

液体金属中の酸素による金属界面反応素過程  
に関する基礎的研究

[先行基礎工学分野に関する成果報告書]

(研究報告)

2005年3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  
電話：029-282-1122（代表）  
ファックス：029-282-7980  
電子メール：jserv@jnc.go.jp

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)  
2005

## 液体金属中の酸素による金属界面反応素過程に関する基礎的研究 (研究報告)

大鳥範和\*、古川智弘\*\*

### 要 旨

高温の液体金属ナトリウムが大気中の酸素と反応して生成する溶融体と金属鉄との界面反応を調べる目的で、レーザーラマン分光法を用いて、過酸化ナトリウムによる金属鉄表面の腐食挙動を観察した。

その結果、 $\alpha$ -および $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ 、 $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ 、および $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ のラマンスペクトルのパターンに基づいて、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ がFeと接する界面系における833Kまでの腐食生成物は $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ と同定された。上記の結果がセル形状に依存せず、鉄表面全体に $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ が均一に生成していること、また $\text{Na}_2\text{O}_2$ に直接接触していないはずの鉄表面でも $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ が生成する事実に基づいて、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ がFeと接する界面系では、833Kまでの $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ を生成する腐食の初期反応の途中において不純物のNaOHによって一旦融体を生成し、金属表面を液体状態で拡散するという腐食のメカニズムが提示された。このメカニズムは、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ とFeそれぞれ粉末の均一混合物の腐食挙動についても適切に説明できることがわかった。DTA測定の結果から、573K以上で $\text{Na}_2\text{O}_2$ が $\text{Na}_2\text{O}$ やNaOHと比べ、鉄に対して特異的に強い腐食性を有することが明らかになった。

---

\* 大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究グループ 客員研究員  
(新潟大学大学院 自然科学研究科 自然構造科学専攻 助教授)

\*\* 大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究グループ

## Raman Study of Surface Reaction of Iron with Peroxide Ion in the Melts

Norikazu Ohtori\* and Tomohiro Furukawa\*\*

### Abstract

We have investigated corrosion reaction on surface of steel with  $\text{Na}_2\text{O}_2$  powder using in situ Raman spectroscopy. The obtained spectra showed corrosion reaction occurs under 833 K and the corrosion product was identified as  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ . A reaction mechanism for the corrosion based on the above results was presented that the system of  $\text{Fe} + \text{Na}_2\text{O}_2$  produces corrosive melt under 833 K so that it spreads over the surface and the corrosion products distribute homogeneously on the surface. The corrosion reaction in homogeneous powder mixture of Fe and  $\text{Na}_2\text{O}_2$  has also been investigated using Raman spectroscopy with the help of XRD and DTA methods. The corrosion products were identified as the double oxides whose compositions correspond to the stoichiometric ratio of Na to Fe in the starting materials, while the products from the surface reaction of steel with  $\text{Na}_2\text{O}_2$  tend to have a specified composition of  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ . The difference can reasonably be explained using the mechanism presented above. It was found from the DTA measurements that  $\text{Na}_2\text{O}_2$  has particularly strong corrosivity for iron, in contrast to  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{NaOH}$ .

---

\* Guest Scientist, Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center  
(Associate Professor, Graduate School of Science and Technology, Niigata University)

\*\* Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 研究開発の方法 .....	4
2.1 試料調製の方法 .....	4
2.2 ラマン分光実験の方法 .....	4
2.3 X線回折実験と熱分析実験の方法 .....	5
3. 研究開発の結果 .....	6
3.1 Fe-Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 固液界面系における腐食反応のラマン観察結果の再現性 .....	6
3.2 Fe-Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 固液界面系における腐食反応のその場ラマンスペクトル .....	6
3.3 Fe-Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 粉末混合系における腐食反応のその場ラマンスペクトル .....	6
3.4 Fe-Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 粉末混合系における腐食反応の熱分析 .....	7
3.5 紫外線レーザーの適用性 .....	7
4. 研究開発の考察 .....	8
5. おわりに .....	10
参考文献 .....	11

## 図 表 目 次

表1-1 供試試薬と金属およびセラミックス材料	12
表1-2 $\text{Na}_2\text{O}_2$ の化学組成	12
表1-3 JIS-G3101 SS400 の化学組成	12
表2 ラマン分光分析装置の仕様	13
表3 紫外線レーザーによるラマン散乱光の測定効率	13
図 2.2.1 高温試料観察容器	14
図 2.2.2 固液界面観察セルの概念図	15
図 2.2.3 坩堝型平底セルと凸底セル	15
図 2.2.4 温度校正の方法	16
図 2.2.5 温度校正の結果	17
図 3.1.1 平底セルを用いた、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ による Fe の界面腐食の観察結果の再現性	18
図 3.1.2 凸底セルを用いた、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ による Fe の界面腐食の観察結果の再現性	19
図 3.1.3 $\text{Na}_2\text{O}_2$ による Fe の界面腐食反応のその場ラマン観察の結果	20
図 3.1.4 高温での NaFe 複合酸化物のラマンスペクトルの比較	21
図 3.1.5 室温での NaFe 複合酸化物のラマンスペクトルの比較	22
図 3.1.6 $\text{Na}_2\text{O}_2$ と Fe の粉末混合物 (Na:Fe=3:1) の腐食反応のその場ラマン観察の結果	23
図 3.1.7 $\text{Na}_2\text{O}_2$ と Fe の粉末混合物 (Na:Fe=5:1) の腐食反応のその場ラマン観察の結果	24
図 3.1.8 $\text{Na}_2\text{O}_2$ と Fe の粉末混合物 (Na:Fe=3:1) の DTA 曲線	25
図 3.2.1 NaFe 複合酸化物のラマンスペクトルの温度依存性	26
図 3.2.2 NaFe 複合酸化物のラマンスペクトルの励起波長依存性	27

## 1. はじめに

高速増殖炉(FBR)を商業的に実用化するには、その安全性を確保して社会的な信頼性を得ることが必須条件であり、第一に2次冷却系で使用される熱媒体に関する危機管理を適正に行えるよう、その化学的および物理的性質を把握することが極めて重要である。金属ナトリウム(Na)は融点が低く、液体金属Naは、高い熱伝導率、低粘性、常圧下で液体としての広い温度領域、低比重、無酸素下での低腐食性、低コスト、などの工学的利点を有するため、FBRの熱媒体の第一候補として有望であるが、その原型炉「もんじゅ」における1995年の2次系Na漏えい漏洩事故以来、構造物との化学反応性に対する理解と対策が求められている。大気中にさらされた金属Naは酸素と燃焼反応を起こして酸化物や過酸化物を生成し燃焼熱を発生する。さらに大気中の水分と金属Naの直接反応、および水分と酸化物や過酸化物との反応によって水酸化物を生成すると共にやはり生成熱を発生する。同事故とその再現実験の報告(Ref.1-4)によれば、高温の金属Naが大気中に漏えいすると、水分や酸素と直接反応(燃焼)し、さらに高温の熔融体を形成して鉄などの金属に対して極めて強い腐食性を有し、鉄製の構造物に減肉等の重大な損傷を与えることがわかった。この強腐食性の熔融体は、ナトリウムの酸化物、過酸化物、水酸化物などから成ると推察され、鉄との反応によってNaFe複合酸化物等の腐食生成物を生じると考えられている。特に、水酸化物と過酸化物が共存するような熔融体中に鋼材が浸されると、過酸化物イオンによる激しい腐食を生じることが報告されている(Ref.5)。一方、Naの酸化物、過酸化物、あるいは水酸化物と鉄酸化物を化学量論比で粉末状態において均一に混ぜた混合物を、適切な雰囲気下で高温に保持すると、化学量論量に応じて種々の組成のNa鉄複合酸化物が生成することが知られている(Ref.6)。

上記の事故とその再現実験においては、反応後の堆積した生成物と鉄鋼材料界面を分析した結果に基づいて、各々熔融体中で反応に寄与している化学種とその反応機構が推察され、「もんじゅ」2次系ナトリウム漏えい事故や「ナトリウム漏洩燃焼実験-I」は「NaFe複合酸化型腐食」、「ナトリウム漏えい燃焼実験-II」は「熔融塩型腐食」と結論された(Ref.5)。しかしながら、実際の漏洩事故における腐食は界面反応であるから、このように現実の複雑な腐食生成物に基づいて得た腐食機構を確定するには、個々の化学種の界面での反応性に関する基礎的知見が必要不可欠である。また、反応というダイナミックスの観点からは、可能な限りその場観察的手法によって直接調べることが重要である。さらに、生成物の観点からは、上記の事故とその再現実験において検出された種々のNaFe複合酸化物等が、それぞれ腐食反応時の高温での相と組成を保持したものであることを確認づけることも重要である。しかしながら、界面のような局所的な情報を直接得る手段は限られる上、高温の腐食性の強い物質の観察は一般に困難なため、TG測定などの例(Ref.7-9)を除いて、Na化合物熔融体と鉄鋼材料との反応の直接的な観測結果に基づいた機構の検討例はほとんど存在しなかった。これは、特に

Na 化合物熔融体が化学的に活性であり腐食性が極めて高いため、反応に寄与する化学種を実験によって直接検出することが困難なためと推察される。

高温かつ高腐食性の熔融体の直接的な分析方法としては、レーザーラマン分光分析法(Laser Raman Spectroscopy, LRS)やX線回折法(X-ray Diffraction, XRD)が有望である。これらは共にスペクトルや回折パターンとの照合に基づく物質同定法として一般的に用いられる手法であるが、特にラマン分光法は、分子構造を有する化学種の同定に優れていることや、液体への適用や雰囲気制御が比較的容易であるためにより有効であると期待される。これまで、新材料研究グループでは前身の機器・構造安全工学グループ(以下「機安 Gr.」と略記する)以来、高温 Na 化合物熔融体中に存在する化学種をラマン分光法を用いて分析し、上記の腐食機構を支配する化学種を解明することを目的に、平成 9 年度から研究に着手してきた。平成 9 年度(Ref.10)から 10 年度(Ref.11)にわたり委託研究を実施し、高温での Na 化合物のラマン測定技術開発を行い、平成 9 年度末には機安 Gr.に「Na 化合物熔融体構造解析装置(ラマン分光分析装置)」を導入して、市販の試薬を用いて Na 化合物( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )や鉄酸化物( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等)、NaFe 複合酸化物  $\text{NaFeO}_2$  の基本的なラマンスペクトルデータの取得や、NaFe 複合酸化物生成系を模擬した試料を調製しラマンスペクトルの測定を行ってきた。さらに上記の研究成果をふまえて、平成 11 年から 13 年までの期間、先行基礎工学研究テーマ「高温高腐食性熔融体の構造解析に関する研究」(Refs.12)において、より現実的な腐食性熔融体として  $\text{NaOH}$  と  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の共存系について、また腐食生成物として  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ 、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  などの一連の NaFe 複合酸化物についてラマン分光法を適用した(Refs.13-14)。加えて、蛍光や高温での輻射光の低減や共鳴ラマン光の測定を念頭に紫外線レーザーによる分光システムを導入し、その適用可能性を調べた。それらの結果、 $\text{O}_2^{2-}$  のピークは、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  単成分系の場合には 873K までの温度範囲、 $\text{NaOH}$  溶媒中では 823K までの温度範囲でそれぞれ観測可能であり、この範囲で過酸化イオンはある程度安定に存在すると結論した。特に、 $\text{NaOH}$  溶媒中で  $\text{O}_2^{2-}$  の存在可能性を示せたことは、「熔融塩型腐食」の場合の機構の基礎を裏付ける有用な証拠と考えられる。一方、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 、 $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ 、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  の 573K までの特徴的なピークを得ることができ、ラマン分光分析法によってこれら一連の NaFe 複合酸化物について識別同定が可能であることがわかった。また、同研究においては、可視光レーザーによる分光システムを高温の NaFe 複合酸化物に適用する際に、明らかに通常のラマンスペクトルとは異なるノイズ様のパターンが観測され、その起源の解明と回避のために種々の試みが講じられたが、紫外線レーザー分光システムの代替的適用はその回避に一定の効果をもたらすことがわかった。

