

J
PNC SJ 270 84-01

配布限 定

本資料は2003年3月10日付で
登録区分変更する。[技術展開部監修] [文部]

分 置

ナトリウム-コンクリート反応基礎試験(III)

1984年10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
PNC TBJ 270 84-01
1984年10月31日

ナトリウムコンクリート反応基礎試験(Ⅲ)※

取本敏行※※ 高崎昭次 橋本幸男
荒川徹 佐々木優吉 横尾潤二郎
笹川幸雄

(動燃担当者) 広井 博※※※

要 旨

本試験では、ナトリウム燃焼面を通過する水素ガスの減衰挙動、ナトリウム／コンクリート反応に対するスケール効果の解明、加熱されたコンクリートからの水分の解離速度定数の測定を行なった。

試験に使用したコンクリートは、原型炉「もんじゅ」で使用予定のもので、骨材に硬質砂岩、セメントにフライアッシュセメントB種、そして混和剤にAE減水剤標準型を用いた。

空気雰囲気で燃焼中のナトリウムを通過する水素ガスの挙動を調べた結果、水素ガスは、ほとんどナトリウム燃焼面で燃焼し H_2O となり、その後エアロゾルと反応し、排ガス中には出てこないことがわかった。また、雰囲気中の酸素濃度が17%より低下すると排ガス中に含まれる水素ガス濃度が増加~~低下~~し、2%以下では、水素は燃焼せずに全て排ガス中へ出てくることがわかった。

これまでの小規模モデル試験と比較してコンクリート厚さとナトリウム量を2倍あるいは3倍に拡大した中規模モデル試験の結果、60cm以上の厚さのコンクリートでは、最大21cmで侵食が停止することが分った。また、60cm以下の厚さでは、侵食深さは、コンクリート厚さに比例した。ナトリウム／コンクリート反応が停止する原因是、反応の進行を阻害する物質の生成、反応界面へのナトリウム供給量の減少、反応温度の低下であると考える。

加熱されたコンクリートから放出される水分の計算に必要な解離速度定数を測定した。

※ 本報告書は、日本曹達株式会社が動力炉・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

※※※ 動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター安全工学部プラント安全工学室



NOT FOR PUBLICATION
PNC J&J 270 84-01
October 31, 1984

Experimental Studies on Sodium-Concrete Reactions (III) *

Toshiyuki Unemoto *** Shoji Takasaki
Yukio Hashimoto Tohru Arakawa
Yukichi Sasaki Junjiro Yokoo
Yukio Sasagawa

(PNC) Hiroshi Hiroi ***

Abstract

Experiments were performed to study the decreasing behavior of hydrogen through sodium combustion zone and the scale up effect on sodium-concrete reaction and to determine the kinetic parameters of water decomposition in concrete.

Concrete samples were made by the same specifications as for the prototype FBR. Graywacke was used for the aggregate, flyash cement B type was used for the cement, and AE water reducing agent was for the admixture.

The hydrogen behavior test revealed that most of hydrogen is burnt out in the sodium combustion flame under air atmosphere and the reaction product that is water reacts with aerosols. Then no hydrogen was found in exhaust gas. When oxygen concentration in the atmosphere is below 17%, the mass of the burnt hydrogen decreased with oxygen concentration and all of the hydrogen was released into exhaust gas at oxygen concentrations below 2%.

In the middle scale sodium-concrete reaction test, the concrete sample and the sodium pool depth were twice or three times as thick as those in the previous test. The test showed that penetration into concrete ceased at a depth of up to 21cm for the case of more than 60cm thick concrete. For less than 60cm thick concrete, the penetration depth was proportional to the concrete thickness. The termination of sodium-concrete reaction seems to be caused by the formation of mass-transfer resistance, the shortage of sodium in the reaction front, and the decrease of temperature of the reaction zone.

Kinetic parameters of water decomposition of heated concrete were determined.

-
- * Work performed under contracts between Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp. and Nippon Soda Co., Ltd.
 - ** Nihongi Factory, Nippon Soda Co., Ltd.
 - *** Plant Safety Section, FBR Safety Engineering Division, Oarai Engineering Center, PNC.

目 次

1 はじめに	1
2 コンクリート試験体の製作とその特性	2
2.1 試験に用いた材料	2
2.2 試験方法	3
2.2.1 骨材の品質試験	3
2.2.2 コンクリートの配合選定試験	3
2.2.3 コンクリートの品質試験	4
2.2.4 コンクリート試験体の製作	4
2.3 試験結果と考察	6
2.3.1 骨材の品質試験	6
2.3.2 コンクリートの配合選定試験	6
2.3.3 コンクリートの品質試験	6
2.3.4 コンクリート試験体の製作	8
3 燃焼ナトリウム中水素ガス挙動試験	9
3.1 装置および試薬	9
3.2 試験方法	11
3.3 試験結果	12
3.4 考 察	14
4 中規模ナトリウム／コンクリート反応モデル試験	17
4.1 コンクリート試験体	17
4.2 装置および試薬	18
4.3 試験方法	20
4.3.1 水素発生速度および発生量	20
4.3.2 コンクリートおよびNaの温度	20
4.3.3 試験後のコンクリートの観察	20
4.3.4 反応生成物の分析	21
4.4 試験結果	22
4.4.1 水素発生速度および発生量	22
4.4.2 コンクリートおよびNaの温度	22
4.4.3 試験後のコンクリートの観察	23

4.4.4 反応生成物の分析	27
4.5 考 察	28
4.5.1 コンクリートの侵食深さ	28
4.5.2 発生水素量	29
5 加熱コンクリートからの含有水解離速度定数測定試験	30
5.1 コンクリート試料	30
5.2 装 置	30
5.3 試験方法	31
5.4 試験結果	32
5.5 考 察	33
6 まとめ	34
7 謝 辞	36
8 参考文献	37
9 APPENDIX	88

List of Table

Table 2.1	Phisical and Mechanical Properties of Cement	38
Table 2.2	Phisical Properties of Admixture	39
Table 2.3	Phisical and Mechanical Properties of Admixture	40
Table 2.4	Phisical Properties of Fine Aggregate	41
Table 2.5	Phisical Properties of Coarse Aggregate	41
Table 2.6	Optimization of Sand Percentage	42
Table 2.7	Proportion of Mix and Mechanical Properties for Concrete	43
Table 2.8	Specific Gravity of Air-dry Concrete	44
Table 3.1	Experimental Conditions of Hydrogen Behavior Test	45
Table 3.2	Residuals in Sodium after Tests	45
Table 3.3	Aerosol in Exhaust Gas	46
Table 4.1	Test Conditions of Middle Scale Sodium-Concrete Reactions	47
Table 4.2	List of Maximum Temperatures	47
Table 4.3	Position of Thermocouples in Concrete after Sodium-Concrete Reaction Test	48
Table 4.4	Characteristics of Reaction Products	49
Table 4.5	Characteristics of Reaction Products after Ethanol Treatment	50
Table 4.6	Result of X-ray Diffraction Analysis of Reaction Products and Original Concrete	51
Table 4.7	Excursion Time and Penetration Depth	52
Table 5.1	Kinetic Parameters for Graywacke Concrete Decomposition	53

List of Figures

Fig. 2. 1	Concrete Specimen and Location of Thermocouples	54
Fig. 2. 2	Preparation Process of Concrete Sample for Kinetic Parameter Determination Test	55
Fig. 2. 3	Size Distribution of Aggregate	56
Fig. 2. 4	Relations between Sand Percentage and Slump or Settlement	56
Fig. 2. 5	Relation between Age and Compressive Strength	57
Fig. 2. 6	Relation between Compressive Strength and Static Modulus of Elasticity	58
Fig. 3. 1	Hydrogen Behavior Test Rig	59
Fig. 3. 2	Hydrogen Behavior Test Vessel	60
Fig. 3. 3	Temperatures of Sodium and Exhaust Gas (Exp. 1B)	61
Fig. 3. 4	Temperatures of Sodium and Exhaust Gas (Exp. 2B)	62
Fig. 3. 5	Temperatures of Sodium and Exhaust Gas (Exp. 3B)	63
Fig. 3. 6	Temperatures of Sodium and Exhaust Gas (Exp. 4B)	64
Fig. 3. 7	Temperatures of Sodium and Exhaust Gas (Exp. 5B)	65
Fig. 3. 8	Hydrogen Decreasing Ratio and Oxygen Concentration in Exhaust Gas (Exp. 1B)	66
Fig. 3. 9	Hydrogen Decreasing Ratio and Oxygen Concentration in Exhaust Gas (Exp. 2B)	67
Fig. 3.10	Hydrogen Decreasing Ratio and Oxygen Concentration in Exhaust Gas (Exp. 3B)	68
Fig. 3.11	Hydrogen Decreasing Ratio and Oxygen Concentration in Exhaust Gas (Exp. 4B)	69
Fig. 3.12	Hydrogen Decreasing Ratio and Oxygen Concentration in Exhaust Gas (Exp. 5B)	70
Fig. 3.13	Relation between Oxygen Concentration and Hydrogen Decreasing Ratio (Exp. 5B)	71
Fig. 4. 1	Middle scale Sodium-Concrete Reaction Test Rig	72
Fig. 4. 2	Reaction Test Vessel	73
Fig. 4. 3	Location of Thermocouples and their Symbols	74
Fig. 4. 4	Hydrogen Evolution Rate and its Accumulation (Exp. 1M)	75
Fig. 4. 5	Hydrogen Evolution Rate and its Accumulation (Exp. 2M)	76

Fig. 4. 6	Hydrogen Evolution Rate and its Accumulation (Exp. 3M)	77
Fig. 4. 7	Temperatures of Concrete (Exp. 1M)	78
Fig. 4. 8	Temperatures of Sodium (Exp. 1M)	79
Fig. 4. 9	Temperatures of Concrete (Exp. 2M)	80
Fig. 4.10	Temperatures of Sodium (Exp. 2M)	81
Fig. 4.11	Temperatures of Concrete (Exp. 3M)	82
Fig. 4.12	Temperatures of Sodium (Exp. 3M)	83
Fig. 4.13	History of Penetration Depth	84
Fig. 5. 1	Typical Result of TGA (15°C/min)	85
Fig. 5. 2	Typical Result of TGA (100°C/min)	86
Fig. 5. 3	Relation between Temperature Increase Rate and Water Release Temperature	87

List of Photograph

Photo 1	Mixture of reaction Products and sodium	24
Photo 2	Reacted concrete (Exp. 1M)	24
Photo 3	Vertical cross section of reacted concrete	24
Photo 4	Reacted concrete (Exp. 2M)	25
Photo 5	Reacted concrete (Exp. 3M)	26

1 はじめに

高速増殖原型炉「もんじゅ」のナトリウム漏洩事故に対しては、スチール・ライナを設備し、ナトリウムとコンクリートの反応を防止している。しかし、万が一、ライナが破損した場合には、高温のナトリウムとコンクリートが反応して、反応熱や水素ガスを発生するため、その事故事象を評価し、安全余裕を確認しておくことは重要である。また、今後確率論的リスク評価が進められる際には、事故の全スペクトルを解析するために、発生頻度が低いにもかかわらず、ナトリウム／コンクリート反応の情報が必要となる。

そこで昭和57年度に、「もんじゅ」で使用が予想されるセメントや骨材を用いて「ナトリウム／コンクリート反応基礎試験(I)」(PNC SJ 270 82-02) を実施した。その結果、ナトリウム温度が530°C以下ではコンクリート中のSiO₂とナトリウムの反応が起こらず、反応熱や水素ガスは低くなることがわかった。

昭和58年度に実施した試験(II) (PNC SJ 270 83-01)では、アルミナセメントやパーライトコンクリートを用いてコンクリートの種類の影響を試験するとともに、ナトリウムとコンクリートとの接触面の方向（水平面と垂直面）の影響を見た。

本試験では、①水素ガスのナトリウム燃焼面通過時における水素ガス減衰挙動、②スケール効果の解明および反応停止メカニズムの検討、③コンクリート中水分の解離速度定数の測定を目的としている。

①は、二次系ナトリウム漏洩を対象としたので、ナトリウム／コンクリート反応で発生した水素ガスがナトリウム燃焼面あるいはエアロゾル中を通過する際に減衰するか否かを測定するものである。高酸素濃度下のナトリウム燃焼時には水素ガス発生が抑制されるという報告⁽⁸⁾があるが、もし期待どおり減衰するならば、二次系ナトリウム接触防止板が簡素化される可能性がある。②は、小規模試験データを実規模に適用するための法則を見つけようとするものであり、③は、加熱コンクリートからの放出水挙動解析のための基礎データを得るためのものである。

2章では使用したコンクリートの製作法と諸特性を、3章では燃焼ナトリウム中水素ガス挙動試験について、4章では中規模ナトリウム／コンクリート反応モデル試験について、5章では加熱コンクリートからの含有水解離速度定数測定試験について記述した。

2 コンクリート試験体の製作とその特性

中規模ナトリウム／コンクリート反応モデル試験および解離速度定数測定試験用コンクリートの製作に用いる骨材の品質試験とコンクリートの配合選定試験を実施し、試験体製作用のコンクリート配合を決定して、このコンクリートの品質を確認した。

2.1 試験に用いた材料

下記の材料を用いた。

- (1) セメント：小野田社製のフライアッシュセメントB種を用いた。JIS R 5210に準じて行なった物理試験結果はTable 2.1に示す。
- (2) 細骨材：福井県葉原産の硬質砂岩質の碎砂と三国産の陸砂を混合して用いた。
- (3) 粗骨材：福井県葉原産の最大寸法25mmの硬質砂岩碎石を使用した。
- (4) 混和剤：日曹マスタービルダース社製のAE減水剤標準形「ポゾリスNo.70」をセメント100kg当り250cc使用した。また所定空気量が得られない場合は空気量調整剤「No.303A」を用いて調節した。
なお、「ポゾリスNo.70」の品質検査成績およびJASS 5T 401、コンクリート表面活性剤の品質規準による性能試験結果をTable 2.2～2.3に示す。
- (5) 練りませ水：上水道水を使用した。

2.2 試験方法

2.2.1 骨材の品質試験

- (1) 比重および吸水率: JIS A 1109 および JIS A 1110 「粗, 細骨材の比重および吸水率試験方法」による。
- (2) 洗い試験損失量: JIS A 1103 「骨材の洗い試験方法」による。
- (3) 細骨材の有機不純物: JIS A 1105 「細骨材の有機不純物試験方法」による。
- (4) 安定性試験: JIS A 1122 「硫酸ナトリウムによる骨材の安定性試験方法」による。
- (5) 粗骨材のすりへり試験: JIS A 1121 「ロサンゼルス試験機による粗骨材のすりへり試験方法」による。
- (6) 単位容積質量および実積率: JIS A 1104 「骨材の単位容積質量および実積率試験方法」による。
- (7) ふるい分け: JIS A 1102 「骨材のふるい分け試験方法」による。

2.2.2 コンクリートの配合選定試験

(1) コンクリートの配合条件

コンクリートの配合条件は下記のとおりである。

組骨材の最大寸法 : 25 mm

スランプ : 12 ± 1 cm

空気量 : 4 ~ 4.5 %

水・セメント比 : 5.5 %

設計基準強度 : 240 kgf/cm² (材令 28 日)

比重 : 2.15 以上

(2) コンクリートの配合

- (a) 練り混ぜ: 100 l の強制練りミキサを用い、練り混ぜ量を 60 l とし、全材料投入後 90 秒間練り混ぜた。

- (b) 配合: 「基礎試験(I)」⁽¹⁾ と同様な配合でコンシスティンシーとワーカビリティーを確認することを原則としたが、確認のため細骨材率を変化させて最大スランプと最小沈下度が得られる最適細骨材率についても検討した。

- (c) 測定項目: スランプ、空気量および沈下度とした。(なお、測定方法は 2.3 で述べる。)

2.2.3 コンクリートの品質試験

2.2.2 のコンクリートの配合選定試験で決定した配合の品質を確認するために行なった。

- (1) 練り混ぜ：100ℓの強制ミキサを用い練り混ぜ量を100ℓとし全材料投入後90秒間練り混ぜた。
- (2) スランプ：JIS A 1101「コンクリートのスランプ試験方法」による。
- (3) 空気量：JIS A 1128「まだ固まらないコンクリートの空気量の圧力による試験方法（空気室圧力方法）」による。
- (4) 沈下度：土木学会規準、コンクリート試験方法I-19、「振動台式コンシスティンシー試験方法」による。
- (5) 単位容積質量：JIS A 1116「まだ固まらないコンクリートの単位容積重量および空気量の重量による試験方法（重量方法）」によった。
- (6) 圧縮強度：試験体はJIS A 1132「コンクリート強度用供試体の作り方」によって作製し、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」によって測定した。各材令の試験体はそれぞれ3本とし、所定材令まで、20±1℃の霧室で温潤養生とした。
- (7) 静弾性係数：ASTM C 469「コンクリート円柱供試体の静弾性試験方法」に準じて、左右対称に差動トランス型ひずみ測定装置を設置し、X・Yレコーダーを用いて試験時のひずみを記録し、供試体破壊時までの応力-ひずみ曲線から破壊応力の1/3点における割線静弾性係数を求めた。なお試験体は圧縮強度試験用供試体を供用した。
- (8) 気乾比重：JIS A 1161「気ほうコンクリートのかさ比重、含水率、吸水率および圧縮強度試験方法」によった。なお、試験体はΦ15×30cmの寸法のものを用いた。

2.2.4 コンクリート試験体の製作

中規模モデル試験用試験体および解離定数測定用試料は、次の方法で製作した。

- (1) 練り混ぜ：100ℓの強制練りミキサを用い、練り混ぜ量を100ℓとし、全材料投入後、90秒間練り混ぜた。

(2) 試験体と形状と製作本数： Fig. 2.1に示す中規模モデル試験用試験体容器にコンクリートを充填した。コンクリートの打込みはコンクリートの沈下現象による熱電対の位置の狂いを防止するため、各容器ごとに2段または3段に分割して打設し、打継ぎ間隔を2時間とした。試験体数は次のとおりである。

◦ 中規模モデル試験用試験体

$\phi 200 \times 600\text{mm}$, $\phi 200 \times 900\text{mm}$ 各2体(計4体)

◦ 解離速度定数測定用試料

$\phi 100 \times 200\text{mm}$ 3体

(3) 養生：コンクリート試験体作製後、材令28日までは温度20±2°C, 湿度80%の恒温室で材令61日まで養生した。

(4) 試験体の搬入：養生後、モデル試験体はそのままの状態で、解離速度定数測定用試料は0.1mm以下に粉碎した。

なお、解離速度定数測定用試料の作製フローはFig. 2.2に示す。

2.3 試験結果と考察

2.3.1 骨材の品質試験

試験に用いた骨材の品質試験結果は Table 2.4～2.5 および Fig. 2.3 に示すとおりで、この結果から次のようなことがいえる。

(1) 細骨材：粒度分布は碎砂と陸砂を 7 : 3 に混合することにより、JASS 5 の I 級骨材の標準粒度範囲に適合する。また、比重、吸水率、有機不純物等も JASS 5 の I 級骨材の規定を満足し、安定性試験結果も土木学会の規定値に満足する良好な結果を示した。

なお、洗い試験損失量は 2.6 % であり、II 級骨材の規定を満足するが、I 級骨材の規定値 2.0 % 以下を失格する。ただし、洗い試験で失われるもののほとんどが碎石粉であることを考慮すれば、実用上何ら問題はないものと考えられる。

(2) 粗骨材：粒度分布は 25～10 mm, および 15～5 mm の骨材を 6 : 4 に混合することにより、JIS A 5005 で規定する最大寸法 25 mm の標準粒度範囲に適合する。

また、比重、吸水率、洗い試験損失量等も JASS 5 の I 級骨材の規定を満足し、安定性損失量、すりへり減量も土木学会の規定値を満足した。

2.3.2 コンクリートの配合選定試験

水セメント比 5.5 % で細骨材率を 3 点変化させて行なった最適細骨材率選定試験結果を Table 2.6 および Fig. 2.4 に示す。

この結果、同一単位水量で最大のスランプと最小の沈下度が得られる細骨材率は 4.4 % であり、この場合のワーカビリティーも良好であった。このため、コンクリートの配合は次に示すような配合を採用することとした。

$$W/C : 5.5 \%$$

$$S/a : 4.4 \%$$

$$W : 165 \text{ kg/m}^3$$

$$C : 300 \text{ kg/m}^3$$

なお、上記配合は前報の実験⁽¹⁾と同一である。

2.3.3 コンクリートの品質試験

コンクリート試験体の製作に用いるコンクリート配合の品質試験を行なった結

果は Table 2.7 および Fig. 2.5~2.6 に示すとおりで、この結果から次のようなことがいえる。

- (1) コンシスティンシーおよびワーカビリティー：所要のコンシスティンシーが得られる単位水量は 165 kg/m^3 であり、コンクリートのワーカビリティーも良好で、フレッシュコンクリートの性状は前報の実験⁽¹⁾と同様であった。
- (2) 単位容積重量：フレッシュコンクリートの単位容積質量は 2.28 kg/l で前報の実験と変らず、コンクリートの配合上からも適正であった。
- (3) 圧縮強度：材令 28 日圧縮強度は 324 kgf/cm^2 で、設計基準強度（材令 28 日： 240 kgf/cm^2 ）の配合強度を考慮しても十分満足する。また、前報の実験結果と比較して、材令 7 日で 5%，材令 28 日では 3% 高い強度を示したが、これは試験誤差の範囲内である。
なお、材令と圧縮強度の関係は Fig. 2.5 に示すとおりであり、材令 7 日から材令 28 日の圧縮強度の伸びは 1.57 倍、同様に材令 28 日から材令 91 日は 1.33 倍で、良好な強度増進を示した。
気乾養生に於ける材令 28 日圧縮強度は標準養生の 97% でやや低かった。
- (4) 静弾性係数：静弾性係数は材令 7 日で $2.67 \times 10^5 \text{ kgf/cm}^2$ 、材令 28 日で $3.27 \times 10^5 \text{ kgf/cm}^2$ 、材令 91 日で $3.56 \times 10^5 \text{ kgf/cm}^2$ であった。
また、第 1 回の実験結果と比較して、材令 7 日で $0.21 \times 10^5 \text{ kgf/cm}^2$ 、材令 28 日で 0.51 kgf/cm^2 それぞれ静弾性係数が増大している。これは圧縮強度が高くなっているためと考えられる。
なお、圧縮強度と静弾性係数の関係は Fig. 2.6 に示すとおりであり、日本建築学会の基準式

$$E_c = 2.1 \times 10^5 \left(\frac{W}{2.3} \right)^{1.5} \sqrt{\frac{F_c}{200}}$$
 を若干上廻る良好な結果が得られている。

気乾養生に於ける材令 28 日静弾性係数は標準養生の 92%

であった。これは圧縮強度の差によるものと考えられる。

- (5) 気乾比重：試験結果は Table 2.8 に示すとおりで、配合条件の気乾比重 2.15 を満足した。

2.3.4 コンクリート試験体の製作

2.2.4 に準じて、コンクリート試験体の製作を行ない、所定の養生および試料の作製を行なった。

なお、コンクリート試験体の保管状況は APPENDIX 2 に示すとおりである。

3 燃焼ナトリウム中水素ガス挙動試験

この試験は、ナトリウムとクンクリートの反応で生成した水素ガスが、燃焼しているナトリウム中を通過する際の水素ガス挙動を解明するために行なったものである。

3.1 装置および試薬

水素ガス挙動試験装置を Fig. 3.1 に、燃焼容器の詳細を Fig. 3.2 にそれぞれ示した。また、主な使用機器および試薬は、次の通りである。

(1) ガスクロマトグラフ 倭島津製作所製

型 式：GC-4PT

カラム：SUS 3m

充填材：モレキュラーシーブ 5A, 60/80 メッシュ

(2) インテグレーター 倭島津製作所製

型 式：クロマトパック C-E1B

(3) 電気炉 倭いすゞ製作所製

規 格：200V, 32.5A

最高温度：1200°C

(4) 電気炉操作盤 東洋科学産業 倭製

型 式：SD-25

規 格：200V, 50A, 0~1200°C

(5) 電力制御装置 ヤマト科学 倭製

型 式：SPB-26

規 格：200V, 30A, 0~1200°C

(6) 記録計 日本電子科学 倭製

型 式：ユニコード U-631-6P

規 格：ペン差補正シンクロナイザ機能，6ペン

(7) 打点式温度記録計 倭横河北辰電気製

型 式：ER 187型-G15

温度範囲：0~1000°C

(8) 熱電対 助川電気工業 倭製

型 式：T-35-600BK8C-1EXB, K接地型

T-35-1000BK8C-1EXB, K接地型

常用温度：800℃

シース外径：1.6mm

(9) デジタル温度形 大倉電気(株)製

型 式：DE-5021

(10) フィルター MILLIPORE Corp. USA

型 式：FHLP 14200

孔 径：0.5 μm

(11) ナトリウム 日本曹達(株)製

規 格：原子炉級

3.2 試験方法

あらかじめ 200°C 前後に加熱した Na を貯槽から試験容器へ所定量移送する。移送 Na は、Na 貯槽に設置した接触式液面計によって確認する。試験容器を窒素ガスでシールしながら、Na を電気炉で 505°C まで加熱する。次に、シール用窒素ガスを止め、乾燥空気を一定流量で流し、Na を燃焼させる。Na 中に挿入した水素吹込用配管には、あらかじめ少量の窒素ガスを流しておき、Na の燃焼が安定したら一定量の水素ガスを窒素ガスで希釈して流す。排ガス中の水素、酸素、窒素をガスクロマトグラフで測定し、水素ガス減衰率^{*}を求める。また、Na および排ガスの温度を熱電対で測定し記録する。

水素ガス減衰率は、次式から求める。

$$f = \left\{ 1 - \frac{(0.781 \cdot F_A + F_N) \cdot r}{F_H} \right\} \times 100 \quad \dots (3.1)$$

ここで

f	: 水素ガス減衰率 (%)
F_A	: 供給空気量 (Nl/min)
F_H	: 供給水素量 (Nl/min)
F_N	: 水素希釈用窒素量 (Nl/min)
0.781	: 空氣中窒素存在比
r	: 排ガス中 水素/窒素比

試験条件を Table 3.1 に示した。

(註) * 本報告書では水素ガス減衰率を次のように定義して用いている。

$$\text{水素ガス減衰率} = \frac{\text{Na燃焼面通過中に消滅した水素ガス量} (Nl/min)}{\text{供給水素ガス量} (Nl/min)}$$

3.3 試験結果

Na および排ガスの温度変化を Fig. 3.3～3.7 に、排ガスの水素減衰率および酸素濃度の変化を Fig. 3.8～3.12 に、またこのデジタル値を APPENDIX 1 に、さらに酸素濃度と水素減衰率の関係を Fig. 3.13 に示した。また、反応後の Na およびエアロゾルの測定結果を Table 3.2～3.3 に示した。

(1) Exp. 1B は、比較的少量の空気供給量で Na を燃焼させた試験である。その温度変化 (Fig. 3.3) を見ると、雰囲気ガスを窒素から空気に切換えると、まず、Na 液面上の温度が上昇する。これは Na の燃焼が開始したことによる。それに続いて Na および排ガスの温度が上昇する。燃焼開始 10 分後、水素を Na 中に供給すると、Na の上部温度がさらに上昇した。これは水素の燃焼によると考える。70 分に水素の供給を停止するまでの間は、Na および排ガスの温度は、いずれも変動が小さく、安定した温度を示した。空気の供給を停止し、窒素に切換えると、Na は直ちに消火され、温度低下を示した。

排ガス組成 (Fig. 3.8) を見ると、Na 中に供給した水素ガスは、燃焼 Na 中を通過する間に消滅し、排ガス中にはほとんど検出されなかった。従って、供給水素量に対する消滅した水素量の割合である水素減衰率は、100 % の値を示した。また、酸素濃度は、燃焼開始初期に比べて時間とともにわずかに高くなる傾向が見られた。

試験後、Na 容器を見ると、Na はかなり消費され約 $\frac{1}{3}$ が残っているだけであり、残った Na も酸化物との混合物となって固化して灰色を呈していた。Na のみの燃焼で生成したエアロゾルは、衝撃を加えると発火するが、水素を供給して生成したエアロゾルは、全く発火しなかった。

(2) Exp. 2B は、1B より多量の空気を供給した試験である。その温度変化 (Fig. 3.4) を見ると、空気供給開始とともに、Na 液面上の温度が 1B より速い上昇速度で急上昇し、より高温 (約 600 °C) となった。さらに水素を供給開始すると、再び急上昇し、約 800 °C となった。その後約 700 °C まで一度温度低下したが、徐々に温度上昇し約 850 °C に達した。この間、Na の温度も上昇を続け、750 °C～800 °C となった。水素の供給を停止すると、一瞬、Na の温度が急上昇し約 1000 °C になったが、再び元の温度に戻った。これは、水素の供給を停止したために Na 液位が低下し、熱電対が Na 燃焼面を通過したためと考える。空気の供給を停止すると Na の消火とともに温度が低下した。1B と比較すると全般的に高温であった。

排ガス組成 (Fig. 3.9) を見ると、1Bと同様、Na中に供給した水素ガスは、排ガス中に検出されず、水素減衰率は、ほぼ 100% であった。また、酸素濃度は、1B よりも多く空気を供給したにもかかわらず低濃度であり、水素を供給するとさらに濃度低下を示し、燃焼が継続するにつれ、酸素濃度が徐々に低下する傾向を示した。

- (3) Exp. 3B は、1B より多量の Na を使用して、液深を深くした試験である。(ただし、燃焼表面積は同一である。) 温度変化 (Fig. 3.5) および排ガス組成 (Fig. 3.10) は、1B と同様な結果であり、水素減衰率は、ほぼ 100% であった。従って Na プールの深さは、現象にほとんど影響しないことが分る。
- (4) Exp. 4B は、空気供給量および水素供給量を 2 段階に変化させて行なった試験である。初期には、空気 50 Nl/min 、水素ガス 2 Nl/min 、後期には、空気 500 Nl/min 、水素ガス 22 Nl/min を供給した。温度変化 (Fig. 3.6) を見ると、空気供給量が少量の時は、Na の燃焼も穏やかで 1B と同様で最高約 700°C であるが、空気供給量を多くすると、Na の燃焼温度は急激に上昇し、 1200°C を越える温度となった。

