

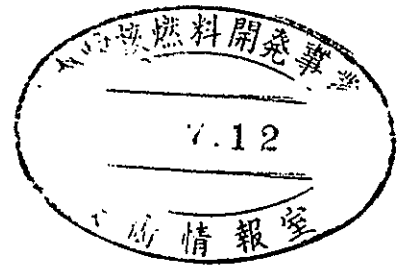
⌋
#J270 78-01

配布限定

本資料は2003年2月10日付で
登録区分変更する。 [技術展開部技術協力課]

蛇紋岩コンクリートと高温ナトリウム
との反応確認試験報告書

1978年2月



日本曹達株式会社

本資料は、核燃料サイクル開発機構の開発業務を進めるために作成されたものです。したがって、その利用は限られた範囲としており、その取扱には十分な注意を払ってください。この資料の全部または一部を複写・複製・転載あるいは引用する場合、特別の許可を必要としますので、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)



配 布 限 定

T # J 2 7 0 7 8 - 0 1

1 9 7 8 年 2 月 2 7 日

蛇紋岩コンクリートと高温ナトリウム
との反応確認試験*

加 藤 敬 五 岩 森 優 範**

岡 本 博 雄 折 井 清 司**

要 旨

この報文はコンクリートと高温金属ナトリウムとの反応について記す。
主たる試験試料として蛇紋岩コンクリート、比較試料としてセメントペースト
蛇紋岩、二種類の普通コンクリートを使用した。

反応は熱重量分析法、示差熱分析法、反応試験等により研究した。

蛇紋岩コンクリートは蛇紋岩とペーストをミックスした TGA 曲線を持ち、
全減量は試料重量の約 17% であつた。また金属ナトリウムと蛇紋岩コンクリ
ートの反応の DTA 曲線は約 490° と約 550°C に二種類の発熱ピークを示
した。

反応試験では、蛇紋岩コンクリートとナトリウムを 400°C で 5 時間反応さ
せた時、水素発生反応が起るがその骨組は破壊されず、コンクリートの機能は
損われなかつた。

しかし、550°C で 5 時間反応させた時は、水素発生反応が起るのみならず、
ナトリウムはその骨組と反応して完全に分解した。

この反応は短時間に起ると推定された。

* 本報告書は、日本曹達株式会社か動力炉核燃料開発事業団の委託に
より実施した研究の成果である。

** 日本曹達株式会社二本木工場



Not for Publication

T#J 270 78-01

27 February, 1978

The reaction test between the serpentine concrete and hot sodium

Seiji Orii, Masanori Iwamori

Keigo Kato, Hiroo Okamoto

Abstract

This report describes about the reaction of concrete with hot molten metallic sodium.

The serpentine concrete was used as a main test sample, and the cement paste, the serpentine rock, and two kinds of conventional concrete were used as the reference.

The reaction was studied by means of thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), reaction test, and others.

The TGA curve of the serpentine concrete equaled the sum of the ones of the serpentine rock and the cement paste. It lost about 17% of weight by heating.

Its DTA curve showed two exotherm peaks at about 490 °C and 550 °C.

When the serpentine concrete was treated with sodium for 5 hours at 400 °C, hydrogen generation reaction occurred, but its matrix was not destroyed. But when it contacted with sodium for 5 hours at 550 °C, not only hydrogen generation, but matrix damage was observed, test piece being perfectly destroyed. This reaction seemed to be completed in short term.

* Work performed under contracts between Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp. and Nippon Soda Co. Ltd.,
* Nippon Soda Co. Ltd., Nihongi Factory

目 次

	ページ
和 文 要 旨	1
英 文 要 旨	2
目 次	3
図 表 目 次	4
I) ま え が き	6
II) 試 験 材 料	7
II - 1) コ ン ク リ ー ト 試 料	7
II - 2) 金 属 ナ ト リ ウ ム	9
III) 実 験	11
III - 1) 熱 天 秤 測 定	11
III - 2) 示 差 熱 分 析 測 定	16
III - 3) 高 温 ナ ト リ ウ ム と の 反 応 試 験	23
III - 4) 熱 シ ョ ッ ク 耐 性 試 験	46
III - 5) 熱 伝 導 度 測 定 実 験	47
IV) 総 括	55
謝 辞	66
参 考 文 献	67

図 表 目 次

	ページ
図 1	ペーストの T G A 曲線 13
図 2	蛇紋岩コンクリートの T G A 曲線 14
図 3	蛇紋岩の T G A 曲線 14
図 4	プレーンの T G A 曲線 15
図 5	No. 8 の T G A 曲線 15
図 6	ペーストと N a 反応の D T A 曲線 19
図 7	蛇紋岩コンクリートと N a 反応の D T A 曲線 1
図 8	蛇紋岩コンクリートと N a 反応の D T A 曲線 2
図 9	蛇紋岩と N a 反応の D T A 曲線 1
図 10	蛇紋岩と N a 反応の D T A 曲線 2
図 11	プレーンと N a 反応の D T A 曲線 21
図 12	No. 8 と N a 反応の D T A 曲線 1
図 13	No. 8 と N a 反応の D T A 曲線 2
図 14	反応容器 25
図 15	高温ナトリウム反応試験装置 26
図 16	G, O 試料導入装置 27
図 17	金属ナトリウムとペーストの反応 (a t 4 0 0 ° C) 37
図 18	金属ナトリウムとペーストの反応 (a t 5 5 0 ° C) 38
図 19	金属ナトリウムと蛇紋岩の反応 (a t 4 0 0 ° C) 39
図 20	金属ナトリウムと蛇紋岩の反応 (a t 5 5 0 ° C) 40
図 21	金属ナトリウムと蛇紋岩コンクリートの反応 (a t 4 0 0 ° C) 41
図 22	金属ナトリウムと蛇紋岩コンクリートの反応 (a t 5 5 0 ° C) 42
図 23	金属ナトリウムとプレーンコンクリートの反応 (a t 5 5 0 ° C) 43
図 24	金属ナトリウムと No. 8 コンクリートの反応 (a t 5 5 0 ° C) 44
図 25	熱伝導度測定容器 48
図 26	熱伝導度測定装置 49
図 27	蛇紋岩コンクリート内の温度変化 (5 0 0 ° C N a プール実験 1) 50
図 28	蛇紋岩コンクリート内の温度変化 (5 0 0 ° C N a プール実験 2) 51
図 29	蛇紋岩コンクリート内の温度変化 (3 0 0 ° C N a プール実験 1) 52
図 30	蛇紋岩コンクリート内の温度変化 (3 0 0 ° C N a プール実験 2) 53
図 31	蛇紋岩コンクリート内部の温度分布 (N a 注入后 1 5 0 分) 54

	ページ	
表 1	コンクリートデータ表	10
表 2	原子炉被ナトリウム品質成績表	10
表 3-1	コンクリート試料の反応前後の重量、寸法 及び反応後の外観に関するデータ	35
表 3-2	コンクリート試料の反応前後の重量、寸法 及び反応後の外観に関するデータ(続き)	36
表 4	試験体反応前後分析表	45
表 5	熱ショック耐性試験結果	47 46
写真 1	蛇紋岩コンクリート反応前	57
写真 2	蛇紋岩反応前	57
写真 3	蛇紋岩コンクリート 400℃反応 1	58
写真 4	蛇紋岩コンクリート 400℃反応 2	58
写真 5	蛇紋岩コンクリート 550℃反応 1	59
写真 6	蛇紋岩コンクリート 550℃反応 2	59
写真 7	ペースト 400℃反応 1	60
写真 8	ペースト 400℃反応 2	60
写真 9	ペースト 550℃反応 1	61
写真 10	ペースト 550℃反応 2	61
写真 11	蛇紋岩 400℃反応 1	62
写真 12	蛇紋岩 400℃反応 2	62
写真 13	蛇紋岩 550℃反応 2	63
写真 14	プレハン 550℃反応	64
写真 15	№8 550℃反応	64
写真 16	蛇紋岩コンクリート 600℃熱ショックテスト 1	65
写真 17	蛇紋岩コンクリート 600℃熱ショックテスト 2	65

I ま え が き

蛇紋岩コンクリートは、優秀な中性子しゃへい能を有するため原子炉のしゃへい材として有監視され、実際に一部ではすでに使用されている。

一方高速増殖炉においては一般に熱媒体として金属ナトリウムが用いられる事は衆知の事実である。

金属ナトリウムは活性な金属であり、また原子炉の放射能の関係もあつて、高速増殖炉においては金属ナトリウムが系外に漏洩しないよう、十分な防止策が施されている。

しかし、確率は低いがしゃへい材と熱媒体の金属ナトリウムが接触する事が考えられないわけではなく、そのような事故も起りうると考えねばならない。

本研究では高速増殖炉におけるこのような事故、すなわち高温ナトリウムとしゃへい材の蛇紋岩コンクリートの接触を想定して、両者の反応を、熱天秤測定、示差熱分析、高温ナトリウムと蛇紋岩コンクリートの反応確認試験等により調べ、事故時の基本的なデータを得る事を目的とした。

II 試験材料

II-1 コンクリート試料

実験用の試料としてはペースト、蛇紋岩、蛇紋岩コンクリート、プレーンコンクリート、№8コンクリート、熱伝導度測定用蛇紋岩コンクリート試料の6種類を用いた。

以下にその製法を述べる。

1. ペースト試料

① 材料

セメント アサノ普通ポルトランドセメント

② 製法

所定の割合の水とセメントを50ℓの鉄製容器に入れ、ハンドミキサーにより3分間攪拌し、この混和物を1000ℓ×200hの鉄製コンクリート型に流し込み成型した。

成型したペーストは温度21℃湿度80%の養生室に移し91日間空気養生を行った。

材令1日で脱枠し、材令28日でコンクリートカッターで切斷し、1000ℓ×100hの試料とした。

切斷面は研磨機で研磨した。

配合比を表1に示す。

2. 蛇紋岩試料

動燃より支結された蛇紋岩塊をそのまま使用した。

1個当り重量は約100～180gである。

3. 蛇紋岩コンクリート試料

① 材料

セメント アサノ普通ポルトランドセメント

蛇紋岩粗骨材 20～10mmのものと10～5mmのものを6：4の
比率で混合

蛇紋岩細骨材 5mm以下のものを使用

② 製法

100ℓコンクリートミキサーに少量の所定の割合の材料を入れて混和して「棄て練り」を行った後に所定の割合の材料を約50ℓ入れて3分間「本練り」を行った。

本練りの後バットにコンクリート混和物を移し、ただちにスコップですき返しを行い、スランプ他、空気量の測定を行った。

その後1000ℓ×200hの鉄製コンクリート型に混和物を注ぎ突き棒で突き固めて成型した。成型したコンクリートは温度21℃湿度80%のコンクリート養生室に移し、91日間空気養生を行った。

材令 1 日で脱砕し材令 28 日でコンクリートカッターで中央部から切断し
100φ×100h の試料とした。

切断面はコンクリート研磨機で研磨した。

表 1 に材料の混合比、測定データを示す。

4. プレーン試料

(1) 材 料

セメント アサノ普通ポルトランドセメント

粗骨材 富士川及鬼怒川産のものを 7 : 3 に混合

細骨材 富士川産

(2) 製 法

粗骨材、細骨材として蛇紋岩の代りに天然骨材を用いる以外、蛇紋岩コン
クリート試料と同じ方法で作製した。

表 1 に混合比及び関連データを示す。

5. №8 試料

(1) 材 料

セメント アサノ普通ポルトランドセメント

粗骨材 富士川及鬼怒川産のものを 7 : 3 に混合

細骨材 富士川産

混合剤 日置マスタービルダース製 ポゾリス №8

(2) 製 法

混合剤としてポゾリス №8 が混入されている以外 4 のプレーン試料とまっ
たく同じ方法で作製した。

表 1 に混合比、関連データを示す。

6. 熱伝導度測定用蛇紋岩コンクリート試料

(1) 材 料

セメント アサノ普通ポルトランドセメント

蛇紋岩粗骨材 20～10mm のものと 10～5mm のものを 6 : 4 の
比率で混合

蛇紋岩細骨材 5mm 以下のものを使用

(2) 製 法

完成した熱伝導度測定用蛇紋岩コンクリート試料を図25に示す。

3の蛇紋岩コンクリート試料の時、練った蛇紋岩コンクリート混和物の一部をこの熱伝導度測定用蛇紋岩コンクリート試料とした。

従つて配合割合、測定データは3の蛇紋岩コンクリート試料のそれとまったく同じである。

図25にみられる試料中央の金属ナトリウムプール用穴は硬質塩化ビニール製の円筒型の型枠をフランジにボルト締めしてとめてこの型枠と鉄容器の間にコンクリート混和物を注入して作つた。

コンクリート混和物注入後すぐ突き棒で突き固め、続いてテーブルバイブレーターで振動し成型した。

成型後、温度21℃湿度80%の養生室に移し、91日間空気養生を行つた。

中央部の金属ナトリウムプール用の型枠は初令1日で脱枠した。

II 2. 金属ナトリウム

ここでは金属ナトリウムとしてすべての実験に日管R、G品を使用した。

分析値を表2に示す。

表 1 コンクリートデータ表

名 称	水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	セメント量 (Kg/m ³)	水 (Kg/m ³)	細骨材量 (Kg/m ³)	粗骨材量 (Kg/m ³)	スランブ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (at 91日) (Kg/cm ²)	混和剤	
										種 類	使用量
蛇紋岩コンクリート	50	54	400	200	911	774	7.0	3.2	—	—	—
	50	54	400	200	911	774	7.2	3.1	475	—	—
ベースト	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
プレーンコンクリート	54.3	40	300	163	770.7	1160.5	8.5	2.2	403	—	—
№8コンクリート	49.3	38	300	148	727.7	1190.9	8.3	3.7	459	ポゾリス №8	セメントの 0.25%

練り上り温度 21 ~ 22℃

養生室温度 21℃

湿度 80%

コンクリート試料は材令1日で脱模，材令28日で切断

表 2. 日曹原子炉級 (R.G.) ナトリウム分析表 (単位 PPM)

項 目	C	O	H	K	Li	Ca	Cl	Cd	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mg	Al	Mo	Cu	B	U	Co
動燃 規格	<30	<30	<5	<1000	<10	<10	<30	<5	<10	<1	<20	<5	<1	<20	<10	<1	<10	<4	<0.05	—
日曹 保証値	<10	<10	<1	<300	<7	<7	<10	<3	<7	<0.7	<1	<3	<0.7	<10	<7	<0.7	<7	<0.5	<0.05	—

Ⅱ 実 験

Ⅱ-1 熱天秤測定

1. 装置および測定条件

熱天秤 島津製作所製 熱重量測定装置 TGA-30

制御部 島津製作所製 制御増幅部 DT-20B

レコーダー 島津製作所製 2ペンレコーダー R-22

試料 蛇紋岩、蛇紋岩コンクリート、ペースト、プレーンコンクリート
No.8コンクリート

試料量 15~20 mg

測定雰囲気 空気

測定温度範囲 常温~900℃

使用セル 白金

温度上昇速度 10℃/min

2. 操 作

上記の試料をめのう乳鉢中で粉碎し、セルに15~20mgを直示天秤で秤りとり上記の条件で測定した。

3. 結果および考察

① ペースト

ペーストについて得られた結果の例を図1に示す。

ペーストは加熱が始まるとすぐに水分と思われる減量が始まり最初速く徐々にその速度を緩めながら約470℃に達する。

この温度までにその試料重量の約16.5%の減量が起る。

約470℃を過ぎて約500℃までの約30℃の間に急激な減量が起り、この間に試料重量の約2.5%を失う。

500℃を過ぎると減量はゆつくりとなり徐々にその速度を緩めながら約720℃を過ぎるとほとんど一定に近くなる。

室温から~~500~~⁹⁰⁰℃までに試料重量の約24%の重量を失う。

これは分析の灼熱減量の値にはほぼ一致する。(表4参照)

② 蛇紋岩

蛇紋岩について得られた結果の例を図3に示す。

蛇紋岩は40℃近辺から遊離水の放出が始まりゆつくりした一定の速度で550~600℃まで続く。

この温度までに試料重量の約1.5%の遊離水が放出される。

この温度を過ぎると急速に減量速度が速くなり、結晶水の放出と推定される減量が観測される。

この減量は790~810℃まで続いて、この間に試料重量の約12%の結晶水が放出されるが結晶水の分離開始温度、終了温度ともに減量速度の変化が滑らかであるのではつたりしない。

結晶水の放出後はゆつくりした減量が観測される。
常温から900℃までに約15%の減量が観測される。
これは分析値の灼熱減量に比して約0.5%多い。

③ 蛇紋岩コンクリート

蛇紋岩コンクリートについて得られた結果の例を図2に示す。
蛇紋岩コンクリートの減量曲線はペーストと蛇紋岩のそれをミックスしたものである。

加熱開始後、蛇紋岩の遊離水とペーストの水分の減量が約470℃まで続く。

この温度までに約5%の重量減が観測される。

470～485℃の間でペーストで見られた急速な減量が見られ試料重量の約0.5%が減少する。

減量終了の温度がペーストの場合より低いのは蛇紋岩コンクリート中のペースト含量が約20%しかないためであろう。

485℃を過ぎると減量はゆつくりとなるが550～600℃にかけて急速にその速度を速め、蛇紋岩の結晶水の放出が観測される。

この間に試料重量の約10%が減量する。

この減量は790～810℃で終了しその後は900℃までゆつくり減量する。

試料の全減量は約17%であつて分析値の灼熱減量によく一致する。

④ プレーンコンクリート、No.8コンクリート

プレーンコンクリートとNo.8コンクリートについて得られた結果の例を図4、5に示す。

プレーンコンクリートおよびNo.8コンクリートの減量曲線は同じであつてそれらはコンクリート中のペーストの減量曲線にほぼ同じである。

すなわちこれらのコンクリート中の粗骨材、細骨材には加熱されて減量する物質（主に水）はほとんど含まれていないと考えられる。

全減量は約8%である。

混和剤による影響はほとんどない。

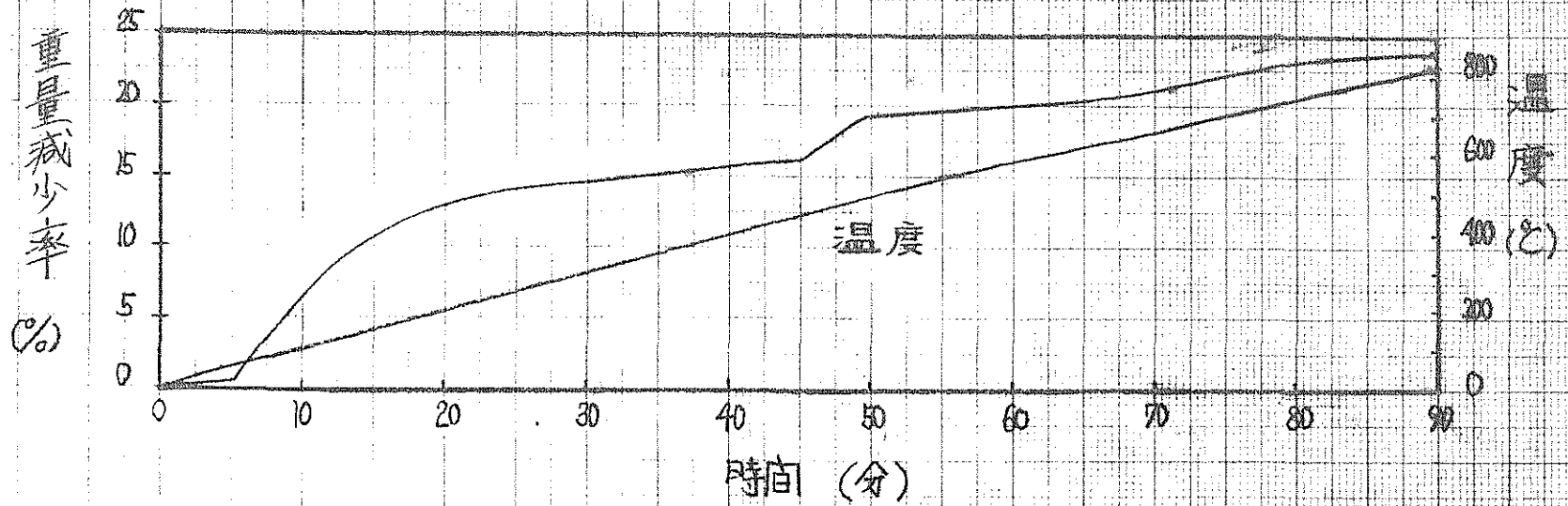


図 1 パーストのTGA曲線

重量減少率 (%)

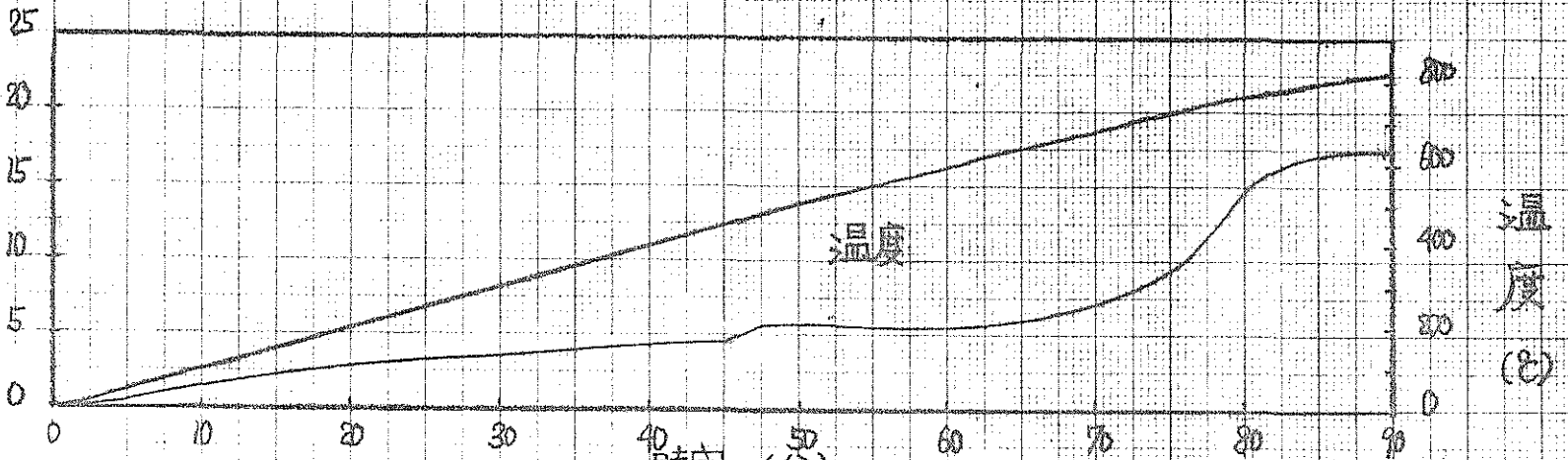


図2 蛇紋岩イングリートのTGA曲線

重量減少率 (%)

