

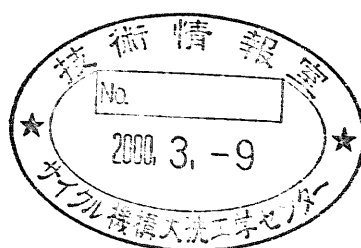


# 湿り空気および湿り炭酸ガス環境における 金属ナトリウムの反応進展速度評価

— ナトリウム冷却材安定化処理技術開発のための基礎実験 —

(研究報告)

1999年11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。

〒319-1194 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

**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 319-1194**

**Japan.**

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
1999

## 湿り空気および湿り炭酸ガス環境における金属ナトリウムの反応進展速度評価

—ナトリウム冷却材安定化処理技術開発のための基礎実験—  
( 研究 報 告 )

田所 裕\* 吉田 英一\*

## 要 旨

装置内部に付着した金属ナトリウム(Na)の処理法として、炭酸ガスにより、Na を大気中で不活性な炭酸化物あるいは炭酸水素化物に変化させ、大気中で安全に洗浄処理する安定化処理方法が検討され、試験装置解体に適用されようとしている。しかし一方、反応の進展に関する基礎データが殆ど無いのが現状である。そこで、実験室レベルに於いて、湿り空気および湿り炭酸ガス環境における金属 Na の反応進展速度を把握し、Na 炭酸化物、炭酸水素化物等の生成状況を観察し、得られた結果を安定化処理の基礎データとして、大型装置への適用に反映させることを目的とした。試験結果は以下のように要約される。

- ①湿り空気、湿り炭酸ガス環境(26~31℃, 相対湿度約 100%)における金属 Na の反応進展速度は、試料サイズ、測定方法によりばらつきはみられたが、湿り空気環境では凡そ  $0.16\sim 0.34\text{mmh}^{-1}$  ( $0.016\sim 0.033\text{g cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ,  $6.8\times 10^{-4}\sim 1.4\times 10^{-3}\text{mol cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ )、湿り炭酸ガス環境では凡そ  $0.16\sim 0.27\text{mmh}^{-1}$  ( $0.016\sim 0.023\text{g cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ,  $6.8\times 10^{-4}\sim 1.1\times 10^{-3}\text{mol cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ )であった。
- ②湿り空気、湿り炭酸ガス環境における金属 Na の反応進展速度は、水蒸気分圧(絶対湿度)の影響を大きく受けることが解った。安定化処理を想定した 20℃, 相対湿度 80%の炭酸ガス環境では  $0.08\sim 0.12\text{mmh}^{-1}$  ( $0.008\sim 0.012\text{g cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ,  $3.4\times 10^{-4}\sim 5.2\times 10^{-4}\text{mol cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ )と推定された。
- ③反応生成物は、湿り空気環境では NaOH である。湿り炭酸ガス環境では  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  であり、Na は NaOH を経て  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  からさらに  $\text{NaHCO}_3$  へと変化すると考えられる。
- ④大型装置への適用には、付着した Na の表面積および量に応じてガス供給量および処理時間を適切に設定することで、所定量の安定物質へ変化させることは可能と考えられる。

\*大洗工学センター、ナトリウム・安全工学試験部、機器・構造安全工学グループ

Reaction velocity of sodium hydration in humid air and sodium carbonation  
in humid carbon dioxide atmosphere  
— Fundamental study on sodium carbonate process  
in FBR bulk sodium coolant disposal technology —

Yutaka TADOKORO\* Eiichi YOSHIDA\*

Abstract

A sodium carbonate processing method, which changes sodium to sodium carbonate and/or sodium bicarbonate by humid carbon dioxide, has been examined and about to be applied to large test loops dismantling. However, that the basic data regarding the progress of the reaction is insufficient on the other hand, is a present condition. The present report therefore aims at presenting basic data regarding the reaction velocity of sodium hydration in humid air and sodium carbonation in humid carbon dioxide atmosphere, and observing the reaction progress, for the application to large test loops dismantling. The test result is summarized as follows.

① Although the reaction velocity of sodium varied with sodium specimen sizes and velocity measurement methods, the reaction velocity of sodium hydration was in about  $0.16 \sim 0.34 \text{ mmh}^{-1}$  ( $0.016 \sim 0.033 \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ,  $6.8 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) and that of sodium carbonation was in about  $0.16 \sim 0.27 \text{ mmh}^{-1}$  ( $0.016 \sim 0.023 \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ,  $6.8 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) ( $26 \sim 31^\circ \text{C}$ , RH 100%).

② The reaction velocity of sodium in carbon dioxide atmosphere was greatly affected by vapor partial pressure (absolutely humidity). And the velocity was estimated in  $0.08 \sim 0.12 \text{ mmh}^{-1}$  ( $0.008 \sim 0.012 \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ,  $3.4 \times 10^{-4} \sim 5.2 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) in the carbon dioxide atmosphere, whose temperature of  $20^\circ \text{C}$  and relative humidity of 80% are assumed real sodium carbonate process condition.

③ By the X-ray diffraction method, NaOH was found in humid air reaction product.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  were found in carbon dioxide atmosphere reaction product. It was considered that Sodium changes to NaOH, and subsequently to  $\text{NaHCO}_3$  through  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

④ For the application to large test loops dismantling, it is considered possible to change sodium to a target amount of sodium carbonate (or sodium bicarbonate) by setting up gas supply quantity and also processing time appropriately according to the surface area and quantity of sodium that adhered to the inside of test loops.

---

\*Structure Safety Engineering Group, Sodium and Safety Engineering Division, OEC, JNC.

## 目次

1. 緒言	.....	1
2. 供試材	.....	1
3. 試験装置	.....	1
4. 試験方法	.....	2
5. 試験結果および考察	.....	2
5.1 湿り空気および湿り CO <sub>2</sub> 環境における Na 反応速度の測定	.....	2
5.2 湿り CO <sub>2</sub> 環境における反応進展状況の断面観察	.....	6
5.3 X線回折による反応生成物の解析	.....	6
6. まとめ	.....	7
謝辞	.....	8
参考文献	.....	8

## 表・図目次

表4. 1	試験条件	9
表4. 2	試料サイズおよび初期重量	9
表5. 1	Naの反応速度測定結果	10
表5. 2	Na試料の反応速度と水蒸気分圧	10
表5. 3	X線回折による反応生成物の解析	11
表6. 1	Naの反応速度測定および生成物X線回折結果のまとめ	12
図3. 1	試験装置概要	13
図5. 1	Naの湿り空気中における重量変化	14
図5. 2	Naの湿りCO <sub>2</sub> 中における重量変化	14
図5. 3	Naの湿り空気中における重量変化および近似曲線	15
図5. 4	Naの湿りCO <sub>2</sub> 中における重量変化および近似曲線	16
図5. 5	Naの湿り空気中における重量変化	17
図5. 6	Naの湿りCO <sub>2</sub> 中における重量変化	17
図5. 7	Naの湿り空気中における重量変化および近似曲線	18
図5. 8	Naの湿りCO <sub>2</sub> 中における重量変化および近似曲線	18
図5. 9	Na反応速度の絶対湿度依存性	19
図5. 10	湿りCO <sub>2</sub> 中におけるNa断面サイズの経時変化	20
図5. 11	湿りCO <sub>2</sub> 中におけるNa断面径減少速度の経時変化	20
図5. 12	湿りCO <sub>2</sub> 中におけるNa断面サイズの経時変化	20
図5. 13	湿りCO <sub>2</sub> 中におけるNa断面径減少速度の経時変化	20
図5. 14	湿りCO <sub>2</sub> 中におけるNa断面サイズの経時変化	20
図5. 15	湿りCO <sub>2</sub> 中におけるNa断面径減少速度の経時変化	20
図5. 16	反応生成物のX線回折結果(湿り空気/表面)	21
図5. 17	反応生成物のX線回折結果(湿りCO <sub>2</sub> /表面)	27
図5. 18	反応生成物のX線回折結果(湿りCO <sub>2</sub> /断面境界部, 試料1)	33
図5. 19	反応生成物のX線回折結果(湿りCO <sub>2</sub> /断面境界部, 試料2)	39
図5. 20	反応生成物のX線回折結果(湿りCO <sub>2</sub> /表面生成物, 試料2)	45
図5. 21	Na-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> 系状態図(303K)	51
図5. 22	Na-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> 系状態図(373K)	51

## 写真目次

写真5.1 Na 試料の外観(湿り CO <sub>2</sub> 環境)	.....	52
写真5.2 Na 試料の寸法測定方法	.....	53
写真5.3 Na 断面観察器具の外観	.....	54
写真5.4 Na 試料の断面状況(湿り CO <sub>2</sub> 環境)	.....	55
写真5.5 Na 試料の試験後断面状況(湿り CO <sub>2</sub> 環境)	.....	56
写真5.6 Na 試料の試験後断面状況(湿り CO <sub>2</sub> 環境)	.....	57
写真5.7 Na 試料のX線回折位置(湿り CO <sub>2</sub> 環境,断面境界部,試料2)	.....	58

## 1. 緒言

装置内部に付着した金属ナトリウム(以下「Na」と略称)の処理法として、炭酸ガスにより、Na を不活性な炭酸化物あるいは炭酸水素化物に変化させ、大気中で安全にNa 付着機器の取扱いや洗浄処理できる、安定化処理方法が検討され、大型 Na 機器試験装置の解体に適用されようとしている。しかし、金属 Na の反応進展に関する基礎データ[1-3]はいくつか報告されているものの、上記安定化処理に関し、装置解体に適用できるデータが殆ど無いのが現状である。そこで、実験室レベルに於いて、湿り空気および湿り炭酸ガス環境における金属 Na の反応進展速度を把握し、Na 炭酸化物、炭酸水素化物等の生成状況を観察し、得られた結果を安定化処理の基礎データとして、大型装置への適用に反映させることを目的とした。

## 2. 供試材

純金属Na(99.7%以上、東ソー(株)製)を試験に供した。

分析値:

Na           … 99.7%以上(規格 99.6%以上)

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>   … 0.1%以下

[東ソー(株)試験成績表値(1998.7.17 付 LOT No.8601)による]

## 3. 試験装置

図 3.1 に試験装置の概略図を示す。試験装置はガス供給系、反応観察系、環境測定系より構成される。ガス供給系は、N<sub>2</sub> ボンベ、CO<sub>2</sub> ボンベと配管等より構成される。反応観察系は、グローブボックス、精密天秤、水蒸気供給器(ステンレス製ヒータ+水+ヒーター)により構成される。環境測定系は、グローブボックス内の圧力、温度、湿度、酸素濃度を測定、記録するための測定器(圧力計、温度計、酸素計、温湿度計(アナログ型およびデジタル型))およびレコーダより構成される。

試験に使用した主要機器名およびガス:

①グローブボックス:VAC 社製(VACUUM/ATMOSPHERES COMPANY)

DLX-001-D-P 型容器の大きさ:0.8m<sup>3</sup>(幅 42.3in.,底部奥行 37.5in.,上部奥行



24.0in.,高さ 33.0in.)

- ②湿度計:VAISALA 社製 HMI41&HMP45T 型(デジタル表示)およびアナログ型
- ③酸素濃度計:東レエンジニアリング社製 LC-800(ジルコニア式)
- ④圧力計:長野計器(株)製 GC62 デジタル微差圧計
- ⑤CO<sub>2</sub>ガス:純度 99.5vol%以上

グローブボックス内のガスは、空気と水蒸気、および炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)と水蒸気になるように調製した。空気+水蒸気の場合、グローブボックス内を外気で満たし、ガス放出弁を閉じ、グローブボックス内でヒータ中少量水を 70℃に加熱蒸発させ、所定の湿度とした。また、CO<sub>2</sub>+水蒸気の場合、グローブボックス内を空気で満たした後、CO<sub>2</sub>ガス注入を開始し、酸素濃度計が 1%以下を示すまで CO<sub>2</sub>置換を継続した。その後ガス放出弁を閉じ、グローブボックス内で少量水を 70℃に加熱蒸発させ、所定の湿度とした。

#### 4. 試験方法

試験は、予備試験としてまず湿り空気環境で行い、続いて湿り炭酸ガス環境で行った。それぞれの環境に於いて相対湿度を変化させた。表面積の影響をみるために試験片の大きさを変え、n 数は 3 とした。反応進展の計測は、重量変化および目視観察によった。また、反応の Na 内部への進展を断面観察する方法も試みた。

試験条件を表 4.1 に、試料のサイズおよび重量を表 4.2 に示す。

試験中は、グローブボックス内の温度、湿度、圧力を測定し、ヒータによるガスおよび水の加熱により、環境をほぼ一定に保った。試験片の重量測定には精密天秤(精度 0.1mg)を使用した。Na 反応進展の断面観察は、ガラス板で金属 Na を挟み側面のみを試験雰囲気暴露し、一定時間ごとに Na サイズを測定し、試験終了後ステンレス製容器にてガラス板ごと密閉し、目視観察および顕微鏡観察を行った。

#### 5. 試験結果および考察

##### 5.1 湿り空気および湿り CO<sub>2</sub> 環境における Na 反応速度の測定

湿り空気中および湿り CO<sub>2</sub> 中における Na の重量変化をそれぞれ図 5.1, 図 5.2 に示す。重量変化は、試料表面積の影響が大きいと考えられるので、以下に示す初期単位面積当たりの重量増  $\Delta W^*$  で整理した。

$$\Delta W^* = \Delta W / S_0$$

$\Delta W$ : Na試料の重量増

$S_0$ : Na試料の初期表面積

図 5.1, 図 5.2 いずれにおいても, 試料の大きさに依らず, 反応開始からある時間まではほぼ同じ曲線 (直線に近い) に沿って重量が増加する傾向がみられた。

湿り空気中での化学反応式は,



と考えられ, NaOH は潮解性を有しているので水蒸気を吸収する。したがって重量増  $\Delta W$  ( $\Delta W^*$ ) の要因は,

$$\Delta W = \Delta W_{\text{NaOH}} + \Delta W_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta W_{\text{Na}}$$

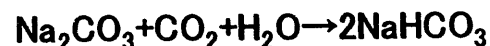
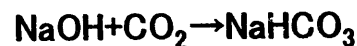
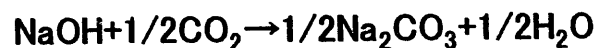
$\Delta W_{\text{NaOH}}$ : NaOHの生成による重量増

$\Delta W_{\text{H}_2\text{O}}$ : H<sub>2</sub>Oの吸収による重量増

$\Delta W_{\text{Na}}$ : Naの消費による重量減

と考えられる。

Na 消滅の様子は目視観察でき, この消滅時間までの重量変化の近似曲線を図 5.3 に示す。消滅以後重量増の要因は H<sub>2</sub>O の吸収のみと考えられ, 増加速度は飽和状態に達するまで漸減する。湿り CO<sub>2</sub> 中での化学反応式は, 熱力学データベース(MALT2)から計算した Na-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 系状態図(図 5.21 参照)から, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH が生成すると考えられる。但し NaOH は CO<sub>2</sub> 分圧が非常に小さい環境でのみ安定なので, 本環境では最終生成物として考え難い。したがって化学反応式としては,



が考えられ、さらに生成物は若干の水蒸気を吸収するとみられる。したがって重量増  $\Delta W$  ( $\Delta W^*$ ) の要因は、

$$\Delta W = \Delta W_{NaHCO_3} + \Delta W_{Na_2CO_3} + \Delta W_{H_2O} - \Delta W_{Na}$$

$\Delta W_{NaHCO_3}$ : NaHCO<sub>3</sub>の生成による重量増

$\Delta W_{Na_2CO_3}$ : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の生成による重量増

$\Delta W_{H_2O}$ : H<sub>2</sub>Oの吸収による重量増

$\Delta W_{Na}$ : Naの消費による重量減

と考えられる。

また、Naが変化の様子は、写真 5.1 に示すように、中心部の Na が白色の生成物で覆われるため、消滅が目視できない。したがって Na 消滅点は、試料の重量増加速度が減少し始める時間とした。消滅推定時間までの近似曲線を図 5.4 に示す。消滅推定時間以後、重量増は H<sub>2</sub>O の吸収のみとみられ、増加量は小さい。

また、相対湿度を変えた場合の Na の重量変化について、図 5.5, 図 5.6 に各環境における試験結果を示す。いずれの環境においても、高湿度の場合に比べて重量増加速度は小さくなり、Na 消滅時間は大となる。各環境における重量増の Na 消滅推定時間までの近似曲線を図 5.7, 図 5.8 に示す。

Na 反応速度(消耗速度)を以下のように定義し、計算した結果を表 5.1 に示す。

$$CR = \frac{W_{Na}}{\rho \cdot S_0 \cdot t_{con}}$$

CR: 反応速度(mmh<sup>-1</sup>)

$W_{Na}$ : Naの重量

$\rho$ : Naの密度(0.971g·cm<sup>-3</sup>)

$S_0$ : Naの初期表面積

$t_{con}$ : Na消滅(推定)時間

1 辺 5mm の試料の方が 1 辺 3mm の試料より反応速度が小さい。この場合の反応速度は、Na の平均的な消耗速度を表したものであり、消耗速度の時間依存性については不明である。ただし、図 5.1, 図 5.2 でごく初期の重量増加速度に試料サイズ依存

性は認められず、水蒸気や CO<sub>2</sub> の拡散抵抗と予想される反応生成物が少ないため初期においては Na 反応速度も試料サイズ依存性がないと考えられる。しかしさらに大きな試料(実際の装置においては Na が厚く付着した箇所などを想定した場合)では、拡散抵抗増大(反応生成物堆積)によって上記反応速度は、より小さくなることが予想される。

また、試験環境の水蒸気分圧および絶対湿度を表 5.2 に、反応速度の絶対湿度依存性を図 5.9 に示す。反応速度は、絶対湿度とほぼ比例関係にあり、反応速度は絶対湿度に律速されることが示唆される。

今回のデータを用いて、実際の大型装置の安定化処理における環境を想定した場合の、Na 反応速度を推定する。前提条件としては、

- ①Na の反応速度は、常温付近の温度に関わりなく、絶対湿度に比例するとする。
- ②Na の反応速度に与える試料の大きさの影響は、試験環境(26~31℃, 相対湿度 95%以上)の場合と同じとする。

すなわち、

$$\frac{\text{Na(5mm角)の反応速度(試験環境)}}{\text{Na(3mm角)の反応速度(試験環境)}} = \frac{\text{Na(5mm角)の反応速度(他の絶対湿度環境)}}{\text{Na(3mm角)の反応速度(他の絶対湿度環境)}}$$

図 5.9 より湿り CO<sub>2</sub> 環境における絶対湿度—反応速度関係式は以下のように表される。

$$\begin{aligned} CR &= 0.0104x + 0.0091 \\ &\doteq 0.0104x \end{aligned}$$

$$x: \text{絶対湿度 (gkg}^{-1}\text{)}$$

さらに①②の前提条件より、5mm 角 Na の反応速度式の係数は、

$$0.0104 \times \frac{0.16}{0.24} = 0.0069$$

と計算されるので、

$$CR = (0.0069 \sim 0.0104)x \quad (1)$$

となる。装置内の  $\text{CO}_2$  環境が  $20^\circ\text{C}$ , 相対湿度 80% の場合, 絶対湿度は  $11.7\text{gkg}^{-1}$  (機械工学便覧改訂第 6 版 p11-95~96) と計算されるから, 反応速度は(1)式より,  $0.08 \sim 0.12\text{mmh}^{-1}$  (あるいは,  $0.008 \sim 0.012\text{g cm}^{-1}\text{h}^{-1}$ ,  $3.4 \times 10^{-4} \sim 5.2 \times 10^{-4}\text{mol cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) と推定される。

## 5.2 湿り $\text{CO}_2$ 環境における反応進展状況の断面観察

Na 試料をガラス板で挟み, 試料の側面のみを環境に暴露し, 未反応の金属 Na の径 3ヶ所の経時変化を測定(写真 5.2)した。試料の外観観察は, ガラス板ごと窒素ガス中で容器に封入した後(写真 5.3)大気中で行った。断面状況の外観を写真 5.4 に示す。Na の周囲から反応が進み, やがて反応生成物のもろく砕ける様子が観察される。さらに, 光学顕微鏡による境界部の状況を写真 5.5, 5.6 に示す。白色(写真では灰黒色)の反応生成物と未反応 Na の境界が明瞭に観察される。未反応 Na の径 3ヶ所の経時変化, および断面径減少速度  $V_d$  を, それぞれ 3 個の試料について図 5.10~図 5.15 に示す。重量変化から求めた反応速度と比較するには,

$$\text{(断面)反応速度}(\text{mmh}^{-1}): CR = \frac{V_d}{2}$$

であることに注意して比較する。(断面)反応速度にばらつきはみられるものの, 図 5.11, 図 5.13, 図 5.15 の定常状態(100min 以降)の平均値は, 重量変化から求めた値(表 5.1)とほぼ同じであった。

## 5.3 X線回折による反応生成物の解析

試験後に切り出した試料の X線回折データを図 5.16~5.20 に示し, 判定結果のまとめを表 5.3 に示す。切出し元の試料は, 図 5.16, 5.17 は立方体状(8mm)の表面に存在する反応生成物, 図 5.18, 5.19, 5.20 は断面観察試料( $\phi 15\text{mm} \times 3\text{mm}$ )の, 表面反応生成物と, 反応生成物と未反応 Na の境界部である(写真 5.7)。測定範囲は  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$  である。

湿り空気中での生成物は NaOH である。湿り  $\text{CO}_2$  中では, 断面試料の境界部に NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が検出され, 表面部(反応生成物の最外殻)で  $\text{NaHCO}_3$  が検出された。MALT2 熱力学データベースにより計算した Na- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$  系状態図(図 5.21,  $\log a(\text{Na})=0$ )では, 本試験環境で  $\text{NaHCO}_3$  が安定な物質と示される。したがって湿り

