

Na 化合物高温溶融体の化学種分析に関する基礎的研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1998年3月

新潟大学大学院自然科学研究科
工業技術院大阪工業技術研究所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター

システム開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to : Technology Management Section. System Engineering Division. O-arai Engineering Center Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-machi. O-arai-machi, Higashi-Ibaraki-gun, Ibaraki-ken, 311-13, Japan

© 動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1998

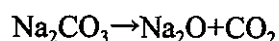
Na 化合物高温溶融体の化学種分析に関する基礎的研究

大鳥範和*, 梅咲則正**

要 旨

漏えい燃焼ナトリウムと鉄基材料との化学反応を高温下で直接的に調べる方法の開発の必要性に基づき、高温下での化学種分析の基礎を確立することを目的として、ラマン分光法をナトリウムの酸化物と鉄ナトリウム複合酸化物に室温から高温に至る温度領域で適用し、存在する化学種を直接検出することを試みた。また、高温下でX線回折法を適用し、相状態を直接特定することを試みた。その結果以下の知見が得られた。

Na₂O のラマン分光実験から、逆蛍石型結晶構造に基づく格子振動に帰属される鋭く強いピークが 200cm⁻¹ 付近に観測され、823K まではラマンスペクトルが観測可能であることが確認できた。Na₂O₂ のラマン分光実験から市販の Na₂O₂ は室温では淡黄色を呈しているものの 573K 付近から黒く変色し可視域のレーザー光を透過しないが、O₂²⁻イオンの伸縮振動に基づくピークが 773K まで観測できることがわかった。2Na₂CO₃+Fe₃O₄ 混合物を焼成および冷却したのちのラマン分光実験と X 線回折実験から、室温では CO₃²⁻イオンの存在と β-NaFeO₂ 相の存在が示された。また、昇温に伴いこれらの化合物相の消滅と、代わって別の化合物相の出現が示唆された。これらの変化に対して例えば、高温では



の分解反応が起こると共に、



などのような化学反応が起こったと推測された。

本報告書は、新潟大学大学院自然科学研究科および工業技術院大阪工業技術研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号 : 090D0303

事業団担当部課室および担当者 : 大洗工学センター 安全工学部 機器・構造安全工学室
榊原 安英

*新潟大学 大学院自然科学研究科 情報理工学専攻

**工業技術院 大阪工業技術研究所 光機能材料部

A Basic Research on the Chemical Analysis of Sodium Compound Melts at High Temperature

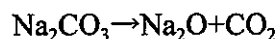
Norikazu Ohtori*

Norimasa Umesaki**

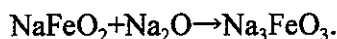
Abstract

Raman spectroscopy was applied to sodium oxides and sodium and iron double oxide from ambient to high temperature for the purpose of establishing it as an in-situ method of chemical analysis at elevated temperature, based on the necessity for direct observations of chemical reactions between burning sodium and iron-base materials. X-ray diffraction method was also applied to the iron double oxide from ambient to high temperature in order to determine its phase directly.

The several findings were obtained as follows. As a result of Raman scattering measurements of Na₂O, an intense peak, which could be assigned to a lattice vibration in the anti-fluorite structure, was observed around 200 cm⁻¹ up to 823 K. The color of commercially available Na₂O₂ was light yellow but changed to black above 573 K. The Raman scattering was, however, observed for the O₂²⁻ stretching mode from ambient to 773 K. Based on Raman scattering and X-ray diffraction measurements of a sintered mixture of 2Na₂CO₃ and Fe₂O₃, the chemical changes might be proposed from ambient to high temperature for example as follows:



and



Work performed by Graduate School of Science and Technology, Niigata University and Osaka National Research Institute, AIST under contract with Power and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison: Structure Safety Engineering Section, Oarai Engineering Center

Y. Sakakibara

*Graduate School of Science and Technology, Niigata University

**Osaka National Research Institute, AIST

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	3
2.1 ラマン分光実験	
2.2 X線回折実験	
3. 結果と考察	5
3.1 ラマン分光実験	
3.1.1 酸化ナトリウム Na_2O のラマンスペクトル	
3.1.2 過酸化ナトリウム Na_2O_2 のラマンスペクトル	
3.1.3 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を焼成および冷却した後のラマンスペクトル	
3.2 X線回折実験	
3.2.1 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を焼成および冷却した後の X線回折パターン	
4. 結 言	8
参考文献	9

目 次

図2. 1. 2	マクロ試料室に設置された電気炉(180° 散乱集光配置)……………	10
図2. 1. 3	ラマン散乱光観測用電気炉(90° 散乱集光配置)……………	11
図2. 1. 4	ラマン散乱光観測用電気炉(側面)……………	11
図2. 1. 5	ラマン散乱光観測用電気炉(上面)……………	12
図2. 1. 6	ラマン散乱光観測用電気炉(上面内部)……………	12
図2. 1. 7	ラマン散乱光観測用電気炉の概略図(側面)……………	13
図2. 2. 1	X線回折測定装置……………	14
図2. 2. 2	X線回折測定用電気炉(上面)……………	14
図2. 2. 3	X線回折測定用電気炉(内部側面)……………	15
図2. 2. 4	X線回折測定用電気炉(内部正面)……………	15
図3. 1. 1	Na ₂ O のラマンスペクトルの温度変化……………	16
図3. 1. 2	Na ₂ O のラマンスペクトルの温度変化……………	17
図3. 1. 3	Na ₂ O 中の O ₂ ⁻ イオンのラマンスペクトルの温度変化……………	18
図3. 1. 4	Na ₂ O 中の OH ⁻ イオンのラマンスペクトルの温度変化……………	19
図3. 1. 5	Na ₂ O ₂ のラマンスペクトルの温度変化……………	20
図3. 1. 6	2Na ₂ CO ₃ +Fe ₃ O ₄ 混合物を 1273K で 3 時間焼成し冷却した後の ラマンスペクトルの温度変化……………	21
図3. 1. 7	2Na ₂ CO ₃ +Fe ₃ O ₄ 混合物を 1273K で 3 時間焼成し冷却した後の ラマンスペクトルの温度変化……………	22
図3. 2. 1	2Na ₂ CO ₃ +Fe ₃ O ₄ 混合物を 1273K で 4 時間 30 分焼成し冷却した後の X線回折パターンでの温度変化……………	23
図3. 2. 1	2Na ₂ CO ₃ +Fe ₃ O ₄ 混合物を 1273K で 4 時間 30 分焼成し冷却した後の X線回折パターンでの温度変化……………	24

1. 緒 言

平成7年12月に発生した高速増殖原型炉「もんじゅ」二次主冷却系配管温度計取り付け部からのナトリウム(Na)漏えい事故では、漏えい部周辺のグレーチングや換気ダクトが損傷し、またエアロゾル(Na 化合物)が建物内に拡散し一部は建物外にも放出された。直接の原因は温度計取り付け部の設計上の問題であるとされるが、二次系なのに被害が目立ったのは、漏えいしたNa のうちのかなりの量が環境中の酸素や水分と燃焼反応を起こし、生じた燃焼熱によって高温状態が発生し、Na の燃焼生成物が高い活性状態に至ったためと推測される。

これまでの同事故についての種々の調査報告書によって、Na 燃焼が構造物の健全性に及ぼす影響について評価が事故以前は不十分であったとされるが、同事故後既にそれを模した大規模な燃焼実験から実験室レベルでの腐食試験に至るまで多くの研究が実施されてきた。反応後の腐食された構造物や金属材料などについての詳細な分析が行われ、直接的にはアプローチの非常に困難な高温下すなわち極めて高い活性状態での燃焼および腐食反応について具体的描像が導き出されている。これらの化学反応の推定においては数多くのデータの積み重ねによる多大な労力が費やされており、得られた結論はかなり信頼性の高いものであらうと思われる。しかしながら、今後さらに直接的方法を開発しながらこれらの結果を検証していくことは、原子力という高度な安全性を期待されるシステムにおいては不可欠のプロセスであらう。

本研究は、そのような直接的方法の一つとして発展しうる可能性の高い、高温下での化学種分析の基礎を確立することを目指している。具体的には、高温下においてラマン分光法を適用し化学種を直接検出することを試みる。また、同じく高温下でX線回折法を適用し、相状態を直接特定することを試みる。前者は液相部および固相部ともに有用であると期待される。後者は主として固相部に有用であるが、状況によっては液相部にも可能性があるかと期待される。両者による結果を相補的かつ総合的に用いることにより、より確度の高い知見が得られるものと期待される。

今年度は本研究の目的に合致したラマン分光用の高温炉を新規に設計製作し、同事故にお

いて Na の燃焼で生成しかつ腐食を起こした主要原因物質とされている Na の酸化物などについて本手法を適用した。また既設の X 線用高温炉を用いて、Na の酸化物との腐食反応で生成すると考えられるナトリウムと鉄の複合酸化物のいくつかについて、X 線回折法を適用した。

2. 実験方法

2.1 ラマン分光実験

ラマン分光実験に用いた装置全体を図2. 1. 1に示す。試料を励起する光源には別に COHERENT 社製 INNOVA 305 型(最高総出力5W)のアルゴンイオンレーザーを用いた。分光器には Jobin-Yvon 社製モデル T64000 を用いた。同分光器は、回折格子を3枚使用したいわゆるトリプルモノクロメーターである。試料から発せられる散乱光は2枚の集光レンズにより分光器へ導かれ、連続する2枚の回折格子を差分散配置で用いて信号光以外に入射光に混入する励起光を除去した後、最後の1枚の回折格子で実質的に分光する。分光された光は1024 x256個のピクセルからなる2次元CCD上に照射され検出される。

ラマン分光実験に用いた電気炉を図2. 1. 2-7に示す。本体は耐真空ステンレス製で、水冷用の冷却銅管が溶接されている。集光窓は2ヶ所あり、上面は 180 度散乱用、側面は 90 度散乱用である。特に、不活性ガスを試料セル直上に導くことにより、高温において試料から発せられるガスなどが集光窓に付着することを防いでいる。

測定に用いた Na_2O と Na_2O_2 は Atomergic Chemetals 社製で純度はそれぞれ 98%、95%であった。また、 Na_2CO_3 と Fe_3O_4 から鉄ナトリウムの複合酸化物を生成することを試みた。 Na_2CO_3 は半井テスク製で純度 99%、 Fe_3O_4 は和光純薬製で純度 99%であった。鉄ナトリウム複合酸化物の調製は Na_2CO_3 と Fe_3O_4 を 9:2 の比率で混合し、1273K で数時間焼成した。測定の際の試料セルには耐食性が良いとされる金属 Zr を用いた。

