

分 析 結 果 報 告 書

独立行政法人 消 防 研 究 所 御中

件名

RDF（ごみ固形燃料）の分析

平成 15 年 12 月

濃度計量証明事業登録・滋賀県第 26 号

**東レテクノ株式会社**

〒520-0842 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号

TEL (077) 537-5150 ・ FAX (077) 533-8659

平成 15 年 12 月 10 日

第 0 2 1 3 7 5 号

独立行政法人 消防研究所 殿

濃度計量証明事業登録・滋賀県第 26 号  
東レテクノ株式会社  
環境科学技術部  
環境計量士 後藤 實  
〒520-0842 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号  
TEL (077) 537-5150  
FAX (077) 533-8659

**RDF (ごみ固形燃料) の分析結果について (報告)**

平成 15 年 1 0 月 2 4 日御依頼の表記分析結果を下記のとおり報告いたします。

< 記 >

1. 試料名等 (3 検体)

- A : 8/14 事故現場
- B : 南 牟 婁 (みなみむろ)
- C : 紀伊長島

2. 試験項目及び分析方法

1) RDF の性状と分析方法

RDF の性状	分析方法	RDF の性状	分析方法
1. サイズ	ノギスで計測	9. 炭素	CHNコーダー法
2. 水分	JIS M 8812 準拠	10. 水素	"
3. 灰分	"	11. 窒素	"
4. 揮発性	"	12. 全硫黄分	JIS M 8813 準拠
5. 固定炭素	"	13. 全塩素分	JIS Z 7302.6 準拠
6. 燃料比	計算	14. Ca	JIS K0102 ICP 発光分光分析法
7. 高位発熱量	JIS Z 7302.2 準拠	15. 着火温度	DTA による発熱開始温度
8. 低位発熱量	"		

2) 熱 分 析

TG-DTA (窒素雰囲気と空気雰囲気 2 種類、活性化エネルギー)

DSC (密閉セルで、窒素雰囲気での低温側の反応熱の測定)

3) その他

熱伝導率 ( $\lambda$ )

比熱容量 ( $c$ )

4. 分析結果

1) RDFの性状

表-1 分析結果

調査項目	A: 8/14 事故現場	B: 南牟婁	C: 紀伊長島
① サイズ (直径×長さ mm)	17.04×38.34	15.24×35.66	15.09×34.06
② 水分 (%)	26.8	2.9	7.3
③ 灰分 (%)	12.9	11.4	11.7
④ 揮発分 (%)	72.6	76.3	74.7
⑤ 固定炭素 (%)	14.5	12.3	13.6
⑥ 燃料比 (-)	0.20	0.16	0.18
⑦ 高位発熱量 (J/g)	22,840	22,940	21,440
⑧ 低位発熱量 (J/g)	21,220	21,340	19,960
⑨ 炭素 (%)	51.8	47.6	46.2
⑩ 水素 (%)	7.11	7.04	6.60
⑪ 窒素 (%)	1.11	1.12	1.30
⑫ 全硫黄分 (%)	0.54	0.59	0.48
⑬ 全塩素分 (%)	0.80	0.90	0.53
⑭ Ca (%)	2.2	2.1	2.7
⑮ 着火温度 (°C)	204	236	237

注) 着火温度は、DTAによる発熱開始温度とした。

2) 熱分析

表-2 分析結果

調査項目	A: 8/14 事故現場	B: 南牟婁	C: 紀伊長島
① TG測定	その1 (加熱減量挙動)		別紙報告
	その2 (活性化エネルギーの算出)		別紙報告
② DSC測定	別紙報告		
③ TG-DTA測定	別紙報告		

3) その他

表-3 (1) 分析結果 (ニードルプローブ法による)

調査項目	A: 8/14 事故現場	B: 南牟婁	C: 紀伊長島	
① 温度 (°C)	25	25	25	
② かさ密度 (Kg/m <sup>3</sup> )	421	473	483	
③ 熱伝導率 (λ)	(W/m·K)	0.0587	0.0646	0.0578
	(cal/cm·s·°C)	$1.40 \times 10^{-4}$	$1.54 \times 10^{-4}$	$1.38 \times 10^{-4}$
④ 比熱容量 (c)	(J/Kg·K)	1,423	1,411	1,410
	(cal/g·°C)	0.3401	0.3373	0.3371

表-3 (2) 分析結果 (レーザフラッシュ法による)

調査項目	A: 8/14 事故現場		B: 南牟婁		C: 紀伊長島		
	試料1	試料2	試料1	試料2	試料1	試料2	
温度 (°C)	25	25	25	25	25	25	
密度 (Kg/m <sup>3</sup> )	988	993	947	908	948	955	
比熱 (J/Kg·K)	1,420	1,420	1,410	1,410	1,410	1,410	
熱拡散率 (10 <sup>-7</sup> m <sup>2</sup> /s)	1.21	1.10	1.11	1.10	0.911	1.12	
熱伝導率	(W/m·K)	0.170	0.154	0.149	0.141	0.122	0.151
	(cal/cm·s·°C)	$4.05 \times 10^{-4}$	$3.69 \times 10^{-4}$	$3.55 \times 10^{-4}$	$3.38 \times 10^{-4}$	$2.91 \times 10^{-4}$	$3.60 \times 10^{-4}$

TG測定　－その1（加熱減量挙動）－

## RDF 燃料の分析 TG 測定 —その 1 (加熱減量挙動) —

### [ 要 旨 ]

熱重量測定法 (TG: Thermogravimetry) を用いて, RDF 燃料 3 検体 (A 事故現場, B 南牟婁, C 紀伊長島) について, 窒素雰囲気下および空気雰囲気下, 昇温速度 10°C/min にて室温~1000°C間の加熱減量挙動を調べた。

#### (1) 熱分解過程 (窒素雰囲気) の TG 測定結果

各試料ともに, ほぼ四段階 (DTG ピーク温度: 約 80°C, 340°C, 480°C, 680°C) の加熱減量が認められる。このうち, 第一段階目の減量は付着水等の揮発によるもの, 第二~第四段階目の減量は熱分解によるものに帰属される。試料 A と試料 B の熱分解挙動は比較的類似しているものの, 試料 C のみが約 150~400°C間において異なる熱分解挙動を示している。

#### (2) 熱酸化分解過程 (空気雰囲気) の TG 測定結果

各試料ともに, ほぼ四段階 (DTG ピーク温度: 約 80°C, 300°C, 420~480°C, 680°C) の加熱減量が認められる。このうち, 第一段階目の減量は付着水等の揮発によるもの, 第二~第四段階目の減量は熱酸化分解によるものに帰属される。試料 A と試料 B の熱酸化分解挙動は比較的類似しているものの, 試料 C のみが約 350~500°C間において異なる熱酸化分解挙動を示している。

## [ 詳 細 ]

## 1. 試 料

RDF 燃料\* 3検体

A 事故現場

B 南牟婁

C 紀伊長島

\*各試料ともに、凍結粉碎をして測定に供した

## 2. 手 法

熱重量測定法 (TG-DTG\* : Thermogravimetry—Derivative Thermogravimetry)

\*DTGはTGの微分

## 3. 測 定

窒素雰囲気下および空気雰囲気下で、室温～1000℃間の TG-DTG 曲線を昇温速度 10℃/min で測定して、RDF 燃料の加熱減量挙動を調べた。

測定条件の詳細は、次の通りである。

装 置 : 島津製作所製 TG-40M 型

データ処理 : 東レリサーチセンター製データ処理システム “TRC-THADAP-TG-2”

雰 囲 気 : 窒素流あるいは空気流 (50 ml/min)

温 度 較 正 : 高純度ニッケル (キュリーポイント : 353℃)

測定温度範囲 : 室温～1000℃

昇 温 速 度 : 10℃/min

試 料 量 : 約 10 mg (値は図中に記載)

## 4. 結 果

## (1) 熱分解過程（窒素雰囲気）の TG 測定結果

各試料の TG 曲線を Figs.1~4 に示す。このうち、Fig.1 は Figs.2~4 の重ね書きである。各試料ともに、ほぼ四段階 (DTG ピーク温度: 約 80°C, 340°C, 480°C, 680°C) の加熱減量が認められる。このうち、第一段階目の減量は付着水等の揮発によるもの、第二~第四段階目の減量は熱分解によるものに帰属される。

各試料の TG 測定結果を表 1 にまとめる。Fig.1 および表 1 からわかるように、試料 A と試料 B の熱分解挙動は比較的類似しているものの、試料 C のみが約 150~400°C 間において異なる熱分解挙動を示している。

表 1. RDF 燃料の熱分解過程（窒素雰囲気）における TG 測定結果

特 性	A 事故現場	B 南牟婁	C 紀伊長島
室温~150°C間の減量率 (%)	3.0	2.4	2.8
室温~400°C間の減量率 (%)	<b>44.9</b>	<b>45.5</b>	<b>54.6</b>
室温~550°C間の減量率 (%)	72.8	70.8	72.8
室温~800°C間の減量率 (%)	77.5	74.4	77.2
室温~1000°C間の減量率 (%)	78.9	76.3	79.3
DTG ピーク温度 (°C)	82	78	79
	354	342	334
	486	485	481
	709	670	663
主熱分解の外挿開始温度 (°C)	287	284	276

## (2) 熱酸化分解過程（空気雰囲気）の TG 測定結果

各試料の TG 曲線を Figs.5~8 に示す。このうち、Fig.5 は Figs.6~8 の重ね書きである。各試料ともに、ほぼ四段階 (DTG ピーク温度: 約 80°C, 300°C, 420~480°C, 680°C) の加熱減量が認められる。このうち、第一段階目の減量は付着水等の揮発によるもの、第二~第四段階目の減量は熱酸化分解によるものに帰属される。

各試料の TG 測定結果を表 2 にまとめる。Fig.5 および表 2 からわかるように、試料 A と試料 B の熱酸化分解挙動は比較的類似しているものの、試料 C のみが約 350~500°C 間において異なる熱酸化分解挙動を示している。



表 2. RDF 燃料の熱酸化分解過程（空気雰囲気）における TG 測定結果

特 性	A 事故現場	B 南牟婁	C 紀伊長島
室温～150℃間の減量率 (%)	3.0	2.8	2.9
室温～350℃間の減量率 (%)	50.5	55.4	54.3
室温～550℃間の減量率 (%)	87.6	88.6	84.7
室温～800℃間の減量率 (%)	90.4	90.9	87.0
室温～1000℃間の減量率 (%)	90.5	91.4	86.6 <sup>1)</sup>
DTG ピーク温度 (°C)	79	78	82
	304	302	299
	<b>419</b>	<b>419</b>	<b>483</b>
	677	667	680
主熱分解の外挿開始温度 (°C)	269	267	267

<sup>1)</sup> 987℃時の減量率

以 上

担当 材料物性研究部 部長 石切山一彦  
 " 第2研究室 研究員 細井 俊己  
 " " 室員 細見 博之  
 tel: 7-4-4385 fax: 7-4-4376  
 E-mail: Toshimi\_Hosoi@trc.toray.co.jp  
 Hiroyuki\_Hosomi@trc.toray.co.jp

Fig. 1 TG Curve [ Nitrogen ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 10 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.61 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : glass  
 Gas Flow : upper/ 30 ml/min, bottom/ 20 ml/min,  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/12/02

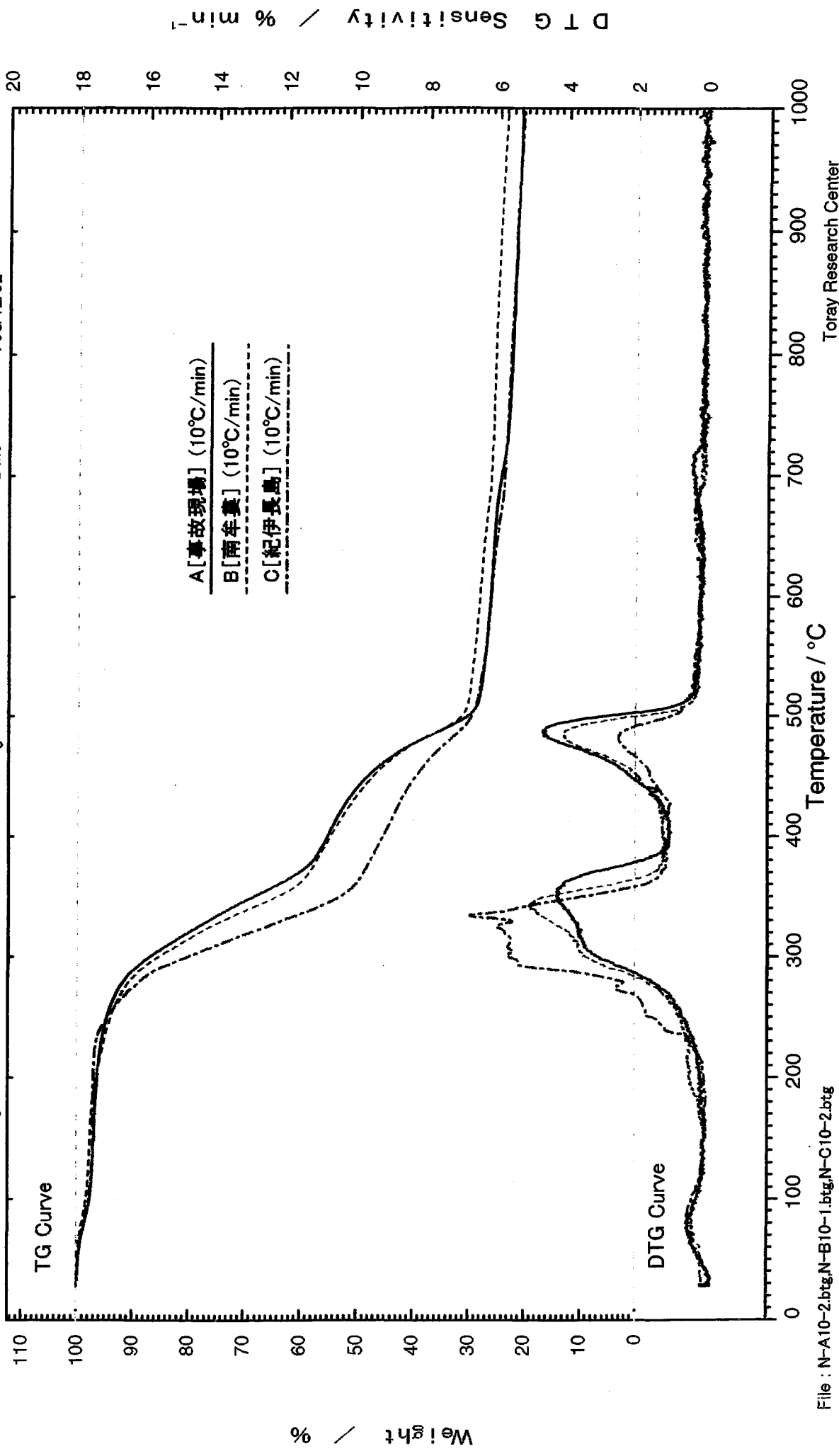


Fig. 2 TG Curve [Nitrogen] Sample: A [事故現場] (10°C/min)

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 10 deg/min  
 Range : 20 mg

Sample Size : 10.61 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : glass

Gas Flow : 30 ml/min, 20 ml/min,  
 upper/  
 bottom/  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/12/02

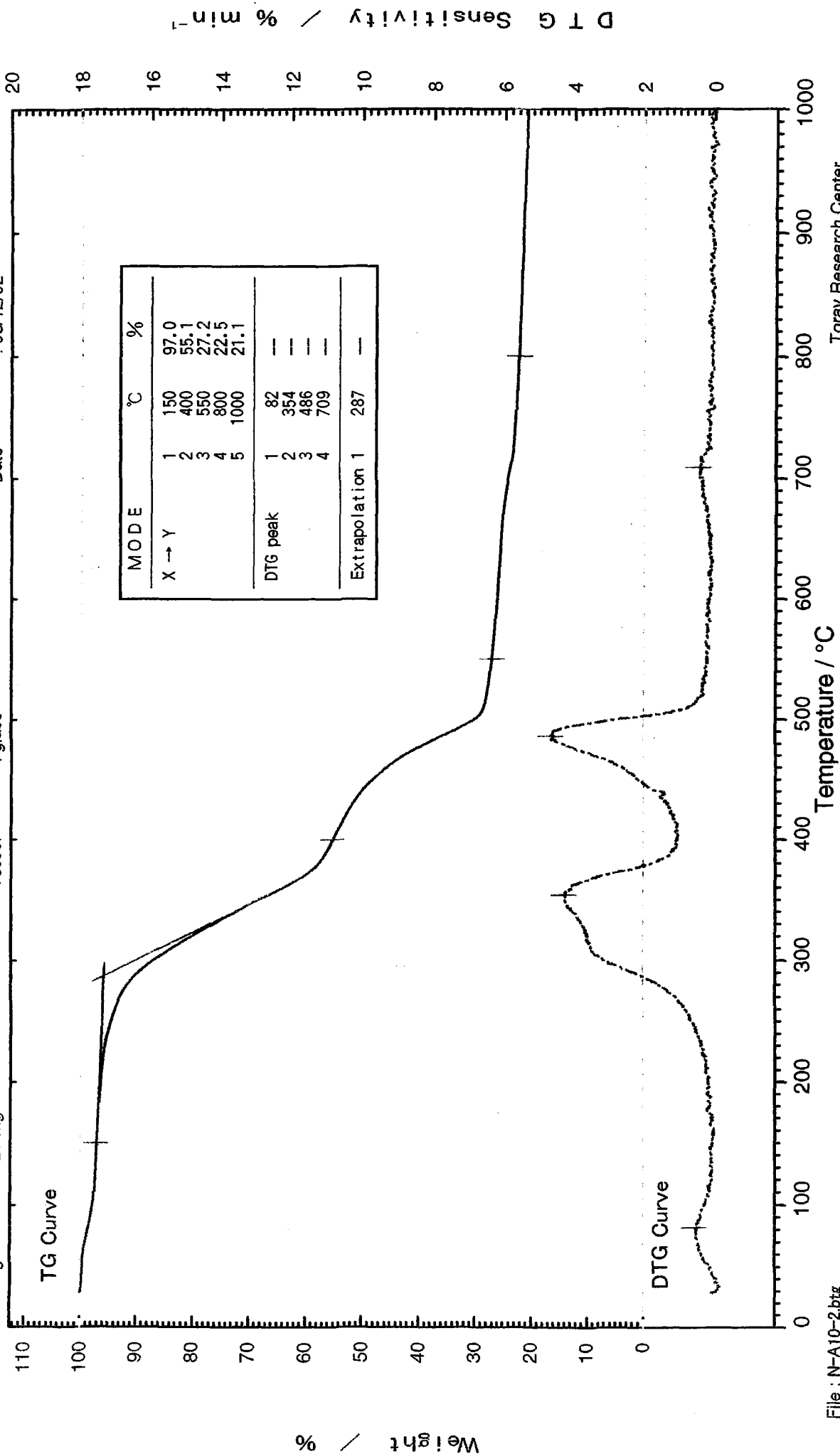


Fig. 3 TG Curve [Nitrogen] Sample: B[南牟婁] (10°C/min)

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 10 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.11 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : glass  
 Gas Flow : 30 ml/min, 20 ml/min,  
 upper/ bottom/  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/11/17

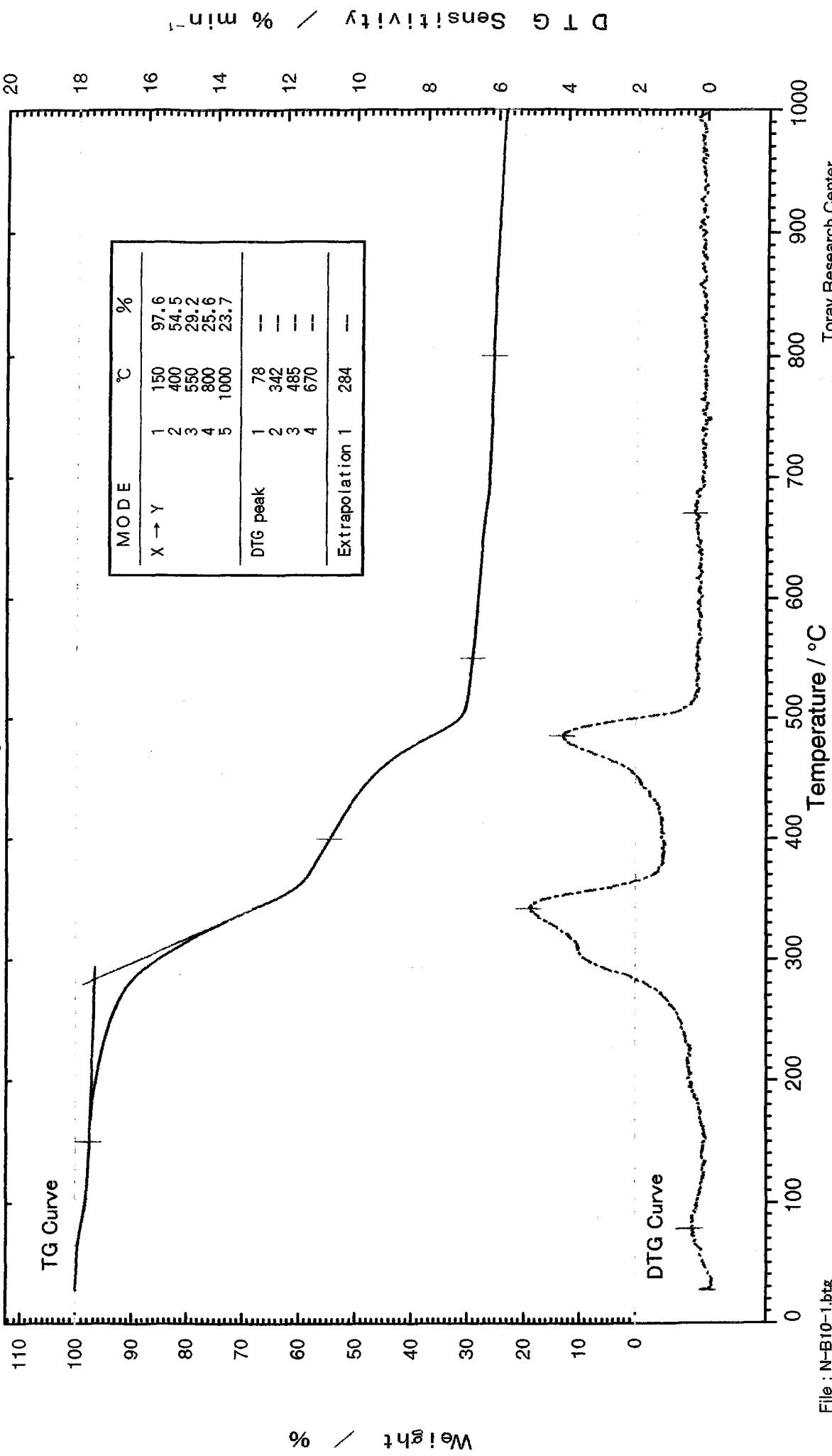
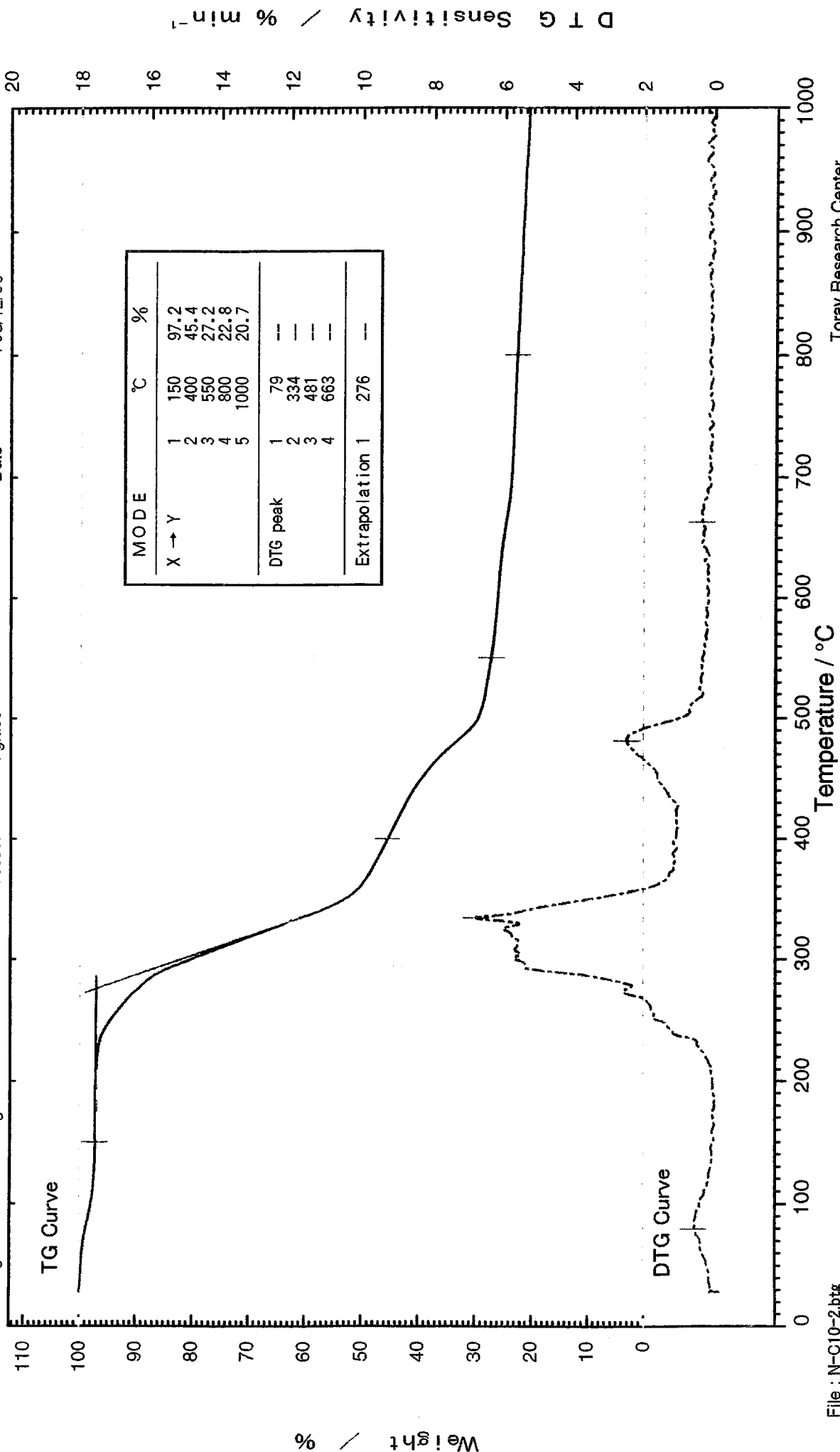


