



ナトリウム化合物(Na_2O , Na_2O_2 および NaOH)の 擬3元系状態図の研究

1997年10月

30-06

R

動力炉・核燃料開発事業団

日本原子力研究所蔵書

大洗工学センター



3300267330

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, O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-machi, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-Ken 311-13, Japan.

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1997

ナトリウム化合物(Na_2O , Na_2O_2 および NaOH)の擬3元系状態図の研究

齊藤淳一*、天藤雅之**、青砥紀身***

要旨

一般に状態図はある温度での化合物の存在状態（固体、液体および固体+液体）を知るのによく使われている。主要なナトリウム化合物（ Na_2O , Na_2O_2 および NaOH ）による高速増殖炉(FBR)用構造材料の腐食挙動を理解するために、これら化合物の状態図を把握することはたいへん重要である。しかし、本研究で対象としている系では、これまで Na_2O - NaOH 系状態図が調べられているが、それ以外の擬2元系および擬3元系状態図の研究はない。

本研究ではそれらナトリウム化合物の存在状態を明らかにするために、擬2元系および擬3元系状態図の作成を試みた。示差走査熱量計（DSC）を用いて2成分および3成分系の一連の熱分析を行った。その結果、状態図を作成するのに有効な情報である液相線温度および3元共晶点を得られた。これらDSC測定結果に基づき、熱力学計算ソフトThermo-Calcの相互作用パラメータを最適化することにより正確な擬2元系および擬3元系 Na_2O - Na_2O_2 - NaOH 状態図を提示できた。

*大洗工学センター、基盤技術開発部、先進技術開発室

** 大洗工学センター、安全工学部、機器構造安全工学室（現在：新日本製鐵株式会社）

*** 大洗工学センター、安全工学部、機器構造安全工学室

Pseudo-ternary phase diagram in the Na_2O - Na_2O_2 - NaOH system

Jun-ichi Saito*, Masayuki Tendo**, Kazumi Aoto***

Abstract

Generally, the phase diagrams are always used to understand the present state of compounds at certain temperature. In order to understand the corrosion behavior of structural material for FBR by main sodium compounds (Na_2O , Na_2O_2 and NaOH), it is very important to comprehend the phase diagrams of their compounds. However, only Na_2O - NaOH pseudo-binary phase diagram had been investigated previously in this system. There is no study of other pseudo-binary or ternary phase diagrams in the Na_2O - Na_2O_2 - NaOH system.

In this study, in order to clarify the present states of their compounds at certain temperatures, the pseudo-binary and ternary phase diagrams in the Na_2O - Na_2O_2 - NaOH system were prepared. A series of thermal analyses with binary and ternary component system has been carried out using the differential scanning calorimetry (DSC). The liquidus temperature and ternary eutectic temperatures were confirmed by these measurements. The beneficial indications for constructing phase diagrams were obtained from these experiments. On the basis of these results, the interaction parameters between compounds which were utilized for the Thermo-Calc calculation were optimized. Thermo-Calc is one of thermodynamic calculation software. Consequently the accurate pseudo-binary and ternary phase diagrams were indicated using the optimized parameters.

*Frontier Technology Section, Advanced Technology Division, OEC, PNC.

**Structure Safety Engineering Section, Safety Engineering Division, OEC, PNC.

(Present Address : Nippon Steel Corporation)

***Structure Safety Engineering Section, Safety Engineering Division, OEC, PNC.

目 次

1. 緒 論	1
2. 方 法	
2.1. DSC測定方法	2
2.2. Thermo-Calc	2
2.2.1. 各化合物間の相互作用パラメータ	3
2.2.2. 擬3元系状態図の作成	3
3. 結 果	
3.1. DSC測定結果	4
3.2. Thermo-Calc	5
3.2.1. 各化合物間の相互作用パラメータ	5
3.2.2. 擬3元系状態図	5
4. 考 察	
4.1. DSC測定結果	7
4.2. 擬2元系および擬3元系状態図	9
5. 結 論	10
謝 辞	11
参考文献	12

Figures and Tables

- Fig. 1-1 Phase diagram of NaOH-Na₂O system¹⁾.
- Fig. 1-2 Phase diagram of Na-O binary system²⁾.
- Fig. 2-1 Schematic draw of differential scanning calorimetry (DSC).
- Fig. 2-2 Contents of specimens used for DSC measurement.
- Fig. 2-3 Structure of module for Thermo-Calc.
- Fig. 3-1 DSC curve of specimen No.12.
- Fig. 3-2 DSC curve of specimen No.12. (heating)
- Fig. 3-3 DSC curve of specimen No.12. (cooling)
- Fig. 3-4 Results of DSC measurement on NaOH-Na₂O phase diagram.
- Fig. 3-5 Results of DSC measurement on NaOH-Na₂O₂ phase diagram.
- Fig. 3-6 Results of DSC measurement on Na₂O-Na₂O₂ phase diagram.
- Fig. 3-7 Calculated NaOH-Na₂O phase diagram using DSC measuring results.
- Fig. 3-8 Calculated NaOH-Na₂O₂ phase diagram using DSC measuring results.
- Fig. 3-9 Pseudo-ternary phase diagram of NaOH-Na₂O-Na₂O₂ system at 400°C.
- Fig. 3-10 Pseudo-ternary phase diagram of NaOH-Na₂O-Na₂O₂ system at 500°C.
- Fig. 3-11 Pseudo-ternary phase diagram of NaOH-Na₂O-Na₂O₂ system at 600°C.
- Fig. 3-12 Pseudo-ternary phase diagram of NaOH-Na₂O-Na₂O₂ system at 700°C.
- Fig. 3-13 Pseudo-ternary phase diagram of NaOH-Na₂O-Na₂O₂ system at 800°C.
- Fig. 3-14 Iso-liquidus temperature in pseudo-ternary phase diagram.
- Fig. 3-15 Pseudo-ternary phase diagram of NaOH-Na₂O-Na₂O₂ system

Table 2-1 Purity of raw materials.

Table 2-2 Target contents of specimens used for DSC measurement.

Table 2-3 Weight and corrected mol fraction of specimens used for DSC measurement.

Table 2-4 Temperature of phase transformation and latent heat.

1. 緒 言

ナトリウムが大気中で燃焼することにより、主にナトリウム酸化物 (Na_2O , Na_2O_2) また、大気中の湿分の存在により主に2次反応生成物としてナトリウム水酸化物 (NaOH) 等の燃焼生成物ができる。それらナトリウム化合物による構造材料の腐食速度はその成分比や存在状態に大きく依存する。例えば、燃焼生成物中のナトリウム水酸化物量比やそれら化合物が固体であるか液体であるかで材料の腐食速度が著しく異なる。したがって、これらナトリウム化合物による構造材料の腐食を考えるうえで、ある温度でそれら化合物の量比や存在状態 (固体、液体または固体+液体) を知ることは大変重要である。

金属や化合物のある温度での存在状態を知るために、状態図は最もよく利用されている。ナトリウム化合物の2成分系状態図を調べてみると、 Na_2O - NaOH 状態図はR.Bouazizら¹⁾によって実験的に求められている。その状態図をFig. 1-1に示す。 Na_2O - Na_2O_2 状態図はFig. 1-2に示すようにMassalski²⁾によってNa-O 2元系状態図中に示されているが、破線で描かれており不明確である。 Na_2O_2 - NaOH 状態図については、これまで全く報告がない。さらに、これらナトリウム化合物を極とした、擬3元系状態図もこれまで全く報告がない。以上のように、ナトリウム化合物のある温度での存在状態を知るためのデータが不十分なのが現状である。

本研究ではある温度でのナトリウム化合物 (Na_2O , Na_2O_2 および NaOH) の存在状態を明確に知るため、擬2元系および擬3元系状態図を作成することを目的とした。具体的には示差走査熱量計を用いて2成分および3成分化合物の混合物の液相線温度および相転移点を測定した。その結果を基にB.Sundmanら³⁾によって開発された熱力学計算ソフト (Thermo-Calc) の相互作用パラメータの最適化を行い、より正確な擬2元系および擬3元系 Na_2O - Na_2O_2 - NaOH 計算状態図を作成することができた。

2. 方法

2.1. DSC測定方法

Na₂O, Na₂O₂ および NaOHの2成分および3成分混合物の液相線温度、相転移温度の実験データは少ない。本研究では、これら化合物の混合物の熱力学データ（液相線温度、相転移温度）を示差走査熱量計（Differential Scanning Calorimetry、以下、DSCと記す）により測定した。DSCは物質内の転移、融解、反応の吸発熱を計測する熱分析技法の一つである。この分析技法については詳しい解説^{4, 5)}があるので、そちらを参考にさせていただき、ここでは簡単に説明する。

Fig. 2-1にはDSC測定装置の簡単な模式図を示す。分析試料側(s)と標準試料側(r)の加熱部（ヒーター）が独立に作動し、定速加熱の過程で両者に吸熱または発熱による温度差が生じると、どちらかの熱流の増加または抑制機構が自動的にはたらき、この温度差を打ち消す。この熱流速度差 Δq ($= q_s - q_r$) が昇温および降温時間に対して記録され、ピークとしてチャートに記録される。DSC測定は示差熱分析（DTA）よりも定量性が高く、時間を横軸として縦軸に示される熱流速度差 Δq は通常試料の発吸熱速度そのものを示している。

測定に用いた各化合物の純度をTable 2-1 に示す。Na₂Oは純度は低く、12% Na₂O₂, 1.37% Na₂CO₃ が含まれている。実験に用いた化合物は現在入手可能な最高純度のものを使用した。本測定に用いたDSCはセイコー電子工業社製（DSC-220型）で測定条件は、温度範囲：35～740～100℃、昇温、降温速度：10℃/min、測定雰囲気：アルゴンガス(40ml/min)である。通常、測定は試料をアルミニウムの容器に入れて行うが、試料のナトリウム化合物と容器のアルミニウムの反応が考えられるため、本測定では銀の容器を用いた。実験に用いた化合物の目標混合比と試験体重量をTable 2-2～3とFig. 2-2に示す。Fig. 2-2中の○は試料の目標組成位置で、●は実際の重量や化合物の純度などにより補正した試験体の組成位置を示す。試験体重量は全体で10mg程度である。参考のため、Table 2-4には各化合物の相転移温度と潜熱を示す。ここで、注意することとしてNaOHは固体⇌液体の潜熱よりも、α相⇌β相の潜熱の方が大きい点である。DSC測定では潜熱の大きい方がピークが大きく検出されるため、NaOHを含む混合体では液相線温度（初晶出温度）よりも変態点の方がピークが大きく現われる。

2.2. Thermo-Calc

Thermo-Calcは1981年にスウェーデンの王立工科大学において開発された熱力学計

算ソフトである。Thermo-Calcの内容については詳細な解説^{3, 6)}があるので、そちらを参考にさせていただきたい。本研究ではThermo-Calcの内、POLY-3とPARROTモジュールを用いている。POLY-3モジュールは平衡計算を行うために用意されたモジュールで、考えられるすべての熱力学的な平衡計算が可能である。PARROTモジュールはデータベースからの熱力学パラメータと実験から得られた熱力学パラメータの両方で平衡状態図を作成し、両者の差が許容値まで入るように相互作用パラメータ等を変化させて計算をやり直すモジュールである。つまり、相互作用パラメータの最適化を行うモジュールである。

2.2.1. 各化合物間の相互作用パラメータ

擬2元系および擬3元系状態図の作成とそれに使用する相互作用パラメータの決め方について説明する。DSC測定によって得られた2成分間の液相線温度および共晶温度をThermo-Calc内のPOPファイルに入力し、PARROTモジュールにて化合物間の相互作用パラメータの最適化を行った。実験の結果とのフィッティング精度を上げるために、温度に対して1次関数 ($V_1 + V_2 \times T$) として係数 (V_1, V_2) を最小二乗法で求めた。

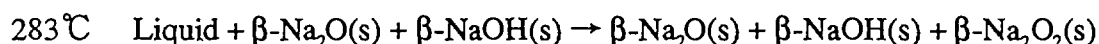
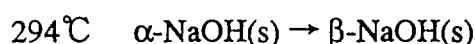
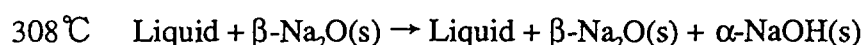
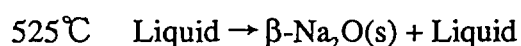
2.2.2. 擬3元系状態図の作成

前節で得られた各化合物間の相互作用パラメータを使用し、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}_2-\text{NaOH}$ の擬3元系平衡状態図を作成した。計算結果は400℃～800℃の100℃毎の等温断面図を表示し、DSC測定結果と比較した。

3. 結果

3.1. DSC測定結果

DSC測定結果の一例として試料No.12の結果をFig. 3-1～3に示す。Fig. 3-1は昇温および降温時の測定結果をFig. 3-2およびFig. 3-3には昇温および降温時の結果を別々にそれぞれ示す。昇温時には混合した試料の不均一性などが考えられるため、試料がすべて熔融したあとの降温時のピークを測定点とした。Fig. 3-1中には混合物の液相線温度（初晶出温度）、共晶点、変態点を矢印で示す。降温過程で525℃付近に小さなピークがあるが、これは凝固点（液相→ α - Na_2O +液相）であると考えられる。また、308℃、294℃および283℃にピークがある。これまでの報告によると Na_2O - NaOH 系の2元共晶点は309℃である。また、 NaOH の α ↔ β 相変態点は293℃である。このことから、308℃のピークは2元共晶点で294℃のピークは NaOH の α ↔ β 相変態点であると考えられる。さらに、3つのピークの内294℃のピークが最も大きい。前述したように、 NaOH の α ↔ β 相変態の潜熱は共晶反応のそれに比べて大きいので、294℃のピークは NaOH の α ↔ β 変態を示していると思われる。そのため、それより高温側の308℃のピークは共晶反応（ α - Na_2O +液相→ α - Na_2O + β - NaOH ）のピークと考えられる。さらに、283℃のピークはおそらく3元共晶点と思われる。考察でも述べるが、 Na_2O の試料中には不純物として Na_2O_2 が若干含まれている。そのため実質3成分で測定を行っており3元共晶点が検出されたと思われる。本試料の測定結果のピーク温度と反応は以下に示すとおりである。