排ガス組成 (Fig. 3.11) を見ると、水素供給量を約 10 倍に変化させても、排ガス中に水素は、検出されず、水素減衰率はいずれもほぼ 100% であった。また、酸素濃度は、空気供給量の多い方が低濃度を示した。

- (5) Exp. 5B は、供給空気中の酸素濃度を変化させた試験である。温度変化 (Fig. 3.7) を見ると、酸素濃度の減少につれ Na 温度も低下していく傾向が見られた。排ガス組成 (Fig. 3.12) を見ると、初め排ガス中に水素を検出せず水素減衰率は、ほぼ 100% であったが、供給空気中の酸素濃度を減少させるに従い、排ガス中に検出される水素量が増加し、水素減衰率の低下をもたらした。酸素濃度と水素減衰率の関係 (Fig. 3.13) を見ると、供給空気中の酸素濃度が約 17% 以上では、水素減衰率が 100% であるが、それより酸素濃度が減少すると徐々に水素減衰率が下がり、約 2% 以下の酸素濃度では、水素減衰率は 0% となり、水素は全く減少しなくなった。

3.4 考 察

(1) Exp. 1B～4Bの結果から、空気雰囲気でかつ供給ガスに対する水素濃度が3～7%の条件下では、水素はNa量、空気量および水素供給量には関係なく、燃焼Na中を通過する間に完全消滅してしまい、排ガス中には出てこないことがわかった。

また、Exp. 5Bの結果から、供給ガス中の酸素濃度を変化させた場合、酸素濃度が17%以上あれば、水素は完全消滅し、17%以下の濃度になると、不完全消滅となり、2%以下では全く減少しないことがわかった。

(2) Naの燃焼における空気供給量の影響を見ると、供給量が $30\text{ Nl}/\text{min}$ の時は、Na温度は約 700°C までしか上昇せず、比較的穏やかに燃焼したが、 $160\text{ Nl}/\text{min}$ に増加するとNa温度は、沸点まで上昇し、さらに $500\text{ Nl}/\text{min}$ にした場合は、Naの上部温度は急激な温度上昇を示し、沸点に達するとともに燃焼炎の温度は、 1200°C を越える温度が測定された。これは、同一酸素濃度条件下でも空気供給量が異なるとNa温度および燃焼炎の温度が変化することを示している。

(3) 同一条件で燃焼しても、燃焼の初期と後期では、排ガス中の酸素濃度に違いが見られ、空気供給量の多少によってもその傾向が異なっている。

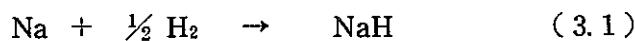
空気供給量が少ない場合、Exp. 1Bと3B燃焼後期になるほど排ガス中の酸素濃度がわずかに高くなっているが、これはNaの燃焼速度が時間とともに小さくなっていることを示している。この原因としては、燃焼によって生成した酸化物がNa表面に堆積して燃焼を阻害するためと考える。

一方、空気供給量が多い場合、Exp. 2B排ガス中の酸素は、供給量が少ない場合と比較して、一般に低濃度となり、燃焼の初期と後期の濃度差があまり見られず、むしろ低くなって行く傾向が見られる。これは、空気供給量が多いため、燃焼速度が大きく、その発生熱でNa温度が徐々に高くなることによると考える。

(4) 燃焼Na中へ供給した水素の挙動は、次の通りと推定する。^{(4)～(7)}

① Na中の反応

Na中へ吹込まれた水素は、一部はNa中に溶解するが、過剰な水素は、Naと直接反応してNaHを生成する。^{(4)～(7)}



しかし、この反応は $200\sim300^\circ\text{C}$ ではよく進行するが、次式からわかるように 425°C 以上になるとNaHの分解が優勢になる。⁽⁷⁾

$$\log P = -5700/T + 2.5 \log T + 3.956 \quad (3.2)$$

ここで $\begin{cases} P : \text{NaHの解離圧 (mmHg)} \\ T : \text{温度 (K)} \end{cases}$

それゆえ Na 温度が 505°C の場合には、NaH は存在しないと言える。これはまた窒素雰囲気で水素を供給した場合、水素はほとんど全て排ガス中へ出てきたことからも裏付けられる。

反応後の Na を水蒸気洗浄する際の観察によると、Na やその酸化物の他に Na よりも比較的水に溶け難い NaOH 状の固まりが容器底部に堆積しているのが見られた。この Na およびエアロゾルを X 線回析測定した結果 (Table 3.2)，エアロゾル中には Na₂O, NaOH および Na₂O₂ が存在しているが、Na 中には Na₂O および NaOH が存在するだけで、Na₂O₂ はほとんど見られなかった。Na 中に Na₂O や NaOH が存在する原因は、主として次項で述べるように、Na の燃焼で生成した酸化物や NaOH が一部 Na 中に混入するためであり、Na₂O₂ が存在しないのは、260°C 以上では Na₂O₂ は Na と次の反応を起すためである。⁽⁴⁾



② Na 燃焼炎中の反応

Na 液面上では、Na 蒸気が酸素の存在により燃焼している。



また、Na₂O が生成する過程で、Na の過酸化物も生成する。



ここで生成した Na₂O₂ は活性な化合物であり、さらに Na と反応する。



また、Na₂O₂ の解離圧と温度の関係は、次式で示される。⁽⁴⁾

$$\log P = 17.19 - (60340 / 4571T) \quad (3.6)$$

ここで $\begin{cases} P : \text{Na}_2\text{O}_2 \text{ の解離圧 (mmHg)} \\ T : \text{温度 (K)} \end{cases}$

Na₂O₂ は熱に対して不安定で、510°C 以上で分解を始め、650°C 以上になると全て分解してしまう。

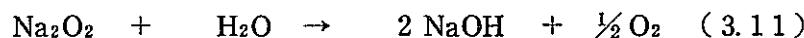


Na の燃焼に伴って水素も酸素により燃焼する。



ここで生成した H₂O はさらに次の反応を起こす。





これらの反応は、低温になっても起る反応である。

③ 排ガス中の反応

Naの燃焼炎を通り過ぎると、高温であったガスが急速に冷却され、室温まで温度低下する。この状況下では、Na燃焼炎中で起る反応のうち比較的低温となつても起る(3.9)～(3.11)の反応が引き続き起きていると考える。しかし、これらの反応のうち(3.7)の反応では、水素が発生して周囲が低温であるためにこの水素はさらに反応することなく排ガスとして出てくるはずである。しかし、排ガスを分析しても水素は検出されなかった。また、Naも存在していないと推定されるのでこの反応は起っていないと考える。以上のことから、高酸素濃度のNa燃焼時には、水素は燃焼炎中で完全に反応して水となり、その後さらに Na_2O や Na_2O_2 のエアゾルと反応するため排ガス中には出てこないと推定する。エアゾルの分析結果(Table 3.3)を見ると、水素を供給した場合 Na_2O_2 が少なく、主として Na_2O および NaOH から構成されているが、これは(3.11)の反応が起った結果と考える。

4 中規模ナトリウム／コンクリート反応モデル試験

この試験は、コンクリートとNaが接触したとき、コンクリートの厚みとNaの液深によって反応がどの様に変化するかを調べるために行ったものである。試験(I)で実施した試験体 ($20\text{cm}\phi \times 30\text{cmH}$) の2倍 ($20\text{cm}\phi \times 60\text{cmH}$) と3倍 ($20\text{cm}\phi \times 90\text{cmH}$) の試験体を使用した。

4.1 コンクリート試験体

コンクリートの厚みが大きいので1回で打設できないため Fig. 2.1 に示した2段あるいは3段に分割された容器に、コンクリートをそれぞれ2時間遅れで打ち次いで製作した。コンクリートの配合等製作法は2章で述べられている。これらの試験体は、 20°C で61日間以上養生したものである。保管状況の詳細はAPPENDIX 2にまとめた。

4.2 装置および試薬

中規模モデル試験装置を Fig. 4.1 に、反応槽を Fig. 4.2 に示す。また、主な使用機器および試薬は、次の通りである。

(1) ガスクロマトグラフ 倭島津製作所製

型式：GC-4PT

カラム：SUS 3m

充填材：モレキュラーシープ 5A, 60~80メッシュ

(2) インテグレーター 倭島津製作所製

型式：クロマトパック C-E1B

(3) 電気炉 倭いすゞ製作所製

規格：200V, 32.5A

最高温度：1200°C

(4) 電気炉操作盤 東洋科学産業製

型式：SD-25

規格：200V, 50A, 0~1200°C

(5) 電力制御装置 ヤマト科学製

型式：SPB-26

規格：200V, 30A, 0~1200°C

(6) マイクロヒーター 助川電気工業製

型式：Nimblock マイクロヒーター

電気抵抗：15.5Ω

シース長さ：1000mm

シース外径：4.8mm

(7) 热電対 助川電気工業製

型式：T-35-600BK8C-1EXB

常用温度：800°C

シース外径：1.6mm

(8) 打点式温度記録計 倭横河北辰電機製

型式：ER187型-G15

温度範囲：0~1000°C

(9) 記録計 日本電子科学製

型式：ユニコードー U-631-6P

規 格：1 mV～200V, 0.1 cm/h～100 cm/min

(10) フローコントローラー 大倉電気(株)製

型 式：CF-225

(11) 積算流量計 (有)水谷精器製作所製

型 式：WT-10B

(12) デジタル温度計 大倉電気(株)製

型 式：DE-5021

(13) X線回析測定装置 理学電機(株)製

型 式：RAD-III A (グラファイトモノクロメータ装備)

アルミセル：50mm×35mm, 厚さ1.5mmのアルミ板に20mm×18mmの穴を
あけたもの

アルミ箔：厚さ15μm

マイラフィルム：厚さ6μm

(14) ナトリウム 日本曹達(株)製

規 格：原子炉級

4.3 試験方法

Naとコンクリートの反応条件をTable 4.1に示す。

Naとコンクリートの反応は、次の方法で行った。

Na貯槽であらかじめ530℃に加熱したNaを窒素圧でコンクリート試験体のある反応槽へ移送する。移送されたNa量は、Na貯槽中に設置した接触式液面計によって確認する。移送されたNaは、移送中あるいは反応槽のために温度が低下するので反応槽の周囲に巻き付けたマイクロヒーターで530℃に加熱保持する。

8時間の反応後、反応槽の加熱を止め、一夜放冷する。その後反応槽を解体してコンクリートの反応状況を観察し、サンプルを採取する。

Naとコンクリートの反応の測定項目は、以下の通りである。

4.3.1 水素発生速度および発生量

反応槽に窒素を流量一定で流し、Naとコンクリートの反応で生成したガスを排出する。この排ガス中に含まれる水素は、ガスクロマトグラフで測定する。

水素発生速度は、次式から求める。

$$R_H = \frac{R_N \cdot H}{V - H} \quad \dots \quad (4.1)$$

ここで $\begin{cases} R_H : \text{水素発生速度 (Nl/min)} \\ R_N : \text{窒素流入速度 (Nl/min)} \\ V : \text{ガスクロに採取した排ガス量 (Nl)} \\ H : \text{採取ガス中の水素量 (Nl)} \end{cases}$

また、水素発生量は、次式から求める。

$$V_H = \frac{1}{2} \sum \{ (R_t + R_{t'}) \cdot \Delta t \} \quad \dots \quad (4.2)$$

ここで $\begin{cases} V_H : \text{水素発生量 (Nl)} \\ R_t : \text{時間 } t \text{ における水素発生速度 (Nl/min)} \\ R_{t'} : \text{時間 } t' \text{ における水素発生速度 (Nl/min)} \\ \Delta t = (t' - t) \quad (\text{min}) \end{cases}$

4.3.2 コンクリートおよびNaの温度

コンクリートおよびNaの温度は、Fig. 4.3に示したそれぞれの熱電対で測定し、打点式温度記録計で記録した。

また、温度変化の激しい位置での温度記録は、連続式記録計を併用し、打点式記録計のデータを補充した。

4.3.3 試験後のコンクリートの観察

冷却した反応槽を解体し、反応生成物およびコンクリートの侵食状況を観察した。また、この時、熱電対位置も確認した。

4.3.4 反応生成物の分析

反応後、各試験ごとに5～6ヶ所の場所から反応生成物をサンプリングした。

反応生成物の一部はそのままをX線回析測定し、大半は、エタノール処理した後にX線回析測定して、含有する化合物を同定した。エタノール処理では、サンプルをエタノールに溶解し、その不溶解分をろ過して乾燥した。

4.4 試験結果

4.4.1 水素発生速度および発生量

水素発生速度および発生量の測定結果を Fig. 4.4～4.6 に示した。

1 Mの試験は、小規模モデル試験⁽¹⁾⁽²⁾に比べ、Na量およびコンクリート厚さを2倍としたものである。Naを移送後、530℃まで加熱する間、Naの温度上昇に伴って水素発生速度の増加を示し、Na移送60分後にNa-コンクリート反応が開始すると同時に、水素発生速度は、飛躍的に増加し、最大0.84 mole/minに達した。しかし、その後、急激に減少し、約0.3 mole/minまで下がった後、増減を繰返しながら徐々に減少し、8時間後には約0.1 mole/minまで減少した。8時間の反応で発生した水素量は約100moleであった。

2 Mおよび3 Mの試験は、小規模試験に比べ、Na量およびコンクリート厚さとも3倍の規模で実施した試験であるが、水素発生速度や発生量は、3 Mの発生量が約84moleと少なかった以外は、いずれも1 Mと同様の結果を示した。小規模モデル試験の結果と比較しても、水素発生速度および発生量のいずれも類似した結果が得られた。

4.4.2 コンクリートおよびNaの温度

コンクリートおよびNaの温度測定結果を Fig. 4.7～4.12 に、それぞれの位置で測定した最高到達温度を Table 4.2 に、反応後の熱電対の位置を Table 4.3 に示した。

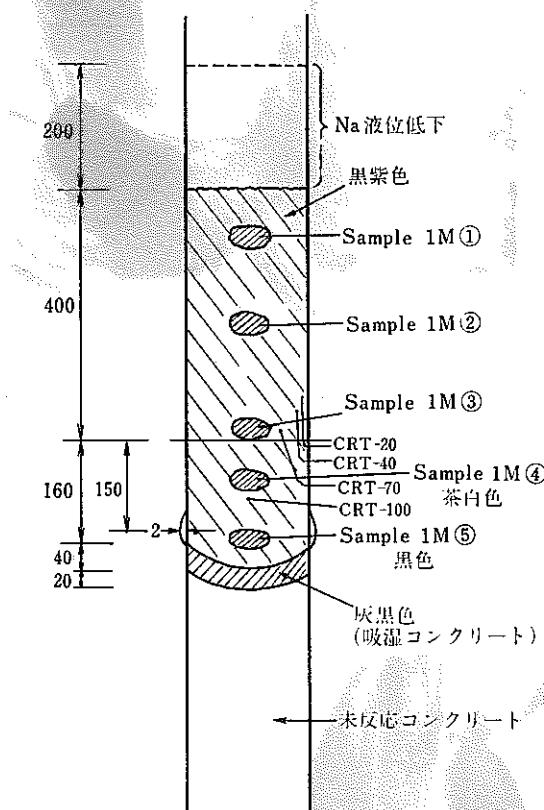
1 Mでは530℃のNaを反応容器へ移送すると、Naは容器やコンクリートに放熱するため400℃以下に下がってしまう。反応容器に取付けたヒーターで530℃まで加熱すると、コンクリート中に設置したCRT-20の熱電対が温度の急上昇を記録する。これは激しいNa-コンクリート反応が開始したことを意味する。⁽¹⁾ 続いて、CRT-40, CRT-70, CRT-100, CRT-130, CRT-160の熱電対が、それぞれ時間遅れを伴って次々と温度の急上昇を示し、反応界面がコンクリートの深部に進行していく挙動を示す。しかし、CRT-190より深い位置では、伝熱による温度上昇は見られたが、反応界面の到達による温度の急上昇は見られなかった。また、それぞれの位置の最高到達温度を比較すると、CRT-100の位置が最も高い温度を記録した。

1 Mの1.5倍の規模で実施した2 Mおよび3 Mの結果と比較すると、3 Mで全体的に、多少温度が低めであった他は、いずれもほぼ同様の傾向を示した。

4.4.3 試験後のコンクリート観察

Naと反応後、冷却・解体されたコンクリートの観察結果を以下にまとめた。また、反応生成物の色、外観、硬さ、吸湿性、水との反応性に関する性質をTable 4.4に、それをエタノールで処理した後の性質をTable 4.5に示した。観察図中の数値はmm単位であり、Sample No.は、次項で述べる分析結果（Table 4.6）と対応している。

<Exp. 1 M> 600 mmコンクリート + Na (16 kg, 530 °C)



反応生成物は、ほとんど全て黒色であり、境界面は、はっきりと認められなかった。上部の反応生成物ほどNaの混合割合が高く、黒紫色～ピンク色を呈していたが、吸湿すると黒色に変化した。コンクリートとNaの反応界面は、コンクリート内部の方が、周辺部よりも深くまで進行していた。反応生成物中のNaの残留は、反応界面付近まで認められた。ほとんどの反応生成物は、水に入れると発火し、発火しない反応生成物は、激しく気体を発生した。この時発するアセチレン臭は、上部の生成物ほど強く、下部の生成物は、ほとんど臭いがしなかった。コンクリート容器の150 mmの位置に2 mmの膨張が見られた。



Photo 1. Mixture of reaction products and sodium



Photo 2. Reacted concrete (Exp. 1M)



Photo 3. Vertical cross section of reacted concrete

<Exp. 2 M> 900mmコンクリート + Na (24kg, 530°C)

反応状況は、1Mの結果とほぼ同様であった。

反応界面近くの未反応コンクリートにひび割れが見られ、この割れ目に沿ってNaが侵入しているのが見られた。

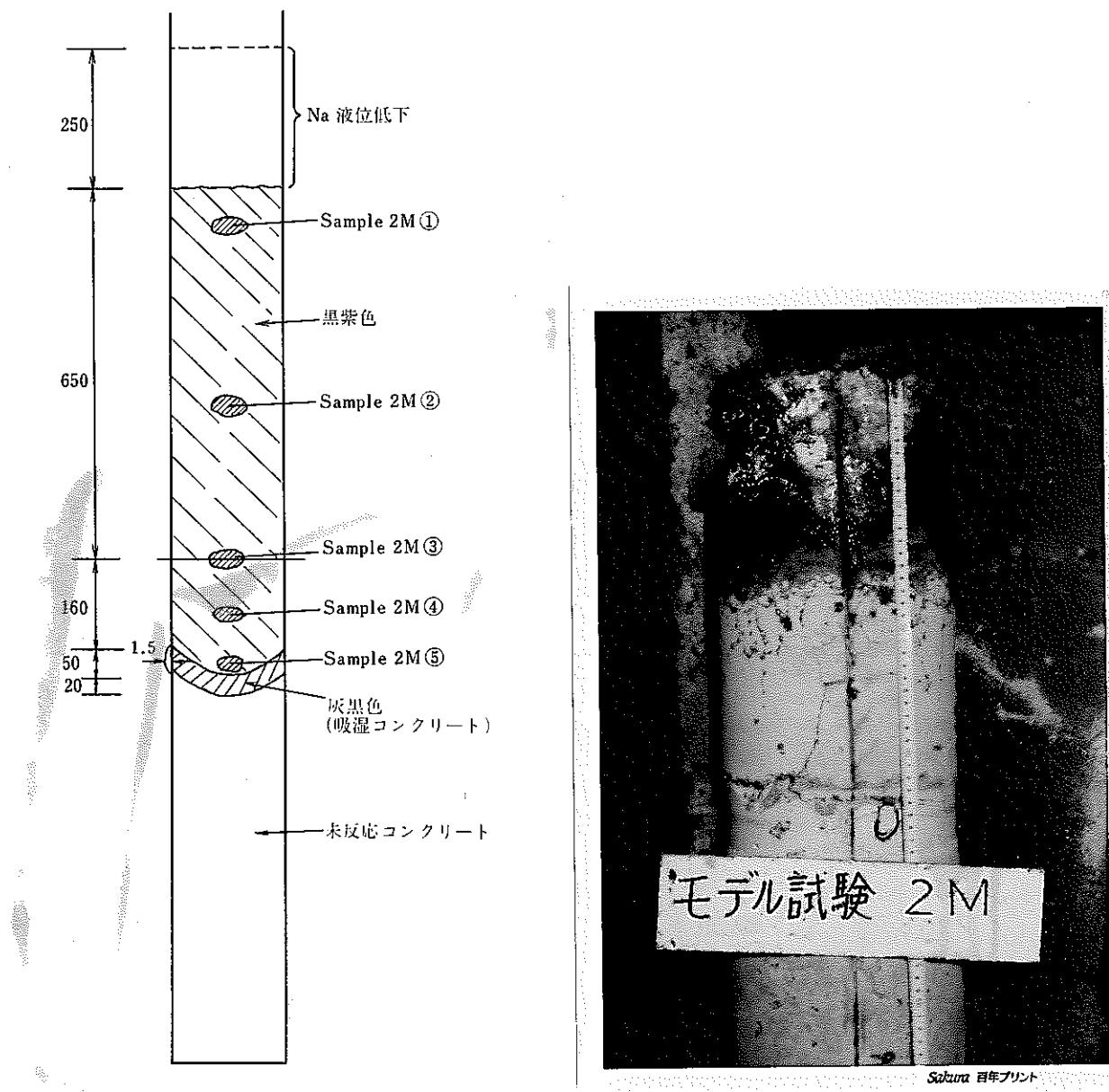


Photo 4. Reacted concrete (Exp. 2 M)

<Exp. 3M> 900mmコンクリート + Na (24kg, 530°C)

反応状況は、1Mや2Mより若干浅い侵食であったが、未反応コンクリートの吸湿した部分は、大気中に放置しておくと膨張してきた。この部分はひび割れがかなり多く、その中にNaの侵食が見られた。

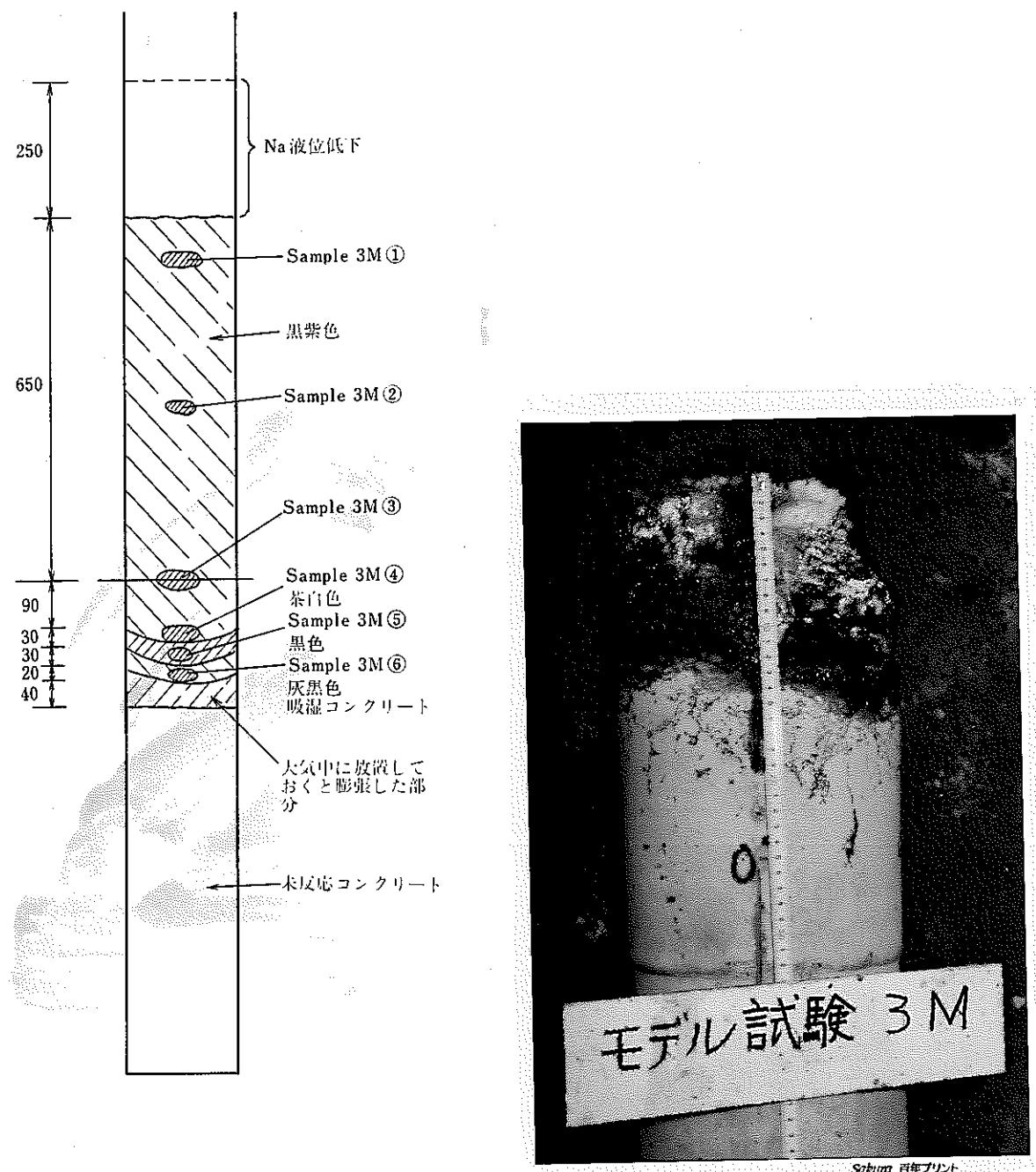


Photo 5. Reacted concrete (Exp. 3M)

4.4.4 反応生成物の分析

中規模モデル試験により得られた反応生成物をX線回析測定で分析した結果をTable 4.6にまとめた。測定は、Exp. 2Mの生成物ではサンプリングしたそのままのものおよびエタノール処理したものを、Exp. 1Mと3Mの生成物では、エタノール処理したものをそれぞれ使用して行なった。

2Mの生成物は、いずれも Na_2SiO_3 と NaOH が主体で、その他 CaO や NaAlSiO_4 等が少量見られた。これらはいずれもコンクリートが Na や高熱によって変化したものであり、反応生成物下部のサンプルでも未反応のコンクリート成分は、ほとんど見られなかった。

1Mおよび3Mの生成物は、 Na_2SiO_3 が主体であり、2Mで見られた NaOH は、検出されなかつたが、これはエタノール処理する過程で溶出したためであり、元のサンプル中には含まれていたと考える。また、反応生成物最下部のサンプルからは、 $\alpha-\text{SiO}_2$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等のコンクリート成分が反応生成物といっしょに検出され、 Na との反応がまだ完全に進行していないことを示していた。

「ナトリウムーコンクリート反応基礎試験(II)⁽²⁾」で測定した結果と比較すると、今回の測定では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 等の未反応物は、わずかに反応界面付近で見られるだけであった。これは過剰な Na のために反応が十分進行したためと考える。従って、 Na が不足したために反応が停止したのではないかと推定する。

4.5 考 察

4.5.1 コンクリートの侵食深さ

今回実施した中規模モデル試験は、これまでの試験⁽¹⁾⁽²⁾と比較して、コンクリート厚さおよびNa量(液深)を2倍あるいは3倍の規模にし、スケール・アップの効果を調べようとしたものである。スケールアップしたことによるコンクリートの侵食深さに注目すると、60cm厚さのコンクリートの場合、試験体の外表面で19～15cm、試験体内部で最大21cmの侵食があり、90cm厚さのコンクリートの場合、試験体の外表面で約18～12cm、試験体内部で約21～15cmの侵食があった。30cm厚さのコンクリートの場合⁽¹⁾の侵食深さが約9cmであったことと比較すると、コンクリート厚さを2倍したことによって侵食深さも約2倍になっている。しかし、コンクリート厚さを90cmと3倍にしても侵食深さは3倍にならずに、60cm厚さのコンクリートの時と変わらなかった。また、供給したNaの大半は、未反応のまま残留しており、反応生成物は、 Na_2SiO_3 やNaOHが主体で、コンクリート成分は、ほとんど見られなかった。反応物であるナトリウムが残存しているにもかかわらず侵食が最大で21cmであったことから、これ以上の厚さのコンクリートも最大約21cmの侵食で停止するものと考える。

また、ナトリウム-コンクリート反応が停止するメカニズムを次のように考える。

- (1) 反応の進行を阻害する物質の生成
- (2) 反応界面へのナトリウム供給量の減少
- (3) 反応温度の低下

まず、(1) Na_2SiO_3 , CaOあるいはNaOH等、Naと反応せず、しかもNaより比重の大きい物質が生成すると、コンクリートとNaとの間に隔離層が形成される。このため、(2)反応界面へのNaの供給が阻害され徐々に反応が弱まってくる。それに伴って反応熱の発生も減少し、(3)反応に必要な温度(約530℃)が維持できなくなり、その結果、ナトリウム-コンクリート反応は停止する。

また、これまでの試験と同様に、コンクリート中に埋込まれた熱電対の顕著な温度急上昇から、反応界面の移動速度、つまりコンクリートの侵食速度を推定した。Table 4.7にその結果を示す。これまでの試験と同様に温度急上昇が最初に認められるのは、最もコンクリート上端に近いCRT-20であり、その後順次、コンクリート深部の熱電対指示値が上昇している。

本報告書でも、コンクリートの侵食速度については、Naとコンクリートとが接

触してからの時間を用いて整理するのではなく、激しい反応が開始したと思われる時点からの時間を使用している。しかし、現実のデータから、反応が開始した時刻を直接読み取ることができないので、CRT-20の急上昇からの時間を表に示してある。

一方、実験式は30cm厚さのコンクリートに対して得られた

$$D = 9 (1 - e^{-0.03t})$$

ここで D = 侵食深さ (cm)

t = 激しい反応開始からの時間 (min)

と同形式とし、CRT-20が急上昇する時間も未知数として求めた。得られた実験式は次のとおりである。

$$D = 18 (1 - e^{-0.01t})$$

Fig. 4.13に、本実験式、実験値、30cm厚さのコンクリートに対する実験式をそれぞれ図示した。

4.5.2 発生水素量

試験Iで得られた30cm厚さのコンクリートでは、発生水素量は80～132mole、最大水素発生速度は0.65mole/min～2.2mole/minであった。一方、本試験では発生水素量は約100mole、最大水素発生速度は約0.8mole/minであった。従って、水素発生のパターンに関してはコンクリート厚さの影響はないと考える。

