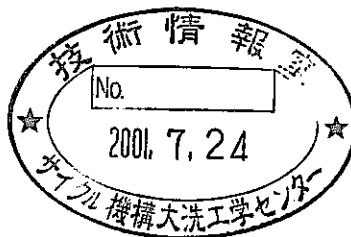


ナトリウム化合物の  
熱力学特性変化に関する基礎的研究  
— 平成11年度共同研究成果報告書 —



2000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大字村松4-49

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)

2000

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 11 年度共同研究成果報告書 -

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

高速増殖炉の冷却系より液体ナトリウムが漏えいした場合、鉄鋼製周辺構造材料の腐食はナトリウム酸化物と構造材料の主要元素である鉄の複合酸化物形成によって進行することが多い。このため、腐食機構の詳細な解明や、腐食制御および防止対策を効果的に施すためには主要な NaFe 複合酸化物の化学熱力学的データを整備することが必要である。

本研究では、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> の生成実験と熱特性試験を実施した。

これにより、以下の結果が得られた。

- 1、市販されていない  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> について、 $\alpha$  および  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Na<sub>2</sub>O との混合物を SUS 密閉容器を使用して高純度で生成する方法を確立した。また、熱分析装置 (DSC) の併用により生成過程の詳細についても検討し 600°C、10 時間加熱により  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> が生成することを確認した。
- 2、生成した  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> および市販の  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> について室温・大気中でも安定であることを確認し、大気中での NaFeO<sub>2</sub> の取扱が容易であることがわかった。
- 3、生成した  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> の熱分析測定 (TG-DTA および DSC) により、転移温度は  $767.4 \pm 6.5^\circ\text{C}$ 、転移熱は  $16.41 \pm 0.45 \text{ cal/g}$  さらに分解温度は  $1254.9 \pm 4.4^\circ\text{C}$ 、分解熱は  $\sim 20 \text{ cal/g}$  と評価した。

---

\* 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 ナトリウム・安全工学試験部  
機器・構造安全工学 Gr.

## Fundamental Study on Thermodynamic Properties of Sodium Compounds

- JFY1999 Joint Research Report -

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

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

## Abstract

In the case of sodium leak incident from secondary circuit of Fast Breeder Reactor, the corrosion of the structural materials was occurred by the formation of Na-Fe complex oxides. In order to clarify the corrosion mechanism and the establishment of corrosion control technique, thermodynamics data of the oxides are needed.

In this study, the synthesis experiment of  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> and thermal analysis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>(s) were studied using TG-DTA and DSC.

Following results were obtained in this study.

1. The synthesis techniques by the chemical reaction between  $\alpha$ - /  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O were established using stainless steel container. Moreover, the formation process of the compound was examined using DSC. From the results, it was proven that high purity  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> was formed by the condition of 600°C × 10h.
2. It was proven that  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> and  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> were stably in the atmosphere at the room temperature.
3. From the thermal analyses of  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> using TG-DTA and DSC, the temperature and enthalpy of the phase transformation were evaluated as 767.4 ± 6.5°C and 16.41 ± 0.45cal/g. The decomposition temperature and enthalpy were determined as 16.41 ± 0.45cal/g and ~20cal/g.

---

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

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

目次

1、はじめに	1
1.1 研究目的	1
1.2 研究内容	1
2、実 験	3
2.1 $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> の生成実験	3
2.1.1 実験方法	3
2.1.2 実験結果および考察	4
2.2 $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> および $\beta$ -NaFeO <sub>2</sub> の室温での安定性確認実験	5
2.2.1 実験方法	6
2.2.2 実験結果および考察	6
2.3 $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> の熱分析実験	6
2.3.1 実験試料および実験装置	7
2.3.2 実験結果および考察	7
3、結論	9
4、平成11年度成果のまとめ	10
5、今後の課題	11
参考文献	12

図表リスト

- 図1  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 生成用実験装置の概略図
- 図 2-1  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNa<sub>2</sub>Oの混合試料の400°C、5時間加熱時生成物のXRD強度
- 図 2-2  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNa<sub>2</sub>Oの混合試料の400°C、5時間加熱時生成物のXRD強度
- 図 3-1  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNa<sub>2</sub>Oの混合試料加熱時のDSC変化(繰り返し測定)
- 図 3-2  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNa<sub>2</sub>Oの混合試料加熱時のDSC変化(600°C保持)
- 図 4-1  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNa<sub>2</sub>Oの混合試料加熱時のDSC変化(繰り返し測定)
- 図 4-2  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNa<sub>2</sub>Oの混合試料加熱時のDSC変化(600°C保持)
- 図 5  $\alpha$ および $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>の室温での安定性
- 図 6  $\alpha$ および $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>のDSC測定結果
- 図 7-1  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>のTG-DTA測定結果
- 図 7-2  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>のDSC測定結果
- 図 8  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>のDTA測定結果(繰り返し測定)
- 図 9  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>のTG-DTA測定結果(分解温度確認)
- 図 10-1 バッチ加熱後NaFeO<sub>2</sub>の形状変化
- 図 10-2 バッチ加熱後白金容器の形状変化
- 図 11-1 生成 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>のXRDスペクトル
- 図 11-2 生成 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>昇温加熱後のXRDスペクトル
- 表1  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNa<sub>2</sub>Oの混合試料の加熱時間と生成物のXRD強度
- 表2  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNa<sub>2</sub>Oの混合試料の加熱時間と生成物のXRD強度
- 表3  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>のピーク温度と熱履歴 [°C (cal/g)]

## 1 はじめに

### 1.1 研究目的

高速炉の冷却材であるナトリウム(Na)が大気雰囲気中で漏えい燃焼した場合、鋼鉄製周辺構造材料の腐食は、Na 酸化物と構造材料中の基本元素である(Fe)の複合酸化物形成によって進行するケースが多い。このため、腐食機構の詳細な解明や腐食の抑制及び防止対策を効果的に施すためには主要な NaFe 複合酸化物の化学熱力学データを整備することが必要である。しかし、NaFe 複合酸化物は、一般に酸素や湿分の影響を受け易く、これまでの技術では信頼性の高い化学熱力学特性値の整備が困難であった。文献調査でも複数の研究結果は互いに整合したものは少なく、むしろ相矛盾したものが多い結果となっている。

本研究は、Na 漏えいにより生成した  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  など各種の NaFe 複合酸化物の熱力学特性を整備すること、および Na 化合物を取り扱う化学熱力学計測技術を確立し、信頼性の高い標準データの提供を可能とすることを目的としている。

### 1.2 研究の背景および研究内容

高速増殖原型炉「もんじゅ」において、2次主冷却系のナトリウム(Na)が漏えいする事故が発生した。この「もんじゅ」事故において、当該配管室に備えられていた炭素鋼製の構造物(換気空調ダクト、グレーチングおよびライナー)の一部に損傷あるいは減肉が認められた。またサイクル機構においては、これらの燃焼形態などを確認する目的で、「もんじゅ」の配管室を模擬して設置した炭素鋼構造物に対する燃焼実験 I および II を行い、構造物の損傷あるいは減肉を確認した。

これらの損傷部近傍を対象とした材料分析では、NaFe 複合酸化物が共通して検出された。実験後の堆積物や損傷状況など、巨視的な観察結果が大きく異なった燃焼実験 I と II とでは生成した NaFe 複合酸化物の種類や、鉄の酸価数なども異なっていた。前者では酸素ポテンシャルが非常に低い条件で安定な  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  のみが検出されており、後者では材料近傍から  $\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$  が、堆積物中からは  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  および  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  が検出された。

これらの結果から、「もんじゅ」および「燃焼実験 I」では共通して漏えい燃焼 Na に表層を覆われた低酸素ポテンシャル条件下で腐食(NaFe 複合酸化型腐食と呼称)が進行し、「燃焼実験 II」では NaOH の生成量が多くその中に過酸化物イオンが溶解して「熔融塩型腐食」が発生したものと推察された。漏えい Na による鉄鋼構造物の腐食機構の差異は、漏えいした Na の性状変化に起因すると考えられている[1][2]。

推察した腐食機構の裏付けや今後のライナなどの損傷抑制を適切に行うためには前述し

たような複合酸化物の信頼性の高い、熱力学データが必要である。

NaFe 複合酸化物の熱力学的基礎データは、熱力学データベース(MALT2) [3]により検討され、前述のサイクル機構による材料の腐食減肉試験などが行われたが、提案された FeO-Na<sub>2</sub>O 状態図[4]の不確かさ、生成した化合物の未確認など多くの問題を残している。

このことから、この研究では ① Na<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub>の融点(分解点)の有無の確認、②Na<sub>2</sub>O リッチ条件における低温の共晶点の存在確認、③Na<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>化合物の存在の確認、④ 高酸素ポテンシャル下における Na<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub>生成(安定性)の確認、⑤Na<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub> および Na<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>9</sub>などの精製条件および熱力学データの取得など試験評価を行うことを目的とする。

これまでに、高純度の Na<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub>を精製条件[5]、精製した NaFe 系複合酸化物の熱力学的データを精度良く取得するため、熱分析(TG-DTA、DSC)装置に関する校正実験および NaFeO 系複合酸化物試料に関する熱特性測定予備実験などを行った。また、入手が容易であることから市販の NaFeO<sub>2</sub> について TG-DTA(熱重量・示差熱分析)および DSC(示差走査熱量計)による熱分析を実施し、1000°C付近での NaFeO<sub>2</sub> の転移温度は 1000.7±3.1°C、転移熱は 2.48±0.04cal/g および分解温度は 1254.9±4.4°Cと評価した[6]。しかし、MALT2 により評価されている低温部(転移温度~790°C)における転移については観測できなかった。文献値に見られる、~750°C付近での転移温度、分解温度および融解温度に関してはさらに詳細な検討が必要であることが分かった。

今年度は、これまで使用した市販の NaFeO<sub>2</sub> が β-NaFeO<sub>2</sub> である事を確認した。また、NaFeO<sub>2</sub> は 760°Cを境に高温相で生成する β-NaFeO<sub>2</sub> と低温相で生成する α-NaFeO<sub>2</sub> の 2 形が存在することが知られている[7]ことから α-NaFeO<sub>2</sub> について生成実験、大気中での安定性の確認および TG-DTA および DSC による熱分析を実施した。



