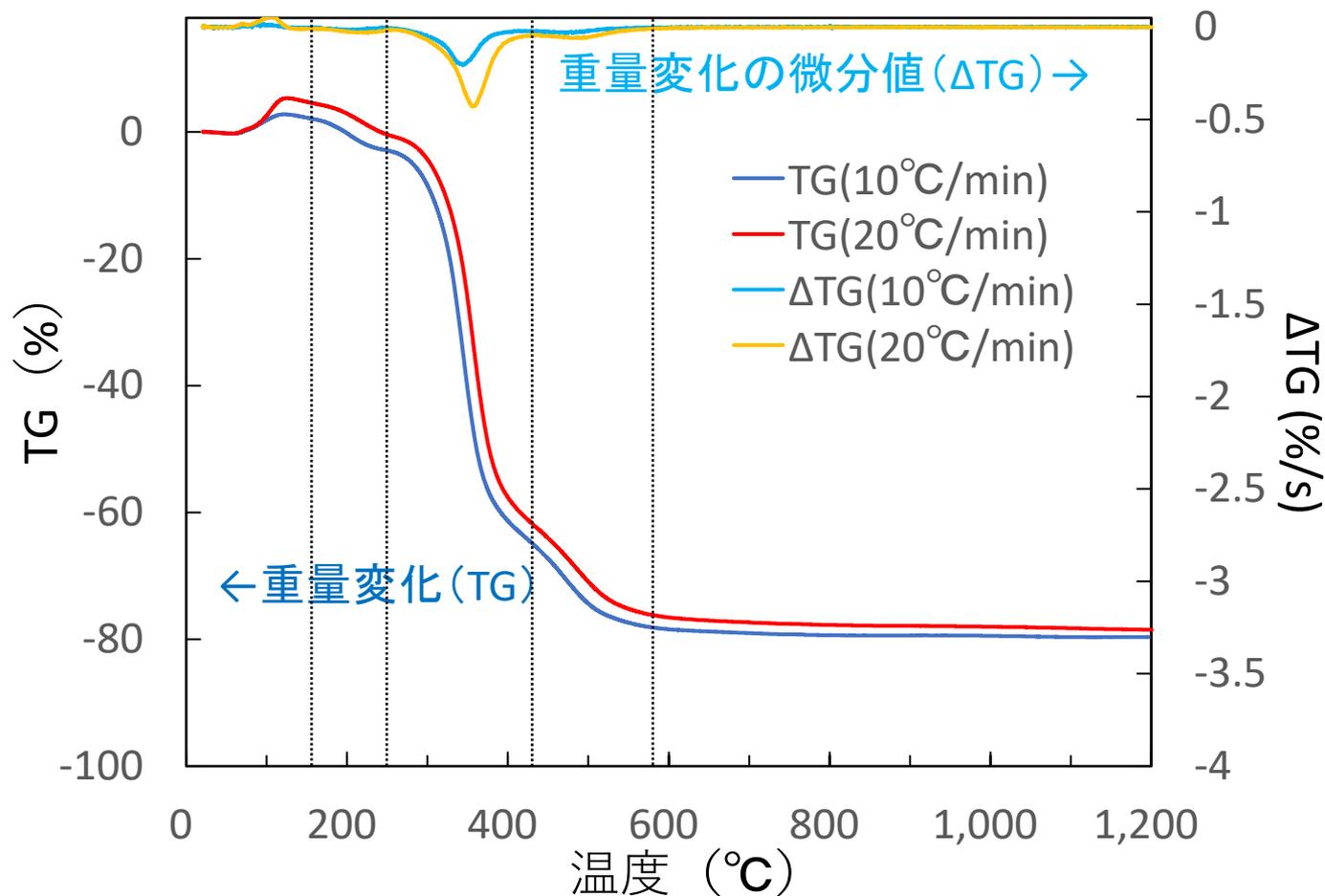
分析前



分析後



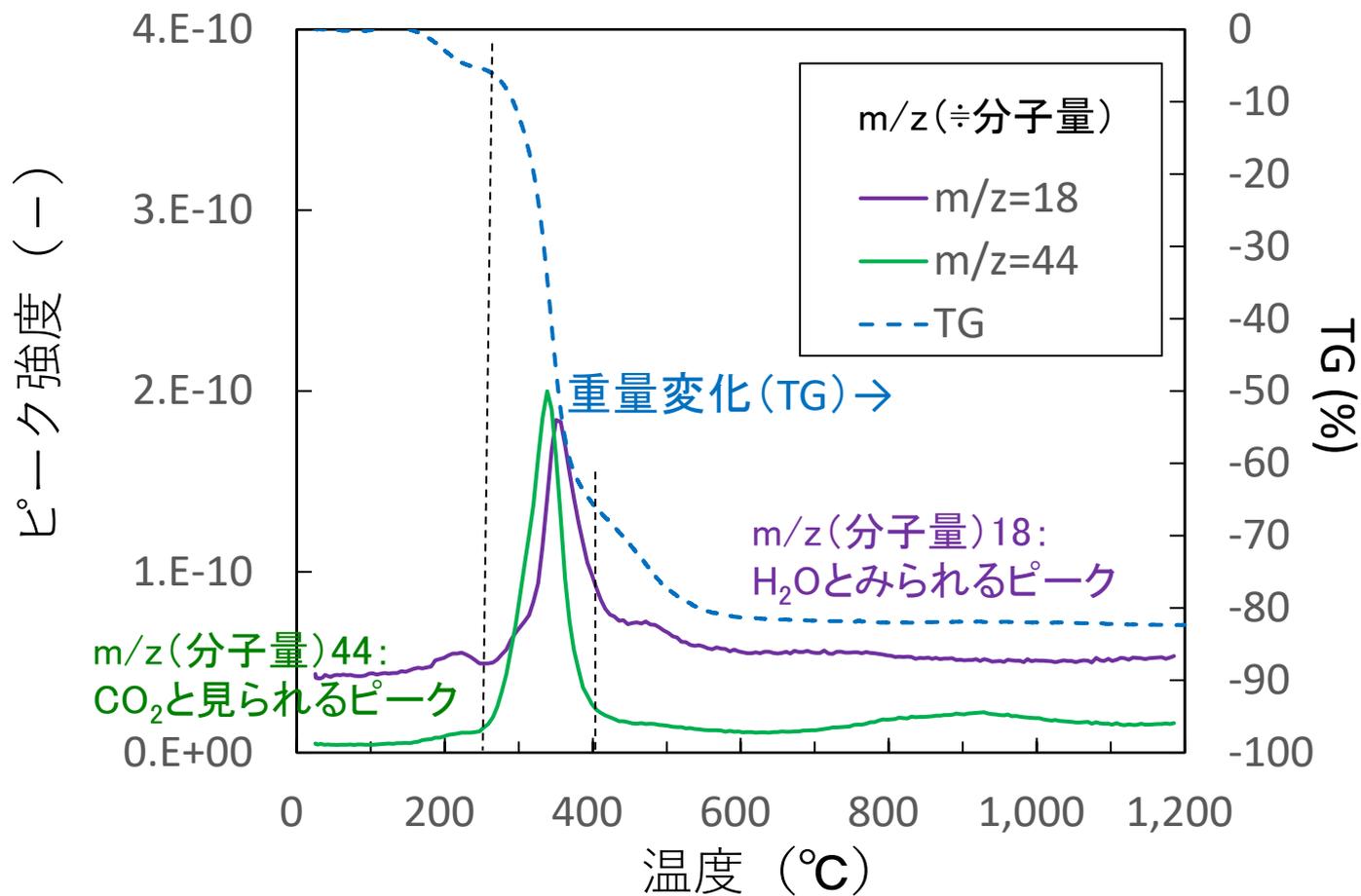
TG分析結果の例(ウレタン)



- ・160～250°C、250～420°C、420～580°Cで重量減少が見られた。

MS分析結果の例(ウレタン)

昇温速度10°C/分の結果



・400°C付近での重量減少では、CO₂及びH₂Oの生成が推定される。

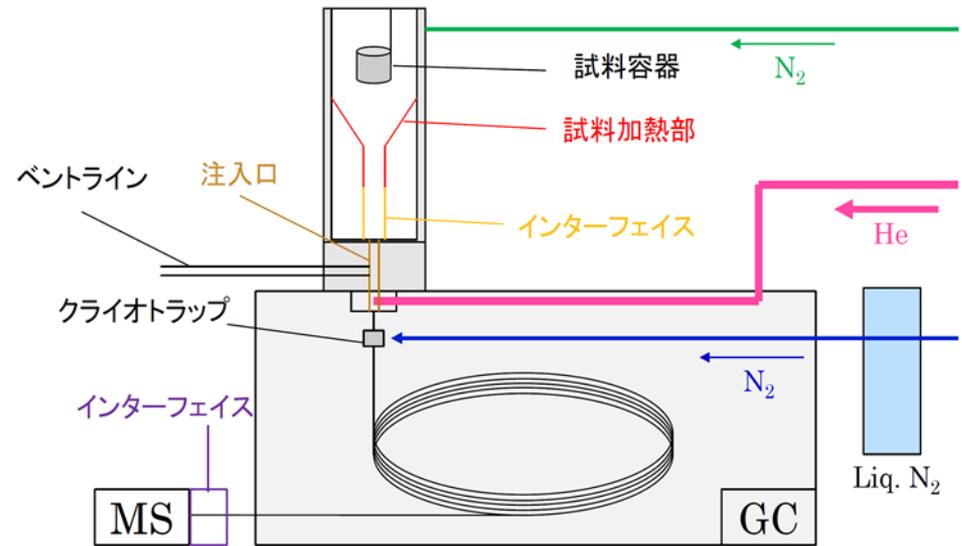
TG-MS分析のまとめ

- 各試料のTG分析結果は、いずれも東京電力HDによる分析結果と整合した。
- 顕著な重量減少が生じた温度範囲および1,200°Cでの重量減少割合は以下。

試料	重量減少が生じた温度範囲 (°C)			重量減少割合 (%)
	210~320	320~400	400~500	
難燃性エチレンプロピレンゴム	210~320	320~400	400~500	73
特殊クロロプレンゴム	230~310	310~410	410~530	50
難燃性特殊耐熱ビニル	280~380	380~560	560~800	72
ウレタン	160~250	250~420	420~580	80

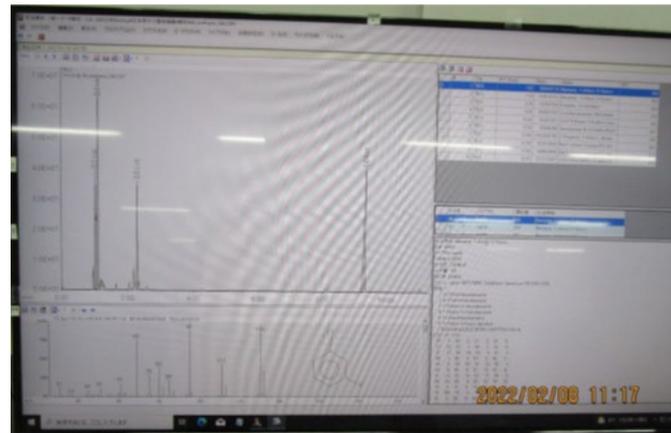
- 各試料とも、昇温速度(10°C/分、20°C/分)の違いによる、重量減少の温度範囲の違いは見られなかった。
- MS分析から、CO₂やH₂Oの生成が推定された。