2.2 X線回折実験

X線回折実験に用いた装置全体を図2. 1. 1に示す。回転対陰極 X 線源には Mo ターゲットを採用し、最大出力は 18kW(300mA60kV)である。本体はリガク製 TTRAX 試料水平型ゴニオメーターシステムで、回折されたX線の強度測定には CANBERRA 社製 GL0210R 型 Ge 半導体検出器(SSD)を用いた。SSD を用いることにより、湾曲分光結晶や Zr フィルターによる単色

化が不要となり、入射 X 線の強度を損なうことなく効率的な測定を実現できた。また計数する X 線のエネルギー帯を任意に設定できるので蛍光 X 線を除去することが可能となった。

X 線源より発した X 線は発散スリット(DS)を通り試料に照射され、回折された X 線が散乱スリット(SS)、受光スリット(RS)を経て SSD に到達する。測定範囲はゴニオメーターの回転角度を 2θ で表して $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ とした。スリット幅は DS と SS を共に 0.5° とし RS は 0.6mm とした。試料は上面を水平に設置し、 $2\theta = 0^\circ$ にてその試料面が X 線ビームの上下方向において中央に来るように設置した。

電気炉は図 2. 2. 2-4 に示されるように、Pt 線ヒーターによる加熱方式を採用しており、均熱部を広めるため上部に補助ヒーターを付加している。試料セルには金属 Zr もしくは Pt を用いた。より試料温度に近い温度を得るために、熱電対を試料セルに接触させている。また雰囲気調整が可能なように、筐体には気密性の構造を採用している。

試料はラマン分光実験で調製した Na_2CO_3 と Fe_3O_4 から鉄ナトリウムの複合酸化物と同様で、 Na_2CO_3 と Fe_3O_4 を 9:2 の比率で混合し、 1273K で数時間焼成した。

3. 結果と考察

3.1 ラマン分光実験

3.1.1 酸化ナトリウム Na_2O のラマンスペクトル

Na_2O のラマンスペクトルの室温から 823K までの温度変化を図3.1.1と図3.1.2に示す。 Na_2O は単原子イオンからなり、逆蛍石型構造をとるとされる。したがって、 200cm^{-1} 付近の鋭く強いピークは格子振動に帰属できると考えられる。すなわちこの測定結果から、温度の上昇とともに観測された格子振動のピークは徐々に拡幅していくが、823K まではラマンスペクトルが観測可能であることが確認できた。ピークの拡幅化は格子の乱れを示していると考えられる。いくつかの文献^{1),2)}には 673K 以上で金属ナトリウムと過酸化ナトリウムに分解するとされているが、本研究からは、673K でもかなり明瞭な格子振動のピークが観測されており、 Na_2O として格子を保持していると推測される。また図3.1.3および3.1.4に Na_2O 中に不純物として含まれる過酸化物イオン O_2^{2-} と水酸化物イオン OH^- のラマンスペクトルをそれぞれ示す。次節で述べるように、 Na_2O_2 中の O_2^{2-} イオンの伸縮振動モードのラマンスペクトルは 573K 以上では観測できなかったが、 Na_2O 中では 673K でもかなり明瞭にピークが観測できることがわかった。本実験では 723K まで観測できた。一方、 3600cm^{-1} 付近のピークは OH^- イオンの伸縮振動モードに帰属³⁾され、スペクトルは 773K まで明瞭に観測できた。

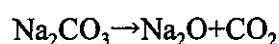
3.1.2 過酸化ナトリウム Na_2O_2 のラマンスペクトル

Na_2O_2 のラマンスペクトルの室温から 773K までの温度変化を図3.1.5に示す。室温から高温に至るまでにスペクトル形状にかなりの変化が認められるが、 700cm^{-1} から 800cm^{-1} に至るピークはすべて O_2^{2-} イオンに帰属される。すなわち O_2^{2-} イオンは結晶格子中において、環境の異なる2つの位置をとりうるため、同じ O_2^{2-} イオンの伸縮振動でも周囲に配位するイオンの環境の差異により、受ける相互作用が異なることによって振動数がシフトすると説明されている⁴⁾。また本研究の実験から、この2つのピークの強度比は温度変化の履歴にも依存することがわかった。さらに Na_2O_2 は室温では淡黄色を呈しているが 573K 付近から黒く変色し、可視域のレーザー光を透

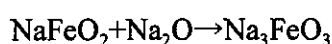
過しないことが分かった。この変化は可逆的であり、室温に戻すと元の淡黄色に戻ることも明らかとなった。このことは何らかの構造や電子状態の変化を示唆しているものと推測される。この現象は超酸化カリウム KO_2 でも認められており、過酸化ナトリウム中の不純物の超酸化物イオンが関与している可能性も考えられる。

3. 1. 3 $2\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を焼成および冷却した後のラマンスペクトル

図3. 1. 6に $2\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を 1273K で数時間焼成し冷却した後のラマンスペクトルの室温から 1073K までの温度変化を示す。1050 cm^{-1} から 1100 cm^{-1} 付近のピークは炭酸イオン CO_3^{2-} の全対称伸縮振動モードに帰属される。すなわち、室温では CO_3^{2-} イオンがかなり存在することがわかる。一方 550 cm^{-1} から 600 cm^{-1} 付近のピークは $\beta\text{-NaFeO}_2$ に由来するピークと推測される。昇温に伴いこれらのピークが減衰し、代わって 750 cm^{-1} 付近に別のピークが出現した。この変化は 873K でその兆しが観測され、973K では明瞭に認められ、1073K では CO_3^{2-} イオンや $\beta\text{-NaFeO}_2$ に由来するピークは消滅した。この変化はまた可逆的であり、一旦冷却した後再度昇温しても同じ変化が観測された。その再現性を図3. 1. 7に示す。これら変化に対する説明としては次のような反応が例として考えられる。すなわち、高温では



の分解反応が起こると共に、



などの化学反応が起こり、別の化合物相が発生したという解釈である。古川らの報告⁹⁾した Na-Fe-O 系に関する 600°C における化学ポテンシャル図によると、鉄ナトリウム系複合酸化物においては Na_2O が供給されうる環境では上記の例のような化学反応が起こったという解釈は道理的であると思われる。

3. 2 X 線回折実験

3. 2. 1 $2\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を焼成および冷却した後の X 線回折パターン

図3. 2. 1と3. 2. 2に $2\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を焼成および冷却した後の X 線回折パターンの室温から 1223K までの温度変化を示す。室温で測定された回折パターンからは、 $\beta\text{-NaFeO}_2$

や α - Fe_2O_3 などの存在が示された。しかしながら、 Na_2CO_3 に関する回折パターンは明確には確認できなかった。このことは一見ラマンスペクトルの観測結果と矛盾する。ラマン分光では CO_3^{2-} イオンの存在を示しているのに対して、X線回折パターンは Na_2CO_3 の結晶格子の存在を示していないということであり、 CO_3^{2-} イオンが Na_2CO_3 の結晶格子中に存在しないと解釈することにより、矛盾を回避する解釈をとることもできるが本研究のみからは明確なことは結論できない。一方、高温における回折パターンの変化は β - NaFeO_2 や α - Fe_2O_3 などとは異なる化合物相の出現を示唆している。この結果はラマンスペクトルの観測結果に基づく推測と矛盾しないと考えられる。

4. 結 言

酸化ナトリウム Na_2O および過酸化ナトリウム Na_2O_2 のラマン分光実験、また $2\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を焼成および冷却した後のラマン分光実験と X 線回折実験を行った結果得られた知見を以下にまとめる。

(1) 酸化ナトリウム Na_2O のラマン分光実験

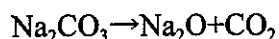
逆蛍石型結晶構造に基づく格子振動に帰属される鋭く強いピークが 200cm^{-1} 付近に観測され、823K まではラマンスペクトルが観測可能であることが確認できた。 Na_2O が分解するとされる 673K 以上でもかなり明瞭に上記格子振動のピークが観測されており、 Na_2O として格子を保持していると推測された。

(2) 過酸化ナトリウム Na_2O_2 のラマン分光実験

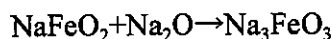
Na_2O_2 は室温では淡黄色を呈しているが 573K 付近から黒く変色し、可視域のレーザー光を透過しないことが分かった。しかしながら、 O_2^{2-} イオンの伸縮振動に基づくピークは 773K まで観測できることが明らかとなった。

(3) $2\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を焼成および冷却した後のラマン分光実験と X 線回折実験

ラマン分光実験からは、室温では CO_3^{2-} イオンが存在し、また $\beta\text{-NaFeO}_2$ の存在が示された。昇温に伴いこれらの化合物相が消滅し、代わって別の化合物相の出現が示唆された。これら変化に対する説明としては次のような反応が考えられた。すなわち、高温では例えば



の分解反応が起こると共に、



などの化学反応が起こり、別の化合物相が発生したと解釈した。一方、X 線回折実験からは室温で $\beta\text{-NaFeO}_2$ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などの存在が示された。しかしながら、 Na_2CO_3 に関する回折パターンは明確には確認できなかった。他方、高温における回折パターンの変化も別の化合物相の出現を示唆し、ラマン分光実験の観測結果と矛盾しないと考えられた。

参考文献

- 1) 理化学辞典:第5版、岩波書店、東京(1998)
- 2) 化学辞典、東京化学同人、東京(1994)
- 3) N. Ohtori, S. Okazaki and I. Okada, Cation dependence of the vibrational and rotational relaxation of OH⁻ ion in molten MOH(M=Li, Na, K, Rb, and Cs) by Raman scattering measurements: J. Chem. Phys., Vol. 94, No. 4, pp. 3101~3106 (1991)
- 4) J. C. Evans, The Peroxide-ion Fundamental Frequency: Chem. Comm., pp. 682~683 (1969)
- 5) 古川智弘, 吉田英一, 永江勇二, 青砥紀身, 単独 Na 化合物と鉄基材料の高温化学反応基礎実験:PNC TN9410 97-086(1997)



図2. 1. 1 ラマン分光装置(全体)