各試験体のDSC測定結果（降温時のピーク温度のみ）をまとめてTable 3-1に示す。これらの測定結果より、共晶点および各物質（固体）の相転移に対応する複数のピークが降温中に現われた。前述のように、より鋭いピークは相転移によるものと考えられる。液相線温度では熱量変化が小さいため、ピークとして現われても小さいか、あるいはベースラインの傾きが変化する程度にしか現われない場合が多かった。したがって、液相線温度としての精度は不十分である可能性があるが、以後の計算状態図作成用の入力データとして採用した。

Fig. 3-4～6に相互作用パラメータを仮に固定して作成した擬2元系状態図上にDSC測定結果のピーク温度を示す。図中のLは計算状態図作成のために使用した相

相互作用パラメータの値を示す。Fig. 3-4の Na_2O - NaOH 系およびFig. 3-5の Na_2O_2 - NaOH 系の測定値は概ね一致しているが、 Na_2O - NaOH 系の液相線温度は若干低い値が得られている (No. 8, 12)。計算状態図上では共晶温度が NaOH の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相転移温度より低く現われているが、DSC測定結果では共晶温度が 313°C 近傍であり、 NaOH の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相転移温度の 294°C より高くなっている。この明らかな違いは計算状態図作成時に使用した相互作用パラメータに問題があるためであり、後述するように実験結果を用いて、相互作用パラメータを最適化することにより、より正確な状態図が得られる。Fig. 3-6の Na_2O - Na_2O_2 擬二元系では共晶点は正確に得られているものの、液相線温度は明確に得られなかった。また、 NaOH の相転移に対応すると考えられるピークがわずかに現われていた。

3.2. Thermo-Calc

3.2.1 各化合物間の相互作用パラメータ

今回得られたDSC測定結果 (液相線温度、共晶温度) をThermo-Calc内のPOPファイルに入力し、PARROTモジュールにて Na_2O - NaOH 系および Na_2O_2 - NaOH 系の相互作用パラメータ (V1およびV2) を算出した。 Na_2O - Na_2O_2 系についてはデータ点数が少ないこと、吸湿 (NaOH) の影響が見られることから相互作用パラメータの計算は実施しなかった。

計算された相互作用パラメータを基に作成した Na_2O - NaOH 系および Na_2O_2 - NaOH 擬二元系状態図をFig. 3-7およびFig. 3-8に示す。図中に示したV1, V2は計算された相互作用パラメータの値を示す。POPファイルを用いて、相互作用パラメータの最適化をはかることにより、より正確な状態図が得られた。Fig. 3-7の Na_2O - NaOH 擬二元系状態図をFig. 1-1のR. Bonazizらの状態図と比べると共晶温度と NaOH の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相転移温度は一致していた。しかしながら、各組成では液相線温度が低下しているため、共晶組成が高 NaOH 側に移動していた。Fig. 3-8の Na_2O_2 - NaOH 系状態図では、高 NaOH 側で液相線温度のデータに信頼性が欠けるがPOPファイルから得られた相互作用パラメータを用いることにより、より正確な計算状態図が得られた。この結果より、共晶組成は NaOH 95mol%近傍であることがわかった。また、計算状態図中の共晶温度、 NaOH の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相転移温度とも実験結果とよく一致している。

3.2.2. 擬三元系状態図

計算状態図 ($400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の等温断面図) を作成した結果をFig. 3-9~Fig. 3-13に示す。 Na_2O - Na_2O_2 系については、Fig. 3-6の作成時の相互作用パラメータ (定数:

固定)をそのまま使用した。

Fig. 3-9の400℃の状態図ではNaOH近傍は液体のみの領域になっていることがわかる。つまり、NaOHが過剰の場合は400℃という温度でも熔融体だけの状態になることがわかる。それ以外の領域では Na_2O , Na_2O_2 の両方または、いずれかが液体より晶出しており、固体と液体の混ざった2相状態になっている。特に Na_2O - Na_2O_2 サイトは固体 Na_2O と Na_2O_2 と液体の3相が共存している。Fig. 3-10に示す500℃の状態図では前述の熔融領域がさらに広がっていることがわかる。特に Na_2O より融点の低い Na_2O_2 側に大きく広がっていることがわかる。さらに、Fig. 3-11の600℃の状態図では Na_2O - Na_2O_2 サイトにも熔融体のみ領域が現われ、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}_2+$ 液体の3相共存領域がなくなっている。さらに、高温の700℃の状態図をFig. 3-12に示す。この図から、ほとんどが液体領域で Na_2O サイトにのみ固体 $\text{Na}_2\text{O}+$ 液体の領域が存在していることがわかる。800℃での状態図をFig. 3-13に示すが、 Na_2O 固体が存在する領域がさらに狭くなっていることがわかる。このことから、800℃まで混合物の温度が上昇した場合、ほとんどの組成域で熔融状態になると考えられる。

Fig. 3-14には擬3元系状態図中に計算により得られた等液相線温度と共晶線を示す。また、図中の黒丸と数値はDSC測定により得られた各組成での融点である。この図から、計算結果と実験には誤差はあるものの概ね一致していることがわかる。共晶線は Na_2O - Na_2O_2 側からNaOHサイトに向かって下がっていることがわかる。また、参考に擬3元系状態図の立体図をFig. 3-15に示す。

4. 考 察

4.1. DSC測定結果

1) 昇温時のピークについて

DSC測定結果から、昇温時のほとんどの試料で90℃近傍で小さな吸熱ピークが現われている。この原因として水和物の分解が考えられる。測定前に試料の各成分を大気中で小さく粉碎、秤量、混合等を行っている。その際に試料の吸湿性が高いため大気中の湿分を吸収し、水和物を生成する可能性がある。この水和物は $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等が考えられる。これら生成された一部の水和物が加熱中に分解するため、吸熱ピークが出ると考えられる。水和物が分解する温度は水和物により異なるが、100℃近傍であると思われる。このように、試料は粉碎および混合時あるいは秤量・取扱時に若干吸湿していると推測される。

また、吸湿した H_2O と Na_2O , Na_2O_2 が反応し NaOH に変化している可能性もある。このことから、測定した試料の実際の組成はやや NaOH が多くなっている（液相領域が広く現われている）ことが推測される。実際に、すべての試料で300℃近傍でピークが出ており、これは NaOH の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態に起因するものと思われる。No.28, 29の試料は Na_2O と Na_2O_2 だけの NaOH を含まない成分であるが、他の試料と同様に300℃近傍でピークが検出された。そのため、 Na_2O , Na_2O_2 のいずれの試料とも吸湿し、 H_2O と反応し若干 NaOH に変化している可能性が考えられる。

NaOH の多く含まれた試料のNo.1, 5, 7, 8, 9, 10, 11では NaOH の融点が検出された。 NaOH の多く含まれた試料でもピークが検出されない場合もあったが、 NaOH を70mol%以上含むほとんどの試料ではピークが検出された。

No.14, 22, 25, 26, 27, 28, 29の試料では512℃近傍に Na_2O_2 の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態点のピークが現われていた。試料の成分から Na_2O_2 の多く含まれた試料について検出されていることがわかる。また、そのうちNo.14, 29については675℃で Na_2O_2 の融点のピークも現われていた。No.1の試料については融点のピークのみ現われていた。これは、 Na_2O 中に不純物として含まれている Na_2O_2 のピークであると考えられる。

No.14, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 28, 29の試料では、昇温時に180℃近傍で小さなピークが明らかに検出された。このピークが何に起因するものであるかは不明であるが、これらの試料には Na_2O_2 が多く含まれていることから、 Na_2O_2 またはその反応物に起因するピークと考えられる。これについては今後、検討する必要がある。

2) 降温時のピークについて

降温時の液相線温度に相当する鋭いピークが検出された試料は少ない。試料に

よってはベースラインの傾きが変化する程度のものもある。これは、化合物の潜熱に依存すると思われる。Na₂Oの潜熱はTable 2-4に示すように相変態の潜熱に比べ大きい、NaOHの潜熱は相変態のそれよりも小さいため、鋭いピークとなって検出されないと思われる。特にNaOHを多く含む試料についてはその傾向が顕著である。また、高Na₂O₂成分の試料でも明確な凝固点のピークが得られなかった。この原因については不明である。

さらに、すべての試料において、290℃近傍と270～280℃の範囲内にピークが検出された。これらのうち、270～280℃の間のピークは3元共晶点のピークと考えられる。3元共晶点は2元共晶点よりも低いため、この温度域にあることが予想される。それぞれの2元共晶点はNa₂O-NaOH系309℃、Na₂O₂-Na₂O系562℃、Na₂O₂-NaOH系約313℃である。Na₂O₂-NaOH系、Na₂O₂-Na₂O系の試料を除いては不純物の影響によって厳密には3成分系になっている。さらに、Na₂O₂-Na₂O系でも試料の吸湿により若干のNaOHが含まれている可能性がある。以上のことから、このピークは3元共晶点であると考えられる。ただし、これら3つの化合物による3元共晶点についての、これまでの報告はないため確認することはできない。290℃近傍にもピークが検出されているが、これはNaOHのα→β変態点(293℃)とよく一致している。そのため、このピークはNaOHの変態点の可能性はある。しかしながら、試料の成分によっては、NaOHのα→β変態点が現われない試料もある。このNaOHの変態点が現われる可能性のある試料は混合成分からNo. 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 11, 12, 14, 20, 27であり、それらの試料のピーク温度は292～294℃の範囲でたいへんよく一致している。それ以外の試料でも290℃近傍にピークが検出されているが、293℃より低い285℃前後のピークもあり、これらの試料のピークは必ずしもNaOHの変態点とはいえない。この点については、今後調査する必要があると思われる。

以上のDSC測定の結果から、降温時の液相線温度(初晶出温度)や2元および3元共晶点を検出された。3元共晶点については、これまでに報告がなく新たな知見である。また、一部の試料において吸発熱のピークに相当する反応が不明なものもあった。しかしながら、それぞれの試験時における試料セット時やDSC測定環境の微妙な違いを考慮すると概ね良好な測定結果が得られている。今後、さらに正確なデータを得るためには試料準備環境の制御を考慮した、TG-DSCやTG-DTAでの測定実験が必要であると思われる。

4.2. 擬2元系および3元系状態図

前述のDSC測定結果を基にThermo-Calcにより作成した Na_2O - NaOH 、 Na_2O_2 - NaOH 擬2元系状態図をFig. 3-7, 3-8に示す。PARROTモジュールを使用し、各系の相互作用パラメータを最適化することにより、より実験結果と一致した状態図を作成することができた。これまでに報告されている Na_2O - NaOH 擬2元系状態図と比較すると、本研究により得られた状態図は全組成域にわたって液相線温度が低温側にシフトしている。試料組成にも依存するが、大きいところで約 150°C 低下していた。また、共晶組成が高 NaOH 側に移動していた。 Na_2O_2 - NaOH 擬2元系状態図はこれまで報告がなく、本研究により新たに得られた。 Na_2O - NaOH 系状態図に非常によく似た共晶系状態図である。本状態図作成には実験により得られたデータを使用しているため、液相線温度等は実験結果に依存する。本実験では試料の吸湿等により組成が目標よりもずれていることが予想される。特に吸湿により高 NaOH 側にずれることが十分に考えられる。 NaOH 量の増加は液相線温度が低下する方向である。そのため、本計算により得られた状態図も液相線温度が低めに作成されている可能性がある。

Na_2O - Na_2O_2 - NaOH 擬3元系状態図については、これまで報告はなく本研究において初めて求められた。本状態図もDSC測定結果を利用しているため、擬2元系状態図と同様に液相線温度が低めに作成されている可能性がある。つまり、液体だけの領域が等温断面図上で広がっていることが考えられる。しかしながら、本研究で得られた擬2元系および擬3元系状態図は、現在のところ最も信頼性の高いデータであるといえる。

5. 結 言

ナトリウム化合物 (Na_2O , Na_2O_2 および NaOH) による構造材料の腐食を考えるうえで、ある温度でそれら化合物の量比や存在状態 (固体、液体または固体+液体) を知ることは大変重要である。

これまでに、ナトリウム化合物の擬2元系および擬3元系状態図は十分に整理されていない。本研究ではある温度でのナトリウム化合物の存在状態を明確に知るため、擬2元系および擬3元系状態図を作成することを目的とした。示差走査熱量計を用いて2成分および3成分化合物の混合物の液相線温度および相転移点を測定した。その結果を基に熱力学計算ソフト (Thermo-Calc) を利用して計算状態図を作成した。その結果、DSC測定では液相線温度や3元共晶点など、これまでにない新たな有効なデータが得られた。さらに、それらのデータを基に相互作用パラメータを最適化することにより正確な Na_2O_2 - NaOH 擬2元系状態図と Na_2O - Na_2O_2 - NaOH 擬3元系状態図を作成することができた。

謝 辞

本研究におけるナトリウム化合物のDSC測定に関して御尽力頂いた株式会社分析センターに感謝致します。

参考文献

- 1) R.Bouaziz, G.Papin and A.P.Rollet, " L'oxyde de sodium et le system banairé : oxyde-hydroxyde de sodium", C.R.Acad., Ser. C, 262 (1966), 1051.
- 2) B.Massalski, "Binary Alloy Phase diagram, Second Edition", ASM, 3 (1990), 2718.
- 3) B.Sundman, B.Jansson and A.-O.Andersson: CALPHAD, 9 (1985), 153.
- 4) 実験化学講座 4、熱・圧力、日本化学会編、丸善 (1992), 77.
- 5) 新熱分析の基礎と応用、日本熱測定学会編、(株)ライズ社 (1989), 10.
- 6) 大谷博司、金属学会セミナー・材料開発・設計における状態図の基礎と応用、日本金属学会、丸善 (1994), 115.