本報告書は、上記の成果を受けて平成 14 年度から開始した先行基礎工学研究テーマ「液体金属中の酸素による金属界面反応素過程に関する基礎的研究」における成果をまとめたものである。本研



究の目的は、これまでの一連の研究の最終段階として、ナトリウムの酸化物などによる鉄の高温腐食反応を *in situ* で観察し、腐食生成物の *in situ* 同定と腐食機構の解明を行うことである。このためにラマン分光法を用いて、高温での過酸化ナトリウムによる金属鉄表面の腐食反応を直接観察し、スペクトルに基づいて腐食生成物の同定を行うと共にその経時変化から腐食機構を考察した。

まず、金属表面の観察にあたって試料系と観察系の整合を図るため、適切な試料セルの形状を検討した。界面における不均一反応の可能性を考慮して、腐食生成物の均一性の観点からスペクトルの再現性を特に重点的に調べた。次いで、高温での過酸化ナトリウムによる鉄の腐食の初期反応を界面および均一混合系について、その場観察によって経時変化を明らかにし、腐食生成物を同定してダイナミクスを解明した。一連の化合物同定には、室温でのX線回折も援用した。また、腐食反応の温度依存性を知る目的で熱分析も行った。一方、紫外線レーザーの適用についてはノイズ低減効果など一定の有用性が以前に明らかにされたが、本研究の目的に供するには測定効率の観点からの評価が重要である。そこで、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  に対する測定効率を評価してその適用性を明らかにした。

## 2. 研究開発の方法

### 2.1 試料調製の方法

スペクトル測定に用いた試薬およびセル材料の化学的組成は表 1-1、2 及び 3 にまとめられているとおりで、試薬は NaOH を除いてそのまま用いて調製された。これらの試薬は空気中の水分などによる変質を防ぐため窒素ガス雰囲気(通常状態で露点  $-80^{\circ}\text{C}$ 、酸素濃度 1ppm 程度)のグローブボックス(以下「GB」)中で取扱われた。また、高温試料観察容器は予め GB 内で開放した状態で 673K に加熱して内部の断熱材などの脱水を図った。市販の NaOH は一般に不純物として  $\text{H}_2\text{O}$  を含んでいるので、予め使用前に脱水のため GB 内で開放系の電気炉中 773K 以上で 2 時間以上保持した。なお、表 1-2 に示された  $\text{Na}_2\text{O}_2$  試薬のメーカーによる化学組成の表示には記載がないが、通常  $\text{Na}_2\text{O}_2$  試薬中には不純物として  $\text{Na}_2\text{O}$  等の超酸化物が含まれていると考えられる。また、金属鉄製セルは表 1-3 に示した組成の鋼材から作製され、これは JIS-G3101 SS400 の規格を満たしているが、腐食試験後は洗浄と研磨によって内面の腐食生成物を除去して繰返し利用した。

### 2.2 ラマン分光実験の方法

本研究で用いた可視光および紫外線レーザーラマン分光システムについては既報(Refs.16-18)に詳しい。ここではその概要について述べる。高温での実験のため図 2.2.1 に示すような、小型電気抵抗加熱炉を内蔵した密閉型の高温試料観察容器を用いた。励起光源には Ar イオンレーザーを用いた。すなわち可視光では 488nm の発振線を用い、出力は NaFe 複合酸化物に対して 20mW とした以外は 500mW で測定した。また、紫外線では 351nm の発振線を用いて出力は最大の 250mW とした。測定時間はそれぞれ試料からの散乱強度によって 60 秒から 1200 秒の範囲で適宜決定した。

界面での腐食反応を観測するにあたって、試料セルの適切な形状について検討した。最初に、図 2.2.2(a)に示すような勾配を有する金属の平面と腐食性の液体部が接する形のセルを考案して気相、液相、固相が共存する 3 相界面でのラマンスペクトルの測定を試みたが、腐食反応の進行や壁面の這い上がりによる液量の減少、および熱膨張などによって液面高さが経時変化をおこすため、焦点位置を一定に保持して安定に観察することが困難であることがわかった。そこで、焦点位置を安定に保持することを最重要課題として、図 2.2.2(b)に示すような薄膜液層の形成を意図したより単純な坩堝型のセルを用いるにいたった。測定結果のセル形状依存性を調べるため、図 2.2.3 に示すような(a)平底型と(b)凸底型の 2 種類のセルを測定に供した。両方とも観察位置はセル底部中央であるが、平底型セルでは底部に配した粉末状の試料が融解してメニスカス状の液面を形成し、底面中央部に成り行きで液体の薄膜層が形成されることを期しているのに対して、凸底型セルでは凹部に粉末状の試料を配して、這い上がり(クリープ現象)による濡れによって一定の厚さの液体の薄膜層が形成されることを期し

ている。いずれのタイプのセルも、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  と金属鉄界面の腐食反応を調べる目的で、金属鉄(SS400) 基材から切削加工により作製した。寸法は共に内径が 10mm で、深さは平底型で 6.5mm、凸底型は 2mm とした。また凸底セルの場合、凸部の直径は 3mm で高さは 1mm とした。測定に使用したセルは洗浄後さらに腐食表面を研磨して再利用した。その際研磨後の表面についてラマンスペクトルを測定し、腐食生成物が残存していないことを確認した。

一方、後述するように、界面の腐食反応の結果を考察する上で化学量論量の反応を調べる必要が生じたため、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  と Fe の粉末混合物の高温での反応をラマン分光法で観測した。その際、その粉末混合物は金属 Zr 製の坩堝型セル(内径 10mm、深さ 12mm)内に半分程度充填されて測定に供された。

試料を保持したいずれの坩堝型セルも、窒素ガス雰囲気中の GB 内で高温試料観察容器(図 2.2.1) 中の加熱炉の中心にセットした。加熱炉は長さ 25mm の管状炉で、底部と側面は断熱材で保持され、上部は散乱光を観測するため集光レンズの立体角に適合した直径の石英窓を有する金属板で蓋をした。試料セルの上方から、上記の石英窓を通じて励起レーザー光を入射し、入射光に対して後方散乱の幾何配置において、加熱しながら石英窓を通じて散乱光を観察した。すなわち、試料表面の後方散乱スペクトルを測定した。

温度はセル外部の底面で検出して制御した。温度校正は、図 2.2.4 に示すように、凸底型の試料セルの内部底面に校正用熱電対の先端を溶接した場合と、平底型の試料セルに粉末の炭酸ナトリウムを半分程度入れてその上表面に 2-3mm 程度同熱電対の先端を挿入した場合の、2 通りで行って結果に差異がないことを確認した。これらの校正結果を図 2.2.5 に示す。なお、凸底セルの凸部と凹部で有意な差異が認められなかったため、校正結果はその平均値で示した。

### 2.3 X線回折実験と熱分析実験の方法

界面および粉末混合物の腐食反応の生成物について、ラマン測定後に室温で窒素ガス雰囲気の下、X 線回折計(RINT2500, Rigaku)を用いて測定し、得られた回折パターンを調べてラマン測定の結果と比較した。また、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  による鉄の腐食反応の開始温度を調べるため、化学量論的な粉末混合物について、室温から 673K までの昇温および降温過程で熱分析計(TG8110, Rigaku)を用いて測定を行った。すなわち、試料は粉末にした  $\text{Na}_2\text{O}_2$  と鉄粉末のモル比でそれぞれ Na:Fe=3:1 および 5:1 の混合物で、上記のグローブボックス中で調製されて気密型の銀製試料容器に封入された。

### 3. 研究開発の結果

#### 3.1 Fe-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 固液界面系における腐食反応のラマン観察結果の再現性

窒素雰囲気中で 833K における Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による金属 Fe セル表面の腐食生成物のラマンスペクトルについて、平底型及び凸底型セルを用いて繰返し測定した結果を図 3.1.1 と図 3.1.2 にそれぞれ示す。横軸νは波数を表わし表示単位は cm<sup>-1</sup>、縦軸は散乱強度を示して単位は任意であり、以下のすべてのスペクトル図において共通である。各測定は、試料調整から独立して行ったもので、各図における結果の比較は測定の再現性を示すものである。すなわち、各セルで再現性は十分に良好であり、しかも凸底セルと平底セルで得られたスペクトルに有意な差異はないことがわかる。このことは、結果がセル形状に依存せず、議論に耐える一般性を有していることを示している。したがって、本研究で用いた試料セルなどの測定条件は、高温での腐食生成物のその場同定とその結果の議論に有用であると言える。

#### 3.2 Fe-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 固液界面系における腐食反応のその場ラマンスペクトル

窒素雰囲気における 833K までの昇温過程で、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による鉄製平底セルの内部底面の腐食反応の進行をラマン分光法によってその場観察した結果を図 3.1.3 に示す。この図から 670K まではレーザーのプラズマ線や宇宙線ノイズ以外の目立ったピークは観測されず、鉄セル表面は金属状態を保持していると推察される。833K に昇温後のスペクトルを、図 3.1.4 に示した種々のナトリウム鉄複合酸化物の高温でのラマンスペクトルと比較すると、昇温直後では、Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub> もしくは Na<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub> に近いスペクトルの形状を示しているが、その後は明らかに Na<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> と同様のスペクトル形状を示すことがわかる。また、時間の経過と共に S/N 比が良くなっていることから腐食生成物が増加していることが推察される。以上の結果から、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が Fe と接する界面系における高温での腐食生成物は Na<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> と同定された。一方、室温に冷却後のスペクトルを、図 3.1.5 に示した種々のナトリウム鉄複合酸化物の室温でのラマンスペクトルと比較すると、Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub> と同様のスペクトル形状を示しており、変化が認められた。

#### 3.3 Fe-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 粉末混合系における腐食反応のその場ラマンスペクトル

窒素雰囲気における 833K までの昇温過程で、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と Fe それぞれ粉末の均一混合物 (Na:Fe=3:1 および 5:1) の腐食反応の進行に伴うスペクトルの経時変化を図 3.1.6 と図 3.1.7 にそれぞれ示す。図 3.1.6 によると、523K までは O<sub>2</sub><sup>2-</sup> イオンのピークが 700cm<sup>-1</sup> 以上に確認されるが、670K では観測されていない。それに代わって 650cm<sup>-1</sup> 付近に NaFe 複合酸化物と考えられるピークが観測され始め、833K では明確に Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub> に帰属できるパターンが得られた。これは化学量論量から考えて妥当な組成の複合酸化物が生成したことを示している。さらに、冷却後のスペクトルも高温でのそれと差

