

# ナトリウム化合物の熱力学特性変化に関する 基礎的研究

— 平成12年度共同研究成果報告書 —

(研究報告)



2001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

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)  
2001

ナトリウム化合物の熱力学特性変化に関する基礎的研究

- 平成 12 年度共同研究成果報告書 -

(研究報告)

山脇道夫\*、小野双葉\*、山口憲司\*  
古川智弘\*\*、上野文義\*\*、青砥紀身\*\*

要 旨

漏えいナトリウムによる高速炉構造材料の腐食機構の詳細な解明研究や、腐食抑制・防止対策を検討するに必要な、ナトリウム化合物と構造材料(主成分:鉄、Fe)との高温化学反応により形成される NaFe 複合酸化物の信頼性の高い化学熱力学特性値を取得することを目的に、複数の NaFe 複合酸化物の熱分析を実施した。

その結果、 $\text{Na}_2\text{O-Na}$  中の主たる反応生成物である  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  は、 $735 \pm 15^\circ\text{C}$  に融点を有することがわかった。さらに、この低酸素ポテンシャル下で安定な  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  は、雰囲気中の酸素と容易に反応し、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  が形成され、両化合物が共存する状態となるとその融点は低下する傾向を示すことが確認された。

また、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  および  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  について熱分析を実施したところ、前者は約  $800^\circ\text{C}$  まで、後者は約  $700^\circ\text{C}$  まで相変態を有することなく安定に存在することがわかった。

---

\* 東京大学大学院 工学系研究科 システム量子工学専攻

\*\* 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 要素技術開発部  
機器・構造安全工学 Gr.

Fundamental Study on Thermodynamic Properties of Sodium Compounds

- JFY2000 Joint Research Report -

Michio YAMAWAKI\*, Futaba ONO\*, Kenji YAMAGUCHI\*

Tomohiro FURUKAWA\*\*, Fumiyoshi UENO\*\*, Kazumi AOTO\*\*

Abstract

In order to clarify the detail corrosion mechanism of FBR structural materials by leakage sodium and to investigate the countermeasure of corrosion control and/or the corrosion prevention, thermodynamics properties of Na-Fe complex oxides are needed. In this study, the thermal analyses of the compounds were performed.

The melting point of  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  which is main reaction product in  $\text{Na}_2\text{O-Na}$  environment has been  $735 \pm 15^\circ\text{C}$ . However, it was proven that the compound was easily react with oxygen, and changed to  $\text{Na}_3\text{FeO}_4$ . In the case of coexistence with  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  and  $\text{Na}_3\text{FeO}_4$ , the melting point was lower than that of  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  of high degree purity.

$\text{Na}_3\text{FeO}_4$  and  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  were also measured using the differential scanning calorimetry. The former was solid state less than  $800^\circ\text{C}$ , and the later was solid state less than  $700^\circ\text{C}$ .

---

\* Graduate School of Quantum Engineering and System Science, School of Engineering,  
The University of Tokyo

\*\* Structure Engineering Group, Advanced Technology Division, O-arai Engineering  
Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute

## 目 次

1. 緒言	1
2. 試験	2
2.1 NaFe 複合酸化物試料の合成	2
2.1.1 試薬	2
2.1.2 合成試験装置	2
2.1.3 試料合成	3
2.2 熱分析	4
2.2.1 分析装置	4
2.2.2 分析条件	4
3. 結果	5
3.1 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の熱分析	5
3.2 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ および $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ の熱分析	6
4. 考察	7
4.1 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の融点	7
4.2 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の熱分析結果の相違	7
5. 結言	9
6. 今後の課題	10
参考文献	11

## 図表リスト

図 2.1	合成試験装置構成図(東大)	14
図 2.2	合成試験装置構成図(サイクル機構)	14
図 2.3	$\text{Na}_4\text{FeO}_3$ 合成試料の X 線回折結果	15
図 2.4	$\text{Na}_5\text{FeO}_4$ 合成試料の X 線回折結果	16
図 2.5	$\text{Na}_3\text{FeO}_3$ 合成試料の X 線回折結果	16
図 2.6	熱分析試料容器(Pt 製密封型)	17
図 3.1	$\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の熱分析結果(1)	18
図 3.2	$\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の熱分析結果(2)	19
図 3.3	$\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の熱分析結果(3)	20
図 3.4	$\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の熱分析結果(4)	21
図 3.5	熱分析後の $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ 試料の X 線回折結果	22
図 3.6	$\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の融点確認試験体	23
図 3.7	融点確認試験時の温度挙動	24
図 3.8	融点確認試験後の試料の状況	24
図 3.9	融点確認試験後の試料の X 線回折結果	25
図 3.10	$\text{Na}_5\text{FeO}_4$ の熱分析結果	26
図 3.11	熱分析前後の $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ 試料の X 線回折結果	27
図 3.12	$\text{Na}_3\text{FeO}_3$ の熱分析結果	28
図 3.13	熱分析前後の $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ 試料の X 線回折結果	29
図 4.1	熱分析における温度校正試験結果	30
図 4.2	$\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{FeO}$ 擬二元系平衡状態図	31
図 4.3	Dai らが使用した試料容器	31
表 2.1	試験試薬	13
表 2.2	$\text{Na}_2\text{O}$ 精製前後の成分分析結果	13

## 1. 緒 言

高速増殖炉の冷却材として用いられる高温ナトリウムが大気中に漏えいした場合、雰囲気中の酸素や湿分等と反応して、酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}$ )、過酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) および水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )等を生成する。これらのナトリウム化合物は、高速増殖炉の構造材料を腐食させる能力を有しており、1995年12月に起こった高速増殖原型炉“もんじゅ”におけるナトリウム漏えい事故や、この原因究明のために実施されたナトリウム漏えい実験等により、漏えいしたナトリウムの性状変化により異なる腐食機構を生じることが報告されている<sup>[1][2]</sup>。

漏えいナトリウムによる構造材料の腐食機構の詳細な解明研究や、腐食抑制・防止対策を検討していくには、これらのナトリウム化合物や、ナトリウム化合物と構造材料(主成分:鉄、Fe)との高温化学反応により形成される  $\text{NaFe}$  複合酸化物の信頼性の高い化学熱力学特性値が必要とされる。しかしながら、これらのデータは十分に取得されておらず、また、取得されていても、その値が文献によって大きく異なっている。特に、“もんじゅ”事故時の主たる腐食環境で形成すると考えられる  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  に関しては、例えば Horsley<sup>[3]</sup>や Barker<sup>[4]</sup>は  $600^\circ\text{C}$  から  $800^\circ\text{C}$  における酸素汚染ナトリウム中腐食試験後の試料からこれを検出しているのに対し、 $\text{Na-Fe-O}$  系状態図作成に関する研究を実施した Dai および Seetharaman ら<sup>[5][6]</sup>によれば、 $631 \pm 8^\circ\text{C}$  で分解(溶解)すると報告している。

このような背景に基づき、著者らはこれまでに  $\text{NaFe}$  複合酸化物の信頼性の高い化学熱力学特性値を取得することを目的に、高純度の  $\text{NaFe}$  複合酸化物の合成、および一部の合成試料( $\text{NaFeO}_2$ )について熱分析による評価を実施してきた<sup>[7][8][9]</sup>。

本報告書は、東京大学大学院(以後、東大と略す)と核燃料サイクル開発機構(以後、サイクル機構と略す)との共同研究の最終年度として実施した  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ 、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  および  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  の化学熱力学特性値の評価結果について報告する。

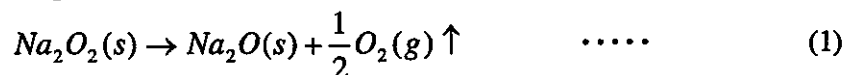
## 2. 試 験

### 2.1 NaFe 複合酸化物試料の合成

#### 2.1.1 試薬

NaFe 複合酸化物の合成に使用した  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{FeO}$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試薬の純度を表 2.1 に示す。

ただし、市販の  $\text{Na}_2\text{O}$  には  $\text{Na}_2\text{O}_2$  および  $\text{NaOH}$  が不純物として含まれており、これが試料合成純度に大きく影響する<sup>[7]</sup>。そこで、NaFe 複合酸化物合成には、真空中で  $700^\circ\text{C} \times$  約 1hr の加熱処理を施すことにより、次式に示すように、不純物として混入している  $\text{Na}_2\text{O}_2$  を分解させた高純度の  $\text{Na}_2\text{O}$  を供した。



$\text{Na}_2\text{O}$  精製試験前後の試薬の成分分析結果を一例として表 2.2 に示した。この真空中で  $\text{Na}_2\text{O}$  を精製することにより 99% 以上の純度に向上している。

#### 2.1.2 合成試験装置

高純度 NaFe 複合酸化物合成に使用した試験装置構成図を図 2.1 および図 2.2 に示す。

図 2.1 は、東大が所有する……………(山脇研執筆)。

図 2.2 は、サイクル開発機構が所有する装置で、石英ガラス製反応管と電気抵抗炉を組み合わせた試験部に、真空中試験およびガス流中試験が行えるように、ガス系ラインが組み込まれている。石英ガラス製反応管は、2 重構造にしてあり、 $\text{Na}_2\text{O}$  精製試験で発生するナトリウム (Na) による反応管の損傷を、内側反応管のみで受け止めるようにしてある。電気炉は、3 分割型であり、1 つの温度調節器からの出力信号を、それぞれの炉用に取り付けた出力調整ボリュームにより調整できる。このため、真空中試験、ガス流中試験とも 120mm の範囲で制御温度に対して  $\pm 5^\circ\text{C}$  以内に温度制御される。この装置の最大の特徴は、反応管両端部のフランジ部分で、試料が装填された状態で反応管を取り出し、高純度 Ar ガスグローブボックスに装荷することが可能なことである。これは、精製した  $\text{Na}_2\text{O}$  試薬が大気に触れることなく、合成用試料として取り扱えるようにしたものである。試験中は、温度計測のほかに、ガス流中試験の場合はガス流量、酸素濃度および露点の計測、真空中試験の場合はガス圧を測定することができ