しかし、コンクリート深部の温度（例えばCRT-500, CRT-600）は試験終了時の8時間後においても100°C以下であり、未反応ナトリウムが相当量残存していたことを考えると、もし、試験時間を8時間以上実施していたなら、さらに水素発生は継続され、結果的に総水素発生量は前回試験よりも多くなったと推定される。

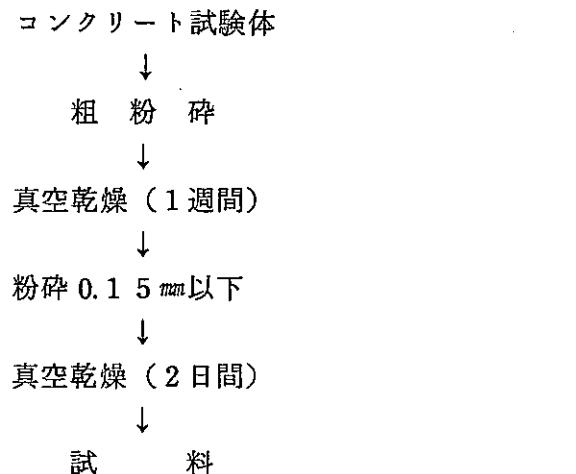
5 加熱コンクリートからの含有水解離速度定数測定試験

本試験は、加熱されたコンクリートからの放出水量を計算するために必要な Arrhenius の係数 (K) および活性化エネルギー (E) を求めるために行なったものである。

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \{ \exp(-E/R T) \} (1-\alpha)$$

5.1 コンクリート試料

この試験で使用したコンクリート試料は、第2章で述べた方法で作製したコンクリート試験体を次の様に処理して調製した。



5.2 装 置

急速加熱示差熱天秤 理学電機(株)製

型 式：R-TG-DTA

赤外線加熱方式

TGの微分測定可能

5.3 試験方法

加熱されたコンクリートから発生する水の分解速度は、Arrhenius の式から次のように表わすことができる。⁽³⁾

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \{ (\exp(-E/RT)) \} (1-\alpha)^n \dots \quad (5.1)$$

ここで

α	: 分解された物質の存在割合。但し、分解して発生するものとしては蒸発性の水 (evaporable water), 化学結合水 (chemically bound water), 炭酸ガスを考える。
t	: 時間 (min)
K	: Arrhenius frequency factor (min^{-1})
E	: 活性化エネルギー (kcal/mole)
R	: ガス定数 ($= 1.985 \times 10^{-3} \text{ kcal}/\text{mole} \cdot \text{K}$)
T	: 絶対温度 (K)
n	: 反応次数 ($n = \frac{1}{2}, 1, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$)

温度上昇率が一定で、かつ $n = 1$ のとき (5.1) 式は、次の様に表わすことができる。

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{Mi}^2} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{Mi}} + \ln \frac{K \cdot R}{E} \dots \quad (5.2)$$

ここで

β_i	: 一定温度上昇率 (K/min)
T_{Mi}	: 重量変化率 ($\frac{dw}{dT}$) がピークとなる温度 (K)

この式は、 $\ln \frac{\beta_i}{T_{Mi}^2}$ が $\frac{1}{T_{Mi}}$ に比例することを表わしている。

試験では、白金セルにコンクリート試料約 20 mgを入れ、熱天秤を一定昇温速度 β_i (K/min) で加熱する。この時、Fig. 5.1~5.2 に示すような重量変化曲線が得られるが、その微分曲線 dw/dT のピークを示す温度 T_{Mi} が求められる。昇温速度 β_i を 2~100 K/min の間で変化させて測定を繰り返し、 $\ln \frac{\beta_i}{T_{Mi}^2}$ と $\frac{1}{T_{Mi}}$ の関係を、最小二乗法によって近似することで (5.2) 式の $-E/R$, $\ln \frac{K \cdot R}{E}$ が求められ、結局 K と E が得られる。

5.4 試験結果

前項で説明した T_{Mi} と $\ln(\beta_i/T^2_{Mi})$ との関係を Fig.5.3 に示す。同図から分るよう 室温から 800°Cまで昇温する間に 5ヶ所で重量減少ピークが観測され、それ ぞれに対応して 5 本の直線が得られた。また、この直線の傾きと切片から求められ た水の解離に関する活性化エネルギー (E) と Arrhenius 係数 (K) を Table 5.1 に 示した。

Fig. 5.1～5.2 に示すように、加熱されたコンクリートの重量変化状況は、次の 通りであった。

コンクリートを加熱すると、まず 44～87°C の間で第 1 の重量減少ピークが見 られ、次いで 75～132°C の間で第 2 の減少ピークが見られた。この 2 本のピー クは、昇温速度を大きくすると重なり合い 1 本のピークとなった。これらは、コン リート中の空隙に付着した自由水が放出したものと考える。次に 443～512°C の間に見られる第 3 のピークは、化学結合水の放出が起ったことを示すものと考え る。さらに加熱すると 662～750°C の間に第 4 のピークが見られ、このピーク と接近して 690～764°C の間に第 5 のピークが見られたが、この原因は不明で ある。

5.5 考 察

Powers は、3種類のコンクリートについて一次反応のEおよびKの値を実験から求めている。⁽³⁾

(1) 玄武岩コンクリート

- ① 蒸発性の水放出 $E = 11.6 \text{ kcal}$, $K = 4.4 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$
- ② 化学結合水放出 $E = 41.9 \text{ kcal}$, $K = 2.8 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$
- ③ 脱炭酸ガス $E = 42.6 \text{ kcal}$, $K = 3.6 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$

(2) 石灰岩コンクリート

- ① 蒸発性の水放出 $E = 11.0 \text{ kcal}$, $K = 1.29 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$
- ② 化学結合水放出 $E = 40.8 \text{ kcal}$, $K = 1.96 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$
- ③ 脱炭酸ガス $E = 38.5 \text{ kcal}$, $K = 1.98 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$

(3) 南東合衆国コンクリート

- ① 蒸発性の水放出 $E = 11.0 \text{ kcal}$, $K = 1.29 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$
- ② 化学結合水放出 $E = 40.8 \text{ kcal}$, $K = 1.96 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$
- ③ 脱炭酸ガス $E = 45.8 \text{ kcal}$, $K = 1.73 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$

本試験で求めた硬質砂岩コンクリートのEおよびKの値をこれら3種類のコンクリートと比較すると、Powersの言う蒸発性の水放出は、硬質砂岩コンクリートで得られた第1と第2の重量減少ピークがそれに相当し、化学結合水放出は、第3のピークが相当する。また、脱炭酸ガスは、第4と第5のピークが相当する。しかし、本試験で用いた硬質砂岩コンクリートには、炭酸ガスを発生する原因となる原材料を使用していないため、第4、第5のピークが脱炭酸ガスによるものかどうかは不明である。

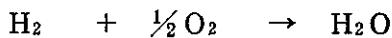
6 まとめ

(1) コンクリート試験体の製作に用いた材料は、原型炉の建設に使用予定のもので、骨材は、硬質砂岩、セメントはフライアッシュセメントB種、そして混和剤は、A-E減水剤標準型であり、コンクリートの設計基準を満たすように配合条件を決定した。

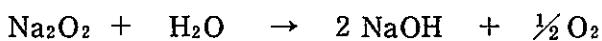
(2) 水素ガス挙動試験の結果、次のことがわかった。

- ① 空気雰囲気中で燃焼しているナトリウム中を通過する水素ガスは、ナトリウム燃焼面とエアロゾル中を通過する際完全に消滅して排ガス中には出てこない。つまり、水素ガス減衰率は100%である。
- ② ナトリウムが燃焼している雰囲気中の酸素濃度を減少させ、酸素濃度を17%以下にすると、水素ガス減衰率が100%から低下し、酸素濃度2%では減衰率は0%となる。つまり、2%以下の酸素濃度では水素は消滅せずに全て排ガス中出てくる。
- ③ 燃焼ナトリウム中へ供給した水素は、次の挙動をとる。

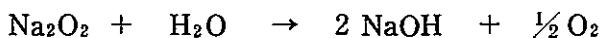
(i) ナトリウム燃焼炎中でH₂はO₂と反応する。



さらにこのH₂Oは、Naが燃焼してできたNa₂O, Na₂O₂と反応する。



(ii) 排ガス中でも以下の反応が進行する。



(3) 前報までの小規模モデル試験で使用したコンクリート厚さ、Na量を2倍あるいは3倍に拡大した中規模モデル試験の結果、次のことがわかった。

- ① コンクリートの侵食深さは、今回実施した3回の試験のいずれもコンクリート試験体の外表面で約16cm、内部で約21cmであった。
- ② 従って、60cm以上の厚さのコンクリートでも最大21cmで侵食が停止すると結論される。
- ③ 但し、60cm以下のコンクリートではその厚さに比例した侵食深さになると推定する。
- ④ 侵食速度については、60cm以上のコンクリートに対して次の実験式を得た。

$$D = 1.8 (1 - e^{-0.01t})$$

- ⑤ 水素発生パターンに関しての、スケール効果は認められず、水素発生速度は最大 $0.8 \text{ mole}/\text{min}$ であった。
- ⑥ 総水素発生量は、8時間の試験時間の範囲では約 100 mole であった。しかし、この量は試験時間に依存すると考える。
- (4) 解離速度定数測定試験の結果、加熱されたコンクリートから放出される水分の Arrhenius 係数 (K) と活性化エネルギー (E) は、出現順に並べると次の通りであった。

① $K = 2.96 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$

$E = 8.38 \text{ kcal/mole}$

② $K = 1.32 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$

$E = 20.4 \text{ kcal/mole}$

③ $K = 3.66 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$

$E = 56.6 \text{ kcal/mole}$

④ $K = 1.27 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$

$E = 40.5 \text{ kcal/mole}$

⑤ $K = 7.08 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$

$E = 45.1 \text{ kcal/mole}$

7 謝 辞

本研究を行なうに当たりいろいろ御指導と助言を賜わりました動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センタープラント安全工学室佐藤稔（前）室長と宮口公秀室長に深く感謝の意を表します。

コンクリートの製作、諸試験を実施して戴き、適切な助言を賜わりました八洋コンクリートコンサルタント株技術センター御所窪邦男所長を始め技術センターの皆様に深く感謝の意を表します。

試料の熱重量分析測定およびX線回折測定に当り御指導と助言を賜わりました日本曹達株機能製品研究所井戸原満所長、前田海夫課長補佐、竹村英二課長補佐を始め機能製品研究所の皆様に、外部との交渉を始め資料収集に御尽力戴きました化学品本部白荻順一主査、大阪支店太野垣益室長に、適切な御配慮と激励を賜わりました二本木工場酒井外茂雄工場長、生産技術研究所笹井和儀所長、研究一部氣賀祥太郎部長、全曹課土屋史郎課長、金曹係板倉政治係長を始め金曹係の皆様に、試験の実施に御協力戴きました研究一部内田英二課長補佐、研究二部保坂課長補佐を始め二本木工場の皆様に深く感謝の意を表します。

8 参考文献

- (1) 収本敏行, 他「Na-コンクリート反応基礎試験」, PNC SJ 270 82-02, 1982.
- (2) 収本敏行, 他「ナトリウム-コンクリート反応基礎試験(II)」, PNC SJ 270 83-01, 1983.
- (3) D.A. Powers, "Influence of Gas Generation on Melt/Concrete Interactions", Proceedings of a Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, 1979.
- (4) "MELLOR'S Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry"; Vol. II, Supplement II, The Alkali Metals Part I. Lowe and Brydone (Printers) LTD., London.
- (5) Marshall Sittig, "SODIUM Its Manufacture, Properties and the Uses.", Reinhold Publishing Corp., New York, 1956.
- (6) William M. Mueller, et al., "Metal Hydrides", Academic Press, New York, 1968.
- (7) Dallas T. Hurd, "An Introduction to the Chemistry of the Hydrides", John Wiley & Sons, INC. New York, 1952.
- (8) R. K. Hilliard, "Summary of HEDL Sodium Fire Tests," Specialists' Meeting on Sodium Fires and Prevention, Cadarache, 1978.

Table 2.1 Physical and Mechanical Properties of Cement

銘柄・種類	比重	粉末度 (ブレーン) (cm ³ /g)	凝結時間 (h:m)			安定性	フロー	曲げ強さ (kgf/cm ²)			圧縮強さ (kgf/cm ²)		
			W/C (%)	始発	終結			3日	7日	28日	3日	7日	28日
小野田 フライアッシュB種	2.96	3.130	27.1	2-45	3-50	良	255	31	47	68	115	222	385

Table 2.2 Physical Properties of Admixture

No. 1984-02-125500000

1984年3月1日

ポゾリス品質検査成績表

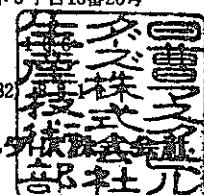
下

御中

東京都港区六本木3丁目16番26号

郵便番号

電話 03 (582)



品名 ポゾリス NO.70

検査対象・検査数量 1984/02 生産分、 12 ロット

分類 検査項目		規格値	平均値	ロット最大値	ロット最小値
比 重 (21°C)		1.26-1.24	1.252	1.254	1.251
P H (21°C)		7 以上	10.2	10.4	10.0
不溶解残渣(%)		1 以下	0.0	0.0	0.0
モルタル スカルト	フロー(%)	※ 基準値±10	-1	1	-4
	空気量(%)	※ 基準値±2	0.1	0.4	-0.3
稀釀液	比重(21°C)	-	-	-	-
(特記事項) 1: 標準試料を用いて試験を行なった値を基準値とする。					
基準値 : フロー = 195 %					
: 空気量 = 8.1 %					
2. 本製品には、塩化物を含有していない。					

Table 2.3 Physical and Mechanical Properties of Admixture

JASS5T-401によるコンクリート試験結果

No. A-03

昭和 59 年 3 月 15 日

品名 ポリス NO.70				東京都港区本町本町1丁目10番26号 郵便番号107-0051 電話 03-3543-8111 日西マスター・ポルタス株式会社 部社 1フ	
試験年月 59年 2月					
種類 : AE 減水剤 標準形					
項目	規準値	試験値		標準コンクリート	
		7.5cm	18cm	7.5cm	18cm
減水率 (%)	10 以上	13.2	11.9	174 kg/m ³	194 kg/m ³
ブリージング量の比 (%)	70 以下	-	-	- cm/cm	- cm/cm
圧縮強度比 (%)	材令 3日	115 以上	137	139	125 kg/cm ²
	" 7日	110 "	133	134	219 "
	" 28日	110 "	115	117	390 "
曲げ強度比 (%)	材令 7日	105 以上	-	-	- "
	" 28日	95 "	-	-	- "
長さ変化比 (%) (乾燥期間 6か月)	120 以下	-	-	- ×10 ⁻⁴	- ×10 ⁻⁴
凝結時間の差 ⁽¹⁾ (時間:分)	始発	+1:00 ~ +1:30	+0:25	+0:30	5:35 時分
	終結	+1:00 ~ +1:30	+0:30	+0:25	7:55 "
凍結融解に対する抵抗性(200サイクル)低下率 ⁽¹⁾ (%)	20 以下	-	-	- %	- %
〔注〕(1). 参考試験項目					
備考	コンクリート調合		コンクリート材料		
			セメント: 普通ポルトランド セメント 3種等量混合		
	標準	試験			
	スランプcm	7.5	18	7.5	18
	C kg/m ³	300	320	300	320
	s/a %	46	48	44	46
混和剤		-	-	250CC / C=100KG	250CC / C=100KG

Table 2.4 Physical Properties of Fine Aggregate

产地・種類	サイズ (mm)	比重 (絶乾比重)	吸水率 (%)	洗い試験 損失量 (%)	有機 不純物	安定性 損失量 (%)	単位容積 質量 (kg/l)	実積率 (%)	粒度分布(残留%)						粗粒率
									5 (mm)	2.5	1.2	0.6	0.3	0.15	
葉原産 硬質砂岩碎砂 (1)	5	2.64 (2.60)	1.66	3.0	合格	4.1	1.67	64.5	1	24	54	76	87	95	3.37
三国産陸砂 (2)	1.2	2.62 (2.56)	2.51	1.6	合格	1.5	1.59	62.2	—	—	0	2	53	98	1.53
混合砂 (1) : (2) 70% : 30%	5	2.63 (2.58)	1.92	2.6	合格	3.3	1.62	62.8	1	16	38	54	77	96	2.82

Table 2.5 Physical Properties of Coarse Aggregate

产地・種類	サイズ (mm)	比重 (絶乾比重)	吸水率 (%)	洗い試験 損失量 (%)	安定性 損失量 (%)	すりへり 減量 (%)	単位容積 質量 (kg/l)	実積率 (%)	粒度分布(残留%)					粗粒率
									25 (mm)	20	15	10	5	
葉原産 硬質砂岩碎石	25~10 (1)	2.65 (2.64)	0.37	0.10	2.3	(B粒度) 7.5	1.54	58.3	1	50	73	99	100	7.49
	15~5 (2)	2.64 (2.62)	0.60	0.13	3.5	(C粒度) 12.0	1.52	57.9	—	—	0	42	98	6.40
同上 60% : 40%	25~5	2.65 (2.64)	0.46	0.11	2.8	9.3	1.53	58.0	1	30	44	76	99	7.05

Table 2.6 Optimization of Sand Percentage

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m³)					スランプ (cm)	空気量 (%)	沈下度 (秒)	目視によるワーカビリティー
		セメント	水	細骨材	粗骨材	ボゾリス No.70 (ℓ)				
55.0	42	300	165	767	1067	0.750	11.0	4.4	6.0	やや粗い
	44			803	1030		12.0	4.2	5.4	良好
	46			840	993		10.0	4.1	7.5	粘性高い

備考 1) コンクリート温度: 19.0 °C

Table 2.7 Proportion of Mix and Mechanical Properties for Concrete

水・セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m^3)					スランプ (cm)	空気量 (%)	沈下度 (秒)	単位容積質量 (kg/ℓ)	圧縮強度 (kgf/cm^2)				静弾性係数 ($\times 10^5 \text{ kgf}/\text{cm}^2$)				乾燥比重	備考
		標準養生									標準養生									
		7日	28日	91日	91日						7日	28日	91日	91日						
55.0	44	300	165	803	1030	0.750	12.0	4.1	5.4	2.28	213	330	441	412	2.58	3.25	3.56	3.04	2.21	中規模モデル 4体解離速度 定数3体作成
											204	331	423	415	2.72	3.25	3.53	3.45	2.21	
											(207)	(324)	(432)	(418)	(2.67)	(3.27)	(3.56)	(3.28)	(2.21)	

備考 1) コンクリート温度: 19.0 °C

2) 試験値の () 内は平均値

Table 2.8 Specific Gravity of Air-dry Concrete

試験体 No	2) 乾燥後の重量 (kg)	試験体の寸法		2) 試験体 体積 (l)	乾燥比重 1) / 2)	備考
		断面積 (cm ²)	高さ (cm)			
1	11.733	177	30.05	5.319	2.21	試験体は $\phi 15 \times 30\text{cm}$
2	11.725		30.02	5.314	2.21	
3	11.730		29.95	5.301	2.21	

注) 乾燥後の重量は 105°C で 27 日間乾燥

Table 3.1 Experimental Conditions of Hydrogen Behavior Test

Exp. No.	Na	Inlet gas composition				※1 O ₂ concentration vol %
		H ₂	N ₂	Air		
	kg	Nℓ/min	Nℓ/min	Nℓ/min		
1 B	3.00	1	2.5	30	19.3	
2 B	3.96	13	2.5	160	20.6	
3 B	8.03	1	2.5	30	19.3	
4 B	8.00	2	5	50	19.0	
		22		500	20.7	
				50	250	17.4
5 B	8.00	11.5	140	150	10.8	
			185	100	7.3	
			210	75	5.5	
			230	50	3.7	
			320	50	2.8	
			275	0	0	
O B	3.03	0	6.5	330	20.5	

$$\text{※1 } O_2 \text{ concentration} = 20.93 \times [\text{Air}] / ([\text{Air}] + [\text{N}_2])$$

Table 3.2 Residuals after Tests

No.	APPearance	Color	Components	※3
O B ^{※1}	Powder ^{※2}	Yellow	Na ₂ O , NaOH , Na ₂ O ₂	
	Solid	Gray	Na ₂ O , NaOH ,	
1 B	Solid	Gray	Na ₂ O , NaOH ,	

※1 No addition of hydrogen.

※2 Aerosol

※3 Determined by X-ray diffraction analysis.

Table 3.3 Aerosol in Exhaust Gas

No		Sampling time (min)	Concentration (mg/l)	Composition
1 B	1	20 ~ 25	36	$\text{Na}_2\text{O}_2^{*1} : 11\text{wt \%}$ Na_2O^{*2} NaOH^{*2}
	2	40 ~ 45	13	
	3	60 ~ 65	26	
2 B	1	20 ~ 25	80	$\text{Na}_2\text{O}_2^{*1} : 16\text{wt \%}$
	2	50 ~ 55	118	
3 B	1	30 ~ 35	29	$\text{Na}_2\text{O}_2^{*1} : 2\text{wt \%}$
	2	60 ~ 65	1	
4 B	1	45 ~ 50	61	—
	2	65 ~ 70	142	
5 B	1	70 ~ 75	17	—
	2	120 ~ 125	12	
O B		—	82	$\text{Na}_2\text{O}_2^{*1} : 27\text{wt \%}$

*1 Determined by oxidation-reduction titration

*2 Determined by X-ray diffraction analysis

Table 4.1 Test Conditions of Middle Scale Sodium-Concrete Reaction

Exp. No.	Graywacke concrete		Sodium			Duration (hrs)
	Height (mm)	Weight (kg)	Weight (kg)	Depth (mm)	Temperature (°C)	
1 M	600	45.0	16.0	600	530	8
2 M	900	67.1	24.0	900	530	8
3 M	900	67.1	24.0	900	530	8

Table 4.2 List of Maximum Temperatures

No.	Thermocouple location	1 M	2 M	3 M	(° C)
1	CRT - 20	799	786	812	
2	CRT - 40	835	919	826	
3	CRT - 70	793	1030	988	
4	CRT - 100	905	810	785	
5	CRT - 130	698	733	676	
6	CRT - 160	648	627	535	
7	CRT - 190	525	577	387	
8	CRT - 220	373	392	318	
9	CRT - 250	—	267	257	
10	CRT - 280	—	216	208	
11	CRT - 310	—	178	176	
12	CRT - 460	—	89	88	
13	CRT - 610	—	45	46	
14	CRT - 760	—	31	34	
15	CRT - 300	179	—	—	
16	CRT - 400	104	—	—	
17	CRT - 500	71	—	—	
18	Na - 600	600	594	560	
19	Na - 400	600	594	560	
20	Na - 200	618	604	560	
21	Na - 0	713	676	658	

Table 4.3 Position of Thermocouples in Concrete after Sodium-Concrete Reaction Test

No.	Thermocouple	Location ^{※1} (mm)							
		Original		1 M		2 M		3 M	
		V	H	V	H	V	H	V	H
1	CRT - 20	20	0	-80	90	-80	90	-80	90
2	CRT - 40	40	0	-60	90	-40	80	-60	85
3	CRT - 70	70	0	-20	70	-20	70	-30	70
4	CRT - 100	100	0	90	0	60	10	60	10
5	CRT - 130	130	0	130	0	110	0	50	20
6	CRT - 160	160	0	160	0	150	0	150	0
7	CRT - 190	190	0	190	0	190	0	190	0
8	CRT - 220	220	0	220	0	220	0	220	0
9	CRT - 250	250	0	—	—	250	0	250	0
10	CRT - 280	280	0	—	—	280	0	280	0
11	CRT - 310	310	0	—	—	310	0	310	0
12	CRT - 460	460	0	—	—	460	0	460	0
13	CRT - 610	610	0	—	—	610	0	610	0
14	CRT - 760	760	0	—	—	760	0	760	0
15	CRT - 300	300	0	300	0	—	—	—	—
16	CRT - 400	400	0	400	0	—	—	—	—
17	CRT - 500	500	0	500	0	—	—	—	—

※1 V : Vertical distance from concrete surface downward

H : Horizontal distance from center axis

Table 4.4 Characteristics of Reaction Products

No.		Color	Appearance	Hardness	Reactivity with water
1 M	1	Black violet	Lava	Soft	Combustible
	2	Black violet	Lava	Soft	Combustible
	3	Gray white	Lava	Soft	Combustible
	4	Gray(Yellow brown)	Rock	Hard	Active
	5	Black	Rock	Very Hard	Active
2 M	1	Gray	Lava	Soft	Combustible
	2	Gray	Lava	Soft	Combustible
	3	Gray	Lava	Soft	Combustible
	4	Gray	Lava	Soft	Combustible
	5	Gray	Rock	Hard	Combustible
3 M	1	Gray	Lava	Soft	Combustible
	2	Gray	Lava	Soft	Combustible
	3	Gray	Lava	Soft	Combustible
	4	Gray	Lava	Soft	Combustible
	5	Gray	Lava	Soft	Combustible
	6	Gray white	Rock	Hard	Active

Table 4.5 Characteristics of Reaction Products after Ethanol Treatment

No		Color	Recovery (%)	Reactivity with water
1 M	1	Dark gray	5 9.7	Partially soluble and bubbling
	2	Black	5 5.7	"
	3	Dark gray	6 2.9	"
	4	Gray white	7 1.4	No reaction
	5	Gray	8 9.7	Partially soluble and bubbling
2 M	1	Black	6 7.4	"
	2	Black	6 5.7	"
	3	Black	6 4.3	"
	4	Black	6 8.9	"
	5	Gray	8 1.0	"
3 M	1	Gray	5 5.6	"
	2	Dark gray	5 8.1	"
	3	Dark gray	6 3.4	"
	4	Black	6 1.8	"
	5	Dark gray	6 7.8	"
	6	Gray	7 8.2	"

Table 4.6 Result of X-ray Diffraction Analysis of Reacion Product and Original Concrete

No.		Composition	*1
1 M	1	Na ₂ SiO ₃	
	2	Na ₂ SiO ₃	
	3	Na ₂ SiO ₃	
	4	Ca(OH) ₂ , α-SiO ₂ , CaO, Na ₂ SiO ₃ , NaOH	
	5	α-SiO ₂ , Na ₂ SiO ₃ , NaAlSi ₃ O ₈	
2 M	1	NaOH, Na ₂ SiO ₃ , NaAlSiO ₄ , CaO	
	2	Na ₂ SiO ₃ , NaOH, undetermined, CaO	
	3	NaOH, Na ₂ SiO ₃ , CaO	
	4	Na ₂ SiO ₃ , NaOH	
	5	NaOH, Na ₂ SiO ₃ , CaO	
3 M	1	Na ₂ SiO ₃	
	2	Na ₂ SiO ₃	
	3	Na ₂ SiO ₃	
	4	Na ₂ SiO ₃	
	5	Na ₂ SiO ₃	
	6	Na ₂ SiO ₃	
Original concrete		α-SiO ₂ , Ca(OH) ₂ , NaAlSi ₃ O ₈	

*1 Reaction products treated with ethanol were analyzed in each test and nontreated reaction products were also analyzed in 2M.