異がなかった。一方、XRD 測定の結果もラマンのそれと同様に試料の表面では  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  が主生成物であることを示したが、試料内部では  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  以外に  $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$  も混在していることがわかった。また、図 3.1.7 に示す  $\text{Na}:\text{Fe}=5:1$  の組成の混合物では、試料表面でやはり化学量論量比に一致した  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  の存在が示された。試料表面および内部には、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  以外の複合酸化物は検出されなかったが、未反応の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の存在が共に認められた。

### 3. 4 $\text{Fe}\cdot\text{Na}_2\text{O}_2$ 粉末混合系における腐食反応の熱分析

$\text{Na}_2\text{O}_2$  と  $\text{Fe}$  の粉末の均一混合物 ( $\text{Na}:\text{Fe}=3:1$ ) の DTA の結果を図 3.1.8 に示す。この図で、573K 以上で、 $\text{Na}_2\text{O}$  あるいは  $\text{NaOH}$  と  $\text{Fe}$  の混合物においては見られない不可逆的な発熱が観測されている。この発熱は、上記の腐食反応に対応すると考えられ、また、673K というそれほど高くない温度でも  $\text{Na}_2\text{O}_2$  が鉄に対して特異的に強い腐食性を有することを示している。

### 3. 5 紫外線レーザーの適用性

表 3 に紫外線レーザーによるラマン散乱光の測定効率を示す。表中の値は、それぞれの塩について 488nm での測定効率を 1 としたときの 351nm での効率を意味している。すなわち、炭酸塩では効率の低下は半分程度であるが、酸化物や超酸化物は 500 分の 1 程度で、過酸化物にいたっては 5000 分の 1 程度であることがわかる。したがって、ノイズを回避することはできても実用的な意味で過酸化物を含む系に紫外線レーザーを適用することは困難であると考えられる。

#### 4. 研究開発の考察

図 3.1.3 に示したスペクトルの温度変化は、セル表面と  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の粒表面のそれぞれに焦点を当てて観察した結果で差異はなかった。すなわち、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  の粒表面を観察した場合、747K 以下で過酸化イオンに由来するピークが  $700\text{-}800\text{cm}^{-1}$  領域に見いだされるが、833K では過酸化イオンのピークは消失し、図 3.1.3 と同様のナトリウム鉄複合酸化物のスペクトルが出現することがわかった。このことは、833K で、鉄に接する  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の物質量とは無関係に、鉄と  $\text{Na}_2\text{O}_2$  が反応して均一な腐食物が生成していることを示唆している。また平底型セルと凹凸型セルの間でスペクトルの温度変化に差異は見られず、さらに前節で示したように不均一な系にもかかわらずそれぞれのセルで観測結果の再現性は 80% 以上と良好であった。特に凸底型セルで、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  に直接接触していないはずの鉄表面で、平底型セルと同じ組成のナトリウム鉄複合酸化物が生成することは特筆すべき事実である。また、得られた結果がセル形状に依存しなかったことは、本研究で構築した界面反応の実験条件が特殊なものではなく、高温での  $\text{Na}_2\text{O}_2$  による Fe の一般的な界面腐食の環境を実現できていることを示している。再現性が良いことは、同一の腐食生成物が界面全体に均一に分布していることと、結果の一般性をさらに確証づけている。スペクトル測定と同じ実験条件で、モニターカメラで平底型セルの内底表面の昇温過程を観察したところ、833K で  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の粒が溶解するような挙動が目視で認められた。 $\text{Na}_2\text{O}_2$  の最近の研究からその融点は 873K 程度とされているので、これは不純物として含まれる NaOH やセル表面との相互作用の効果などに帰せられるが、この融体に含まれる  $\text{Na}_2\text{O}_2$  が Fe を腐食してさらに溶かし込み、Na-Fe-O に関する均一相を形成した可能性が考えられる。以上のことを総合して考えると、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  が Fe と接する界面系では、833K までの  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  を生成する腐食の初期反応の途中において一旦融体を生成し、金属表面を液体状態で拡散するという描像が得られる。このように考えると、腐食生成物がセル形状に依存しないこと、鉄に接する  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の物質量が均一ではない界面で均一な腐食物が生成すること、凸底型セルでの  $\text{Na}_2\text{O}_2$  に直接接触していないはずの鉄表面で同じ組成のナトリウム鉄複合酸化物が生成すること、などの予想外の結果を道理的に説明することが可能である。すなわち、鉄表面に生じた  $\text{Na}_2\text{O}_2$  に由来する融体は、ナトリウム対鉄の化学量論比において相当ナトリウムに富んだ状態にあつて、鉄とのさらなる反応の進行と共に  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  の組成比に到達すると共に固化したと推察される。恐らく 833K で観測した時間スケールでは、固体の鉄中を Na と O がさらに拡散して  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  や  $\text{NaFeO}_2$  などの低次の組成比の複合酸化物を生成するには不十分であったが、図 3.1.3 に示した結果は冷却までの間にそのような反応が一部進行したことを示唆している。

$\text{Na}_2\text{O}_2$  と Fe それぞれ粉末の均一混合物の腐食反応の進行に伴うスペクトルの経時変化を、界面反応でのメカニズムをもって解釈すると、Na:Fe=3:1 の組成比の混合物では、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  の組成比に到達した後も表面積の大きい粉末状態の鉄と固相反応が進行するものの、完全には  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  に至らず、一

部は  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  と  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  の中間組成である  $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$  にとどまったと考えられる。これに対して  $\text{Na}:\text{Fe}=5:1$  の組成比の混合物では、速やかに  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  の組成比の比較的均一な複合酸化物に到達したと考えられる。また  $\text{Na}_2\text{O}_2$  と  $\text{Fe}$  の粉末の均一混合物 DTA の結果は、833K というそれほど高くない温度でも  $\text{Na}_2\text{O}_2$  が鉄に対して特異的に強い腐食性を有することを示している。

## 5. おわりに

$\alpha$ -および  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ 、 $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ 、および  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  のラマンスペクトルのパターンに基づいて、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  による鉄平底セル底部表面の界面腐食反応をラマン分光法で調べた結果、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  が Fe と接する界面系における 833K までの腐食生成物は  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  と同定された。上記の結果がセル形状に依存せず、鉄表面全体に  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  が均一に生成していること、また  $\text{Na}_2\text{O}_2$  に直接接触していないはずの鉄表面でも  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  が生成する事実に基づいて、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  が Fe と接する界面系では、833K までの  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  を生成する腐食の初期反応の途中において不純物の NaOH によって一旦融体を生成し、金属表面を液体状態で拡散するという腐食のメカニズムが提示された。このメカニズムは、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  と Fe それぞれ粉末の均一混合物の腐食挙動についても適切に説明できることがわかった。DTA 測定の結果から、573K 以上で  $\text{Na}_2\text{O}_2$  が  $\text{Na}_2\text{O}$  や NaOH と比べ、鉄に対して特異的に強い腐食性を有することが明らかになった。

一方、紫外線レーザーによるラマン散乱光の測定効率を調べた結果、ノイズ回避に対する有効性は認められるものの、実用的な意味で過酸化物を含む系に紫外線レーザーを適用することは困難であると結論した。



## 参考文献

- 1) “40%出力試験中における2次冷却系ナトリウム漏えい事故について(第4報報告書)”, 動力炉・核燃料開発事業団 (1996)
- 2) 川田耕嗣他: “もんじゅナトリウム漏えい事故の原因究明—ナトリウム漏えい燃焼実験—I—”, PNC TN9410 97-036 (1997)
- 3) 内山尚基他: “もんじゅナトリウム漏えい事故の原因究明—ナトリウム漏えい燃焼実験—II—”, PNC TN9410 97-051 (1997)
- 4) 青砥紀身、平川康、黒田哲宏: “ナトリウム漏えい燃焼実験II報告書—ライナ材料分析結果—”, PNC TN9410 97-055 (1996)
- 5) 青砥紀身: “大気中ナトリウム漏洩流下部における鉄系材料の腐食機構”, 動燃技報 No.103, pp.35-45 (1997)
- 6) J. Huang, T. Furukawa, and K. Aoto, *Thermochim. Acta*, **405**, 67 (2003)
- 7) K. Ota, S. Mitsushima, N. Hattori, and N. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1855 (2002)
- 8) T. Furukawa, and K. Aoto, *TRANSACTIONS of the American Nuclear Soc.*, **88**, 422 (2003)
- 9) T. Furukawa, E. Yoshida, Y. Nagae, and K. Aoto, *Proc. of the Symposium on High Temperature Corrosion and Material Chemistry, The Electrochemical Soc.*, **98-9**, 312 (1998)
- 10) 大鳥範和、梅咲則正: “Na化合物高温溶融体の化学種分析に関する基礎的研究”, (動燃事業団研究委託内容報告書)、PNC TJ9642 98-001 (1998)
- 11) 大鳥範和、梅咲則正: “Na化合物高温溶融体の化学種分析に関する基礎的研究(その2)”, (サイクル機構 研究委託内容報告書)、JNC TJ9400 2001-002 (1999)
- 12) 大鳥範和、上野文義: “高温高腐食性溶融体の構造解析に関する研究”, JNC TN9400 2002-012 (2002)
- 13) 大鳥範和、上野文義、青砥紀身: “ラマン分光法による高温化でのナトリウム鉄複合酸化物の分析(1)”, 日本原子力学会 2000年春の年会、K52、p.1084 (2000)
- 14) N. Ohtori, N. Umesaki, F. Ueno and K. Aoto: “Raman Study of  $\text{Na}_2\text{O}_2$  at High Temperature”, Presented at the poster session on *The 18th EUCHEM Conference on Molten Salts*, Karrebæksminde, Denmark, August, 2000

表 1-1 供試試薬およびセル材質の純度

試薬名/セルの種類	化学式	純度	製造会社
水酸化ナトリウム	NaOH	99%	MERCK (独国)
過酸化ナトリウム	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	95%	MERCK (独国)
鉄(粉末)	Fe	99.9%	レアメタリック
ジルコニウムセル	Zr	99.2%	ニラコ
アルミナセル	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.6%	ニッカトー
ニッケルセル	Ni	99+%	ニラコ

表 1-2 供試試薬 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の化学組成

成分	含有量
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	min.95%
Cl	max.0.002%
PO <sub>4</sub>	max.0.0005%
SO <sub>4</sub>	max.0.001%
N	max.0.003%
Pb	max.0.002%
Al	max.0.001%
Fe	max.0.002%

表 1-3 鉄セルの化学組成

(%)					
C	Si	Mn	P	S	Fe
0.16	0.15	0.72	0.008	0.05	bal

表 2 ラマン分光分析装置の仕様

機 器	仕 様
可視光レーザー発振器	形式: NEC 製 GLG2165 型アルゴンガスレーザー 2W タイプ 発振波長: 514.5nm(800mW)、488nm(700mW)、他 発振モード: 横方向単一 (TEM <sub>00</sub> ) ビーム直径 (1/e <sup>2</sup> の点): 約 1.2mm φ
紫外光&可視光レーザー発振器	形式: スペクトラ・フィジックス製 BeamLok2065-5S 型 アルゴンガスレーザー 発振波長: 紫外: 365.1&365.4nm (≧0.17W)、363.8nm (≧0.17W) 可視: 488nm(1.5W)、514.5nm(2.0W) 発振モード: 横方向単一 (TEM <sub>00</sub> ) ビーム直径 (1/e <sup>2</sup> の点): 約 1.7mm φ
分光器	形式: JOBIN-YVON 製 RAMANOR T64000 型 トリプルモノクロメーター 焦点距離: 640mm (全三段) グレーティング: 1800gr/mm PAC コーティング
CCD 検出器	形式: Instruments S.A. Inc. 製 SPECTRUM-ONE 液体窒素冷却型 CCD チップ: 1024×256 pixels または 2000×800 pixels 紫外用コーティング付
ソフトウェア	形式: DILOR S.A. 製 LabSpec v3.01 (Windows98SE)