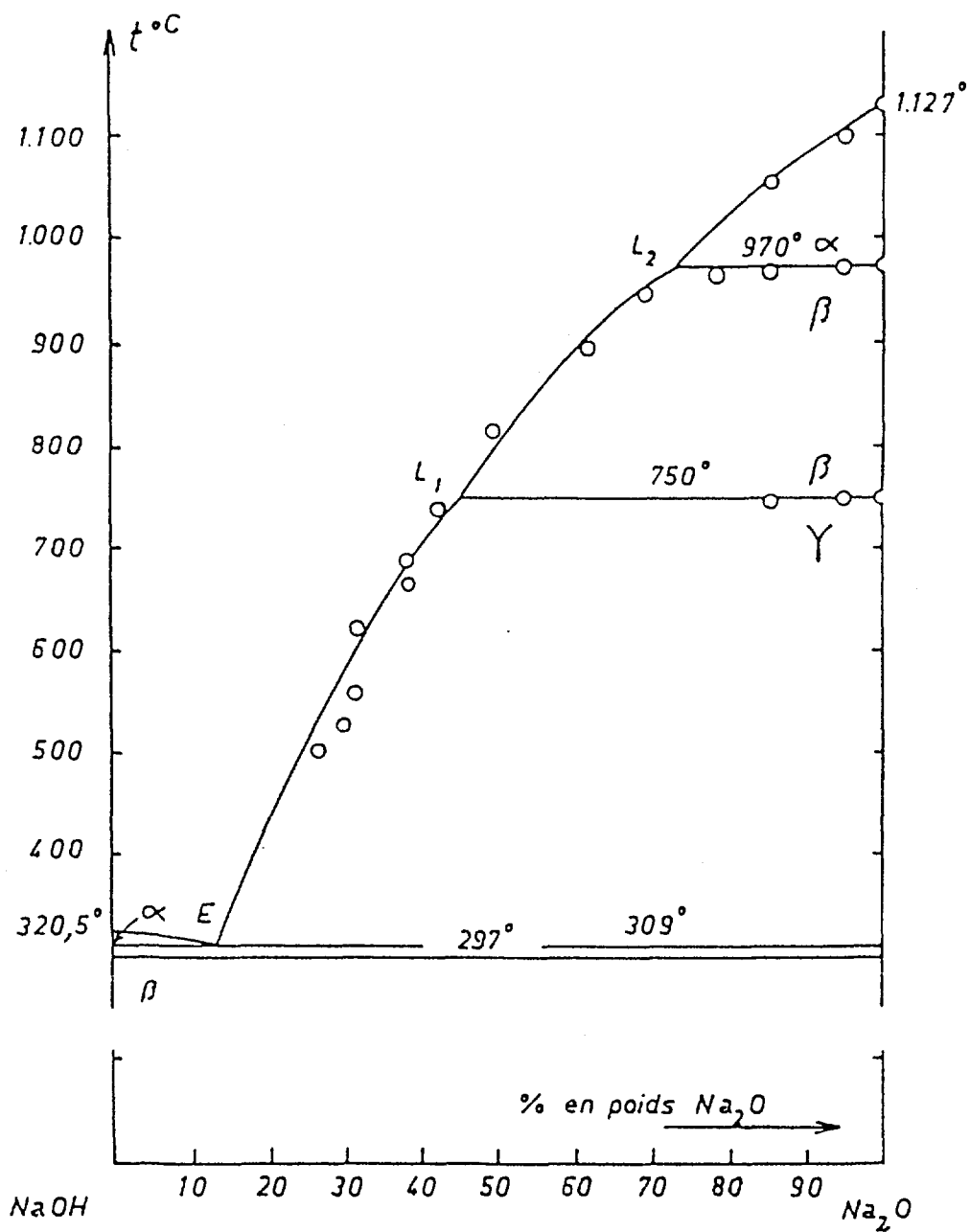


Fig. 1-1 Phase diagram of NaOH-Na₂O system¹⁾.

Na-O

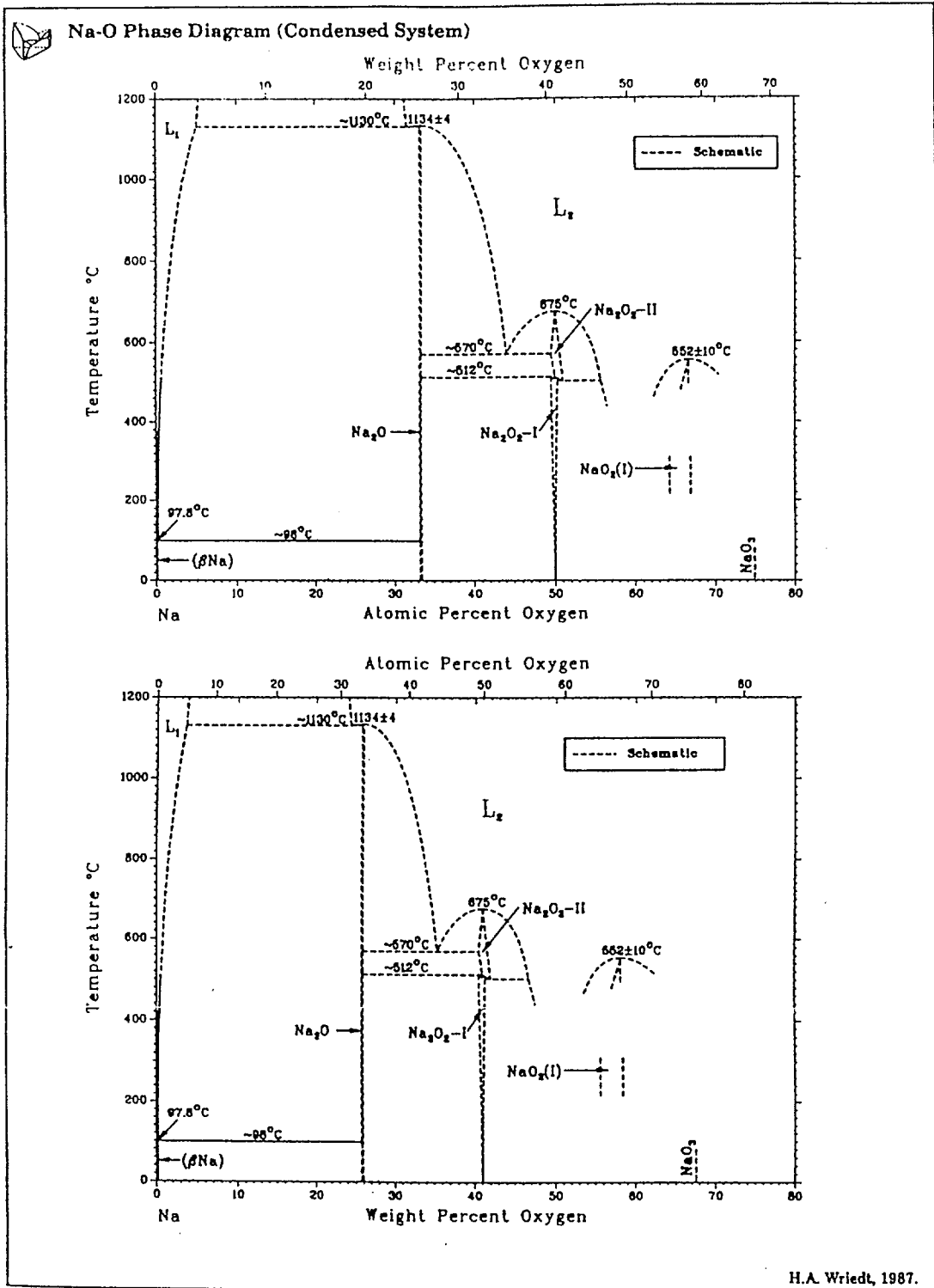


Fig. 1-2 Phase diagram of Na-O binary system²⁾.

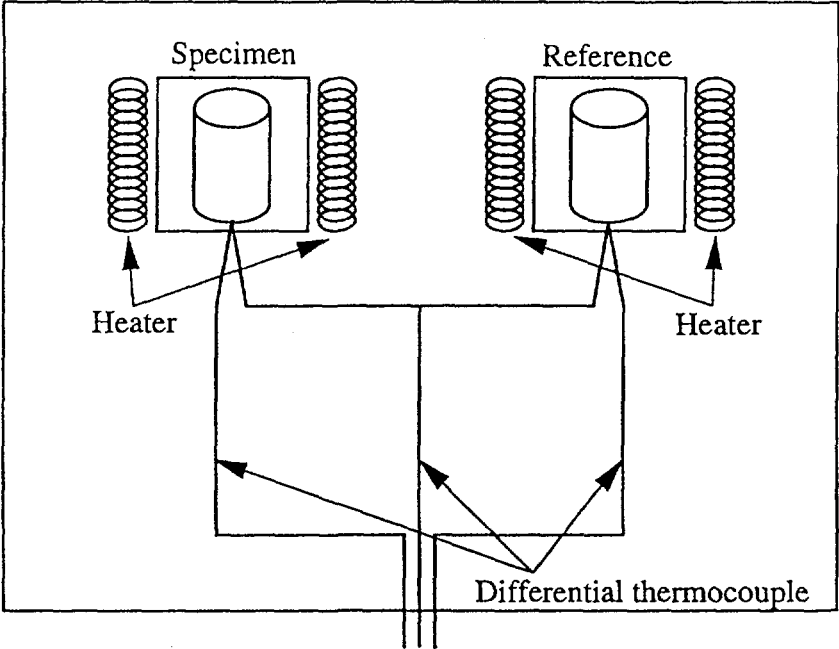


Fig. 2-1 Schematic draw of differential scanning Calorimetry (DSC).

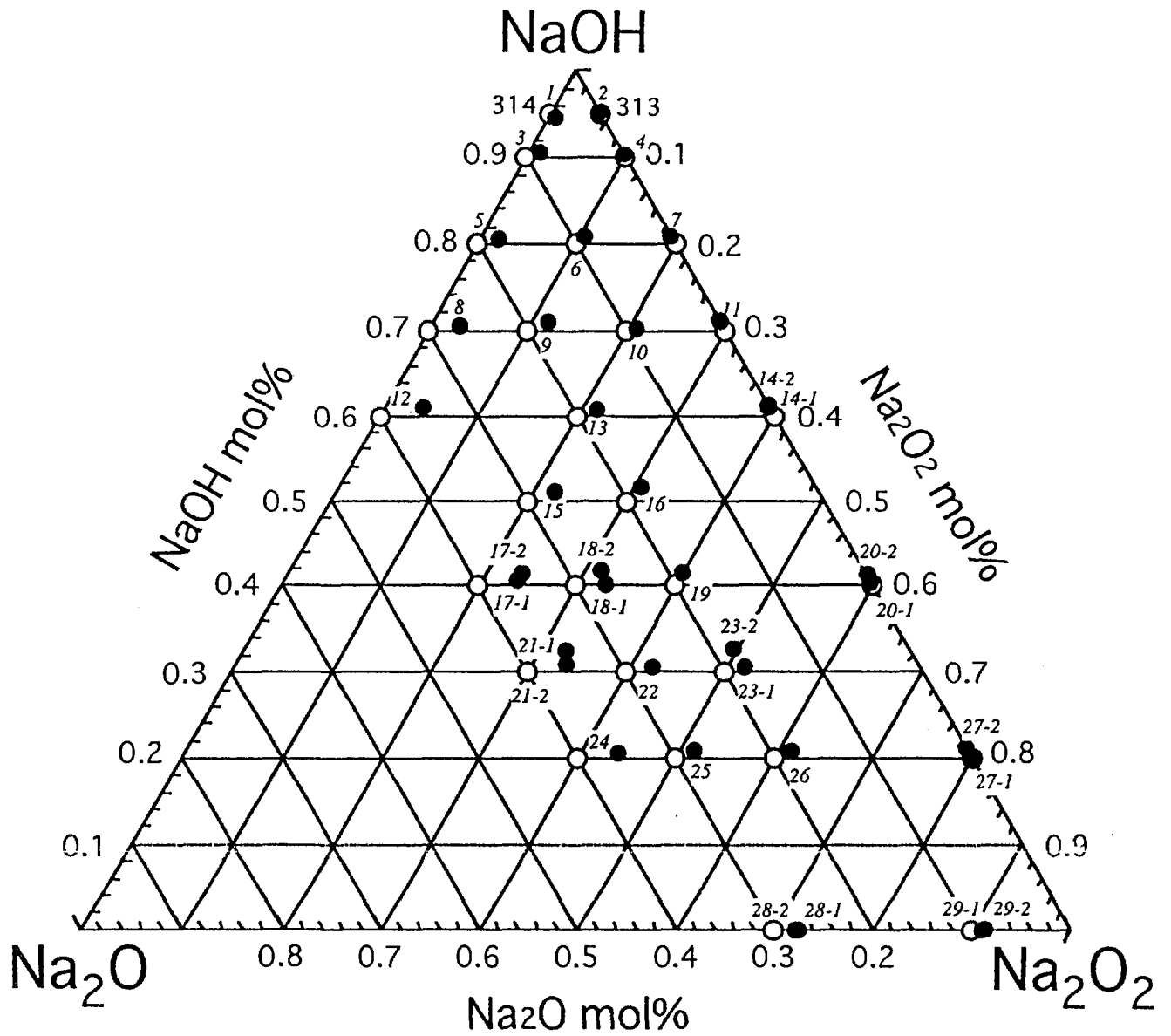


Fig. 2-2 Contents of specimens used for DSC measurement.