Table 4.7 Excursion Time and Penetration Depth

Exp. No.	Concrete	Time of CRT-20's Excursion from Sodium Spill (min)	Time from CRT-20's Excursion (min)					
			CRT-40	CRT-70	CRT-100	CRT-130	CRT-160	CRT-190
1	20cmØ×60cm normal	75	12	32	72-117	197-216	338-513	—
2	20cmØ×90cm normal	65	7.2	29	79	185	326-346	454
3	20cmØ×90cm normal	68	6	24	70	125-139	—	—

Table 5.1 Kinetic Parameters for Graywacke Concrete Decomposition

No.	Decomposition peak range (°C)	Activation energy E (kcal/mole)	Arrhenius frequency factor, K (min ⁻¹)
1	44 ~ 87	8.38	2.96×10^5
2	75 ~ 132	20.4	1.32×10^{12}
3	443 ~ 512	56.6	3.66×10^{16}
4	662 ~ 750	40.5	1.27×10^9
5	690 ~ 764	45.1	7.08×10^9

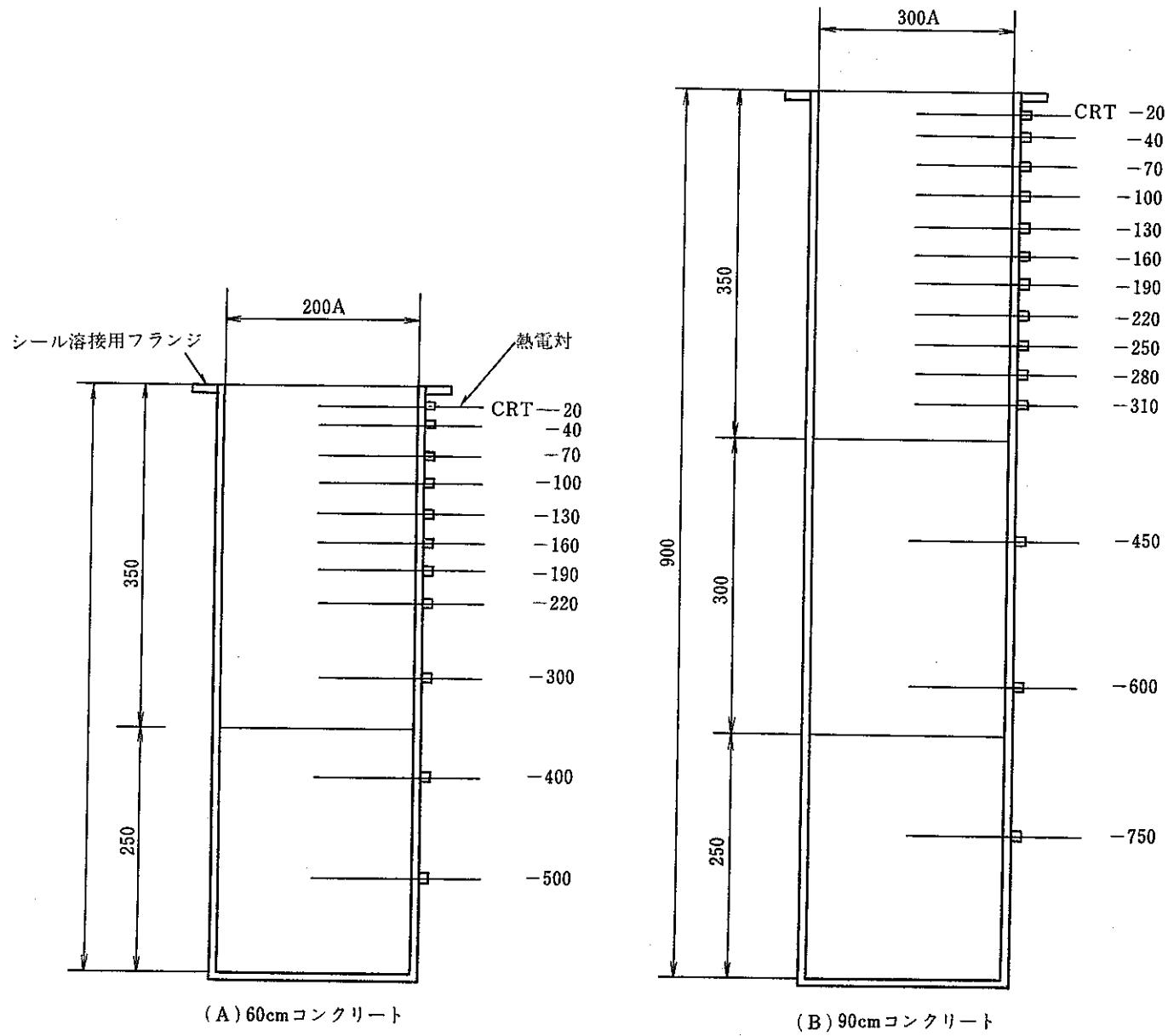


Fig. 2.1 Concrete Specimen and Location of Thermocouples

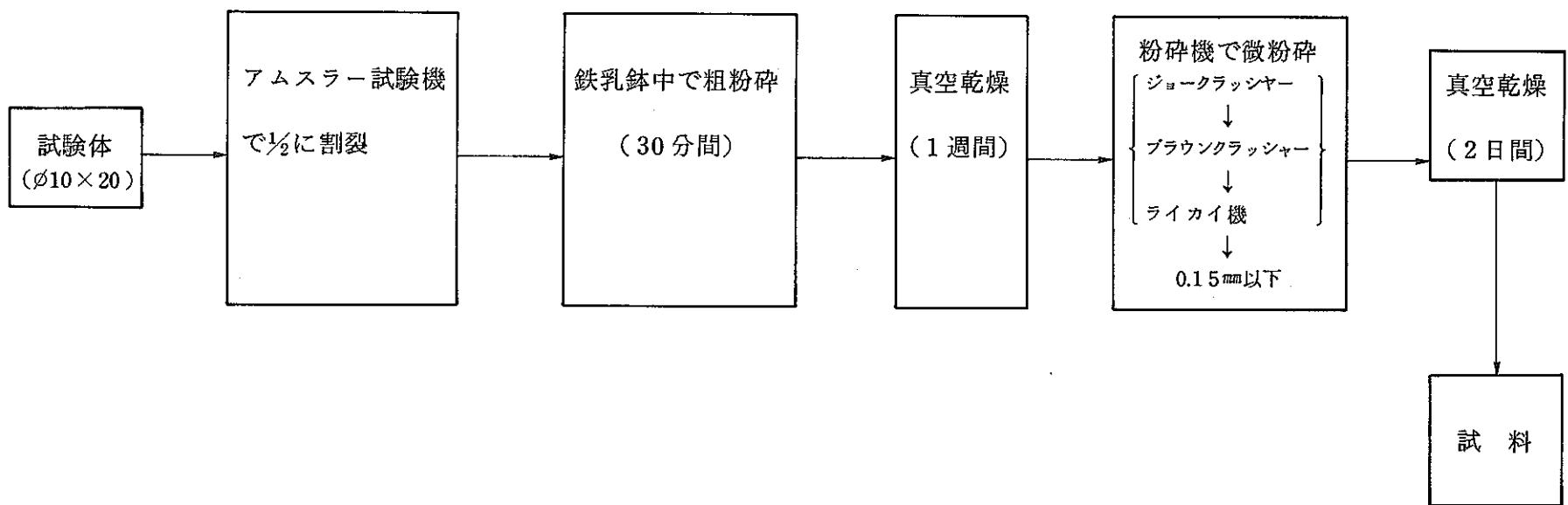


Fig. 2.2 Preparation Process of Concrete Sample for Kinetic Parameter Determination Test

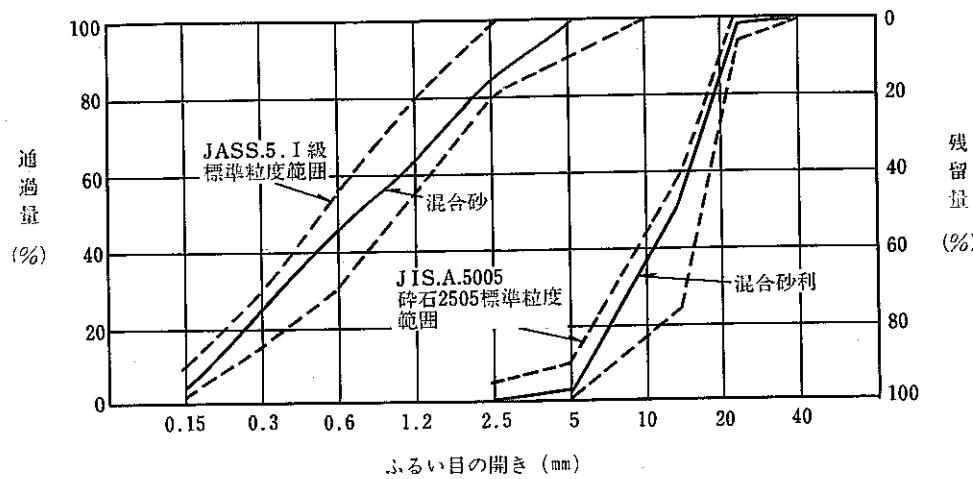


Fig. 2.3 Size Distribution of Aggregate

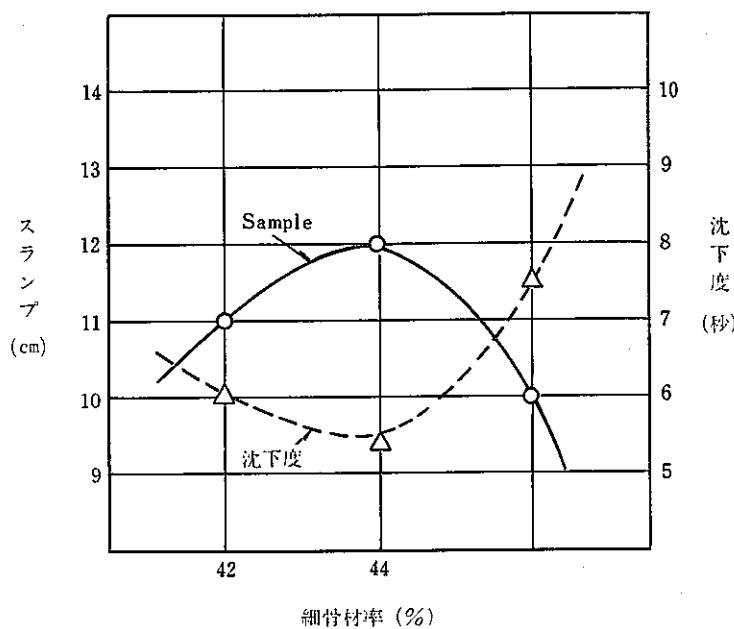


Fig. 2.4 Relations between Sand Percentage and Slump or Settlement

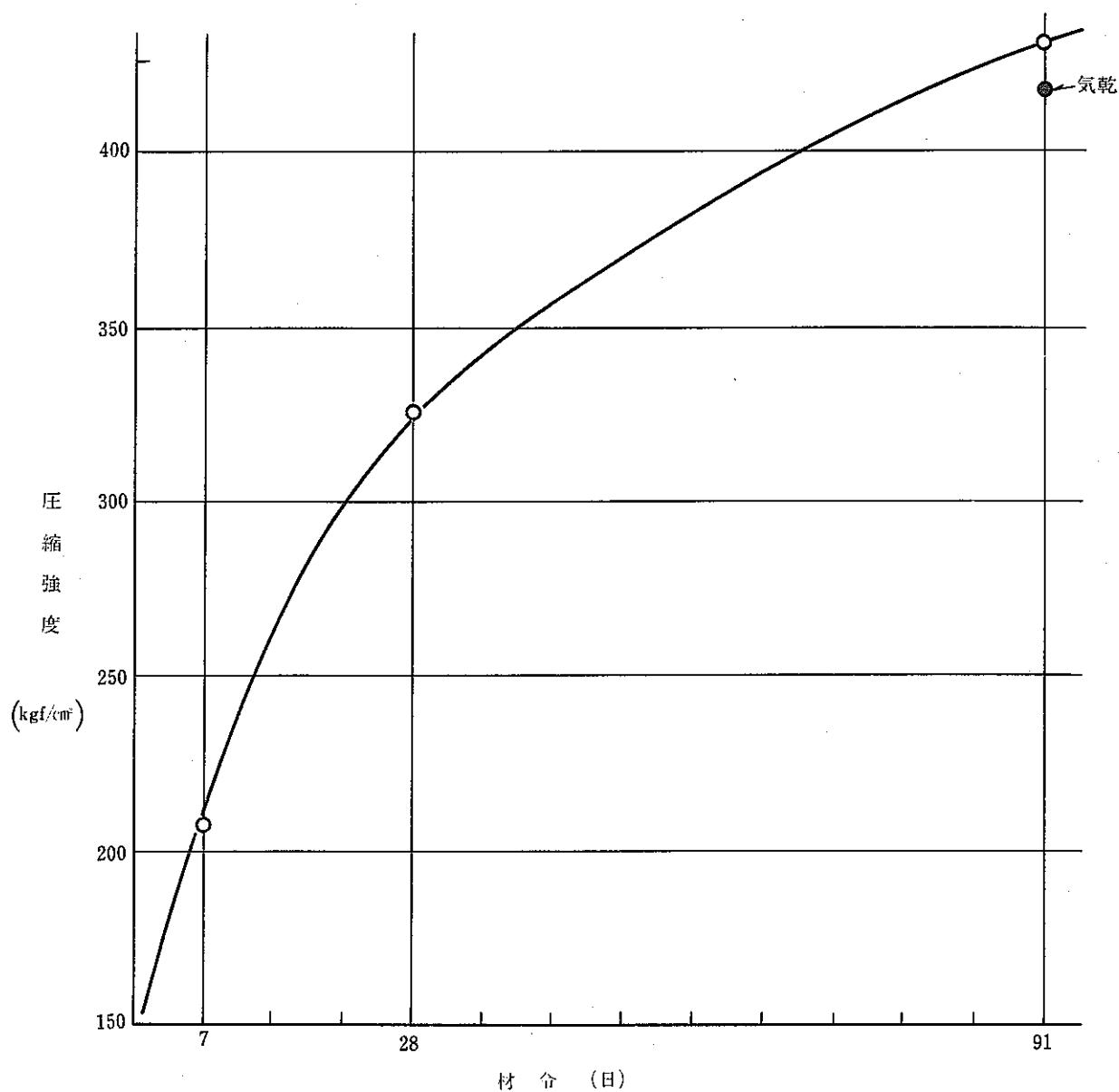


Fig. 2.5 Relation between Age and Compressive Strength

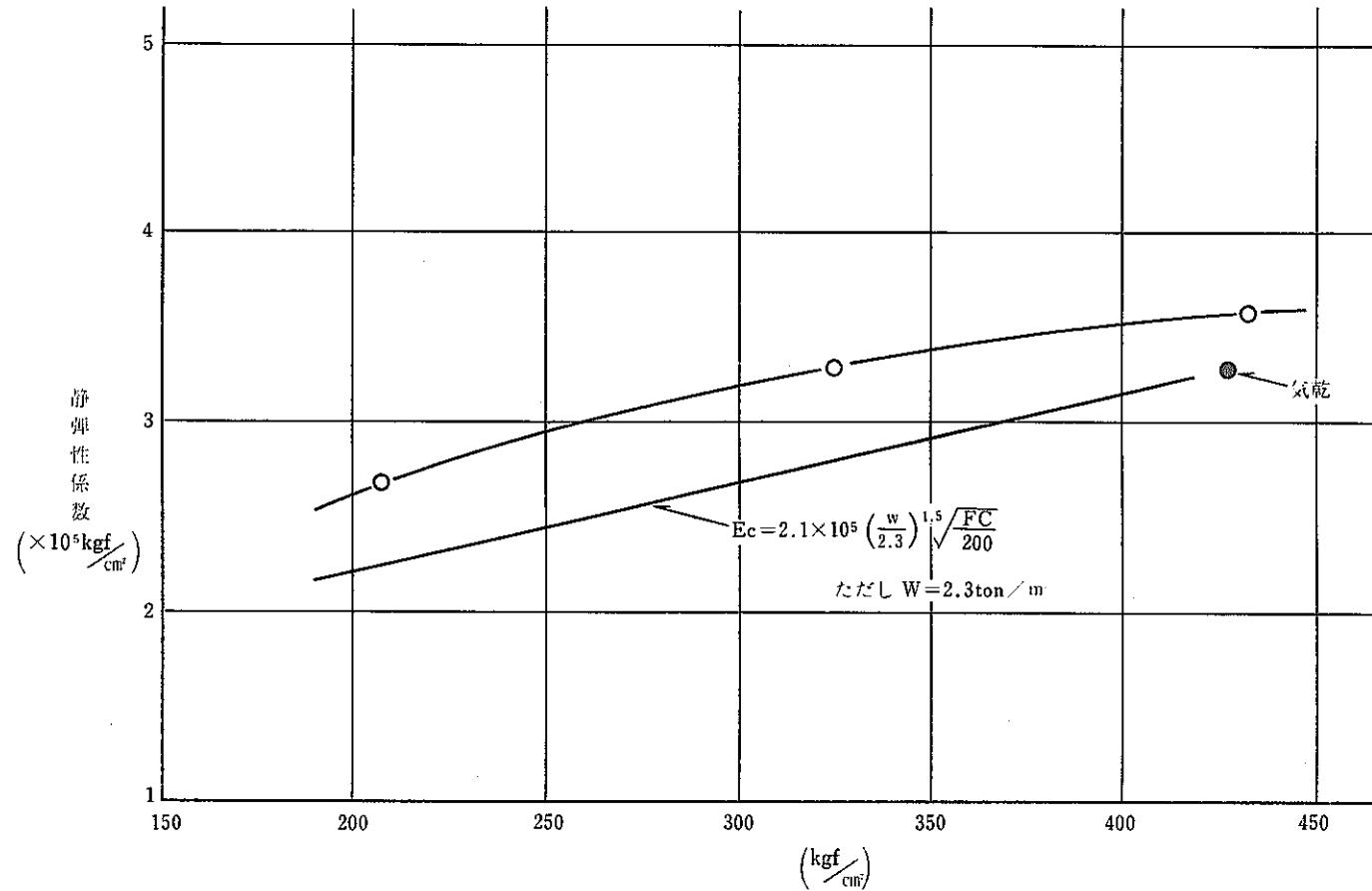


Fig. 2.6 Relation between Compressive Strength and Static Modulus of Elasticity

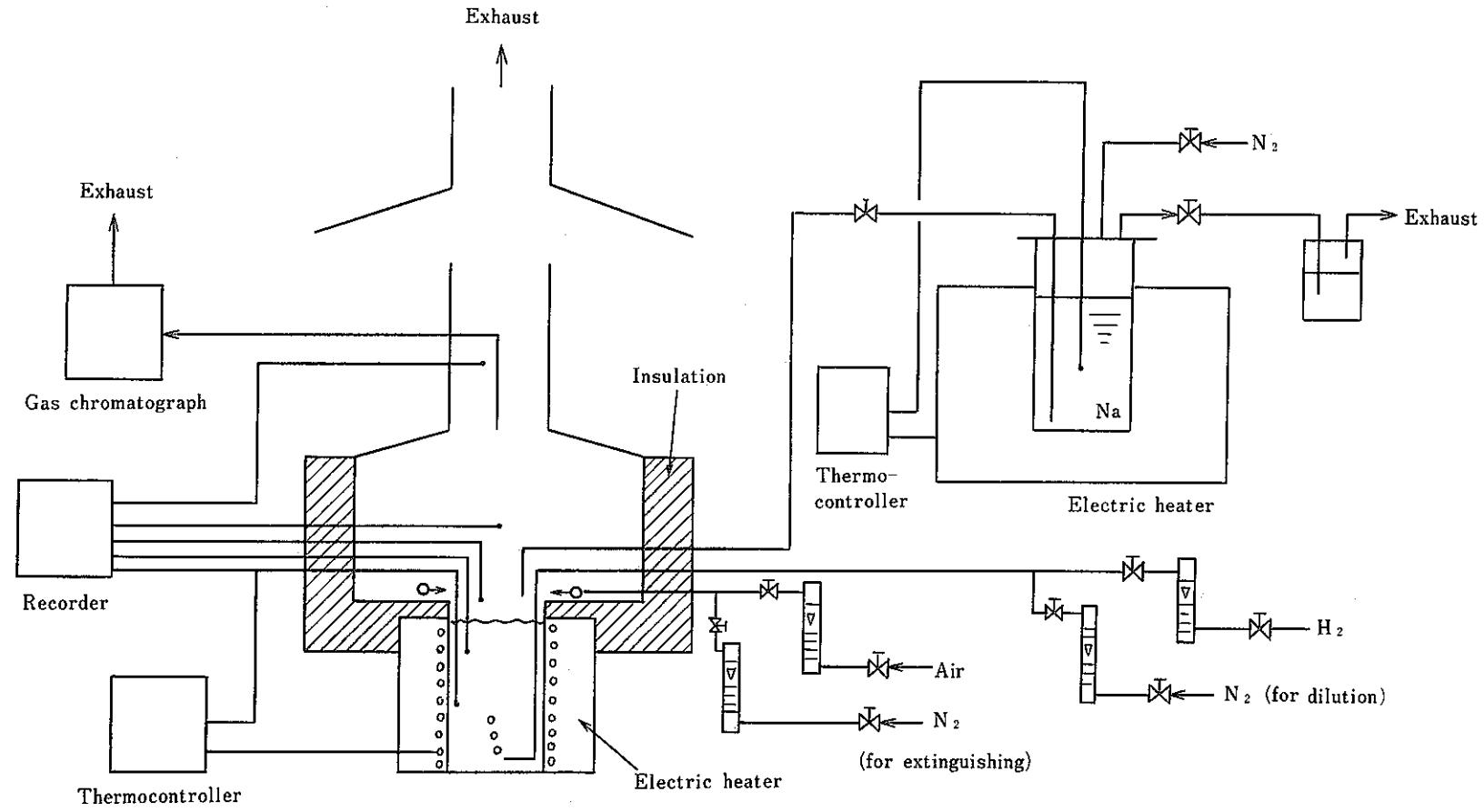


Fig. 3.1 Hydrogen Behavior Test Rig

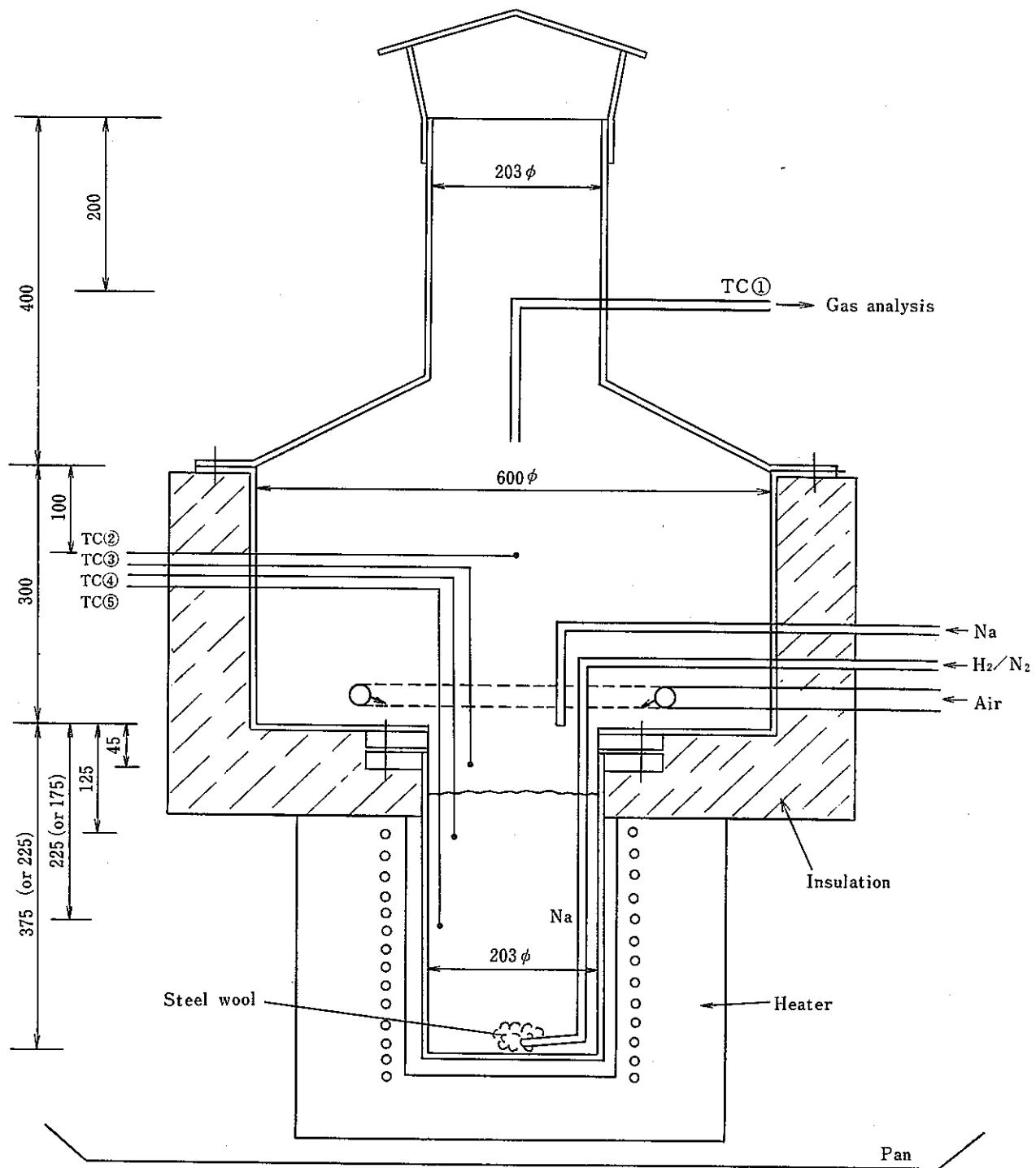


Fig. 3.2 Hydrogen Behavior Test Vessel

Fig. 3.3 Temperatures of Sodium and Exhaust Gas (Exp. 1 B)

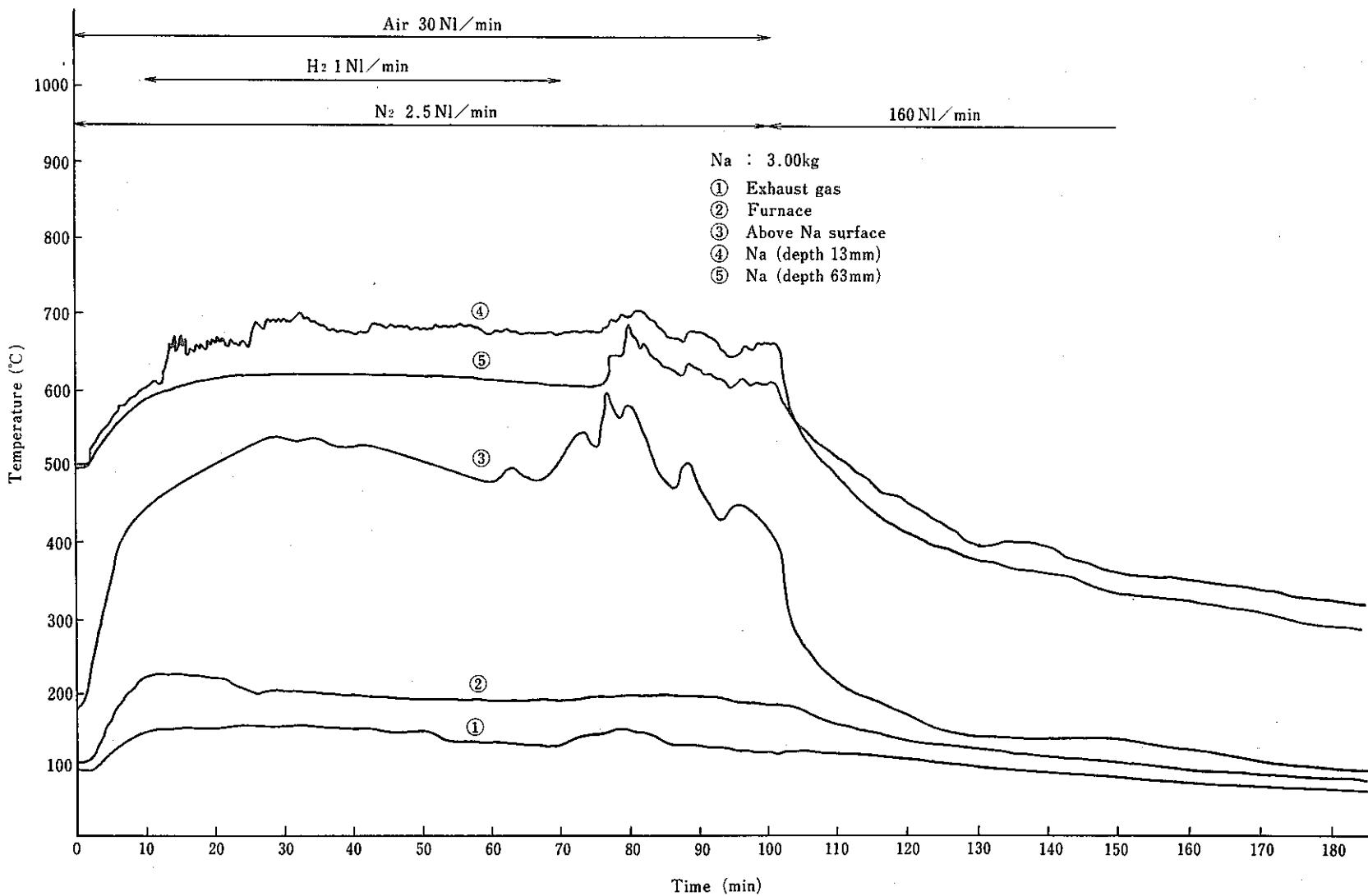


Fig. 3.4 Temperatures of Sodium and Exhaust Gas (Exp. 2B)