表 3 紫外線レーザーによるラマン散乱光の測定効率

	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	KO <sub>2</sub>
効率	0.5	0.0002	0.003	0.002

それぞれ 488nm での測定効率を 1 としたときの 351nm での効率

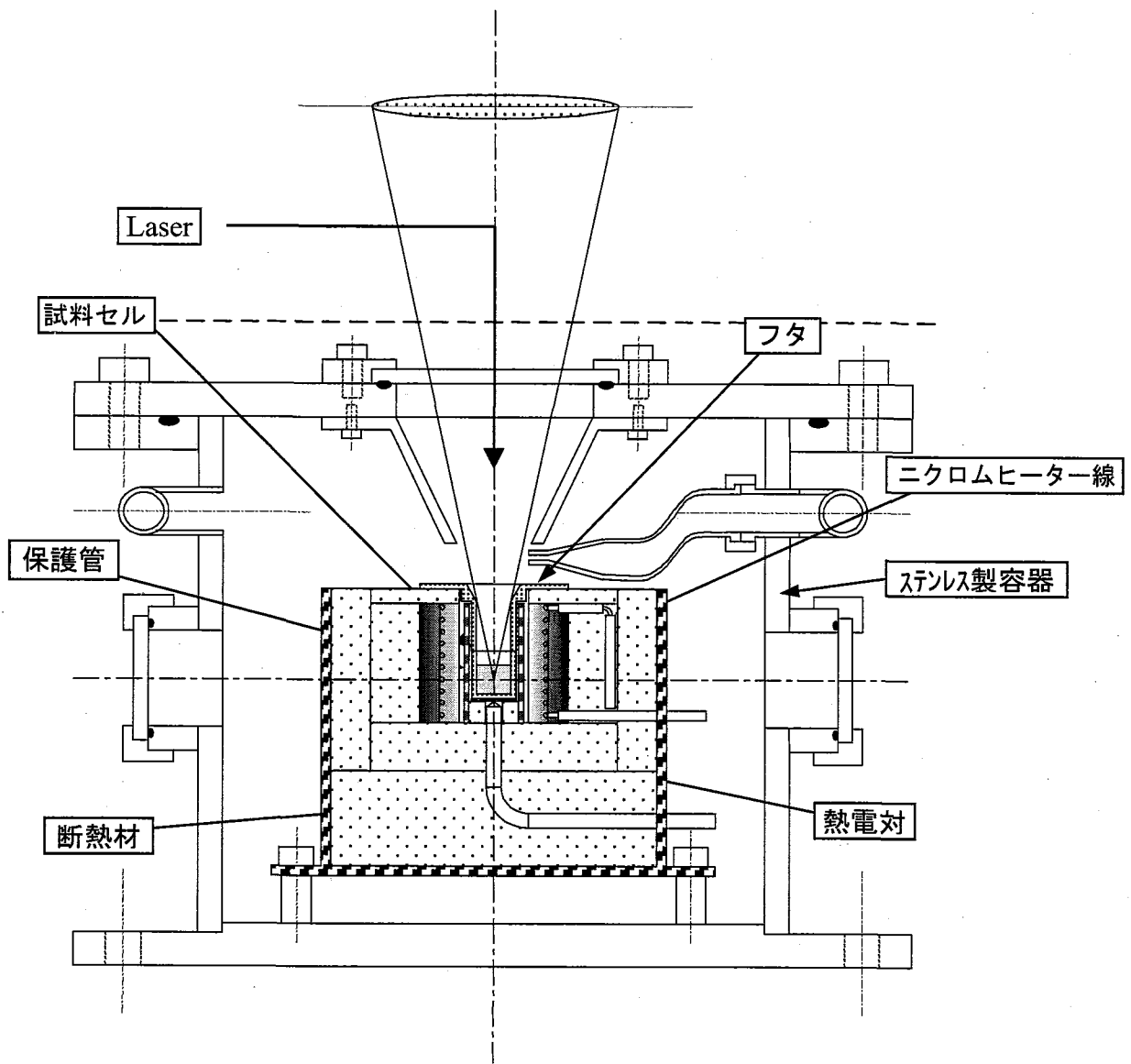
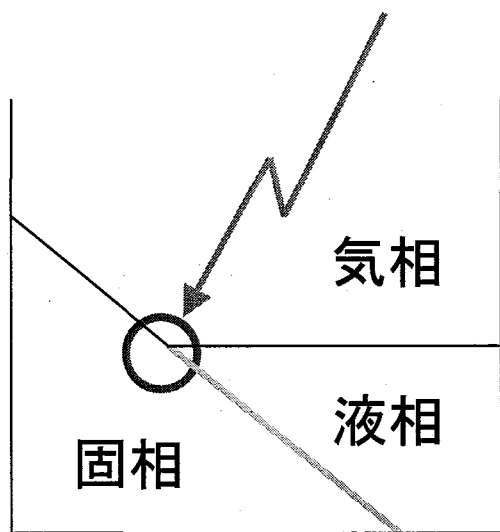
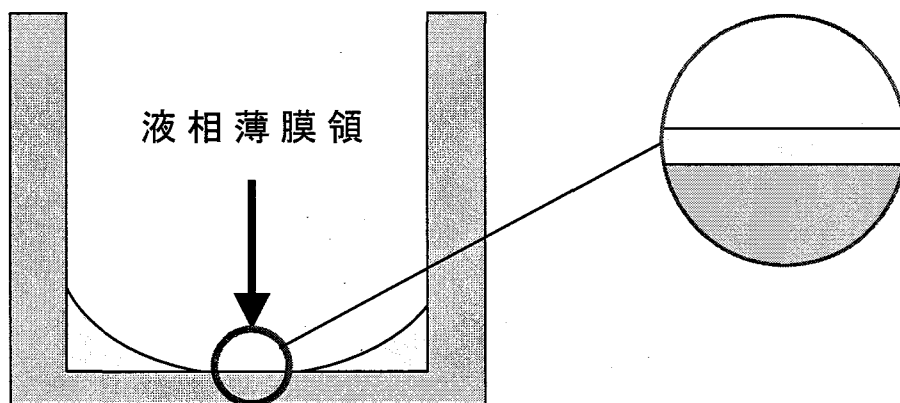


図 2.2.1 高温試料観察容器

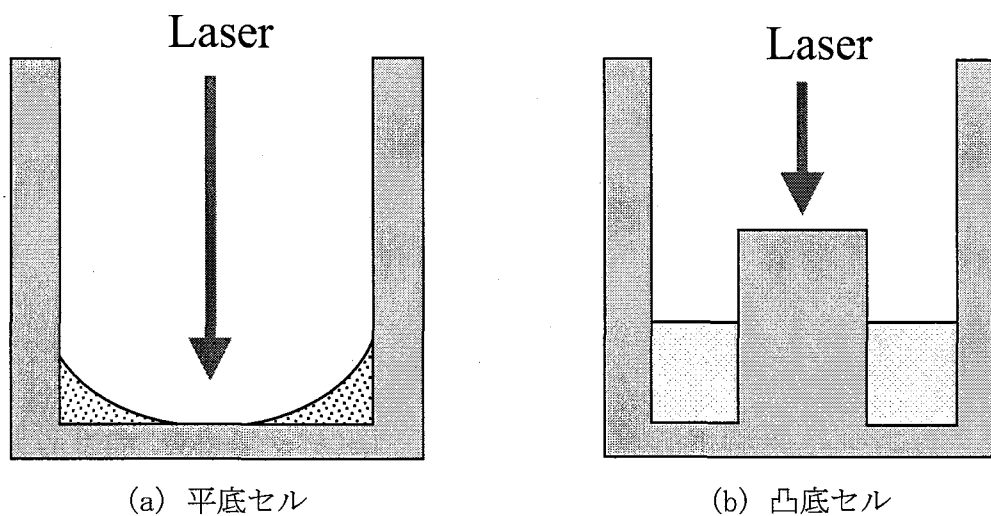


(a) 3相界面



(b) 2相界面

図 2.2.2 固液界面観察セルの概念



(a) 平底セル

(b) 凸底セル

図 2.2.3 坩堝型平底セルと凸底セル

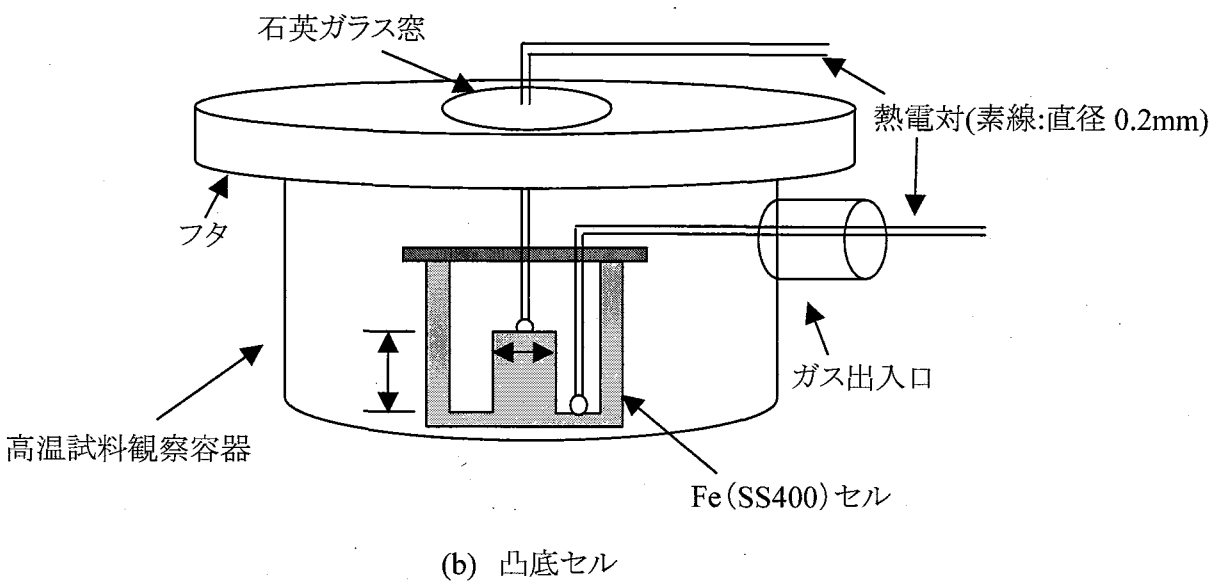
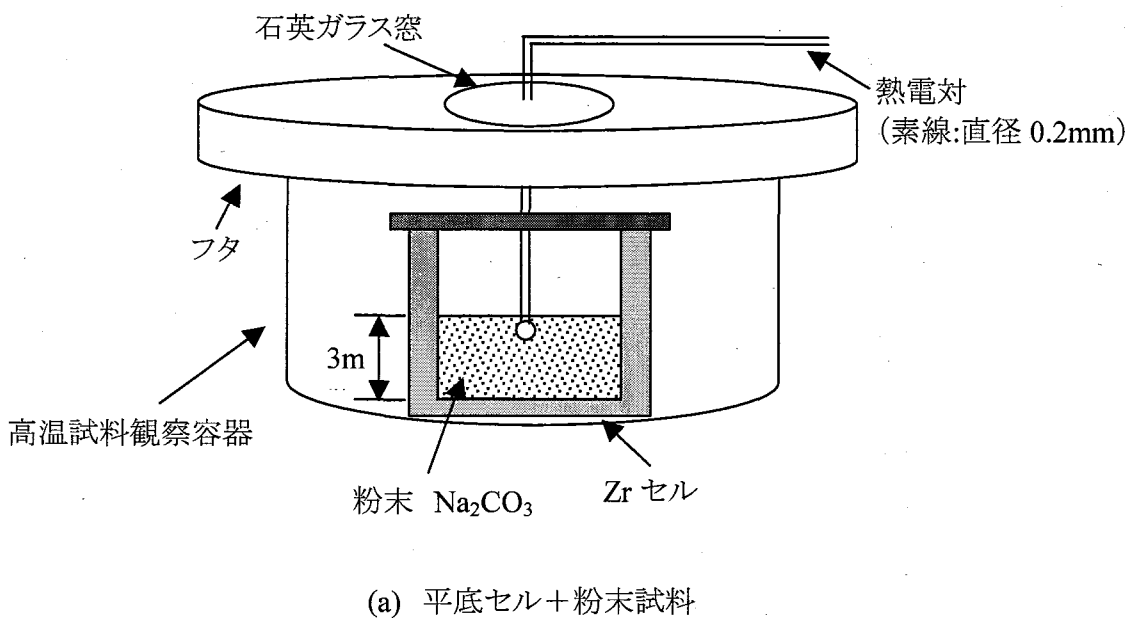