CO<sub>2</sub>中のNaの反応機構としては、Naは、まずH<sub>2</sub>OによるNaOHへの変化を経て、CO<sub>2</sub>によりNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に変化し、ある程度の時間経過後にNaHCO<sub>3</sub>になるものと推定される。また雰囲気温度を上げた場合(100℃飽和蒸気圧下、CO<sub>2</sub>分圧やや低め)では、100℃の状態図(図5.22)から推定すると、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が安定になる可能性がある。

以上の結果を踏まえ、大型装置の安定化処理への本試験結果の適用について考察を加える。大型装置においては、内面に付着したNaの表面積および量(厚み)に応じて、ガス供給量および処理時間を調整することで、湿り炭酸ガスにより、Naを表層からNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>に変化させることができると考えられる。その際、本実験で実施したガラス板間3mmの隙間構造でも反応の進展に大きな影響はみられなかったことから、狭隘部においても、ガスが供給されれば処理は十分可能と考えられる。

## 6. まとめ

表6.1に試験結果をまとめて示す。

- ① 湿り空気、湿り炭酸ガス環境(26～31℃、相対湿度約100%)において金属Naの反応速度を測定した。試料サイズ、測定方法により、ばらつきはみられたが、湿り空気環境では凡そ0.16～0.34mmh<sup>-1</sup>(0.016～0.033g cm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, 6.8×10<sup>-4</sup>～1.4×10<sup>-3</sup> mol cm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>)、湿り炭酸ガス環境では凡そ0.16～0.27mmh<sup>-1</sup> (0.016～0.023g cm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, 6.8×10<sup>-4</sup>～1.1×10<sup>-3</sup> mol cm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>)であった。
- ② 湿り空気、湿り炭酸ガス環境における金属Naの反応速度は、水蒸気分圧の影響を大きく受ける。20℃、相対湿度80%の炭酸ガス環境では0.08～0.12mmh<sup>-1</sup>(0.008～0.012g cm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, 3.4×10<sup>-4</sup>～5.2×10<sup>-4</sup> mol cm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>)と推定される。
- ③ 反応生成物は、湿り空気環境ではNaOHである。湿り炭酸ガス環境ではNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>であり、NaはNaOHを経てNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>からさらにNaHCO<sub>3</sub>へと変化すると考えられる。
- ④ 大型装置においては、付着したNaの表面積および量に応じて、ガス供給量および処理時間を調整することで、湿り炭酸ガスにより、Naを表層からNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>に変化させることができると考えられる。その際、本実験で実施したガラス板間3mmの隙間構造でも反応の進展に大きな影響はみられなかったことから、狭隘部においても、ガスが供給されれば処理は十分可能と考えられる。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、各実験に関し、常陽産業(株)鴨川 浩一氏、澤田 眞一氏、矢口 勝己氏にご協力頂いた。またX線回折に関し、常陽産業(株)大久保和行氏にご協力頂いた。ここに感謝申し上げます。

## 参考文献

1. William H. HOWLAND and Leo F. EPSTEIN: Ind. Chem.49, 11, p1931 (1957)
2. H.HIKITA, S.ASAI and T.TAKATSUKA: J. Chem. Eng. 11, p131 (1976)
3. A.B.ASHWORTH, M.G.DOWLING, C.C.ADDISONS, R.J.PULHAM: Proc. Third Inter. Conf."Liquid metal engineering and technology"3(1984)

表4.1 試験条件

No	項目	環境	試料サイズ	測定項目
1	湿り空気環境における 反応速度の測定	空気, 相対湿度(RH)97%,40% 26~31°C	立方体状 1辺3mm,5mm,8mm n=3	時間, 重量
2	湿りCO <sub>2</sub> 環境における 反応速度の測定	CO <sub>2</sub> (95vol%以上), RH98%,RH39% 26~31°C	立方体状 1辺3mm,5mm,8mm n=3	時間, 重量
3	湿りCO <sub>2</sub> 環境における 反応進展状況の断面観察	CO <sub>2</sub> , RH97%以上 27~30°C	円板状 φ 15mm × 3mm <sup>t</sup> n=3	時間, 未反応Na寸法

表4.2 試料サイズおよび初期重量

No	項目	環境(相対湿度)	縦×横×高さ(mm), 重量(g)		
1	湿り空気環境における 反応速度の測定	97%	3.1×3.1×2.9,0.026	3.2×3.4×2.9,0.030	3.6×2.9×2.7,0.025
			5.2×5.3×5.2,0.163	5.0×5.5×5.2,0.137	5.5×5.6×4.8,0.142
8.1×8.0×8.2,0.479	8.0×8.0×8.0,0.464		8.3×8.3×7.8,0.530		
2	湿りCO <sub>2</sub> 環境における 反応速度の測定	40%	2.8×2.8×3.2,0.026	3.0×3.1×3.1,0.030	2.5×3.5×3.0,0.027
		98%	3.5×3.4×3.2,0.028	2.5×2.8×2.7,0.020	2.8×2.6×2.3,0.020
			5.0×5.0×5.0,0.105	5.0×4.2×4.8,0.110	4.8×5.3×4.2,0.092
39%	8.5×7.5×8.6,0.586	9.0×9.2×9.3,0.745	8.5×8.0×8.6,0.610		
	3.3×3.8×3.7,0.046	3.8×3.7×3.5,0.044	3.2×3.3×3.0,0.026		



表5.1 Naの反応速度測定結果

No	項目	環境(平均値)	反応速度(mm <sup>h</sup> <sup>-1</sup> )	平均反応速度(mm <sup>h</sup> <sup>-1</sup> )	(g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	(mol cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
1	湿り空気	RH97%	0.38, 0.34, 0.31(3mm角)	0.34	0.033	1.4E-03
		26°C	0.16, 0.17, 0.15(5mm角)	0.16	0.016	6.8E-04
		RH40%	0.12, 0.12, 0.11(3mm角)	0.12	0.012	5.1E-04
2	湿りCO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> 95%以上, RH98%	0.17, 0.21, 0.35(3mm角)	0.24	0.023	1.0E-03
		27°C	0.16, 0.17, 0.13(5mm角)	0.16	0.016	6.8E-04
		CO <sub>2</sub> 95%以上, RH39%	0.12, 0.11, 0.11(3mm角)	0.11	0.011	4.6E-04
		29°C				

表5.2 Na試料の反応速度と水蒸気分圧

環境	試料符号	反応速度 (mm/h)	平均反応速度 (mm/h)	平均温度 (°C)	飽和蒸気圧 (mmHg)	相対湿度 (%)	水蒸気分圧 (mmHg)	絶対湿度 (g/kg)
湿り空気	1-1	0.38	0.34	26	25.2	97	24.5	20.7
	1-2	0.34						
	1-3	0.31						
	2-1	0.12	0.12	28	28.4	40	11.3	9.4
	2-2	0.12						
	2-3	0.11						
湿りCO <sub>2</sub>	1-1	0.17	0.24	27	26.7	98	26.2	22.2
	1-2	0.21						
	1-3	0.35						
	2-1	0.12	0.11	29	30.0	39	11.7	9.7
	2-2	0.11						
	2-3	0.11						

表5.3 X線回折による反応生成物の解析

No	項目	環境	試料	生成物(X線回折)
1	湿り空気	RH97% 26°C	立方体状 1辺8mm 試験後に切り出し	NaOH
2	湿りCO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> 95%以上,RH98% 27°C	立方体状 1辺8mm 試験後に切り出し	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,NaHCO <sub>3</sub>
			断面観察用 φ15mm×3mm <sup>t</sup> 試験後に切り出し	界面:Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaOH 表面: NaHCO <sub>3</sub>

表6.1 Naの反応速度測定および生成物X線回折結果のまとめ

No	項目	環境	測定方法	反応速度(mm <sup>h</sup> <sup>-1</sup> )	平均反応速度(mm <sup>h</sup> <sup>-1</sup> )	(g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	(mol cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	生成物(X線回折)
1	湿り空気	RH97% 26°C	重量変化,目視観察	0.38, 0.34, 0.31(3mm角)	0.34	0.033	1.4E-03	NaOH
				0.16, 0.17, 0.15(5mm角)	0.16	0.016	6.8E-04	
		RH40% 28°C		0.12, 0.12, 0.11(3mm角)	0.12	0.012	5.1E-04	—
2	湿りCO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> 95%以上, RH98% 27°C	重量変化,目視観察	0.17, 0.21, 0.35(3mm角)	0.24	0.023	1.0E-03	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
				0.16, 0.17, 0.13(5mm角)	0.16	0.016	6.8E-04	
		断面観察, 寸法測定		0.24~0.41, 0.10~0.8, 0.14~0.47 (各試料の速度範囲)	0.27 (全測定値) 0.20(t>100minの測定値)	0.026 0.019	1.1E-03 8.4E-04	界面:Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaOH 表面:NaHCO <sub>3</sub>
CO <sub>2</sub> 95%以上, RH39% 29°C	重量変化,目視観察		0.12, 0.11, 0.11(3mm角)	0.11	0.011	4.6E-04	—	