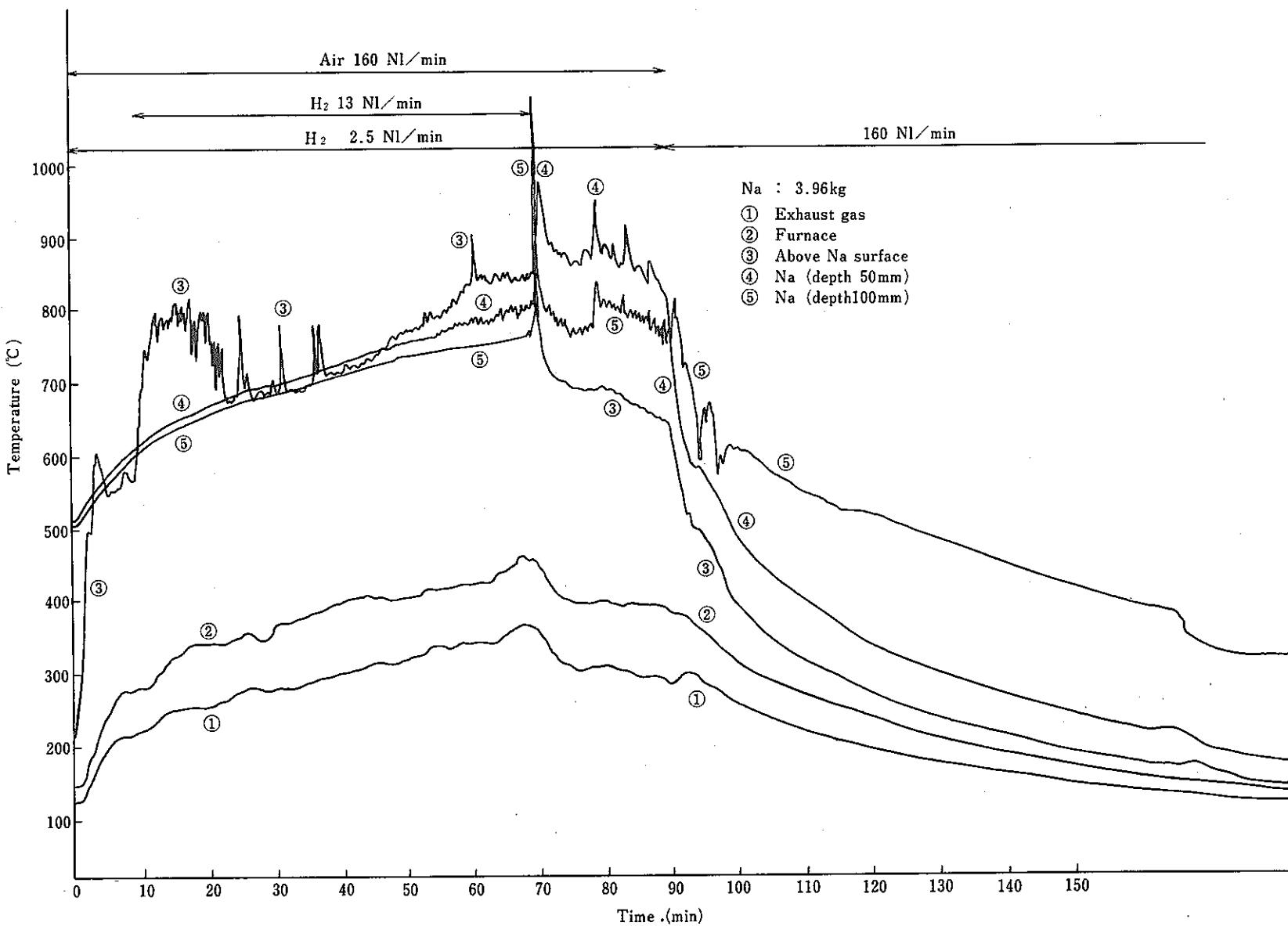
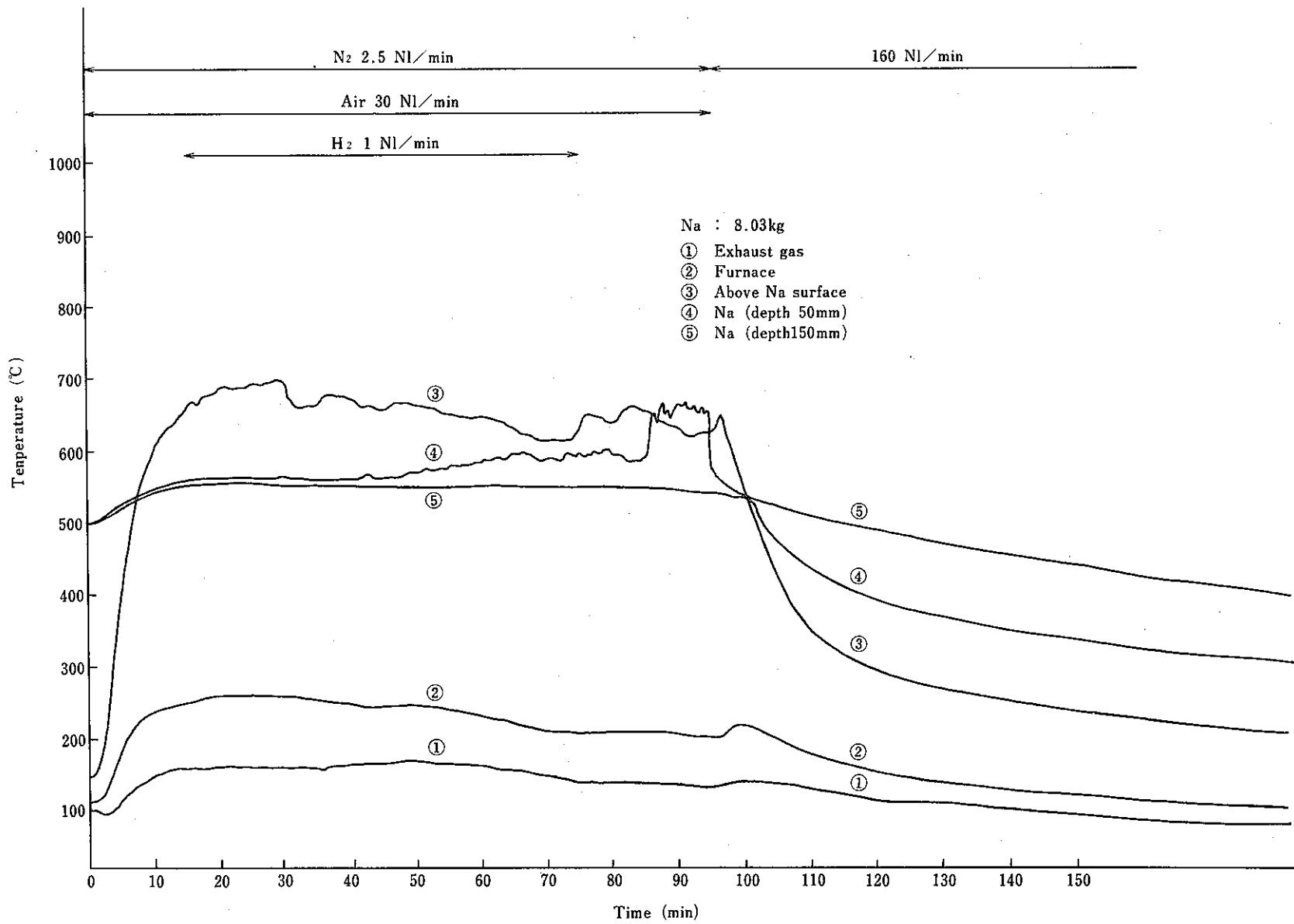


Fig. 3.5 Temperatures of Sodium and Exhaust Gas (Exp. 3B)



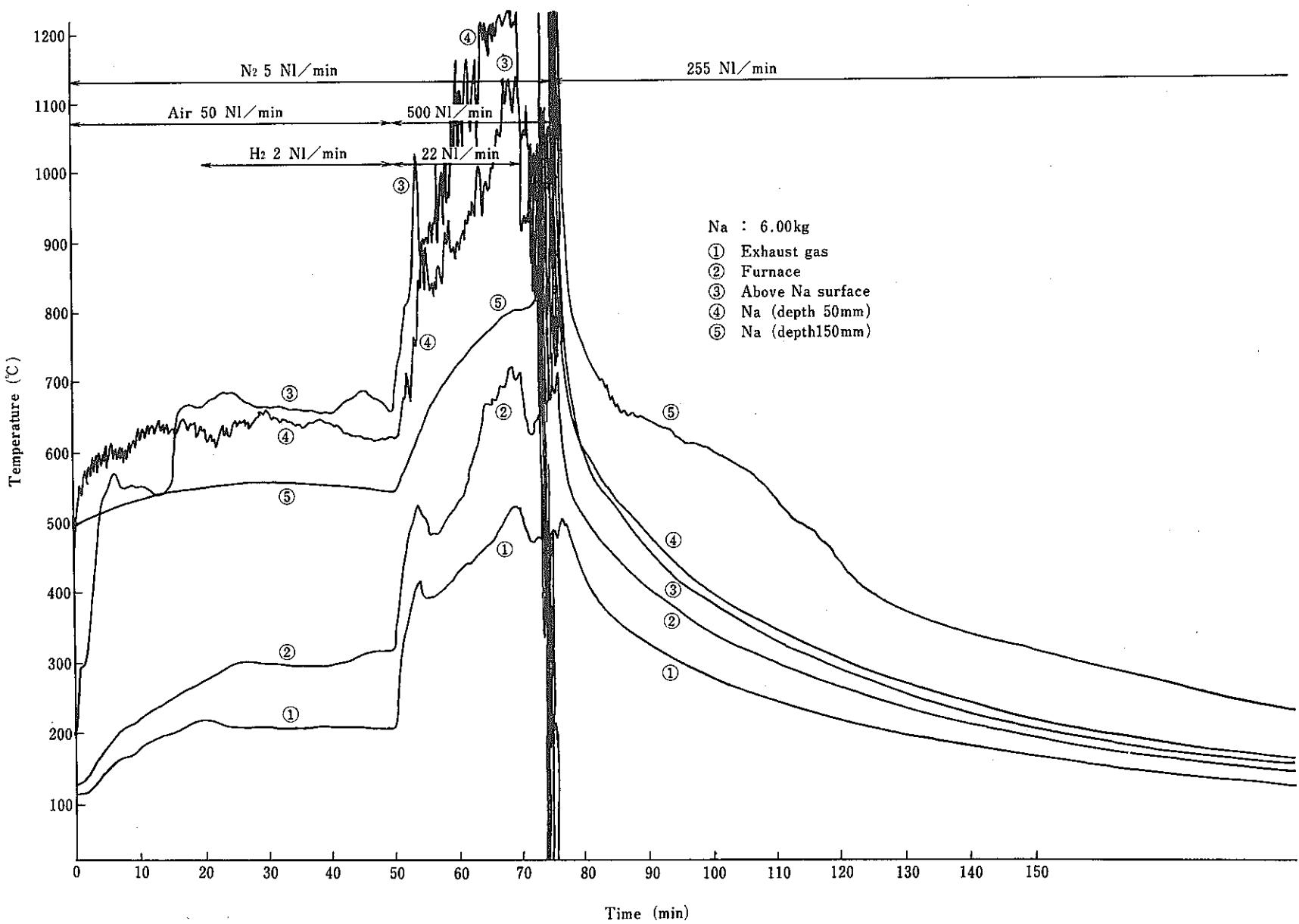


Fig. 3.6 Temperatures of Sodium and Exhaust Gas (Exp. 4B)

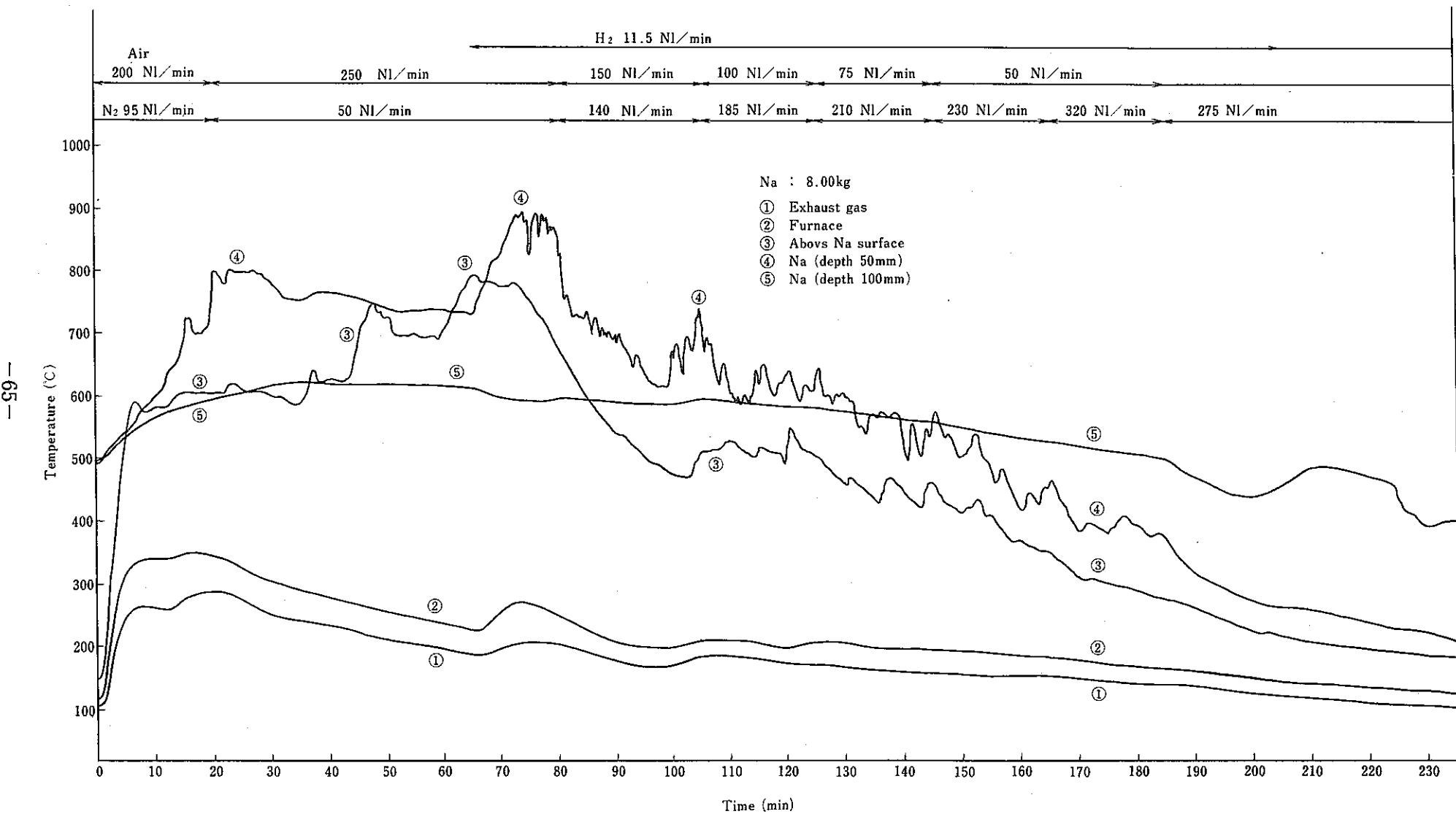


Fig. 3.7 Temperatures of Sodium and Exhaust Gas (Exp. 5 B)

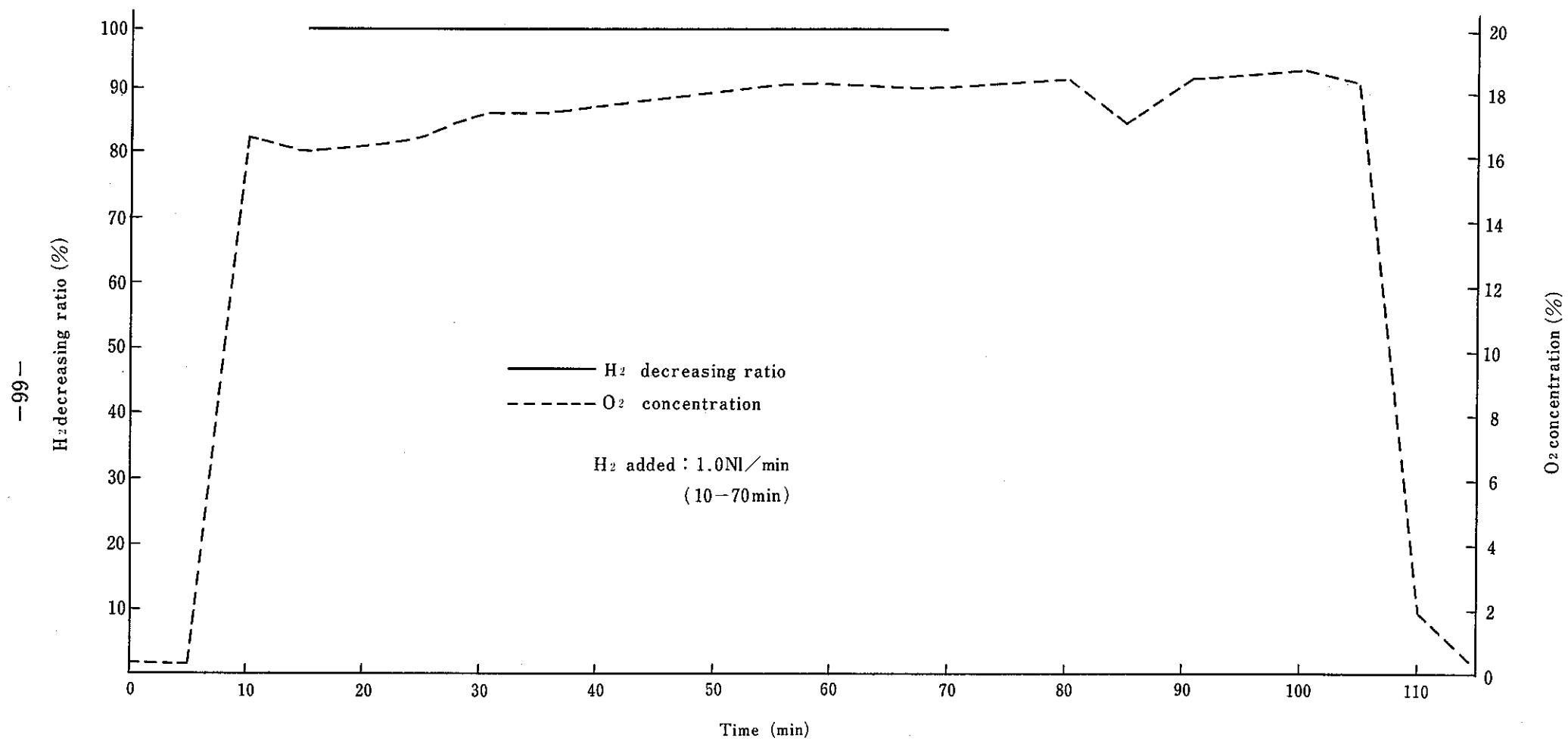


Fig. 3.8 Hydrogen decreasing ratio and oxygen concentration in exhaust gas (Exp. 1 B)

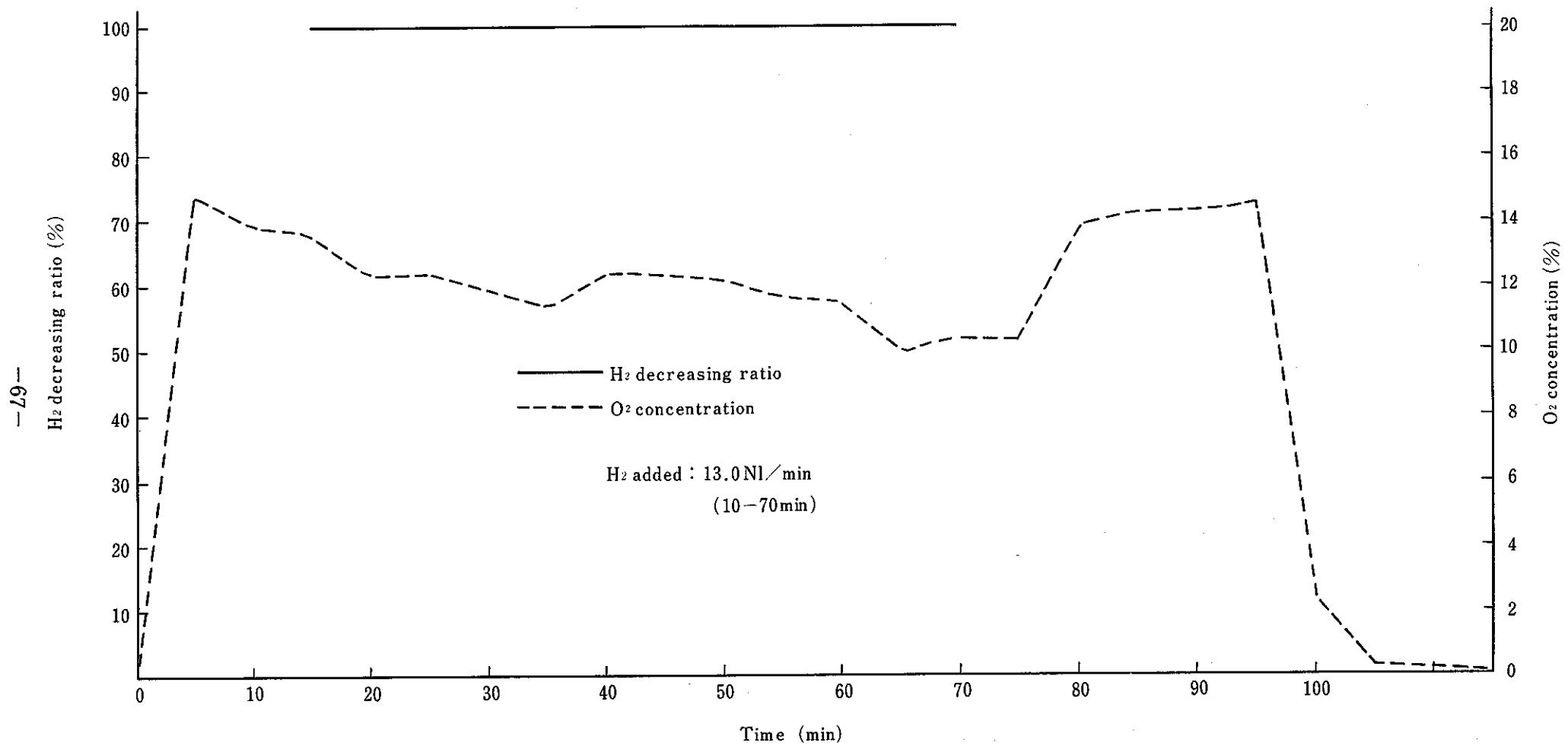


Fig. 3.9 Hydrogen decreasing ratio and oxygen concentration in exhaust gas (Exp. 2B)

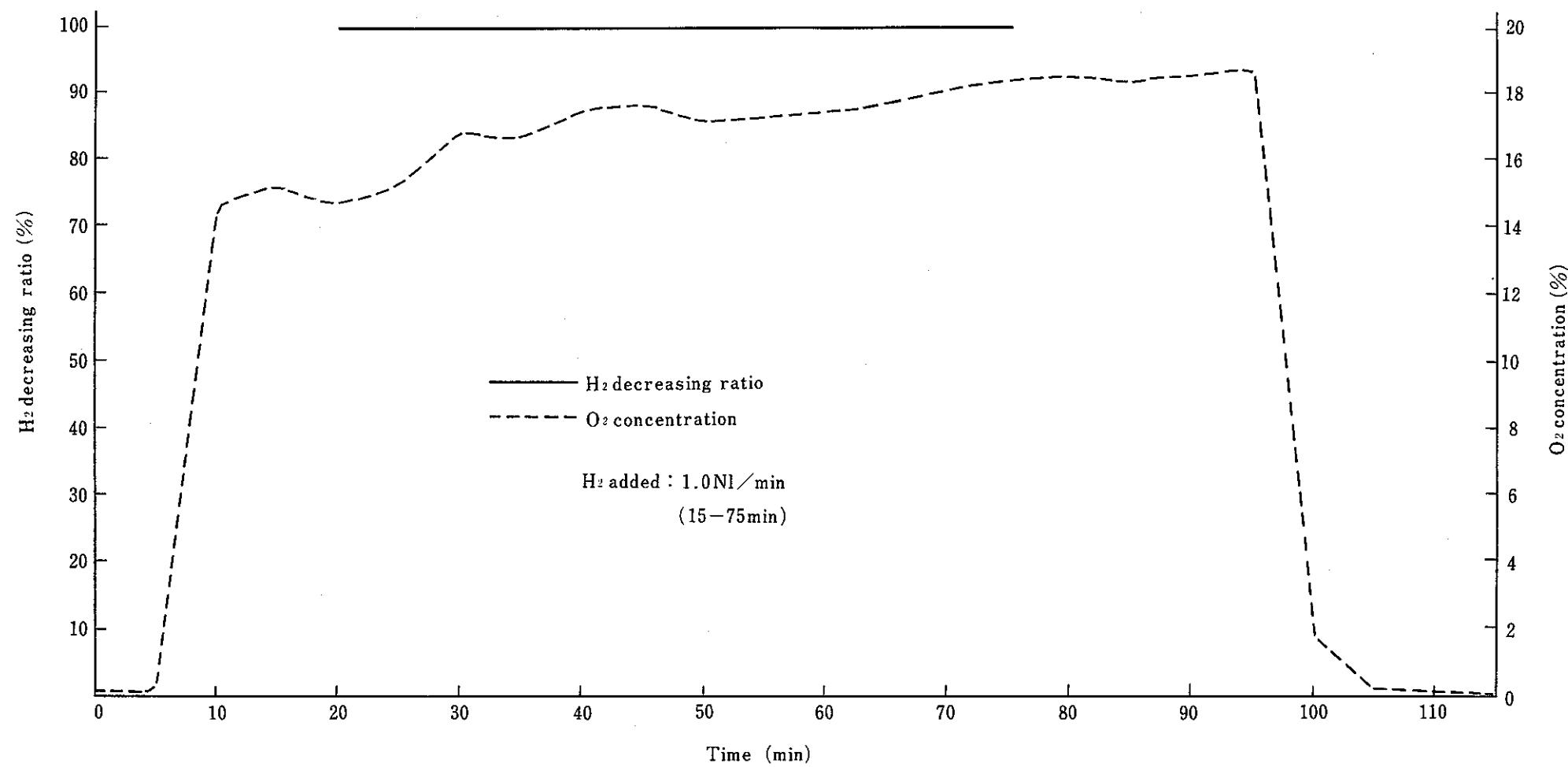


Fig. 3.10 Hydrogen decreasing ratio and oxygen concentration in exhaust gas (Exp. 3B)

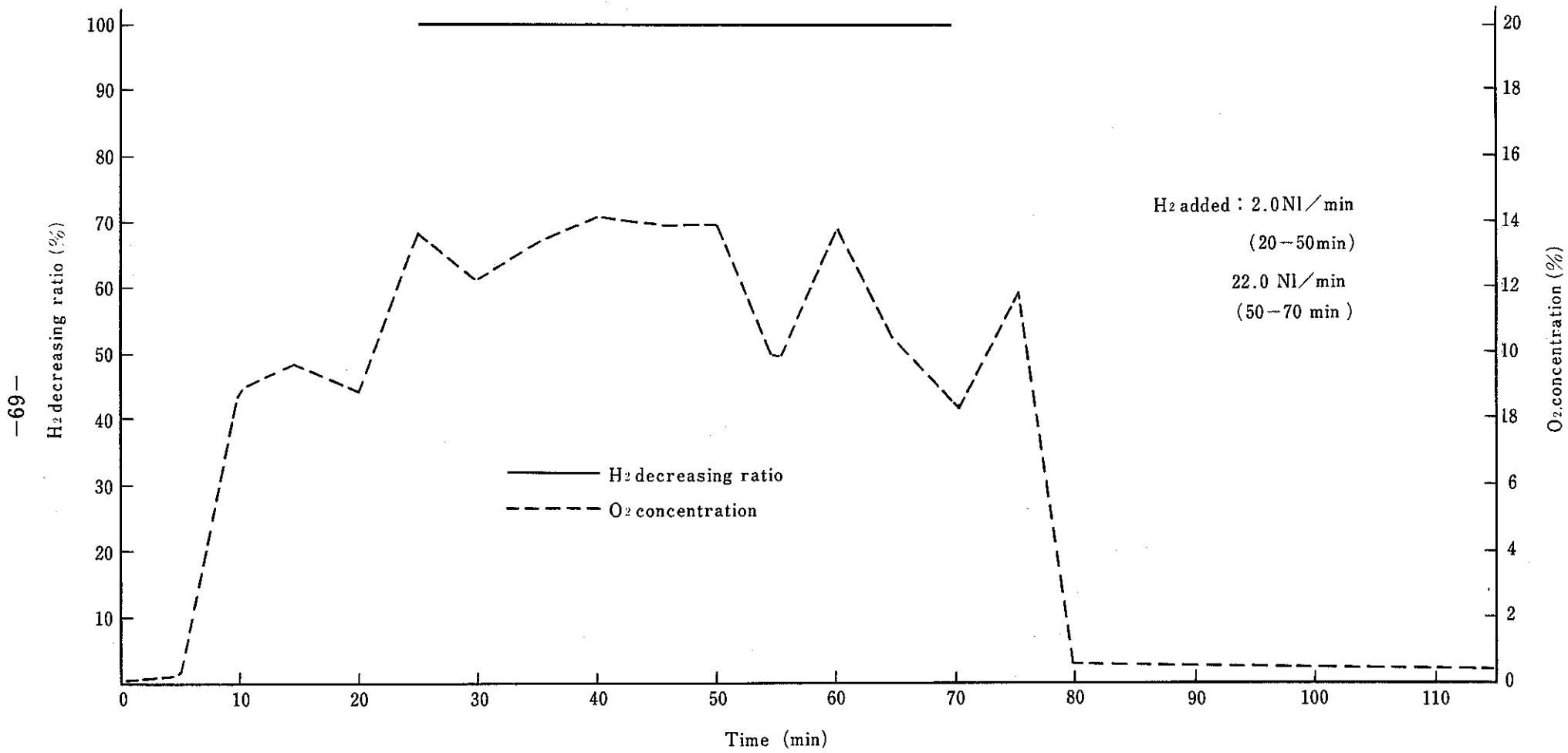


Fig. 3.11 Hydrogen decreasing ratio and oxygen concentration in exhaust gas (Exp. 4B)

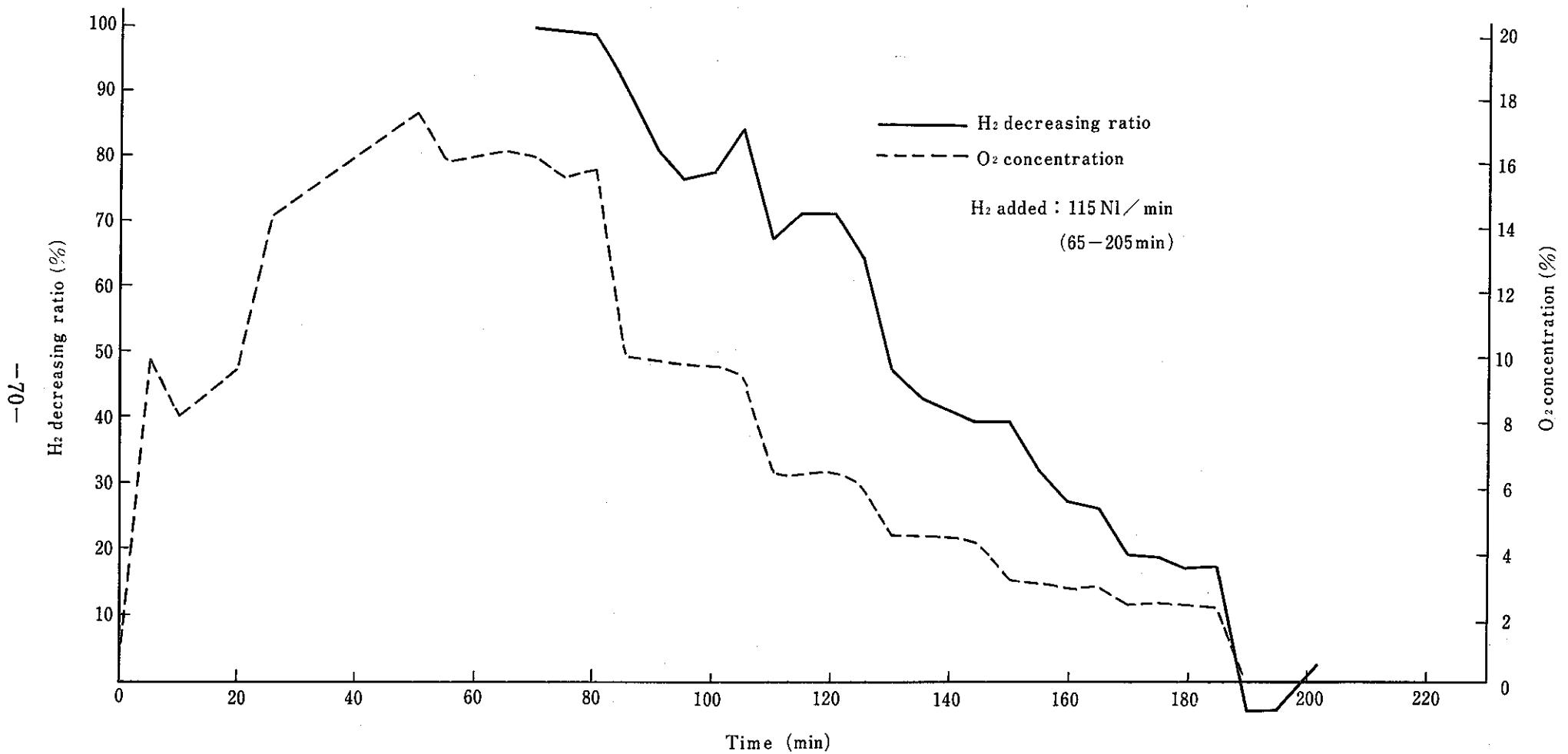


Fig. 3 . 12 Hydrogen decreasing ratio and oxygen concentration in exhaust gas (Exp. 5 B)

