

解 説

ナトリウム冷却高速炉の研究開発における 熱分析の利用

菊地 晋^a, 古賀 信吉^b

^a 日本原子力研究開発機構 高速炉研究開発部門

^b 広島大学 大学院教育学研究科

(受取日: 2015年11月17日, 受理日: 2015年12月28日)

Application of Thermal Analysis in Research and Development of Sodium-Cooled Fast Reactor

Shin Kikuchi^a and Nobuyoshi Koga^b

^a Japan Atomic Energy Agency

^b Hiroshima University

(Received Nov. 17, 2015; Accepted Dec. 28, 2015)

This paper describes the application of thermal analysis in research and development of sodium-cooled fast reactor (SFR). In a SFR, the sodium-concrete reaction (SCR) should be considered when a hypothetical accidental condition such as the steel liner failure by leakage of liquid sodium (Na) was assumed. The major consequences of SCR are hydrogen release, energy release and concrete ablation. Thus, it is important to understand the phenomenology and kinetic behavior of SCR. As model reactions of SCR, reactions of sodium and sodium compounds with silica were studied using thermal analysis. Differential scanning calorimetry (DSC) equipped with a videoscope for in-situ observations of the reacting samples was successfully used for revealing the phenomenological features of the model reactions. Further, the kinetic features of the reactions were analyzed from DSC curves using the conventional kinetic calculation method, known as Kissinger method. Subsequently, the significance of the calculated kinetic parameters obtained for each model reaction was evaluated through the kinetic deconvolution analysis for the overlapping multi-step processes. The practical meanings of the kinetic parameters determined using the conventional kinetic analysis were discussed for utilizing these for the relative estimation of the reactivity and for the simulation of the overall behavior under real conditions.

Keywords: sodium-cooled fast reactor, sodium-concrete reaction, thermal analysis, reaction behavior, kinetics, safety assessment



菊地 晋
Shin Kikuchi
E-mail: kikuchi.shin@jaea.go.jp



古賀 信吉
Nobuyoshi Koga
E-mail: nkoga@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

資源の乏しい日本においては、エネルギーの安定供給は極めて重要な課題である。エネルギー安全保障の観点から、我が国では準国産エネルギーの長期的な確保を目的にウラン資源の有効利用（燃料の増殖）が可能な高速炉サイクル技術の開発が進められてきた。約4年ぶりに再稼動した九州電力の川内原子力発電所のような軽水炉（第3世代炉）とは異なり、高速炉（第4世代炉¹⁾）は、核分裂を起こしにくいウラン238を高速中性子により核分裂を起こしやすいプルトニウム239に変換、増殖する原子炉であり、高速炉サイクルは、同炉で生じた使用済燃料のリサイクルを目指すものである（Fig. 1）。

東日本大震災による福島第一原子力発電所の事故の教訓を基に、原子力の安全性については種々の議論がなされている。一方で、エネルギーの需給に関する長期的かつ計画的な推進を図るために策定された「エネルギー基本計画」（平成26年4月閣議決定）などでは、原子力発電は基幹電源としての役割を担うことを引き続き求められている。²⁾ 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の中長期目標（平成27年4月政府発表）³⁾ においては、従来の使用済燃料のリサイクルによるウラン資源の有効利用に加えて、放射性廃棄物の減容化・有害度低減や核不拡散に資する科学技術として高速炉サイクル技術の開発推進が求められている。高速炉では、使用済燃料に含まれるマイナーアクチニドと呼ばれる半減期の長い放射性物質を、高速中性子により半減期の短い放射性廃棄物に変換することにより、放射性物質の減容化を図ることができる。また、現行の軽水炉における使用済燃料に含まれるプルトニウムを高速炉サイクル技術の利用により、余剰プルトニウムの核拡散の懸念を払拭することも望まれる。当然のことながら、高速炉サイクル技術は確固たる安全性を基盤として成立するものであり、その安全性についての周到な科学的分析評価が研究開発の段階で求められる。

熱分析は、他の多くの分野における技術開発と同様に、高速炉サイクル技術の開発に必要な多様な素材・材料の熱的安定性や反応性に関する分析評価とその結果に基づく素材・材料の選定のための重要な手法の一つとして利用される。本報では、我が国が研究開発を進めているナトリウム冷却高速炉において、その安全性に係る重要課題の一つと位置づけられるナトリウム（Na）と構造コンクリートの反応性についての分析評価を例として挙げ、そこでの熱分析の利用について紹介する。

2. 高速炉プラントの概要

現行の軽水炉では、燃料の核分裂により発生する熱を冷却する媒体として水を使用している。水には高速中性子を減速させる効果があり、これにより分子運動と熱的平衡状態になるまで減速された中性子（熱中性子）により核分裂の連鎖反応が維持される。一方、高速炉では、核分裂で発生した高速中性子を減速及び吸収させずに核分裂の連鎖反応を維持することにより、ウラン238をプルトニウム239に変換する。このため、高速炉では、高速中性子を減速及び吸収しない冷媒としてNaが用いられている。Naは伝熱性能に優れていることに加え、水と比べて沸点が高い（約883℃）ため、軽水炉のような高圧構造とする必要がない利点がある。一方で、Naは化学反応性に富み、Na融液は空气中で白煙をあげて燃え（Na燃焼）、また、水とは爆発的に反応（Na-水反応）する。このため、Naの高い化学反応性に対する対策が、安全性確保のための重要な課題である。⁴⁾

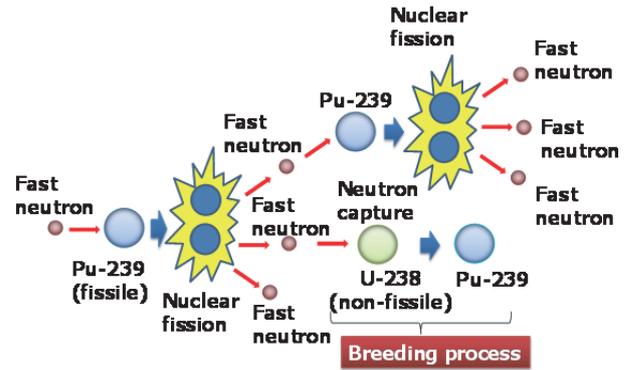


Fig.1 The principle of fuel breeding in fast breeder reactor.