室外へ

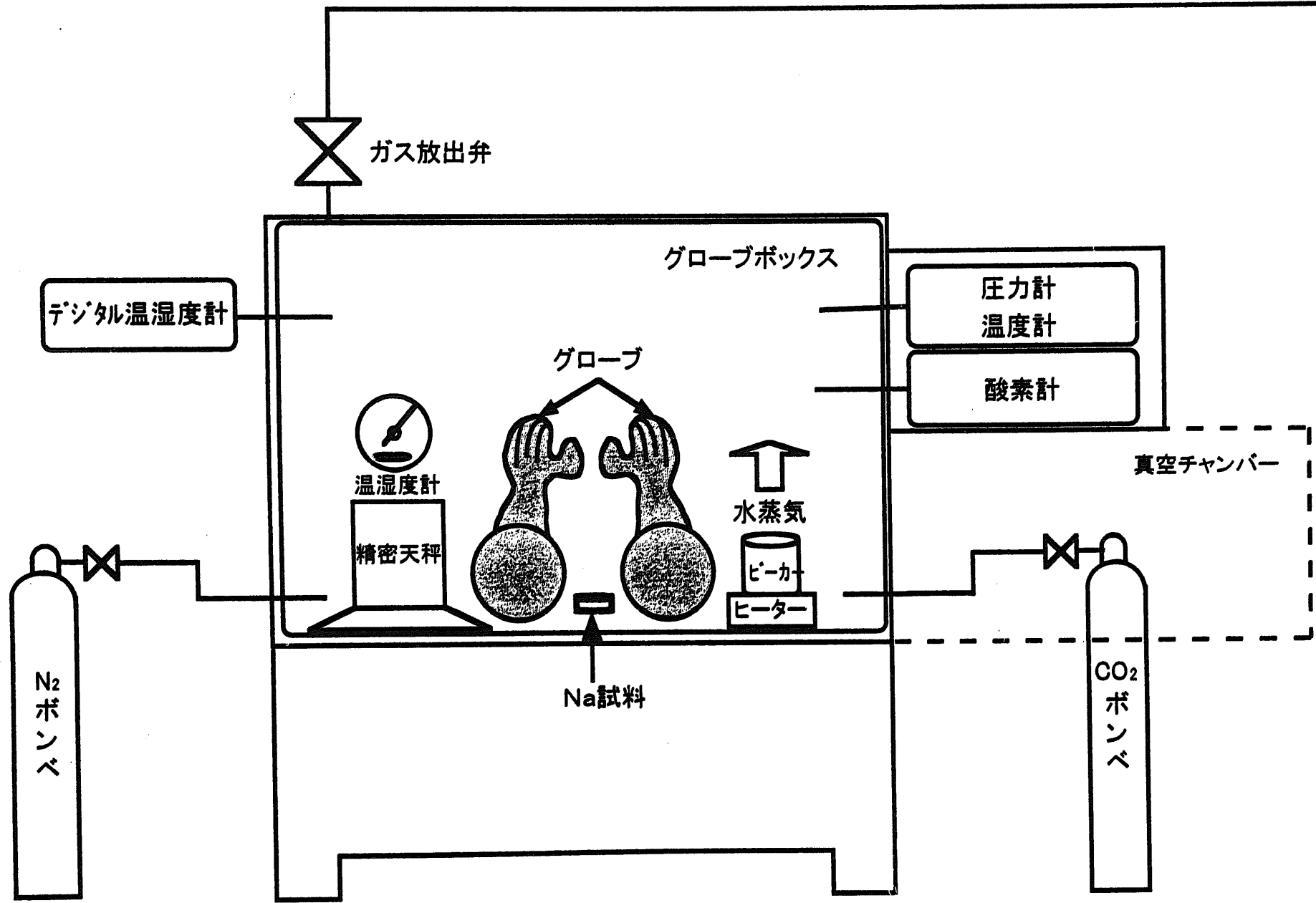


図3.1 試験装置概要

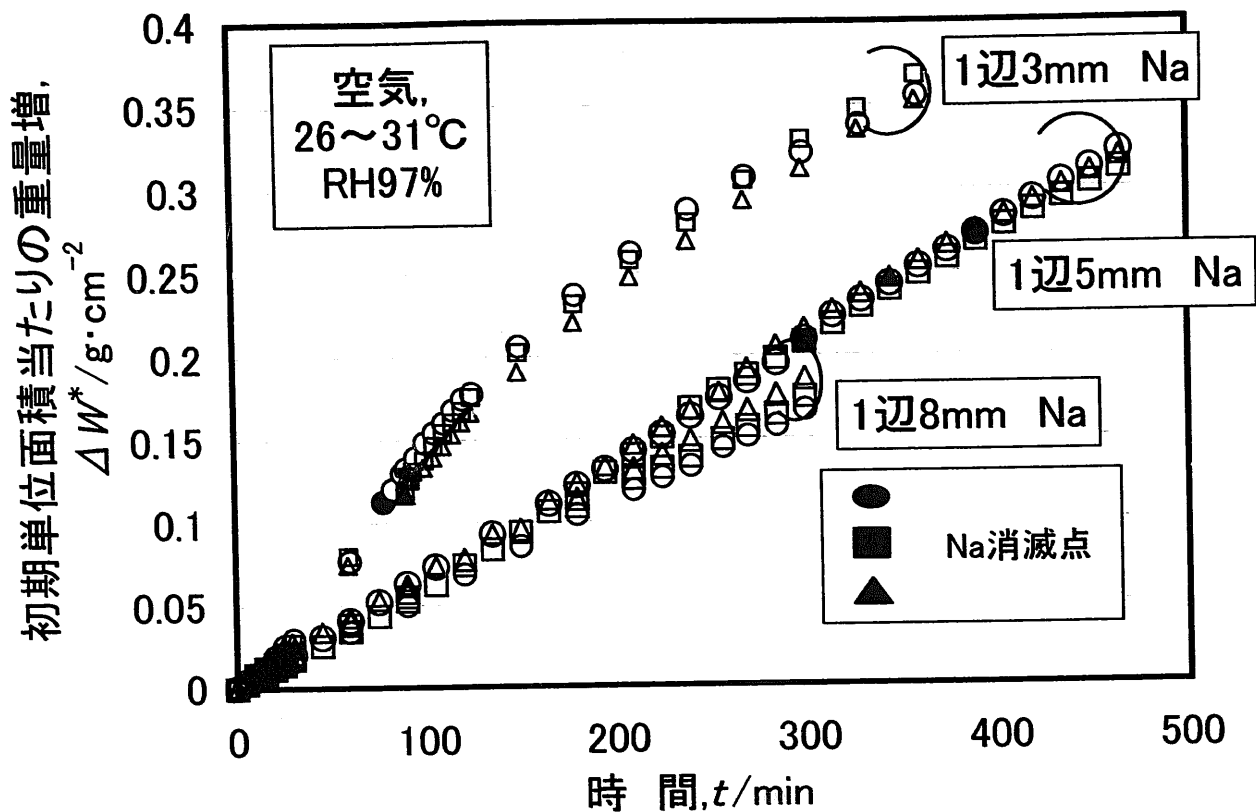


図5.1 Naの湿り空気中における重量変化

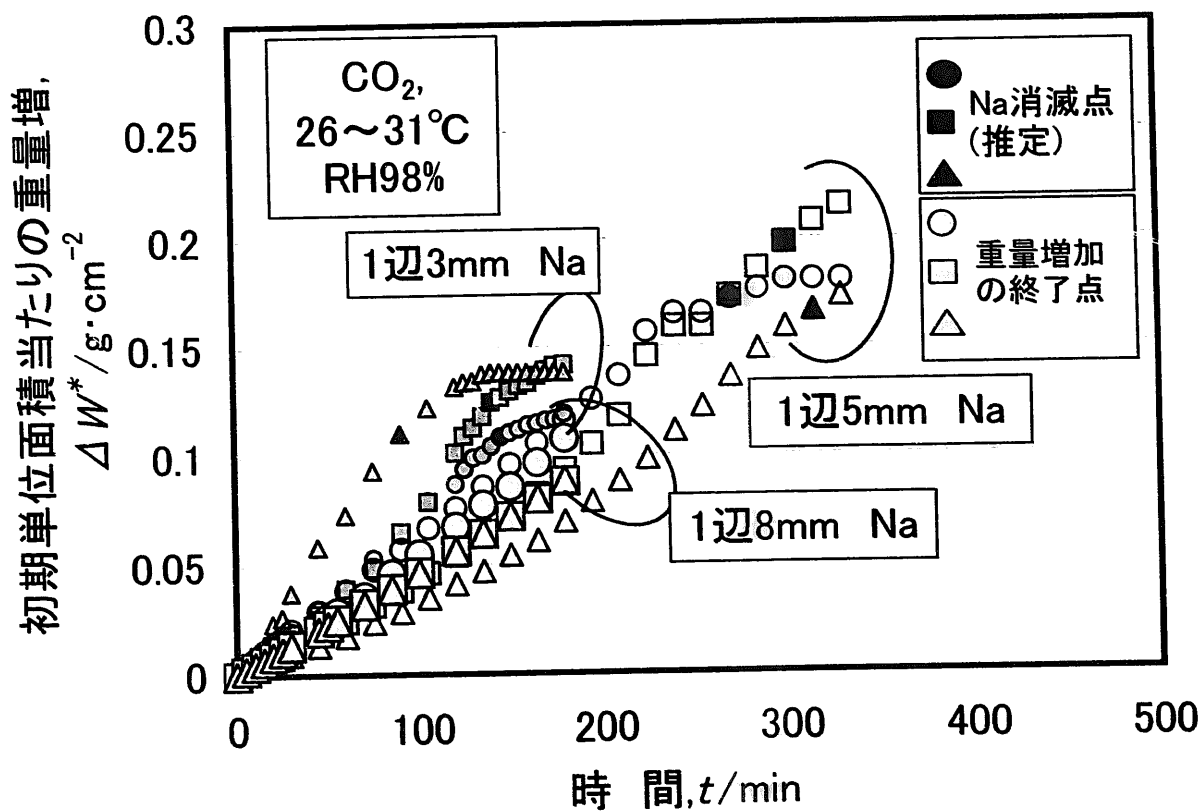


図5.2 Naの湿りCO<sub>2</sub>中における重量変化

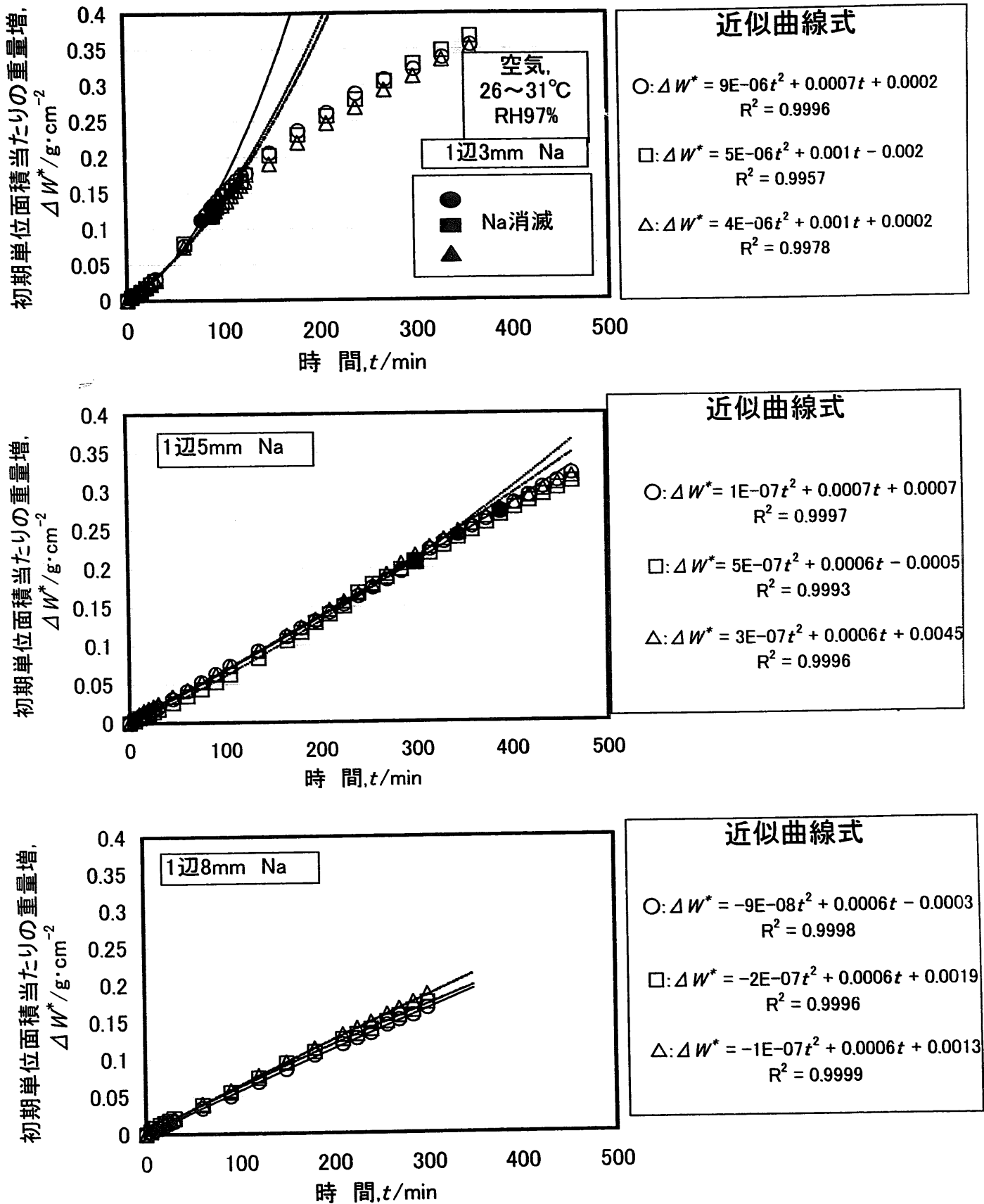


図5.3 Naの湿り空気中における重量変化および近似曲線

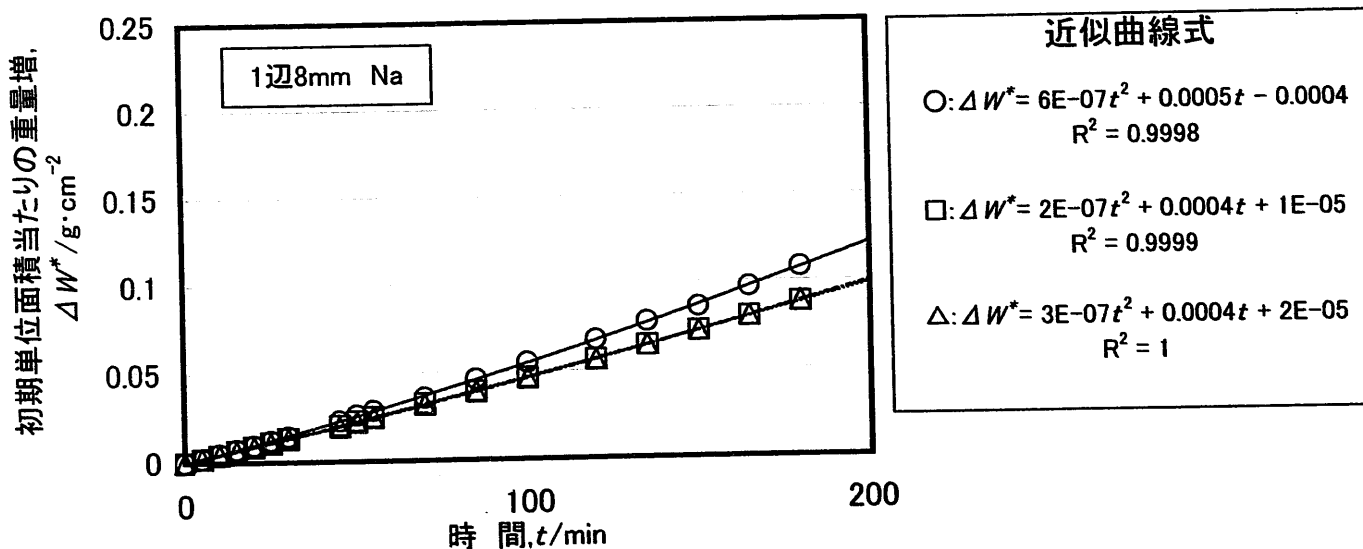
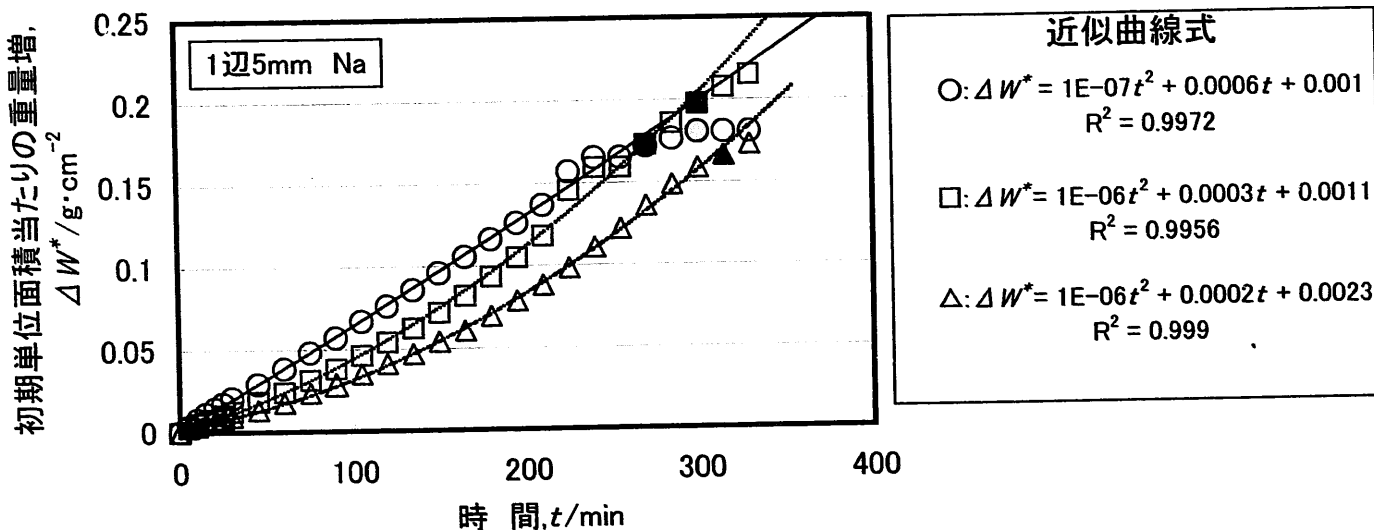
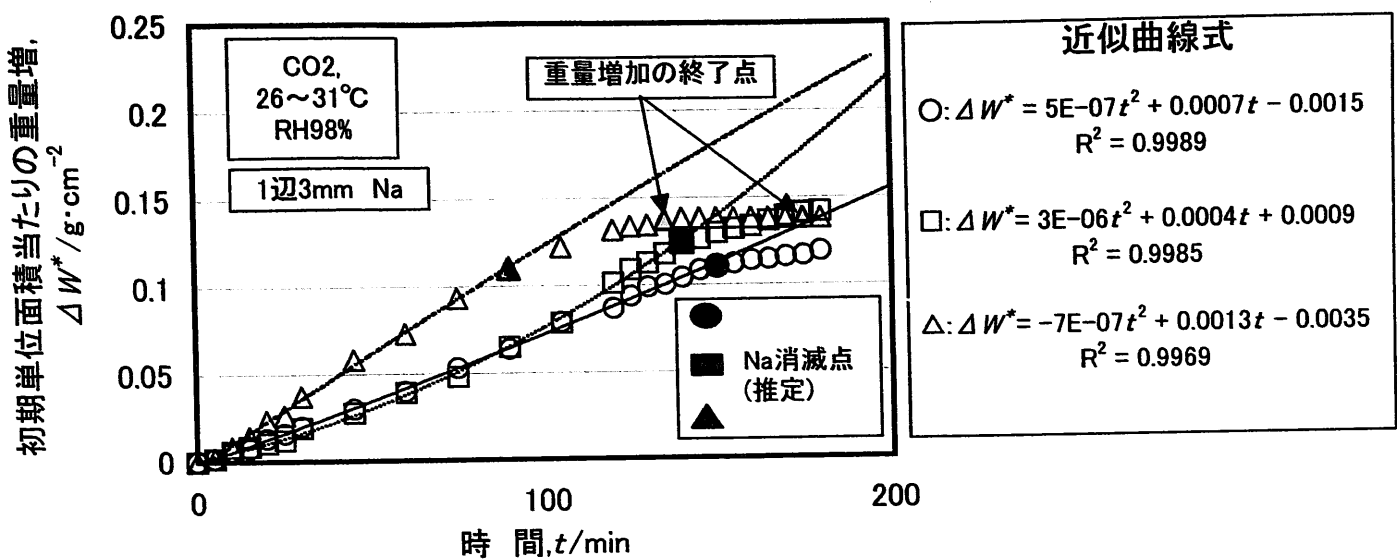