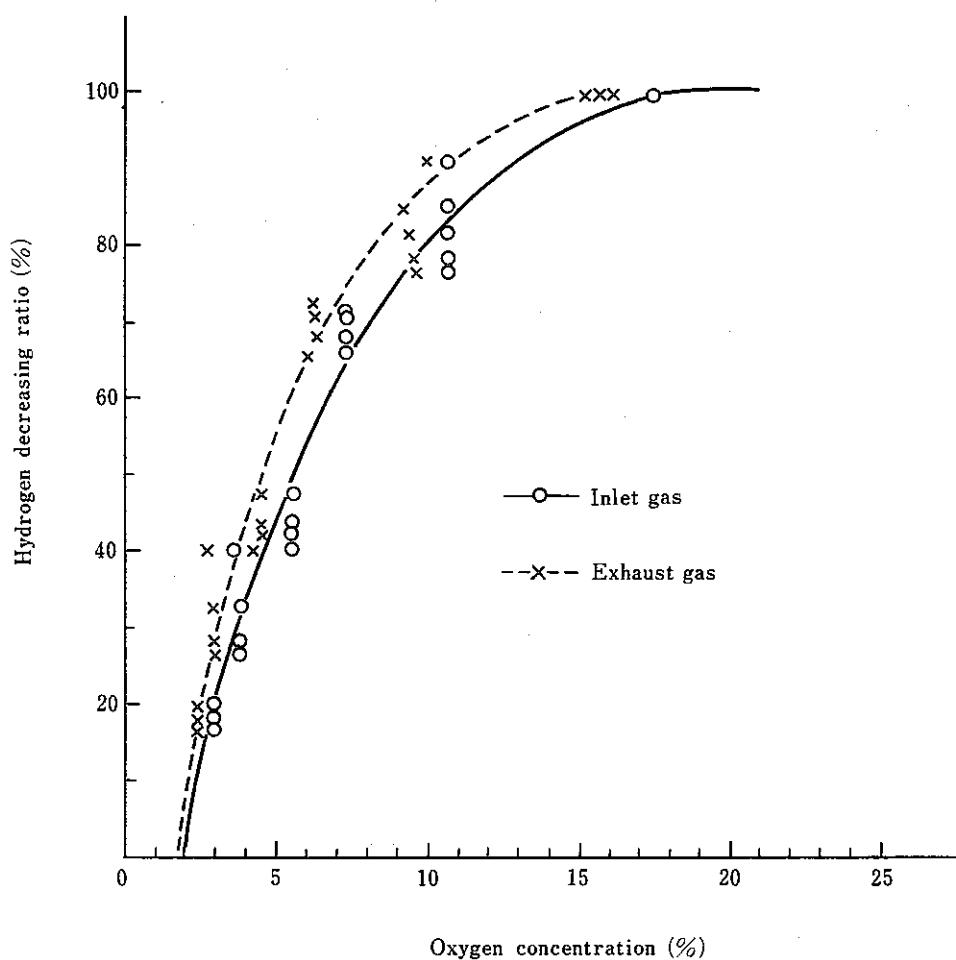


Fig. 3 . 13 Relation between Oxygen Concentration and Hydrogen Decreasing Ratio (Exp . 5 B)

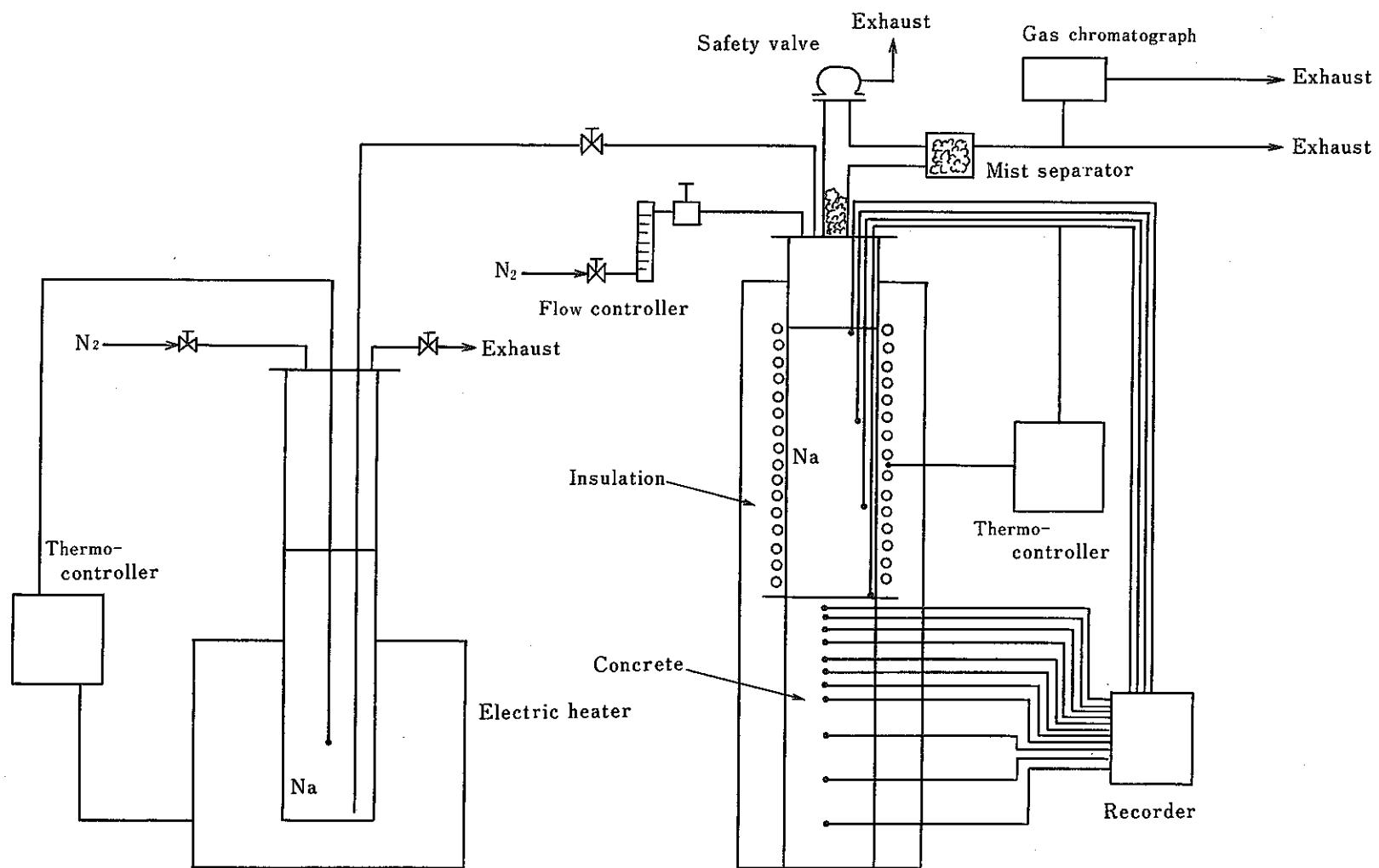


Fig. 4.1 Middle Scale Sodium - Concrete Reaction Test Rig

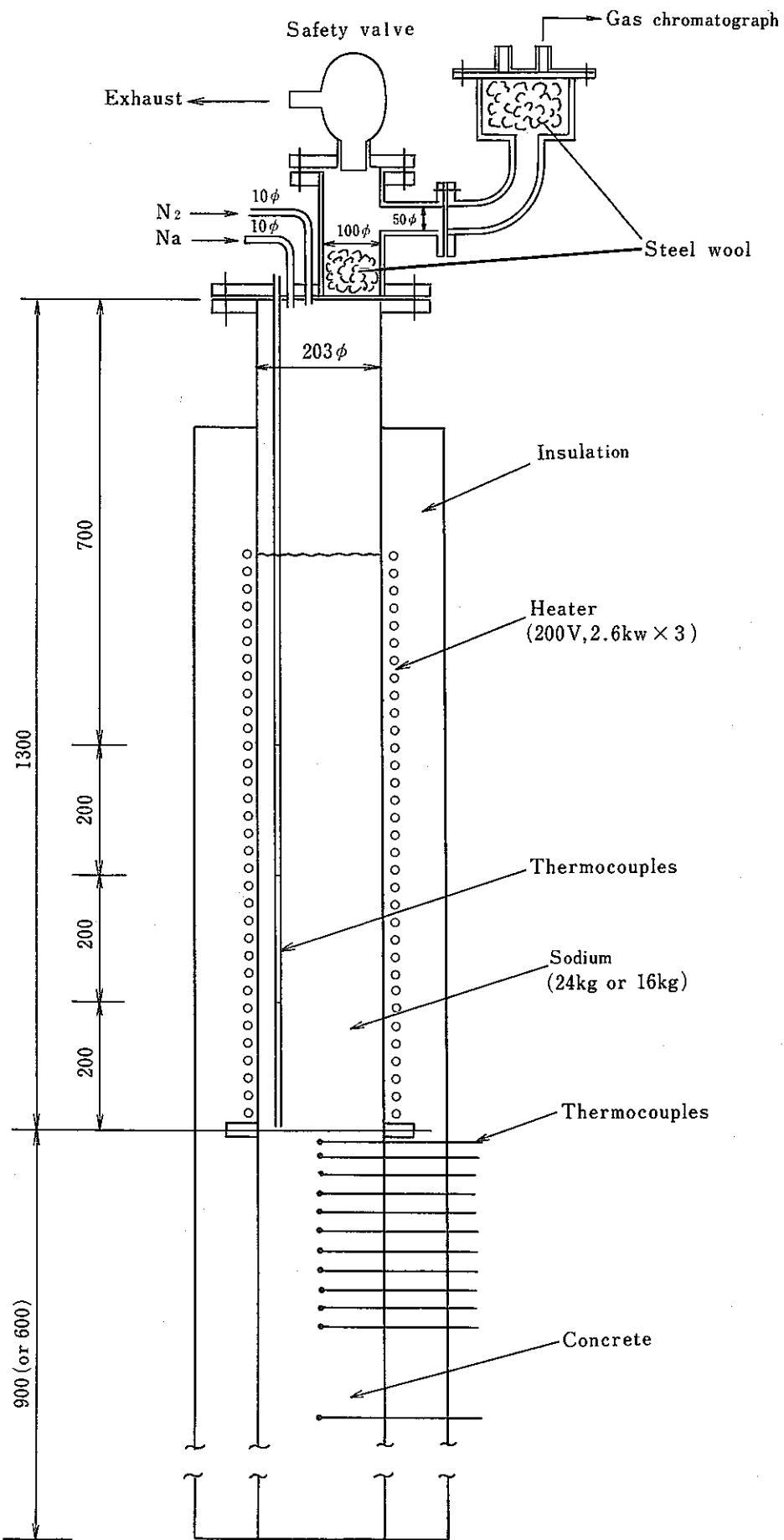
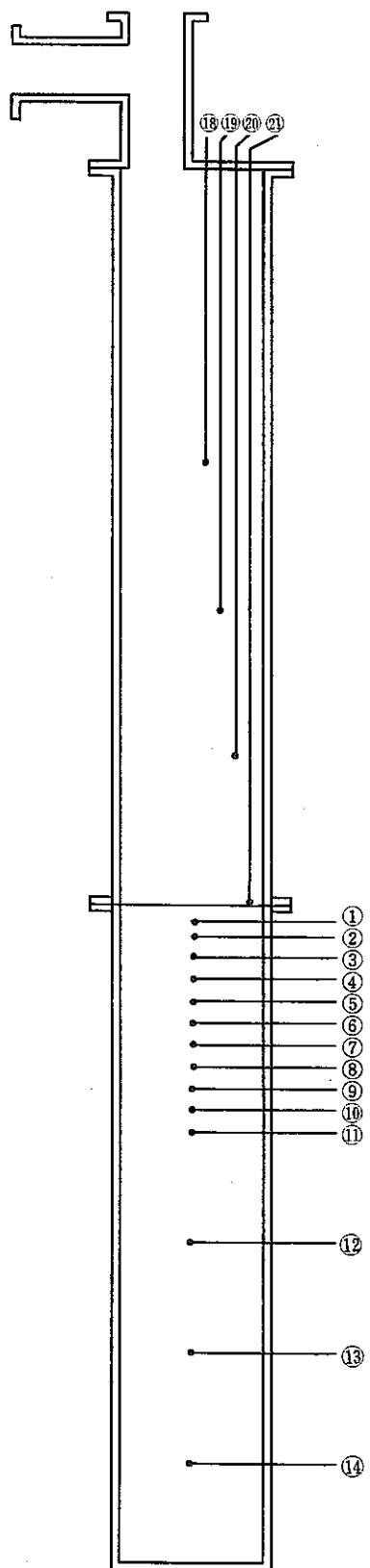
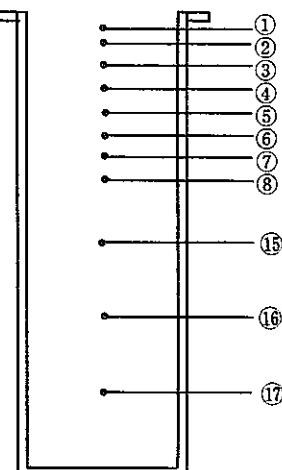


Fig. 4.2 Reaction Test Vessel



(A) 900mm concrete

No.	Location	Symbol
①	C R T - 20	_____
②	C R T - 40	- - - - -
③	C R T - 70	-----
④	C R T - 100	- - - - -
⑤	C R T - 130	-----
⑥	C R T - 160	_____
⑦	C R T - 190	_____
⑧	C R T - 220	_____
⑨	C R T - 250	_____
⑩	C R T - 280	_____
⑪	C R T - 310	_____
⑫	C R T - 460	_____
⑬	C R T - 610	- - - - -
⑭	C R T - 760	- - - - -
⑮	C R T - 300	_____
⑯	C R T - 400	_____
⑰	C R T - 500	_____
⑱	Na - 600	- - - - -
⑲	Na - 400	_____
⑳	Na - 200	- - - - -
㉑	Na - 0	_____
㉒	Heater ON-OFF (Controlled by ㉑)	[Pulse waveform symbol]



(B) 600mm concrete

Fig. 4.3 Location of Thermocouples and their Symbols

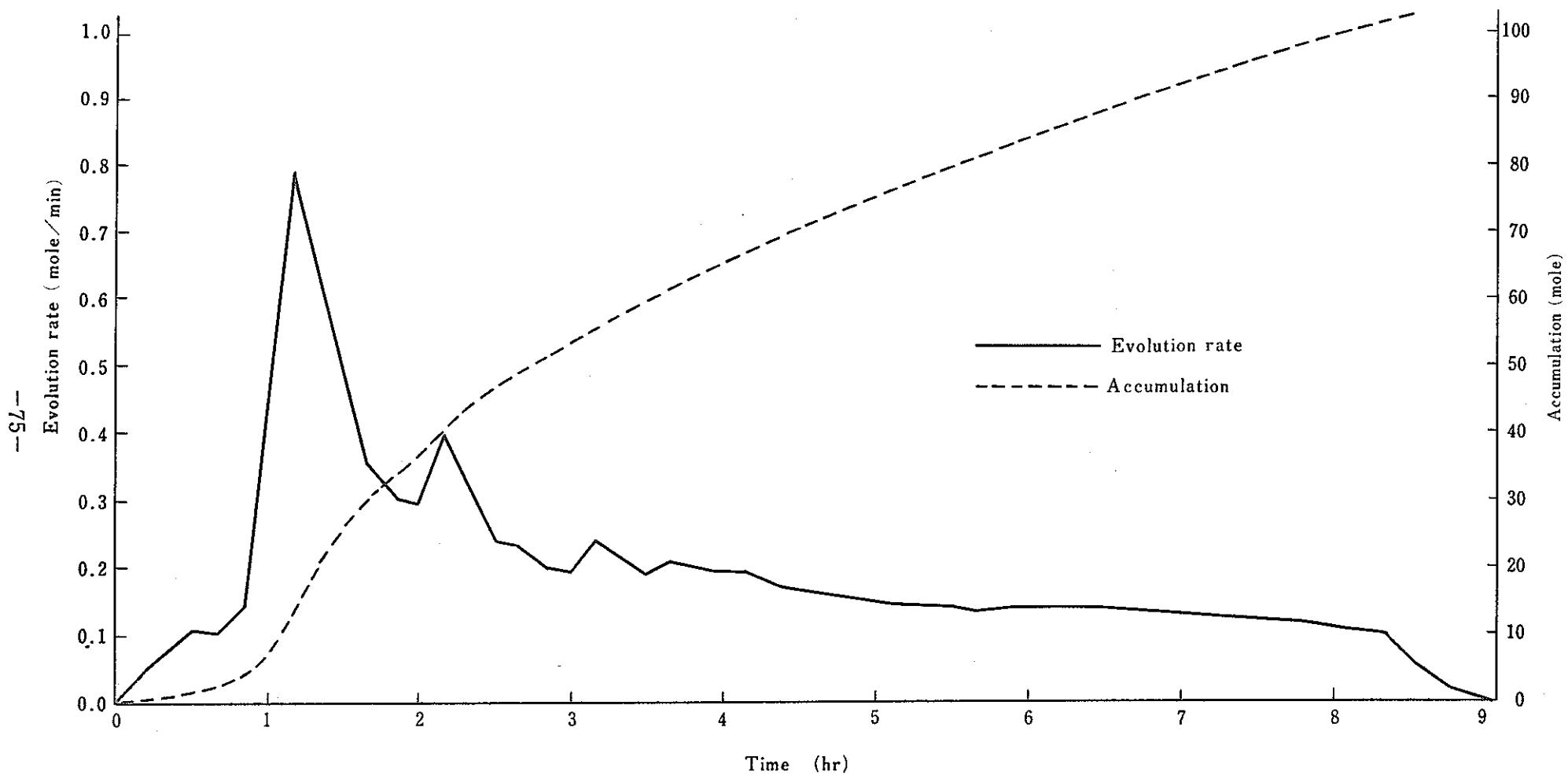


Fig. 4.4 Hydrogen evolution rate and its accumulation (Exp. 1 M)

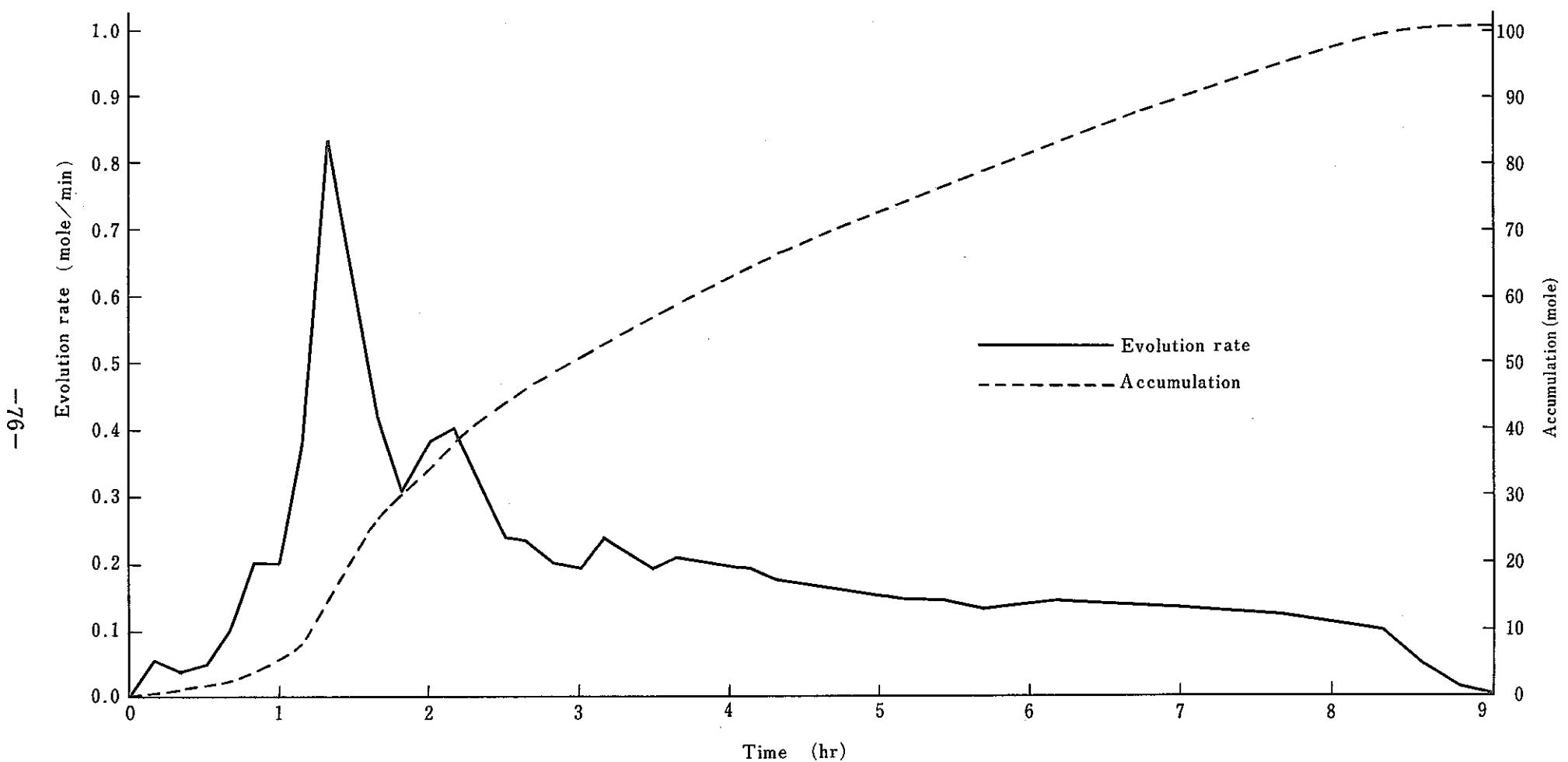


Fig. 4.5 Hydrogen evolution rate and its accumulation (Exp. 2 M)

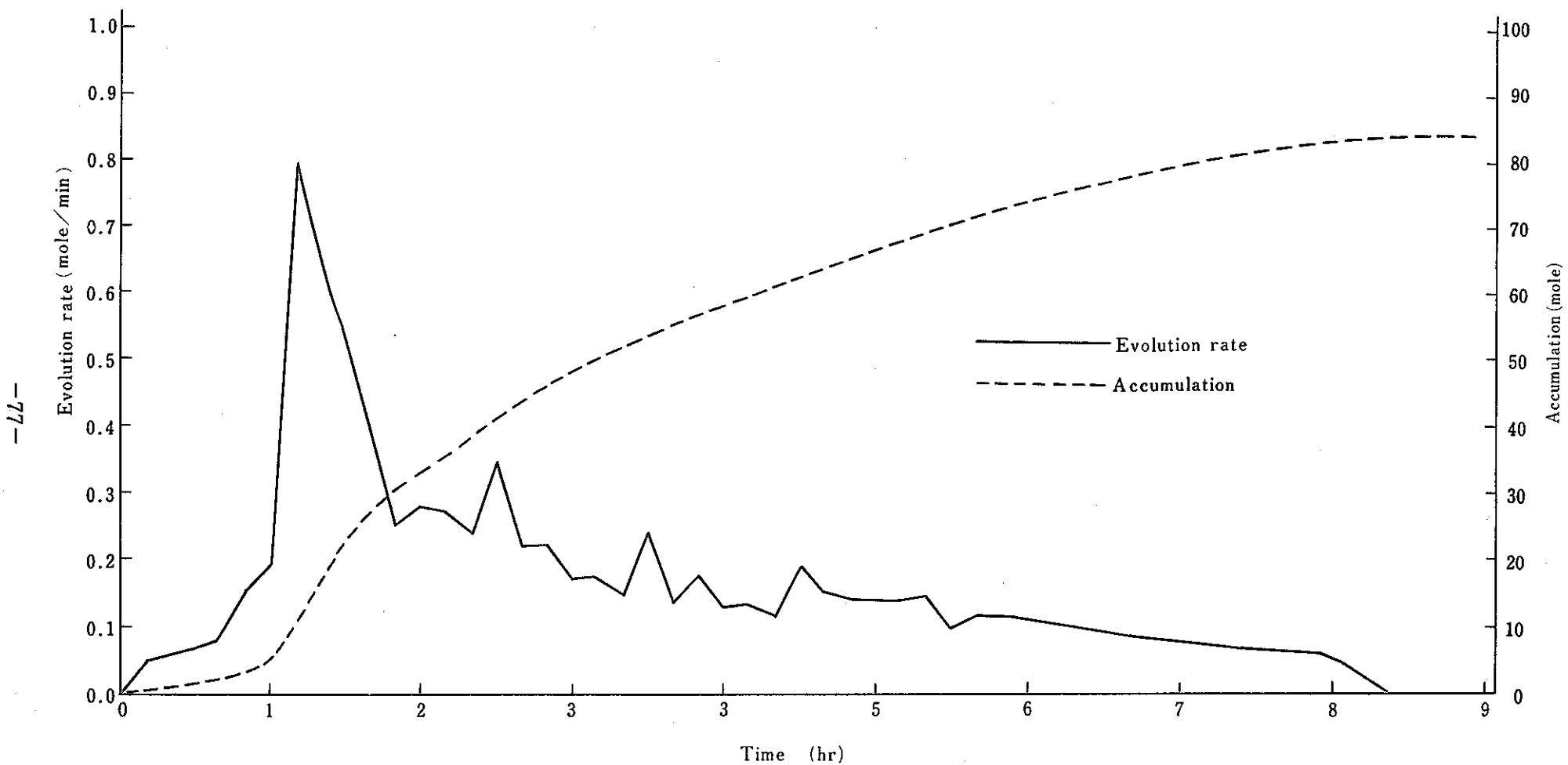


Fig. 4.6 Hydrogen evolution rate and its accumulation (Exp. 3 M)

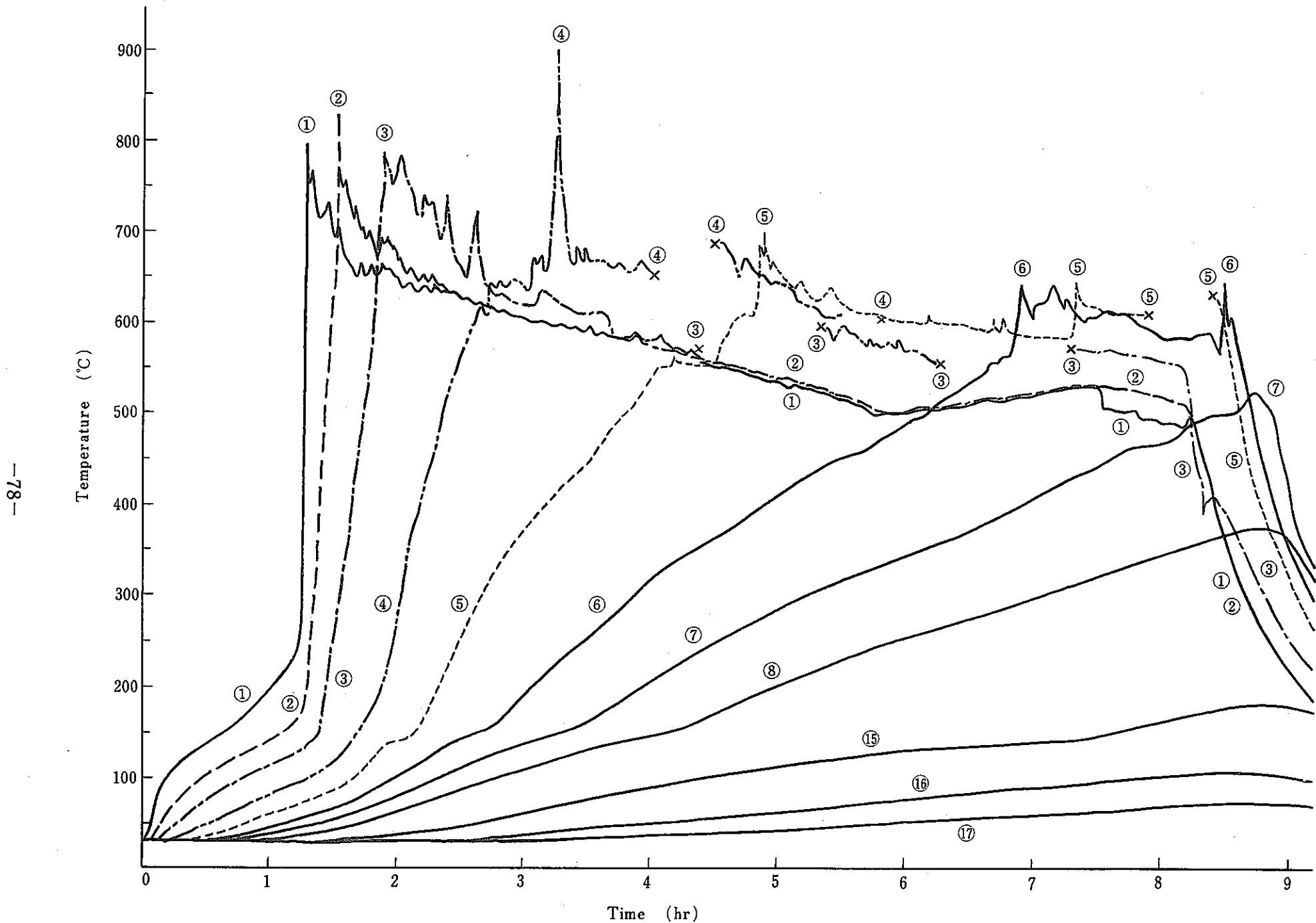


Fig. 4.7 Temperatures of Concrete (Exp. 1 M)