Fig.2に、高速増殖原型炉「もんじゅ」⁵⁾の概略図を示す。高速炉プラントの冷却系は、燃料の核分裂連鎖反応が維持されている炉心からの熱を直接冷却する1次Na系、中間熱交換器を介して1次系と熱交換を行い蒸気発生器まで熱を運ぶ2次Na系、蒸気を作りタービンを回す水-蒸気系から構成されている。ここで、中間系として2次Na系を設けるのは、1次系のNaが放射性を有すること、蒸気発生器におけるNa-水反応の影響が直接的に炉心に及ばないことなどに配慮した措置である。このように、Na冷却高速炉においては冷却材であるNaの関与する種々の事態を想定した安全性確保のための独自の技術・設計が必要であり、Naの化学反応性の分析評価はその基盤となる研究課題の一つである。

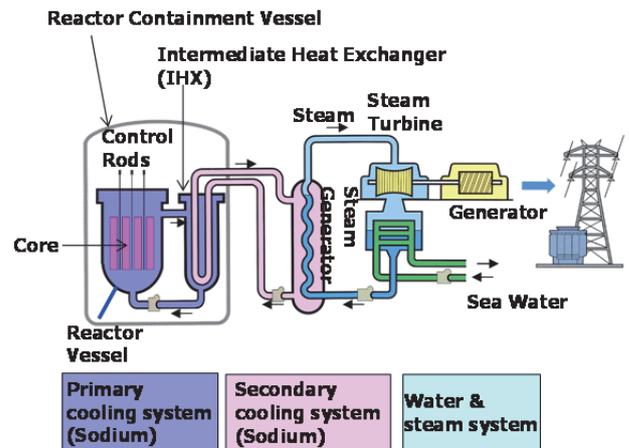


Fig.2 Outline of fast reactor plant.

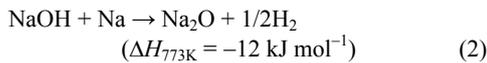
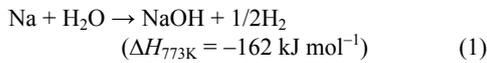
3. 構造コンクリートとナトリウムとの反応性

Na冷却高速炉では、前述の1次もしくは2次冷却系において冷却材であるNaが漏えいした場合の対策として、化学的に活性なNaと構造コンクリートが直接接触することによるNa-コンクリート反応を防止するために鋼製のライナを設けている。しかしながら、大規模なNa漏えい等によりライナが破損するような過酷な事故を想定した場合、Na-コンクリート反応が発生する可能性がある。この反応は発熱反応であり、コンクリートを浸食するとともに可燃性ガスである水素を発生する。特にこの水素の移行・燃焼挙動が格納容器等の原子炉建造物の健全性に影響を及ぼすため、Na-コンクリート反応についての知見が安全性向上の対策立案のために極めて重要となる。

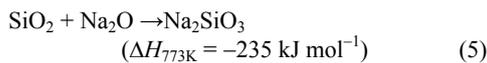
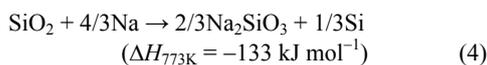
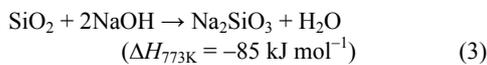
我が国の原子力プラントの多くは、地域差があるものの、

一般的にシリカ (SiO₂) を主成分としたセメント及び骨材を配合した構造コンクリートが使用されている。高速増殖原型炉「もんじゅ」(Fig.2) では、SiO₂を約 70 wt%以上含む硬質砂岩系コンクリートが主要な部位の構造コンクリートとして用いられている。このため、コンクリートの主成分であるα-SiO₂と Na との反応性についての分析評価が必要となる。

Na-コンクリート反応は、既往試験の知見^{6,7)}に基づくと、大きく 2つの反応段階に分けられる。① 初期段階において、高温の Na 融液によりコンクリートが加熱され、コンクリート中の自由水もしくは結合水の脱水反応により生成した水がコンクリート表面に拡散し、Na 融液と反応するモード(コンクリート脱水に伴う Na-水反応⁸⁾)、その後、② Na もしくは初期段階で生成した Na 化合物とコンクリート成分とが反応し、コンクリートを浸食するモードである。第 1 段階では、式(1)に示すように Na とコンクリート中の水とが反応し、水酸化ナトリウム (NaOH) と水素 (H₂) が発生する。また、Na がリッチな環境においては、式(1)により生成した NaOH は、式(2)により Na と反応し、酸化ナトリウム (Na₂O) と H₂ を生成することが想定されている。^{9,10)}



第 2 段階においては、式(3)~(5)に示すように、Na に加えて初期段階で生成した NaOH や Na₂O などの Na 化合物とコンクリート主成分である SiO₂ との反応が想定されている。また、いずれの反応においても、メタケイ酸ナトリウム (Na₂SiO₃) が生成し、コンクリートの浸食に寄与するものと思われる。



しかし、これまでの研究では、一連の Na-コンクリート反応のそれぞれの反応段階において支配的となる化学反応の特定や総括的の反応機構の解明には至っていない。そのため、Na-コンクリート反応に関与するそれぞれの化学反応の速度論的特徴を明らかにし、その比較検討を通じてそれぞれの反応段階における総括的の反応挙動と各反応段階の逐次の挙動を推定することが求められる。

4. 熱分析による反応挙動の検討

本報で取り上げる Na-コンクリート反応は、複数の不均一反応が競争的及び逐次的に進行する上に、熱及び物質の拡散過程や反応に関与する固体物質の表面形態や幾何学的形状の変化を伴う複合過程である。このような複合過程に対しては、個々の反応過程の反応温度と速度論的挙動を明らかにし、複合過程を支配する反応を特定しなければならぬ。化学反応の速度論的挙動へのアプローチとして、分子軌道法や第一原理分子動力学法等の量子化学計算による理論的な解析評価が行われている。⁹⁾ これらの理論解析は未知の現象を予測する上では有用であるが、その妥当性を確認するための実験的な評価・検証が必要となる。熱分析

は、基礎研究から分析評価を目的とした種々の不均一反応の速度論的解析に広く用いられており、Na-コンクリート反応の各反応過程の速度論的挙動についての基礎的知見を得る目的でも有用であると考えられる。そこで、一連の反応のうちコンクリートの浸食挙動に直接関与する第 2 段階の Na あるいは Na 化合物と SiO₂ との反応挙動を、DSC を用いた速度論的解析により評価することを試みている。

