

NaFe複合酸化物の熱力学特性評価

— Na_5FeO_4 および Na_3FeO_3 の高温特性 —

(研究報告)

2002年6月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、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)
2002

NaFe 複合酸化物の熱力学特性評価

－Na₅FeO₄ および Na₃FeO₃ の高温特性－

古 川 智 弘*、青 砥 紀 身*

要 旨

ナトリウム漏えい燃焼時の高速炉構造材料の腐食機構解明に資することを目的に、その反応により形成される NaFe 複合酸化物の熱力学特性試験を実施した。

供した試料は 3 価の鉄酸化物である Na₅FeO₄ および Na₃FeO₃ であり、示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry; DSC) により融解・凝固挙動や相転移の有無を調べた。さらに、高温測定後の試料の融解・凝固の有無を目視確認するために、鋼製密封容器を用いた融点確認試験と呼称する試験を実施した。

得られた知見は以下のとおり。

(1) Na₅FeO₄ は、測定温度上限の 800℃まで相転移や融点を有することなく安定に存在する。

ただし、酸素ポテンシャルが低い環境下にある場合、高温になるにつれて Na₄FeO₃ に変化しやすい傾向がある。

(2) Na₃FeO₃ は、700℃まで相転移や融点を有することなく安定に存在する。それ以上の温度になると、Na₃₁Fe₈O₂₉ もしくは Na₈Fe₂O₇ の X 線回折データベースと合致する化合物に変化して溶解した。

(3) この化合物について、酸素分圧とナトリウム分圧をパラメータにして安定領域を調べた結果、Na₈Fe₂O₇ である可能性が高いことが示された。

* 要素技術開発部新材料研究グループ

Thermodynamic Study of NaFe Complex Oxides

—High Temperature Properties of Na_5FeO_4 and Na_3FeO_3 —

Tomohiro FURUKAWA* and Kazumi AOTO*

Abstract

In order to contribute the investigation into corrosion mechanism of the structural materials by leakage sodium, thermodynamic study of Na-Fe complex oxides formed by the reactions was carried out.

Na_5FeO_4 and Na_3FeO_3 were used as the sample. Its high temperature properties (i.e. melting, solidification and transformation) were observed by Differential Scanning Calorimetry, DSC. Moreover, the original test named “melting point confirmation test” was performed for the observation of traces of melting and solidification after the tests.

Following contents have been obtained by this study.

- (1) Na_5FeO_4 was stably as the solid without phase transformation and melting until 800°C .

However, the compound was showing a tendency to change into Na_4FeO_3 with temperature increasing under the low oxygen potential.

- (2) The stability of Na_3FeO_3 is the same as that of Na_5FeO_4 until 700°C . Over the temperature, the compound was changed differential compound registered as $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ or $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ in X-ray powder diffraction data base, and then it was melted.

- (3) The stability region on the oxygen and sodium partial pressures was examined for the compound. As the results, it was considered that the compound was $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$.

* Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division

目 次

	Page
1. 緒言	1
2. 実験方法	2
2.1 試薬	2
2.2 熱分析	2
2.3 融点確認試験	3
2.4 結晶構造分析	4
3. 実験結果	5
3.1 Na_5FeO_4 の熱特性試験	5
3.2 Na_3FeO_3 の熱特性試験	7
4. 考察	9
5. 結言	11
参考文献	12

図表リスト

	Page
表 1 供試試薬	14
表 2 DSC 測定条件	14
表 3 Na_5FeO_4 の DSC 測定で認められた吸発熱ピーク開始温度	15
表 4 Na_3FeO_3 の DSC 測定で認められた吸発熱ピーク開始温度	15
表 5 Na-Fe-O 化合物混合試料の 800°C 加熱後の X 線回折結果一覧	15
図 1 DSC 用 Pt 製密封容器	16
図 2 融点確認試験用試料容器	17
図 3 融点確認試験に用いた実験装置	18
図 4 X 線回折装置	19
図 5 DSC 測定後のケース 514-1 試料の X 線回折結果	20
図 6 DSC 測定後のケース 514-2 試料の X 線回折結果	20
図 7 DSC 測定後のケース 514-3 試料の X 線回折結果	21
図 8 DSC 測定後のケース 514-4 試料の X 線回折結果	21
図 9 Na_5FeO_4 (ケース 514-1) の DSC 曲線	22
図 10 Na_5FeO_4 (ケース 514-2) の DSC 曲線	22
図 11 Na_5FeO_4 (ケース 514-3) の DSC 曲線	23
図 12 Na_5FeO_4 (ケース 514-4) の DSC 曲線	23
図 13 Na_5FeO_4 (ケース 514-MP1) の融点測定試験時の温度挙動	24
図 14 Na_5FeO_4 (ケース 514-MP2) の融点測定試験時の温度挙動	24
図 15 Na_5FeO_4 の融点測定試験後の密封容器内の試料の状況	25
図 16 融点測定試験後のケース 514-MP1 試料の X 線回折結果	26
図 17 融点測定試験後のケース 514-MP2 試料の X 線回折結果	26
図 18 600°C における Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図	27
図 19 727°C における Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図	27
図 20 Na_3FeO_3 (ケース 313-1) の DSC 曲線	28
図 21 Na_3FeO_3 (ケース 313-2) の DSC 曲線	28
図 22 Na_3FeO_3 (ケース 313-3) の DSC 曲線	29
図 23 DSC 測定後のケース 313-1 試料の X 線回折結果	29
図 24 DSC 測定後のケース 313-2 試料の X 線回折結果	30
図 25 DSC 測定後のケース 313-3 試料の X 線回折結果	30
図 26 $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ および $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ の ICDD 粉末 X 線データの比較 (Cu ターゲットの場合)	31

	Page
図 27 Na_3FeO_3 (ケース 313-MP1) の融点測定試験時の温度挙動	32
図 28 Na_3FeO_3 (ケース 313-MP2) の融点測定試験時の温度挙動	32
図 29 融点測定試験後のケース 313-MP1 試料の X 線回折結果	33
図 30 融点測定試験後のケース 313-MP2 試料の X 線回折結果	33
図 31 600°C における Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図 (MALT-2 結果)	34
図 32 熱分析に供した Na-Fe-O 系化合物の調合環境	34

1. 緒言

漏えいナトリウムによる鉄鋼材料の腐食機構の詳細解明および腐食抑制・防止対策を検討していく上で、化学熱力学に基づく評価は有効である。この評価を進めていく上で必要な種々のナトリウム・鉄複合酸化物 (NaFe 複合酸化物) の熱力学データ等に関する研究は、これまでに多くの研究者により実施されている。^{[1]~[12]}

このうち、2 価の鉄酸化物である Na_4FeO_3 に関する熱力学特性値を比較してみると文献によってその値が大きく異なっている。例えば同化合物の熱特性について、Dai および Seetharaman らグループ^{[6],[10]}は、 $\text{Na}_2\text{O-FeO}$ 擬 2 元系状態図作成に関する研究の中で $631 \pm 8^\circ\text{C}$ で分解 (溶解) するとしているのに対して、Horsley^[1]や Barker ら^[3]は 600°C から 800°C における酸素が混入しているナトリウム中腐食試験後の試料の分析結果から同化合物が同定されたことを報告している。また、同化合物の標準生成自由エネルギー ($\Delta_f G^\circ$) については、これまでに Shaiu ら^[4]、Lindemer ら^[5]、Dai ら^{[6],[10]}、Bhat ら^[8]および Sridharan ら^[9]により報告がなされているが、彼らの結果には互いに一致していない。このように、報告データ矛盾が生じている理由の一つに、ナトリウムを含有するこれら複合酸化物が雰囲気中の酸素や水分により容易に変化しやすく、測定中に他の化合物等に変化することが考えられる。

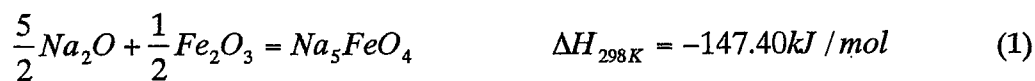
このような背景に基づき、著者らの研究グループでは信頼性の高い種々の NaFe 複合酸化物の熱力学特性値を取得することを目的に、これまでにデータ取得試験に供する高純度の NaFe 複合酸化物の合成技術を確立し、 Na_4FeO_3 および NaFeO_2 の熱特性について調べてきた^{[13]~[17]}。

本研究では、 Na_5FeO_4 および Na_3FeO_3 の示差走査熱量測定を用いた分析結果について、熱特性と他の化合物への反応挙動について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

NaFe 複合酸化物の熱力学特性実験に用いた Na_3FeO_3 および Na_5FeO_4 試薬は、 Na_2O と Fe_2O_3 を出発物質とする以下の反応を用いた。



実験に使用した Na_2O および Fe_2O_3 の組成を表 1 に示す。 Na_2O は、あらかじめ真空中 700°C で精製を行ったものを使用した。これらの試薬を $\text{O}_2 < 1\text{ppm}$ 、 $\text{DP} < -80^\circ\text{C}$ に保たれた高純度 Ar ガスグローブボックス中で(1)式または(2)式の調合モル比となるように計量し、メノウ乳鉢を用いて粉碎混合した。この調合試薬をステンレス製密封容器に充填し、電気炉で $600^\circ\text{C} \times 100\text{h}$ に加熱保持することにより、 Na_5FeO_4 および Na_3FeO_3 試料を合成した。

試料合成後、後述する X 線回折装置を用いて結晶構造を調べ、 Na_5FeO_4 または Na_3FeO_3 の単相となっていることを確認した。

なお、NaFe 複合酸化物の合成方法の詳細については、既報^[17]を参照されたい。

2.2 熱分析

熱分析には、示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, 以下、DSC) を用いた。DSC は、物質 (試料) の転移、融解、反応に伴う吸発熱を計測する技法の一つである。分析技法については、解説書^{[18][19]}を参照されたい。

実験に使用した DSC は、理学電機製の形式: DSC8270 である。試料容器は、図 1 に示す

ような密封型で、その材質は白金(Pt)である。試料容器への NaFe 複合酸化物試料の充填および容器の施栓は、前述の Ar ガスグローブボックス中で行った。試料の充填量の測定は、充填前後の試料容器の重量変化から求めた。

測定条件を表 2 に示す。分析では、サンプルの入っていない空の試料容器もしくは Al_2O_3 粉末を充填した試料容器をレファレンスとして用い、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で最高 800°C までの熱量変化を測定した。一部の試料では、昇降温を繰り返して測定した。

分析後、測定試料について X 線回折を実施し、熱分析前後の試料の結晶構造の変化を確認した。

2.3 融点確認試験

熱分析では、試料の熱量変化を捉えることができるが、その変化が融解・凝固に伴うものなのか、相変態によるものなのかを区別することが難しい。また、熱分析試料容器の内径が $3\text{mm } \phi$ であるために、熱分析後の試料の分析中の試料の融解・凝固に伴う試料形状の変化の有無の確認を目視で行うことも難しい。