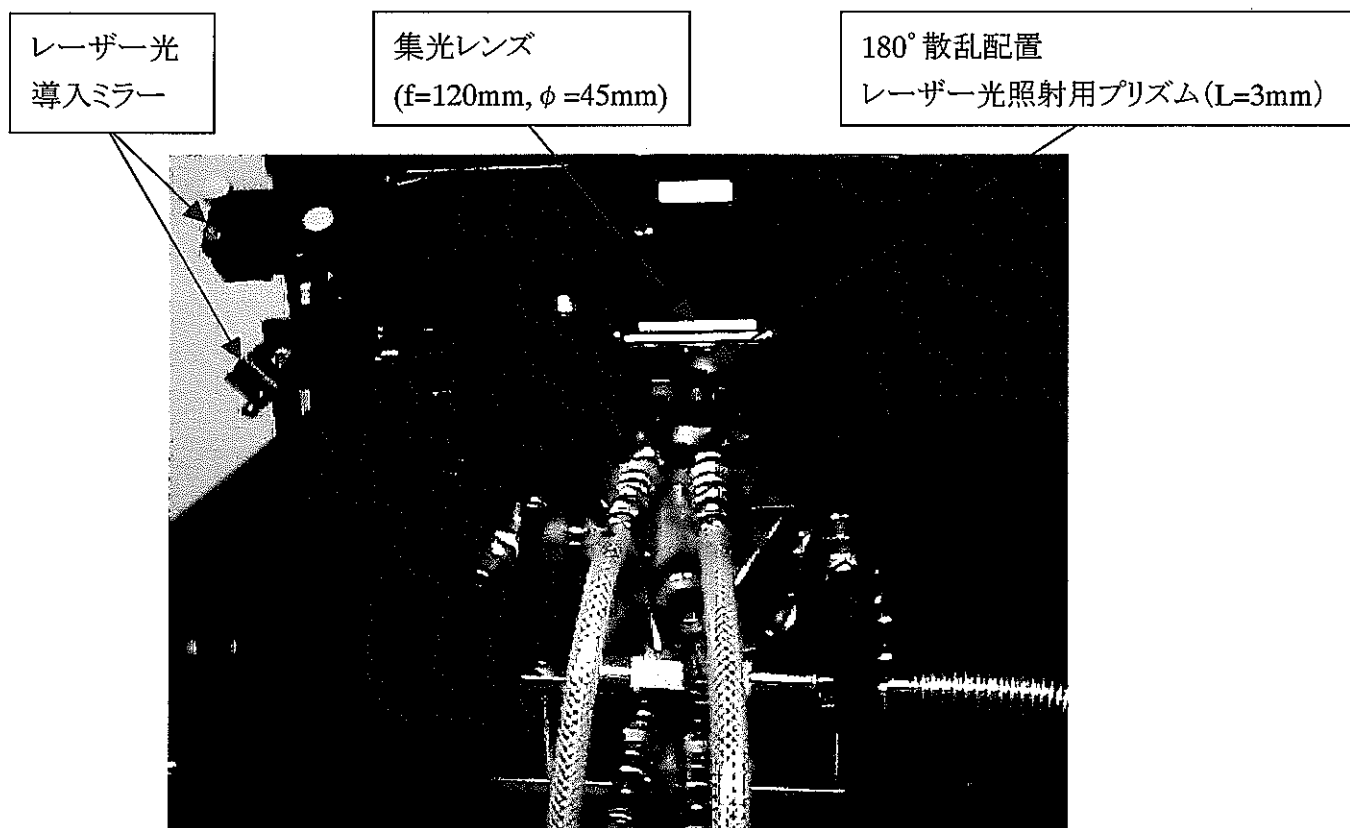


図2. 1. 2 マクロ試料室に設置された電気炉(180° 散乱集光配置)

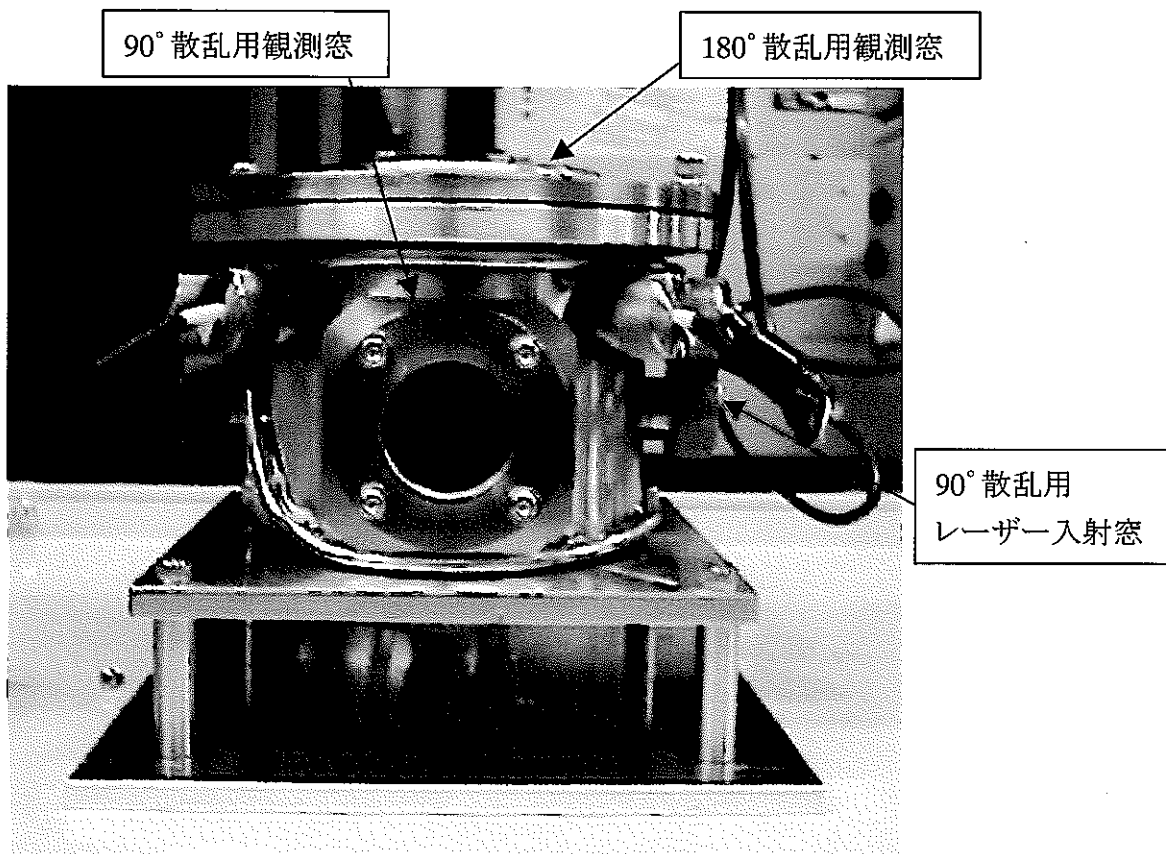


図2. 1. 3 ラマン散乱光観測用電気炉(90°散乱集光側面)

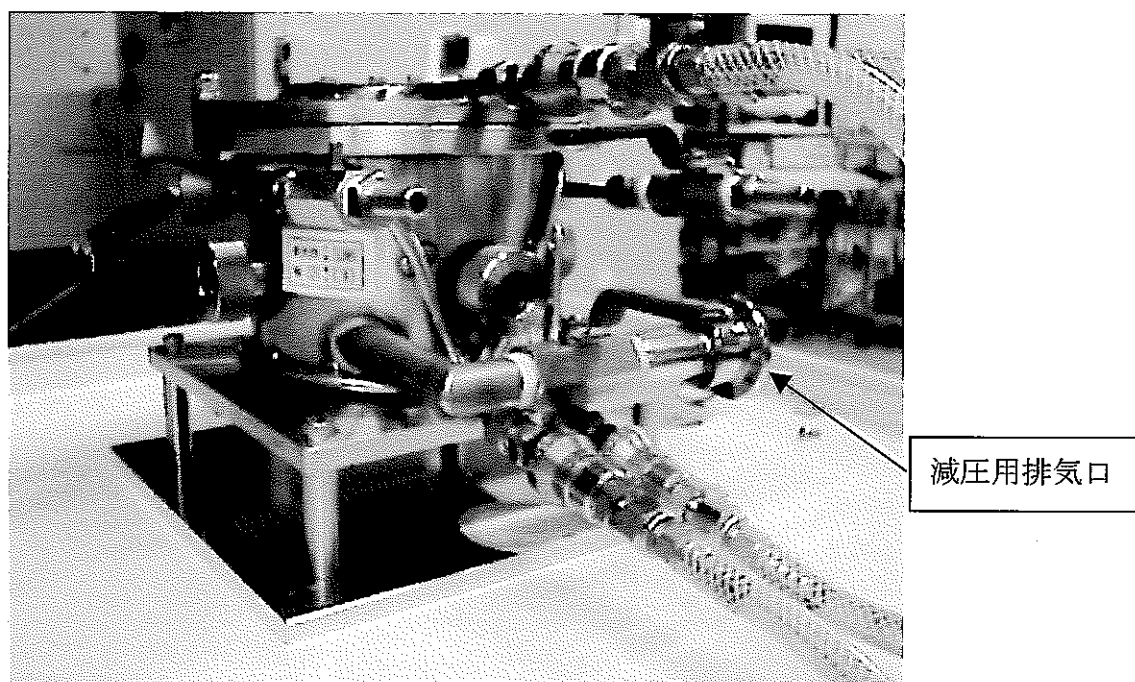


図2. 1. 4 ラマン散乱光観測用電気炉(側面)