熱分解GC-MS装置と測定の概要



測定の概要図

熱分解GC-MS装置



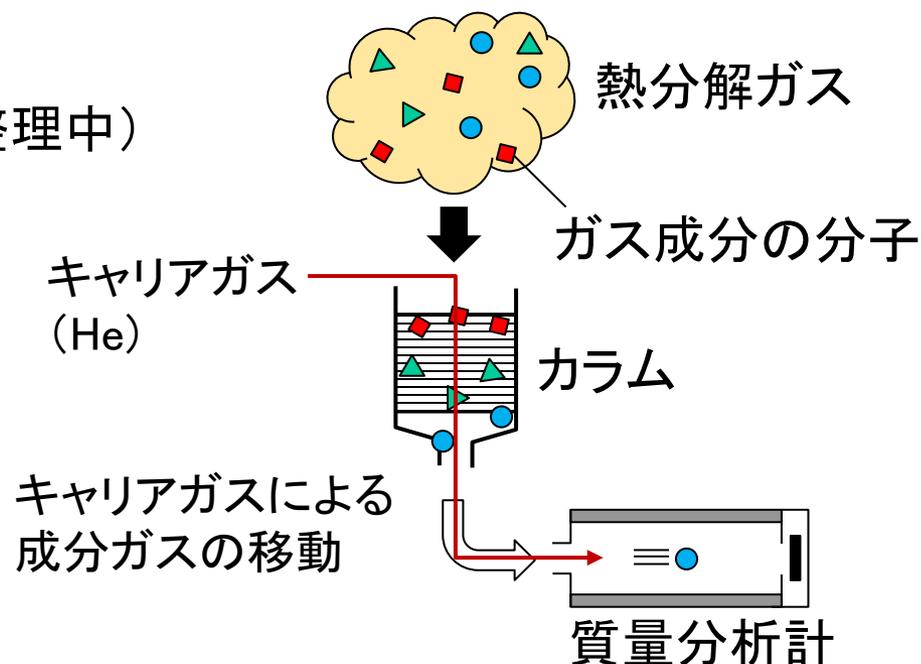
測定モニター

熱分解GC-MSによる定性分析

熱分解生成ガスを成分毎に分離して分析

分析条件

- 試料: ウレタン (他試料は分析結果整理中)
- 熱分解炉雰囲気: 窒素
- 熱分解ガス採取温度:
246°C、421°C、580°C
(TG分析結果から決定)
- キャリアガス: He

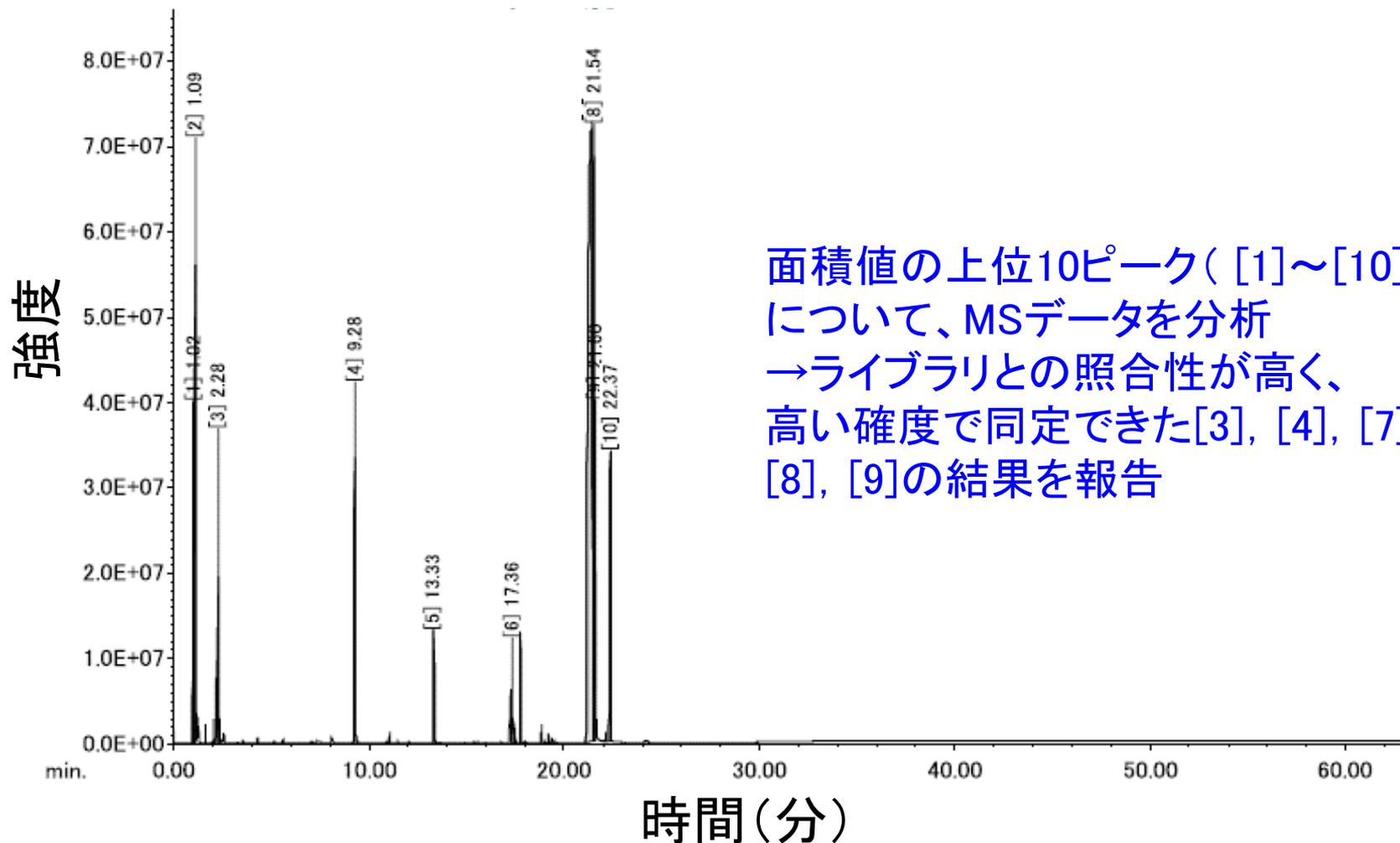


分析概要

- 各温度範囲で生成したガスをカラムに導入
- カラム内の移動に要する時間の違いによりガス成分を分離し、質量分析計 (MS) に導入
- MS装置により、ガス成分の分子量 (MSデータ) を測定
 - 縦軸を強度、横軸を時間としたクロマトグラムを作図
 - クロマトグラムの各ピークを構成するMSデータを解析し、ライブラリとの照合により、成分の化合物を推定

クロマトグラム(室温~246°C)

生成ガス成分を時間的に分離

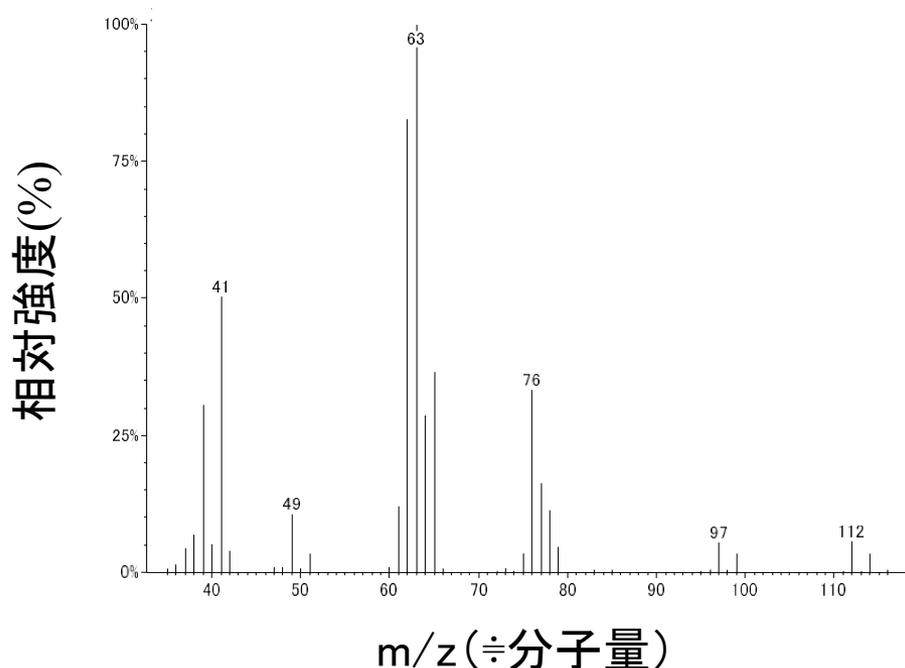


面積値の上位10ピーク([1]~[10])
 について、MSデータを分析
 →ライブラリとの照合性が高く、
 高い確度で同定できた[3], [4], [7],
 [8], [9]の結果を報告

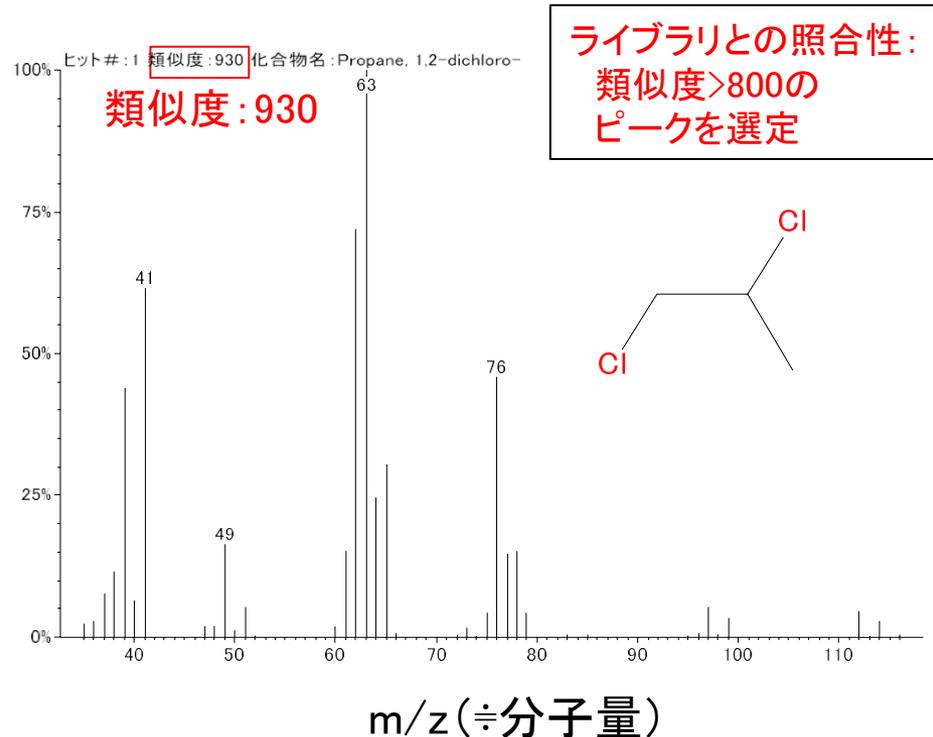
MSデータ解析結果の例(室温~246°C)

ピーク[3]として分離された成分の解析結果

MS測定データ



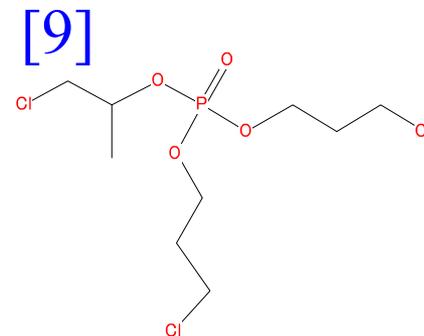
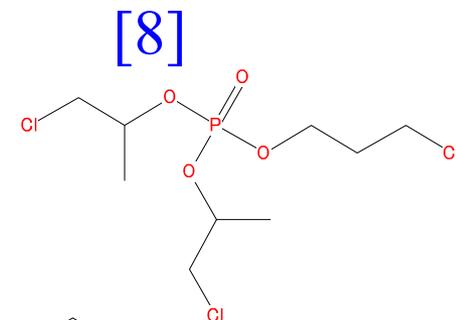
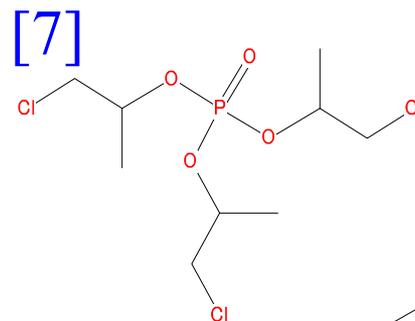
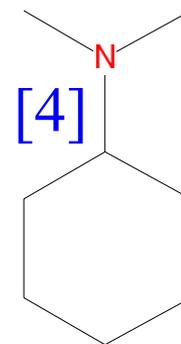
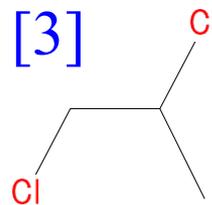
ライブラリデータ(照合結果)