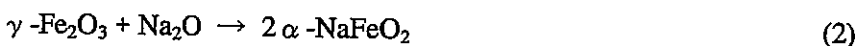
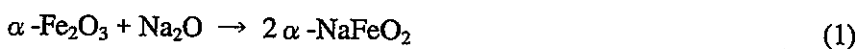
## 2 実験

### 2.1 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>の生成実験

NaFeO<sub>2</sub>は、760°Cを境に高温相で生成する $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>と低温相で生成する $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>の2形が存在する。しかし、出発原料としてNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物を用いた場合、たとえ $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>の安定領域である760°C以下の温度で長時間焼成しても生成相は殆ど $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>であると報告されている[7]。市販のNaFeO<sub>2</sub>はその製造方法(約800°Cで焼成)から $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>であることをXRDにより確認した。ここでは、反応式(1)および(2)によるSUS製密封容器を用いた $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>の生成条件と反応出発原料混合試料の熱分析(DSC)による $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>の生成過程の確認および生成 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>のXRDによる同定を行った。

#### 2.1.1 実験方法

前述のように、NaFeO<sub>2</sub>の生成には出発原料として炭酸塩(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)が用いられているが、漏えいナトリウムと構造材の鉄鋼材料との反応を考慮して、出発原料としてNa<sub>2</sub>Oを使用し(1)および(2)の反応式に従い $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>の生成実験を行った。文献より出発原料を $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいは $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とすることにより、生成温度が異なることを予測し(2)の反応についても検討した。



ここでは、出発原料をアルゴン雰囲気グローブボックス(以下「G.Box」と記す)内(露点:-80°C、酸素濃度:1ppm以下)で当量を秤量し、さらに瑪瑙乳鉢で混合した。混合試料は、当該G.Box内で反応容器(4分の1インチSUS製スエジロック)に振動充填後密封した。

反応容器を図1に示す電気炉内で所定の温度(400、450、500、550 および 600°C)で所定の時間加熱した。反応生成物は、JNCにおいてX線回折(XRD、理学電機:RINT2500)を実施した。

また、熱分析装置(マックサイエンス製・熱流速型・DSC3300S)を用いて、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>O混合試料をそれぞれ熱分析用金蒸着銀製密封試料容器(マックサイエンス製)に充填し、昇温速度5°C/minで600°CまでのDSC測定を行い反応過程の熱変化挙動を観測した。熱分析用銀製密封試料容器の酸化を防ぐため、高純度Heガス(99.99995%)を流速

100cc/min で測定した。

それぞれの混合試料は「G.Box」内で、シーラーを用いて熱分析用銀製密封試料容器へ密封した。

用いた実験試薬は、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> (フルウチ化学(株)製、99.99%)、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (フルウチ化学(株)製、99.99%)、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (添川理化学(株)製、99.95%) およびサイクル機構より提供された Na<sub>2</sub>O (Atomergic Chemical Corp. >86.57%) である。なお Na<sub>2</sub>O については 700°C、真空(～10-2Torr)下で純度>99.9%に精製したものを使用した。

### 2.1.2 実験結果および考察

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>O 混合試料の加熱により生成した  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> の XRD 結果を X 線スペクトルの最強度カウント数で規格化して図1および図2に示す。図中には参考として  $\alpha$  および  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> の JCPDS カードピークを▼および▽で示す。図1および図2より、いずれの混合試料の加熱においても 400°C、5時間加熱での XRD では  $2\theta = 20^\circ$  付近に  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> のピークが認められる。また、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>O 混合試料の加熱の方が反応生成物の  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> ピークは相対的に低く、低温、短時間で目的生成物  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> が生成することが予測できる。

式(1)および(2)の反応による反応生成物に対する XRD 結果の一覧を、反応温度および保持時間に関して表1および表2に示す。表1および表2から混合出発原料を低温(400～550°C)あるいは短時間(5時間)加熱した場合には、(1)および(2)の反応において中間生成物として、いずれも  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> が生成することが分かった。また 600°C・10時間加熱で均一な  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> が精製できること、さらに出発原料を  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とした場合 550°C・5時間加熱でも  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> は痕跡程度であり反応条件は  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比べて低温・短時間で  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> を生成することが予測できた。しかし、文献で示されるほど顕著な差異は認められなかった。これは、出発原料として Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の代わりに Na<sub>2</sub>O を使用したことが一因と考える。

また、熱分析装置(DSC3300S)を用いてそれぞれの出発原料の混合物を、熱分析用銀製密封試料容器に密封し昇温速度 5°C/min で 600°Cまで昇温加熱した結果を図3-1および図3-2、図4-1および図4-2に示した。いずれの試料も室温から 600°Cまで昇温後 50°Cまで降温した結果および室温から 600°Cまで昇温し5時間保持した後 50°Cまで降温した結果を示した。

図3-1および図3-2より  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>O 混合試料加熱の場合、生成反応は 250°C付近から始まり温度の上昇に伴い 300°Cおよび 400°C付近にブロードなピークを伴う反応過程を示すこと、600°C保持3時間程度でDSCが安定する事がわかった。また、破線で示した5時間保持試料の再測定(破線-RUN2)では昇温時のスペクトルには 290°C付近の吸熱反応ピークは観測されず 600°C、5時間保持により生成反応が終結したものとする。

図 4-1 および図 4-2 より  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ + $\text{Na}_2\text{O}$  混合試料加熱の場合、生成反応は反応開始温度は前者より若干高い 270°C 付近から始まり 280 および 300°C 付近に鋭いピークを伴う反応過程が観測された。反応の終結温度は、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  混合試料に比べて比較的低いことがわかった。また、混合試料昇温時に ~500°C 付近には吸熱反応を示すピークが認められるが、これは反応系に微量に残る未反応  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (立方晶スピネル型) の  $\alpha$  相への転移による [8][9] ものであり、転移後の再加熱ではこのピークは消失した。600°C、5 時間保持試料の再測定では前者同様昇温時のスペクトルには 290°C 付近の吸熱反応ピークは観測されず(破線-RUN2)生成反応の終結が確認された。

図 3-1 および図 4-1 からいずれの混合物についても一回目の昇温後の再加熱では ~300°C 付近に吸熱反応が認められるが、これは未反応の NaOH に起因するものである。図中 RUN2 は、混合試料加熱による反応終結後の生成  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  に対する DSC 測定結果を示すものであり、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  は室温から 600°C までは熱量変化が認められないことがわかった。

これらの結果から、熱分析用金蒸着銀製密封試料容器で混合試料を加熱した場合、反応 (1) および (2) ともに 600°C、5 時間加熱で反応が終結する事が分かった。しかし、実際の熱分析用  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  試料の作成には 4 分の 1 インチ SUS 製スエジロックを用いており、混合試料の充填量も多いことから、表 1 および表 2 に示した結果との若干の差異があるものとする。また、図 3-2 および図 4-2 の結果から、出発原料が  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の場合はいわゆるアニーリング効果と思われる結晶構造の安定化に加熱時間を要するものとする。このことに関しては、さらに結晶構造の観点からの検討もする必要がある。

出発原料を  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とした場合は、反応温度が低くても  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  の生成が可能であろうと予測できるが、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (強磁性) は砂鉄状であるため混合が困難であった。このことから、混合が容易である  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を出発原料として (1) の反応により、600°C、10 時間加熱により精製した  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  試料について以下の実験を行った。

## 2.2 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ および $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ の室温での安定性確認実験

$\text{NaFeO}$  系の複合酸化物は、大気中で非常に不安定でありその取扱が困難であることは良く知られている。このことから、実験結果の評価にも重大な影響を及ぼす測定試料の大気中での安定性を確認するため市販の  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  および生成した  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  について熱分析装置 (TG) により、その重量変化からこれらの試料について室温・大気中およびアルゴンガス流内での安定性を確認した。

## 2.2.1 実験方法

市販の  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  および生成した  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  をそれぞれ 50~70mg 秤量し熱分析用試料容器(アルミナオープンパン)に充填し、室温・大気中(室温:~15°C、相対湿度:~65%)および  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  については、さらにアルゴンガス(Ar: 99.9999%,  $\text{O}_2$  <0.1ppm,  $\text{H}_2\text{O}$  <0.5ppm, 流速:200cc/min)流内での安定性を熱重量分析(マックサイエンス製: TG-DTA2020S)により確認した。

実験終了後の試料はそれぞれ XRD 測定を行った

## 2.2.2 実験結果および考察

$\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  および  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  の安定性を確認するため、大気中およびアルゴン気流中での TG による重量変化量測定した。測定結果を百分率で図5に示す。図5より  $\alpha$  および  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  は 15 時間大気中に放置した場合それぞれ 0.2 および 0.8% の増加が認められた。また高純度のアルゴンガス流中では、約 0.5% の重量減少が確認された。これは試料表面に物理吸着した水分が脱離し試料が乾燥したためと考える。

実験終了後のそれぞれの試料について XRD 測定を行った結果、XRD スペクトルは実験前と全く変化がなかった

このことから  $\alpha$  および  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  は室温・大気中で比較的安定であり、試料調整後の取扱が容易であることが確認できた。

## 2.3 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ の熱分析実験

$\text{NaFeO}_2$  は、760°C を境に高温相で生成する  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  と低温相で生成する  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  の 2 形が存在すること、市販の  $\text{NaFeO}_2$  はその製造方法(約 800°C で焼成)から  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  [7] であることを XRD により確認した。さらに市販の  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  に対する熱分析(DSC および TG-DTA)を行った結果[6]、文献値に見られる~750°C 付近に見られる相転移は確認されなかった。

このことから、反応式(1)により作成した 760°C 以下で存在する  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  を製造し、この試料に対する熱分析を行うことにより、文献値に見られる~750°C 付近の相転移温度および転移熱などの熱化学的特性を熱分析実験(DSC および TG-DTA)により明らかにする必要がある。このため、前述の方法で作成した  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  に対する熱分析を行った。また、熱分析用試料容器としてアルミナ製オープンパンを用いた場合は 1250°C まで昇温した場合、試料  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  がアルミナ容器と融着したことから[7]特に高温での測定には白金容器を使用する必

要がある。ここでは、これらのことを考慮しながら  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 熱分析を実施した。

### 2.3.1 実験試料および実験装置

反応式(1)により精製(600°C、10時間加熱)した  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> について、熱分析実験(DSCおよび TG-DTA 測定)を行った。熱分析装置はマックスサイエンス社製・DS3300S および TG-DTA2020S(いずれも最高使用温度:1500°C)を使用した。実験試料  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> を大気中で50~70mg 精秤し、開放型のアルミナパンあるいは白金パンに充填した。