そこで、昇・降温時の試料の性状の変化を確認すること、そして巨視的ではあるが昇・降温時の温度挙動から融解・凝固の有無を確認することを目的に、“融点確認試験”と呼称する実験を行った。

試料容器の外観写真を図 2 に示す。試料容器は、ステンレス製の径違い配管継手とシーstype熱電対を組み合わせたもので、熱分析試料容器と同様に、Ar ガスグローブボックス中で NaFe 複合酸化物試料を充填と容器の施栓を実施したものを試験に供した。試験では、容器内への試料充填量を定性的ではあるがパラメータにすることとした。ここで、試料充填量をパラメータにしたのは、極低酸素ポテンシャル下で安定な Na_4FeO_3 を対象にした熱力学特性試験^[6]で、密封容器内に試料と併せて充填される不活性ガス量が、容器内の酸素ポテンシャル調整に寄与することが確認されたことに基づいている。

試験に使用した実験装置の構成図を図 3 に示す。試験では、電気炉に取り付けられた熱電対で温度制御を行い、このときの試料容器内側の温度および外表面の温度を計測した。昇・降温速度は、室温～500℃までを 10℃/min、500℃～800℃までを 5℃/min とした。ただし、降温時には電気炉壁からの輻射熱によりその制御は低温になるにつれて追従していない。

試験後、試料を Ar ガスグローブボックス内で解体し、性状を目視確認した後に、X 線回折を行い結晶構造の変化を調べた。

2.4 結晶構造分析

NaFe 複合酸化物合成試料の定性的な純度確認、熱分析および融点確認試験後の試料の化学変化の有無を確認するために、X 線回折装置を用いて試料の結晶構造分析を実施した。

使用した X 線回折装置は、理学電機製 Rint2500V 型である。分析中の試料の化学変化を避けるために、本装置には、大気との接触を遮断するための気密試料ホルダ (図 4) が設置されている。試料の粉碎および試料ホルダへの試料の装填は、 $O_2 < 1\text{ppm}$ 、 $DP < -110^\circ\text{C}$ に保たれた高純度 N_2 ガスグローブボックス中で実施した。つまり、X 線回折中は N_2 ガス雰囲気で行ったこととなる。なお、前述の Ar ガスグローブボックスを用いなかった理由は、Ar ガスは X 線を減衰させてしまい十分な回折強度を確保できなくなるためである。

測定には Cu ターゲットを用い、40kV-300mA の条件下で $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ の範囲を $2^\circ / \text{min}$ のスキンスピードで連続測定を行った。

3. 実験結果

3.1 Na_5FeO_4 の熱特性試験

3.1.1 Na_5FeO_4 の熱分析結果

DSC 曲線について述べる前に、DSC 測定後の各試料の結晶構造について報告する。DSC 測定後の X 線回折結果を図 5～8 に示す。一部のケースで水酸化ナトリウム (NaOH) と考えられる回折ピークが若干認められているが、大部分は DSC 測定前と同じ Na_5FeO_4 の結晶構造であった。つまり、DSC 測定中に他の化合物に化学変化するような反応は生じていなかった、あるいは生じていたとしても非常にごくわずかであったといえる。

Na_5FeO_4 の DSC 曲線を図 9～図 12 に示す。図の横軸は試料温度を、縦軸の“Heat Flow”は、同一雰囲気内に配置したレファレンスとの起電力差から求まる試料の熱量変化を示しており、プラス(+)側に現れるピークは発熱を、マイナス側(－)側に現れるピーク吸熱挙動を生じていることを示している。なお、全ケースの昇・降温モードが切り替わるところで、“Heat Flow”が上下にドリフトする挙動が認められるが、これは DSC 装置の電気炉が昇降温プログラムに追従しないことに起因しているものであり、試料の熱量変化ではない。

Na_5FeO_4 を対象とした全てのケースの DSC 曲線は、ごくわずかに吸発熱ピークが捉えられているものの、試料全体が融解・凝固や転移したと考えられるような熱変化は認められなかった。X 線回折結果からわかるように DSC 測定後の結晶構造もほとんど変化しておらず、 Na_5FeO_4 は測定温度上限である 800℃までは固体として安定に存在するといえる。

昇降温時に認められた、わずかな吸発熱ピークの開始温度をまとめた結果を表 3 に示す。この結果を昇温・降温過程という区別なくみてもみると、約 290℃、約 450℃および約 710℃にピークが観察されるという共通点がある。このうち、約 290℃のピークは、DSC 測定後の X 線回折で認められている NaOH の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態 (572K、 $\Delta H^\circ = 7.21\text{kJ/mol}$) を捕らえたものと考えられる。NaOH はこの相変態のほかにも融点 (596K、 $\Delta H^\circ = 6.61\text{kJ/mol}$) を有しているが、その

熱量は相変態のそれよりも 10%程度小さい。次に、約 450℃に認められるピークは、昇温過程でしか認められていないという共通点がある。X 線回折結果を見る限り相転移した可能性は否定されるので、試料中に残存していた未反応の Fe_2O_3 と Na_2O が反応した可能性がある。最後に、約 710℃で認められるピークについては、次項にて詳述するように、試料の一部が分析中に低酸素ポテンシャル下で安定に存在する 2 価の鉄酸化物である Na_4FeO_3 に変化し、その融解・凝固を測定したものと考えられる。X 線回折では同化合物の結晶構造を捉えていないが、これは取り扱った試料量が非常に小さいこと、かつその変化量が少ないことによるものと思われる。

3.1.2 Na_5FeO_4 の融点測定試験結果

融点測定試験時の温度挙動を図 13～14 に示す。図 13 のケース(514-MP1)では試料を密に充填し、図 14 のケース(514-MP2)では定性的ではあるが 514-MP1 の 8 割程度の試料を充填している。前項に記載のとおり、 Na_5FeO_4 は 800℃までは融解や転移を有さず安定に存在するにもかかわらず、本試験では、冷却過程の約 720℃でともにピークが観察された。試験後試料の密封容器内の試料の状況を観察した結果を図 15 に示す。容器内の状況から、試料は試験中に融解・凝固したことが伺え、降温時に認められた温度挙動は、この凝固に起因するものと考えられる。

試験後の試料の X 線回折結果を図 16～17 に示す。両ケースとも、試験前の Na_5FeO_4 の回折ピークとともに、2 価の鉄酸化物である Na_4FeO_3 が認められた。つまり、高温試験中に Na_5FeO_4 から Na_4FeO_3 に変化する反応がいずれのケースでも生じたこととなる。著者らは、これまでに Na_4FeO_3 の融点が $735 \pm 15^\circ\text{C}$ であることを明らかにしている^[16]が、これと冷却過程の約 720℃に認められた温度変化(図 13～14 参照)とはほぼ一致していた。

著者らが並行して進めている Na-Fe-O 系熱力学データ^[22]を用いて、統合型熱力学計算システム“Thermo-Calc”^[21]を用いて計算した 600℃および 727℃の Na-Fe-O 系化学ポテンシヤ

ル図を図 18～19 に示す。同図から理解できるように、高温になるほど Na_4FeO_3 の安定酸素ポテンシャルが上昇するため、 Na_5FeO_4 が安定な酸素ポテンシャル範囲は小さくなっていく。Pt 容器を用いた熱分析より本実験体系のほうが Na_4FeO_3 の生成率が相対的に高くなったのは、酸化性のステンレス容器を用いたこと、および密封容器内への試料の充填率が相対的に高くなったことにより、容器内の酸素ポテンシャルが低くなったため、 Na_4FeO_3 の生成が容易になったものと考えられる。

3.2 Na_3FeO_3 の熱特性試験

3.2.1 Na_3FeO_3 の熱分析結果

Na_3FeO_3 の DSC 曲線を図 20～22 に、吸発熱ピーク開始温度をそれぞれのケースに対してまとめた結果を表 4 に示す。図表からわかるように、これら 3 つのケースの DSC 曲線はほぼ同様の傾向を示していた。

DSC 測定後の試料の X 線回折結果を図 23～25 に示す。全ての試料で DSC 測定前の結晶構造である Na_3FeO_3 の回折ピークとともに、 $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ および $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ して ICDD 粉末 X 線回折データベース^[23]に登録されている回折線が認められた。前者データの備考欄には “O assigned because composition uncertain.” との記載があり、そのデータ信頼性について調査すべく、参考文献^[20]の入手を試みたが原文(仏語)を詳細理解するまでには至らなかった。後者のデータは 1997 年以降に同データベースに結晶構造解析(計算)により追加登録されたものであり、備考欄には前者の結晶構造データと類似していることのみを示している。なお、図 26 にとおり、両化合物の X 線データは非常に類似している。

DSC 曲線の昇温時に着目してみると、約 700℃までは試料の溶解・凝固が生じたと考えられるような熱変化は生じておらず、この温度までは Na_3FeO_3 は固体で存在していたと考えられる。その後に認められる約 700℃、730℃および 780℃を起点にするピークについての理解は、X 線回折結果で認められた $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ または $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ の高温安定性を確認しなければ

推論の域を脱しないのでここでは論じない。

3.2.2 Na_3FeO_3 の融点測定試験結果

融点測定試験時の温度挙動を図 27～28 に示す。図 28 は試料を密に充填したケース (313-MP1)、図 27 のケースでは 3.1.2 項と同様に 8 割程度の試料を充填したケース (313-MP2) の結果である。ケース 313-MP1 では降温過程において約 690°C に潜熱が認められただけであったが、試料充填量の多いケース 313-MP2 ではこのピークのほかに、昇温過程の約 710°C 、降温過程の約 770°C にわずかながら潜熱挙動が観察された。前項の熱分析結果と照らし合わせると、これらのピークは全て熱分析結果で認められたピークと一致していた。両試料の試験後の X 線回折結果を図 29～30 に示すが、これらの結果も前項の熱分析結果と同じ、 Na_3FeO_3 と $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ であった。

4. 考察

本章では、 Na_3FeO_3 の熱分析後の X 線回折で検出された $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ または $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ と思われる化合物が、どの程度の酸素およびナトリウム分圧下で形成されるのか、さらにはその結果からどちらの結晶構造を有する可能性が高いのかという点についての考察を行う。

パソコン用熱化学データベース“MALT-2”^[24]を用いて計算した 600°C における Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図を図 31 に示す。著者が知るかぎりでは、 $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ の熱力学データはこれまでに報告されておらず、 $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ については MALT-2 に唯一データが登録されている。 $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ は各元素の配位数からわかるように 3 価の鉄酸化物であり、Na 蒸気圧または Na_2O の活量という点からみると Na_5FeO_4 と Na_3FeO_3 の間に位置する。一方、 $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ は、各元素の配位数からわかるように非常に複雑な系 (3 価以上の鉄酸化物) となっている。

