ナトリウム冷却高速炉における ナトリウム-コンクリート反応機構に関する実験的研究*

菊地 晋^{*1}, 清野 裕^{*1}, 大野 修司^{*1}

Experimental Study on Sodium-Concrete Reaction Mechanism in Sodium-Cooled Fast Reactor

Shin KIKUCHI^{*1}, Hiroshi SEINO and Shuji OHNO

^{*1} Japan Atomic Energy Agency
4002 Narita, Oarai-machi, Higashi-ibaraki-gun, Ibaraki, 311-1393 Japan

For countermeasure against sodium leak, structural concrete is protected by steel liner in a sodium-cooled fast reactor (SFR). However, if considering severe and unexpected accidental condition such as breach of steel liner by intensive sodium leak, the reaction with liquid sodium and concrete potentially may occur. For the purpose of elucidating the mechanism of the sodium-concrete reaction in SFRs, kinetic study of the sodium (Na)-silica (SiO₂) reaction has been carried out by Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique. The Na-SiO₂ reaction temperature was identified from DSC curves. It was found that reactivity of Na-SiO₂ reaction is similar with the reaction between Na and aggregate of practical used concrete. Based on the measured reaction temperature, rate constant of Na-SiO₂ reaction was obtained. Thermal analysis results indicated that Na-SiO₂ reaction could occur under the elevated temperature in the timeframe of sodium-concrete reaction.

Key Words : Sodium-Cooled Fast Reactor, Sodium-Concrete Reaction, Reaction Kinetics, Thermal Analysis, Rate Constant

1. 緒 言

ナトリウム(Na)冷却高速炉では、Na が漏えいした場合の対策として、構造コンクリートを保護するため、鋼鉄製のライナを設けている。しかし、ライナが破損に至るような過酷な事故を想定した場合、液体 Na とコンクリートが直接接触し、Na-コンクリート反応が発生する可能性がある。Na-コンクリート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。このため、Na-コンクリート反応は格納容器の健全性の観点から重視すべき事象であり、当該事象における支配的な化学反応を特定することが極めて重要となる。我が国では、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玄武岩系もしくは硬質砂岩系コンクリート（シリカ系コンクリート）を原子力プラントに使用することが多い。このため、下記式(1)で示すような SiO₂ と Na との反応や下記式(2)に示すようなコンクリート中に含まれる水と Na との反応により生じる水酸化ナトリウム(NaOH)と SiO₂ との後続反応（下記式(3)）等が想定される。従って、これらの反応機構の解明が Na-コンクリート反応現象を把握する鍵となる。

* 原稿受付 2013 年 8 月 26 日

^{*1} 正員, (独) 日本原子力研究開発機構 (〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4002)
E-mail: kikuchi.shin@jaea.go.jp

現在、原子力機構では Na 冷却高速炉用の炉外事象進展解析コードとして CONTAIN/LMR コードを整備・開発している。同コードでは Na-コンクリート反応の化学反応モデル⁽¹⁾⁽²⁾を有しており、上記の総括反応を考慮している。しかし、既往の研究⁽³⁾において反応機構に関するモデルは提唱されているが、Na-コンクリート反応に適用可能な実験的知見が乏しいため、これらの反応機構が十分に解明されておらず、化学反応モデルの確立に至っていない。特に、炉外事象進展解析コードに導入可能なシリカ系コンクリートの反応動力学的な知見はなく、例えば、 SiO_2 と Na との反応において、石灰岩(CaCO_3)系コンクリートにおける CaCO_3 と Na との反応速度定数を参考値（反応障壁:251 kJ/mol, 頻度因子: $8.9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ）として使用している状況である。

そこで、本報ではシリカ系コンクリートにおける Na-コンクリート反応機構解明の第一段階として、珪酸ナトリウム(Na_2SiO_3)の生成によりコンクリートの浸食が想定される総括反応式(1)の Na- SiO_2 反応について、熱分析試験を実施し、反応性を確認するとともに反応速度定数を評価した。また、シリカ系コンクリートで実際に使用している骨材(aggregate; 主成分は SiO_2)と Na との反応を対象とした熱分析試験を実施し、Na- SiO_2 反応との比較評価を行った。さらに、反応生成物を同定することを目的に熱分析試験での反応後残渣物について、X 線回折法(XRD)を用いた化学分析を実施した。