4.1 測定条件

Na あるいは Na 化合物と SiO₂ の反応に対する DSC 測定においては、Na あるいは Na 化合物が雰囲気水蒸気や酸素と高い反応性を示すため、前処理及び測定の一連の操作において雰囲気気体成分との反応を回避する必要がある。このため、試料の調製と秤量から DSC 測定の一連の操作は、水蒸気と酸素濃度を ppm オーダー以下としたアルゴン (Ar) を充填したグローブボックス中で行った。また、Na あるいは Na 化合物と DSC 測定の試料容器との反応も考慮する必要があり、Na に対する耐反応性の観点からステンレス (SUS304L) 製の筒型試料容器 (内径 5 mm, 深さ 76 mm, 上部開放) を使用した (Table 1)。DSC 測定には、SETARAM 社製 DSC-111 を用いた。この装置では、Fig.3 に示すように DSC の感熱部が筒型試料容器により試料セルと隔離されているため、測定中の容器から試料の漏えいなどによる装置破損の危険性が小さい。

Table 1 Sampling and measurement conditions for the DSC measurements

NaOH/SiO ₂ mass (sample) [mg]	32.0/24.0
Na/ SiO ₂ mass (sample) [mg]	18.4/36.0
Na ₂ O/ SiO ₂ mass (sample) [mg]	62.0/60.0
Al ₂ O ₃ mass (reference) [mg]	100.8
DSC crucible	Cylindrical, SUS304L (ID: 5 mm, Depth: 76 mm)
Heating rate [K/min]	3,5,7 and 10
Temperature range [K]	Room temp.-1073

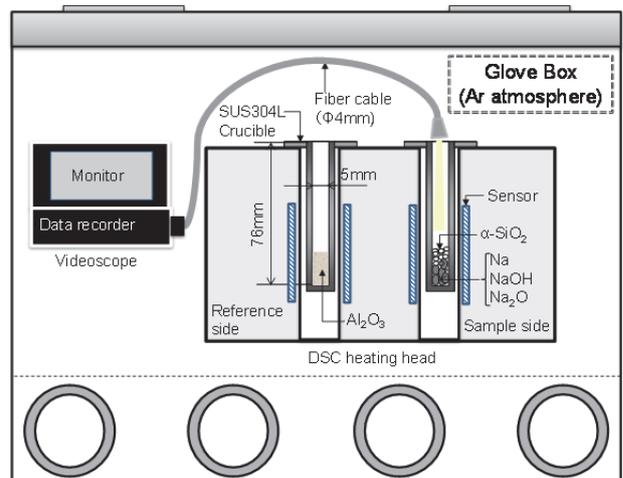


Fig.3 Schematic illustration of the experimental setup for DSC measurements.

DSC 測定の前試料は、式(3)~(5)の反応の化学量論に基づき、必要量の Na (純度 > 99 wt%) あるいは Na 化合物 (NaOH: 純度 > 99 wt%, Na₂O: 純度 > 85 wt%) と α-SiO₂ (純度 > 99 wt%) を試料容器に秤取した。この時、Na 及び NaOH を試料とする場合、α-SiO₂ との反応温度範囲より低い温度で融解するため、Na あるいは Na 化合物を試料容器の下層に入れ、その上に α-SiO₂ を充填する方法でサンプリングを行った (Fig.3)。特に Na においては予備測定において約 873 K より蒸発が顕著となるため、蒸発抑制の観点から α-SiO₂ の下に設置した。

一方、試料容器にアルミナ (α-Al₂O₃) を約 100 mg 秤取し、基準試料とした。反応による試料の膨張や噴出の危険性を考慮して、上部開放のままグローブボックス中 Ar の静止雰囲気下で DSC 測定を行った。開放した試料容器の上端に OLYMPUS 社製のビデオスコープ IPLEX LX (ファイバー内径 4 mm) を設置し、DSC 測定中の試料表面の変化を同時記録した。Na あるいは Na 化合物の雰囲気気体との反応、試料容器との反応、さらには反応中の試料の膨張や噴出などを考慮しなければならない事情により、反応の速度論的挙動を追跡する上での理想的な測定条件¹¹⁾を設定することが困難な状況である。しかしながら、予備測定として Na 及び α-SiO₂ の DSC 曲線を個別に測定したところ、それぞれ 372 K 及び 845 K に Na の融解及び SiO₂ の構造相転移 (α → β) に起因する吸熱ピークが再現性良く検出された。¹²⁾ また、Na の融点と SiO₂ の構造相転移温度間の温度範囲では、比較的平坦な DSC 曲線が得られた。

4.2 測定結果

Fig.4 に、NaOH, Na, 及び Na₂O と α-SiO₂ の反応に対する DSC 曲線の比較を示す。NaOH-SiO₂ 反応に対する DSC 曲線では、563 K と 583 K にそれぞれ NaOH の構造相転移 (△) と融解 (▲) に対応する吸熱ピークが部分的に重複して観測される。これに連続して、NaOH の融解直後に、NaOH 融液と α-SiO₂ の固液反応によるものと思われる急激な発熱ピーク (●) が出現する。Na-SiO₂ 反応に対する DSC 曲線においては、372 K に Na の融解 (○) に伴う吸熱ピークが観測された後、およそ 700 K 付近まで熱の出入りは観測されない。この後に 700 K から 850 K 程度の広い温度範囲で観測される顕著な発熱ピーク (▽) は、Na 融液と α-SiO₂ の固液反応によるものと思われる。既報の Na-SiO₂ 系コンクリート反応のモックアップ試験では、803 K が反応温度として示されており、¹³⁾ DSC 曲線における発熱ピークの温度範囲と一致する。Na₂O-SiO₂ 反応に対する DSC 曲線では、570 K 付近から発熱ピーク (*) が開始し、Na-SiO₂

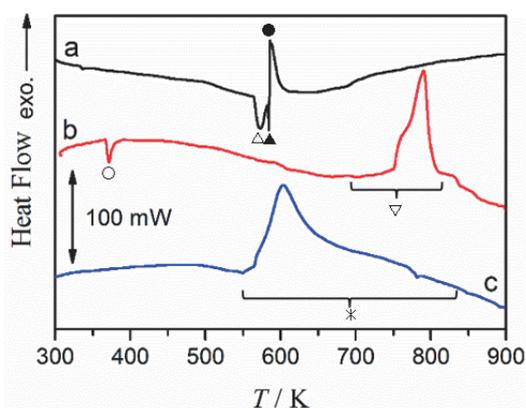


Fig.4 Comparison of DSC curves recorded at $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$: (a) NaOH(32.0 mg)-SiO₂(24.0 mg), (b) Na(18.4 mg)-SiO₂(36.0 mg), and (c) Na₂O(62.0 mg)-SiO₂(60.0 mg).