アルゴンガス(Ar: 99.9999%, O<sub>2</sub> <0.1ppm, H<sub>2</sub>O <0.5ppm, 流速:200cc/min)流内で室温から所定の温度まで昇温した後、所定の温度まで降温した。熱測定用容器は 1200°Cまでの測定には、アルミナ製および白金製オープンパンを、1200°Cを超える温度での測定には全て白金製オープンパンを使用した。

### 2.3.2 実験結果および考察

DSC に関する測定結果の一例を  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> および  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> に関して図6に示す。

図6から  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> の測定では観測されなかった低温部 800°Cでのピークが確認された。しかし、降温時には当該ピークは出現しなかった。このことから、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> は一旦高温部(~800°C)での相転移により、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> に結晶構造が変換した場合には、もとの  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 構造には戻らないことが分かった。

昇温後の  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> が  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> になることは XRD 回折により確認できた。

参考までに、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> に関して試料容器にアルミナオープンパンを使用した結果を図7-1および図7-2に示す。またこれまでに得られた NaFeO<sub>2</sub> に係わる実測値[6]と文献値を表3にまとめた。

また、DTA による繰り返し昇温・降温測定結果の一例を図8に示す。文献値によれば低温部の転移温度は759.85°Cであるが、図8に示すように本実験では~780°Cとピークは若干高温側にずれることがわかった。試料の純度の違い、開放型熱分析容器を使用していることなどの影響が考えられる。

図9では、前述の試料について室温から1370°CまでTG-DTA測定を行った結果であり、容器は白金容器を使用した。試料重量は約7mgとした。これは、試料の融解などにより熱分析測定装置の破損を防ぐための措置であったが、試料量が少ないためか、低温および高温における相転移温度でのピークは小さかった。また昇温時には1250および1300°C付近で吸熱反応が確認された。また、降温時には1250°Cでのピークは消失し1100°Cで新たな吸熱反応が認められた。TG測定の結果から、1250°C付近以上で急速な重量減少が観測されることから、

$\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>の熱分解が考えられる。

白金容器を使用した実験では、1200°Cまでの加熱では、粉末状の試料は粒径が若干大きくなる程度であったが、1250°Cまで昇温した場合には凝縮はするが白金容器からは容易に取り除くことができた。しかし、1300°Cまで加熱した場合には白金容器底部に固着し容易には取り除けなかった。

バッチ式で白金容器と $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>との高温での反応を確認した結果からは1200°Cでは粉末状のままであり、1250°Cでは若干の凝縮はあるが、試料と白金容器との接触面には全く反応は見られなかった。しかし1300°Cまで昇温した場合は、試料の凝縮と試料と接触した白金表面には腐食の様子が確認された。この場合は、容器との固着はなかった。この結果を図10-1および図10-2に示す。

また、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>の昇温後のXRDスペクトルの変化を、昇温前の $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>のXRDスペクトル(図11-1)と高温まで昇温した後でのスペクトル(図11-2)を示した。このことから、NaFeO<sub>2</sub>の熱分析には白金容器であってもオープンパンの場合は1250°C以上の測定においては容器との相互作用の可能性も考慮すべきと考える。さらに高精度の熱特性実験には酸素ポテンシャルのコントロールが容易な密閉式の試料容器が必要と考える。

文献値によれば分解温度は、1350°C付近であることから文献値よりも低い温度での熱分解が予測できるものの、オープンパンであることにより分解温度が低くなったとも考えられ、今後の測定には密封式の白金容器の検討も必要と思われる。

これら一連の熱分析結果より $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>に対する、転移温度は $767.4 \pm 6.5^\circ\text{C}$ 、転移熱は $16.41 \pm 0.45 \text{ cal/g}$ さらに分解温度は $1254.9 \pm 4.4^\circ\text{C}$ 、分解熱は $\sim 20 \text{ cal/g}$ と評価した。

### 3 結論

1、 SUS 製密封容器(1/4 スウェジロック)に、出発物質の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいは  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と Na<sub>2</sub>O との当量混合物の加熱によりこれまで市販されていない  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> を作成し、熱分析実験 (DSC)との併用により生成過程の確認およびこれら混合物の生成条件を確立した。すなわち、SUS 製密封容器(1/4 スウェジロック)の場合は、充填・密封した後 600°Cで 10 時間加熱することにより、高純度の  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> の生成が可能となった。熱分析用金蒸着銀製密封試料容器で混合試料を加熱した場合は、600°C、～3 時間で  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> の生成が確認され、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Na<sub>2</sub>O 混合物加熱の場合は低い温度で短時間で反応が終了することが示唆された。このことは、XRD 測定結果からも確認できたが、出発原料の混合の容易さを考慮して実際の試料調整には  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。

2、 大気中で不安定と言われている NaFe 複合酸化物のひとつである  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> の大気中での安定性が確認され、常温・大気中では比較的安定であり  $\alpha$  および  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> に関してはこれらの取り扱いが容易であることがわかった。

3、 生成した  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> に対する熱分析実験 (DSC および TG-DTA)を行った結果、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> の熱分析では確認されなかった低温部での相転移も確認できた。転移温度は 767.4 ± 6.5°C、転移熱は 16.41 ± 0.45cal/g さらに分解温度は 1254.9 ± 4.4°C、分解熱は～20cal/g と評価した。 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> に対する、転移温度は 767.4 ± 6.5°C、転移熱は 16.41 ± 0.45cal/g さらに分解温度は 1254.9 ± 4.4°C、分解熱は～20cal/g と評価した。

#### 4 平成 11 年度結果のまとめ

各種の NaFe 複合酸化物の熱力学特性を整備することおよび Na 化合物を取り扱う化学熱力学計測技術を確立し、信頼性の高い標準データの取得することにより Na 漏えいによる鉄鋼材料の腐食機構の裏付けやライナなどの損傷抑制を適切に評価できるデータを整備する。

今年度は市販されていない  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> について、高純度で生成する方法を確立できた。また、熱分析装置 (DSC) の併用により生成過程の詳細についても検討した。さらに、生成した  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> および市販の  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> について室温・大気中でも安定であることを確認した。

生成した  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> の熱分析測定 (TG-DTA および DSC) により、転移温度は  $767.4 \pm 6.5^\circ\text{C}$ 、転移熱は  $16.41 \pm 0.45 \text{ cal/g}$  さらに分解温度は  $1254.9 \pm 4.4^\circ\text{C}$ 、分解熱は  $\sim 20 \text{ cal/g}$  と評価した。 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> に対する、転移温度は  $767.4 \pm 6.5^\circ\text{C}$ 、転移熱は  $16.41 \pm 0.45 \text{ cal/g}$  さらに分解温度は  $1254.9 \pm 4.4^\circ\text{C}$ 、分解熱は  $\sim 20 \text{ cal/g}$  と評価した。



## 5 今後の課題

- 1、 前述のように、単体の  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  製造が可能となったため、同試料について熱分析 (TG・DTA および DSC) などを行い、熱力学データを入手・評価する。
- 2、 JNC による燃焼実験により得られた  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  などの複合酸化物の生成条件を確立、化学熱力学的安定性などを検討する。
- 3、 これまで実施した NaFe 系複合酸化物に関する生成反応および熱分析結果から、生成時の反応容器は SUS 製で十分と思われるが、熱分析に関しては、相転移温度、分解温度などが高いこと、酸素ポテンシャルの影響が大きいことが予想されるため生成した NaFe 系複合酸化物に対する熱分析用容器として白金製密封容器による測定が必要と思われる。

以上の実験により得られた熱力学データについて、これまで報告されている実測値および計算によるシミュレーションデータとの比較検討を行う。このことにより化学熱力学的計測技術の確立と信頼性の高い熱力学データを提供すると同時に、腐食機構の詳細な解明、腐食の抑制および防止対策に有用な情報の提供が可能となる。

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 symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry,98-9,pp.287-298(1998).
- [3] 日本熱測定学会. Malt2 用化学ポテンシャル図作成プログラム chd.
- [4] W.Dai, S.Seetharaman and L.I.Staffanasson, Metallurgical Transactions B Vol.15B, June (1984)
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] 日本化学会(編)、第4版 実験化学講座 16 無機化合物、p.332,丸善 1992.10.
- [8] 日本化学会(編)、第4版 実験化学講座 16 無機化合物、p.237,丸善 1992.10.
- [9] 理化学辞典第5版、岩波書店(1998)

表1  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Na<sub>2</sub>O の混合試料の加熱時間と生成物のXRD強度

$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> O → 2 $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>			
Temp. (°C)	Holding time (hr)	XRD回折相対強度	
		$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>	$\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>
400	5	++++	+
400	5	++++	+
450	5	++++	+
500	5	++++	+
550	5	++++	+
550	8	+++++	(+)
550	10	+++++	(+)
550	24	+++++	(+)
600	5	+++++	(+)
600	5	+++++	(+)
600	10	+++++	-
600	10	+++++	-
+:XRD微量検出、 (+):XRD痕跡			

表2  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Na<sub>2</sub>O の混合試料の加熱時間と生成物のXRD強度

$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> O → 2 $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>			
Temp. (°C)	Holding time (hr)	XRD回折相対強度	
		$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>	$\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>
400	5	++++	+
400	5	++++	+
450	5	++++	+
500	5	++++	+
550	5	+++++	(+)
550	10	+++++	(+)
600	5	+++++	(+)
600	5	+++++	-
600	10	+++++	-
600	10	+++++	-
+:XRD微量検出、 (+):XRD痕跡			

