

論文

Na-コンクリート反応生成物の熱物性

河口 宗道^a, 宮原 信哉^b, 宇埜 正美^b

^a 日本原子力研究開発機構 ナトリウム安全・格納容器評価グループ

^b 福井大学 附属国際原子力工学研究所

(受取日: 2017 年 10 月 4 日, 受理日: 2017 年 10 月 26 日)

Thermophysical Properties of Sodium-Concrete Reaction Products

Munemichi Kawaguchi,^a Shinya Miyahara,^b and Masayoshi Uno^b

^a Sodium and Containment Safety Evaluation Group, Japan Atomic Energy Agency

^b Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui

(Received Oct. 4, 2017; Accepted Oct. 26, 2017)

Sodium (Na) has been used as the coolant of fast reactors for the various merits. On the other hand, it is postulated that steel liner may fail and lead to sodium-concrete reaction (SCR) during the Na-leak accident. Because of release of hydrogen gas due to the chemical reactions between Na and concrete components, SCR is one of the important phenomena in the Na-leak accident.

In this study, fundamental experiments related to SCR were performed using Na and concrete powder. The used concrete powder is milled siliceous concrete which is used as the structural concrete in Japanese nuclear power plants. The obvious temperature changes around 100, 300 and 500 °C were observed for Na-melt, NaOH-SiO₂ and Na-H₂O-SiO₂ reaction, respectively. Especially, the violent reaction around 500 °C caused the temperature peak to 836~853 °C, and the reaction heat of 0.15 ~ 0.23 kW g⁻¹ was estimated under the Na-concrete mixing ratio such as Na concentration, $\gamma \approx 0.32$.

After the experiments, main components and thermophysical properties of the reaction products were measured. The main component was identified as Na₂SiO₃ with X-ray diffraction technique. The measured thermophysical properties of melting point, density, specific heat, thermal conductivity and viscosity were similar to those of $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x \leq 0.5$).

Keywords: Sodium-concrete reaction, Fast reactor, Na-leak accident, Thermophysical properties, Melting point, Thermal conductivity.

河口 宗道^a

Munemichi Kawaguchi^a

E-mail: kawaguchi.munemichi@jaea.go.jp

宮原 信哉^b

Shinya Miyahara^b

E-mail: miy7865@u-fukui.ac.jp

宇埜 正美^b

Masayoshi Uno^b

E-mail: uno@u-fukui.ac.jp

1. 緒 言

液体金属ナトリウム (Na) は熱伝導が良く、比較的融点が高いことや鋼材を腐食しないといった有利な物理化学的性質があるため、高速炉の冷却材として選択されてきた。¹⁻⁴⁾ しかしながら、Na 漏えい事故が発生した場合に雰囲気中の酸素や湿分と反応すると Na 燃焼、さらに鋼製ライナーが破損してコンクリートと直接接触すると Na-コンクリート反応 (SCR) が発生する。SCR は、Na や NaOH とコンクリートの構成成分である H_2O や SiO_2 等が反応する現象であり、水素ガスの発生を伴いながらコンクリートが侵食されるために、Na 冷却高速炉 (SFR) の Na 漏えい事故を評価する上で重要な現象の一つである。⁵⁻⁷⁾

SFR の安全研究の一環として、1970 年代から各国において SCR に関する実験研究が行われてきた。⁸⁻¹²⁾ 特に、米国 Hanford Engineering Development Laboratory (HEDL) における LSC-1 実験は、 $0.92\text{ mL} \times 0.92\text{ mW} \times 0.61\text{ mH}$ のコンクリート上に 454 kg の Na を漏えいさせた大規模 SCR 実験の一つと言える。¹³⁾ また様々な条件下での SCR を把握するために、Na とコンクリートの構成成分の反応特性に関する実験^{14,15)}、コンクリートの骨材の種類、漏えい Na 量、制御温度、空気/不活性雰囲気等をパラメータとした実験¹⁶⁾ も行われた。実験と共に評価手法の開発も進められ、例えば格納容器内事象進展解析コード CONTAIN-LMR には Sandia National Laboratories (SNL) で開発された SCR モデルである Sodium-Limestone Concrete Ablation Model (SLAM) が実装されている。¹⁷⁻²⁰⁾

SFR の Na 漏えい事故の安全評価を行う上で、SCR の終息挙動及び反応生成物の熱物性は重要な情報である。著者らは SCR の終息機構に焦点を当てた 24 時間の SCR 実験を行い、反応界面に生成物が堆積することで反応が徐々に終息することを明らかにした。²¹⁾ 本研究では、SFR における Na 漏えい事故の安全評価に向けて、SCR に関連する基礎実験の一つとして、Na とコンクリート粉末を用いた反応実験を行い、代表的な SCR 生成物の熱物性を測定した。

2. 実験方法

本研究では SCR 生成物の熱物性を測定するために Na とコンクリート粉末の混合割合を変えた反応実験を行い、SCR 生成物の熱物性を測定した。以後、混合した Na 量を M_{Na} 、コンクリート粉末量を M_{Conc} 、混合割合を $\gamma = M_{Na}/(M_{Na}+M_{Conc})$ と表す。