Fig. 4 TG Curve [ Nitrogen ] Sample : C [紀伊長島] (10°C/min)

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 10 deg/min  
 Range : 20 mg

Sample Size : 9.54 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : glass

Gas Flow : 30 ml/min, 20 ml/min,  
 upper/ bottom/  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/12/06



Weight / %

DTG Sensitivity / % min<sup>-1</sup>

Fig. 5 TG Curve [ Air ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 10 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.20 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : glass  
 Gas Flow : 30 ml/min, 20 ml/min,  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/12/06

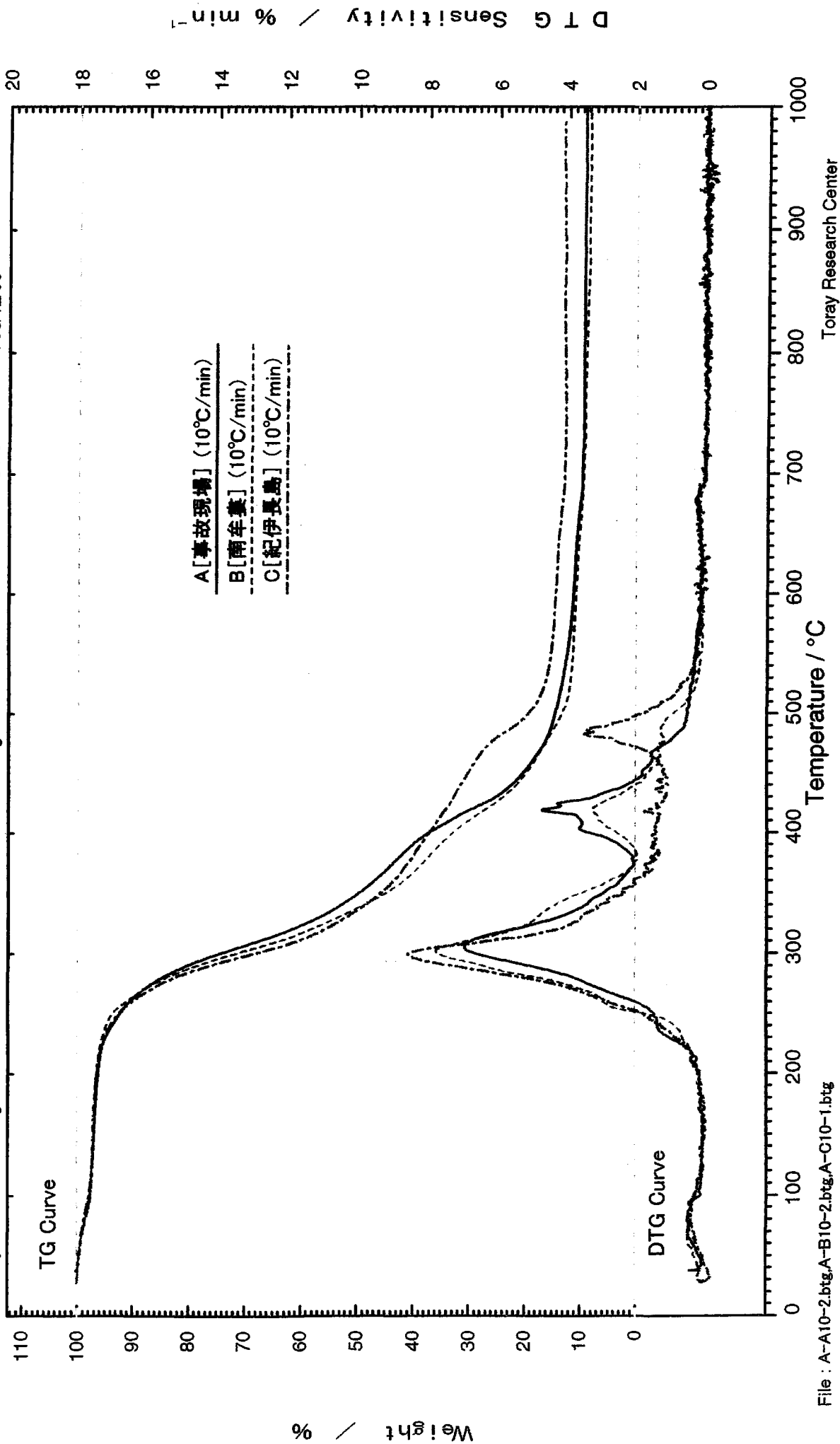


Fig. 6 TG Curve [ Air ]

Sample : A [ 事故現場 ] ( 10°C/min )

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 10 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.20 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : glass  
 Gas Flow : 30 ml/min, 20 ml/min, upper/ bottom/  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/12/06

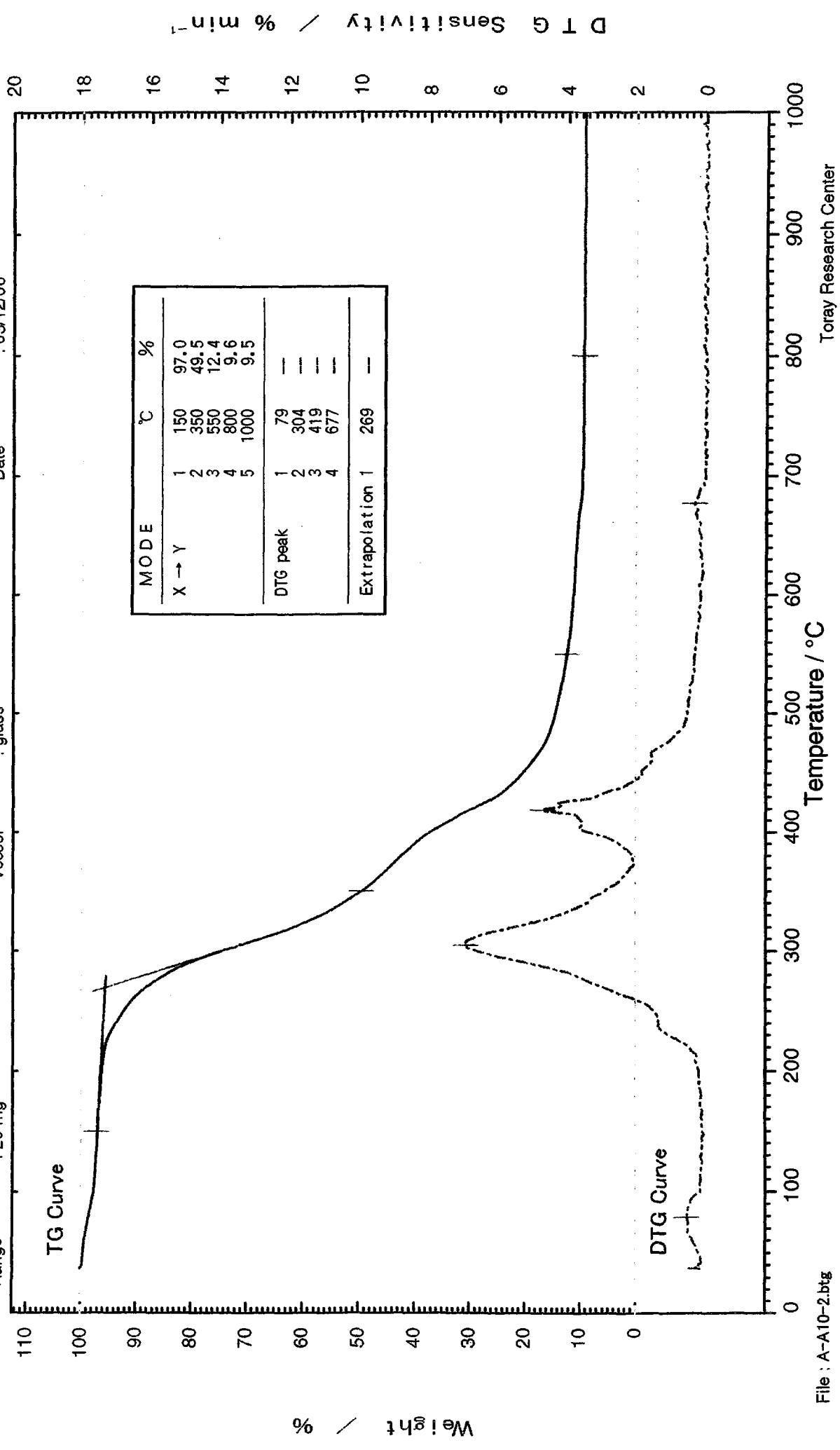


Fig. 7 TG Curve [ Air ]

Sample : B [南牟婁] (10°C/min)

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 10 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.37 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : glass  
 Gas Flow : 30 ml/min, 20 ml/min,  
 upper/  
 bottom/  
 Operator : T.Hosol  
 Date : 03/12/06

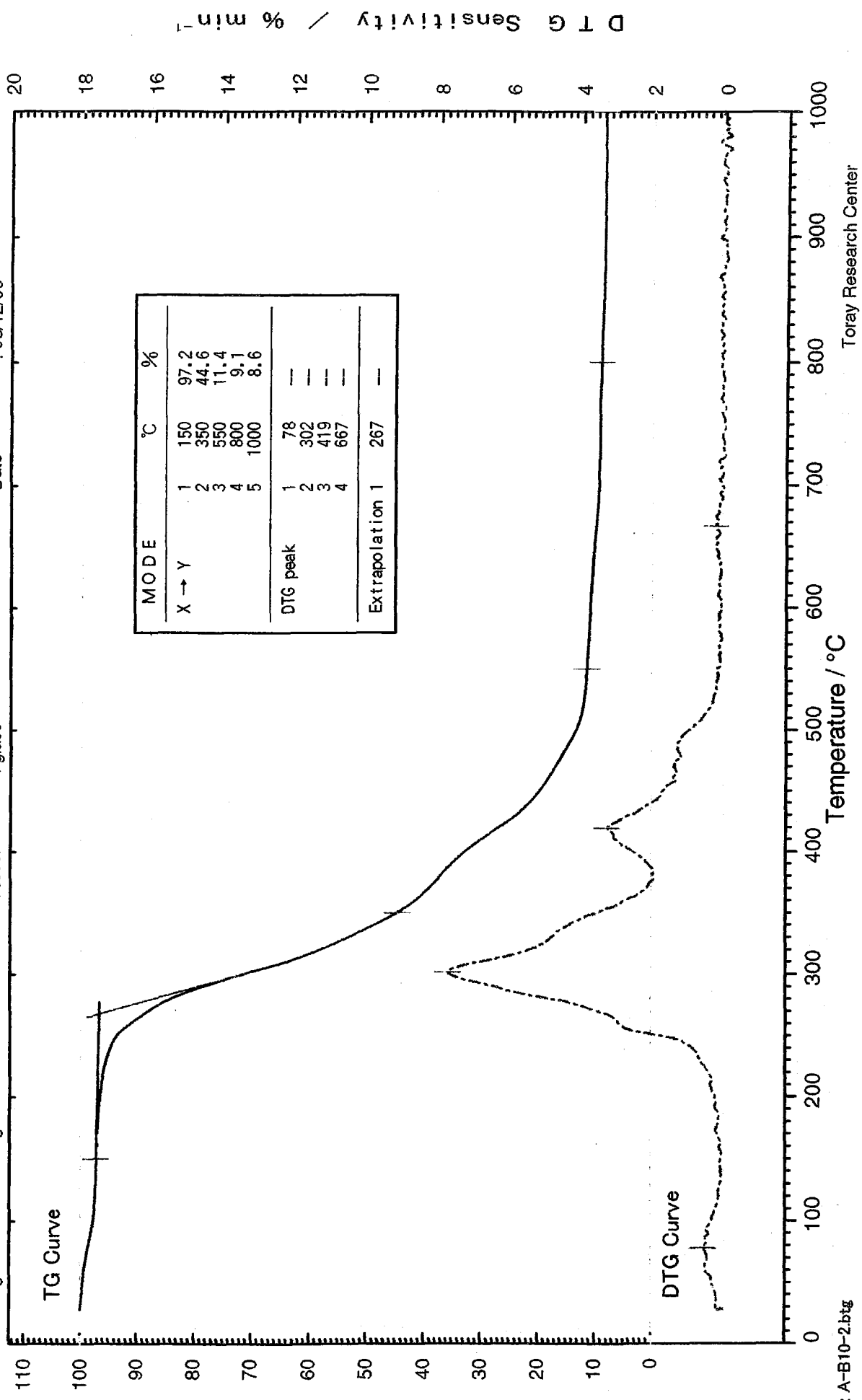




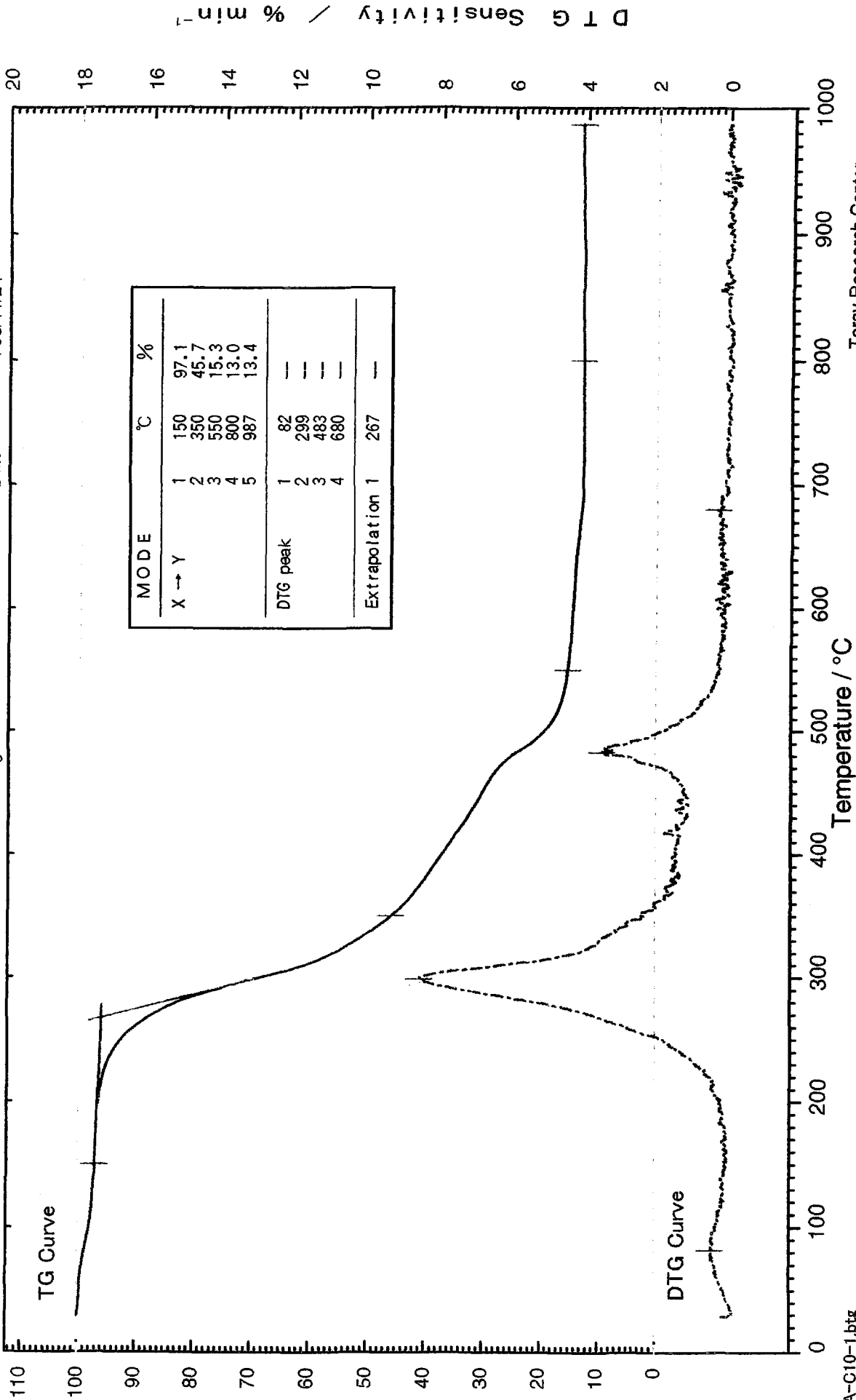
Fig. 8 TG Curve [ Air ]

Sample : C [ 紀伊長島 ] ( 10°C/min )

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 10 deg/min  
 Range : 20 mg

Sample Size : 10.78 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : glass

Gas Flow : 30 ml/min, 20 ml/min,  
 upper/  
 bottom/  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/11/24



Weight / %

DTG Sensitivity / % min<sup>-1</sup>

T G測定　－その2（活性化エネルギーの算出）－

## [ 詳 細 ]

## 1. 試 料

RDF 燃料\* 3 検体

- A 事故現場
- B 南牟婁
- C 紀伊長島

\*各試料ともに、凍結粉碎をして測定に供した

## 2. 手 法

熱重量測定法 (TG-DTG\* : Thermogravimetry-Derivative Thermogravimetry)

\*DTG は TG の微分

## 3. 測 定

窒素雰囲気下および空気雰囲気下で、室温～1000℃間の TG-DTG 曲線を昇温速度 2℃/min, 5℃/min, 10℃/min, 20℃/min で測定して、RDF 燃料の加熱減量挙動を調べた。

測定条件の詳細は、次の通りである。

装 置 : 島津製作所製 TG-40M 型

データ処理 : 東レリサーチセンター製データ処理システム “TRC-THADAP-TG-2”

雰 囲 気 : 窒素流あるいは空気流 (50 ml/min)

温 度 較 正 : 高純度ニッケル (キュリーポイント : 353℃)

測定温度範囲 : 室温～1000℃

昇 温 速 度 : 2℃/min, 5℃/min, 10℃/min, 20℃/min

試 料 量 : 約 10 mg (値は図中に記載)

## 4. 結果

## (1) 熱分解過程（窒素雰囲気）のTG測定結果

各昇温速度でのTG-DTG曲線をFigs.1~3に重ね書きする。各曲線ともに、おおよそ四段階（DTGピーク温度：約100℃、300℃、400℃~500℃、650℃）の加熱減量が認められる。これらのうち、第一段階目の減量は脱水によるもの、第二~第四段階目の減量は試料の熱分解によるものと考えられる。そこで、減量率が最も大きな第二段階目の加熱減量に注目して、小沢法による熱分解時の活性化エネルギーの算出を試みた。

まずはじめに、第一段階目の減量の終了時温度（150℃）の重量率を100%、第二段階目の減量の終了時温度（約300℃~450℃で各水準により異なる；DTGピークの高さが最低になる温度）の重量率を0%とみなして、TG曲線の規格化を行った（Figs.4~6）。そのTG曲線について、重量率90%~10%（熱分解率10%~90%）時の温度を読み取った。その結果を表1にまとめる。

表1. RDF燃料の初期熱分解過程\*（窒素雰囲気）におけるTG測定結果

試料	昇温速度	熱分解率								
		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
A	2°C/min	237	263	279	292	304	314	322	330	340
	5°C/min	259	281	295	308	319	330	339	348	360
	10°C/min	273	296	309	321	332	344	354	364	377
	20°C/min	285	312	325	334	344	355	366	379	395
B	2°C/min	236	259	272	284	295	304	311	318	327
	5°C/min	252	274	286	297	308	318	326	334	344
	10°C/min	255	287	301	312	323	333	341	350	362
	20°C/min	283	308	318	326	335	344	354	364	380
C	2°C/min	225	244	254	264	276	288	297	308	325
	5°C/min	246	268	278	287	298	308	318	328	347
	10°C/min	264	286	297	306	315	324	333	341	354
	20°C/min	279	306	318	326	335	344	352	363	382

\*150℃~約400℃間で重量を規格化

次に、小沢法による活性化エネルギーを求めるために、表1の結果に基づいて、横軸に  $1/T$  (絶対温度  $T$  の逆数)、縦軸に  $\log \Phi$  (昇温速度の常用対数) をプロットした。その結果を Figs.7~9 に示す (横軸は  $1000/T$  にしてある)。この小沢プロットにおいて、線形近似の直線の傾きから下式に基づいて活性化エネルギーを求めた。

$$\text{近似直線の傾き} = 0.4567 \Delta E / R$$

ここで、 $\Delta E$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数 ( $8.314510 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) であるため、

$$\Delta E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = \text{近似直線の傾き} / 0.0549$$

と書き換えることができる。

Figs.7~9 の小沢プロットを見ると、10%熱分解~90%熱分解までのいずれのプロットについても、概ね直線関係は成立しているが、その傾きは平行ではなく、熱分解率に依存して変化している。このことは、熱分解の進行とともに活性化エネルギーが変化していることを意味している。そこで、30%、50%、70%熱分解時の直線の傾きからそれぞれ活性化エネルギーを見積もり、平均値を算出することとした。その結果を各図中に記載するとともに、表2にまとめる。

表2. RDF 燃料の初期熱分解過程\* (窒素雰囲気) における活性化エネルギー

特 性	A 事故現場	B 南牟婁	C 紀伊長島
30%熱分解時の $\Delta E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	130.8	126.4	88.8
50%熱分解時の $\Delta E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	161.1	153.7	103.6
70%熱分解時の $\Delta E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	155.2	153.1	119.0
$\Delta E$ の平均値 (kJ mol <sup>-1</sup> )	149.0	144.4	103.8

\*150℃~約400℃間で重量を規格化

## (2) 熱酸化分解過程（空気雰囲気）のTG測定結果

各昇温速度でのTG-DTG曲線をFigs.10~12に重ね書きする。各曲線ともに、おおよそ四段階（DTGピーク温度：約100℃、300℃、400℃~500℃、650℃）の加熱減量が認められる。これらのうち、第一段階目の減量は脱水によるもの、第二~第四段階目の減量は試料の熱酸化分解によるものと考えられる。そこで、減量率が最も大きな第二段階目の加熱減量に注目して、小沢法による熱酸化分解時の活性化エネルギーの算出を試みた。

まずはじめに、第一段階目の減量の終了時温度（150℃）の重量率を100%、第二段階目の減量の終了時温度（約300℃~450℃で各水準により異なる；DTGピークの高さが最低になる温度）の重量率を0%とみなして、TG曲線の規格化を行った（Figs.13~15）。そのTG曲線について、重量率90%~10%（熱酸化分解率10%~90%）時の温度を読み取った。その結果を表3にまとめる。

表3. RDF燃料の初期熱酸化分解過程\*（空気雰囲気）におけるTG測定結果（℃）

試料	昇温速度	熱酸化分解率								
		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
A	2℃/min	217	242	255	265	272	279	286	294	306
	5℃/min	237	260	274	284	291	299	306	316	329
	10℃/min	255	276	290	299	307	316	325	339	356
	20℃/min	277	297	310	320	328	338	352	369	387
B	2℃/min	217	238	250	259	266	273	281	292	307
	5℃/min	240	259	273	283	290	298	306	316	330
	10℃/min	260	278	289	298	306	315	326	339	355
	20℃/min	275	293	307	318	327	336	347	363	380
C	2℃/min	223	241	252	261	270	279	292	311	343
	5℃/min	243	263	275	284	293	302	315	335	370
	10℃/min	259	277	289	297	305	316	332	355	394
	20℃/min	274	296	306	313	321	332	351	375	411