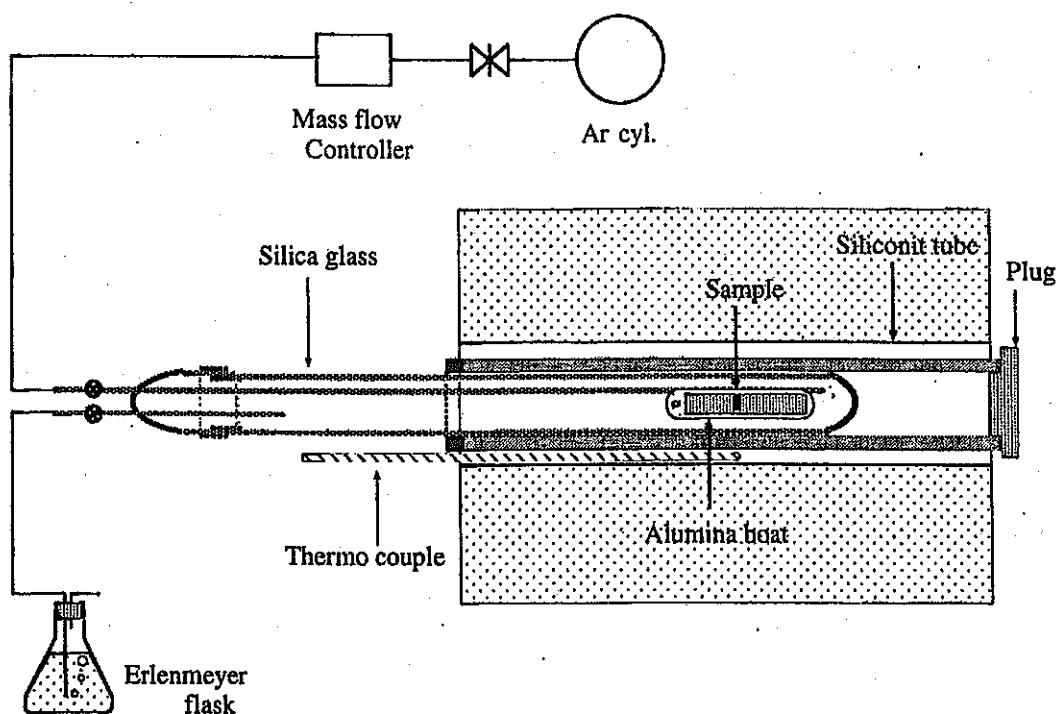


図1  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>生成用実験装置の概略図

表3  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>のピーク温度と熱履歴 [°C (cal/g)]

測定名	測定範囲[°C]	750°C付近	1000°C付近	1250~1350付近
DSC1-1	50~1400		1002.4(2.44)	1251.7, 1259.8, 1267.6
DSC2	50~1310		1003.4(2.52)	1261.1(5.61), 1288.5
TG-DTA	50~1400		996.3	1252.0
MALT2[30]		tp:759.85(0)	tp:1004.85(4.70)	mp:1346.85(-)
Daiら[10]		tp:758(-)	dp:980(-)	

tp : 転移温度、mp : 融解温度、dp : 分解温度

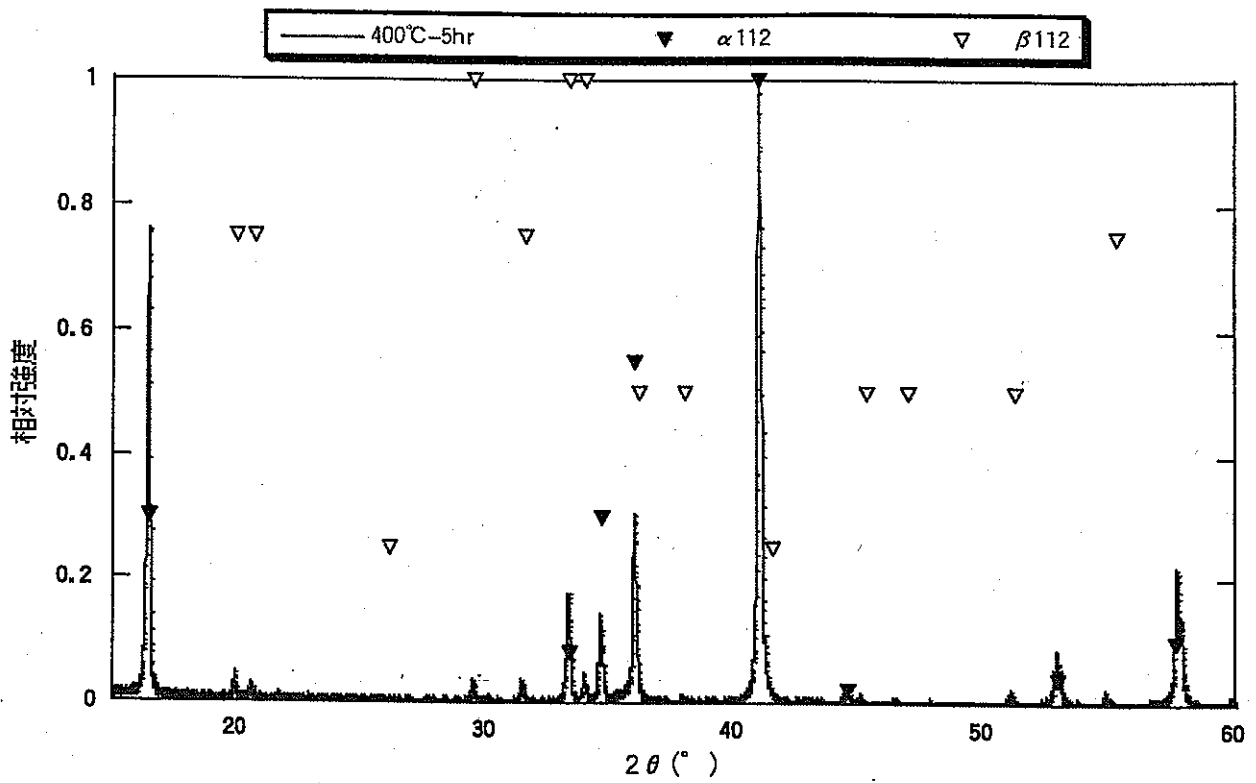


図 2-1  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Na}_2\text{O}$  の混合試料の 400°C、5 時間加熱時生成物の XRD 強度

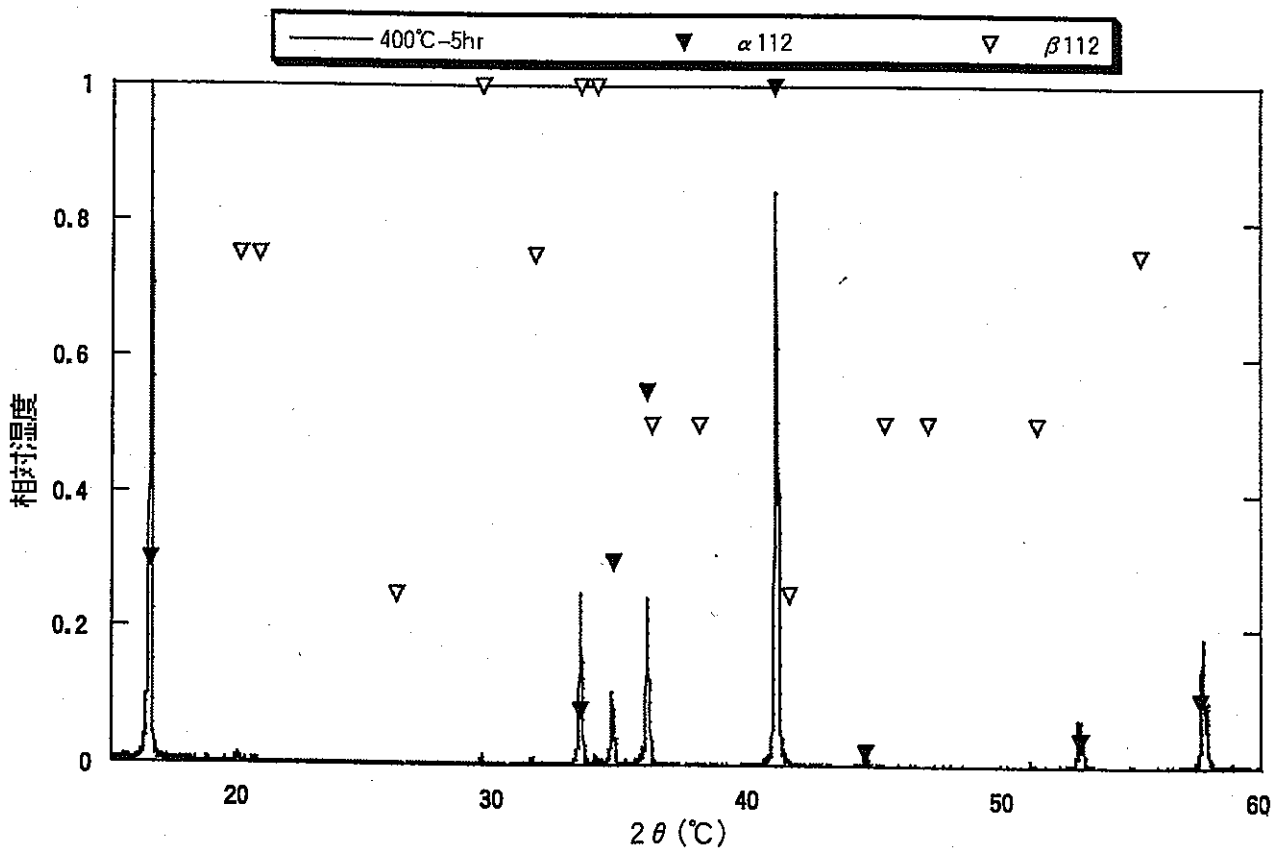


図 2-2  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Na}_2\text{O}$  の混合試料の 400°C、5 時間加熱時生成物の XRD 強度