2.1 反応実験

SCR 生成物の生成過程を調べるために、Na とコンクリート粉末を Al_2O_3 りつば内で混合させて加熱する反応実験を行った。反応実験にはマッフル炉内にステンレス鋼容器、その中に Na とコンクリート粉末の混合物を入れた Al_2O_3 りつばを設置し、Na とコンクリート粉末の混合物、 Al_2O_3 りつば並びにステンレス鋼容器全体を加熱した。Ar ガス中での加熱のために混合物から外部への放熱は小さい。反応実験は Ar ガス置換したマッフル炉で室温から加熱し、 $630\text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間維持した。混合した金属 Na にステンレス製シース熱電対 (直径 1.3 mm) を設置し、混合物の温度変化 (dT/dt) を測定した。反応実験に用いたコンクリートは、国内の原子力施設の構造コンクリートとして一般的なシリカ系コンクリートを対象とし、その構成成分はリガク蛍光 X 線装置 ZSX Primus II を用いた蛍光 X 線分析により、 SiO_2 濃度が $61\text{ wt.}\%$ 、 Al_2O_3 濃度が $12\text{ wt.}\%$ 、 CaO 濃度が $7\text{ wt.}\%$ であった。コンクリートは、振動ミルにより $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径まで精密粉砕して粉末化した。Table 1 に反応実験に

おける Na とコンクリート粉末の混合条件を示す。Test 1-1 ~ 4 は、混合割合を Na_2SiO_3 の化学量論比 $\gamma \approx 0.32$ (一定) として混合物の量を変えた 4 ケースである。Test 2-1 ~ 10 は、コンクリート粉末の量を $M_{Conc}=10\text{ g}$ (一定) として混合割合を変えた 9 ケースと Na のみの $M_{Na}=10\text{ g}$ の合計 10 ケースである。

Table 1 Experimental conditions and results.

Test	γ	$M_{Na}\text{ (g)}$	$M_{Conc}\text{ (g)}$	Experimental results	
				Aerosol	H_2 combustion
1-1	0.32	4.6	10	○	○
1-2	0.32	9.3	20	○	○
1-3	0.32	13.9	30	○	○
1-4	0.32	23.2	50	○	○
2-1	0.09	1.0	10	○	×
2-2	0.17	2.0	10	○	×
2-3	0.23	3.0	10	○	○
2-4	0.32	4.6	10	○	○
2-5	0.39	6.5	10	○	○
2-6	0.50	10.0	10	○	○
2-7	0.60	15.0	10	○	○
2-8	0.67	20.0	10	○	×
2-9	0.75	30.0	10	○	×
2-10	1.00	10.0	0	○	×

* ○: observed, ×: not observed

2.2 SCR 生成物の同定

上記の反応実験で得られた SCR 生成物について、sample1 ($\gamma \approx 0.32$: Test 1-1~4, 2-4) と sample2 ($\gamma \approx 0.6$: Test 2-7) を測定対象とした。ここで $\gamma \approx 0.32$, 0.6 は過去の SCR 実験^{8,21)} から、SCR 生成物の主成分である Na_2SiO_3 の化学量論比を模擬して $\gamma \approx 0.32$ 、堆積した SCR 生成物中の Na_2SiO_3 の濃度を模擬して $\gamma \approx 0.6$ を選定した。測定は、リガク X 線回折装置 Smart Lab による X 線回折 (XRD)、日本電子 JXA-8500F による電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) 分析を行った。

2.3 熱物性測定

上記の SCR 生成物の同定に続いて、室温での SCR 生成物の熱伝導率を求めるために、不活性 Ar ガスを用いたアルキメデス法により密度 (ρ)、パーキン・エルマー示差走査カロリメーター DSC-7 による示差熱量 (DSC) 変化を測定し、基準物質である Al_2O_3 から比熱 (C_p)、アルバック熱定数測定装置 TC-9000 を用いたレーザーフラッシュ法により熱拡散率 (α) を測定して、密度、比熱、熱拡散率から熱伝導率 $\lambda = \rho C_p \alpha$ を求めた。また SCR 生成物の高温特性を把握するため、ネッチ熱重量・示差熱分析装置 TG-DTA2000SE を用いて昇温速度 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で室温から $1500\text{ }^\circ\text{C}$ までの熱重量・示差熱分析 (TG-DTA) を行った。さらに室温から $500\text{ }^\circ\text{C}$ までの SCR 生成物の熱伝導率を求めるために、高温での密度 (ρ)、比熱 (C_p)、熱拡散率 (α) を求め、熱伝導率 $\lambda = \rho C_p \alpha$ を求めた。高温での密度は、リガク示差線膨張測定装置 TMA8140 により線膨張率 ($\Delta L/L$) を測定し、体積膨張率 ($\Delta V/V = 3\Delta L/L$) から算出した。高温での比熱は、ネッチ熱分析装置 STA449C Jupiter、熱拡散

率はアルバック熱定数測定装置 TC-9000 を用いて室温と同様に測定した。融点から 1500 °C までの粘性係数は振動式粘度測定法を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 反応実験

反応実験の結果から、Na とコンクリート粉末の混合物を加熱すると、各温度で特徴的な化学反応過程が観察された。**Fig.1** は sample1, sample2, Na のみの条件における反応過程として、各々 Test 2-4, 2-7, 2-10 の温度履歴を示す。**Figs.1(a), (b), (c)** は各々全時間範囲、加熱時、冷却時の温度履歴である。**Fig.1(b)** では全ケースについて 100 °C で Na の融点が観測されたが、**Fig.1(c)** では Test 2-7, 2-10 のみ Na の凝固が観測された。Test 2-4 は、Na とコンクリート粉末の混合割合を Na_2SiO_3 の化学量論比としたので、500 °C の化学反応で Na は全て消費され、**Fig.1(c)** では Na の凝固は観測されなかった。金属 Na の融点は 98 °C で式(1)、沸点は 883 °C で式(2)に従う。²²⁾