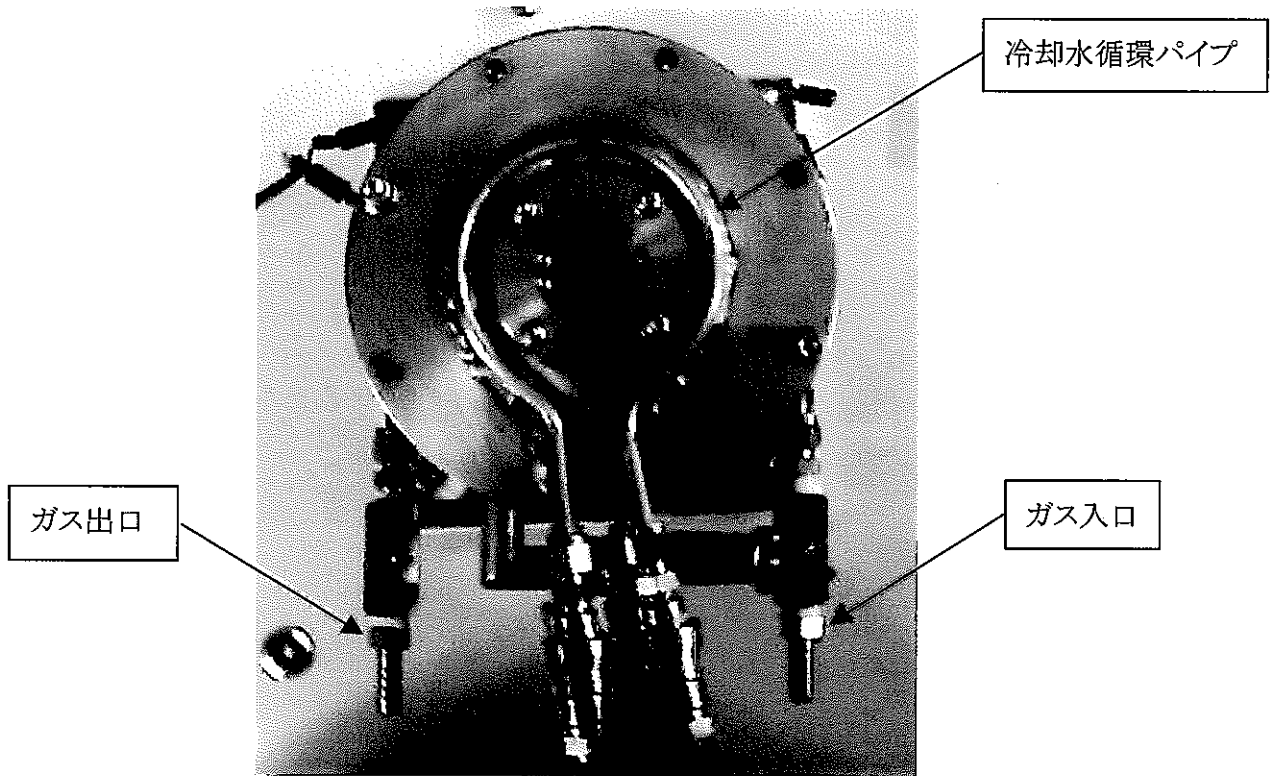


図2. 1. 5 ラマン散乱光観測用電気炉(上面)

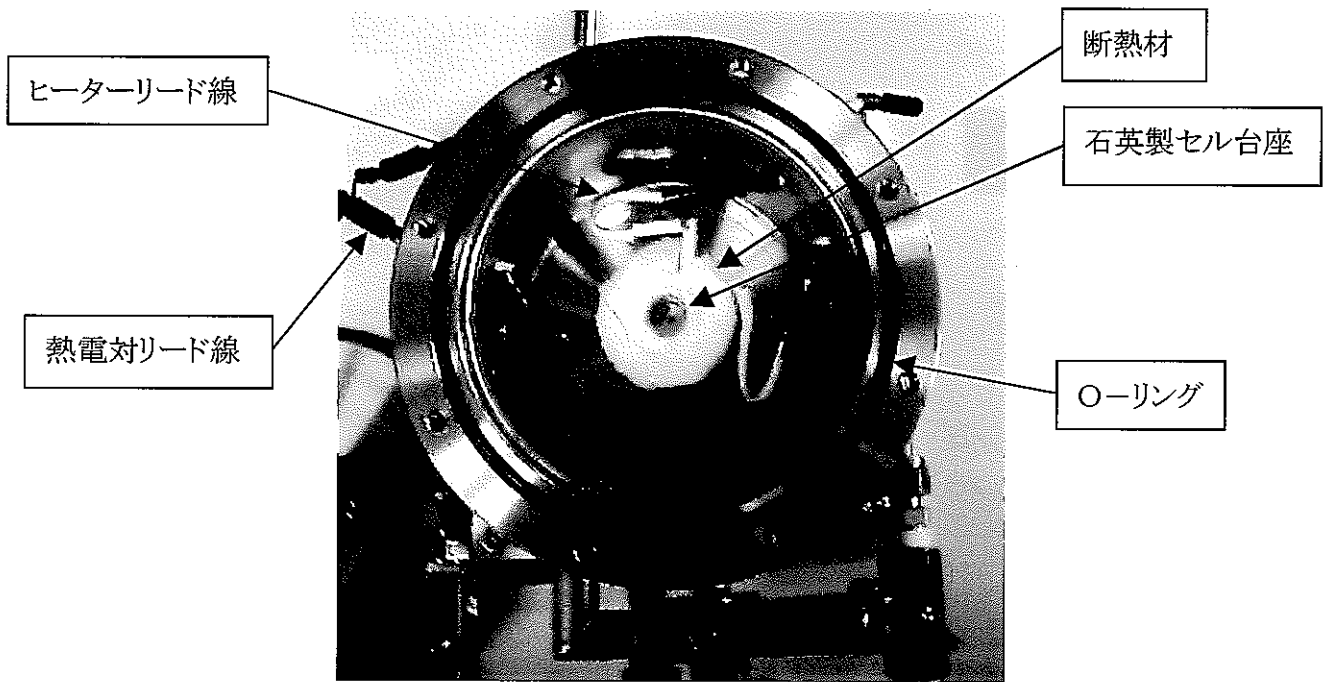


図2. 1. 6 ラマン散乱光観測用電気炉(上面内部)

