



JP9955114

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)

1998年3月

日本原子力研究所蔵書



3300287650

D

東京大学大学院 工学系研究科
システム量子工学専攻

30-32

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。

〒311-1393 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, O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-machi, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken 311-1393, Japan.

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

NaFe 複合酸化物の化学熱力学特性 に関する基礎的研究

山脇 道夫*

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的データを整備することが必須である。本研究では、 Na_2O -FeO 圧粉体の加熱処理を Ar ガスフロー法、パイレックスチューブ真空封じ法、ステンレス鋼製容器 Ar ガス密閉法の三種類の条件下で加熱処理を行った。この内、ステンレス鋼製容器 Ar ガス密閉法による加熱処理において高純度の Na_4FeO_3 を合成することができた。

本報告書は、東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 : 090D0304

事業団担当者 : 大洗工学センター 安全工学部 機器・構造安全工学室 青砥 紀身

* 東京大学大学院 工学系研究科 システム量子工学専攻

Basic Study of Chemical Thermodynamic Properties of Na-Fe Complex Oxides

Michio Yamawaki*

Abstract

In case of liquid sodium leaks from the cooling tubes in fast breeder reactors, reaction of sodium oxide with iron, the main constituent of the structural materials, occurs. So, to obtain the thermodynamic data of Na-Fe complex oxides is important to understand the precise corrosion mechanism and to develop effective means to prevent or mitigate the corrosion. In this study, heat treatment of pellets of Na₂O-FeO complex oxides was performed under either of such conditions as an Ar gas flow method, a pyrex tube/vacuum seal method and a stainless steel holder/Ar gas sealing method. By utilizing the stainless steel/Ar gas sealing method, Na₄FeO₃ was obtained with high purity.

Work performed by Graduate School of Quantum Engineering and Systems Science, School of Engineering, The University of Tokyo under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract Number : 090D0304

PNC Liaison : Structure Safety Engineering Section, Oarai Engineering Center

Kazumi Aoto

* Graduate School of Quantum Engineering and Systems Science, School of Engineering, The University of Tokyo.

目 次

1	はじめに	1
1.1	研究背景	1
1.2	研究目的	1
2	実験方法	3
2.1	試薬および試薬の精製	3
2.1.1	試薬	3
2.1.2	Na ₂ Oの精製	3
2.2	Na ₄ FeO ₃ の合成	4
2.2.1	圧粉体の生成	4
2.2.2	Arガスフロー法	6
2.2.3	パイレックスチューブ真空封じ法	7
2.2.4	ステンレス鋼製容器Arガス封入密閉法	7
2.3	合成物質の分析 (X線回折)	7
3	実験結果	8
3.1	Na ₂ Oの精製	8
3.2	Na ₄ FeO ₃ の合成	10
3.2.1	Arガスフロー法の結果	11
3.2.2	パイレックスチューブ真空封じ法の結果	12
3.2.3	ステンレス鋼製容器Arガス封入密閉法の結果	12
4	考察	15
5	結論	17
6	平成9年度成果のまとめと今後の課題	18
6.1	まとめ	18
6.2	今後の課題	18
	参考文献	32

表 目 次

表 1	圧粉体の生成条件と特性	5
表 2	高純度Arガスフロー法におけるNa ₂ Oの質量と加熱処理条件	8
表 3	Na ₂ O試薬、FeO試薬の X線回折	9
表 4	実験方法の組み合わせ	10
表 5	圧粉体の組成と加熱処理条件	11
表 6	加熱処理実験の生成物 (X線回折結果)	11

目 次

図 1	Na-Fe-O系の化学ポテンシャル図 (600°C)	1
図 2	Arガスフロー実験装置 A	6
図 3	Arガスフロー実験装置 B	6
図 4	Arガスフロー法において、酸素ポテンシャルを低くする目的で施した圧粉体と サンプルホルダー	7
図 5	動燃によるNa ₂ O精製実験結果	9
図 6	J1のX線回折結果とJCPDSの比較	13
図 7	A1のX線回折結果	19
図 8	A2のX線回折結果	19
図 9	A3のX線回折結果	20
図10	B1のX線回折結果	20
図11	B2のX線回折結果	21
図12	C1のX線回折結果	21
図13	C2のX線回折結果	22
図14	C3のX線回折結果	22
図15	D2のX線回折結果	23
図16	E2のX線回折結果	23
図17	E3のX線回折結果	24
図18	E4のX線回折結果	24
図19	F1のX線回折結果	25
図20	F2のX線回折結果	25
図21	G1のX線回折結果	26
図22	H1のX線回折結果	26
図23	I1のX線回折結果	27
図24	J1で合成した試料のX線回折結果	27
図25	第一時Na ₂ O試薬のX線回折結果	28
図26	第二時Na ₂ O試薬のX線回折結果	28
図27	高純度Na ₂ O試薬試作 1 (PNCで作成) のX線回折結果	29
図28	高純度Na ₂ O試薬試作 2 (東大で作成) のX線回折結果	29
図29	高純度Na ₂ O試薬試作 3 (PNCで作成) のX線回折結果	30
図30	I1, J1で用いたNa ₂ O試薬 (PNCで作成) のX線回折結果	30

図31	II, J1で用いたFeO試薬 (PNCで作成) のX線回折結果	31
図32	JCPDSカードでのNa ₄ FeO ₃ のX線回折パターン	31

1 はじめに

1.1 研究背景

高速増殖原型炉「もんじゅ」において、2次冷却系のナトリウム (Na) が漏洩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。また動燃事業団においては、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「燃焼実験 II」を行い、構造物の損傷あるいは減肉を確認した [1]。

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、鉄の酸化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下で安定な Na_4FeO_3 が検出されており、後者では材料近傍から NaFeO_2 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ が、堆積物中からは Na_5FeO_4 および Na_4FeO_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」では共通して漏洩燃焼 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。

腐食機構の詳細な解明を図ったり、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 複合酸化物の信頼性の高い化学熱力学データが必要である。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的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く結果となっている [2][3]。

また、これまでに得られた NaFe 複合酸化物の化学熱力学的基礎データについては、化学熱力学的データベース (MALT2) により検討され [4]、前述の動燃事業団による材料の腐食減肉試験などが行われたが、これまでに提案された FeO- Na_2O 状態図の不確かさ [3]、文献ごとで検出された化合物の不一致など多くの課題を残している。

1.2 研究目的

本研究は、短期的には主要な NaFe 複合酸化物である Na_4FeO_3 の種々の熱力学特性を整備すること、中長期的には 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が事業団において可能とすることを目的としている。具体的には以

下の項目を最終目的とする。

- (1) Na_4FeO_3 の融点（分解点）の有無の確認
- (2) Na_2O リッチ条件における低温の共晶点の存在の確認
- (3) 高酸素ポテンシャル下における Na_4FeO_3 生成（安定性）の確認
- (4) Na_5FeO_4 および Na_3FeO_3 の熱力学的データの取得

今年度の研究では、(1) および (2) に関する熱力学的データを取得するために、まず Na_4FeO_3 の生成実験を行い、低酸素ポテンシャルで生成する当該化合物を研究室で合成する技術を確立する。生成した化合物の組成や信頼性についても十分な精度で確認する手法を確立する。

2 実験方法

2.1 試薬および試薬の精製

2.1.1 試薬

使用した試薬は市販品および動燃からの支給品であり仕様・純度等は以下に示す通りである。

Fe : ~325mesh、99+%、(株) ニラコ製

FeO : ~10mesh、99.5%(Al:<0.01%, Ca:0.01%, Cr:<0.01%,Mg:<0.01%, Ni:0.01%,Si:0.02%, Ti:0.09%, V:<0.01%)、(株) レアメタリック製。

Na₂O : >86.57%、Atomergic Chemetals Corp. 製

動燃からの支給品であり前半の加熱処理実験では純度が 86.6%および 95% と定性された試薬を使用した。後半の加熱処理実験では純度 95%の Na₂O を精製し、>99%の Na₂O を使用した。

2.1.2 Na₂O の精製

前述のように初期に支給された Na₂O はの純度は第一次 Na₂O 試薬が 86.6%、第二次 Na₂O 試薬が 95%である。また、X線回折(以下「XRD」と記す)により、Na₂O 中には不純物として Na₂O₂と NaOH が含まれていることが確認された。Na₂O 試薬中に Na₂O₂が混入していることで、反応生成物：Na₄FeO₃の収量などへの効果が大きいことが確認されたので、動燃および当研究室において精製処理が実施された。不純物として存在する Na₂O₂ は次式に示す反応により、精製が可能である [2]。



ここでは下記の 2 方法で精製処理を行った。

イ) Ar ガスフロー加熱分解法

400、600、700、900°C で高純度 Ar ガス (>99.9995%) を 3000cc/min で所定時間フローさせた条件下で加熱を行う。

ロ) 真空加熱分解法

真空度が 0.5Pa 程度で安定したところで、室温から 700°C まで加熱し、蒸発物質による蒸気圧の上昇が見られなくまで加熱を行う。

2.2 Na₄FeO₃の合成

NaFe 複合酸化物に関する研究において、Na₂O と FeO、Na₂O と Fe あるいは Na₂O₂ と Fe の混合粉から Na₄FeO₃が生成されることが報告されている [2][3][5]。

また、MALT2 の計算によると、Na₄FeO₃は低酸素ポテンシャル下において生成するので (図 1)[4]、加熱処理実験で系内の酸素ポテンシャルを低く抑える必要がある。

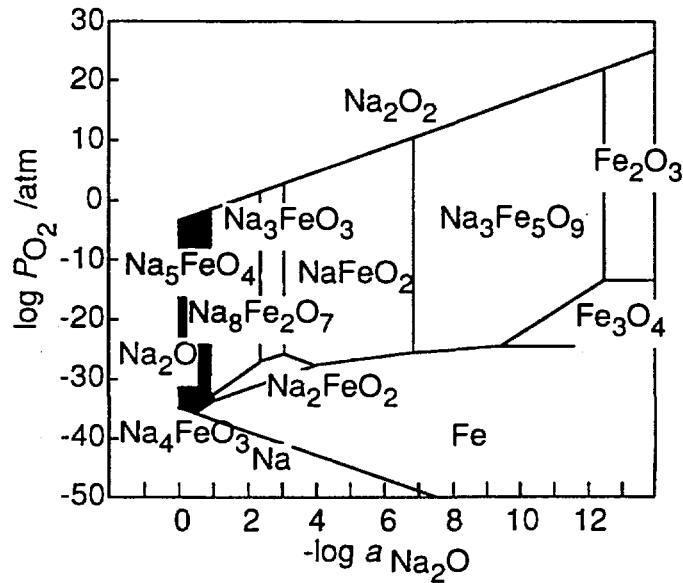
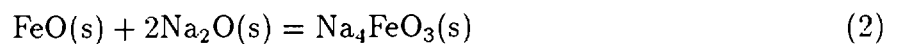


図 1: Na-Fe-O 系の化学ポテンシャル図 (600°C)

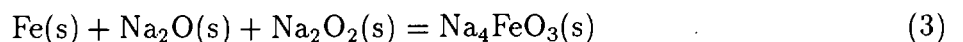
本研究では単独の Na₄FeO₃の生成条件を確定するために以下の 3 方法による生成実験を行った。

2.2.1 圧粉体の生成

本実験では、次の反応に着目し Na₄FeO₃を合成することを計画した。



しかし、Na₂O 中に Na₂O₂が含まれているので同時に次の反応が起こると想定したモル比で圧粉体の作成を行なった (実験 A1~C3)。



Na₂O、FeO、Fe を任意の割合で混合し、乳鉢で摺り潰しながら十分に混合した後に圧粉器で圧粉体を作成した。この圧粉体をシリコニット炉で加熱処理することで、圧粉体の反

