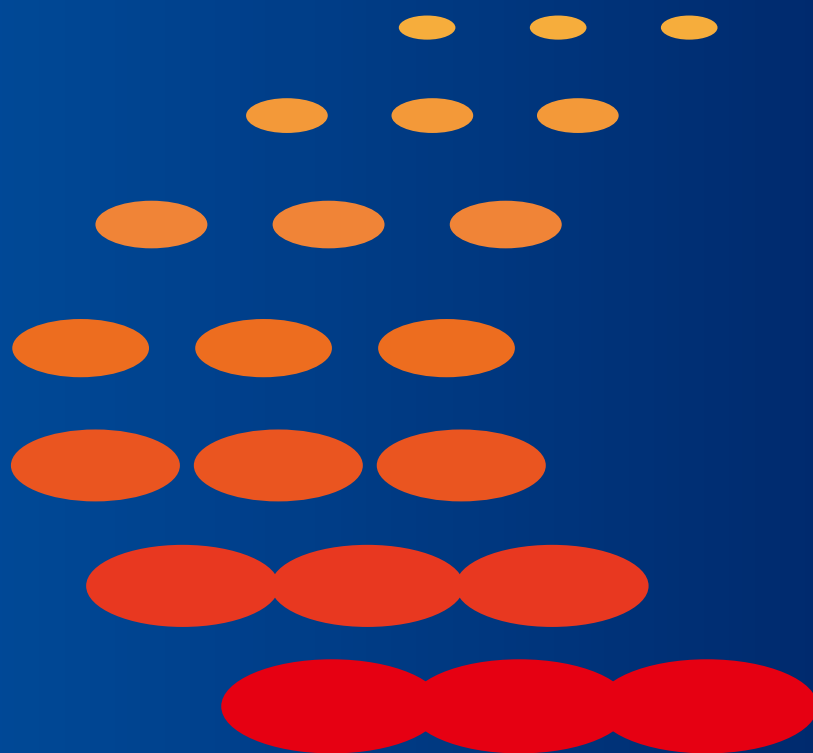


消防研究所報告

通 卷 133号

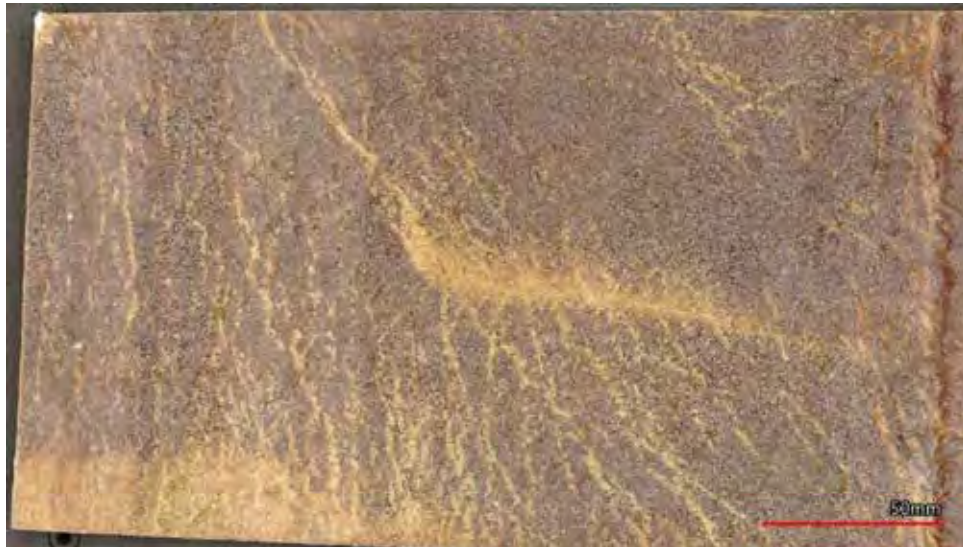
2024年11月



Report of National Research Institute
of Fire and Disaster

No.133 November 2024

(a) 横 (Side)



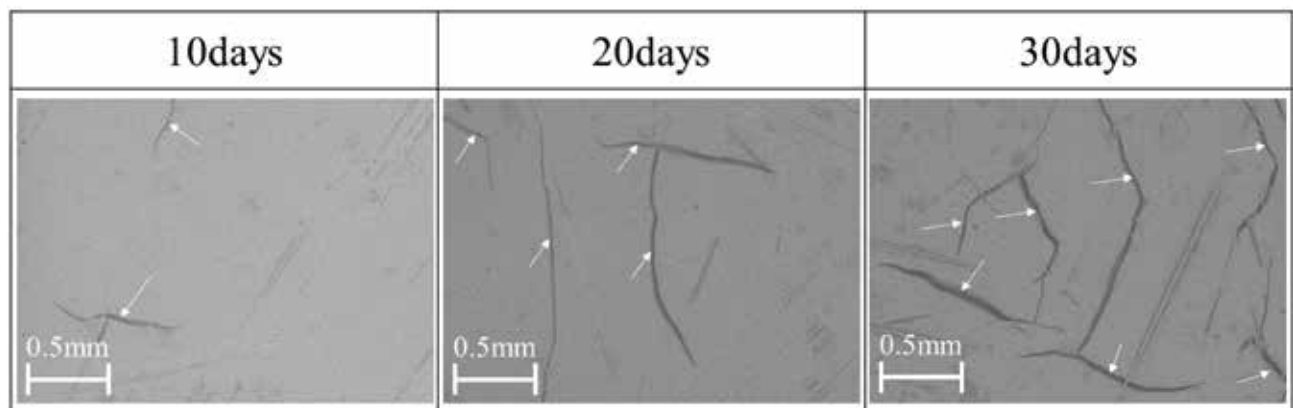
(b) 底 (Bottom)



ハイオクガソリンを 20 年貯蔵した鋼製地下タンク内面に施工されていたライニングの表面状態.
(a) タンクの側面, (b) タンクの底部.

Surface conditions of the inner linings of the underground steel tank that had stored premium gasoline for about 20 years.

(a) and (b) are the samples obtained side and bottom of the tank, respectively.



90°Cの蒸留水へ浸漬させたライニング試験片の表面の SEM 画像の時間変化の典型例

SEM surface observation images of linings immersed in 90°C distilled water for 10, 20 and 30 days.

目 次

技術報告

化学災害発生時の現場検知用スタンドオフ型資機材の検知性能と有効活用法の検討

塚目 孝裕、佐藤 康博 (1)

高温のレギュラーガソリンと蒸留水浸漬で生じるガラス繊維強化プラスチック製ライニングの劣化挙動

徳武 皓也 (7)

水を含む炭酸ナトリウム過酸化水素付加物の発熱挙動に関する研究

岩田 雄策 (17)

所外発表論文

..... (25)

— Contents —

[Technical Report]

Survey of the Detection Capability of a Stand-off Type Equipment for On-site Detection of Chemical Disaster,
and Proposal of How to Use

Takahiro Tsukame and Yasuhiro Sato 1

Degradation Behavior of Glass-Fiber Reinforced Plastic Linings Caused by Immersion in High Temperature
Regular Gasoline and Distilled Water

Koya Tokutake 7

Study on Exothermic Behavior of Sodium Carbonate-Hydrogen Peroxide Containing Water

Yusaku Iwata 17

[Research Papers Presented in Other Journals or Proceedings] 25

技術報告

化学災害発生時の現場検知用スタンドオフ型資機材の
検知性能と有効活用法の検討

塚目 孝裕、佐藤 康博

(令和6年5月23日 受理)

大規模化学災害への対応準備は1995年発生の地下鉄サリン事件以来積極的に行われるようになり、警察、自衛隊等関係機関との合同訓練も定期的に行われるようになってきている。それと並行し、化学災害発生時に於いて化学剤検知に使用される資機材も充実し保有している部隊が増えている。

本報では、化学災害に使用される現場検知用スタンドオフ型資機材の効果的活用法と検知性能について検討したので報告する。本実験で使用したスタンドオフ型化学剤検知器は、パッシブ型赤外分光装置であり、遠隔で検知できることが特徴である。

1. はじめに

化学災害における消防活動として、原因物質の簡易検知活動は、活動マニュアル¹⁾においても初期に行う事項として記載されている。この活動は、その後の活動であるホットゾー

ンの設定、現場や曝露者の除染、搬送先病院への情報提供へつながり、要救助者の救出と並んで重要な活動の一つである。化学災害発生時にその原因物質を特定するための機器としては、表1²⁾に示す機器が主要な消防本部に対し消防

表1 消防本部に整備されている化学物質検知器材

検知器名称	検知原理	対象物性
LCD3.3 / ChemPro100 	IMS (イオンモビリティスペクトロメリー) 方式	気体
HazMat ID Elite 	赤外分光方式	液体、固体
Gas ID 	赤外分光方式	気体
Pendar X10 	ラマン分光方式	液体、固体
MX908 	質量分析方式	気体、固体
(リン酸エステル用) ドレーゲル検知管 	定性方式	気体

庁から貸与されている。また、一部の機器は地方財源で整備している消防本部もある。

2021年に開催された東京オリンピック・パラリンピックでのテロ災害対応のために、東京消防庁、横浜市消防局、大阪市消防局の3本部に対し新たに化学物質を検知、識別できるスタンドオフシステムが整備された。この機器は従来の化学物質に直接触れる、近寄るという検知方法と異なり、遠隔から化学物質を検知することが特徴である。従来の検知器であるHazMat ID（赤外分光方式の現場用機器、表1、2行目）については、その有効活用について報告³⁻⁴⁾したが、本報では、遠隔から検知可能というこの機器の特性をどのように使用すれば有効活用が図れるかということについて検討を行った。

2. スタンドオフ型化学剤検知器の特性、測定・同定の原理

2.1 機器の特性

はじめにでも述べたが、表1の機器の多くは化学物質を直接採取して測定する、揮発しているガスを機器に取り込むまたは採取して検知するという方法となっている。これらの方法は、検知できる濃度のある箇所まで接近する必要がある。これに対し、スタンドオフ型化学剤検知器は遠隔で検知できることが特徴であり、今回検討で使用した検知器の検知距離は最長5kmとなっている⁵⁾。このことより毒性の高い化学剤であっても、スタンドオフ型化学剤検知器のオペレーターはレベルA防護措置である陽圧式化学防護服（自給式呼吸器内装形気密服）を必要とせずに、コールドゾーンより遠方で操作をすることができる可能性がある。

2.2 測定・同定の原理

今回の実験で使用したスタンドオフ型化学剤検知器（ポルトス）は、赤外分光光度法により赤外吸収スペクトルを測定しており、得られたスペクトルをデータベースと照合し化合物を同定する手法を用いている。

機器本体に赤外光源を持たないパッシブ型が採用されており、検知している赤外光は、測定対象の背面（バックグラウンド、以下BGと表記）から放射されている赤外線である。検出器部分は、各波長が混合された全波長の強度を検知し、フーリエ変換により波長毎の透過強度に変換される。検知器に届く赤外光は、その光路に化合物が存在すると、化合物特有の波長が吸収される。検知器内部には温度制御された線源が設置されており、測定対象の物質が光路にない純粋な黒体スペクトル（ T_0 ）とBGからの赤外光が途中で存在するガスを透過した赤外線スペクトル（ T ）を比較することで、透過強度から吸光度（ ABS ）が算出でき、赤外吸収スペクトルが得られる（式1）。

$$ABS = -\log_{10} (T/T_0) \cdots \text{式1}$$

（ T ：物質を通過した透過強度、 T_0 ：物質の透過がない透

過強度）

この赤外吸収スペクトルをデータベースと照合することにより化合物を同定することができる。通常の赤外分光光度計では、 400cm^{-1} から 4000cm^{-1} の測定範囲で得られた赤外スペクトルを解析するが、ポルトスでは 741cm^{-1} から 1333cm^{-1} が測定範囲であり、赤外分光光度法で「指紋領域」と呼ばれる範囲のスペクトルを解析に使用している⁵⁾。