\*150℃~約400℃間で重量を規格化

次に、小沢法による活性化エネルギーを求めるために、表3の結果に基づいて、横軸に  $1/T$  (絶対温度  $T$  の逆数)、縦軸に  $\log \Phi$  (昇温速度の常用対数) をプロットした。その結果を Figs.16~18 に示す (横軸は  $1000/T$  にしてある)。その後、(1) 項と同様の方法で熱酸化分解過程における活性化エネルギーの算出を試みた。

Figs.16~18 の小沢プロットを見ると、10%熱酸化分解~90%熱酸化分解までのいずれのプロットについても、概ね直線関係は成立しているが、その傾きは平行ではなく、熱酸化分解率に依存して変化している。このことは、熱酸化分解の進行とともに活性化エネルギーが変化していることを意味している。そこで、30%、50%、70%熱酸化分解時の直線の傾きからそれぞれ活性化エネルギーを見積もり、平均値を算出することとした。その結果を各図中に記載するとともに、表4にまとめる。

表4. RDF 燃料の初期熱酸化分解過程\* (空気雰囲気) における活性化エネルギー

特 性	A 事故現場	B 南牟婁	C 紀伊長島
30%熱酸化分解時の $\Delta E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	102.4	97.3	103.3
50%熱酸化分解時の $\Delta E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	107.0	97.6	116.2
70%熱酸化分解時の $\Delta E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	96.4	94.8	109.3
$\Delta E$ の平均値 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	<b>101.9</b>	<b>96.6</b>	<b>109.6</b>

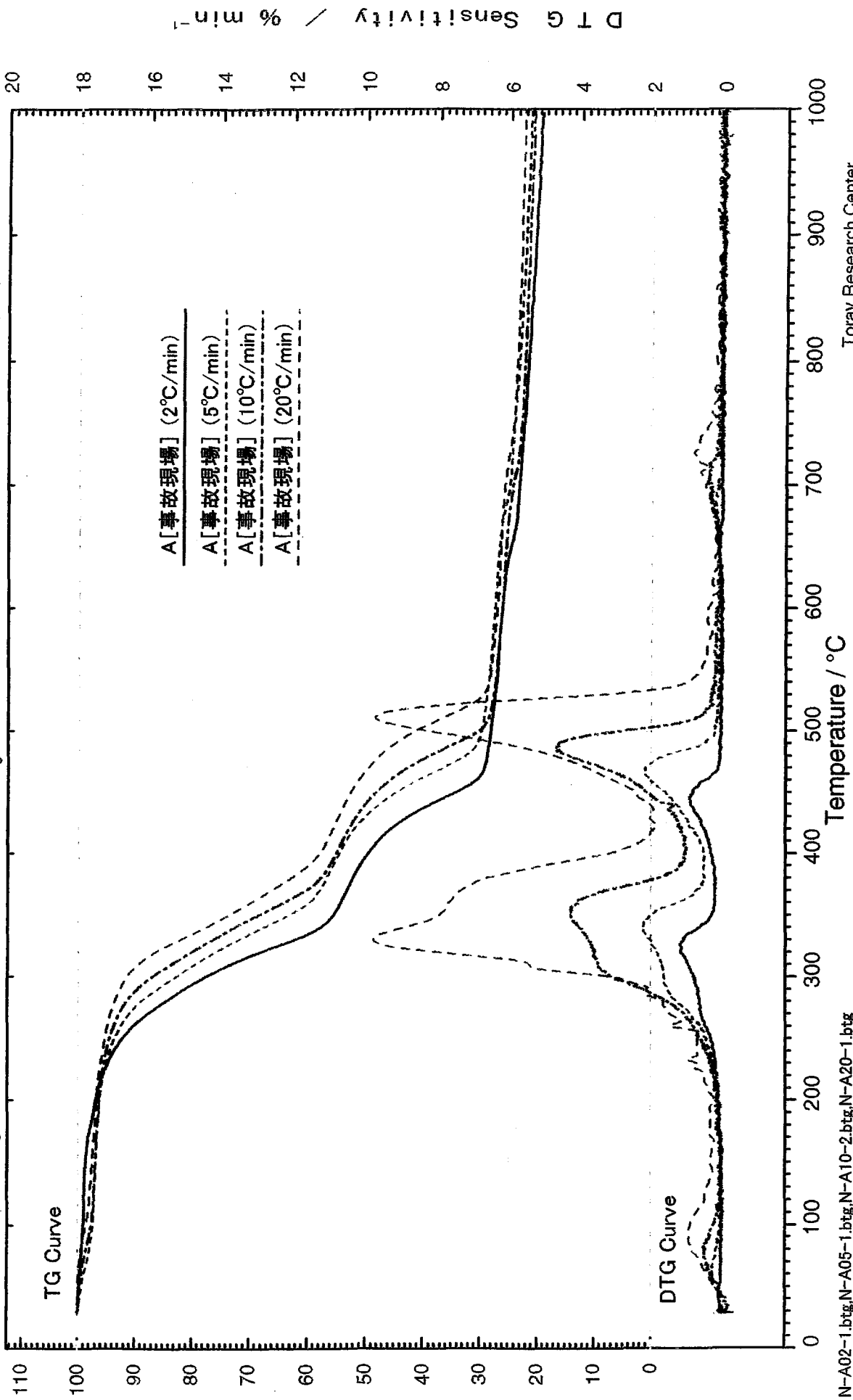
\*150°C~約400°C間で重量を規格化

以 上

担当	材料物性研究部	部長	石切山一彦
	〃	第2研究室 研究員	細井 俊己
	〃	〃 室員	細見 博之
		tel: 7-4-4385	fax: 7-4-4376
		E-mail: Toshimi_Hosoi@trc.toray.co.jp	
		Hiroyuki_Hosomi@trc.toray.co.jp	

# Fig. 1 TG Curve [ Nitrogen ]

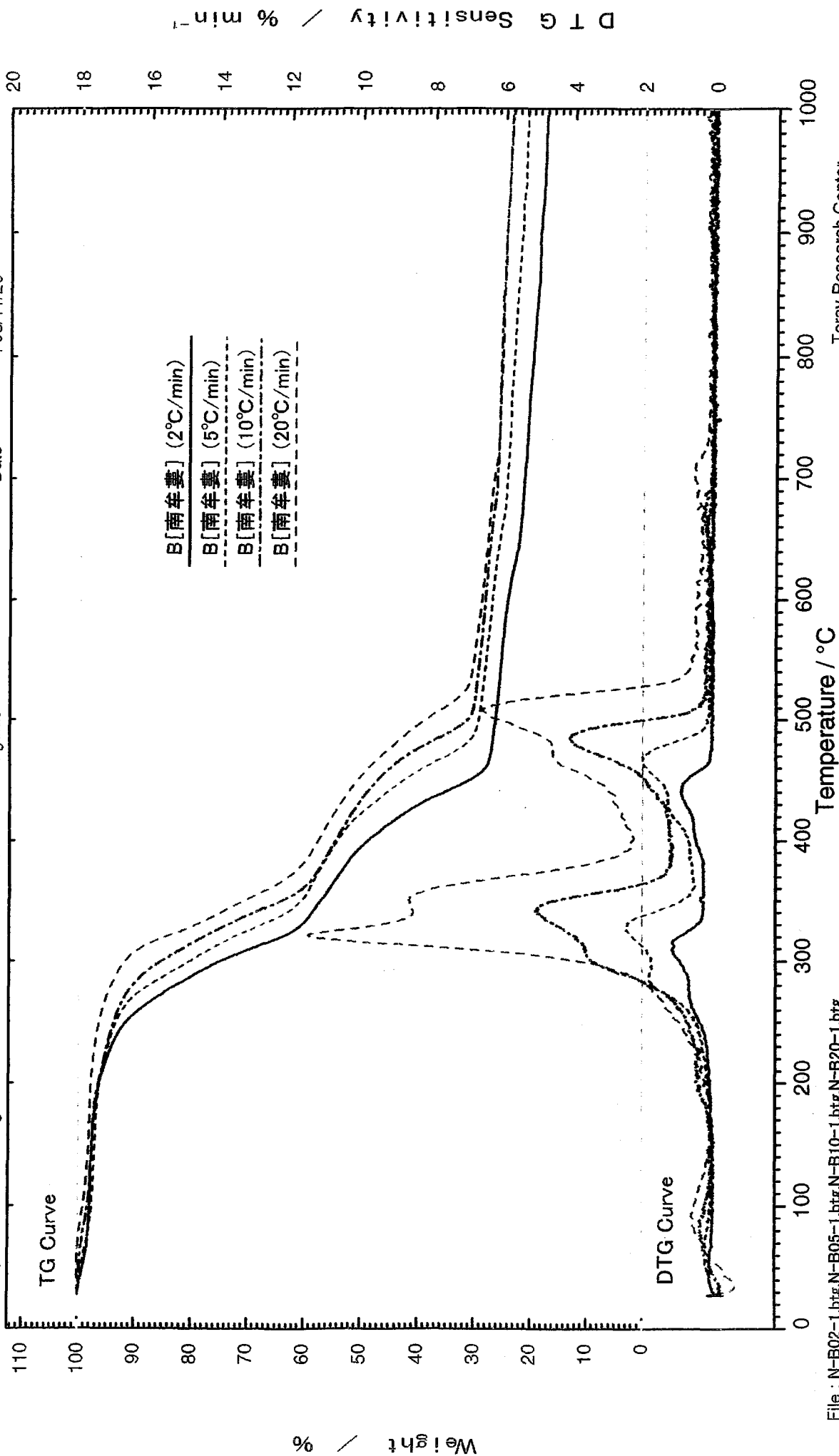
Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 2 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.02 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : gulas  
 Gas Flow : upper/ 30 ml/min, bottom/ 20 ml/min,  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/11/19





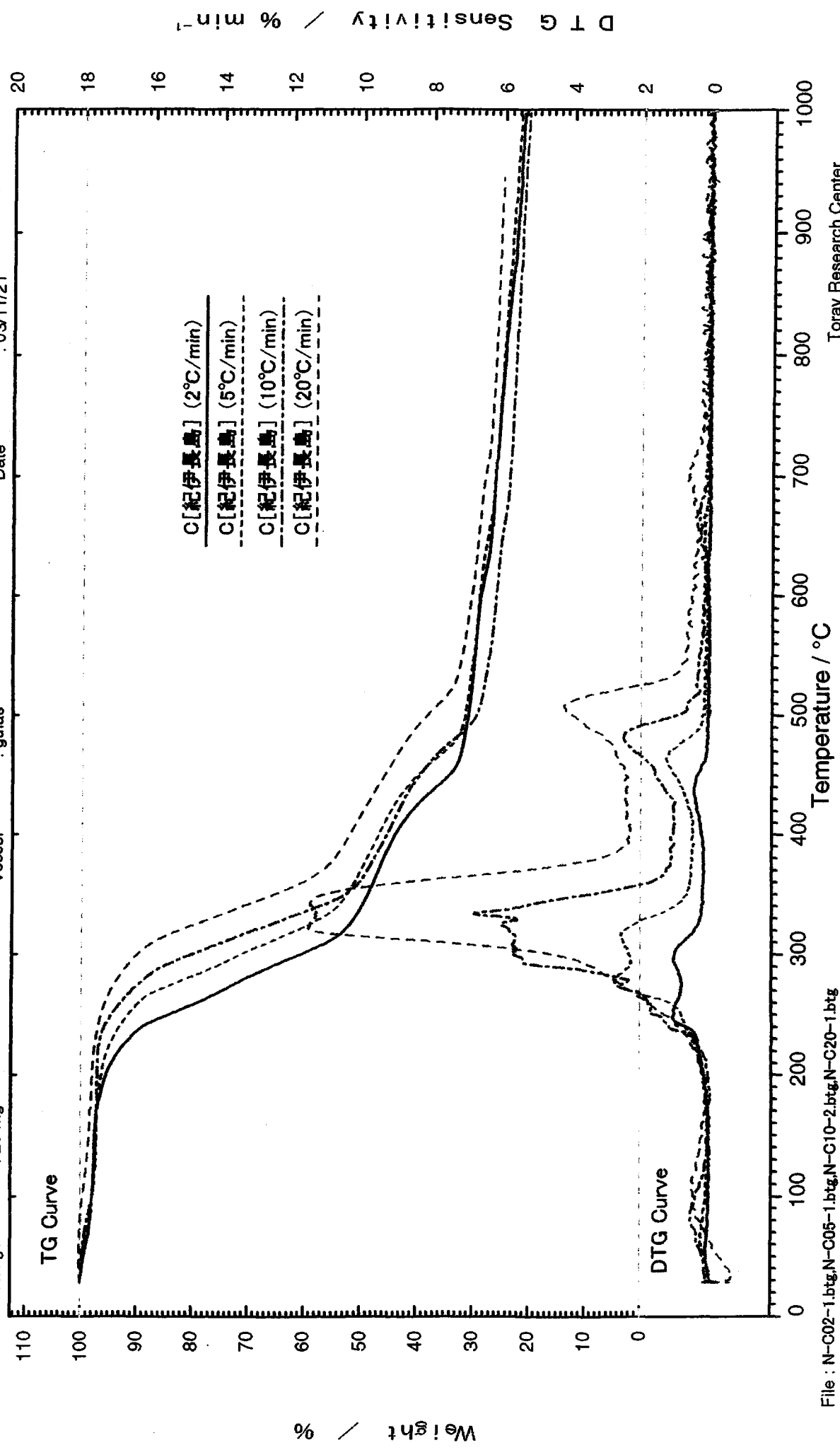
# Fig. 2 TG Curve [ Nitrogen ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 2 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 9.98 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : gulas  
 Gas Flow : upper/ : 30 ml/min, bottom/ : 20 ml/min,  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/11/20



# Fig. 3 TG Curve [ Nitrogen ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 2 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.79 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : gulas  
 Gas Flow : upper/ 30 ml/min, bottom/ 20 ml/min,  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/11/21



# Fig. 4 TG Curve [ Nitrogen ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 2 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.02 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : gulas  
 Gas Flow : upper/ : 30 ml/min, bottom/ : 20 ml/min,  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/11/19

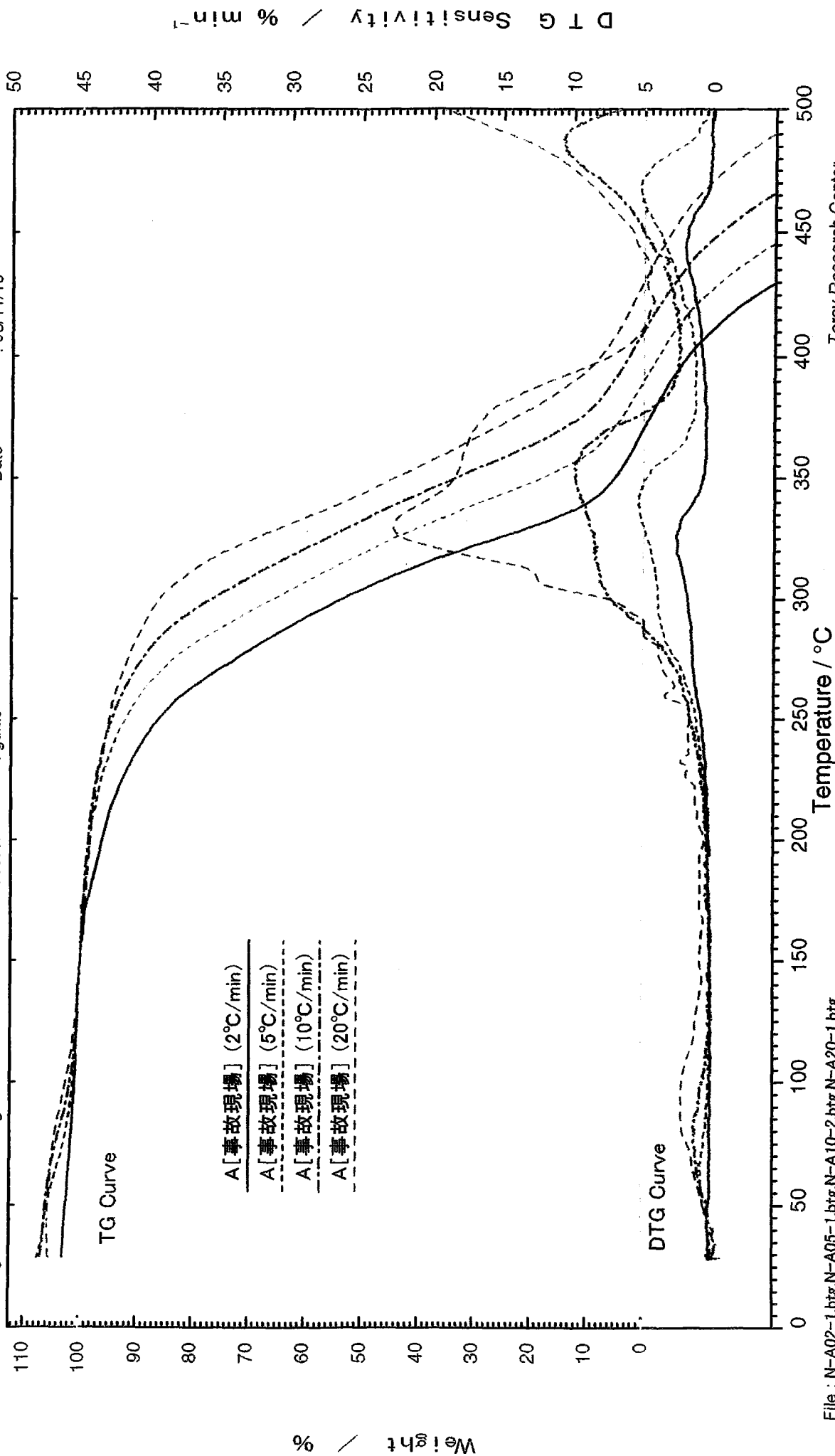
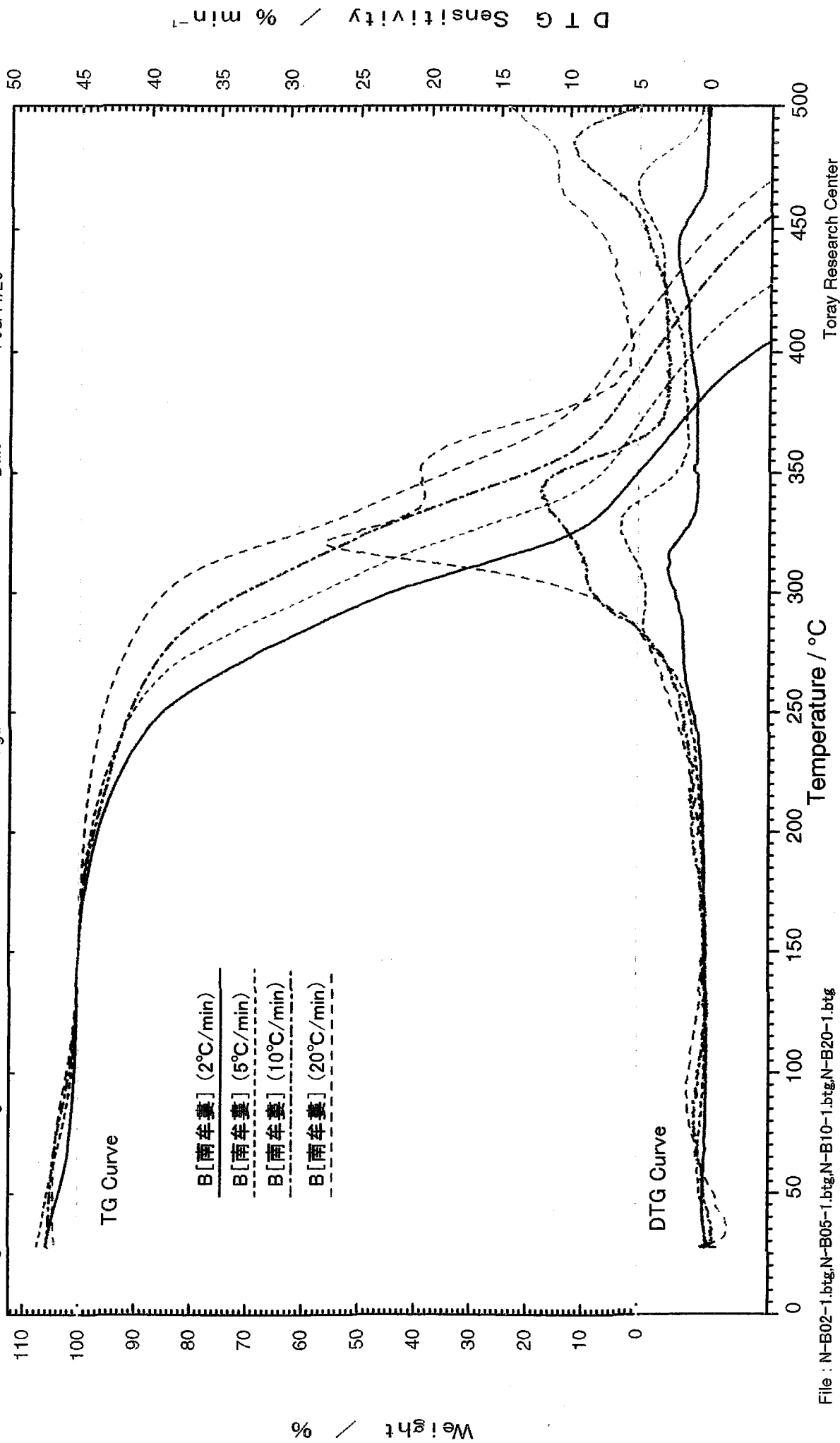


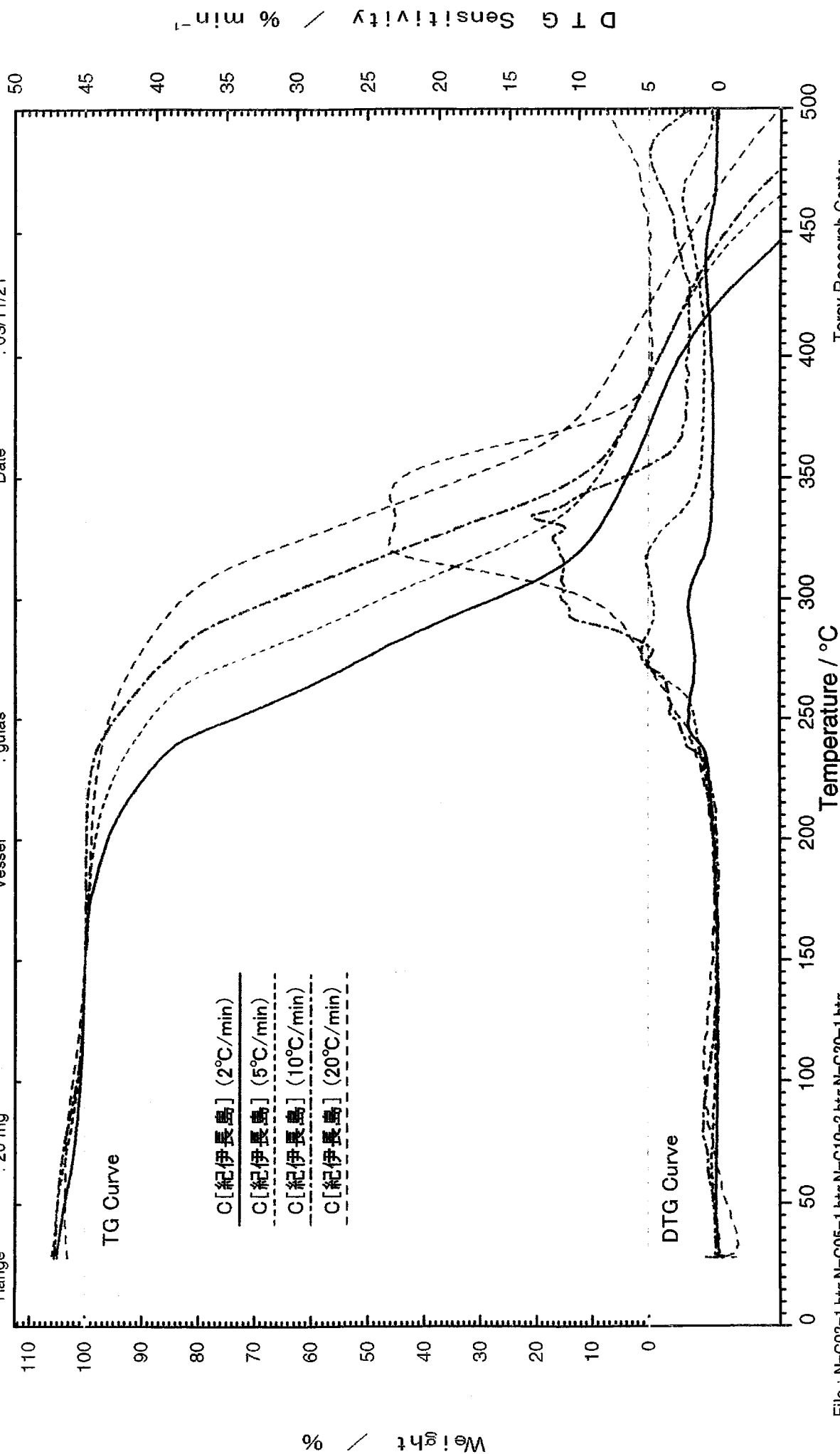
Fig. 5 TG Curve [ Nitrogen ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 2 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 9.98 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : gulas  
 Gas Flow : upper/ : 30 ml/min, bottom/ : 20 ml/min,  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/11/20