応を行った。圧粉体の生成条件と特性を表1に示す。なお、圧粉体の作成は Ar 置換されたグローブボックス内で行なった。

表 1: 圧粉体の生成条件と特性

圧粉体名	混合比 (Na ₂ O:FeO)	加圧力 ton/cm ²	加圧時間 min	質量 g	厚さ mm	直径 mm	密度 g/cm ³
A1	2:1(+少量 Fe)	1.6	5	1.085	5.508	10.0	2.51
A2	2:1(+少量 Fe)	1.6	5	1.097	5.778	10.0	2.42
A3	2:1(+少量 Fe)	1.6	5	1.043	5.303	10.0	2.51
B1	2:1(+少量 Fe)	1.6	5	0.734	3.834	10.0	2.44
B2	2:1(+少量 Fe)	1.6	5	0.605	3.108	10.0	2.48
C1	2:1(+少量 Fe)	1.6	5	0.966	4.890	10.0	2.52
C2	2:1(+少量 Fe)	1.6	5	0.824	4.168	10.0	2.52
C3	2:1(+少量 Fe)	1.6	5	0.938	4.673	10.0	2.56
D2	3:2	1.5	20	0.616	3.021	10.0	2.60
E2	3:1	1.5	5	0.819	4.424	10.0	2.36
E3	3:1	1.5	5	0.652	3.548	10.0	2.34
E4	3:1	1.5	5	0.638	3.506	10.0	2.32
F1	3:1	1.5	5	0.612	3.450	10.0	2.26
F2	3:1	1.5	5	0.632	3.543	10.0	2.27
G1	4:1	1.5	5	0.774	4.298	10.0	2.29
H1	5:1	1.5	5	0.538	3.084	10.0	2.22
I1	2:1	1.5	5	0.656	3.293	10.0	2.54
J1	3:1	1.5	5	0.613	3.181	10.0	2.45

2.2.2 Ar ガスフロー法

Ar ガスフロー法で使用した装置の概略図を図2および図3に示す。

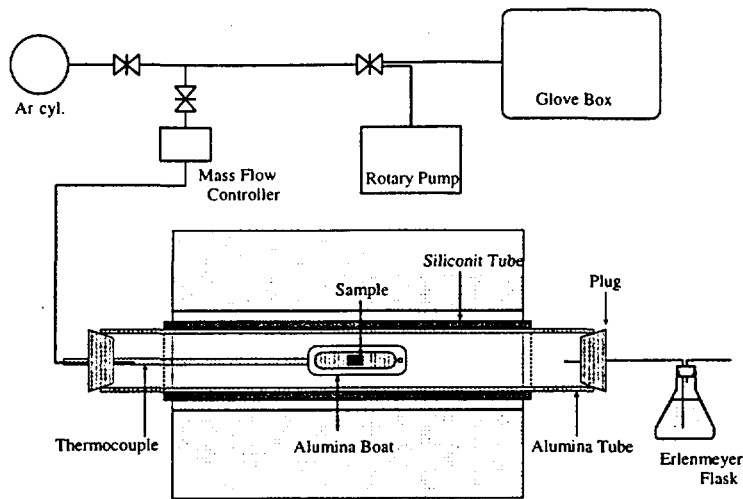


図 2: Ar ガスフロー実験装置 A

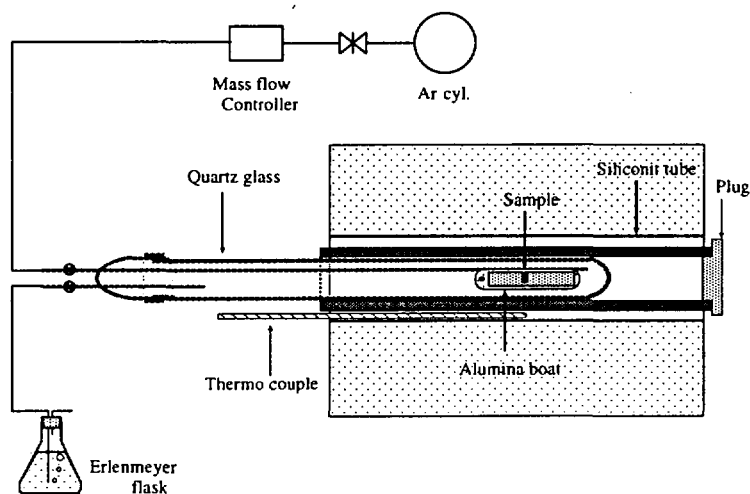


図 3: Ar ガスフロー実験装置 B

実験装置図中の反応管中央部のアルミナボートに直径 10mm、厚さ 3.108~5.778mm の圧粉体を Ar ガス雰囲気グローブボックス内でセットし、Ar ガス (Ar-R:純度 99.9995%, O₂ <0.5ppm, H₂O <5ppm あるいは Ar-S:純度 99.9999%, O₂ <0.1ppm, H₂O <1ppm) を 200cc/min で流した状態で 10°C/min で 550°C に昇温し、続けて所定時間加熱処理を行っ

た。さらに、系内の酸素ポテンシャルを低くするために、Fe 容器中に Fe 粉を入れ、その中に圧粉体を入れて加熱処理を行った (図 4)。

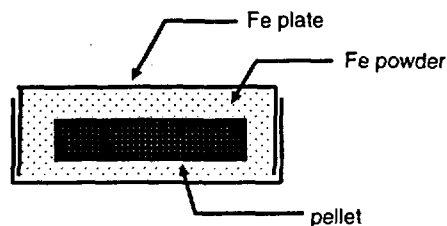


図 4: Ar ガスフロー法において、酸素ポテンシャルを低くする目的で施した圧粉体とサンプルホルダー

2.2.3 パイレックスチューブ真空封じ法

圧粉体を Pt または Fe 製試料ホルダーに乗せてパイレックスチューブ (外径 18mm) 中に入れ、 $\sim 10^3$ Torr で封じ切り、開放型反応管にセットし $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 550°C に昇温し、所定の時間反応させた。

2.2.4 ステンレス鋼製容器 Ar ガス封入密閉法

5/8 インチスエジロック (ステンレス鋼製) の両端密閉反応容器を作成し、Ar ガス雰囲気グローブボックス内で圧粉体を封入した。開放型反応管にセットし $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 550°C に昇温し、大気中で所定の時間反応させた。反応終了後の容器の開閉を容易にするため、試料取り出し側のプラグには固着防止剤を塗布した。

2.3 合成物質の分析 (X 線回折)

NaFe 複合酸化物は湿分の影響を受けやすいので、動燃事業団において不活性ガス N_2 中で測定できる X 線回折装置 (理学電機 (株) 製 RINT2500) を用いて次の条件で分析を行った。

分析方法: 2θ - θ 法連続測定

ターゲット: Cu-K α

不活性ガス: N_2 (酸素濃度; 1ppm 以下、封じ込め)

3 実験結果

3.1 Na₂O の精製

イ) 高純度 Ar ガスフロー法において、次の条件で Na₂O(不純物として Na₂O₂、NaOH を含む) に加熱処理を施した。ただし、昇温速度は 50°C/min、Ar ガス流量は 3000cc/min である。表 2 に高純度 Ar ガスフロー法における Na₂O の質量と加熱処理条件を示す。

表 2: 高純度 Ar ガスフロー法における Na₂O の質量と加熱処理条件

実験	Na ₂ O の質量/g	加熱処理温度/°C	加熱処理時間/min
run1	0.5	900	30
run2	2.5	400	180
run3	2.5	900	45
run4	1.0	600	90
run5	0.5	700	60

高純度 Ar ガスフロー法により Na₂O(不純物として Na₂O₂、NaOH を含む) に精製処理を行うと、不純物 Na₂O₂ のピークは消滅した。加熱時間の違いはあるものの、run1 の NaOH のピークよりも run5 の NaOH のピークの方が大きくなっていること、かつ加熱処理前のピークよりも run1 のピークの方が大きくなっていることから、高温に保持した時間が増えたことにより NaOH のピークが増大した、つまり供給していた Ar ガス中に含まれるわずかな水分が影響したと考えられる。したがって Na₂O の精製に本法は適さない事が分かった。

ロ) Na₂O(Na₂O₂ を 13.4% 含む) を真空加熱処理した結果の一例を図 5 に示す。50°C 付近で圧力の上昇が始まり、200°C 付近で圧力が極大となるピークは Na₂O 試料表面あるいは試料精製ホルダーに吸着した水分の蒸発に対応する。また、500°C 付近で圧力の上昇が始まり、650°C 付近で圧力が極大となるピークは式 (1) に示した Na₂O₂ の分解に対応する。700°C で 1 時間真空加熱処理により、高純度の Na₂O を得たことを XRD により確認した。

表 3 に Na₂O 試薬、FeO 試薬の X 線回折結果を示す。

表 3: Na₂O 試薬、FeO 試薬の X 線回折 (相対強度は**,*,(*) の順に小さくなる)

試薬	試薬精製方法	試薬精製ホルダー	Na ₂ O	Na ₂ O ₂	NaOH	FeO	Al ₂ O ₃
第一次 Na ₂ O 試薬 (図 25)			**	*	*		
第二次 Na ₂ O 試薬 (図 26)			**	*	*		
高純度 Na ₂ O 試薬試作 1 (図 27)	イ)	Al ₂ O ₃	**	*	*		
高純度 Na ₂ O 試薬試作 2 (図 28)	ロ)	Al ₂ O ₃	**		**		*
高純度 Na ₂ O 試薬試作 3 (図 29)	ロ)	Al ₂ O ₃	**		(*)		
高純度 Na ₂ O 試薬 (図 30)	ロ)	Al ₂ O ₃	**		(*)		
FeO 試薬 (図 31)						**	

イ) Ar ガスフロー条件下加熱処理、ロ) 真空加熱処理

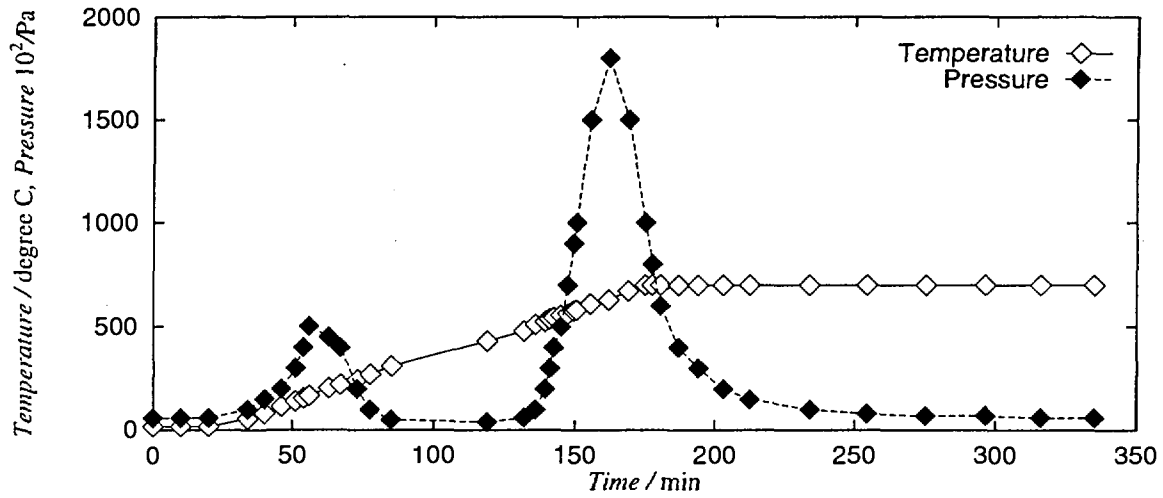


図 5: 動燃による Na₂O 精製実験結果

3.2 Na₄FeO₃の合成

前述のように、圧粉体作成の際のNa₂Oは不純物としてNa₂O₂が含まれている試薬と精製処理をした試薬を用いた。Na₄FeO₃作成のための固相反応実験は1)Arガスフロー法、2)パイレックスチューブ真空封じ法、3)ステンレス鋼製容器Arガス封入密閉法で行った。各実験において、出発物質として用いたNa₂O中に含まれるNa₂O₂の純度と実験方法の組合せを表4に示す。生成反応はすべて昇温速度10°C/minであり、550°Cで保持した。