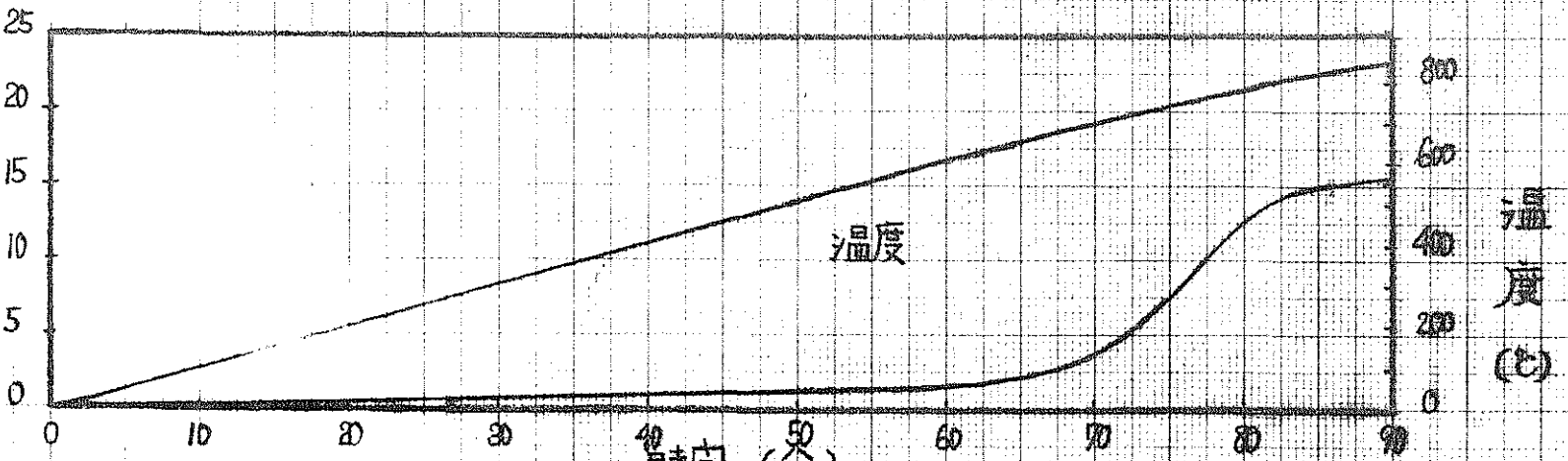


図3 蛇紋岩のTGA曲線

重量減少率 (%)

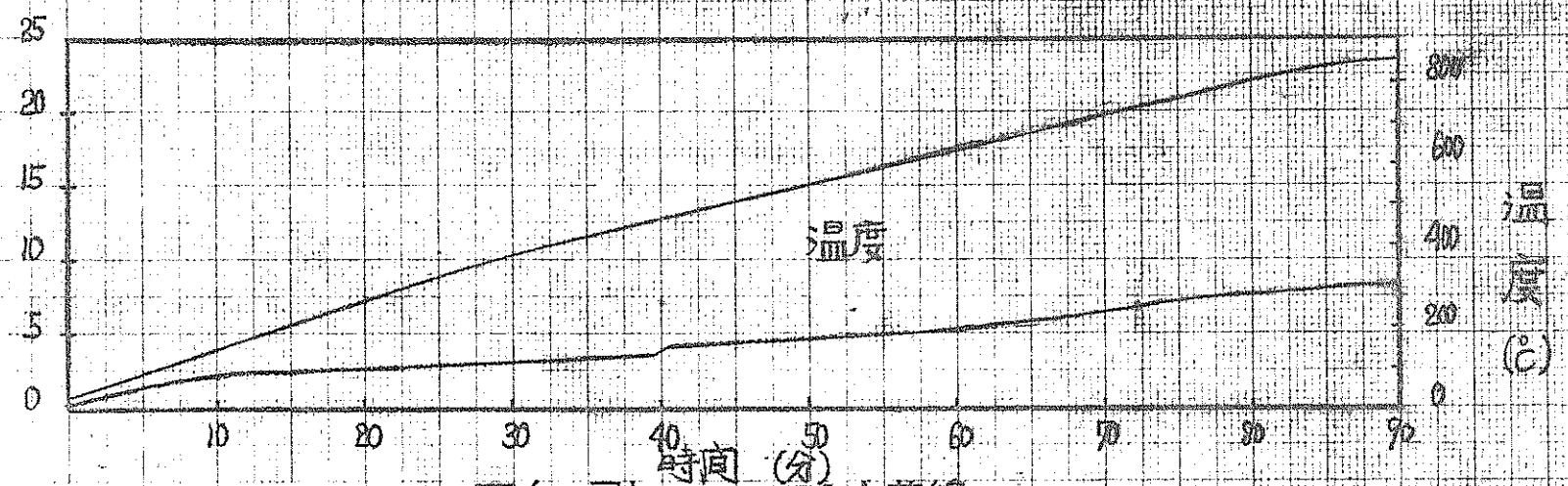


図4 フレーンのTGA曲線

重量減少率 (%)

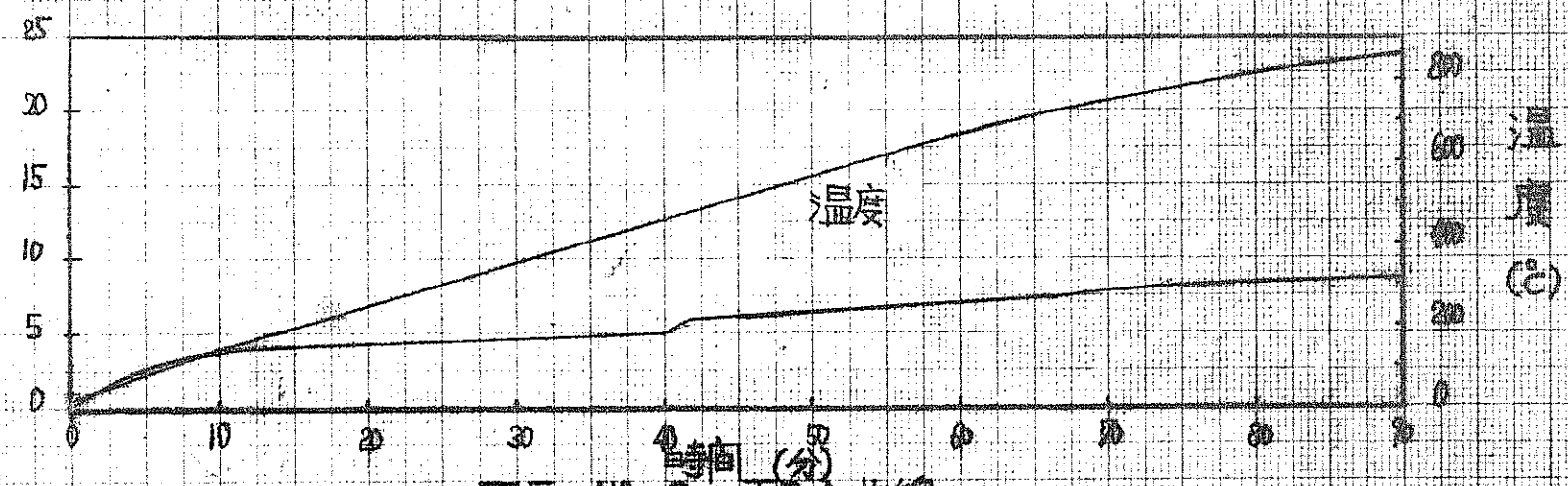


図5 NO. 8のTGA曲線

■ 一 2 示差熱分析測定

1 装置及び実験条件

示差熱分析装置	}	D T A 試料容器	島津製	M D H-20
		制御増幅部	島津製	D T-20B
		記録計	島津製	R-22
使用セル		白金		
試料		ペースト、蛇紋岩、蛇紋岩コンクリート プレーンコンクリート、No.8コンクリート		
試料量	}	試料	5~10 mg	
		ナトリウム量	10~15 mg	
		α - Al_2O_3	20~25 mg (対照用)	
測定雰囲気		Ar (10 ml/min)		
昇温速度		10 °C/min		

2 操 作

予めすり合せつきの秤量ビンに白金セルを入れて精秤してから N_2 ガスを満たしたシールボックスに移して金属ナトリウムの表面酸化物を除去したものを少量セルに採り秤量ビンに密せんしてから重量を精秤して再びシールボックスに移し少量の試料粉末をセルに加えて密せん後、精秤してから、秤量ビンより取出し手早く装置にセットし Ar ガスを 50 ml/min で 30 分間試料容器内をパージして後 10 ml/min に Ar ガスを減らして測定を行った。
なお、試料は予めめらばちで粉砕して用いた。

3 結果および考察

示差熱分析の結果は必ずしも再現性のある正確なデータが得られなかつた。これは示差熱分析においては粉末となして両者を常に接触させる事が必要であるが、金属ナトリウムは粉末にする事は困難であり、またその表面が極めて容易に酸化されるので、接触状態を常に保つ事が困難であるためと思われる従つて定量的な取扱いは困難であるのでここでは定性的に言及するにとどめる。以下各試料別に反応を示す。

① ペーストと金属ナトリウムの反応

図 6 にペーストと金属ナトリウムの反応の示差熱分析のチャートを示す。加熱開始直後に現れるゆつくりした発熱 A はおそらく金属ナトリウムと遊離水によるものと思われる。

発熱 A の後に現れる吸熱ピークは金属ナトリウムの融解による。

また吸熱 C、発熱 D は金属ナトリウムのみを示差熱分析のチャートにも同様に現れる事から白金セルと金属ナトリウムとの相互作用によると思われる。

発熱ピーク E がペーストと金属ナトリウムの反応と思われる。

反応の種類は、はつきりしないが前章の熱天秤測定の時ペーストやコンクリートについて得られた約 470 °C から始まる急激な重量減とほぼ温度は一致

しているから水分とナトリウムの反応とも考えられる。

しかし熱天秤測定の結果ではこの発熱ピーク E の前にすでに試料重量の約 16.5% の水分が蒸散しているはずであつて、それでも水分とナトリウムのピークは得られていないのでそのようには考えにくい。

熱天秤測定時の 470℃ から得られる急激な重量減はその特性から考えてペーストの結晶水の散失と考えてよいと思われる。

すなわちこの温度よりペースト骨格が破壊される。

その結果、金属ナトリウムあるいはその化合物（水酸物や酸化物）と反応するのかもしれない。

R, E, Witkowski らはマグネタイトコンクリート、砂、標準コンクリート、ポルトランドセメントペーストと金属ナトリウムを示差熱分析してそれぞれ 464℃、538℃、634℃、576℃ に単一発熱ピークをもつチャートを得ている。

彼らは砂、標準コンクリート、ポルトランドセメントペーストについて反応を次のように推定している



著者らの得たピークは 480℃ より始まり 490℃ にピークを持つので彼らの得た結果 576℃ とはかなり異つている。

彼らの実験では 1000mg の金属ナトリウムと 200mg の試料をニッケルセルに密閉して用いており著者らの金属ナトリウム 10~15mg、試料 5~10mg とかなり量的に異なるので生成する水酸物や酸化物の金属ナトリウム中の濃度がかなり異なる事が考えられる。