3. スタンドオフ型化学剤検知器を用いた化学物質の検知

3.1 室内での検知実験と結果1

以下の条件で検知できるかを試験し、LCD3.3（イオンモビリティスペクトロメトリ方式の現場用機器、表1、1行目）と比較した。

条件：室内で約10m離れた位置から検知（BG：壁）
LCD3.3は試料から約5m

試料：酢酸

試料に対する俯角： 0°

試料を入れた瓶のふたを取って数分揮発させた場合と試料をキムワイプに含ませ揮発面積を大きくした場合のいずれも検知はできなかった。それに対し、LCD3.3では試料が後者の場合で、酢酸を「TIC（工業ガス）」という表記で検知できた。

3.2 室内での検知実験と結果2

以下の条件で検知できるかを試験した。

条件：室内で約5m離れた位置からドラフト内を検知（BG：ドラフト壁面）

試料：酢酸、ジエチルエーテル（角型ステンレス製バット（ $225\text{mm} \times 162\text{mm}$ ）に全体にわたる程度を入れ 45°C の湯浴上で加熱）

試料に対する俯角： 0°

酢酸は 60°C 以上の加熱で検出可能であった。ジエチルエーテルは 45°C で検出可能であった。

しかし、酢酸の加熱をホットプレートで行った場合は検出不能であった。

3.3 屋内での検知実験と結果3

以下の条件で検知できるかを試験した。

条件：室内で約12から23m離れた位置から揮発させているバット上を検知（BG：床コンクリート）

試料：ジエチルエーテル（角型ステンレス製バット（ $225\text{mm} \times 162\text{mm}$ ）に全体にわたる程度を入れ 45°C の湯浴上で加熱）

試料に対する俯角：試料位置までの距離に応じて変化

測定状況の概略を写真1、2に、測定結果を表2に示す。距離12.5から28mまで異なる俯角で測定したところ、いずれの条件でも検知できた。

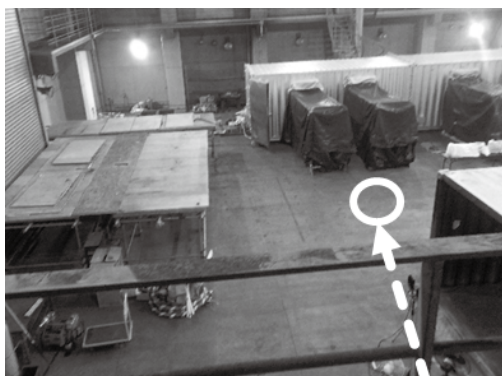


写真1 俯角を大きくした場合（測定時は消灯。白色の丸印は試料位置、白色破線は検知器の向き）

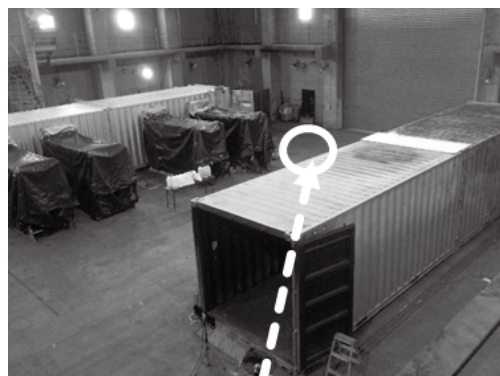


写真2 俯角を小さく距離を伸ばした場合（測定時は消灯。白色の丸印は試料位置、白色破線は検知器の向き）

表2 測定条件と検知結果（屋内）

距離 (m)	俯角 (°)	検知結果
12.5	27*	+
14.7	22*	+
14.1	25*	+
23.0	15	+
23.0	15	+
28	15*	+

(*は図面からの計測値、+はジエチルエーテルの検知を示している。)

3.4 屋外での検知実験と結果 4

以下の条件で検知できるかを試験した。

条件：屋外階段4階踊り場または1階建物で入り口付近に設置し、約28から39m離れた位置から揮発させているバット上を検知（BG：床コンクリート、壁面ALC（軽量気泡コンクリート建材）パネル）

試料：ジエチルエーテル（角型ステンレス製バット（225mm×162mm）に全体にわたる程度を入れ45℃の湯浴上で加熱）

試料に対する俯角：設置場所および試料位置までの距離に応じて変化

測定状況の概略を写真3～5に、測定結果を表3に示す。俯角があり、見下ろす条件での測定の場合、日向ではコンクリート、壁面ALCにかかわらずジエチルエーテルを検出することができたが、日陰の場合には検出できなかった。水平方向（俯角0°）からの検出では風の状態により検出される場合があり、日向であっても検出結果が安定しなかった。

4. 考察

「2.2 測定・同定の原理」で、赤外吸収スペクトルは透過強度から算出される透過率から得ることができることを示したが、吸光度と透過する物質の濃度の関係はLamber-Beerの法則に基づくことにより直線性が与えられている。Lamber-Beerの法則は式1の他に以下のように記載することができる（式2）。

$$ABS = \epsilon c l \cdots \text{式2}$$

(ϵ ：モル吸光係数、 c ：濃度、 l ：光路長)

これより、吸光度を大きくするには、 c （濃度）を高くするか、 l （赤外光の試料通過距離）を大きくすることが必要となる。

4.1 試料の揮発濃度の影響

屋内での実験3.1、3.2での条件を比較すると、試料を加熱による揮発をしていない場合（実験3.1）は検出していない。検知濃度の検出限界については検討していないが、現場で化学剤がどの程度揮発しているかは検出を左右する条件とな



写真3 屋外での測定状況 (白色の丸印は試料の位置)



写真4 検知器の設置状態 (俯角が大きい場合)



写真5 検知器の設置状態 (俯角が0°の場合)

表3 測定条件と検知結果 (屋外)

距離 (m)	俯角 (°)	検知結果	備考
31.9*	32*	+	建物壁面 ALC 板
35*	29*	+	日向コンクリート
39*	26*	-	日陰コンクリート
28*	0	±	建物壁面 ALC 板

(*は図面からの計測値、+はジエチルエーテルの検出、-は検知なし、±は風向きにより検知可能であることを示している。)

る。式2で c を大きくすることに相当している。

4.2 赤外光の試料通過距離の影響

屋外での実験3.4では、俯角が0°である場合は検出が不安定であり、ジエチルエーテルの検出が表示はされるが、すぐに不検出となることが繰り返された。俯角を有している4階踊り場に設置した場合には、BGが同一の壁面 ALC パネルの場合では良好に検知できている。これは、俯角を持つことで赤外光の試料通過距離が俯角0°の場合より大きくなることが良好な検知に影響しているものと考えられ、式2で l を大きくすることに相当している。

また、実験3.2で酢酸の加熱をホットプレートで行った場合に検出不能であったことも試料透過距離の影響として考えることができる。(ホットプレートよりも湯浴の方が広範囲で加熱が可能であるため。)

4.3 BGの影響

屋外での実験3.4において、コンクリートをBGとした場

合で太陽光の当たっている箇所と、日陰である箇所で測定したところ、4m程度しか離れていないにもかかわらず日陰の部分では検知できなかった。スペクトルの計算は式1に示す方法で行われているが、式1の試料を透過した赤外光の強度 I を検出器で検出し、内部に持っている黒体による赤外光の強度 I_0 で除算を行う。検出器は検出下限が存在するため、検出器に到達するこの I が大きいほど良好なスペクトルが得られる。日陰の部分は設置場所よりも温度が低いいため、基準となる黒体による赤外光とBGが異なり検知に影響していたと考えられる。

4.4 太陽光の影響

太陽光はわずかな紫外光を含むが、大半は可視光と赤外光である。今回実験で使用した検知器では赤外光を検知しているため太陽光による影響を受ける可能性があるが、実験3.3は室内での太陽光のほとんど存在しない環境下、実験3.4は屋外での太陽光が存在する環境下のいずれの条件でも測定が可能であり、良好に検知できていることから太陽光の

有無には検知能力は依存しないことがわかった。

4.5 その他の検知に影響する要因

検知に影響する濃度は、飽和蒸気圧、気化後の拡散係数等の化学物質特有の値により決まる。また、式2の ϵ であるモル吸光係数は、構造中の官能基のある波長に対する吸光係数である。ポルトスが検知に使用している 341cm^{-1} から 1333cm^{-1} の波長範囲に吸収を持つ構造をどの程度有しているかということでも検知の可否に影響する。

また、光路中に他化合物が存在すると、目的となる化合物の他に、光路中の他の化合物のスペクトルが加わることになる。最近のデータ処理では複数の混在したスペクトルを単一のスペクトルに分離する機能が充実してきてはいるが、複数の混在するスペクトルをデータ処理により分離しても、単一で測定した際のスペクトルに完全に戻すことは難しい。

5. まとめ

今回実験で使用したスタンドオフ型化学剤検知器は、バックグラウンドからの赤外光、検知する物質の濃度、対象とする物質を通過する赤外光の光路長等のパラメータが良好な条件となった場合に、確実な検知結果を出すことができるものと考えられた。実施の現場で使用する際のこれらのパラメータについては、より検討が必要ではあるが、大型スタジアムのような場所において、遠方から揮発している化学剤を検知

することは十分に可能であると考えられる。

謝辞

この実験には、横浜市消防局警防課の多大なるご協力をいただきました。この場をお借りして御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 消防庁国民保護・防災部参事官付編：平成28年度救助技術の高度化等検討会報告書、2017.3
- 2) 消防機関におけるNBC災害時の対応能力の高度化に関する検討会 第2回（令和5年8月17日）資料8 化学剤検知資機材の特性等一覧 https://www.fdma.go.jp/singi_kento/kento/items/post-138/02/shiryou8.pdf (2024.4.10 access)
- 3) 志水裕昭、塚目孝裕：可搬型1回反射ATR装置を用いた水試料測定における前処理方法の検討、日本分析化学会第63年会講演要旨集、pp.395、2014
- 4) 塚目孝裕、志水裕昭：現場検知用可搬型赤外分光光度計の物質同定トレーニングキットの試作、消防研究所報告、No.119、pp.16-24、2015
- 5) エス・ティジャパン：ポルトスカatalog「PORTHOSTMスタンドオフポータブルモニタリングシステム」

Survey of the Detection Capability of a Stand-off Type Equipment for On-site Detection of Chemical Disaster, and Proposal of How to Use

(Abstract)

Takahiro Tsukame and Yasuhiro Sato

(Accepted May 23, 2024)

Since the Sarin gas attack on the subway in 1995, preparations for on-site response to a large-scale chemical disaster have been actively implemented. Training with the police, Self-Defense Forces, and others have been conducted on a regular basis. Furthermore equipment to detect chemical agents used in chemical disasters has been deployed. This report presents a survey of the detection capability of a device to detect chemical agents and how it can be effectively utilized. The device in this study is a passive infrared spectrometer and is characterized by its ability to detect remotely.