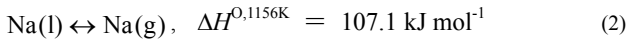
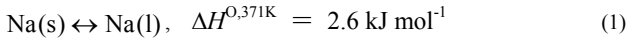
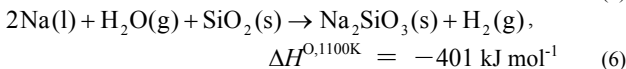
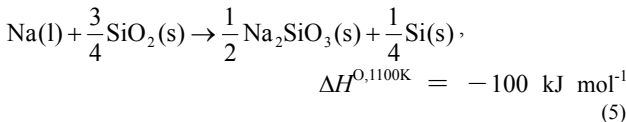
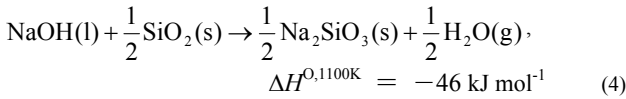
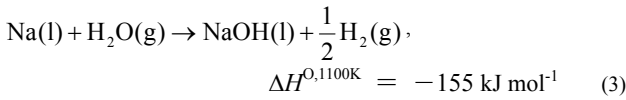
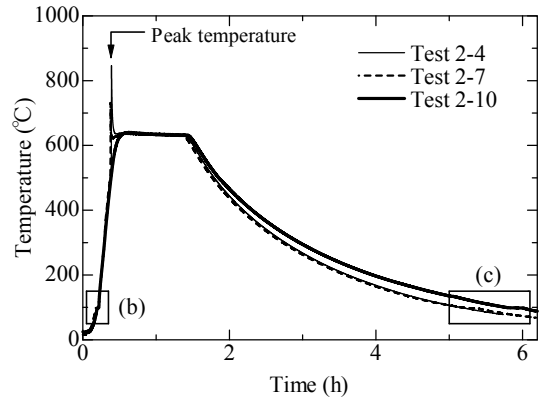


Fig.2 は Test 2-4, 2-7, 2-10 における加熱時の温度履歴及び推測される化学反応式を示す。Na とコンクリート粉末の混合物を加熱すると、100 °C で Na の融解、300 °C で微量な発熱反応、500 °C で急峻な短時間の発熱反応が観察された。シリカ系コンクリートの SCR では Na, NaOH と SiO_2 , H_2O の反応に由来して式(3)~(6)が発生する。¹⁶⁾ $\Delta H^{0,1100\text{K}}$ は 827 °C における反応式のエンタルピー変化、かっこ内の s, l, g はそれぞれ固体、液体、気体の状態を表す。

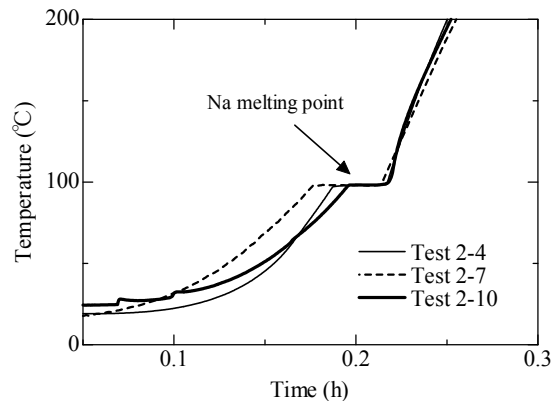


反応熱は相対的に小さいものの、NaOH の融点である 318 °C 以上で式(4)の反応が顕著²³⁾ になるため、本反応実験においても 300 °C で僅かな発熱反応を観察した。また SCR は 530 °C の反応閾温度以上で水素を伴う発熱反応⁸⁾ であるため、本反応実験で観察された 500 °C の急峻な発熱反応が SCR を特徴づける重要な反応と言える。過去の研究¹⁶⁾ において、500 °C での反応は式(3)~(4)の総括反応式である式(6)が提案されている。ここでは、さらに本反応実験で得られた混合物の温度変化 dT/dt から式(6)の反応熱の生成速度を考察する。混合物の温度挙動は、1 点近似の仮定の下では式(7)のエネルギー方程式により記述される。¹⁴⁾

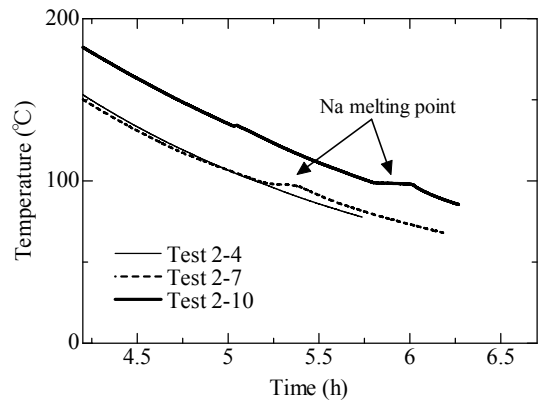
$$M_i C_i \frac{dT}{dt} = Q \quad (7)$$



(a) Outline of temperature histories



(b) Heating process



(c) Cooling process

Fig.1 Temperature histories in Test 2-4, 2-7 and 2-10.