図 2.2.4 温度校正の方法

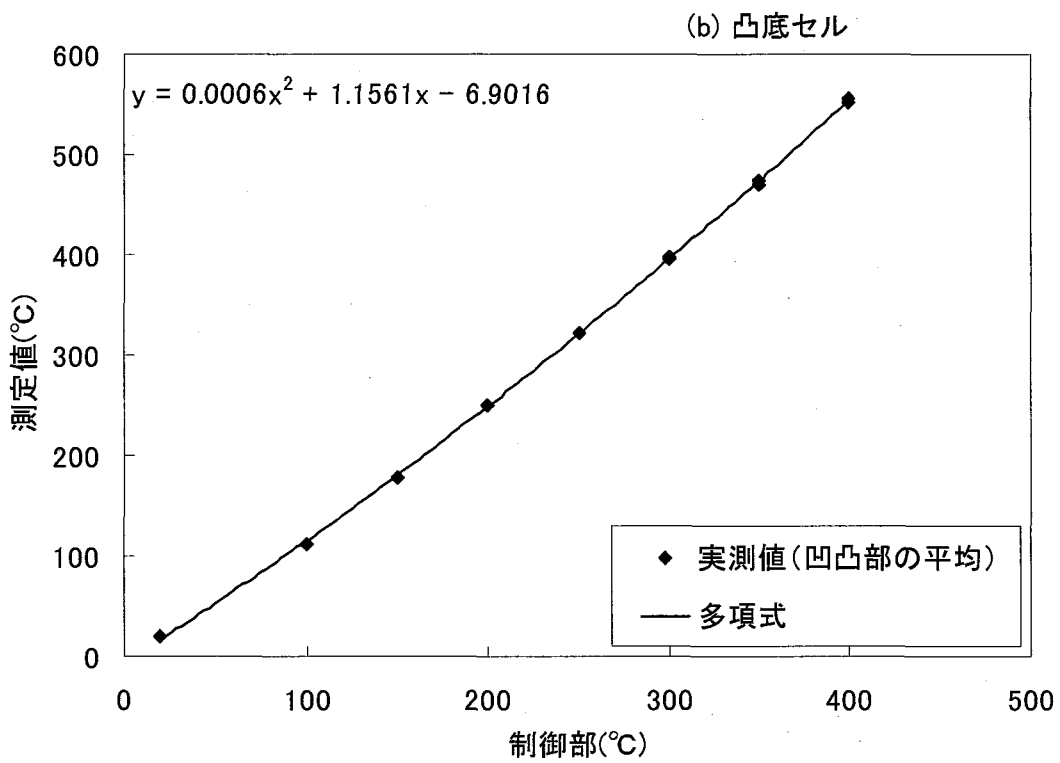
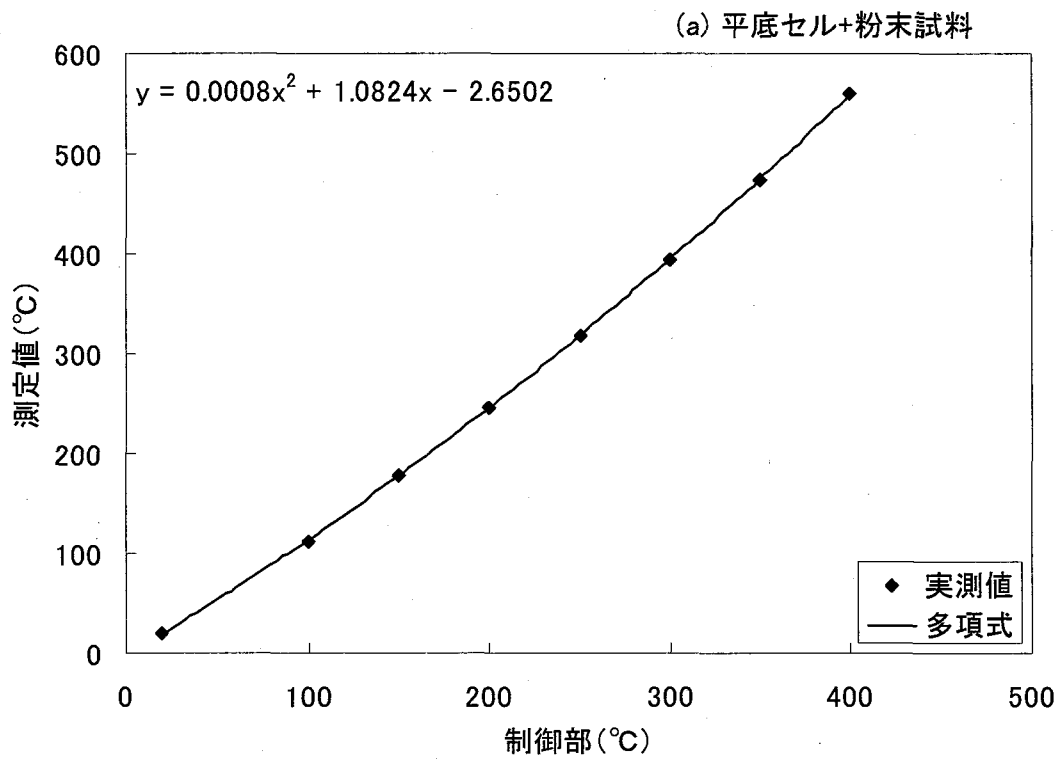


図 2.2.5 温度校正の結果

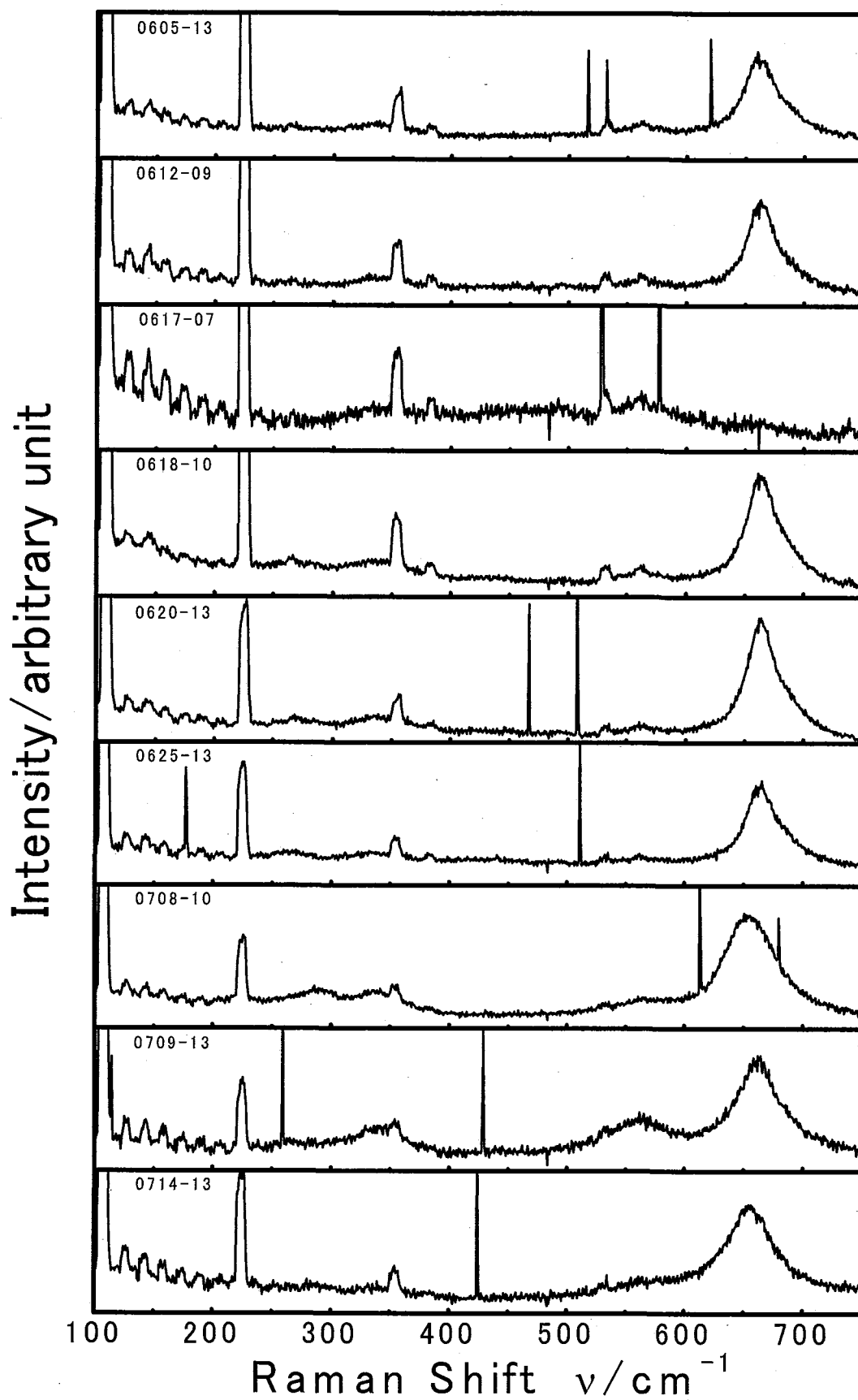


図 3.1.1 平底セルを用いた、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ によるFeの界面腐食の観察結果の再現性