著者らの得たピークは酸化物、水酸化物によるペーストの浸食とも考えられる。

次項で述べる蛇紋岩においてもこのピークは観察されたのでこの考えは可能性が大きい。

② 蛇紋岩と金属ナトリウムとの反応

蛇紋岩と金属ナトリウムとの反応の示差熱分析のチャートを図 9、10 に示す。

蛇紋岩と金属ナトリウムの示差熱分析のチャートは二つの発熱ピークを持つ。

しかしこの両者は同時に現れる事はなく別々に出現する。

すなわちある時には図 9 のピークがある時には図 10 のピークが現われ両者が同時に現われるチャートは得られなかつた。

図 9 の示したチャートのピークはペーストで見られたピークとほぼ一致した。

一方図 10 に示したチャートのピークは約 530℃ 近辺より始まる。

この温度は蛇紋岩の結晶水の放出温度に近い値であるので、蛇紋岩の結晶水と金属ナトリウムの反応の可能性がある。

③ 蛇紋岩コンクリートと金属ナトリウムとの反応

蛇紋岩コンクリートと金属ナトリウムとの反応の示差熱分析について得られた二つの発熱ピークを図7と図8に示す。

蛇紋岩と金属ナトリウムとの反応と同様にこれらのピークも同時に現れなかつた。

また、これらのピークは蛇紋岩と金属ナトリウムとの反応のそれとほぼ一致した。

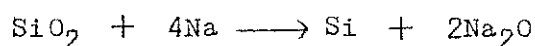
④ プレーンコンクリートと金属ナトリウムとの反応

プレーンコンクリートと金属ナトリウムとの反応の示差熱分析のチャートを図11に示す。

620℃から始まつて640℃をピークとする発熱ピークが得られた。

この値はR, B, Witkowskiらによつて標準コンクリートと金属ナトリウムについて得られた発熱ピーク(634℃)ときわめて近い。

彼らはこの反応を次のように推定している。



⑤ №8コンクリートと金属ナトリウムとの反応

№8コンクリートと金属ナトリウムとの反応の示差熱分析のチャートを図1213に示す。

図12に見られる発熱ピークはペーストに見られるピークとほぼ一致する。

一方図13に見られる発熱ピークはプレーン試料について得られた発熱ピークに一致する。

これら二つのピークは同時に得られなかつた。

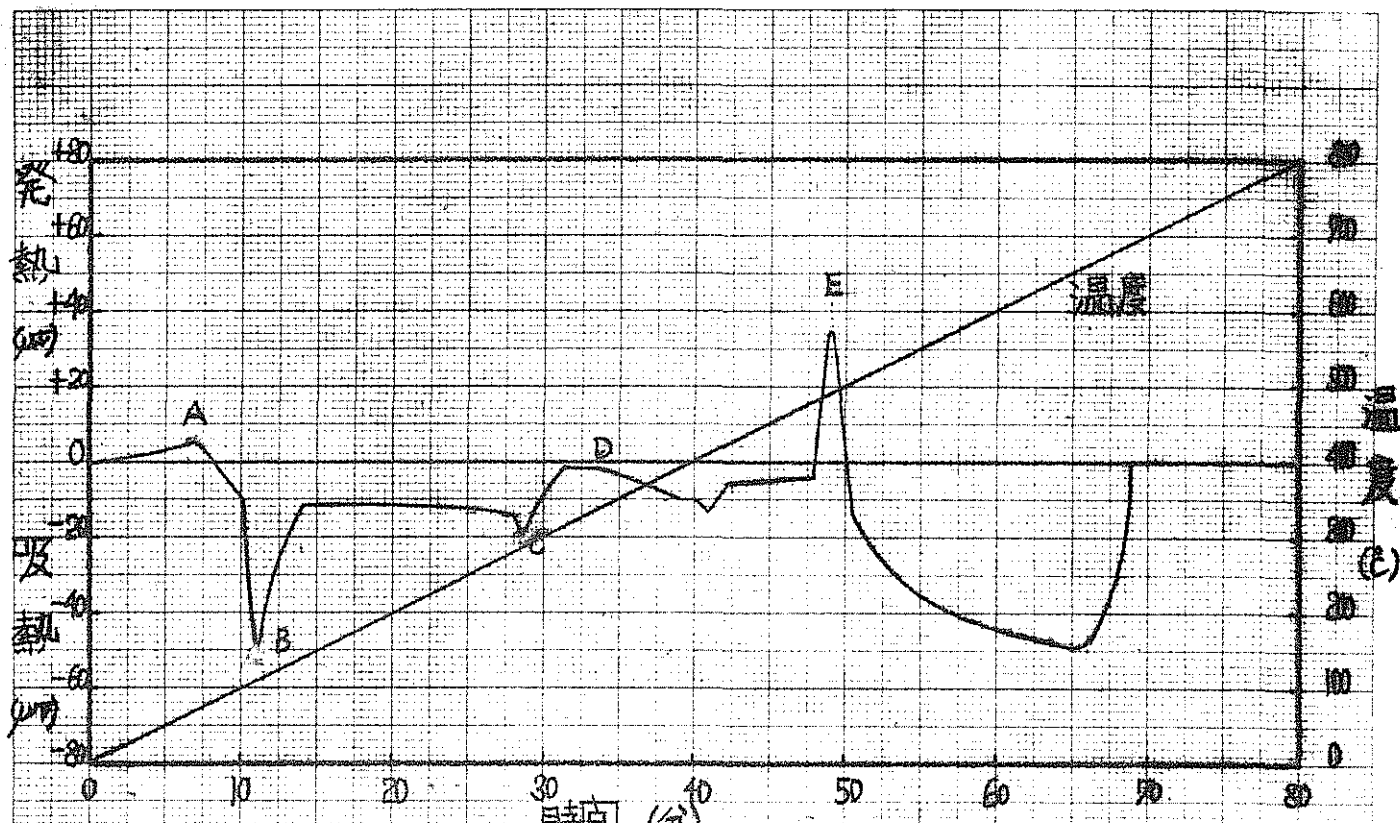


図6 プラスターとNO反応のDTA曲線

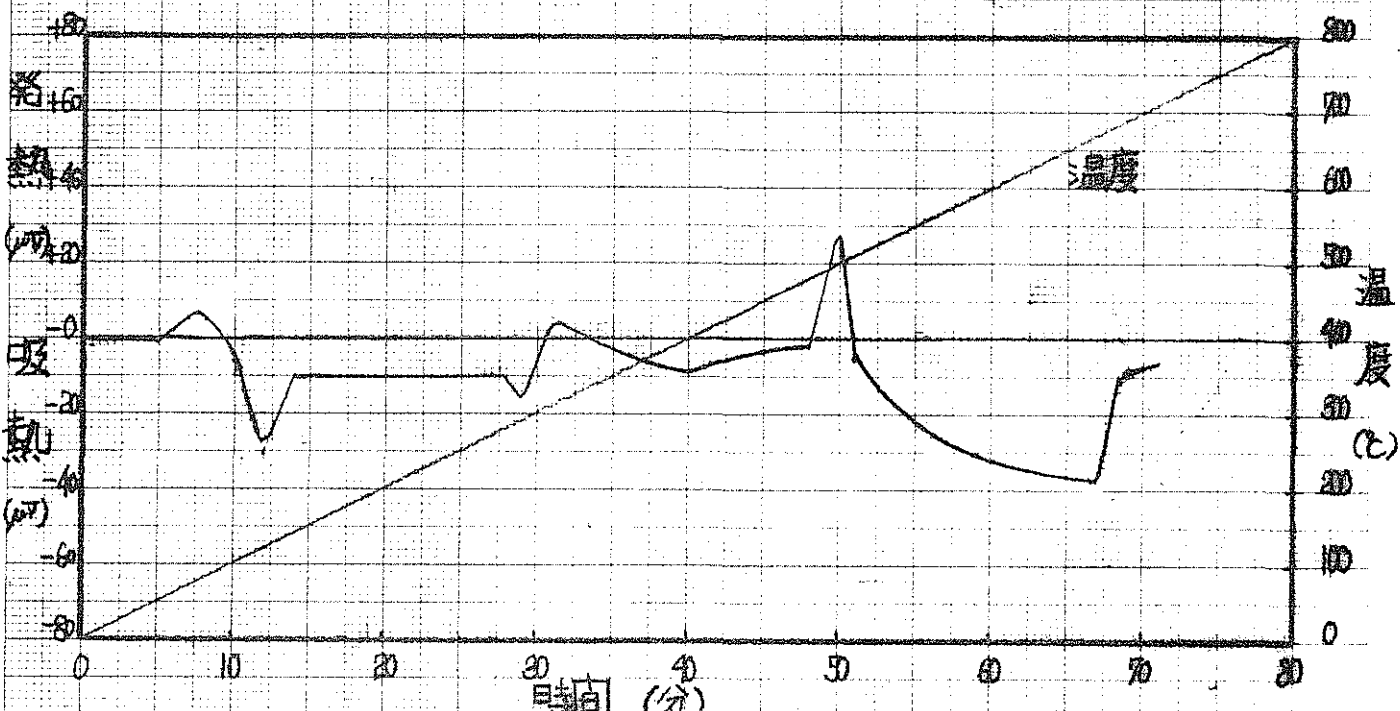


図7 乾練済コンクリートとNO反応のDTA曲線 I

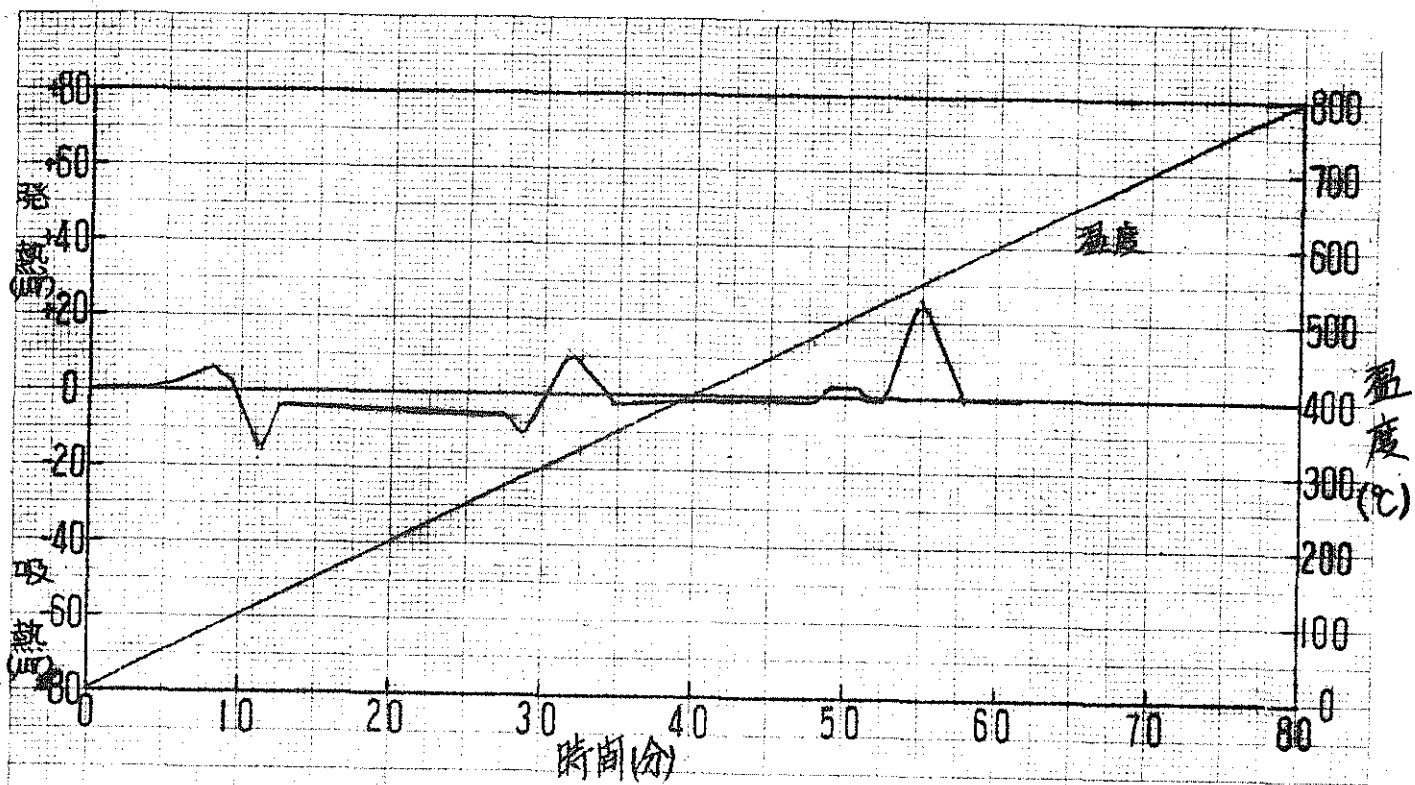


図8 蛇紋岩コンクリートとNa反応DTA曲線2

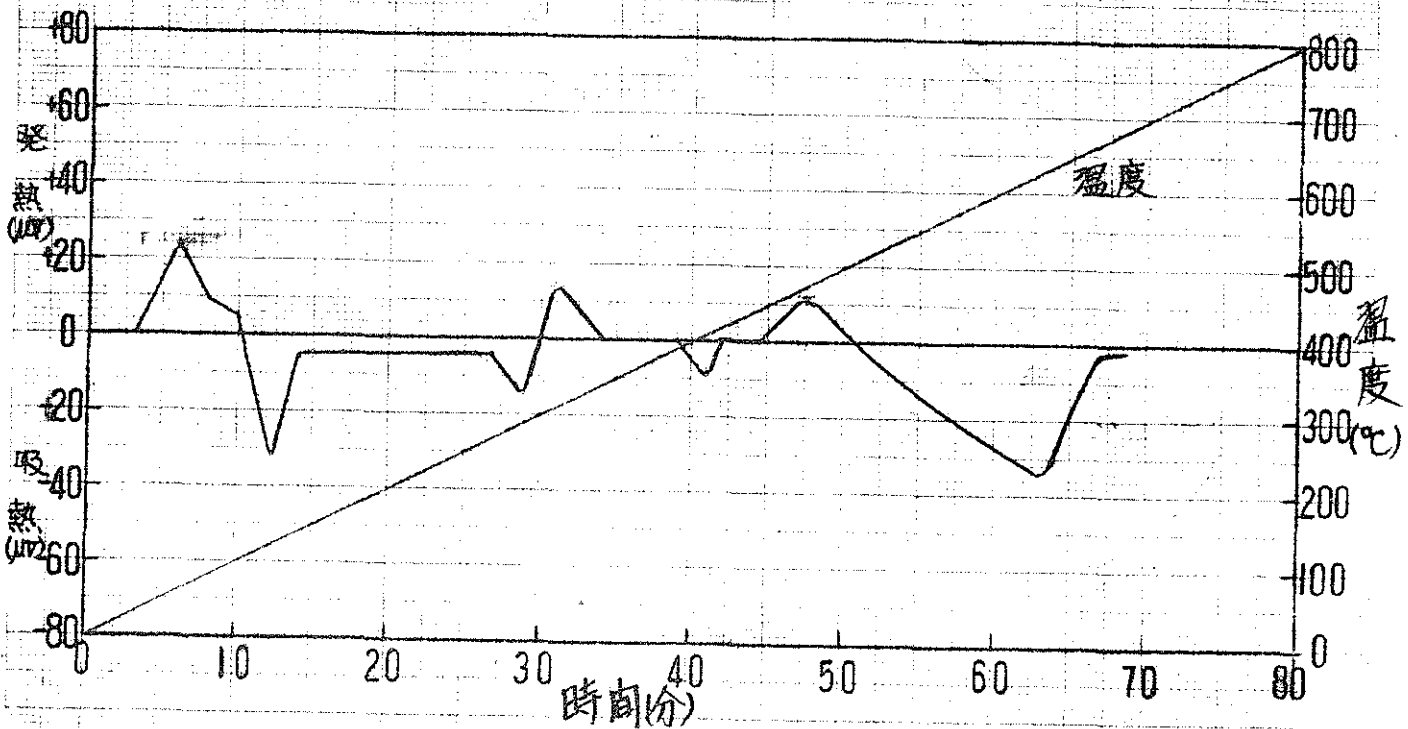


図9 蛇紋岩とNa反応DTA曲線I

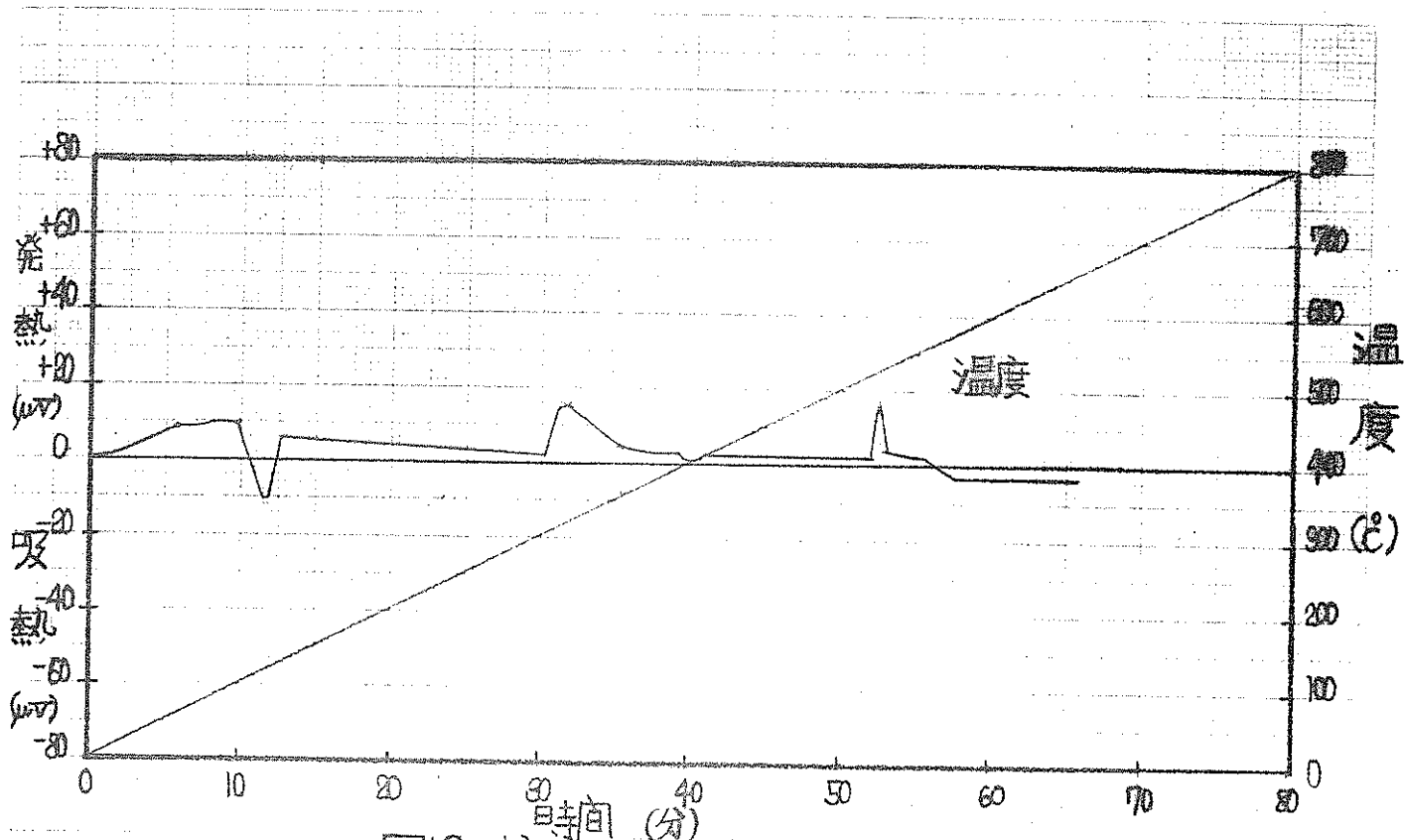


図10 蛇紋岩とNa反応のDTA曲線 2

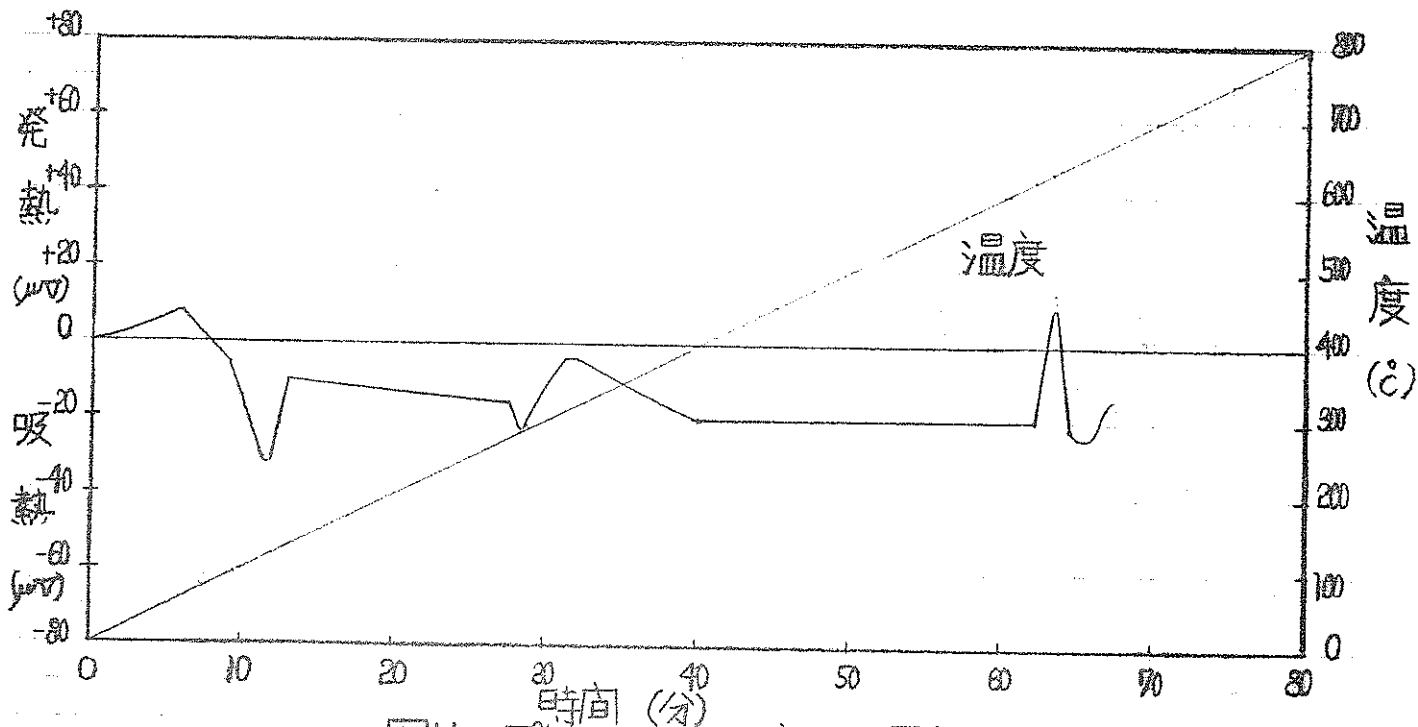


図11 プレーンとNa反応のDTA曲線

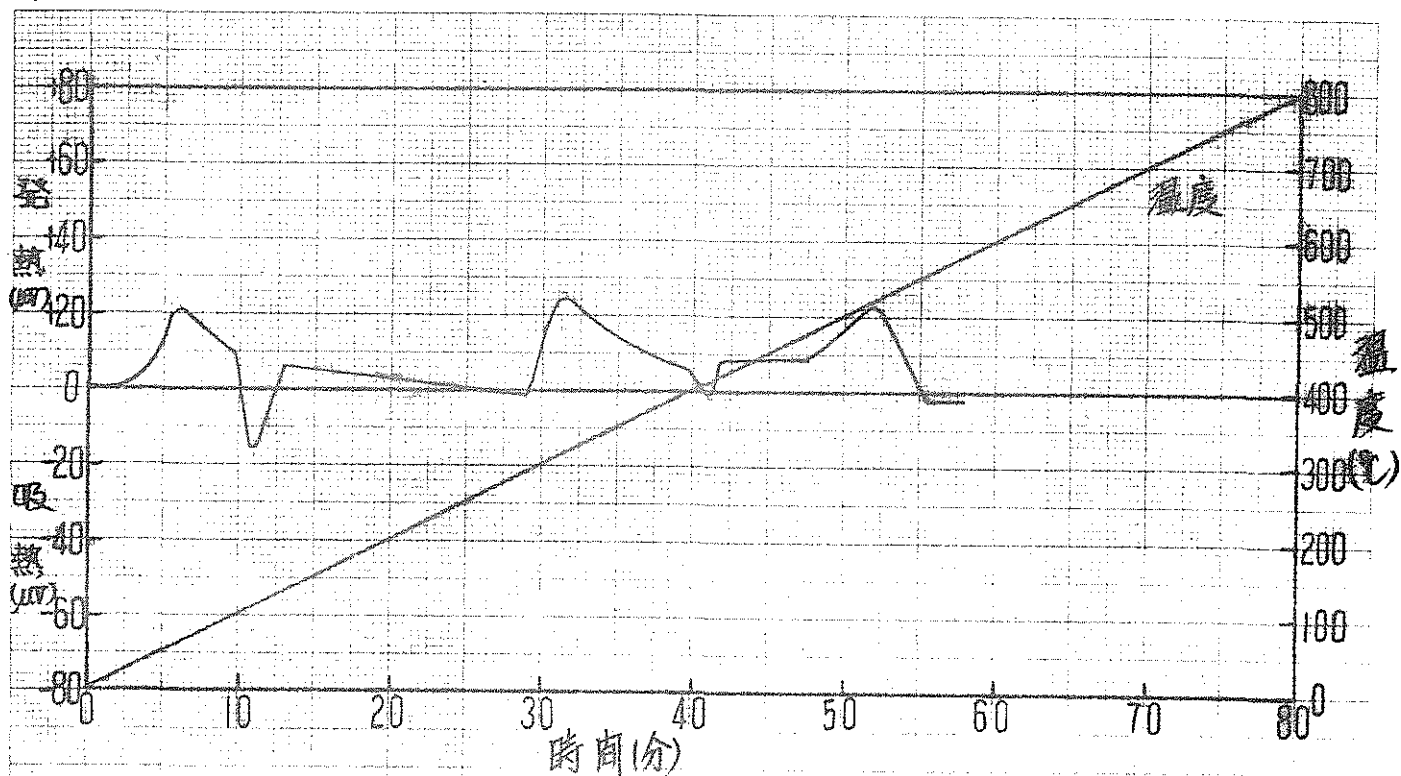


図12 NO.8インクリトとNa反応のDTA曲線1

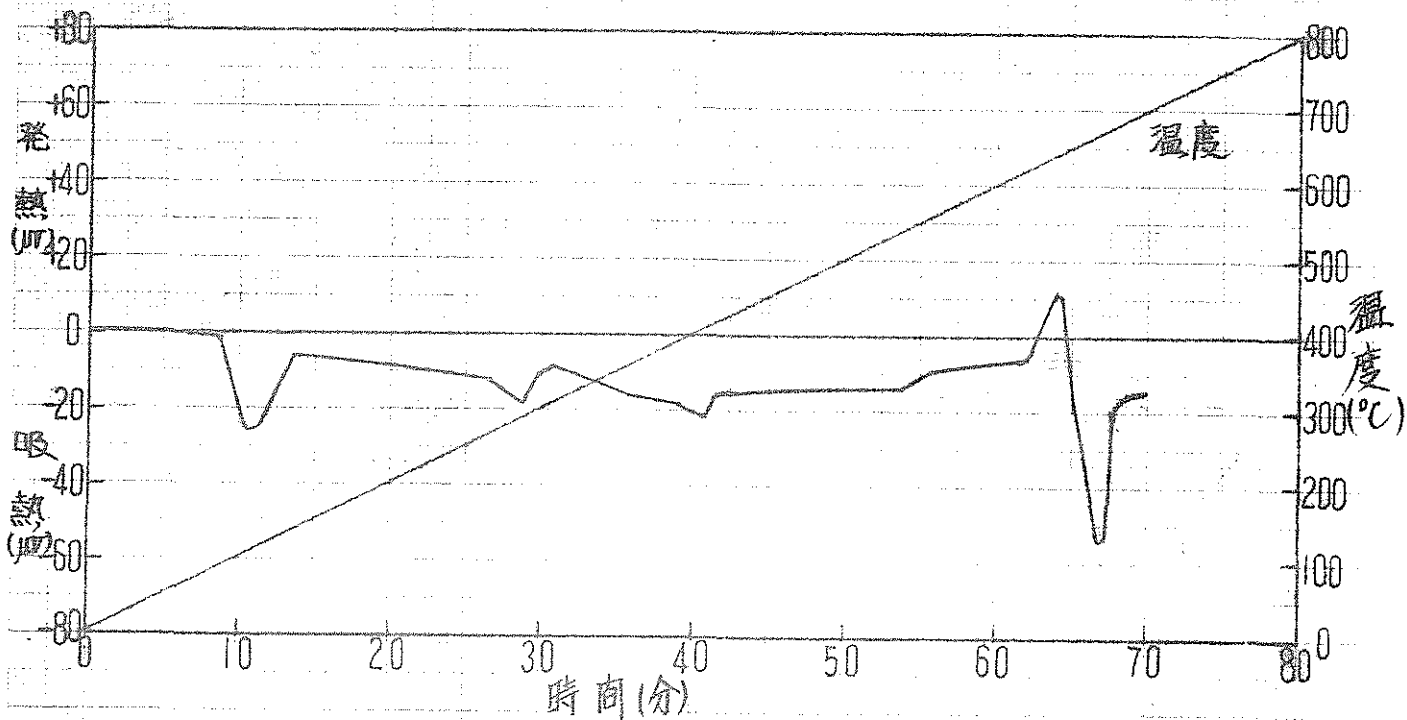


図13 NO.8インクリトとNa反応のDTA曲線2

III-3 高温ナトリウムとの反応試験

1. 装置および実験条件

この実験に使用した反応容器を図14に示す。

また装置の全体図を図15に示す。

使用装置は以下の通り

ガスクロマトグラフ	島津 GC-4BPT
レコーダー	島津 R101型
検出装置	熱伝導度検出器 タングステンレニウムフィラメント4素子
使用カラム	内径 2ϕ ×外径 3ϕ ×2000 ϕ
使用充填剤	シリカゲル 40~60メッシュ (西尾工業製)

使用キャリアーガス Ar

キャリアーガス流量 30 ml/min

流量計 石けん膜流量計にて測定

カラム温度 85℃

ディテクターオープン温度 103℃

ディテクター電流 63 mA

ガスクロマトグラフイオン化方法

絶対検量法を採用した。すなわち標準ガスを作り、これによつて検量線を作つた。

対照ガスは H_2 , O_2 , CO_2 である。

試料導入装置 図16に示す。

反応カバーガス Arガスを使用した。

反応カバーガス用流量計

草野微少フローメーターを逆式

流量計にて校正して使用した。

反応容器用温度コントローラ

大和科学ソリッドパワーコントローラー S.P.B-13

ナトリウム容器用スライダック

200V × 10A

熱電対 クロメル-アルメル熱電対

熱電対指示計 横河電機 デジタル温度計 Type 2809

熱電対切替スイッチ 横河電機切替スイッチ Type 2813

2 操 作

試料の重量、寸法測定後試料切断面を上に向けて図 15 の如く装置にセットし予熱を行つた。

予熱は Ar ガスを少量約 100 ml/min 流しながら電気炉と反応容器の間に挿入した O A 熱電対により炉の温度をテスト温度より 50℃ 高い温度（すなわち 400℃ の場合は 450℃、550℃ の場合は 600℃）に保つて 3 時間行つた。

3 時間の予熱の後試料温度は下部ではほぼテスト温度に達するが上部はその温度に達しない。

しかし全体を均一に予熱する事は極めて困難であるのでこの方法でテストを行つた。予熱中に生成する水蒸気は空気冷却器で捕集し、後でその量を測定した。

3 時間予熱後の水分の発生は極めて少くなる。

但し、試料が蛇紋岩の場合は容易に温度が上り、かつ水分がまったく捕集される事がなかつたので、予熱は 1 時間 30 分にとどめた。

試料予熱後 そのテスト温度に加熱したナトリウム容器の金属ナトリウムを Ar ガス圧で反応容器に移送し直ちに Ar 量を 500~1000 ml/min に増し出てくるガス中の水素、酸素、炭酸ガスの濃度をガスクロマトグラフで測定した。

金属ナトリウムの移送量は約 1g で設定は反応容器の電極式レベル計で行つた。

反応容器中の温度は自動または手動により一定に保つた。

なお、蛇紋岩の場合は保護管がナトリウム液面にとどかないのでレベル計として O A 熱電対を用いて、温度を測定した。

5 時間反応後ただちに反応容器を電気炉よりとり出し放冷した。

反応時間はそのテスト温度になつた時から測つた。

放冷して温度が 110℃ になつた時、試料を取出し冷却後、寸法、重量、外観検査を行つた。

また外観上、金属ナトリウムがあまり含まれていない蛇紋岩以外の試料は中央部からレンガカッターで切開して、またこれ以外の試料についてはたがねで破壊して写真撮影した。

試料の一部をサンプリングして SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , 灼熱減量について分析した。