図5.4 Naの湿りCO<sub>2</sub>中における重量変化および近似曲線

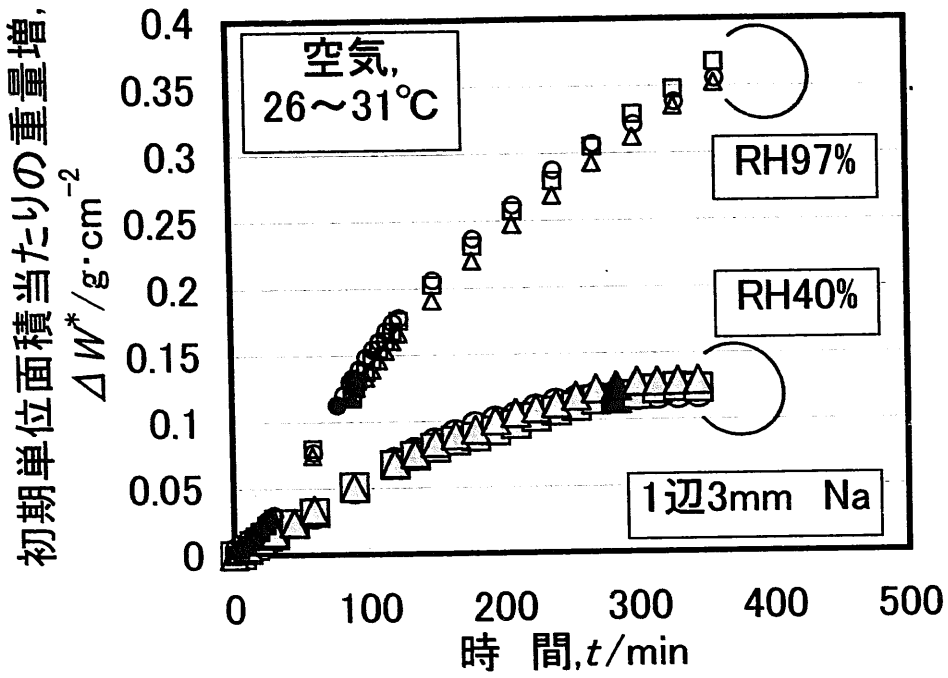


図5.5 Naの湿り空気中における重量変化

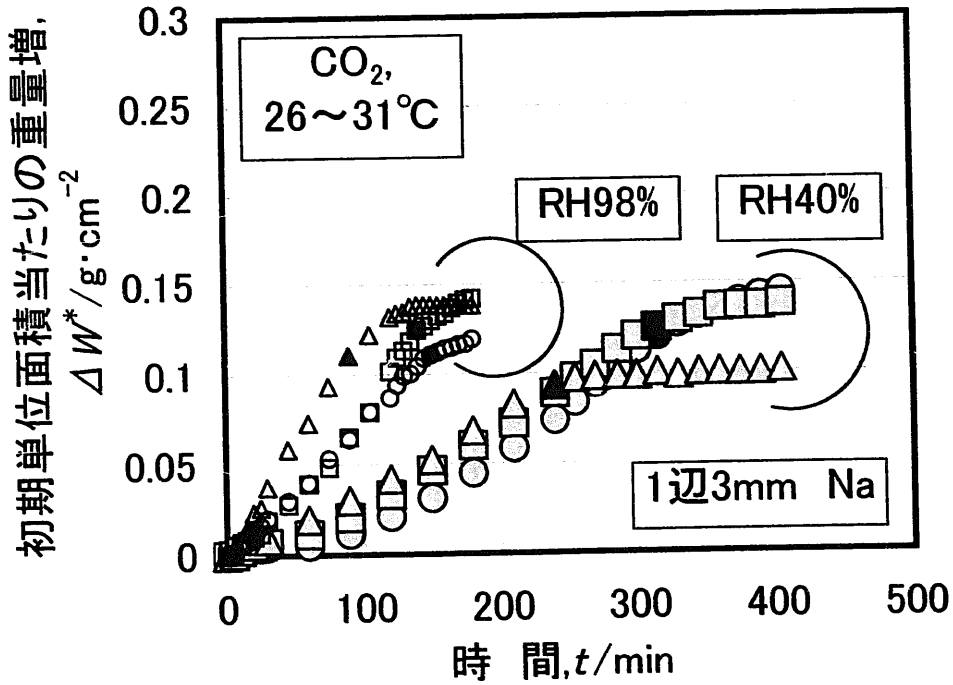


図5.6 Naの湿りCO₂中における重量変化



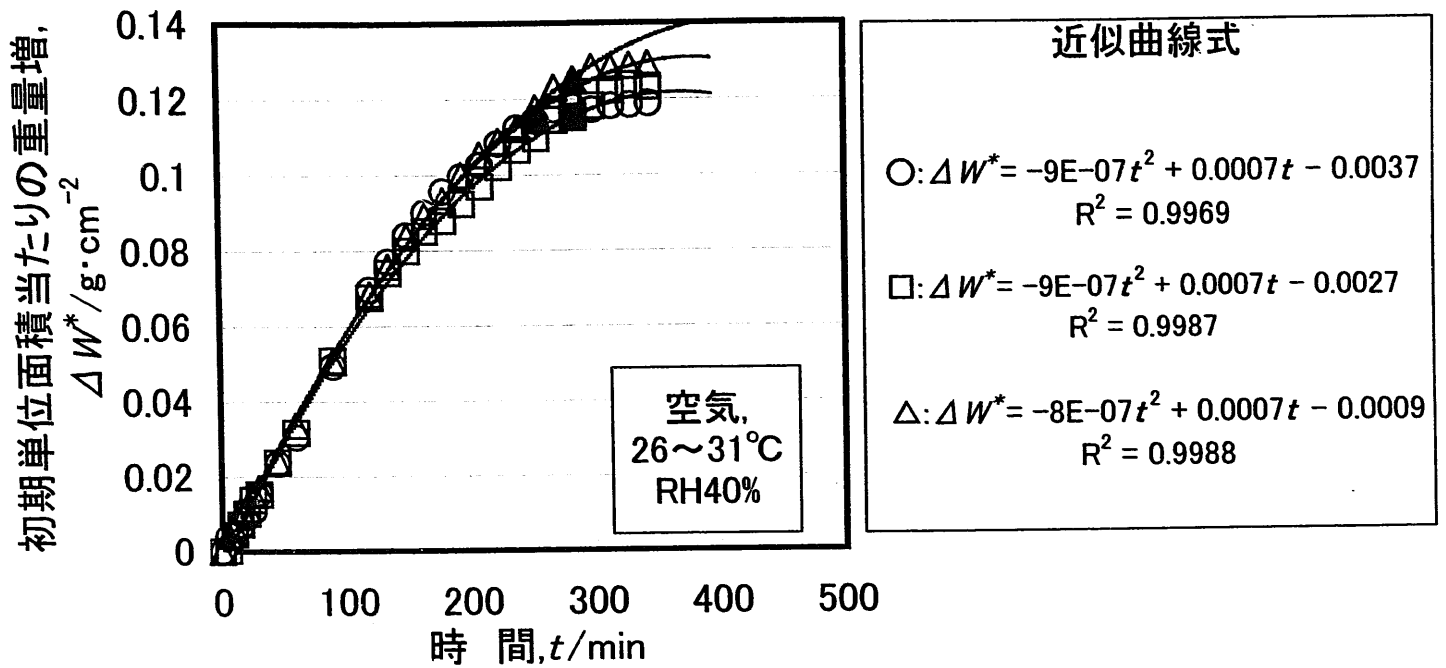


図5.7 Naの湿り空気中における重量変化および近似曲線

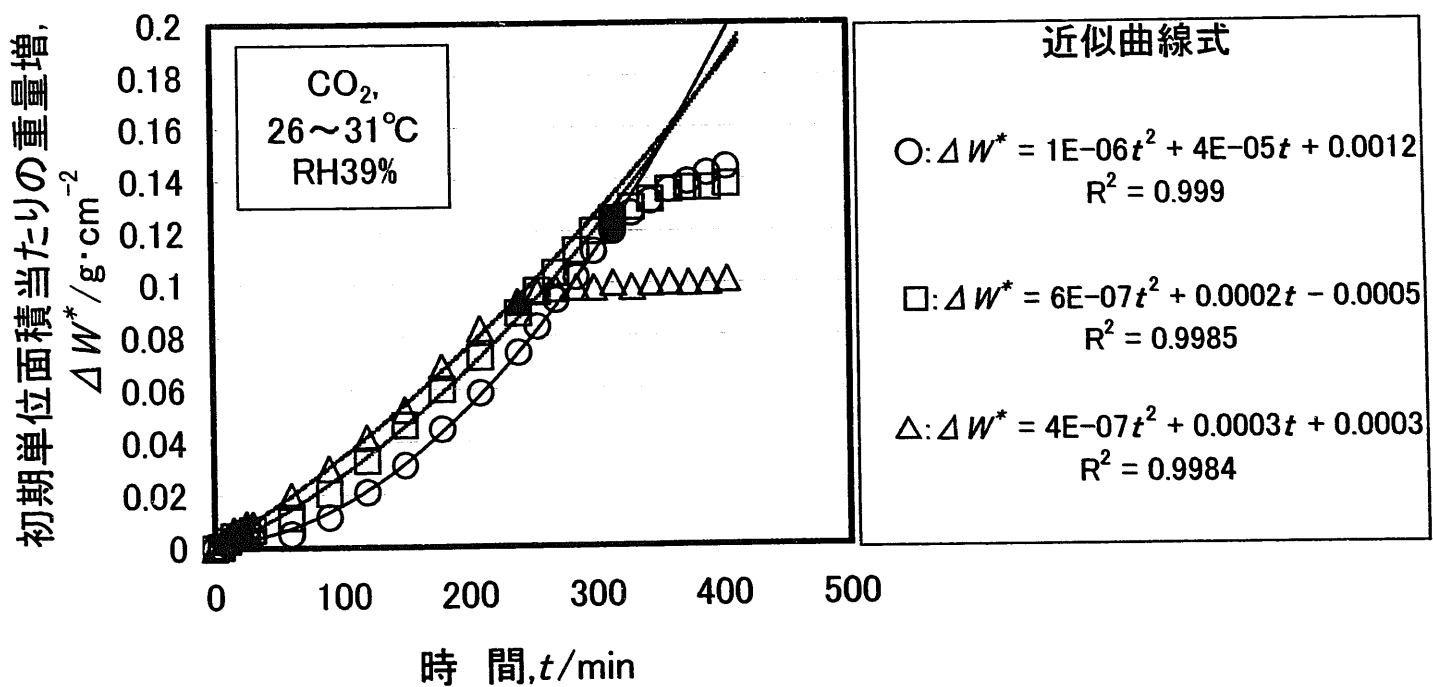


図5.8 Naの湿りCO<sub>2</sub>中における重量変化および近似曲線

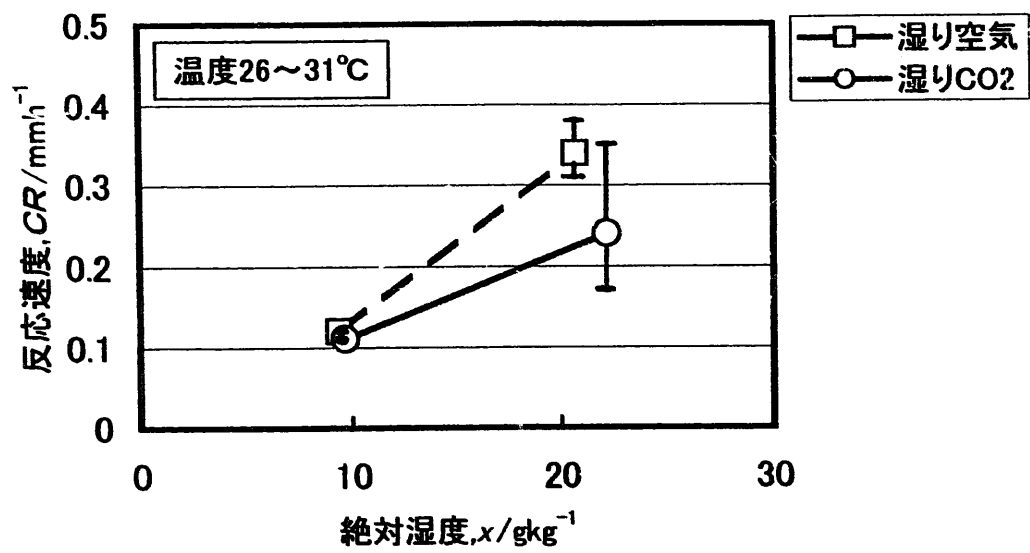


図5.9 Na反応速度の絶対湿度依存性

試料1

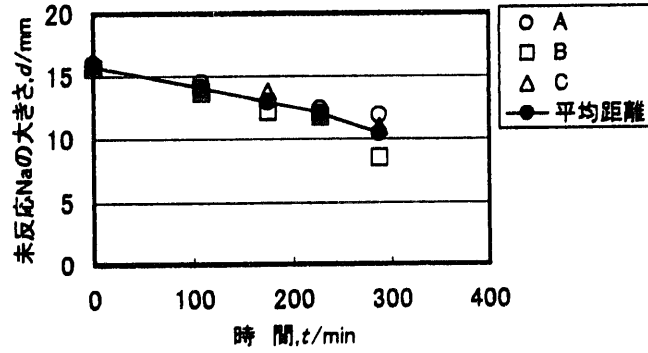


図5.10 湿りCO<sub>2</sub>中におけるNa断面サイズの経時変化

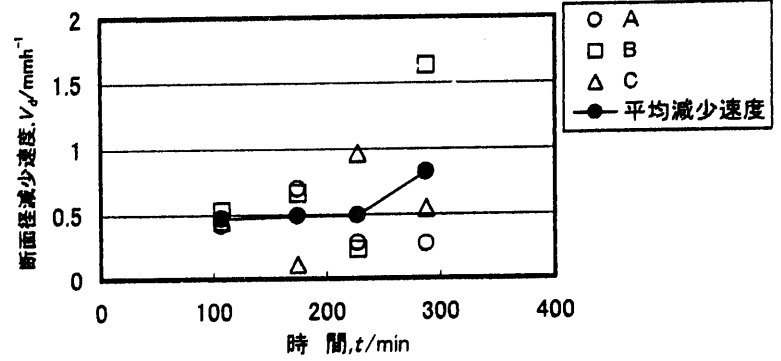


図5.11 湿りCO<sub>2</sub>中におけるNa断面径減少速度の経時変化

試料2

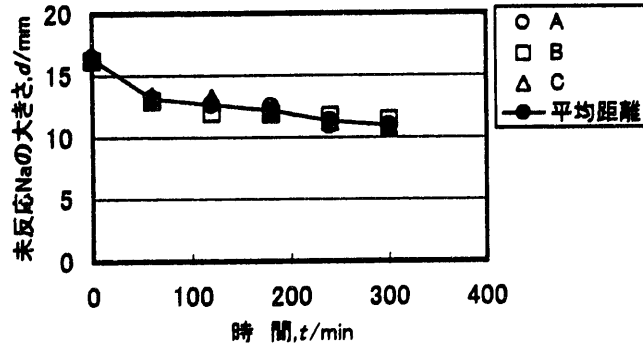


図5.12 湿りCO<sub>2</sub>中におけるNa断面サイズの経時変化

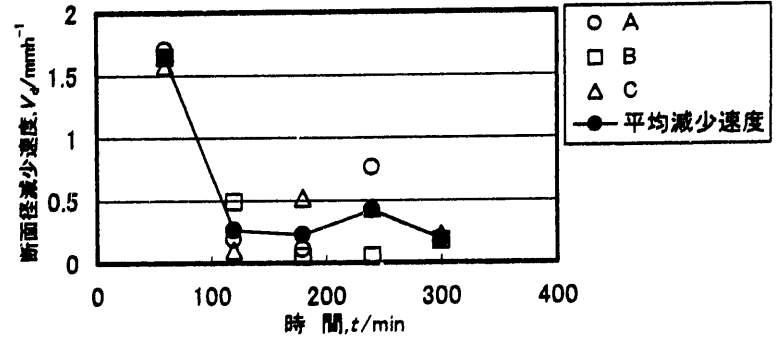


図5.13 湿りCO<sub>2</sub>中におけるNa断面径減少速度の経時変化

試料3

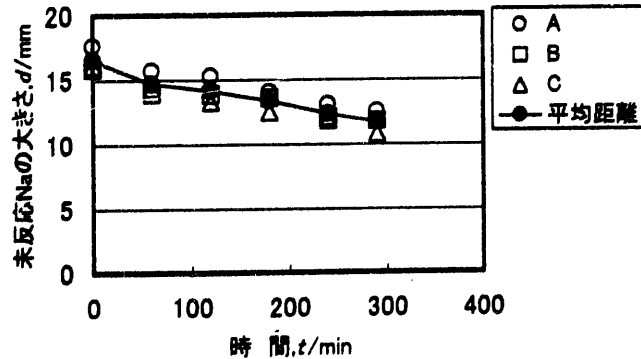


図5.14 湿りCO<sub>2</sub>中におけるNa断面サイズの経時変化

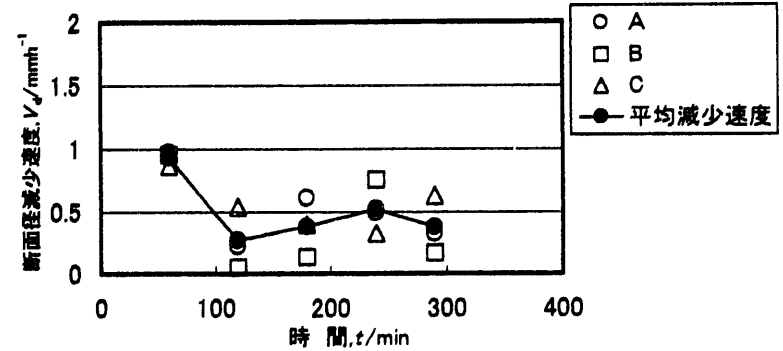


図5.15 湿りCO<sub>2</sub>中におけるNa断面径減少速度の経時変化

## 生データ

サンプル名	: Na11-2	X線	: Cu K-ALPHA1 / 60 kV / 300 mA	カウンタ	: P S P C (湾曲型)
ファイル	: 99-02G.0047	ゴニオメータ	: R I N T 2 0 0 0 3 軸 M D G		
コメント	: tadokoro	アタッチメント	: 標準試料ホルダー		
測定日	: 02-Jul-99 15:54	フィルタ	: K $\beta$ フィルタ	走査モード	: FT
測定者	: J N C ・ 大洗 ・ 機安 G r	インシデントモノクロ:		サンプリング時間	: 2100.00 秒
		カウンタモノクロメータ:		ステップ幅	: 0.010 °
		コリメータ	: 30	走査軸	: 2 $\theta$
				走査範囲	: 10.000 ~ 158.000 °
				$\theta$	: 30.000 °
				固定角	: 0.000 °

メモ : 表面

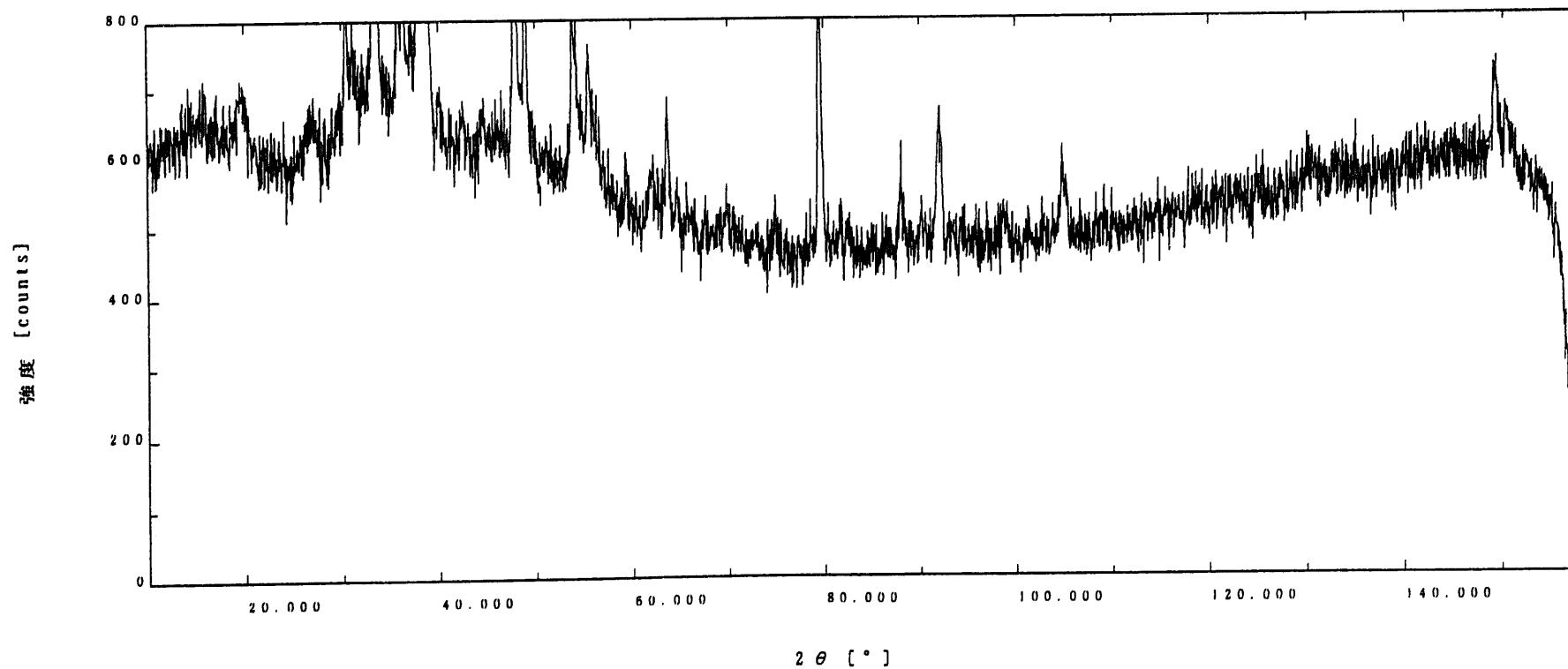


図5.16 反応生成物のX線回折結果(湿り空気/表面)

## ピークサーチ

サンプル名	: Na11-2	[平滑化	] 平滑化点数	: 9	
ファイル	: 99-02G.0047	[バックグラウンド除去	] 曲率	: 0.00	
コメント	: tadokoro	[K $\alpha$ 2除去	] 強度比(K $\alpha$ 2/K $\alpha$ 1)	: 0.500	
測定日	: 02-Jul-99 15:54	[ピークサーチ	] ピーク幅しきい値	: 0.15	ピーク強度しきい値 : 50.000
測定者	: JNC・大洗・機安Gr				
メモ	: 表面				

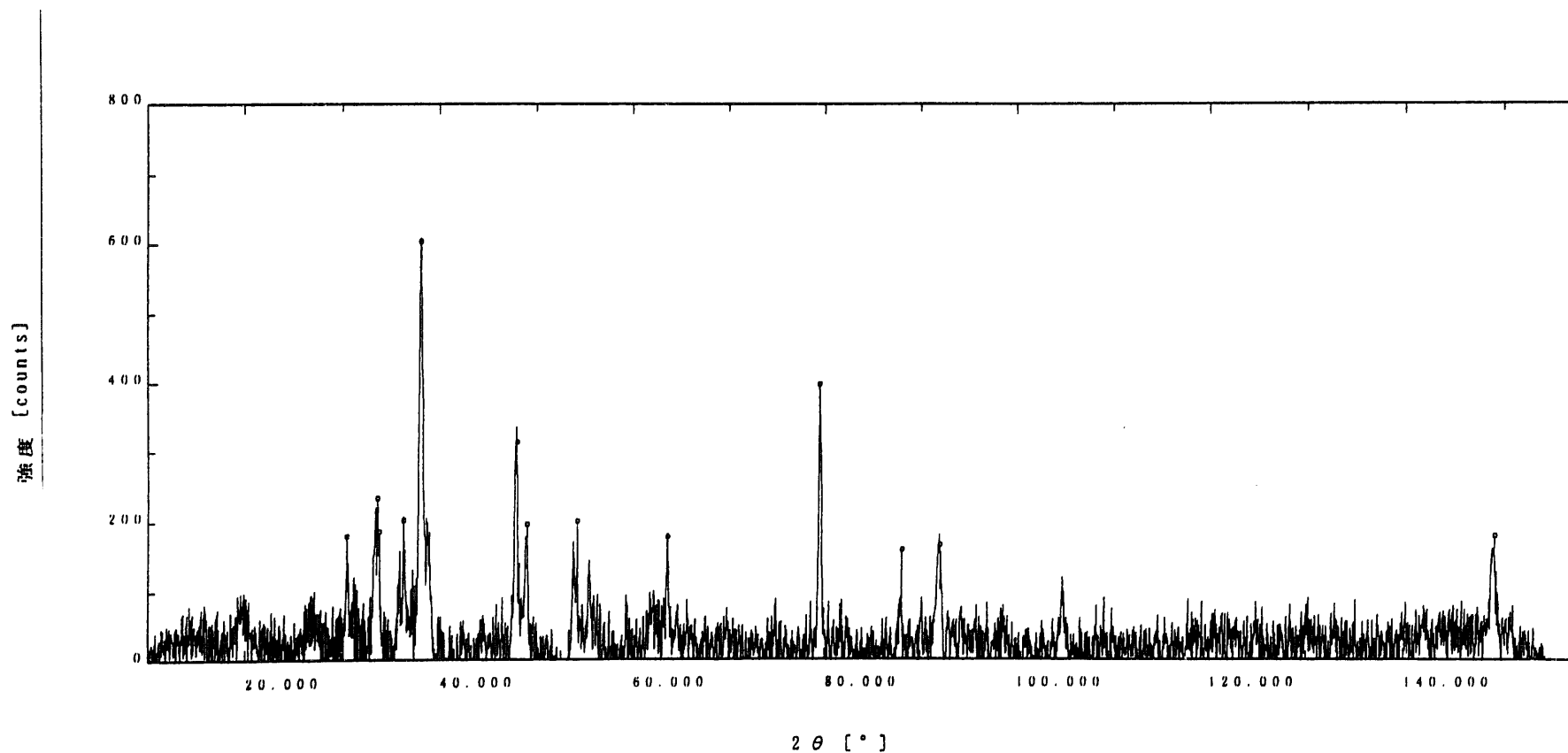


図5.16 反応生成物のX線回折結果(湿り空気/表面)

## ピークサーチ

サンプル名 : Na11-2      ファイル : 99-02G.0047      コメント : tadokoro  
 測定日 : 02-Jul-99 16:54      測定者 : JNC・大洗・機安Gr  
 メモ : 表面

ピーク番号	2θ	半価幅	d 値	強度	相対強度	ピーク番号	2θ	半価幅	d 値	強度	相対強度
1	30.390	0.094	2.9388	181	30						
2	33.570	0.129	2.6674	234	40						
3	33.740	0.106	2.6543	186	32						
4	36.250	0.106	2.4761	203	34						
5	38.080	0.271	2.3612	604	100						
6	47.940	0.141	1.8960	313	52						
7	49.030	0.082	1.8564	197	34						
8	54.240	0.094	1.6897	201	34						
9	63.650	0.176	1.4607	179	30						
10	79.490	0.376	1.2047	397	66						
11	88.070	0.094	1.1082	160	28						
12	92.030	0.224	1.0705	167	28						
13	149.280	0.082	0.7988	180	30						

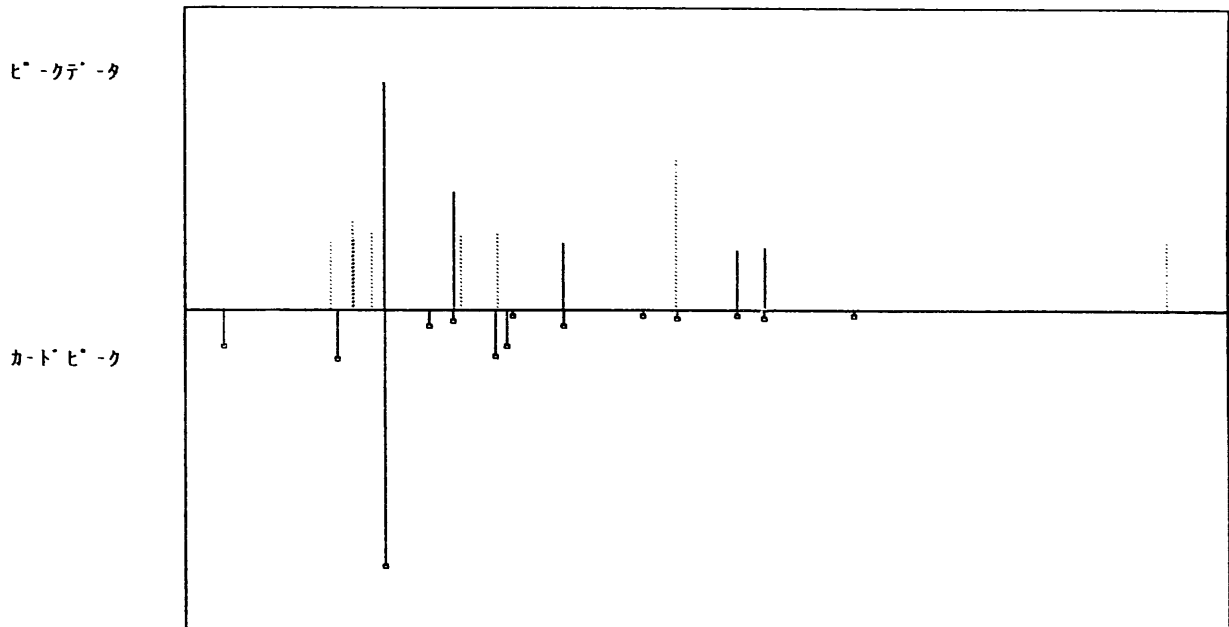
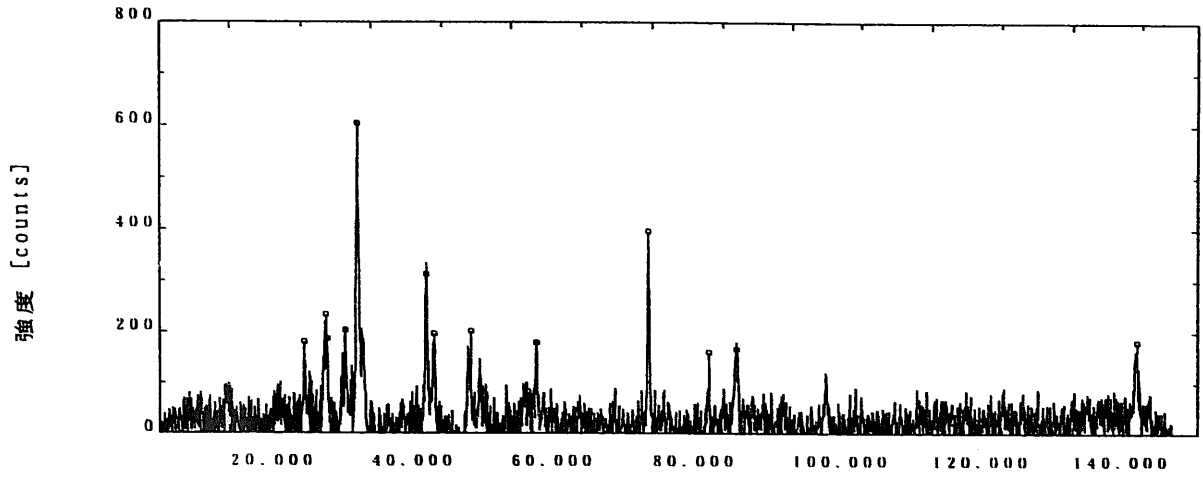
図5.16 反応生成物のX線回折結果(湿り空気/表面)



二次検索

サンプル名 : Na11-2  
 ファイル : 99-02G.0047  
 コメント : tadokoro  
 状態 : 表面

測定日 : 02-Jul-99 15:54  
 測定者 : JNC・大洗・機安Gr



□ — 35-1009 Na (OH)

Sodium Hydroxide

\*

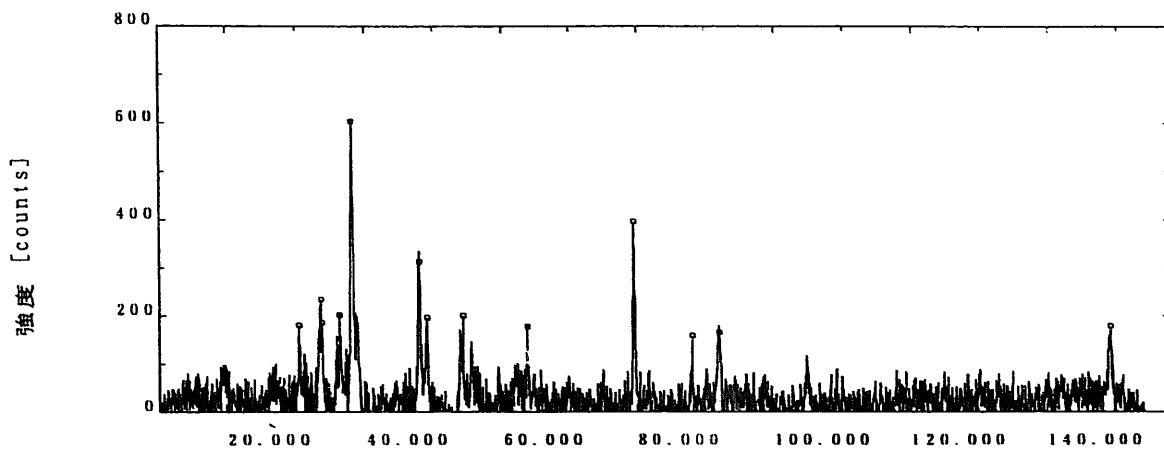
図5.16 反応生成物のX線回折結果(湿り空気/表面)



二次検索

サンプル名 : Na11-2  
 ファイル : 99-02G.0047  
 コメント : tadokoro  
 状態 : 表面

測定日 : 02-Jul-99 15:54  
 測定者 : JNC・大洗・機安Gr



ピークデータ

35-1009 ○	Na (OH) Sodium Hydroxide	*
-----------	-----------------------------	---