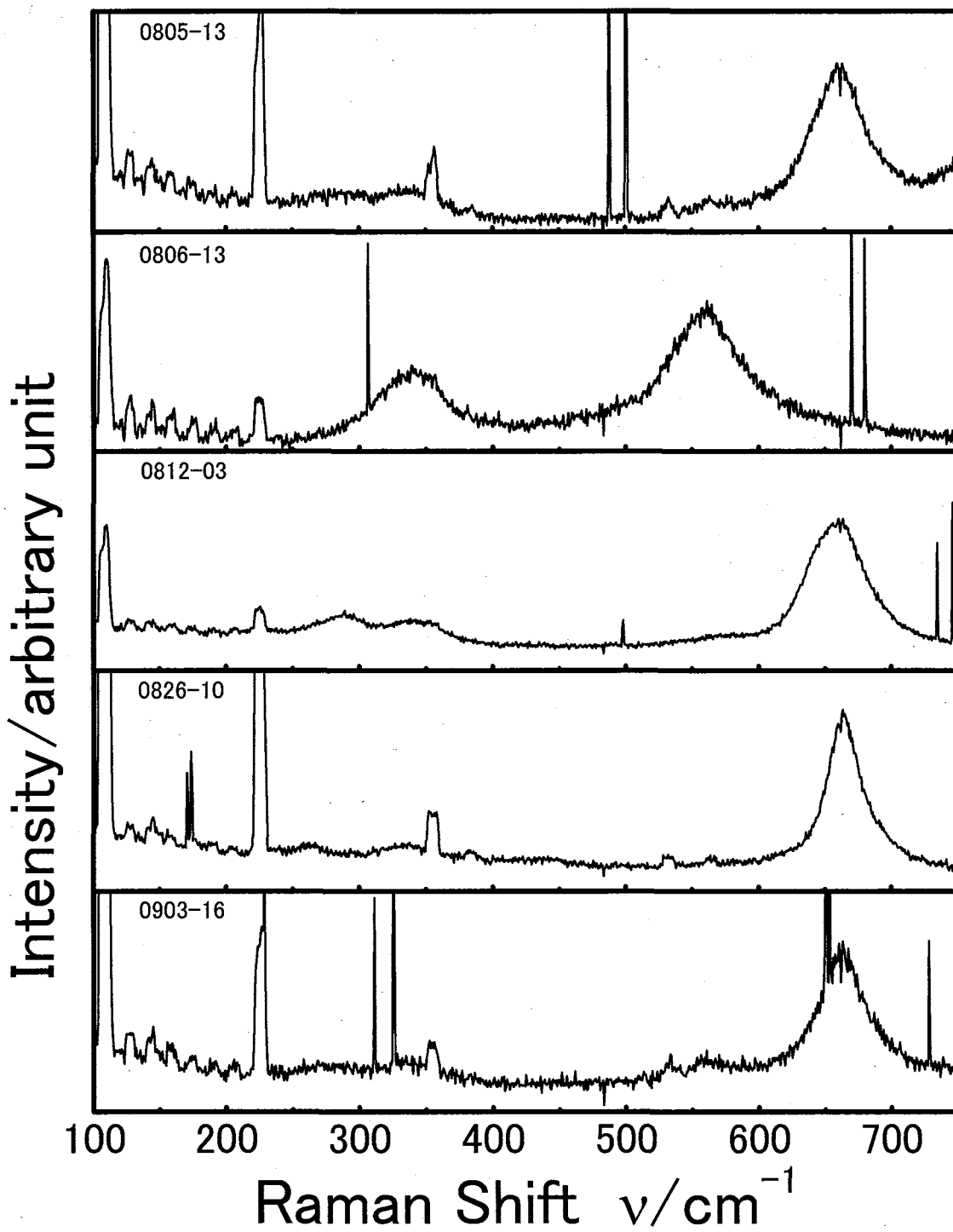


図 3.1.2 凸底セルを用いた、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ によるFeの界面腐食の観察結果の再現性

