7-7 高速炉過酷事故時の化学反応挙動を評価する
－コンクリートとナトリウムの化学反応ダイナミクス－

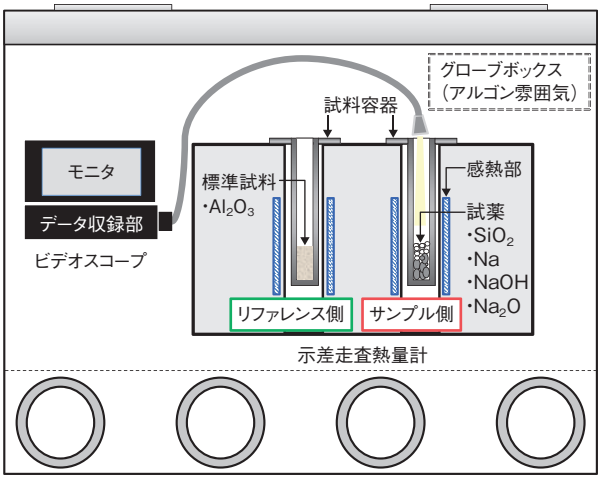

図 7-15　実験装置及び実験状況
ナトリウムーコンクリート反応時に想定される各反応の速度がどの程度速いかを把握するため、昇温速度を変えた熱分析を実施しました。反応中の試料表面をビデオスコープで観察できます。

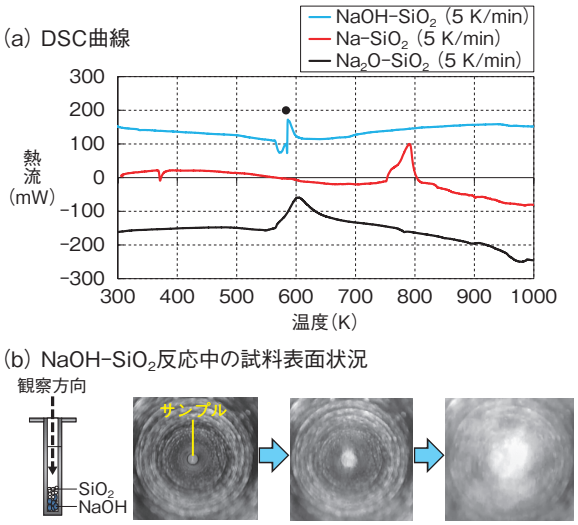

図 7-16　DSC 曲線の比較と反応中の観察結果
ナトリウムーコンクリート反応時に想定される各反応の熱分析を実施し、反応性を確認することができました。(a)の DSC 曲線から各反応の反応開始温度と速度論的挙動とともに、(b)のような反応中の試料表面状況を確認できました。

ナトリウム冷却高速炉では、冷却材であるナトリウム(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化学反応を防止するために、鋼製のライナを設けています。しかし、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ことが懸念されます。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が発生することから、これらの化学反応挙動を評価することが重要になっています。

このため、これまでに国内外で様々な実験研究が行われ、本反応に関するデータが取得されてきましたが、複雑な現象であることから十分に反応機構を解明するには至っていません。そのため、化学反応動力学的観点から支配的な化学反応を特定し、機構論的に評価できる手法を構築しています。そこで、反応挙動の基礎的な情報を得るために構造コンクリートの主成分の一つであるシリカ（SiO_2）と Na の反応を対象とした熱分析を実施し、得られたデータより速度論的挙動を評価しました。熱分析では、化学的に活性な Na を扱うため、アルゴン雰囲気のグローブボックスに設置した示差走査熱量計（DSC）装置を使用しました（図 7-15）。サンプルとして、Na 若しくは副次的な反応で生成する水酸化ナトリウム（NaOH）や酸化ナトリウム（Na_2O）と SiO_2 とを混合させたものを用い、昇温速度 3 ～ 10 K/min で最大 1073 K まで加熱しました。図 7-16(a) は、SiO_2 と Na 若しくは Na 化合物との反応に対する DSC 曲線の比較を示したものです。この結果から、NaOH あるいは Na_2O と SiO_2 の反応は、いずれも約 600 K 以下で開始していますが、NaOH-SiO_2 反応では NaOH の融解（約 583 K）直後に NaOH 融液と SiO_2 の固液反応によるものと思われる急激な発熱ピーク（●）が出現し、劇的な反応速度論的挙動が示されるとともに、容器からの試料の噴出が観察されました（図 7-16(b)）。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考えられます。一方、Na-SiO_2 反応の反応開始温度は、NaOH あるいは Na_2O と SiO_2 の反応に比べて 100 K 以上高い温度を示し、NaOH と SiO_2 の反応に比べて比較的緩やかな速度論的挙動により反応が進行するものと考えられます。昇温速度 3 ～ 10 K/min に変化させた試験結果から、Na-SiO_2 反応と Na_2O-SiO_2 反応では、昇温速度の増大とともに反応開始温度のピークが高温側にシフトする速度論的特徴が見られたため、速度論的評価手法により活性化エネルギーを求めました。その結果、Na-SiO_2 反応は約 231 kJ/mol、Na_2O-SiO_2 反応は約 106 kJ/mol となり、Na-SiO_2 反応は Na_2O-SiO_2 反応よりも相対的に遅い傾向にあることが分かりました。なお、NaOH-SiO_2 反応は、上述のとおり、他の反応よりも劇的に速いことを確認し、同反応が支配的な反応機構であるとの見通しが得られました。

今後は、SiO_2 以外のコンクリートの主成分と Na 若しくは Na 化合物の反応挙動を把握するための試験を進め、これらの化学反応挙動を機構論に評価できる反応挙動評価手法を構築していく予定です。

本研究は、広島大学との共同研究「平成 26 年度化学反応速度論解析による化学反応メカニズムの解明研究」、「平成 27 年度ナトリウムーコンクリート反応の速度論に関する研究」、「平成 28 年度ナトリウムーコンクリート反応機構に関する研究」の成果の一部です。

●参考文献
菊地晋ほか, 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, 熱測定, vol.43, no.1, 2016, p.11-18.
Kikuchi, S. et al., Thermal Behavior of Sodium Hydroxide-Structural Concrete Composition of Sodium-Cooled Fast Reactor, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol.131, issue 1, 2018, p.301-308.