M_i 及び C_i は $i = \text{Na}$, コンクリート, 反応生成物の質量及び比熱である。 Q は混合物の流出入熱の総和であり、生成反応熱、マッフル炉からの入熱が含まれる。本実験装置では外部への放熱量は小さいため、式(7)の Q はおよそ反応熱と仮定して、式(7)の左辺を求めることにより反応熱 Q を推定した。

Test 1-1~4 の 500 °C の反応におけるピーク温度、単位質量あたりの最大発熱速度は各々 836~853 °C, 0.15~0.23 kW g^{-1} であった。**Fig.3** に 500 °C の反応におけるピーク温度及び単位質量あたりの最大発熱速度の γ 依存性を示す。Test 2-1~10 の 500 °C の反応におけるピーク温度、単位質量あたりの最大発熱速度は γ 依存性が顕著であった。ピーク温度は $0.23 \leq \gamma \leq 0.39$ で 844~854 °C, 反応熱の最大生成速度は 0.17 kW g^{-1} 以上となり、 Na_2SiO_3 の化学量論比 ($\gamma \approx 0.32$)

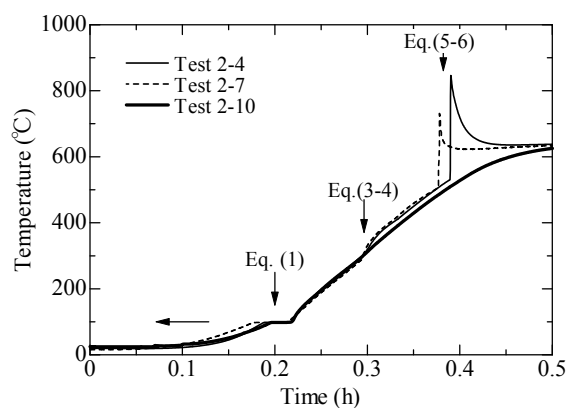


Fig.2 Chemical reaction process in Test 2-4, 2-7 and 2-10.

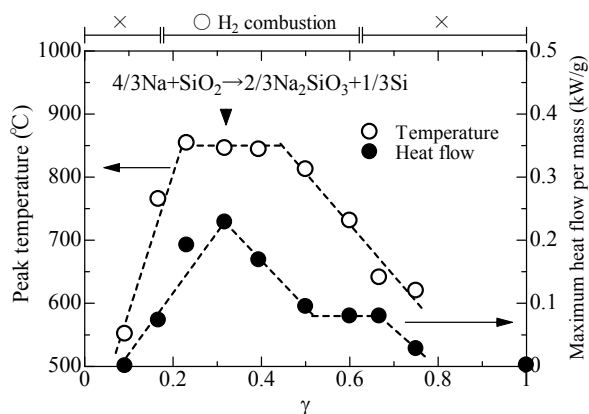


Fig.3 Peak temperature and maximum heat flow per mass due to the mixed ratio of Na and concrete (γ).

で最大となった。反応熱の生成速度が高いために、反応熱の一部が Na の蒸発潜熱として消費され、ピーク温度は一定となったと考えられる。加えて、 $0.23 \leq \gamma \leq 0.39$ における 500°C の反応時に、排気ガス中でエアロゾルと火炎を観察した。SCR による Na の蒸発、水素濃度の上昇が起きたため、排気ガスが炉外の空気と触れ合うことにより、水素の誘導拡散燃焼が発生したものと考えられる。誘導拡散燃焼が確認された γ は Table 1, Fig.3 の“H₂ combustion”と記載された混合領域である。以上、SCR を特徴づける 500°C の反応は γ 依存性が顕著であり、特に $0.23 \leq \gamma \leq 0.39$ では、反応熱の生成、水素発生が著しく、排気ガスには水素の誘導拡散燃焼が観察された。

3.2 SCR 生成物の同定

1) XRD, EPMA 分析

Fig.4 に sample1, sample2 の XRD の結果、標準データとして International Center for Diffraction Data (ICDD)を示す。sample1, sample2 の XRD スペクトルから主要構成成分は Na_2SiO_3 と同定された。ただし、sample1 では 27° 、sample2 では 42° にピークが観察されたため、 Na_2SiO_3 の他に sample1 には SiO_2 、sample2 には Na が含まれる。sample2 について、 Na_2SiO_3 の化学量論比だけ反応した場合、未反応 Na は 10.4 g となるため、XRD スペクトルにも Na が観察された。Fig.1(c)の Na の凝固とも整合した。Fig.5 に sample1, sample2 の EPMA 分析による組成像 (CP), Na, Si, Al 濃度分布の観察結果を示す。表面には比較的一様な Na 濃度が観察されるものの、Si 濃度分布からは高濃度の微粒子が点在していることが観察された。

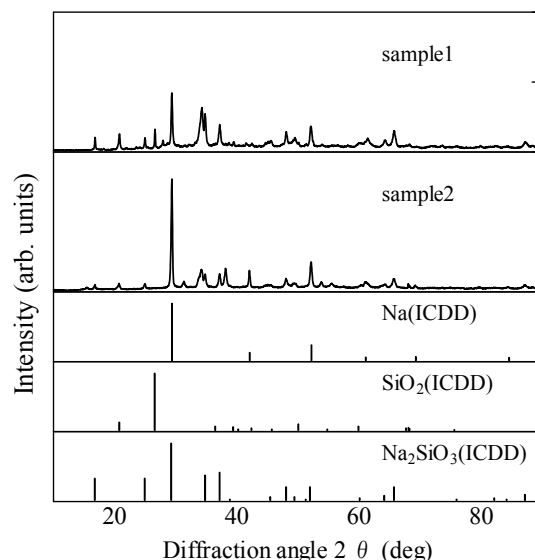


Fig.4 XRD spectra of sample1 and sample2 with the ICDD PDF data.