る。ただし、合成試験は密封容器を使用したため、試験中の通気ガス中の露点計測は実施していない。

### 2.1.3 試料合成

NaFe 複合酸化物の合成には、著者がこれまでに確立したステンレス製耐圧容器を用いた封じ込め合成手法<sup>7)</sup>を採用した。本試験では、1/4-inch または 3/8-inch の Swagelok 製配管継手およびプラグを用い、この中に (2)～(4) 式に示した比率で調合した  $\text{Na}_2\text{O-FeO}$  または  $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  混合試薬を充填して、一定の時間高温保持させることにより高純度の NaFe 複合酸化物を合成した。試料混合は、Ar ガスグローブボックス(酸素濃度;約 1ppm、露点:-70°C以下)中でメノウ乳鉢を用いて粉碎調合した。高温保持時間は、合成試験に使用した装置により若干異なり、東大所有装置では 600°C×10hr、サイクル機構所有装置では 600°C×100hr である。この合成温度条件の違いは、粉碎調合時間(試料粒度)や合成装置の温度測定位置が実験者および実験装置に依存するためである。



合成した試料は、X 線回折により合成純度を定性的に評価した。実験に利用した X 線回折装置には、不活性ガス中で分析を行えるように気密試料ホルダがセットされており、 $\text{N}_2$  ガス中で分析を行うことができる。なお、X 線回折試料は、 $\text{N}_2$  ガスグローブボックス内(酸素濃度;約 1ppm、露点:-120°C以下)で調製した。回折条件は、Cu ターゲットを用いて、40～60kV、300mA の X 線条件で、 $2\theta - \theta$  法の連続測定とした。

熱分析に供した合成試料の X 線回折結果を図 2.3～2.5 に示す。同図には、目標化合物である NaFe 複合酸化物の ICDD データ(旧名称 JCPDS データ)を併記した。合成した種々の NaFe 複合酸化物試料は、それぞれの ICDD データと良く一致しており、高純度の試料に合成

できていることを確認した。

## 2.2 熱分析

### 2.2.1 分析装置

熱分析に使用した示差走査熱量測定 (DSC) は、マックサイエンス社製 DS3300S および理学電機製 DSC8270 である。両装置ともに熱流速型の DSC であり、前者、後者ともに最高 1500°C まで加熱・測定することができる。

### 2.2.2 分析条件

NaFe 複合酸化物試料を充填するための試料容器は、Pt 製の密封容器 (図 2.6) を主に用いた。ただし、データの検証を行うことを目的に、一部の試験ではステンレス製密封容器 (理学電機製品) を用いた。

レファレンスには、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いるか、空容器を用いた。分析昇降温速度は、2~10°C/min とし、最高 1300°C までの熱分析データを取得した。

熱分析実施後にも X 線回折を行い、分析中における試料の化学変化の有無を調べた。

### 3. 結 果

#### 3.1 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の熱分析

$\text{Na}_4\text{FeO}_3$  の熱分析結果の一例を図 3.1~3.4 に示す。図 3.1 および 3.2 は Pt 製密封試料容器への試料の充填率が低い場合の測定結果であり、図 3.3 および 3.4 は順に充填率を高くした場合のものである。昇温時の約 336°C および約 445°C に共通して吸熱ピークが観察されるが、前者は試料調製時に極わずかに生成する NaOH の融解、後者は試料内に極わずかに残存する未反応の  $\text{Na}_2\text{O}\text{-FeO}$  試薬の  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  合成反応によるものである。

4 試験結果の大きな違いは、700°C 前後に観察される試料の溶解・凝固と考えられる吸発熱ピーク挙動とその開始温度である。試料充填率が低い場合、昇温時の吸熱変化は明瞭ではないが、昇温時の吸熱開始点および降温時の発熱開始点ともに、試料の充填率が高くなるに従って高くなる傾向を示した。これは、図 3.5 に示す X 線回折結果からわかるように、分析中に試料の一部に化学変化が生じていることに起因しているものと考えられる。つまり、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  は低酸素ポテンシャル下で安定であるために、試料充填率が相対的に低い場合は特に、密封容器内のガス中に存在する  $\text{O}_2$  によって、比較的高い酸素ポテンシャルで安定な  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  等の NaFe 複合酸化物に変化したと考えられた。なお、これまでの  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  熱分析後の X 線回折結果により容器内上層から採取した試料は  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  回折線が相対的に強く、下層から採取した試料は  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  回折線が相対的に強いことを確認している。

この  $\text{O}_2$  の影響を排除した場合の熱変化および試料の溶解の有無を明らかにするために、試料を密に充填できるステンレス製配管継手を利用した試験体(以後、融点確認試験体と略す)を作成し(図 3.6 参照)、電気炉内で一定の昇降温速度で加熱冷却した。試験体外面にセットした制御熱電対指示時と、試料が直接接する熱電対の温度挙動を図 3.7 に示す。この図からわかるように、昇温時には、図 3.4 に示した充填率を最も高くした熱分析結果とほぼ同じ、約 735°C より吸熱挙動が観察された。降温時には温度測定精度を考慮するとほぼ同じと考えられる約 720°C に発熱挙動が観察された。試験後の試験体内面の試料状況を図 3.8 に、この試料の X 線回折結果を図 3.9 に示す。試験前後に試料の結晶構造に全く違いが観察されず、昇降温時に観察された熱変化は、試料の溶解・凝固によるものであることがわかった。

### 3.2 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ および $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ の熱分析

$\text{Na}_5\text{FeO}_4$  の熱分析結果を図 3.10 に、熱分析前後の試料の X 線回折結果を図 3.11 に示す。1300°C までの昇温過程では、約 845°C に 2 つの小さな吸熱ピークが観察された。一方、降温過程では、このピークに該当すると考えられる発熱ピークが観察されず、約 690°C に発熱ピークが観察された。図 3.11 からは、分析前後の結晶構造の違いが観察されなかった。この昇降温時のピーク挙動の違いについては不明であるが、同一試料の 800°C までの熱分析で昇降温時に吸発熱ピークが観察されなかったことから、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  は少なくとも 800°C までは固体で相変化を生じることなく安定に存在することがわかった。

$\text{Na}_3\text{FeO}_3$  の熱分析結果を図 3.12 に、熱分析前後の試料の X 線回折結果を図 3.13 に示す。1000°C までの昇降温過程で、 $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  試料は、700°C までは固体で相変化を生じないが、それ以上の温度では複雑な熱変化を示した。昇温時には、約 700~900°C に 3 つの吸熱変化が観察され、降温時には、約 900~500°C に 4 つの発熱変化が観察された。これら昇降温時の熱変化は、互いに一致するとはいえないものであったが、試験前後の試料の X 線回折結果(図 3.13)からは明らかな違いは観察されなかった。

今回の研究範囲では、得られたデータを解釈するに十分な追試験が実施できなかったが、今後、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  を対象に実施した比較的大型試料容器を用いて融点確認試験として実施した高温性状(融解の有無)の確認試験や平衡状態におけるガス種分析等を実施していく必要があることが本試験によりわかった。

## 4. 考 察

### 4.1 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の融点

融点確認試験では、約  $735^\circ\text{C}$  に  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  の融点を確認した。本節では、この測定温度誤差について検討を行う。

この試験では、図 2.2 に示した装置を用いたが、この電気炉内の均熱誤差 ( $\pm 5^\circ\text{C}$ )、そして熱電対単体の温度保証範囲 (K 熱電対 0.75 級)、ならびに温度読み取り精度 (約  $\pm 5^\circ\text{C}$ 、図 3.7) を考慮すると、 $735 \pm 15^\circ\text{C}$  が融点およびこの試験における誤差範囲となる。この範囲は、冷却過程において融点より若干低めに現れる凝固開始温度 (約  $720^\circ\text{C}$ ) も包含しており、比較的広い誤差範囲であるが、保守的な結果であると考えられる。

この温度誤差の正当性を確認するために、DSC 測定で最も確からしい結果が得られた試料充填率を高くした試料の熱分析結果 (図 3.4) について、温度校正試験を実施した。試験では、標準試料として In、Pb、Ag および Au を用い、同一の昇温速度で実施した。試験結果から求めた温度校正結果を図 4.1 に示す。ここに示した校正式を用いて図 3.4 の融点評価を実施すると、 $737.1 \pm 3^\circ\text{C}$  (昇温時) と算出され、融点確認試験結果と良く一致する結果を示した。