表 4: 実験方法の組み合わせ

1) Arガスフロー法	2) パイレックスチューブ真空封じ法	3) ステンレス鋼製容器Arガス封入密閉法	Na ₂ O ₂ 混入率*
A1、A2、A3			< 13%
B1、B2	C1~C3、D2、E2~E4	F1、F2、G1、H2	< 7%
		I1、J1	≒ 0%

* Na₂O₂/(Na₂O + Na₂O₂)

全ての実験について、圧粉体の組成と加熱処理条件を表5に示す。

表 5: 圧粉体の組成と加熱処理条件

実験	組成 ($\text{Na}_2\text{O} : \text{FeO}$)	時間 (hour)	Ar フロー /真空封じ	サンプルホルダー	備考
A1	2:1(+少量 Fe)	8	Ar フロー	アルミナボート	
A2	2:1(+少量 Fe)	16	Ar フロー	アルミナボート	
A3	2:1(+少量 Fe)	24	Ar フロー	アルミナボート	
B1	2:1(+少量 Fe)	8	Ar フロー	鉄板+鉄粉	
B2	2:1(+少量 Fe)	20	Ar フロー	鉄板+鉄粉	
C1	2:1(+少量 Fe)	8	真空封じ	白金板 (0.1mm)	
C2	2:1(+少量 Fe)	8	真空封じ	白金板 (0.1mm)	
C3	2:1(+少量 Fe)	24	真空封じ	白金板 (0.1mm)	実験後に管の破損
D2	3:2	8	真空封じ	鉄板	
E2	3:1	8	真空封じ	白金板 (0.1mm)	
E3	3:1	8	真空封じ	鉄板	
F1	3:1	8	スエージロック	白金板 (0.1mm)	
F2	3:1	16	スエージロック	白金板 (0.1mm)	
G1	4:1	8	スエージロック	白金板 (0.03mm)	
H1	5:1	8	スエージロック	白金板 (0.03mm)	
I1	2:1	8	スエージロック	白金板 (0.03mm)	真空処理した Na_2O 、動燃の GB を使用
J1	5:1	8	スエージロック	白金板 (0.03mm)	真空処理した Na_2O 、動燃の GB を使用

3.2.1 Ar ガスフロー法の結果

実験 A1、A2、A3 は加熱時間の効果を確認するために、 550°C でそれぞれ 8、16、24 時間保持した。この 3 実験での主生成物は Na_3FeO_3 であり、実験間で顕著な違いはなかった。このことから本実験環境下において、圧粉体の反応は 8 時間で終了することを確認した。

図 1 より、 Na_3FeO_3 は Na_4FeO_3 に比べて比較的酸素ポテンシャルが高い領域において安定であるので、 Na_4FeO_3 を合成するためにはより酸素ポテンシャルを低く制御しなければならないとわかる。そこで、B1、B2 では試料容器として Fe 板を使用し、さらに試料を Fe 粉で覆った (図 4)。

B1、B2 において、主生成物は Na_5FeO_4 、 $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ であり、 Na_3FeO_3 、Fe、NaOH も検出された。 Na_5FeO_4 は Na_3FeO_3 に比べて低酸素ポテンシャルで安定であることから、鉄板および鉄粉を用いることで酸素ポテンシャルを低くする可能性が示唆されたが、 Na_4FeO_3 を生成するには至らなかった。

3.2.2 パイレックスチューブ真空封じ法の結果

C1、C2、C3、D2、E2、E3、E4 は酸素ポテンシャル低下を目指して真空封じ切りガラスアンプル中での加熱処理を行った。この内、C2、E4 において極微量の Na_4FeO_3 が確認された。系を閉じることで低酸素ポテンシャルが実現できた。圧粉体の反応終了後には圧粉体上部のパイレックスガラスの内壁が白色に、その他の部分が褐色に変色した。 Na_2O が白色、 NaFe 複合酸化物が褐色であることから、 Na_2O あるいは生成した NaFe 複合酸化物が蒸発してパイレックスガラスの内壁に付着していると考えられる。また、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{FeO}=2:1$ で生成した圧粉体を加熱処理した際 (C1、C2、C3) は Fe が検出されていることから、この混合比の圧粉体では Na_2O 量が不足していると考えられる。 Na_2O を過剰にし、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{FeO}=3:1$ で生成した圧粉体を加熱処理した際 (E2、E3、E4) も Na_4FeO_3 を合成するには至らなかった。

3.2.3 ステンレス鋼製容器 Ar ガス封入密閉法の結果

F1、F2、G1、H2 は、760Torr の Ar ガス雰囲気中で試料を SUS 製金属容器に密閉して加熱したもので、 Na_2O や反応途中で生成した蒸気圧の高い NaFe 複合酸化物の蒸発を防ぐとともに、酸素ポテンシャルの低下も期待出来る。この結果、全ての実験において Na_4FeO_3 が生成された。

$\text{Na}_2\text{O}:\text{FeO}=3:1$ で生成した圧粉体を加熱処理した際 (F1、F2) の主生成物は $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ 、 NaOH であり、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{FeO}=4:1$ あるいは $\text{Na}_2\text{O}:\text{FeO}=5:1$ で生成した圧粉体を加熱処理した際 (G1、H1) の主生成物は Na_2O 、 NaOH であった。

上述のように、F1、F2 での主生成物は NaOH と $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ である。 NaOH は圧粉体を加熱処理を行った後に X 線回折を行う際、あるいは加熱処理を行う以前の圧粉体生成時にできたと考えられる。

これまでに述べてきた様に、 Na_4FeO_3 は低酸素ポテンシャル下で存在するが、出発物質としての Na_2O 中に、系の酸素ポテンシャルを高くする Na_2O_2 や NaOH が含まれていることから Na_2O の精製を行い、この Na_2O を出発物質として加熱処理実験 (I1、J1) を行った。この方法により、J1 において Na_4FeO_3 を主成分とする NaFe 複合酸化物を合成できた。J1 の X 線回折結果と JCPDS のピークを図 6 に示す。ただし、J1 で合成した化合物の収量が少なかったため、XRD を行う際に Si を添加している。

このことから、高純度の Na_2O の使用と、適切な混合比の選択により所定の化合物 Na_4FeO_3 の収量が期待出来る。

これまでの一連の実験試料に対する X 線回折の結果を表 6 に示す。

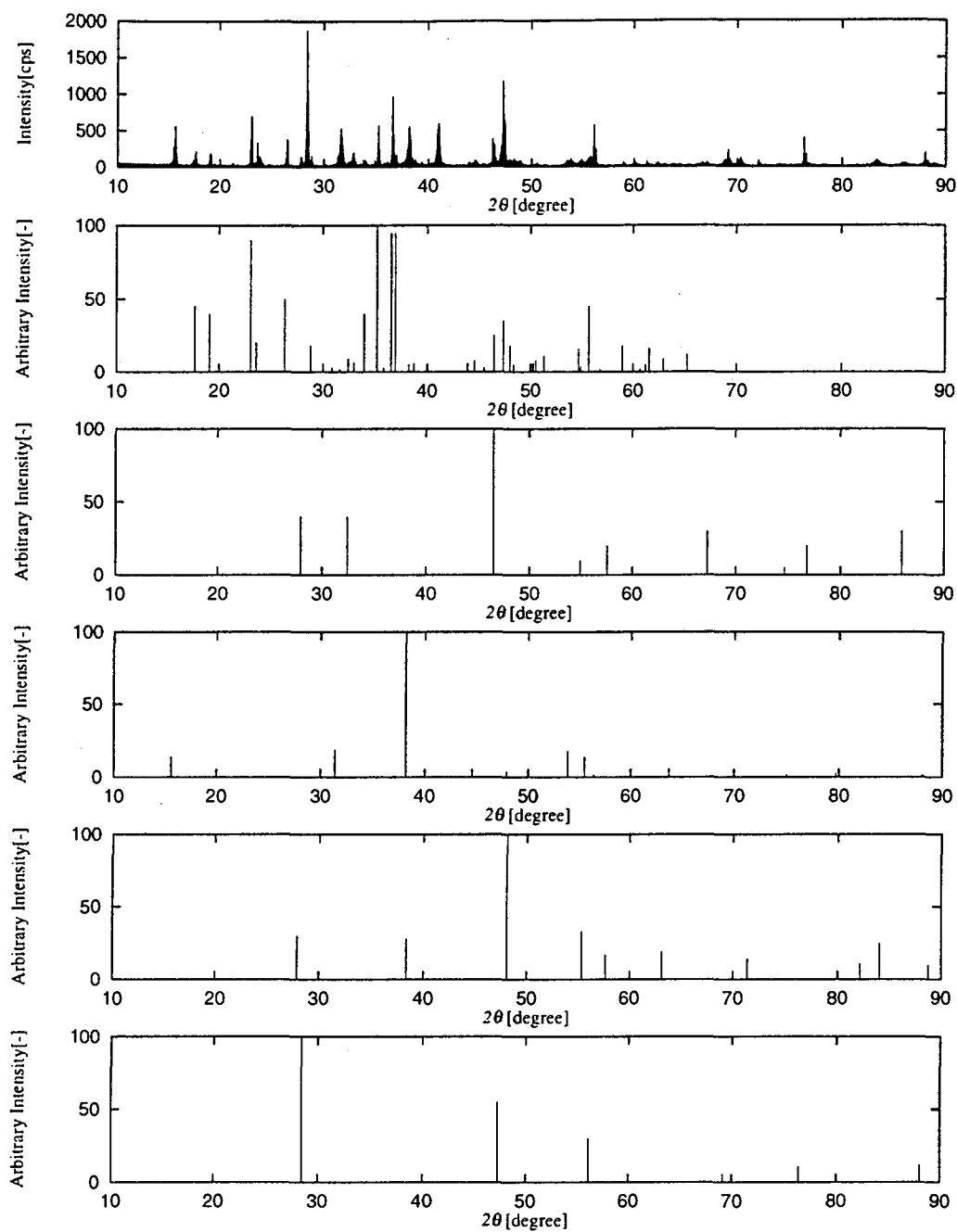


図 6: J1 の X 線回折結果と JCPDS の比較 (上から図 6(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f))
 (図 6(a) :J1 の XRD の結果、(b) : Na_4FeO_3 、(c) : Na_2O 、(d) : NaOH 、
 (e) : FePt 、(f) : Si)

表 6: 加熱処理実験の生成物 (X 線回折の結果、相対強度は**、*、(*) の順に小さくなる)

実験	方法	Na ₂ O:FeO	Na ₄ FeO ₃	Na ₅ FeO ₄	Na ₃₁ Fe ₈ O ₂₉	Na ₃ FeO ₃	NaFeO ₂	Fe	NaOH	Na ₂ O	その他
A1	1)	2:1 ^{a)}			*	**					
A2	1)	2:1 ^{a)}			*	**					
A3	1)	2:1 ^{a)}				**					
B1	1)	2:1 ^{a)}		**	**	*		*	*		
B2	1)	2:1 ^{a)}		**	**	*		*	*		
C1	2)	2:1 ^{a)}		*	**			*	*		
C2	2)	2:1 ^{a)}	(*)	*	**			*	*		b)
C3	2)	2:1 ^{a)}		*		**			*		c)
D2	2)	3:2			(*)	**		*	*		
E2	2)	3:1			*	**			(*)		
E3	2)	3:1	(*)	*	**				*		
E4	2)	3:1				**	(*)		*		d)
F1	3)	3:1	*	*	**		(*)	*	**		
F2	3)	3:1	(*)	*	**				**		
G1	3)	4:1	*						**	**	e)
H1	3)	5:1	*						*	**	f)
I1	3)	2:1	*	*	**			*			
J1	3)	3:1	**						*	*	f),g)

a):実験 A1~C3 で使用した圧粉体は、Na₂O 中に含まれる Na₂O₂ と等モルの Fe を混合して生成している ((3) 式)。

1):Ar ガスフロー法、2):パイレックスチューブ真空封じ法、
3):ステンレス鋼製容器 Ar ガス封入密閉法

b) : (*)Na₂PtO₃、c) : (*)SiO₂,(*)Na₈PtO₆、d) : (*)Na₂FeO₃、

e) : (*)Pt,(*)Na₂PtH₄、f) : *FePt、g) : ** Si

4 考察

1. Na₂O の精製

高純度 Ar ガスフロー法により Na₂O(不純物として Na₂O₂、NaOH を含む) に 400、600、700、900°C で所定時間精製処理を行うと、不純物 Na₂O₂ のピークは消滅したが、処理時間が長いほど NaOH ピークが顕著になった。これは Ar ガス中の不純物として極めて微量に存在する H₂O が反応するためだと考えられる。したがって Na₂O の精製には本法は適さない事が分かった。