Table 2-1 Purity of raw materials.

Compound	Purity	Fabricator
Na ₂ O	86.57% - 12% Na ₂ O ₂ -1.37%Na ₂ CO ₃	ATOMERGIL CHEMETALS
Na ₂ O ₂	95%	Melc Japan
NaOH	99%	Melc Japan

Table 2-2 Target contents of specimens used for DSC measurement.

Specimen No.	mol%			wt%		
	Na ₂ O ₂	Na ₂ O	NaOH	Na ₂ O ₂	Na ₂ O	NaOH
1	0	5	95	0.00	7.54	92.46
2	5	0	95	9.31	0.00	90.69
3	0	10	90	0.00	14.69	85.31
4	10	0	90	17.81	0.00	82.19
5	0	20	80	0.00	27.93	72.07
6	10	10	80	16.96	13.48	69.57
7	20	0	80	32.77	0.00	67.23
8	0	30	70	0.00	39.91	60.09
9	10	20	70	16.18	25.72	58.09
10	20	10	70	31.33	12.45	56.23
11	30	0	70	45.53	0.00	54.47
12	0	40	60	0.00	50.82	49.18
13	20	20	60	30.00	23.84	46.15
14	40	0	60	56.52	0.00	43.48
15	20	30	50	28.78	34.32	36.90
16	30	20	50	41.94	22.22	35.84
17	20	40	40	27.66	43.97	28.37
18	30	30	40	40.35	32.07	27.59
19	40	20	40	52.35	20.80	26.85
20	60	0	40	74.52	0.00	25.48
21	30	40	30	38.87	41.19	19.93
22	40	30	30	50.49	30.10	19.42
23	50	20	30	61.51	19.56	18.93
24	40	40	20	48.75	38.75	12.50
25	50	30	20	59.45	28.35	12.20
26	60	20	20	69.64	18.45	11.90
27	80	0	20	88.64	0.00	11.36
28	70	30	0	74.59	25.41	0.00
29	90	10	0	91.89	8.11	0.00

Table 2-3 Weight and corrected mol fraction of specimens used for DSC measurement.

Specimen No.	wt (mg)			wt%(uncorrected value)			wt (mg)(corrected value)			wt%(corrected value)			mol%(corrected value)					
	Na2O2	Na2O	NaOH	Na2O2	Na2O	NaOH	Na2O2	Na2O	NaOH	Na2O2	Na2O	NaOH	Na2O2	Na2O	NaOH	Na2O2	Na2O	NaOH
1	0.000	0.842	9.583	0.000	8.077	91.923	0.101	0.724	9.487	0.98	7.02	92.00	0.52	4.67	94.81	0.52	4.67	94.81
2	0.941	0.000	9.146	9.329	0.000	90.671	0.894	0.000	9.055	8.99	0.00	91.01	4.82	0.00	95.18	4.82	0.00	95.18
3	0.000	1.455	8.775	0.000	14.223	85.777	0.175	1.251	8.687	1.73	12.37	85.90	0.93	8.42	90.64	0.93	8.42	90.64
4	1.961	0.000	8.995	17.899	0.000	82.101	1.863	0.000	8.905	17.30	0.00	82.70	9.69	0.00	90.31	9.69	0.00	90.31
5	0.000	2.803	7.200	0.000	28.022	71.978	0.336	2.411	7.128	3.41	24.41	72.18	1.95	17.56	80.49	1.95	17.56	80.49
6	1.628	1.342	6.900	16.494	13.597	69.909	1.708	1.154	6.831	17.62	11.91	70.48	10.36	8.81	80.83	10.36	8.81	80.83
7	3.177	0.000	6.618	32.435	0.000	67.565	3.018	0.000	6.552	31.54	0.00	68.46	19.11	0.00	80.89	19.11	0.00	80.89
8	0.000	4.075	6.099	0.000	40.053	59.947	0.489	3.505	6.038	4.87	34.93	60.19	2.93	26.45	70.62	2.93	26.45	70.62
9	1.631	2.619	6.010	15.897	25.526	58.577	1.864	2.252	5.950	18.52	22.38	59.11	11.43	17.39	71.18	11.43	17.39	71.18
10	3.260	1.284	5.650	31.980	12.596	55.425	3.251	1.104	5.594	32.68	11.10	56.22	20.91	8.94	70.15	20.91	8.94	70.15
11	4.448	0.000	5.379	45.263	0.000	54.737	4.226	0.000	5.325	44.24	0.00	55.76	28.92	0.00	71.08	28.92	0.00	71.08
12	0.000	5.151	5.055	0.000	50.470	49.530	0.618	4.430	5.004	6.15	44.07	49.78	3.88	34.94	61.18	3.88	34.94	61.18
13	2.994	2.379	4.575	30.097	23.914	45.989	3.130	2.046	4.529	32.25	21.08	46.67	21.53	17.71	60.76	21.53	17.71	60.76
14-1	5.760	0.000	4.490	56.195	0.000	43.805	5.472	0.000	4.445	55.18	0.00	44.82	38.70	0.00	61.30	38.70	0.00	61.30
14-2	5.700	0.000	4.388	56.503	0.000	43.497	5.415	0.000	4.344	55.49	0.00	44.51	39.00	0.00	61.00	39.00	0.00	61.00
15	2.871	3.470	3.700	28.593	34.558	36.849	3.144	2.984	3.663	32.11	30.48	37.41	22.39	26.74	50.87	22.39	26.74	50.87
16	4.365	2.370	3.871	41.156	22.346	36.498	4.431	2.038	3.832	43.01	19.79	37.20	30.63	17.72	51.65	30.63	17.72	51.65
17-1	2.822	4.491	2.869	27.716	44.107	28.177	3.220	3.862	2.840	32.45	38.92	28.63	23.64	35.68	40.67	23.64	35.68	40.67
17-2	2.866	4.423	2.942	28.013	43.231	28.756	3.253	3.804	2.913	32.63	38.15	29.21	23.72	34.88	41.40	23.72	34.88	41.40
18-1	3.952	3.157	2.627	40.592	32.426	26.982	4.133	2.715	2.601	43.74	28.73	27.52	32.75	27.07	40.18	32.75	27.07	40.18
18-2	4.047	3.300	2.895	39.514	32.220	28.266	4.241	2.838	2.866	42.64	28.54	28.82	31.65	26.65	41.71	31.65	26.65	41.71
19	5.361	2.315	2.893	50.724	21.904	27.373	5.371	1.991	2.864	52.52	19.47	28.01	39.90	18.61	41.49	39.90	18.61	41.49
20-1	7.424	0.000	2.465	75.073	0.000	24.927	7.053	0.000	2.440	74.29	0.00	25.71	59.71	0.00	40.29	59.71	0.00	40.29
20-2	7.556	0.000	2.600	74.399	0.000	25.601	7.178	0.000	2.574	73.61	0.00	26.39	58.85	0.00	41.15	58.85	0.00	41.15
21-1	4.000	4.260	2.225	38.150	40.629	21.221	4.311	3.664	2.203	42.36	36.00	21.64	32.62	34.88	32.50	32.62	34.88	32.50
21-2	3.840	4.051	1.978	38.910	41.048	20.043	4.134	3.484	1.958	43.17	36.38	20.45	33.51	35.53	30.95	33.51	35.53	30.95
22	5.011	3.007	1.917	50.438	30.267	19.295	5.121	2.586	1.898	53.32	26.92	19.76	42.41	26.94	30.65	42.41	26.94	30.65
23-1	6.375	1.981	1.942	61.905	19.237	18.858	6.294	1.704	1.923	63.45	17.17	19.38	51.65	17.56	30.76	51.65	17.56	30.76
23-2	6.182	2.043	2.107	59.834	19.774	20.393	6.118	1.757	2.086	61.42	17.64	20.94	49.35	17.83	32.81	49.35	17.83	32.81
24	4.693	3.660	1.196	49.147	38.329	12.525	4.898	3.148	1.184	53.07	34.10	12.83	43.86	35.40	20.68	43.86	35.40	20.68
25	5.949	2.999	1.272	58.209	29.344	12.446	6.011	2.579	1.259	61.03	26.18	12.78	51.33	27.71	20.97	51.33	27.71	20.97
26	6.964	1.835	1.200	69.647	18.352	12.001	6.836	1.578	1.188	71.19	16.43	12.37	61.38	17.83	20.80	61.38	17.83	20.80
27-1	8.874	0.000	1.088	89.078	0.000	10.922	8.430	0.000	1.077	88.67	0.00	11.33	80.05	0.00	19.95	80.05	0.00	19.95
27-2	8.928	0.000	1.170	88.414	0.000	11.586	8.482	0.000	1.158	87.98	0.00	12.02	78.97	0.00	21.03	78.97	0.00	21.03
28-1	8.075	2.820	0.000	74.117	25.883	0.000	8.010	2.425	0.000	76.76	23.24	0.00	72.41	27.54	0.00	72.41	27.54	0.00
28-2	7.458	2.637	0.000	73.878	26.122	0.000	7.402	2.268	0.000	76.55	23.45	0.00	72.18	27.82	0.00	72.18	27.82	0.00
29-1	9.173	0.807	0.000	91.914	8.086	0.000	8.811	0.694	0.000	92.70	7.30	0.00	90.98	9.02	0.00	90.98	9.02	0.00
29-2	9.206	0.770	0.000	92.281	7.719	0.000	8.838	0.662	0.000	93.03	6.97	0.00	91.39	8.61	0.00	91.39	8.61	0.00

Table 2-4 Temperature of phase transformation and latent heat

Compound	Phase transformation	Temperature (K)	Latent heat ΔH° (KJ/mol)	Reference
NaOH	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	572	7.21	MALT2, JANAF
	$S(\alpha) \rightleftharpoons L^*$	596	6.61	MALT2
Na ₂ O	$\beta \rightleftharpoons \gamma$	1023	1.76	JANAF
	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	1243	11.92	JANAF
	$S(\alpha) \rightleftharpoons L^*$	1405	33.85	MALT2
Na ₂ O ₂	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	785	5.73	MALT2, JANAF
	$S(\alpha) \rightleftharpoons L^*$	948	-	MALT2

* $S \rightleftharpoons L$: Solid \rightleftharpoons Liquid

Table 3-1 Results of DSC measurement

No.	Peak temperature (degree)				
	P1	P2	P3	P4	P5
1	295	314			
2	294	313			
3	294	313			
4	293	313			
5	295	313	(379)		
6	293	310			
7	295	314	(373)		
8	294	312	479		
9	282	293	308	(369)	
10	282	293	307	(370)	
11	266	293	310	(377)	
12	283	294	308	525	
13	273	267	426		
14-2	295	313	(441)		
15	272	295	302	484	549
16	277	293	306	(450)	
17-1	282	295	314	(524)	
18-1	271	285	290	416	449
19	273	284	290	372	
20-1	295	310	557		
21-2	272	290	425	529	
22	269	291	429	471	492
23-2	284	294	304	(547)	
24	274	285	471		
25	273	289	456	474	
26	256	274	290	484	517
27-1	295	(310)	522		
28-1	268	288	445	559	
29-1	289	467	565		