# Fig. 6 TG Curve [ Nitrogen ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 2 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.79 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : gulas  
 Gas Flow : upper/ : 30 ml/min, bottom/ : 20 ml/min,  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/11/21



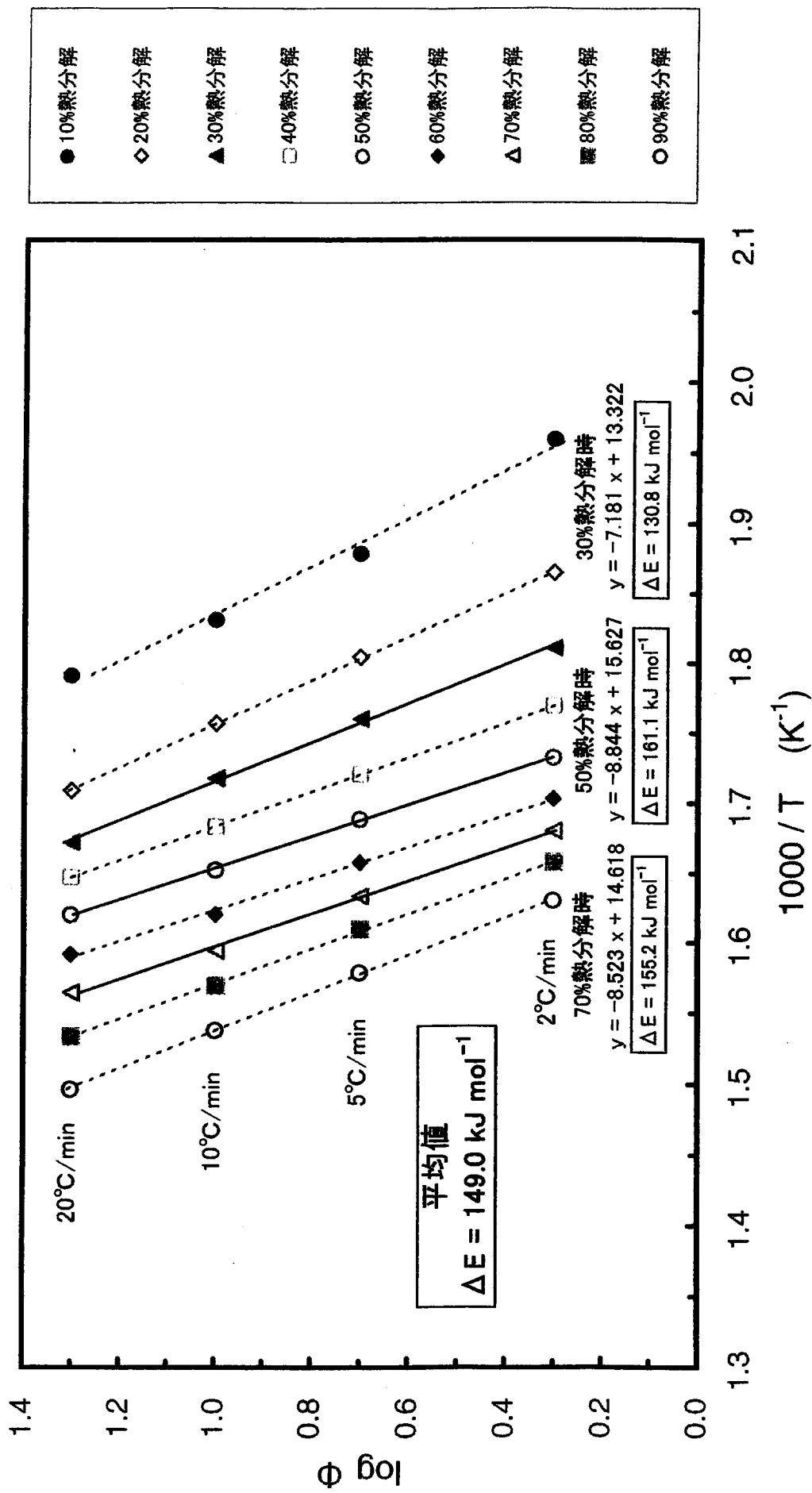


Fig. 7 試料A[事故現場]の熱分解過程(窒素雰囲気)における小沢プロット

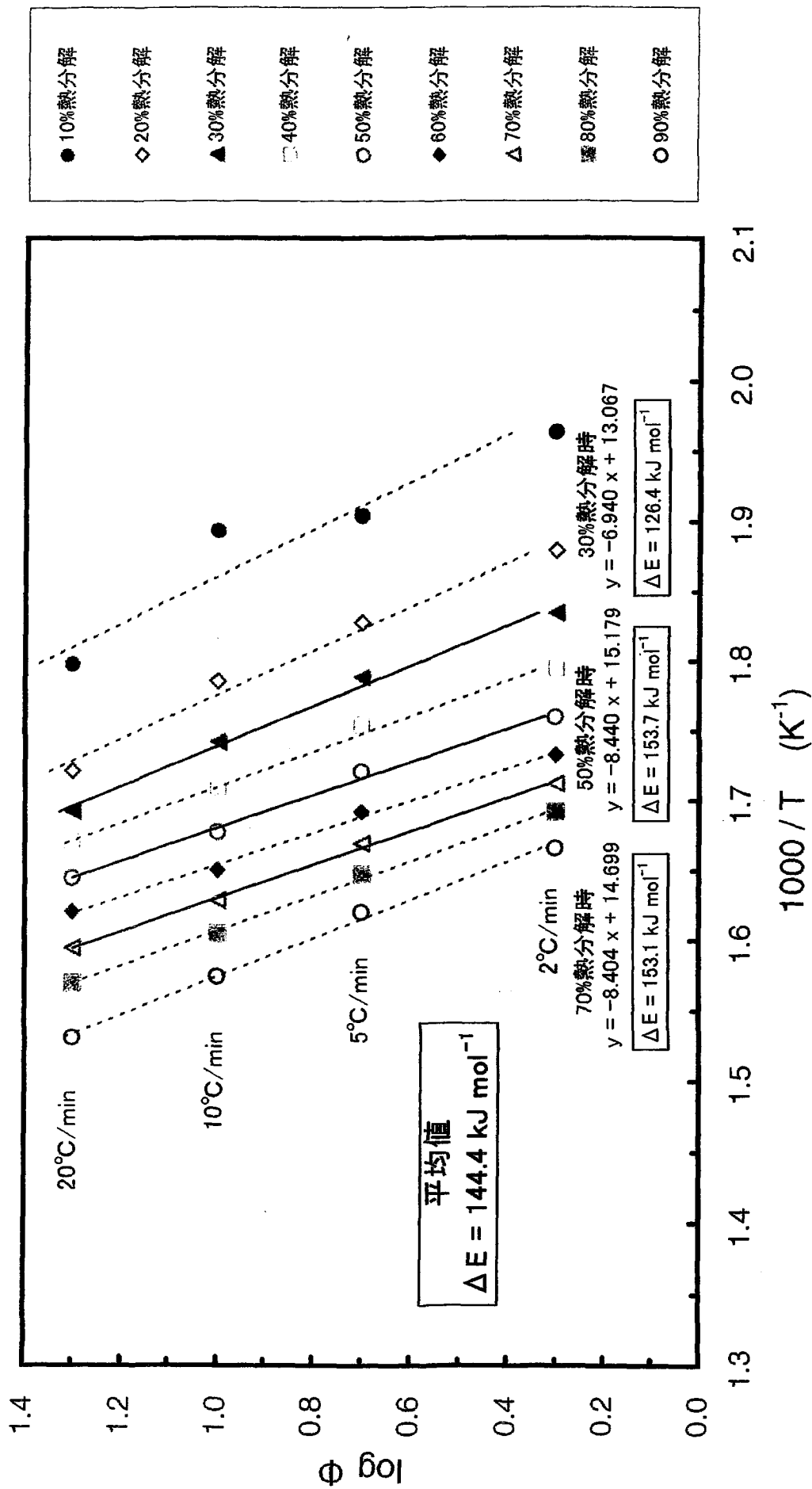


Fig. 8 試料B[南牟婁]の熱分解過程(窒素雰囲気)における小沢プロット

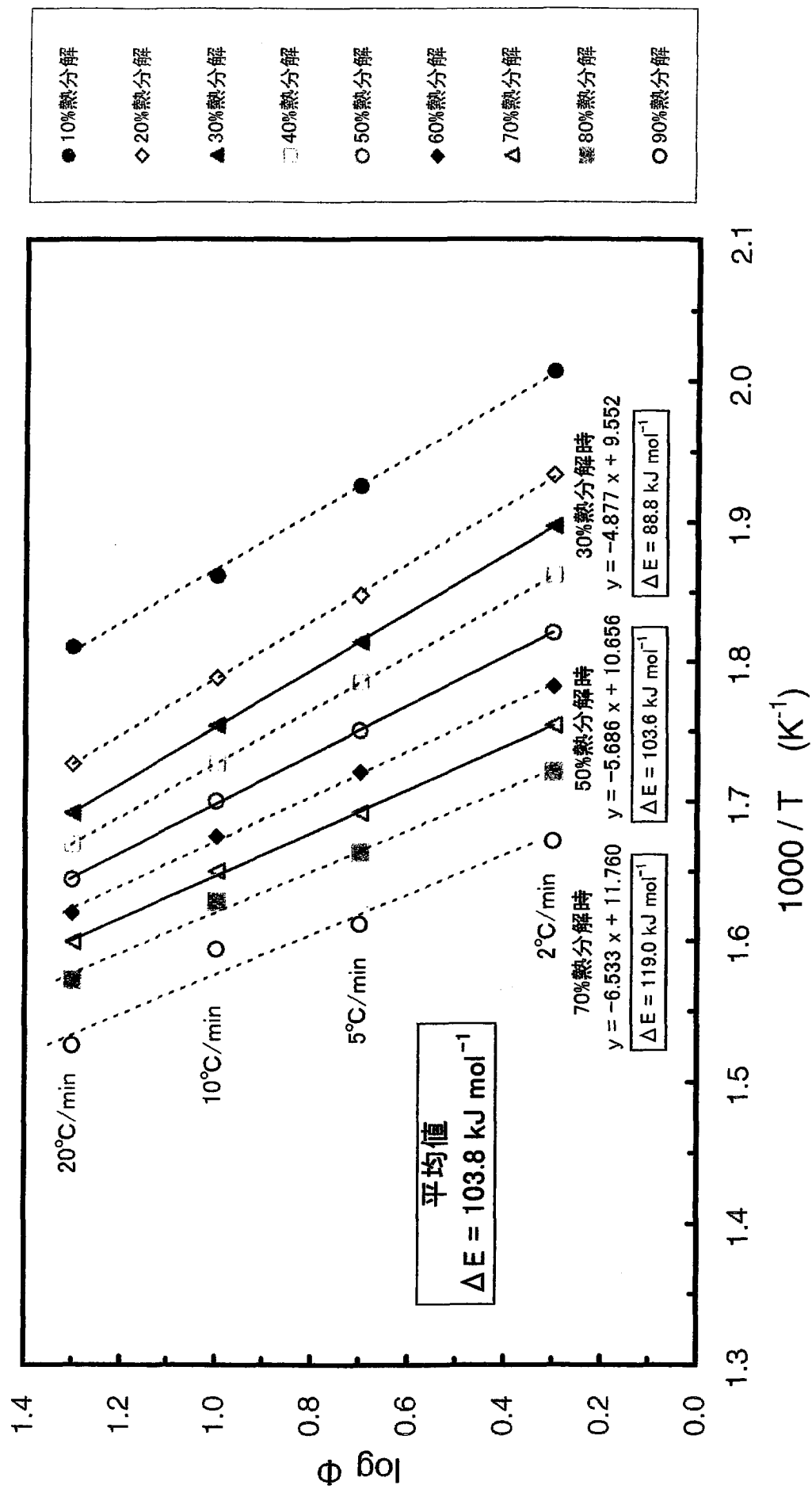


Fig. 9 試料C[紀伊長島]の熱分解過程(窒素雰囲気)における小沢プロット



Fig. 10 TG Curve [ Air ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 2 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.55 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : glass  
 Gas Flow :  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/12/07  
 upper/ : 30 ml/min,  
 bottom/ : 20 ml/min,

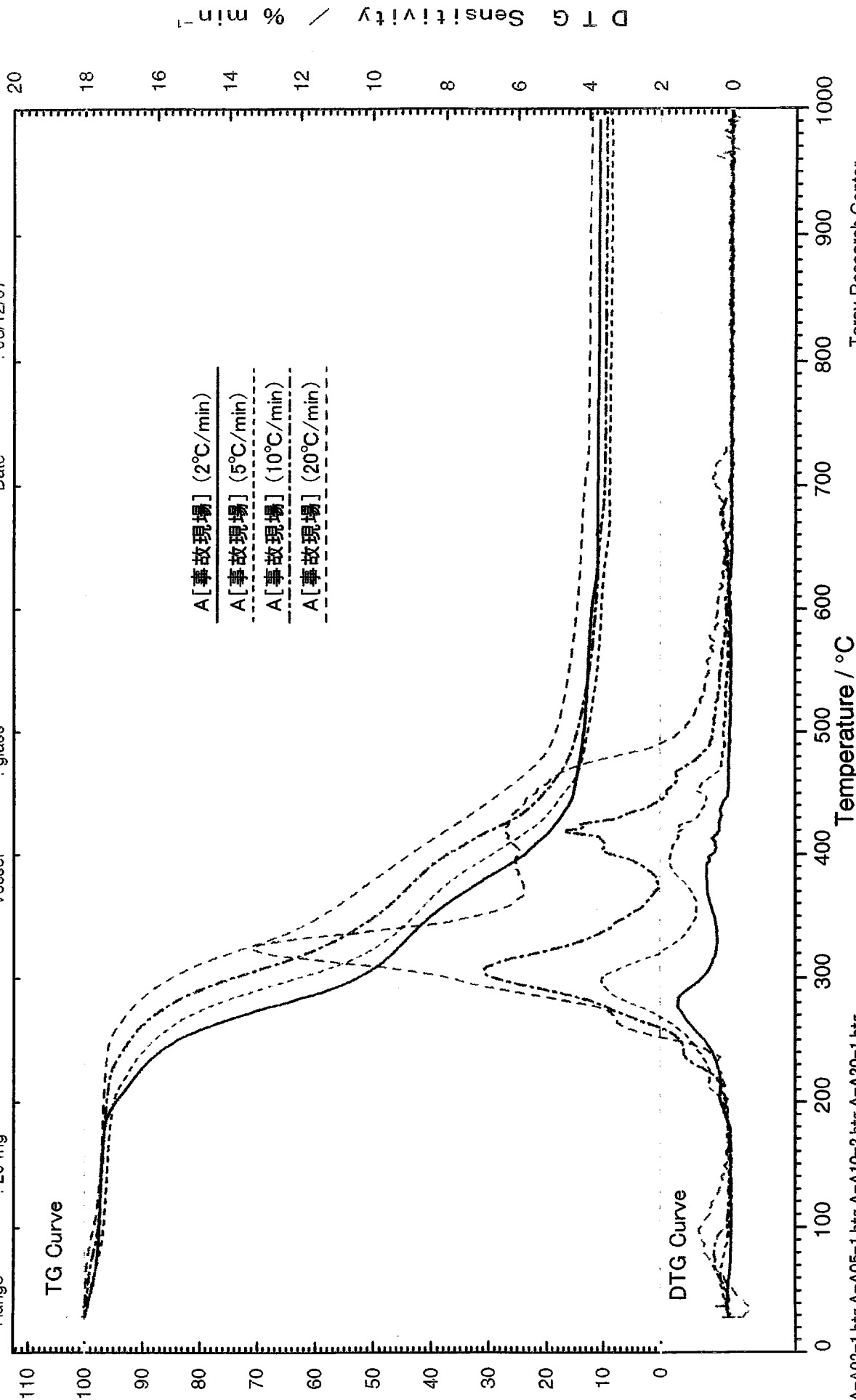
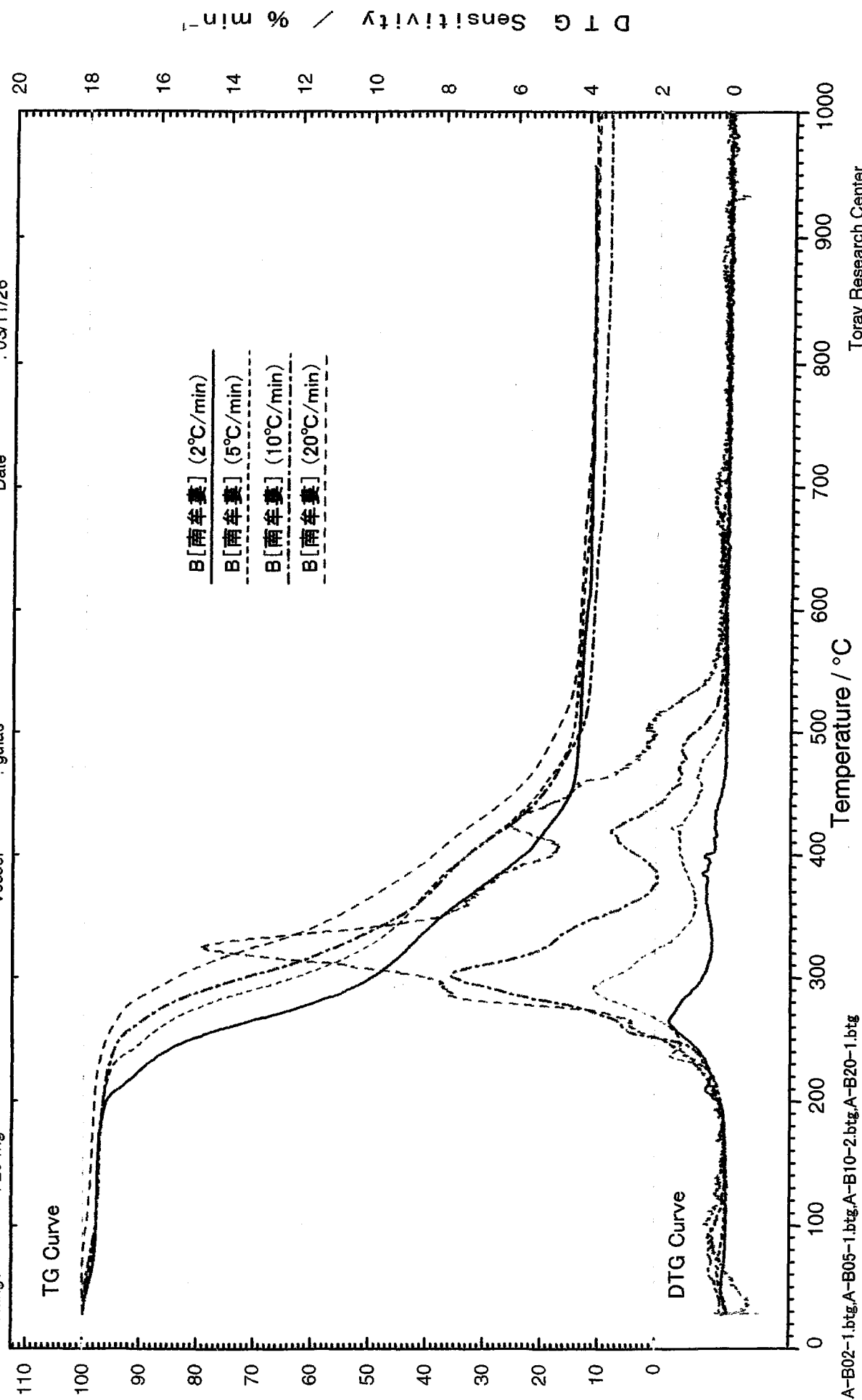


Fig. 11 TG Curve [ Air ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 2 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.37 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : gulas  
 Gas Flow : upper/ 30 ml/min, bottom/ 20 ml/min,  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/11/26



File : A-B02-1.btg,A-B05-1.btg,A-B10-2.btg,A-B20-1.btg

# Fig. 12 TG Curve [ Air ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 2 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.13 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : gulas  
 Gas Flow : 30 ml/min, upper/  
 20 ml/min, bottom/  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/11/27

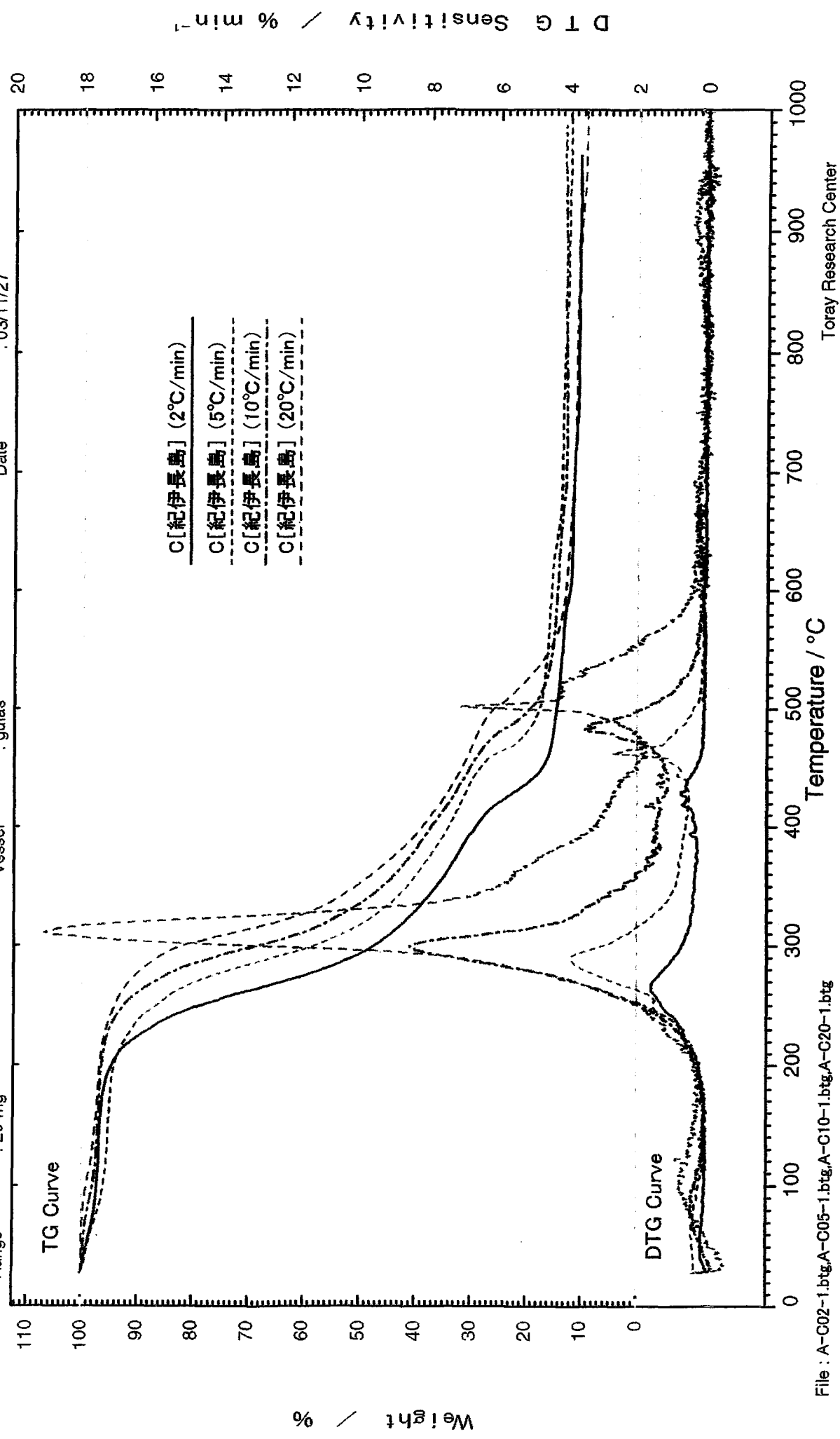


Fig. 13 TG Curve [ Air ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 2 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.55 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : glass  
 Gas Flow : upper/ 30 ml/min, bottom/ 20 ml/min,  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/12/07