反応の終結温度 850 K と同等の温度までの広い温度範囲にわたり発熱ピークが観測される。これは、NaOH 及び Na と α-SiO₂ の反応が、固液間反応であるのに対して、Na₂O-SiO₂ 反応が固液間反応により進行するためであると考えられる。

Fig.5 に、NaOH, Na, 及び Na₂O と SiO₂ の反応に対する DSC 曲線において、それぞれの反応に帰する発熱ピークの極大値付近での試料の様子を示す。NaOH-SiO₂ 反応では、NaOH の融解直後の鋭い発熱ピークに対応して、試料の容器からの噴出が観測される (Fig.5(a))。これは、反応により生成する水蒸気の系外への放出が急激に起こることによるものと思われる。Na-SiO₂ 反応においては、Na の融解と同時に、下層にサンプリングした Na の融液が試料上面で観測されるようになる。したがって、Na-SiO₂ 反応は、α-SiO₂ の粒子が Na 融液中に分散した状態で起こることが推測される。700 K 付近から Na 融液と α-SiO₂ の反応によると思われる発熱ピークが観測され始めると、試料上面に生成物固体と思われる固体片が見られるようになる (Fig.5(b))。発熱ピーク終了後さらに加熱すると、試料上面が緑色を呈するようになる。クロム酸化物は深緑色の物質であることが知られており、既往の知見より、Na 環境における Cr の溶出温度が約 843~973 K^{14,15)} とされていることから、ステンレス試料容器のクロムが一部 Na 融液に溶出していることが疑われる。これらは、後述する XRD による化学分析の結果からも裏付けられた。Na₂O-SiO₂ 反応¹⁶⁾ では、570 K 付近から DSC 曲線で発熱ピークが観測され始めるが、このとき試料上面の形態に大きな変化は観測されない (Fig.5(c))。これは、Na₂O-SiO₂ の固液間反応が、下層にサンプリングした Na₂O と上層にサンプリングした α-SiO₂ の接触面から開始することによるものと思われる。

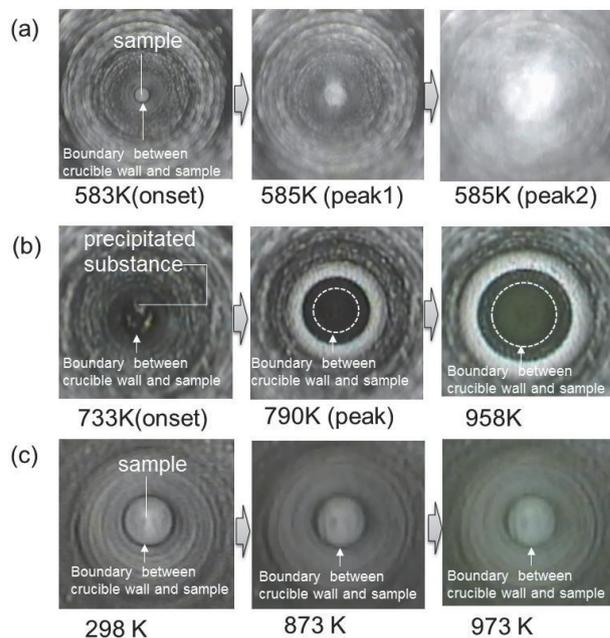


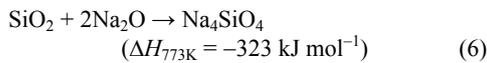
Fig.5 Comparison of videoscopic views of the top surfaces of samples during the DSC exothermic peak of the reactions: (a) NaOH-SiO₂, (b) Na-SiO₂, and (c) Na₂O-SiO₂.

DSC 測定の結果から、NaOH あるいは Na₂O と α-SiO₂ の反応は、いずれもおおよそ 600 K 以下で開始するが、固液反応と固液間反応の違いにより、NaOH-SiO₂ 反応において劇的な反応速度論的挙動が観測されることがわかる。また、NaOH-SiO₂ 反応による急激な水蒸気の発生により力学的

応力が働く可能性も示唆される。一方、Na-SiO₂ 反応の反応開始温度は、NaOH あるいは Na₂O と α-SiO₂ の反応に比べて 100 K 以上高い温度を示すが、Na の融解から反応開始までに Na 融液に α-SiO₂ が分散することになるため、反応開始後、比較的速やかな速度論的挙動により反応が進行するものと思われる。DSC 曲線で観測された反応の特徴から、Na-SiO₂ 及び Na₂O-SiO₂ 反応については速度論的解析が可能であると考えられる。

5. 反応生成物の同定

Fig.6 に、Na-SiO₂ 及び Na₂O-SiO₂ を試料として昇温速度 5 K min⁻¹ において 1073 K まで加熱して DSC 測定を行った後、試料容器より回収した固体生成物の XRD パターンを示す。^{12,16} Na-SiO₂ 反応の生成物は、Na₂SiO₃ を主成分とし、Na₂Si₂O₅ の副生成物を含むことがわかった (Fig.6(a))。このため、主反応は式(4)によるものであり、生成した Na₂SiO₃ と SiO₂ の副次的反応により Na₂Si₂O₅ が生成するものと考えられる。この他、クロム酸化物 (CrO₂) に対応する回折パターンが確認され、前述したビデオスコープを用いた DSC 測定中の試料のその場観察から推測された試料容器中の Cr 成分の溶出を裏付ける結果を示した。前述したように、Na 環境における Cr の溶出温度は約 843 ~ 973 K であるとされており、^{14,15} Na-SiO₂ 反応の温度域 (700 ~ 850 K) より高温での現象であると考えられる。一方で、Na₂O-SiO₂ 反応の固体生成物は、オルトケイ酸ナトリウム (Na₄SiO₄) に対応する回折パターンを示した (Fig.6(b))。これは、既報の式(5)に基づく反応とは異なり、次式による反応を示唆するものである。