2. 実験装置及び実験手法

熱分析試験には SETARAM/リガク社製の DSC（示差走査熱量測定）装置 DSC-111 を用いた。表 1 に試験条件を示す。試料容器は Na との耐反応性を考慮して、SUS304L 製で内径 5mm、深さ 76mm のものを用いた。基準物質(reference)は融点の高いアルミナ (Al_2O_3) を、試料(sample)側にはアルゴン (Ar) 雰囲気グローブボックス内で調整した約 2 mm 大の Na（純度 99wt%以上）とコンクリート構成成分である石英タイプの α - SiO_2 粉末（純度 99wt%以上）をそれぞれ用いた。試料の割合は総括反応式(1)のモル分率を参考に Na: $\text{SiO}_2=4:3$ とし、Na-骨材反応試験においても同様の条件とした。試験は室温から 1073 K まで昇温速度 3,5,7,10 K/min で昇温し、反応温度を測定した。また、ここで取得した反応温度に基づき Kissinger 法⁽⁴⁾を用いて反応速度定数を評価した。なお、Na- SiO_2 反応を対象とした試験を実施する前段階として融点、構造相転移、試料容器との反応性等を確認するため、Na 及び SiO_2 を個別に加熱する単体試験を実施した。

Table 1 Experimental conditions

	Unit	Na: SiO_2 / Na:aggregate
		Volume fraction 4:3
Pressure in reaction chamber	MPa	0.1
Na mass (sample)	mg	18.4
SiO_2 /Aggregate mass (sample)	mg	36.0
Al_2O_3 mass (reference)	mg	100.8
DSC crucible	—	Cylindrical, SUS304L (Inside Diameter:5mm / Depth:76mm)
Heating rate	K/min	3,5,7,10
Temperature range	K	Room temp. ~ 1073

3. 実験結果及び考察

図1にNa及びSiO₂の単体試験の代表例として、昇温速度5K/minにおける結果を示す。図1(a)より、約372 KにNaの融点に対応する吸熱ピーク(onset point)が確認できる。また図1(b)より、約845 KにSiO₂の構造相転移(α相→β相への転移)に対応する吸熱ピーク(onset point)が確認できる。なお、単体試験の結果、融点及び転移温度以外に有意なピークは認められず、NaまたはSiO₂と試料容器との反応は生じていないと推察される。

図2に昇温速度3,5,7,10 K/minにおけるNa-SiO₂反応の試験結果を示す。図2より、約372 KにNaの融点に対応する吸熱のピークとともに約773 Kを超えた温度域において大きな発熱ピークが確認できる。また、この発熱ピークは3~10 K/minと昇温速度の上昇に伴い約777~804 Kへとシフトした。熱化学データベース⁽⁵⁾から、総括反応式(1)は、この温度域で大きな発熱を伴うことが示されており、測定された温度はNa-SiO₂反応による反応温度であると推察される。

図3に昇温速度3,5,7,10 K/minにおけるNaと骨材を用いた反応試験の結果を示す。図3より、図2と同様に約372 KにNaの融点に対応する吸熱のピークが確認できる。また、約776~796 Kに大きな発熱ピークが見られ、図2と同様に3~10K/minと昇温速度の上昇に伴いこれらの発熱ピークは高温側にシフトした。発熱ピークの出現点は前述のNa-SiO₂反応の場合とほぼ一致していることから、骨材の主成分であるSiO₂との反応が顕著に現れたものと考えられる。過去にコンクリートに液体Naを接触させる反応基礎試験が実施されており、反応場が高温に維持される環境において、803 K以上で反応が急激に活性になることが確認されている⁽⁶⁾。図2及び図3で見られた反応温度は、過去の基礎試験で得られた反応開始点とほぼ一致していることから、比較的高温の反応場が維持される環境では、Na-SiO₂反応がNa-コンクリート反応現象に影響を与え得る反応の一つであると推定される。

(a) Sodium at heating rate of 5K/min

(b) Silica at heating rate of 5K/min

Fig.1 DSC curves of individual pure material

(a) Overall heat flow at heating rates of 3,5,7,10 K/min

(b) Heat flow around exothermic peaks

Fig.2 DSC curves of Na-SiO₂ reaction

(a) Overall heat flow at heating rates of 3,5,7,10 K/min

(b) Heat flow around exothermic peaks

Fig.3 DSC curves of Na-aggregate reaction

図4に昇温速度 5 K/min において、Na-SiO₂反応及びNa-骨材反応の熱分析試験を実施した後に試料容器より回収した残渣の化学分析結果を示す。図4より、いずれの反応においても、総括反応式(1)の反応生成物と推定される珪酸ナトリウム(Na₂SiO₃)が多く検出され、同反応式(1)が概ね進行したものと考えられる。その他に、Na₂SiO₃とSiO₂の副次的反応により生成したと考えられる同じ珪酸ナトリウム系の化合物であるNa₂Si₂O₅や試料容器の構成成分であるCrがNa中に溶出し、反応生成物を形成したと推定されるクロム酸化物(CrO₂)が少量確認された。なお、既往の知見から、Na環境におけるCrの溶出温度は約843~973K⁽⁷⁾⁽⁸⁾とされていることから、本測定で評価対象とした温度域770~800Kでは、試料容器から溶出したCrによる影響を受けていないものと考えられる。