ナトリウム汚染のひどいものはエタノールで洗浄後分析を行つた。

反應器

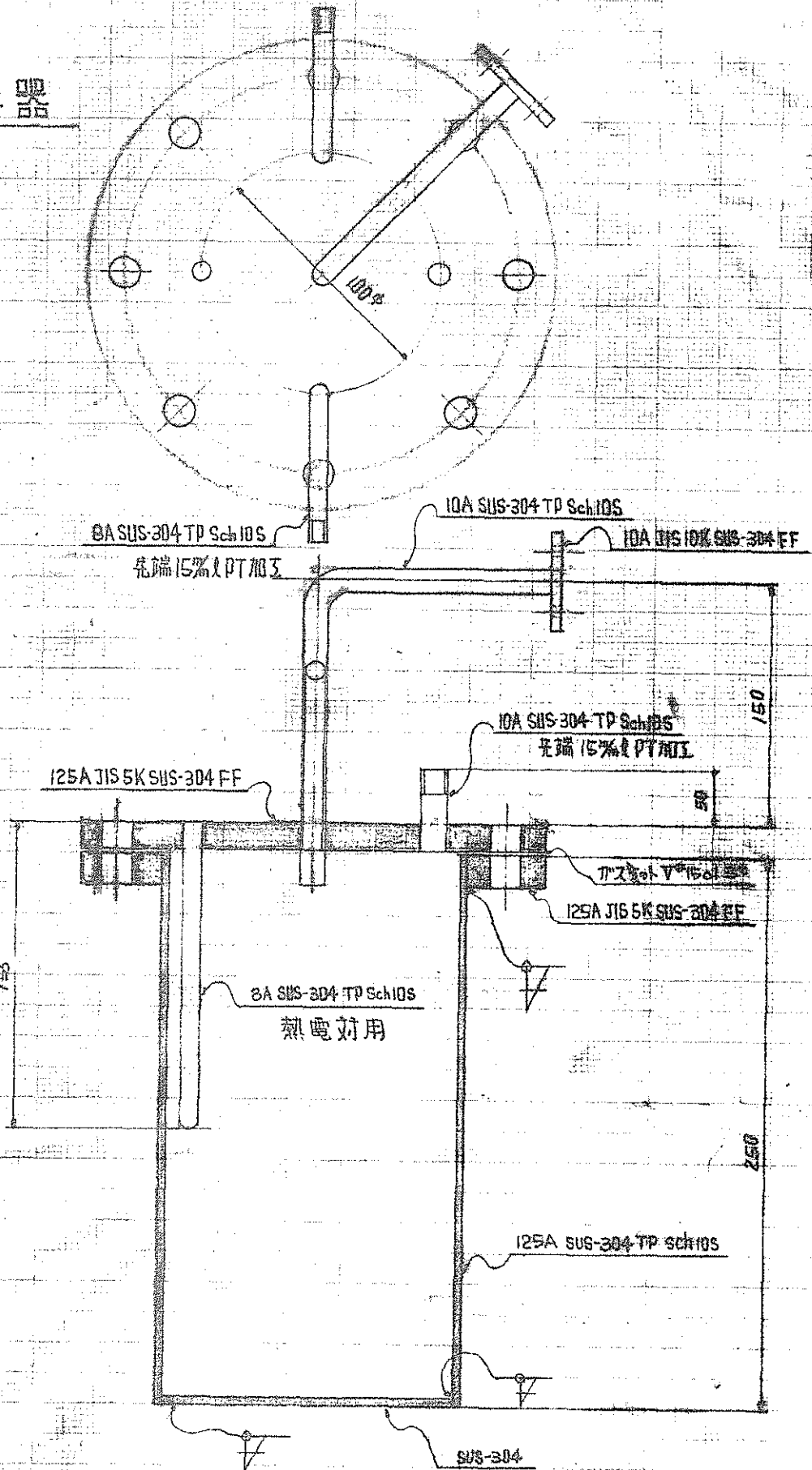


図14

高温ナリウム反応試験装置

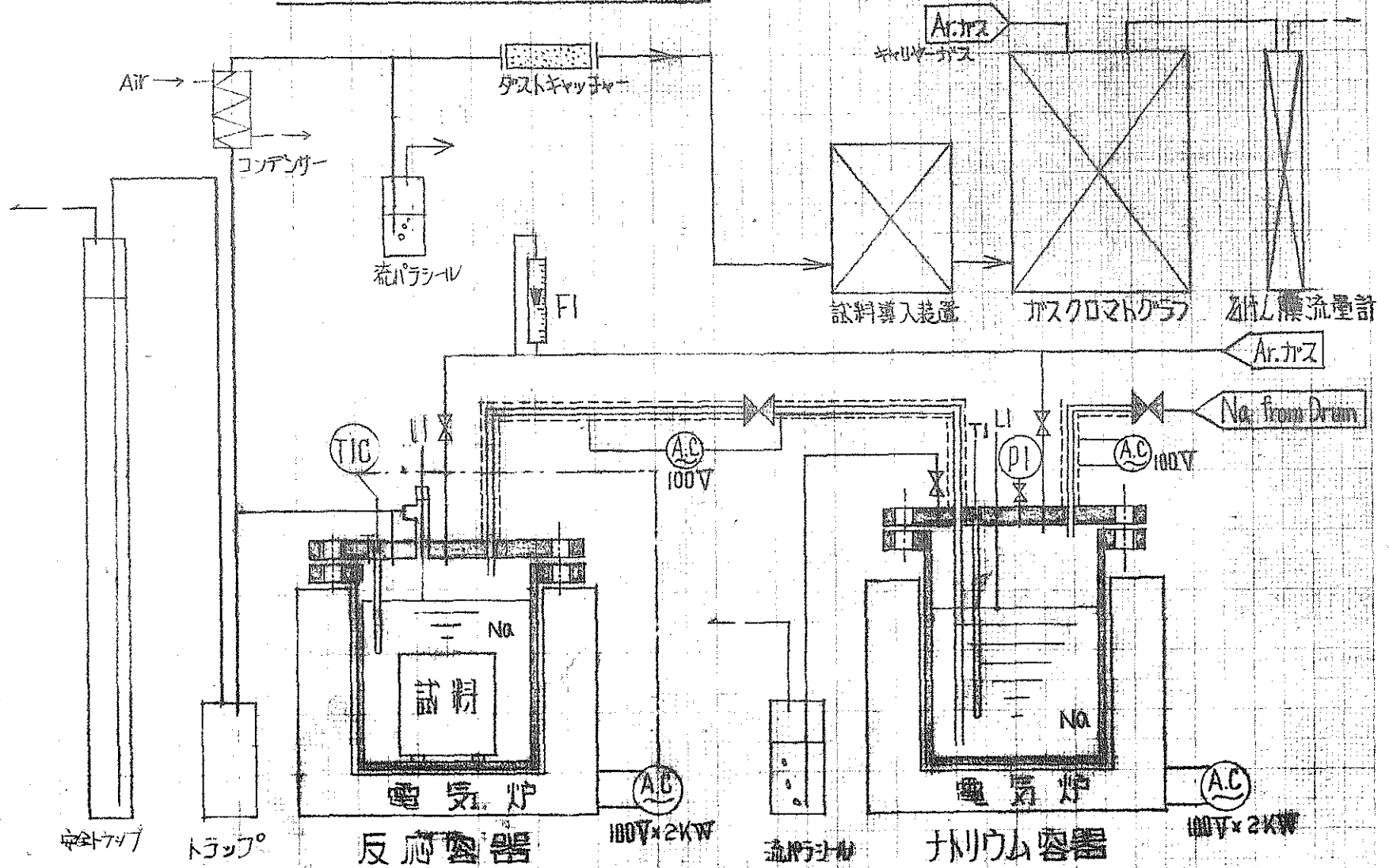
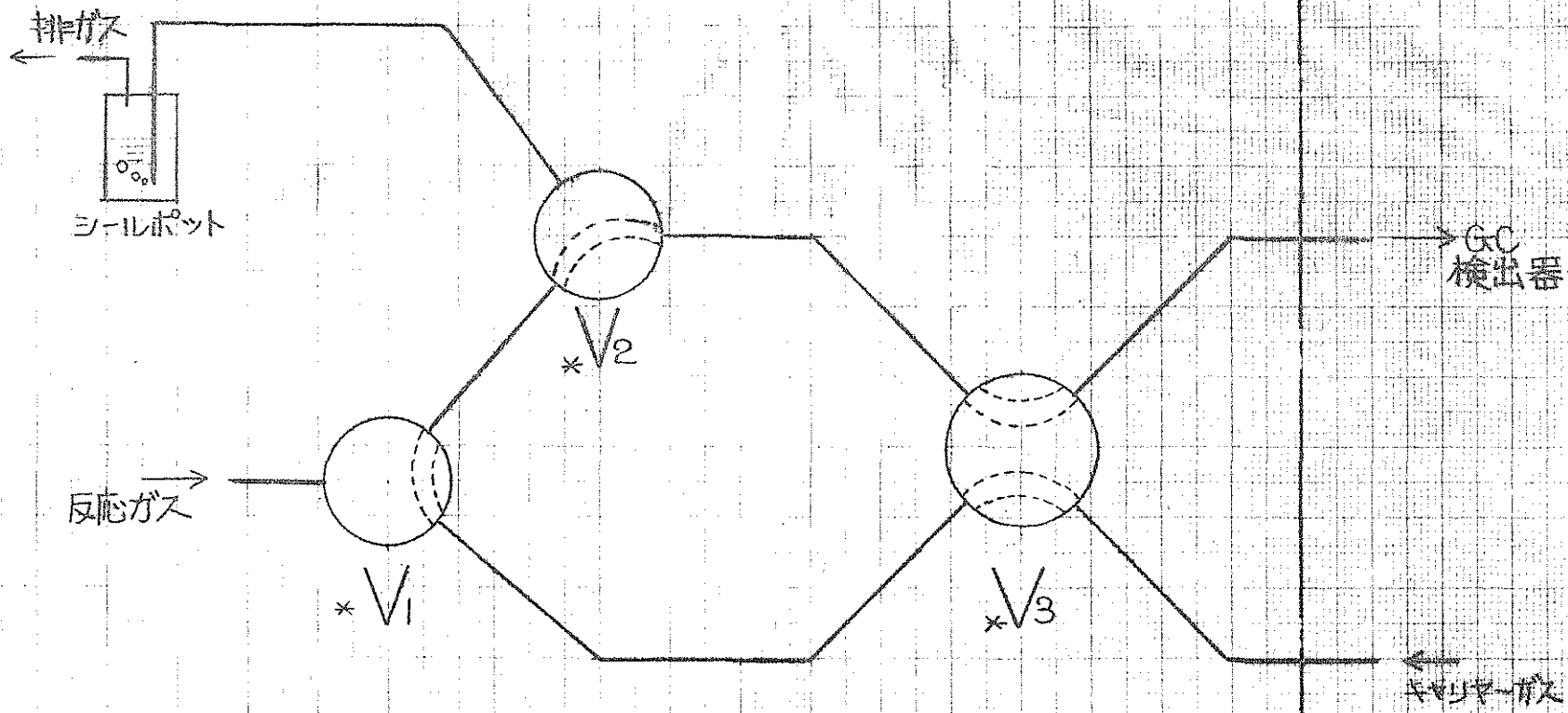


図 15



* : 真空ガスコック

試料導入系 GC分析系

図16 GC 試料導入装置

3 分 析 法

この実験で用いた分析法を簡単に記す。

(1) 灼熱減量

30 ml 燻製るつぼに粉末試料約 500 mg を採取し 900 °C に加熱したマッフル炉で 5 時間加熱してその減量を測定した。

(2) CaO (EDTA によるキレート滴定)

ニッケルるつぼに粉末試料約 200 mg を採取し水酸化ナトリウム 2 g と炭酸ナトリウム 0.2 g を加えて約 30 分アルカリ溶融後、水で抽出して 250 ml メスフラスコに移して標線まで薄めて CaO, MgO, SiO₂ の分析試料とした。

CaO の分析は分析サンプルより 10 ~ 25 ml を採取し一度酸を加えて酸性にした後、EDTA 溶液、KCN 溶液、トリエタノールアミン溶液を加えてダイタト NN 粉末を指示薬として $\frac{1}{100}$ N-EDTA 滴定液で滴定した。

(3) MgO (EDTA によるキレート滴定)

前に記したような方法で作製した分析試料より 10 ~ 25 ml を採取し一度酸を加えて酸性とした後、pH 8 に中和してそれに水 200 ml を加えて薄めて、

(NH₄)₂S 溶液を加えて沈殿して、助溶イオンを硫化物として除去し、沈殿を濃縮して NH₄Cl-NH₃緩衝液、KCN 溶液、トリエタノールアミン溶液を加え、EDTA 溶液を指示薬として $\frac{1}{100}$ N-EDTA 滴定液で滴定した。

滴定値より上記の CaO の値を差し引いて MgO の値とした。

(4) SiO₂ (モリブデン黄による比色法)

前に記した方法で得た分析試料より 10 ~ 25 ml を採取し、硫酸を加えて中和した後、250 ml に薄めた時、硫酸濃度が 0.1 ~ 0.15 N になるように、さらに過剰に硫酸を加えてから 250 ml メスフラスコに移し標線まで薄めて、SiO₂ 分析用溶液とする。

この溶液より 50 ml を採取し、5 ml のモリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) を加え発色させ 5 分間放置した後、フッ化ナトリウム溶液 (2%) 4 ml を加えて 420 mμ の波長でただちに比色した。

使用した比色計はエルマ光色比色計 M-5 型である。

(5) Al₂O₃ (原子吸光法)

粉末試料 0.5 g をニッケルるつぼにとり、水酸化ナトリウム 5 g と炭酸ナトリウム 1 g でアルカリ溶融した後、水で抽出して HCl を加えて微酸性とした後、メスフラスコに移して標線まで薄め、10 ~ 25 ml 採取し、オキシシンを加えて pH 調整後クロロホルムで抽出を行い、その後クロロホルムを蒸留してさらに加熱して有機物を分解後、HCl に溶解して原子吸光光度法で測定した。

(6) Na_2O (炎光光度法)

粉末試料 0.2 g を秤量ビンにとり塩酸処理して濾過し濾過残渣を濾紙ごと白金るつぼに移して焼き、その後白金るつぼを電熱器上に移し 30% HF を加え煮沸して残渣を完全に分解する。

分解後乾固して HF を除去して、前の塩酸溶液と合せて中和して炎光光度法で測定した。

4. 結果と考察

(1) ペーストと金属ナトリウムとの反応 (at 400°C)

図 17 に反応中の温度の経過と水素発生速度の様子を示す。

酸素は最初の間、極微量検出されていただけであつて定量できなかつた。

しかしこの場合カラムにシリカゲルを用いたので酸素と窒素が分離できず同じピークとなるので窒素の可能性もある。

炭酸ガスはまったく検出されなかつた。

水素発生速度の様子より見て反応は 1 時間以内にほとんど終るように思われる。

表 3 に反応前後の寸法、重量、予熱中に捕集された水分、反応後の試料の様子、反応後の試料の切断面の様子を記す。(写真 7.8 参照)

表 4 に反応前後の試料の分析値を示す。

これらの表によれば反応後の試料の外観は両方の反応とも黒灰色であつて滑らかである。

また切断面は 1 回目が黄色、2 回目は中央部が黒で外観は黄色である。

黄色の部分の分析値は灼熱減量以外ほとんど変化していない。

これらの事実より黄色の部分は金属ナトリウムにアタックされたというより脱水された結果、生成したものであり、その表面は金属ナトリウムによつて浸食されていないと推定される。

一方 2 回目の反応の中央部に見られる黒色物質 (1 回目の反応においては筋状に存在する) はその外観が次に述べる 550°C で反応された物質に極似する。

またその分析値においては Na_2O が異常に高い。

またこの物質は上下方向では小さくなつており中央部に丸まつた形で黄色物質に囲まれて存在する事が試料の分解検査の結果わかつた。

これらの黒色物質は高い温度での反応の結果生成する物質であつて金属ナトリウムに浸食された物質である事はこれらの事実より容易に考えられるから中央部の温度は金属ナトリウムより高い温度になつた事が推定される。

おそらく内部でも金属ナトリウムとの反応が起つていると思われる。

この事とペースト内部に金属ナトリウムないしは金属ナトリウム化合物が層状になつているのが見つかる事からペーストは高温のナトリウムを容易に通す事が推定できる。

この反応後の生成物については明らかではないが F, Hudswellらは 400°C におけるポルトランドセメントコンクリートとナトリウムの反応において界面に Na_2SiO_3 や Na_2SiO_7 を検出している。

これらの反応後の試料の重量はいずれも軽くなつた。

しかし 1 回目に比して 2 回目の減少量は非常に少なかつた。

分析の灼熱減量の値が水バランス上合わないが分析の粉碎中に吸湿したのかもしれない。

(2) ベーストと金属ナトリウムとの反応 (550℃)

図18に反応中の温度の経過と水素発生速度、酸素発生速度を示す。

2回目については酸素ガスは測定しなかつた。

また炭酸ガスは生成しなかつた。

反応は激しく水素発生速度は400℃の三倍以上に達し、ほぼ1時間以内にほとんど終了すると推定される。

初めの反応があまり速いため温度が反応熱で急上昇した。

1回目の反応ではそれが635℃にも達した。

おそらく試料内部ではもつと高くなつていようである。

反応後の試料の外観はほぼ黒に近い灰色であつて表面に凹凸があつて浸食の様子を物語つていた。両方の試料とも寸法はあまり変化しないが重量は増加した。

切断面は一部灰色の部分があるがほとんど全部が黒灰色であつた。(写真9.10参照)分析値では Na_2O の大幅な増加と灼熱減量の正になつたのがめだつた。

おそらく金属ナトリウムが存在するのであろう。

またこの反応後の試料はたがねでたたくと割れる事なく凹んでしまつた。

また反応後容器中に残存する遊離のナトリウムは少なかつた。

これらの事よりこの反応後の試料には金属ナトリウムが含まれている事が推定された。

また初期の温度急上昇の原因となる暴走反応は水と金属ナトリウムとの反応ばかりではなくおそらく金属ナトリウムやその化合物と試料本体との反応も含まれていると思われる。

反応生成物はケイ酸のナトリウム塩やアルミン酸塩等が考えられる。

(3) 蛇紋岩と金属ナトリウムの反応 (at400℃)

図19に反応中の温度の経過と水素発生量を示す。

酸素はほとんど生成しなかつた。

炭酸ガスは生成しなかつた。

蛇紋岩はベーストと異つて反応が徐々に進行し一時的に進む事はない。

またその速度は全体としては徐々に減少する傾向にあるが不規則に波打つ。

水素発生量は少ない。

反応後の試料は表面は黒つぽくなつていたが内部はほぼ緑色で本来の蛇紋岩と変りなかつた。(写真11.12参照)

分析値もほとんど反応前と変りなかつた。

これらの事実はこの温度における蛇紋岩と金属ナトリウムの反応は極表面だけに限定される事を意味する。

その反応はおそらくナトリウムと水分の反応であらう。

示差熱分析でこれより低い領域ではピークが得られていないし熱天秤測定においても結晶水は放出されないから蛇紋岩と金属ナトリウムのこの温度における反応は急速に進むとは考えられない。

ベーストの如く蛇紋岩にナトリウムが浸透するような証拠はない。しかし実験2では層状にナトリウムあるいはナトリウム化合物が浸入した。この場合はおそらく蛇紋岩に欠陥があつたと思われる。

(4) 蛇紋岩と金属ナトリウムの反応 (at 550°C)

図 20 に反応中の温度の経過と水素発生量と酸素発生量を示す。

炭酸ガスは生成しなかつた。

550°C においても反応は徐々に進行し、またその速度は徐々に減少するがやはり不規則に波打つ。その速度は 400°C の約 3 倍であるがやはり遅い。

反応後の試料は 1 回目と 2 回目と大きく異つた。

1 回目の実験後の試料は完全に粉々となり金属ナトリウム中に分散した。

大きさは最大でも 10 mm 程度となつた。

これをナトリウムとエタノールで洗浄し、150°C で 1 時間乾燥して残渣を分析したのが表 4 の値である。

Na₂O がかなり増しているのがわかる。このように Na₂O 含量が増したとすればおそらく蛇紋岩の骨格は破壊されていると考えるのが自然である。

しかしそれにしては水素の発生が少いと思われる。

分析またはサンプリングに問題があるのかもしれない。

ナトリウムやナトリウム化合物が蛇紋岩のすき間に入り込む可能性は写真 12 でも見られる如く常にあるのである一方 2 回目の実験では浸食されその一部を破壊されながらも蛇紋岩は塊として採取できた。

その分析値は実験前の蛇紋岩とそれほど変つていない。

これら二つの実験の差異をどのように解釈すればよいのであろうか。

示差熱分析においては 470°C と 530°C 近辺から立上るピークが得られた。

また熱天秤の測定では 550°C ~ 600°C にかけて結晶水の放出が起つた。

これらの事実から考えれば反応が起つても不思議はない。

これらの温度はあるいは金属ナトリウムに対する蛇紋岩の限界かもしれない。

これらの点については今後の研究に期待したい。

(5) 蛇紋岩コンクリートと金属ナトリウムの反応 (at 400°C)

図 21 に反応中の温度の経過と水素発生速度、酸素発生速度を示す。

炭酸ガスは検出されなかつた。

反応は最初速く 1 時間後にはゆつくりとなる。

おそらく 1 時間以内にペースト部の反応はほぼ終了し、その後は蛇紋岩の反応のみと思われる。

反応後の試料の外観は、灰色を呈していたが滑らかであつて浸食はあまり受けていない。

実験 1 の反応後の試料の切断面は中央部が黄色味を帯びた灰色で、まわりが黒っぽい灰色であつたが (写真 3 参照) この両者の分析値に差はなかつた。

蛇紋岩は反応前と変わらないように見えた。

実験 2 の反応後の試料の切断面は全体的に黄色を帯びた灰色であつた (写真 4 参照) ここでも蛇紋岩自体は変化していないように見えた。

分析値の変化は少くナトリウムの攻撃に耐えたように見える。

しかしペーストは金属ナトリウムを容易に通過させるらしく蛇紋岩コンクリート内

の穴にナトリウムまたはナトリウム化合物が見られた。
重量は減少した。おそらく水の散失による。

(6) 蛇紋岩コンクリートと金属ナトリウムの反応 (550°C)

図 2 2 に反応中の温度の経過と水素発生速度と酸素発生速度を示す。
炭酸ガスは検出されなかつた。

反応はペーストで見られた如き急激な反応が見られる。

また一時間以後に見られる水素発生は骨材の蛇紋岩によると思われるがその量は蛇紋岩と金属ナトリウムの反応のそれよりも試料量の違い(約6倍)を考慮してもはるかに多い。これはおそらく金属ナトリウムと蛇紋岩が表面反応のため表面積の違いによるものであろう。酸素(前に述べたように窒素の可能性もある)はほぼ水素発生量に比例している。反応後の試料は両方とも大きく膨満して表面に大きな割れ目が入っており、それはナトリウムの融点以上ではもろく容易に砕けた。

容器中に残存する遊離の金属ナトリウムはほんの少ししか(約100g)見い出されなかつた。

骨材の蛇紋岩は完全には分解される事なく見い出されたが、その表面は完全に黒くナトリウムの強い攻撃を受けた事がわかつた。

試料はナトリウムとコンクリートの混合物のようであつた。

この反応後の試料をエタノールで洗浄し、150°Cで1時間乾燥した後その残渣を分析したのが表 4 の値である。

Na_2O 含量の値が異常に大きくコンクリートの構造骨格はほぼ完全に破壊されたと思われる。

この温度においては蛇紋岩コンクリートはまったく耐えられない事がわかつた。J, A, Hassberger はコンクリートは 1040°F で (560°C) 急速に反応すると言っている。

(7) プレーンコンクリートと金属ナトリウムの反応 (550°C)

図 2 3 に反応中の温度の経過と水素発生速度、酸素発生速度を示す。

炭酸ガスは測定しなかつた。

この反応では金属ナトリウム注入後すぐに温度が非常な速度で上昇して暴走反応を起した事がわかつた。

すぐに空気冷却を行つたが温度は3分後には655°Cに達した。

水素は最初非常に大量に発生したが30分以内に急速に少なくなつて反応が完了した事がわかつた。

反応後の試料は完全に分解されまた骨材様のものもあつたがこれは指で軽く押すと容易に砕けた。(写真14参照)

容器中に残存している遊離の金属ナトリウムはまったく見い出されなかつた。

おそらく骨材は温度の急上昇にともないナトリウムやその化合物と激しく反応したのであろう。

その反応は短い時間に完了したと思われる。

反応後の試料をエタノールで洗浄してその残渣を分析したのが表 4 の値である。

残渣は黒つぱい細かい砂の様であつた。

分析値には Na_2O 含量が多く破壊が完全に行れた事を物語っている。

(8) №8 コンクリートと金属ナトリウムの反応

図 24 に反応中の温度経過と水素発生速度、酸素発生速度を示す。

この反応はほぼプレーンコンクリートと同様な反応を示した。

ただし反応温度は冷却を行なわなかつたのでプレーンコンクリートの場合より高い 683°C まで上昇した。

また水素発生量はプレーンコンクリートの $1/3$ 位であつた。

試料はプレーンコンクリートと同様に完全に破壊されておりその分析値はプレーンコンクリートのそれとほとんど同じである。(写真 15 参照)