技術報告

高温のレギュラーガソリンと蒸留水浸漬で生じる
ガラス繊維強化プラスチック製ライニングの劣化挙動

徳武 皓也

(令和6年9月18日 受理)

本研究では、タンク内面へ施工される防食用コーティングの余寿命予測方法の確立を目指している。この目的を達成するための検討の一つとして、実機タンクの内面で長期間使用されたガラス繊維強化プラスチック（ライニング）で生じた劣化挙動と劣化加速試験で生じたライニングの劣化挙動の比較を行った。劣化加速試験としては、試験片に対する90℃の蒸留水及びレギュラーガソリンへの最大30日間の浸漬試験を実施した。

ハイオクガソリンを約20年貯蔵した地下タンクの内面よりサンプリングしたライニングの状態を調べた。比較的水が滞留しやすいであろう底部で使用されたサンプルでは、表面に顕著な割れが観察された。ナノインデンテーション試験を用いて、膜厚方向に向かった硬さの分布特性を調べた。その結果、ライニングの高分子の網目が開放される膨潤は、表面近傍のみならず、鋼板近傍まで進行したことを示した。

90℃の蒸留水へ浸漬させたライニングについて、走査型電子顕微鏡（SEM）による表面観察を行ったところ、表面には軽微な割れが形成し、それは時間に伴い増大した。また、ライニングの膜厚方向に向かった硬さの分布測定の結果、90℃のレギュラーガソリンへ浸漬させたサンプルは、ライニングの表面ほど軟らかく膜内部ほど硬い挙動を示した。このことは、ライニングの膨潤は、表面から徐々に進むメカニズムであることを示唆している。

以上のことから、高温の水とレギュラーガソリンの混合溶液への浸漬試験、あるいは、各々の溶液への交互浸漬試験は、実機タンク内側で生じる劣化を再現する加速試験として有効であることが示唆された。その反面、ライニングの長期的な実劣化現象を再現するためには、90℃、30日間よりもさらに厳しい条件とする必要があることも示された。

1. 緒言

日本には、土壤中に直接埋設されて使用されている鋼製一重殻地下タンク（以降、鋼製地下タンク）がおおよそ14.8万基存在する¹⁾。このような鋼製地下タンクは、長期使用による腐食で開口が生じ、危険物流出をするリスクが高い。このため、危険物流出防止対策として、鋼製地下タンクの内面には、防食のためのガラス繊維強化プラスチック（以降、ライニング）が施工される事例が増加している。現在、ライニング施工の鋼製地下タンクは約2.6万基程度とされ²⁾、今後も増加していくものと予想される。一般にライニングが施工された鋼板の寿命は、未塗装のものと比べて長くなるものの、開放されずに長年使用され続けられることでの内面防食性の劣化が懸念される。タンク内部は容易にアクセスできないことから、ライニング防食性の寿命予測を行うことは重要であると考えられる。しかし、石油タンク内面に施工されるライニングの寿命予測方法は確立されていない。

ライニングの寿命を予測するためのアプローチとしては、実際のサンプルの劣化状態の調査もしくは劣化加速試験の適用の2つが考えられる。前者は、油種、樹脂種ごとに防食性能劣化に関する定量的指標（塗膜の電気特性や付着性）のデータを整理し、模擬的な時系列データを作成するものである。現実には即した極めて有用な情報が得られるものの、試験体の素性がわからないことが多い上、データが多く集まらない、といった問題点がある。このような長期間使用されたサンプルの経年劣化に関するデータ収集を目的として、近年、通知³⁾が発出された。これによる今後のデータ拡充が期待される。一方、後者の劣化加速試験については、実験条件の制御は比較的容易なものの、タンク内面におけるライニングの劣化を迅速かつ正確に再現できる試験は確立されていないことが課題である。劣化加速試験を確立するためには、長期間使用されたサンプルにおける実際の劣化挙動と、実験室での劣化加速試験で生じる劣化挙動の対応関係を明らかに

する必要がある。

タンク内環境の理解もまた、劣化加速試験確立のために必要不可欠である。タンク内部は主に石油燃料に晒される環境である。また、底部には結露などにより水分が滞留することが想定される。さらには、底部に滞留した水の中には、様々なイオン種が存在する可能性も考えなくてはならない。例えば、石油燃料は、熱、酸素、圧力などの影響による酸化劣化により、有機酸を形成する可能性がある。布田ら⁴⁾は、自動車用燃料油タンク底部に滞留した凝結水中に、数千ppm程度の高い濃度のギ酸・酢酸が形成することを示した。これは、温度上昇などにより酸化劣化したガソリンから生成した有機酸が、長期間にわたって凝結水の中へ抽出された結果であると考えられる。危険物を貯蔵するタンクの底部において、自動車用燃料油タンクの底部ほどの高濃度の有機酸が滞留するかは定かではないものの、長期間使用される中で多少なりとも温度が高い状況となれば、酸化劣化が生じる可能性もありうるだろう。また、屋外貯蔵タンク底部には塩化物イオンが滞留することはよく知られる^{5,6)}。その濃度は、数十ppmといった場合もあれば、20,000ppm近く(海水と同程度)まで及ぶこともあるとされる。最終的には、石油燃料、水、各種イオンのライニング防食性能劣化へ及ぼす影響を定量的に把握する必要がある。本報告では、比較的簡単な条件として、主たる石油燃料そのものと水が及ぼすライニングの劣化への影響を調べる。

タンク内環境のような接液状態においてライニングの劣化を加速させる方法として、温度を上げることが比較的容易と考えられる。各種ライニング材を、温度上昇させた酸・中性・アルカリの様々な溶液へ浸漬させて劣化を加速させるといった、いくつかの先行研究⁷⁻¹⁵⁾が報告されている。ただし、現実の劣化現象との対応関係を調査した研究は少ない。G. Carraら¹³⁾は、ガラス繊維強化プラスチックに対する最大6か月の複合サイクル加速試験を実施するとともに、実環境で1年間大気暴露したサンプルとの機械特性を比較した。その結果、いくつかの指標で加速試験の方が促進倍率が高くなることを示唆した。しかし、石油タンクのような常時接液条件とは異なる。本研究で対象とする石油燃料中の劣化挙動については、S. Kumarasamyら¹⁶⁾が、バイオ燃料、灯油、それらの混合物へ浸漬させたライニングの機械特性を調べたものの、常温浸漬条件に留まっている。以上のことから、高温の石油燃料や水と接した際のライニング劣化に関する基礎データ及び現実に生じる劣化現象との対応関係は、劣化加速試験の開発に向けた極めて有用な知見であると考えられる。

本報告では、実機地下タンク内面で長期間使用されたライニング及び高温の蒸留水とレギュラーガソリンへ浸漬させることで劣化を加速させたライニング試験片を製作し、それらの劣化状態を調べることで、現実で生じる劣化と劣化加速試

験で生じる劣化の対応関係を比較・考察した。

2. 実験

2.1 試験片製作

ライニングを鋼板に施工した試験片(ライニング鋼板試験片)と膜のみの試験片の2種類を作製した。ライニング鋼板試験片は、実機より得たサンプルとの比較に、膜単体の試験片は、実験室での劣化加速試験に用いた。

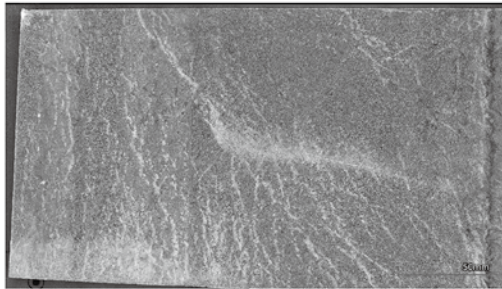
ライニング鋼板試験片における素地として、SS400鋼板(JIS G3101:150mm×60mm×t=4.5mm)を用いた。その両面をISO-Sa 2 1/2(1種ケレン相当)以上まで仕上げ、ライニングは鋼板の両面に施工した。素地調整後、プライマーとして、ビスフェノール系のビニルエステル樹脂を約0.1mmを目標膜厚として、ローラーを用いて施工した。プライマー樹脂のベース塗料(主剤)に対する硬化剤として、メチルエチルケトンパーオキシド(MEKPO)を、硬化促進剤としてオクテン酸コバルトを用いた。主剤:硬化剤:促進剤は、常温でおよそ100:2:0.5である。Eガラス繊維(直径約13μm)が無方向に均一分散した600g/m²のガラスマットに、イソフタル酸不飽和ポリエステル樹脂(JIS K 6919、UP-CM相当)塗料を含ませることで、複合層を形成した。複合層はミドルコート、トップコートの2層構造であり、1層の目標膜厚は約1.3mmとした。ガラス繊維の体積含有率は約30%と推定される。積層樹脂のベース塗料(主剤)に対する硬化剤として、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、MEKPO、キュメンハイドロパーオキシドの混合物を用いた。主剤:硬化剤は、常温でおよそ100:1~2である。

膜単体の試験片は、平滑な樹脂シート上にミドルコート、トップコートの複合層を形成させた後、それを樹脂シートから引きはがすことで作製した。形成サイズは300mm×600mmとした。後述の浸漬劣化加速試験において、膜試験片を容器内に格納できるようにするため、この形成試験板から、JIS K7164におけるAダンベル型の試験片を湿式切断により切り出した。

2.2 実機タンク内面で使用されたライニング

長期間石油燃料と接触したライニング試験材は、実機タンクの鋼板内面から剥離することにより取得した。具体的には、ハイオクガソリンを約20年貯蔵した実機地下タンクの開放点検時に、ライニングが検査員の手で剥離できる状態であったものである。円筒部の側面及び底部の2部位から、約20~30cm角程度の膜のみの試験体を得た。図1にライニングの表面状態を示す。この試験片は、既往研究¹⁷⁾で外観を示したものと同一である。ハンドレイアップ工法で施工がなされたものであるが、施工当時の正確な条件については不明である。ハンドレイアップ工法の一般的な現場施工は、タンク内面の素地調整として2種ケレンを実施した後、ローラーなどでプライマーを施工し、その上に複合層を形成させることにより、

(a) 横 (Side)



(b) 底 (Bottom)

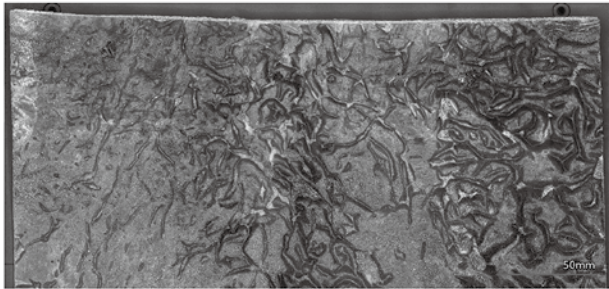


図1 ハイオクガソリンを20年貯蔵した鋼製地下タンク内面に施工されていたライニングの表面状態
(a) タンクの側面、(b) タンクの底部

膜厚2mm以上のライニングを形成させるものである。入手した試験片についても、同様の施工手順を実施したことが想定される。

2.3 高温劣化加速試験

温度を90℃に上昇させた蒸留水(導電率2.0 μ S/cm以下)と市販のレギュラーガソリンへの試験片の浸漬加速試験を実施した。各溶液において、10日、20日、30日の試験を行うことで、2溶液×3時間水準の合計6条件の劣化加速試験片を得た。オートクレーブ内に蒸留水あるいはレギュラーガソリンを注ぎ、試験片を設置した。密閉したオートクレーブ内の温度を90℃に制御した。劣化時間は、昇温・降温時間を除いた、温度90℃で一定に保持された時間と仮定した。オートクレーブの数・稼働可能時間に制約があったため、効率的に試験を行う観点から、一度のオートクレーブの稼働時に複数の試験片を浸漬させ、試験の累計時間が10日、20日、30日となるようにした。

2.4 ナノインデンテーション測定

ナノインデンテーション試験は、圧子を負荷-除荷させた際の荷重と変位などの関係から、硬さや弾性率といった機械的性質を算出するものである。小片に切断したライニング試験片の断面が試験実施面となるようにエポキシ包埋し、鏡面研磨まで仕上げた。測定装置としてI Nano (KLA社製)を用いた。試験方法は、連続剛性測定法(CSM; Continuous Stiffness Measurement)とした。CSMは、微小なAC信号を加えて圧子を振動させながら負荷-除荷試験を行うことにより、圧子の押し込み方向に対して連続的に負荷-除荷曲線の傾きに相当するスティフネス S を取得できる方法である。圧子は、バーコピッチ圧子(三角錐、内角142.3°)を用いた。AC荷重の振幅は2nm、周波数は110Hzとした。最大押し込み深さは3000nm、最大荷重は50mNとした。押し込み深さ・荷重のいずれかが最大となる時点まで圧子押し込んだ。各々の測定点について、圧子押し込み方向の押し込み硬さ H_{IT} の深さプロファイルデータを取得した。 H_{IT} は

(1)式に基づき、試験力 F を、圧子と試験片が接している接触投影面積 A で除することで得られる。値が大きいほど硬いことになる。

$$H_{IT} = \frac{F}{A} \quad (1)$$

接触投影面積 A は、圧子と試料表面が接触している深さを表す接触深さ h_c の関数 $A=f(h_c)=24.56h_c^2$ であり、 h_c は変位センサにより計測される押し込み深さ h_t と圧子に依存するパラメータ ϵ (バーコピッチ圧子の場合は0.75)を用いて、(2)式のように定められる。

$$h_c = h_t - \epsilon \frac{F}{S} \quad (2)$$

2.5 フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR)

分析装置として、VERTEX70v/HYPERION3000 (Bruker社製)を用いた。切断試験体の断面に顕微ATR (Geクリスタル)を接触させることでスペクトルを得た。分析範囲は100 μ m Φ とし、ガラス部を避けるようにした。ATRの接触位置は、いずれのサンプルについても、表層近傍及び鋼剥離面近傍の2箇所を選定した。ただし、表層近傍のスキン層及び鋼板面のプライマー層は、内部不飽和ポリエステル樹脂とは特性が異なる可能性も考えられたため、スペクトルは表面及び鋼板剥離面から、少なくとも100 μ m程度膜内部に入り込んだ位置で取得した。積分回数は128回、波数範囲は4000 ~ 1000 cm^{-1} とした。