・類似度の最も高い、1,2-ジクロロプロパンと推定。

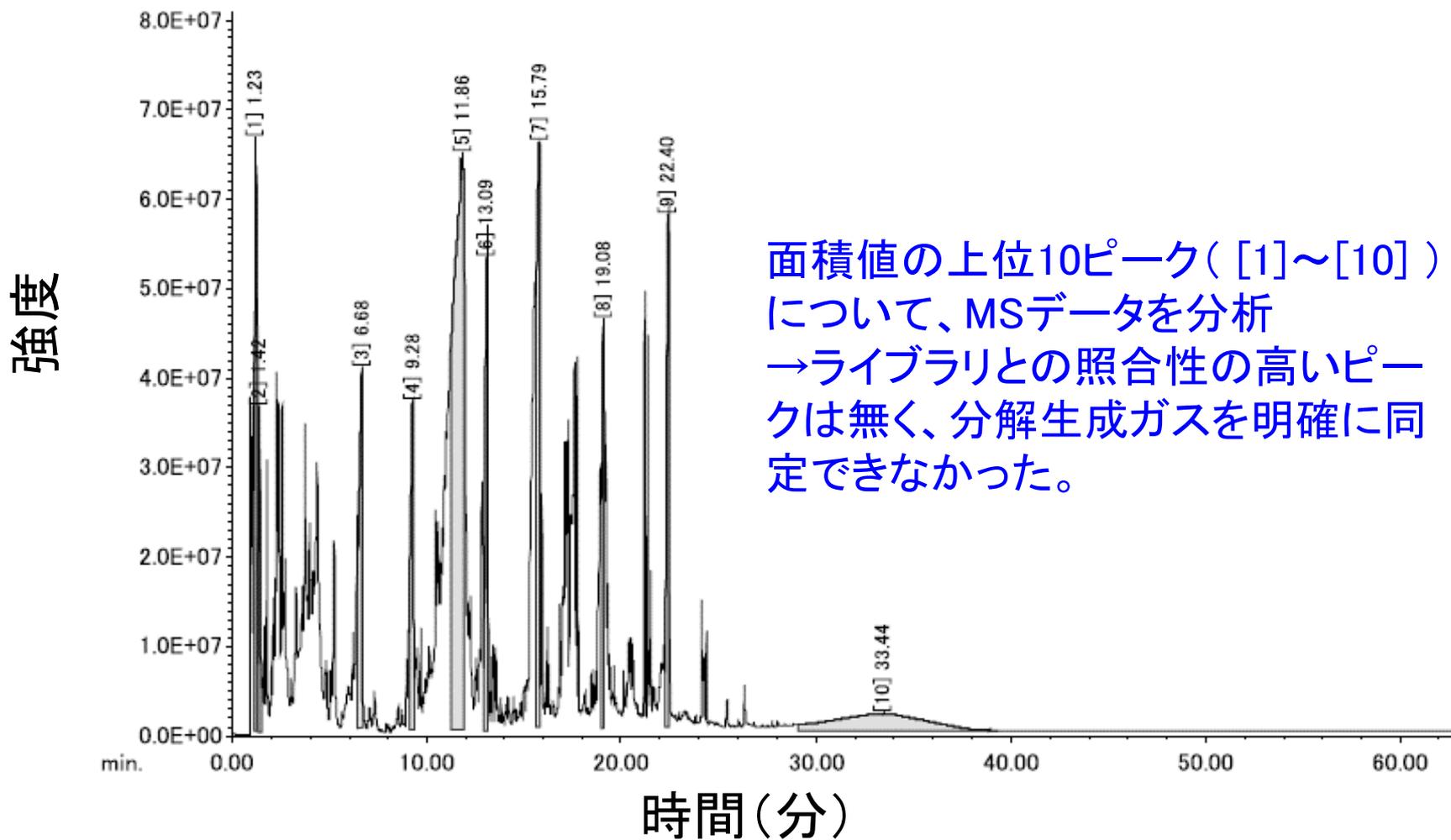
解析結果まとめ(室温~246°C)

ピーク No.	推定化合物	備考
[3]	1,2-ジクロロプロパン	ウレタンフォームの発泡剤
[4]	N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン	硬質ウレタンの触媒
[7]	リン酸トリス[1-(クロロメチル)エチル]	リン酸エステル: ウレタンの難燃剤
[8]	リン酸ビス[1-(クロロメチル)エチル](3-クロロプロピル)	
[9]	リン酸ビス(3-クロロプロピル)[1-(クロロメチル)エチル]	



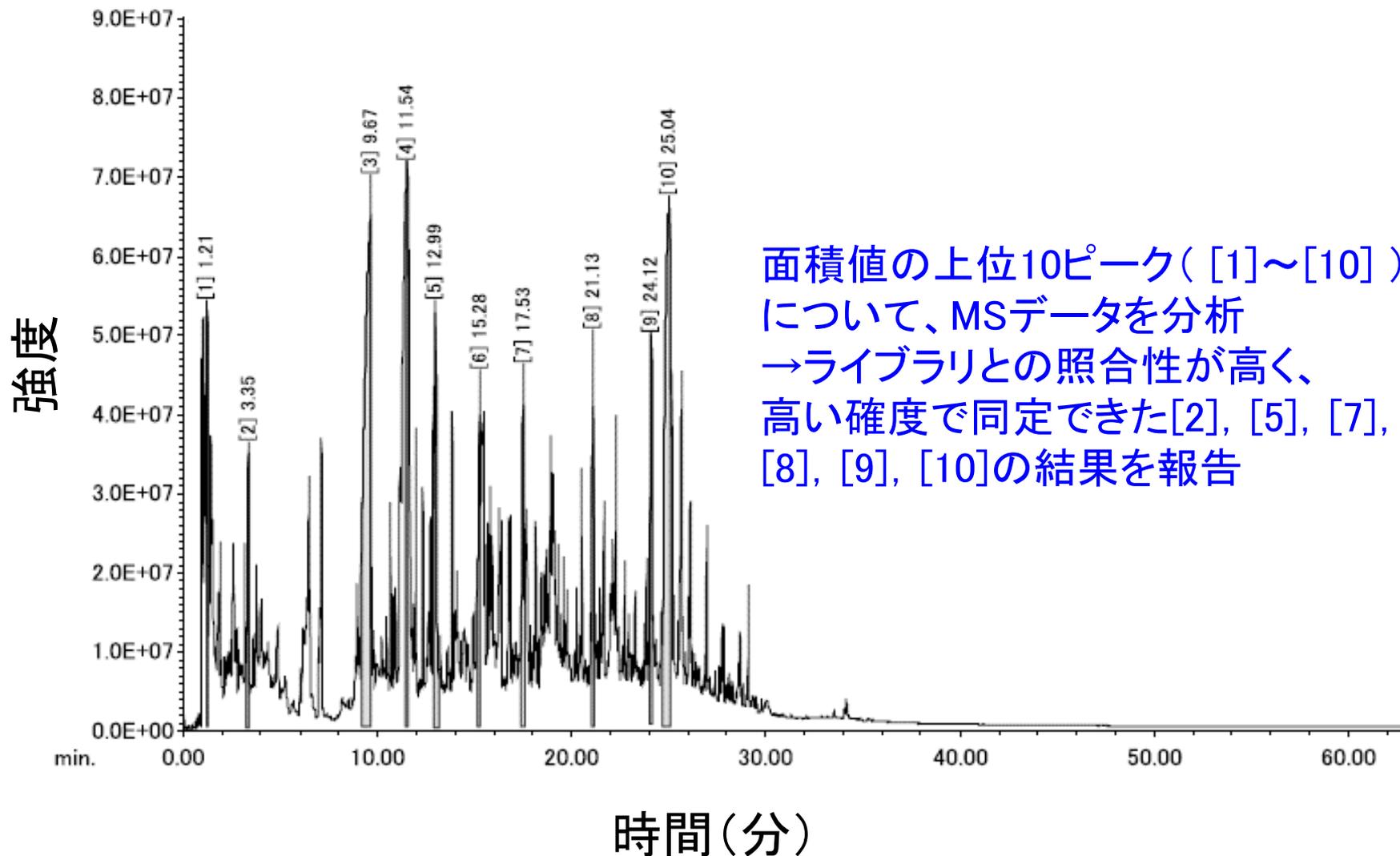
クロマトグラム(246~421°C)

生成ガス成分を時間的に分離



クロマトグラム(421~580°C)

生成ガス成分を時間的に分離

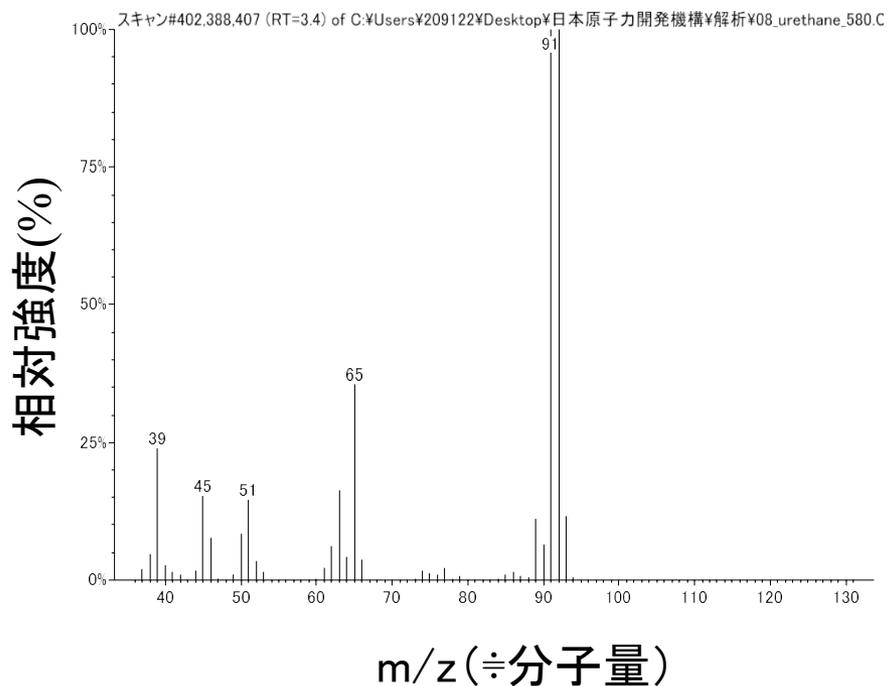


面積値の上位10ピーク([1]~[10])
 について、MSデータを分析
 →ライブラリとの照合性が高く、
 高い確度で同定できた[2], [5], [7],
 [8], [9], [10]の結果を報告

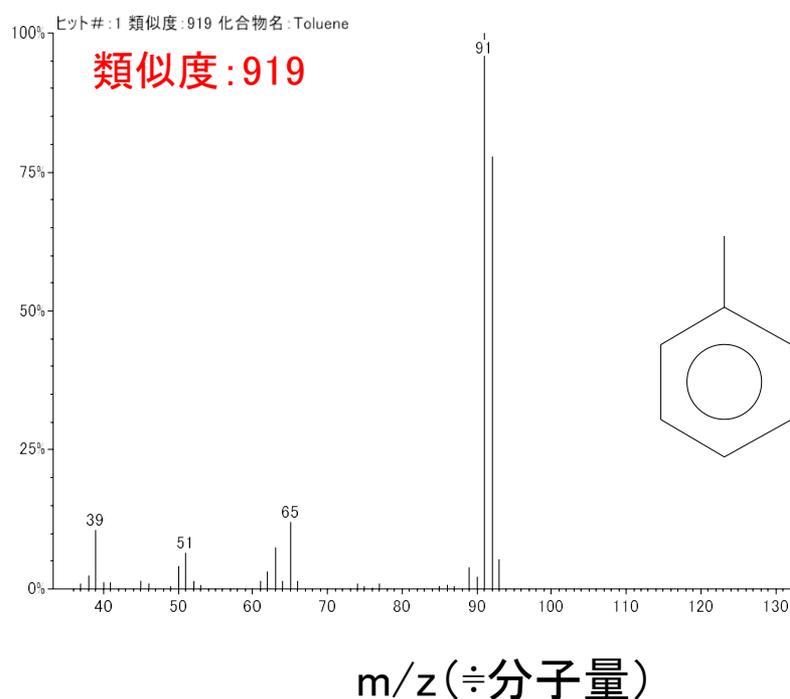
MSデータ解析結果の例(580°C)

ピーク[2]として分離された成分の解析結果

MS測定データ



ライブラリデータ(照合結果)

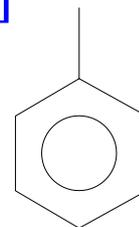


- ・類似度の最も高い、トルエンと推定。

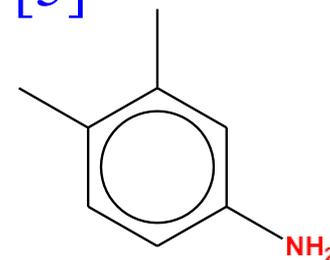
解析結果まとめ(580°C)