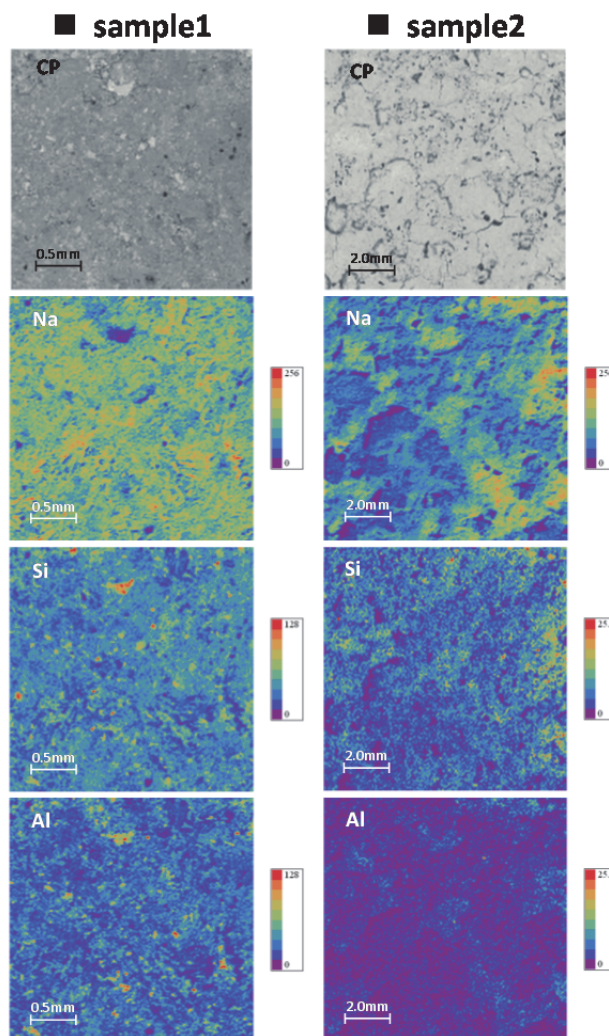


Fig.5 EPMA results of sample1 and sample2.

2) TG-DTA

Fig.6 に sample1, sample2 の室温から 1500°C までの TG-DTA の結果を示す。sample1 の TG には大きな重量減少は観測されず、DTA からは 942°C で融点と見られる吸熱反

応を観測した。この sample1 の結果は、Małgorzata Ryś による $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x \leq 0.5$) の DTA の結果と酷似していた。Małgorzata Ryś の結果は、 $0.5\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{SiO}_2$ の融点は 1091°C 、 $0.45\text{Na}_2\text{O}-0.55\text{SiO}_2$ の融点は 1042°C 、 $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6\text{SiO}_2$ の融点は 976°C と報告されている。²⁴⁾ また SCR 生成物にはコンクリート中の Al, Ca が数 wt.% 測定されているため、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ に Al や Ca が混合される効果も考えられる。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ の液相面図^{25,26)} を参照すると、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ に 10 wt.% の Al_2O_3 あるいは CaO が含まれることで融点は 1091°C から約 1000°C まで低下すると報告されている。したがって、 $0.5\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{SiO}_2$ 相当の sample1 の融点は、主成分である Na_2SiO_3 にコンクリート成分である Al や Ca が含有したため 942°C の融点となったと考えられる。一方で sample2 の TG は 88°C から重量減少し、 1500°C では室温時の 28 % の重量減少となった。DTA には重量減少の影響も含まれるため、sample2 の明確な融解熱は観測されなかった。sample2 は 88°C 以上の重量減少が著しく高温で安定ではないため、sample1 について室温から 500°C までの熱物性を測定した。

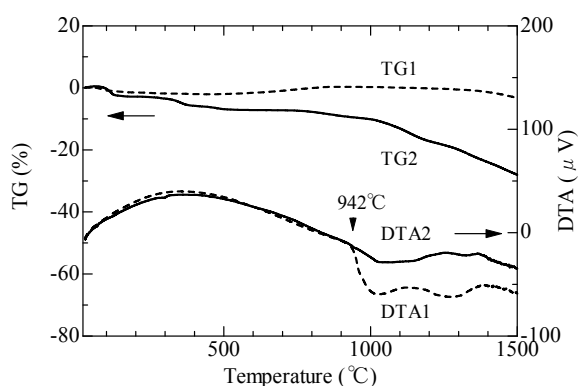


Fig.6 TG-DTA results in samples1 and sample2. TG1 and TG2 denote TG results in sample1 and sample2, respectively. DTA1 and DTA2 denote DTA results in sample1 and sample2, respectively.

3) 室温における密度，比熱，熱伝導率

室温における sample1, sample2 の密度，比熱，熱伝導率は Table 2 の通りであった。Table 2 には，上記の主要構成成分，融点も記載した。反応実験から得られた sample1 は粉体状態のため， 1500°C まで加熱して溶融固化した後，熱物性測定を行った。sample1 の密度と比熱は主要構成成分である Na_2SiO_3 の熱物性（密度 2560 kg m^{-3} ，²⁷⁾ 比熱 $0.92\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ²⁸⁾）と同程度であった。sample1 の熱伝導率は， Na_2SiO_3 の $2.3\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ²⁹⁾ の約 40 % であったものの， $0.25\text{Na}_2\text{O}-0.75\text{SiO}_2$ ， $0.33\text{Na}_2\text{O}-0.67\text{SiO}_2$ の熱伝導率は $0.8 \sim 1.1\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ と同程度であった。²⁹⁾ sample2 は，金属 Na が含まれるため金属 Na の熱物性³⁰⁾（密度 968 kg m^{-3} ，比熱 $2.0\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ，熱伝導率 $132\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ）の影響が現れた。ただし sample2 は多孔質状態のため，密度は金属 Na よりも小さくなった。

Table 2 Thermophysical properties of sample1 and sample2 at room temperature.