2.6 走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察

試験片の表面に金コーティングを施した後、SEM (JSM-IT500、日本電子株式会社製)による表面観察を行った。加速電圧は5.0kVとした。

2.7 重量測定

浸漬に伴う試験片の重量変化を測定した。オートクレーブから引き上げた試験片の表面に付着した水やレギュラーガソリンの液滴をふき取った後、天秤を用いて重量を測定し、以

下の式を用いて重量パーセンテージに換算した。

$$\chi_m = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

W_t は時間 t のときの重量、 W_0 は初期重量である。10 日、20 日、30 日の各時間水準において、測定を実施したサンプル数は、蒸留水浸漬で 8 ケ、ガソリン浸漬で 4 ケとした。

3. 結果と考察

3.1 実機より得たライニングの劣化挙動

図 1 に示したように、実機より得たサンプルはいずれも赤褐色であった。これは、ハイオクガソリンの着色成分が浸透した痕跡と推定される。また、(b) の底部のサンプルについては、表面に顕著な割れが形成していることがわかる。タンクの底には、比重の関係で水が滞留しやすいと想定される。この水分の影響により、割れが生じた可能性が考えられる。

既往研究¹⁸⁾から、長年石油燃料と接した際に生じる主たる劣化の現象は、炭化水素の浸透を伴う膨潤によるものと考えられる。本報告では、このメカニズムの再現性を確認するために、ナノインデンテーション試験及び FT-IR 測定を実施した。

側面・底部からサンプリングした試験体及び類似の施工方法で製作した未使用のライニング鋼板試験片の断面に対して、ナノインデンテーション試験を実施した。図 2 にデータ取得の概念図を示す。各試験体について、ライニングの表面側から約 0.3 ～ 0.4mm の位置を開始点として、膜内部へ向かっておおよそ等ピッチに測定を行った。このとき、ガラス繊維は避けるようにした。膜厚方向の任意位置において、その水平方向の複数個所からデータを得た。水平方向より得た複数個所のデータの処理を行い、圧子の押し込み方向に対する硬さのプロファイルデータを得た。図 3 に H_{IT} の圧子の押し込み方向に対するプロファイルの比較の代表例を示す。プロットは、水平方向に圧子を複数個所打ち込んで得たデータの平

均を、エラーバーは標準偏差を示す。本図から、いずれの試験体においても、圧子の押し込み深さが 1000nm 以下の領域では硬さは高い値を示すが、それ以上の領域では浅い領域よりは数値が小さくなり、概ね一定値に収束する傾向を示すことが分かる。浅い領域では表面粗さの影響で数値のばらつきが大きいが、ある程度の深さまで押し込むと粗さの影響がなくなり、樹脂そのものの特性が支配的となってくる挙動と考えられる。本研究では、概ね数値が安定して推移し始めた 1000nm ± 50nm の範囲の H_{IT} の平均値を、樹脂部の硬さであると仮定した。

図 4 にライニング膜厚方向に対する H_{IT} の分布を示す。凡例の「Ave.」は、各試験片における全プロットの平均値に対応する。縦軸の 0 がライニングの油接触面近傍で、数値が大きくなるにつれて素地鋼板面あるいは膜中心部へ近づくことを示している。本図から、長期間使用された試験体の樹脂部の硬さは、未使用材と比べて軟らかいことがわかる。つまり、石油燃料との長期間の接触により、高分子の膨潤が進行するものと考えられる。一方、側面・底部の硬さに大きな違いはないことから、同一タンク内における高分子の膨潤度は、部位によらず類似することが推測される。

長年タンク内で使用されたライニング樹脂部で膨潤が生じた要因の検証のため、樹脂部に対する FT-IR 測定を実施した。図 5 に未使用材と実機タンク内面の側面・底部からサンプリングした試験体より得た FT-IR スペクトルの比較を示す。スペクトルは、いずれも表層近傍より得たものである。本図から、未使用材と長期使用材のいずれのスペクトルも、大まかな挙動は類似していることがわかる。つまり、主たる高分子構造は、不飽和ポリエステル樹脂であったといえる。一方、未使用材と長期使用材でわずかに異なる箇所も確認された。具体的には、長期使用材における 1510cm⁻¹ の芳香族 C=C 伸縮振動由来のピーク出現と、1155cm⁻¹ 付近の C-O 伸縮振動由来のピークの低下であった。この現象が経年劣化に

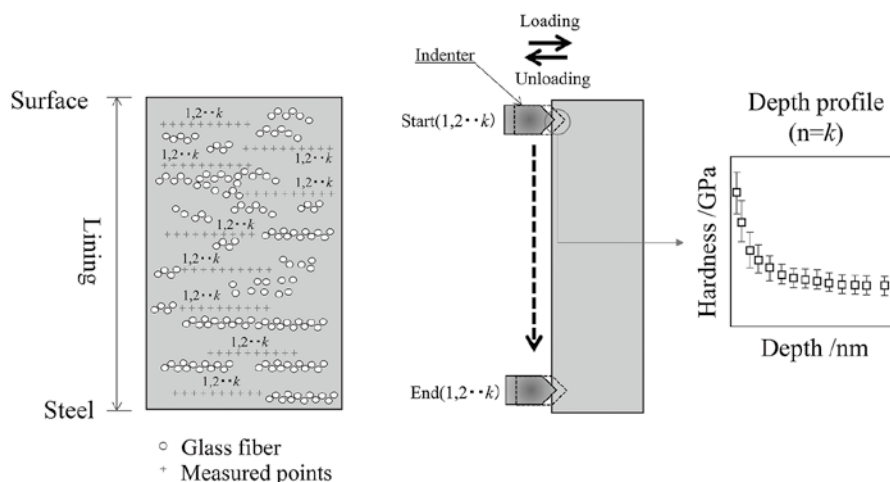


図 2 ライニングの膜厚方向に向かったナノインデンター測定の概念図

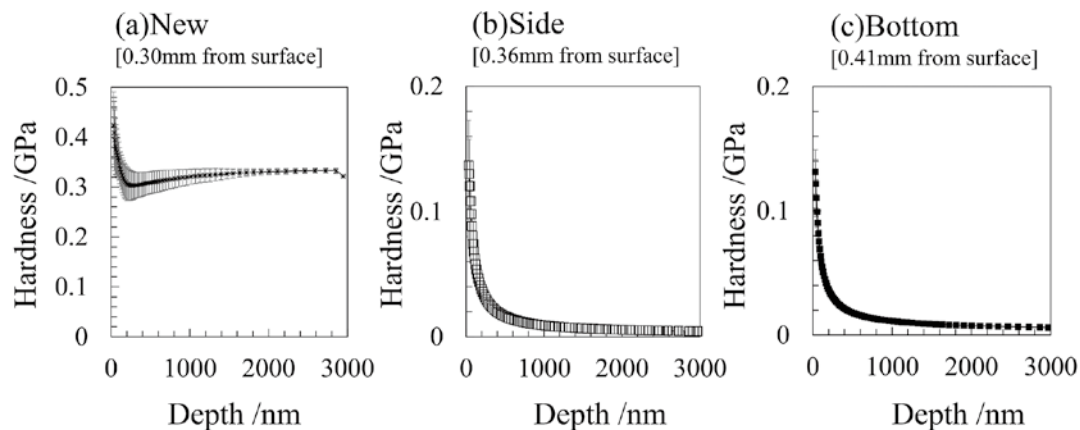


図3 圧子押し込み方向に対する硬さプロファイル。(a) 未使用材、(b)(c) はそれぞれハイオクガソリンを貯蔵したタンク内の側面及び底部で20年使用されたサンプルから得たデータ

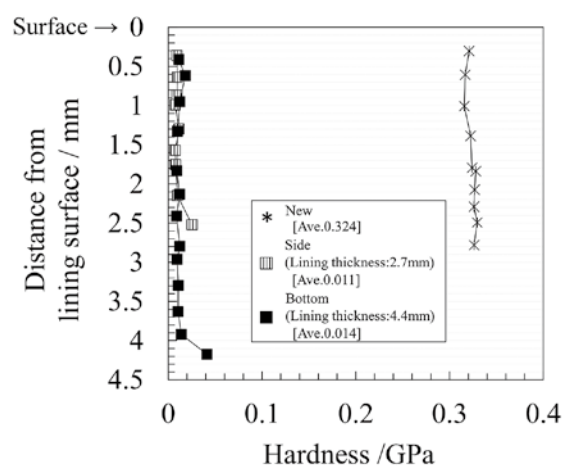


図4 未使用材と実機内面の側面・底部からサンプリングした試験片の断面に対するナノインデント測定により得た膜厚方向に対する硬さ分布

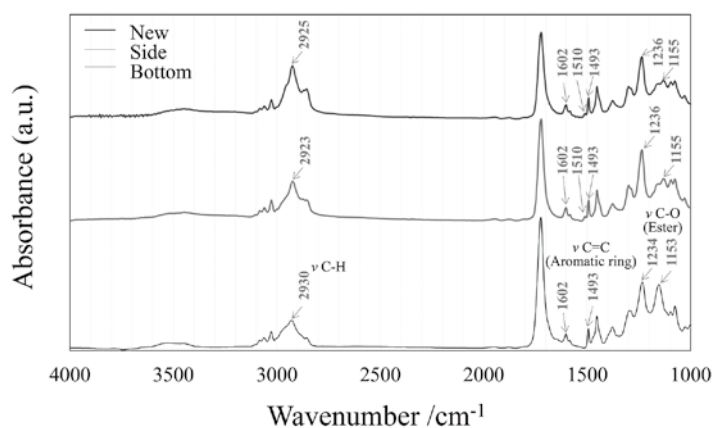


図5 未使用材と実機内面の側面・底部からサンプリングした試験体より得たFT-IR スペクトル比較

起因するものか否かを特定するため、引き続き、長期使用サンプルに対するFT-IR特性のデータ蓄積が必要不可欠である。

同一試験体において、表層近傍及び素地近傍より得たスペクトルには、ほとんど違いがなかった。このため、表層近傍・素地近傍より得たいずれのスペクトルも、一つのサンプルの特性に対応する（厚さ方向の特性差がほぼない）ものと解釈し、それぞれのピーク強度の平均を定量評価に用いることとした。表1に化学構造的に安定と考えられ、かつ、未使用材・長期使用材にかかわらず出現した芳香族のC=C伸縮帰属の約 1495cm^{-1} 及び 1605cm^{-1} のピーク強度を基準とした、C-Hの伸縮振動帰属の約 2930cm^{-1} ピークの規格化強度の比較を示す。本表から、長期使用材におけるC-H伸縮振動の規格化強度は、未使用材のそれと比べて高いことがわかる。このことは、石油燃料中の低分子の炭化水素が高分子の内部へ浸透したことを示唆している。

以上のことから、石油タンク内で実際に生じる劣化現象は、底部に滞留する水分の影響による割れの発生及び石油燃料における炭化水素の浸透を伴う膨潤が、複合的に生じるもの

であると推定される。

3.2 高温蒸留水とレギュラーガソリン浸漬で生じたライニングの劣化挙動

図6に 90°C の蒸留水へ浸漬させたライニング試験片表面のSEM像の典型例を示す。本図の白矢印に示した通り、蒸留水浸漬条件では表面に割れが形成した。さらに、劣化の時間に伴い割れ幅は大きくなり、割れ数は増えている。レギュラーガソリンへ浸漬させたサンプルでは、割れは、ほとんど観察されなかった。このことから、ライニング表面における割れは、石油燃料そのものというよりも、水の影響により形成することが示唆される。ただし、形成した割れは、実機サンプルよりもずいぶん軽微であった。また、本報告の試験条件で割れが生じる要因については、今後検証が必要である。

図7に、 90°C のレギュラーガソリンと蒸留水へ浸漬させた膜のみの試験片における、重量パーセンテージの時間変化の比較を示す。レギュラーガソリンと蒸留水の試験条件ともに、浸漬時間とともに重量パーセンテージが増加した。これは、膜内部にガソリン及び水が侵入した結果であると考えられる。また、重量パーセンテージは、レギュラーガソリン浸漬の方が、