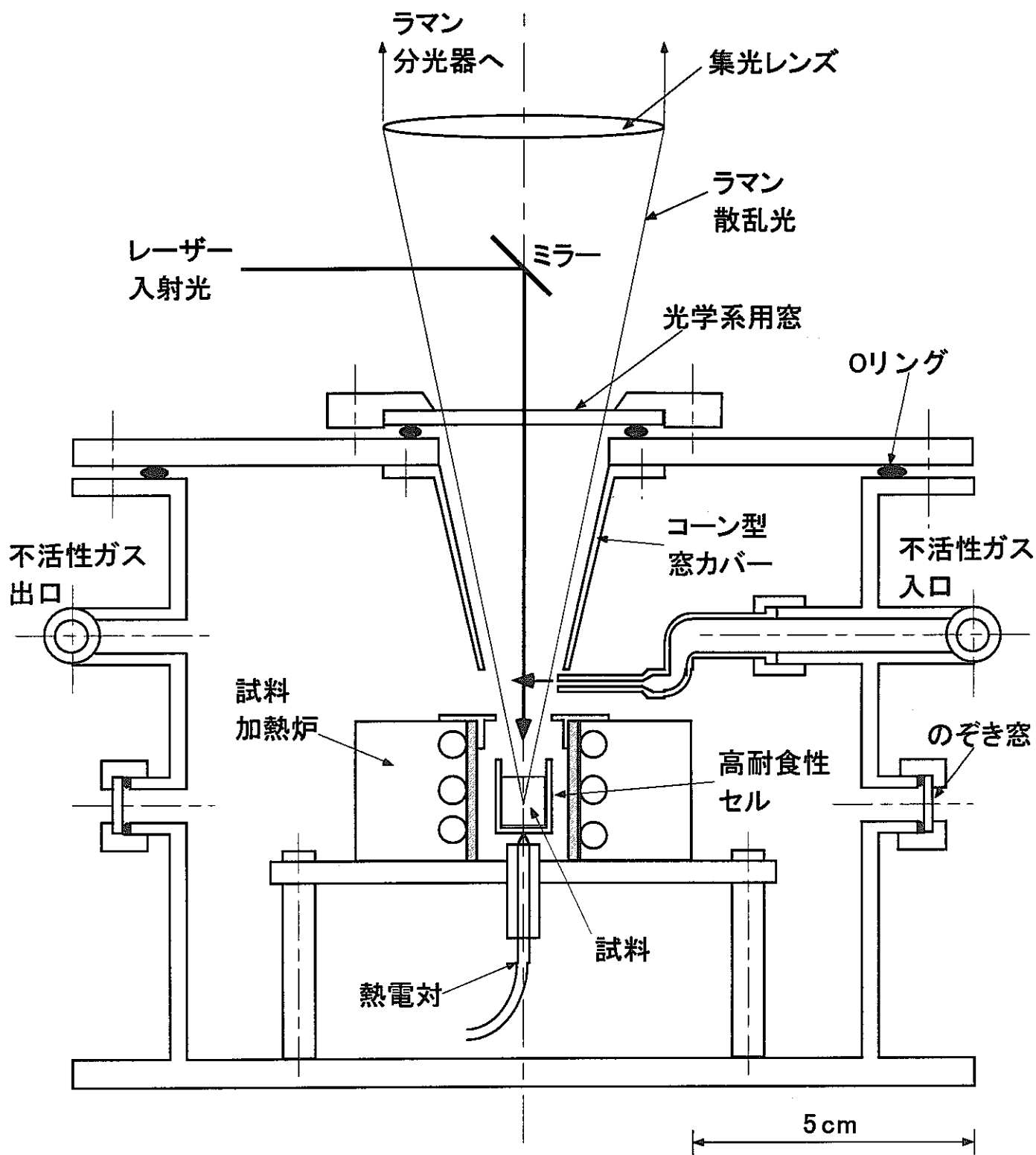


図2. 1. 7 ラマン散乱光観測用電気炉の概略図

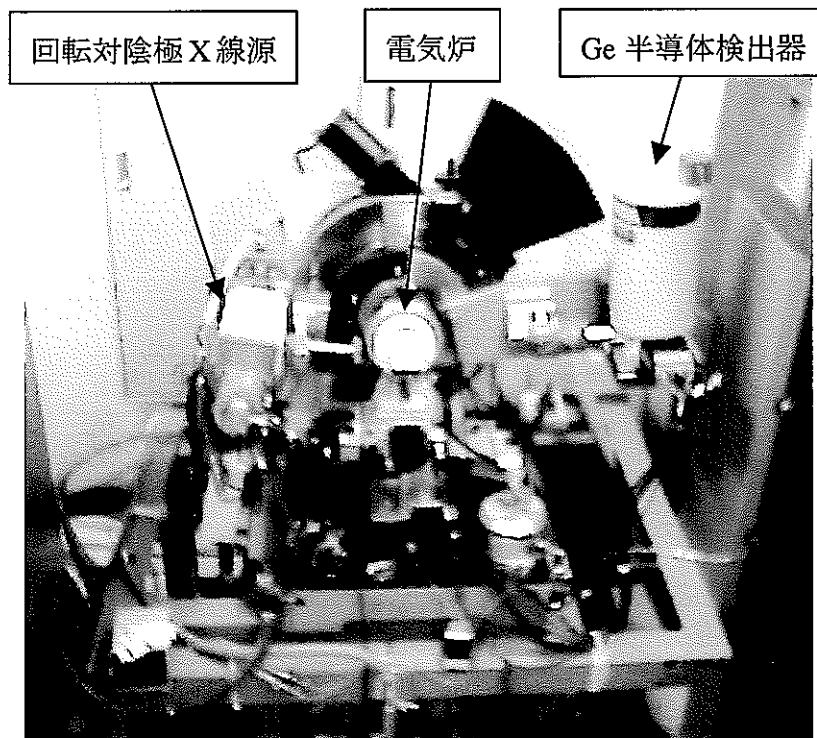


図2. 2. 1 X線回折測定装置

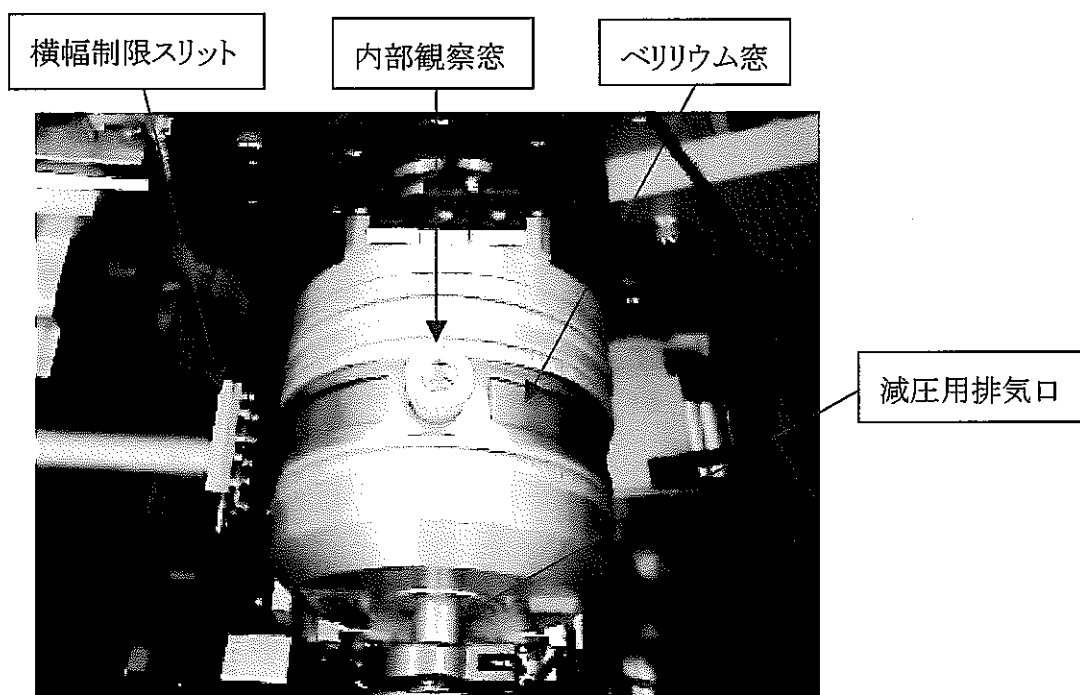


図2. 2. 2 X線回折測定用電気炉(上面)

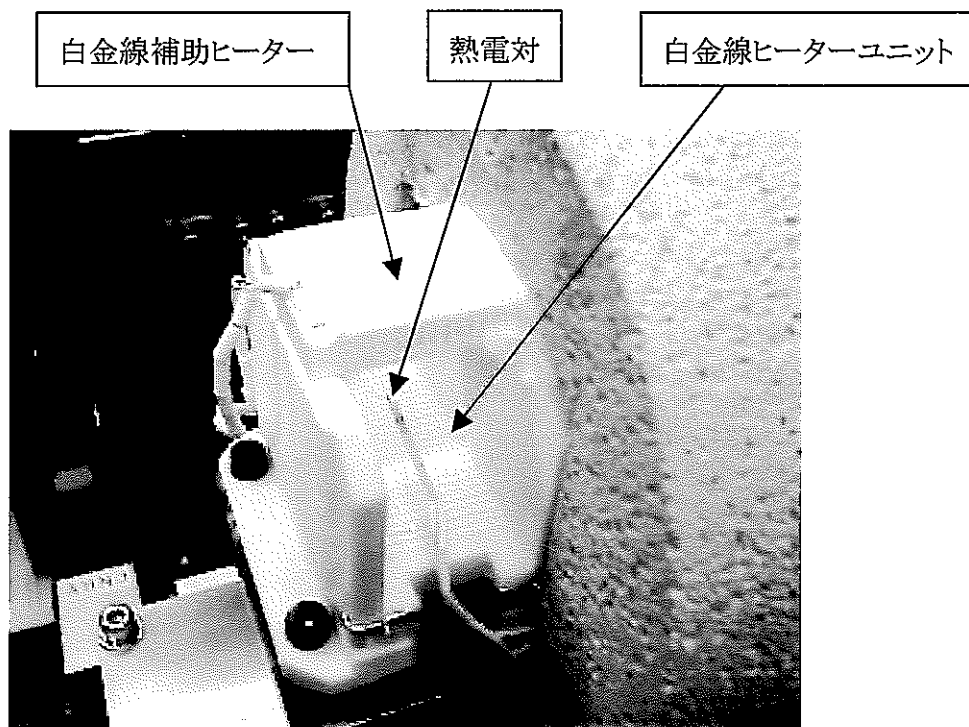


図2. 2. 3 X線回折測定用電気炉(内部側面)

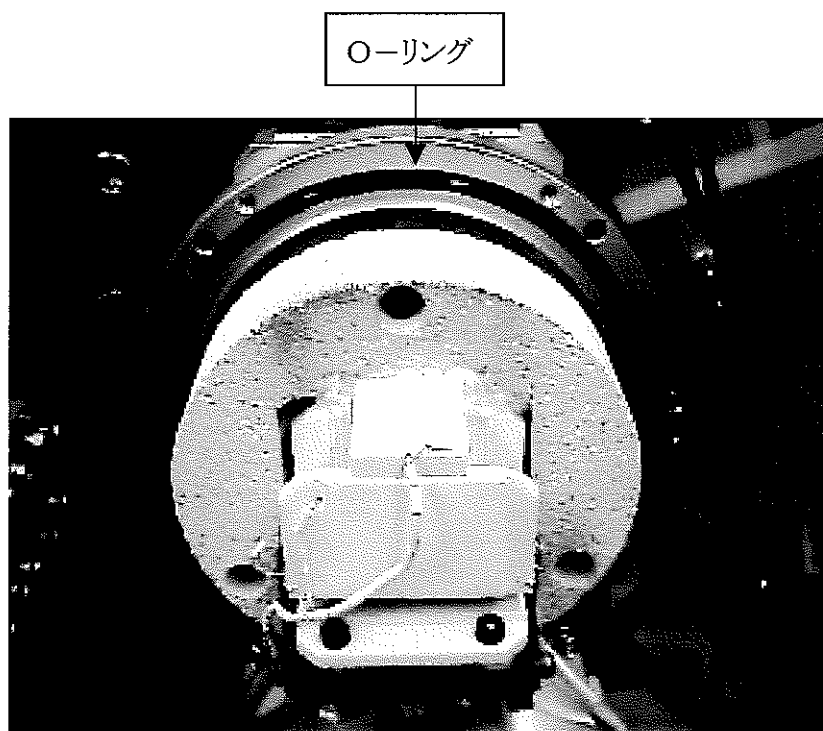


図2. 2. 4 X線回折測定用電気炉(内部正面)