Na_3FeO_3 の DSC および融点確認試験後の X 線回折結果からわかるように、上記のどちらかと思われる化合物は、全てのケースで分析測定前の Na_3FeO_3 と共に検出された。つまり、 Na_3FeO_3 と共存できる酸素／ナトリウム蒸気圧にこの化合物が存在すると考えられる。(この化合物が $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ であるならば、おおむね図 31 のように上述の位置に存在する。)

そこで、 Na_3FeO_3 と共存が可能と考えられる既知の Na-Fe-O 系化合物を混合・加熱し、その後の試料の結晶構造がどのように変化するかを実験的に調べた。つまり、Na 蒸気圧や酸素分圧を変化させた、 Na_3FeO_3 - Na_5FeO_4 、 Na_3FeO_3 - Na_4FeO_3 、 Na_3FeO_3 -Fe、 Na_3FeO_3 - NaFeO_2 混合試料を作成し DSC 測定と同様の熱条件を与えた (図 32 参照)。

加熱後のそれぞれの試料の X 線回折による同定結果一覧を表 5 に示す。

結果からわかるように、 $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ または $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ と思われる化合物は、 Na_5FeO_4 もしくは Na_4FeO_3 と混合した試料について検出された。さらに、この化合物と一緒に検出された NaFe 複合酸化物から推定すると、図 32 の Na_5FeO_4 - Na_3FeO_3 および Na_4FeO_3 - Na_3FeO_3 共存線に接する領域に存在すると考えられる。つまり、同化合物は 3 価以上の鉄酸化物と思われる

$\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ ではなく、3 価の鉄酸化物である $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ である可能性が高いと考えられる。

3.2.1 項で述べたように、 Na_3FeO_3 の高温挙動については 700°C 以上で $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ が形成されたために評価にはいたらなかった。そこで、高純度の $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ を合成し、熱分析評価を行うことで Na_3FeO_3 の高温挙動についての考察を行うことを計画し、 $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ の合成を試みた。結果として熱分析に供するには至らない純度の試料であったが、その結果は、 $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ が Na_4FeO_3 および Na_5FeO_4 と共存する結果を示した。この結果は、前述の Na-Fe-O 系化合物混合試料の DSC 結果と一致する。

5. 結言

Na_5FeO_4 および Na_3FeO_3 の熱特性を調べることを目的に、示差走査熱量測定による測定を実施した。その結果、 Na_5FeO_4 は、測定温度上限の 800°C まで相転移や融点を有することなく安定に存在することが確認された。ただし、酸素ポテンシャルが相対的に低い環境にある場合、高温になるにつれて Na_3FeO_3 に変化しやすい傾向がある。

Na_3FeO_3 は、 700°C まで相転移や融点を有することなく安定に存在するが、本実験ではそれ以上の温度になると $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ に変化し溶融体化することがわかった。

これらの結果は、並行して進めている NaFe 複合酸化物の蒸気圧測定およびこれら熱力学データに基づいた熱力学データベースの構築に反映していく。

謝辞

熱測定および X 線回折の実施には、大洗工学センター要素技術開発部新材料研究グループに所属する常陽産業㈱の大久保和行氏の協力を得た。

参考文献

1. G.W.Horsley, Journal of the Iron and Steel Institute, p.43-48 (1956)
2. M.F.Koehler, R.Barany and K.K.Kelley, United States Department of the Interior, Bureau of Mines (1961)
3. M.G.Barker and D.J.Wood, Journal of the Less-Common Metals, Vol.35 p.315-323 (1974)
4. B.J.Shaiu, P.C.S.Wu and P.Chiotti, Journal of Nuclear Materials, Vol.67, p.13-23, 1977
5. T.B.Lindemer and T.M.Besmann, Journal of Nuclear Materials, Vol.100, p.178-226 (1981)
6. W.Dai, S.Seetharaman and L.-I. Satffansson, Metallurgical Transactions, Vol.15B, p.319-327 (1984)
7. S.Yamaguchi, Y.Kaneko and Y.Iguchi, Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol.28, No.12, p.986-993 (1987)
8. N.P.Bhat and H.U.Borgstedt, Journal of Nuclear Materials, Vol.158, p.7-11, (1988).
9. R.Sridharan, D.Krishnamurthy and C.K.Mathews, Journal of Nuclear Materials, Vol.167, p.265-270 (1989)
10. S.Seetharaman and S.Du, High Temperature Materials and Processes, Vol.12, No.3, p.145-153 (1993)
11. R.Sridharan, T.Gnanasekaran and C.K.Mathews, Journal of Alloys and Compounds, Vol.191, p.9-13 (1993)
12. R.Sridharan, T.Gnanasekaran, G.Periaswami and C.K.Mathews, Liquid Metal Systems, edited by J.Borgstedt and G.Frees, p.269-277, Plenum Press, New York (1995)
13. 山脇道夫、動力炉・核燃料開発事業団委託研究成果報告書、PNC TJ9602 98-001 (1998)
14. 山脇道夫、核燃料サイクル開発機構委託研究成果報告書、PNC TJ9400 2000-015 (1999)
15. 山脇道夫、小野双葉、山口憲司、古川智弘、上野文義、青砥紀身、核燃料サイクル開発

機構成果報告書、JNC TN9400 2001-006 (2000)

16. 山脇道夫、小野双葉、山口憲司、古川智弘、上野文義、青砥紀身、核燃料サイクル開発機構成果報告書、JNC TY9400 2001-005 (2001)
17. 古川智弘、青砥紀身、核燃料サイクル開発機構成果報告書、JNC TN9410 2001-025 (2001)
18. 斎藤安俊、物質科学者のための熱分析の基礎、ISBN4-320-04261-1、共立出版(1990)
19. 神部博太郎、小澤丈夫、新版熱分析、ISBN4-06-139748-6、講談社(1992)
20. Tschudy, Kessler, 273c, 1435, Compt. Rend. (1971)
21. B.Sundman, B.Jansson and J.O.Andersson, CALPHAD, 9 (1985)
22. J.Huang, T.Furukawa and K.Aoto、核燃料サイクル開発機構成果報告書、JNC TN9400 2002-006 (2002)
23. International Centre for Diffraction Data, <http://www.icdd.com>
24. パソコン用熱化学データベース MALT2、日本熱測定学会(1992)

表 1 供試試薬

試薬名	純度 (%)	製造メーカー
Na ₂ O	>86.57*	Atomergic Chemetal Corp.
Fe ₂ O ₃	99.99	高純度化学研究所

* 真空加熱により主たる不純物である Na₂O₂ の分解反応を生じさせ
99%以上に精製したものを合成に供した(参考文献[17]参照)。

表 2 DSC 測定条件

Case No.	Sample (Heat No.)	Sample Cell	Sample Weight / mg	Reference material	Heating & Cooling rate	Heating & Cooling mode
514-1	Na ₅ FeO ₄ (G1)	Pt (airtight cell)	14.352	Al ₂ O ₃	5 °C/min	R.T.→800°C→500°C→800°C→200°C
514-2			14.928	—		R.T.→800°C→200°C
514-3			16.269	Al ₂ O ₃		R.T.→800°C→200°C→800°C→200°C
514-4			18.606	—		R.T.→800°C→200°C
313-1	Na ₃ FeO ₃ (G6)		15.010	Al ₂ O ₃		R.T.→800°C→250°C→800°C→200°C
313-2			22.275	—		R.T.→800°C→200°C
313-3			26.278	—		R.T.→800°C→200°C

表 3 Na_5FeO_4 の DSC 測定で認められた吸発熱ピーク開始温度

Case No.	Weight / mg	Peak Temperature / °C	
		at heating mode	at cooling mode
514-1	14.352	291 447	-
514-2	14.928	-	712
514-3	16.269	293 456	750 293
514-4	18.606	713	-

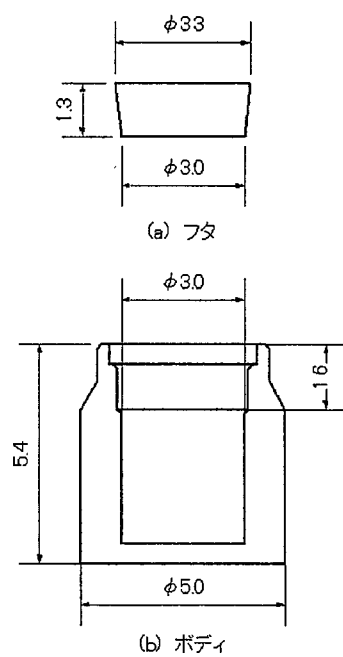
表 4 Na_3FeO_3 の DSC 測定で認められた吸発熱ピーク開始温度

Case No.	Weight / mg	Cycle	Peak Temperature / °C	
			at heating mode	at cooling mode
313-1	15.010	1st Cycle	(283) (327) 700 737	778 692 657 (299) (286)
		2nd Cycle	(278) (330) 698 733	778 (738) 692 657 (299) (286)
313-2	22.275	-	(328) 708 732 782	728 710 657 (301)
313-3	26.278	-	(330) 716 737 781	750 707 652 (291)

Note: 相対的に小さなピークについては括弧付で温度を記載

表 5 Na-Fe-O 化合物混合試料の 800°C加熱後の X 線回折結果一覧

Samples	Crystal Structure detected by XRD analysis
Na_3FeO_3 - Na_5FeO_4	$\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}/\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$, Na_4FeO_3
Na_3FeO_3 - Na_4FeO_3	$\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}/\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$, Na_4FeO_3
Na_3FeO_3 - NaFeO_2	NaFeO_2 , $\text{Na}(\text{OH})$
Na_3FeO_3 - Fe	Fe, Na_3FeO_3