ピーク No.	推定化合物	備考
[2]	トルエン	ポリウレタンの原料 であるトルエンジイソ シアナートの原料
[5]	3,4-ジメチルアニリン	ウレタンの硬化剤
[7]	2,7-ジメチルキノリン	硬質ウレタンフォー ムの触媒
[8]	4-ベンジルアニリン	ウレタンの硬化剤
[9]	4,4'-メチレンジアニリン	([9]と[10]は構造が 異なる可能性)
[10]	4,4'-メチレンジアニリン	

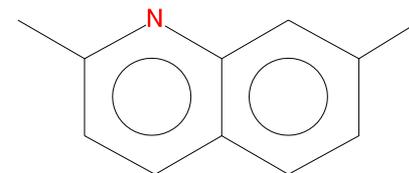
[2]



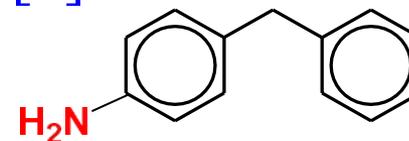
[5]



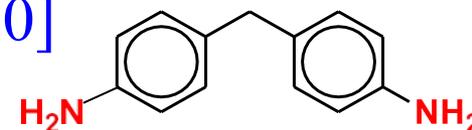
[7]



[8]



[9],[10]

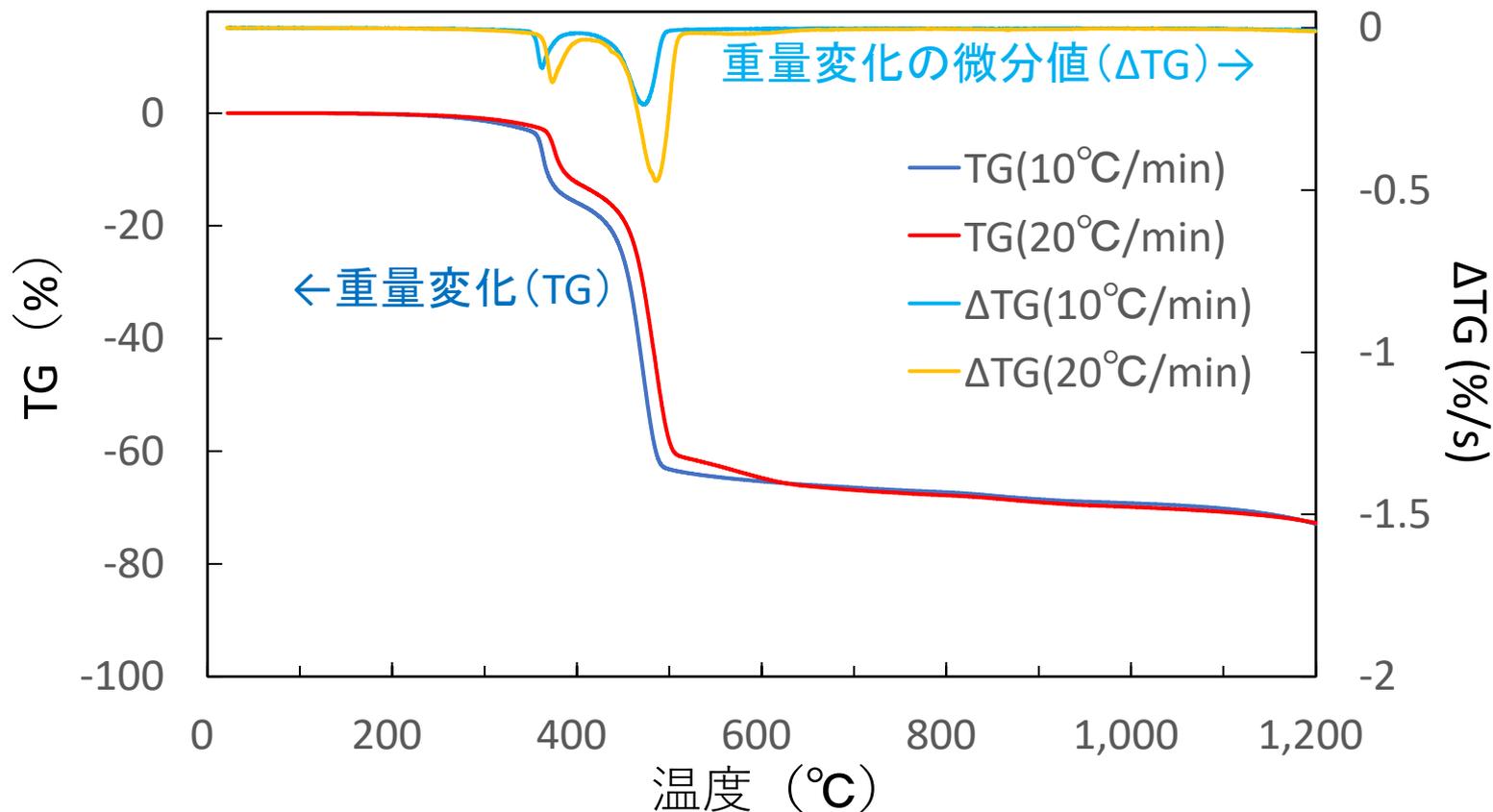


まとめ

- 以下の4試料について分析を実施
 - ◆ 難燃性エチレンプロピレングム：(PNケーブルの絶縁体)
 - ◆ 特殊クロロプロレングム：(PNケーブルのシース)
 - ◆ 難燃性特殊耐熱ビニル：(CVケーブルのシース)
 - ◆ ウレタン：(断熱材)
- TG-DTA-MS分析により、熱分解による重量減少が生じる温度範囲を把握するとともに、比較的低分子量の無機熱分解生成ガス成分(CO₂やH₂O)の発生を推定した。
- TGで把握した温度範囲を対象に、熱分解GC-MSによりウレタンの熱分解ガス成分を分離・分析した結果、リン酸エステル、アニリン化合物等の材料に由来する成分が推定された。
- 熱分解GC-MSについては全試料の分析を終了し、現在、ウレタン以外の3試料の分析結果を整理中。

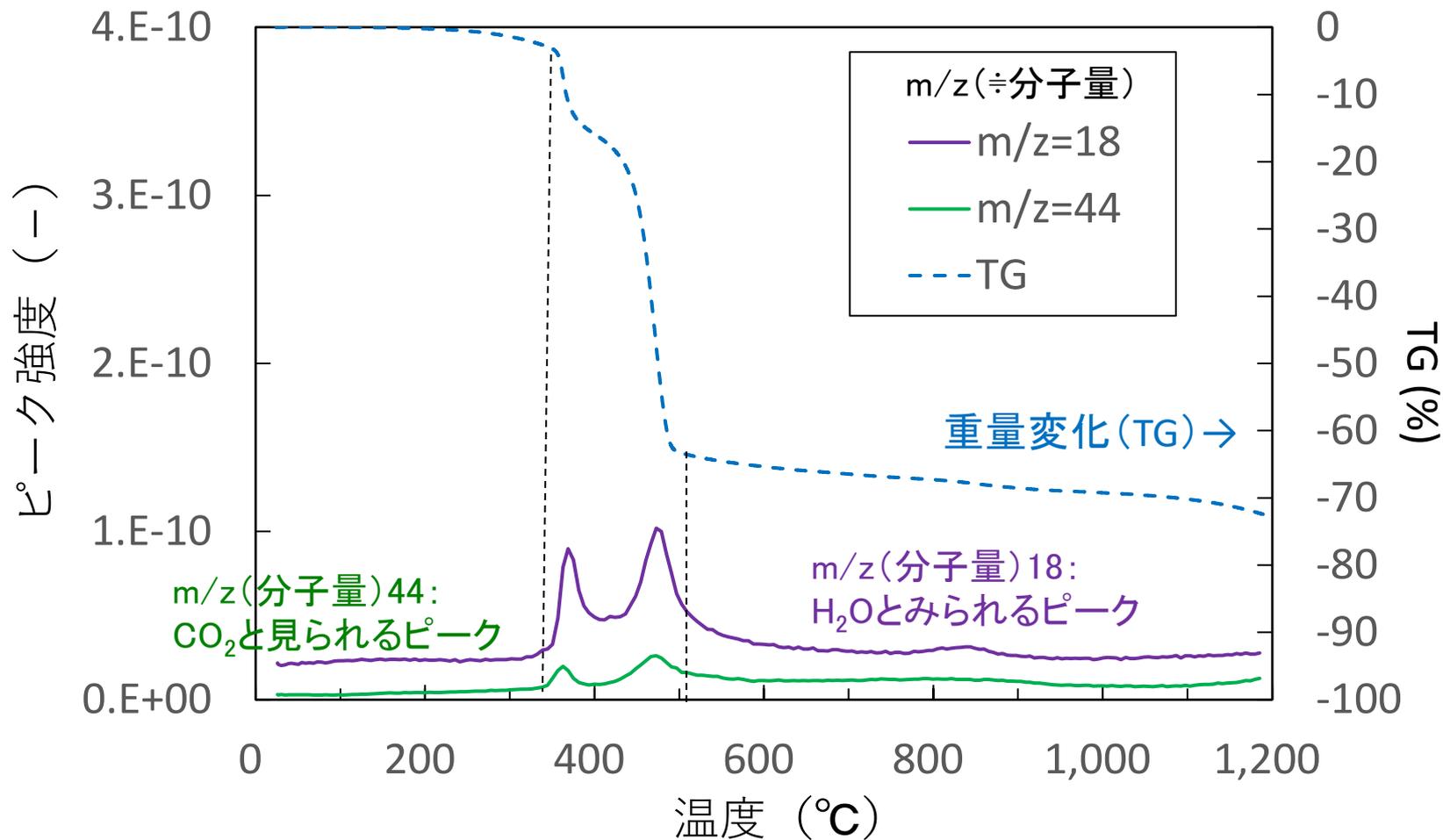
以下、参考資料

TG分析結果（難燃性エチレンプロピレンゴム）

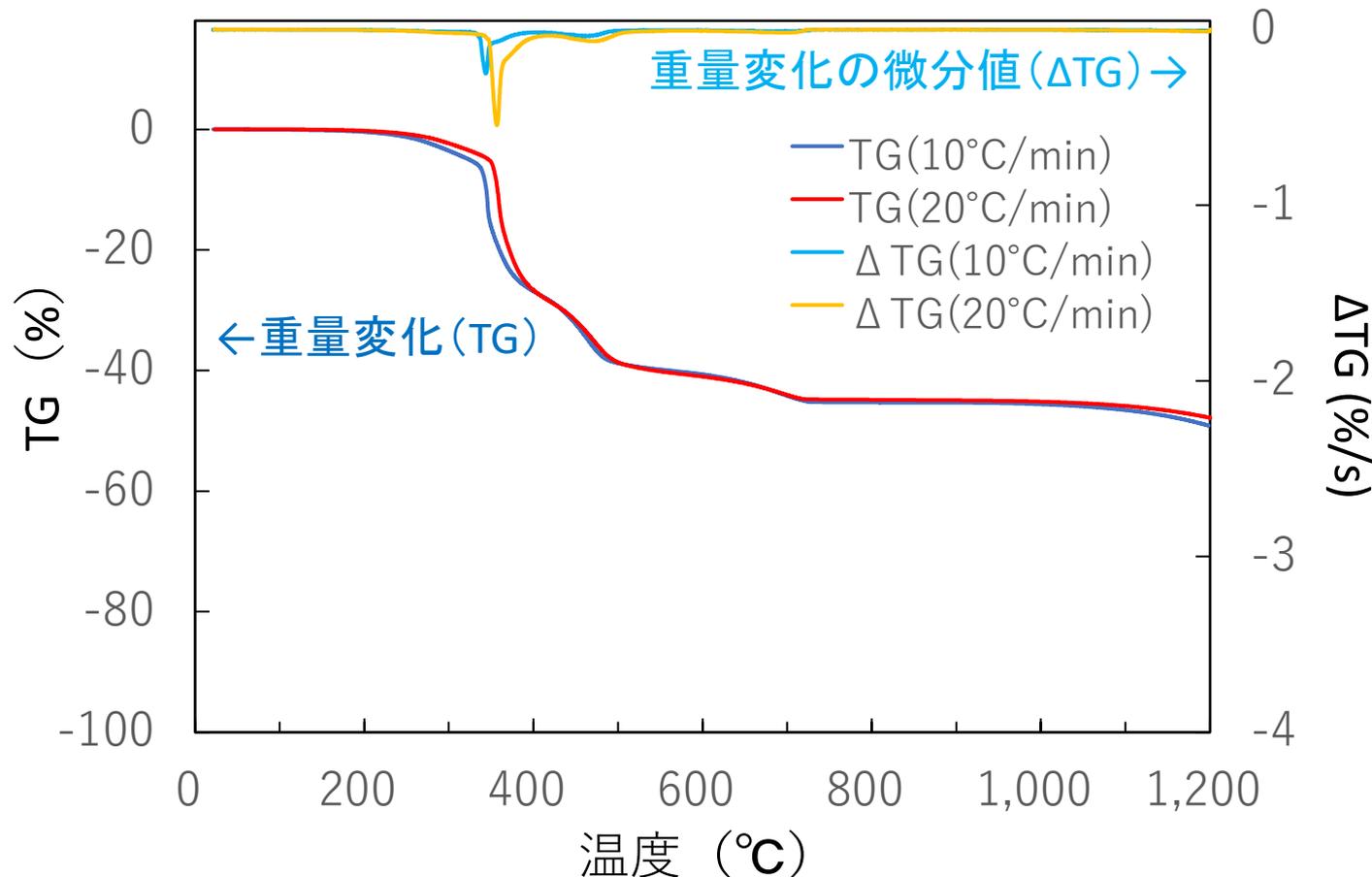


MS分析結果(難燃性エチレンプロピレンゴム)