Na₂O(不純物として Na₂O₂、NaOH を含む) に真空加熱を施したところ、50°C 付近で圧力の上昇が始まり、200°C 付近で圧力が極大となるピークと 500°C 付近で圧力の上昇が始まり、650°C 付近で圧力が極大となるピークが確認された。前者は Na₂O 試料表面あるいは試料精製ホルダーに吸着した水分の蒸発に、後者は式 (1) に示した Na₂O₂ の分解に対応すると考えられる。式 (1) によって高純度の Na₂O が精製された。

2. Ar ガスフロー法

実験 A1、A2、A3 は 550°C でそれぞれ 8、16、24 時間加熱処理を行った。この 3 実験での主生成物は Na₃FeO₃ であり、実験間で顕著な違いはなかった。このことから本実験環境下において、圧粉体の反応は 8 時間で終了すると結論付けることができる。

B1、B2 においては試料容器として Fe 板を使用し、さらに試料を Fe 粉で覆って加熱処理を施した。この時の主生成物は Na₅FeO₄、Na₃₁Fe₈O₂₉ であり、A1、A2、A3 の主生成物である Na₅FeO₄ は Na₃FeO₃ に比べて低酸素ポテンシャルで安定であることから、鉄板および鉄粉を用いることで系内の酸素ポテンシャルを低く保つ可能性が示唆された。

3. パイレックスチューブ真空封じ法

C1、C2、C3、D2、E2、E3、E4 は酸素ポテンシャル低下を目指して真空封じ切りガラスアンプル中での加熱処理を行った。この内、C2、E4 において微量の Na₄FeO₃ が確認された。Ar ガスフロー法では常に、微量の酸素を供給することになっていたが、系を閉じることで低酸素ポテンシャルが実現できた。加熱処理終了後には圧粉体上部のパイレックスガラスの内壁が白色に、その他の部分が褐色に変色した。Na₂O が白色、NaFe 複合酸化物が褐色であることから、Na₂O あるいは生成した NaFe 複合酸化物が蒸発してパイレックスガラスの内壁に付着していると考えられる。また、Na₂O:FeO=2:1 で生成したペレットを加熱処理した際 (C1、C2、C3) は Fe が検出されていることから、蒸気圧の高い生成 NaFe 複合化合物が反応系より蒸発した結果、

系内の Na_2O 量が不足すると考えた。 $\text{Na}_2\text{O}:\text{FeO}=3:1$ で生成したペレットを加熱処理した際 (E2、E3、E4)、Fe は認められなかったが NaOH は検出された。このことより、NaOH を過剰にしても Na_4FeO_3 は生成されないことが分かった。

4. ステンレス鋼製容器 Ar ガス封入密閉法

F1、F2、G1、H1 は、760Torr の Ar ガス雰囲気中で試料を SUS 製金属容器に密閉して加熱処理を行った。この方法は Na_2O や反応途中で生成した蒸気圧の高い NaFe 複合酸化物の蒸発を防ぐとともに、酸素ポテンシャルの低下も期待出来る。この結果、全ての実験において Na_4FeO_3 が生成された。

F1、F2 での主生成物は NaOH と $\text{Na}_{31}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ である。NaOH はペレットを加熱処理を行った後に X 線回折を行う際、あるいは加熱処理を行う以前の圧粉体生成時にできたと考えられる。

Na_4FeO_3 は低酸素ポテンシャル下で存在するが、出発物質としての Na_2O 中に Na_2O_2 や NaOH が含まれていることで、系の酸素ポテンシャルが高くなっていると考えられる。ことから Na_2O の精製を行い、この Na_2O を出発物質として加熱処理実験を行った。この方法により、 Na_4FeO_3 を主成分とする NaFe 複合酸化物を合成できた。このことから、本方法で高純度の Na_2O の使用と、適切な混合比の選択を行うことで所定の化合物 Na_4FeO_3 を高純度で得ることが期待出来る。

5 結論

以上の実験、考察から得られた結論を以下にまとめる

1. Na_2O_2 、 NaOH を不純物として存在する Na_2O のを真空下 (<1Pa) で 700°C に加熱する事で、純度の高い Na_2O へと精製できることを確認した。
2. Na_2O 、 FeO 、 Fe より作成した圧粉体を 550°C で加熱処理した場合、8時間で反応が終了する事を確認した。
3. 試料容器として Fe 板を用い、さらに圧粉体を Fe 粉で覆った条件下で固相反応を行う事で、系内の酸素ポテンシャルが低下する可能性が示唆された。
4. Ar ガスフロー法では流した Ar ガス中に含まれる微量の不純物である酸素、水蒸気が常に供給されてしまう為、 Na_4FeO_3 を合成するには至らなかった。
5. パイレックスチューブ真空封じ切り法においては、出発物質の Na_2O や反応途中で生成した蒸気圧の比較的高い NaFe 複合酸化物が蒸発してガラスアンプル内壁に蒸着して Na 成分が減少してしまうため、目的化合物の生成は認められなかった。
6. 760Torr の Ar ガス雰囲気中で試料を SUS 製金属容器に密閉して加熱処理を行うと、反応途中で生成した蒸気圧の高い NaFe 複合酸化物の蒸発を防ぐとともに、酸素ポテンシャル低下も確認できた。
7. 精製した Na_2O を用いて SUS 製密閉金属容器での加熱実験処理は、目的の生成化合物 Na_4FeO_3 の生成に最も有効な方法であることが分かった。この方法と高純度の Na_2O の使用および適切な混合比の選択により所定の化合物 Na_4FeO_3 の収量が期待出来ることが分かった。

6 平成9年度成果のまとめと今後の課題

6.1 まとめ

極低酸素ポテンシャルで生成する Na_4FeO_3 の作成技術の確立のために、使用試薬の調整、反応容器の選択および反応方法の選択など多方面からの検討を行い、生成困難と思われた所定の化合物を生成することが出来た。生成した化合物の組成については、XRDにより確認することができた。

合成物質および使用した試薬の X 線回折結果を図 7~図 31 に、さらに JCPDS カードでの Na_4FeO_3 の X 線回折パターンを図 32 に添付する。

6.2 今後の課題

今年度は、 Na_4FeO_3 の作成について種々の作成方法を検討し目的化合物の作成技術がほぼ確立された。今後、さらに作成した化合物について以下の検討をすすめる必要がある。