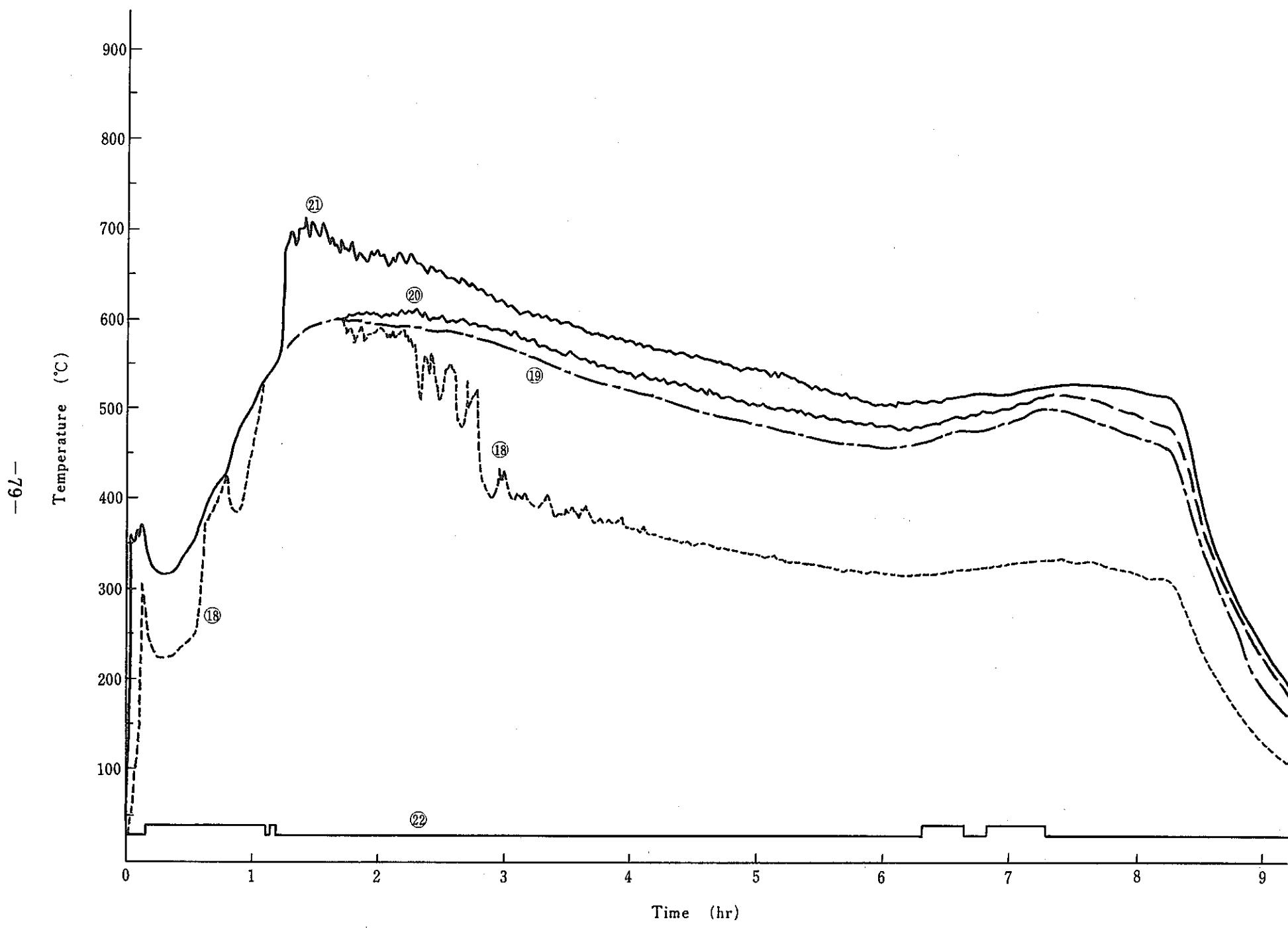


Fig. 4.8 Temperatures of Sodium (Exp. 1M)

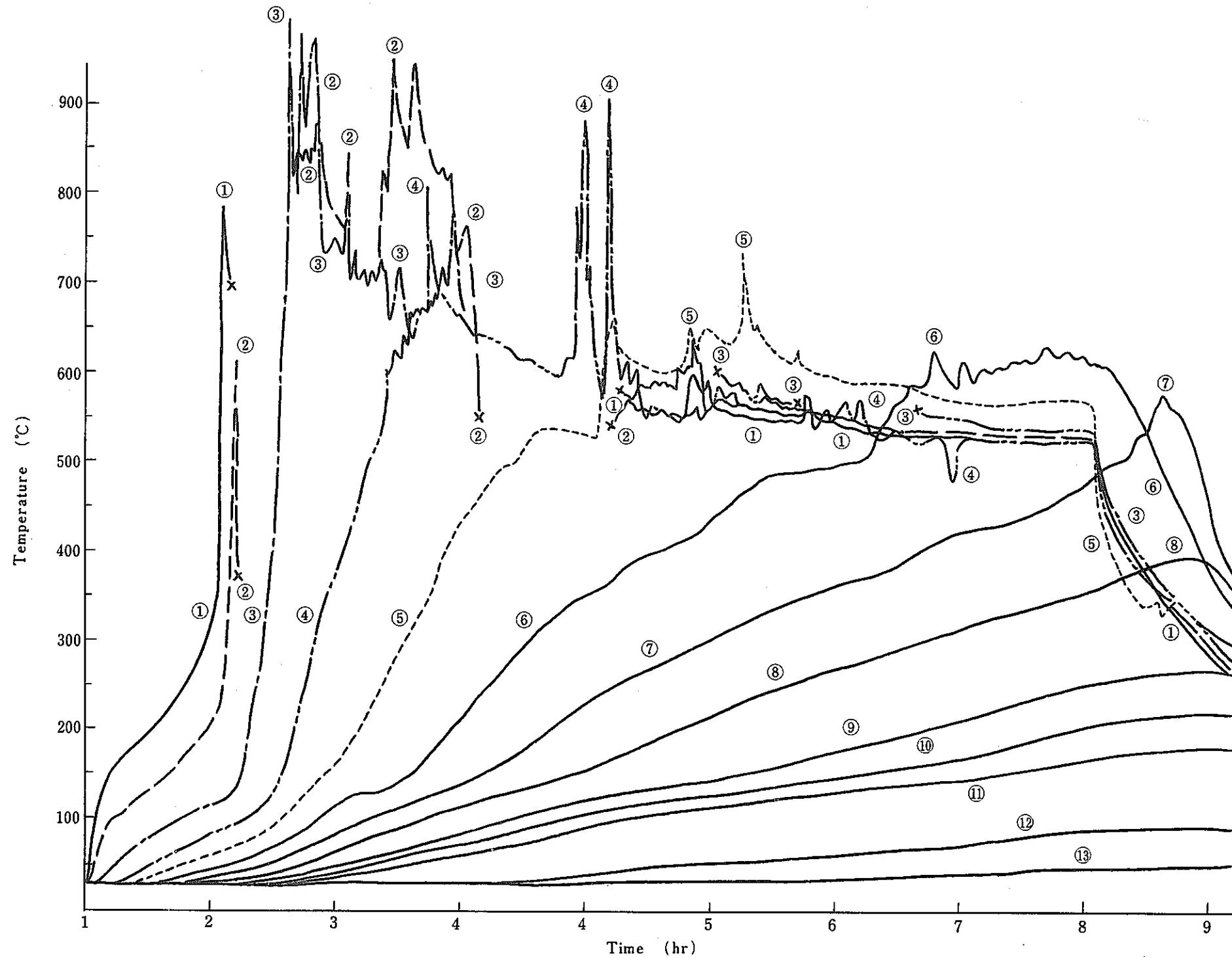


Fig. 4.9 Temperatures of Concrete (Exp. 2 M.)

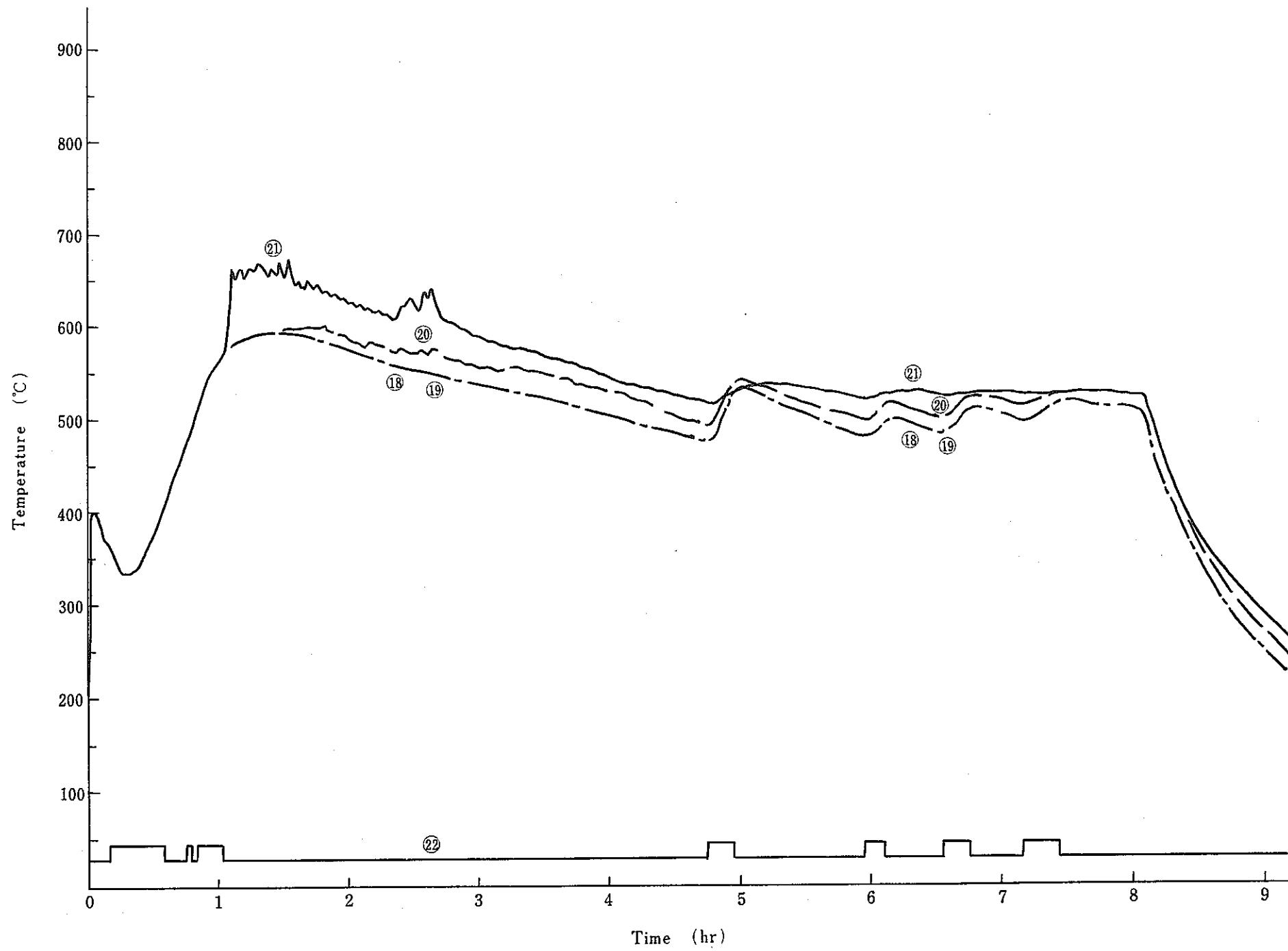


Fig. 4. 10 Temperatures of Sodium (Exp. 2 M)

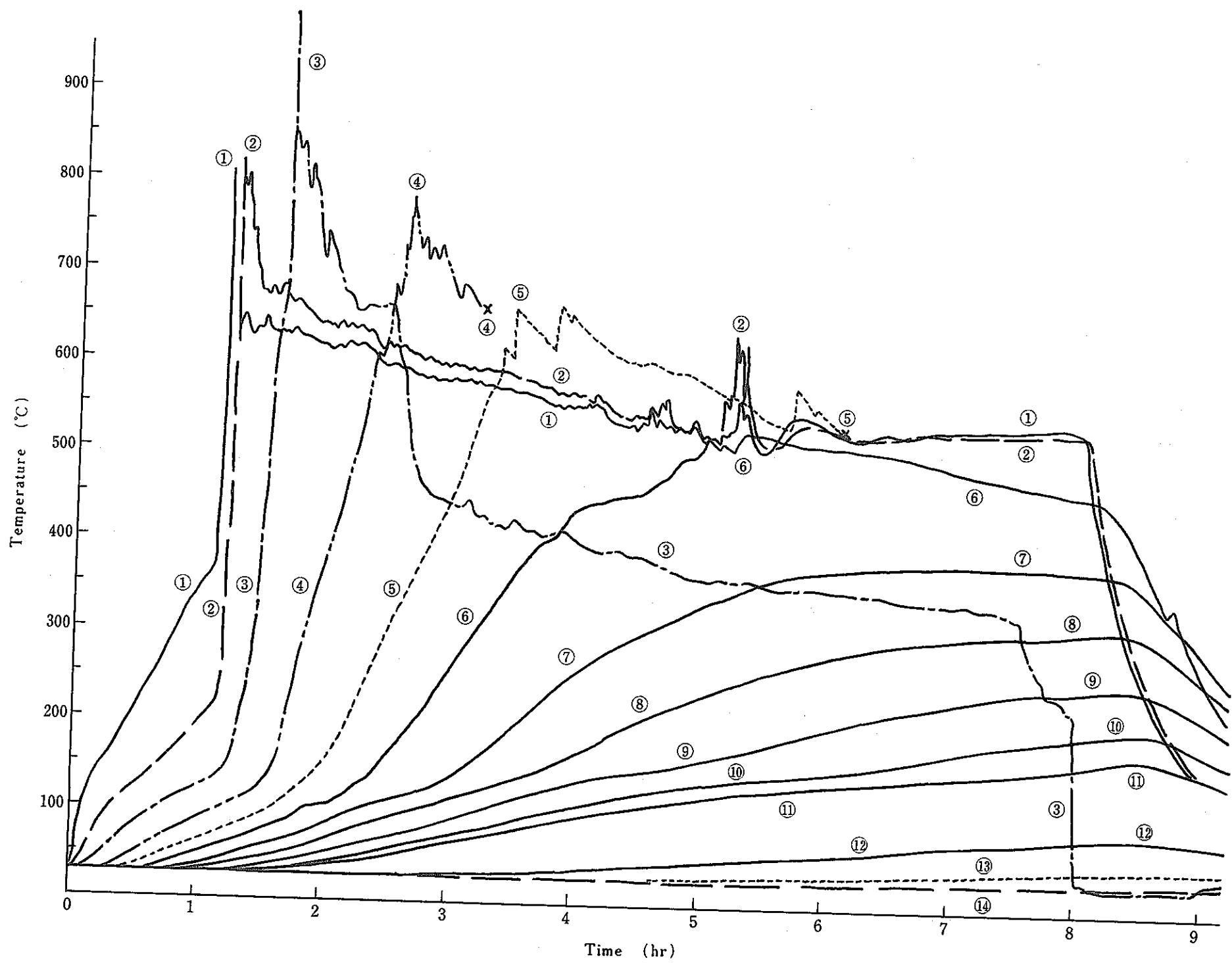


Fig. 4.11 Temperatures of Concrete (Exp. 3 M)

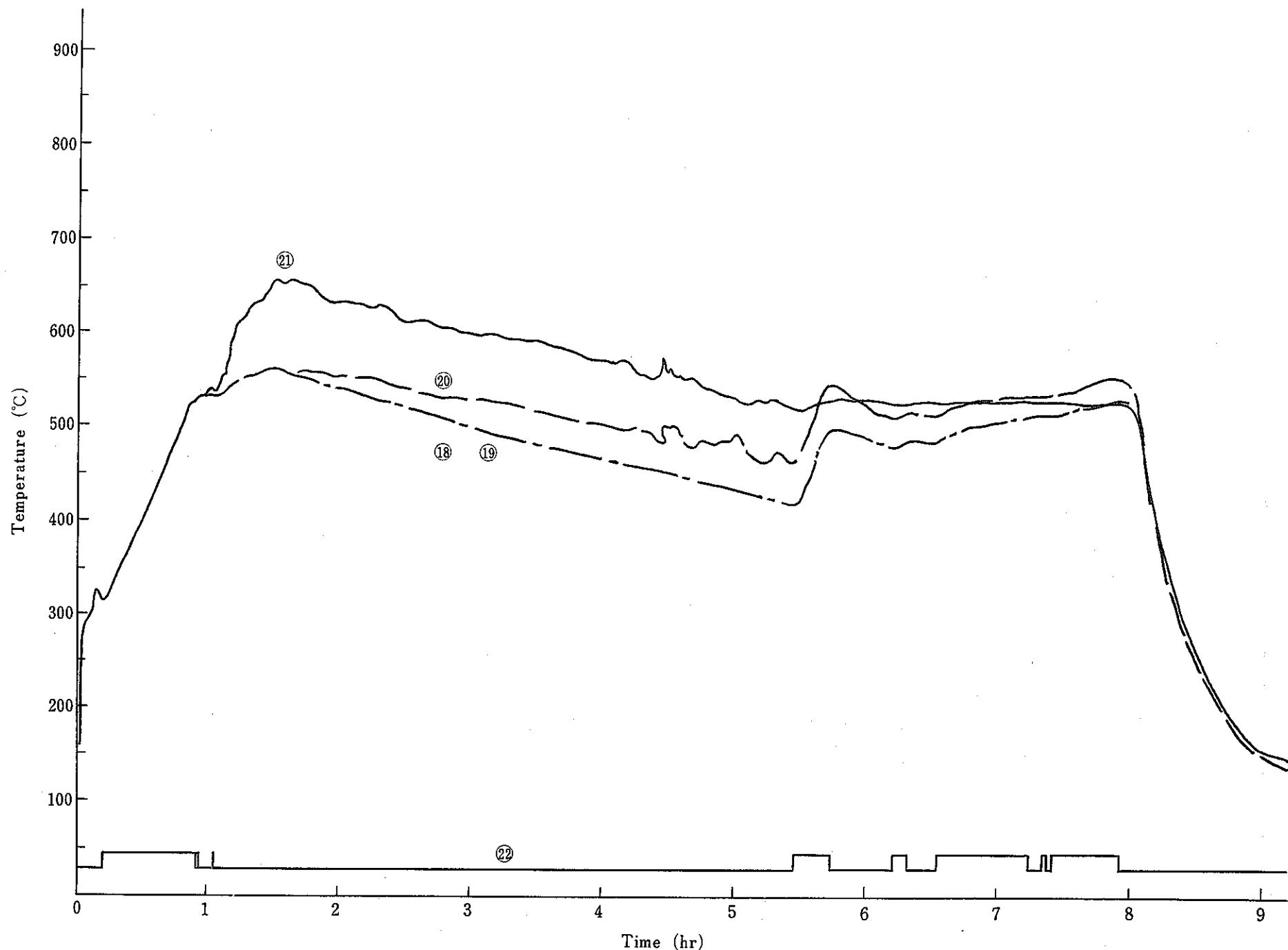


Fig. 4.12 Temperatures of Sodium (Exp. 3M)

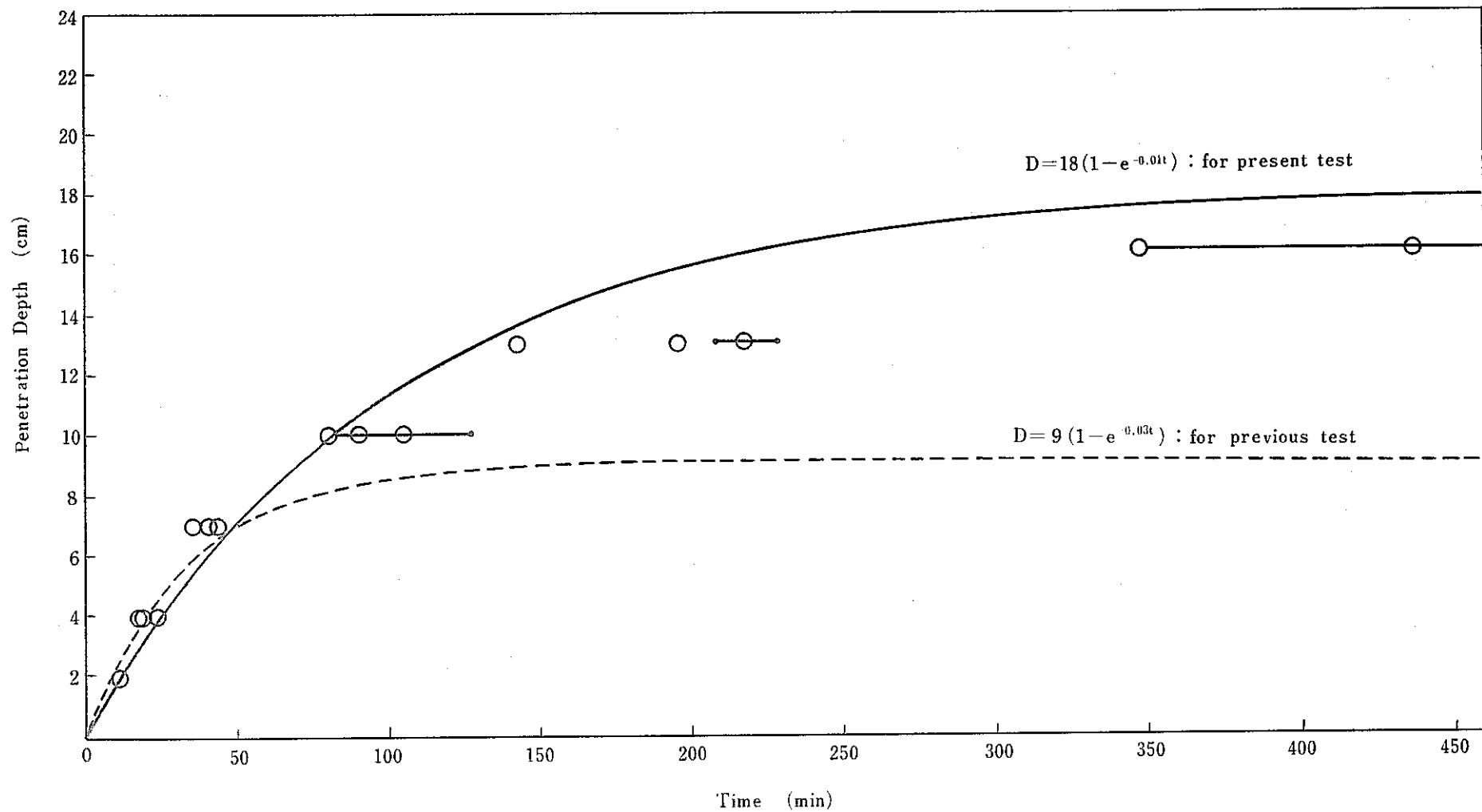


Fig. 4.13 History of Penetration Depth

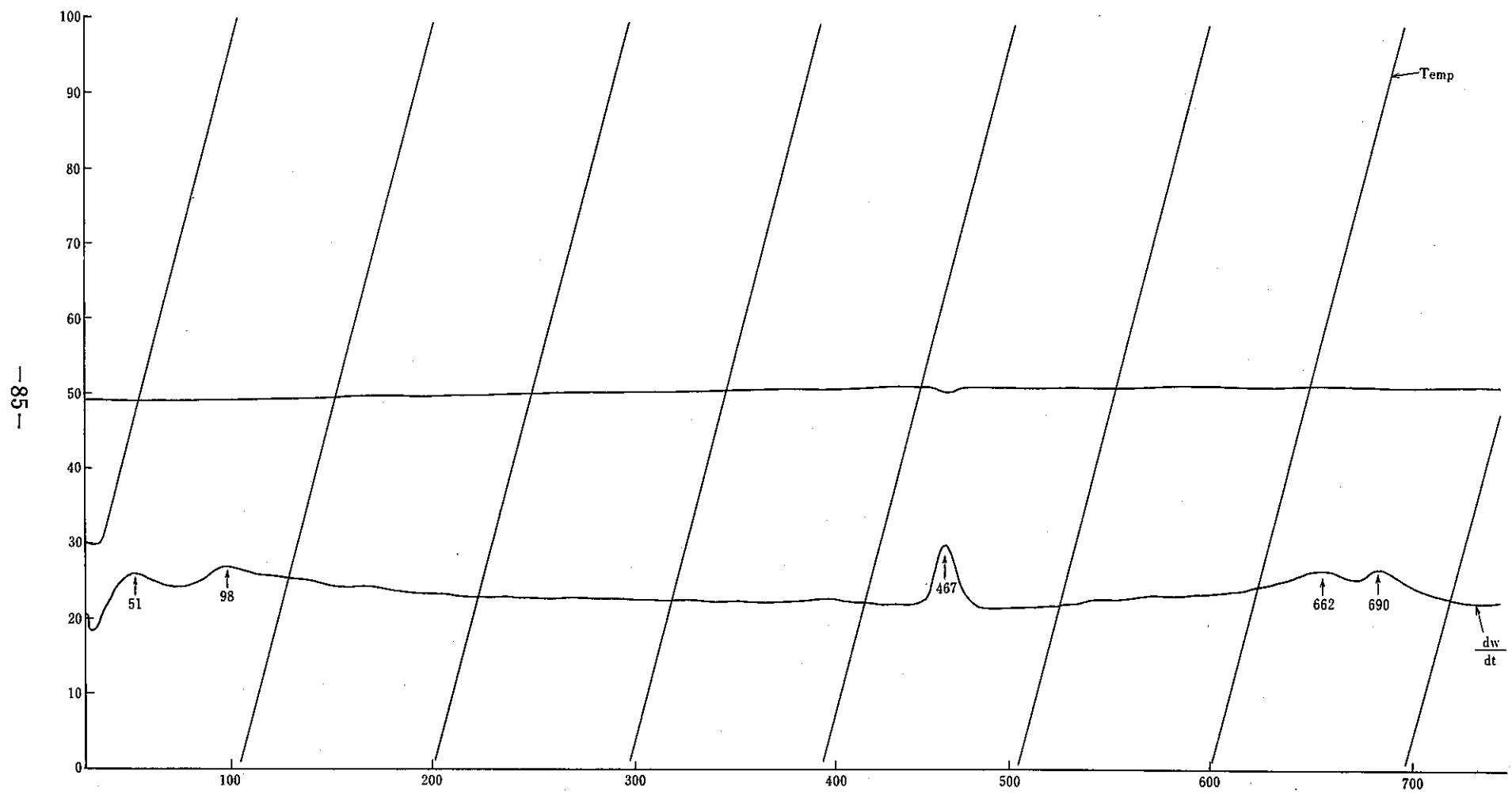


Fig. 5.1 Typical Result of TGA (15 °C/min)

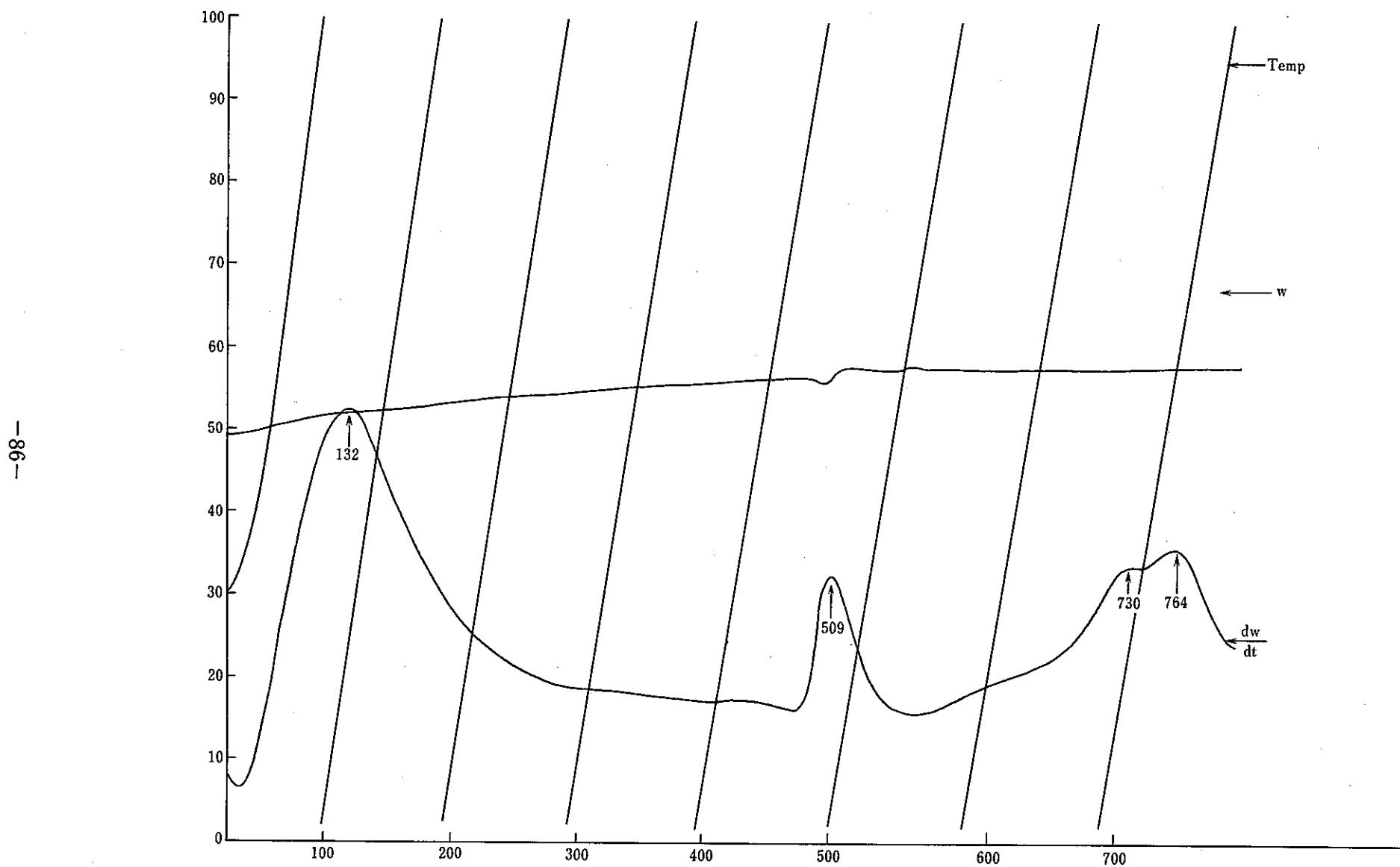


Fig. 5.2 Typical Result of TGA ($100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