Unit : mm

図 1 DSC 用 Pt 製密封容器

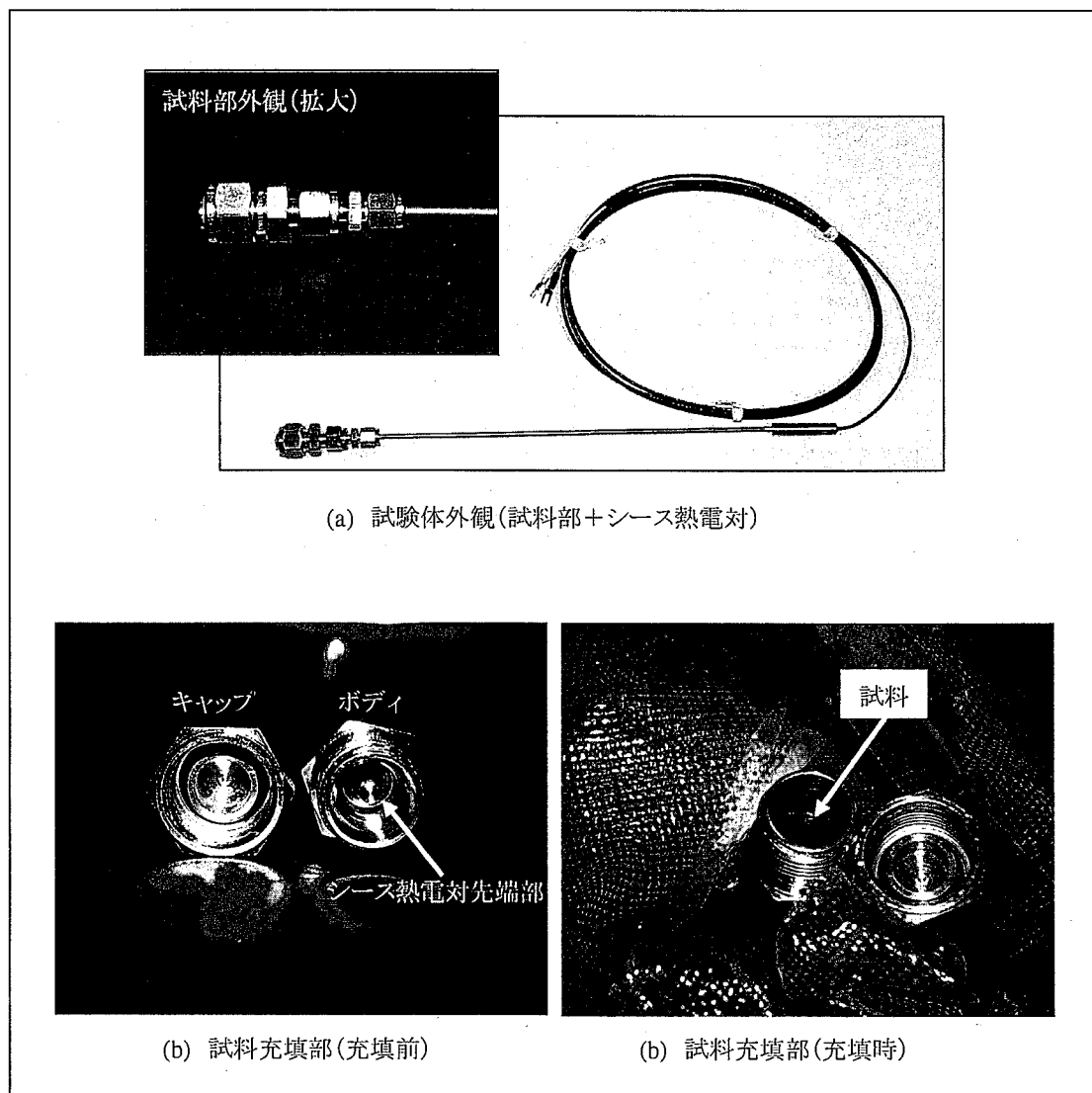
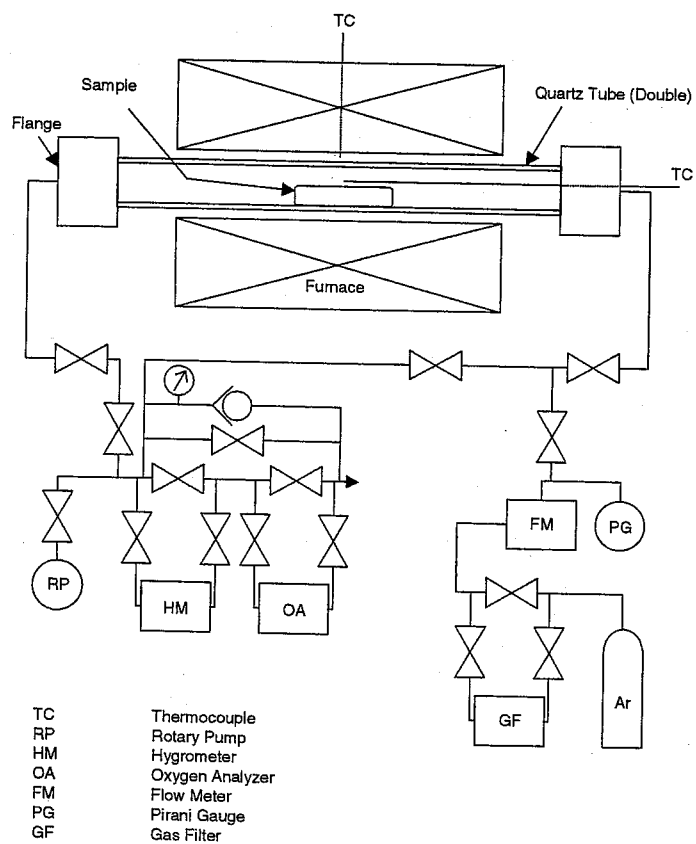