容器中に残存している遊離のナトリウムはまったく見い出されなかつた。

混和剤によるナトリウムに対する耐食性の効果は明らかではない。

表 3-1 コンクリート試料の反応前後の重量、寸法及び反応後の外観に関するデータ

試料名	実験番号	温度 (°C)	重量 (gr)		寸法 (mm)		排水 (ml)	外観	反応後の切断面の様子
			反応前	反応後	反応前	反応後			
蛇紋岩 コンクリート	1	400	1800.6	1663.2	100φ×97h	100φ×99h	100.5	灰色 表面滑らか	Naとの界面部に幅1mm弱の灰色の層がある。まわりは2~1cmの幅で黒っぽい。中央部は黄っぽい灰色。蛇紋岩にほとんど変化なし。内部の穴にNaまたはNa化合物が入っていた。
	2		1762.1	1730	100φ×97h	100φ×97h	107.0	"	Naとの界面部に幅1mm弱の灰色の層がある。全体に黄っぽい灰色。蛇紋岩にほとんど変化なし。内部の穴にNaまたはNa化合物が入っていた。
	1	550	1797.1	測定不能	100φ×97h	-----	125.0	大きく膨潤して表面に数本の大きな割目あり、Naの触点以上ではもろい。遊離のNaはほとんどなし。	全体に灰色、金属ナトリウムの塊のようである。蛇紋岩は黒くなって浸食を受けているように見える。
	2		1779.8	"	100φ×97h	115φ×120h	133.0	"	"
蛇紋岩	1	400	102.0	} 246.2	50×60×65	-----	0	ナトリウムを削落した表面は黒っぽい。その他は変化せず。	表面にそつて1mm位の幅で罫りが黒っぽくなっていた。その他は変化なし。
	2		138.1		70×65×75	-----			
	1	550	99.0	} 281.0	75×30×30	-----	0	"	表面にそつて1mm位の幅で罫りが黒っぽくなっていた。また小さい方の蛇紋岩に層状にNaが入っていた。
2	164.8	80×55×35	-----		0	"			
1	550	134.1	測定不能	-----			-----	0	完全に粉々となり金属ナトリウム中に分散した。大きさは最大でも10mm程度 色は黒に近い。 もろい
2	122.9	-----		-----	-----	0	完全に粉々となり金属ナトリウム中に分散した。大きさは最大でも10mm程度 色は黒に近い。 もろい		

表 3-2 コンクリート試料反応前後の重量、寸法及び反応後の外観に関するデータ（続き）

試料名	実験番号	温度 (°C)	重量 (gr)		寸法 (mm)		排水 (ml)	外 観	反応後の切断面の様子
			反応前	反応後	反応前	反応後			
蛇紋岩	2	550	124.8 101.7	} 240.1	33×31×75 45×23×60	—	0	表面は大きく浸食され、一部の破片が金属ナトリウム中に見いだされた。	小さい方は全体が黒っぽい。もう一つの方は黒っぽい部分に白がある。白の部分は石英質の如く見え、蛇紋岩の不純物と思われる。
ペースト	1	400	1554.0		1306.1	100φ×97h	99φ×97h	292.0	黒っぽい灰色 表面滑らか
	2		1572.5	1538.8	100φ×97h	99φ×97.5h	296.0	黒っぽい灰色 表面滑らか	Naとの界面に幅1mm弱の灰色の層がある。中央部に黒で一部白模様の入った部分があり、そのまわりを黄色の物質が混んでいた。一部割れ目あり。
	1	550	1535.6	1761.8	100φ×97h	101φ×101h	285.0	黒に近い灰色 表面に凹凸あり 遊離Na少い	Naとの界面に幅1mm弱の黒褐色の層がある。黒い部分に一部白い部分がある。一部割れ目がある。
	2		1565.4	1698.5	100φ×97h	99φ×95h	308.0	黒に近い灰色 表面に凹凸あり 遊離Na少い	Naとの界面に幅1mm弱の黒褐色の層がある。黒い部分に一部白い部分がある。一部割れ目がある。
プレーン	1	550	1871.1	測定不能	100φ×99h	測定不能	92.0	大きく膨満していたが、試料を取出す時に完全にこわれて粉々になった。中に骨材らしいかたまりもあつたが、手で押すと容易につぶれた。色は灰色。金属ナトリウムは見いだされなかつた。	
Na	8	550	1829.8	測定不能	100φ×97h	測定不能	71.0		〃

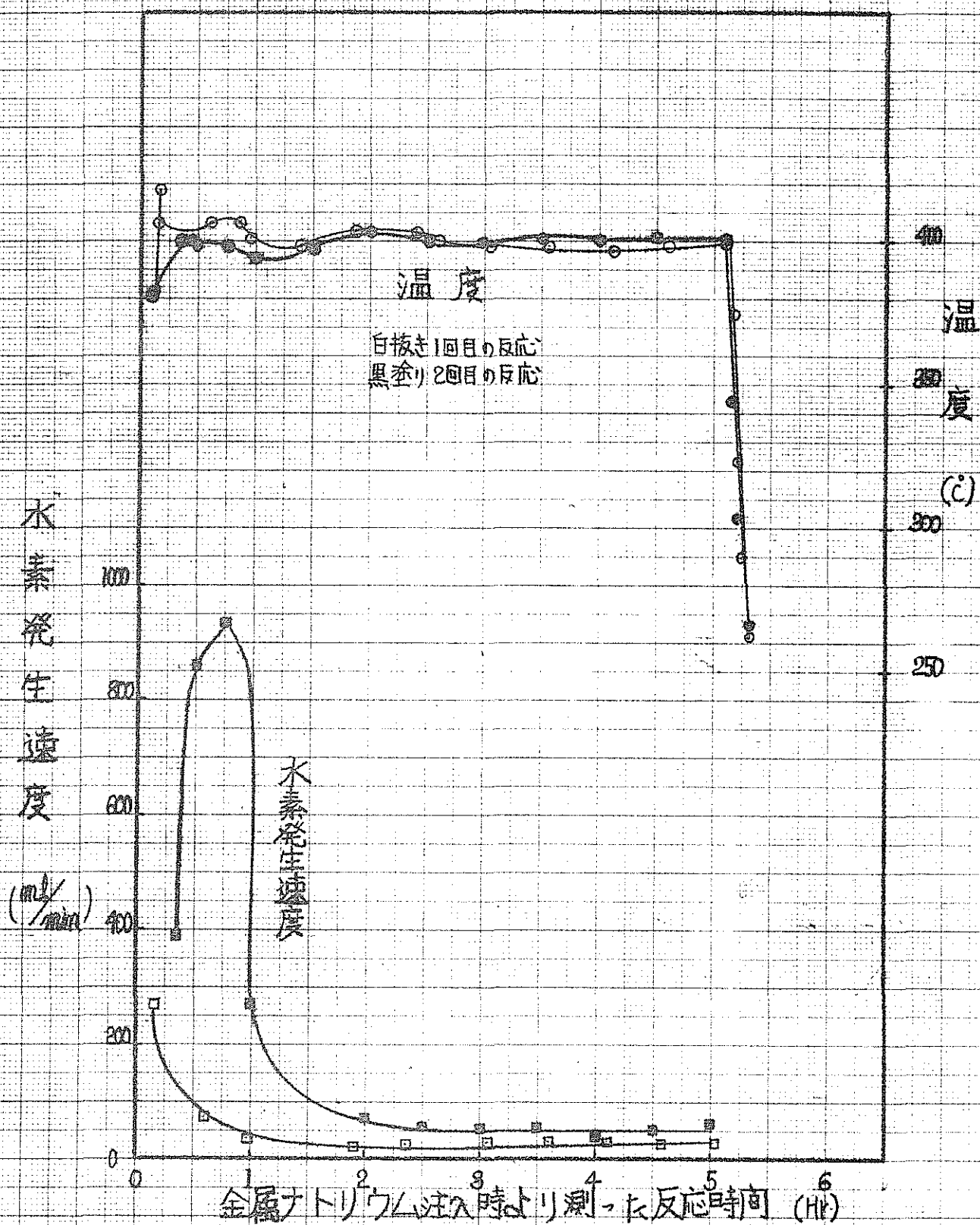
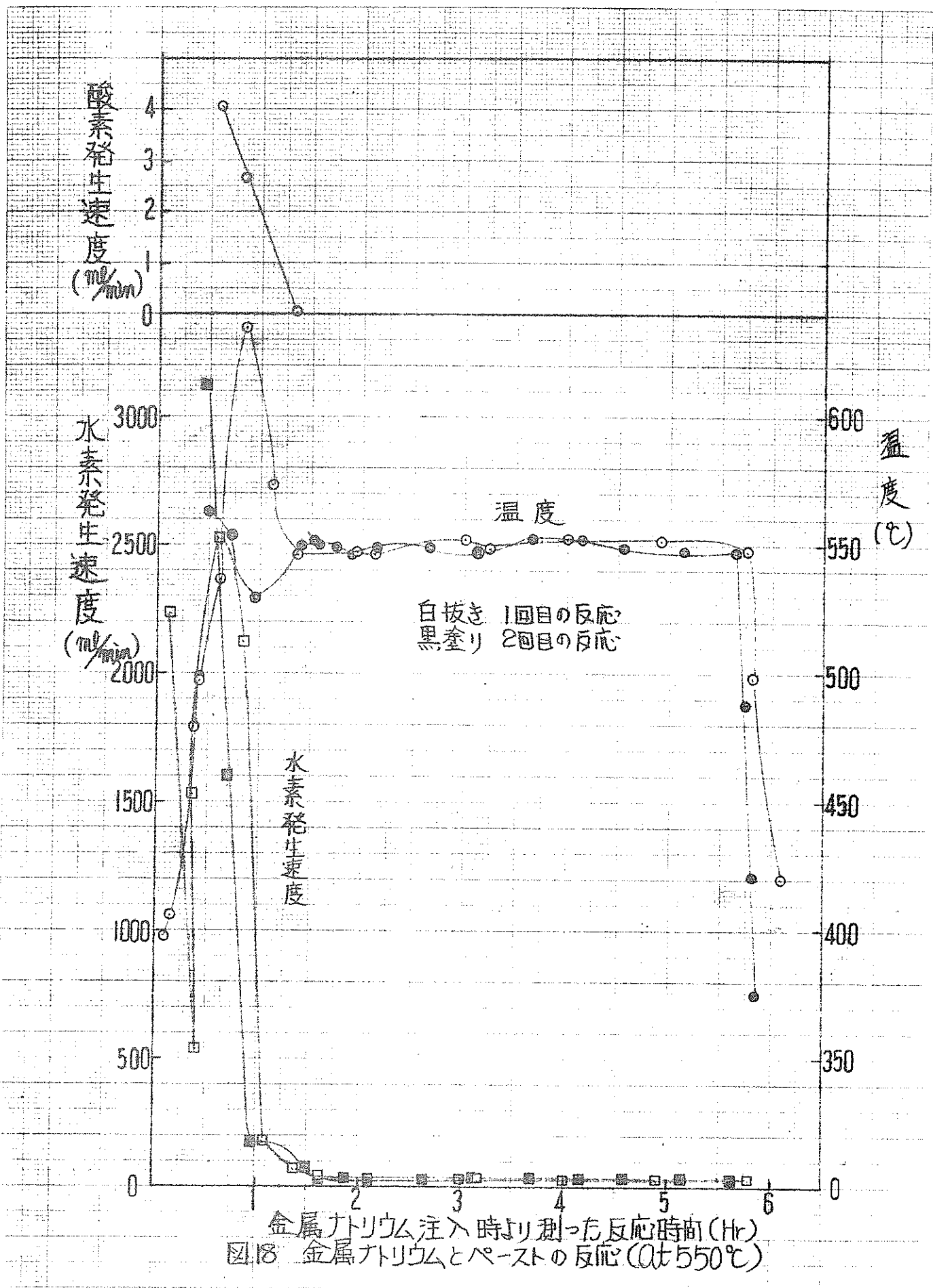
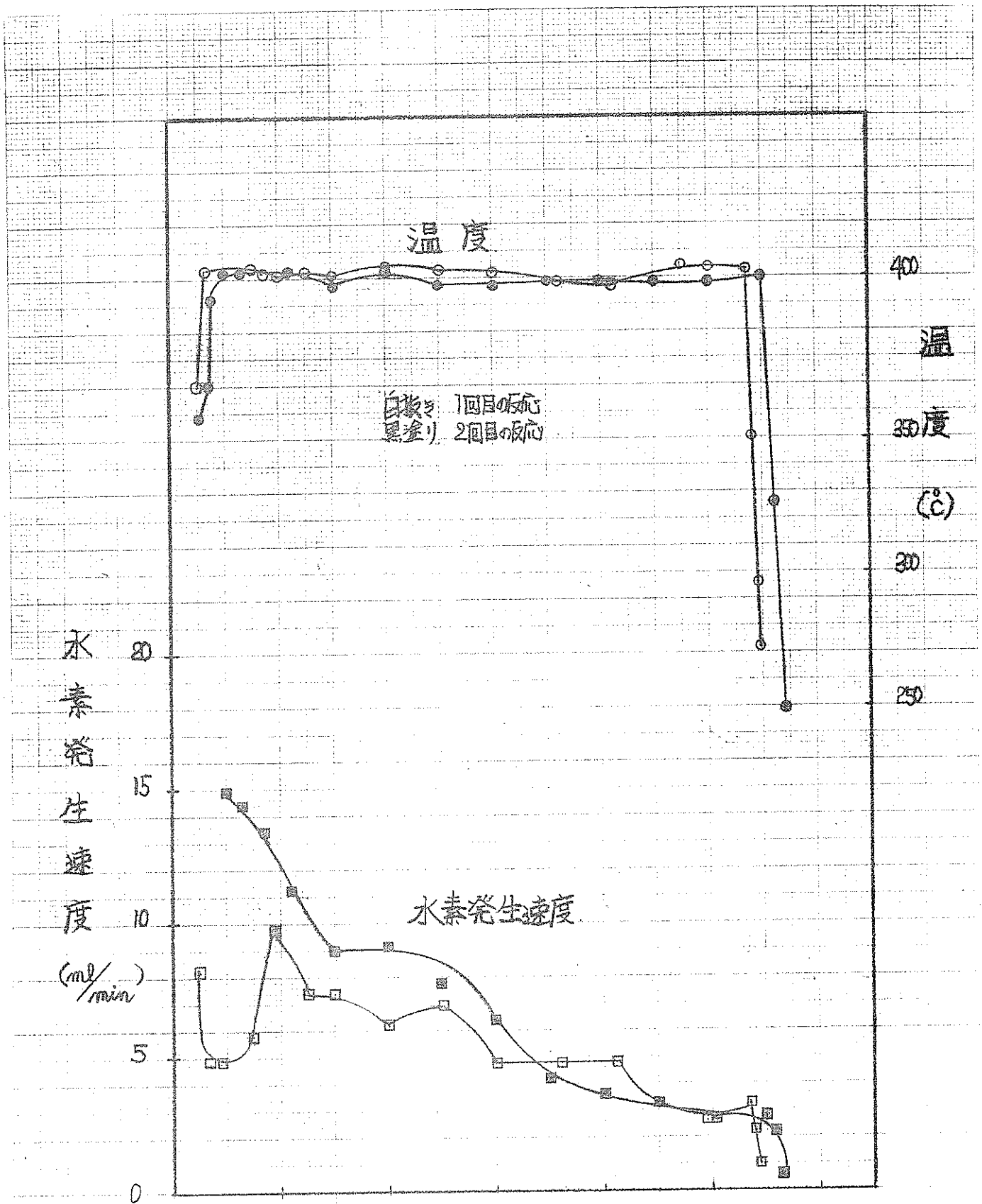


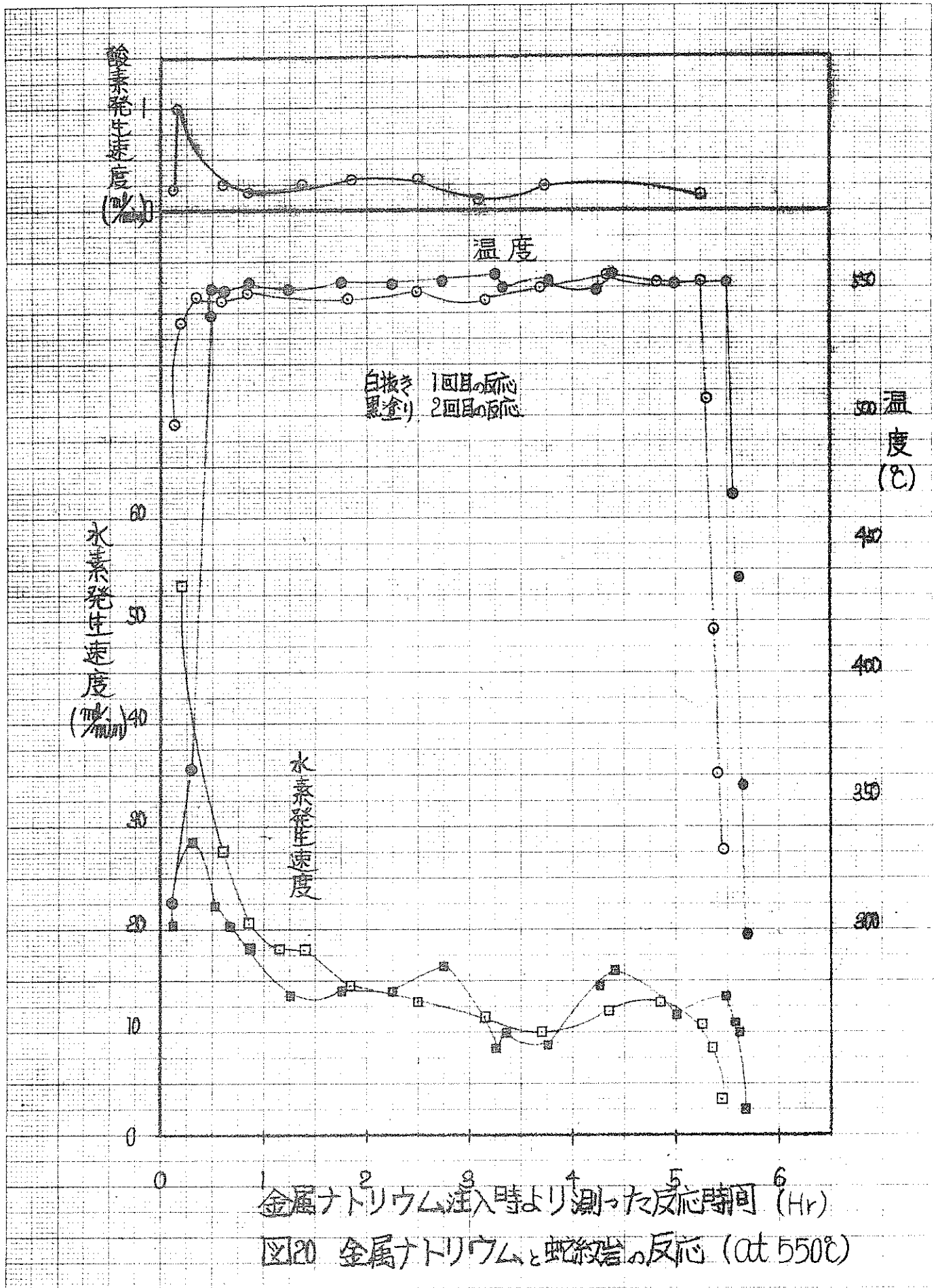
図17 金属ナトリウムとペーストの反応 (at. 400°C)





1 金属ナトリウム注入時より測った反応時間 (Hr)

図19 金属ナトリウムと蛇紋岩の反応(400°C)



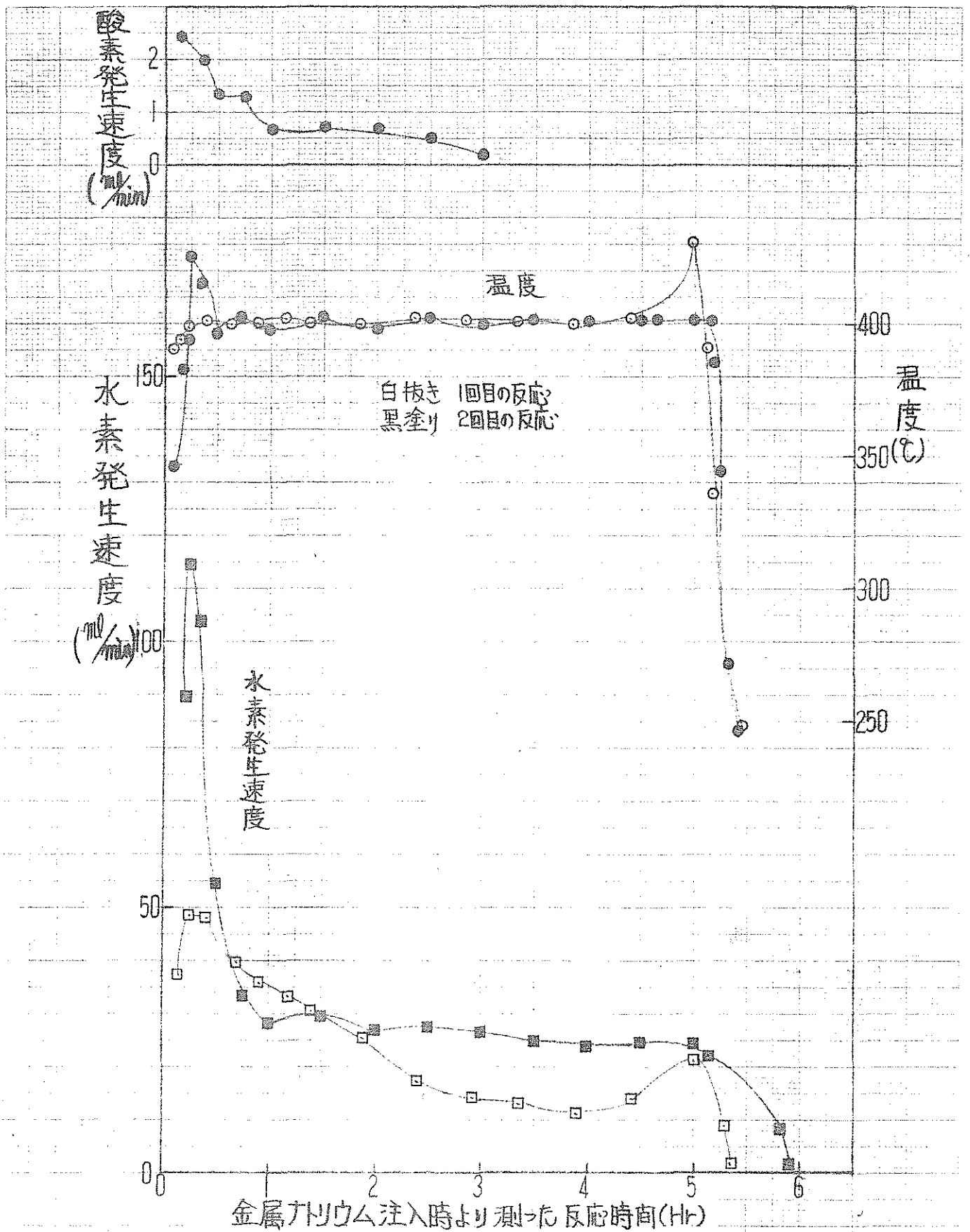


図21 金属カリウムと蛇紋岩コンクリートの反応(at 400°C)