表1 未使用材と実機内面の側面・底部より得たFT-IRスペクトルにおけるC-Hの伸縮振動帰属の約 2930cm^{-1} ピークの強度の比較。芳香族のC=C伸縮帰属の約 1495cm^{-1} 及び 1605cm^{-1} のピーク強度で除すことで規格化した

Samples	C-H/C=C(I:2930/I:1495)	C-H/C=C(I:2930/I:1605)
	Value(σ)	Value(σ)
REF($n=2$)	1.48(0.07)	2.10(0.20)
Side($n=2$)	1.89(0.08)	2.85(0.45)
Bottom($n=2$)	2.49(0.24)	3.48(0.90)

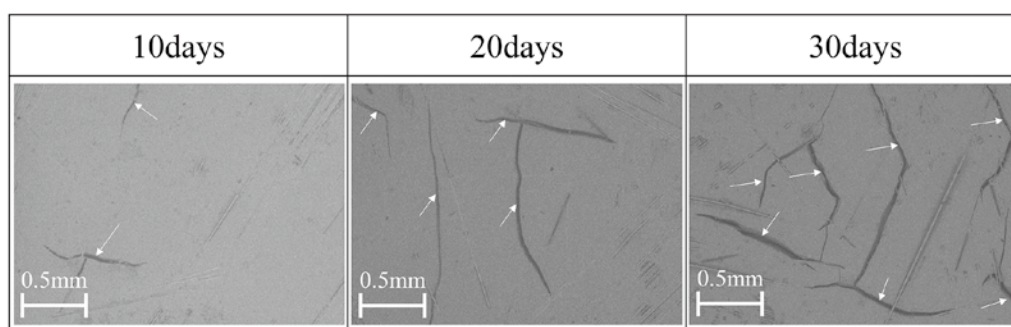


図6 90°C の蒸留水へ浸漬させたライニング試験片の表面のSEM画像の時間変化の典型例

蒸留水浸漬よりも大きい。従って、前者の方が、後者よりも膜内に多く入り込むことで、膨潤を引き起こしているものと考えられる。高温のレギュラーガソリンへ浸漬させたサンプルの膨潤の挙動を詳しく調べるため、試験を実施した膜単体試験片の断面における H_{IT} の膜厚方向の分布を調べた。図8に結果を示す。縦軸の0は、施工時に空気に触れた面（平滑樹脂シートに固定していた面とは逆側）とした。数値が大きくなるほど、膜の中心部に近づくことに対応する。比較として、90℃の蒸留水へ30日間浸漬させた試験片における硬さ分布も示した。凡例の「Ave.」は、各試験片の全プロットの平均値に対応する。本図に示したように、高温のレギュラーガソリンへ浸漬させた膜単体試験体においては、膜表面ほど軟らかく、中心部ほど硬いという傾向がある。このような傾向は高温の蒸留水への浸漬試験片では確認できない。以上のことから、高温のレギュラーガソリン浸漬による劣化のメカニズムは、膜表層部からガソリンを構成する炭化水素成分が浸透することで、厚み方向の物性を変えていくものであると推定される。しかし、図4で示したような、実機試験片にお

ける深層部までの物性変化（底部サンプルでは、表層から4mmという位置まで均一に物理特性が変化）は確認できず、また、溶液に最も長く接している表面側の硬さの低下も実機試験片と比べると随分小さい。ここでは、実験室試験材及び実機タンクより得たサンプルの表面の硬さを、未使用材の表面の硬さで除す（初期値からの疑似変化率を推定する）ことで評価すると、実験室試験材では0.76～0.82（初期値の80%程度）であるのに対して、長期使用材では、0.03～0.04（初期値の5%未満）であった。なお、硬さの膜厚方向分布特性が時間に伴いどのように変化していくかについては、今後検討が必要である。以上のことから、90℃、30日のレギュラーガソリン浸漬の加速試験条件では、実機タンクで長期間使用されたときに生じたような膨潤状態まで至らないものと判断される。

4. 結言

本報告では、実機地下タンク内面に施工されて長期間使用されたガラス繊維強化プラスチック（ライニング）及び90℃

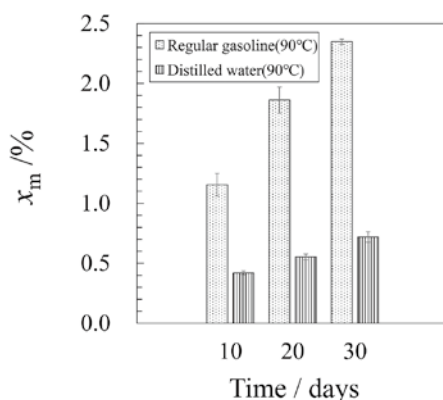


図7 90℃のレギュラーガソリンと蒸留水へ浸漬させたライニング試験片における重量パーセンテージの時間変化の比較

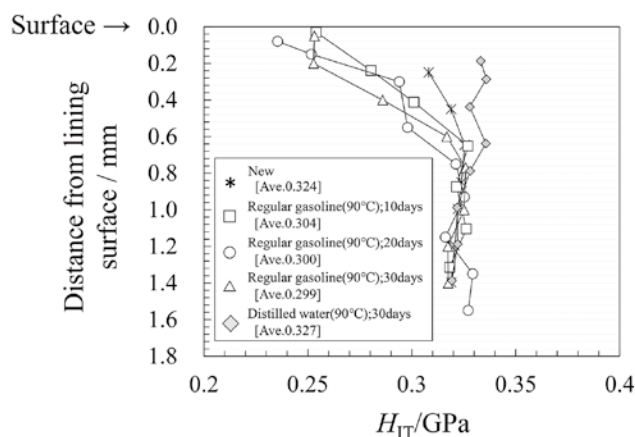


図8 90℃のレギュラーガソリン（10日、20日、30日）と蒸留水（30日）へ浸漬させたライニング試験片における表面側から膜厚方向に向かった硬さ分布特性の比較

の蒸留水・レギュラーガソリンへの最大30日間の浸漬劣化加速試験を行ったライニングの劣化状態を調べた。それにより、現実で生じる劣化と劣化加速試験で生じる劣化の対応関係を比較・考察した。その結果、以下のことが明らかになった。

- ・ハイオクガソリンを約20年間貯蔵した実機タンクより入手したライニングの外観観察の結果は、水の存在によりライニング表面に割れを形成させることを示唆した。また、同試験体に対する微小硬度測定・フーリエ変換赤外分光測定の結果は、ライニングでは、石油燃料中の炭化水素の浸透を伴い、高分子の網目が開く膨潤が進行することを示した。
- ・90℃の蒸留水へ浸漬させたライニングの表面には軽微な割れが生じ、割れ幅・数は試験時間とともに増大した。
- ・膜厚方向に向かったライニングの硬さ測定の結果は、90℃のレギュラーガソリンへの浸漬において、高分子の網目構造が広がる膨潤が、表面側から僅かながら進行することを示した。
- ・90℃の比較的厳しい条件下における加速試験であっても、30日という期間では、実機タンク内面ライニングで生じた長期劣化状態の再現には至らなかった。

以上の結果から、石油燃料と水を混合させた高温の溶液に浸漬させる、あるいは、各々の水溶液に交互に浸漬させる試験は、実際のライニングの劣化状態を再現するための加速試験方法として有望であると考えられる。ただし、現実的なタイムスケールでの加速試験を実施するためには、今回の試験よりも、更に厳しい条件を模索する必要がある。

参考文献

- 1) 令和4年度危険物規制事務統計表、pp.91
<https://www.fdma.go.jp/publication/database/post.html>
- 2) 消防危第256号令和5年9月5日付、既設の地下に埋設されたタンクに関するフォローアップ調査(第18回)の集計結果及び適切な指導について(通知)
https://www.fdma.go.jp/laws/tutatsu/items/230905_kiho_1.pdf
- 3) 消防危第346号令和5年12月13日付、内面の腐食を防止するためのコーティングを施工した地下貯蔵タンクの開放点検等に係る情報提供等について(依頼), <https://www.fdma.go.jp/laws/tutatsu/items/663c947d1e15593a71c4818849215800df9ec7af.pdf>
- 4) 布田雅裕、伊崎輝明、大森隆之：燃料タンク内面環境とその腐食性、材料とプロセス(日本鉄鋼協会講演論文集), 10, 6, pp.1237, 1997
- 5) 亀井浅道：石油タンクの腐食とその対策、Boshoku Gijutsu, 33, pp.654-661, 1984
- 6) K.Tokutake, H. Nishi, D. Ito, S. Okazaki and Y. Serizawa: Relationship between degradation characteristics of organic coating on internal bottom plate of oil storage tank and constant-phase element parameter values, Prog. Org. Coat., 87, pp.69-74, 2015
- 7) M. A. Sawpan, P. G. Holdsworth and P. Renshaw: Glass transitions of hygrothermal aged pultruded glass fibre reinforced polymer rebar by dynamic mechanical thermal analysis, Mater. Design, 42, pp.272-278, 2012
- 8) P. Feng, J. Wang, Y. Wang, D. Loughery and D. Niu: Effects of corrosive environments on properties of pultruded GFRP plates, Compos. Part B-Eng., 67, pp.427-433, 2014
- 9) M. Bazli, H. Ashrafi and A. V. Oskouei: Effect of harsh environments on mechanical properties of GFRP pultruded profiles Compos. Part B-Eng., 99, pp.203-215, 2016
- 10) B. Benmokrane, A. H. Ali, H. M. Mohamed, A. ElSafy and A. Manalo: Laboratory assessment and durability performance of vinyl-ester, polyester, and epoxy glass-FRP bars for concrete structures, Compos. Part B-Eng., 114(1), pp.163-174, 2017
- 11) H. El-Hassan, T. El-Maaddawy, A. Al-Sallamin and A. Al-Saidy: Performance evaluation and microstructural characterization of GFRP bars in seawater-contaminated concrete, Constr. Build Mater., 147(3), pp.66-78, 2017
- 12) P. Arczewska, M. A. Polak and A. Penlidis: Degradation of glass fiber reinforced polymer (GFRP) bars in concrete environment, Constr. Build Mater., 293(6), 123451, 2021
- 13) G. Carra and V. Carvelli: Ageing of pultruded glass fibre reinforced polymer composites exposed to combined environmental agents, Compos. Struct. 108, PP.1019-1026, 2014
- 14) 平野 未来、森田 辰郎、馬淵 信太、藤井 善通：温水中に長期間浸漬されたGFRPの損傷状態と超音波エコーの関係、日本機械学会論文集 A 編、75(750) pp.24-32、2009
- 15) 竹内 陽祐、伊藤 陽、笠原 久稔、岡村 陽介、玉松 潤一郎：不飽和ポリエステルをマトリクスとしたGFRPの弱アルカリ水溶液中での劣化特性、材料と環境、71(8)、pp.237-244、2022
- 16) S. Kumarasamy, N. M. Mazlan, M. S. Z. Abidin and A. Anjang: Influence of Fuel Absorption on the Mechanical Properties of Glass-Fiber-Reinforced Epoxy Laminates Journal of King Saud university-Engineering science, 32, pp.548-554, 2020
- 17) 徳武皓也：長期間使用された地下タンク内面防食用ライ

ニングの電気特性・付着性評価及び防食性能劣化に関する考察、圧力技術、62(2)、pp.23-32、2024
18) 徳武皓也：石油燃料中で長期間使用された不飽和ポリ

エステル樹脂系ガラス繊維強化プラスチックの物性評価に基づく防食性の実用的推定方法、材料と環境、72(1)、pp.10-21、2023

Degradation Behavior of Glass-fiber Reinforced Plastic Linings Caused by Immersion in High Temperature Regular Gasoline and Distilled Water

(Abstract)

Koya Tokutake

(Accepted September 18, 2024)

This research is aiming to establish a method for predicting the lifetime of coatings applied on the inner surfaces of storage tanks. As one of the investigations for achieving this goal, the degradation behavior of a glass-fiber reinforced plastic (lining) used for a long period on the inner surface of an actual storage tank was compared with that of the lining in accelerated degradation tests. The tests consisted of the immersion of lining specimens in distilled water and regular gasoline at 90° C for up to 30 days.