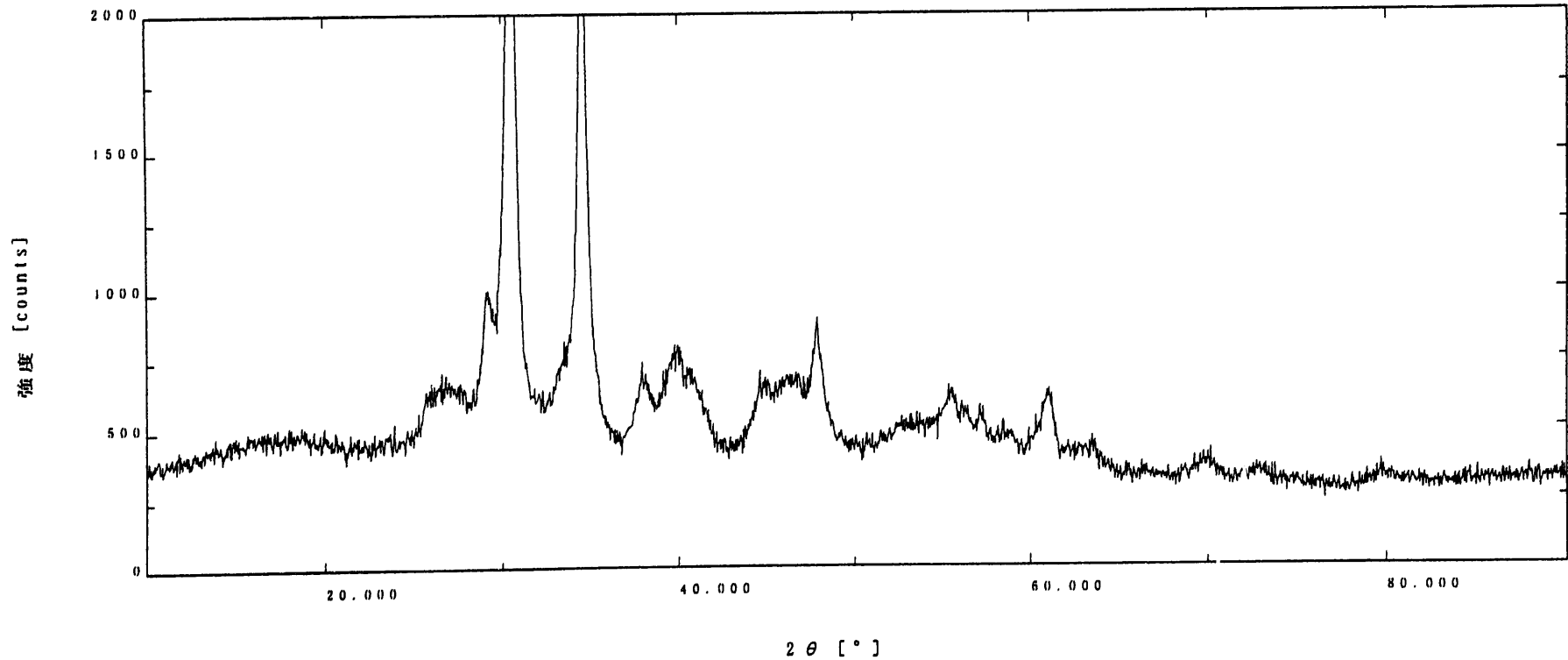
記号	
○:	有り判定
△:	不明瞭(判定不可)
×:	無し判定

図5.16 反応生成物のX線回折結果(湿り空気/表面)

## 生データ

サンプル名	: 4-1	X線	: Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 300 mA	カウンタ	: P S P C (湾曲型)
ファイル	: 11-01G.0051	ジオメータ	: R I N T 2 0 0 0 3 軸 M D G	走査モード	: FT
コメント	: tadokoro	アタッチメント	: 標準試料ホルダー	サンプリング時間	: 2100.00 秒
測定日	: 09-Jul-99 12:11	フィルタ	: K $\beta$ フィルタ	ステップ幅	: 0.010 °
測定者	: J N C ・ 大洗 ・ 機安 G r	インシデントモノクロ:		走査軸	: 2 $\theta$
		カウンタモノクロメータ:		走査範囲	: 10.000 ~ 158.000 °
		コリメータ	: 30	$\theta$	: 30.000 °
				固定角	: 0.000 °

メモ : 表面生成物

図5.17 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/表面)

### ピークサーチ

サンプル名	: 4-!	[平滑化]	平滑化点数	: 9	
ファイル	: 11-01G.0051	[バックグラウンド除去]			
コメント	: tadokoro	[K $\alpha$ 2除去]	強度比(K $\alpha$ 2/K $\alpha$ 1)	: 0.500	
測定日	: 09-Jul-99 12:11	[ピークサーチ]	ピーク幅しきい値	: 0.15	ピーク強度しきい値 : 90.000
測定者	: JNC・大洗・機安 Gr				
メモ	: 表面生成物				

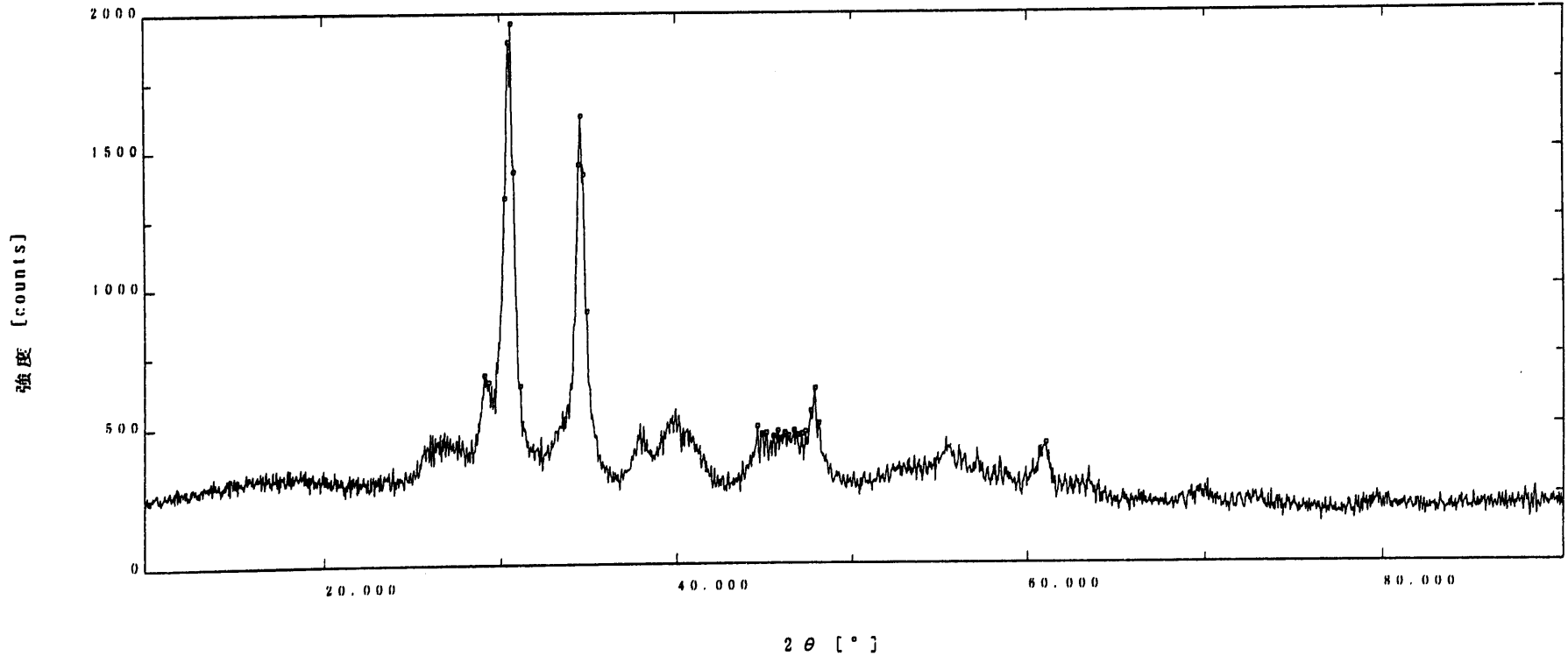


図5.17 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/表面)

## ピークサーチ

サンプル名 : 4-1      ファイル : 11-01G.0051      コメント : tadokoro  
 測定日 : 09-Jul-99 12:11      測定者 : JNC・大洗・機安Gr  
 メモ : 表面生成物

ピーク番号	2θ	半価幅	d 値	強度	相対強度	ピーク番号	2θ	半価幅	d 値	強度	相対強度
1	29.080	0.094	3.0682	684	36						
2	29.330	0.082	3.0426	658	34						
3	30.270	0.082	2.9502	1328	68						
4	30.490	0.200	2.9294	1899	98						
5	30.640	0.094	2.9154	1966	100						
6	30.790	0.106	2.9016	1424	74						
7	31.120	0.094	2.8715	644	34						
8	34.480	0.082	2.5990	1451	74						
9	34.580	0.129	2.5917	1630	84						
10	34.740	0.129	2.5802	1415	72						
11	34.920	0.082	2.5673	912	48						
12	44.620	0.106	2.0291	494	26						
13	44.830	0.212	2.0201	466	24						
14	45.110	0.153	2.0082	469	24						
15	45.530	0.129	1.9906	457	24						
16	45.760	0.118	1.9812	477	26						
17	45.950	0.141	1.9734	449	24						
18	46.160	0.153	1.9649	469	24						
19	46.350	0.082	1.9573	460	24						
20	46.680	0.082	1.9442	478	26						
21	46.850	0.129	1.9376	462	24						
22	47.120	0.082	1.9271	466	24						
23	47.350	0.094	1.9183	474	26						
24	47.670	0.094	1.9061	548	28						
25	47.890	0.153	1.8979	629	32						
26	48.120	0.176	1.8894	503	26						
27	61.070	0.094	1.5161	431	22						

図5.17 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/表面)

マッチングリスト

サンプル名 : 4-1 測定日 : 09-Jul-99 12:11  
 ファイル : 11-01G.0051 測定者 : JNC・大洗・機安Gr  
 コメント : tadokoro  
 注 : 表面生成物

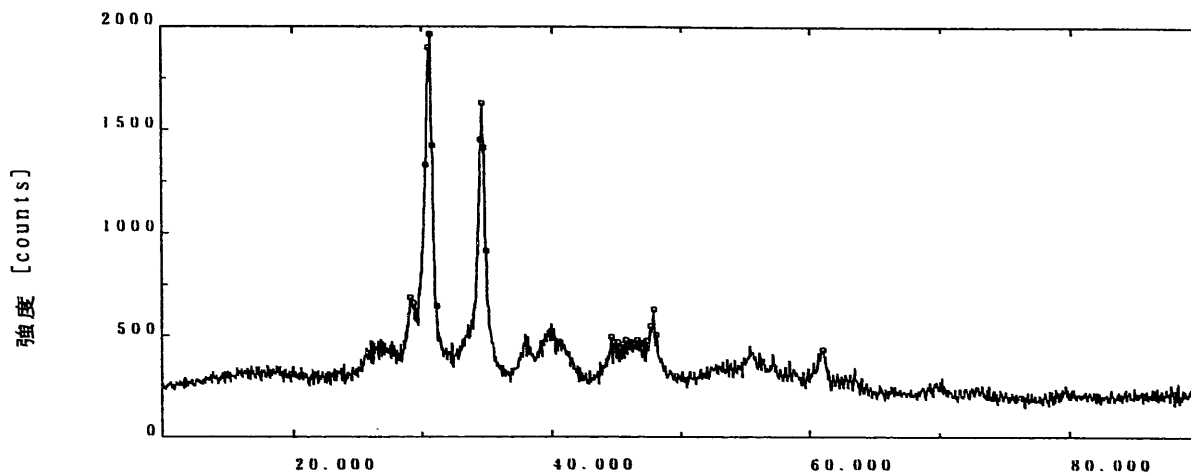
マッチングリスト			観測ピーク番号 / 相対強度																								
カード	信頼性		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
番号	番号	係数	35	34	68	97	100	73	33	74	83	72	47	26	24	24	24	25	23	24	24	25	24	24	25	28	32
1	15-0700	233	35		20	100				100			35				8		18				12		6	20	
2	15-0800	141		100			4	6	8		2		10	4		2		1	2	2		2	1	1	1		10
3	19-1130	89			90	4				2	45	10		18						10	35		2	6			
4	35-1009	57												6													4

マッチングリスト			観測ピーク番号 / 相対強度																								
カード	信頼性		26	27																							
番号	番号	係数	26	22																							
1	15-0700	233																									
2	15-0800	141																									
3	19-1130	89		2																							
4	35-1009	57																									

図5.17 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/表面)

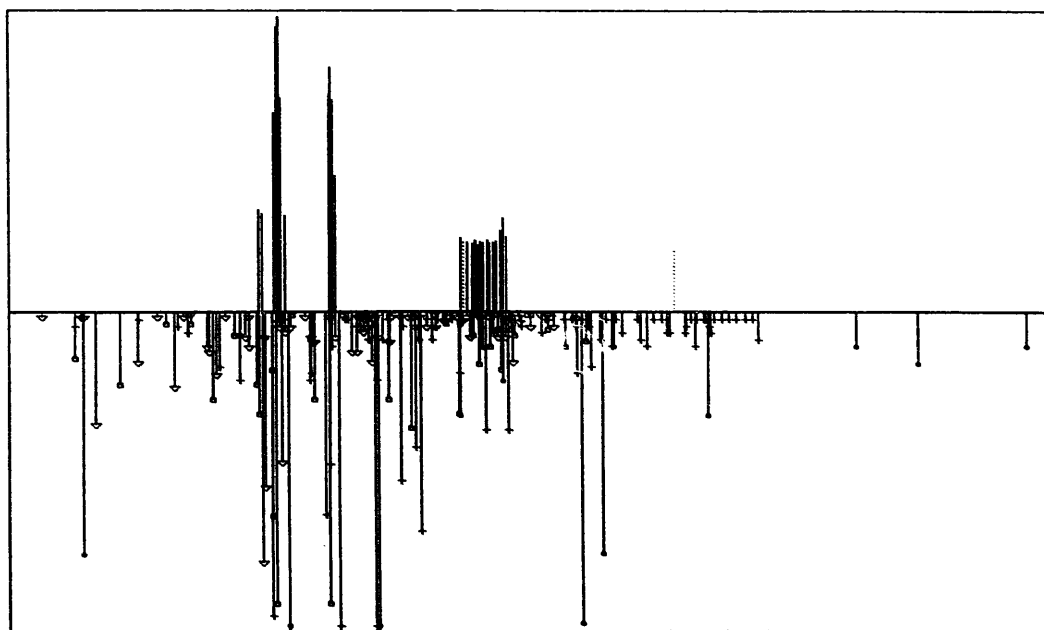
二次検索

サンプル名 : 4-1  
 ファイル : 11-01G.0051  
 コメント : tadokoro  
 測定日 : 09-Jul-99 12:11  
 測定者 : JNC・大洗・機安Gr  
 状態 : 表面生成物



ピークデータ

カードピーク



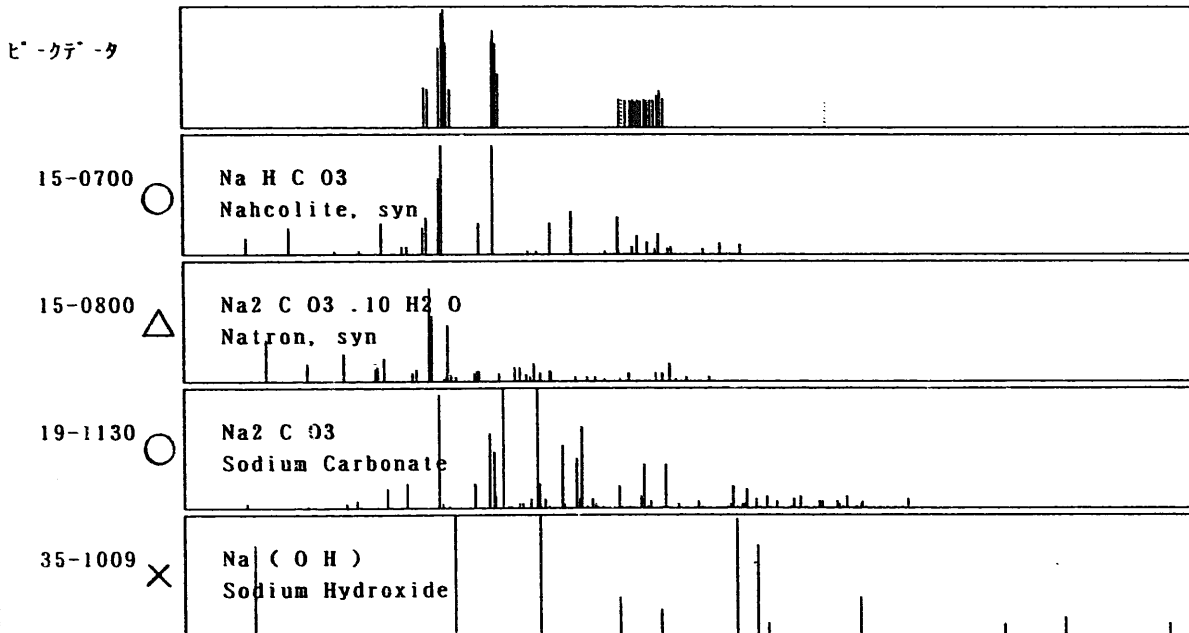
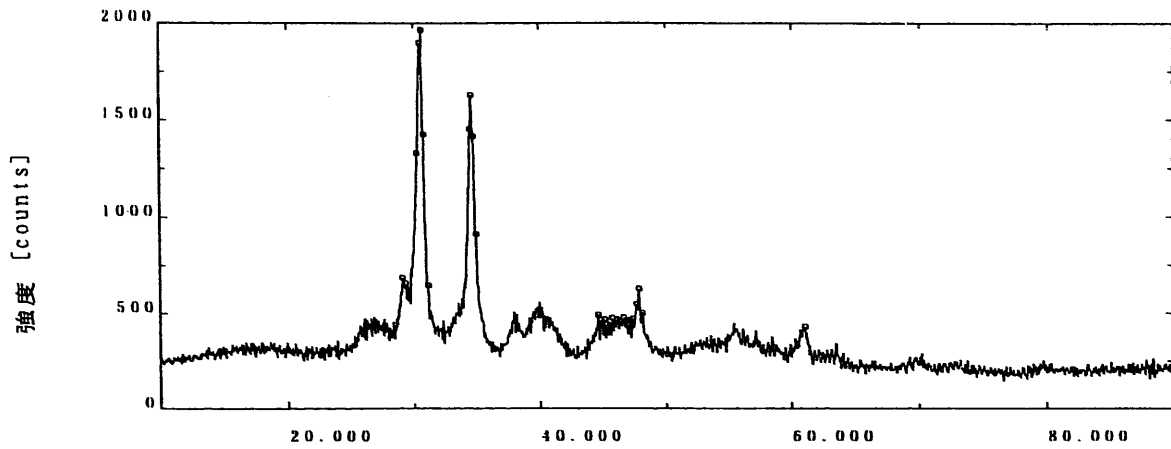
- |   |  |   |   |
|---|--|---|---|
| □ | 15-0700 Na H C O <sub>3</sub>                                  | Nahcolite, syn  | * |
| ▽ | 15-0800 Na <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> · 10 H <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O, syn | * |
| + | 19-1130 Na <sub>2</sub> C O <sub>3</sub>                       | Sodium Carbonate  | 1 |
| ● | 35-1009 Na ( O H )   | Sodium Hydroxide  | * |

図5.17 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/表面)

二次検索

サンプル名 : 4-1  
 ファイル : 11-01G.0051  
 コメント : tadokoro  
 対象 : 表面生成物

測定日 : 09-Jul-99 12:11  
 測定者 : JNC - 大洗・機安Gr



記号  
 ○: 有りと判定  
 △: 不明瞭(判定不可)  
 ×: 無しと判定

図5.17 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/表面)

## 生データ

サンプル名	: dl	X線	: Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 300 mA	カウンタ	: P S P C (湾曲型)
ファイル	: 11-01G.0055	ゴニオメータ	: R I N T 2 0 0 0 3 軸 M D G		
コメント	: tadokoro	アタッチメント	: 標準試料ホルダー		
測定日	: 16-Jul-99 16:29	フィルタ	: K β フィルタ	走査モード	: FT
測定者	: J N C ・ 大 洗 ・ 機 安 G r	インシテントモノクロ:		サンプリング時間	: 2100.00 秒
		カウンタモノクロメータ:		ステップ幅	: 0.010 °
		コリメータ	: 30	走査軸	: 2 θ
				走査範囲	: 10.000 ~ 158.000 °
				θ	: 30.000 °
				固定角	: 0.000 °