- Na_4FeO_3 の化学熱力学的基礎物性値の測定

作成試料の化学熱力学的基礎物性値を熱分析装置により計測する。特に、融点あるいは分解点の存在や温度を明らかにする。

- Na_4FeO_3 - Na_2O 共晶点の測定

作成試料により上記熱力学的データを明らかにする。

- Na_4FeO_3 の経時変化に及ぼす環境条件

作成試料により、酸素ポテンシャルや湿分がこの化合物の変化(変質)にどのように影響するか明らかにする。

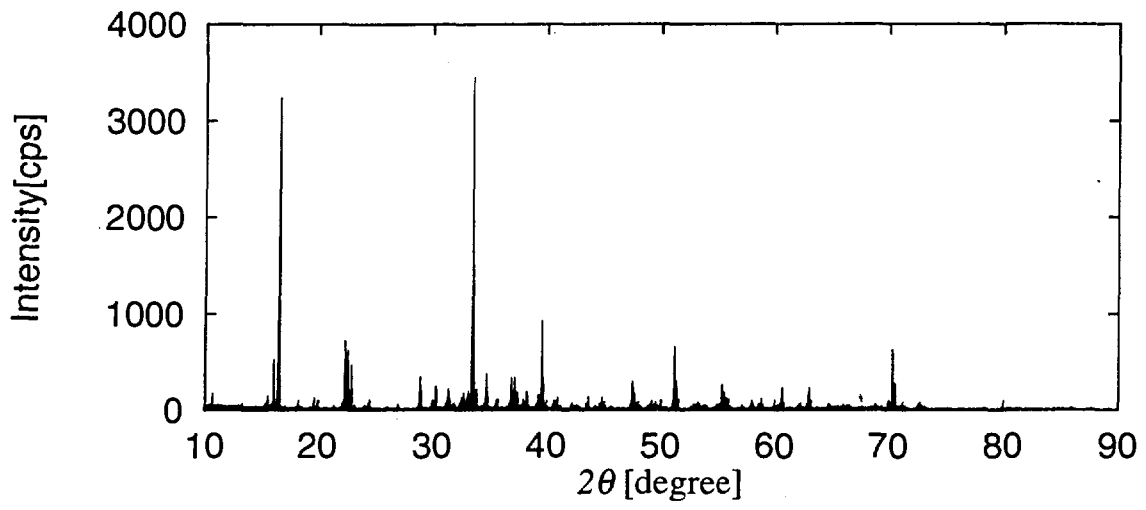


図 7: A1 の X 線回折結果

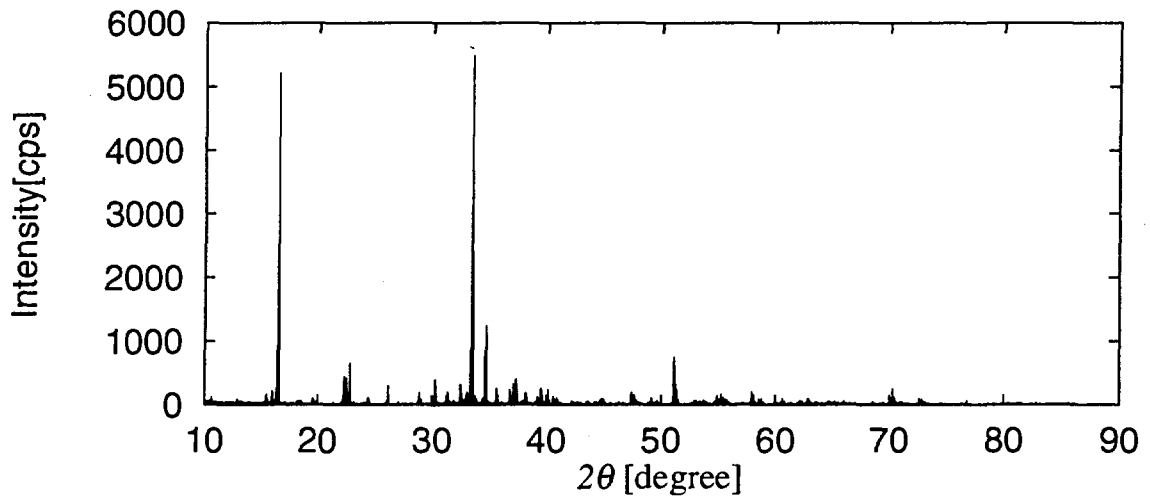


図 8: A2 の X 線回折結果

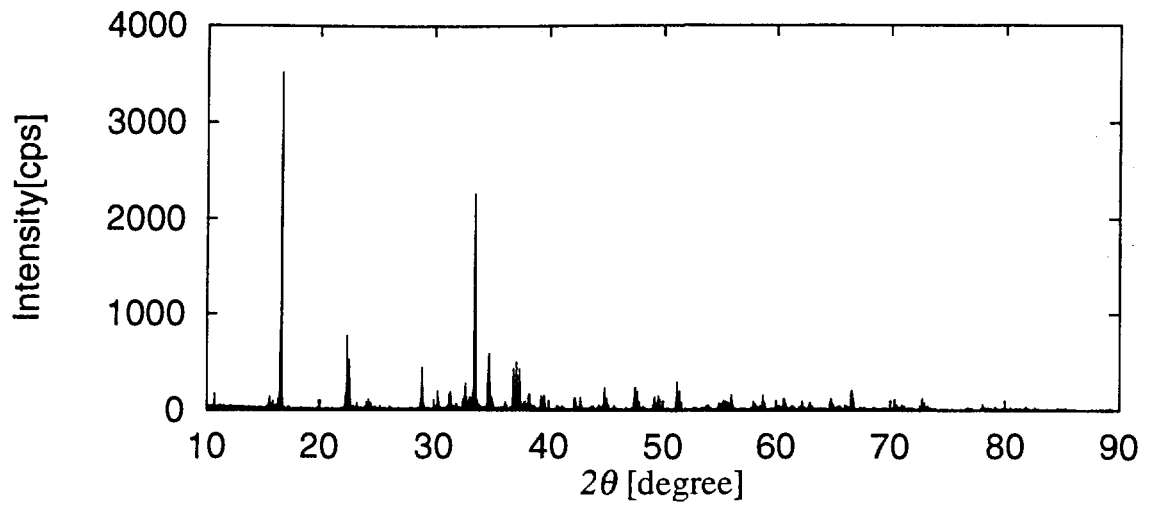


図 9: A3 の X 線回折結果

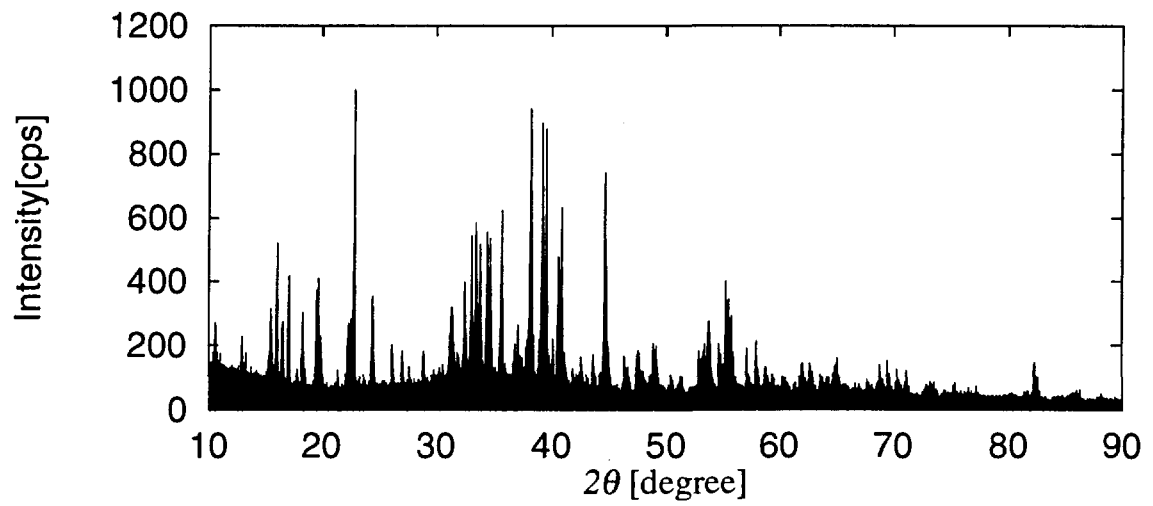


図 10: B1 の X 線回折結果