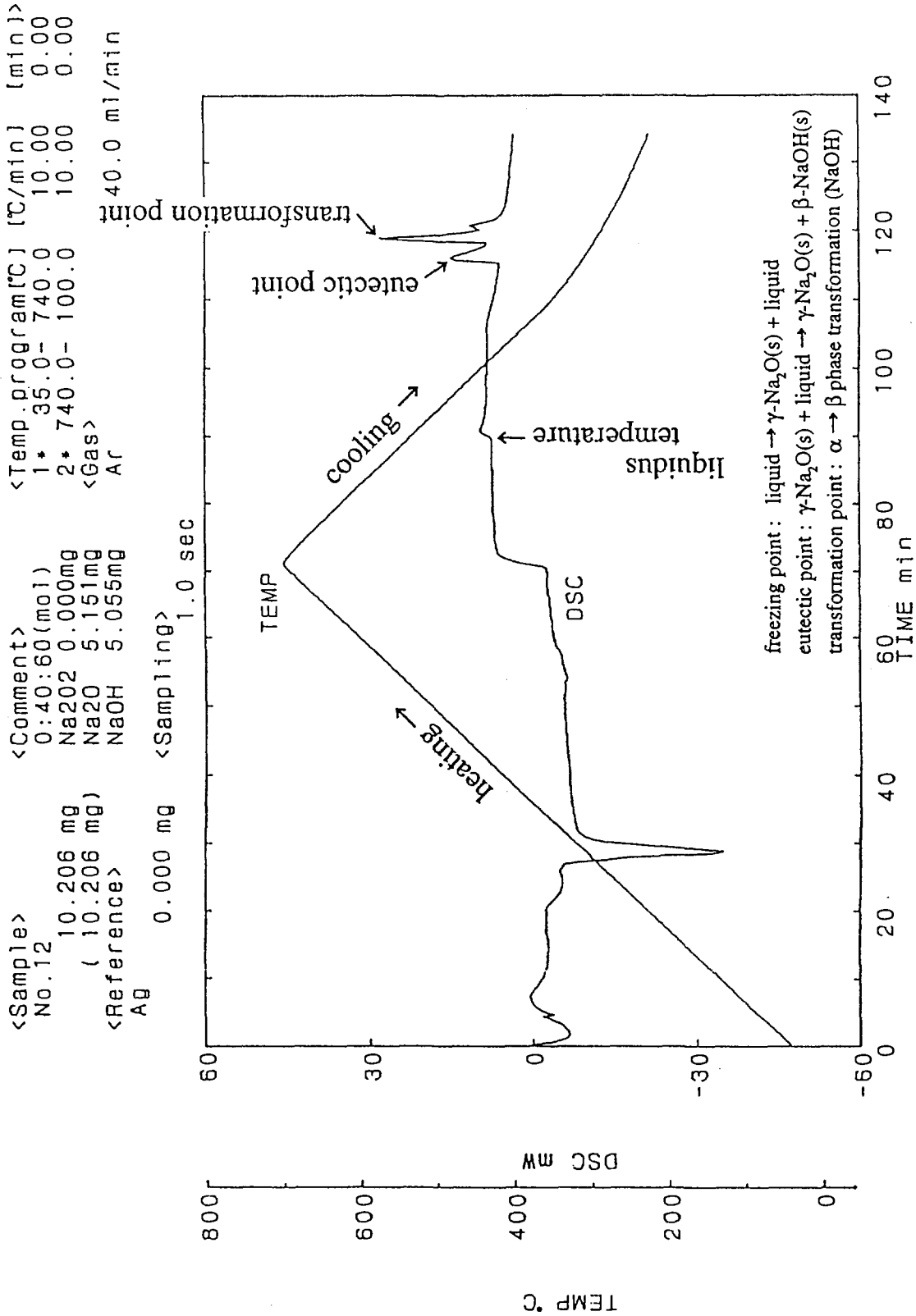


Fig. 3-1 DSC curve of specimen No.12.

<Sample> 10.206 mg
No.12
(10.206 mg)
<Reference> NaOH 5.055mg
Ag 0.000 mg

<Comment> 0:40:60(mol)
Na2O2 0.000mg
Na2O 5.151mg
NaOH 5.055mg
Heating
<Sampling> 1.0 sec

<Temp.program[C] [C/min] [min]>
1* 35.0- 740.0 10.00 0.00
2* 740.0- 100.0 10.00 0.00
<Gas> Ar
40.0 ml/min

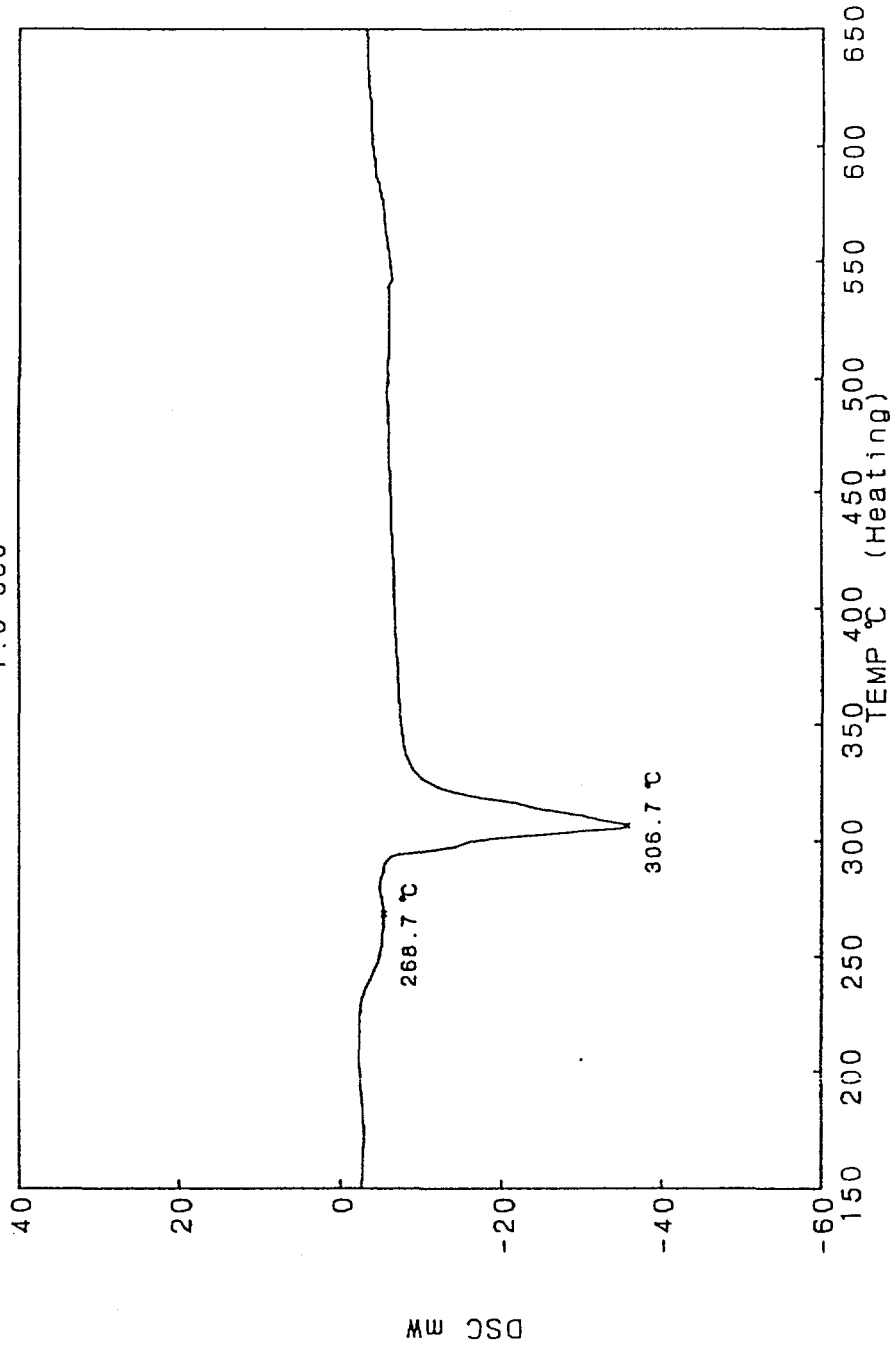


Fig. 3-2 DSC curve of specimen No.12. (heating)

```

<Sample>
No.12      10.206 mg
( 10.206 mg)
<Reference>
Ag         0.000 mg
          <Sampling> 1.0 sec

<Comment>
0:40:60(mol)
Na2O2 0.000mg
Na2O 5.151mg
NaOH 5.055mg
Cooling
          <Sampling> 1.0 sec

<Temp.program[°C] [°C/min] [min]>
1* 35.0- 740.0 10.00 0.00
2* 740.0- 100.0 10.00 0.00
<Gas>
Ar
          40.0 ml/min
    
```

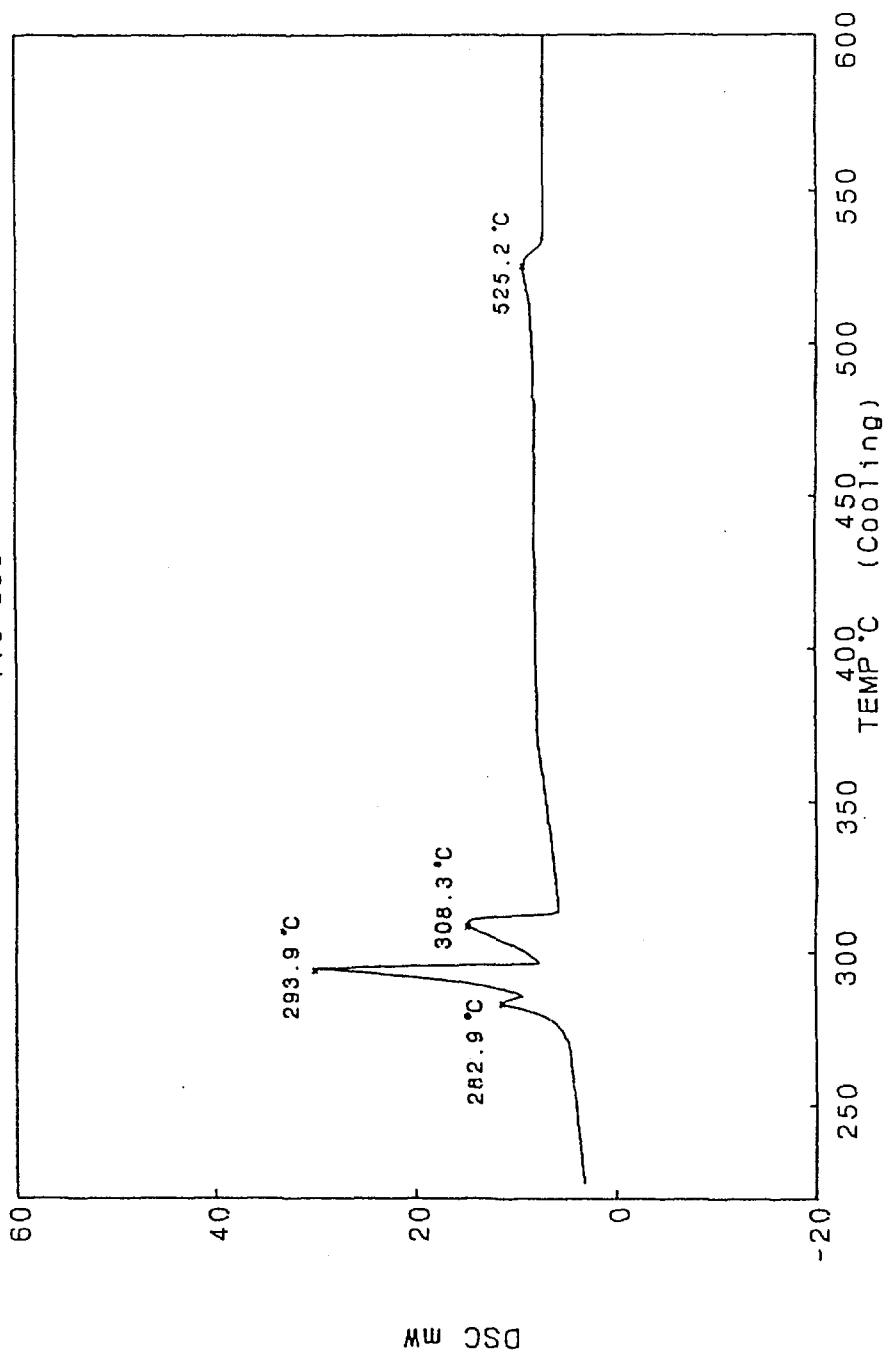


Fig. 3-3 DSC curve of specimen No.12. (cooling)

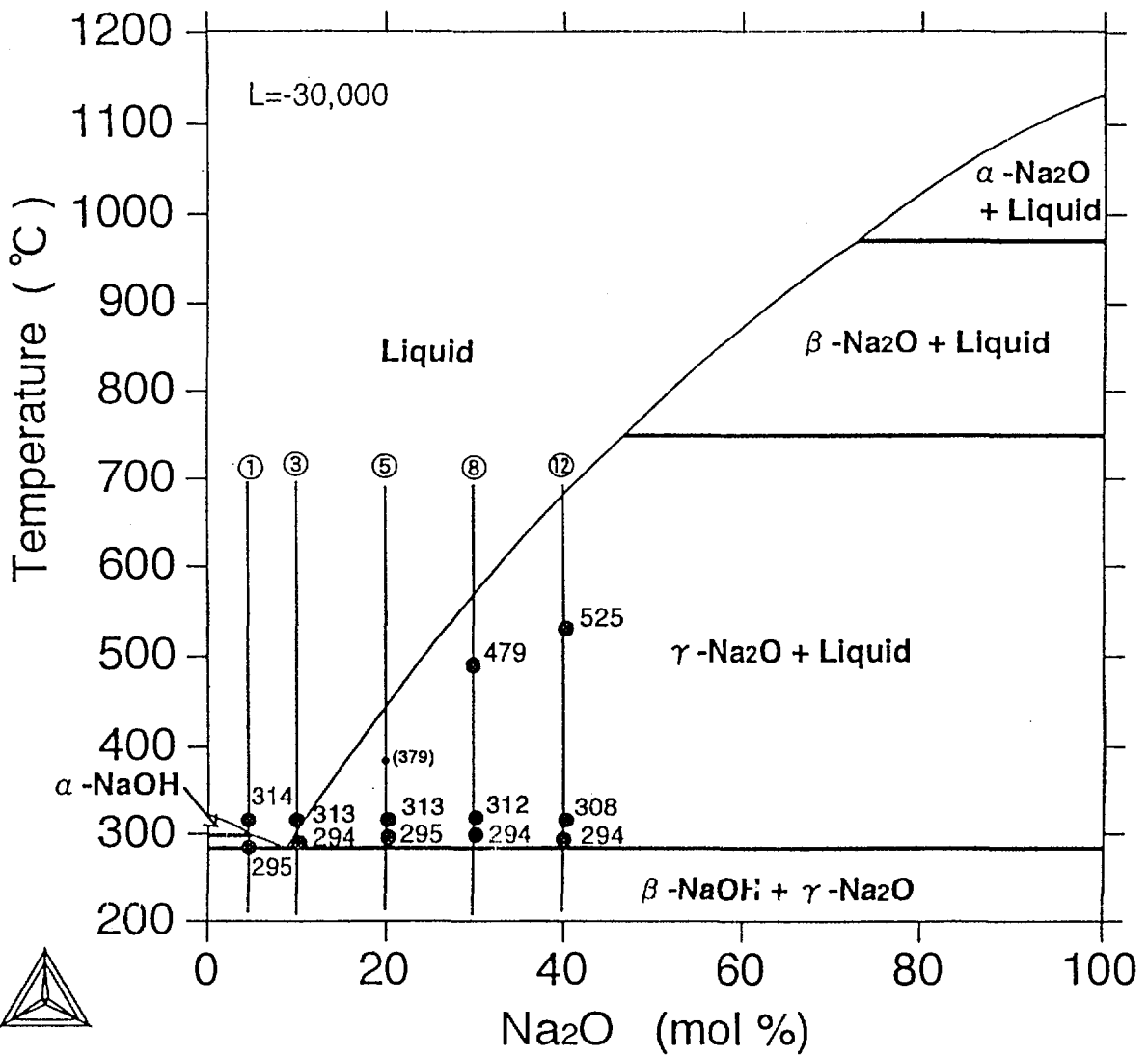


Fig. 3-4 Results of DSC measurement on NaOH-Na₂O phase diagram.