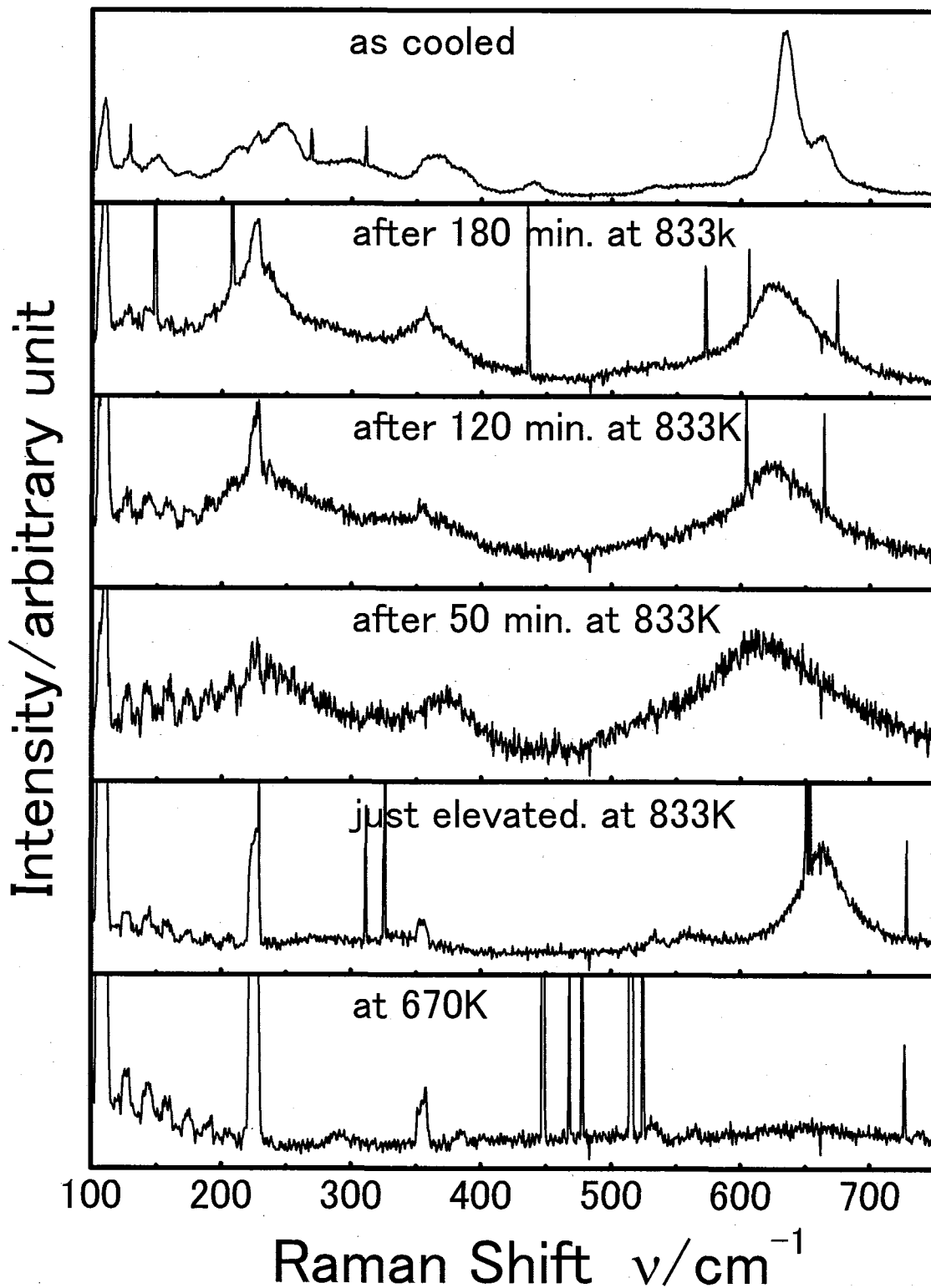


図 3.1.3  $\text{Na}_2\text{O}_2$  による Fe の界面腐食反応のその場ラマン観察の結果

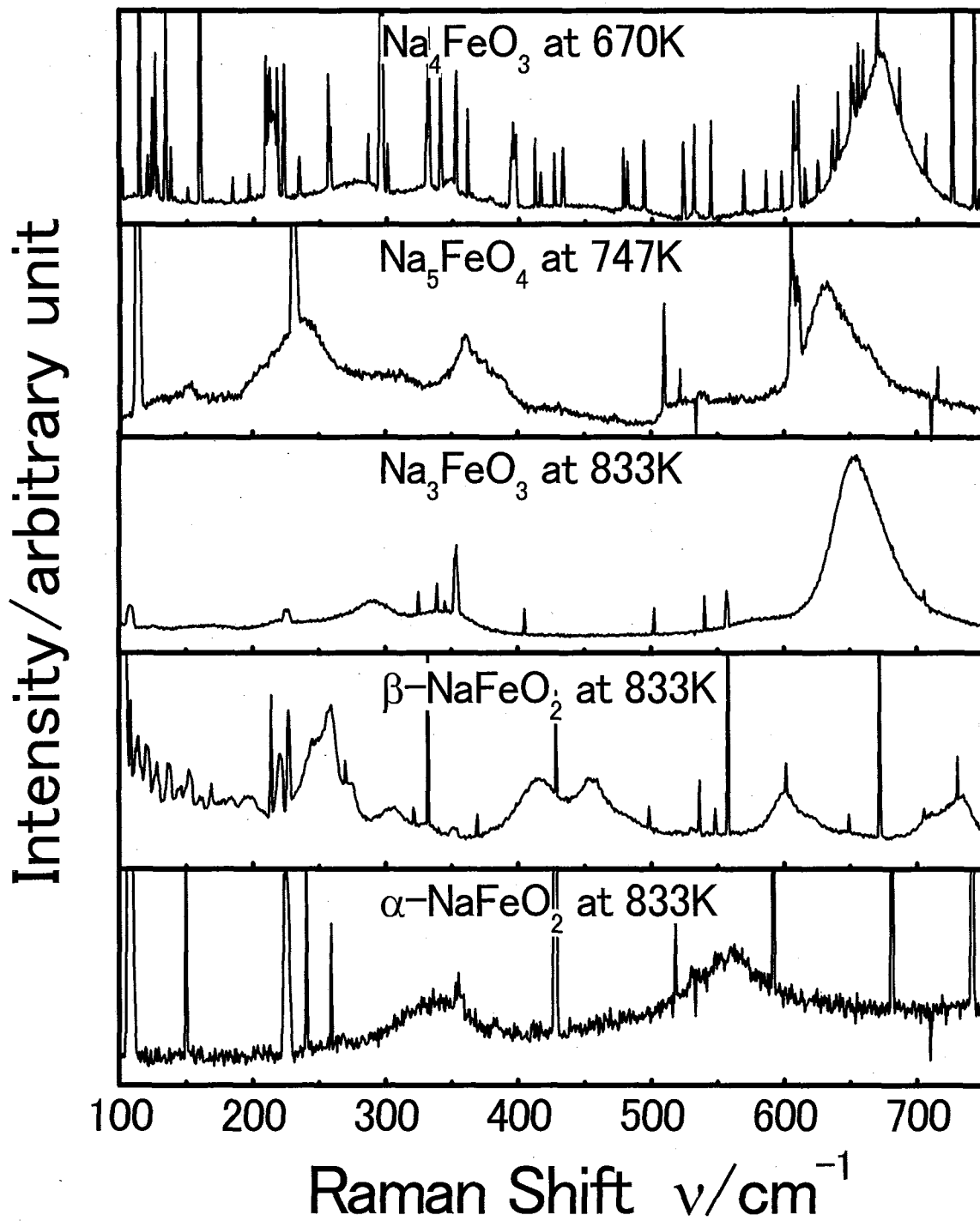


図 3.1.4 高温での NaFe 複合酸化物のラマンスペクトルの比較

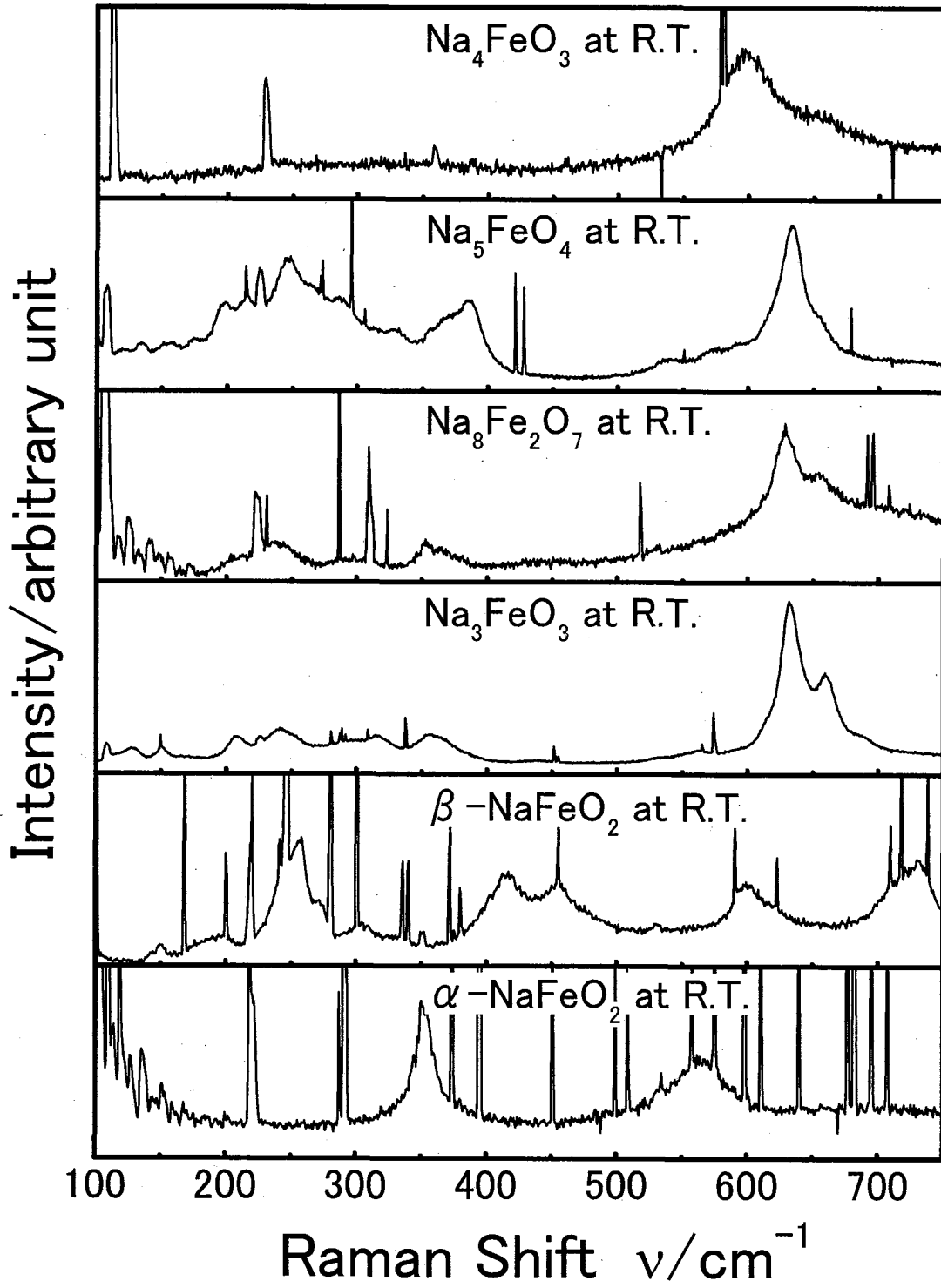


図 3.1.5 室温での NaFe 複合酸化物のラマンスペクトルの比較

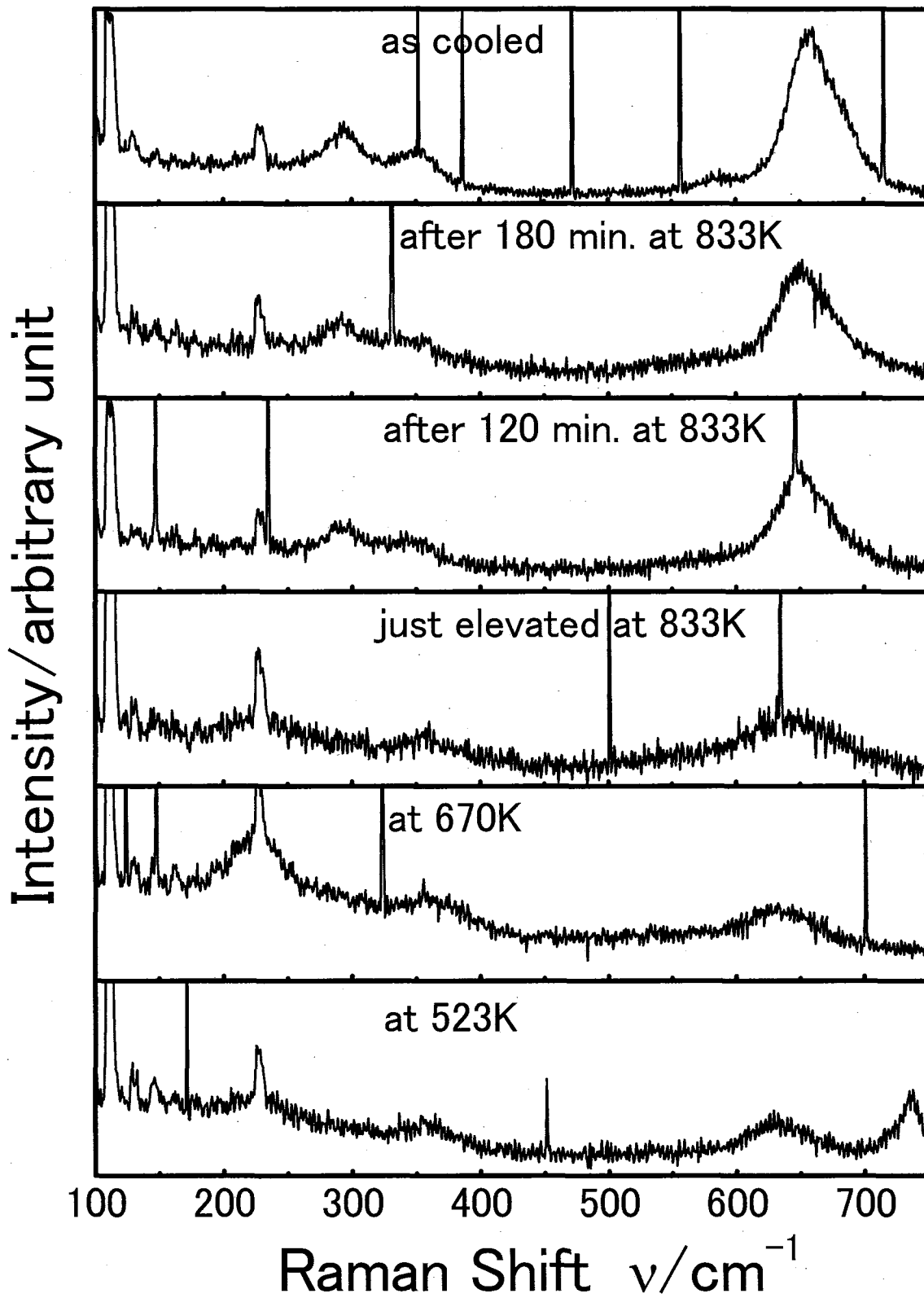


図 3.1.6  $\text{Na}_2\text{O}_2$  と Fe の粉末混合物 (Na:Fe=3:1) の腐食反応のその場ラマン観察の結果