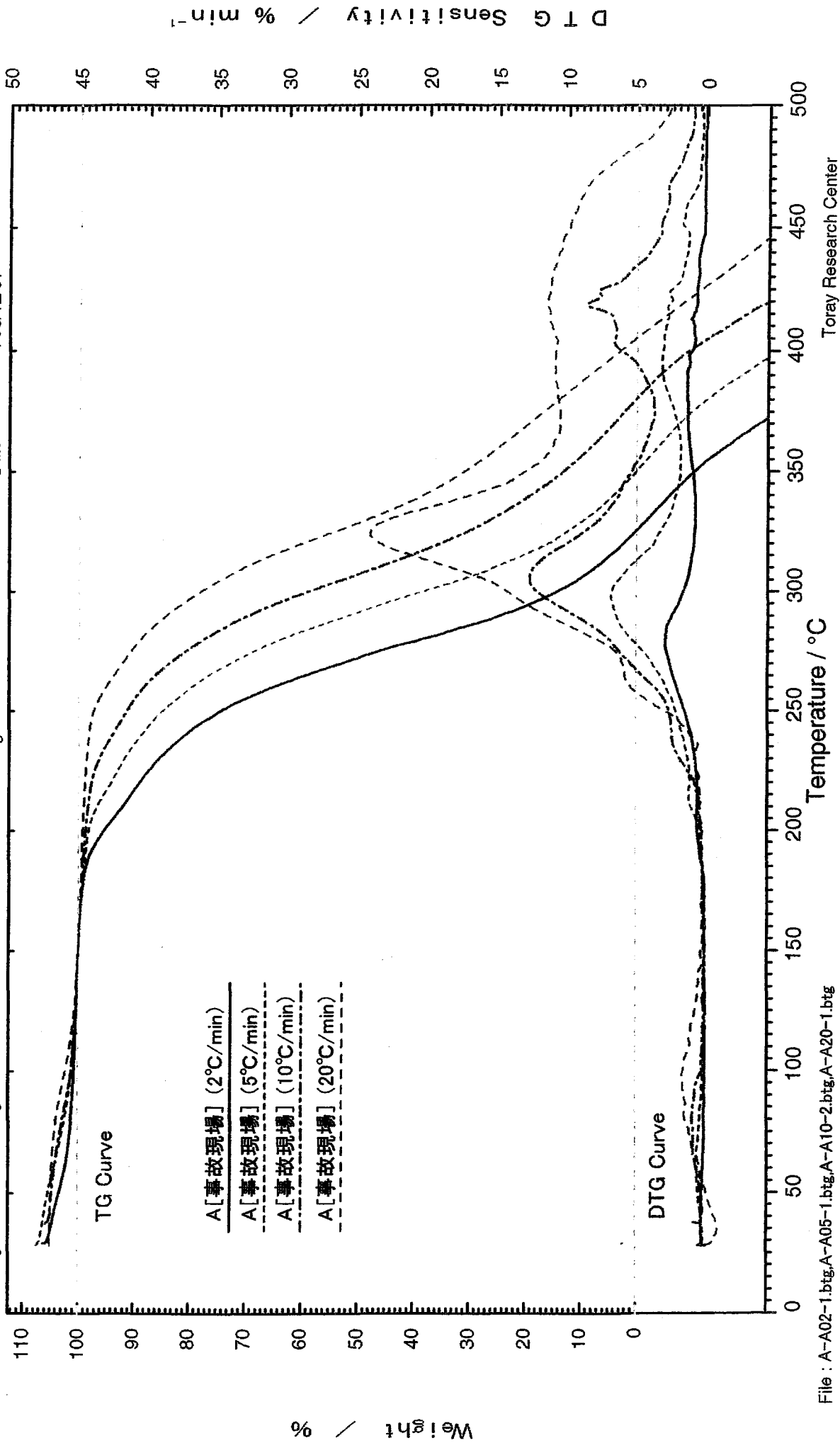


Fig. 14 TG Curve [ Air ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 2 deg/min  
 Range : 20 mg

Sample Size : 10.37 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : gulas

Gas Flow : upper/ : 30 ml/min, bottom/ : 20 ml/min,  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/11/26

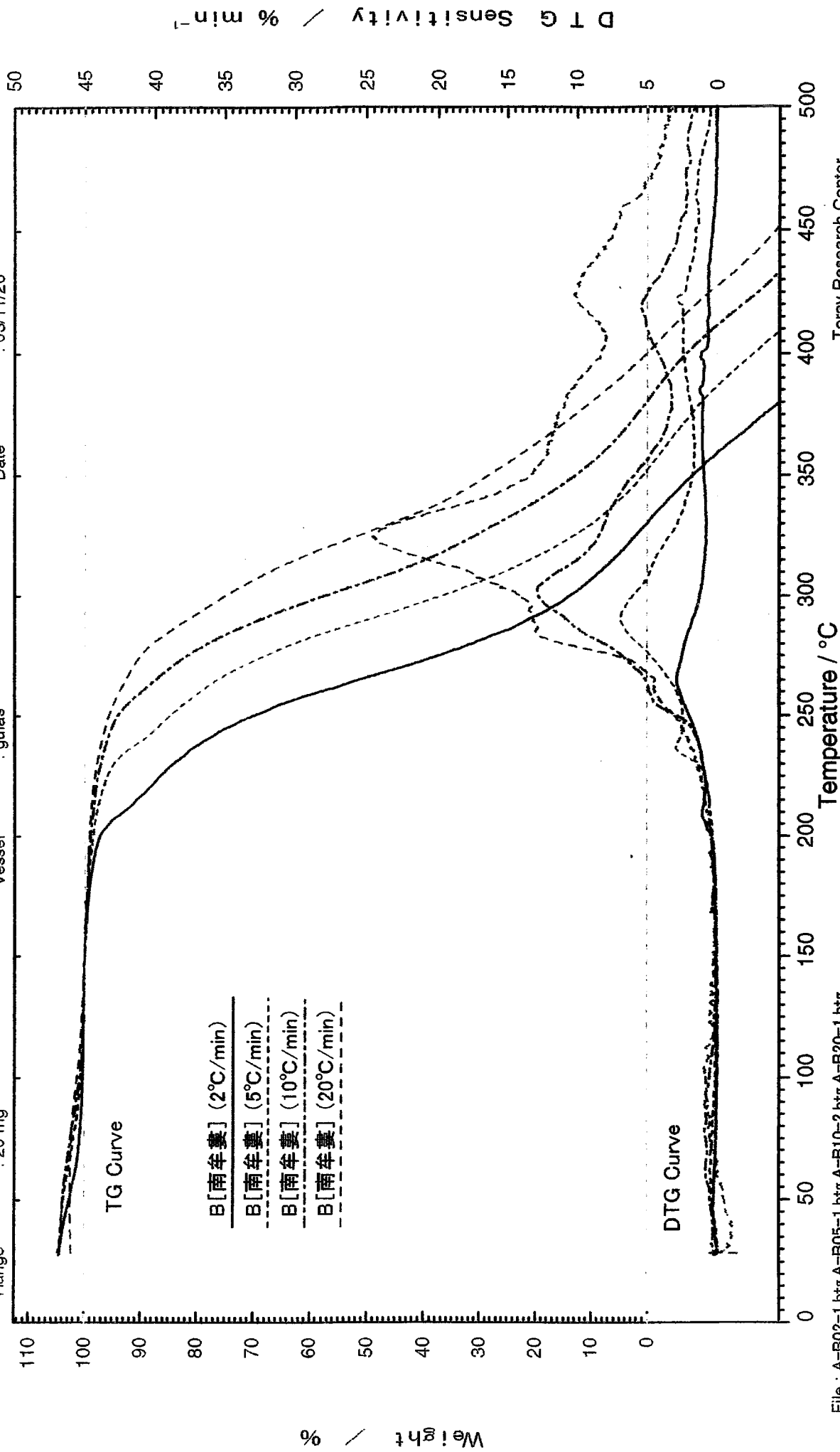
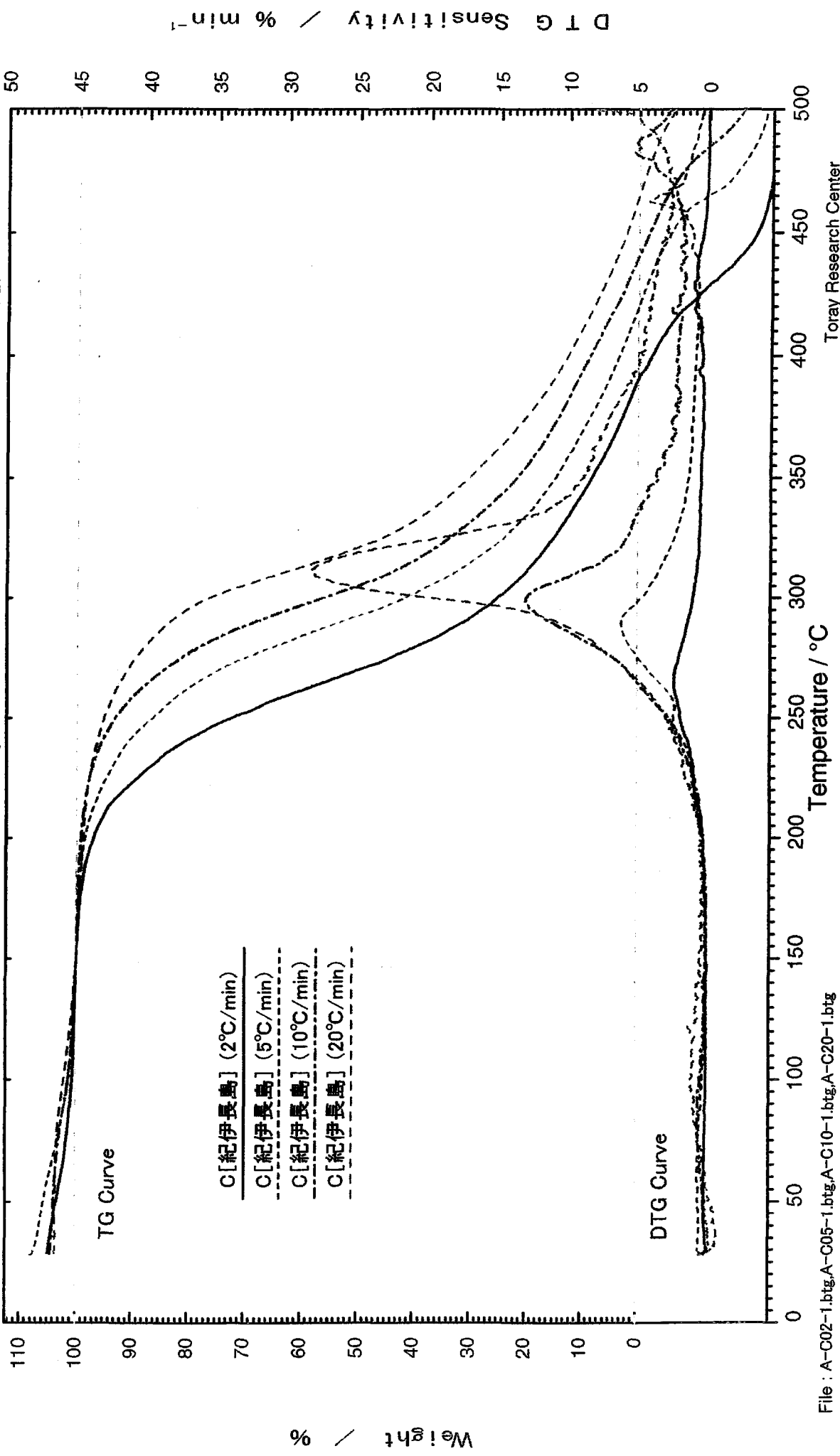


Fig. 15 TG Curve [ Air ]

Apparatus : Shimadzu TG-40  
 Heating Rate : 2 deg/min  
 Range : 20 mg  
 Sample Size : 10.13 mg  
 Pretreatment :  
 Vessel : gulas  
 Gas Flow : upper/ 30 ml/min, bottom/ 20 ml/min,  
 Operator : T.Hosoi  
 Date : 03/11/27



File : A-C02-1.btg,A-C05-1.btg,A-C10-1.btg,A-C20-1.btg

Toray Research Center

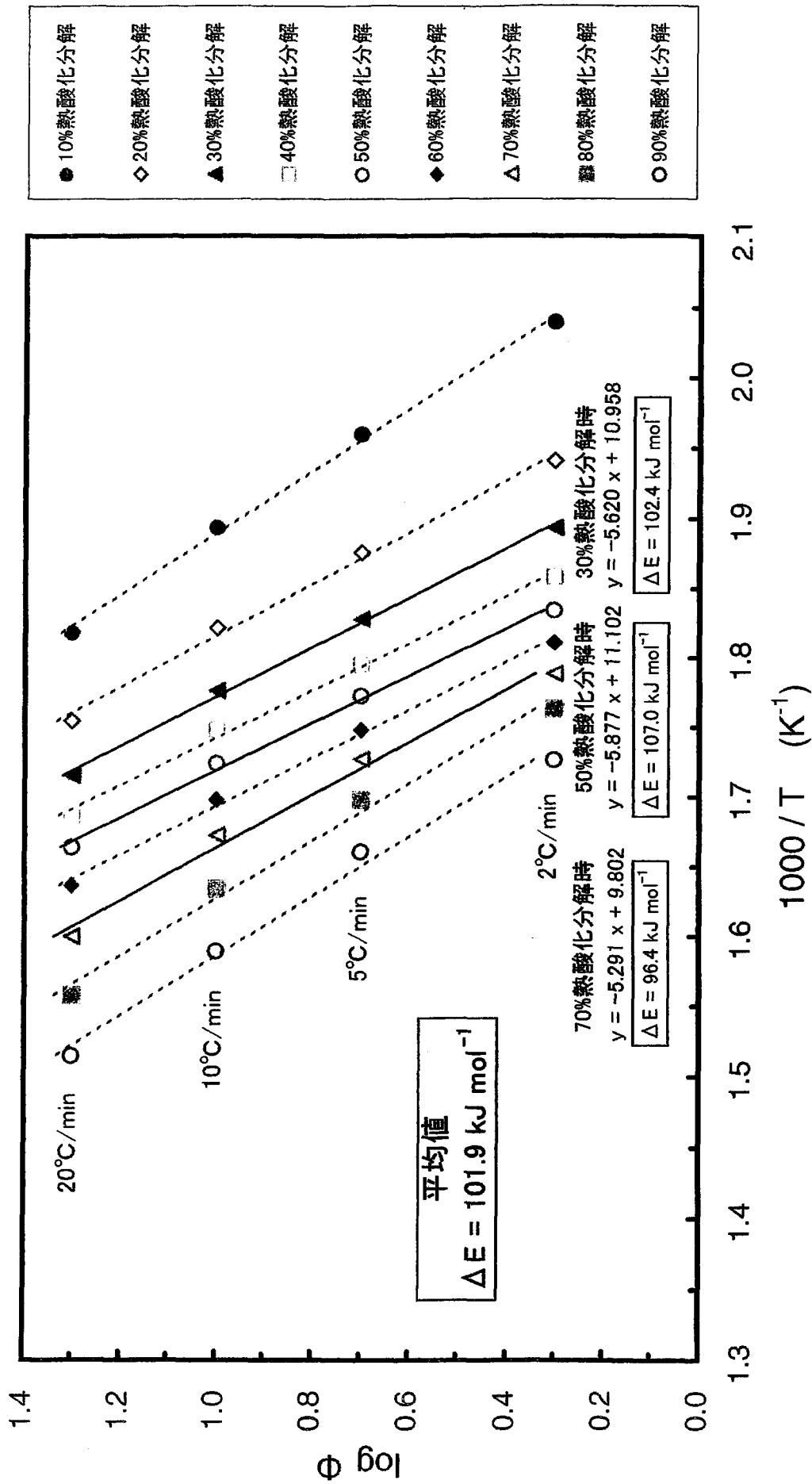


Fig. 16 試料A[事故現場]の熱酸化分解過程(空気雰囲気)における小沢プロット

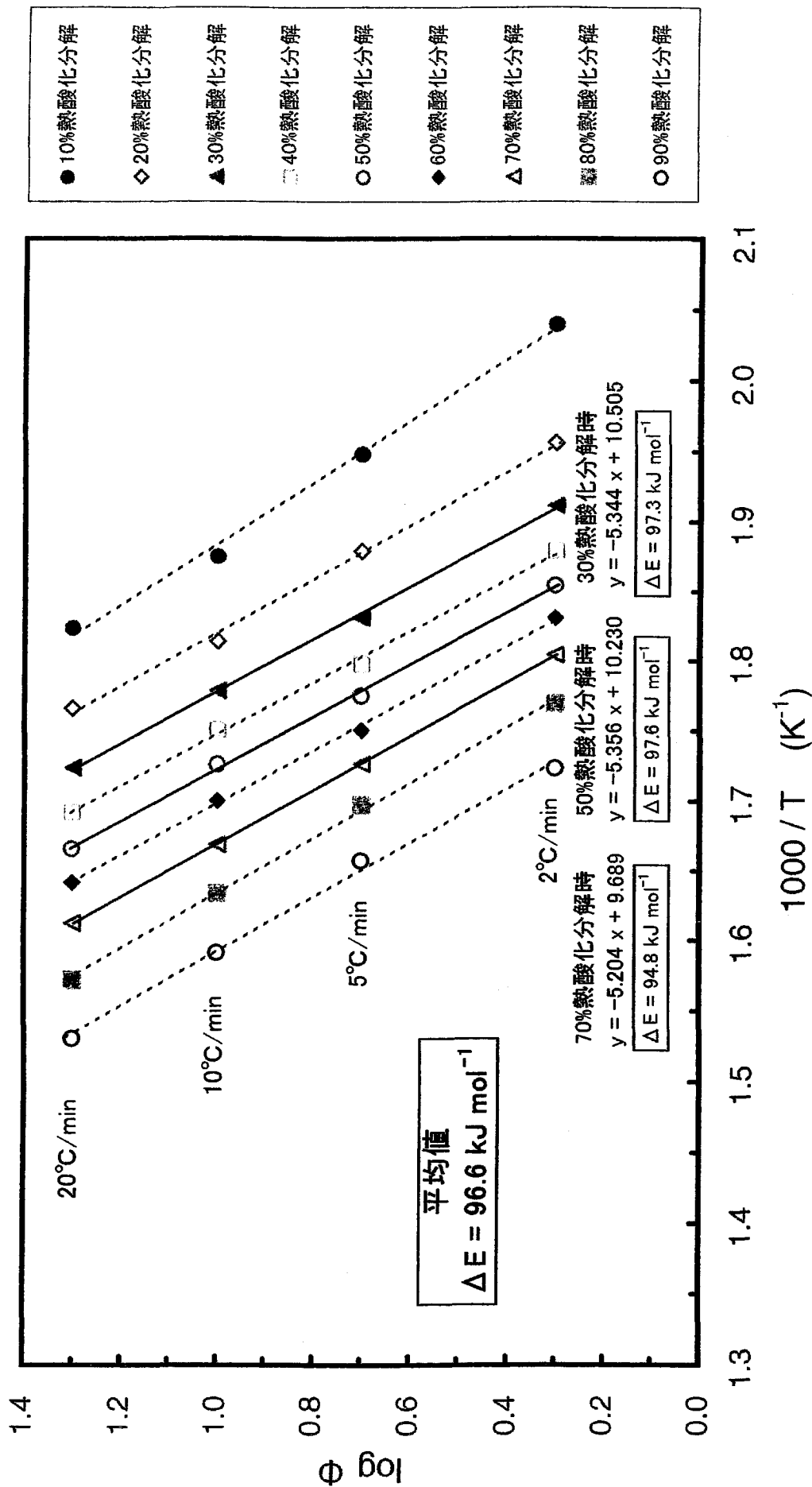


Fig. 17 試料B[南牟婁]の熱酸化分解過程(空気雰囲気)における小沢プロット



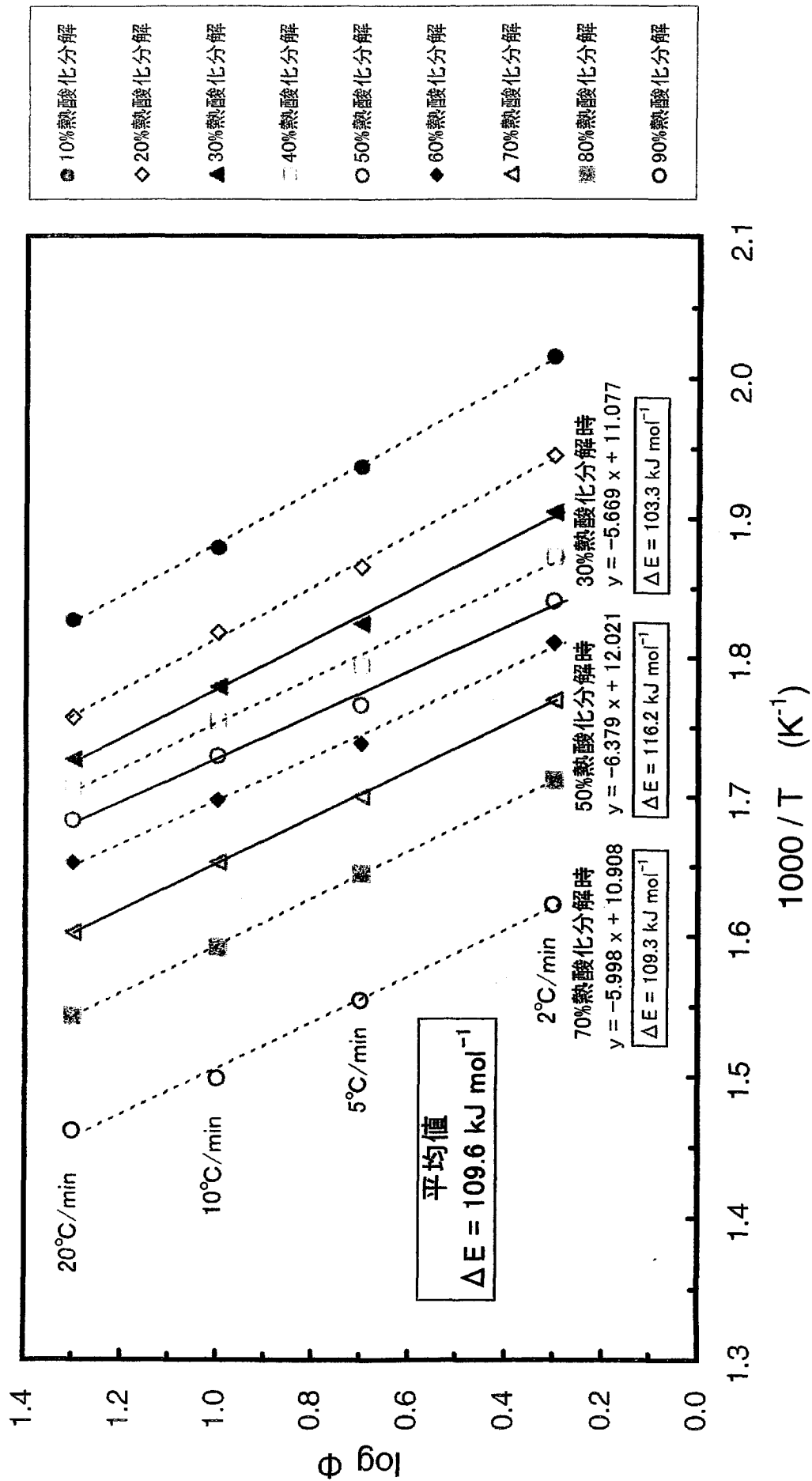


Fig. 18 試料C[紀伊長島]の熱酸化分解過程(空気雰囲気)における小沢プロット

## DSC測定

## RDF 燃料の分析 DSC 測定

### [ 要 旨 ]

示差走査熱量計法 (DSC : Differential Scanning Calorimetry) により, ステンレス製密閉型試料容器を使用して RDF 燃料 3 検体 (A 事故現場, B 南牟婁, C 紀伊長島) の DSC 測定を行った。

各試料のDSC曲線には, 120℃付近にブロードな吸熱ピーク, 約250℃付近から発熱シグナルが認められた。前者の吸熱ピークは結晶性成分の融解によるもの, 後者の発熱は熱分解に伴うものと帰属された。

吸熱ピーク温度と発熱外挿開始温度を表 I にまとめた。両特性値には, ほとんど試料間差は認められない。

表 I DSC測定結果 (繰り返し2~3回\*の平均値)