図2 融点確認試験用試料容器



※NaFe 複合酸化物合成試験にも本装置を用いた。

図 3 融点確認試験に用いた実験装置

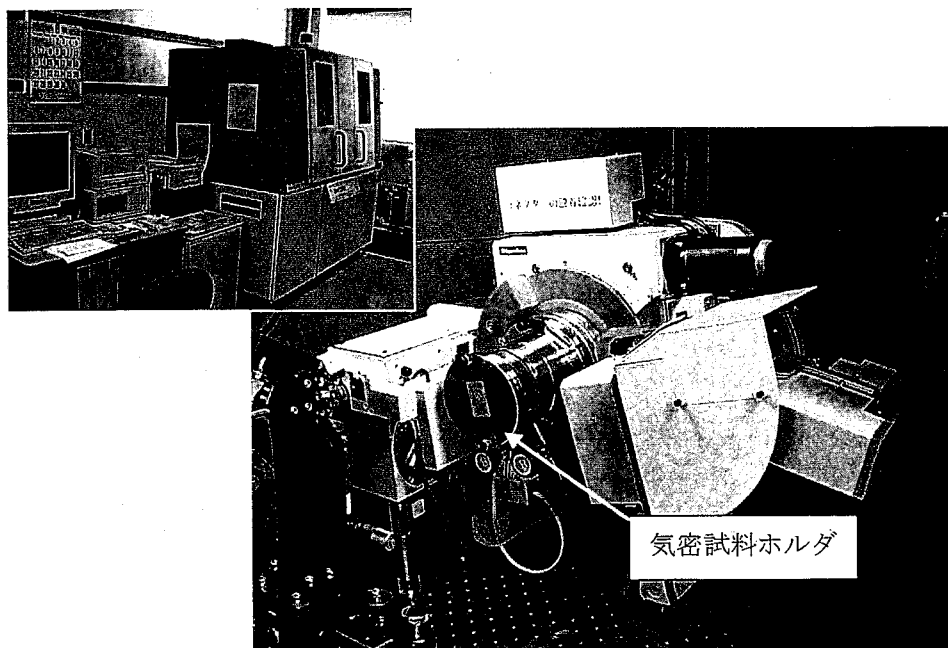


図 4 X 線回折装置

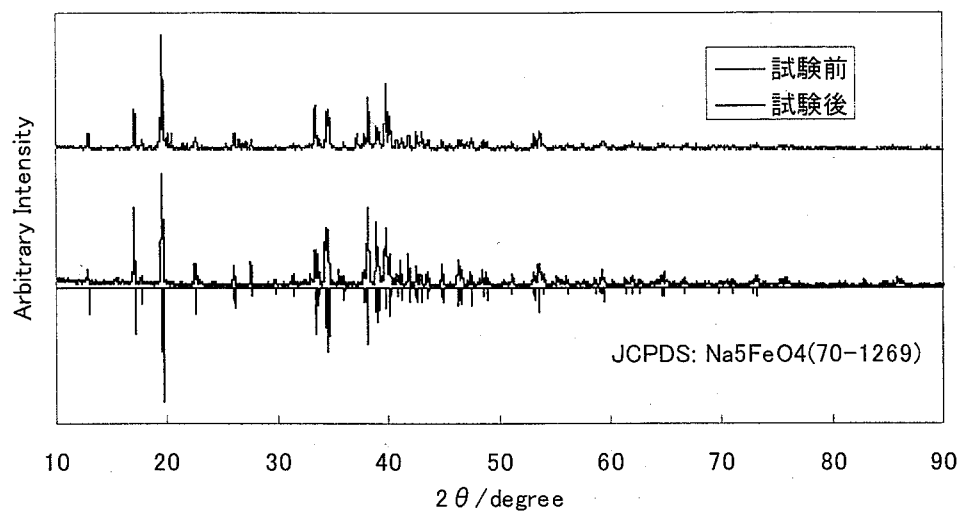


図 5 DSC 測定後のケース 514-1 試料の X 線回折結果

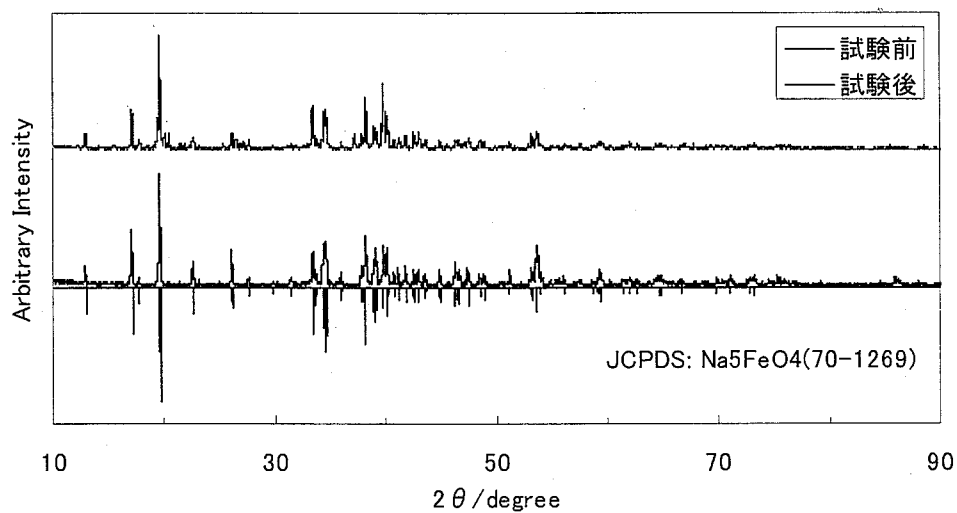


図 6 DSC 測定後のケース 514-2 試料の X 線回折結果

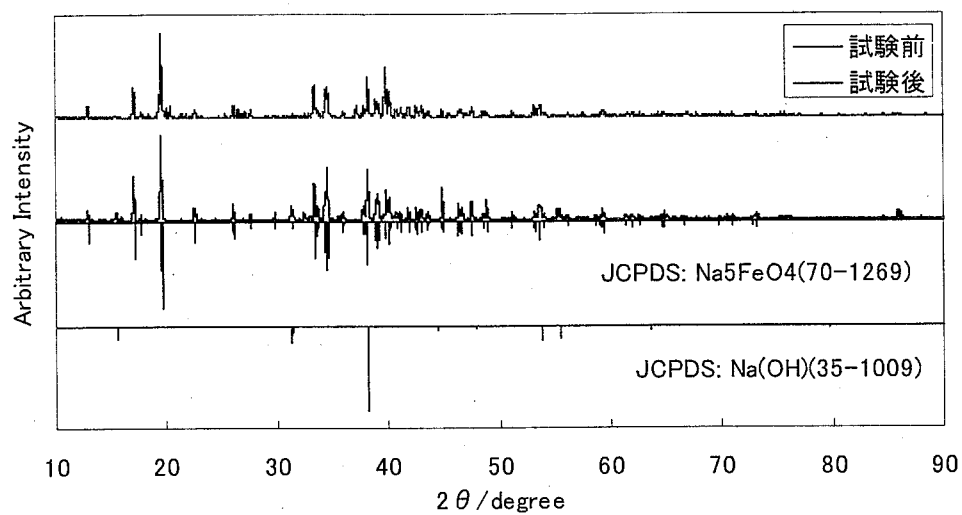


図 7 DSC 測定後のケース 514-3 試料の X 線回折結果

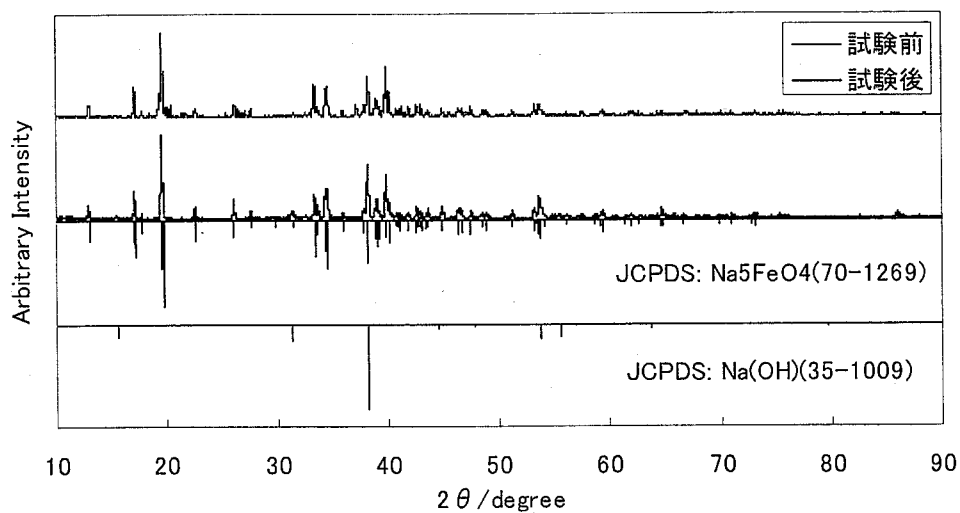


図 8 DSC 測定後のケース 514-4 試料の X 線回折結果

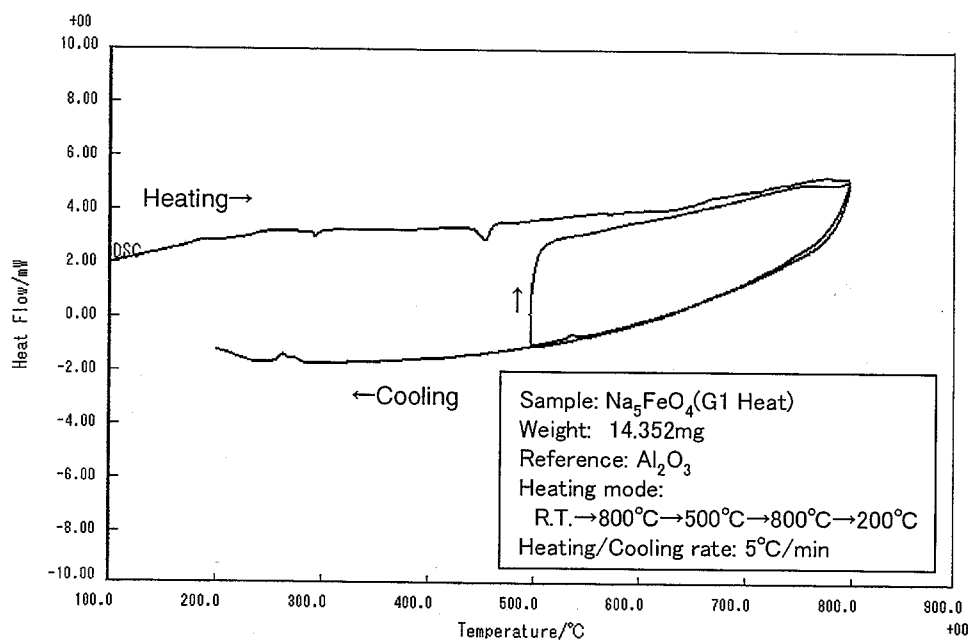


図 9 Na_5FeO_4 (ケース 514-1) の DSC 曲線

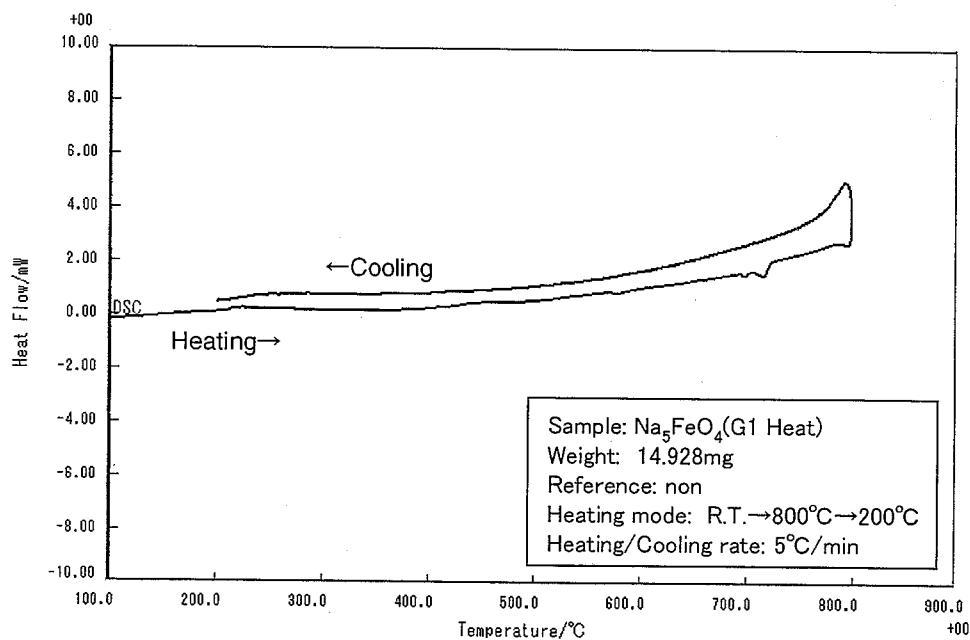


図 10 Na_5FeO_4 (ケース 514-2) の DSC 曲線

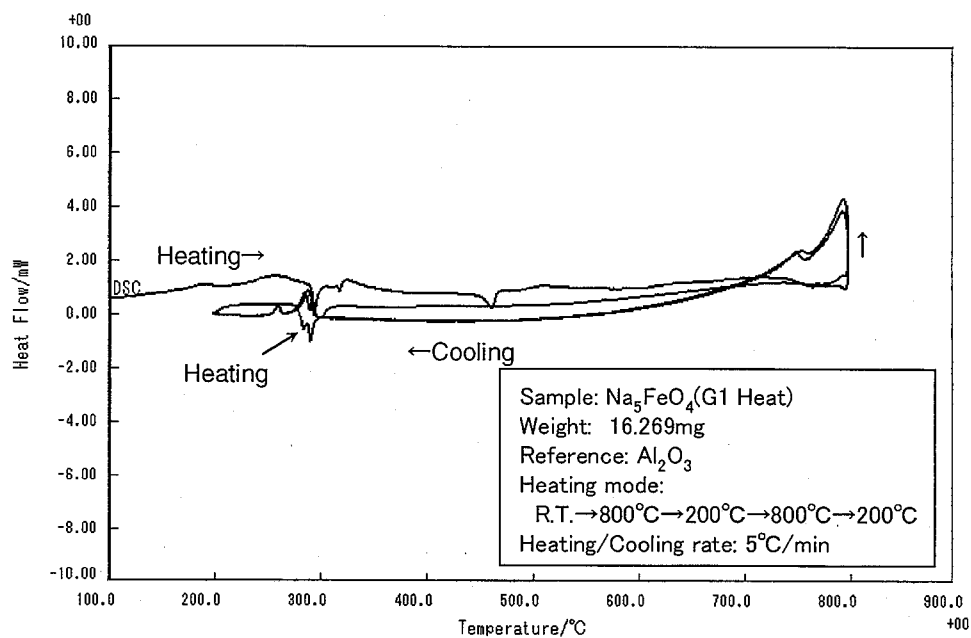


図 11 Na_5FeO_4 (ケース 514-3) の DSC 曲線

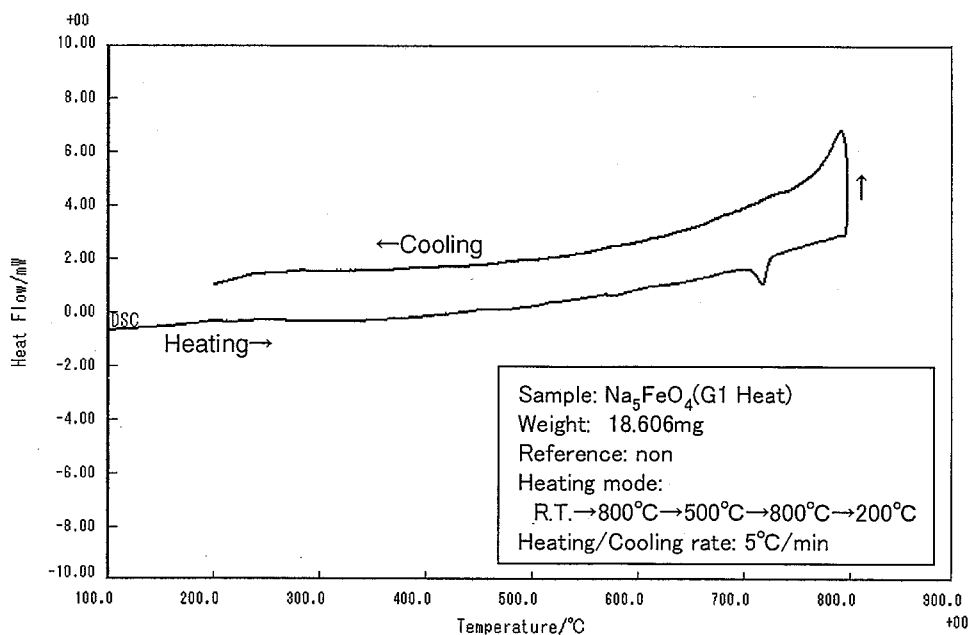