### 4.2 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ 熱分析結果の相違

融点確認試験により、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  は  $735 \pm 15^\circ\text{C}$  に融点を有することを実験的に明らかにした。しかし、この結果は、Dai および Seetharaman ら<sup>[5][6]</sup>により測定された  $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}$  擬二元系状態図 (図 4.2) とは異なる結果を示している。この要因としては、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  の高温安定性によるものと推定される。彼らは、DTA 用の Pt 製密封坩堝内で  $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}$  混合試薬の合成を行い、そのまま DTA を実施した。この手法は、合成時の系を変化させることがないという利点がある反面、熱分析実施時の試料の合成状況 (結晶構造) を確認することができない。論文には試料容器の形状 (図 4.3) が示されているが、このような大きなガス空間があれば、試料合成時にガス中の  $\text{O}_2$  が試料合成に寄与し、3 価の鉄酸化物を形成しやすくなることを、著者らはこれまでに実施した  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  を対象とした合成で確認している<sup>[7][8]</sup>。つまり、彼らの試験では、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  単物質ではなく、3 価の鉄酸化物を含む化合物について測定していたのではないかと推定される。

この推定には、今回の研究で試料の融解・凝固温度が試料の充填率に依存する傾向を示したことが背景にある。充填率が低い、すなわち密封容器内のガス空間が大きく  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  が生成しやすい環境になるほど、試料 ( $\text{Na}_4\text{FeO}_3 + \text{Na}_5\text{FeO}_4$ ) の融解・凝固温度が低下する結果を示した今回の結果が、Dai および Seetharaman らの結果と温度的に一致する傾向にある。

## 5. 結 言

漏えいナトリウムによる高速炉構造材料の腐食機構の詳細な解明研究や、腐食抑制・防止対策を検討するに必要な、ナトリウム化合物と構造材料(主成分:鉄、Fe)との高温化学反応により形成される NaFe 複合酸化物の信頼性の高い化学熱力学特性値を取得することを目的に、複数の NaFe 複合酸化物の熱分析を実施した。

その結果、 $\text{Na}_2\text{O-Na}$  中の主たる反応生成物である  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  は、 $735 \pm 15^\circ\text{C}$  に融点を有することがわかった。さらに、この低酸素ポテンシャル下で安定な  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  は、雰囲気中の酸素と容易に反応し、 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  が形成され、両化合物が共存する状態となるとその融点は低下する傾向を示すことが確認された。

高酸素ポテンシャルで安定な 3 価の鉄酸化物である  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  および  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  について熱分析を実施したところ、前者は約  $800^\circ\text{C}$  まで、後者は約  $700^\circ\text{C}$  まで相変態を有することなく安定に存在することがわかった。ただし、これらの温度以上の熱変化については本研究では明らかにするにいたらなかった。

## 6. 今後の課題

本研究により、ナトリウム漏えい燃焼時に構造材料との化学反応により主に生成すると考えられる  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  について、融点を明らかにすることができた。また、他の  $\text{NaFe}$  複合酸化物についても、比較的高温まで相変化を生じることなく安定に存在することを示すことができた。しかしながら、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  で観察されたように、 $\text{NaFe}$  複合酸化物はガス中の酸素と容易に反応するために、融解熱量評価を実施するにはいたらなかった。この熱量評価を進めていくには、小型試料容器内に密に試料充填できるように、容器の改良を行っていくことが必要である。

また、今回実施した全ての  $\text{NaFe}$  複合酸化物で観察された熔融状態における挙動を把握するために、熱分析と平行して高温平衡状態におけるガス種を分析することも必要になると考えられる。



参考文献

- [1] 伊藤和元他, 日本原子力学会誌, Vol.39, pp.704-732 (1997)
  
- [2] Aoto K., Proceedings of the Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry, 98-9, pp.287-298 (1998)
  
- [3] G.W.Horsley, Journal of the Iron and Steel Institute, p.43-p.48 January (1956)
  
- [4] M.G.Barker and D.J.Wood, Journal of the Less-Common Metals 35, p.315-p.323 (1974)
  
- [5] W.Dai, S.Seetharaman and L.I.Staffanasson, Metallurgical Transactions B Vol.15B, June (1984)
  
- [6] S.Seetharaman and Du Sichen, High Temperature Materials and Processes, Vol.12, No.3, pp.145-153(1993)
  
- [7] 山脇道夫, NaFe 複合酸化物の化学熱力学特性に関する基礎的研究, 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)
  
- [8] 山脇道夫, NaFe 複合酸化物の化学熱力学特性に関する基礎的研究, 核燃料サイクル開発機構委託研究成果報告書 JNC TJ9400 2000-015, (2000)
  
- [9] 山脇道夫, 小野双葉, 山口憲司, 古川智弘, 上野文義, 青砥紀身, ナトリウム化合物の熱力学特性変化に関する基礎的研究, 核燃料サイクル開発機構共同研究成果報告書、登録手続き中(2001)
  
- [10] パソコン用熱化学データベース MALT2、日本熱測定学会(1992.10)

- [11] Aoto K, Hirakawa Y, Kuroda T, Proceedings of the Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry, 98-9, pp.275-286 (1998)

表2.1 試験試薬

試薬名	純度(%)	製造メーカー
Na <sub>2</sub> O	>86.57	Atomergic Chemetal Corp.
FeO	99.9	高純度化学研究所
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99	高純度化学研究所

表2.2 Na<sub>2</sub>O精製前後の成分分析結果

Sample	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaOH
Heat A	99.4	0	0.6
	99.4	0	0.6
Heat B	99.2	0	0.8
	99.5	0	0.5
Heat D	99.6	0	0.4
	99.1	0	0.9
As received	93.5	5.8	0.7
	93.8	5.7	0.5

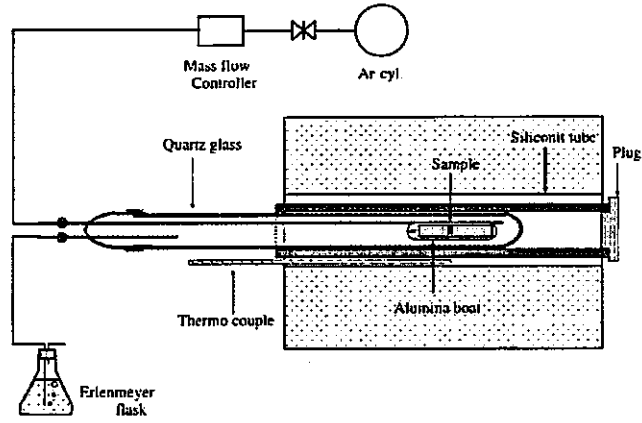


図2.1 合成試験装置構成図(東大)

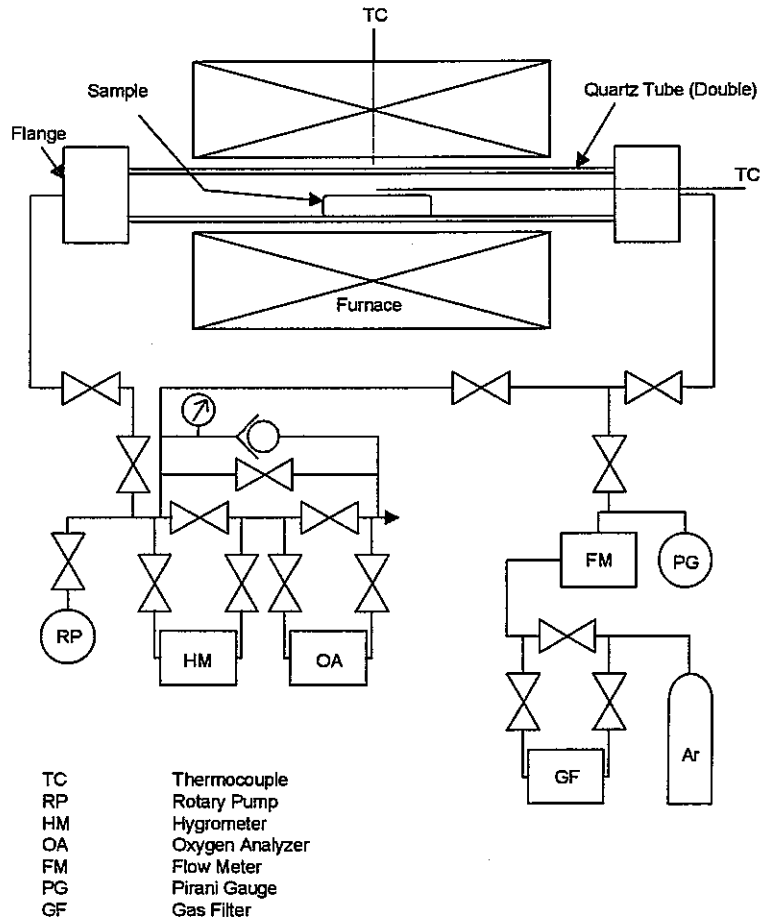


図2.2 合成試験装置構成図(サイクル機構)