	吸熱ピーク温度/℃	発熱外挿開始温度/℃
A 事故現場	126	256
B 南牟婁	130	251
C 紀伊長島	128	254

\* 試料A : 繰り返し3回, 試料B,C : 繰り返し2回

担当 材料物性研究部

〃

第2研究室

部長 石切山一彦

研究員 細井 俊己

tel:077-533-8603 fax:077-533-8637

email:Toshimi\_Hosoi@trc.toray.co.jp

## [ 詳 細 ]

## 1. 試 料

RDF 燃料\* 3 検体

A 事故現場

B 南牟婁

C 紀伊長島

\* 各試料ともに、凍結粉碎をして測定に供した

## 2. 手 法

示差走査熱量計法 (DSC : Differential Scanning Calorimetry)

## 3. 測 定

原試料を窒素雰囲気下でステンレス製密閉型容器\*に封入して、室温～約 270℃までの DSC 昇温曲線を測定した。なお、測定温度範囲は別報の TG 測定結果を参考にして決めた。測定は繰り返し 2～3 回行った。

\* 密閉型容器を用いることにより、低沸点物あるいは熱分解ガスが容器外に放出する事ができなくなり、ガスの放出に伴う吸熱を抑えることができる。

測定条件の詳細は次の通りである。

装 置 : セイコーインスツルメンツ社製 DSC220C

デ ー タ 処 理 : 東レリサーチセンター製データ処理システム“TRC-THADAP-DSC”

雰 囲 気 : 試料容器外 : 窒素流(80ml/分), 試料容器内 : 窒素

温度・熱量校正 : 高純度インジウム ( $T_m=156.61^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta H_m=6.86\text{cal/g}$ )

温 度 範 囲 : 室温 ~ 約 270℃

昇 温 速 度 : 10℃/min

試 料 量 : 約 3.5 mg (DSC 曲線は試料量 3.5mg に規格化して図示)

試 料 容 器 : ステンレス製密閉型容器 (内容積 : 15  $\mu\text{l}$ , 耐気圧 : 50 気圧)

## 4. 結 果

DSC 昇温曲線を Figs.1～3 に示す。各図には繰り返し 2～3 回測定した結果がまとめて描かれている。また、各図の DSC 曲線は、上方が発熱、下方が吸熱を表していて、縦軸の目盛りは単位時間当たりの熱量を示す。

各曲線には120°C付近にブロードな吸熱ピーク，約250°C付近から発熱シグナルが認められる。前者の吸熱ピークは試料容器内での低沸点物の気散あるいは混入している結晶性成分の融解によるもの，後者の発熱は熱分解に伴うものと考えられる。

そこで，前者の吸熱ピークを確認するために，試料Aを用いて，-20°C～150°C間でサイクル測定（初期昇温→降温→再昇温）を行った。なお，本測定は測定装置を替えて，開放型容器を使用して行った。結果をFig.4に示す。該図には3本の曲線が描かれていて，上段が初期昇温曲線，中段が降温曲線，下段が再昇温曲線である。

初期昇温曲線には約20°C～約140°Cにブロードで大きな吸熱ピーク，その吸熱ピークに重なって約107°C，約124°Cに微小な吸熱ピークが認められる，後述の降温曲線，再昇温曲線を参考にすると，大きな吸熱ピークは低沸点物（例えば付着水）の気散によるもの，約107°C，約124°Cの微小な吸熱ピークは混入している結晶性物の融解によるものと帰属される。

降温曲線には約117°C，約98°Cに発熱ピーク，再昇温曲線には約107°C，約124°Cに吸熱ピークが認められる，これらは，結晶性成分の結晶化および融解によるものである。

Fig.4の結果から，Figs.1～3のDSC曲線に見られた120°Cの吸熱ピークは結晶性成分の融解によるものと判断される。

Figs.1～3から，吸熱ピーク温度と発熱外挿開始温度を読み取り図中に記載した。読み取り結果を表1にまとめた。

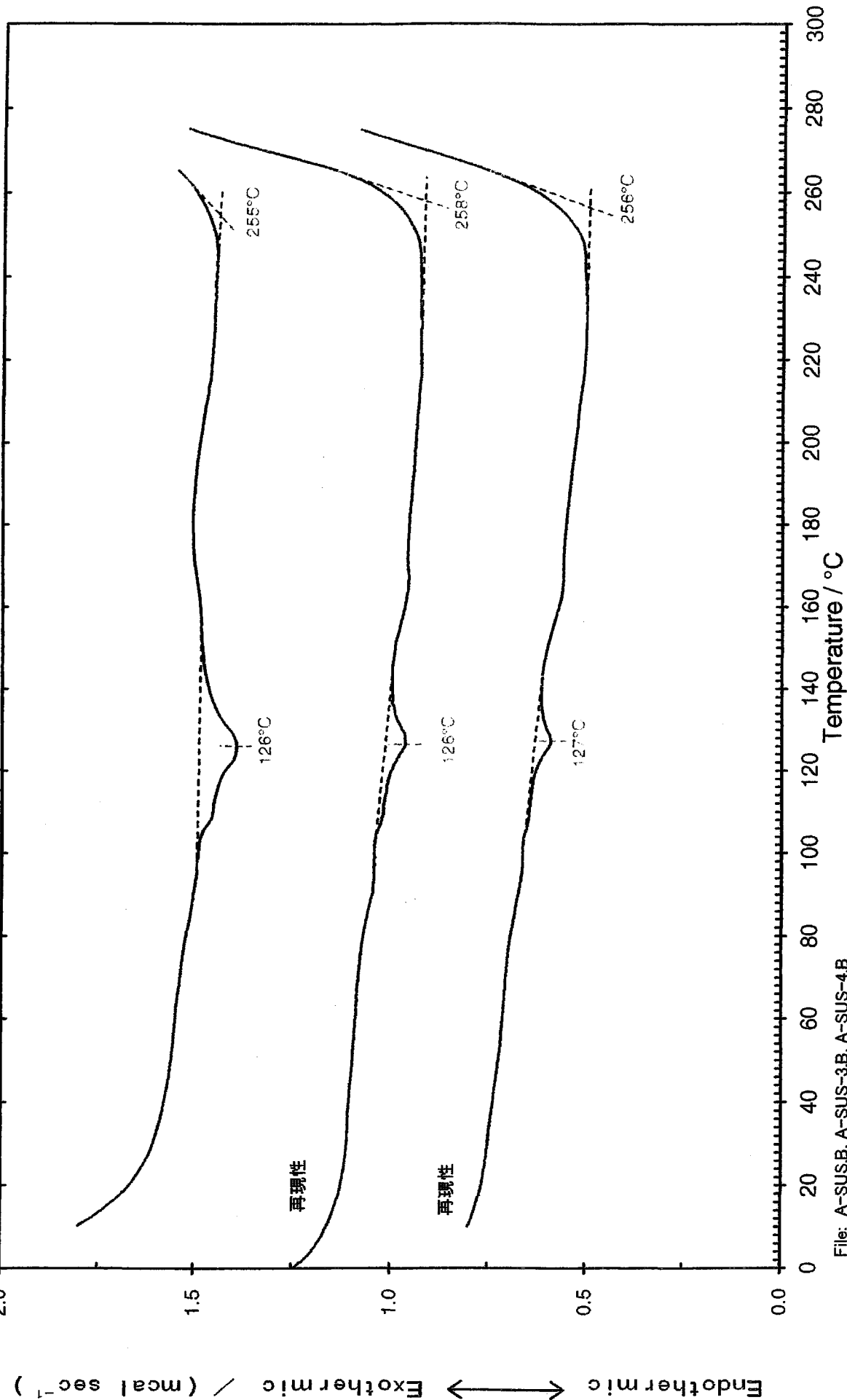
表1 DSC測定結果

試料	特性	吸熱ピーク温度/°C		発熱外挿開始温度/°C	
		繰り返し	平均値	繰り返し	平均値
A 事故現場		126	126	255	256
		126		258	
		127		256	
B 南牟婁		130	130	253	251
		129		248	
C 紀伊長島		127	128	254	254
		129		253	

以上

Fig. 1 DSC Curve (Heating Run)

Apparatus : Seiko Instruments DSC220C Scan Rate : 10°C/min Shape : Powder Filename : A-SUS  
Atmosphere : Dry Nitrogen (0ml/min) Sample Size : 3.5 mg Operator : T.Hosoi Pretreatment:  
Interval : 1 sec Sample Pan : SUS V Date : 2003-11-24 Comment : K225585



File: A-SUS.B, A-SUS-3.B, A-SUS-4.B

Toray Research Center, Inc.

Fig. 2 DSC Curve (Heating Run)

Apparatus : Seiko Instruments DSC220C    Scan Rate : 10°C/min    Shape : Powder    Filename : B-SUS  
Atmosphere : Dry Nitrogen (0ml/min)    Sample Size : 3.5 mg    Operator : T.Hosoi    Pretreatment:  
Interval : 1 sec    Sample Pan : SUS V    Date : 2003-11-24    Comment : K225585

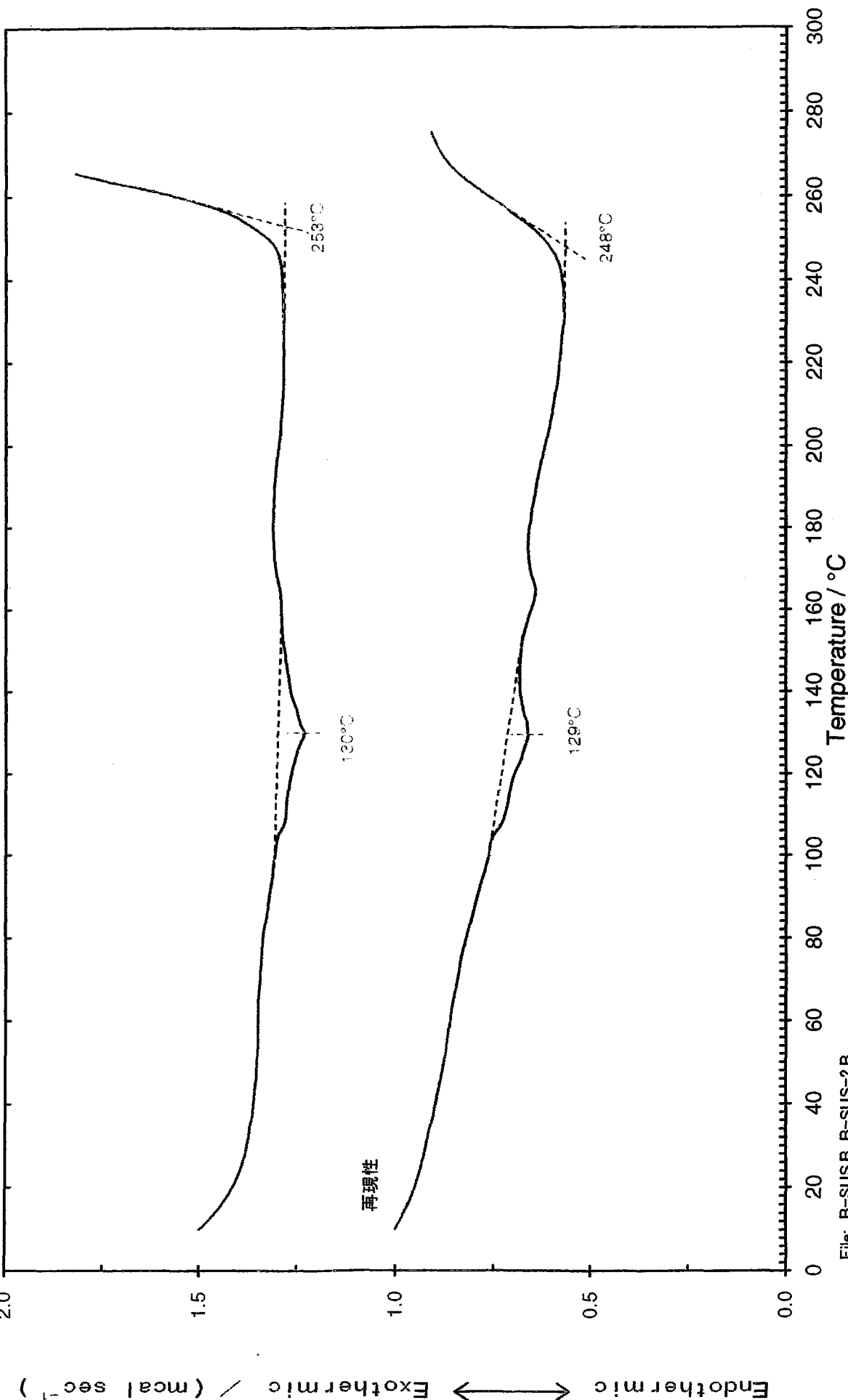
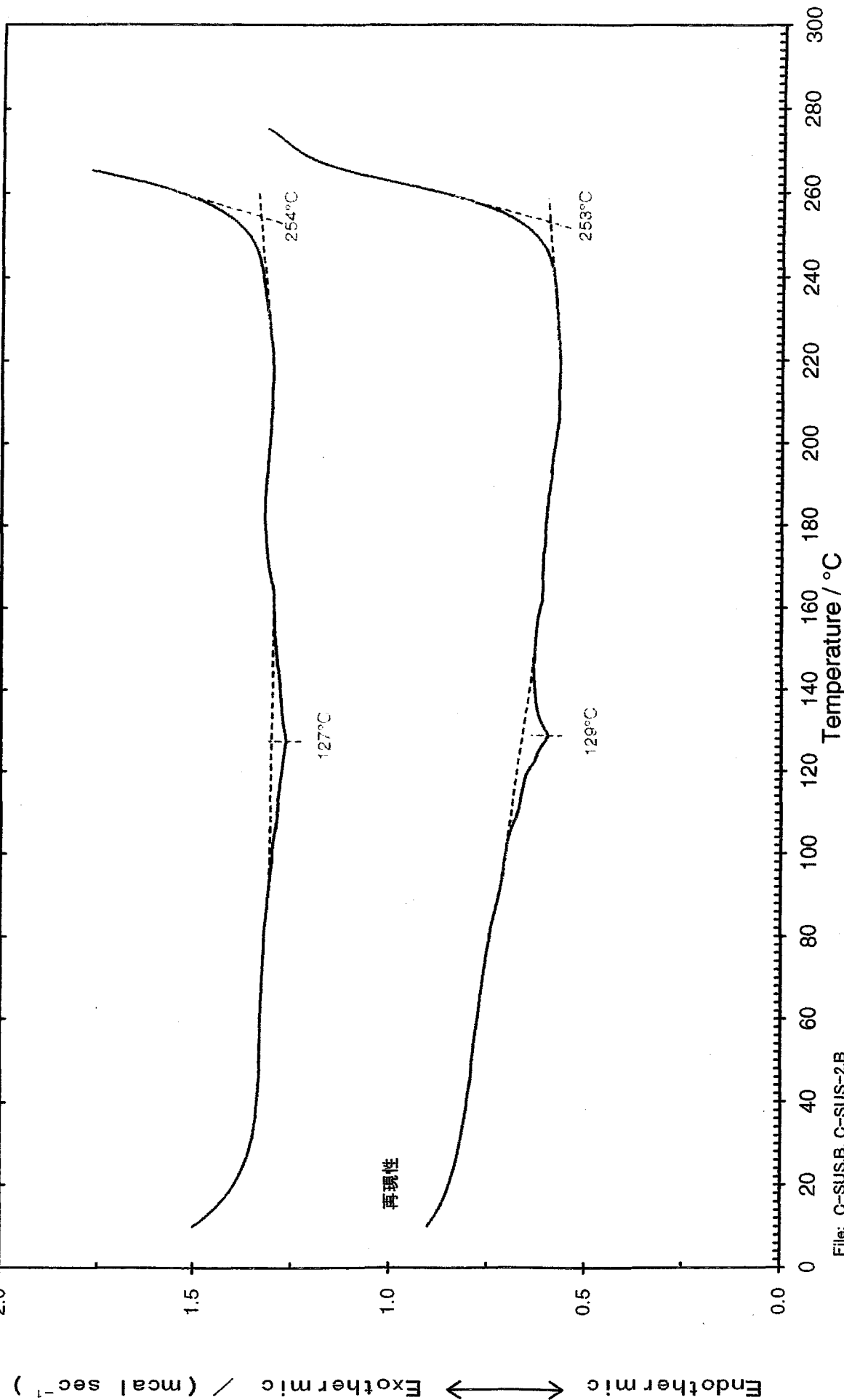


Fig. 3 DSC Curve (Heating Run)

Apparatus : Seiko Instruments DSC220C Scan Rate : 10°C/min  
Atmosphere : Dry Nitrogen (0ml/min) Sample Size: 3.5 mg  
Interval : 1 sec Sample Pan: SUS-V

Sample: C 紀伊長島  
Shape : Powder Filename : C-SUS  
Operator : T.Hosoi Pretreatment:  
Date : 2003-11-24 Comment : K225585



File: C-SUSB, C-SUS-2B

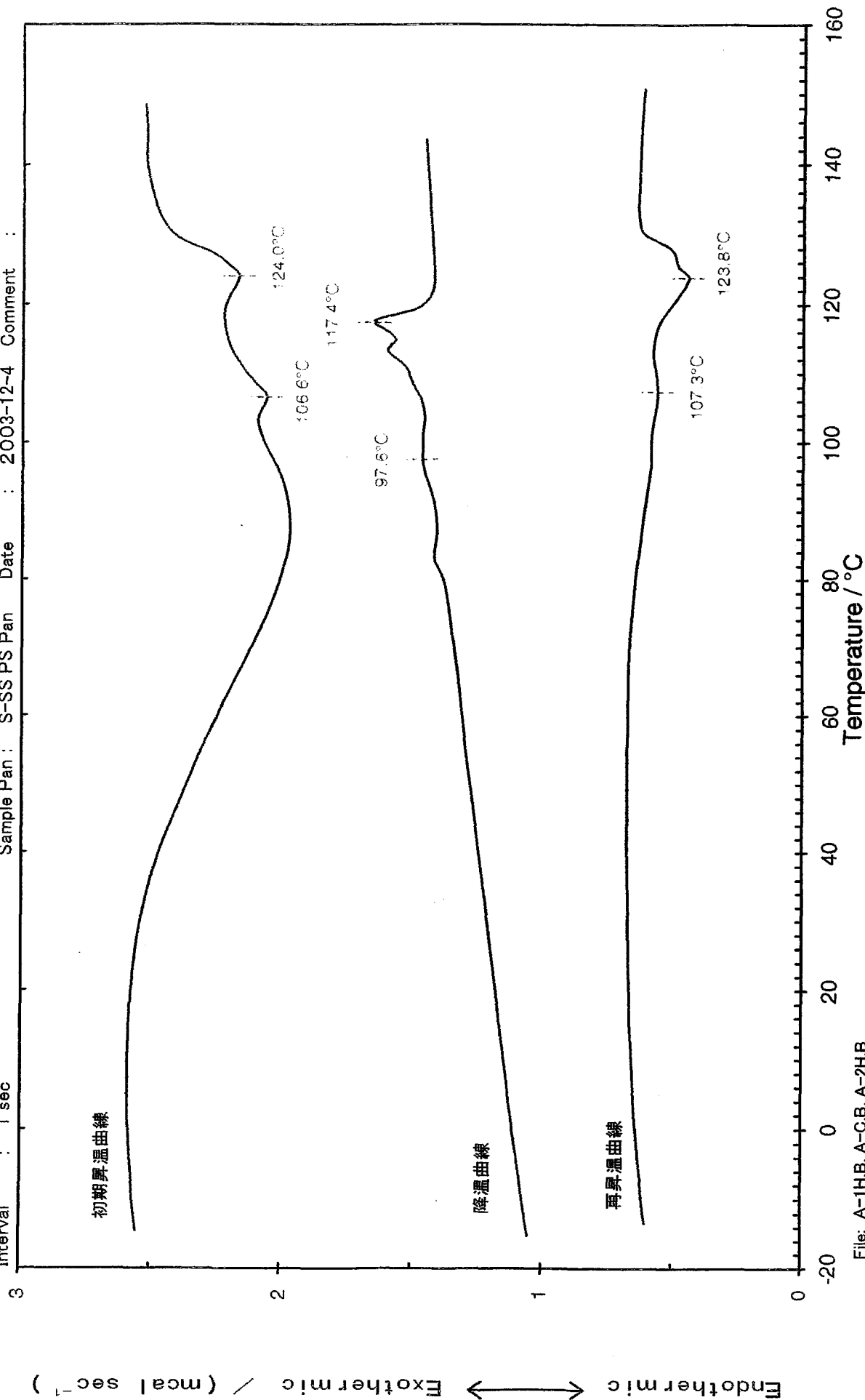
Toray Research Center, Inc.



Fig. 4. DSC Curve

Apparatus : Mettler 821e  
 Atmosphere : Dry Nitrogen (50ml/min)  
 Interval : 1 sec  
 Scan Rate : 10°C/min  
 Sample Size: 10.0 mg  
 Sample Pan : S-SS PS Pan  
 Shape : Powder  
 Operator : H.Hosomi  
 Date : 2003-12-4  
 Pretreatment: 150°C x 1.0min  
 Comment :

Sample: A 事故現場



File: A-1H.B, A-C.B, A-2HB

Toray Research Center, Inc.

## TG-DTA測定

## TG-DTA測定

TG-DTAの測定結果を図1～3に示す。

◆使用機器：セイコーインスツルメンツ  
TG/DTA220

TG/DTA

<Name> A  
 <Date> 03/11/21 11:35  
 <Sample> A  
 10.050 mg  
 ( 10.050 mg)  
 <Reference> A1203  
 10.070 mg  
 <Comment> 7ルミパン(H:2.5mm)  
 <Temp.program[C]> 1\* 20.0- 620.0  
 <Gas> Air  
 0.0 ml/min  
 200.0 ml/min  
 <Sampling> 1.0 sec

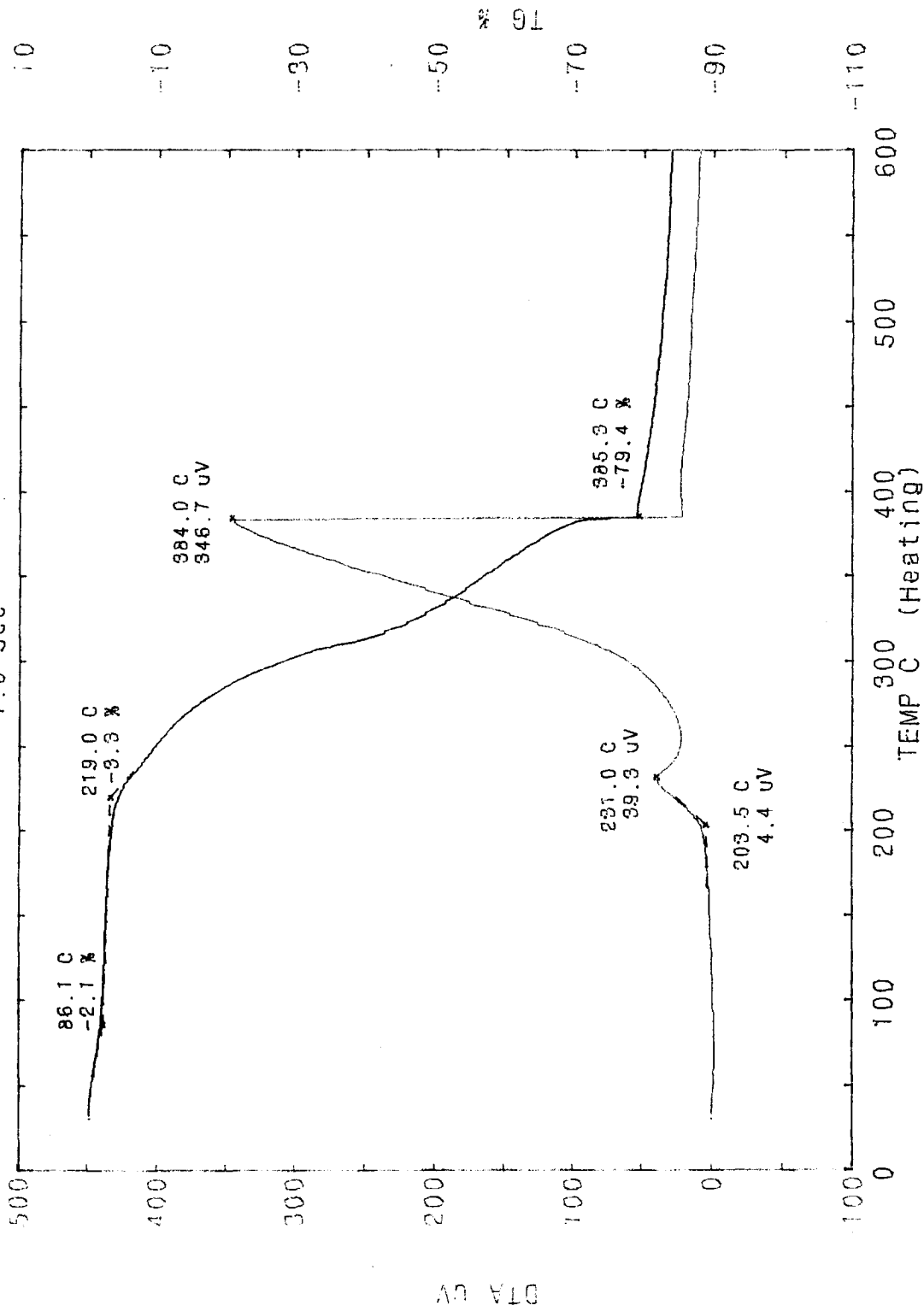


図1 Aの示差熱分析結果

TG/DTA

<Sample> B  
 10.000 mg  
 ( 10.000 mg)  
 <Reference> A1203  
 10.070 mg  
 <Sampling> 1.0 sec