昇温速度10°C/分の結果

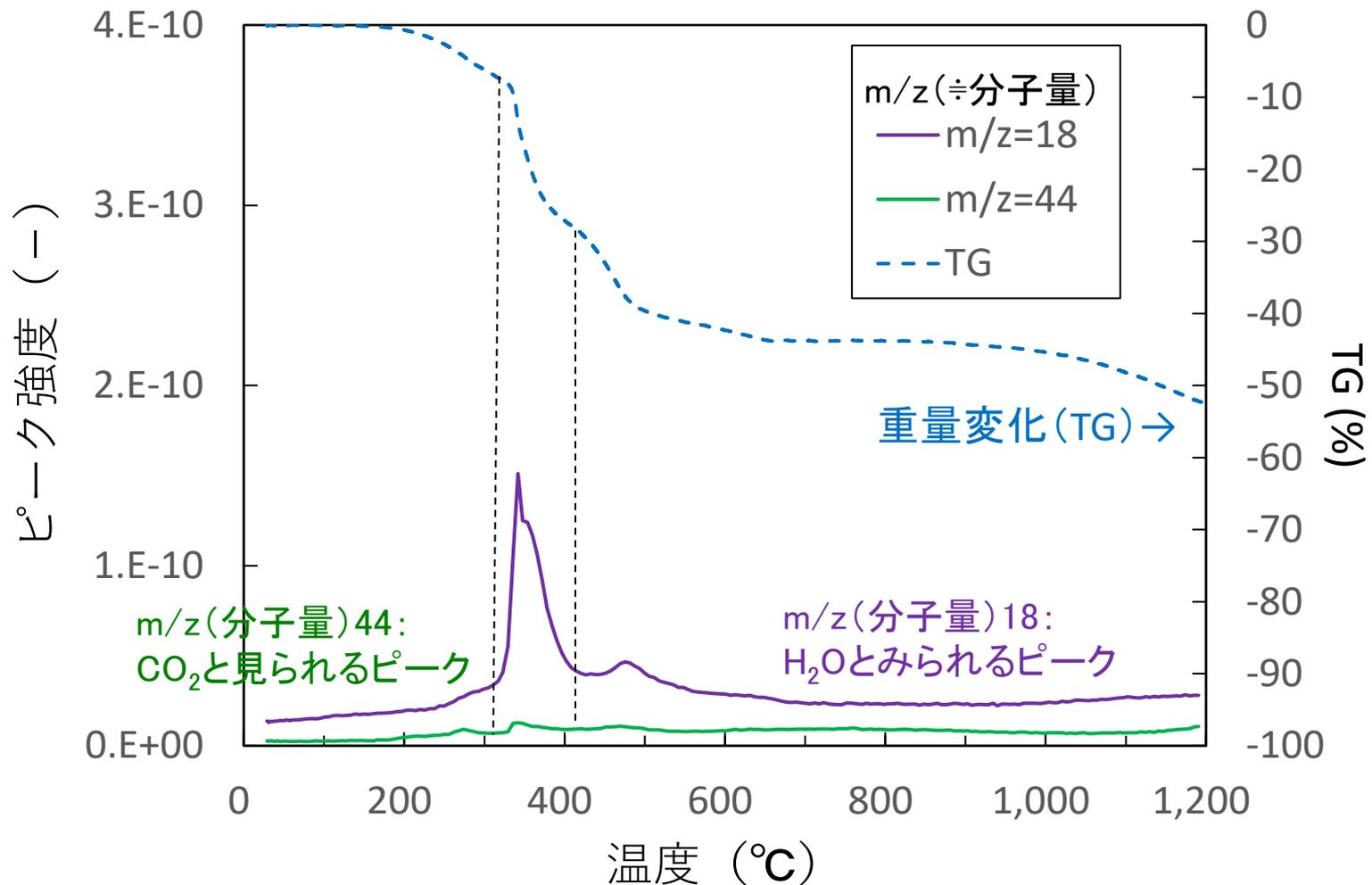


TG分析結果(特殊クロロpreneゴム)

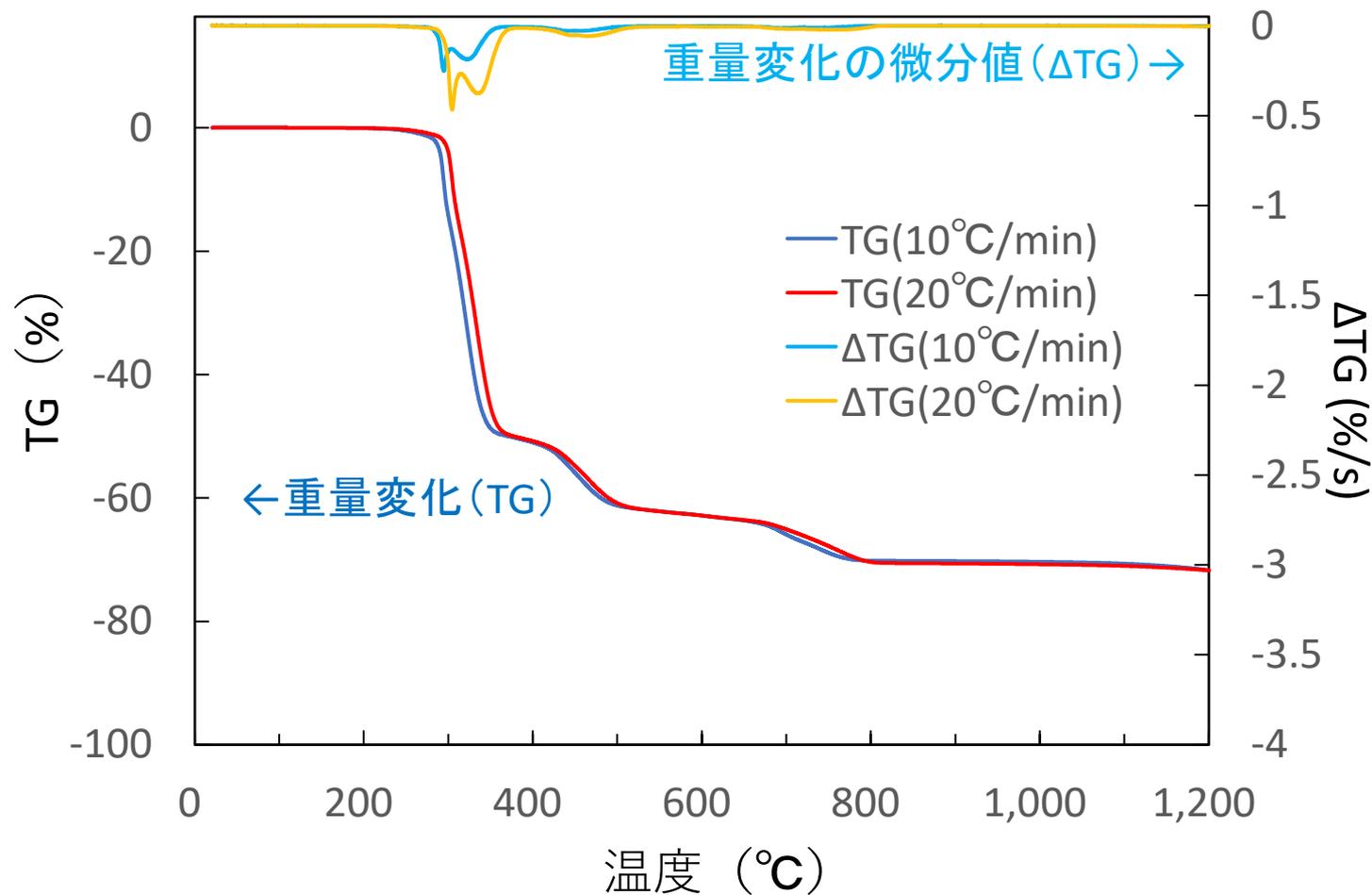


MS分析結果(特殊クロロpreneゴム)

昇温速度10°C/分の結果

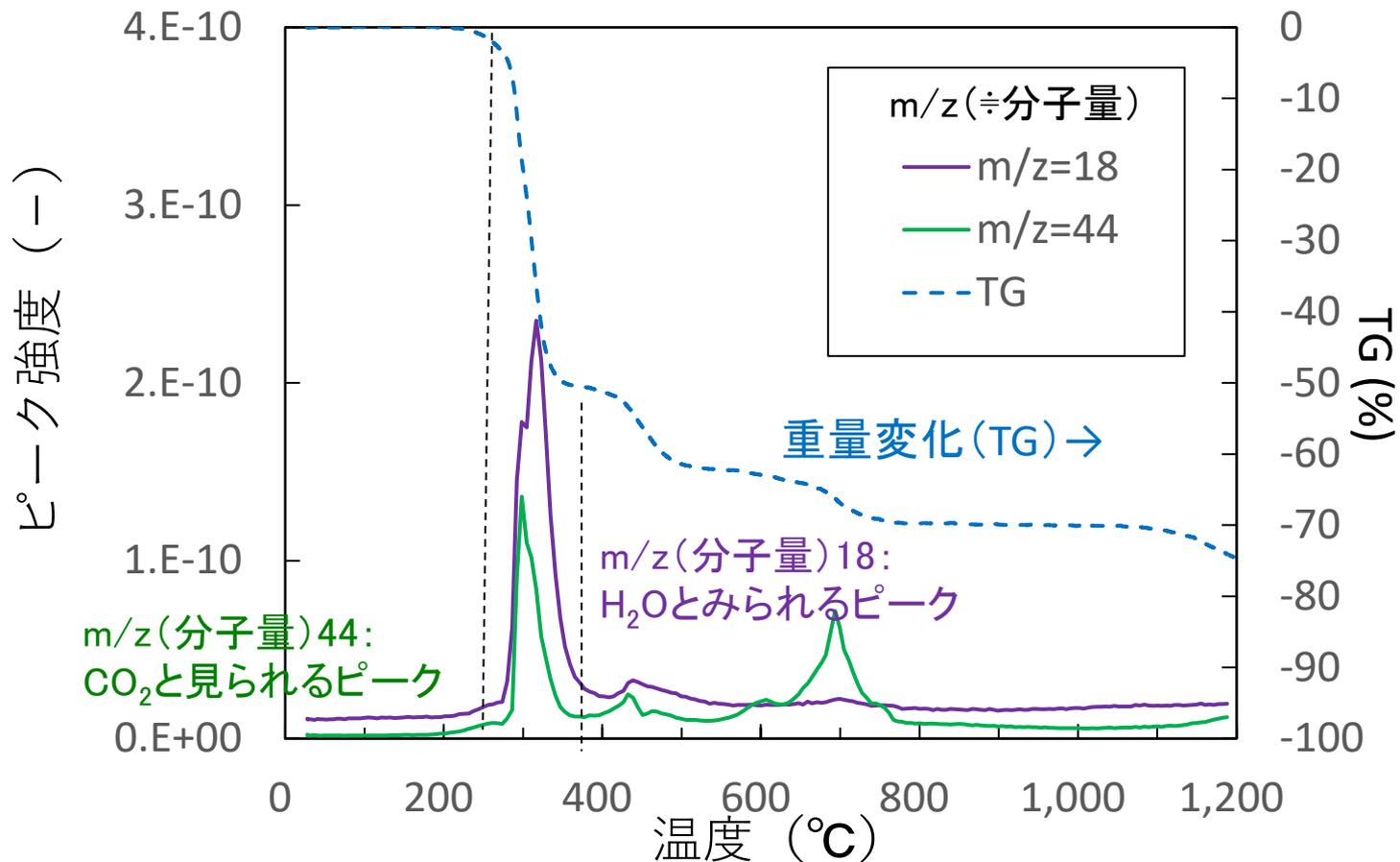


TG分析結果(難燃性特殊耐熱ビニル)