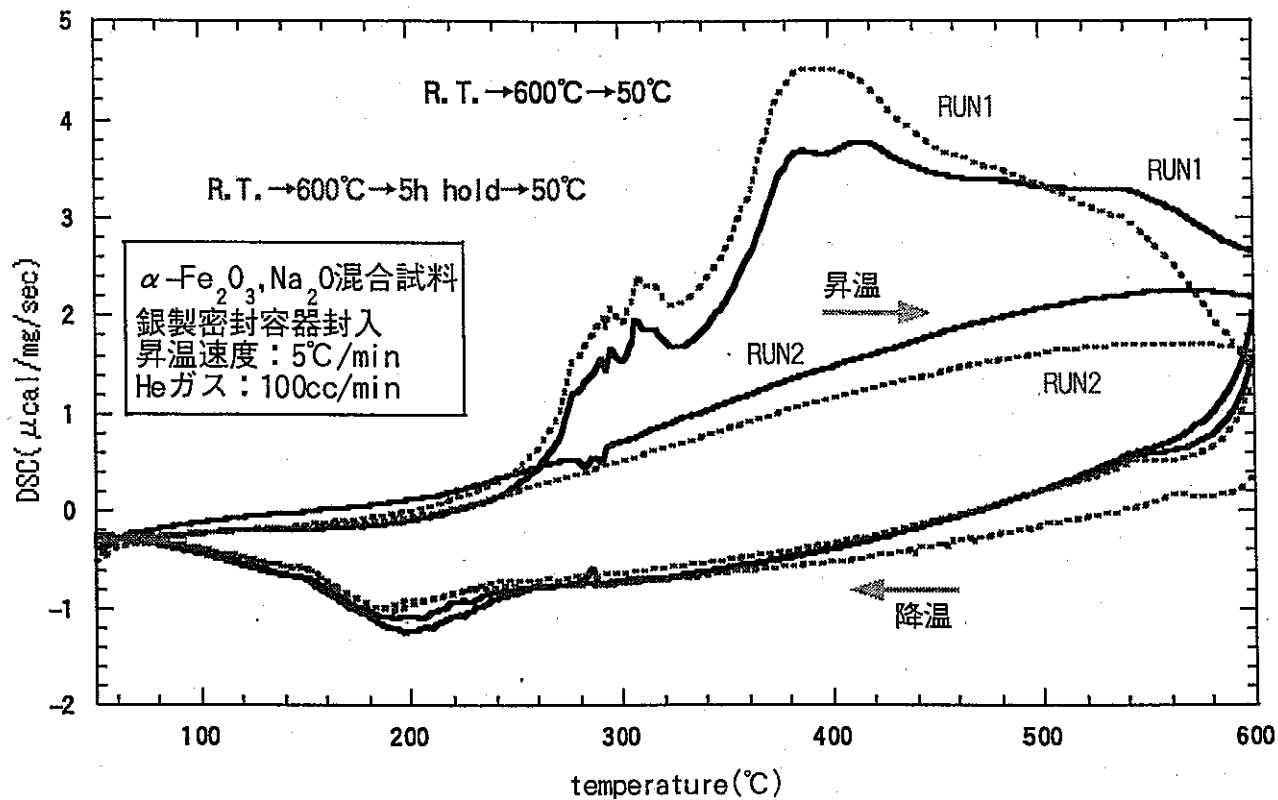


図3-1  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Na}_2\text{O}$  の混合試料加熱時のDSC変化 (繰り返し測定)

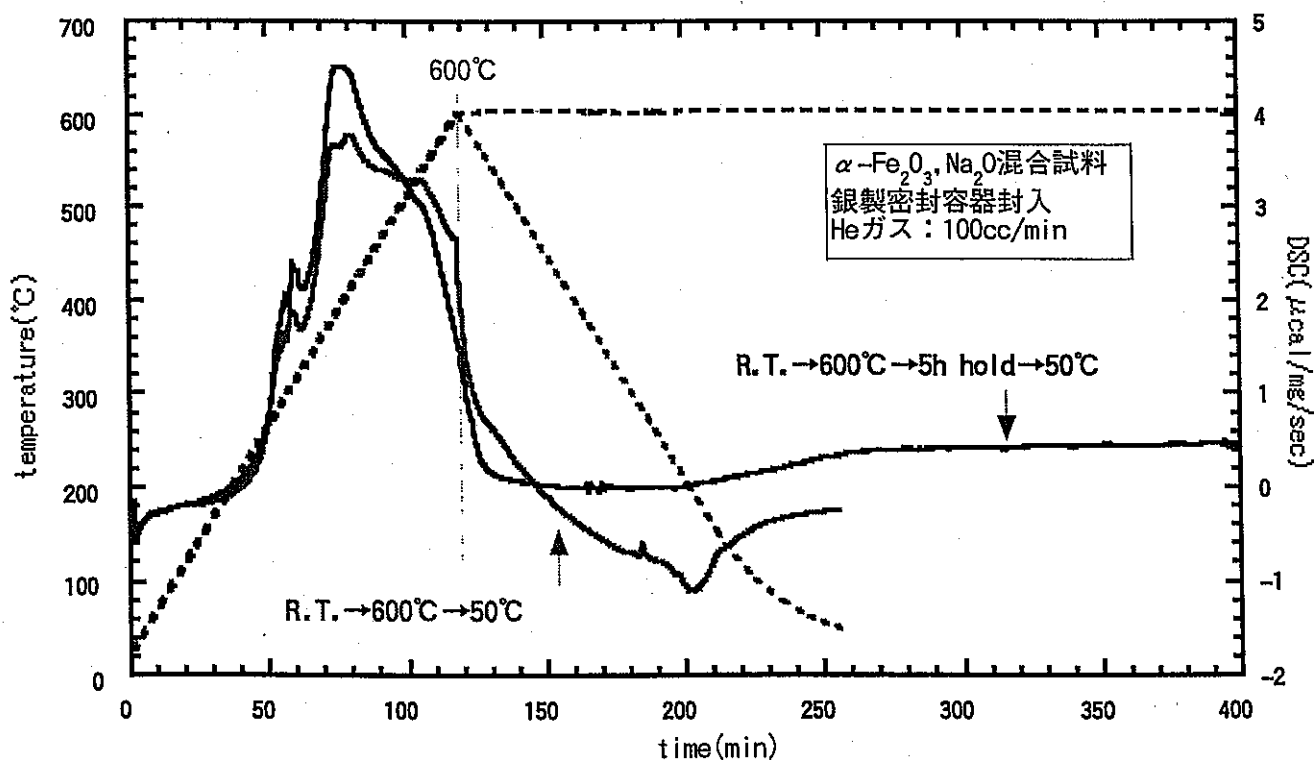


図3-2  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Na}_2\text{O}$  の混合試料加熱時のDSC変化 (600°C保持)

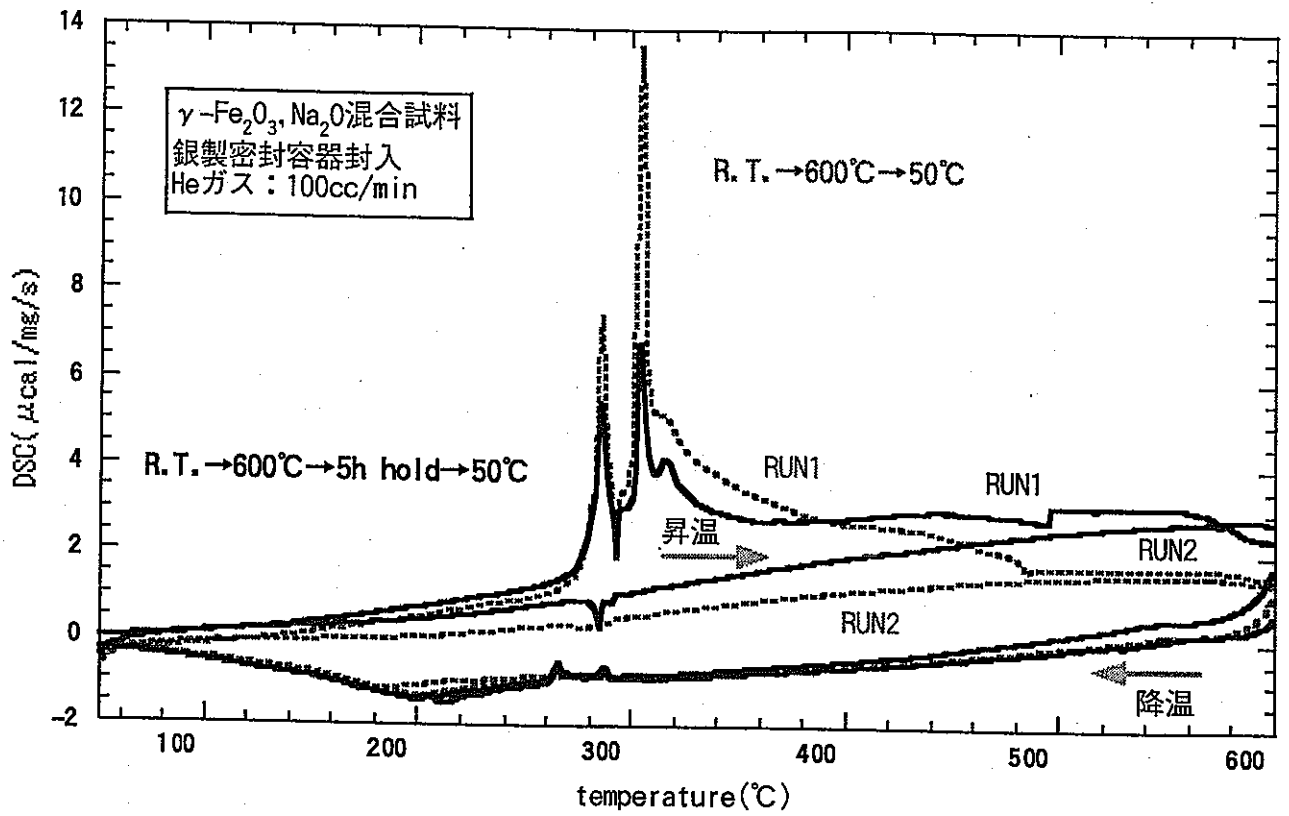


図4-1  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNa<sub>2</sub>Oの混合試料加熱時のDSC変化(繰り返し測定)