メモ : 断面試料の断面

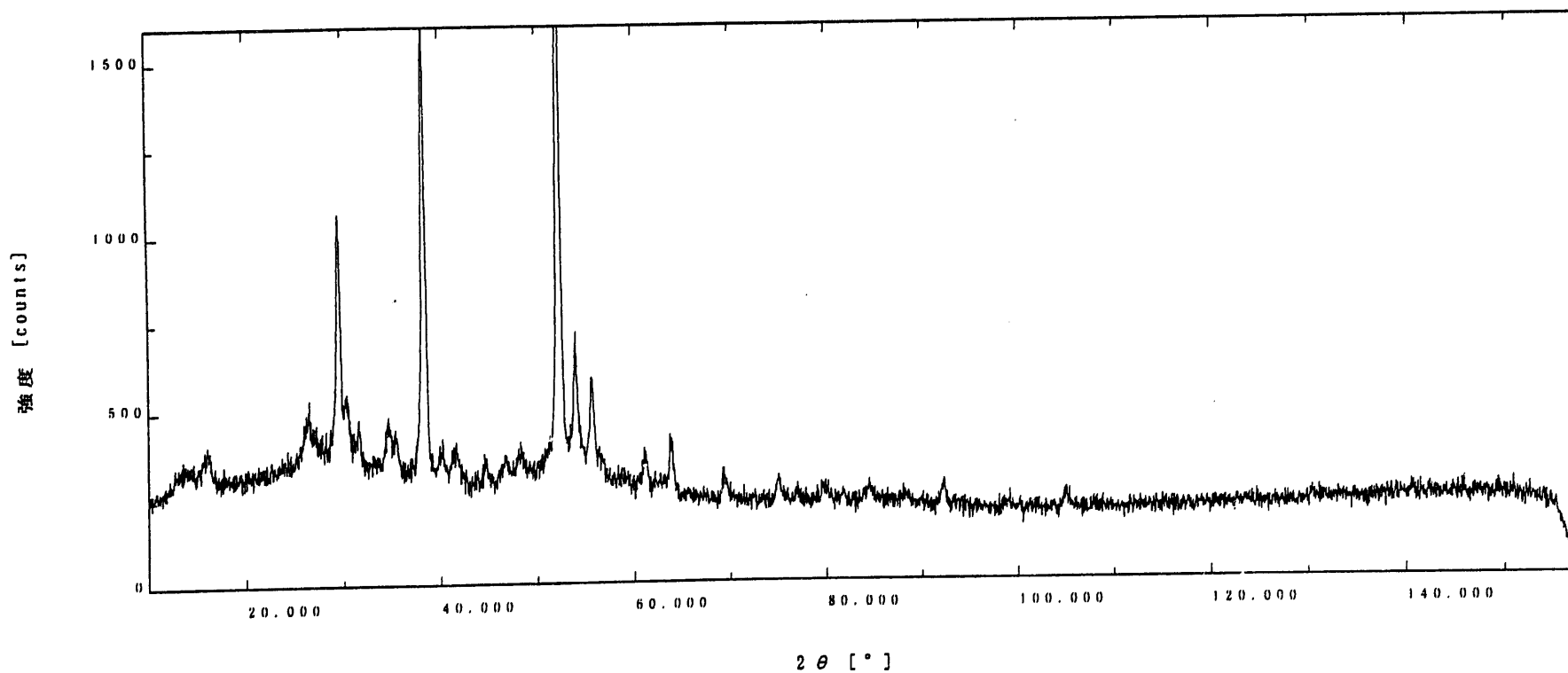


図5.18 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/断面境界部, 試料1)



ピークサーチ

サンプル名	: dl	[平滑化]	平滑化点数	: 9	
ファイル	: 11-01G.0055	[バックグラウンド除去]	曲率	: 0.00	
コメント	: tadokoro	[K $\alpha$ 2除去]	強度比(K $\alpha$ 2/K $\alpha$ 1)	: 0.500	
測定日	: 16-Jul-99 16:29	[ピークサーチ]	ピーク幅しきい値	: 0.15	ピーク強度しきい値 : 100.000
測定者	: JNC・大洗・機安Gr				
メモ	: 断面試料の断面				

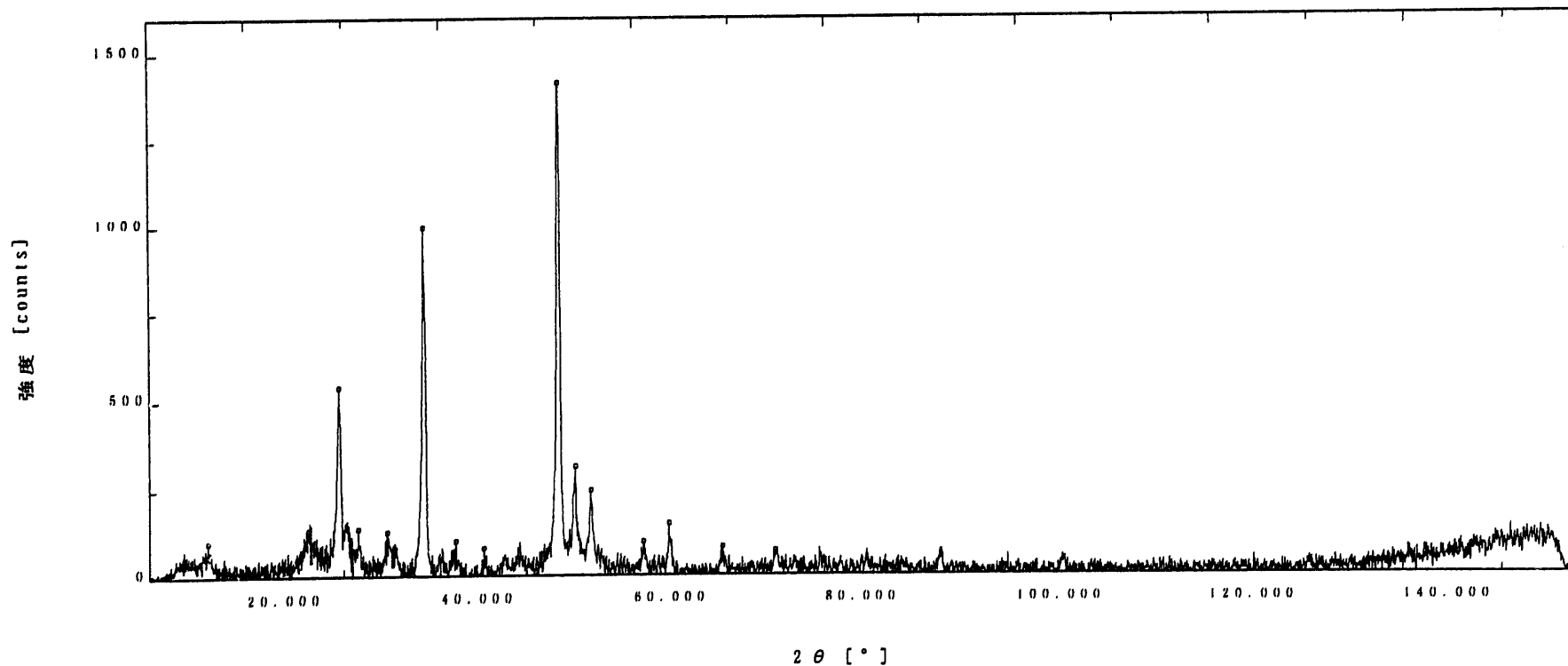


図5.18 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/断面境界部, 試料1)

## ピークサーチ

サンプル名 : d1                      ファイル : 11-01G.0055                      コメント : tadokoro  
 測定日 : 16-Jul-99 16:29            測定者 : JNC・大洗・機安Gr  
 メモ : 断面試料の断面

ピーク番号	2θ	半価幅	d 値	強度	相対強度	ピーク番号	2θ	半価幅	d 値	強度	相対強度
1	16.020	*****	5.5278	101	8						
2	26.360	*****	3.3783	135	10						
3	29.510	0.129	3.0244	536	38						
4	31.490	*****	2.8386	138	10						
5	34.470	*****	2.5997	129	10						
6	38.290	0.165	2.3487	995	72						
7	41.600	*****	2.1692	101	8						
8	44.520	*****	2.0334	81	6						
9	52.250	0.376	1.7493	1416	100						
10	54.010	0.082	1.6964	313	24						
11	55.580	0.106	1.6521	246	18						
12	61.050	*****	1.5166	98	8						
13	63.720	*****	1.4593	150	12						
14	69.330	*****	1.3543	82	6						
15	74.850	*****	1.2675	70	6						

図5.18 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/断面境界部, 試料1) 1999-Jul-19 11:13:00 Page-2

マッチングリスト

サンプル名 : d1 測定日 : 16-Jul-99 16:29  
 ファイル : 11-01G.0055 測定者 : JNC・大洗・機安Gr  
 コメント : tadokoro  
 メモ : 断面試料の断面

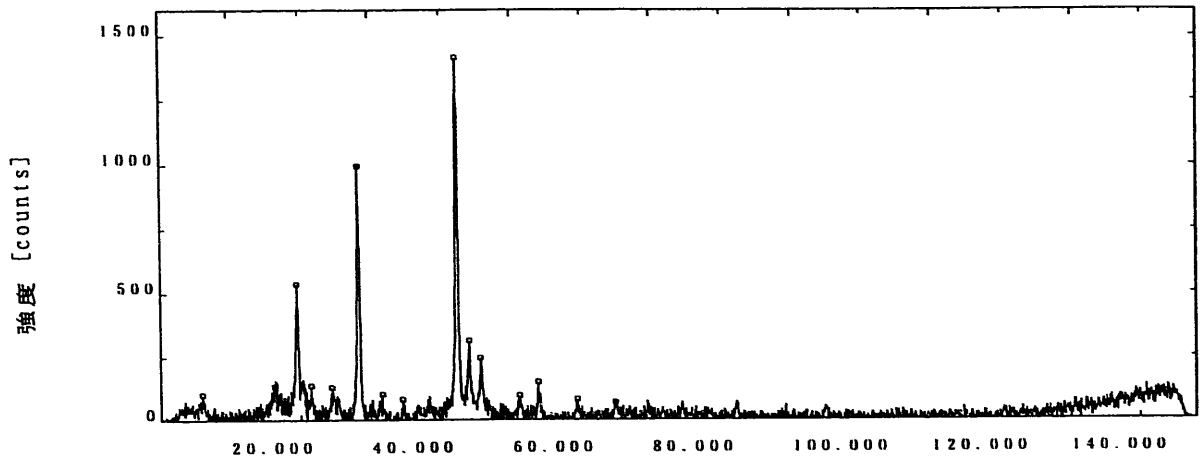
マッチングリスト			観測ピーク番号 / 相対強度														
カット	信頼性		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
番号	番号	係数	8	10	38	10	10	71	8	6	100	23	18	7	11	6	5
1	22-0948	463			100							23			5		6
2	35-1009	454				19		100		6		18	14			6	2
3	19-1130	111					60	95	8	18		2	8		2		

図5.18 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/断面境界部, 試料1)

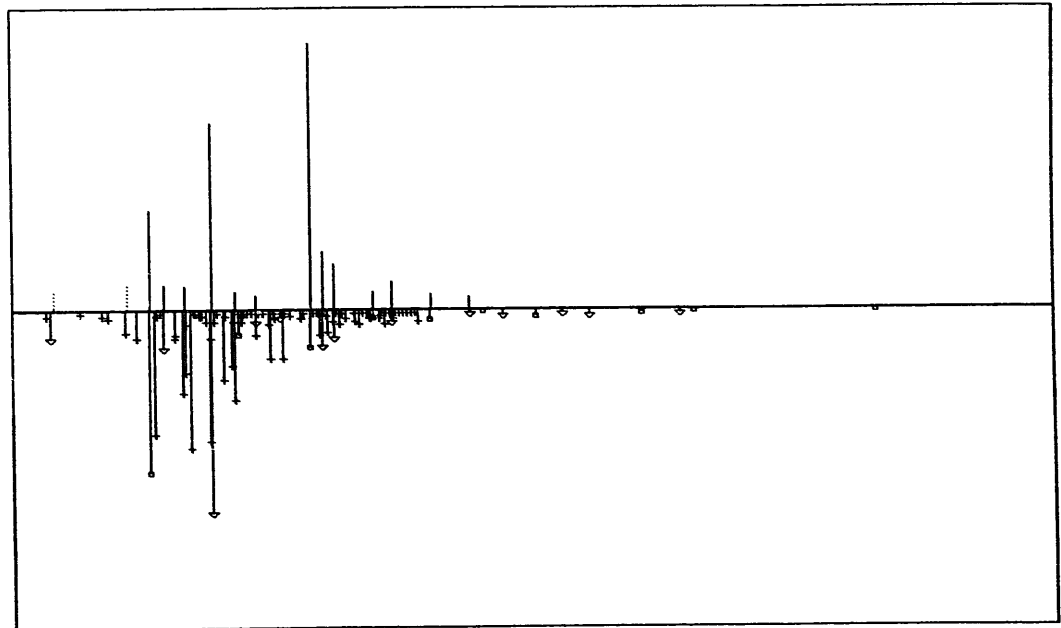
二次検索

サンプル名 : d1  
 ファイル : 11-01G.0055  
 コメント : tadokoro  
 検 : 断面試料の断面

測定日 : 16-Jul-99 16:29  
 測定者 : JNC・大洗・機安Gr



ピークデータ

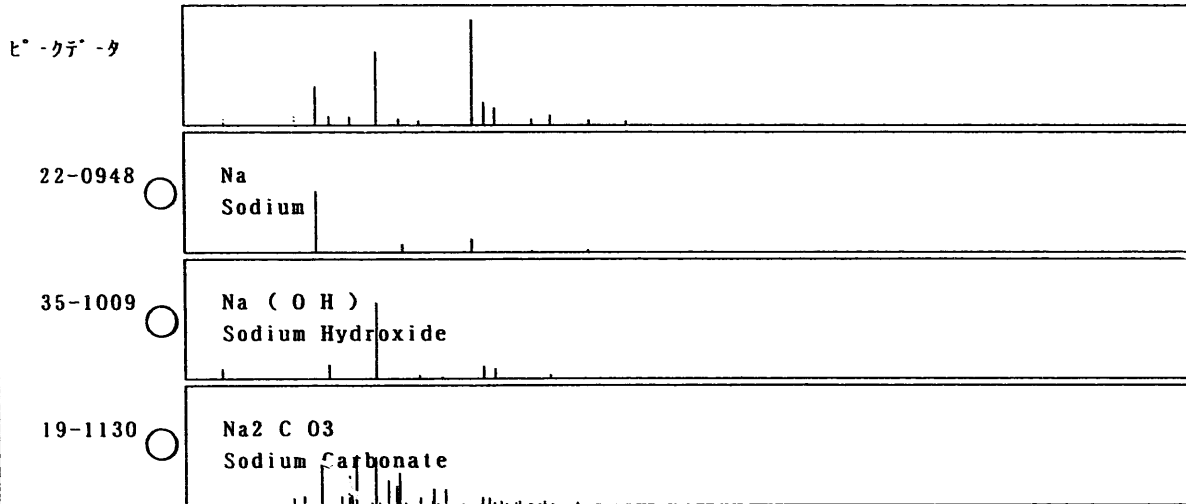
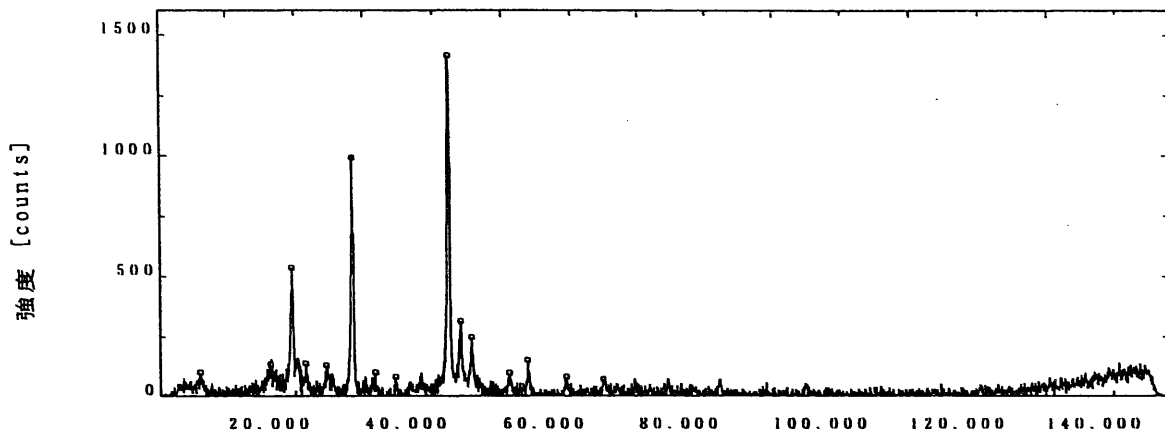


□	— 22-0948 Na	Sodium	C
▽	— 35-1009 Na (OH)	Sodium Hydroxide	*
+	— 19-1130 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sodium Carbonate	I

図5.18 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/断面境界部, 試料1)

二次検索

サンプル名 : d1  
 ファイル : 11-01G.0055  
 コメント : tadokoro  
 測定日 : 16-Jul-99 16:29  
 測定者 : JNC・大洗・機安Gr  
 状態 : 断面試料の断面



記号	
○	有り判定
△	不明瞭(判定不可)
×	無し判定

図5.18 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/断面境界部, 試料1)

## 生データ

サンプル名	: d3	X線	: Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 300 mA	カウンタ	: P S P C (湾曲型)
ファイル	: 11-01G.0056	ゴニオメータ	: R I N T 2 0 0 0 3軸MDG		
コメント	: tadokoro	アタッチメント	: 標準試料ホルダー		
測定日	: 22-Jul-99 15:56	フィルタ	: Kβフィルタ	走査モード	: FT
測定者	: JNC・大洗・機安Gr	インシデントモノクロ:		サンプリング時間	: 2100.00 秒
		カウンタモノクロメータ:		ステップ幅	: 0.010 °
		コリメータ	: 30	走査軸	: 2θ
				走査範囲	: 10.000 ~ 158.000 °
				θ	: 30.000 °
				固定角	: 0.000 °

メモ : 断面試料の界面

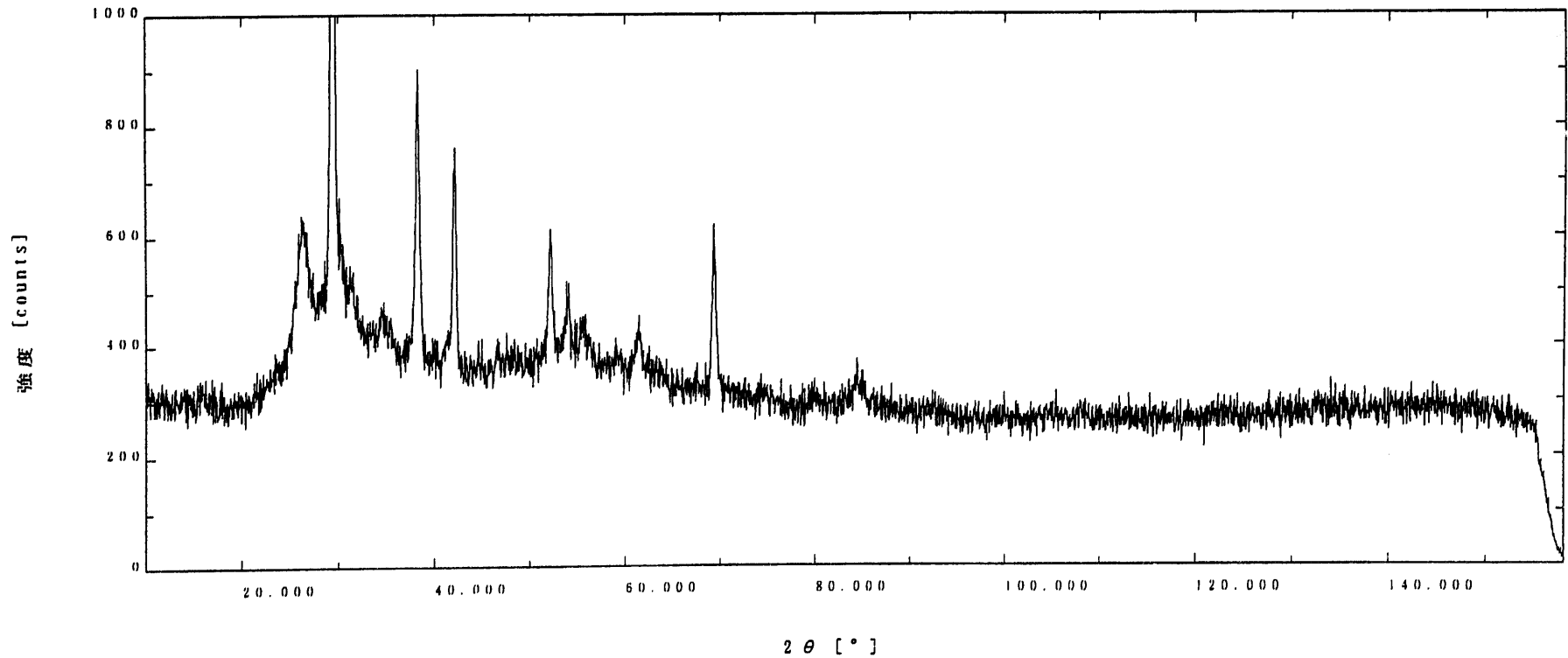


図5.19 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/断面境界部, 試料2) 1999-Jul-22 16:23:36 Page-1

## ピークサーチ

サンプル名 : d3 [平滑化] 平滑化点数 : 9  
 ファイル : 11-01G.0056 [バックラウンド除去]  
 コメント : tadokoro [K $\alpha$ 2除去] 強度比(K $\alpha$ 2/K $\alpha$ 1) : 0.500  
 測定日 : 22-Jul-99 15:56 [ピークサーチ] ピーク幅しきい値 : 0.15 ピーク強度しきい値 : 90.000  
 測定者 : JNC・大洗・機安Gr  
 メモ : 断面試料の界面