Thermophysical property	sample1	sample2
Main components	SiO_2 , Na_2SiO_3	Na, Na_2SiO_3
Melting point ($^\circ\text{C}$)	942	-
Density (kg/m^3)	2570*	650
Heat capacity ($\text{J/g}\cdot\text{K}$)	0.95*	1.30
Thermal conductivity ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	0.95*	2.22

* Premelted

4) 高温における密度と線膨張率，比熱，熱伝導率，粘性係数

(a) 密度と線膨張率

Fig.7 は，sample1 の密度と共に参考文献³¹⁾ の実験式から $0.2\text{Na}_2\text{O}-0.8\text{SiO}_2$ ， $0.3\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{SiO}_2$ ， $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6\text{SiO}_2$ の密度を示した。Fig.8 は，sample1 の線膨張率の結果を示した。室温から 500°C までの温度上昇により，線膨張率は 1.0 % まで増加し，ガラス転移と見られる $450 \sim 475^\circ\text{C}$ で傾きの変曲点が観察された。sample1 の密度は $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x \leq 0.5$) と同程度であった。

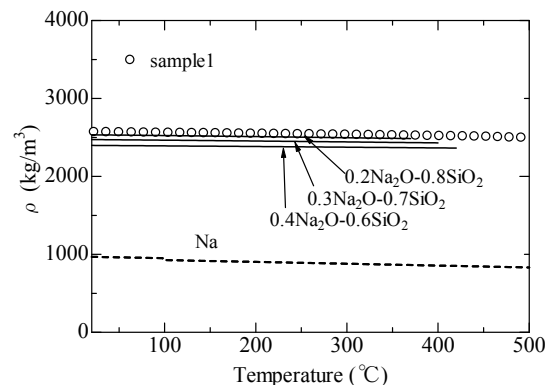


Fig.7 Density (ρ) in sample1 and ρ in $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$).

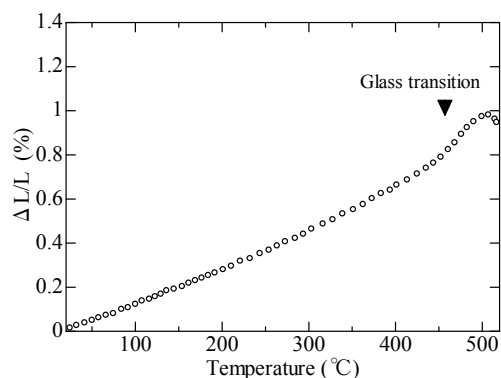


Fig.8 Linear expansion ($\Delta L/L$) in sample1.

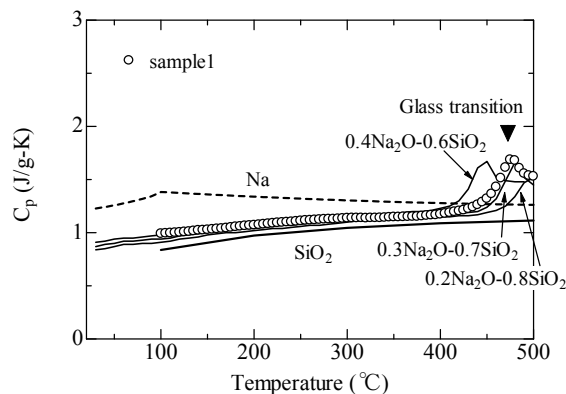


Fig.9 Specific heats (C_p) in sample1 and $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$).

(b) 比熱

Fig.9 は, sample1 の比熱と共に参考文献³¹⁾から $0.2\text{Na}_2\text{O}-0.8\text{SiO}_2$, $0.3\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{SiO}_2$, $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6\text{SiO}_2$ の比熱を示した。室温から 400°C までの温度上昇により比熱は $0.95\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$ から微増し, 400°C 以上で傾きは大きく変化し, 475°C で $1.69\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$ と極大値を示した。この転移温度以上で DSC のベースラインが戻らないためガラス転移であることが示唆される。ケイ酸 Na の比熱においてもガラス転移温度近傍で極大となり, sample1 の比熱は $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x \leq 0.5$) と同程度であった。

(c) 熱伝導率

Fig.10 は, sample1 の熱伝導率と共に参考文献²⁹⁾から $0.2\text{Na}_2\text{O}-0.8\text{SiO}_2$, $0.25\text{Na}_2\text{O}-0.75\text{SiO}_2$, $0.33\text{Na}_2\text{O}-0.67\text{SiO}_2$ の熱伝導率を示した。室温から 400°C までの熱拡散率は $0.36 \sim 0.39\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ であり, 上記の密度, 比熱から熱伝導率は $0.96 \sim 1.1\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ となった。熱伝導率は, 密度, 比熱を用いて算出したため, 各々の測定誤差を踏まえて $20 \sim 23\%$ の誤差の範囲内である。sample1 の熱伝導率は $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x \leq 0.5$) と同程度であった。