The degradation of lining samples obtained from the inside of the underground storage tank was examined. The tank had been storage premium gasoline for approximately 20 years. In the sample used at the bottom, where there may be a relatively a large amount of water, noticeable cracks were visible on the surface. A nanoindenter test was used to investigate the hardness distribution characteristics in the lining thickness direction. As a result, the swelling of the lining, in which the polymer network of the lining opens, occurred not only on the surface but also near the steel surface.

A scanning electron microscope (SEM) observation revealed that small cracks formed on the surface of the lining immersed in 90 ° C distilled water, which increased with time. The hardness distribution measurement result of the nanoindenter indicated that the sample immersed in 90° C regular gasoline shown the behavior in which the surface of the lining was softer and the inner part of it was harder. This result suggests that the swelling of the lining progresses gradually from the surface by petroleum fuel permeation.

From these results, it was suggested that immersion tests in a mixture of high-temperature water and regular gasoline or alternate immersion test in each solution would be effective as the accelerated tests. Contrary, it was also indicated that conditions more severe than 90° C for 30 days were necessary for reproducing the long-term degradation of the lining.

技術報告

水を含む炭酸ナトリウム過酸化水素付加物の
発熱挙動に関する研究

岩田 雄策

(令和 6 年 9 月 18 日 受理)

過炭酸ナトリウム(炭酸ナトリウム過酸化水素付加物)は、洗浄剤および漂白剤等に広く使用されているが、温度条件等によって発熱し、火災に至ることがある。本研究において、圧力追従式断熱型熱量計(APTAC)、等温型高感度熱量計(TAM)、小型反応熱量計(SuperCRC)、熱重量-示差熱同時測定装置(TG-DTA)および圧力同時測定示差走査熱量計(pDSC)を用いて、過炭酸ナトリウムの発熱挙動および圧力挙動を調べ、測定結果を基に火災危険性について考察を行った

1. 目的

過炭酸ナトリウム(炭酸ナトリウム過酸化水素付加物)は、洗浄剤および漂白剤等に広く使用されているが、温度条件等によって発熱し、火災に至ることがある。火災事例として過炭酸ナトリウムを含む洗浄剤が自然発火したことが報告されている¹⁾。本研究において圧力追従式断熱型熱量計(APTAC、automatic pressure tracking adiabatic calorimeter)および等温型高感度熱量計(TAM、thermal activity monitor)等の熱量計を用いて、過炭酸ナトリウムの発熱挙動および圧力挙動を測定し、火災危険性について検討した²⁾。既往の研究として、加熱炉を用いて 120℃以上の等温下における過炭酸ナトリウムの発熱反応に対する雰囲気の影響に関する研究がある³⁾。一方、本研究では室温からの微少な発熱を研究対象としている。なお、過炭酸ナトリウムは消防法において危険物第 1 類(酸化性固体)の危険性を有する可能性のあるものとして規定されている。

2. 試料および測定条件

過炭酸ナトリウムの発熱挙動に関する測定に、APTAC、TAM、小型反応熱量計(SuperCRC)、熱重量-示差熱同時測定装置(TG-DTA、thermogravimetry-differential thermal analysis)および圧力同時測定示差走査熱量計(pDSC、pressure tracking differential scanning calorimeter)を使用した。試料とした過炭酸ナトリウムおよび各熱量計の測定条件および特徴について以下に記した。

2-1 試料

過炭酸ナトリウムとして、炭酸ナトリウムに過酸化水素が付加した構造($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$)を持つ化合物が一般的でこれを実験に用いた(Alfa Aesar 社製)。

2-2 APTAC の測定条件

APTAC(TIAX 社製)は、反応容器内の温度および圧力に容器外の温度および圧力を追従させ、それらを等しく保ちながら熱分解等に関する火災危険性評価を行う断熱型熱量計である。ここで断熱型熱量計とは、断熱制御(反応容器の温度と容器外の温度が等しくなるように温度制御して、熱の損失が無い状態とする制御方法)によって発熱速度等の測定を行う熱量計である。一般的に、断熱型熱量計として、暴走反応熱量計(ARC、accelerating rate calorimeter)が広く用いられている。APTAC は試料内部の温度を測定できるため、ARC よりも発熱を検知するまでの時間遅れが小さいことが長所である。APTAC によって発熱挙動および発生した分解ガスによる圧力挙動を調べた。

本測定では、APTAC 容器(22.1g、70mL)を用いて測定を行った。温度制御方法として、heat-wait-search モードによって測定を実施した。heat-wait-search モードとは、試料を設定温度に加熱(heat)し、試料温度が一定温度に安定した状態(wait)で、試料の温度上昇を検出(search)する方法である。発熱が検知されれば断熱制御に入り、発熱が検知されなければ段階的に昇温して試料からの発熱を検知する方法である。

APTACの測定条件は次のとおりである。

試料(1): 過炭酸ナトリウム 3.0g ($\phi = 4.4$)

試料(2): 過炭酸ナトリウム 3.0g + 水 0.30g ($\phi = 3.5$)

試料容器: チタン製容器、直径2インチ、22.1g(重量)、70mL(容量)、0.53 J/g/K(比熱、100℃)

過炭酸ナトリウムの比熱: 1.15 J/g/K (42℃)

なお、 ϕ 値とは $\phi = 1 + [\text{試料容器の熱容量}] / [\text{試料の熱容量}]$ で計算される値である。断熱型熱量計において発熱量を求める時の補正に使用される。詳細について「4. ϕ 値とTMRに関する補足」で説明した。

測定雰囲気: 空気

発熱検知の限界温度: 0.05K/min

温度制御方法: heat-wait-search

昇温間隔: 10K

圧力制御: 大気圧の状態 (101kPa) から測定を開始

加熱停止条件 (発熱速度): 400K/min 以上

試料調整方法: 試料(1)について試料容器に過炭酸ナトリウムを詰めた。試料(2)について試料容器に過炭酸ナトリウムを詰めた後、所定量の水をピペットで添加した。

2-3 TAMの測定条件

TAM (Thermometrics 社製) は、等温条件において試料からの微少な発熱挙動を測定するための熱量計である。TAMを使用して、発熱検知温度付近の発熱挙動を等温条件下で測定した。また、発熱に対する湿度の影響を調べた。TAMの測定条件は次のとおりである。

試料(3): 過炭酸ナトリウム 1.0g(相対湿度 62%)

試料(4): 過炭酸ナトリウム 0.20g(相対湿度 100%)

測定温度: 50℃

測定雰囲気: 空気

試料容器: ステンレス製密閉容器、20mL(容量)

試料調製方法: 試料(3)において試料容器に試料を入れ測定を開始した。試料容器に試料を詰めた部屋の相対湿度は62%であった。試料(4)において試料容器に試料を入れ、湿度の調整は水溶液を入れたガラスバイアル瓶を試料容器の中に並置して行った。なお、試料(3)および試料(4)は大気の状態での測定を行った。また、補足ではあるが、水の代わりに無機塩の飽和水溶液を共存させると飽和水蒸気圧を変化させて、TAM測定を実施することができる。例えば、飽和塩化ナトリウム水溶液を使用することによって相対湿度74%の条件でTAM測定を行うことができる。

2-4 SuperCRCの測定条件

SuperCRC (Omnical 社製) は過炭酸ナトリウムと水の混合によって生じる反応熱を測定するために用いた。過炭酸ナトリウムに水を添加して反応熱を求めた。過炭酸ナトリウムからの熱流束が安定した後、水を添加した。なお、SuperCRCでは一般的に過炭酸ナトリウムと添加する水の温度が同じ温度に調節される。

試料(5): 過炭酸ナトリウム+水

水の重量: $1.07 \pm 0.03\text{g}$ 、水濃度: 2.7- 32.1wt%

過炭酸ナトリウム量: 0.23- 4.00g

水を添加した時点の過炭酸ナトリウム温度: 49℃

試料容器: ガラス製、15mL(容量)

2-5 TG-DTAの測定条件

TG-DTA (リガク社製 Thermo Plus TG 8120) は、試料を加熱した時の試料の重量変化と基準物質と試料の温度差を同時に測定できる装置である。化学物質の熱的性質を評価するために広く使用されている。

試料(6): 過炭酸ナトリウム

過炭酸ナトリウム量: 15.29mg

基準試料: 酸化アルミニウム

試料容器: アルミニウム開放、約0.02mL(容量)

昇温速度: 2.0K/min

空気流量: 150mL/min

2-6 pDSCの測定条件

pDSC (Omnical 社製) は、圧力と同時に熱流束を測定できる示差走査熱量計である。pDSCを使用して昇温条件において過炭酸ナトリウムおよび過炭酸ナトリウムに水を添加した時の発熱量を測定した。ただし、今回の測定では圧力の測定は実施せずに発熱挙動を調べた。

試料(7): 過炭酸ナトリウム 0.25g

試料(8): 過炭酸ナトリウム 0.25g + 水 0.023g

試料容器: ステンレス製、1.0mL(容量)

基準試料: アルミナ

昇温速度: 0.8K/min

3. 結果および考察

3-1 APTAC

APTACによって得られた試料(1)および試料(2)の経過時間に対する温度および圧力の測定結果を図1および図3に示す。試料(1)および試料(2)の温度に対する発熱速度および圧力上昇速度の測定結果を図2および図4に示す。発熱検知温度(T_0 [K])、最高到達温度($T_{\max}$ [K])、温度上昇幅(ΔT [K])、最大発熱速度($HR_{\max}$ [K/min])、最大圧力($P_{\max}$ [kPa])および最大圧力上昇速度($PR_{\max}$ [kPa/min])等の測定結果を表1にまとめた。なお、最大圧力は最高到達温度を示すまでの圧力の最大値とした。水添加無の試料においてAPTACによる断熱条件を保つための加熱能力範囲内(400K/min)で測定が実施できた。また、APTAC測定後の過炭酸ナトリウム試料をDSCで測定すると発熱が見られなかったことから、全て試料が反応したと推定される。

(1) 水を添加していない試料(1)の発熱検知温度は110.5℃で、水の添加により発熱検知温度は、50.6℃まで低下した。発熱検知温度について、水を含む試料(2)は水を含まない試料(1)よりも、約60℃低下することがわかった(表1参

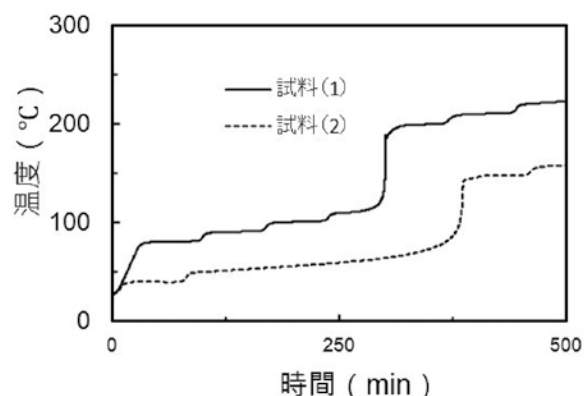


図1 水添加の有無による過炭酸ナトリウムの温度の経時変化
(測定装置：APTAC、試料容器：チタン製2インチAPTAC用容器、試料(1)：過炭酸ナトリウム 3.0g ($\phi=4.4$)、試料(2)：過炭酸ナトリウム 3.0g + 水 0.30g ($\phi=3.5$))

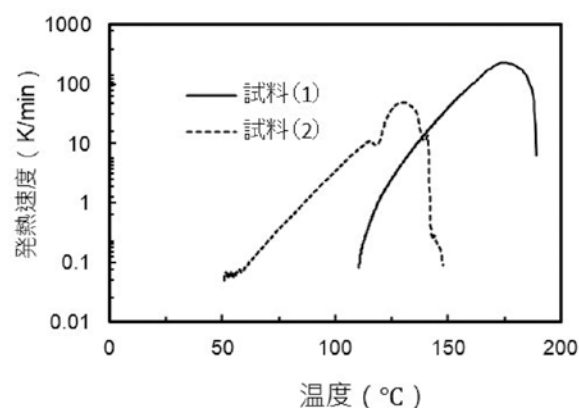


図2 水添加の有無による過炭酸ナトリウムの温度と発熱速度の関係
(測定装置：APTAC、試料容器：チタン製2インチAPTAC用容器、試料(1)：過炭酸ナトリウム 3.0g ($\phi=4.4$)、試料(2)：過炭酸ナトリウム 3.0g + 水 0.30g ($\phi=3.5$))