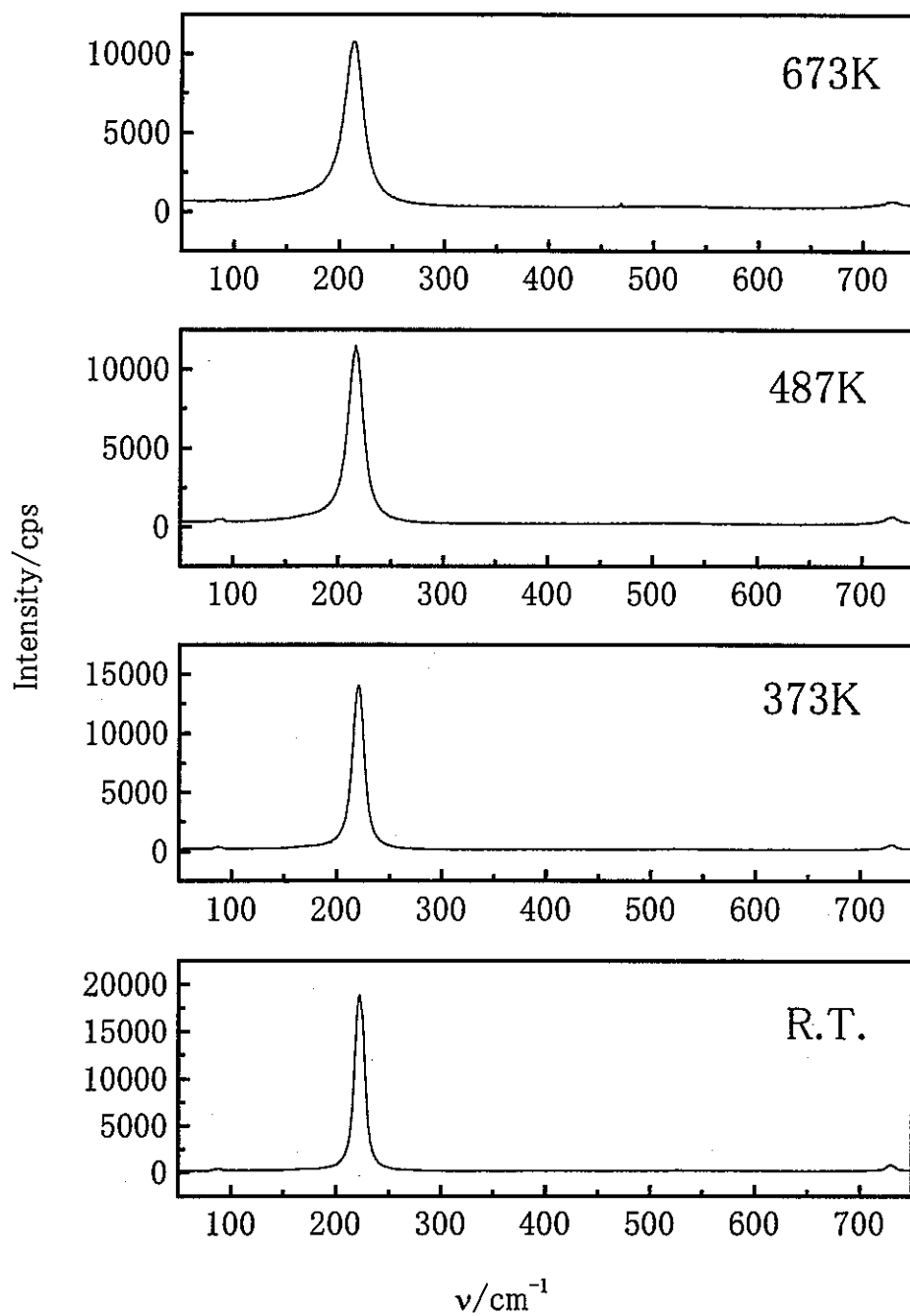


図3. 1. 1 Na₂O のラマンスペクトルの温度変化

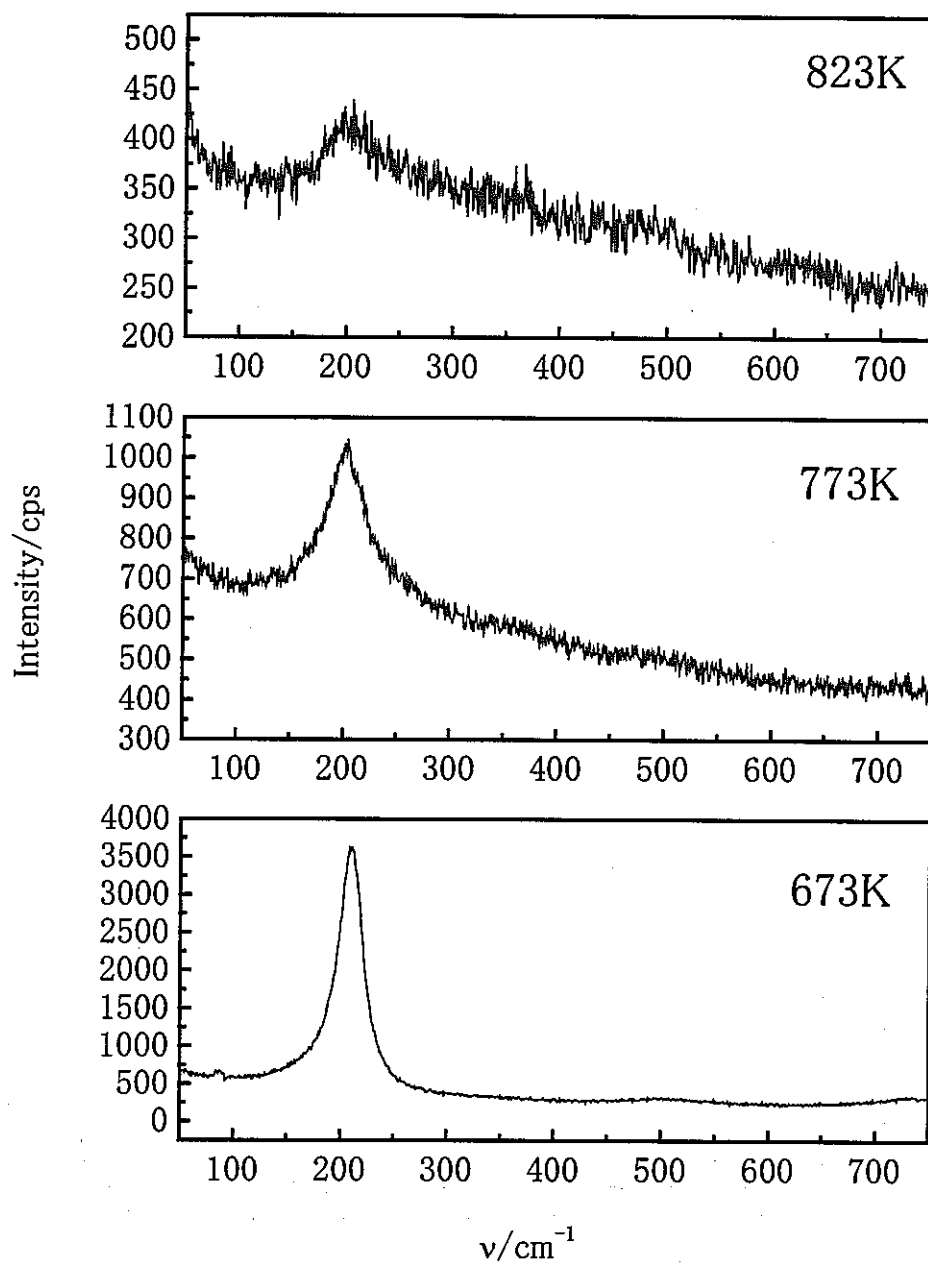


図3. 1. 2 Na_2O のラマンスペクトルの温度変化

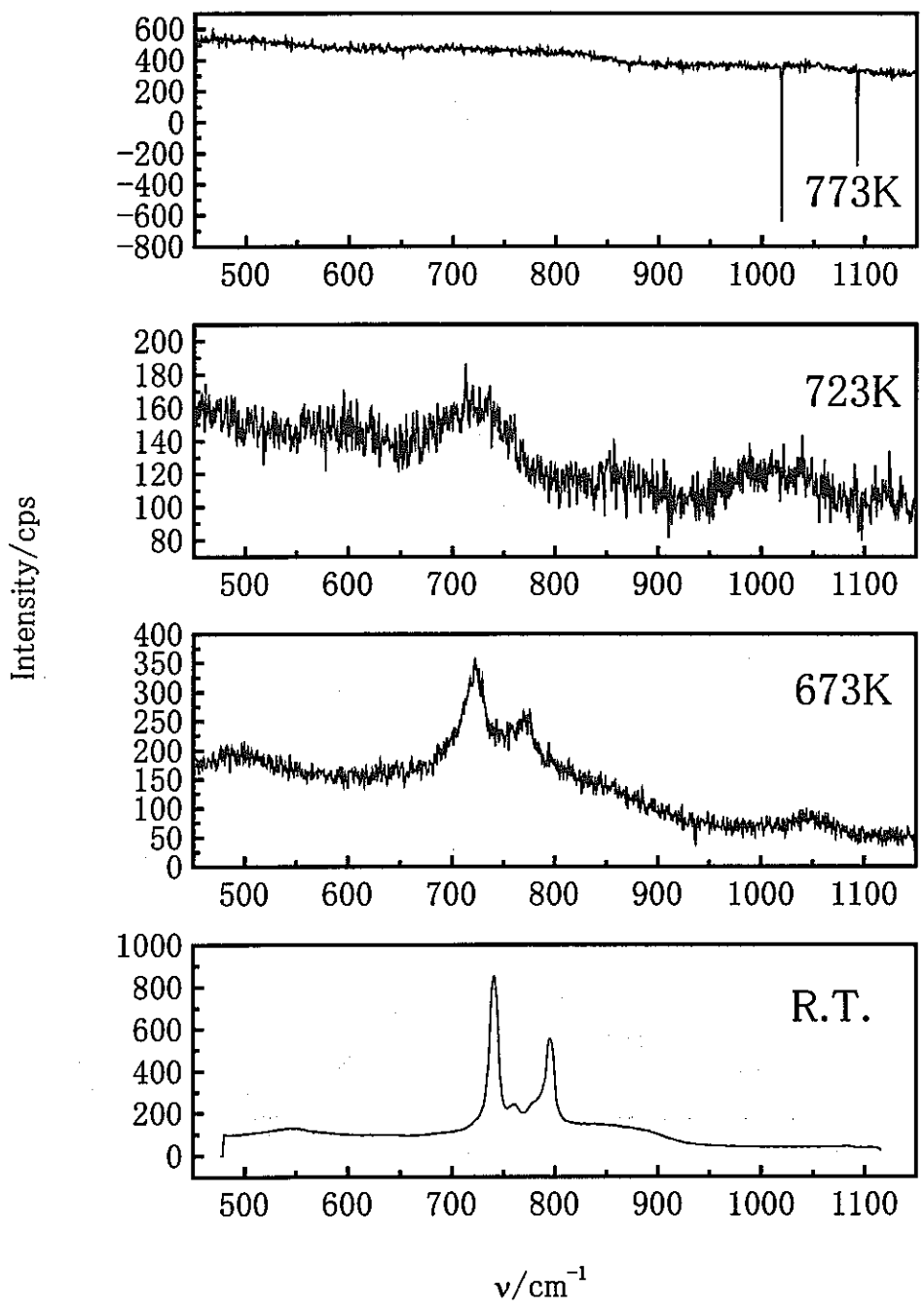


図3. 1. 3 Na_2O 中の O_2 イオンのラマンスペクトルの温度変化

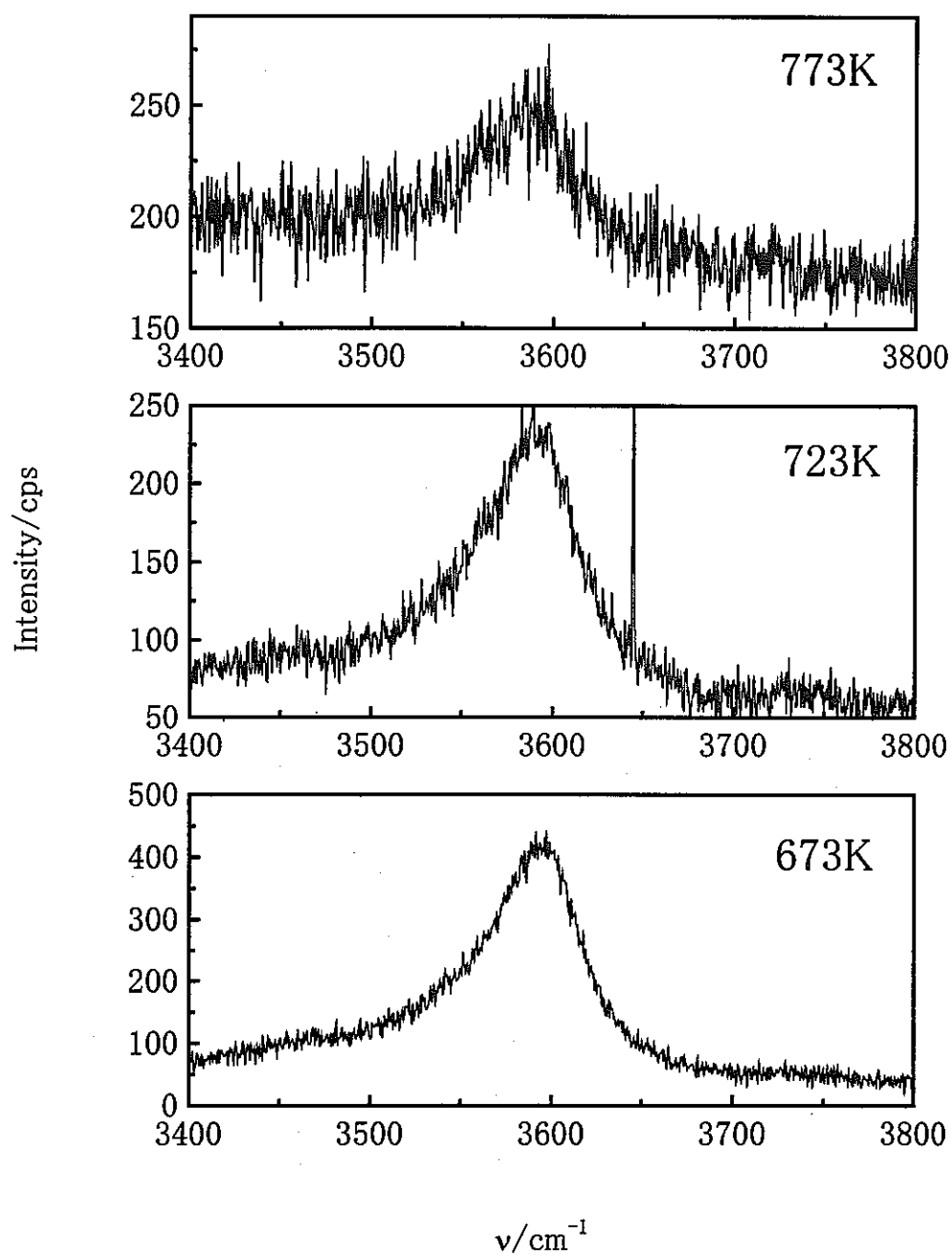