また、未反応の α-SiO₂ の回折パターンも観測されたことから、Na₂O-SiO₂ 反応が固相間反応であることにより、実際の反応界面では式(5)の反応比と比べて Na₂O 過剰の条件で反応が進行していることが予測された。

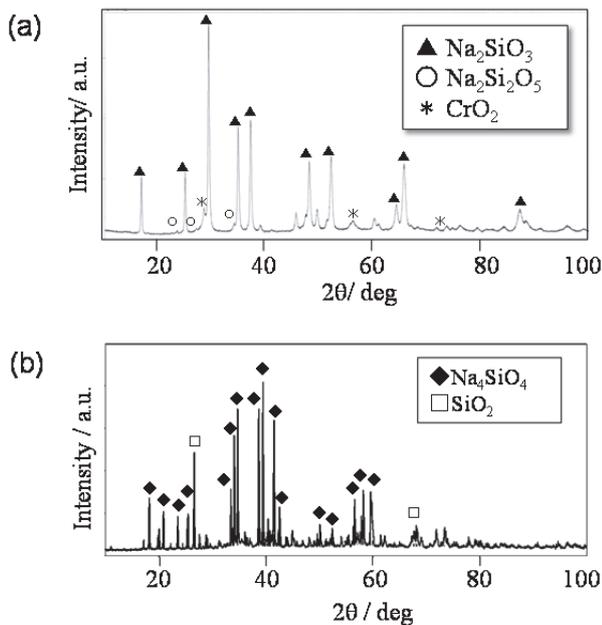


Fig.6 Comparison of the XRD patterns of the solid products collected after samples were heated to 1073 K in DSC: (a) Na-SiO₂ and (b) Na₂O-SiO₂.

上述の結果の妥当性を評価するために、熱力学平衡計算ソフトウェア (FactSage¹⁷) を用いて、Na-SiO₂ 及び Na₂O-SiO₂ 系の状態図 (Fig.7) をシミュレーションした。^{12,16} その結果、式(4)及び(5)の化学量論に基づく反応物の混合比の条件では、Na-SiO₂ 反応の生成物として、Na₂SiO₃、Na₂Si₂O₅、及び Si の混合物の生成が予測され、実験結果と概ね対応する。一方で、Na₂O-SiO₂ 反応に対しては、シミュレーションで予測される Na₂SiO₃ の生成とは異なる実験結果となっている。しかしながら、Na₂SiO₃ 単相の生成する反応比に接して Na₂O 過剰の領域に Na₄SiO₄ と Na₂SiO₃ の混合相が存在し、実際の反応では不均一系における反応比が Na₂O 過剰の状態にあるとする予測と一致する。

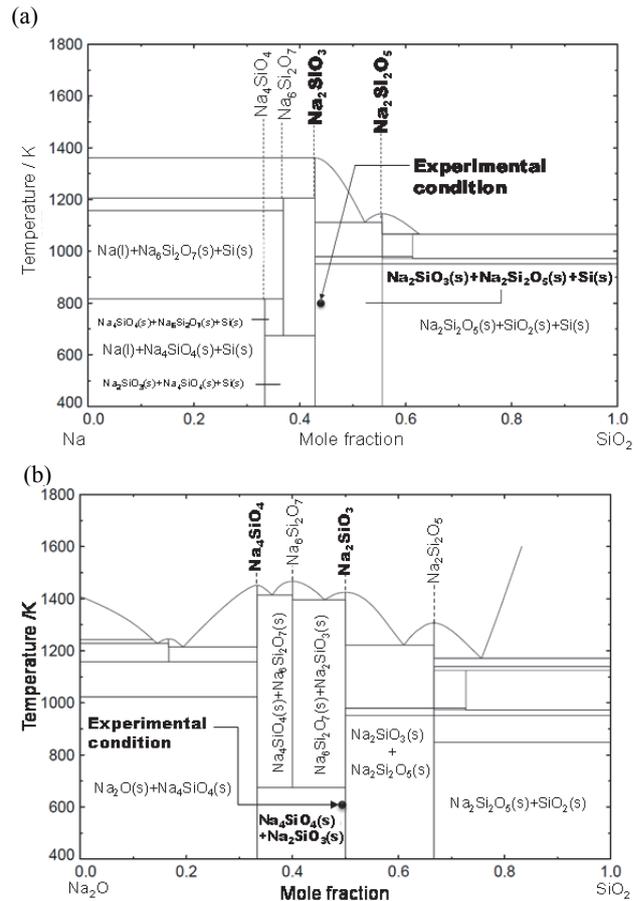


Fig.7 Phase diagrams drawn by using FactSage software: (a) Na-SiO₂ and (b) Na₂O-SiO₂.

6. 反応速度論解析による検討

Na-SiO₂ 及び Na₂O-SiO₂ 反応を速度論的観点から評価するために、上述した DSC 測定と同様のサンプリングと反応雰囲気条件において、昇温速度 β を変化した測定を行った。^{12,16} Fig.8 に、それぞれの反応に対して DSC 曲線から総括反応に対する見かけの反応率 α を用いて変換した微分型の速度論的データ (dα/dt vs. T) を示す。いずれの反応に対しても、速度論的曲線は適用した β が大きくなるにつれて系統的に高温側にシフトしており、速度論的解析が可能なデータであると考えられる。一方で、速度論的曲線は複数の重複したピークを伴った多段階過程の様相を呈する。

Na-コンクリート反応を速度論的観点から評価した研究は限られているが、一例として、米国サンディア国立研究所において石灰岩系コンクリートの評価のために Na-CaCO₃

反応を速度論的に解析した事例がある。¹⁸⁾ この研究では、種々の β で測定した速度論的データからメインピークのピーク温度 T_p を読み取り、単一反応過程を仮定した場合のピーク極大条件における β と T_p の関係を用いて速度論的パラメータを算出する、いわゆる Kissinger 法¹⁹⁾ を速度論計算の手法として用いている。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left[-\frac{df(\alpha_p)}{d\alpha} \frac{AR}{E_a}\right] - \frac{E_a}{RT_p} \quad (7)$$

ここで、 α_p はピーク極大における反応率であり、 E_a , A , 及び $f(\alpha)$ は、それぞれ見かけの活性化エネルギー、アレニウスの前指数因子、及び動力学的モデル関数である。さらに、動力学的モデル関数として一次反応($f(\alpha) = 1 - \alpha$)を仮定することにより、次式の関係から E_a と A の値を見積もっている。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) \cong \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (8)$$