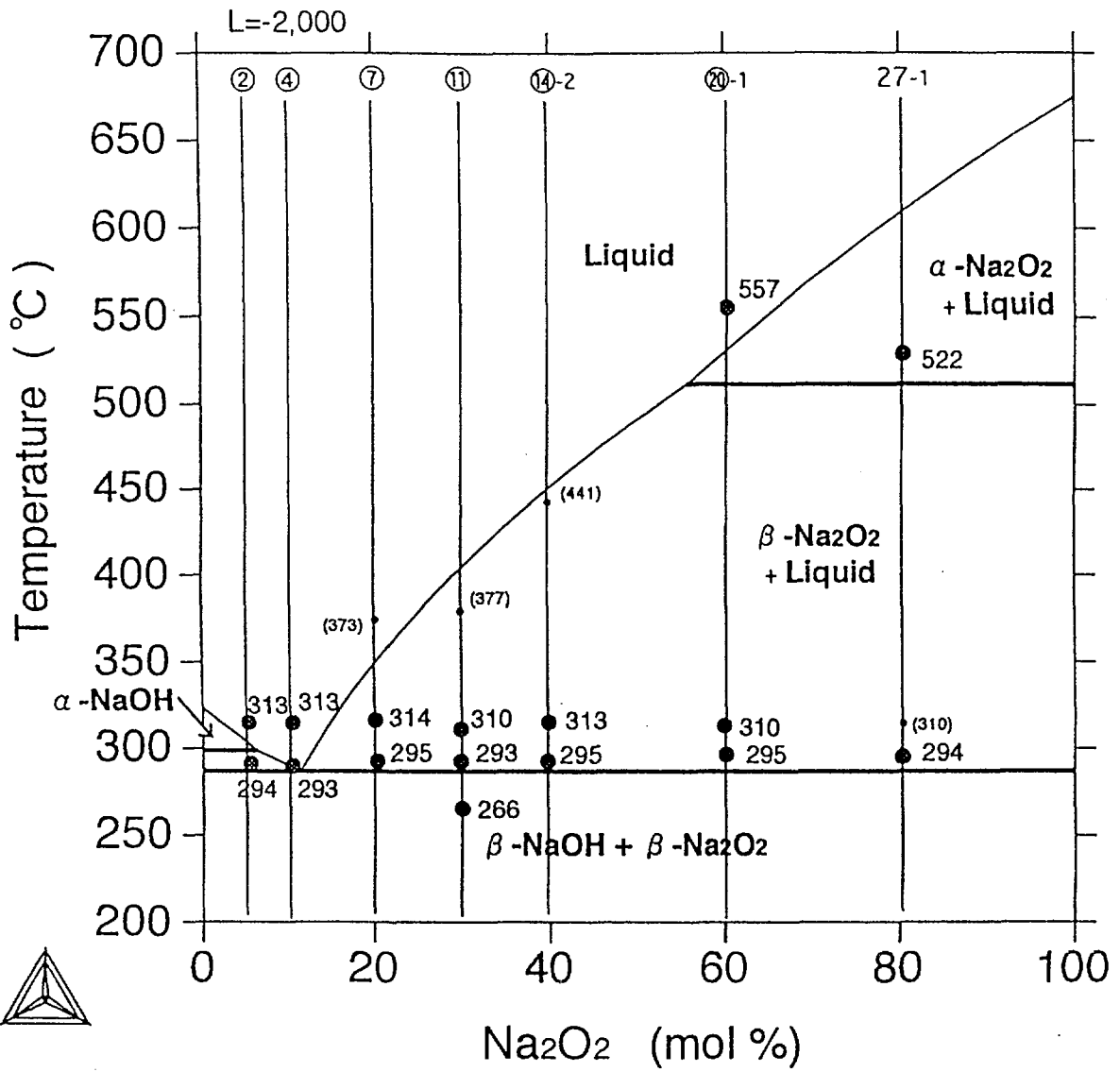


Fig. 3-5 Results of DSC measurement on NaOH-Na₂O₂ phase diagram.

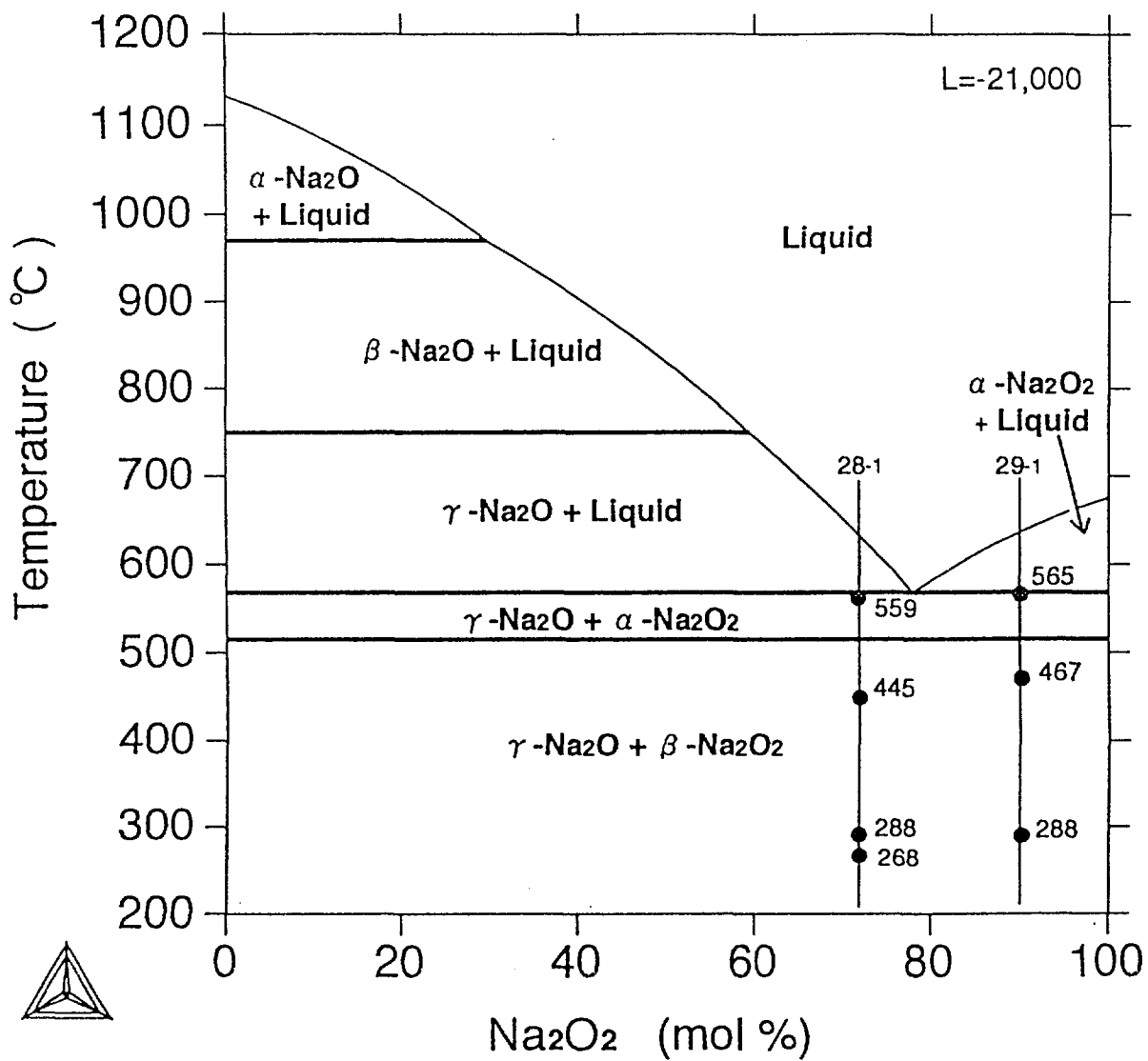


Fig. 3-6 Results of DSC measurement on Na₂O-Na₂O₂ phase diagram.

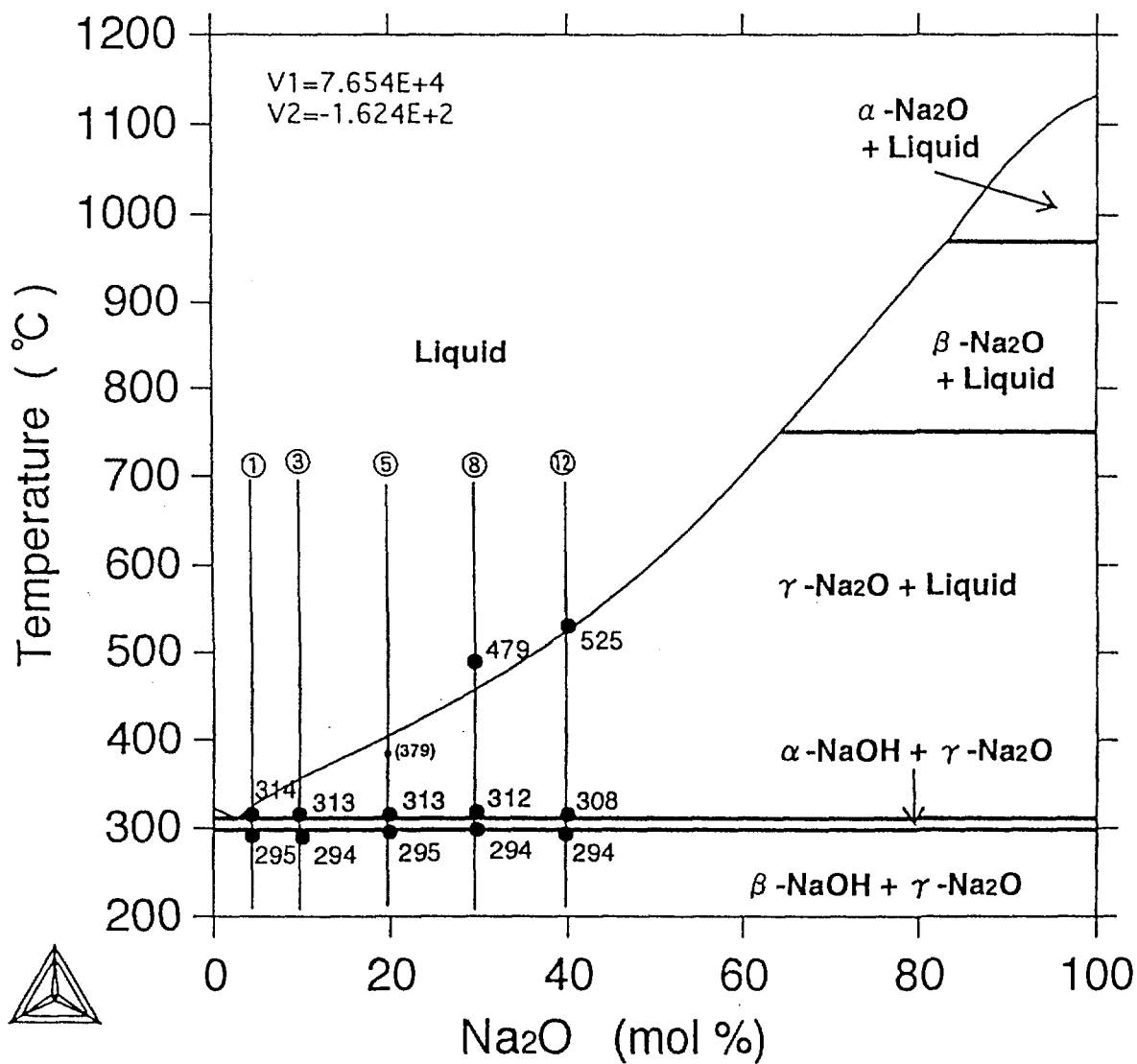


Fig. 3-7 Calculated NaOH-Na₂O phase diagram using DSC measuring results.