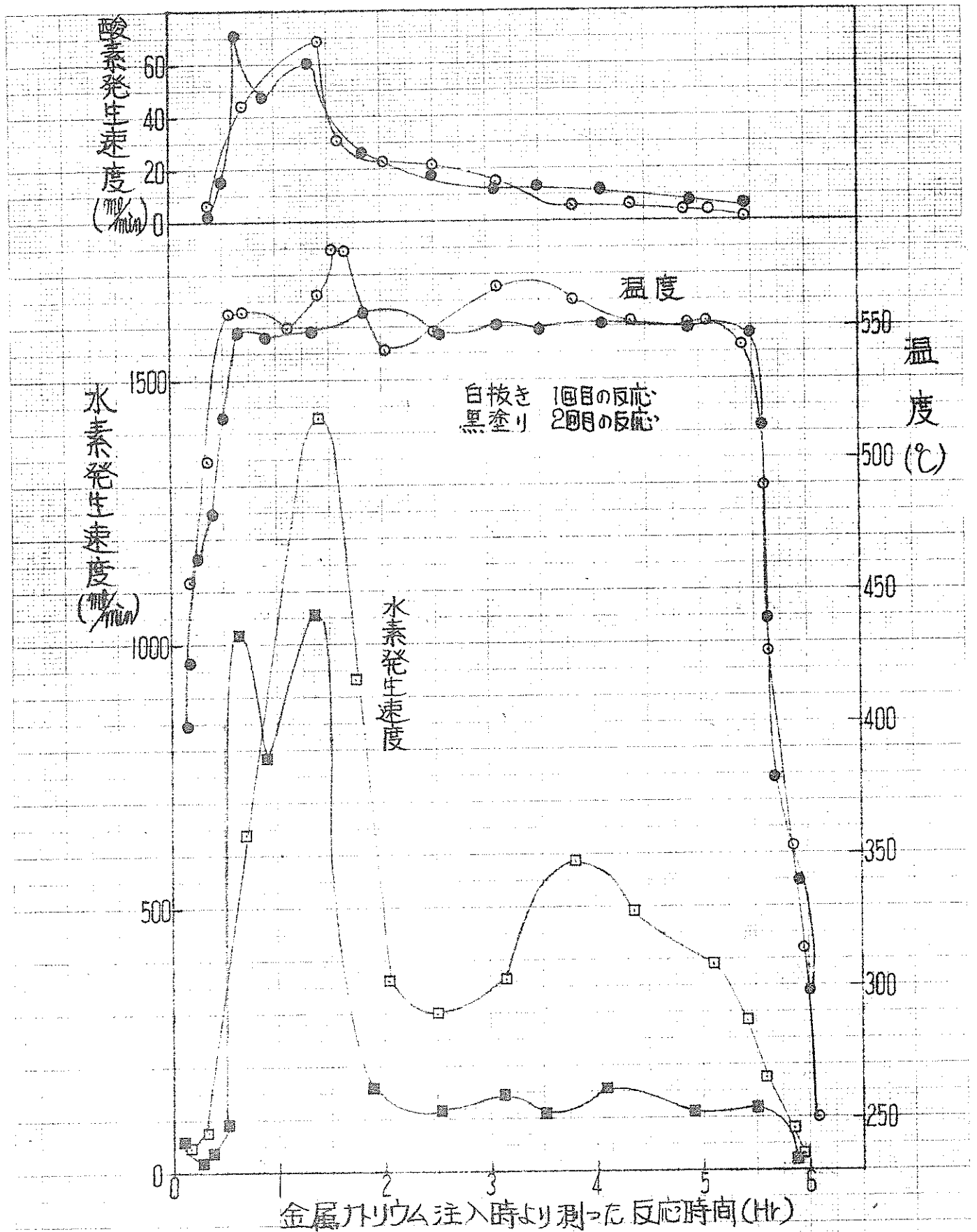


図22 金属カリウムと蛇紋岩コンクリートの反応(at 550°C)

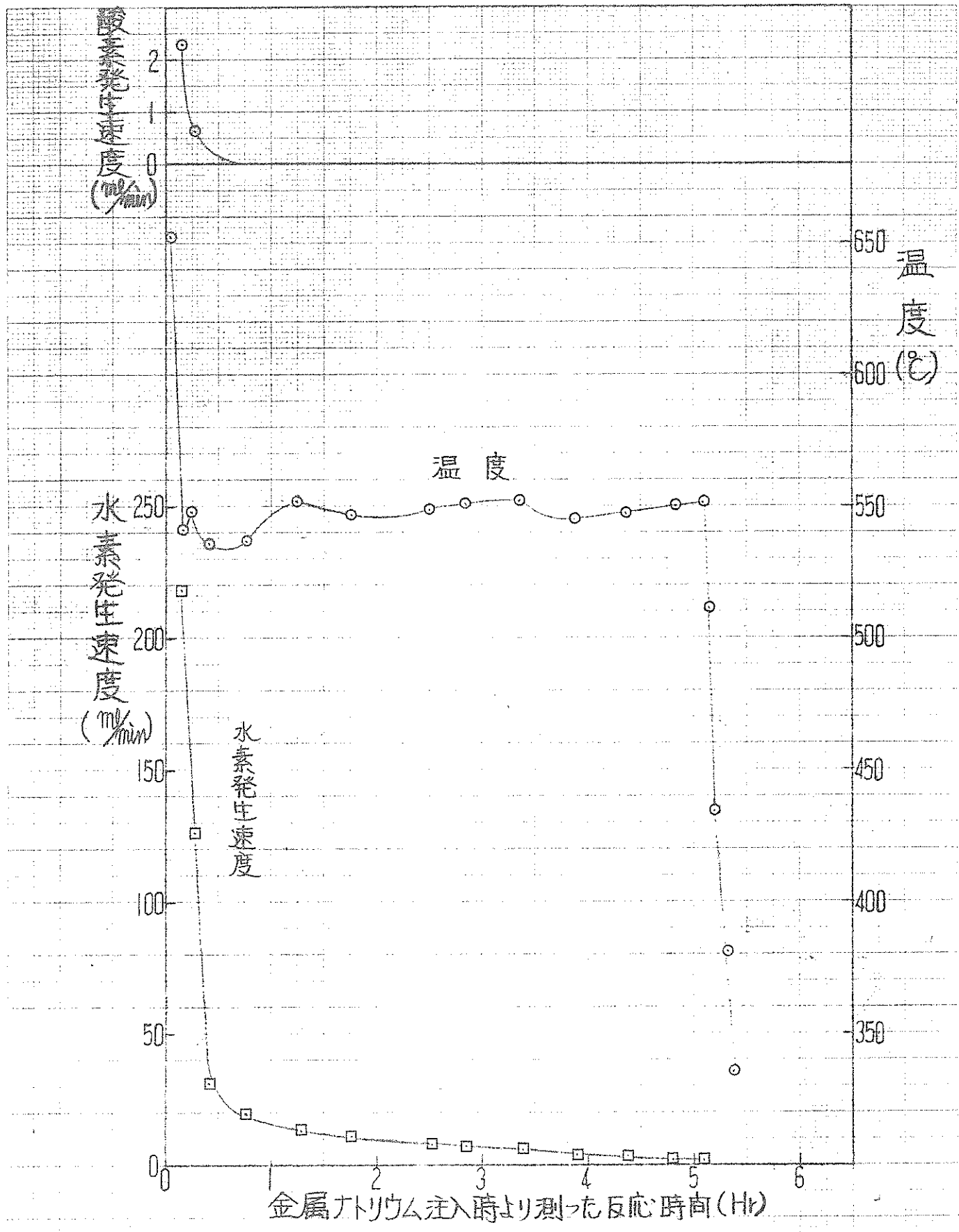


図23 金属ナトリウムとプレーンコンクリートの反応 (at 550°C)

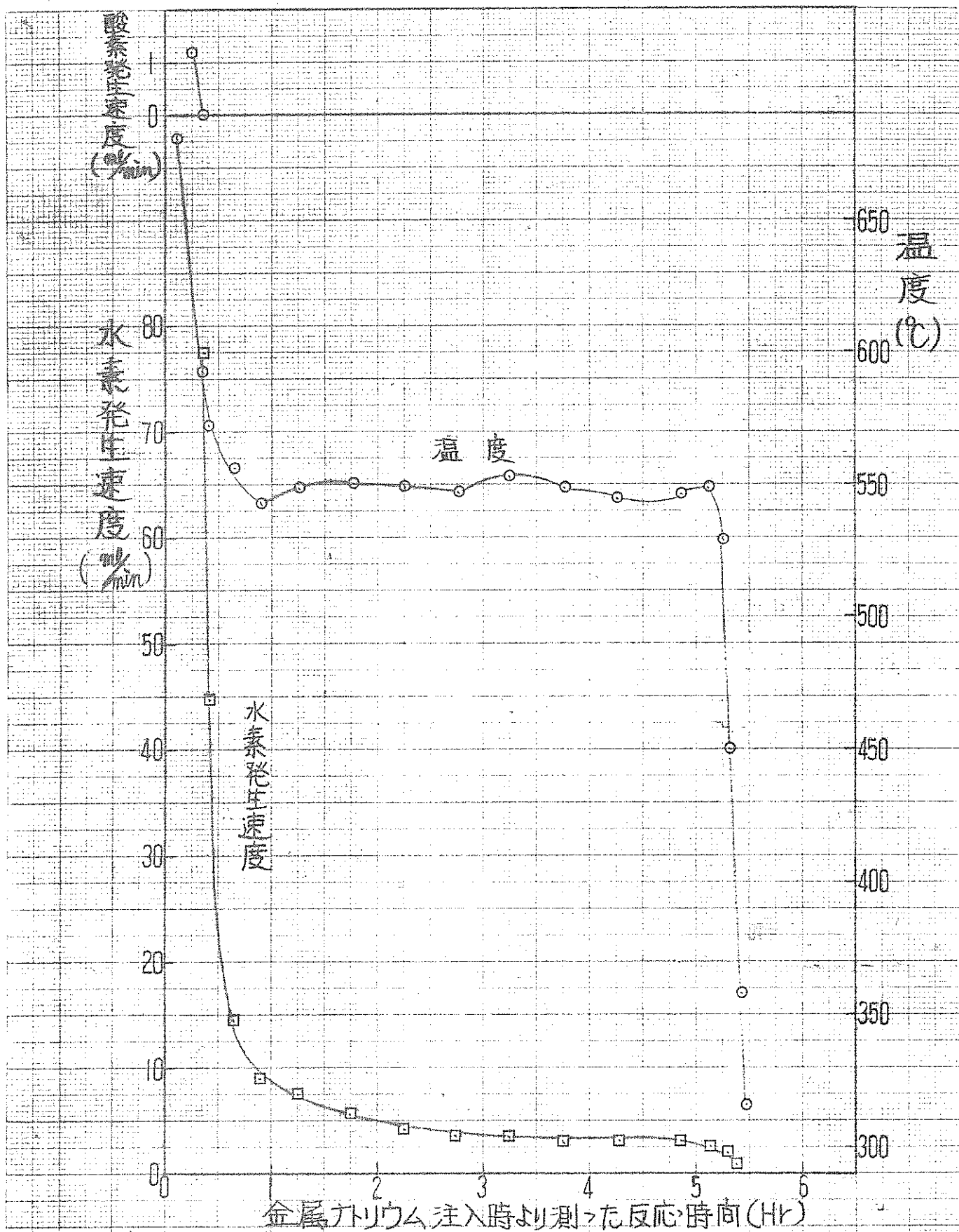


図24 金属カリウムとNO.8コンクリートの反応(550°C)

表 4 試験体反応前後分析表

単位 Weight %

試料名	温度 (°C)	実験 番号	分析値						備考	
			灼熱減量	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O		
蛇紋岩コンクリート反応前	—	—	17.0	35.6	12.3	27.2	2.1	0.1		
蛇紋岩反応前	—	—	14.5	42.6	2.0	35.1	1.8	<0.1		
ペースト反応前	—	—	23.4	17.9	48.3	1.7	3.5	2.0		
プレーン反応前	—	—	8.6	66.8	7.7	1.5	9.9	2.0		
№ 8 反応前	—	—	7.2	66.7	7.9	1.5	11.0	2.1		
蛇紋岩コンクリート	400	1-a	12.4	35.9	12.7	27.8	2.0	3.6	注 a	
		1-b	12.4	36.2	12.2	27.3	2.1	1.8	注 b	
		2	14.5	37.5	12.8	28.2	1.8	1.4		
	550	1	2.2	32.0	11.2	24.5	1.4	31.7	注 c	
		2	10.9	36.1	9.4	28.7	1.6	8.8	注 c	
	蛇 紋 岩	400	1	15.0	43.0	2.1	34.8	1.4	0.2	
2			12.4	42.1	2.6	34.9	1.6	<0.1		
550		1	14.1	35.1	2.1	28.9	1.2	15.2		
		2	10.9	44.6	2.1	35.5	1.6	0.1		
ペースト		400	1	7.3	21.5	57.4	2.0	3.5	2.2	
			2-a	6.9	21.4	57.1	1.4	4.1	1.7	注 d
	2-b		+7.6	15.6	42.0	1.0	2.9	36.3	注 e	
	550	1	+8.8	13.7	46.0	0.3	2.8	37.1	注 c	
2		+3.3	16.1	46.0	1.1	2.8	35.4	注 c		
プレーン	550	1	+0.5	47.3	5.6	1.2	7.3	37.1	注 c	
№ 8	550	1	+0.5	46.9	5.2	1.2	8.4	38.8	注 c	

注 a この試料は周囲が黒変し、中央部が黄色を帯びていた。
その黒変部からの分析値である。

注 b 同上の黄変部からの分析値である。

注 c 試料をエタノールで洗浄後の炉渣残渣を 150 °C で 1 時間乾燥後の分析値

注 d この試料は周囲が黄色で中央が黒変していた。
その黄色部の分析値である。

注 e 同上の黒変部の分析値である。

Ⅲ-4 熱ショック耐性試験

室温の蛇紋岩試料に高温のナトリウムを注ぎ、その温度ショックによる試料の変化を調べた。

1. 装置

Ⅲ-3 高温ナトリウムとの反応試験で用いた装置 (図 15) をそのまま使用した。但し、排ガスは分析する事なくシールボットを通してそのまま大気に排出した。

2. 試料

蛇紋岩コンクリート試料 (100φ × 100h) をそのまま使用した。

3. 操作

蛇紋岩コンクリート試料の寸法、重量の測定、及び外観検査をした後、切断面を上にして図 15 の如く反応容器中にセットして、Ar ガスを 100ml/min を通してパージを行つた後、予め 600°C に加熱した金属ナトリウムをナトリウム容器より Ar 圧によつて圧送した。圧送量は約 1kg であつて、これは反応容器にセットしたレベル計により規正した。移送された金属ナトリウムはすぐに冷却固化するので、電気炉で反応容器ごと 110°C に加熱してから試料をとり出し、重量、寸法測定、外観検査を行つた。

4. 結果および考察

実験結果を表 5 に示す。

実験結果は 1 回目、2 回目とも同じであつた。

金属ナトリウム注入直後の金属ナトリウムプールの温度は上の部分で約 120°C であり、下方ではこれより低い。注入後の温度は急速に下り、5 分以内に金属ナトリウムの融点 97°C に達する。

取り出した試料の寸法はまったく変化はなかつた。(表 5 参照)。

重量もほとんど変りなかつた。(表 5 参照)

外観はほとんど変りなく、はつきり、割れ、あるいは角の部分が面取られるような事はなかつた。ただ、金属ナトリウムが直接当つた試料切断面の蛇紋岩の部分がへこんだように見えたが、その量はわずかであつて、はつきり確認するに至らなかつた。

反応後の試料を写真 16, 17 に示す。

表 5 熱ショック耐性試験結果

	寸 法		重 量	
	反 応 前	反 応 後	反 応 前	反 応 後
実 験 1.	99φ × 100h	100φ × 100h	1794.6 g	1803.0 g
実 験 2.	99φ × 97h	100φ × 96h	1708.5 g	1716.0 g

Ⅲ-5 熱伝導度測定実験

蛇紋岩コンクリート上部に高温の金属ナトリウムを注ぎ、ヒーターにより一定温度にそれを保ちながら蛇紋岩コンクリート内に挿入した熱電対によりコンクリート内部の温度を測定し、熱の伝わり方を調べた。

1. 装置

試料と装置を図25に示す。

熱電対は1.6φ極細形アロメルクロメル熱電対を用い、これを横河電機製デジタル温度計Type 2809と切替スイッチType 2813に接続して測定を行った。ヒーターは図25のような100V 600Wのマイクロシーズヒーターを用い、これをスライダックにより一定に保った。ナトリウム温度は300℃および500℃とした。

2. 操作

装置を図25の如く設置し、Arガスで内部をパージした後、Arガスを100 ml/min通しながら、予め600℃に加熱した金属ナトリウムをNa容器よりAr圧によつて約200φ比送した。

その後ヒーターに電流を通し、スライダックにより温度を調節して300℃または500℃の一定温度に保った。熱電対1～5および保護管中の熱電対により、温度の時間変化を測定した。

3. 結果と考察

温度の時間変化を図27～30に示す。

再現性は良好である。

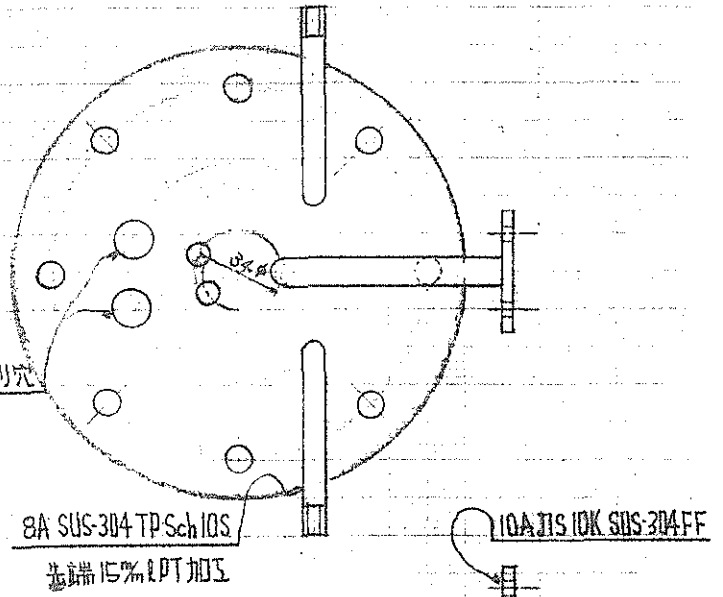
金属ナトリウムプールの下面を原点として、金属ナトリウム注入後150分における蛇紋岩コンクリート内部の温度分布を図34に示す。

再現性は良好であるが、その温度勾配はJ. A. Hassberger^らの実験におけるマグネタイトコンクリートや普通コンクリートのその約8倍(150℃～180℃)である。これは著者のコンクリートの試料の長さが100mmに対して彼らの試料のそれは12インチ(305mm)であるので、熱流束が異なるためと思われる。しかし、その値からは蛇紋岩コンクリートの熱伝導度が普通のコンクリートのそれに比較して著しく大きいとは思われない。また特にナトリウムプールから20mmの距離にある熱電対とナトリウムプール間の温度勾配が大きいのが、これはおそらくナトリウムとコンクリート界面にナトリウム酸化物と思われる白色物質が見出されたので、このためと思われる。

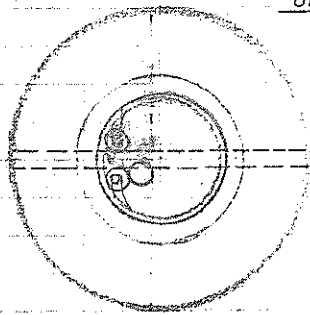
実験後のコンクリート面は、これが保護層として働くためか、まったく浸食された様子はなかつた。

熱伝導度 測定器

マイクロヒーター用15φ挿入穴



- ・マイクロヒーター
- 線径 2.3φ
- とせ部 25回巻き
- ヒーター長 4000 mm
- 端部部 B型ターミナル
- Max.常用 Temp 500℃