MS分析結果(難燃性特殊耐熱ビニル)

昇温速度10°C/分の結果



ケーブル・塗料・保温材の可燃性ガス発生量評価試験結果

2022年2月28日



東京電力ホールディングス株式会社

可燃性有機ガス発生量評価

- 2021年10月19日の「東京電力福島第一原子力発電所における事故の分析に係る検討会(第23回)」で報告した予備試験と本試験の実施状況について報告する。
- ケーブル、塗料及び保温材の予備試験を実施し、ガス発生温度域を確認した。
- ケーブル、塗料及び保温材の本試験を実施し、ガスの種類と発生量を確認中。

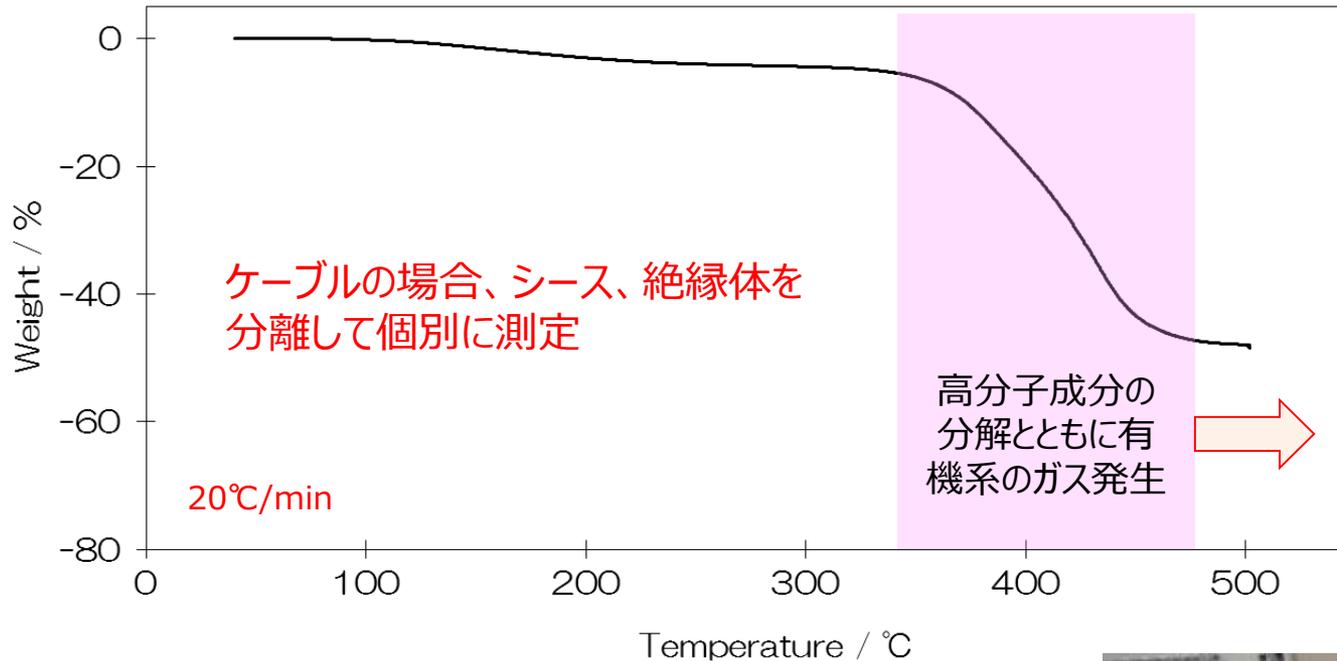
試験進捗状況

No.	種類	評価対象	用途	予備試験進捗	本試験進捗 (1000℃昇温試験)
1	ケーブル	CVケーブル 絶縁体：架橋ポリエチレン シース：難燃性特殊耐熱ビニル	・高圧動力用ケーブルに使用	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	データまとめ中
2	ケーブル	PNケーブル 絶縁体：難燃性エチレンプロピレンゴム シース：特殊クロロブレンゴム	・制御・計装ケーブルに使用 ・RPV下部に設置	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	3月実施予定
3	ケーブル	同軸ケーブル 絶縁体：ETFE/架橋ポリエチレン シース：難燃性架橋ポリエチレン	・SRNM/LPRMケーブルに使用 ・RPV下部に設置	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	データまとめ中
4	塗料	エポキシ系塗料	・D/W、S/C壁面 上塗り	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	データまとめ中
5	塗料	無機ジンクリッチ塗料	・D/W、S/C壁面 下塗り	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	2022年度実施予定
6	保温材	ウレタン保温材	・配管保温	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	データまとめ中
7	保温材	ポリイミド保温材	・配管保温	熱重量測定(TG)実施 FT-IR、SEM-EDX実施	データまとめ中

FT-IR:フーリエ変換赤外分光法
SEM-EDX:走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光分析

ケーブル等の可燃性有機ガス発生量評価計画

■ 予備試験：昇温中の重量変化測定(TG)によるガス採取温度域の決定

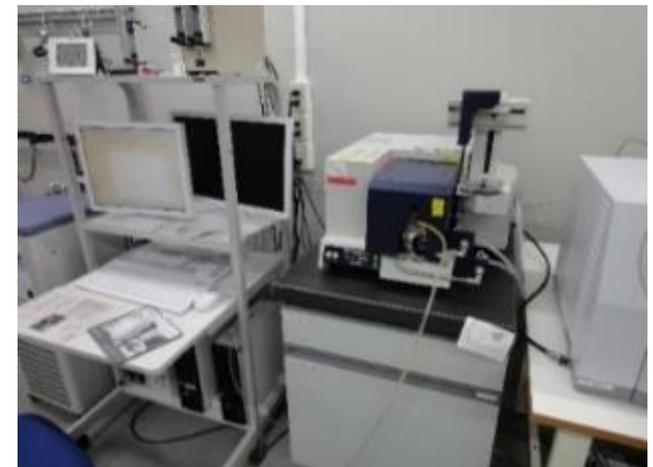
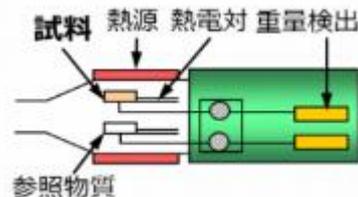