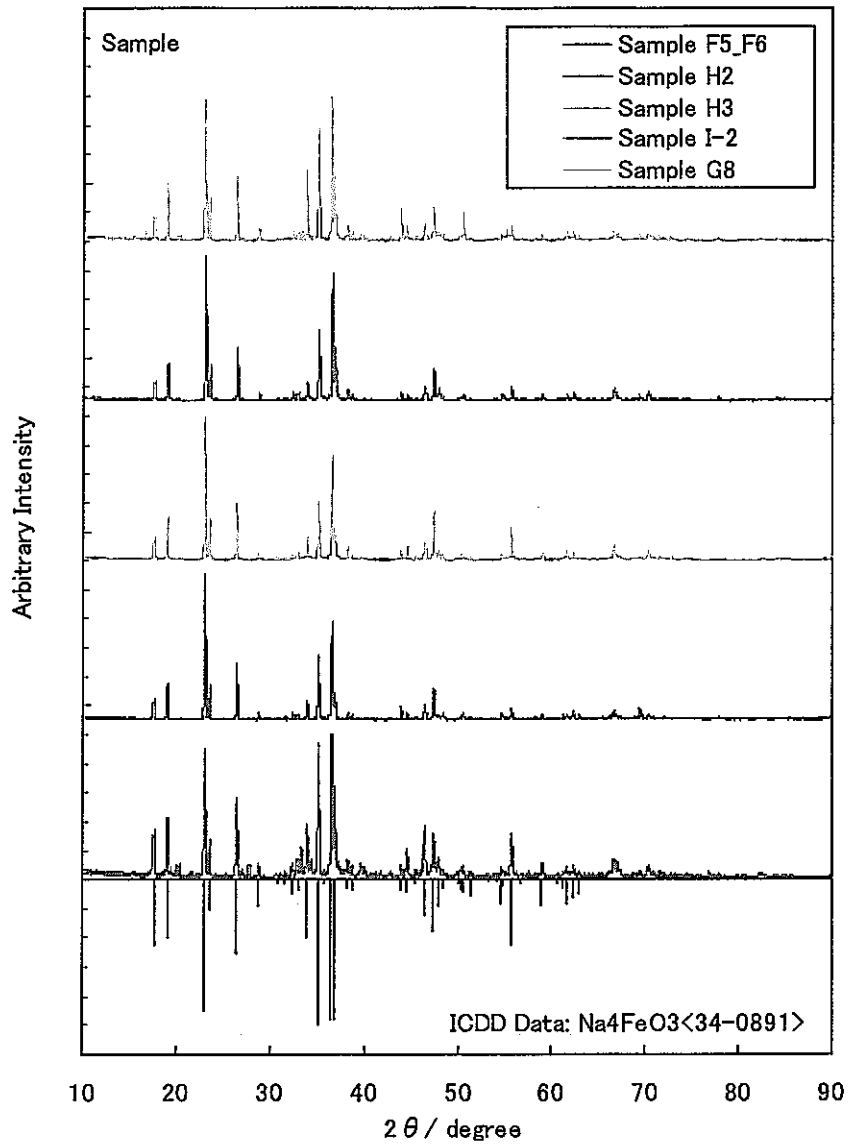


図2.3 Na<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub>合成試料のX線回折結果

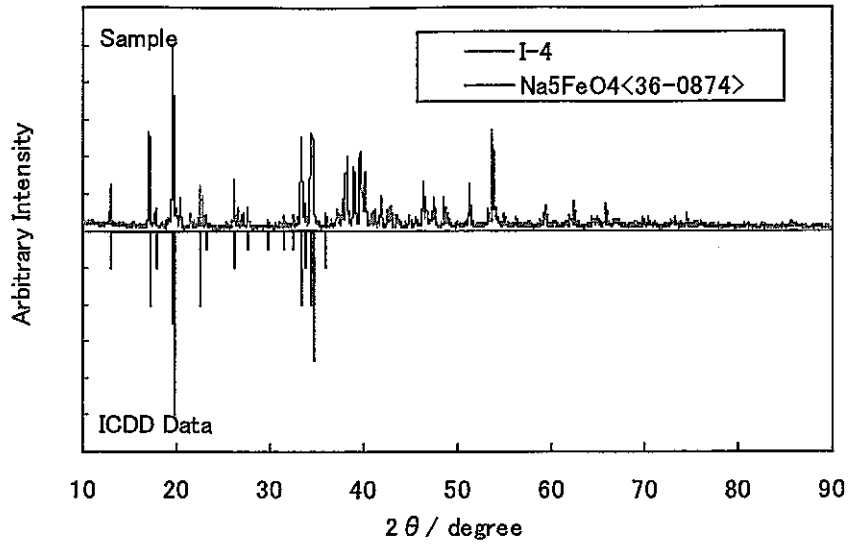


図2.4  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ 合成試料のX線回折結果

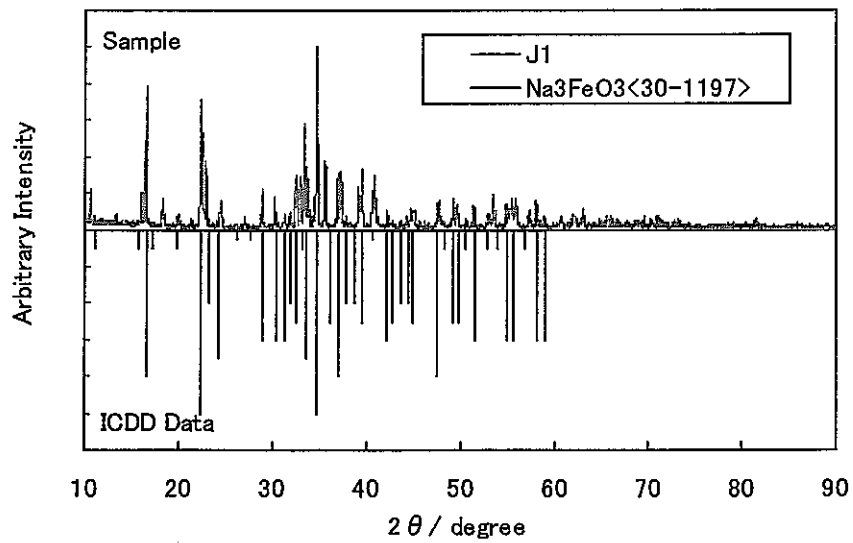
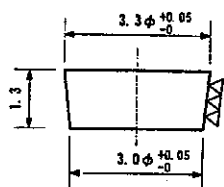
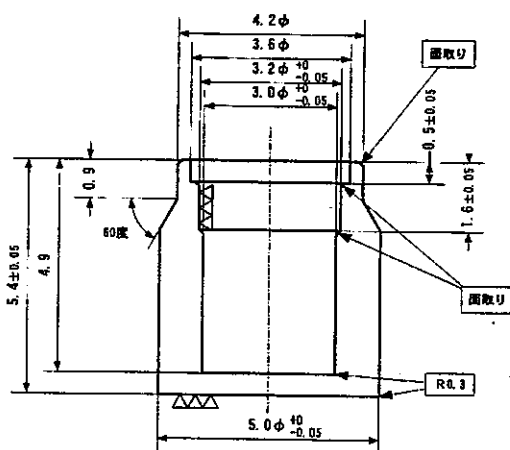


図2.5  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ 合成試料のX線回折結果



①  $\nabla\nabla(\nabla\nabla)$  フタ



②  $\nabla\nabla(\nabla\nabla)$  容器

図2.6 熱分析試料容器 (Pt製密封型)

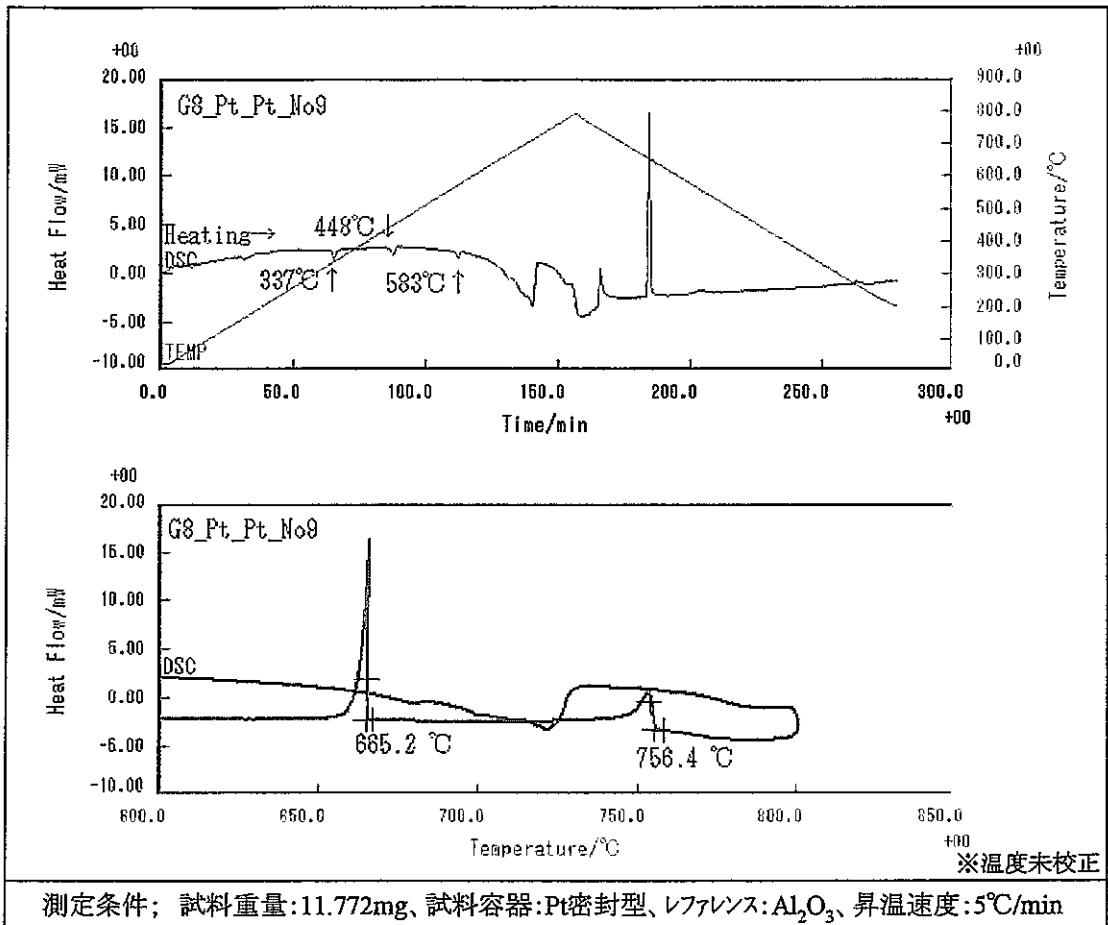


図3.1  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の熱分析結果(1)