図 12 Na_5FeO_4 (ケース 514-4) の DSC 曲線

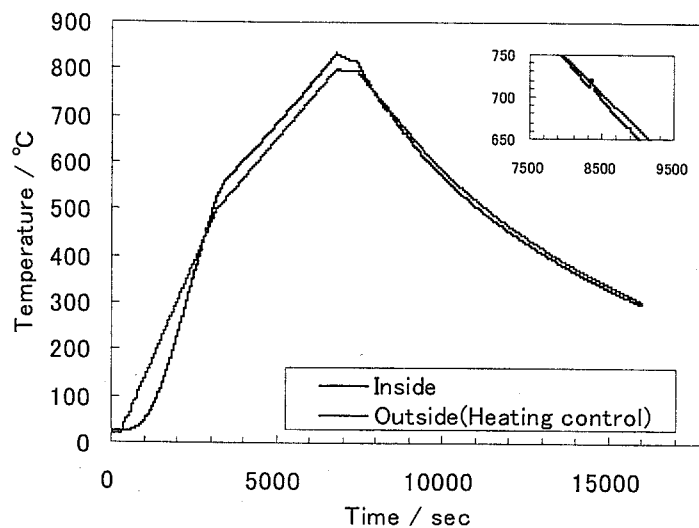


図 13 Na_5FeO_4 (ケース 514-MP1) の融点測定試験時の温度挙動

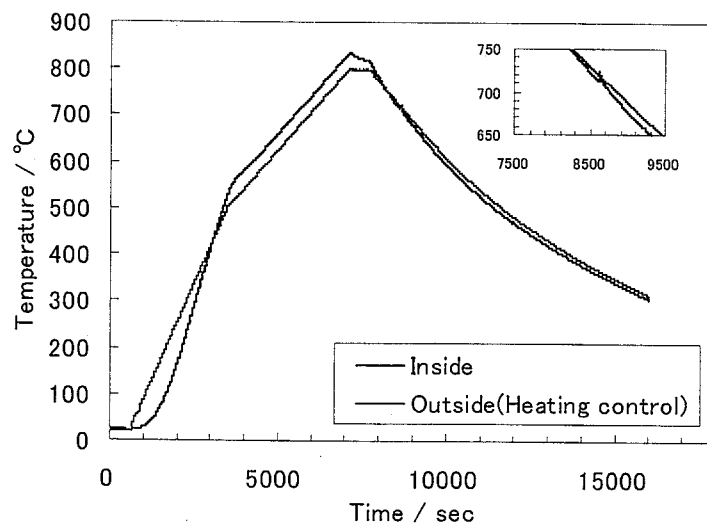


図 14 Na_5FeO_4 (ケース 514-MP2) の融点測定試験時の温度挙動



(a) ケース 514-MP1



(b) ケース 514-MP2

図 15 Na_5FeO_4 の融点測定試験後の密封容器内の試料の状況

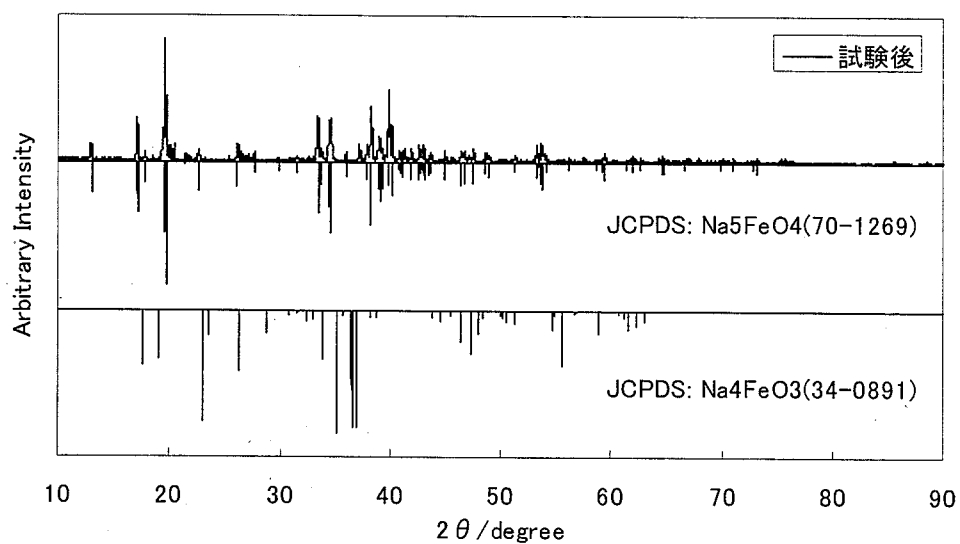


図 16 融点測定試験後のケース 514-MP1 試料の X 線回折結果

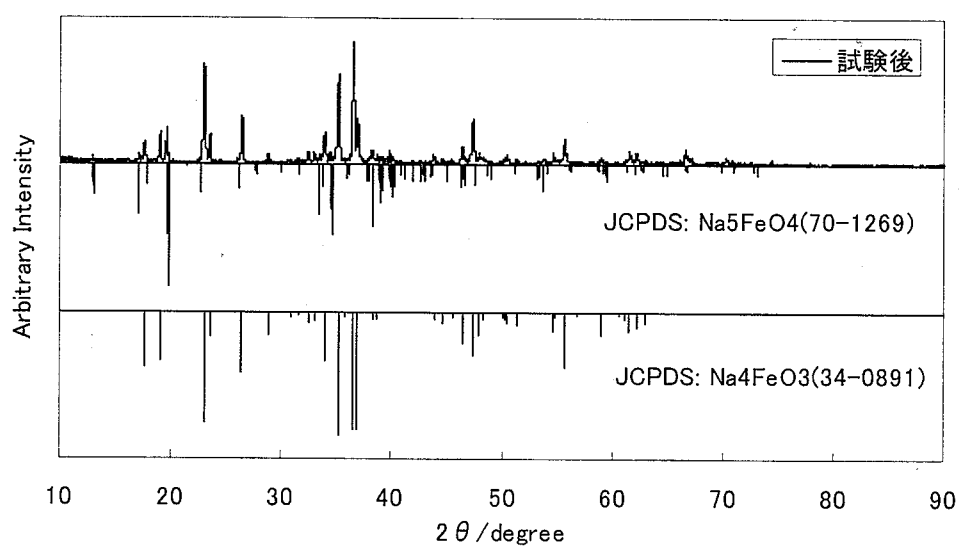


図 17 融点測定試験後のケース 514-MP2 試料の X 線回折結果

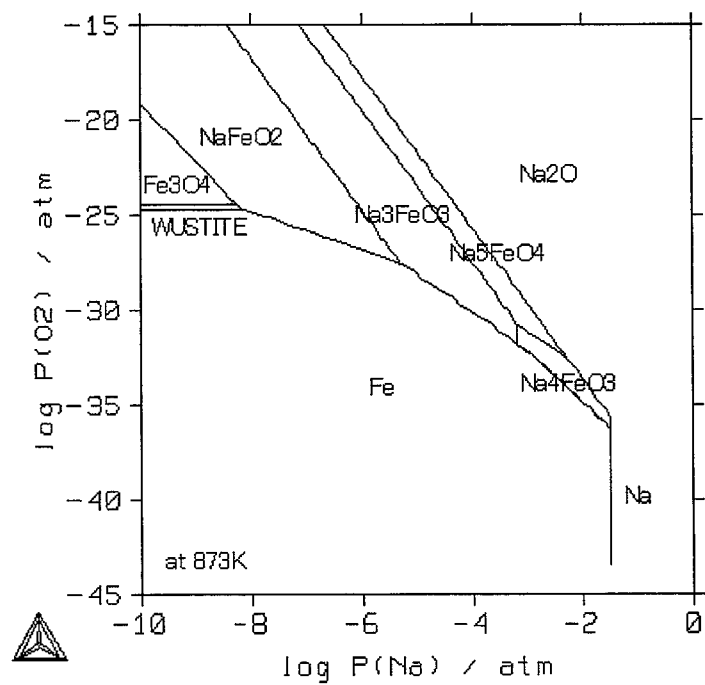


図 18 600℃における Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図

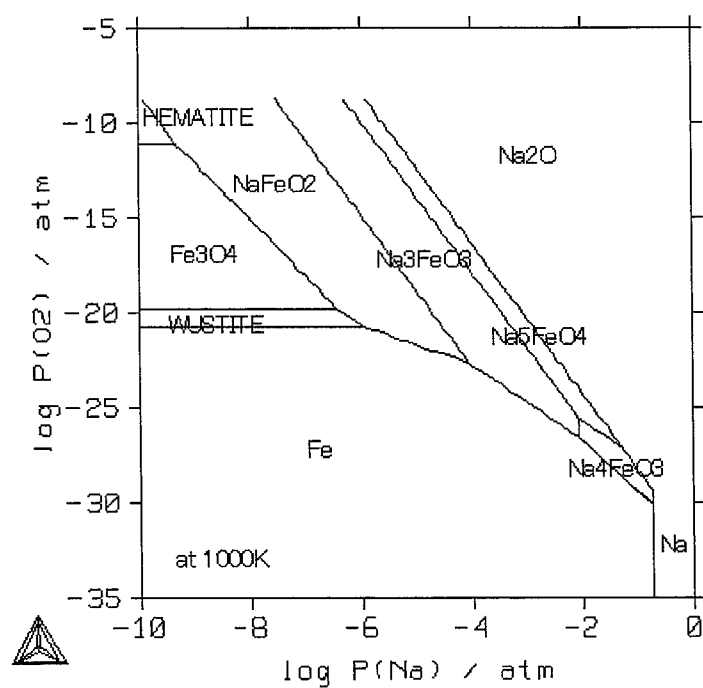
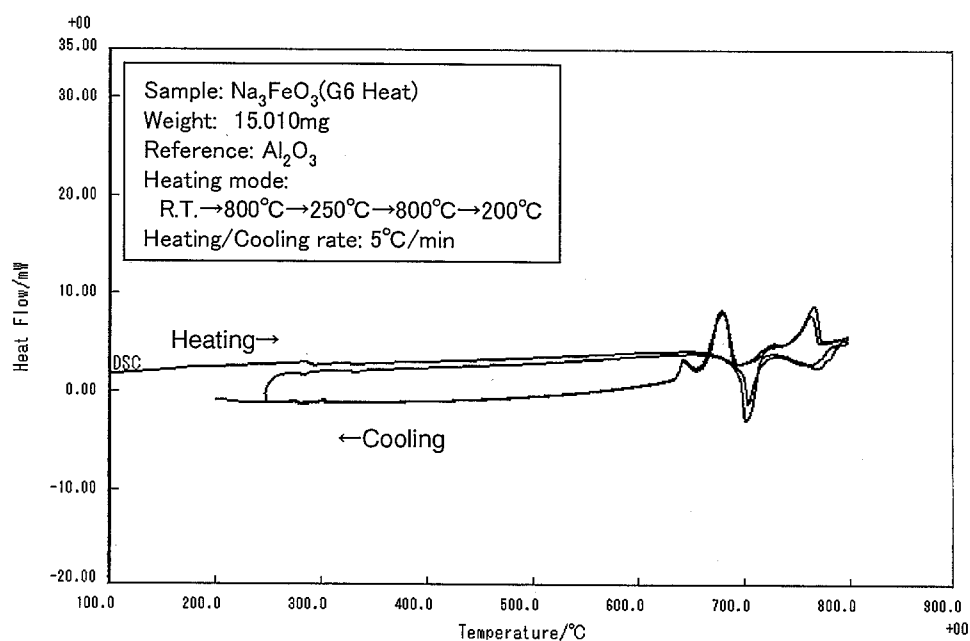
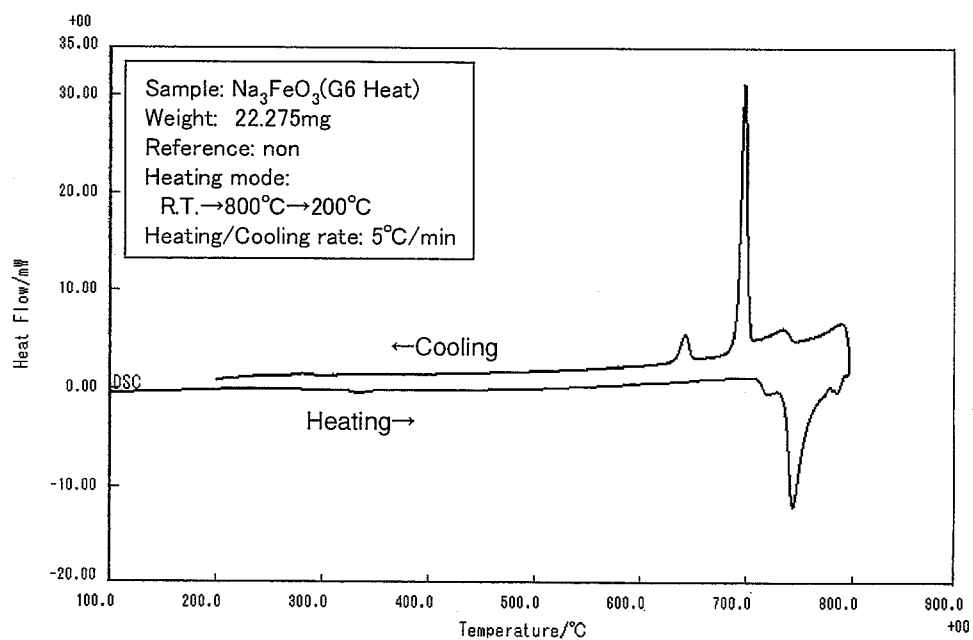