この手法は、不均一反応の速度論的現象を極端に単純化した簡便法ではあるが、種々の研究・評価の分野で広く用いられてきた。²⁰⁾

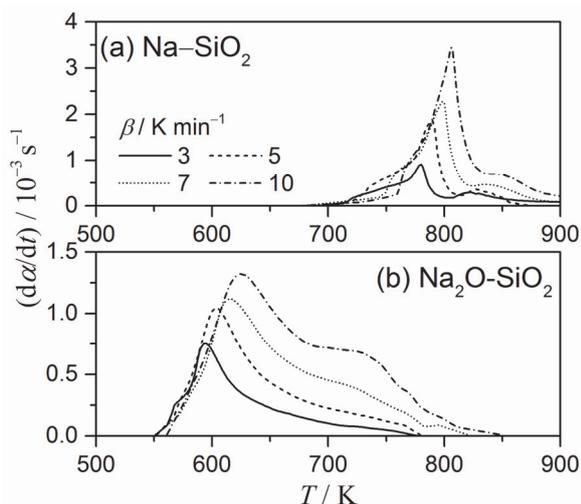


Fig.8 Kinetic rate data for (a) Na-SiO₂ and (b) Na₂O-SiO₂ reactions recorded using DSC at different β .

Fig.9 に、Na-SiO₂ 及び Na₂O-SiO₂ 反応に対する Kissinger プロットを示す。いずれの反応に対しても Kissinger プロットは妥当な直線性を示し、見かけ上はその適用の可能性を示唆する。Table 2 に、Kissinger 法により求めた E_a と A の値を、上述の Na-CaCO₃ 反応に対して報告されている値と比較して示す。固液反応である Na-SiO₂ 反応と Na-CaCO₃ 反応の A 値は、固体間反応である Na₂O-SiO₂ 反応の A 値に比べてかなり大きい値を示し、反応様式の違いを明示している。

一方で、 E_a 値についても同様な大小関係を示し、それぞれの反応に対して得られた E_a と $\ln A$ 値間には、いわゆる見かけの動力学的補償効果²¹⁾と考えられる相関がある。解析に単純化した速度式を適用していることと、解析結果に動力学的補償効果に類似した変化挙動が見られることにより、これらの速度論的パラメータに本質的な物理化学的意味付けをすることは難しい。しかしながら、これらの速度論的パラメータと解析で仮定した一次反応の動力学的モデル関数を用いると、単一過程を仮定した基本的な速度式 (式(9)及び

(10)²²⁾をもとにして、反応ピークを指標としたおおよその反応温度領域やその反応領域での速度論的挙動を予測することが可能である。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (9)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE_a}{\beta R} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad \text{with } x = \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

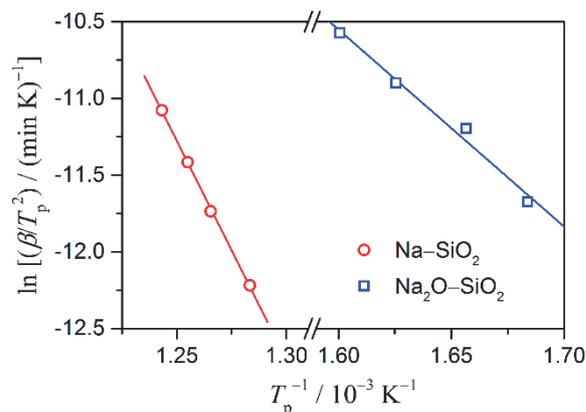


Fig.9 Kissinger plots for Na-SiO₂ and Na₂O-SiO₂ reactions.

Table 2 Kinetic parameters determined using Kissinger method.

Reaction	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln(A / \text{s}^{-1})$	γ^a
Na- α -SiO ₂ ¹²⁾	231 ± 22	29.6 ± 3.5	-0.9997
Na ₂ O- α -SiO ₂ ¹⁶⁾	106 ± 12	15.2 ± 2.5	-0.9930
Na-CaCO ₃ ¹⁸⁾	251	29.8	-----

^a Correlation coefficient of the linear regression analysis.

上述の方法で得た速度論的パラメータは、解析温度範囲外あるいは異なる反応スケールでの挙動を外挿的に予測する上では、その妥当性を評価するための基礎的情報に乏しい見かけの値である。実際の Na-SiO₂ 及び Na₂O-SiO₂ 反応は、DSC 曲線や Fig.8 に示した速度論的曲線の形状から、複数の化学反応過程あるいは物理幾何学的反応過程が部分的に重複して進行するものと思われる。このような複合過程のメカニズムと速度論の全容を解明するためには、さらに多面的及び系統的な実験的アプローチと高度な数学的解析により、各反応段階の速度論的挙動とそれらの相互関係を明らかにすることが必要である。²³⁾ 現時点では、そのような高度な速度論解析の事例は、特定の不均一複合過程に対して極めて限られた反応条件においてのみ報告されている。一方で、不均一複合過程に対して単純化した速度論的解析を適用する経験的手法は、その結果を用いた材料の熱的安定性や寿命などの評価に広く用いられており、公定法とされている例も少なくない。このような経験的な速度論的解析の工学的応用においては、その解析結果の現象論的な意義を明確にすることにより、その信頼性を随時評価すべきである。²³⁾

Fig.10 に、単一過程を仮定した微分型の等変化率法である Friedman 法²⁴⁾(式(11))により見積もった、反応の進行に伴う E_a 値の変化を示す。^{12,16)}

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

Na-SiO₂ 反応では、反応前半で図中 a1-a3 で示した範囲で、E_a 値の変動が小さい領域が確認される。反応の後半においては、Friedman プロットは直線関係を示さず、等変化率の関係を示さない状況にある。これは、前半の反応により自生される反応後半の反応条件が、βに依存してまた測定ごとに変化する可能性を示している。Na₂O-SiO₂ 反応では、反応開始 (b1) の領域から E_a 値が減少したのち主反応部 (b2) で一定値を示す。さらに、反応終盤 (b3) まで E_a 値が系統的に上昇する。いずれも、反応全体が一定の E_a 値を取るべきである単一過程に対して想定される挙動とは異なる。数学的ピーク分離解析を用いて DSC 曲線の形状分析を行ったところ、Na-SiO₂ 及び Na₂O-SiO₂ 反応に対して、それぞれ 5 段階及び 3 段階の部分的に重複した反応段階の存在が予測された。^{12,16)}