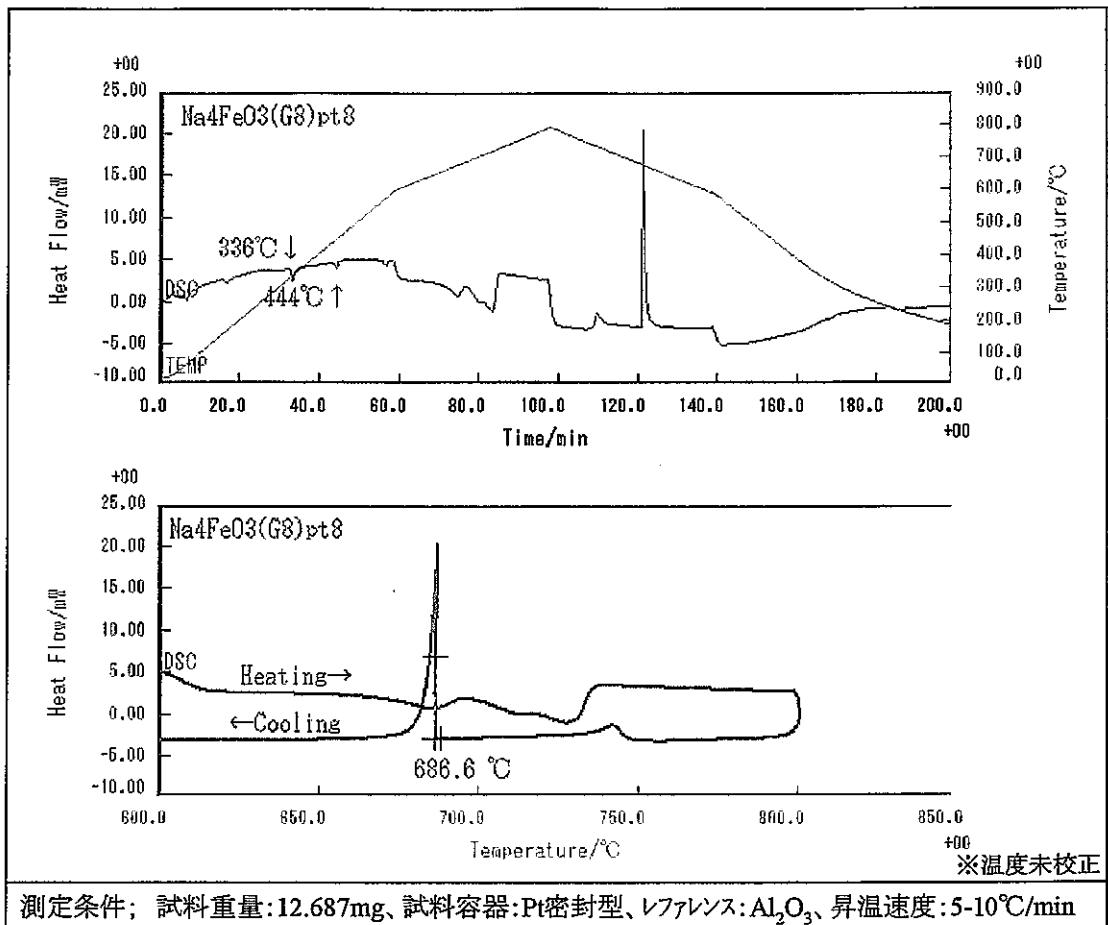


図3.2  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の熱分析結果(2)

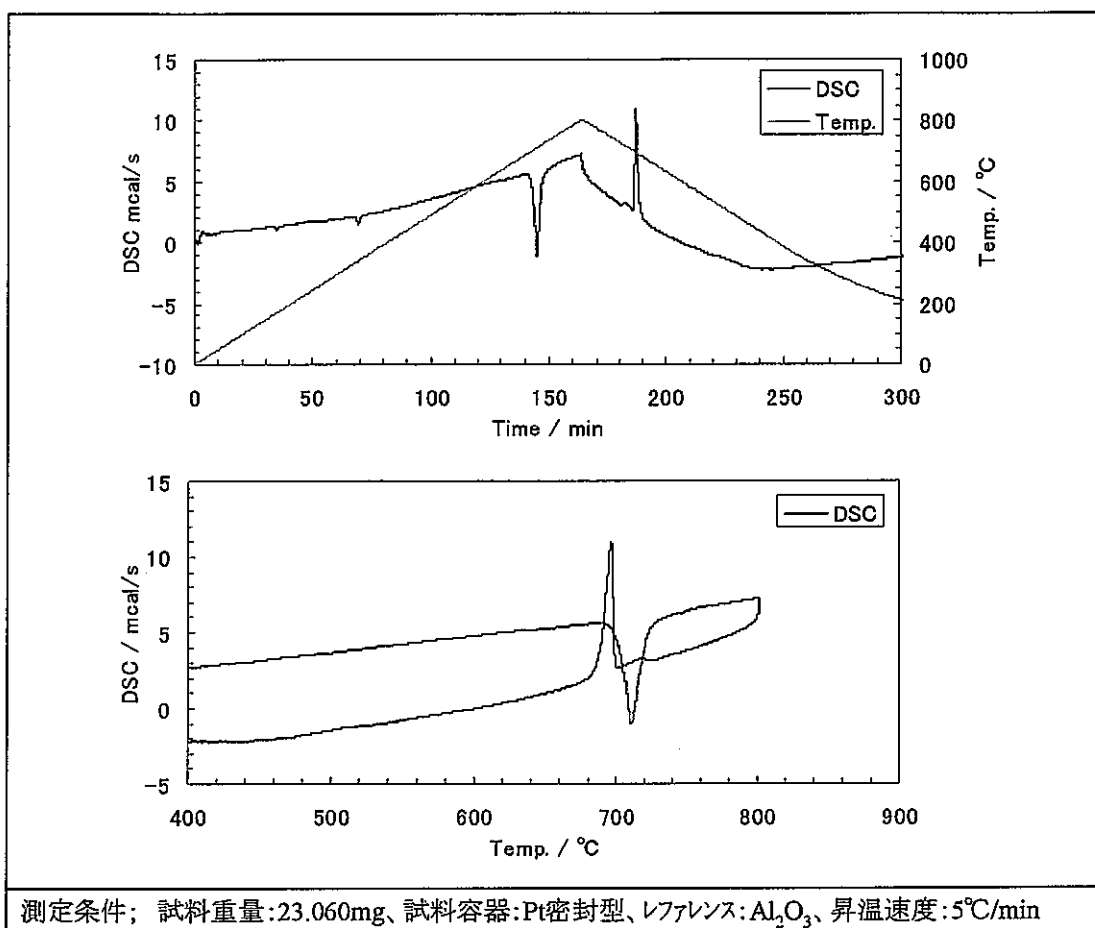


図3.3  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の熱分析結果(3)

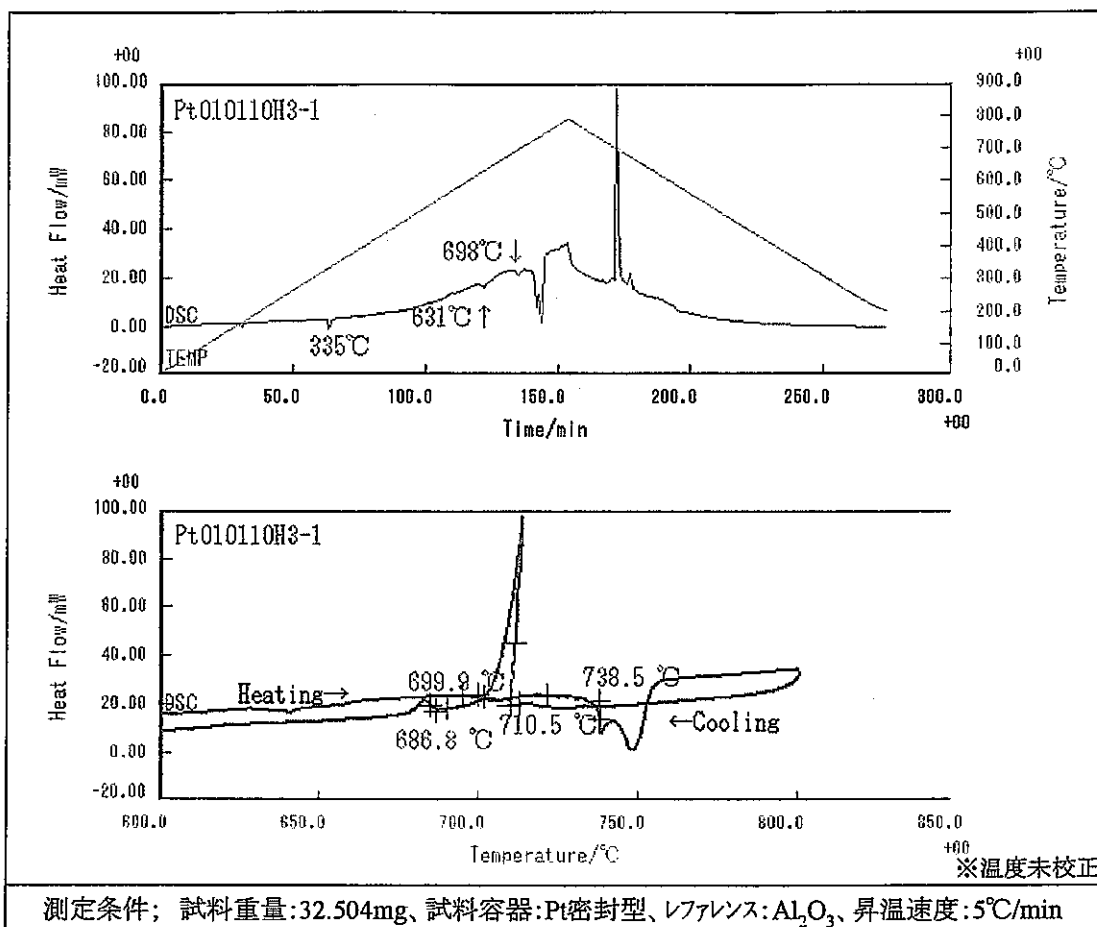


図3.4 Na<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub>の熱分析結果(4)