図3. 1. 4 Na₂O 中の OH⁻イオンのラマンスペクトルの温度変化

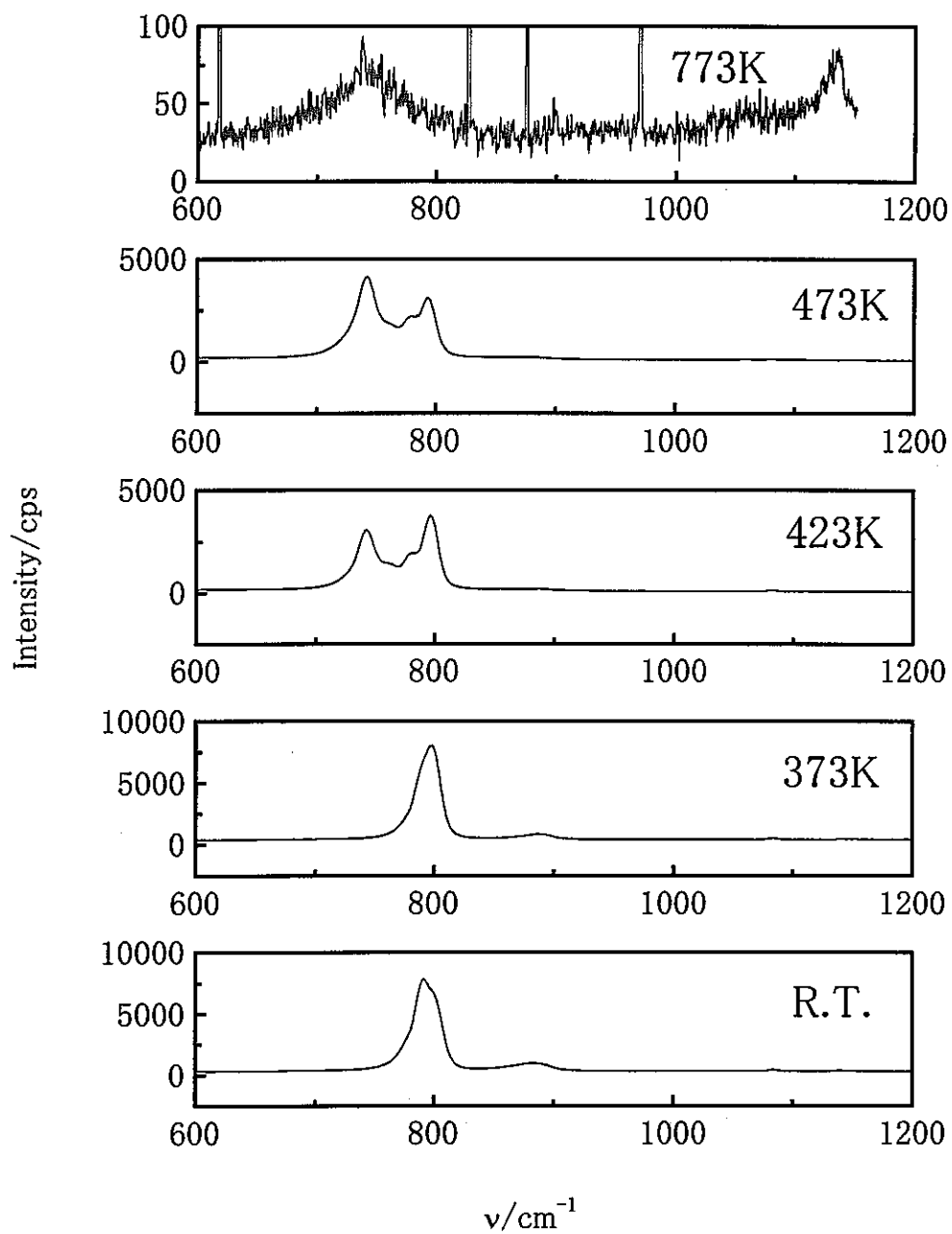


図3. 1. 5 Na_2O_2 のラマンスペクトルの温度変化

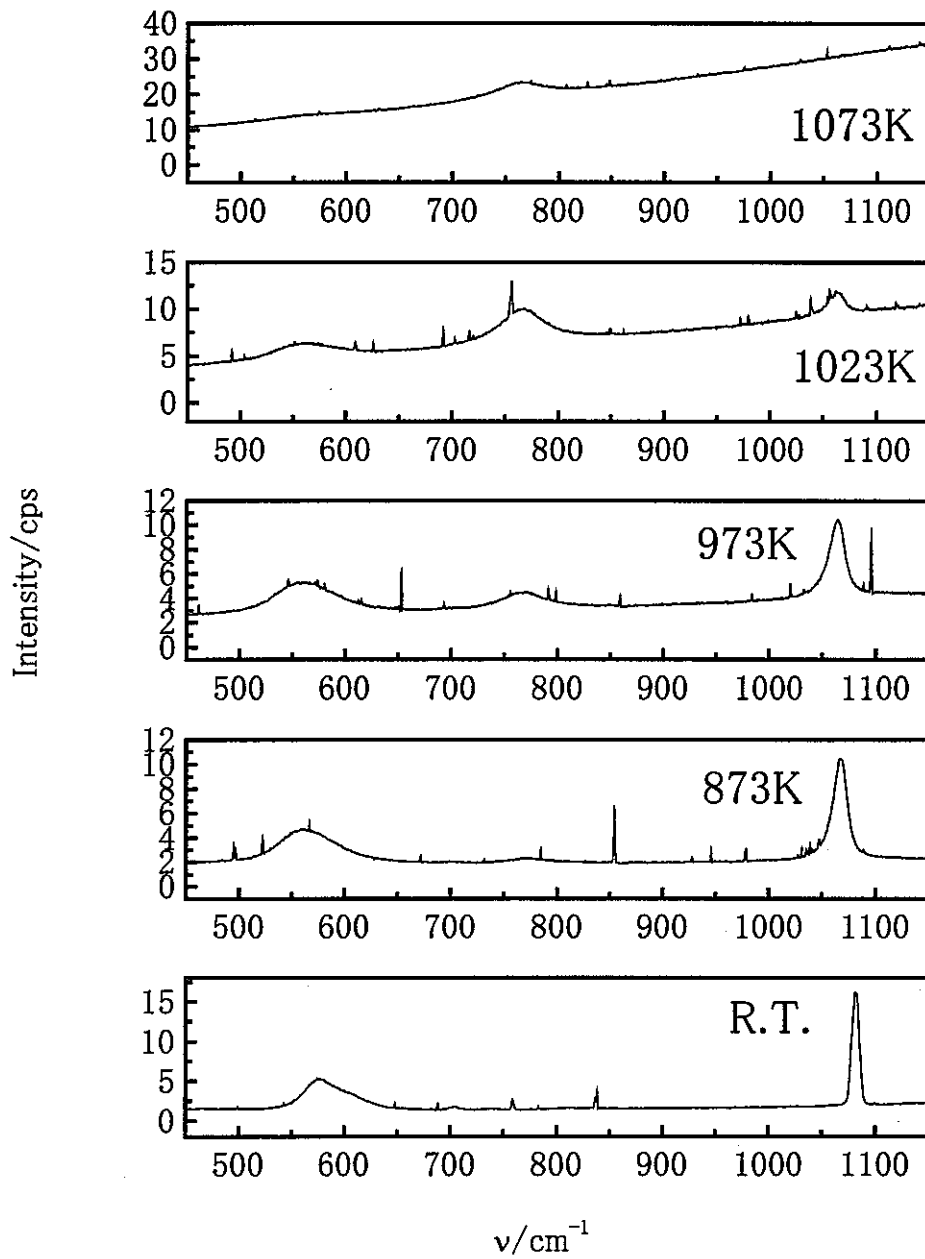


図3. 1. 6 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を 1273K で 3 時間焼成し
冷却した後のラマンスペクトルの温度変化