<Comment> 7ルミチpan(H・2.5mm)  
 <Temp.program[C]> 1\* 20.0- 620.0 10.00 0.00  
 <Gas> Air  
 0.0 ml/min  
 200.0 ml/min

<Date> 03/11/21 16:01

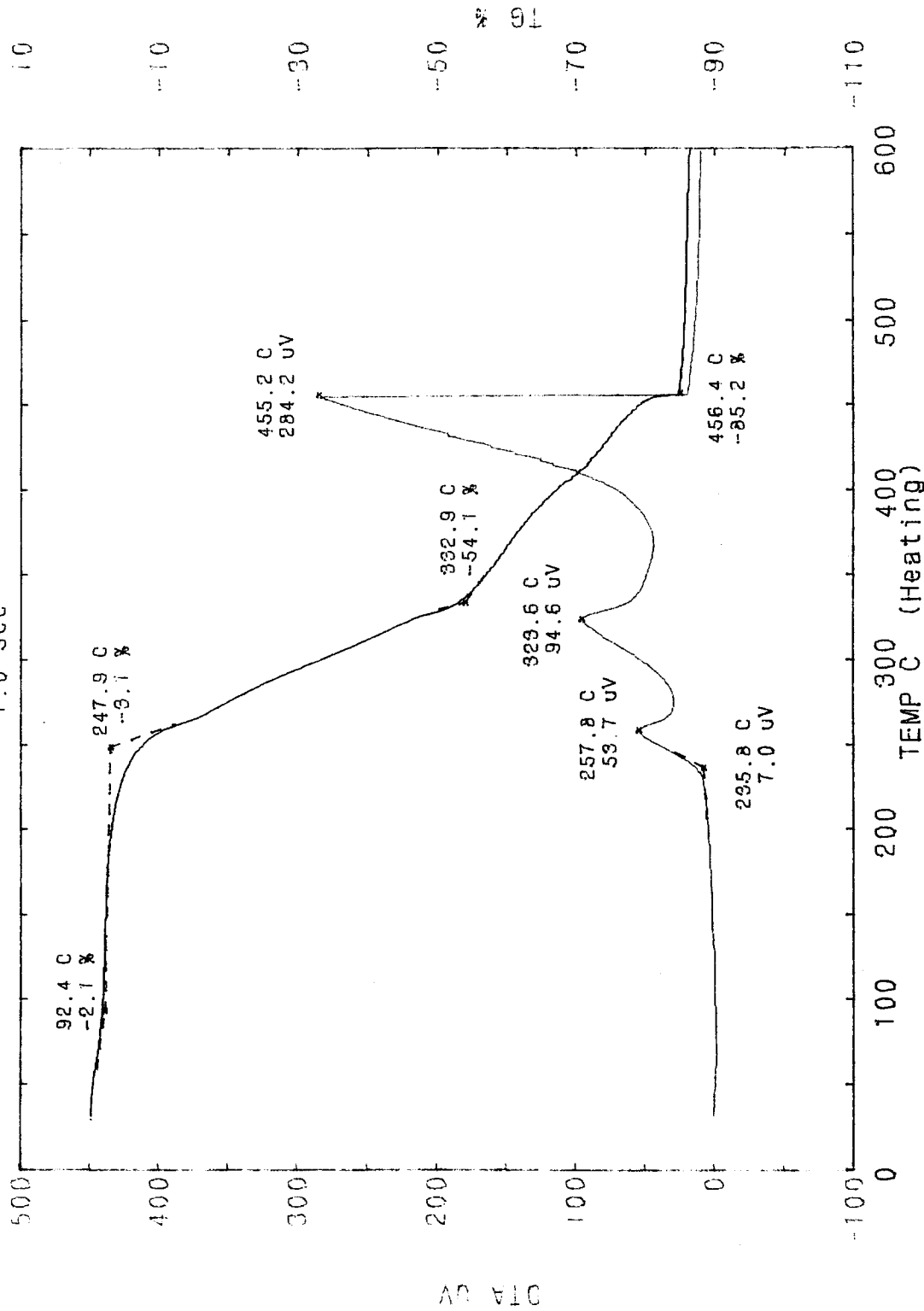


図2 Bの示差熱分析結果

TG/DTA

<Name> C  
 <Date> 03/11/21 19:36  
 <Sample> C  
 10.060 mg  
 ( 10.060 mg)  
 <Reference> A1203  
 10.070 mg  
 <Comment> 7mmミカパン(H:2.5mm)  
 <Temp.program(IC) [C/min]> 1\* 20.0- 620.0  
 <Gas> Air  
 0.0 ml/min  
 200.0 ml/min  
 <Sampling> 1.0 sec

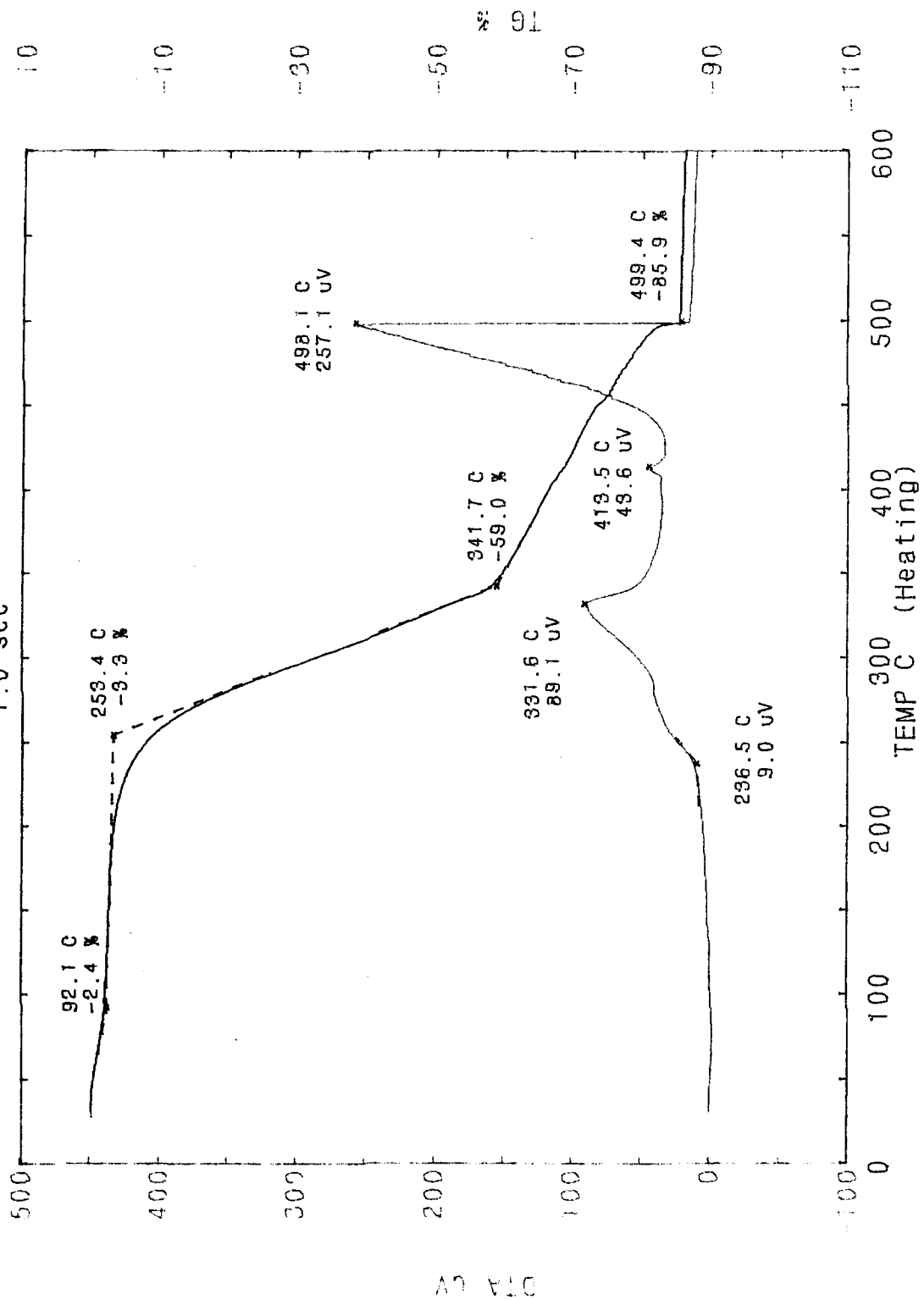


図3 Cの示差熱分析結果

## 添 付 資 料

- ① サイズ（結果の詳細）
- ② R D F 燃料の分析（比熱測定）
- ③ R D F 燃料の分析－熱伝導率測定（レーザフラッシュ法）－
- ④ R D F 燃料の分析－熱伝導率測定（ニードルプローブ法）－
- ⑤ 試料の状況

添 付 資 料

① サイズ (結果の詳細)

A. 8/14 事故現場			B. 南单婁			C : 紀伊長島			
直径 mm	長さ mm	重さ g	直径 mm	長さ mm	重さ g	直径 mm	長さ mm	重さ g	
15.5	48.0	8.53	15.6	36.7	7.35	15.0	26.1	4.51	
17.7	44.5	10.56	15.2	34.2	6.57	14.6	40.9	6.46	
17.9	31.6	5.64	15.4	40.1	7.59	15.1	46.6	8.18	
17.3	32.6	5.72	15.6	36.3	6.33	14.7	38.1	6.55	
16.8	35.0	7.03	15.2	37.4	6.83	15.3	37.0	7.65	
			15.2	43.2	7.19	15.3	35.9	7.27	
			15.2	31.9	5.41	14.9	41.7	8.29	
			15.1	22.5	3.97	15.4	35.5	6.53	
			15.4	25.2	4.00	15.1	33.6	5.67	
			15.2	41.9	7.96	15.3	28.9	4.90	
			15.1	42.8	8.38	15.2	37.4	7.31	
			15.1	43.3	8.50	15.2	32.0	6.03	
			15.2	36.7	6.28	14.9	27.5	4.87	
			15.0	32.1	6.38	15.1	29.0	5.08	
			15.1	35.6	6.87	15.1	26.1	5.29	
			15.4	33.2	6.61	15.3	28.7	5.05	
			15.0	33.1	6.41				
ave	17.040	38.340	7.496	15.235	35.659	6.625	15.094	34.063	6.228
max	17.900	48.000	10.560	15.600	43.300	8.500	15.400	46.600	8.290
min	15.500	31.600	5.640	15.000	22.500	3.970	14.600	26.100	4.510
$\sigma$	0.958	7.430	2.078	0.184	5.887	1.274	0.226	6.106	1.241



② R D F 燃料の分析 (比熱測定)

## ② RDF 燃料の分析 (比熱測定)

### 1. 試料

3検体 : RDF燃料 ①A, ②B, ③C

### 2. 測定

#### 2. 1. 手法

DSC法<sup>1,2)</sup>。

(DSC : Differential Scanning Calorimetry 示差走査熱量計)

#### 2. 2. 条件

測定方法 : DSC法 (DSC : 示差走査熱量計)

測定装置 : Perkin-Elmer 社製 Pyris1

データ処理 : 当センター製 DSC データ処理システム TRC-THADAP-CP<sup>2)</sup>

昇温速度 : 10 °C min<sup>-1</sup>

比熱校正 : サファイア (42.17mg)

感 度 :  $2.029 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1}$  (0.5 mcal s<sup>-1</sup>)

測定温度 : 25°C

雰囲気 : 乾燥窒素気流

サンプル容器 : Perkin-Elmer 社製 アルミニウム標準容器

測定n数 : 2 (それぞれ新たにサンプルリングして測定した)

試料量 : 約 25mg (詳細は表 1 参照)

### 3. 測定結果

比熱の測定結果を表 1 に、まとめを表 2 に、それぞれ示す。比熱の測定精度は± 1 % 程度である。

### 4. 参考文献

1) 片山, 藪内, 十時, 第 8 回日本熱物性シンポジウム p.211(1987).

2) 片山, 石切山, 十時, 熱測定 13(1), 17(1986).

以上

表1 比熱測定結果

試料	温度 $T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Run	試料量 ( $10^{-6}\text{kg}$ )	比熱 <sup>*1</sup> $C_p$ ( $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
A	25	1	24.12	1435
		2	24.07	1411
		平均	-	1423
B	25	1	23.95	1409
		2	22.47	1414
		平均	-	1411
C	25	1	27.21	1405
		2	21.38	1416
		平均	-	1410

\*1 比熱の測定精度は±1%程度である。

表2 比熱測定結果のまとめ

試料	温度 $T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	比熱 $C_p$ <sup>*1</sup>	
		( $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	( $\text{cal g}^{-1}\text{C}^{-1}$ )
A	25	1423	0.3401
B	25	1411	0.3373
C	25	1410	0.3371

\*1 比熱の測定精度は±1%程度である。

③ R D F 燃料の分析－熱伝導率測定（レーザフラッシュ法）－

### ③ R D F 燃料の分析－熱伝導率測定（レーザフラッシュ法）－

#### 1. 試料

3検体 : R D F 燃料 ①A, ②B, ③C

##### ・密度

貴社ご提供品を弊方で凍結粉碎して粉末化した後、錠剤成型器を用いて直径約13mm厚さ約0.6mmの円板状に成型し、測定に供した。

##### ・熱拡散率

密度測定に供した試料片から、直径約10mm厚さ約0.6mmの円板状試料片を切り出し、カーボンスプレーを両面に1 $\mu$ m程度塗布して表面を黒化し、測定に供した。

#### 2. 測定原理

##### 2. 1. 熱拡散率

図1にレーザフラッシュ法による熱拡散率測定の原理（模式図）を示す。図1のA面に光を瞬間照射し、加熱する。ここで、試料中を1次元的に熱が伝わるとすると、B面の温度上昇は式(1)のようになる。

$$\Delta T = \Delta T_m \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right\} \quad (1)$$

ここで、

$\alpha$  : 熱拡散率 ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )

$L$  : 厚さ (m)

$t$  : フラッシュを照射してからの時間 (s)

$\Delta T$  : 温度上昇幅 ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\Delta T_m$  :  $\Delta T$ の最大値 ( $^{\circ}\text{C}$ )

である。式(1)を図示すると図2のようになる。図2から、 $\Delta T_m$ の半分に達するまでの時間を  $t_{1/2}$  とすれば、 $\alpha t_{1/2} / L^2 = 0.1388$  となることがわかる。従って、 $t_{1/2}$  を測定すれば、式(2)から熱拡散率  $\alpha$  を求めることができる。

$$\alpha = 0.1388 \times \frac{L^2}{t_{1/2}} \times K \quad (2)$$

ここで、 $K$ は試料から周囲への熱損失分を補正する係数である<sup>1)</sup>。

## 2. 2. 比熱

比熱  $C_p$  ( $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) は、DSC (示差走査熱量計) 法<sup>2,3)</sup>により測定した (詳細「比熱測定」参照)。

## 2. 3. 熱伝導率

熱伝導率  $\lambda$  ( $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  または  $\text{cal cm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{C}^{-1}$ ) は、熱拡散率  $\alpha$  と熱容量  $\rho C_p$  ( $\text{J m}^{-3}\text{K}^{-1}$ ) の積として、式(3)より算出される。

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad (3)$$

ここで、 $\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) は密度であり、23°Cにおいて、試料の質量  $m$  (kg), 断面積  $S$  ( $\text{m}^2$ ) および厚さ  $L$  (m) を実測し、式(4)により算出した値を用いた。

$$\rho = \frac{m}{S \times L} \quad (4)$$

## 3. 測定条件

### 3. 1. 密度

測定方法 : 質量, 断面積および厚さ実測法  
測定装置 : 質量…Mettler 製 電子分析天びん AE163  
測定温度 : 23°C  
測定n数 : 2 (各試料2つの異なる試料片を測定に供した)

### 3. 2. 熱拡散率

測定方法 : レーザフラッシュ法  
測定装置 : 真空理工機製 TC-7000

測定温度 : 25°C  
照射光 : ルビーレーザー光 (励起電圧 2.5kV,均一化フィルター,減光フィルター1枚)  
試料裏面  
温度センサー : 赤外線検出器 (InSb センサー)  
雰囲気 : 空気中  
測定n数 : 2 (各試料2つの異なる試料片を測定に供した, 重ね合せ5回)

#### 4. 測定結果

##### 4. 1. 密度

表1に密度の測定結果を示す。密度の測定精度は±2～3%程度である。

##### 4. 2. 熱拡散率

熱拡散率の測定チャートの一部(各試料試料片1)をFigs. 3～5に、熱拡散率の測定結果を表2に、それぞれ示す。熱拡散率の測定精度は通常±5%程度であるが、該試料に関しては±20%程度である。通常より測定精度が悪い理由としては、①複合材料(粉末状試料+空気)を均一な連続媒体と見なして解析している、②作製した試料片表面に凸凹が見られ、試料片の厚さ測定に誤差が含まれ易い、等が挙げられる。

##### 4. 3. 熱伝導率

表3に熱伝導率の測定結果を示す。表中比熱は弊社実測値である(詳細「比熱測定」参照)。熱伝導率の測定精度は±20%程度である。

#### 5. 参考文献

- 1) 山根, 片山, 十時, 第13回日本熱物性シンポジウム(1992).
- 2) 片山, 藪内, 十時, 第8回日本熱物性シンポジウム(1987).
- 3) 片山, 石切山, 十時, 熱測定 13(1),17(1986).

以上

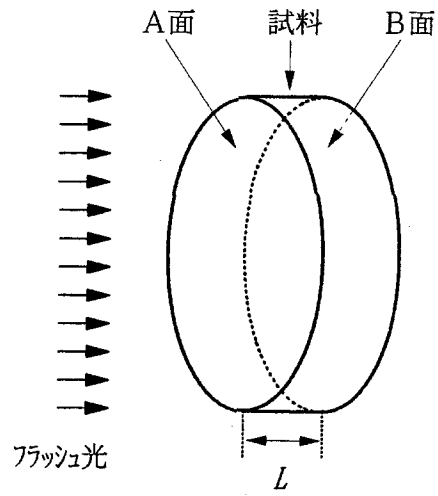


図1 フラッシュ法の測定原理

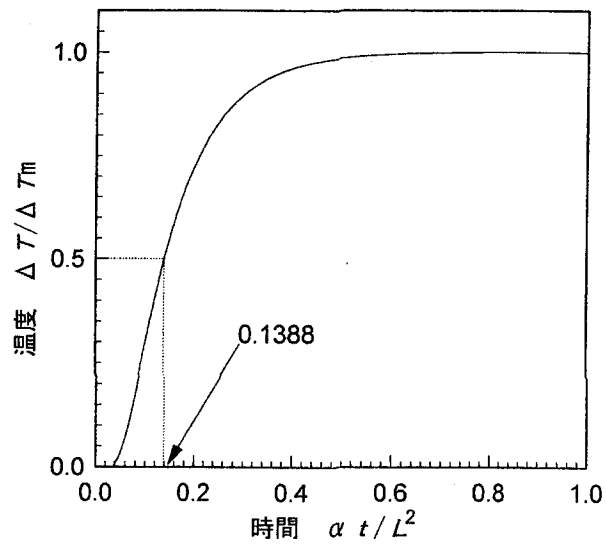


図2 B面の温度上昇曲線



Fig. 3 Rear-surface Temperature Curve

Sample:A (試料片1)

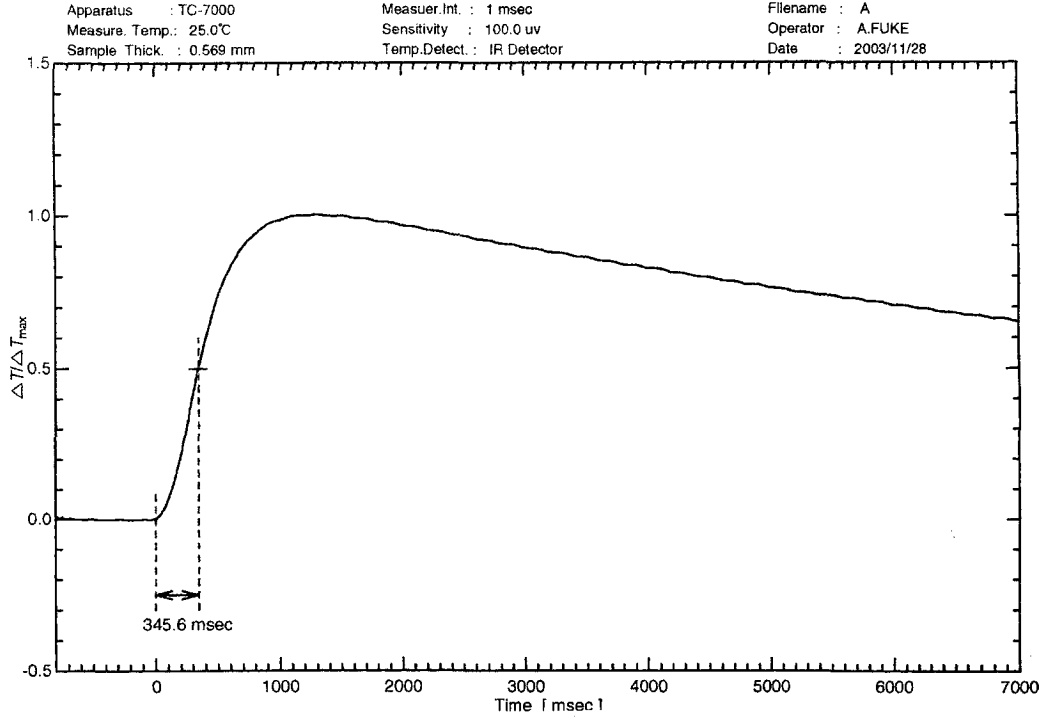


Fig. 4 Rear-surface Temperature Curve

Sample:B (試料片1)

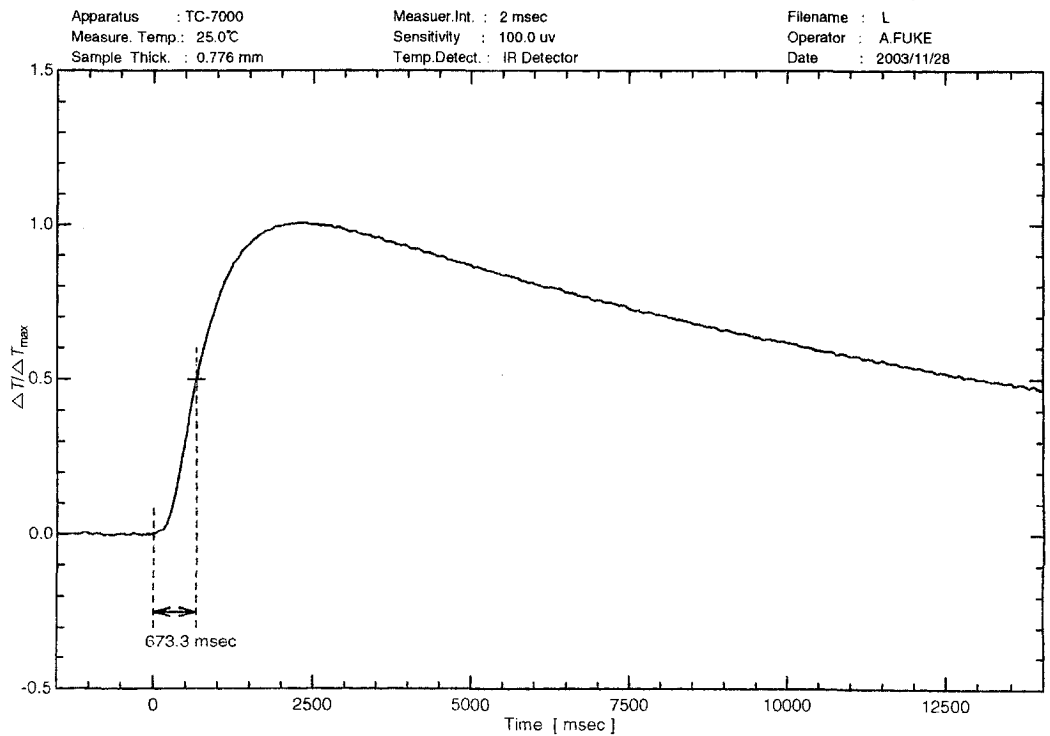


Fig. 5 Rear-surface Temperature Curve

Sample: C (試料片1)