本試験ではこの温度域で
ガス採取・分析

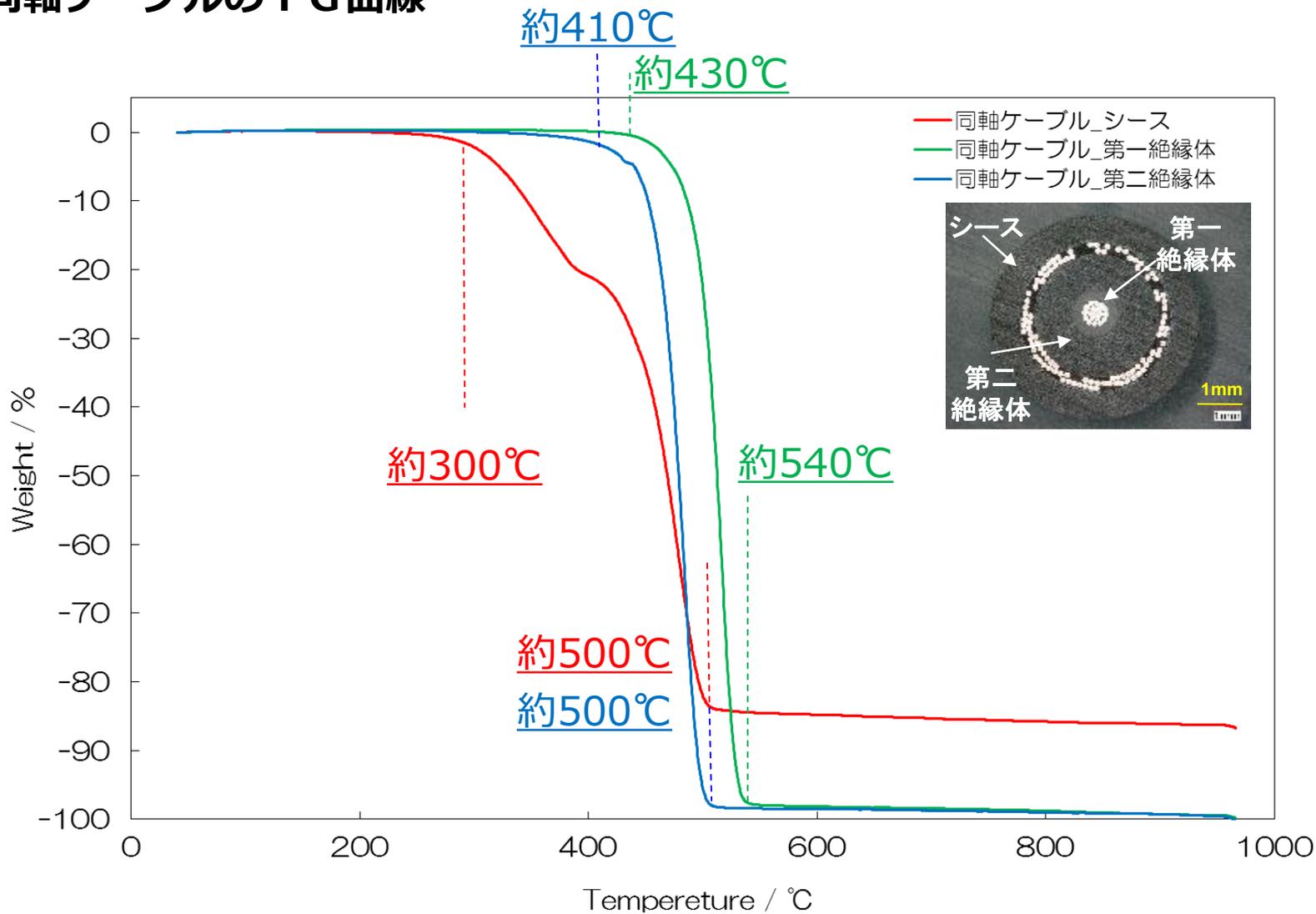
TG (熱重量) について

試料の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その試料の質量を温度の関数として測定する方法。

試料の熱分解や脱水等の減少など、劣化事象を定量的に測定。

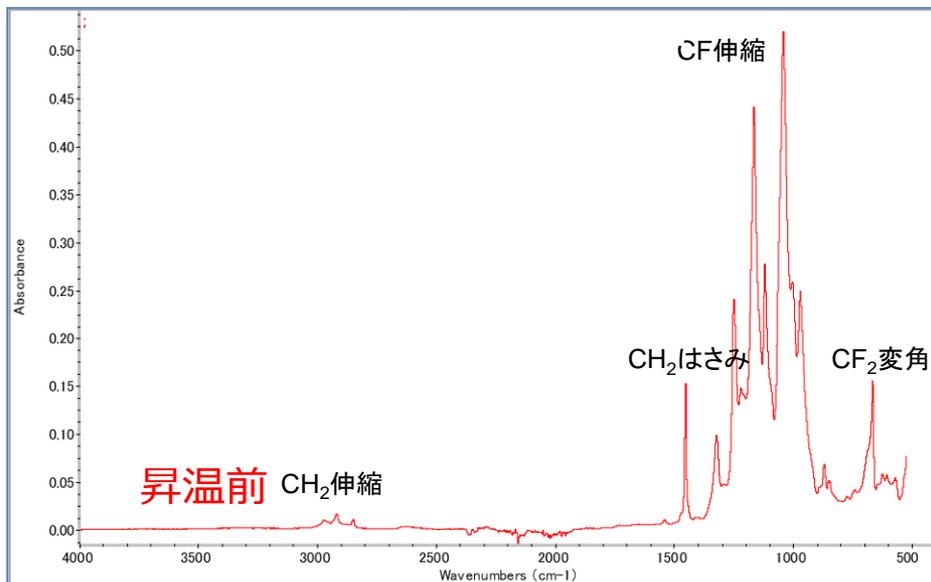


■ 同軸ケーブルのTG曲線

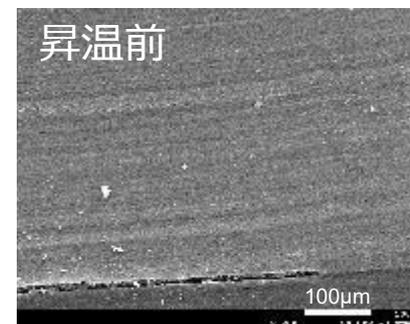


■ 同軸ケーブル第1絶縁体（ETFE）のFT-IR、SEM-EDX

FT-IRスペクトル



SEM写真



昇温後試料はなし

EDX

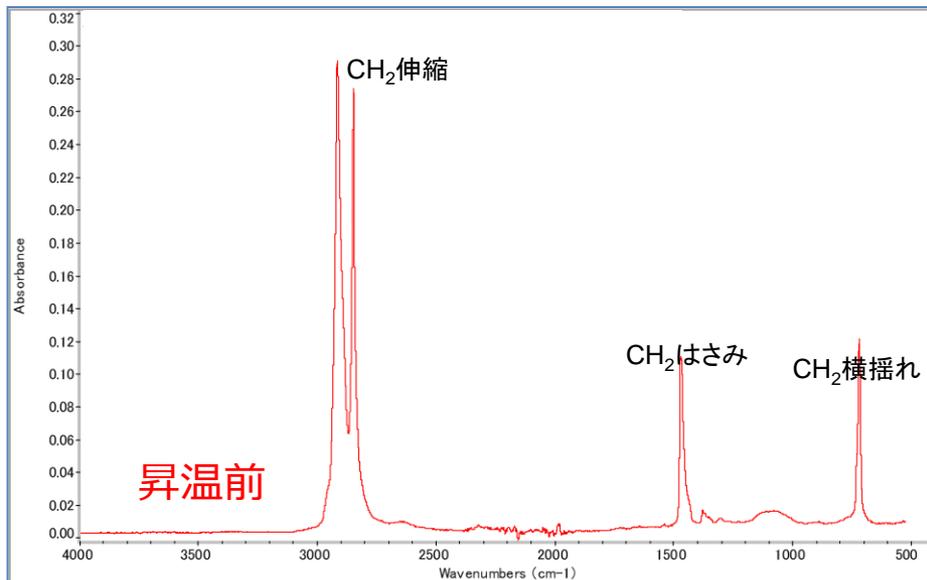
単位：wt%

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Sb	Pb	合計
昇温前	46.94	0.96	51.59	-	-	-	-	-	-	0.11	-	-	0.19	-	-	-	-	0.22	-	-	-	100

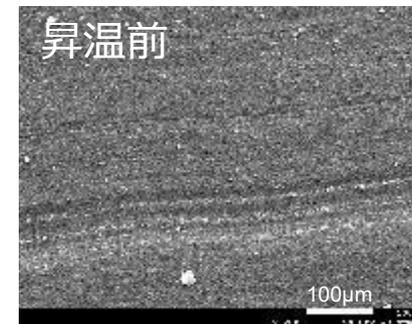
⇒ TG測定の結果から、同軸ケーブル第1絶縁体は約1000℃まで昇温すると完全に揮発しており、1000℃以上における可燃性ガスの発生は無いものと考えられる。

■ 同軸ケーブル第2絶縁体（架橋ポリエチレン）のFT-IR、SEM-EDX

FT-IRスペクトル



SEM写真



昇温後試料はなし

EDX

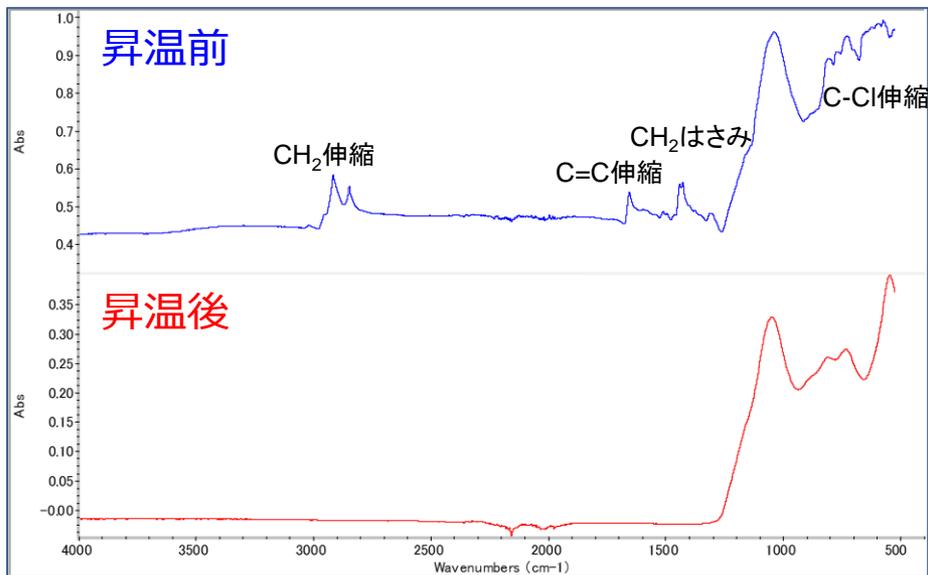
単位：wt%

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Sb	Pb	合計	
昇温前	96.75	2.95	-	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100

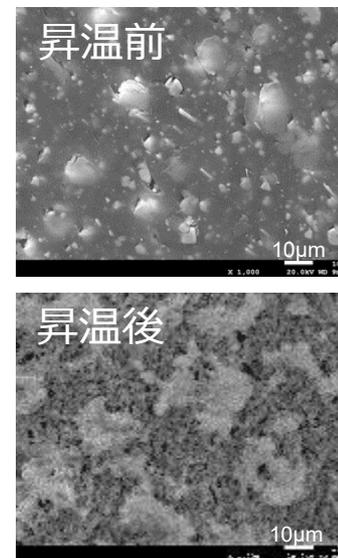
⇒ TG測定の結果から、同軸ケーブル第2絶縁体は約1000℃まで昇温すると完全に揮発しており、1000℃以上における可燃性ガスの発生は無いものと考えられる。

■ 同軸ケーブルシース（難燃性架橋ポリエチレン）のFT-IR、SEM-EDX

FT-IRスペクトル



SEM写真



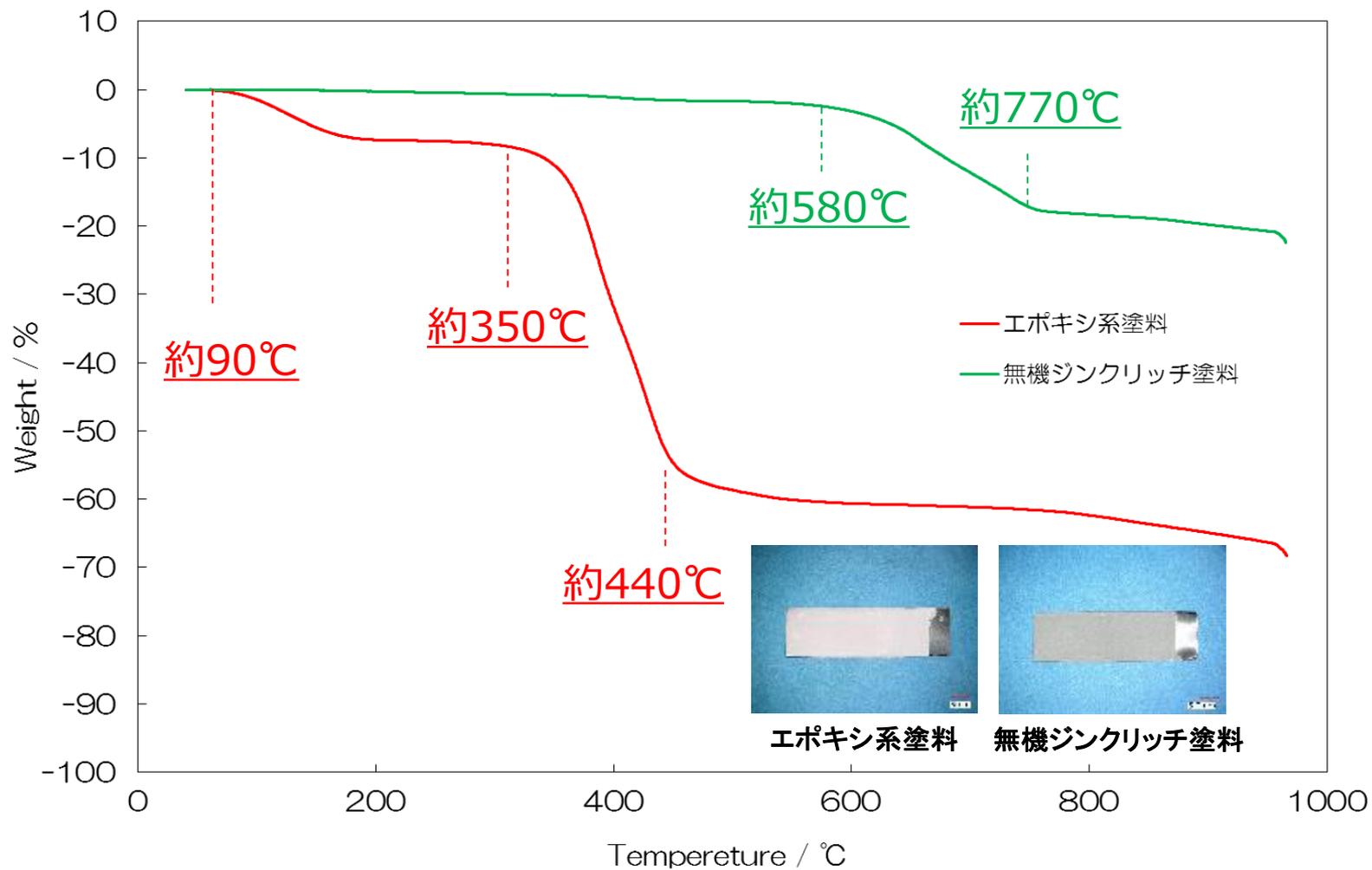
EDX

単位：wt%

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Sb	Pb	合計
昇温前	81.51	3.58	-	-	-	0.27	0.11	-	-	3.44	-	-	-	-	-	-	-	-	4.01	7.09	-	100
昇温後	51.11	33.60	-	0.11	-	0.02	5.05	-	-	-	-	-	-	0.13	0.60	-	-	-	0.03	9.35	-	100

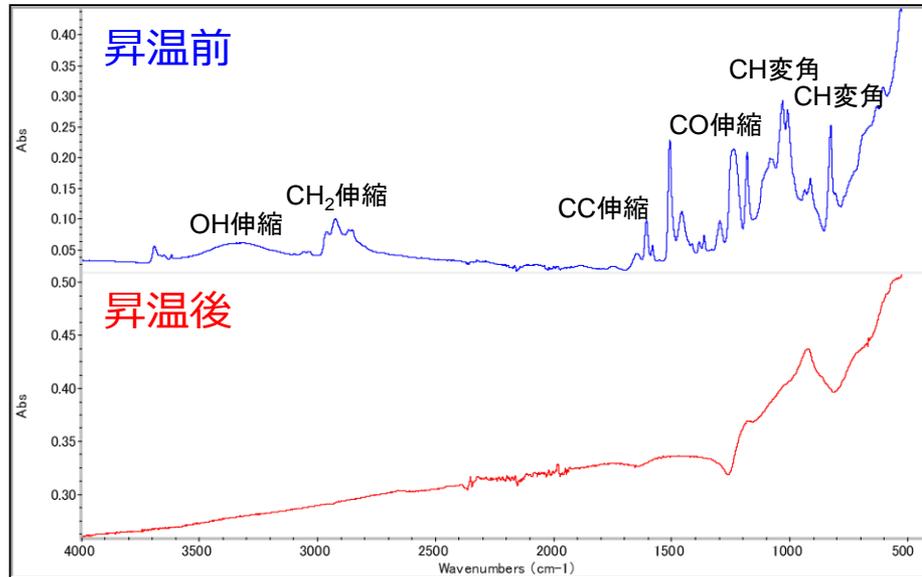
⇒ FT-IRの結果から、同軸ケーブルシースは約1000℃まで昇温すると炭化しており、1000℃以上における可燃性ガスの発生は無いものと考えられる。