A-A' 矢視

- ・熱電対保護管:SUS管
- 外径 3mm
- 内径 2mm
- T:35-300BK&F

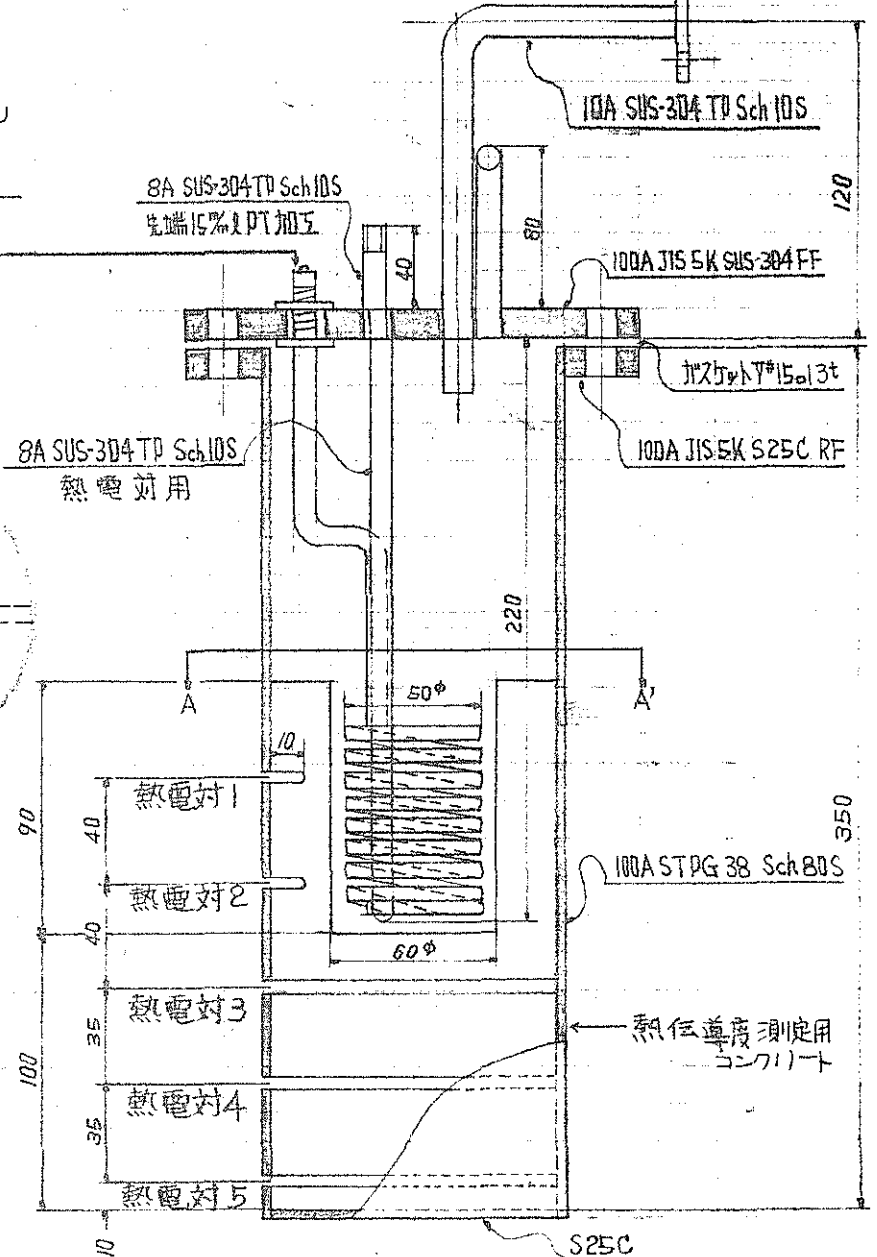
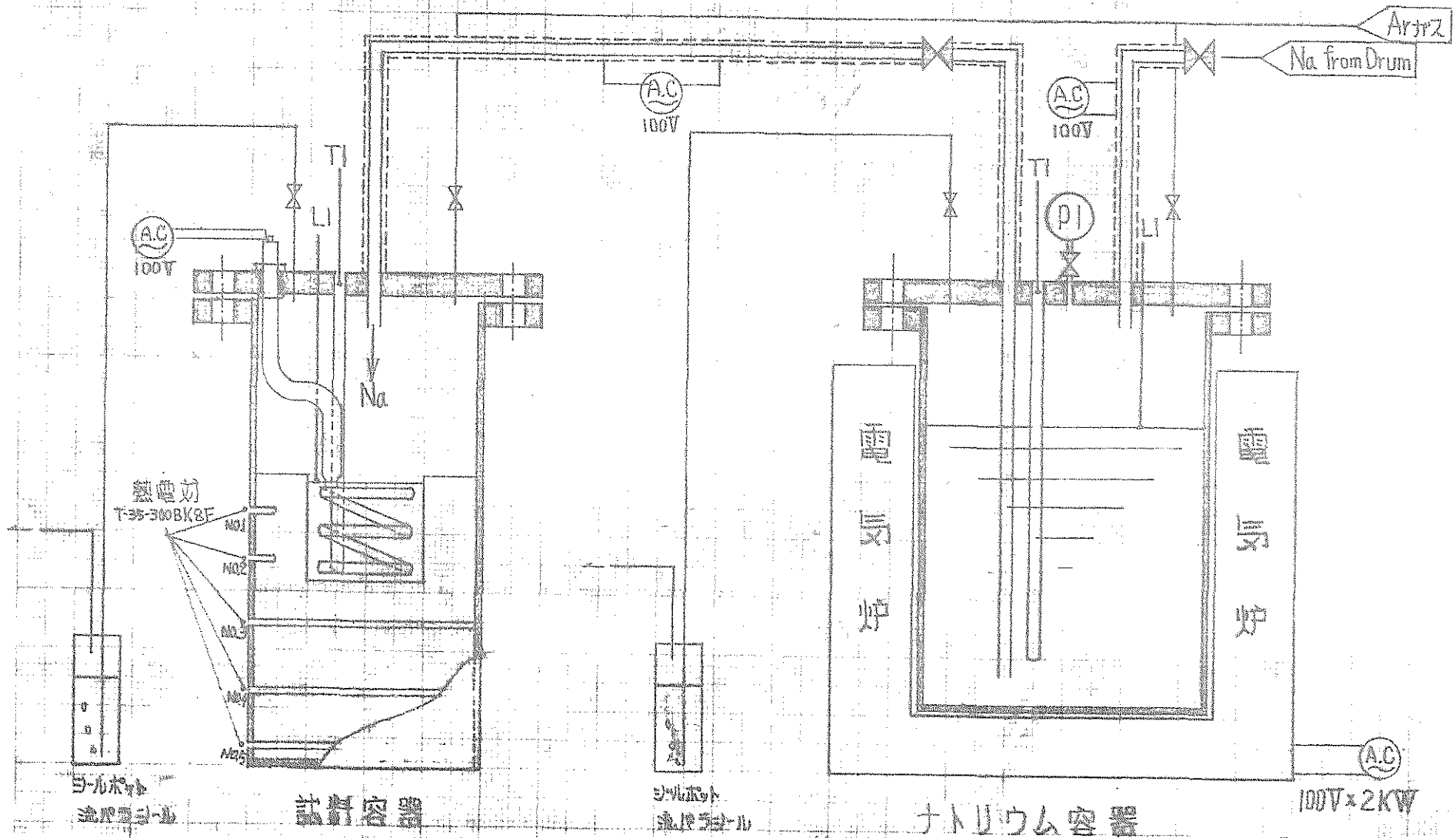


図 25

熱伝導度測定装置



49

図 26

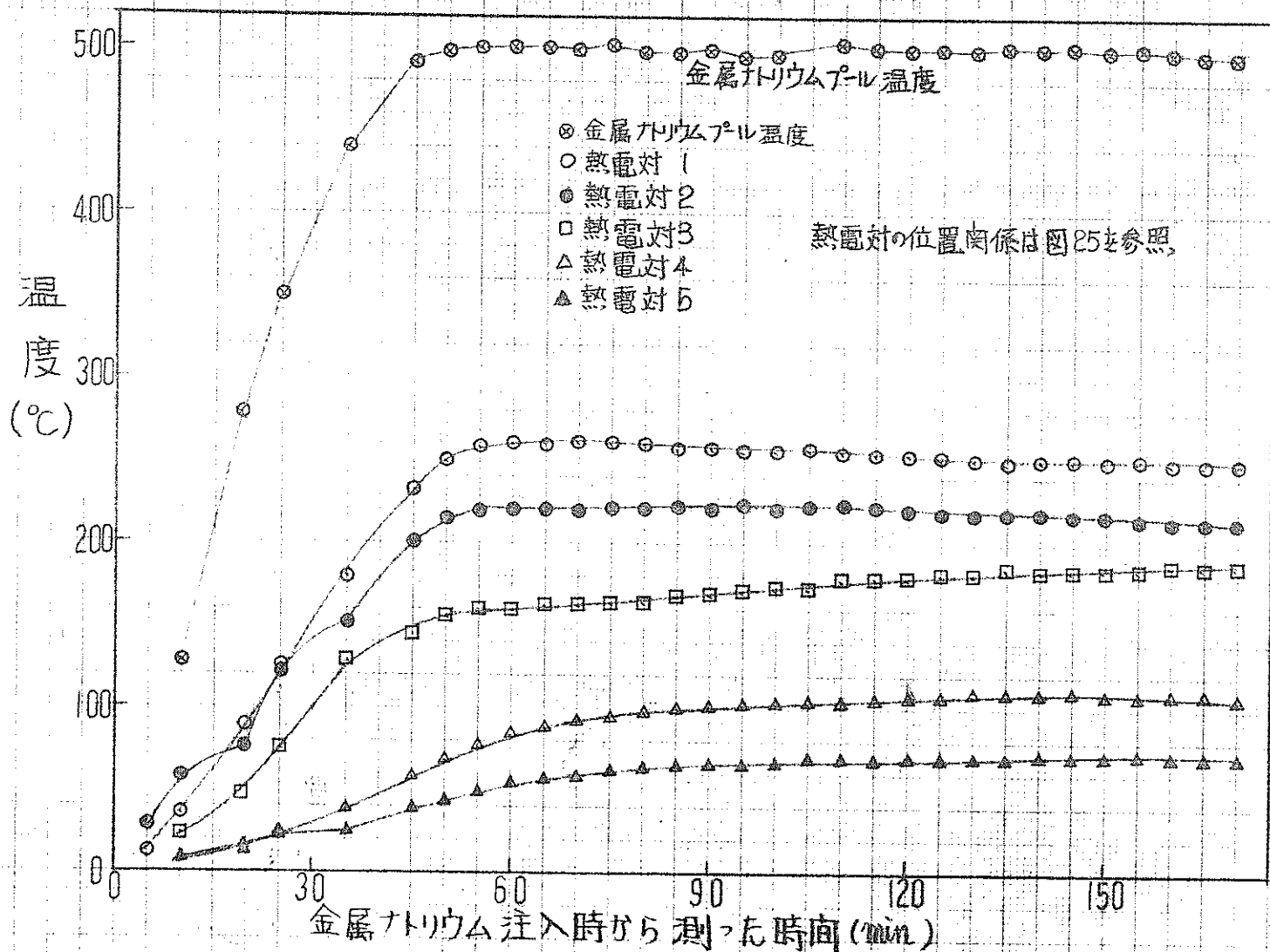


図27 蛇紋岩コンクリート内の温度変化 (500°C Na-pile実験 I)

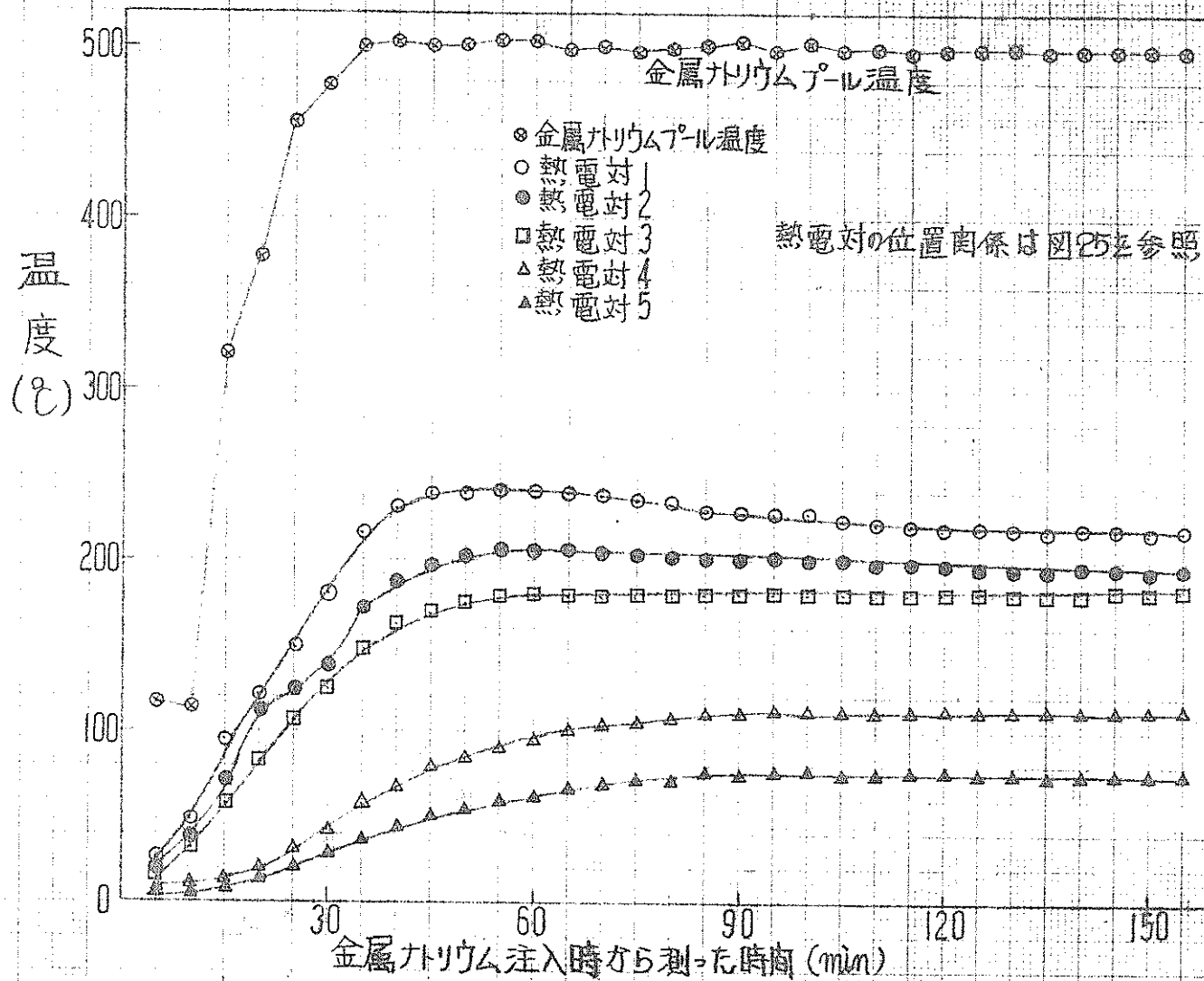


図28 蛇紋岩コンクリート内の温度変化(500°C Naプール実験2)

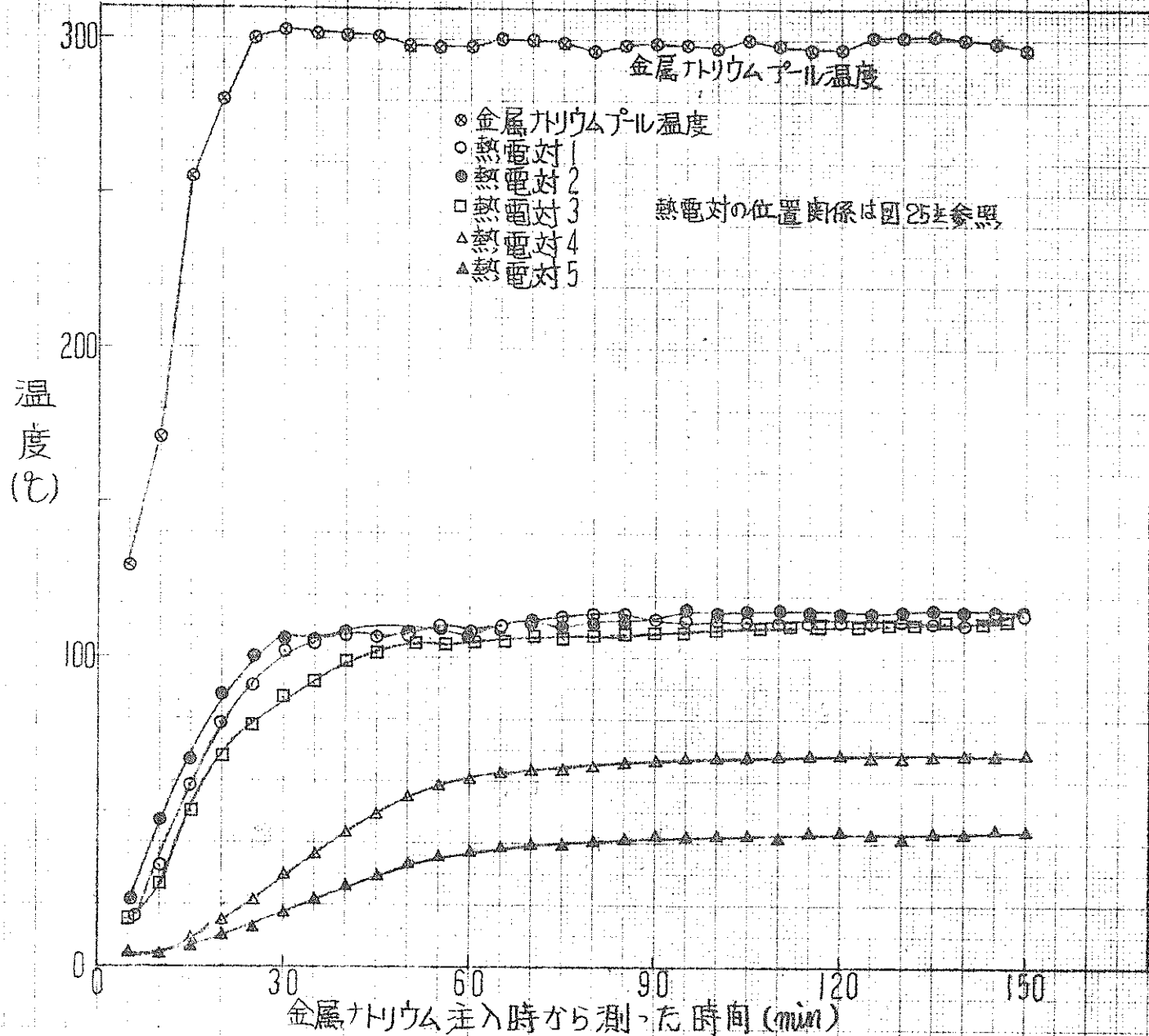


図29 蛇紋岩コンクリート内の温度変化(300°C Naプール実験1)

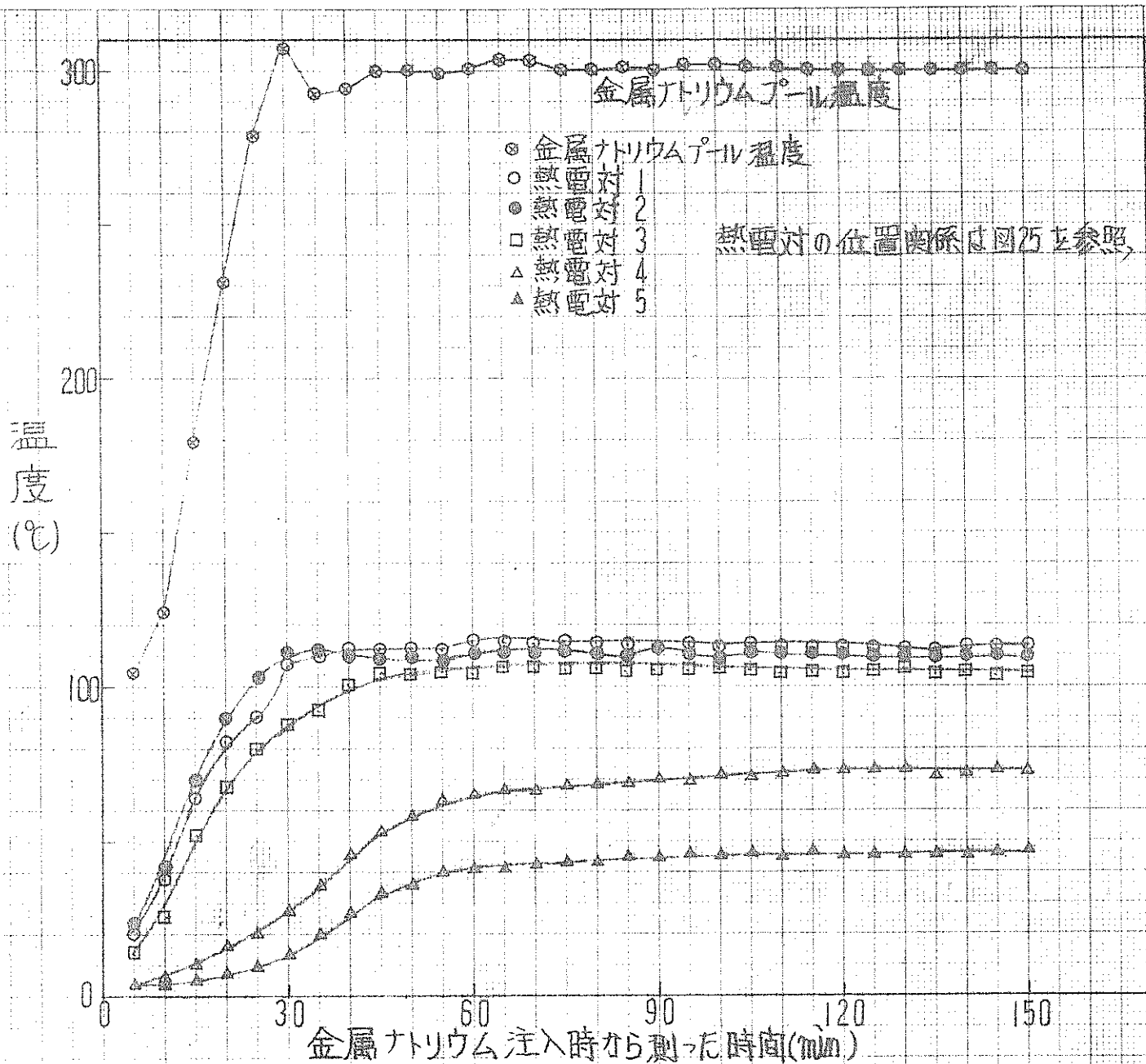


図30 蛇紋岩インクリート内の温度変化 (300°C Naプール実験)

○ 500℃ ナトリウムプール実験 1
 △ " " " " 2
 □ 300℃ ナトリウムプール実験 1
 ■ " " " " 2

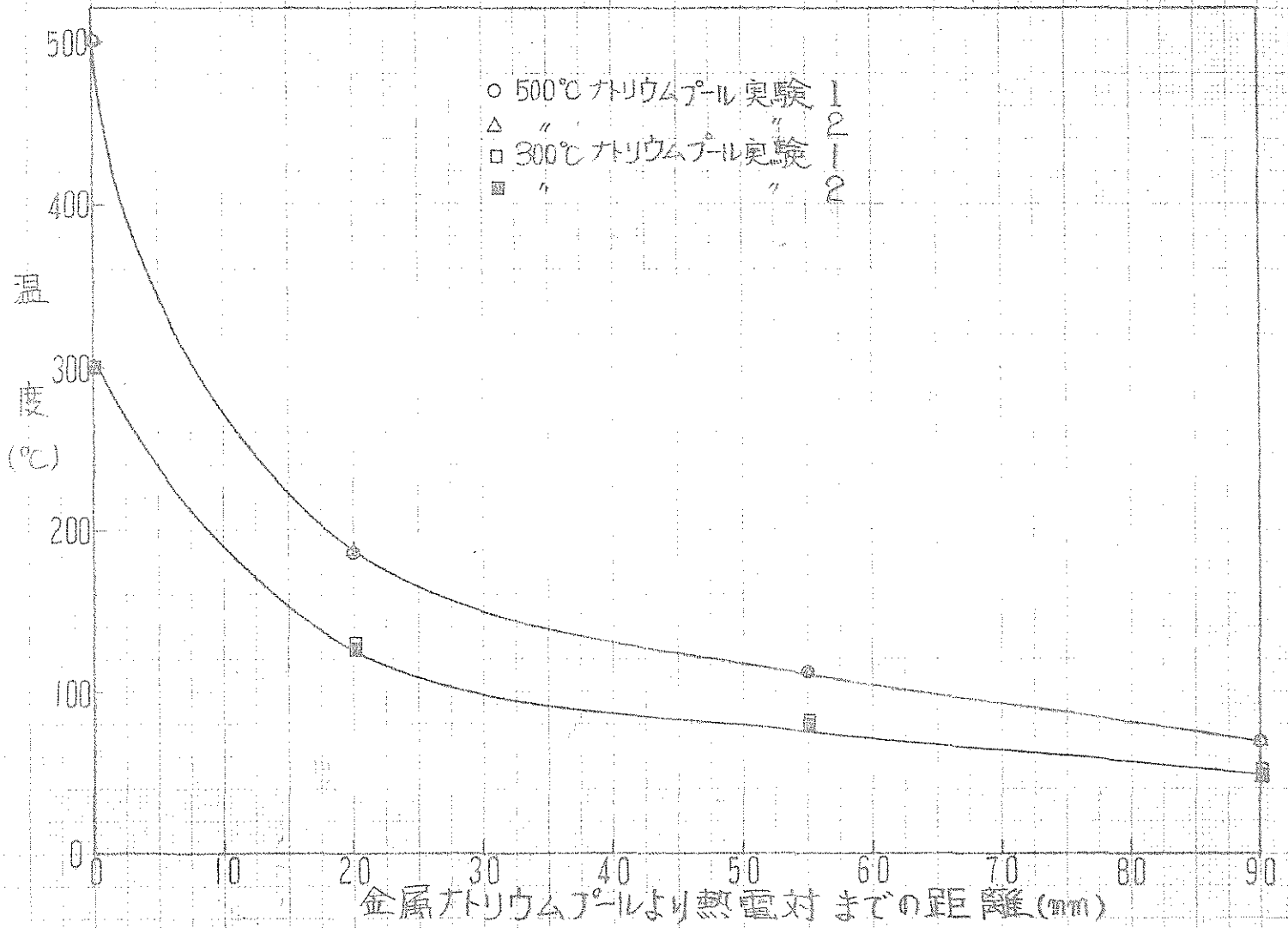


図31 蛇紋岩コンクリート内部の温度分布(ナトリウム注入後150分)