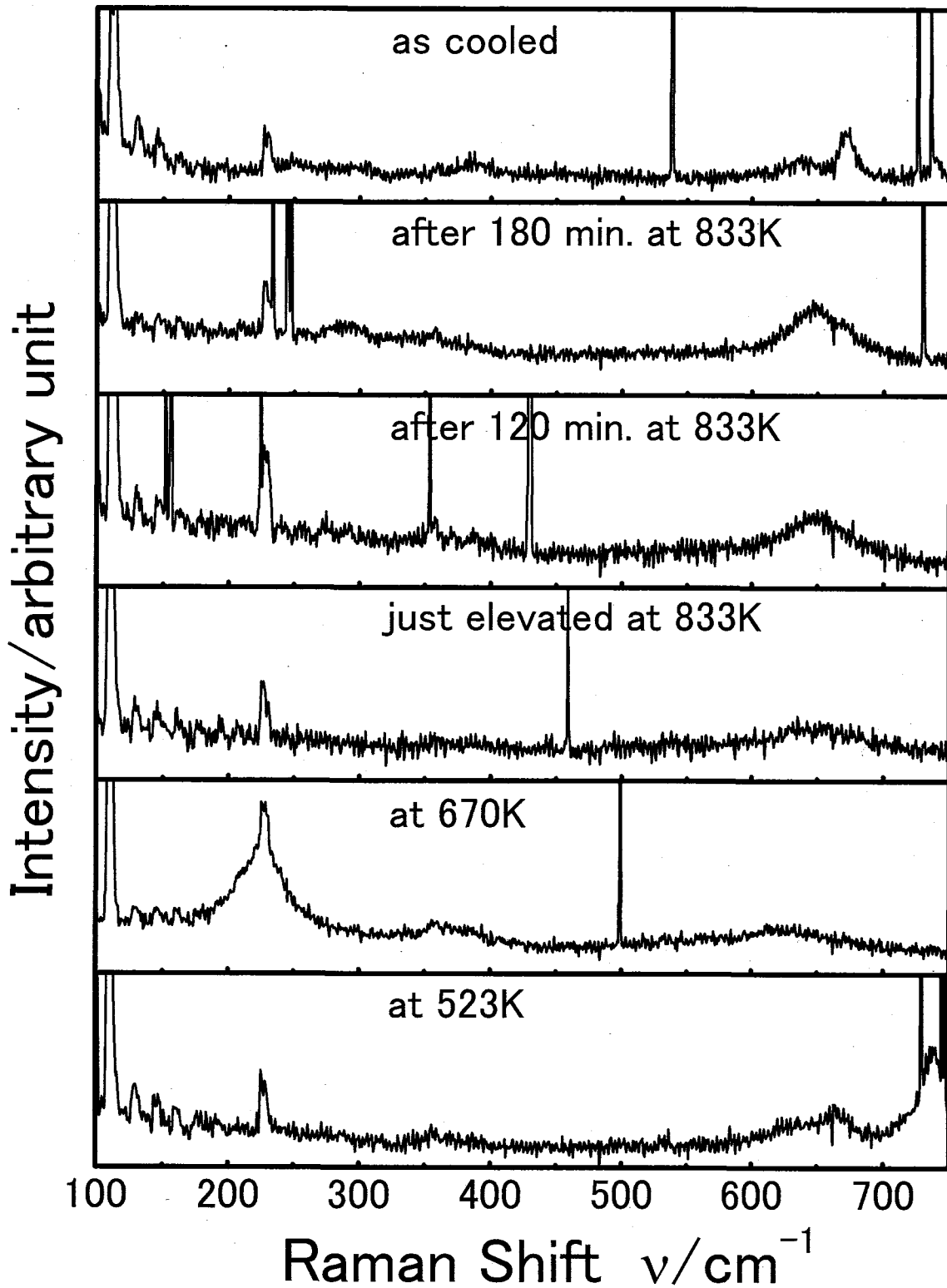


図 3.1.7  $\text{Na}_2\text{O}_2$  と Fe の粉末混合物 (Na:Fe=5:1) の腐食反応のその場ラマン観察の結果

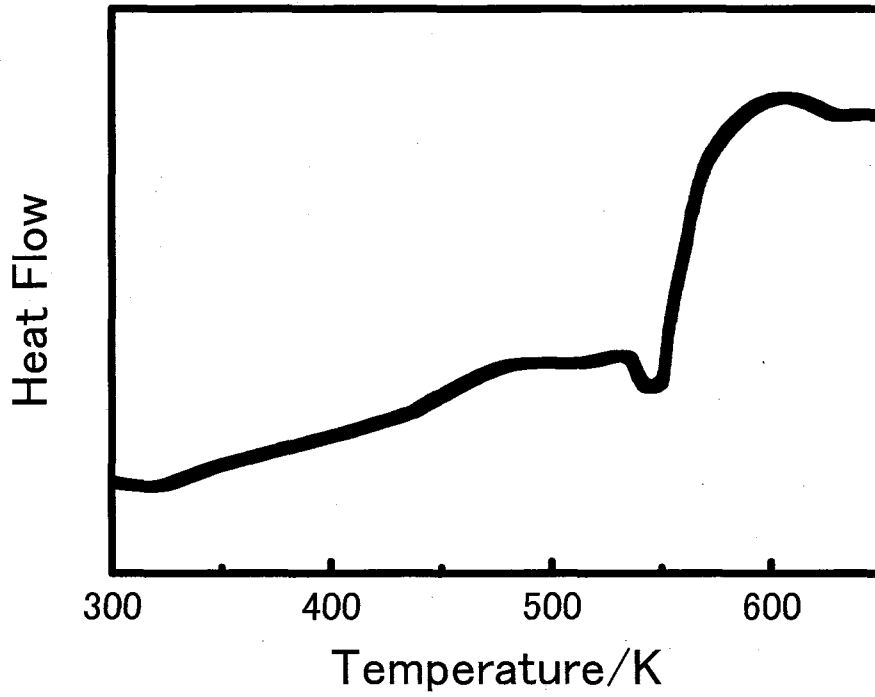


図 3.1.8  $\text{Na}_2\text{O}_2$  と Fe の粉末混合物 (Na:Fe=3:1) の DTA 曲線

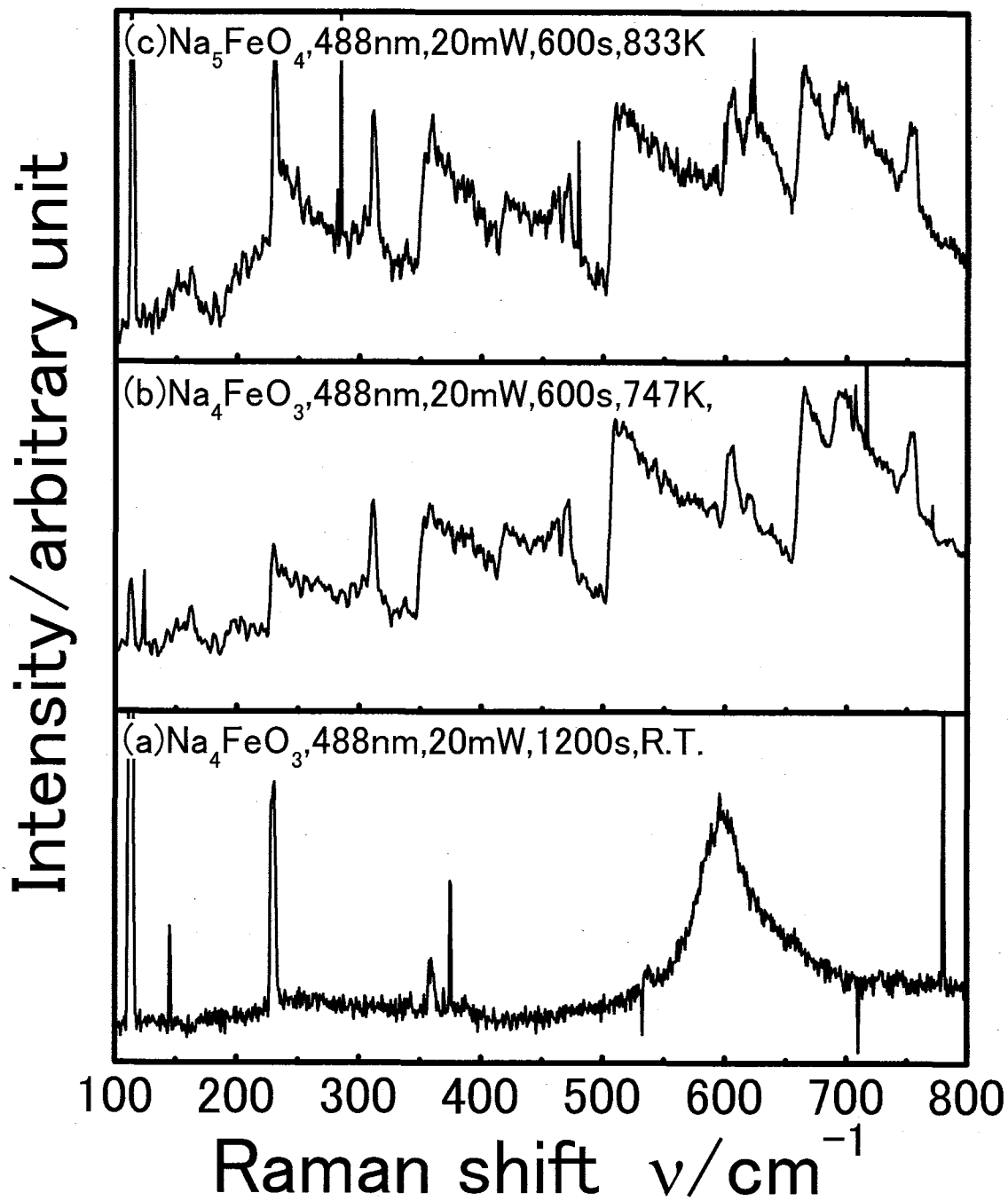


図 3.2.1 NaFe 複合酸化物のラマンスペクトルの温度依存性



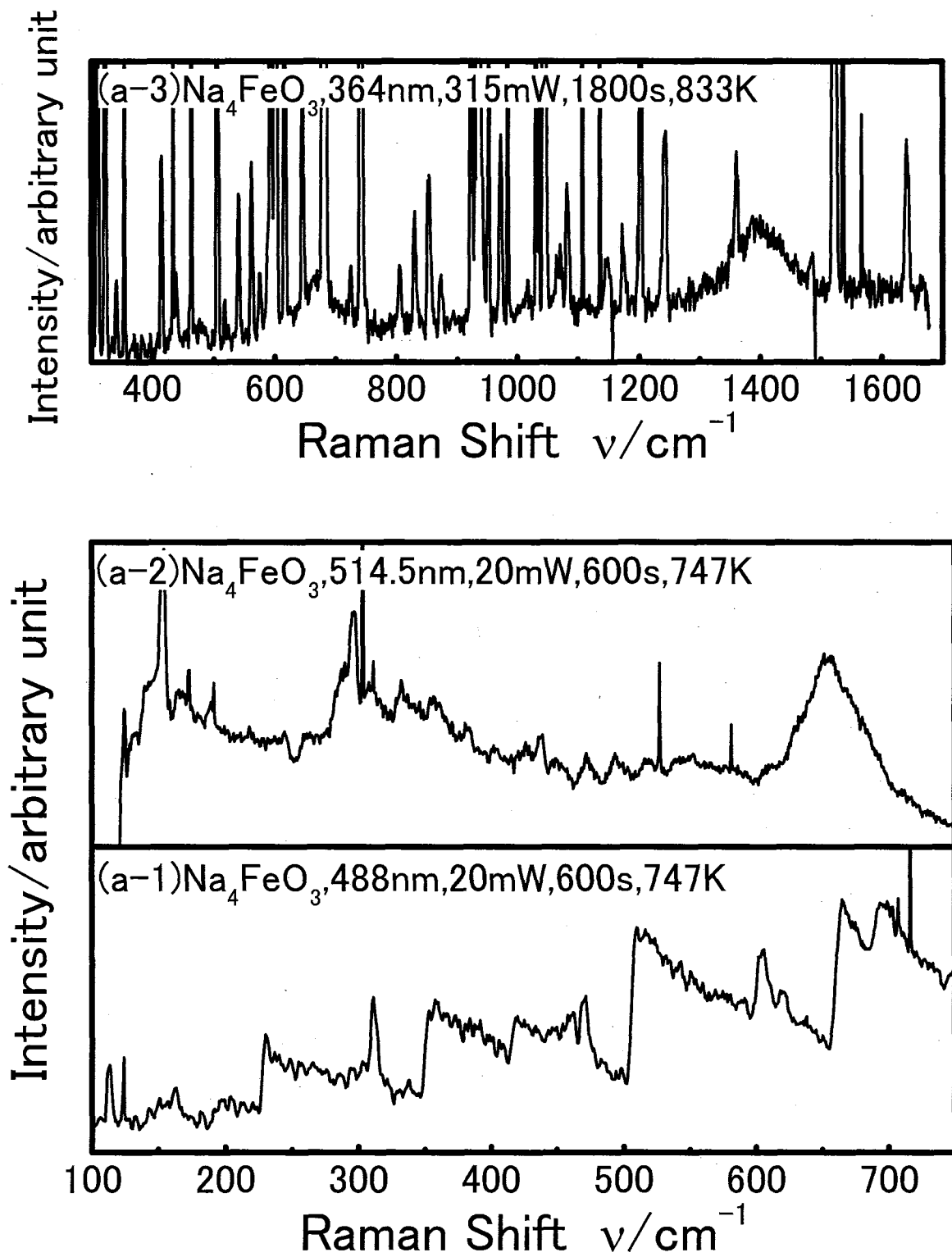


図 3.2.2  $\text{NaFe}$  複合酸化物のラマンスペクトルの励起波長依存性