経験的な速度論解析とは異なるが、それぞれの反応段階間の相互作用を無視すると、総括反応速度は、次式の積算型の速度式で表される。²⁵⁾

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^n c_i A_i \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) f_i(\alpha_i) \quad \text{with}$$

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1 \quad \text{and} \quad \sum_{i=1}^n c_i \alpha_i = \alpha \quad (12)$$

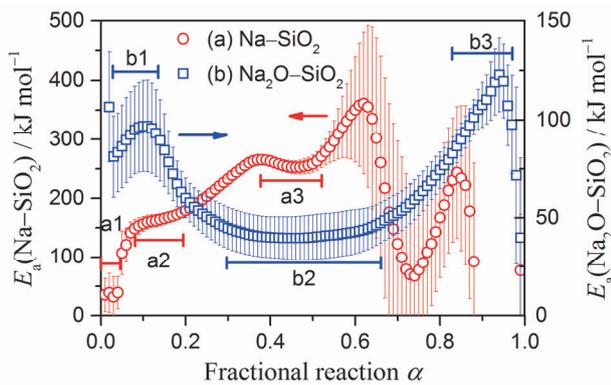


Fig.10 Apparent E_a values at different α determined using Friedman method for (a) Na-SiO₂ and (b) Na₂O-SiO₂ reactions.

ここで、n 及び c_i は、それぞれ反応段階の数とそれぞれの反応段階 i の全体の反応に対する寄与率である。前述した等変化率法などの従来法や DSC 曲線の数学的ピーク分離解析などの方法を駆使して、式(12)中のすべてのパラメータの初期値として妥当な値を設定する。これを基に、非線形最小自乗法のアルゴリズムにより実験的に得た速度論曲線にフィッティングさせると、Fig.11 に示すように速度論的に多段階反応を分離することができる。速度論的分離解析の結果、Na-SiO₂ 反応の反応速度の極大は、第 3 段階目の反応の極大と一致することがわかる。一方、Na₂O-SiO₂ 反応では、総括反応の反応速度の極大が、第 1 段階と第 2 段階の反応の重複により形成されていることがわかる。

Table 3 に、速度論的分離解析により最適化した総括反応の極大に関与する反応段階に対するアレニウスパラメータを示す。^{12,16)} 総括反応における速度極大と反応段階との対応から予測されたように、Na-SiO₂ 反応においては、Kissinger 法により求めた E_a 値は、第 3 段階の反応の E_a 値とよい対応を示す。Kissinger 法により求めた A 値については、第 3 段階の反応が一次反応と異なる速度挙動を示したため、さらに精査が必要な値である。しかしながら、第 1 段階から第 3 段階の反応のそれぞれの寄与率は、βに依存せずほぼ一定の値を示したことから、Kissinger 法による解析結果を、最も

急激な反応挙動を示す第 3 段階の反応の速度論的予測のための指標として用いる可能性が考えられる。一方で、Na₂O-SiO₂ 反応では、Kissinger 法により求めた E_a 値は、第 1 段階と第 2 段階の反応に対する E_a 値の間の値を示し、総括反応の速度極大がこれらの反応段階の重複により形成されていることに対応する。さらに、各反応段階の寄与率は、βに依存して変化する複雑な挙動を示した。これらのことから、解析により得たアレニウスパラメータを用いて、解析を行った反応条件の範囲外での速度論的挙動を外挿的に予測する上では、簡便法である Kissinger 法により求めた Na₂O-SiO₂ 反応のアレニウスパラメータは、その科学的妥当性を担保する根拠に乏しい見かけの速度論的パラメータであると考えなければならぬ。さらに、各段階の寄与率の変化は、それぞれの反応段階の相互依存性が大きいことを示しており、式(12)に基づく速度論的分離解析においてもさらに検討が必要であると考えられる。

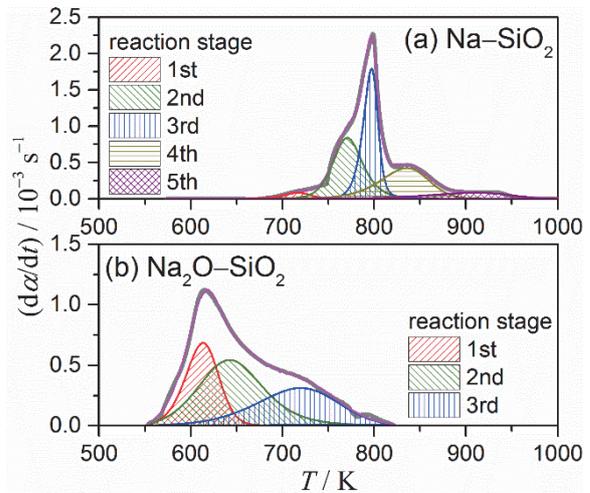


Fig.11 Typical results of kinetic deconvolution analysis for Na-SiO₂ and Na₂O-SiO₂ reactions at β = 7 K min⁻¹.

Table 3 Optimized kinetic parameters of selected reaction stages.

Reaction	i	E _{a,i} / kJ mol ⁻¹	A _i / s ⁻¹
Na-α-SiO ₂ ¹²⁾	2	159 ± 3	(6.1 ± 2.1) × 10 ⁸
	3	253 ± 10	(7.0 ± 7.0) × 10 ¹⁴
Na ₂ O-α-SiO ₂ ¹⁶⁾	1	129 ± 2	(9.1 ± 1.2) × 10 ⁸
	2	83 ± 2	(2.6 ± 1.7) × 10 ⁴

本稿で紹介した Na あるいは Na 化合物-α-SiO₂ 反応の研究は、Na あるいは Na 化合物-構造コンクリート反応のモデル反応として、その総括的挙動についての基礎的情報を得るためのものである。この意味においては、さらに現象論的観点からの理解を深めるための基礎研究の推進が望まれる。同時に、このモデル反応は、高速炉サイクル技術の開発における構造コンクリートの浸食挙動については健全性に係る評価指標となるべき反応でもある。熱分析や速度論解析を用いた実用的な分析評価法を確立するためには、熱分析におけるサンプリングから測定条件の委細及び速度論解析の実際的方法について、さらに詳細な検討が必要である。これらの基礎研究と応用研究を相補的に推進することにより、信頼性の高い評価法として高速炉サイクル技術の開発に寄与することができるものと思われる。