54

IV 総括

以上の結果をまとめて以下のように結論できる。

- (1) ペーストは加熱により常温から約 470℃、約 470℃から約 500℃、約 500℃以上の三段階に区別される減量を起す。
二番目の減量は特に急であつて結晶水の脱水を思わせる。
全減量は試料量の 24% である。
- (2) 蛇紋岩は加熱により常温から 550～600℃の間に遊離水の放出が起りそれ以上では結晶水の放出が起る。
全減量は試料量の 15% で大部分が結晶水の放出による。
- (3) 蛇紋岩コンクリート加熱減量曲線はペーストと蛇紋岩のそれをミックスしたものである。
全減量は試料量の約 17% である。
- (4) プレーンコンクリートおよび No. 8 コンクリートはほぼそれに含まれているペーストの加熱減量曲線を示す。
従つて骨材に水分はほとんど含まれていないと思われる。
全減量は試料量の約 8% である。
- (5) ペーストの示差熱分析チャートは 480℃から始まる単一発熱ピークを示した。
- (6) 蛇紋岩の示差熱分析チャートは約 480℃と 530℃から始まる二つの発熱ピークを示した。
後のピークは蛇紋岩の結晶水の放出と関係があるかもしれない。
- (7) 蛇紋岩コンクリートの示差熱分析チャートはペーストのピークと蛇紋岩の後のピークに一致する二つの発熱ピークを示した。
- (8) プレーンコンクリートの示差熱分析チャートは 620℃から始まる単一発熱ピークを示した。
- (9) No. 8 コンクリートの示差熱分析チャートはペーストとプレーンコンクリートのそれとほぼ一致する二つのピークを示した。
- (10) ペーストは 400℃においては脱水反応を起すのみであつて金属ナトリウムの攻撃に耐える。
しかし内部は発熱反応により温度が上り、より浸食された物質が生成する。
また高温のナトリウムは割合容易に内部に浸透するようになると思われる。

- (11) ペーストは550℃においては脱水反応を起すのみならず、金属ナトリウムの攻撃を受けてナトリウムを多く含んだ黒色物質を生成する。
- (12) ペーストの脱水反応はナトリウム注入後、1時間以内にほぼ終了する。ペースト本体の黒色物質生成反応も短期間に終了すると思われ、その時脱水反応と相まつて発熱し反応温度を上げられる。
- (13) 蛇紋岩は400℃では表面反応によりゆつくり脱水反応を起すがその範囲は極表面に限られナトリウムの攻撃に耐える。
- (14) 蛇紋岩は550℃では脱水反応を起すが400℃と異なり、その影響は深部に及ぶ、蛇紋岩はこの温度のナトリウムに浸食されると思われ、その程度は、はつきりしない。
- (15) 蛇紋岩はペーストと異り、一度に反応する事なくゆつくり進行する。
- (16) 蛇紋岩コンクリートは400℃のナトリウムの攻撃に耐え、起るペーストの脱水反応のみであるがナトリウムまたはナトリウム化合物の内部への浸透が見られる。
- (17) 蛇紋岩コンクリートは550℃のナトリウムに容易に浸食され、大きなひび割れやひどい膨潤を起し、コンクリートの機能は完全に失われる。
- (18) 蛇紋岩コンクリートの反応は400℃、550℃ともに初期の短期間に起ると思われる。10時間以内
- (19) プレーンコンクリートとNo.8コンクリートは550℃のナトリウムにひどく浸食され、骨材も含めて完全に分解される。混和剤の効果は明らかではない。
- (20) プレーンコンクリートとNo.8コンクリートと550℃のナトリウムの反応は極めて初期の短期間に起る。分りず
- (21) 蛇紋岩コンクリートは熱ショックによく耐える。
- (22) 蛇紋岩コンクリートの熱伝導度は明らかではないかその値は他のコンクリートのそれより著しく低い事はないと思われる。が
従つて高温のナトリウムとの接触によりコンクリート内部は高温になる事はないが、浸食の結果起る割れや膨潤のため内部へ浸食が進行する事はありうる。

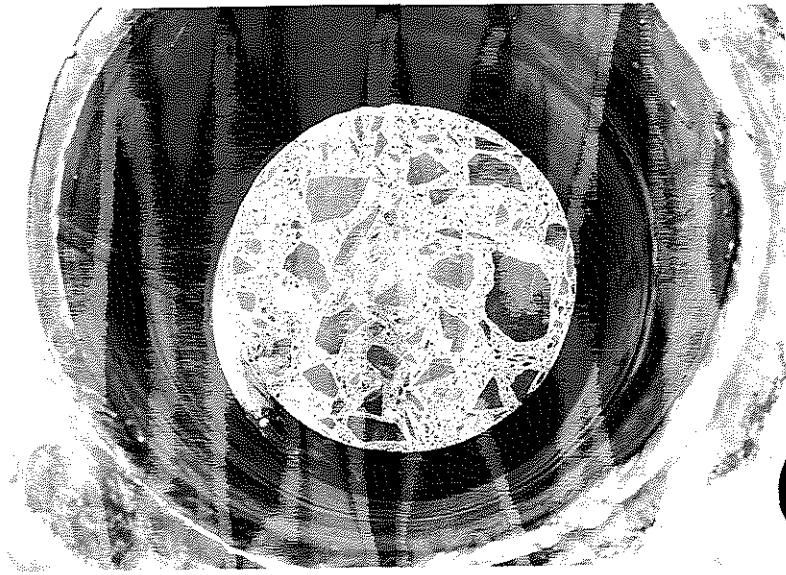


写真1 蛇紋岩コンクリート反応前

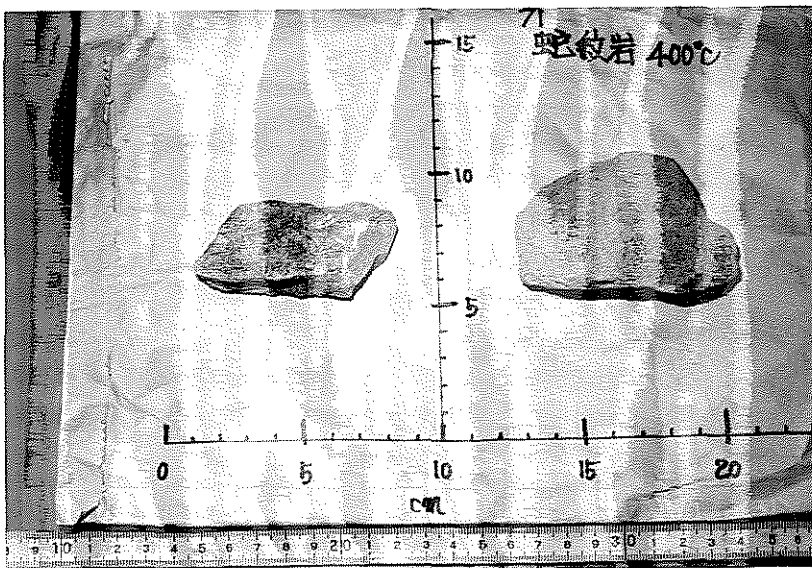


写真2 蛇紋岩反応前

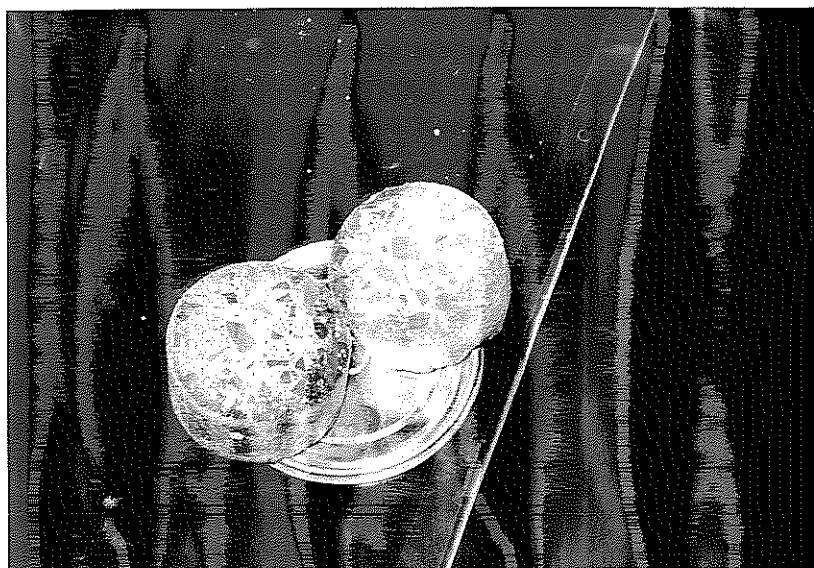


写真3 蛇紋岩コンクリート400°C反応1 切断面

Naとの界面に幅1mm弱の灰色の層がある。中央部は黄色がかつた灰色であつて、その周囲は黒っぽくなつてゐる。蛇紋岩には異常が見られない。

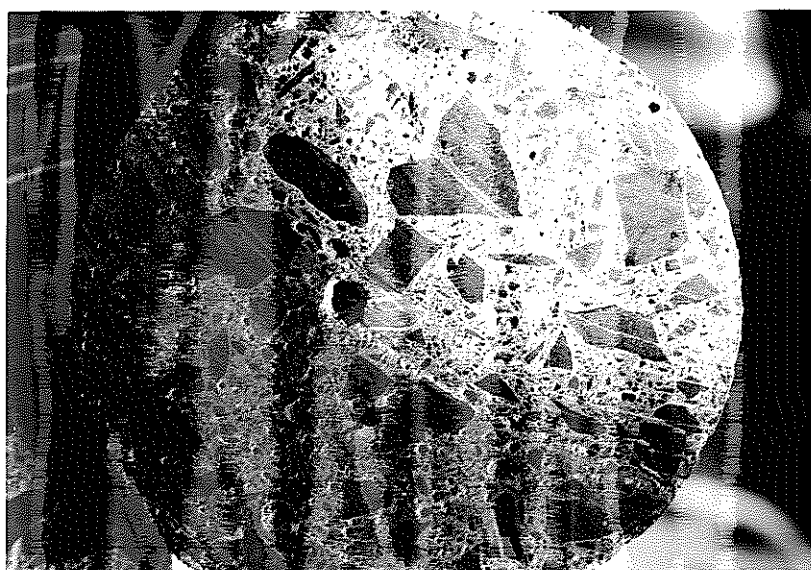


写真4 蛇紋岩コンクリート400°C反応2 切断面

Naとの界面に幅1mm弱の灰色の層がある。全体に黄色がかつた灰色である。蛇紋岩に異常は見られない。半分が黒色がかつてゐるのは光線の関係である。

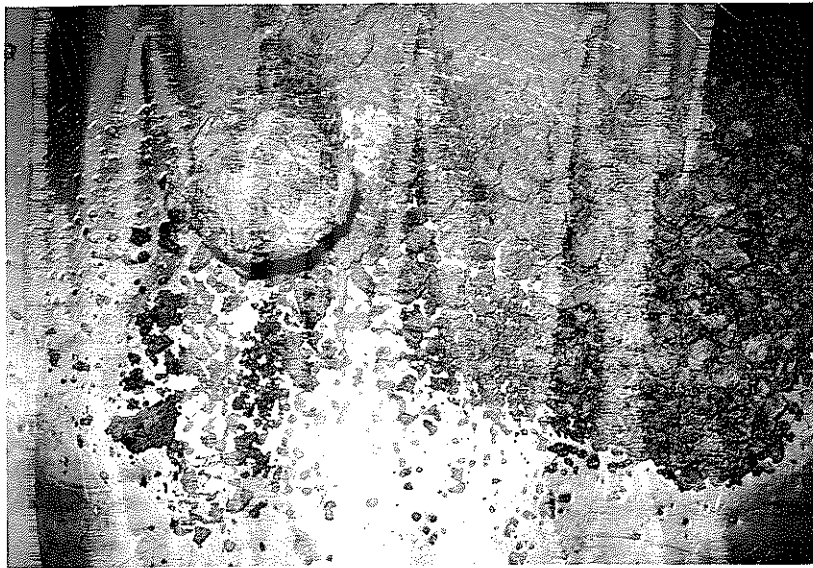


写真5 蛇紋岩コンクリート550℃反応1 破壊面
全体に灰色で金属カリウムとの混合物のごとく見える。

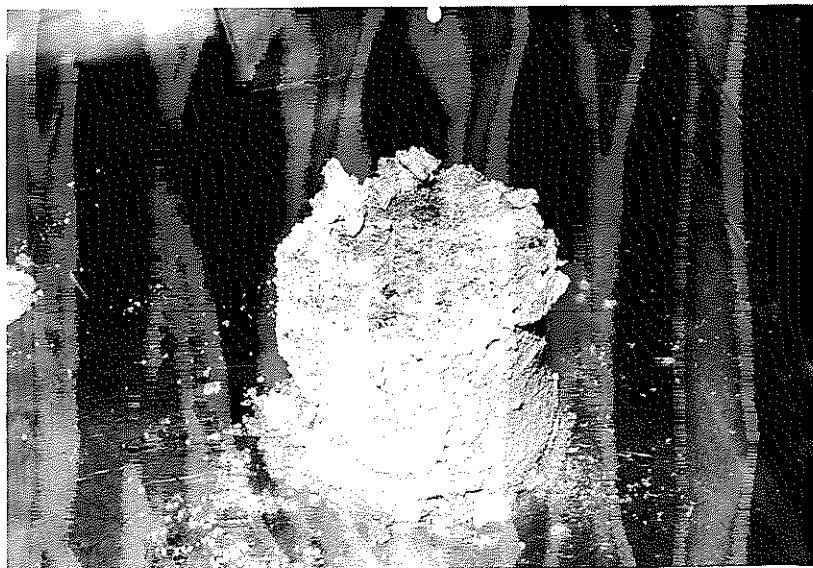


写真6 蛇紋岩コンクリート550℃反応2 破壊面
全体に灰色で金属カリウムとの混合物のごとく見える。

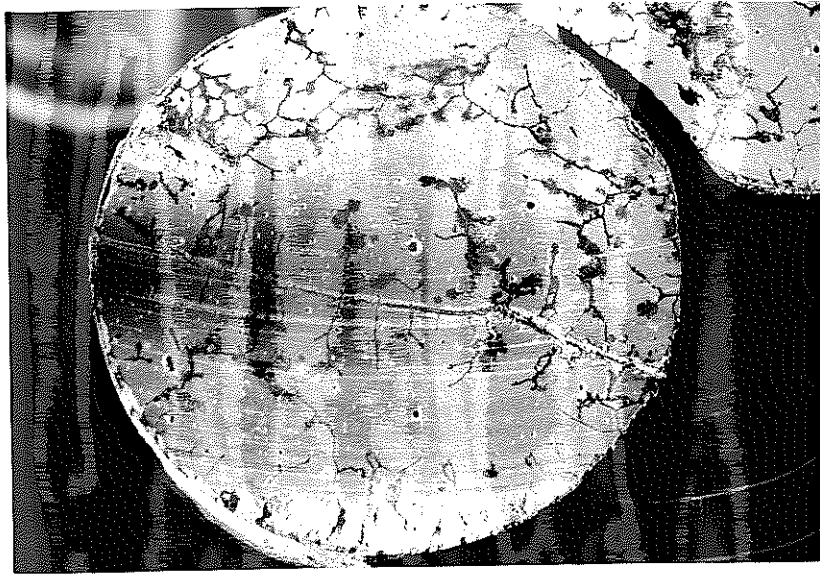


写真7 ペースト 400°C 反応 1 切断面

Naとの界面に幅1mm弱の灰色の層がある。大部分が黄色で筋状に黒色物質が見られる。中央部に見られる横筋にはNaない。Na化合物が層状に入っていてそこから容易に剥離する。

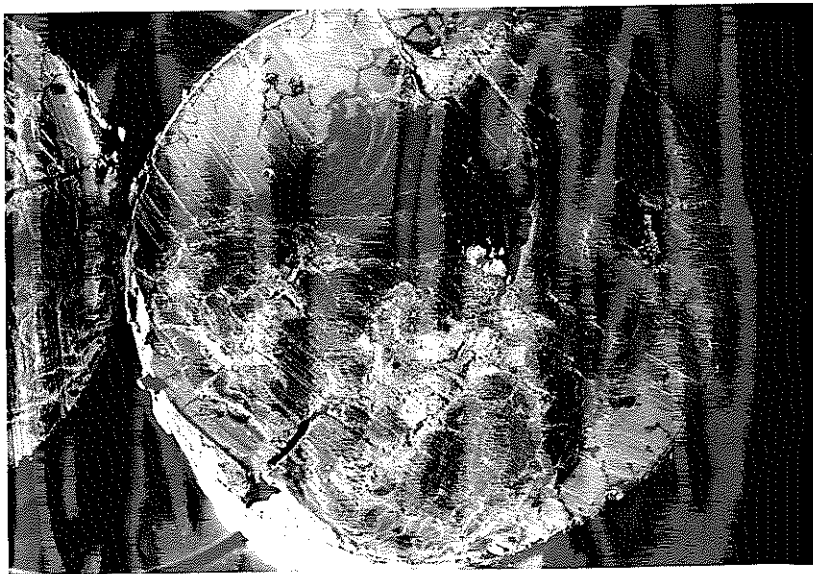


写真8 ペースト 400°C 反応 2 切断面

Naとの界面に幅1mm弱の灰色の層がある。周囲は黄色で中央部に黒色物質が蓄積している。中央部にひびが見られる。



写真9 ペースト 550°C反応1 切断面

Naとの界面に幅1mm弱の黒褐色の層がある。全体に黒色物質の間に白色物質が存在する。ひびが見られる。

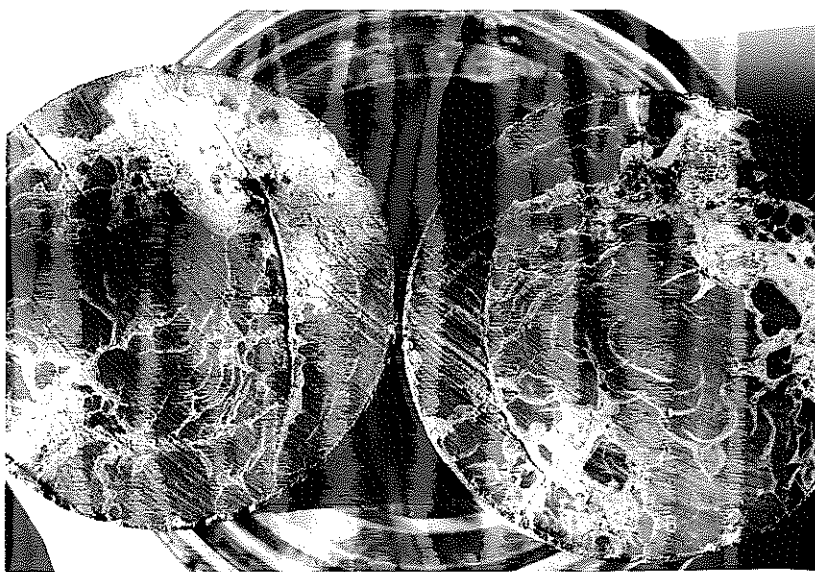


写真10 ペースト 550°C反応2 切断面

写真9とほとんど同じように見える。

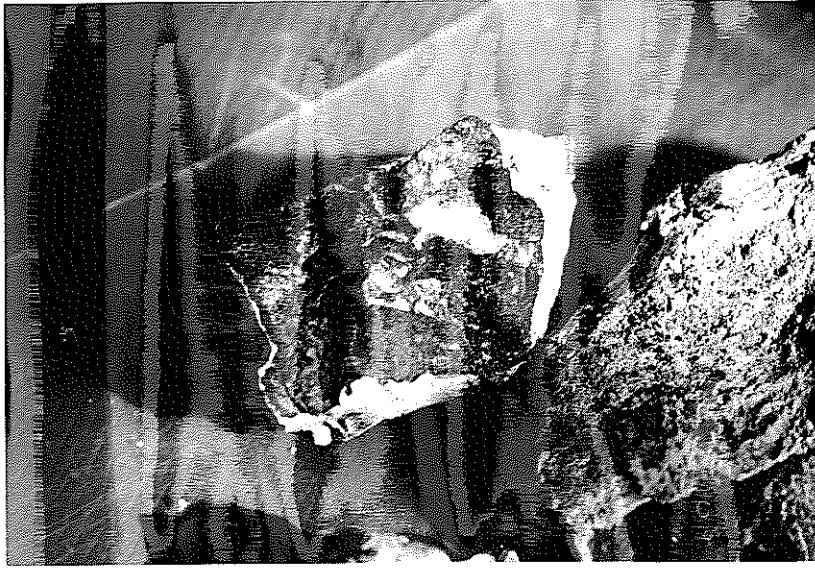


写真11 蛇紋岩400°C 反応1 破壊面

表面に沿って約1mmの幅で周囲が黒くなっている。その他変化なし



写真12 蛇紋岩400°C 反応2 破壊面

表面に沿って約1mmの幅で周囲が黒くなっている。中央部の白線には金属ナトリウムまたはその化合物が層状に蓄積している。



写真13 蛇紋岩550°C 反応2 破壊面

全体に黒色に近い。



写真14 プレンコンクリート550°C反応

完全に反応しており容器より取り出す時完全に分解してしまった。



写真15 N08コンクリート 550°C 反応

完全に反応しており、容器より取り出す時完全に分解してしまった。



写真16 蛇紋岩コンクリート 600℃ 熱触テスト1
寸法、重量、外観ともにほとんど変化なし



写真17 蛇紋岩コンクリート 600℃ 熱触テスト2
寸法、重量、外観ともにほとんど変化なし

謝 辞

本研究に当りいろいろ御指導を戴きました動力炉核燃料開発事業団 津沢主任
研究員に深く謝意を表します。

また試料のコンクリートを作製、養生して載き、親切な助言を給われました日智
マスタビルダース(株)技術生産本部中黒副本部長、中央研究所磯目主査佐藤主任、
林主任を始め、中央研究所の皆様へ深く謝意を表します。

最後に適切なる御配慮と激励を給われました日本曹達(株)工薬本部矢島主査、池内
課長補佐、二本木工場 古西工場長以下工場関係者および実験に協力載き、適切
な助言を給われました生産技術研究所 岡屋所長、森下主査、榎尾係長、宮尾洋司
氏、橋本幸男氏、岡田テル子氏に深く感謝致します。

参 考 文 献

- (1) J. A. Hassberger, et al. "Sodium-Concrete Reaction Test"
HEDL-TME-74-36, June, (1974)
- (2) F. Hudswell, et al, "The Interaction of Sodium with Various
Concretes, with Limited Access, at 400 to 600 °C"
AERE - R 6708 February (1971)
- (3) R. K. Hilliard, et al, "Concrete Protection from Sodium
Spil by Intentionally Defected Liners - Small Scall Tests
S 9 and S 10"
HEDL - TME - 75 - 75 July, (1975)
- (4) 日本化学会編 "実験化学講座 14 地球化学"
丸 善 (1958)
- (5) 日本化学会編 "新実験化学講座 9 分析化学Ⅰ"
丸 善 (1976)
- (6) 日本化学会編 "新実験化学講座 9 分析化学Ⅱ"
丸 善 (1977)
- (7) 池川ら編 "最新ガスクロマトグラフィーⅡ 応用編"
広川書店 (1965)