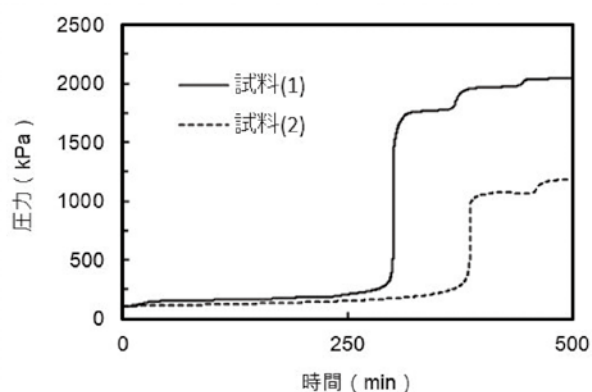


図3 水添加の有無による過炭酸ナトリウムの圧力の経時変化 (測定装置：APTAC)
(測定装置：APTAC、試料容器：チタン製2インチAPTAC用容器、試料(1)：過炭酸ナトリウム 3.0g ($\phi=4.4$)、試料(2)：過炭酸ナトリウム 3.0g + 水 0.30g ($\phi=3.5$))

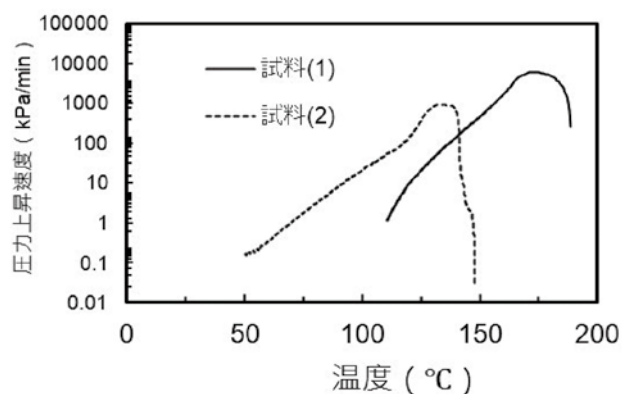


図4 水添加の有無による過炭酸ナトリウムの温度と圧力上昇速度変化の関係 (測定装置：APTAC)
(測定装置：APTAC、試料容器：チタン製2インチAPTAC用容器、試料(1)：過炭酸ナトリウム 3.0g ($\phi=4.4$)、試料(2)：過炭酸ナトリウム 3.0g + 水 0.30g ($\phi=3.5$))

表1 APTACの測定結果

	T_o ℃	T_{max} ℃	ΔT K	HR_{max} K/min	P_{max} kPa	PR_{max} kPa/min
試料(1)(水無)	110.5	189.2	78.7	228.8	1441.0	6016.0
試料(2)(水有)	50.6	148.0	97.3	49.5	1074.0	930.8

	E kJ/mol	TMR min	TMR(ϕ 補正) min	ADT ₂₄ ℃	ADT ₂₄ (ϕ 補正) ℃
試料(1)(水無)	240.2	34.6	7.9	91.5	84.6
試料(2)(水有)	92.1	269.5	77.4	34.6	23.7

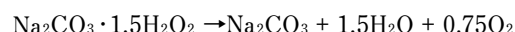
照)。発熱検知温度の低下に対する水の作用について明確でないが、過酸化水素が過炭酸ナトリウムから脱離し易くなることから、過酸化水素の分解が促進されることが考えられる。

(2) 発熱検知付近の温度と発熱速度の関係から、活性化エネルギーを求めた。発熱検知付近では試料の消耗が小さく濃度が一定として、0次反応を仮定した。言い換えると、反応速度式において原料の濃度項の次数を0と仮定することになる。活性化エネルギーについて、水を含まない試料(1)と水を含む試料(2)でそれぞれ、240.2(kJ/mol)、92.1(kJ/mol)となった。活性化エネルギーが小さいほど反応が進行しやすいことから、水の添加によって大幅に反応が促進されたことがわかる。

(3) TMR (Time to Maximum Rate、最大発熱速度までの到達時間) はある任意の温度から最大の発熱速度を示す温度に達するまでの時間で、熱的危険性評価を行う上で重要な値である。詳細について「4. ϕ 値とTMRに関する補足」で説明した。発熱検知温度におけるTMRを発熱検知付近(反応初期)の活性化エネルギーを基に計算した⁴⁾。図5および図6に水を含まない試料(1)および水を含む試料(2)のTMRと温度の関係について、測定値と計算値を示した。試料(2)の高温側(100℃以上)を除き、TMRについて測定値と計算値に良い一致が見られた。試料(2)の高温側(100℃以上)において測定値と計算値の間に差異が見られた。この理由として、計算は0次反応を仮定しているが、

100℃以上の反応が0次反応でないことが考えられる。また、24時間で最大発熱速度に到達する温度であるADT₂₄ (adiabatic decomposition temperature) が、熱的危険性評価に使用される。言い換えると、ADT₂₄はTMR が24時間となる温度である。ADT₂₄が低い物質ほどより熱的に危険である。 ϕ 補正を行ったADT₂₄について試料(2)の値と試料(1)の値を比較すると、水の添加によってADT₂₄が約61℃低下し、室温でも24時間で最大発熱速度に至ることがわかる。ADT₂₄が低下した理由として水を添加した場合、活性化エネルギーが大幅に148kJ/molと低下し、分解反応が促進されたためと考えられる。

(4) 圧力について、水添加しない試料の最大圧力および最大圧力上昇速度が、水添加した場合の値よりも大きくなった。水を添加しない試料の方が、圧力上昇が大きく、激しいことがわかった。水添加しない試料の反応後の圧力から、発生した気体量について考察してみる。全ての過炭酸ナトリウムが反応すると次の化学式で水と酸素が発生すると考えられる。



計算によると反応後に2,358kPaの圧力上昇があることになる。このうち、酸素分圧は786kPaである。一方、測定された圧力上昇は1,340kPaであった(大気圧:101.3kPaとして計算)。このことから、APTAC測定後の試料容器には、過炭酸ナトリウムの熱分解によって発生した水が存在することが考えられる。補足であるが、TG-DTA測定では空気を流

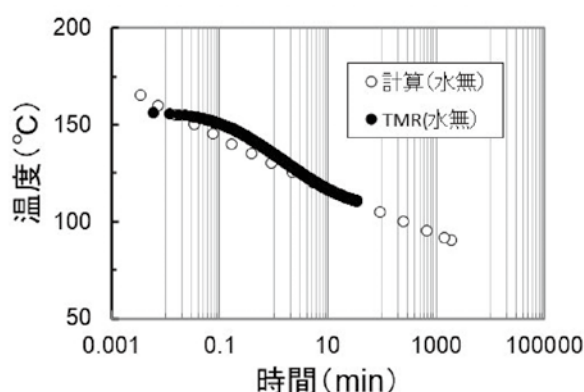


図5 過炭酸ナトリウムのTMRと温度の関係
(測定装置: APTAC、試料容器: チタン製2インチAPTAC用容器、試料(1): 過炭酸ナトリウム 3.0g ($\phi = 4.4$))

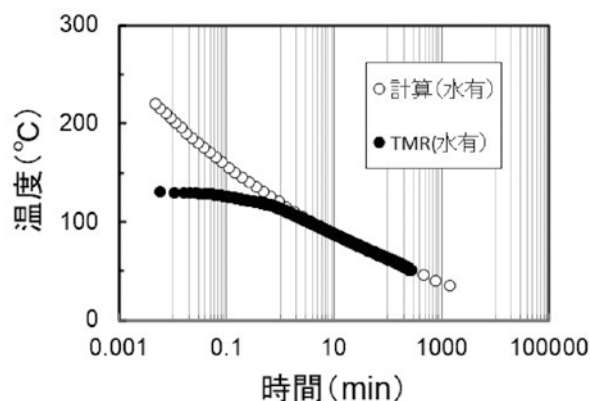


図6 水を含む過炭酸ナトリウムのTMRと温度の関係
(測定装置: APTAC、試料容器: チタン製2インチAPTAC用容器、試料(2): 過炭酸ナトリウム 3.0g + 水 0.30g ($\phi = 3.5$))

通させながら行われるため、反応後の水および酸素が全て外部に放出されたと考えられる。

3-2 TAM

TAMによる試料(3)および試料(4)の熱流束の経時変化を図7および図8に示した。TAMの測定温度である50℃は水を含む試料におけるAPTACの発熱検知温度と同じである。湿度を調整していない試料(3)の場合、熱流束は時間とともに変化しないことから、過炭酸ナトリウム濃度に依存しない0次反応であることを示している。湿度が100%の状態である試料(4)の場合、熱流束が時間経過とともに増加し、極大値を取り、その後減少していった。72時間の発熱量を比較すると試料(3)で7.4(J/g)、試料(4)で559.4(J/g)となり、発熱量が約76倍程度に増加した。空気中の水分によって反応初期の発熱が大きく増加し、火災危険性も大きくなることが示された。

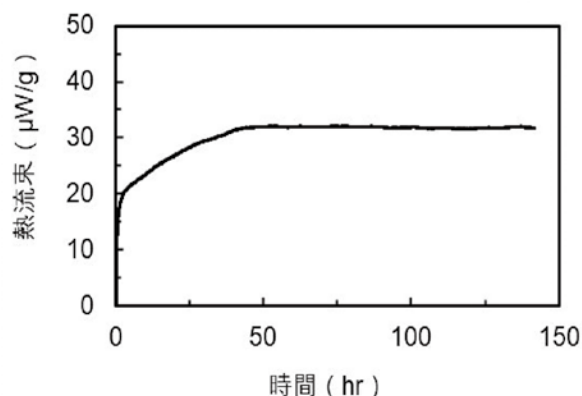


図7 過炭酸ナトリウムの熱流束の経時変化
(測定装置:TAM、周囲温度:50℃、測定雰囲気:空気、試料容器:ステンレス製密閉容器、20mL(容量)、試料(3):過炭酸ナトリウム1.0g、相対湿度:62%)

3-3 SuperCRC

SuperCRCの測定結果を図9に示す。横軸は時間(min)、縦軸は熱流束(mW/g)を示す。過炭酸ナトリウム重量が1.0gで添加した水量は0.104gである。過炭酸ナトリウムからの熱流束が安定した後、水を添加した(過炭酸ナトリウム温度:49℃)。水を添加した直後に熱流束が増加し、最大値となりその後、減少していった。熱流束を時間で積分することにより、反応開始から反応が終了するまでの発熱量を求めた。反応の終了は熱流束がほぼ一定値となったことから判断した。反応終了時付近の熱流束は12時間で2.28mW/gとなり、ほぼ一定になった(傾き:0.0095[mW/(g・min)])。水濃度と発熱量の関係を図10に示す。添加した水濃度にほぼ比例して発熱量が増加することがわかった。参考までにAPTAC等の測定で使用した水添加試料の水濃度に近いSuperCRC試料について発熱量を調べると、SuperCRC測定において

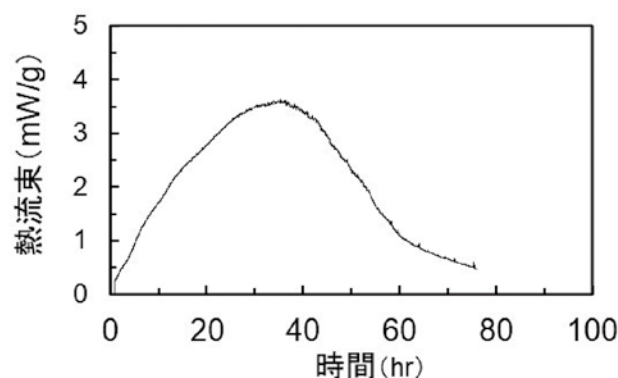


図8 湿度100%における過炭酸ナトリウムの熱流束の経時変化
(測定装置:TAM、周囲温度:50℃、測定雰囲気:空気、試料容器:ステンレス製密閉容器、20mL(容量)、試料(4):過炭酸ナトリウム0.20g、相対湿度:100%)