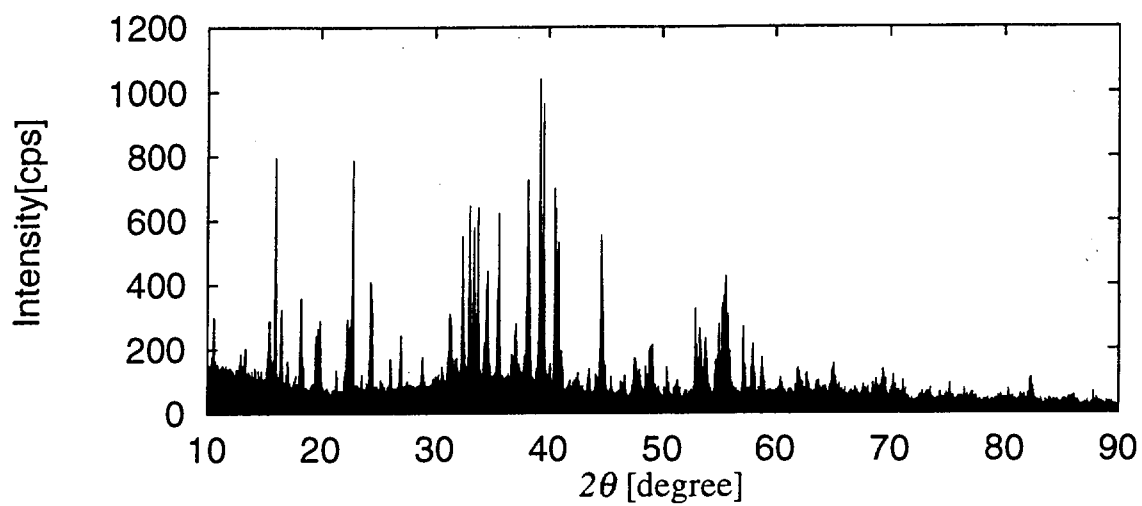


図 11: B2 の X 線回折結果

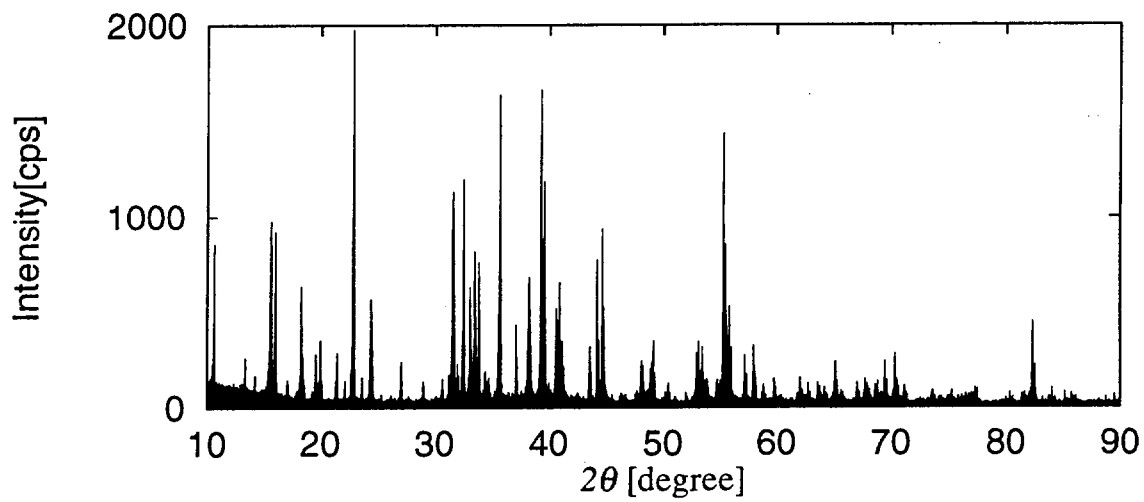


図 12: C1 の X 線回折結果

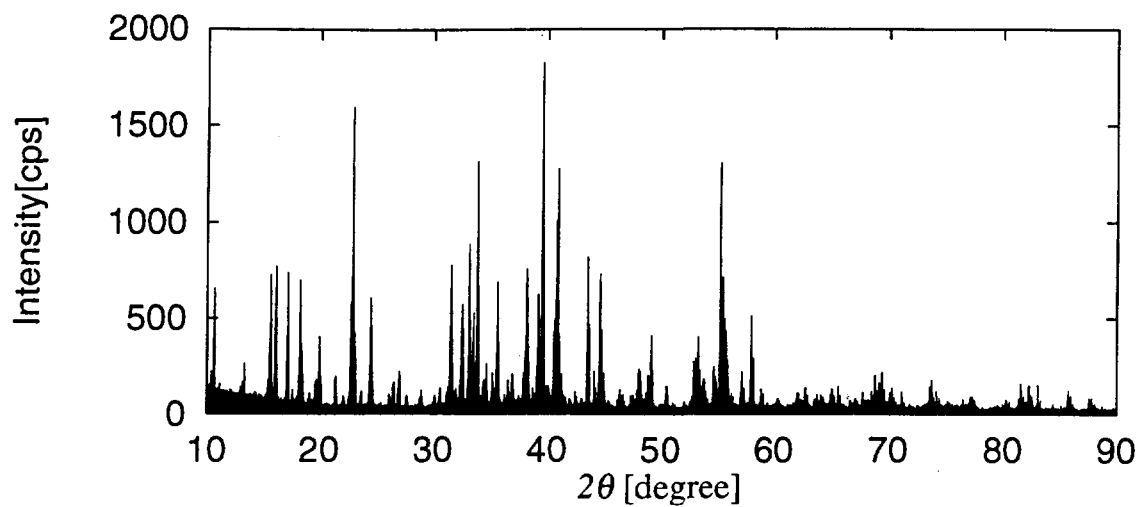


図 13: C2 の X 線回折結果

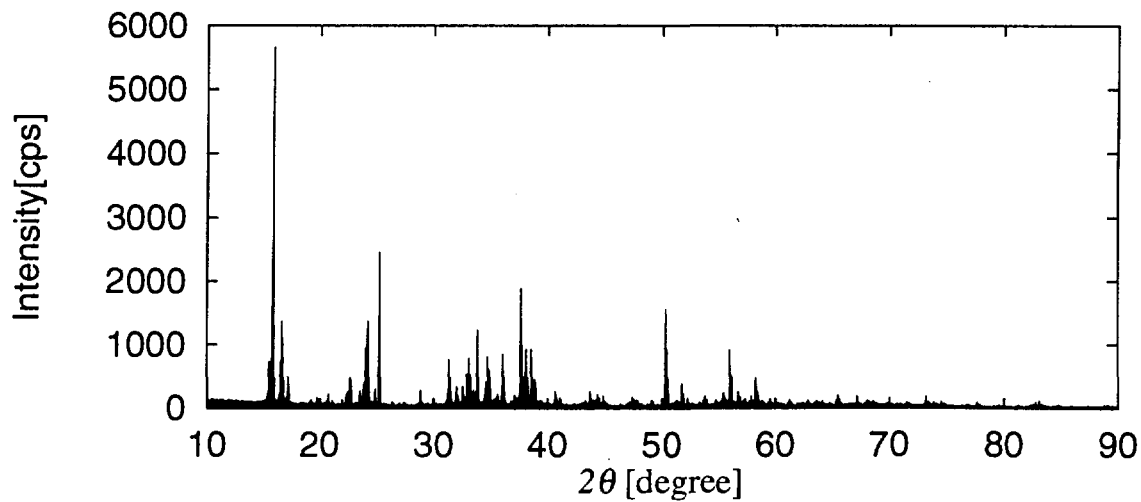


図 14: C3 の X 線回折結果

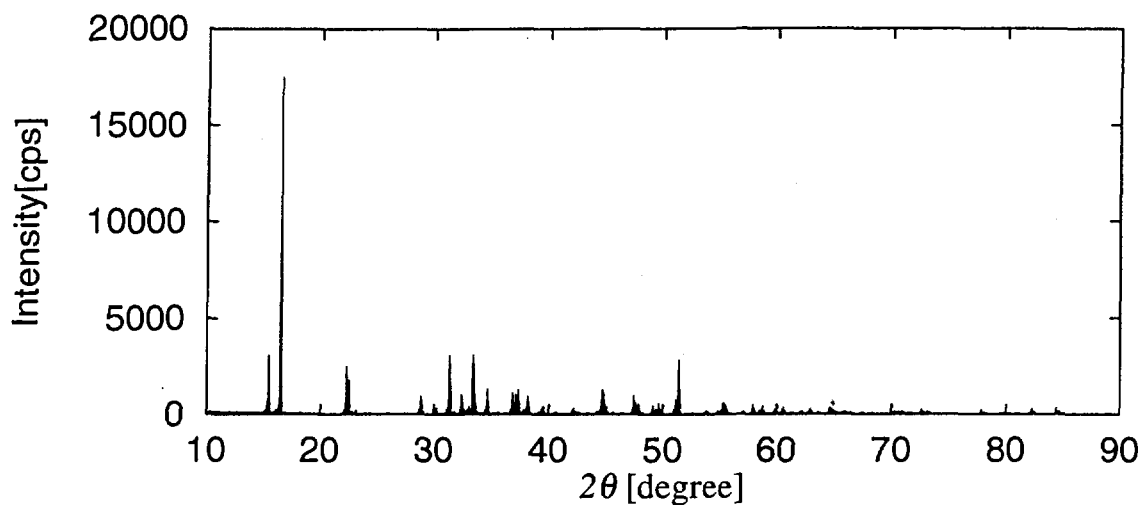


図 15: D2 の X 線回折結果

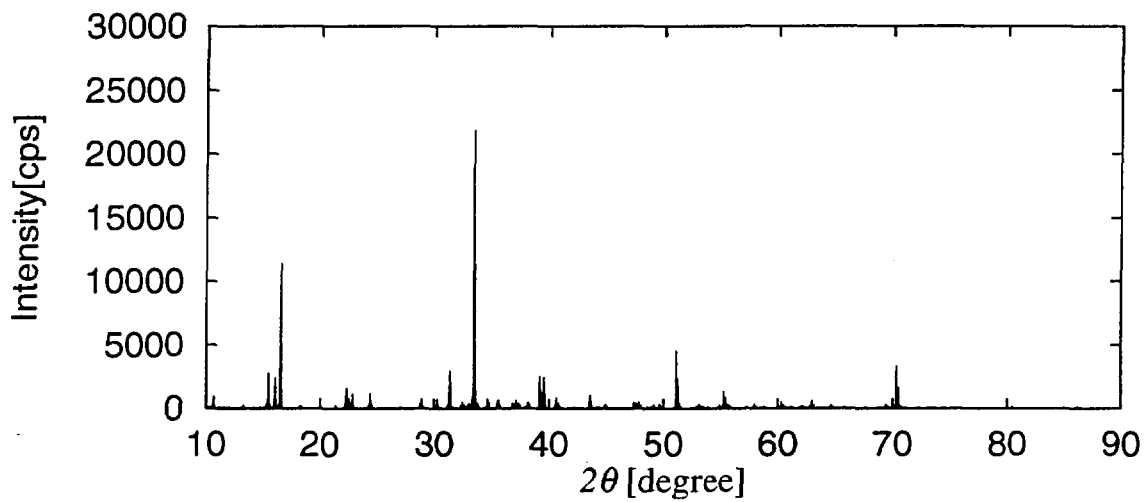


図 16: E2 の X 線回折結果

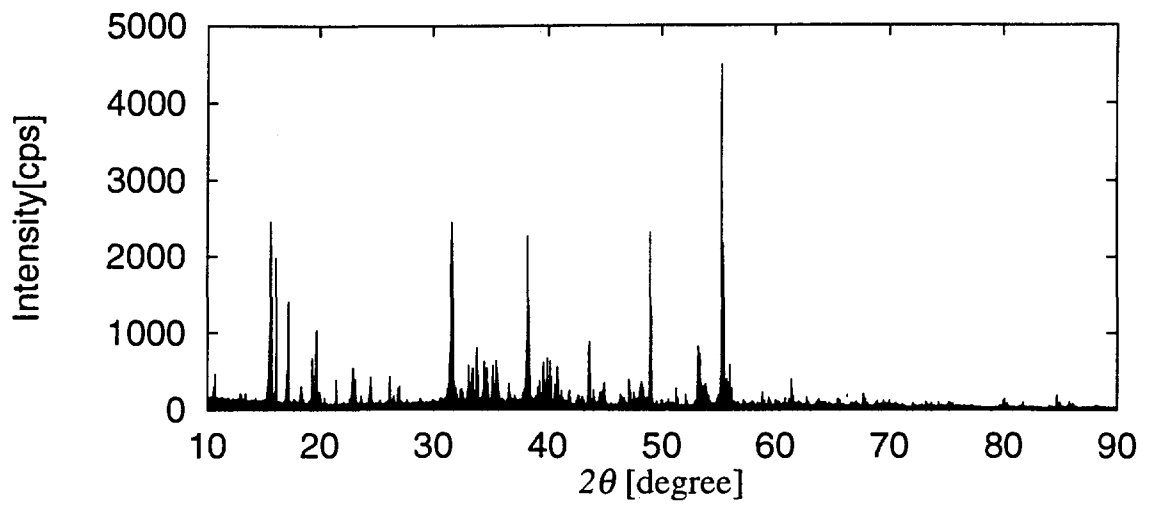


図 17: E3 の X 線回折結果