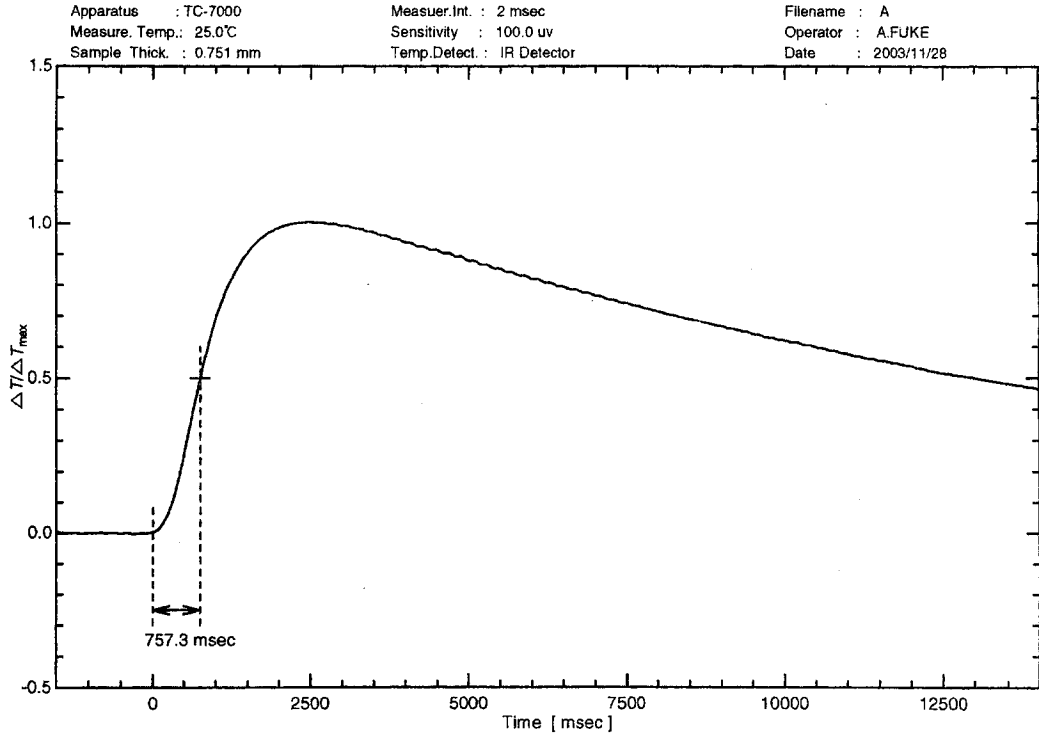


表 1 密度測定結果

試料	試料片	温度 $T$ (°C)	質量 $m$ ( $\times 10^{-3}$ kg)	面積 $S$ ( $\times 10^{-4}$ m <sup>2</sup> )	厚さ $L$ ( $\times 10^{-2}$ m)	密度 <sup>*1</sup> $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
A	1	23	0.0795	1.366	0.0589	987.5
	2	23	0.0799	1.351	0.0596	992.6
B	1	23	0.1041	1.407	0.0782	947.1
	2	23	0.0835	1.381	0.0666	907.7
C	1	23	0.1021	1.405	0.0767	948.2
	2	23	0.0778	1.370	0.0595	954.8

\*1 下式により求めた値である。

$$\rho = \frac{m}{S \times L}$$

密度の測定精度は± 2～3%程度である。

表 2 熱拡散率測定結果

試料	試料片	温度 $T$ (°C)	厚さ* <sup>1</sup> $L$ ( $10^{-3}$ m)	ハーフタイム $t_{1/2}$ ( $10^{-3}$ s)	熱損失 補正係数 $K$	熱拡散率* <sup>2</sup> $\alpha$ ( $10^{-7}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
A	1	25	0.569	345.6	0.929	1.21
	2	25	0.582	398.8	0.929	1.10
B	1	25	0.776	673.3	0.897	1.11
	2	25	0.625	456.5	0.929	1.10
C	1	25	0.751	757.3	0.881	0.911
	2	25	0.573	374.3	0.919	1.12

\*<sup>1</sup> 23°Cにおける実測値である。

\*<sup>2</sup> 下式により求めた値である。

$$\alpha = 0.1388 \times \frac{L^2}{t_{1/2}} \times K$$

熱拡散率の測定精度は±20%程度である。

表 3 熱伝導率測定結果

試料	試料片	温度 $T$ (°C)	密度* <sup>1</sup> $\rho$ (kg m <sup>-3</sup> )	比熱* <sup>2</sup> $C_p$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	熱拡散率* <sup>3</sup> $\alpha$ ( $10^{-7}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	熱伝導率* <sup>4</sup> $\lambda$	
						(W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	(cal cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )
A	1	25	988	1420	1.21	0.170	$4.05 \times 10^{-4}$
	2	25	993	1420	1.10	0.154	$3.69 \times 10^{-4}$
B	1	25	947	1410	1.11	0.149	$3.55 \times 10^{-4}$
	2	25	908	1410	1.10	0.141	$3.38 \times 10^{-4}$
C	1	25	948	1410	0.911	0.122	$2.91 \times 10^{-4}$
	2	25	955	1410	1.12	0.151	$3.60 \times 10^{-4}$

\*<sup>1</sup> 23°Cにおける実測値である。

密度の測定精度は±2~3%程度である。

\*<sup>2</sup> 比熱の測定精度は±1%程度である。

\*<sup>3</sup> 熱拡散率の測定精度は±20%程度である。

\*<sup>4</sup> 熱伝導率の測定精度は±20%程度である。

④ R D F 燃料の分析－熱伝導率測定（ニードルプローブ法）－

#### ④ R D F 燃料の分析－熱伝導率測定（ニードルプローブ法）－

##### 1. 試料

試料 : 3 検体 R D F 燃料 ①A, ②B, ③C

測定温度 : 2 5℃

貴社ご提供品を弊方で凍結粉碎して粉末化した後、試料セル（内径約 14mm, 長さ約 150mm のパイレックスガラス製試験管）に採取し、測定に供した。

##### 2. 手法

ニードルプローブ法

##### 3. 原理

図 1 にニードルプローブ法による熱伝導率測定の原理を示す。一様温度  $T_0$  の等方性無限媒体中（熱伝導率  $\lambda$  ( $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )) に、無限に長い発熱細線があるとする。該細線から周囲の媒体中に、単位長さ当り  $q$  ( $\text{W m}^{-1}$ ) の発熱が開始されたとすると、式(1)が成立する。

$$\begin{aligned}\Delta T(t) &= T(t) - T_0 \\ &= \frac{q}{4\pi\lambda} \ln\left(\frac{4at}{r^2C}\right)\end{aligned}\quad (1)$$

ここで、 $\Delta T(t)$  は細線の温度上昇 (K)、 $a$  は熱拡散率 ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )、 $r$  は細線半径 (m)、 $C$  は定数 (=1.781...) である。すなわち、細線表面温度  $\Delta T$  (K) を発熱開始からの時間  $\ln(t/s)$  に対してプロットすれば、その傾きから、式(2)より熱伝導率  $\lambda$  を求めることができる。

$$\lambda = \frac{q}{4\pi} \frac{1}{d(\Delta T(t))/d(\ln(t))}\quad (2)$$

#### 4. 装置

図2に示すニードルプローブを用いた。直径約1mm、長さ約140mmのステンレス管にヒーターとシース型熱電対を封入した構造になっている。なお、ヒーターへ供給した電力の熱量への換算には、グリセリン（熱伝導率 $0.288\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ <sup>1)</sup>）およびシリコンオイル（熱伝導率 $0.147\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , 同心円筒比較定常法による弊社実測値）を標準試料として求めた校正係数を用いた。

図3に測定装置全体を示す。恒温槽には恒温水槽（温度安定度 $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ ）を用いた。試料セルは、既述の様に内径約14mm、長さ約150mmのパイレックスガラス製試験管を用いた。

#### 5. 手順

- ① 試料を試料セル（重量・容積既知）に採取する。
- ② 試料重量を実測し、かさ密度を求める。
- ③ ニードルプローブを、試料に挿入する。
- ④ 試料セルを、 $25^{\circ}\text{C}$ に制御した恒温槽にセットする。
- ⑤ 試料温度が安定したことを確認後、ヒーターに一定電流を供給し、その時の電力および熱電対の温度上昇を1秒毎に測定し、パソコンに取込む。
- ⑥ 8～13秒付近のデータを、式(2)に従って解析し、熱伝導率 $\lambda$ を求める。
- ⑦ ⑤、⑥を10回程度繰り返し、平均して測定値を得る。

#### 6. 結果

図4～6に測定チャートの一例を示す。図中破線は、図中記載の式より求めた計算値である。該点線の傾きから、式(2)により熱伝導率を求めた。

表1に熱伝導率の測定結果を示す。かさ密度の測定精度は $\pm 10\%$ 程度、熱伝導率の測定精度は $\pm 20\%$ 程度である。なお、該熱伝導値は、貴社ご提供品（粉末状試料）を試料セル（試験管）にサンプリングした、表中記載のかさ密度を有する「粉末状試料+空気」といった一種の複合材料に対する熱伝導率である。

#### 7. 参考文献

- 1) 日本化学会編、「化学便覧基礎編改訂3版」,p. II-73,丸善発行(1984).

#### 8. 添付資料

付録：単位換算表

以上

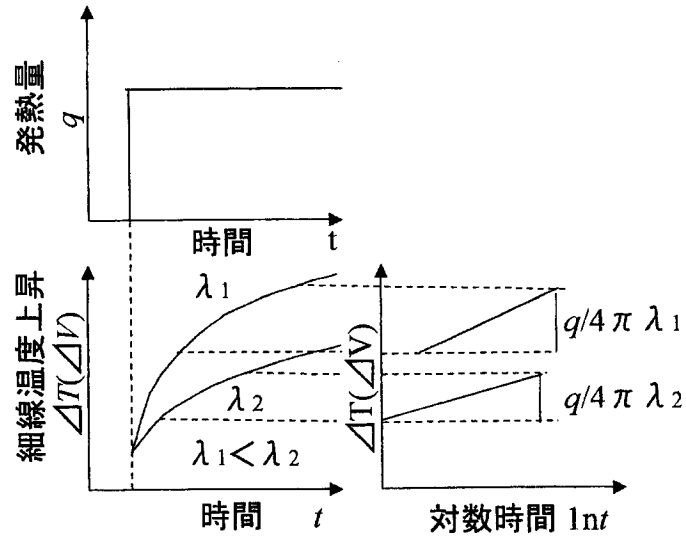
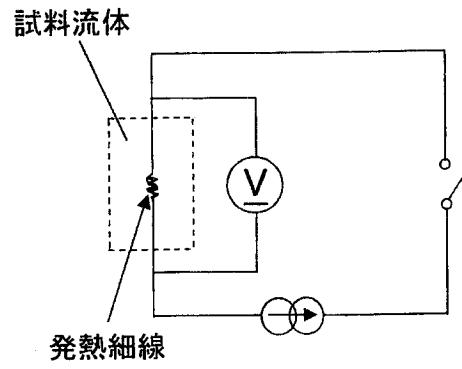


図1 ニードルプローブ法の測定原理

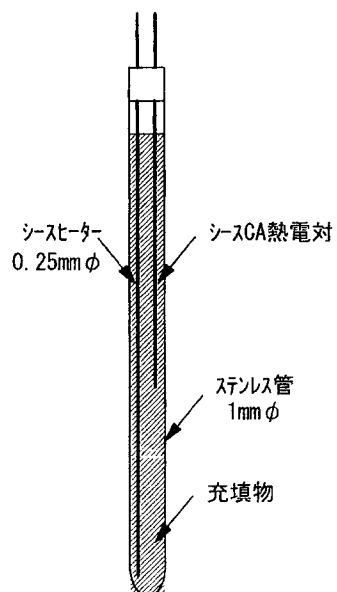


図2 ニードルプローブ

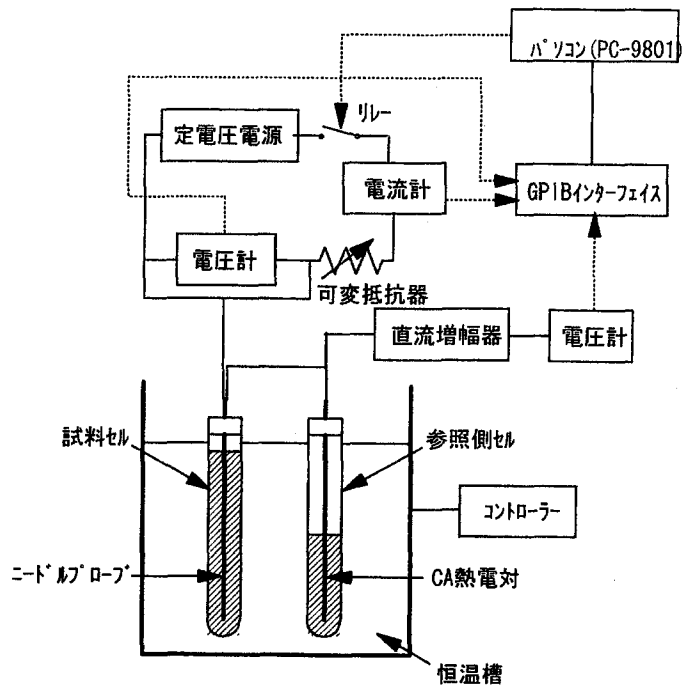


図3 ニードルプローブ法測定装置

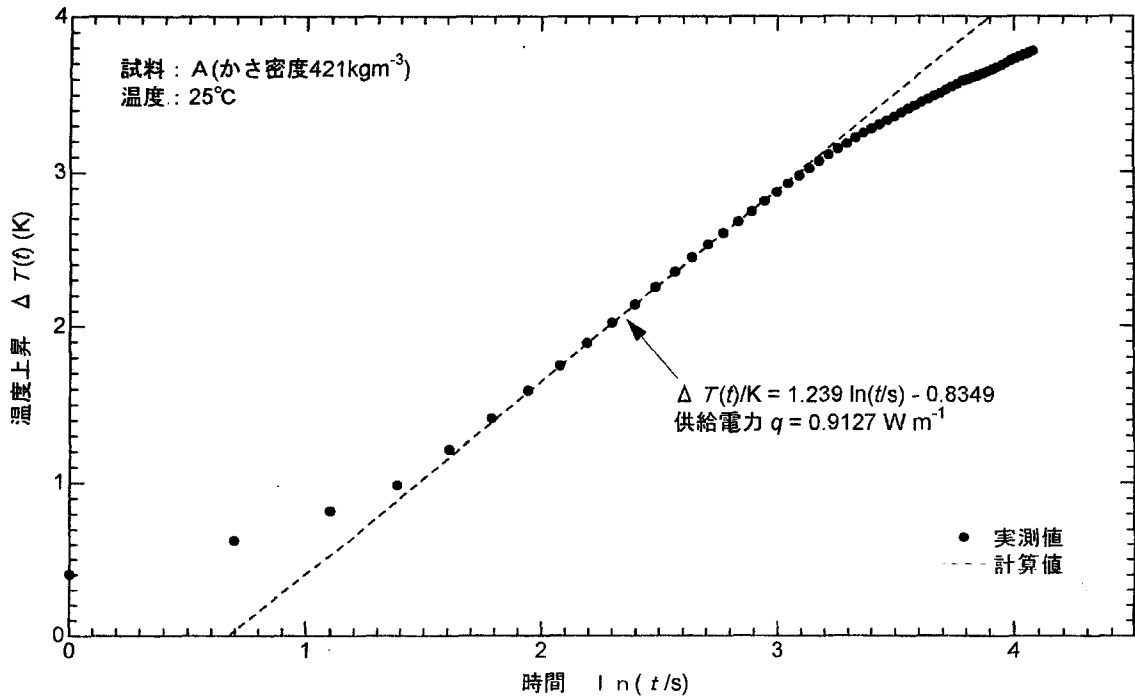


図4 熱伝導率測定チャート



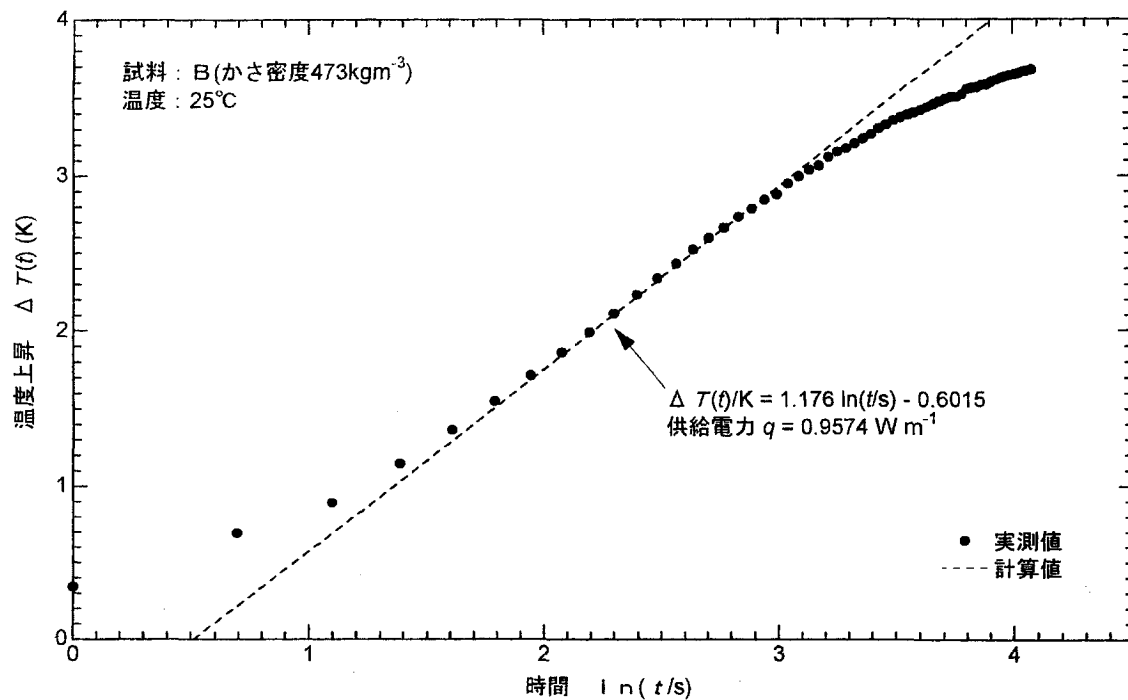


図5 熱伝導率測定チャート

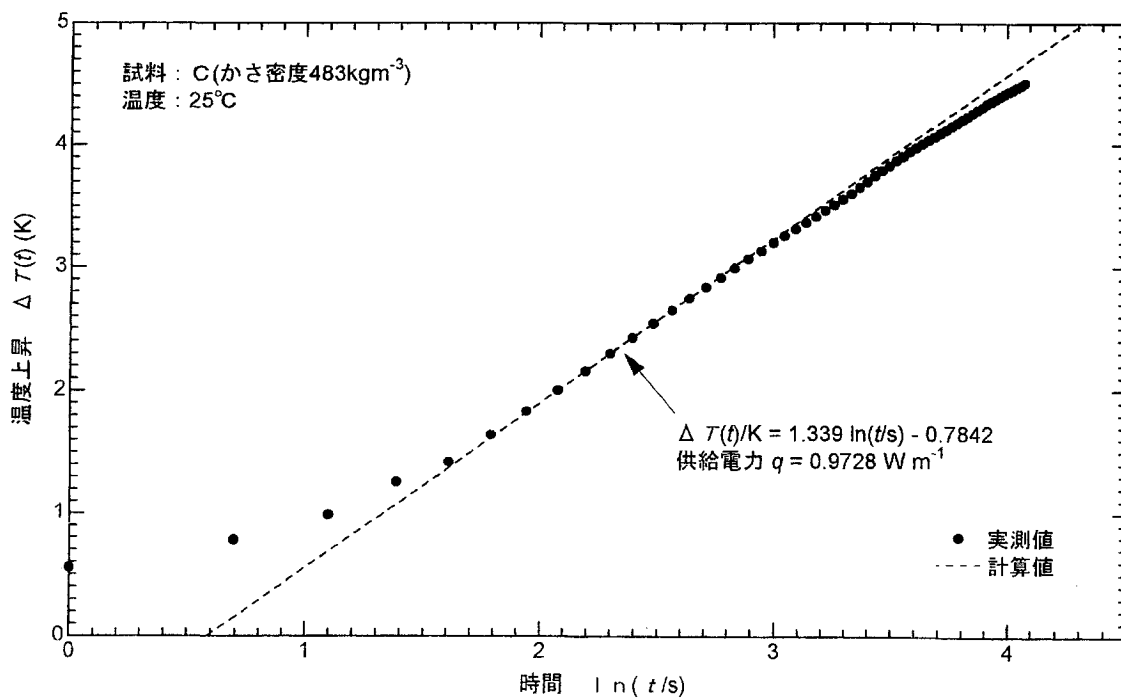


図6 熱伝導率測定チャート

表1 熱伝導率測定結果

試料	温度 $T$ (°C)	かさ密度*1 ( $\text{kg m}^{-3}$ )	熱伝導率*2 $\lambda$	
			( $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	( $\text{cal cm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{°C}^{-1}$ )
A	25	421	0.0587	$1.40 \times 10^{-4}$
B	25	473	0.0646	$1.54 \times 10^{-4}$
C	25	483	0.0578	$1.38 \times 10^{-4}$

\*1 かさ密度の測定精度は±10%程度である。

\*2 熱伝導率の測定精度は±20%程度である。

付録：単位換算表

(1) エネルギー

J	cal
1	0.239
4.184	1

(2) 熱拡散率

$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{hr}^{-1}$
1	$1 \times 10^4$	$3.600 \times 10^{-3}$
$1 \times 10^{-4}$	1	$3.600 \times 10^{-1}$
$2.778 \times 10^{-4}$	2.778	1

(3) 比熱

$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\text{cal g}^{-1}\text{°C}^{-1}$
1	$0.2390 \times 10^{-3}$
$4.184 \times 10^3$	1

(4) 熱伝導率

$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\text{cal cm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{°C}^{-1}$	$\text{kcal m}^{-1}\text{hr}^{-1}\text{°C}^{-1}$
1	$2.390 \times 10^{-3}$	0.8604
418.4	1	360
1.162	$2.778 \times 10^{-3}$	1

⑤ 試料の状況



写真-1 試料の状況(1)

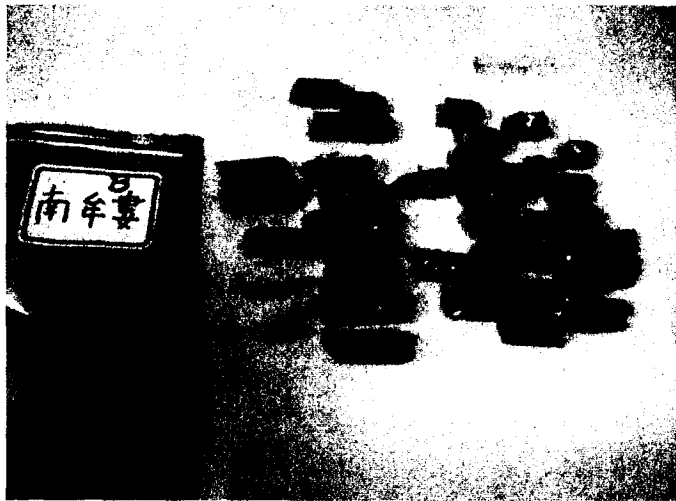
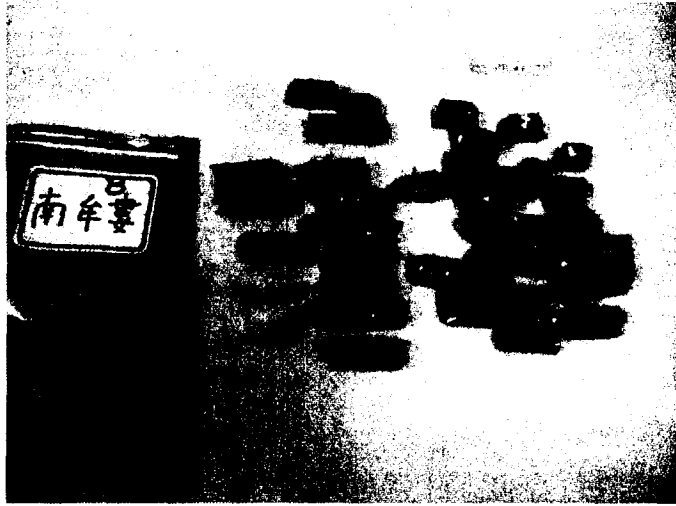


写真-2 試料の状況 (2)



写真-3 試料の状況(3)