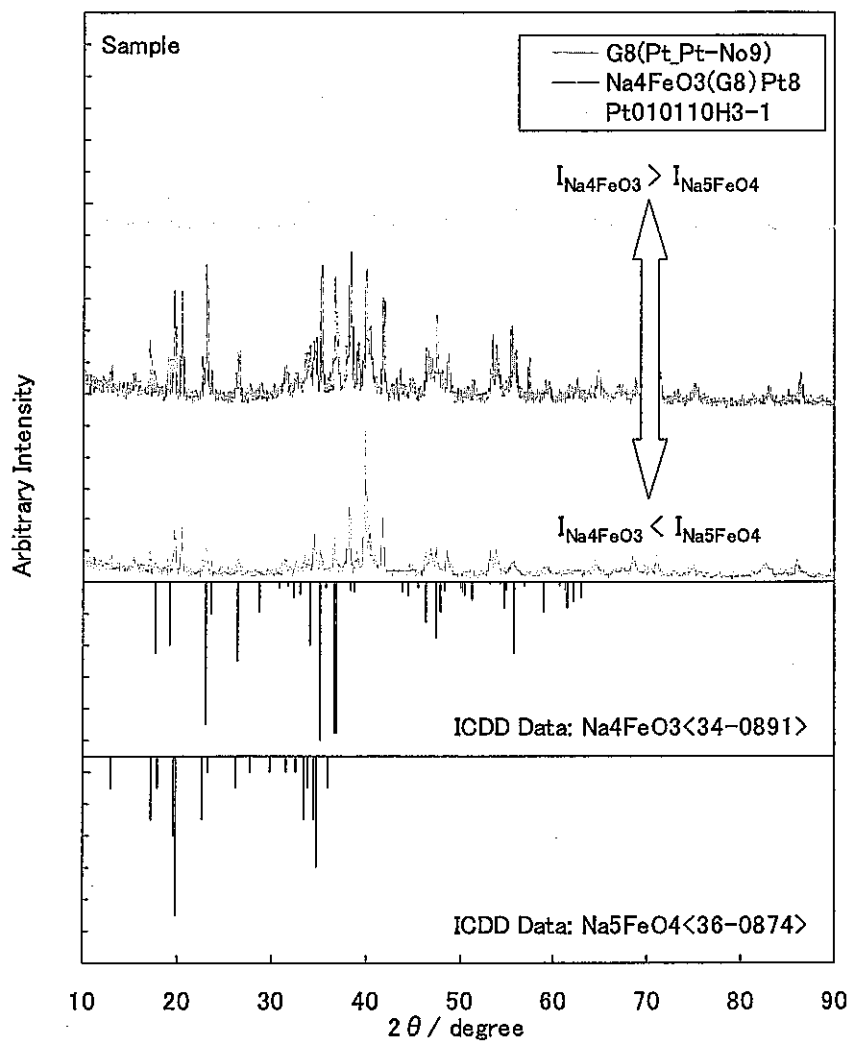


図3.5 熱分析後の $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ 試料のX線回折結果

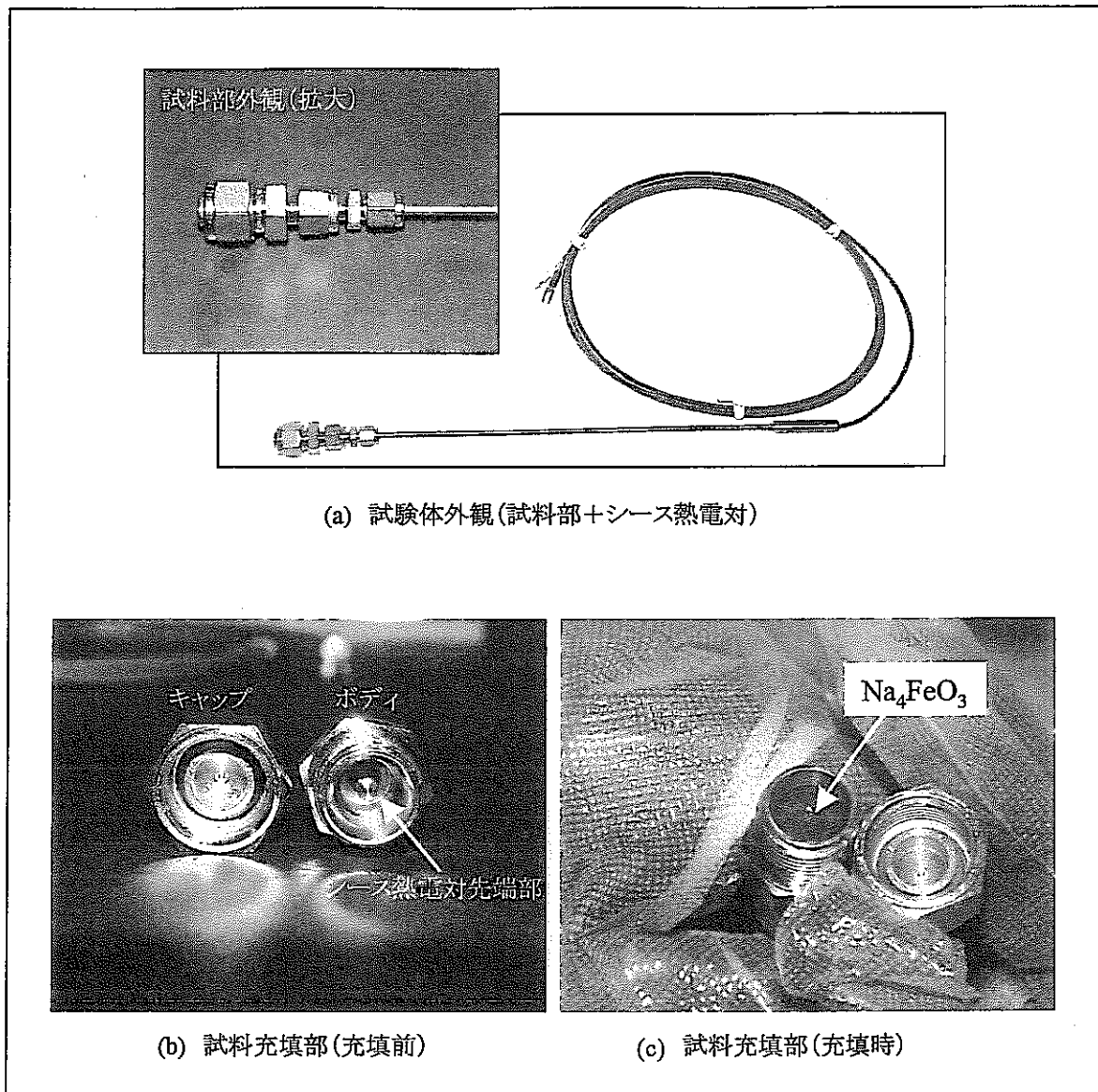


図3.6  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の融点確認試験体

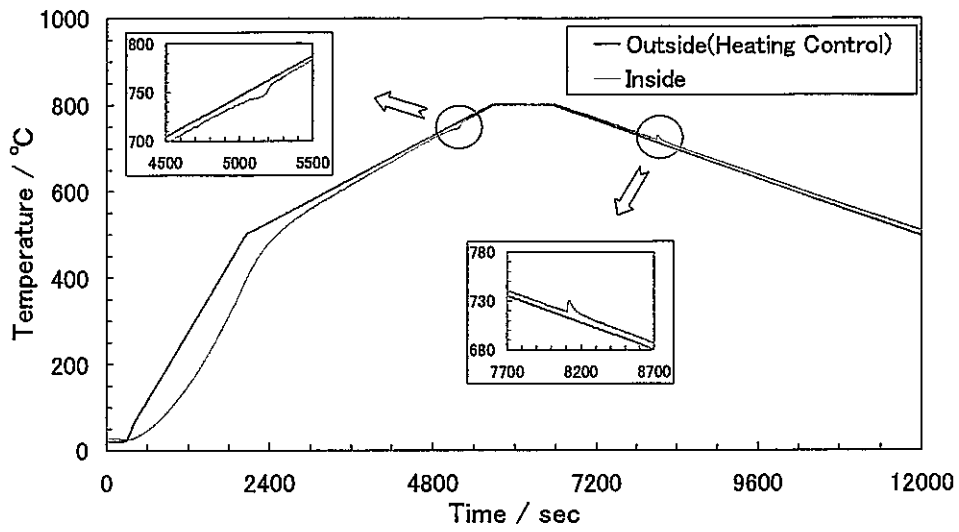


図3.7 融点確認試験時の温度挙動

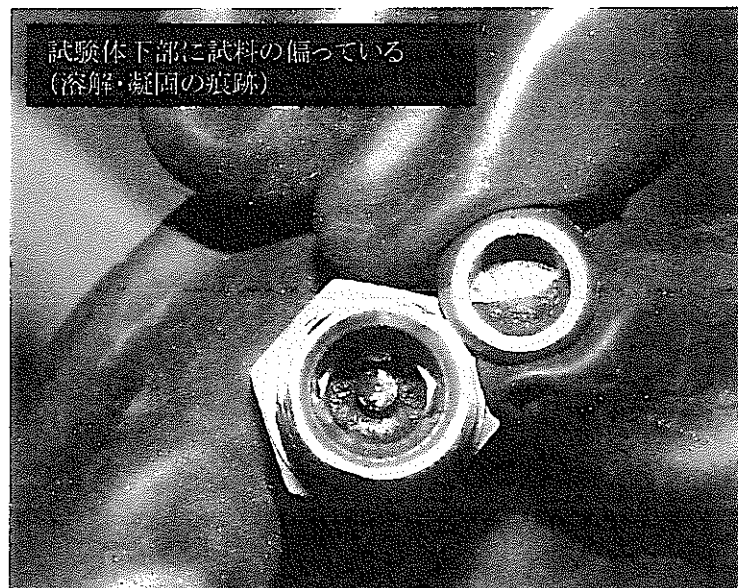


図3.8 融点確認試験後の試料の状況

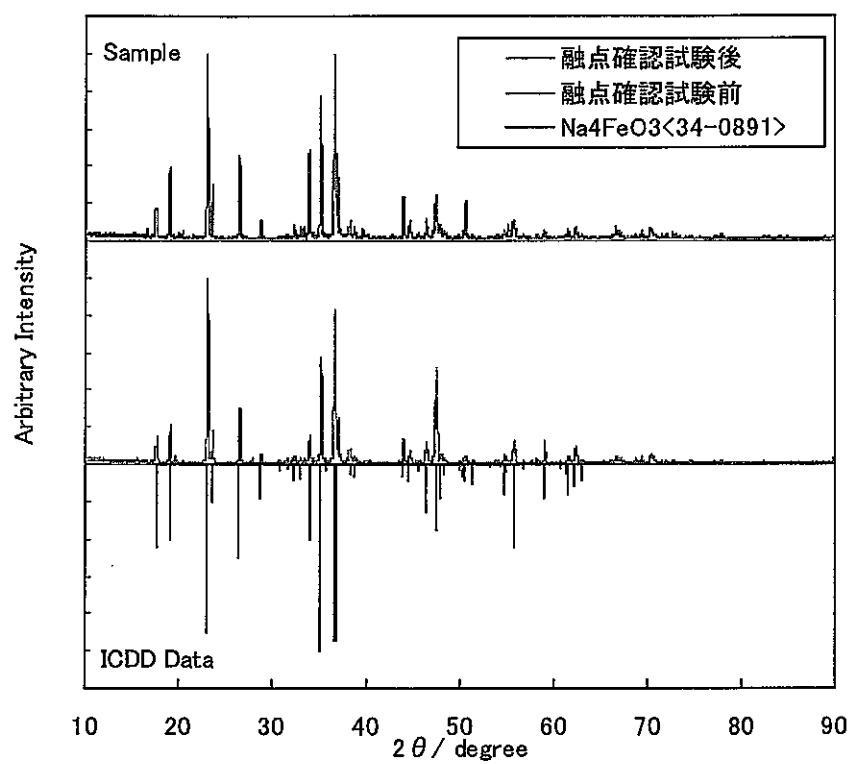


図3.9 融点確認試験後の試料のX線回折結果

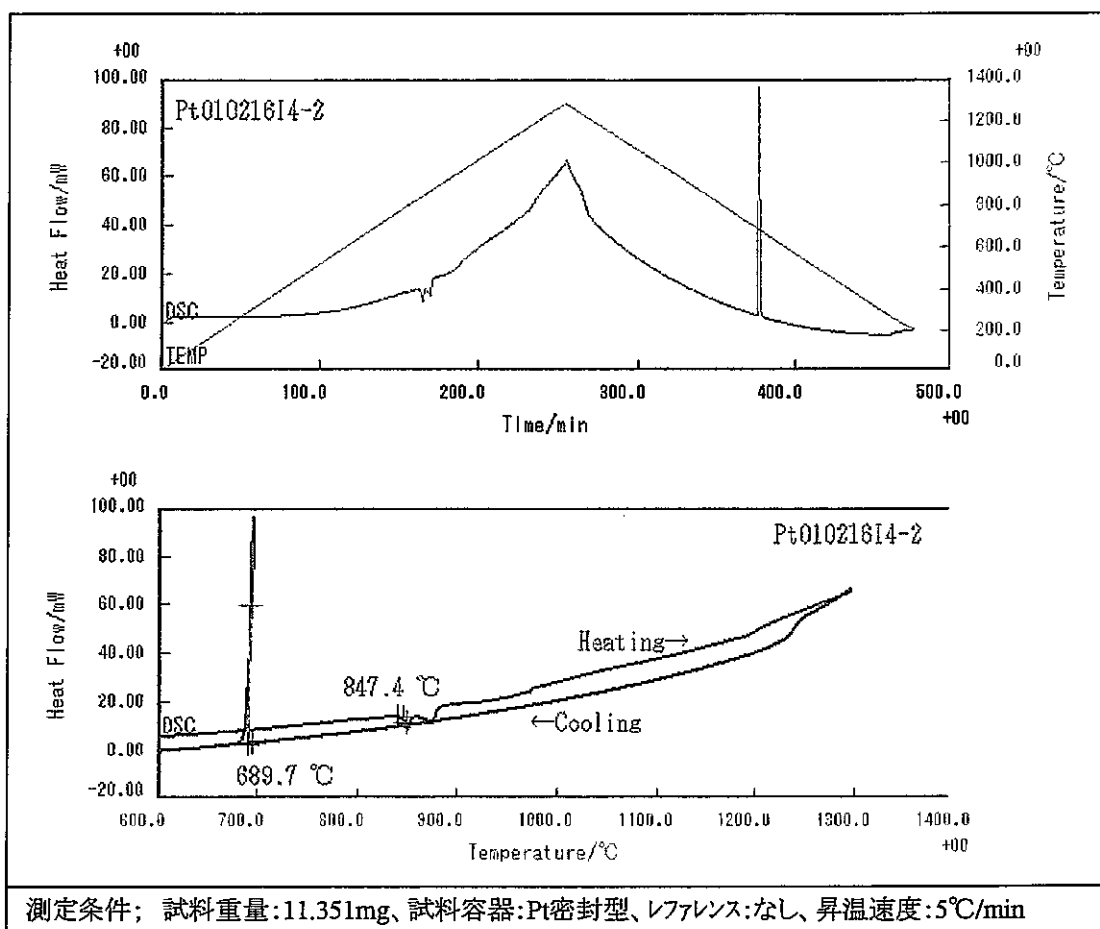


図3.10  $\text{Na}_3\text{FeO}_4$ の熱分析結果



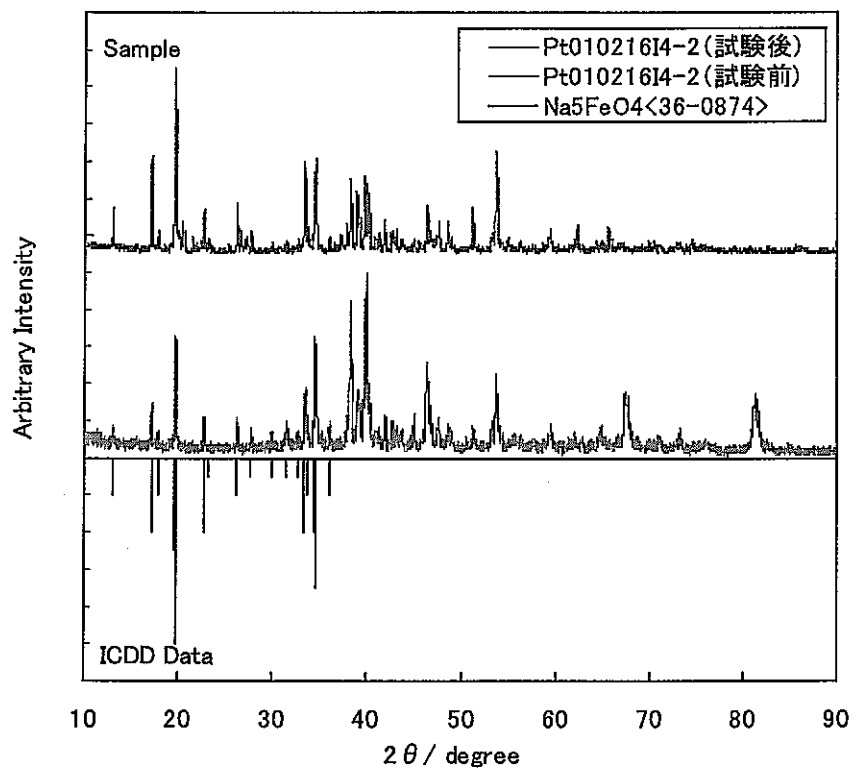