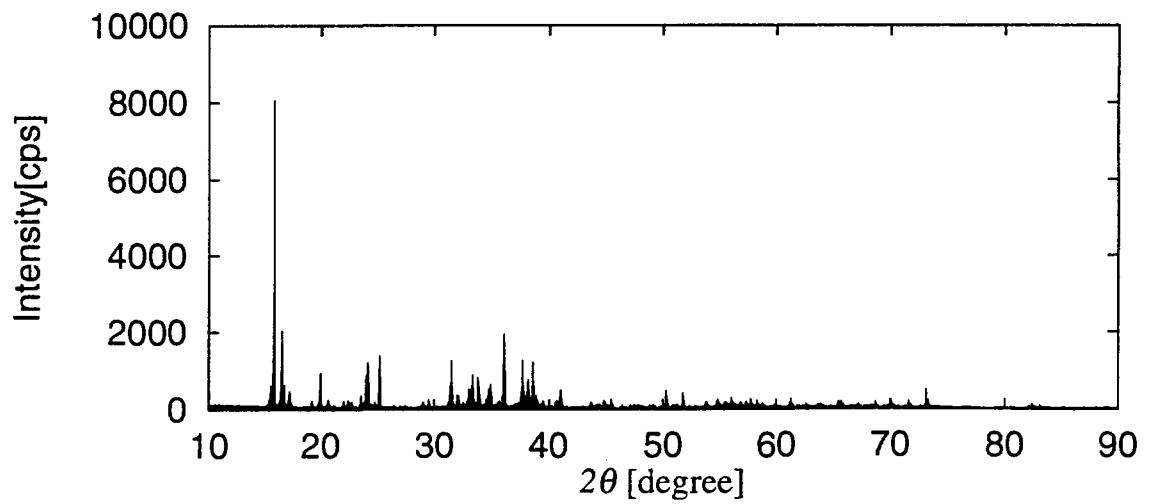


図 18: E4 の X 線回折結果

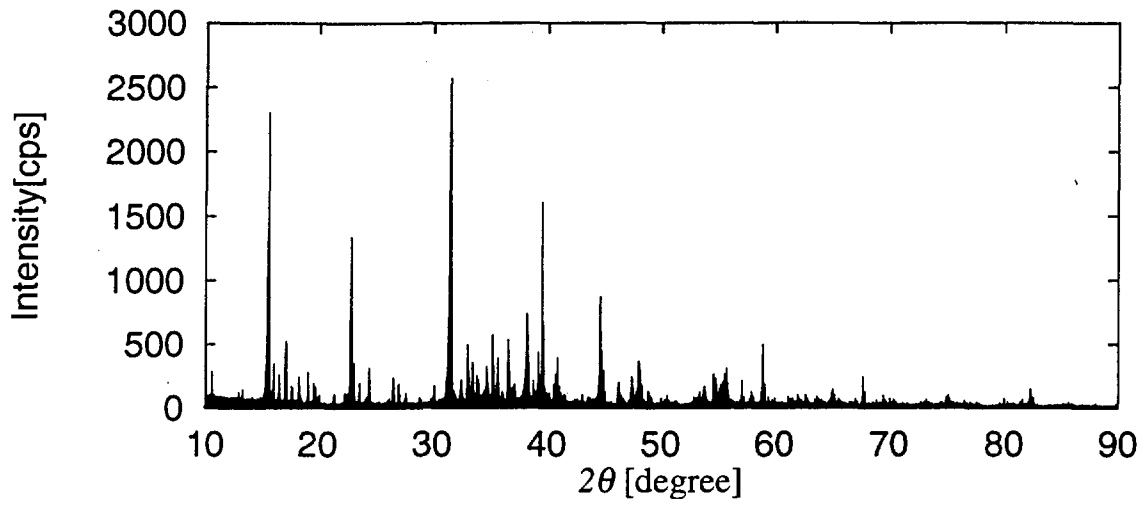


図 19: F1 の X 線回折結果

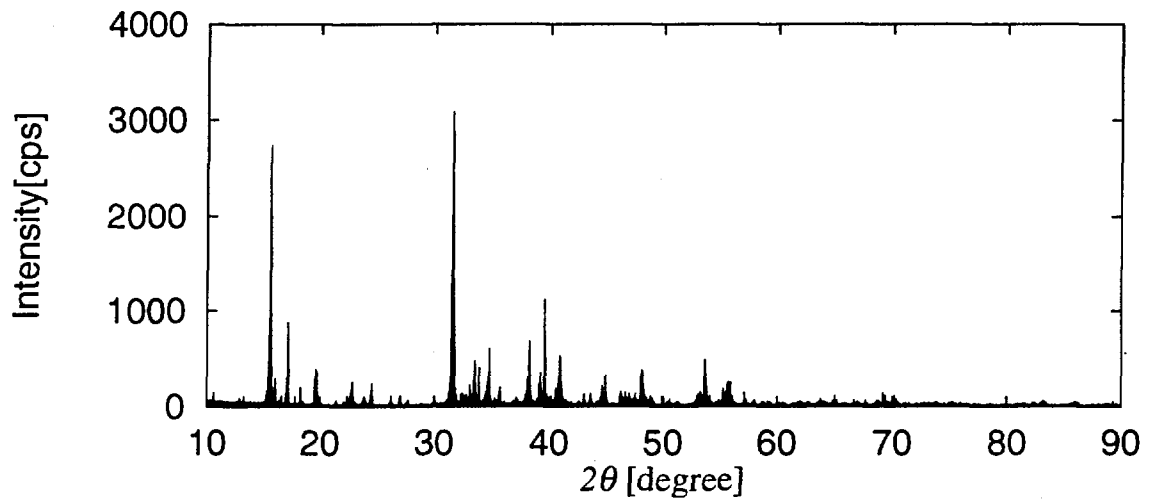


図 20: F2 の X 線回折結果

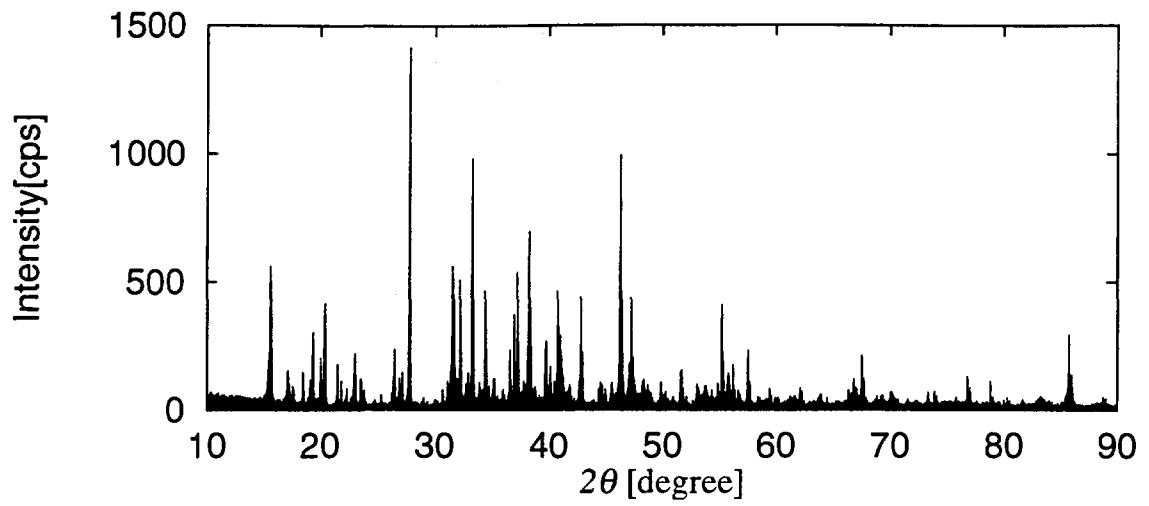


図 21: G1 の X 線回折結果

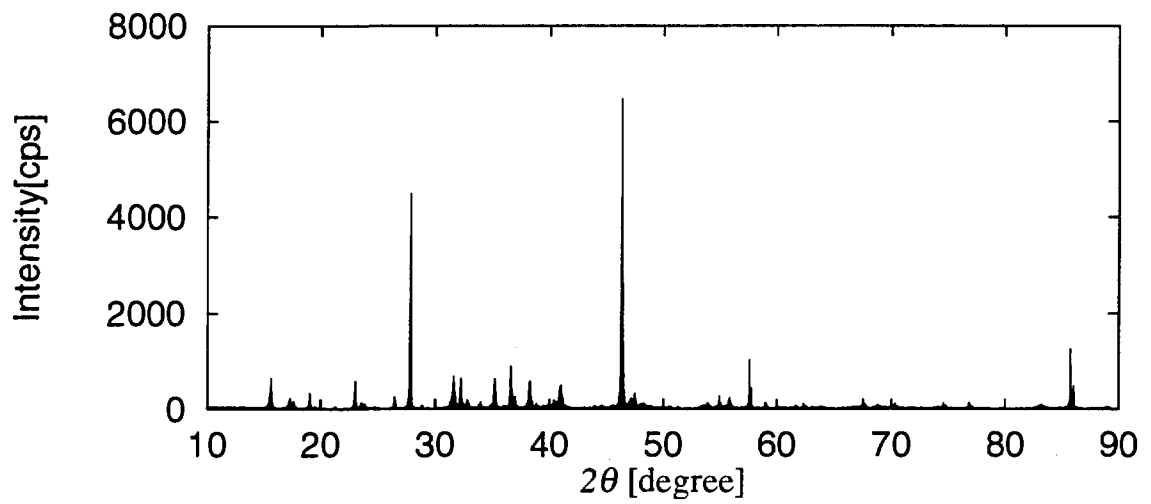


図 22: H1 の X 線回折結果

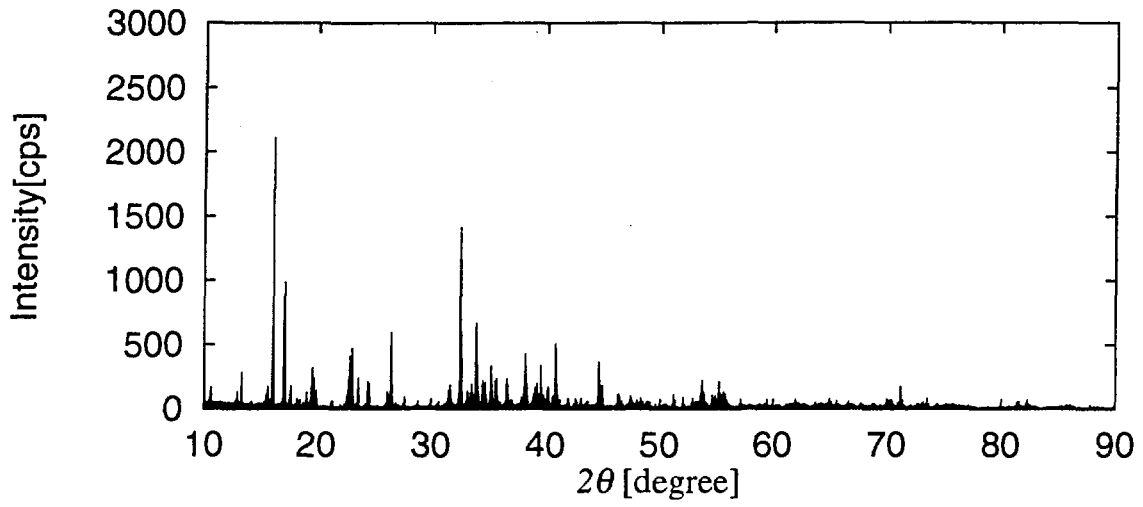


図 23: I1 の X 線回折結果

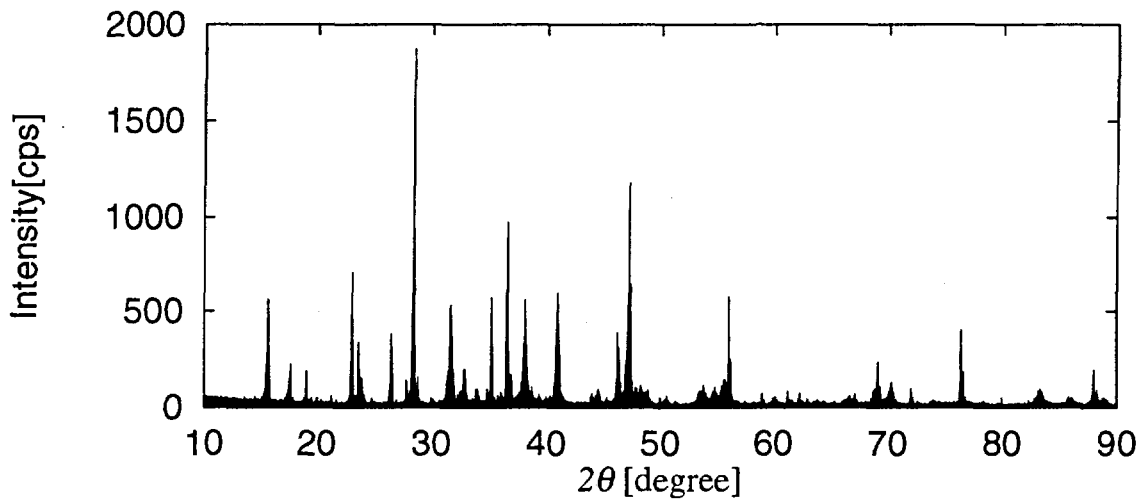


図 24: J1 で合成した試料の X 線回折結果 (X 線回折に十分量の試料を合成できなかったため、Si 粉末を添加している)