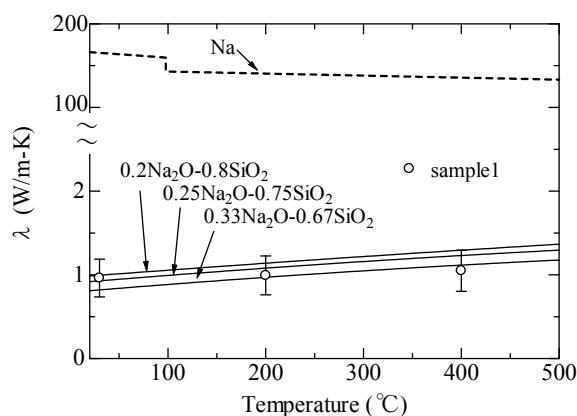


Fig.10 Thermal conductivities (λ) in sample1 and $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x = 0.2, 0.25, 0.33$).

(d) 粘性係数

Fig.11 は, sample1 の粘性係数と共に参考文献³¹⁾から $0.3\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{SiO}_2$, $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6\text{SiO}_2$, $0.45\text{Na}_2\text{O}-0.55\text{SiO}_2$ の粘性係数, 参考文献³²⁾から $0.5\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{SiO}_2$ の粘性係数を示した。Fig.11 は, 横軸に絶対温度の逆数の 1 万倍, 縦軸に粘性係数の対数を示している。融点から 1500°C までの粘性係数は $0.3 \sim 14\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であり, 緩やかな温度依存性を示した。ケイ酸 Na は Si 濃度が高くなるにつれて粘性は低くなる傾向にあり, sample1 の粘性係数は $0.5\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{SiO}_2$ と同程度であった。

以上, SCR 生成物の熱物性として, 室温から 500°C までの密度, 比熱, 熱伝導率, 融点から 1500°C までの粘性係数を測定した (Figs.7-11)。SCR 生成物の熱物性は, Na_2SiO_3 が主要構成成分のため, $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x \leq 0.5$) の熱物性と同程度であることが分かった。つまり, 密度は温度依存性がほとんど認められず $2500 \sim 2560\text{ kg m}^{-3}$ であった。比熱は, ガラス転移温度で極大値を示すものの, 400°C 以下で $0.95 \sim 1.17\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$ であった。熱伝導率は, ガラス転移温度以下で $0.96 \sim 1.1\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ であった。粘性係数は 1500°C 以下で $0.3 \sim 14\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。またガラス転移については, 線膨張率, 比熱において $450 \sim 475^\circ\text{C}$ で観測され, $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x \leq 0.5$) で報告されている $430 \sim 510^\circ\text{C}$ ³¹⁾ と同程度であることを確認した。

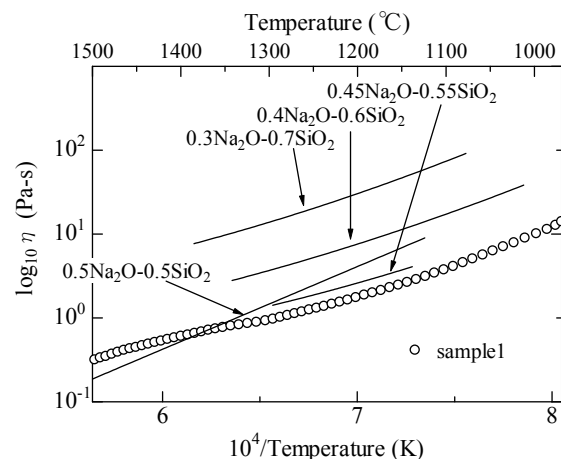


Fig.11 Viscosities (η) in sample1 and $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x \leq 0.5$).

4. 結 論

本研究では, SCR に関連する基礎実験の一つとして, Na とコンクリート粉末を用いて, 様々な混合割合の反応実験を行うと共に, 反応実験で得られた sample1 ($\gamma \approx 0.32$), sample2 ($\gamma \approx 0.6$) の SCR 生成物の同定, 熱物性測定を行った。

反応実験の結果から, Na とコンクリート粉末の混合物を加熱すると, 各温度で特徴的な化学反応過程が観察され, 500°C で SCR に重要な化学反応 (式(6)) が発生した。この反応は γ 依存性が顕著であり, Na_2SiO_3 の化学量論比 ($\gamma \approx 0.32$) で最も反応効率がよく, ピーク温度は $0.23 \leq \gamma \leq 0.39$ で $836 \sim 854^\circ\text{C}$, 単位質量あたりの最大発熱速度は 0.15 kW g^{-1} 以上となった。

反応実験から得られた sample1, sample2 の XRD から主要構成成分は Na_2SiO_3 が同定され, EPMA 分析から高 Si 濃度が点在しているものの, 試料の表面では一様な濃度分布が観察された。室温における熱物性は, 僅かに熱伝導率が低かったが, sample1 は主要構成成分である Na_2SiO_3 と同程度であった。sample2 は金属 Na の影響が確認された。また TG-DTA により sample2 は 88°C 以上で重量減少したものの, sample1 は高温においても安定であり, 942°C で融解熱と見られる吸熱反応を観測した。以上, SCR 生成物の熱物性はケイ酸 Na の熱物性と同程度であることが分かった。