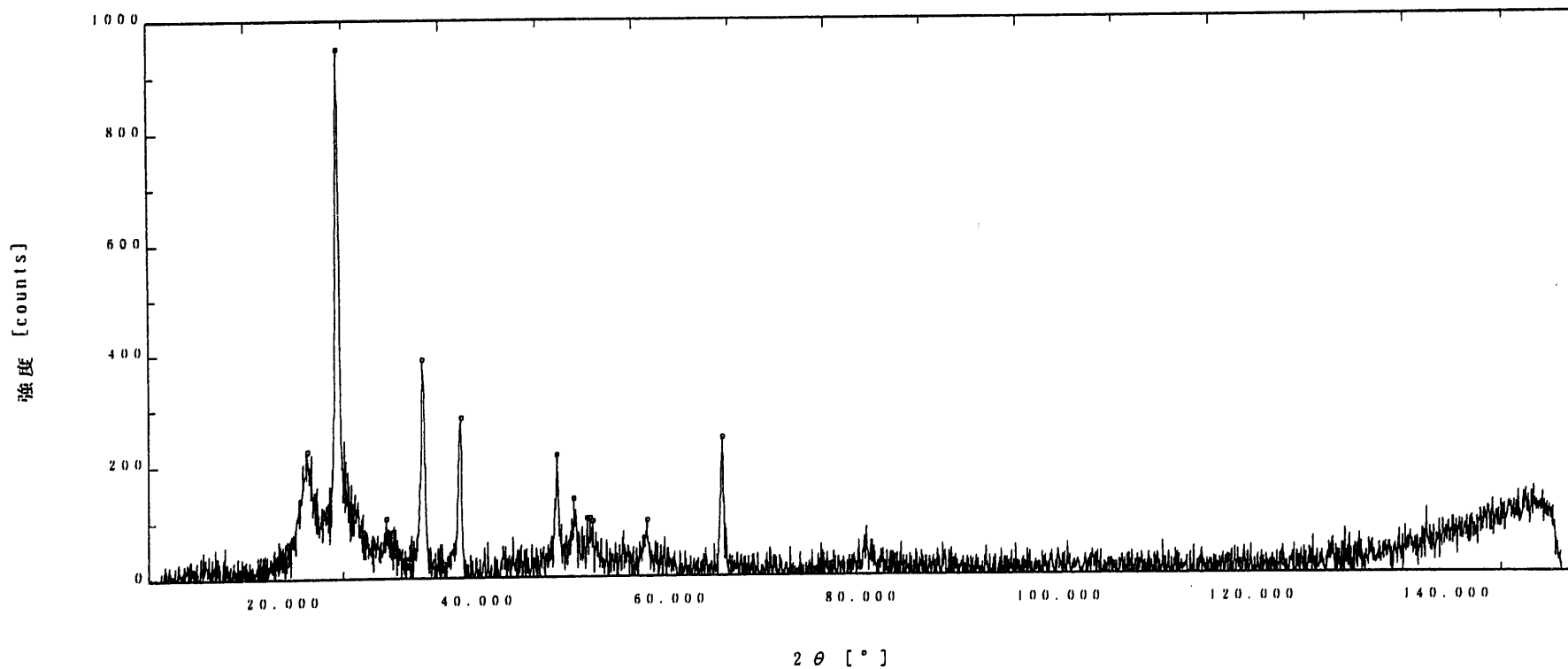


図5.19 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/断面境界部, 試料2)

## ピークサーチ

サンプル名 : d3                      ファイル : 11-01G.0056                      コメント : tadokoro  
 測定日 : 22-Jul-99 15:56              測定者 : JNC・大洗・機安Gr  
 メモ : 断面試料の界面

ピーク番号	2θ	半価幅	d 値	強度	相対強度	ピーク番号	2θ	半価幅	d 値	強度	相対強度
1	26.300	0.082	3.3858	225	24						
2	29.420	0.212	3.0335	949	100						
3	34.430	*****	2.6027	105	12						
4	38.180	0.094	2.3552	391	42						
5	42.170	0.118	2.1411	284	30						
6	52.100	0.118	1.7540	217	24						
7	53.840	0.082	1.7014	140	16						
8	55.240	0.106	1.6615	105	12						
9	55.530	0.082	1.6535	105	12						
10	55.840	0.082	1.6451	99	12						
11	61.460	*****	1.5074	100	12						
12	69.340	0.106	1.3541	246	26						

図5.19 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/断面境界部, 試料2)



マッチングリスト

サンプル名 : d3 測定日 : 22-Jul-99 15:56  
 ファイル : 11-01G.0056 測定者 : JNC・大洗・機安Gr  
 コメント : tadokoro  
 メモ : 断面試料の界面

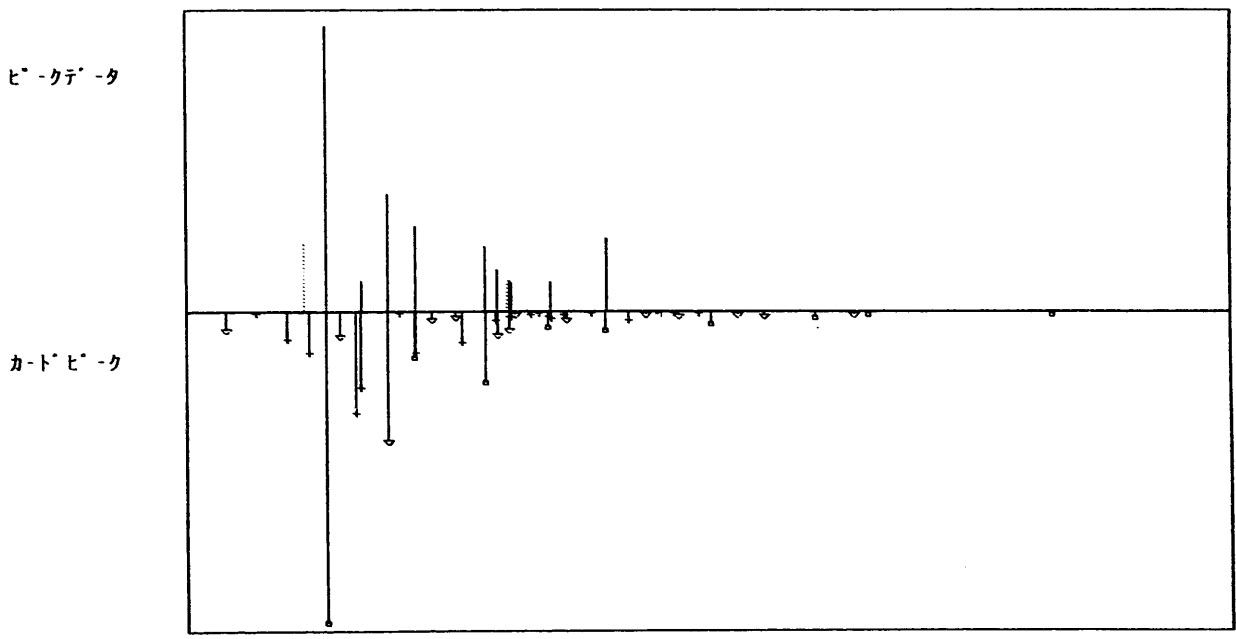
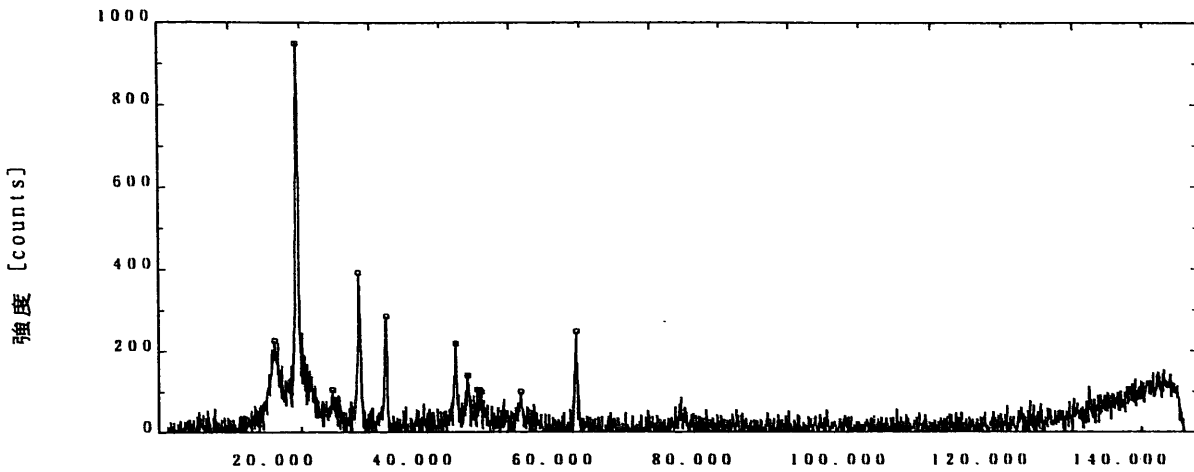
マッチングリスト			観測ピーク番号 / 相対強度															
カード番号	信頼性係数		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				
			24	100	12	42	30	23	15	11	11	11	11	26				
1	22-0948	477		100			15	23						6				
2	35-1009	200				100		18		14								
3	25-0815	200			75		40	8		4	4	6						

図5.19 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/断面境界部, 試料2)

二次検索

サンプル名 : d3  
 ファイル : 11-01G.0056  
 コメント : tadokoro  
 メモ : 断面試料の界面

測定日 : 22-Jul-99 15:56  
 測定者 : JNC・大洗・機安Gr

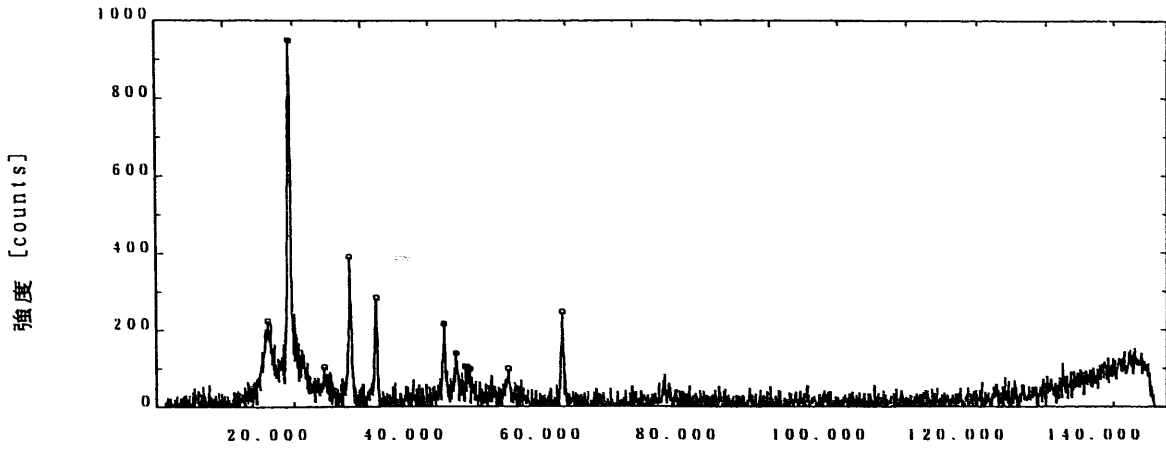


- |   |  |                  |   |
|---|--|------------------|---|
| □ | 22-0948 Na                               | Sodium           | C |
| ▽ | 35-1009 Na ( O H )                       | Sodium Hydroxide | * |
| + | 25-0815 Na <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> | Gregoryite, syn  | I |

図5.19 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/断面境界部, 試料2)

二次検索

サンプル名 : d3  
 ファイル : 11-01G.0056  
 コメント : tadokoro  
 測定日 : 22-Jul-99 15:56  
 測定者 : JNC・大洗・機安Gr  
 検出 : 断面試料の界面



ピークデータ

22-0948 ○	Na Sodium	C
35-1009 ○	Na(OH) Sodium Hydroxide	*
25-0815 ○	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Gregoryite, syn	I



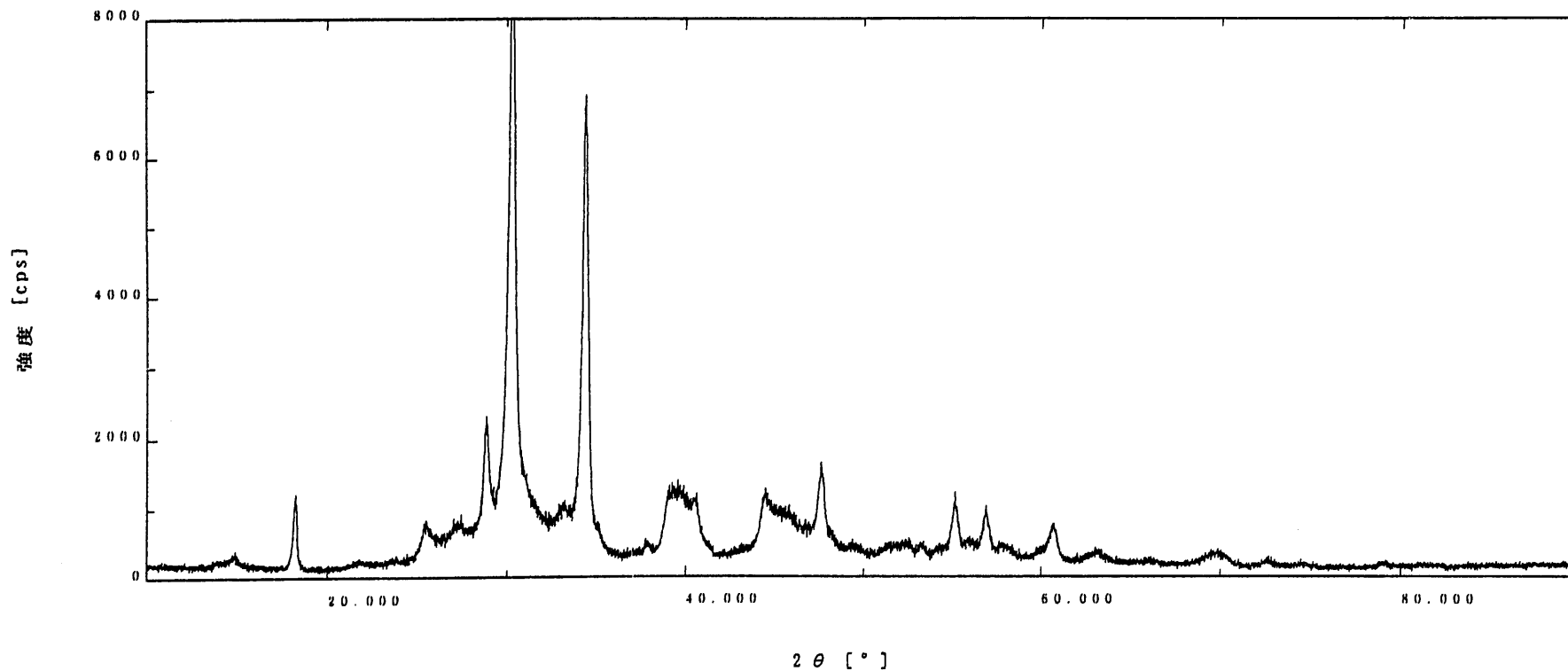
記号	
○	有り判定
△	不明瞭(判定不可)
×	無し判定

図5.19 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/断面境界部, 試料2)

## 生データ

サンプル名	: D-3-2	X線	: Cu K-ALPHA1 / 40 kV / 300 mA	カウンタ	: シンチレーションカウンタ
ファイル	: 11-01G.0314	ゴニオメータ	: R I N T 2 0 0 0 縦型ゴニオメータ		
コメント	: tadokoro	アタッチメント	: 標準試料ホルダー		
測定日	: 23-Jul-99 15:25	フィルタ	: 使用しない	走査モード	: 連続
測定者	: JNC・大洗・機安Gr	インシテントメトロ	: 全自動モノクロメータ	スキャンスピード	: 2.000 °/min.
		カウンタモノクロメータ	: 全自動モノクロメータ	スキャンステップ	: 0.010 °
		発散スリット	: "1deg."	走査軸	: $2\theta / \theta$
		散乱スリット	: "1deg."	定査範囲	: 10.000 ~ 90.000 °
		受光スリット	: "0.15mm"	$\theta$ オフセット	: 0.000 °
				固定角	: 0.000 °

メモ : 表面付着物

図5.20 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/表面生成物, 試料2)

## ピークサーチ

サンプル名	: D-3-2	[ 平滑化 ]	平滑化点数	: 9	
ファイル	: 11-01G.0314	[ ハックラウント除去 ]			
コメント	: tadokoro	[ K $\alpha$ 2 除去 ]	強度比(K $\alpha$ 2/K $\alpha$ 1)	: 0.500	
測定日	: 23-Jul-99 15:25	[ ピークサーチ ]	ピーク幅しきい値	: 0.15	ピーク強度しきい値 : 90.000
測定者	: JNC・大洗・機安Gr				
メモ	: 表面付着物				

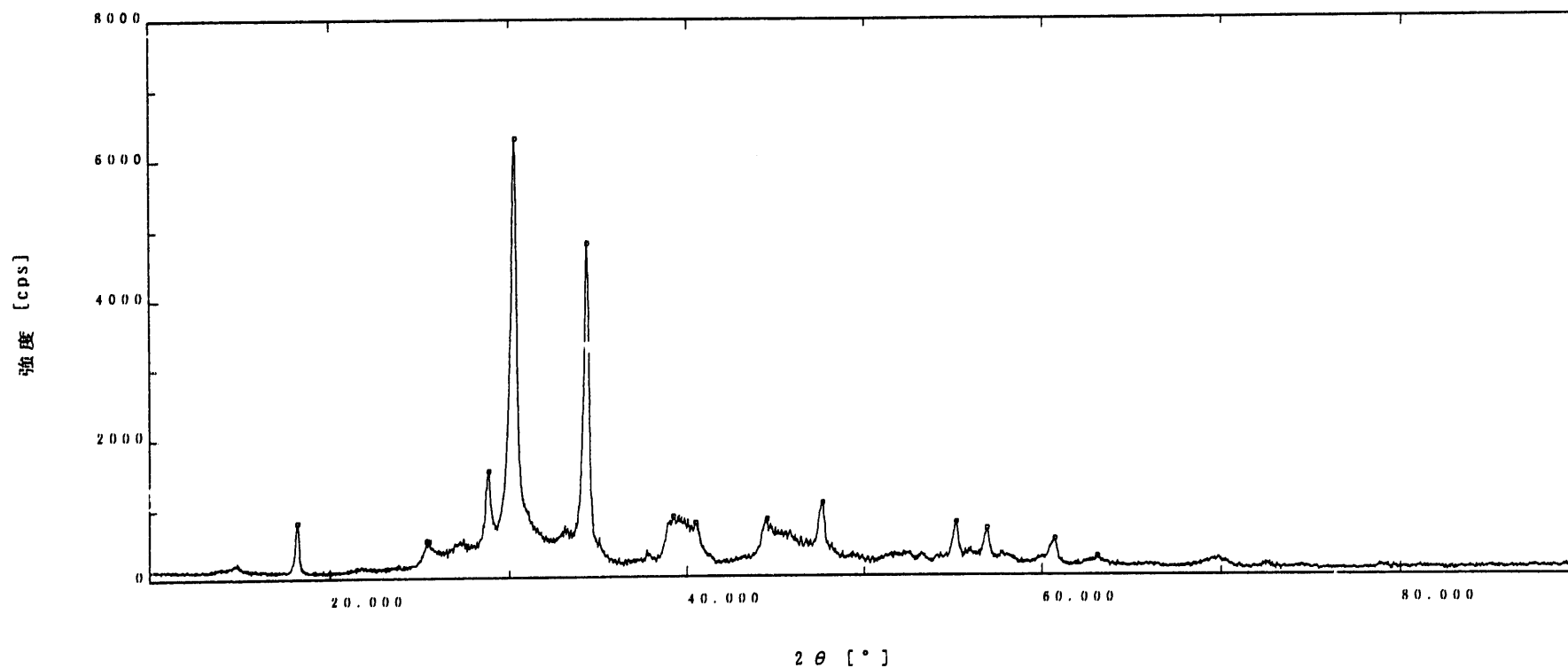


図5.20 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/表面生成物, 試料2) 1999-Jul-23 16:07:56 Page-1

## ピークサーチ

サンプル名 : D-3-2      ファイル : 11-01G.0314      コメント : tadokoro  
 測定日 : 23-Jul-99 15:25      測定者 : JNC・大洗・機安 Gr  
 メモ : 表面付着物

ピーク番号	2θ	半価幅	d 値	強度	相対強度	ピーク番号	2θ	半価幅	d 値	強度	相対強度
1	18.200	0.235	4.8703	812	14						
2	25.400	0.094	3.5037	538	10						
3	25.540	0.106	3.4848	537	10						
4	28.860	0.153	3.0911	1531	26						
5	30.300	0.282	2.9474	6302	100						
6	34.350	0.282	2.6085	4798	78						
7	39.230	0.094	2.2946	873	14						
8	40.470	0.129	2.2271	777	14						
9	44.480	0.271	2.0352	825	14						
10	47.640	0.153	1.9073	1053	18						
11	55.200	0.235	1.6626	772	14						
12	56.920	0.188	1.6164	677	12						
13	60.720	0.153	1.5240	526	10						
14	63.090	0.082	1.4723	273	6						