(a) XRD pattern of Na-silica reaction

(b) XRD pattern of Na-aggregate reaction

Fig.4 XRD analysis

また、Na-SiO₂反応及びNa-骨材反応試験で取得した各昇温速度の反応温度を基に反応速度論的評価手法であるKissinger法⁽⁴⁾を用いて反応速度定数を評価した。図5にNa-SiO₂反応及びNa-骨材反応のKissingerプロットを示す。同プロットの傾きと切片より、下記式(4)に示すアレニウス型の1次反応速度定数における反応障壁 E_a と頻度因子 A を求めることができる。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

図5より、Na-SiO₂反応では反応障壁が231 kJ/mol、頻度因子が $7.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、773 Kにおける反応速度定数は $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 程度となった。また、骨材とNaとの反応についても、反応障壁は258 kJ/mol、頻度因子は $6.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、773 Kにおける反応速度定数は $2.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 程度となり、Na-SiO₂反応の時定数のオーダーと同程度であることを確認した。骨材とSiO₂の反応性に見られた若干の差異は、骨材に含まれる不純物の影響と考えられるため、炉外事象進展解析コードでは、理想系のNa-SiO₂反応に加え、不純物の影響を考慮した上で反

応モデルを構築する必要がある。なお、従来参考値として使用していた石灰岩系コンクリートの 773K における反応速度定数は $9.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ であり、今回の熱分析に基づく評価値が 1 桁以上大きいことから、Na-SiO₂ 反応ではコンクリートの浸食速度がより速くなる傾向になることが分かった。

以上の熱分析及び化学分析の結果を踏まえると、Na-SiO₂ 反応と Na-骨材反応の双方の反応性及び反応速度論的評価結果がほぼ一致していることから、シリカ系コンクリートと Na との反応において、高温の反応場が維持される場合、Na-コンクリート反応の時間スケール内に総括反応式(1)は発生し得ると考えられる。

Fig.5 Kissinger plots

4. 結 言

Na-SiO₂ 反応及び Na-骨材反応を対象とした熱分析試験を実施した結果、約 773 K 以上で発熱反応が生じることを確認した。また、化学分析の結果より総括反応式(1)における反応生成物と推定される Na₂SiO₃を確認した。さらに、反応速度定数を評価した結果、シリカ系コンクリートの場合では、従来参考値として使用していた石灰岩系コンクリートの数値よりも 1 桁以上大きく、コンクリートの浸食速度がより速くなることが予想される。今後、コンクリートに含まれる SiO₂ 以外の構成成分の影響等についても検討し、最終的に炉外事象進展解析コード CONTAIN/LMR の化学反応モデルに反映する予定である。

文 献

- (1) Suo-Anttila A. J., "SLAM-A Sodium-Limestone Concrete Ablation Model" ,*Nuclear Regulatory Commission Contractor report*, NUREG/CR-3379 :SAND83-7114 R7 (1983).
- (2) 中村秀治, "高速増殖炉におけるナトリウム・コンクリート反応に関する調査報告", 電力中央研究所 研究報告書 382016 (1982).
- (3) Zhang, B., Zhu, J., Shan, J. and Wang X., "Simulation of chemical kinetics in sodium-concrete interaction" ,*Nuclear Science and Techniques*, Vol.17 ,No.1 (2006) ,pp.53-60.
- (4) Kissinger, H. E., "Reaction kinetics in differential thermal analysis" ,*Analytical Chemistry*, Vol.29 (1957) , pp.1702-1706.
- (5) Chase, M. W. Jr., "JANAF Thermochemical Tables Third Edition Part II, Cr-Zr" ,American Institute of Physics, Inc., New York (1986).
- (6) 畠本敏行, 橋本幸男, 高崎昭次, 荒川徹, 横尾潤二郎, 笹川幸雄, 広井博, "ナトリウム-コンクリート反応基礎試験(2)" , *PNC Report*, PNC-TJ270 83-01 (1983).
- (7) Shaiu, B. J., Wu, P. C. S. and Chiotti, P., "Thermodynamics properties of the double oxides of Na₂O with the oxides of Cr, Ni and Fe" ,*Journal of Nuclear Materials*, Vol. 67 (1977) , pp.13-23.
- (8) Ukai, S., Yoshida, E., Enokido, Y. and Nihei, I., "Quantitative characterization on dissolution and deposition behavior of SUS316 stainless steel cladding constituents under flowing sodium in fast reactor, Material for nuclear reactor core applications" ,Paper 64, BNES, London (1987) , pp.341-348.