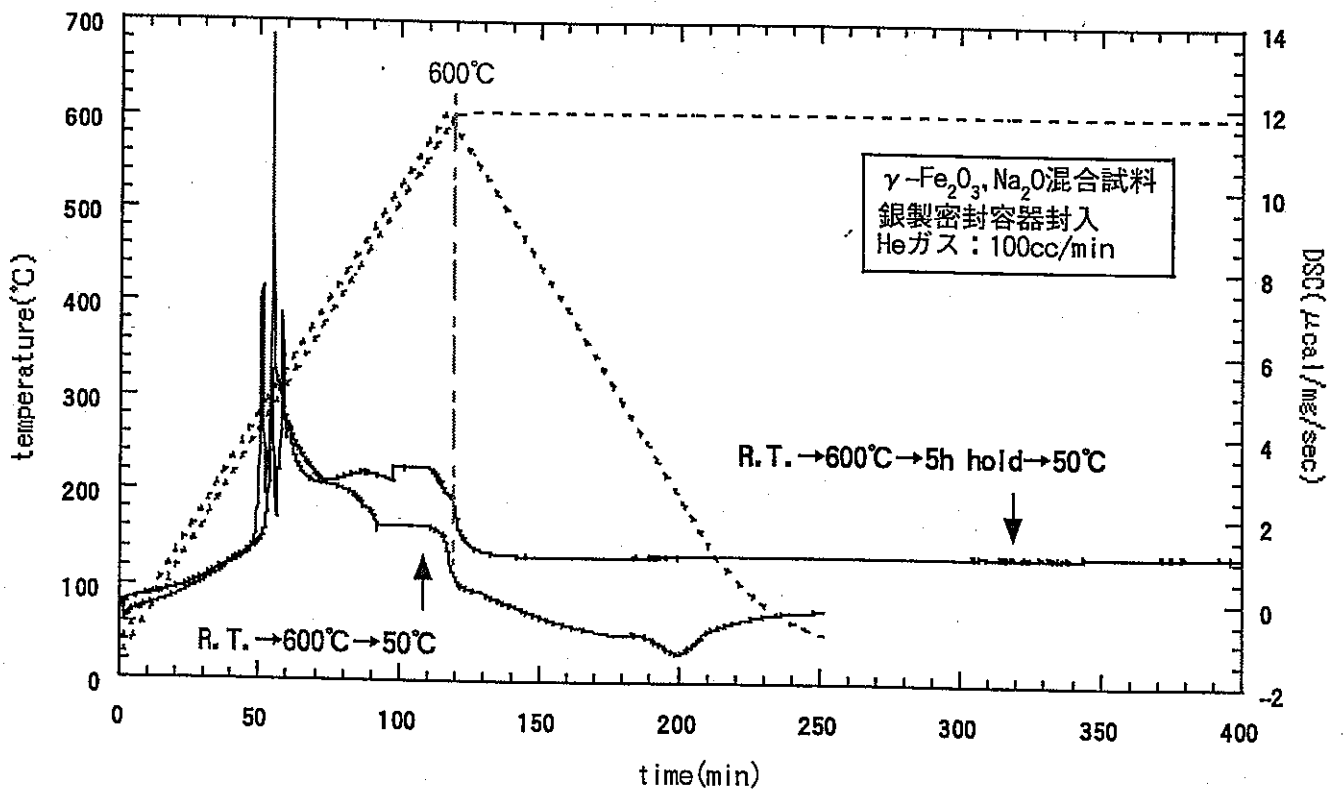


図4-2  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNa<sub>2</sub>Oの混合試料加熱時のDSC変化(600°C保持)

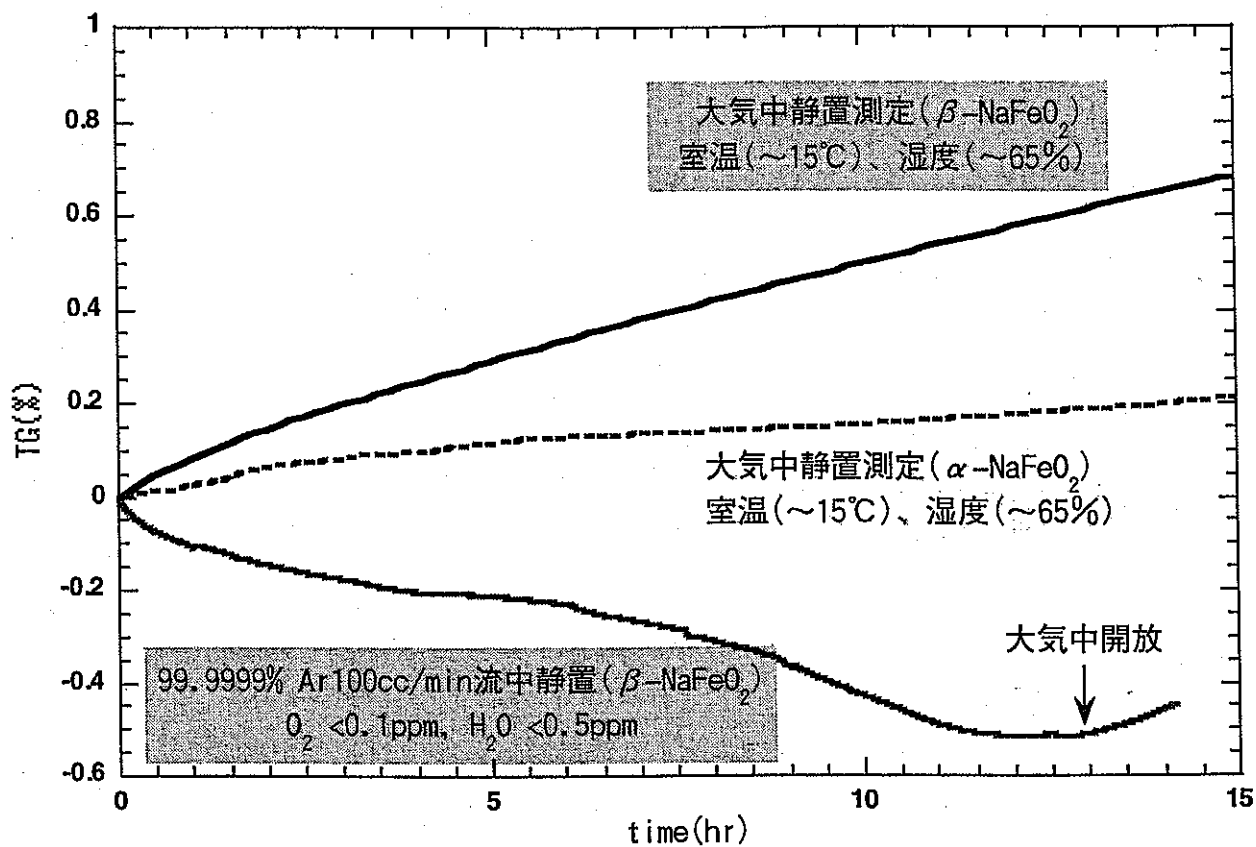


図5  $\alpha$ および $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>の室温での安定性

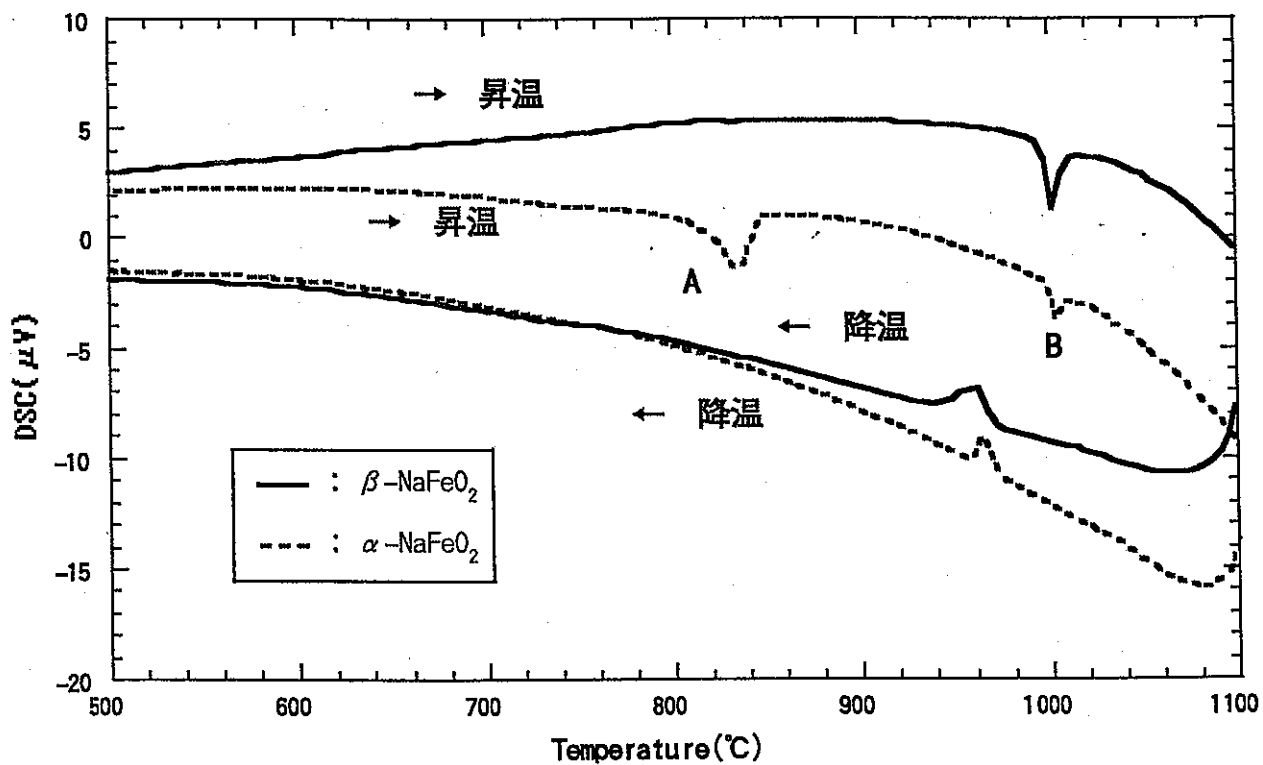
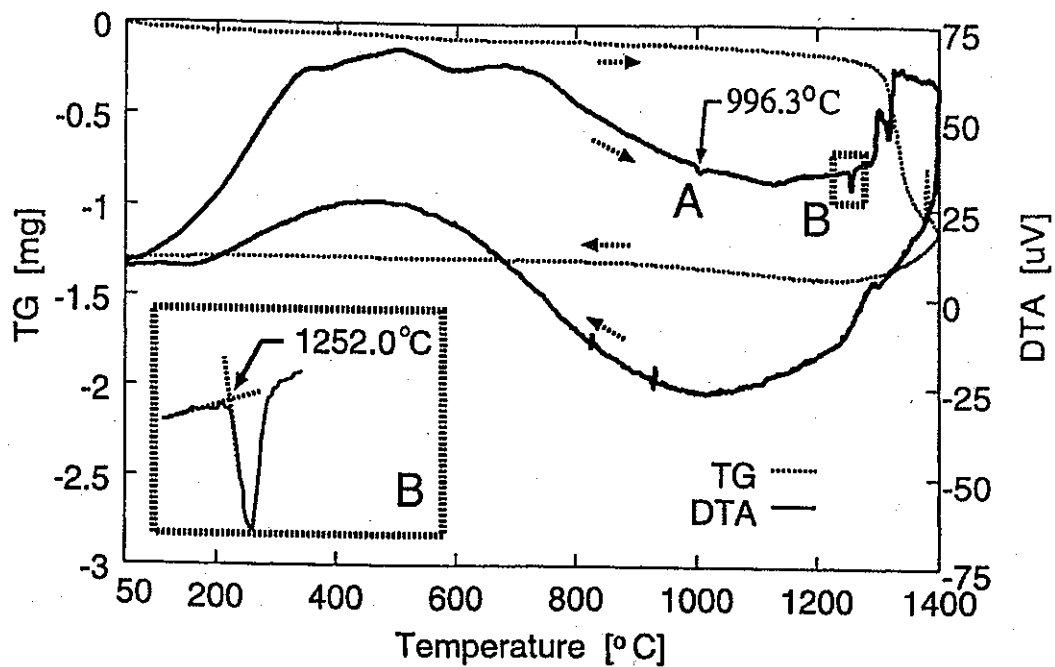