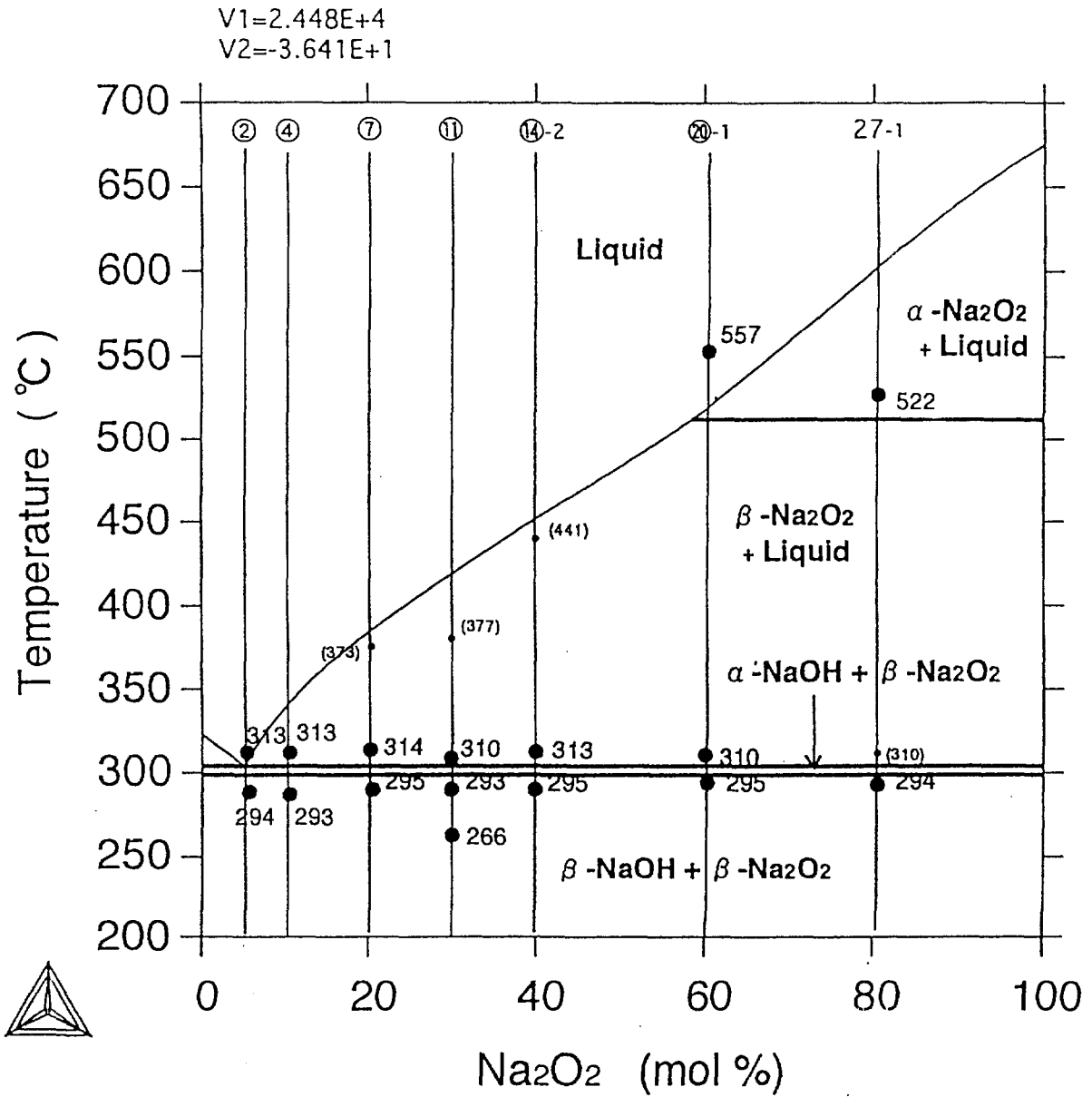


Fig. 3-8 Calculated NaOH-Na₂O₂ phase diagram using DSC measuring results.

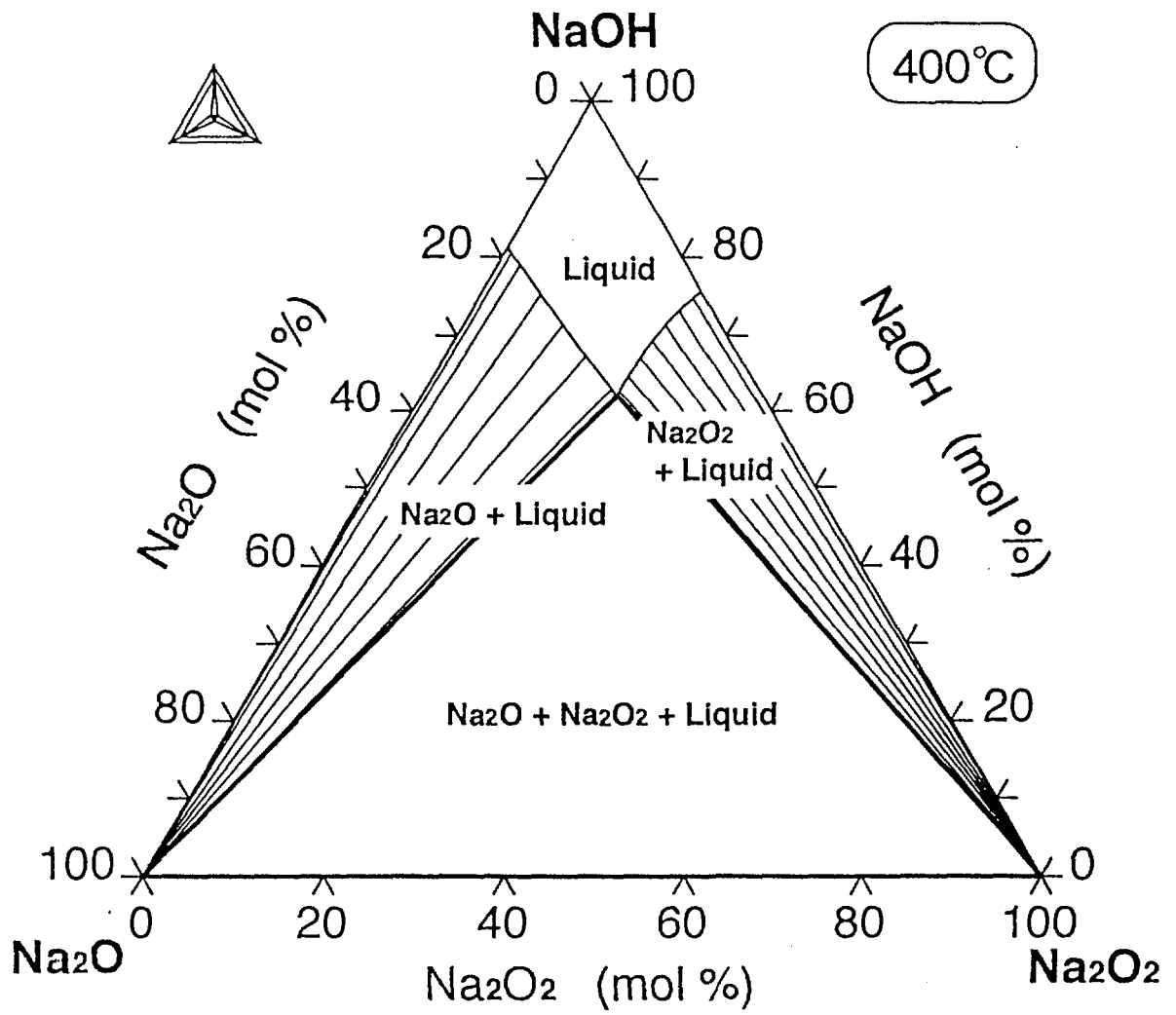


Fig. 3-9 Pseudo-ternary phase diagram of NaOH-Na₂O-Na₂O₂ system at 400°C.

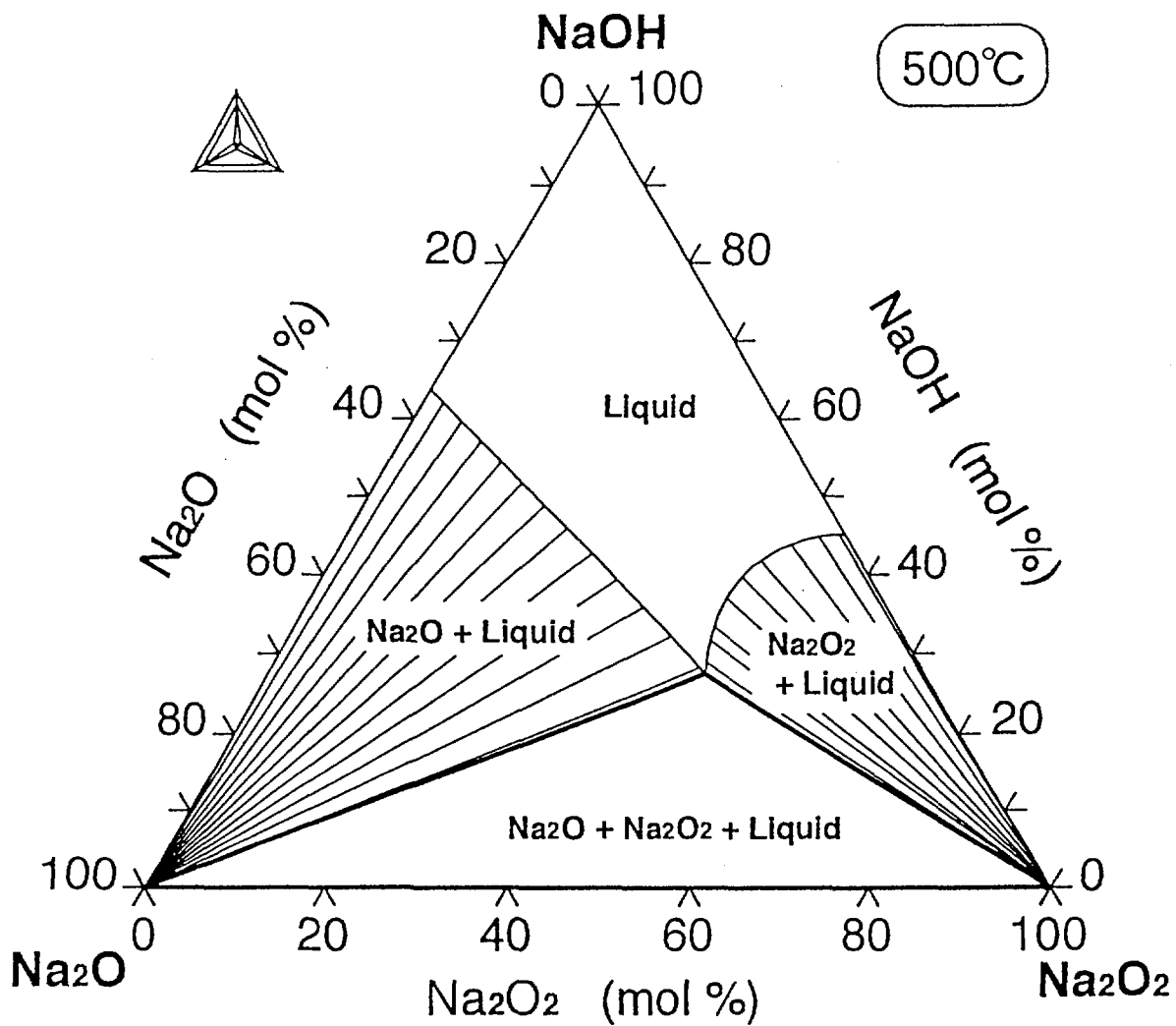


Fig. 3-10 Pseudo-ternary phase diagram of NaOH-Na₂O-Na₂O₂ system at 500°C.

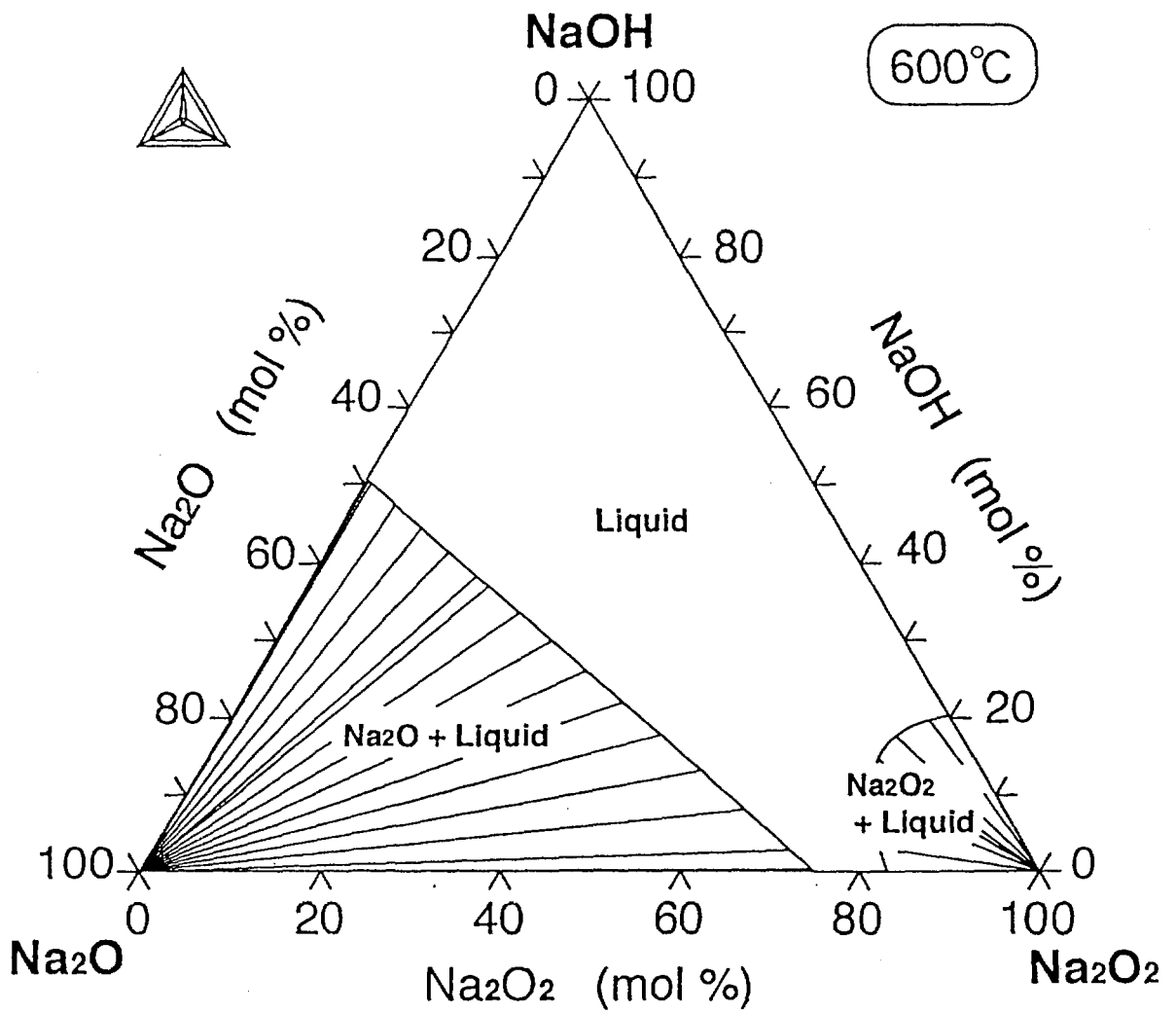


Fig. 3-11 Pseudo-ternary phase diagram of NaOH-Na₂O-Na₂O₂ system at 600°C.