図 19 727℃における Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図

図 20 Na_3FeO_3 (ケース 313-1) の DSC 曲線図 21 Na_3FeO_3 (ケース 313-2) の DSC 曲線

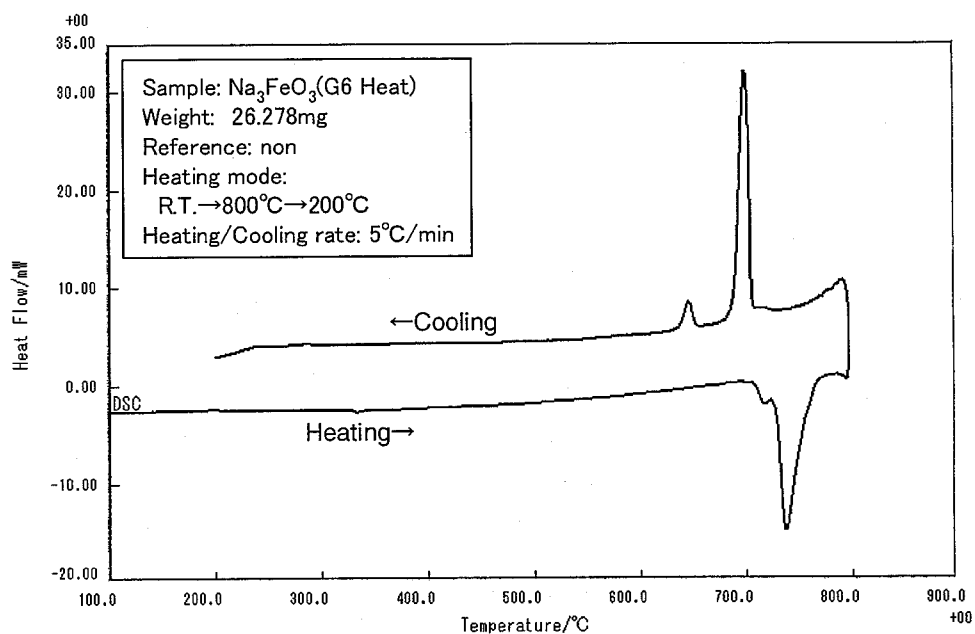
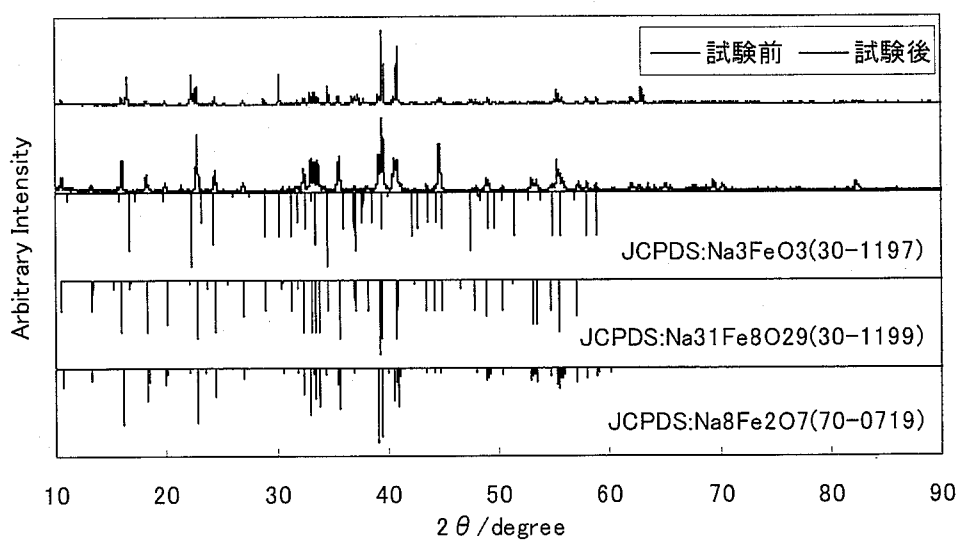
図 22 Na_3FeO_3 (ケース 313-3) の DSC 曲線

図 23 DSC 測定後のケース 313-1 試料の X 線回折結果

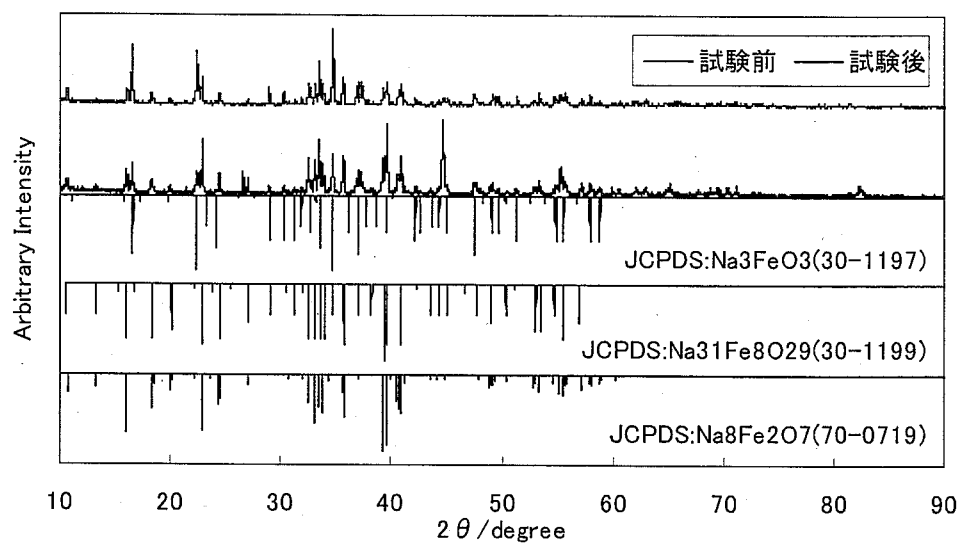


図 24 DSC 測定後のケース 313-2 試料の X 線回折結果

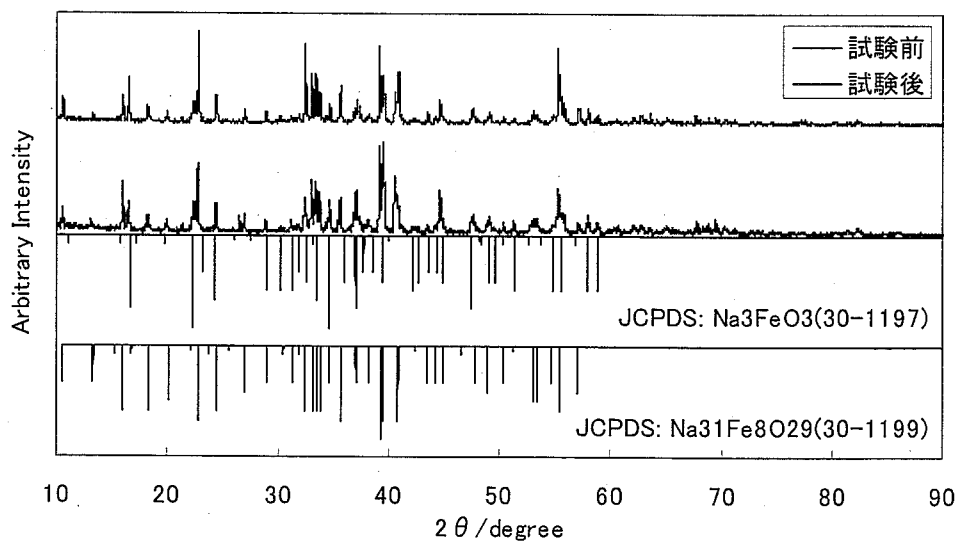


図 25 DSC 測定後のケース 313-3 試料の X 線回折結果

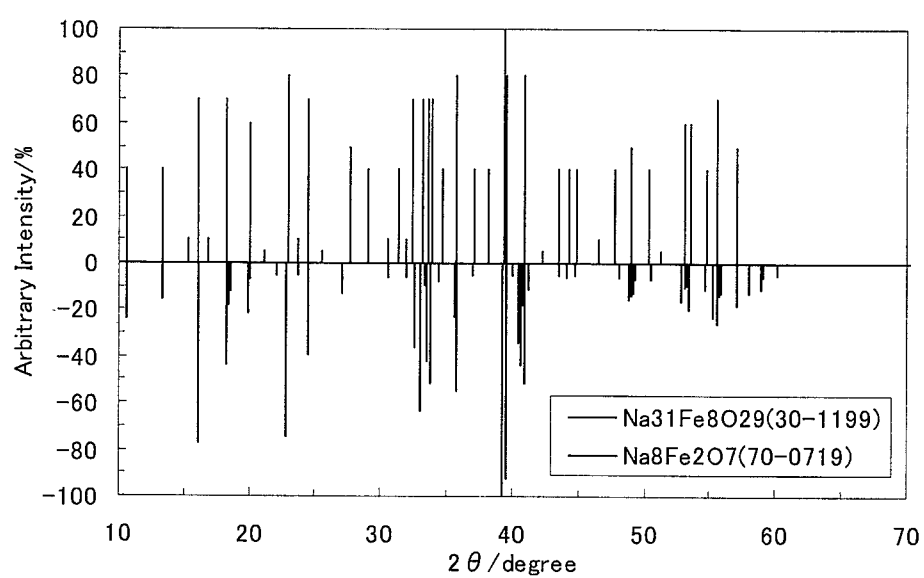


図 26 $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ および $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ の ICDD 粉末 X 線データの比較 (Cu ターゲットの場合)