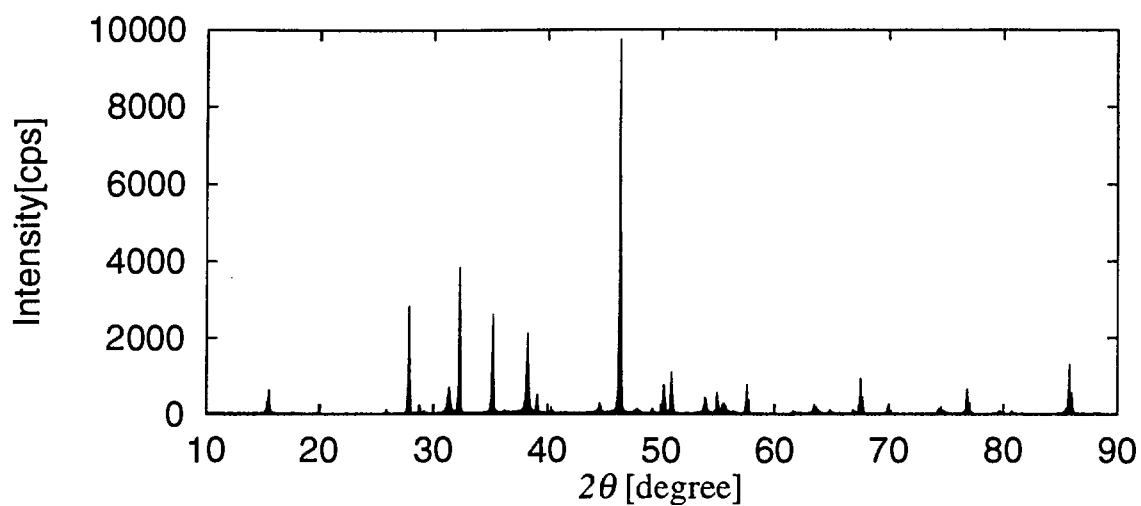


図 25: 第一時 Na_2O 試薬の X 線回折結果

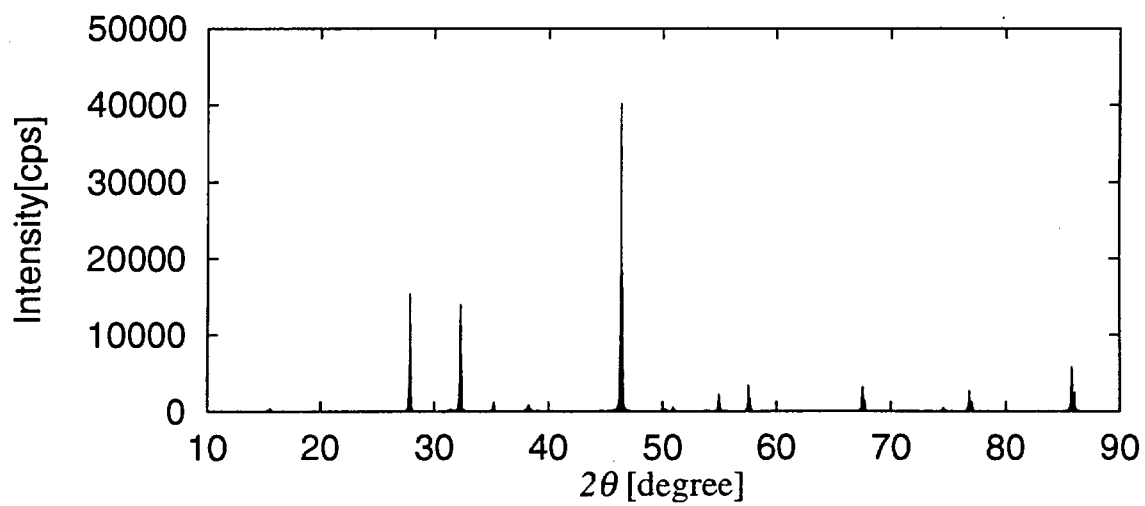


図 26: 第二時 Na_2O 試薬の X 線回折結果

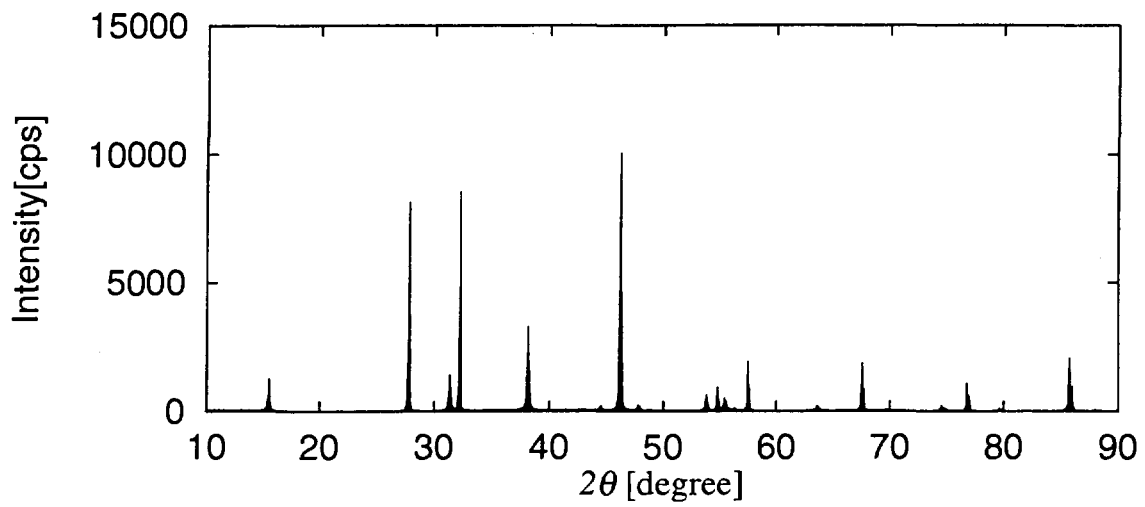


図 27: 高純度 Na₂O 試薬試作 1(PNC で作成) の X 線回折結果

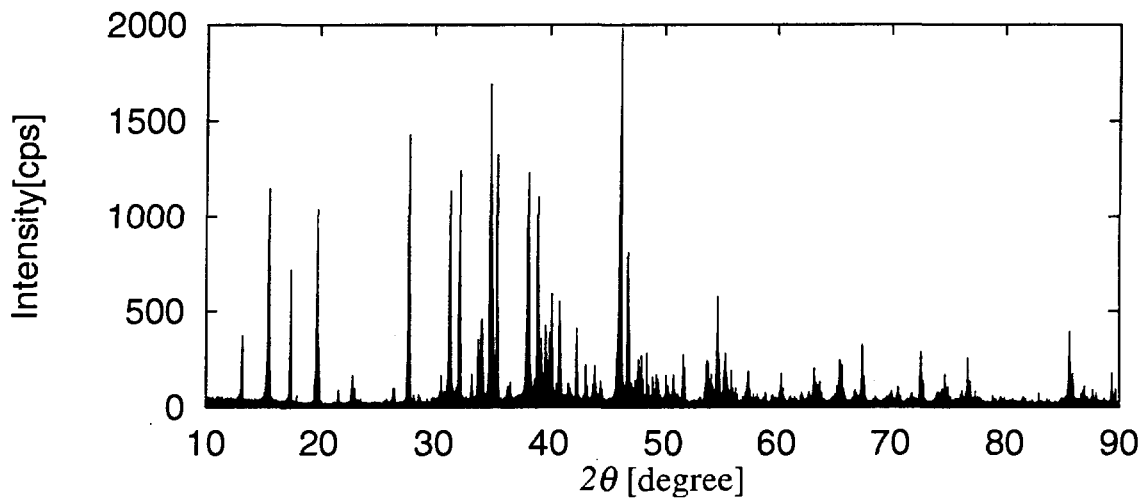


図 28: 高純度 Na₂O 試薬試作 2(東大で作成) の X 線回折結果

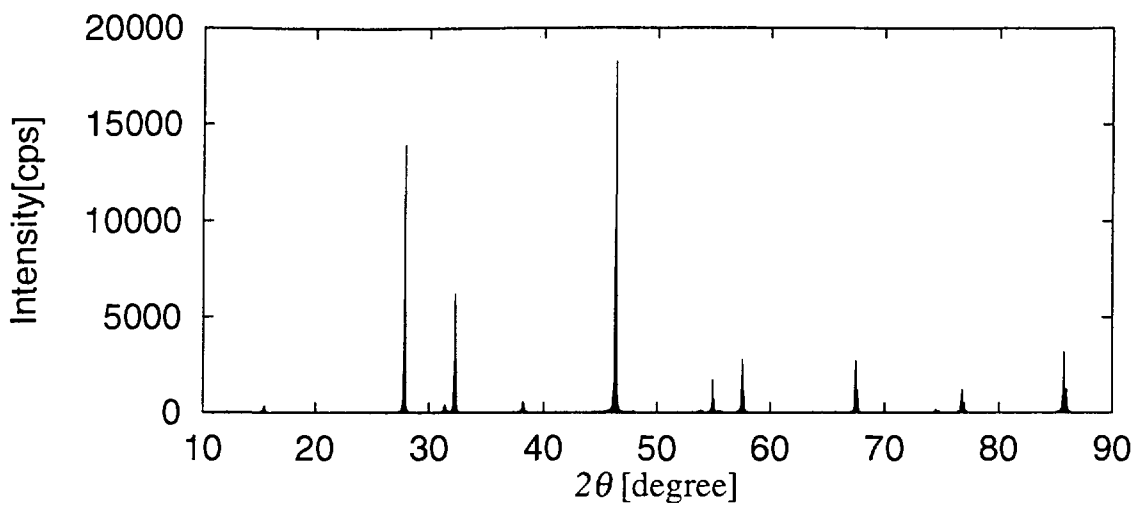


図 29: 高純度 Na_2O 試薬試作 3(PNC で作成) の X 線回折結果

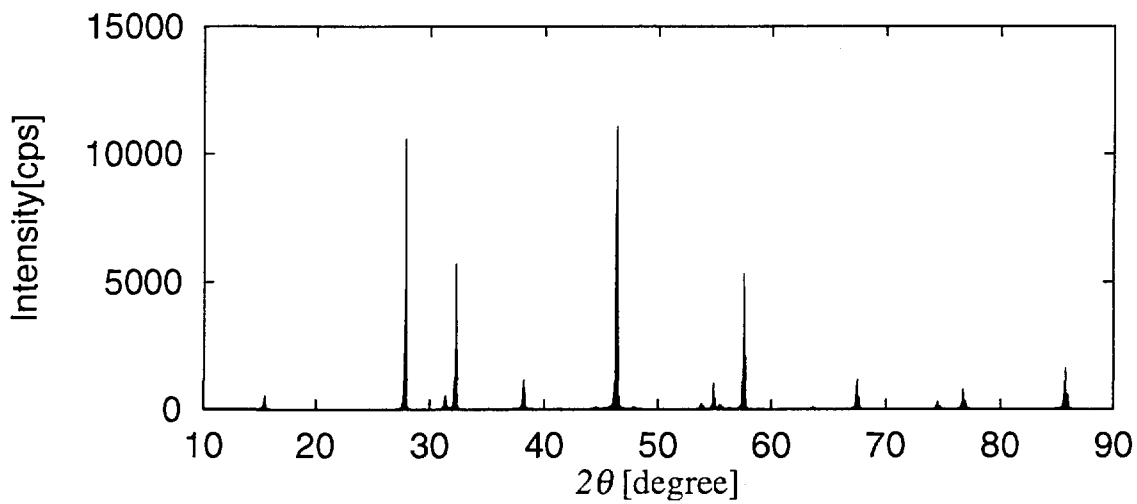


図 30: I1、J1 で用いた Na_2O 試薬 (PNC で作成) の X 線回折結果

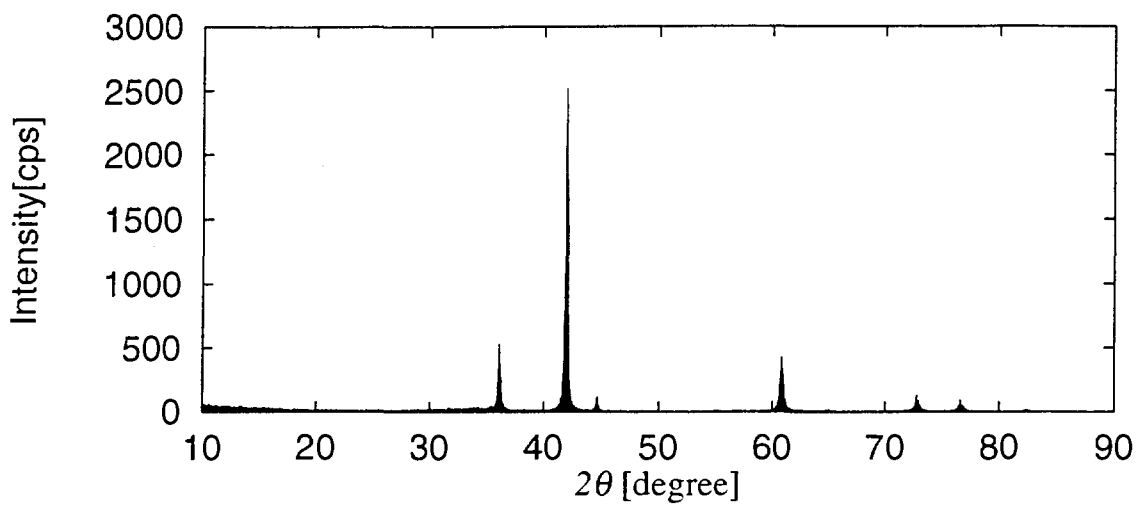


図 31: I1、J1 で用いた FeO 試薬の X 線回折結果

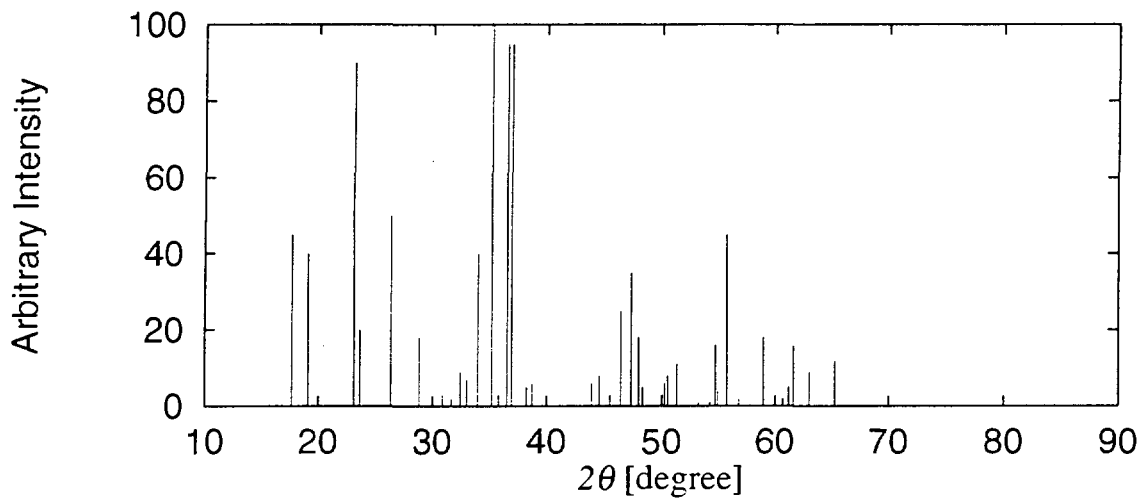


図 32: JCPDS カードでの Na₄FeO₃ の X 線回折パターン

参考文献

- [1] 伊藤和元. 日本原子力学会誌. Vol. 39. pp. 704-732. 1997.
- [2] G. W. Horsley. Corrosion of Iron by Oxygen-Contaminated Sodium. *Journal of The Iron and Steel Institute*, Vol. 182, pp. 43-48, 1956.
- [3] W. Dai, S. Seetharaman, and L. I. Staffansson. Phase-Relationships in the System Fe-Na-O. *Metallurgical Transactions B*, Vol. 15. pp. 319-327, 1984.
- [4] 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. 動力炉・核燃料開発事業団成果報告書 PNC TN9410 97-086, 1997.
- [5] R. Sridharan, T. Gnanasekaran, and C. K. Matews. Phase equilibrium studies in the Na-Fe-O System. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 191, pp. 9-13, 1993.