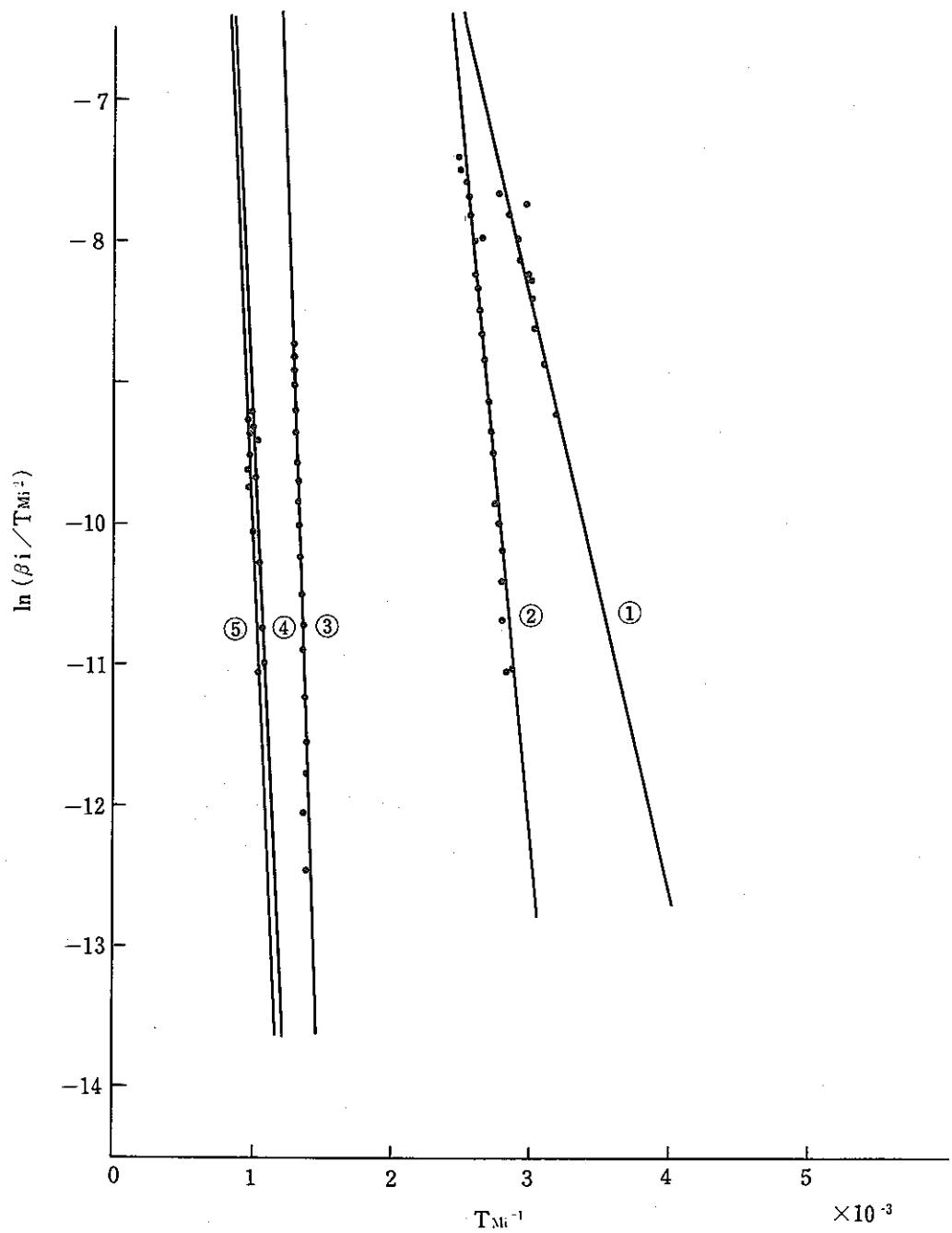


Fig. 5.3 Relation between Temperature Increase Rate and Water Release Temperature

9 Appendix 1 燃焼ナトリウム中水素ガス挙動試験のデジタル値

Exp . 1 B

Time (min)	Inlet gas flow rate			Exhaust gas composition			H ₂ decrease
	H ₂ (NL/min)	N ₂ (NL/min)	Air (NL/min)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	f (%)
-25	0.0	160.0	0.0	0.00	0.49	99.51	0.00
-20	0.0	160.0	0.0	0.00	0.48	99.52	0.00
-15	0.0	160.0	0.0	0.00	0.52	99.48	0.00
-10	0.0	160.0	0.0	0.00	0.45	99.55	0.00
-5	0.0	160.0	0.0	0.00	0.39	99.61	0.00
0	0.0	2.5	30.0	0.00	0.39	99.61	0.00
5	0.0	2.5	30.0	0.00	0.33	99.67	0.00
10	1.0	2.5	30.0	0.00	16.45	83.55	0.00
15	1.0	2.5	30.0	0.00	16.00	84.00	99.96
20	1.0	2.5	30.0	0.00	16.17	83.83	99.96
25	1.0	2.5	30.0	0.00	16.45	83.55	99.97
30	1.0	2.5	30.0	0.00	17.19	82.81	99.97
35	1.0	2.5	30.0	0.00	17.21	82.79	99.96
40	1.0	2.5	30.0	0.00	17.45	82.55	99.96
45	1.0	2.5	30.0	0.00	17.78	82.22	99.96
50	1.0	2.5	30.0	0.00	17.88	82.12	99.96
55	1.0	2.5	30.0	0.00	18.20	81.79	99.96
60	1.0	2.5	30.0	0.00	18.22	81.78	99.95
65	1.0	2.5	30.0	0.00	18.13	81.87	99.95
70	0.0	2.5	30.0	0.00	18.10	81.90	99.96
75	0.0	2.5	30.0	0.00	18.25	81.74	0.00
80	0.0	2.5	30.0	0.00	18.41	81.59	0.00
85	0.0	2.5	30.0	0.00	17.00	83.00	0.00
90	0.0	2.5	30.0	0.00	18.38	81.62	0.00
95	0.0	2.5	30.0	0.00	18.57	81.43	0.00
100	0.0	160.0	0.0	0.00	18.78	81.22	0.00
105	0.0	160.0	0.0	0.00	18.28	81.72	0.00
110	0.0	160.0	0.0	0.00	2.09	97.91	0.00
115	0.0	160.0	0.0	0.02	0.21	99.77	0.00
120	0.0	160.0	0.0	0.02	0.20	99.78	0.00
125	0.0	160.0	0.0	0.02	0.20	99.78	0.00
130	0.0	160.0	0.0	0.01	0.21	99.77	0.00
135	0.0	160.0	0.0	0.01	0.22	99.77	0.00
140	0.0	160.0	0.0	0.01	0.22	99.77	0.00
145	0.0	160.0	0.0	0.01	0.21	99.78	0.00
150	0.0	160.0	0.0	0.01	0.22	99.77	0.00
155	0.0	160.0	0.0	0.01	0.25	99.74	0.00
160	0.0	160.0	0.0	0.01	0.26	99.73	0.00
165	0.0	160.0	0.0	0.01	0.20	99.79	0.00
170	0.0	160.0	0.0	0.01	0.16	99.83	0.00
175	0.0	160.0	0.0	0.01	0.14	99.86	0.00
180	0.0	160.0	0.0	0.01	0.12	99.87	0.00
190	0.0	160.0	0.0	0.01	0.11	99.88	0.00
200	0.0	160.0	0.0	0.00	0.12	99.88	0.00
210	0.0	160.0	0.0	0.00	0.11	99.88	0.00
245	0.0	160.0	0.0	0.00	0.11	99.89	0.00
250	0.0	160.0	0.0	0.00	0.04	99.96	0.00

※1 : dust = 36 mg/l

※2 : dust = 13 mg/l

※3 : dust = 26 mg/l

Exp . 2 B

Time (min)	Inlet gas flow rate			Exhaust gas composition			H ₂ decrease
	H ₂ (NL/min)	N ₂ (NL/min)	Air (NL/min)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ (%)	f (%)
-75	0.0	16.0.0	0.0	0.00	0.26	99.74	0.00
-70	0.0	16.0.0	0.0	0.00	0.12	99.88	0.00
-65	0.0	16.0.0	0.0	0.02	0.12	99.86	0.00
-60	0.0	16.0.0	0.0	0.13	0.11	99.76	0.00
-55	0.0	16.0.0	0.0	0.27	0.13	99.60	0.00
-50	0.0	16.0.0	0.0	0.36	0.14	99.50	0.00
-40	0.0	16.0.0	0.0	0.44	0.11	99.45	0.00
-35	0.0	16.0.0	0.0	0.41	0.13	99.46	0.00
-30	0.0	16.0.0	0.0	0.35	0.10	99.55	0.00
-25	0.0	16.0.0	0.0	0.30	0.14	99.56	0.00
-12	0.0	16.0.0	0.0	0.19	0.09	99.72	0.00
-5	0.0	16.0.0	0.0	0.22	0.08	99.70	0.00
0	0.0	2.5	13.0.0	0.17	0.10	99.72	0.00
5	0.0	2.5	13.0.0	0.01	14.81	85.18	0.00
10	1.3.0	2.5	13.0.0	0.01	13.81	86.19	0.00
15	1.3.0	2.5	13.0.0	0.05	13.57	86.38	99.52
20	1.3.0	2.5	13.0.0	0.02	12.26	87.72	99.81
25	1.3.0	2.5	13.0.0	0.01	12.33	87.66	99.86
30	1.3.0	2.5	13.0.0	0.00	11.89	88.11	100.00
35	1.3.0	2.5	13.0.0	0.00	11.28	88.71	100.00
40	1.3.0	2.5	13.0.0	0.00	12.42	87.58	100.00
45	1.3.0	2.5	13.0.0	0.00	12.30	87.70	100.00
50	1.3.0	2.5	13.0.0	0.00	12.20	87.80	99.99
55	1.3.0	2.5	13.0.0	0.00	11.62	88.38	99.99
60	1.3.0	2.5	13.0.0	0.00	11.41	88.59	99.99
65	1.3.0	2.5	13.0.0	0.00	10.01	89.99	99.99
70	0.0	2.5	13.0.0	0.00	10.35	89.63	99.99
75	0.0	2.5	13.0.0	0.00	10.29	89.71	0.00
80	0.0	2.5	13.0.0	0.00	13.88	86.12	0.00
85	0.0	2.5	13.0.0	0.00	14.24	85.76	0.00
90	0.0	16.0.0	0.0	0.00	14.23	85.77	0.00
95	0.0	16.0.0	0.0	0.00	14.50	85.50	0.00
100	0.0	16.0.0	0.0	0.00	2.30	97.70	0.00
105	0.0	16.0.0	0.0	0.00	0.33	99.67	0.00
110	0.0	16.0.0	0.0	0.00	0.14	99.85	0.00
115	0.0	16.0.0	0.0	0.08	0.10	99.82	0.00
120	0.0	16.0.0	0.0	0.13	0.07	99.80	0.00
125	0.0	16.0.0	0.0	0.14	0.07	99.79	0.00
130	0.0	16.0.0	0.0	0.16	0.06	99.78	0.00
135	0.0	16.0.0	0.0	0.15	0.06	99.80	0.00
140	0.0	16.0.0	0.0	0.11	0.07	99.82	0.00
145	0.0	16.0.0	0.0	0.10	0.08	99.83	0.00
150	0.0	16.0.0	0.0	0.08	0.08	99.83	0.00
155	0.0	16.0.0	0.0	0.08	0.10	99.83	0.00
160	0.0	16.0.0	0.0	0.09	0.09	99.82	0.00
165	0.0	16.0.0	0.0	0.07	0.09	99.84	0.00
255	0.0	16.0.0	0.0	0.01	0.11	99.88	0.00

※1 : dust = 80 mg/l

※2 : dust = 118 mg/l

Exp. 3 B

Time (min)	Inlet gas flow rate			Exhaust gas composition			H ₂ decrease
	H ₂ (NL/min)	N ₂ (NL/min)	Air (NL/min)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	f (%)
-60	0.0	160.0	0.0	0.00	0.36	99.64	0.00
-5	0.0	160.0	0.0	0.00	0.46	99.54	0.00
-50	0.0	160.0	0.0	0.00	0.25	99.74	0.00
-45	0.0	160.0	0.0	0.00	0.25	99.75	0.00
-40	0.0	160.0	0.0	0.00	0.23	99.77	0.00
-35	0.0	160.0	0.0	0.00	0.26	99.74	0.00
-30	0.0	160.0	0.0	0.00	0.25	99.75	0.00
-25	0.0	160.0	0.0	0.00	0.26	99.74	0.00
-20	0.0	160.0	0.0	0.00	0.27	99.73	0.00
-15	0.0	160.0	0.0	0.00	0.26	99.74	0.00
-10	0.0	160.0	0.0	0.00	0.17	99.83	0.00
-5	0.0	160.0	0.0	0.00	0.10	99.90	0.00
0	0.0	2.5	3.0	0.00	0.20	99.80	0.00
5	0.0	2.5	3.0	0.00	0.13	99.87	0.00
10	0.0	2.5	3.0	0.00	14.54	85.46	0.00
15	1.0	2.5	3.0	0.00	15.14	84.86	0.00
20	1.0	2.5	3.0	0.00	14.64	85.36	99.98
25	1.0	2.5	3.0	0.00	15.12	84.88	99.98
30	1.0	2.5	3.0	0.00	16.83	83.17	99.98 ※1
35	1.0	2.5	3.0	0.00	16.57	83.43	99.98
40	1.0	2.5	3.0	0.00	17.43	82.57	99.97
45	1.0	2.5	3.0	0.00	17.63	82.37	99.98
50	1.0	2.5	3.0	0.00	17.03	82.97	99.98
55	1.0	2.5	3.0	0.00	17.17	82.83	99.98
60	1.0	2.5	3.0	0.00	17.31	82.69	99.98 ※2
65	1.0	2.5	3.0	0.00	17.54	82.46	99.99
70	1.0	2.5	3.0	0.00	18.07	81.93	99.98
75	0.0	2.5	3.0	0.00	18.38	81.62	99.99
80	0.0	2.5	3.0	0.00	18.47	81.53	0.00
85	0.0	2.5	3.0	0.00	18.40	81.60	0.00
90	0.0	2.5	3.0	0.00	18.49	81.51	0.00
95	0.0	160.0	0.0	0.00	18.84	81.16	0.00
100	0.0	160.0	0.0	0.01	1.74	98.26	0.00
105	0.0	160.0	0.0	0.19	0.19	99.62	0.00
110	0.0	160.0	0.0	0.14	0.08	99.78	0.00
115	0.0	160.0	0.0	0.12	0.05	99.83	0.00
120	0.0	160.0	0.0	0.07	0.05	99.88	0.00
125	0.0	160.0	0.0	0.06	0.05	99.88	0.00
130	0.0	160.0	0.0	0.06	0.05	99.89	0.00
135	0.0	160.0	0.0	0.06	0.05	99.89	0.00
140	0.0	160.0	0.0	0.06	0.05	99.89	0.00
145	0.0	160.0	0.0	0.06	0.05	99.89	0.00
150	0.0	160.0	0.0	0.06	0.05	99.89	0.00
155	0.0	160.0	0.0	0.06	0.05	99.90	0.00
160	0.0	160.0	0.0	0.06	0.05	99.90	0.00
165	0.0	160.0	0.0	0.06	0.05	99.89	0.00
170	0.0	160.0	0.0	0.06	0.04	99.90	0.00
175	0.0	160.0	0.0	0.06	0.08	99.86	0.00
180	0.0	160.0	0.0	0.06	0.04	99.90	0.00
185	0.0	160.0	0.0	0.06	0.04	99.90	0.00
295	0.0	160.0	0.0	0.01	0.05	99.94	0.00

※1 : dust = 29mg/l

※2 : dust = 1mg/l

Exp . 4 B - 1

Time (min)	Inlet gas flow rate			Exhaust gas composition			H ₂ decrease
	H ₂ (Nl/min)	N ₂ (Nl/min)	Air (Nl/min)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	f (%)
-230	0.0	6.0.0	0.0	0.00	0.03	99.97	0.00
-225	0.0	6.0.0	0.0	0.00	0.04	99.96	0.00
-220	0.0	6.0.0	0.0	0.00	0.03	99.97	0.00
-210	1.5	6.0.0	0.0	1.33	0.04	98.62	0.00
-205	1.5	6.0.0	0.0	2.40	0.08	97.52	1.49
-200	1.5	6.0.0	0.0	2.44	0.02	97.54	0.06
-195	1.5	6.0.0	0.0	2.37	0.02	97.60	2.84
-185	2.2	6.0.0	0.0	4.13	0.04	95.83	-7.241
-180	2.2	6.0.0	0.0	3.73	0.05	96.32	-5.80
-175	2.2	6.0.0	0.0	3.57	0.02	96.41	-1.00
-170	12.5	25.0.0	0.0	4.96	0.00	95.04	-4.231
-165	12.5	25.0.0	0.0	4.93	0.00	95.07	-3.61
-160	12.5	25.0.0	0.0	4.87	0.00	95.13	-2.34
-155	12.5	25.0.0	0.0	4.75	0.00	95.25	0.35
-150	12.5	25.0.0	0.0	5.02	0.00	94.98	-3.74
-146	12.5	25.0.0	0.0	4.76	0.00	95.24	-0.05
-140	10.0	25.0.0	0.0	3.21	0.00	96.79	33.69
-135	10.0	25.0.0	0.0	3.61	0.01	96.38	6.28
-130	0.0	6.0.0	0.0	4.06	0.00	95.94	-5.86
-125	0.0	6.0.0	0.0	0.14	0.00	99.86	0.00
-120	0.0	6.0.0	0.0	0.00	0.00	100.00	0.00
-30	0.0	6.0.0	0.0	0.00	0.00	100.00	0.00
-25	0.0	6.0.0	0.0	0.32	0.00	99.68	0.00
-20	0.0	6.0.0	0.0	0.09	0.00	99.91	0.00
-15	0.0	6.0.0	0.0	0.06	0.00	99.94	0.00
-10	0.0	6.0.0	0.0	0.03	0.12	99.85	0.00
-5	0.0	6.0.0	0.0	0.04	0.00	99.96	0.00
0	2.1	6.0.0	0.0	0.02	0.00	99.98	0.00
5	2.1	6.0.0	0.0	2.98	0.00	97.02	2.14
10	2.1	6.0.0	0.0	3.12	0.00	96.88	7.84
15	2.1	6.0.0	0.0	2.64	0.00	97.36	2.48
20	2.1	6.0.0	0.0	2.99	0.00	97.01	1.95
25	2.1	6.0.0	0.0	3.92	0.00	96.08	6.72
30	2.1	6.0.0	0.0	3.44	0.00	96.56	1.85
35	2.1	6.0.0	0.0	3.02	0.00	96.98	1.04
40	2.1	6.0.0	0.0	2.93	0.00	97.07	3.61
45	2.1	6.0.0	0.0	3.55	0.00	96.45	-5.31
50	2.1	6.0.0	0.0	3.37	0.00	96.63	0.30
55	2.1	6.0.0	0.0	3.37	0.00	96.63	0.49
60	0.0	6.0.0	0.0	3.66	0.00	96.34	-8.70
65	0.0	6.0.0	0.0	0.09	0.00	99.91	0.00
70	0.0	6.0.0	0.0	0.13	0.00	99.87	0.00
75	0.0	6.0.0	0.0	0.08	0.00	99.92	0.00
80	0.0	6.0.0	0.0	0.09	0.00	99.91	0.00
85	0.0	6.0.0	0.0	0.09	0.00	99.91	0.00
90	0.0	6.0.0	0.0	0.03	0.00	99.97	0.00
95	0.0	6.0.0	0.0	0.04	0.00	99.96	0.00
100	0.0	6.0.0	0.0	0.04	0.00	99.96	0.00
105	0.0	6.0.0	0.0	0.02	0.00	99.98	0.00
110	0.0	6.0.0	0.0	0.02	0.00	99.98	0.00
115	0.0	6.0.0	0.0	0.02	0.00	99.98	0.00
120	0.0	6.0.0	0.0	0.01	0.00	99.99	0.00

Exp . 4 B - 2

Time (min)	Inlet gas flow rate			Exhaust gas composition			H ₂ decrease
	H ₂ (NL/min)	N ₂ (NL/min)	Air (NL/min)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	f (%)
-175	0.0	105.0	0.0	0.10	0.00	99.90	0.00
-170	0.0	105.0	0.0	0.12	0.00	99.88	0.00
-165	0.0	105.0	0.0	0.04	0.00	99.96	0.00
-160	0.0	105.0	0.0	0.06	0.00	99.94	0.00
-155	0.0	105.0	0.0	0.03	0.00	99.97	0.00
-150	0.0	105.0	0.0	0.02	0.00	99.98	0.00
-145	0.0	105.0	0.0	0.03	0.00	99.97	0.00
-140	2.0	105.0	0.0	0.01	0.00	99.99	0.00
-135	2.0	105.0	0.0	1.56	0.00	98.44	17.03
-130	2.0	105.0	0.0	1.71	0.00	98.29	8.58
-125	2.0	105.0	0.0	1.69	0.00	98.31	9.52
-120	2.0	105.0	0.0	1.74	0.00	98.26	7.19
-115	2.0	105.0	0.0	1.72	0.00	98.28	8.00
-110	11.5	255.0	0.0	1.73	0.00	98.27	7.38
-105	11.5	255.0	0.0	3.99	0.01	96.00	7.82
-100	11.5	255.0	0.0	4.04	0.00	95.96	6.76
-95	11.5	255.0	0.0	4.16	0.00	95.83	3.65
-90	11.5	255.0	0.0	4.15	0.01	95.85	4.00
-85	11.5	255.0	0.0	4.21	0.01	95.79	2.62
-80	0.0	255.0	0.0	4.23	0.01	95.76	1.95
-75	0.0	255.0	0.0	0.16	0.02	99.82	0.00
-70	0.0	255.0	0.0	0.10	0.02	99.87	0.00
-65	0.0	255.0	0.0	0.07	0.02	99.91	0.00
-60	0.0	255.0	0.0	0.05	0.02	99.93	0.00
-55	0.0	255.0	0.0	0.03	0.02	99.94	0.00
-50	0.0	255.0	0.0	0.03	0.02	99.95	0.00
-45	0.0	255.0	0.0	0.02	0.02	99.95	0.00
-40	0.0	255.0	0.0	0.02	0.02	99.96	0.00
-35	0.0	255.0	0.0	0.02	0.02	99.96	0.00
-30	0.0	255.0	0.0	0.02	0.02	99.96	0.00
-25	0.0	255.0	0.0	0.02	0.02	99.96	0.00
-20	0.0	255.0	0.0	0.01	0.02	99.96	0.00
-15	0.0	255.0	0.0	0.01	0.02	99.97	0.00
-10	0.0	255.0	0.0	0.01	0.02	99.97	0.00
-5	0.0	255.0	0.0	0.01	0.02	99.97	0.00
0	0.0	5.0	5.0	0.01	0.02	99.97	0.00
5	0.0	5.0	5.0	0.00	0.19	99.81	0.00
10	0.0	5.0	5.0	0.07	8.90	91.04	0.00
15	0.0	5.0	5.0	0.01	9.65	90.33	0.00
20	2.0	5.0	5.0	0.00	8.76	91.24	0.00
25	2.0	5.0	5.0	0.00	13.77	86.23	99.93
30	2.0	5.0	5.0	0.00	12.26	87.74	99.97
35	2.0	5.0	5.0	0.00	13.35	86.65	99.98
40	2.0	5.0	5.0	0.00	14.14	85.86	100.00
45	2.0	5.0	5.0	0.00	13.90	86.10	100.00
50	22.0	5.0	500.0	0.00	13.96	86.04	100.00
55	22.0	5.0	500.0	0.01	9.56	90.42	99.72
60	22.0	5.0	500.0	0.01	13.91	86.07	99.72
65	22.0	5.0	500.0	0.00	10.34	89.65	99.91
70	0.0	5.0	500.0	0.00	8.26	91.73	99.97
75	0.0	255.0	0.0	0.00	11.78	88.22	0.00
80	0.0	255.0	0.0	0.00	0.59	99.41	0.00

85	0.0	255.0	0.0	0.02	0.57	99.41	0.00
90	0.0	255.0	0.0	0.06	0.54	99.40	0.00
95	0.0	255.0	0.0	0.18	0.51	99.31	0.00
100	0.0	255.0	0.0	0.30	0.44	99.26	0.00
105	0.0	255.0	0.0	0.37	0.44	99.19	0.00
110	0.0	255.0	0.0	0.38	0.42	99.19	0.00
115	0.0	255.0	0.0	0.39	0.43	99.17	0.00
120	0.0	255.0	0.0	0.37	0.42	99.22	0.00
125	0.0	255.0	0.0	0.32	0.42	99.27	0.00
130	0.0	255.0	0.0	0.21	0.41	99.38	0.00
135	0.0	255.0	0.0	0.19	0.41	99.40	0.00
140	0.0	255.0	0.0	0.18	0.40	99.43	0.00
145	0.0	255.0	0.0	0.15	0.40	99.46	0.00
150	0.0	255.0	0.0	0.12	0.40	99.48	0.00
155	0.0	255.0	0.0	0.12	0.39	99.49	0.00
160	0.0	255.0	0.0	0.10	0.38	99.52	0.00
165	0.0	255.0	0.0	0.08	0.38	99.54	0.00
170	0.0	255.0	0.0	0.06	0.38	99.56	0.00
175	0.0	255.0	0.0	0.04	0.38	99.58	0.00
180	0.0	255.0	0.0	0.03	0.37	99.59	0.00
185	0.0	255.0	0.0	0.03	0.37	99.60	0.00
190	0.0	255.0	0.0	0.02	0.37	99.60	0.00

※1 : dust = 61mg/l

※2 : dust = 142mg/l

Exp . 5 B

Time (min)	Inlet gas flow rate			Exhaust gas composition			H ₂ decrease
	H ₂ (Nl/min)	N ₂ (Nl/min)	Air (Nl/min)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	f (%)
-30	0.0	275.0	0.0	0.00	0.25	99.75	0.00
-25	0.0	275.0	0.0	0.00	0.26	99.74	0.00
-20	0.0	275.0	0.0	0.00	0.26	99.74	0.00
-15	0.0	275.0	0.0	0.00	0.99	99.01	0.00
-10	0.0	275.0	0.0	0.00	0.15	99.85	0.00
-5	0.0	275.0	0.0	0.00	0.39	99.61	0.00
0	0.0	95.0	200.0	0.00	0.50	99.50	0.00
5	0.0	95.0	200.0	0.00	9.78	90.22	0.00
10	0.0	95.0	200.0	0.00	7.95	92.05	0.00
15	0.0	95.0	200.0	0.00	8.75	91.25	0.00
20	0.0	50.0	250.0	0.00	9.43	90.57	0.00
25	0.0	50.0	250.0	0.00	14.00	86.00	0.00
30	0.0	50.0	250.0	0.00	14.83	85.17	0.00
35	0.0	50.0	250.0	0.00	15.40	84.60	0.00
50	0.0	50.0	250.0	0.00	17.35	82.65	0.00
55	0.0	50.0	250.0	0.00	15.88	84.12	0.00
60	0.0	50.0	250.0	0.00	15.99	84.01	0.00
65	11.5	50.0	250.0	0.00	16.16	83.84	0.00
70	11.5	50.0	250.0	0.00	16.02	83.98	99.90 ※1
75	11.5	50.0	250.0	0.01	15.39	84.60	99.74
80	11.5	140.0	150.0	0.03	15.68	84.29	99.26
85	11.5	140.0	150.0	0.35	9.94	89.72	91.33
90	11.5	140.0	150.0	0.73	9.77	89.51	81.80
95	11.5	140.0	150.0	0.92	9.65	89.43	76.93
100	11.5	140.0	150.0	0.88	9.63	89.48	77.93
105	11.5	185.0	100.0	0.61	9.31	90.08	84.81
110	11.5	185.0	100.0	1.31	6.35	92.35	67.63
115	11.5	185.0	100.0	1.14	6.36	92.50	71.83
120	11.5	185.0	100.0	1.14	6.43	92.43	71.78 ※2
125	11.5	210.0	75.0	1.40	6.07	92.53	65.41
130	11.5	210.0	75.0	2.08	4.45	93.46	47.94
135	11.5	210.0	75.0	2.26	4.50	93.23	43.33
140	11.5	210.0	75.0	2.33	4.45	93.22	41.62
145	11.5	230.0	50.0	2.41	4.32	93.27	39.65
150	11.5	230.0	50.0	2.42	3.12	94.45	39.95
155	11.5	230.0	50.0	2.73	3.10	94.17	32.23
160	11.5	230.0	50.0	2.92	2.95	94.13	27.35
165	11.5	320.0	50.0	2.94	2.98	94.08	26.87
170	11.5	320.0	50.0	2.45	2.39	95.16	19.58
175	11.5	320.0	50.0	2.46	2.47	95.07	19.25
180	11.5	320.0	50.0	2.51	2.44	95.05	17.58
185	11.5	275.0	0.0	2.49	2.46	95.04	18.05
190	11.5	275.0	0.0	4.15	0.07	95.78	-3.71
195	11.5	275.0	0.0	4.14	0.00	95.85	-3.36
200	11.5	275.0	0.0	3.97	0.00	96.03	1.15
205	0.0	275.0	0.0	4.02	0.00	95.98	-0.15
210	0.0	275.0	0.0	0.74	0.00	99.26	0.00
215	0.0	275.0	0.0	0.62	0.00	99.38	0.00
220	0.0	275.0	0.0	0.56	0.00	99.44	0.00
225	0.0	275.0	0.0	0.48	0.00	99.52	0.00
230	0.0	275.0	0.0	0.39	0.00	99.61	0.00
235	0.0	275.0	0.0	0.32	0.00	99.68	0.00
240	0.0	275.0	0.0	0.26	0.00	99.74	0.00

※1 : dust = 17 mg/l

※2 : dust = 12 mg/l

APPENDIX 2

コンクリート試験体の保管状況

試験項目	試験体		コンクリート 試験体製作日	養生期間	養生後の保管	試験日			
	No.	寸法 (mm)							
モデル試験	1	Ø 200×600	昭和59年3月2日	20℃湿潤で 28日間, その後 20℃80%で 33日間	養生終了後, 日本曹達㈱ 二本木工場へ発送 室内静置	7月16日			
	2	Ø 200×900							
	3					7月23日			
	4					8月1日			
解離速度定数試験	1	Ø 100×200	同上	同上	粗粉碎, 真空乾燥後 0.15 mm通過試料作製 日本曹達㈱二本木工場へ 発送	9月3日～8日			
	2								
	3								