図5.20 反応生成物のX線回折結果(湿りCO<sub>2</sub>/表面生成物, 試料2) 1999-Jul-23 16:08:00 Page-2









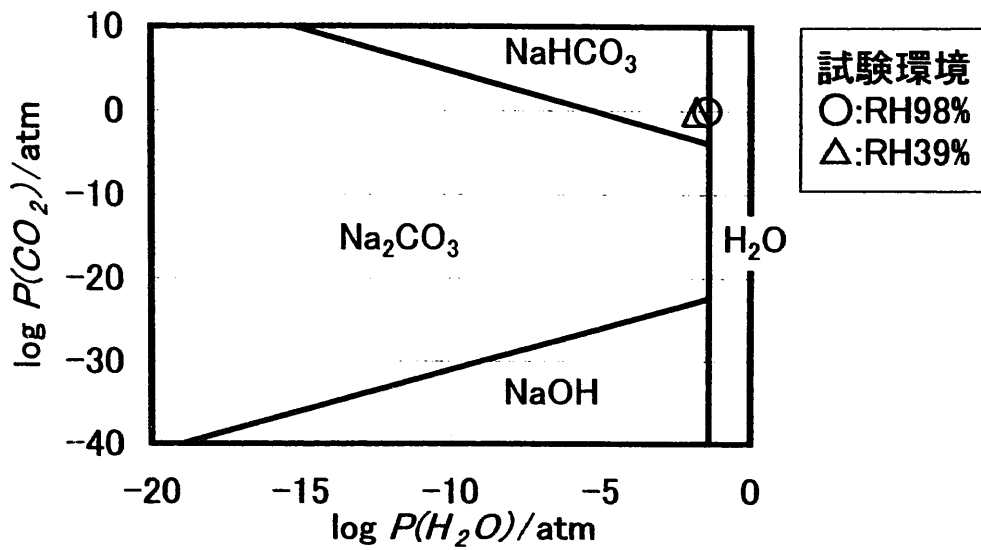


図5.21 Na-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系状態図(303K)

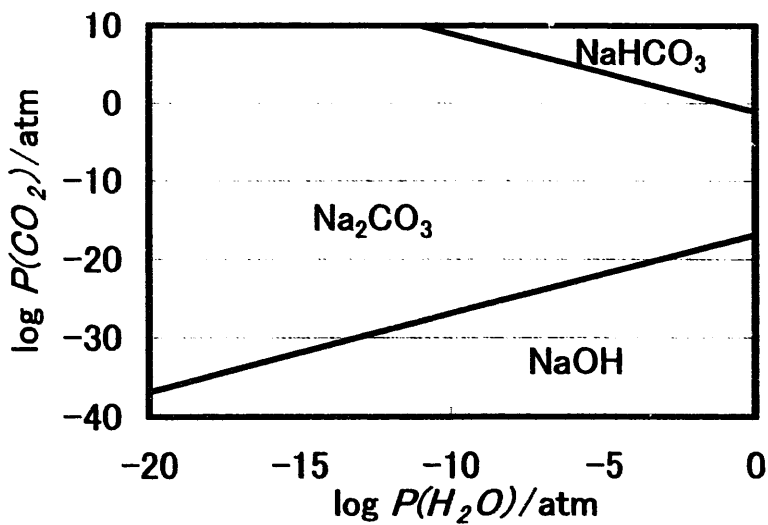
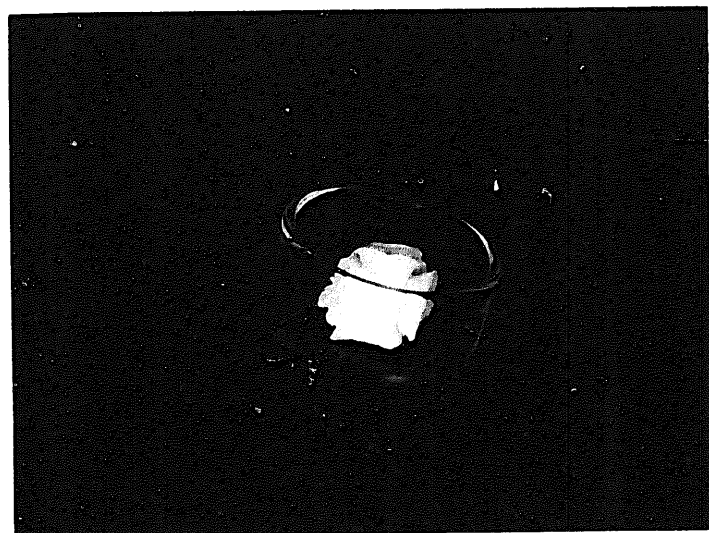
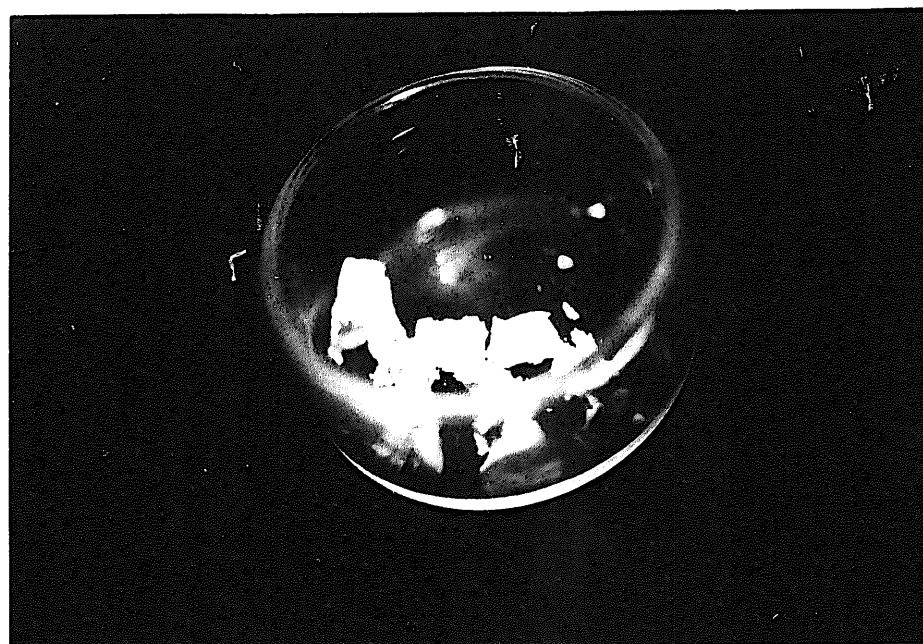


図5.22 Na-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系状態図(373K)



試験中



金属Na消滅時

写真5.1 Na試料の外観(湿りCO<sub>2</sub>環境)

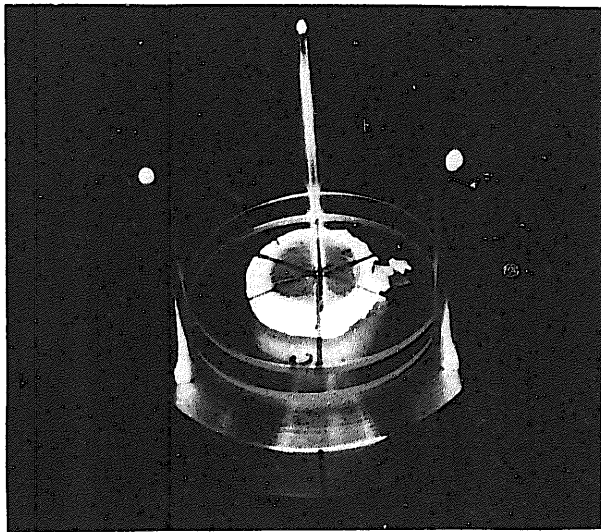


写真5.2 Na試料の寸法測定方法

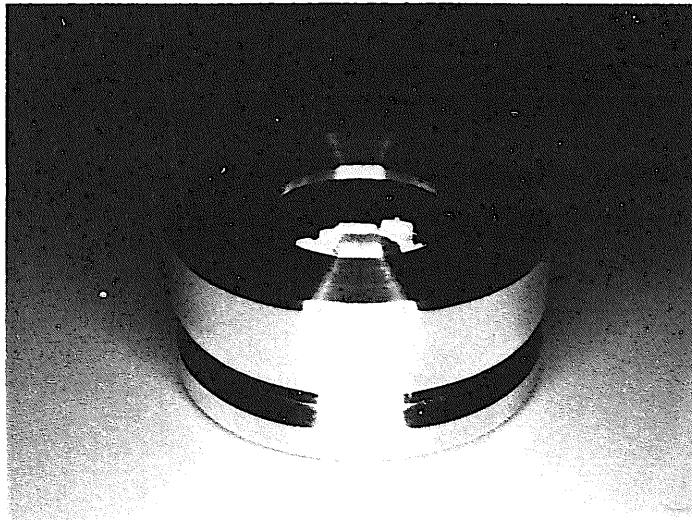
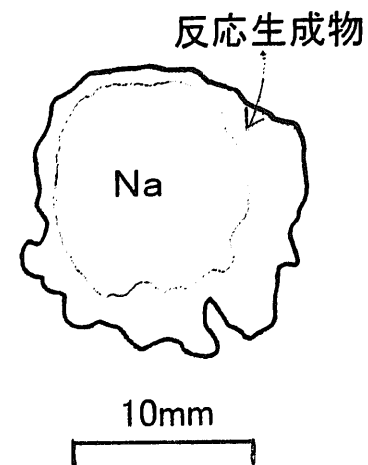
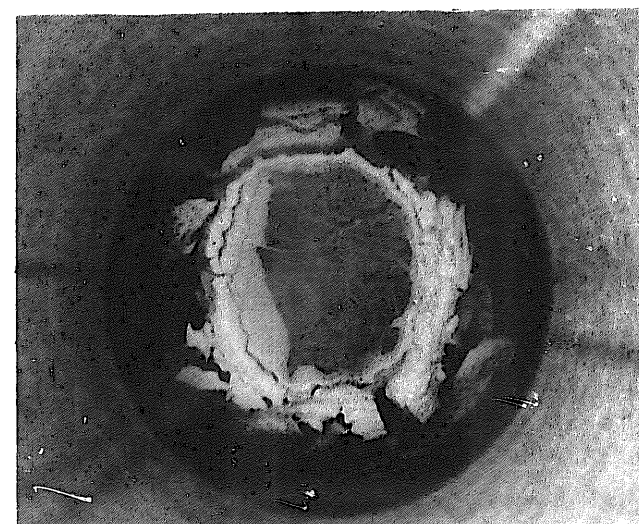
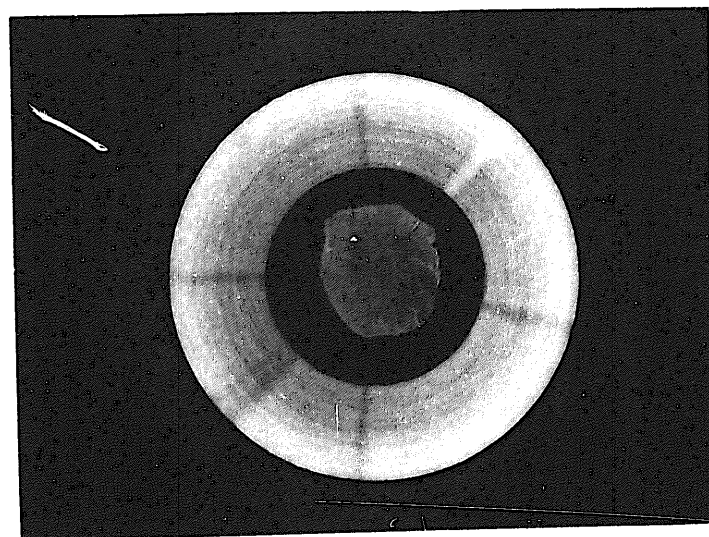


写真5.3 Na断面観察器具の外観



試験前

試験後

写真5.4 Na試料の断面状況(湿りCO<sub>2</sub>環境)

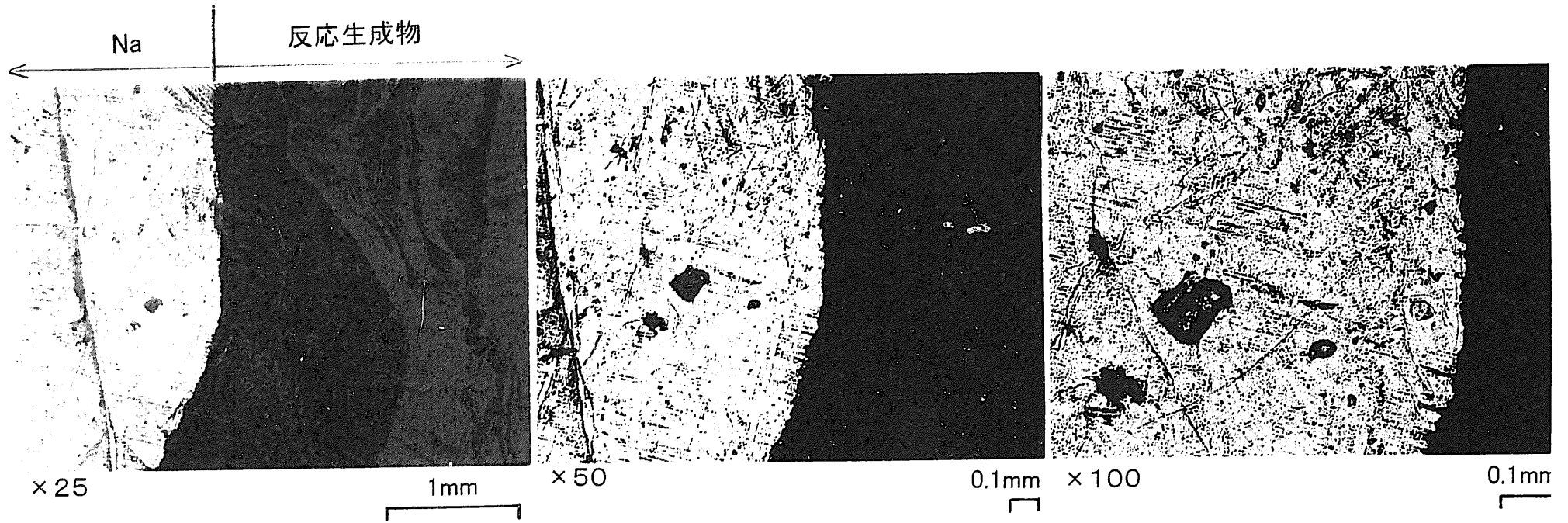


写真5.5 Na試料の試験後断面状況(湿りCO<sub>2</sub>環境)

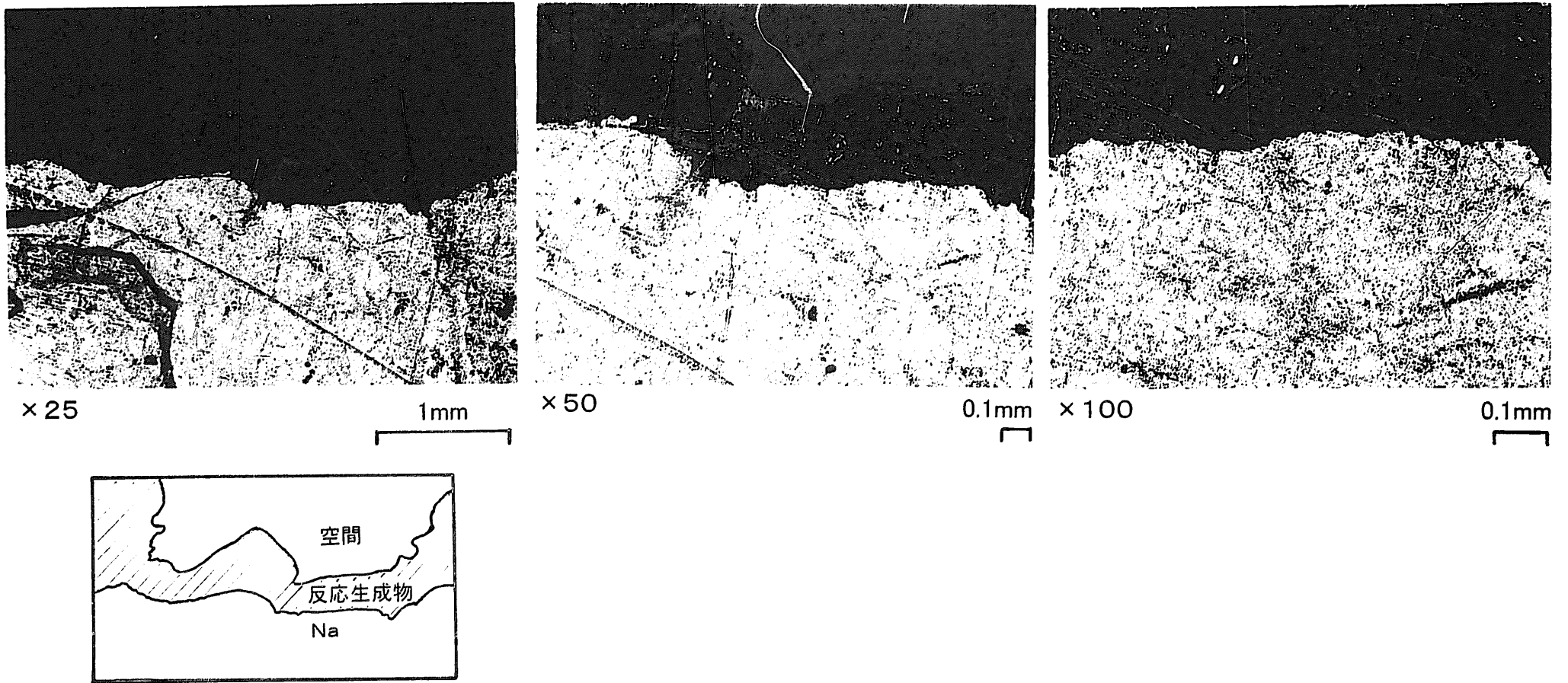
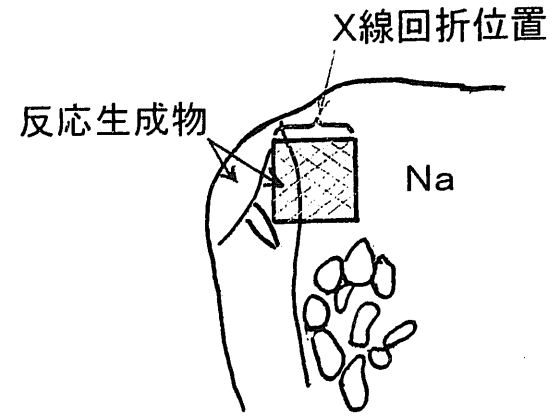
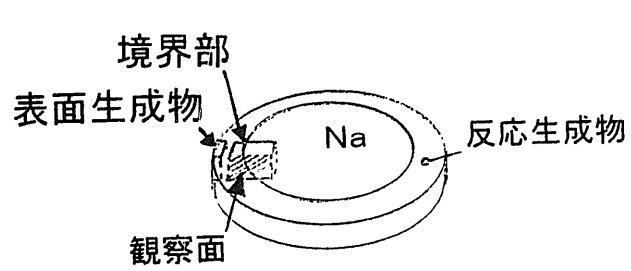


写真5.6 Na試料の試験後断面状況(湿りCO<sub>2</sub>環境)





試料2のX線回折試料切出し位置模式図

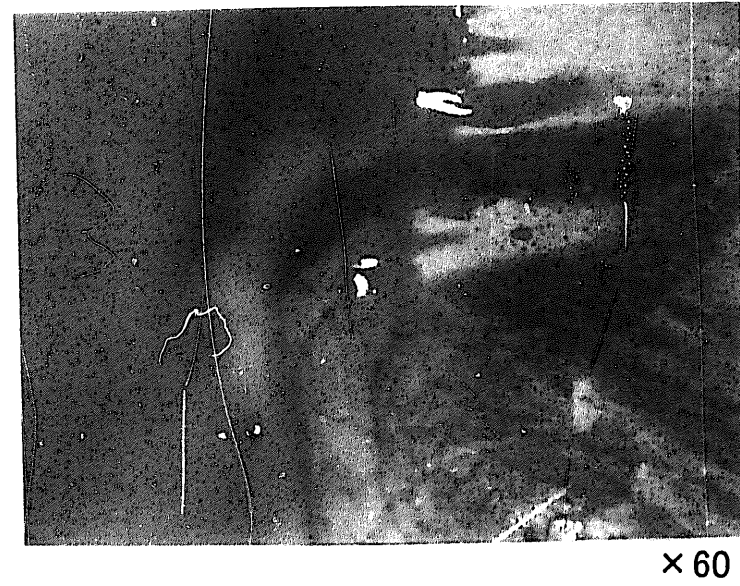
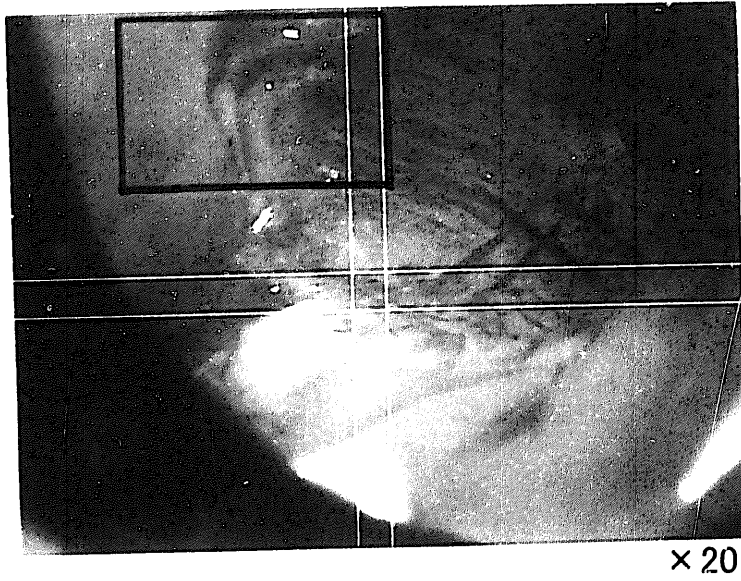


写真5.7 Na試料のX線回折位置(湿りCO<sub>2</sub>環境, 断面境界部, 試料2)