■ 塗料のTG曲線

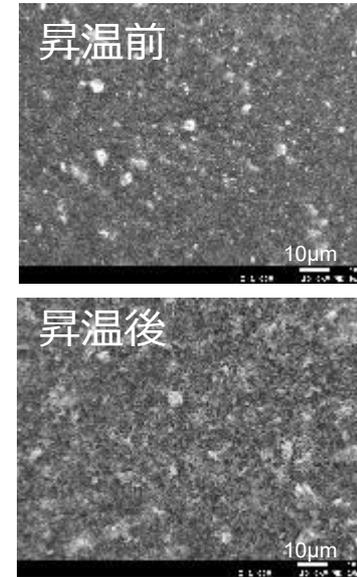


■ エポキシ系塗料のFT-IR、SEM-EDX

FT-IRスペクトル



SEM写真



EDX

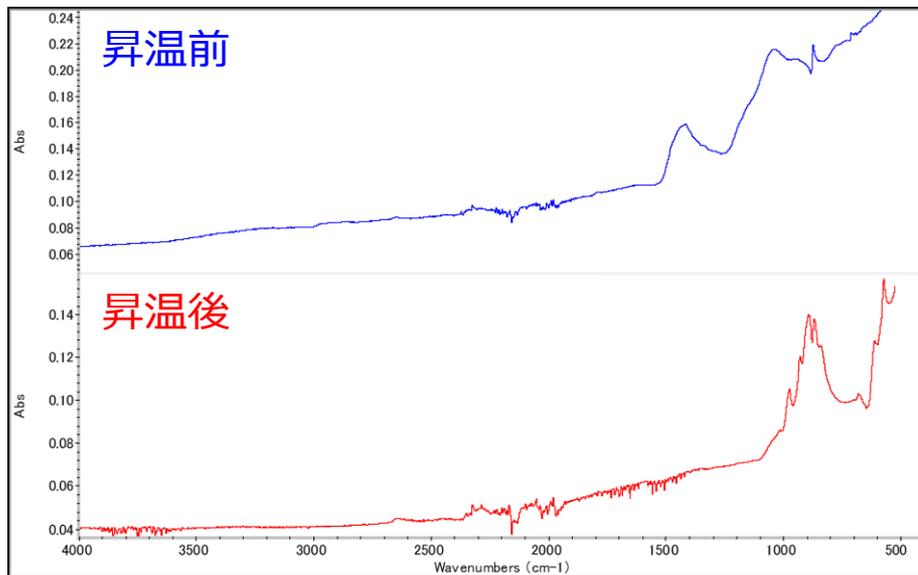
単位：wt%

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Mo	Sb	Ba	W	Pb	合計
昇温前	65.33	15.11	-	-	-	1.90	2.23	-	1.15	0.09	-	-	8.34	-	0.22	-	-	-	-	-	-	5.61	-	-	100
昇温後	5.59	38.53	-	0.05	-	6.01	6.45	-	2.24	-	-	-	22.19	-	0.19	-	-	-	-	-	-	18.63	0.01	-	100

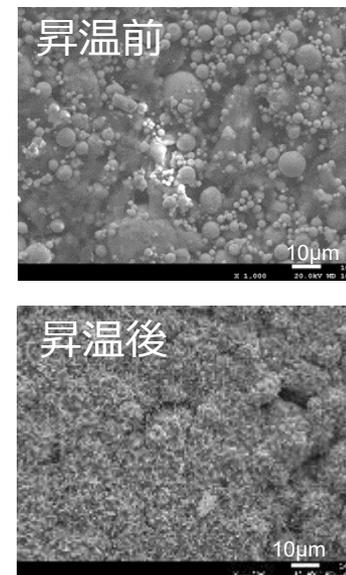
⇒ FT-IRの結果から、エポキシ系塗料は約1000℃環境下で完全に炭化しており、1000℃以上における可燃性ガスの発生は無いものと考えられる。

■ 無機ジンクリッチ塗料のFT-IR、SEM-EDX

FT-IRスペクトル



SEM写真



EDX

単位：wt%

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Mo	Sb	Ba	W	Pb	合計
昇温前	18.30	21.33	-	1.85	-	0.66	6.62	-	-	-	0.19	2.55	-	-	-	-	-	48.48	-	-	-	-	-	-	100
昇温後	8.23	12.20	-	7.43	-	-	0.13	-	0.07	-	-	0.20	-	-	0.18	-	-	71.55	-	-	-	-	-	-	100

⇒ FT-IRの結果から、無機ジンクリッチ塗料は主成分は有機物ではなく、可燃性ガスの発生はほとんど無いものと考えられる。

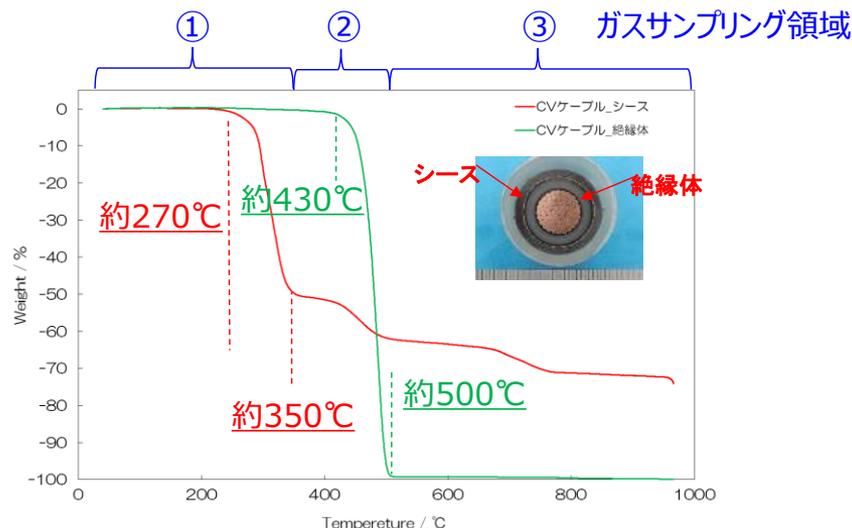
■ 本試験条件設定

- 水蒸気、水素ガス環境下における1000℃までの連続昇温試験（昇温速度10℃/min）
予備試験（TG測定）で得られた結果から、ガス発生タイミングにて
3つのガスサンプリング領域を設定
- 水蒸気か水素ガス環境下のいずれかにおいて、200℃24時間保持試験
- ケーブルはシース、絶縁体、導体含む一体もので試験実施

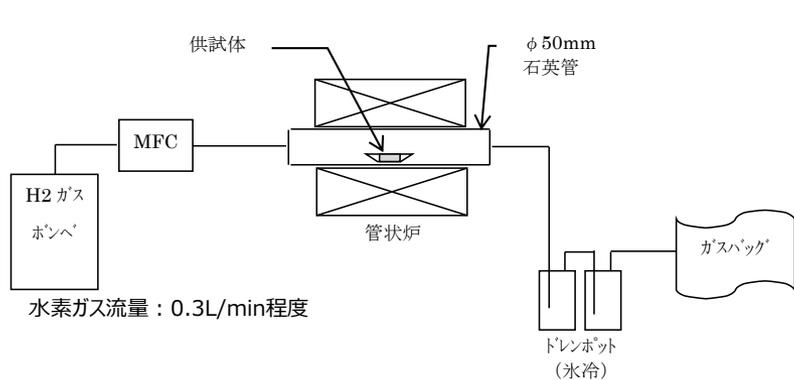
■ 本試験分析方法

- 200℃、ガス発生温度域、1000℃で採取したガスをガスクロマトグラフィーより分析
- 昇温前後でのケーブル等の高分子成分の変化をFT-IRより測定
- 昇温前後でのケーブル等中に含まれる各元素の相対変化をSEM-EDXより測定

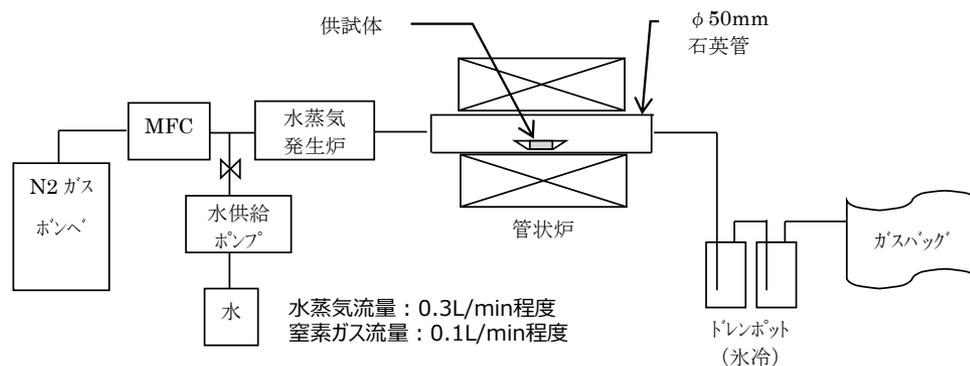
■ ガスサンプリング領域（CVケーブルの例）



■ 水素ガス環境下



■ 水蒸気環境下

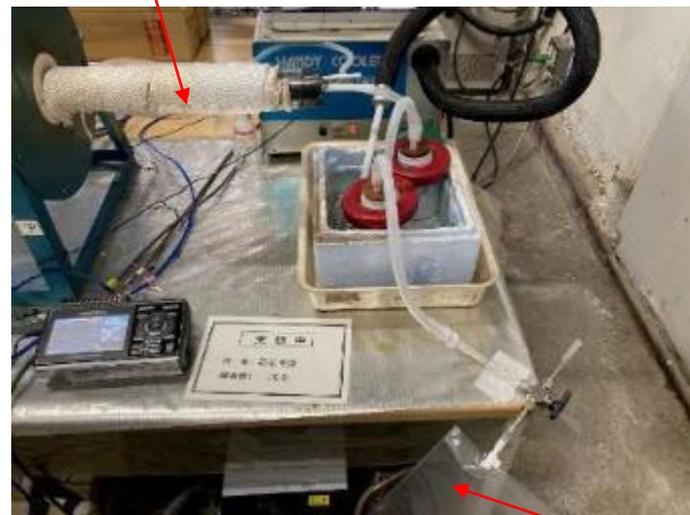


管状炉



マスフローコントローラ

石英管



ガスバッグ

■ CVケーブル1000℃昇温後のガス分析結果（フォーマット）

試料		CVケーブルガス発生量(m ³ /t)					
		水素			水蒸気		
環境		RT～350	350～500	500～1000	RT～350	350～500	500～1000
温度(°C)		RT～350	350～500	500～1000	RT～350	350～500	500～1000
H ₂		-	-	-			
CO							
炭 化 水 素	CH ₄						
	C ₂ H ₄						
	C ₂ H ₆						
	C ₃ H ₆						
	C ₃ H ₈						
	i-C ₄ H ₁₀						
	n-C ₄ H ₁₀						
	i-C ₅ H ₁₂						
	n-C ₅ H ₁₂						
	上記以外のC ₁ ～C ₅ (CH ₄ 換算値)						
CH ₄ 換算合計値							
NH ₃							
H ₂ S							

- ケーブル、エポキシ系塗料、保温材については、水素ガス、水蒸気環境下での1000℃昇温試験を実施し、データ整理を実施予定。
- 水素ガスまたは水蒸気環境下での200℃24時間でのガス発生試験を実施予定（1000℃昇温試験でより多くガスが発生する雰囲気条件にて実施予定）。
- 無機ジンクリッチ塗料については、予備試験において他試料と挙動が異なるため、材料の特徴とデータの妥当性を検討し、2022年度本試験実施予定。

No.	種類	評価対象	予備試験進捗	本試験進捗 (1000℃昇温試験)	本試験進捗 (200℃24h試験)
1	ケーブル	CVケーブル 絶縁体：架橋ポリエチレン シース：難燃性特殊耐熱ビニル	熱重量測定 (TG) 実施 FT-IR、SEM-EDX実施	データまとめ中	3月実施予定
2	ケーブル	PNケーブル 絶縁体：難燃性エチレンプロピレンゴム シース：特殊クロロプレナム	熱重量測定 (TG) 実施 FT-IR、SEM-EDX実施	3月実施予定	3月実施予定
3	ケーブル	同軸ケーブル 絶縁体：ETFE／架橋ポリエチレン シース：難燃性架橋ポリエチレン	熱重量測定 (TG) 実施 FT-IR、SEM-EDX実施	データまとめ中	3月実施予定
4	塗料	エポキシ系塗料	熱重量測定 (TG) 実施 FT-IR、SEM-EDX実施	データまとめ中	3月実施予定
5	塗料	無機ジンクリッチ塗料	熱重量測定 (TG) 実施 FT-IR、SEM-EDX実施	2022年度実施予定	2022年度実施予定
6	保温材	ウレタン保温材	熱重量測定 (TG) 実施 FT-IR、SEM-EDX実施	データまとめ中	3月実施予定
7	保温材	ポリイミド保温材	熱重量測定 (TG) 実施 FT-IR、SEM-EDX実施	データまとめ中	3月実施予定