図6  $\alpha$ および $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>のDSC測定結果





TG-DTA 測定結果

(アルミナオープンパン使用、昇温速度 10°C/min、He 200cc/min、  
測定温度範囲:50~1400°C)

図7-1  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> のTG-DTA測定結果

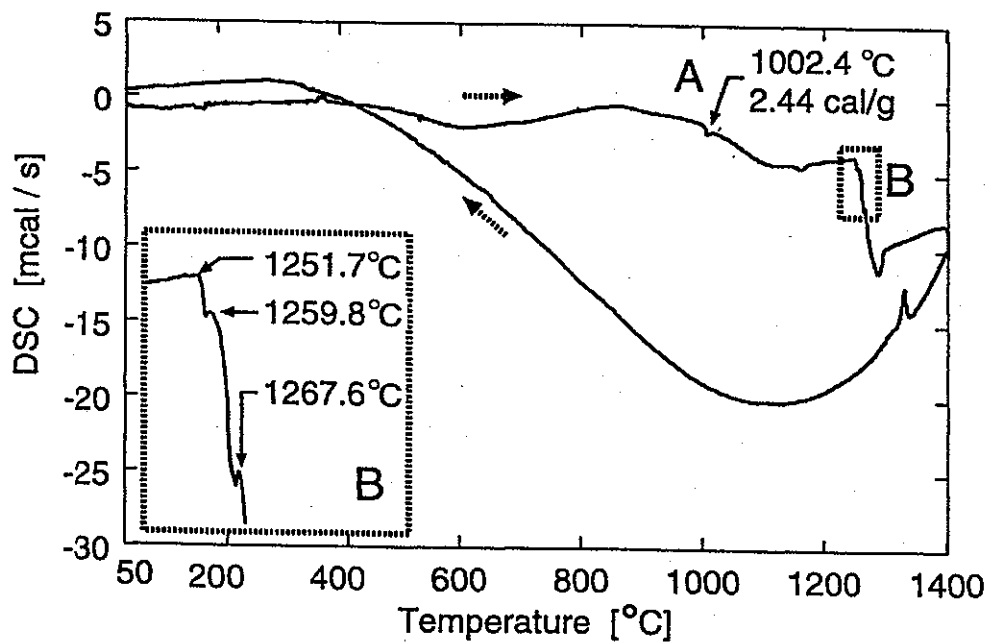


図7-2  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> のDSC測定結果

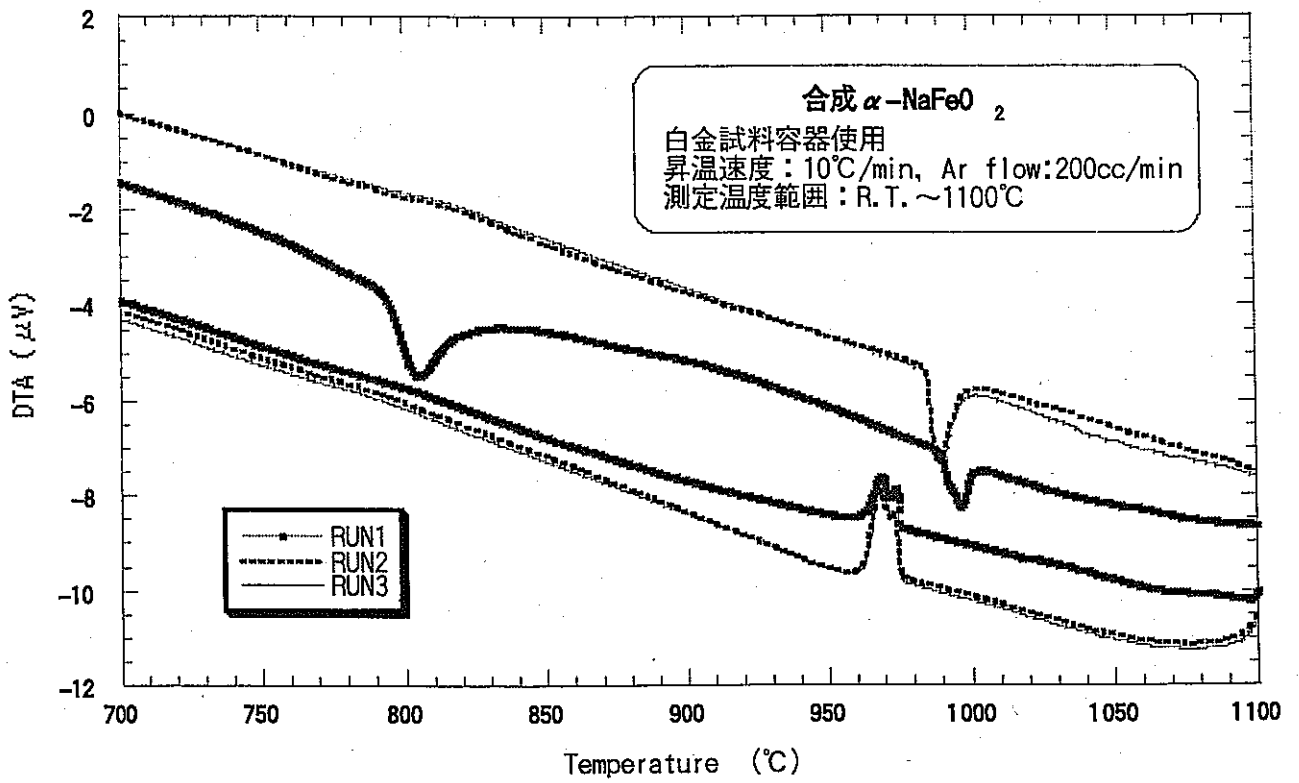


図8  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>のDTA測定結果(繰返し測定)

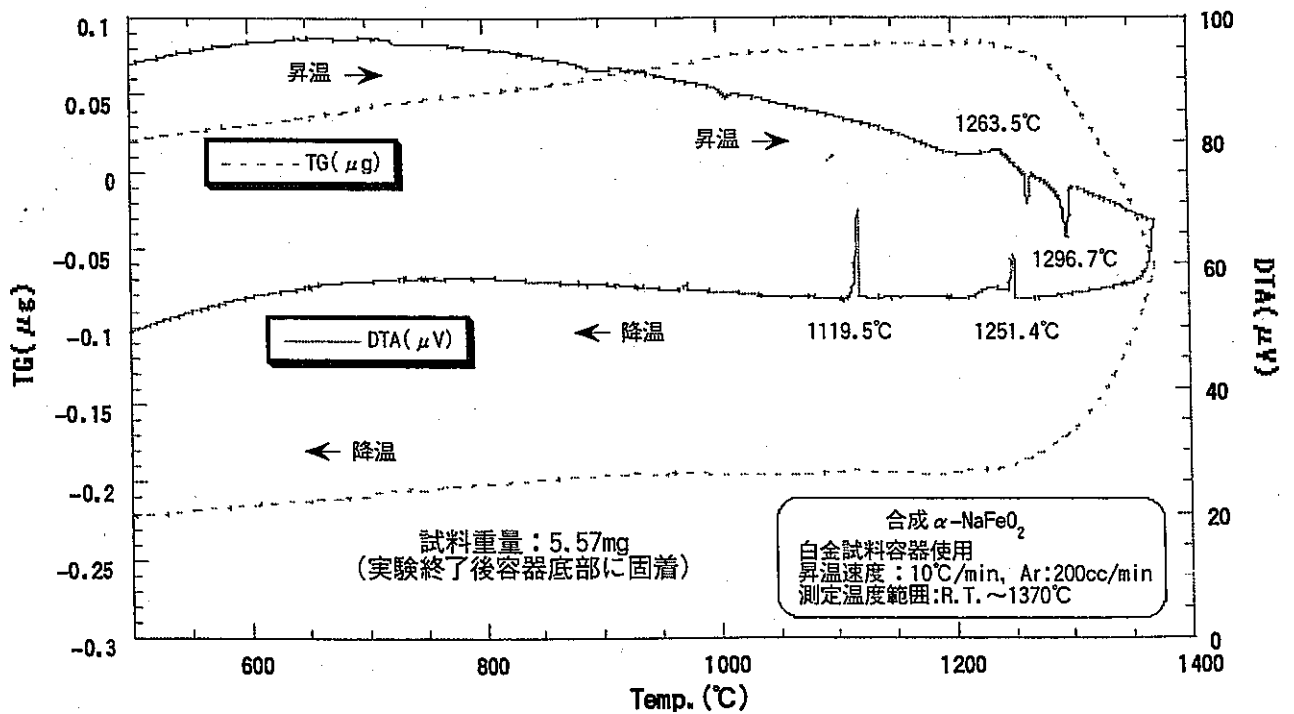


図9  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>のTG-DTA測定結果(分解温度確認)