7. おわりに

文 献

ナトリウム冷却高速炉の冷却材である Na に関連する複合現象に対する研究アプローチとして、熱分析手法を用いた Na-コンクリート反応挙動の検討例を紹介した。Na 及び Na 化合物が高い反応性を有するため、熱分析の測定実験においても種々の制約があるが、熱分析結果から反応挙動の概要を定性的に把握することができる。さらに、熱分析結果に基づく反応挙動の速度論解析により、見かけの速度論的パラメータを決定し、熱分析に適用した反応条件と近似の条件下での反応挙動を予測することができる。

しかしながら、不均一複合過程に簡便な速度論的解析を適用して得られた速度論的パラメータの現象論的な意義は、反応ごとにまた反応条件により異なるため、その妥当性や信頼性を評価するための種々の検討が必要である。速度論的分離解析は、不均一複合過程の現象論をさらに詳細に検討するためのツールとして用いられているが、本稿で示したように、簡便な速度論解析により得た速度論的パラメータの実質的な意義を議論する上でも有効に活用できる。さらに、実験的に求めた速度論的パラメータを用いて外挿的に異なる反応条件での現象を予測することが求められるが、その操作は多分に経験的であり、現象を単純化するための種々の仮定を伴うものである。実用上は、熱分析の測定方法と条件及び速度論的解析法を規定し、さらに結果として得られた速度論的パラメータと経験的な指標との比較により現象を評価するような方策がとられることになる。このような場合でも、規定された方法により得られた速度論的パラメータの意義や信頼性を随時評価し、規定に沿った現象評価の方法論自体の信頼性を確保すべきである。これらは、本報で紹介した Na-コンクリート反応に限らず、広く熱分析を用いた速度論解析の工学的応用において念頭に置くべきことである。

一方で、熱分析を用いた不均一複合過程の速度論解析をより信頼性の高い評価方法として工学的応用に資することは、熱分析の基礎研究に課せられた重大な課題である。このためには、それぞれの特徴的な不均一複合過程の現象論的解明と反応モデルの構築、解析目的とする反応挙動の追跡に特化した熱分析装置の開発、高い論理性を基盤とした速度論的解析アルゴリズムの開発、解析結果として得られる速度論的パラメータの科学的な評価法と実用的な活用法の確立など、種々の難題に真摯に取り組む必要がある。

謝 辞

本研究における実験の実施に際して多大なるご協力を頂きました東興機械工業(株)の米道剛氏並びにナトリウム-コンクリート反応の現象論に対する有益な助言を頂きました関係各位に感謝致します。

Nomenclature

A : pre-exponential factor [s^{-1}]

c : contribution of reaction step [-]

E_a : apparent activation energy [$J mol^{-1}$]

$f(\alpha)$: derivative kinetic model function [-]

$g(\alpha)$: integral kinetic model function [-]

R : gas constant [$J mol^{-1}K^{-1}$]

T : temperature [K]

Greek Letters

α : fractional reaction [-]

β : heating rate [$K min^{-1}$]

Subscript

i : reaction step

p : peak top

- 1) The Generation IV International Forum, https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_9260/public (2015. 11 参照).
- 2) エネルギー基本計画, http://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/140411.pdf (2015.11 参照).
- 3) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が達成すべき業務運営に関する目標(中長期目標), http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/kokurituken/gijiroku/attach/_icsFiles/afieldfile/2015/05/08/1357717_001_2.pdf (2015. 11 参照).
- 4) ナトリウム技術読本, JNC TN9410 2005-011(2005).
- 5) 高速増速原型炉もんじゅ, http://www.jaea.go.jp/04/turuga/monju_site/ (2015. 11 参照).
- 6) H. W. Fritzke and G. F. Shultheiss, *Proc. Int. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology* **H3/3**, 135-142 (1983).
- 7) H. W. Fritzke and G. F. Shultheiss, *Proc. Int. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology* **H5/7**, 223-228 (1985).
- 8) M. Hori, *At. Energy Rev.* **18**, 707-778 (1980).
- 9) S. Kikuchi, A. Kurihara, H. Ohshima, and K. Hashimoto, *J. Pow. Energy Syst.* **6**(2), 76-86 (2012).
- 10) S. Kikuchi, H. Seino, A. Kurihara, and H. Ohshima, *J. Pow. Energy Syst.* **7**(2), 79-93 (2013).
- 11) S. Vyazovkin, K. Chrissafits, M. L. D. Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Shirrazuoli, and J. J. Sunol, *Thermochim. Acta* **590**, 1-23 (2014).
- 12) S. Kikuchi, N. Koga, H. Seino, and S. Ohno, *J. Therm. Anal. Calorim.* **121**(1), 45-55 (2015).
- 13) 畷本敏行他, *PNC Report*, PNC-TJ270 83-01 (1983).
- 14) B. J. Shaiu, P. C. S. Wu, and P. Chiotti, *J. Nuc. Mat.* **67**, 13-23 (1977).
- 15) S. Ukai, E. Yoshida, Y. Enokida, and I. Nihei, *Proc. Int. Conf. on Materials for Nuclear Reactor Core Applications*, 64 (1987).
- 16) S. Kikuchi, N. Koga, H. Seino, and S. Ohno, *J. Nucl. Sci. Technol.*, DOI: 10.1080/00223131.2015.1121843 (2015).
- 17) C. W. Bale, E. Be'isle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack K, H. I. Jung, Y. B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin, and S. Petersen, *Calphad* **33**(2), 295-311 (2009).
- 18) A. J. Suo-Anttila, *Nuclear Regulatory Commission Contractor report*, NUREG/CR-3379: SAND83-7114 R7 (1983).
- 19) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**(11), 1702-1706 (1957).
- 20) N. Koga, J. Šesták, and P. Simon, in *Thermal Analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials*, J. Šesták, P. Simon (eds.), Springer **2013**, Chapt. 1, pp. 1-28.
- 21) N. Koga, *Thermochim. Acta* **244**, 1-20 (1994).
- 22) N. Koga, *J. Therm. Anal. Calorim.* **113**, 1527-1541 (2013).
- 23) 古賀信吉, 熱測定, **42**(1), 2-9 (2015).
- 24) H. L. Friedman, *J. Polym. Sci. C*, **6**, 183-195 (1964).
- 25) N. Koga, Y. Goshi, S. Yamada, and L. A. Pérez-Maqueda, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **111**, 1463-1474 (2013).