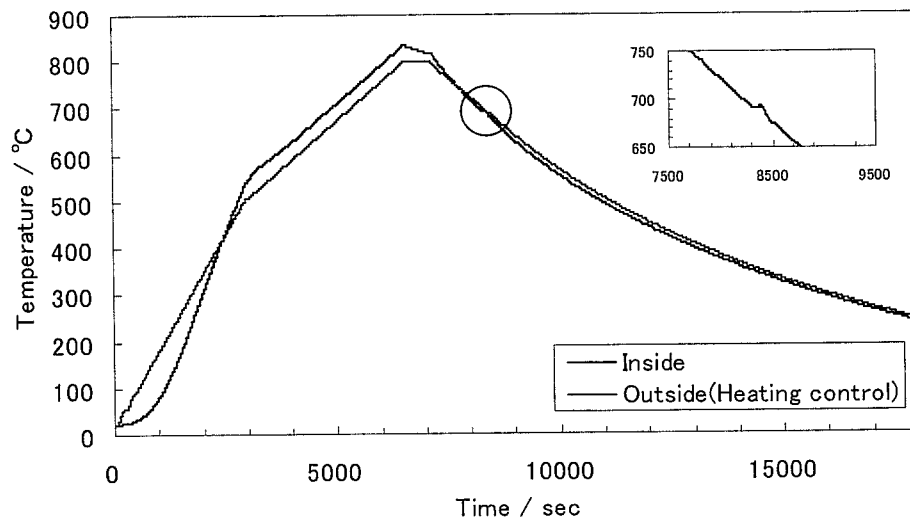


図 27 Na_3FeO_3 (ケース 313-MP1) の融点測定試験時の温度挙動

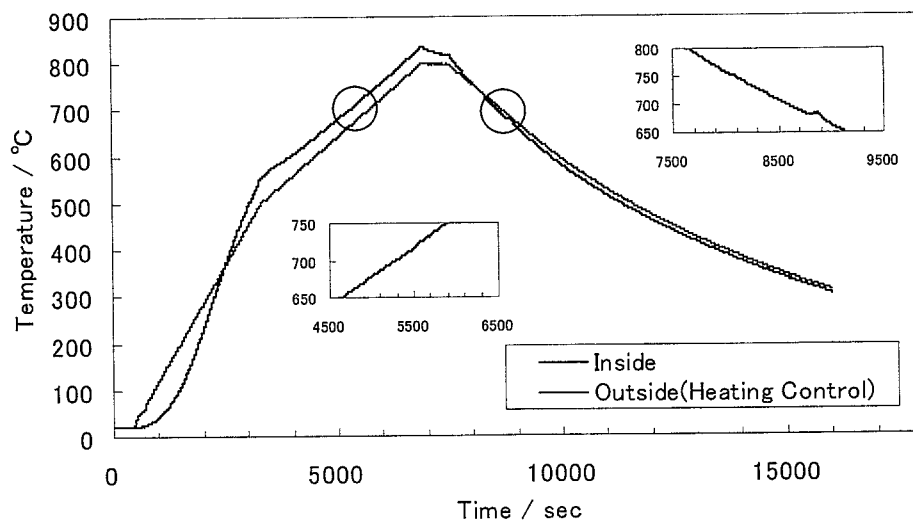


図 28 Na_3FeO_3 (ケース 313-MP2) の融点測定試験時の温度挙動

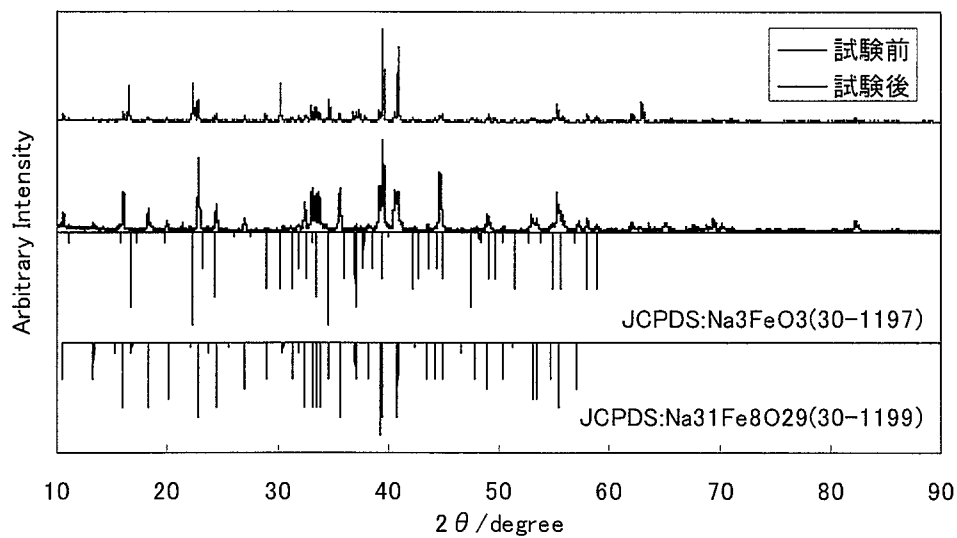


図 29 融点測定試験後のケース 313-MP1 試料の X 線回折結果

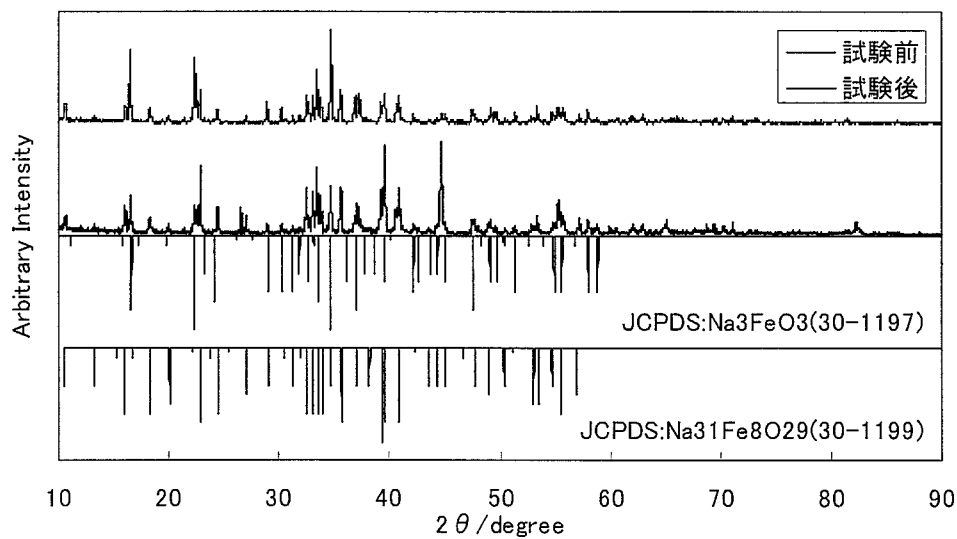


図 30 融点測定試験後のケース 313-MP2 試料の X 線回折結果

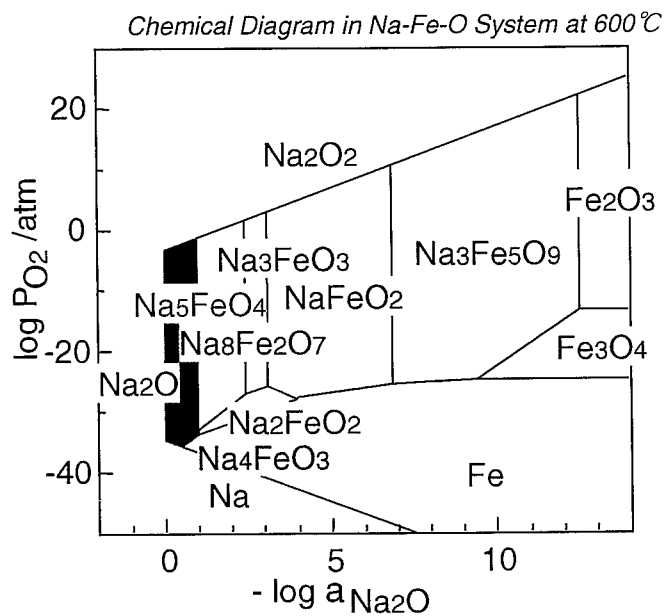


図 31 600°Cにおける Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図 (MALT-2 結果)

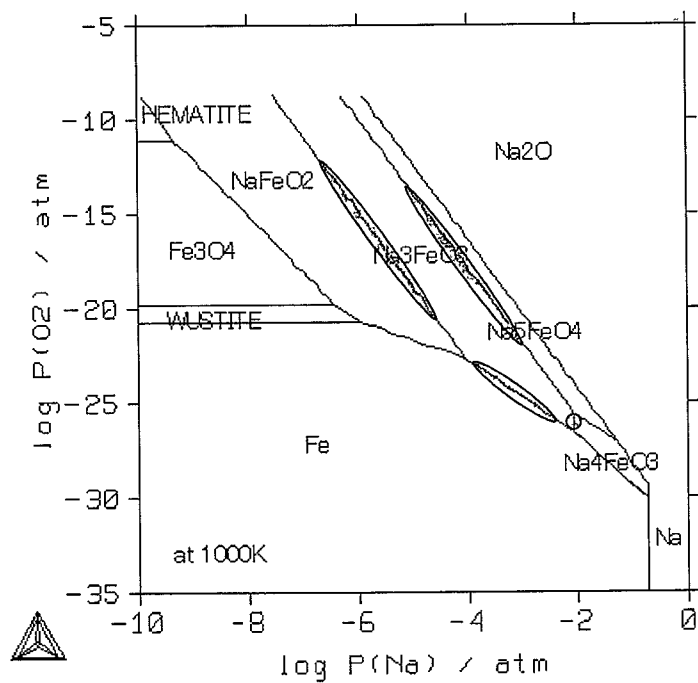


図 32 熱分析に供した Na-Fe-O 系化合物の調合環境