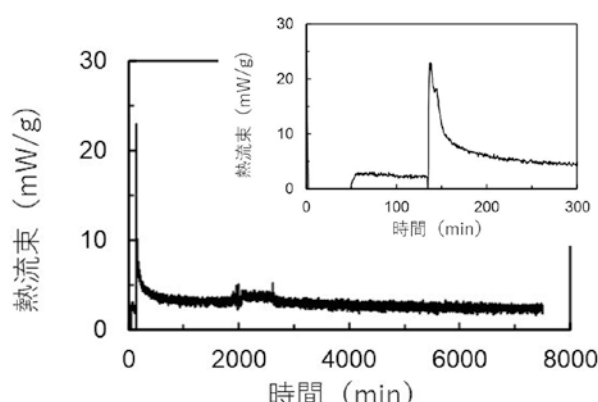


図9 水添加の有無による過炭酸ナトリウムの熱流束の経時変化
(測定装置:SuperCRC、測定温度49℃、水濃度9.4wt%(過炭酸ナトリウム:1.00g、水:0.104g))

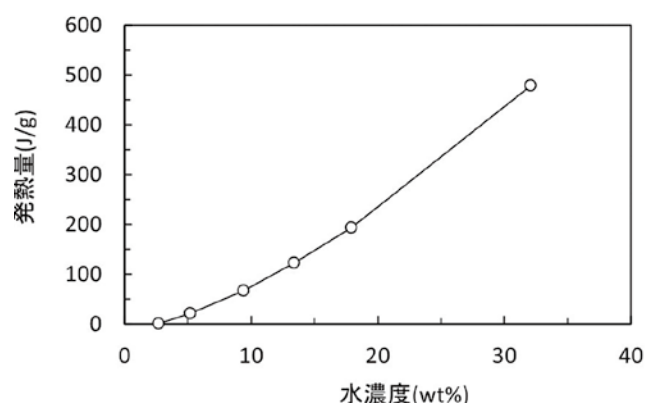


図10 水の添加量と過炭酸ナトリウムの発熱量の関係
(測定装置:SuperCRC、測定温度49℃)

水濃度 9.4wt% (過炭酸ナトリウム: 1.00g、水: 0.104g) の発熱量は 67.3J/g であった。

3-4 TG-DTA

TG-DTA の結果を図 11 に示す。横軸は温度 (°C)。左縦軸は重量減少率 (wt%)、右縦軸は電位差 (μ V) である。電位差は基準物質と試料との温度差によって生じた値である。試料は水を添加していない過炭酸ナトリウムである。加熱していくと 117°C 付近から重量減少と発熱が検知され、145°C でシャープな発熱ピークが観測された。重量減少率は 30wt% であった。このことは過炭酸ナトリウムの 30% が発熱に寄与して消耗することを示している。また、過炭酸ナトリウム中の過酸化水素が 32.5wt% であることから、TG-DTA の結果から、過炭酸ナトリウム中の全ての過酸化水素が消耗したと考えられる。

3-5 pDSC

pDSC の結果を図 12 に示す。横軸は温度 (°C)、縦軸は熱流束 (mW/g) である。水添加無の試料の発熱検知温度は約 110°C で TG-DTA の結果とほぼ一致していた。水の添加により pDSC における発熱検知温度が低下した。水添加無の試料の方が水を添加した場合よりもシャープなピークが観測され、より激しい反応が起こったことを示している。水添加無と水添加した試料の場合、発熱ピークが最大値となる温度はそれぞれ 145°C と 114°C であった。pDSC の結果から、水添加なしの過炭酸ナトリウム反応熱は、428.3 (J/g) で、水添加した過炭酸ナトリウム反応熱は、372.6 (J/g) であった。なお、pDSC の発熱量について、硝酸カリウムを用いて補正した値は、それぞれ 529.3 (J/g)、455.3 (J/g) であった。補正値は 1.24 である。

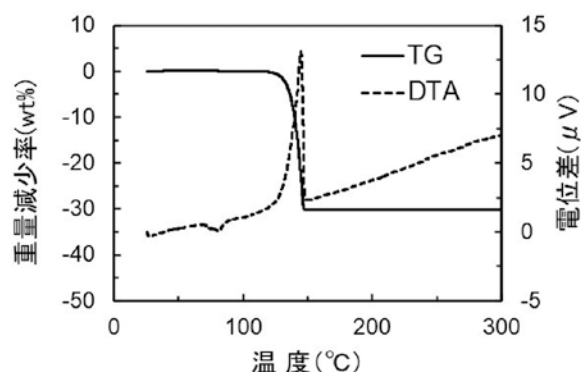


図 11 過炭酸ナトリウムの温度に対する TG および DTA 曲線
(測定装置: TG-DTA、試料容器: アルミニウム開放容器、試料量 15.29mg)

4. ϕ 値と TMR に関する補足

4-1 ϕ 値

ARC および APTAC のような断熱型熱量計による測定結果に対して、試料容器の熱容量を考慮した熱補正 (ϕ 補正) が適用されている。(式 (1) および式 (2))。 ϕ 補正は ARC 等の測定値を実規模の反応容器に適用するための補正である。

$$\phi = 1 + (\text{試料容器の比熱}) \cdot (\text{試料容器の重量}) / ((\text{試料の比熱}) \cdot (\text{試料の重量})) \quad \text{式 (1)}$$

ここで、 $\phi = 1$ は試料からの発熱が全て、試料の加熱に使用されることを示している。言い換えると、試料容器と比較して試料量が大量であり、断熱状態にあることを意味する。式 (2) によって ΔT (断熱系での温度上昇値、補正後の値) が計算される。

$$\Delta T = \phi \cdot \Delta T_{\text{obs}} \quad \text{式 (2)}$$

ΔT_{obs} : (ARC 等の断熱型熱量計で測定された温度上昇値、測定値)

4-2 TMR

「3. 結果および考察 3-1 APTAC」において、TMR (最大発熱速度までの到達時間) は、次のように計算した。横軸が温度の逆数 ($1/T$ (1/K))、縦軸が $\log_{10}$ (発熱速度) のグラフから、発熱検知温度付近の発熱速度曲線の傾きを求める。グラフの傾きを S、切片を A とすると、S と A を用いて、発熱速度 (計算値) は式 (3) となる。

$$\log_{10}[\text{発熱速度 (計算値)}] = -S/T + A \quad \text{式 (3)}$$

(T: 温度 (K))

ここで活性化エネルギー E (kJ/mol) は、傾き S を基に式 (4) によって計算される。

$$E = S \cdot 2.303 \cdot R$$

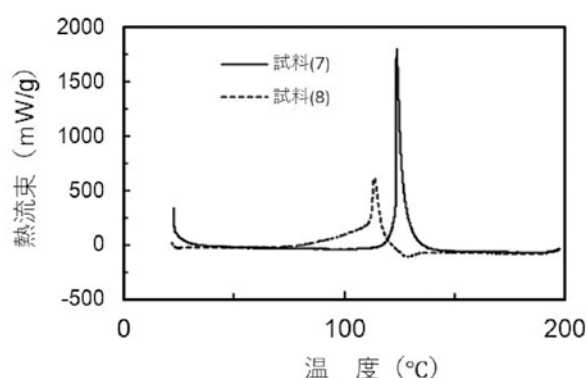


図 12 水添加の有無による過炭酸ナトリウムの熱流束の経時変化
(測定装置: pDSC、試料容器: ステンレス製、1.0mL (容量)、試料 (7): 過炭酸ナトリウム 0.25g、試料 (8): 過炭酸ナトリウム 0.25g + 水 0.023g)

(R : 気体定数、 $8.32(\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K}))$) 式(4)

この時、0次反応すなわち原料の消費が無いことを仮定したことになる。この仮定は「3. 結果および考察 3-2 TAM」の測定結果からも妥当であると考えられる。

TMR (計算値) は E を基に式(5)で計算される。

$\text{TMR (計算値)} = R \cdot T^2 / m / E$

(m : 発熱速度 (計算値) (K/min)) 式(5)

$\text{TMR}(\phi \text{ 補正後}) = \phi \cdot \text{TMR (測定値)}$ 式(6)

5. まとめ

過炭酸ナトリウム (過酸化水素付加物) を試料として、APTAC、TAM、SuperCRC、pDSC および TG-DTA の熱量計を用いて、発熱挙動を調べた。次のことが明らかとなった。

(1) APTAC および pDSC の結果から、過炭酸ナトリウムの分解は、水を添加しない場合の方が水を添加した場合よりも激しくなった。また、水を添加した場合の方が添加しない場合よりも発熱検知温度が低下した。過炭酸ナトリウムの反応

熱について、pDSC の結果から、過炭酸ナトリウムの反応熱は $529.3 (\text{J}/\text{g})$ であり、水を添加した場合は $455.3 (\text{J}/\text{g})$ であった。

(2) TAM の測定結果から、空気中の水分量が多い場合、反応初期において発熱が増大し、火災危険性が大きくなること が示された。

(3) SuperCRC の結果から、水濃度の増加と共にほぼ比例関係を保って、発熱量が増加した。

(4) TG-DTA の測定結果から、過炭酸ナトリウムの 30wt% が発熱によって消耗することがわかった。

参考文献

- 1) 永松拓也、平井大敬、辻田達矢、星直人、秋山和輝、第70回全国消防技術者会議資料 (2022)
- 2) 岩田雄策、2022年度日本火災学会研究発表会概要集 (2022)
- 3) 西脇洋祐、火薬学会2023年度春季研究発表会 (2023)
- 4) 菊池武史、住友化学、1989-I (1989)

Study on Exothermic Behavior of Sodium Carbonate-Hydrogen Peroxide Containing Water

(Abstract)

Yusaku Iwata

(Accepted September 18, 2024)

Sodium carbonate-hydrogen peroxide is widely used as the washing agent and the bleach. It happens that it generated heat depending on temperature conditions, etc. and lead to a fire. The behavior of the exothermic behavior and the pressure was examined with the calorimeters such as an automatic pressure tracking adiabatic calorimeter (APTAC), a thermal activity monitor (TAM), a SuperCRC, a pressure tracking differential scanning calorimeter (pDSC) and a thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA). The followings were found.

- (1) The decomposition of sodium carbonate-hydrogen peroxide in addition of water was more intense than that in no addition of water from results of APTAC and pDSC measurements. The onset temperature of decomposition of sodium carbonate-hydrogen peroxide in addition of water was lower than that in no addition of water. The reaction heat of sodium carbonate-hydrogen peroxide in no addition of water was 529.3 J/g. The reaction heat of sodium carbonate-hydrogen peroxide in addition of water was 455.3 J/g.
- (2) Fire hazard of sodium carbonate-hydrogen peroxide increased when sodium carbonate-hydrogen peroxide placed in the saturated moisture generated heat from results of TAM measurements.
- (3) The reaction of heat of sodium carbonate-hydrogen peroxide containing water increased proportional to the water concentration from results of SuperCRC measurements.
- (4) Thirty weight percent of sodium carbonate-hydrogen peroxide was consumed from results of TG-DTA measurements.

所外発表論文

目 次

長期間使用された地下タンク内面防食用ライニングの電気特性・付着性評価及び防食性能劣化に関する考察

徳武 皓也 ……27

—おことわり—

ここに掲載されている論文は、他機関の発行する雑誌等から転載されたものであるためインターネット上では公開しておりません。

これらの論文の閲覧を希望される方は消防研究センターまでお問い合わせください。

Articles of Staff of NRIFD Published by Outside Organizations

Contents

Evaluation of electrical property and adhesion of inner lining for underground tanks that have been used for long period, and consideration of its anti-corrosion performance degradation

Koya Tokutake27

NOTICE

The papers listed here are unavailable in this cite because their copyrights belong to other organizations.

Contact us if you are interested in a paper in the list.

消防研究所報告

通 卷 133 号

令和 6 年 11 月 29 日発行

禁無断転載

編 集
発 行

消防庁 消防研究センター

〒182-8508 東京都調布市深大寺東町 4 - 35 - 3

電話 (0422) 44 - 8331 (代表)

<https://nrifd.fdma.go.jp>

印 刷

(株)三州社

〒105-0012 東京都港区芝大門 1 丁目 1 番 21 号



消防庁 消防研究センター
〒182-8508 東京都調布市深大寺東町4-35-3

<https://nrifd.fdma.go.jp>
National Research Institute of Fire and Disaster
35-3, Jindaiji Higashimachi 4-chome,
Chofu Tokyo 182-8508 Japan