図3.11 熱分析前後のNa<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>試料のX線回折結果

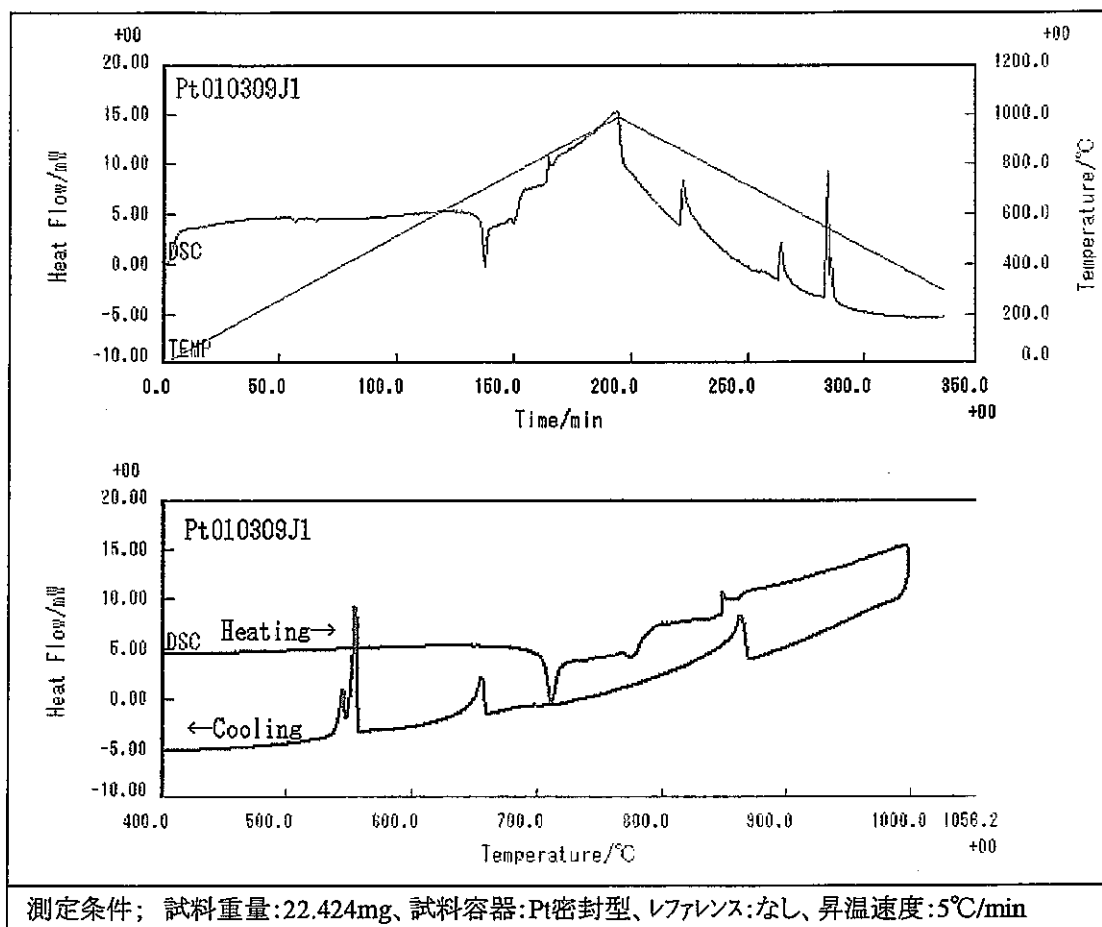


図3.12  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ の熱分析結果

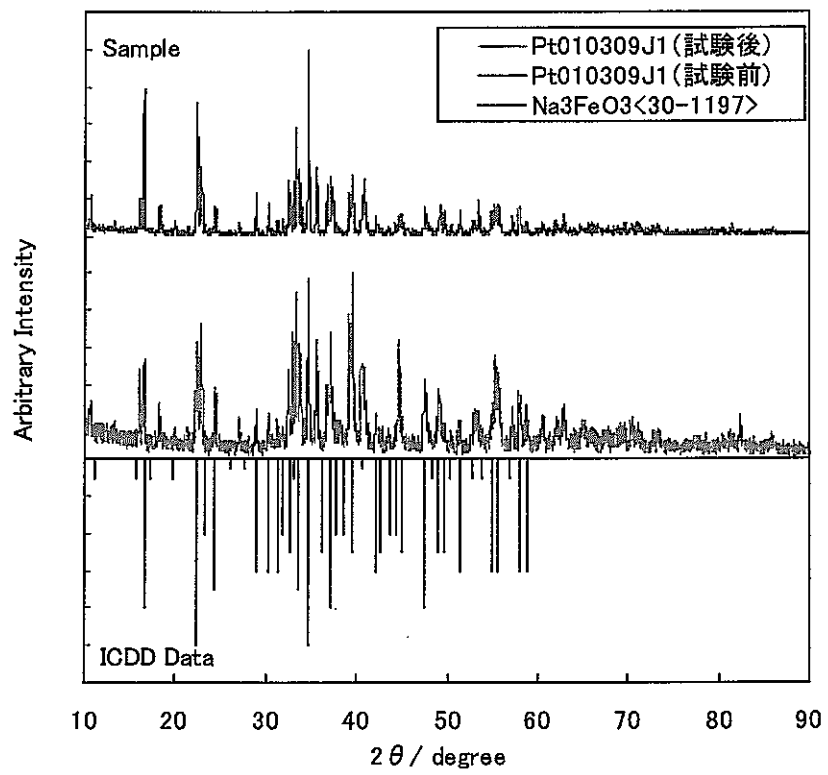


図3.13 熱分析前後の $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ 試料のX線回折結果

図3.3に示したPt010110H3-1試験の場合(他の試験では使用した熱電対が異なるため、この校正式は適用できない)

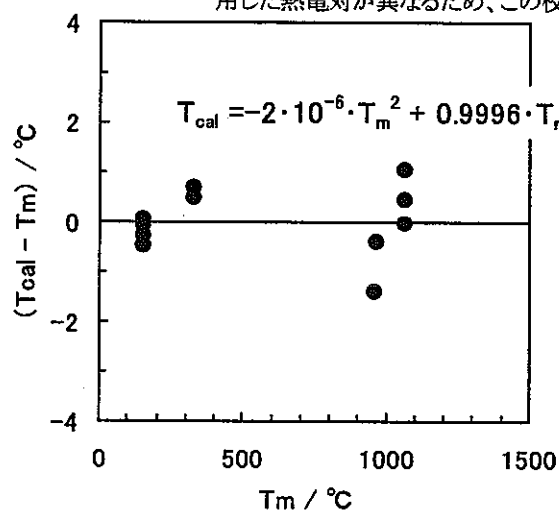
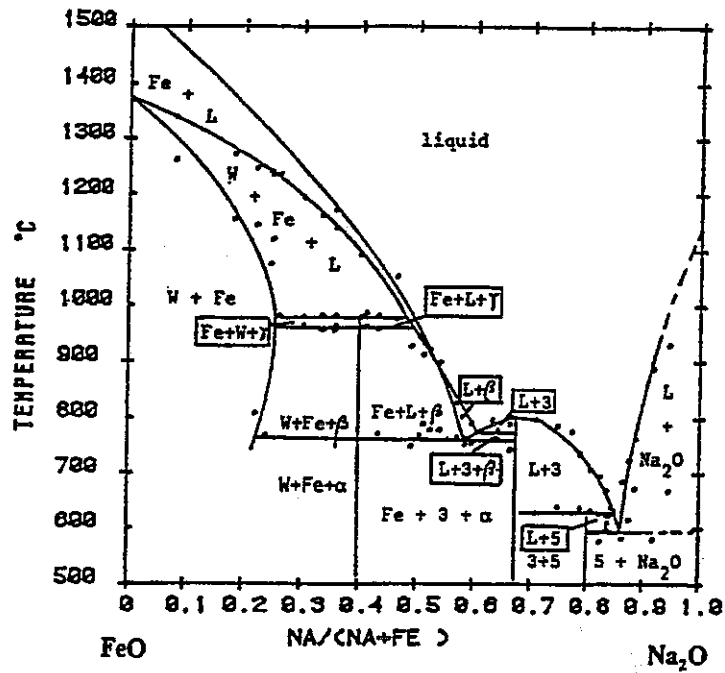


図4.1 熱分析における温度校正試験結果



W: wustite,  $\alpha$ :  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\beta$ :  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\gamma$ :  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 3:  $\text{Na}_2\text{FeO}_2$ , 5:  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$

図4.2  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{FeO}$ 擬二元系平衡状態図 [5]

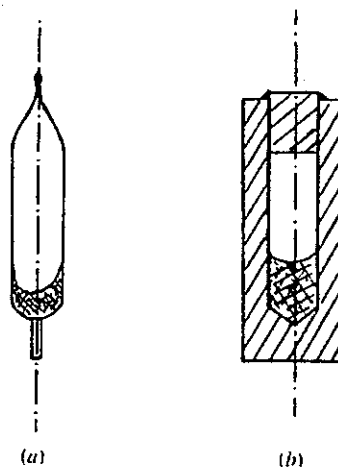


Fig. 3—(a) The platinum crucible for DTA measurement and subsequently used for quenching study. (b) The iron crucible for quenching study.

注: 左図(a)がDTAに使用されたPt製試料容器

図4.3 Daiらが使用した試料容器 [5]