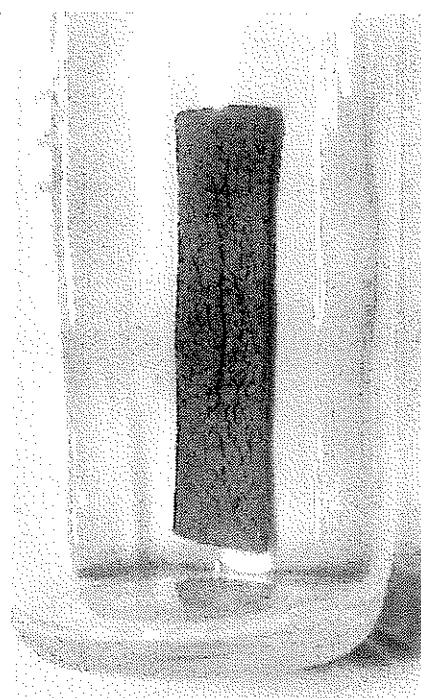
1200°C



1250°C



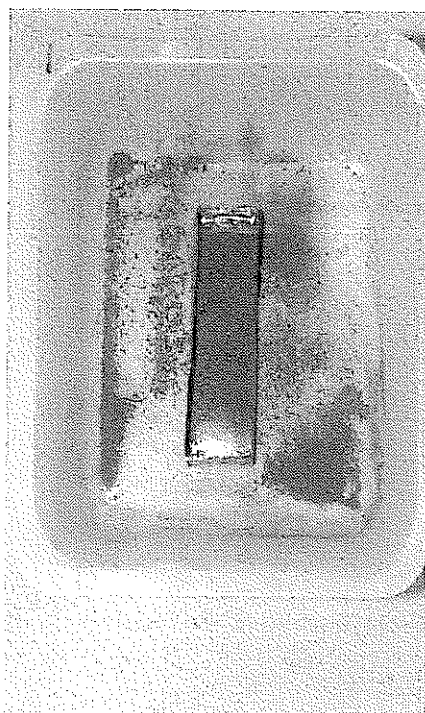
1300°C



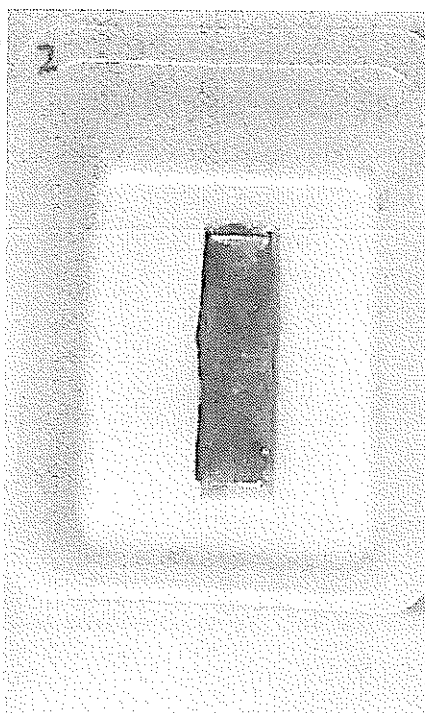
白金容器使用：昇温速度 5°C/min, 99.9999 % Arガス: 200cc/min

図10-1 バッチ加熱後NaFeO<sub>2</sub>の形状変化

1200°C



1250°C



1300°C

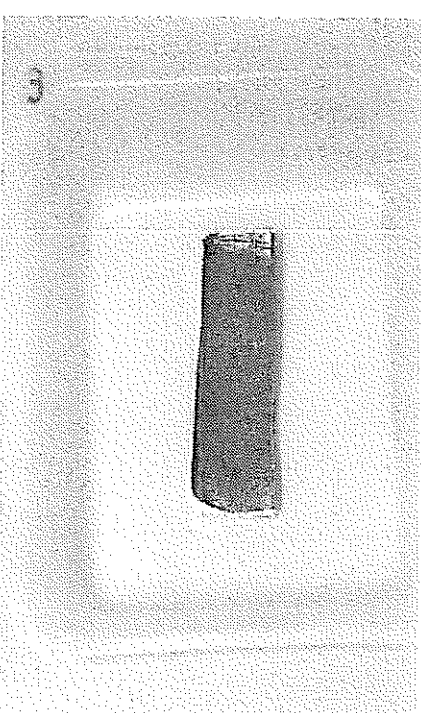


図10-2 バッチ加熱後白金容器の形状変化

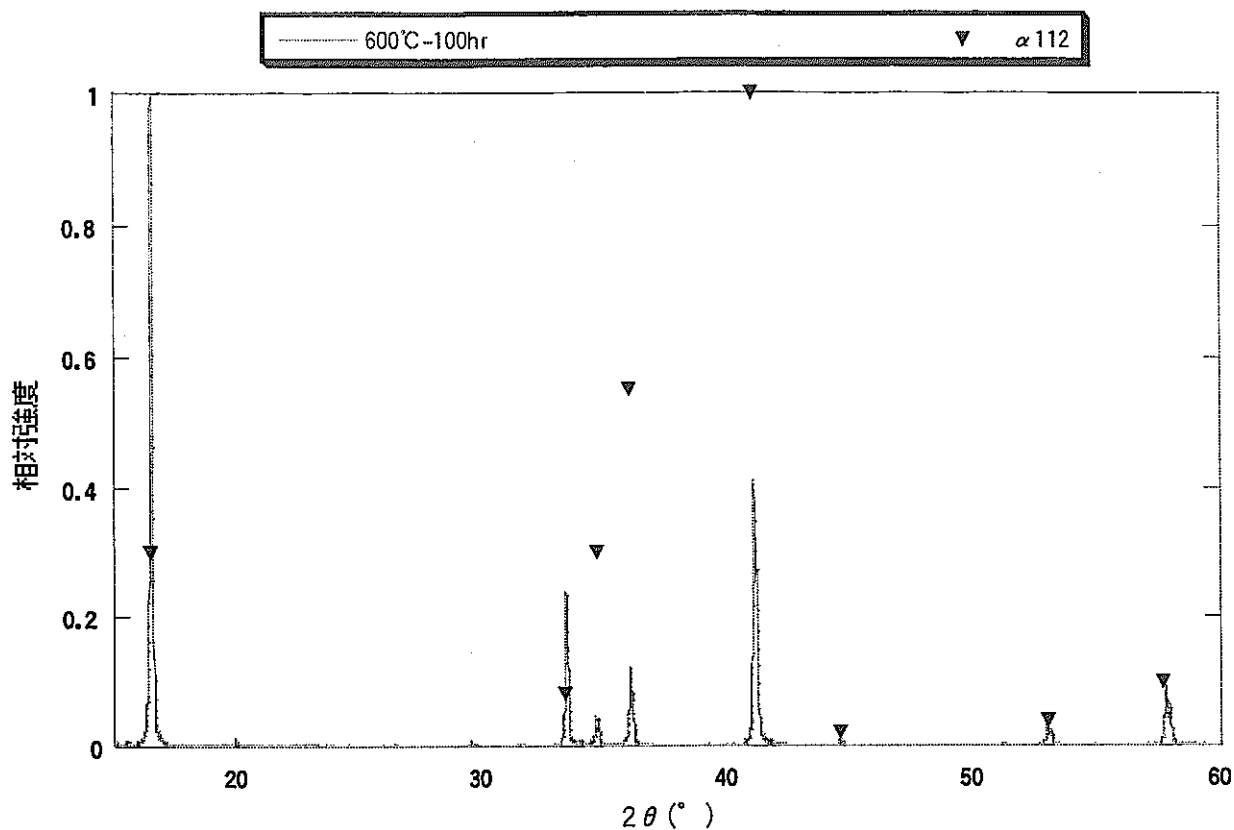


図 11-1 生成  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  の XRD スペクトル

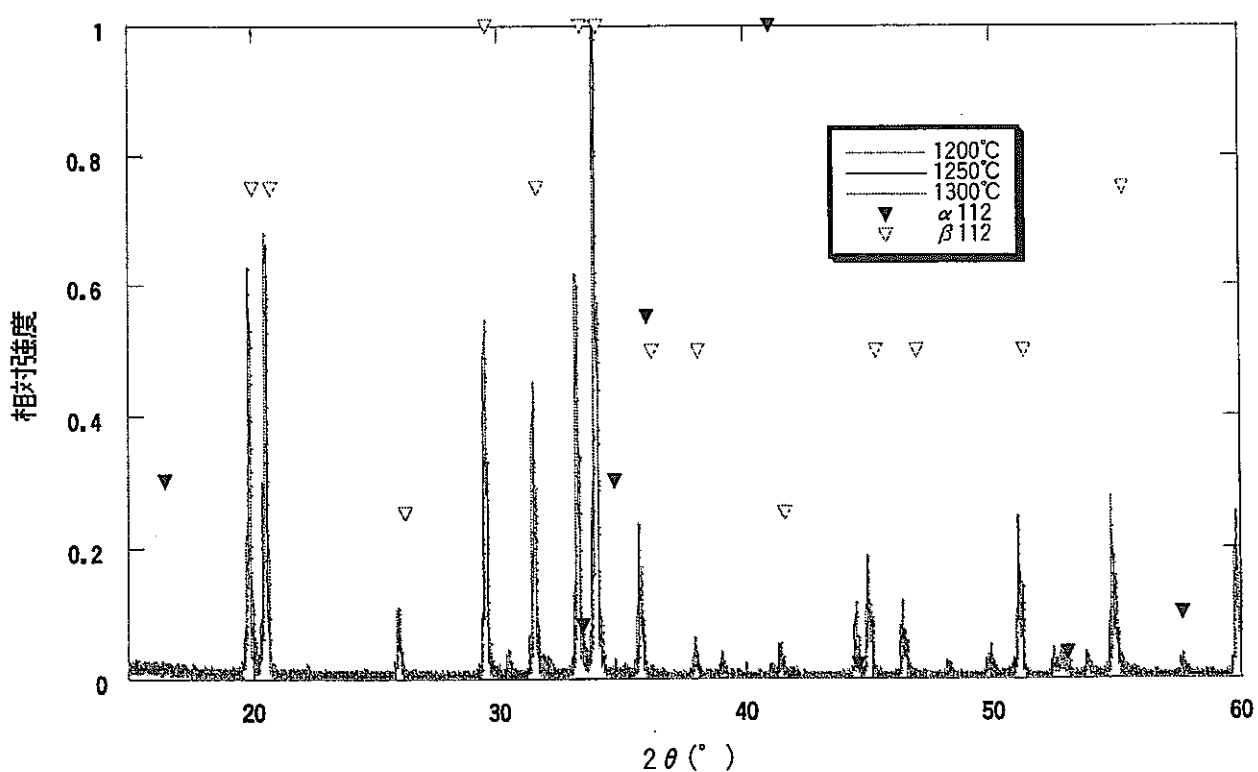


図 11-2 生成  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  昇温加熱後の XRD スペクトル