- (a) 密度: 温度依存性はほとんど認められず $2500 \sim 2560\text{ kg m}^{-3}$ であった
- (b) 比熱: ガラス転移温度 ($450 \sim 475^\circ\text{C}$) で極大値を示すものの, 400°C 以下で $0.95 \sim 1.17\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$ であった
- (c) 熱伝導率: ガラス転移温度以下で $0.96 \sim 1.1\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ であった
- (d) 粘性係数: 融点以上で $0.3 \sim 14\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった

謝 辞

本研究は, 文部科学省のエネルギー対策特別会計委託事業による委託業務として, 国立大学法人福井大学が実施した平成 25 年から平成 28 年度「ナトリウム冷却高速炉における格納容器破損防止対策の有効性評価技術の開発」の成果を含む。本報は福井大学から委託を受けて日本原子力研究開発機構が実施したものである。反応実験の実施には, ナトリウム安全・格納容器評価グループの清野裕グループリーダー, 運転技術支援課の渡辺智夫課長に有益な助言及

び多大な協力を頂いた。また化学分析では、株式会社コベルコ科研の川井隆夫博士の尽力に依るところが大きい。関係各位に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) T. Abram, S. Ion, *Energy Policy* **36**, 4323-4330 (2008).
- 2) 野田宏, 可児吉男, 日本原子力学会誌 **43**(9), 18-21 (2001).
- 3) 日本原子力研究開発機構, JAEA-Research 2006-042 (2006).
- 4) Generation IV International Forum, GIF-002-00 (2002).
- 5) V. P. Luster and K. F. Freudenstein, Proceedings of Technical committee meeting on evaluation of radioactive materials release and sodium fires in fast reactors, Ibaraki, Japan, Nov. 1996, 233-254 (1996).
- 6) M. Denman, J. LaChance, T. Sofu, G. Flanagan, R. Wigeland, and R. Bari, SAND2012-4260 (2012).
- 7) S. Ohno, H. Seino, and S. Miyahara, Proceedings of 2009 international congress on advances in nuclear power plants, Tokyo, Japan, May 2009, Paper 9110 (2009).
- 8) 畝本敏行, 高崎昭次, 岡本博雄, 橋本幸男, 荒川徹, 笹川幸雄, 加藤敬五, PNC TJ270, 82-02 (1982).
- 9) R. K. Hillard, HEDL-SA-1669 (1978).
- 10) J. A. Hassberger, R. K. Hilliard, and L. D. Muhlestein, HEDL-TME 74-36 (1974).
- 11) C. Casselman, *Nuclear Engineering and Design* **68**, 207-212 (1981).
- 12) S. Miyahara, K. Haga, and Y. Himeno, *Nuclear Technology* **97**, 212-226 (1992).
- 13) M. W. McCormick, L. D. Muhlestein, R. P. Coburn, and B. V. Winkel, HEDL-TME 80-57(1981).
- 14) Henry R. Westrich, Harlan W. Stockman, and Ahti Suo-Anttila, SAND 83-1502 (1983).
- 15) R. K. Hilliard, HEDL-SA-983 (1975).
- 16) R. P. Colburn, L. D. Mulestein, J. A. Hassberger, and A. J. Mahncke, Proceedings of the international meeting on Fast Reactor Safety Technology, Seattle, USA, 1979, IV, 2093-2099 (1979).
- 17) A. J. Suo-Anttila, SAND 83-7114 (1983).
- 18) L. D. Muhlestein and A. K. Postma, *Nuclear safety* **25**(2), 212-220 (1984).
- 19) O. Miyake, H. Seino, T. Takai, and H. Hara, Proceedings of international conference on design and safety of advanced nuclear power plants, Tokyo, Japan, 1992, 41.4-1-4-5, (1992).
- 20) M. Kawaguchi, D. Doi, H. Seino, and S. Miyahara, Proceedings of 23th international conference on nuclear engineering, Chiba, Japan, May 2015, ICONE23-1588 (2015).
- 21) M. Kawaguchi, D. Doi, H. Seino, and S. Miyahara, *Journal of nuclear science and technology* **53** (12), 2098-2107 (2016).
- 22) H. A. Wriedt, *Bulletin of alloy phase diagrams* **8**(3), 234-246 (1987).
- 23) T. C. Chawla and D. R. Pedersen, *Nuclear engineering and design* **88**, 85-91 (1985).
- 24) Malgorzata Ryś, *Investigation of thermodynamic properties of alkali metals in oxide systems relevant to coal slags*, PhD thesis, RWTH Aachen (2007).
- 25) John Frank Schairer and Norman Levi Bowen, *American journal of science* **254**(3), 159-195 (1956).
- 26) E. R. Segnit, *American journal of science* **251**(8), 586-601 (1953).
- 27) H. Doweidar, *Journal of non-crystalline solids* **194**, 155-162 (1996).
- 28) N. Zotov, *Journal of physics: condensed matter* **14**, 11655-11669, (2002)
- 29) K. C. Mills and M. Susa, NPL report DMM(A) **68**, National Physical Laboratory London (1992).
- 30) O. J. Foust, Sodium-NaK engineering handbook volume 1: sodium chemistry and physical properties, Gordon and breach, science publishers, inc., New York, London, Paris (1972).
- 31) R. Knoche, D. B. Dingwell, F. A. Seifert, and S. L. Webb, *Chemical Geology* **116**, 1-16 (1994).
- 32) T. Nentwig, A. Kondratiev, E. Yazhenskikh, K. Hack, and M. Muller, *Energy Fuels* **27**, 6469-6476 (2013).