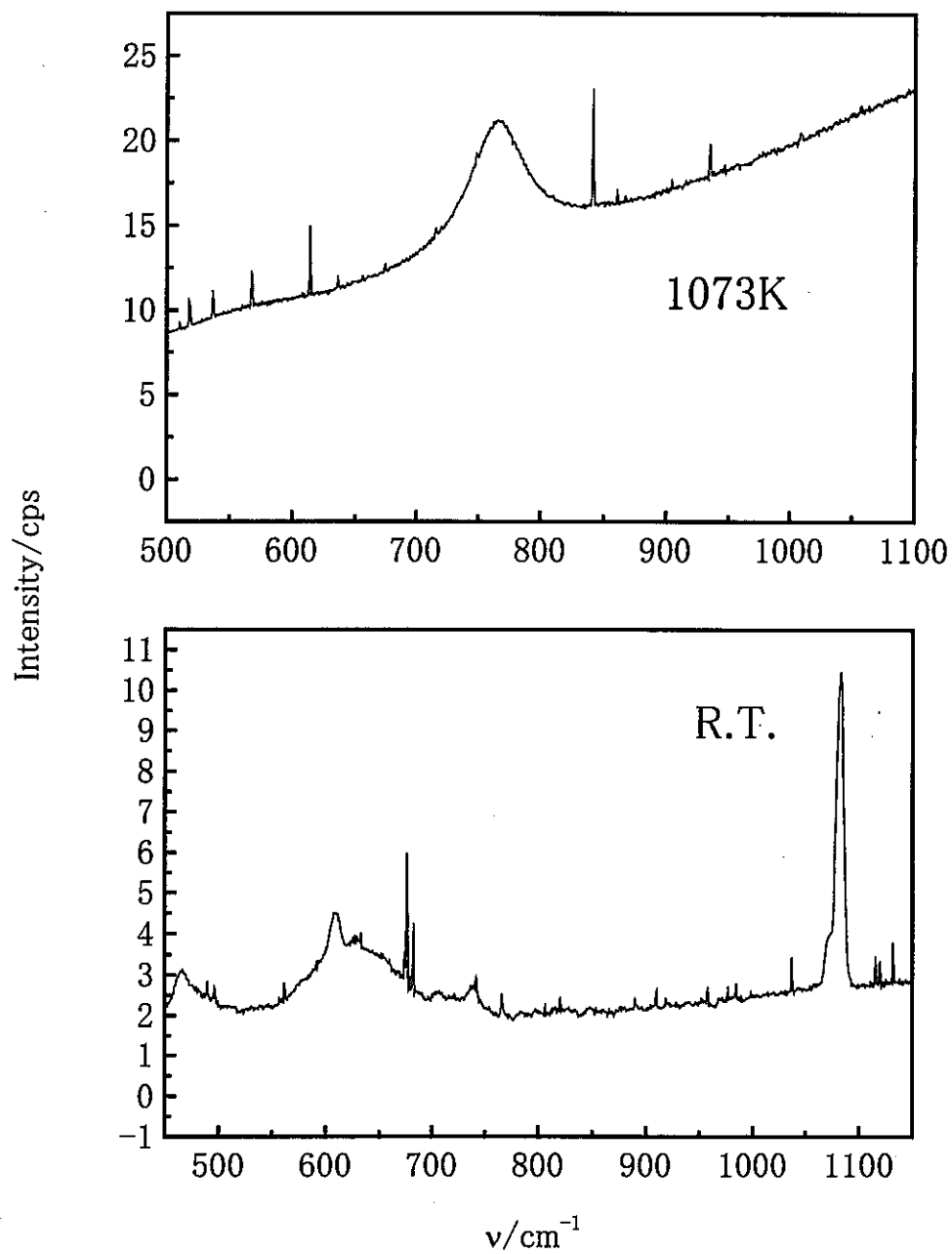


図3. 1. 7 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を 1273K で 3 時間焼成し
冷却した後のラマンスペクトルの温度変化

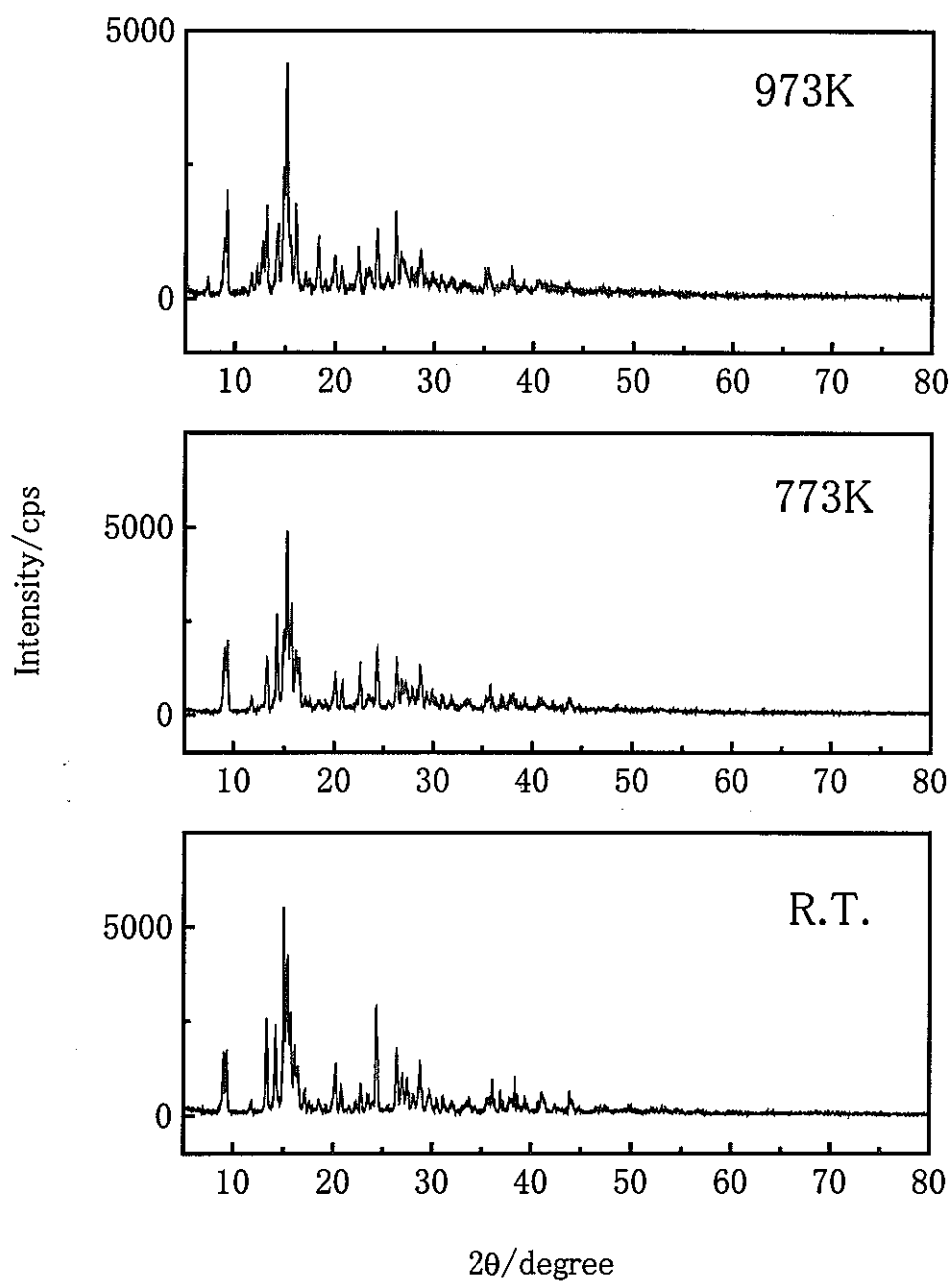


図3. 2. 1 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を 1273K で 4 時間 30 分焼成し冷却した後のX線回折パターンの温度変化

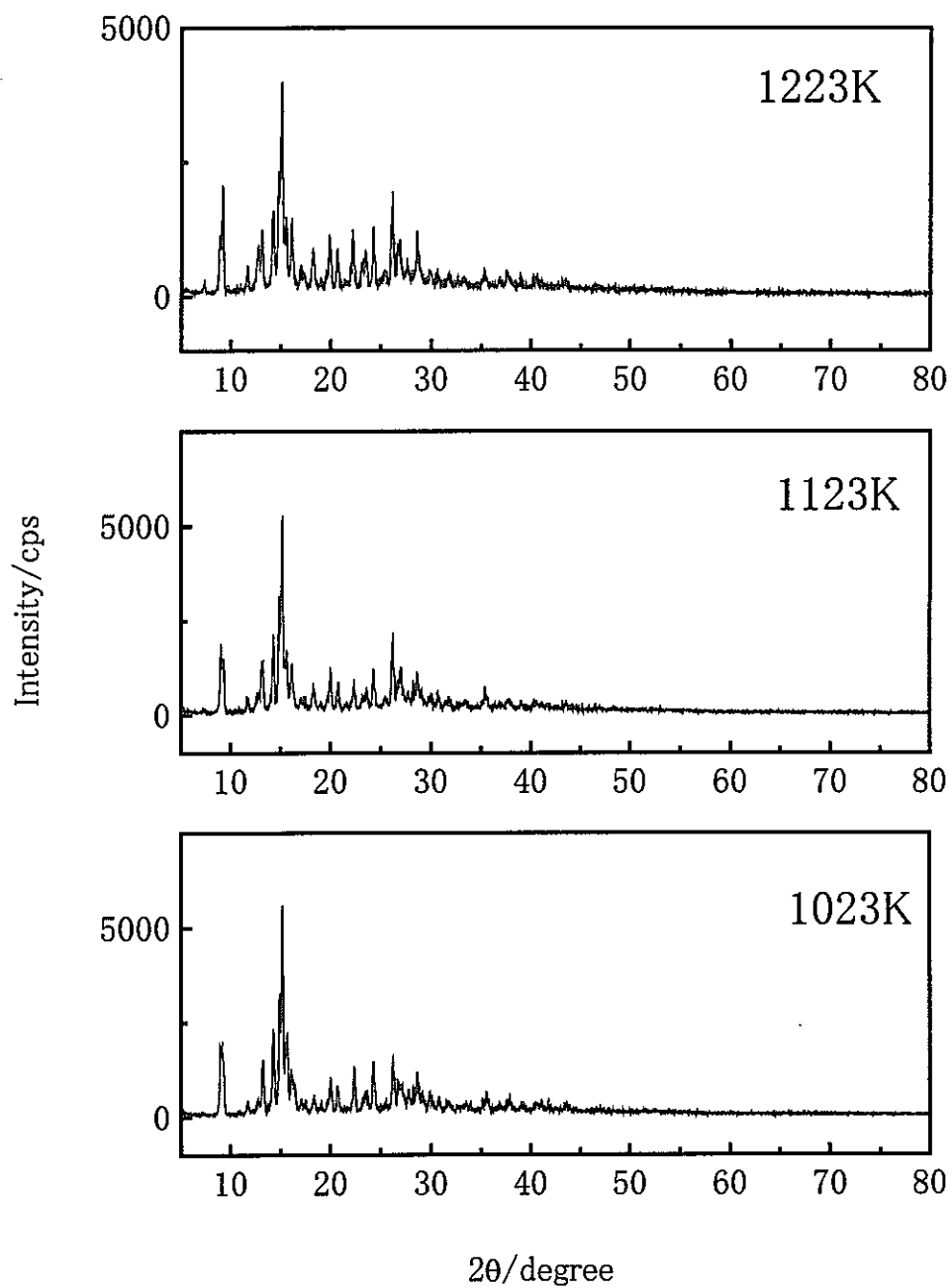


図3. 2. 2 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合物を 1273K で 4 時間 30 分焼成し冷却した後のX線回折パターンの温度変化