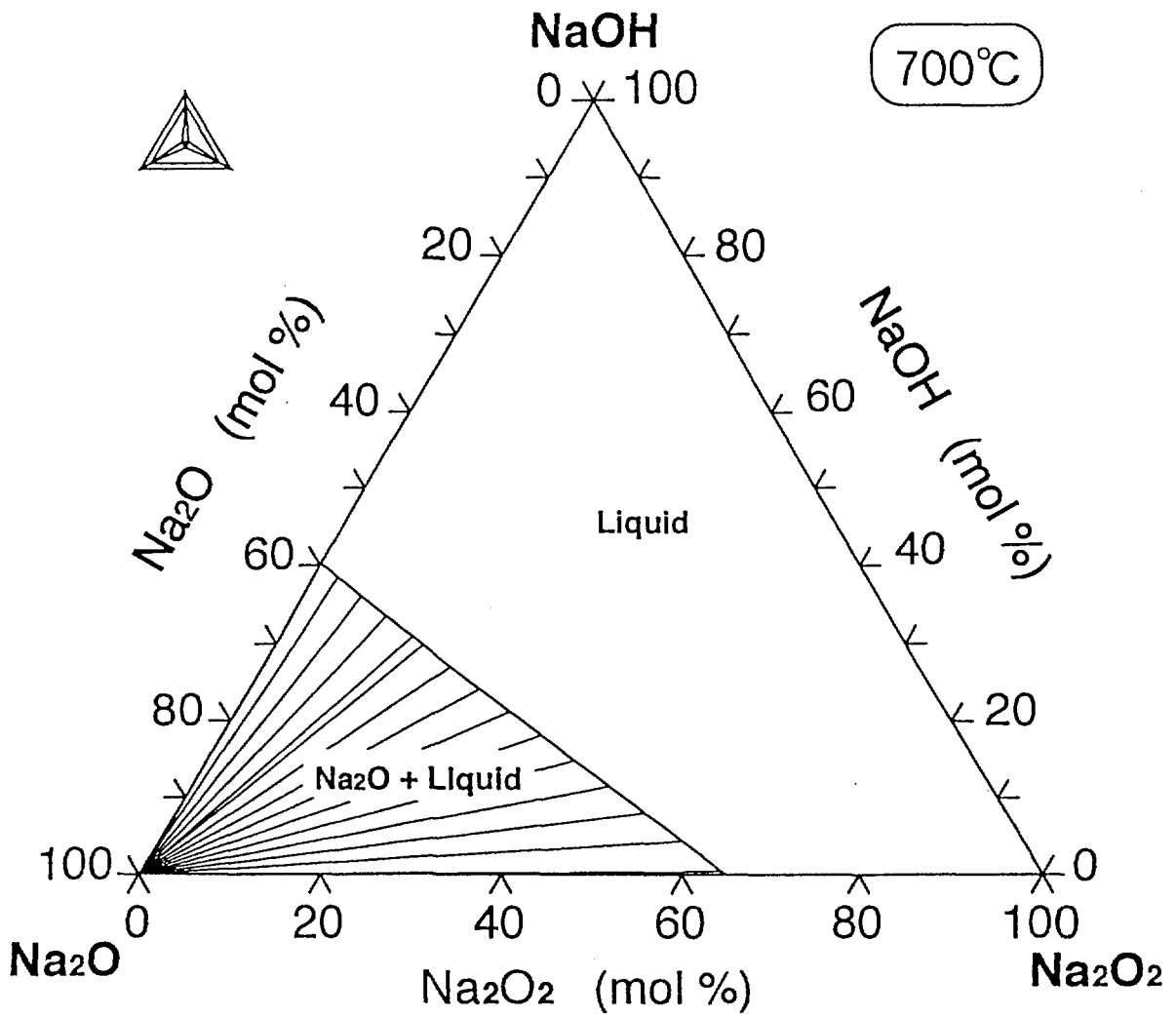


Fig. 3-12 Pseudo-ternary phase diagram of NaOH-Na₂O-Na₂O₂ system at 700°C.

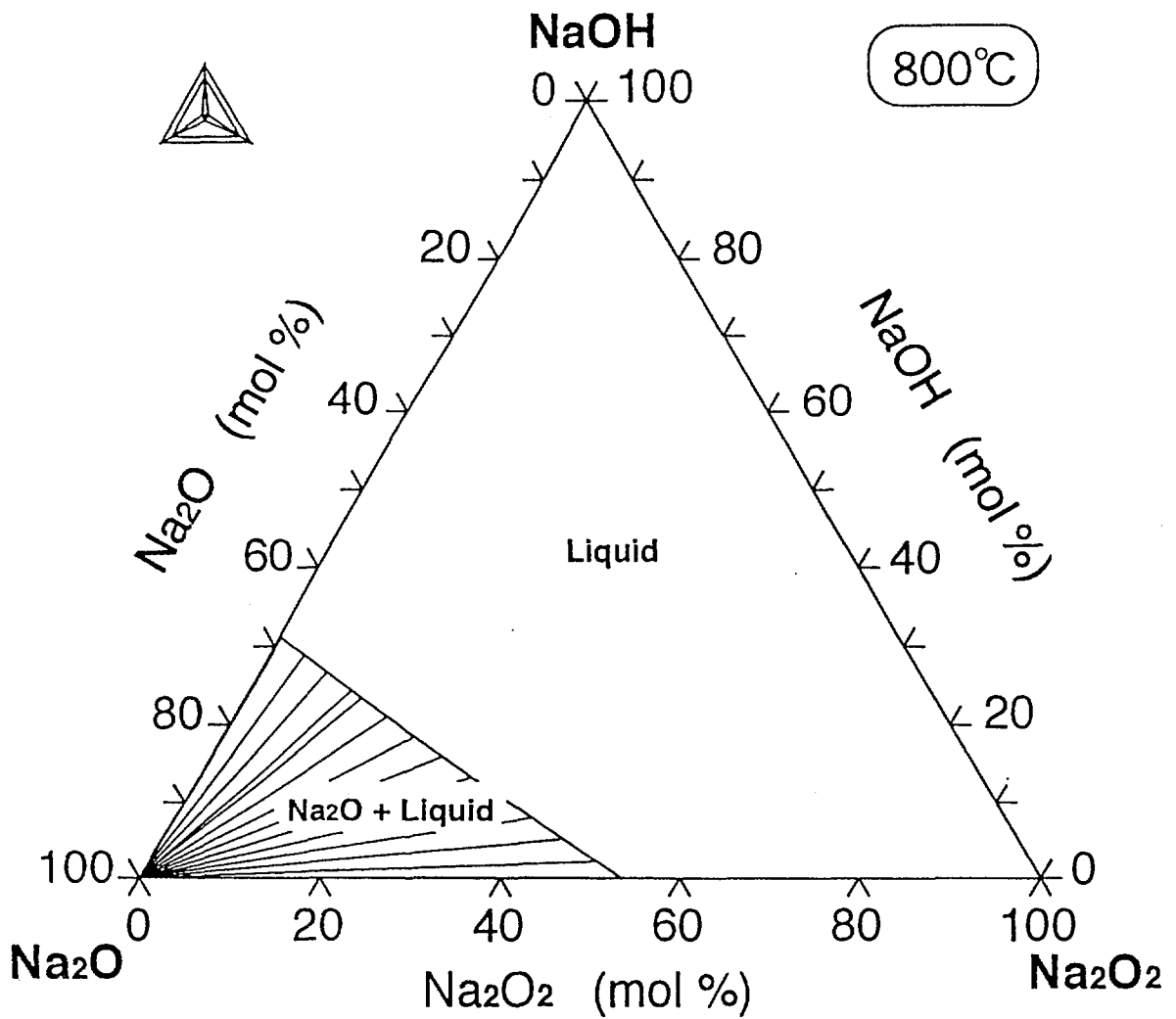


Fig. 3-13 Pseudo-ternary phase diagram of NaOH-Na₂O-Na₂O₂ system at 800°C.

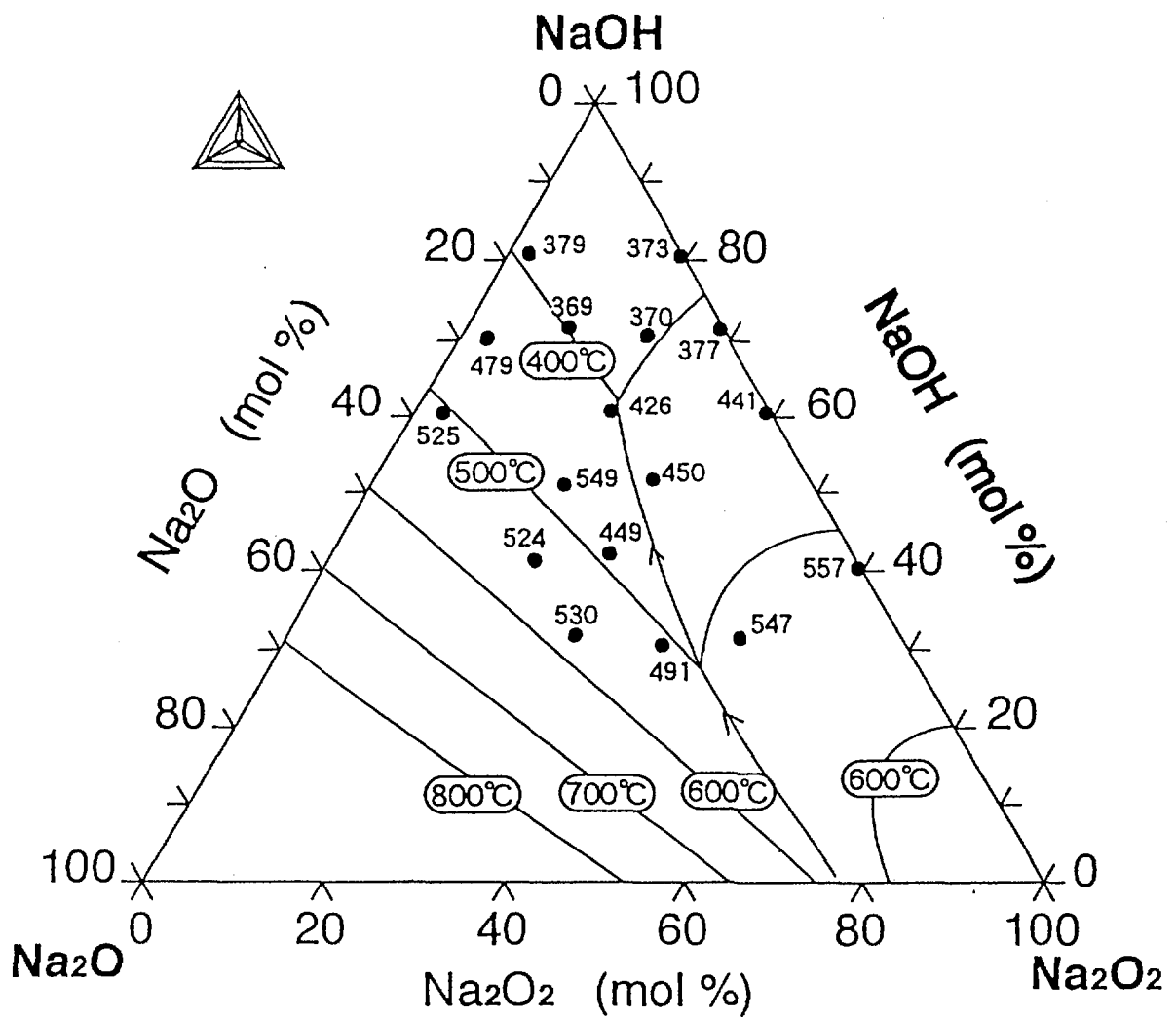


Fig. 3-14 Iso-liquidus temperature in pseudo-ternary phase diagram.

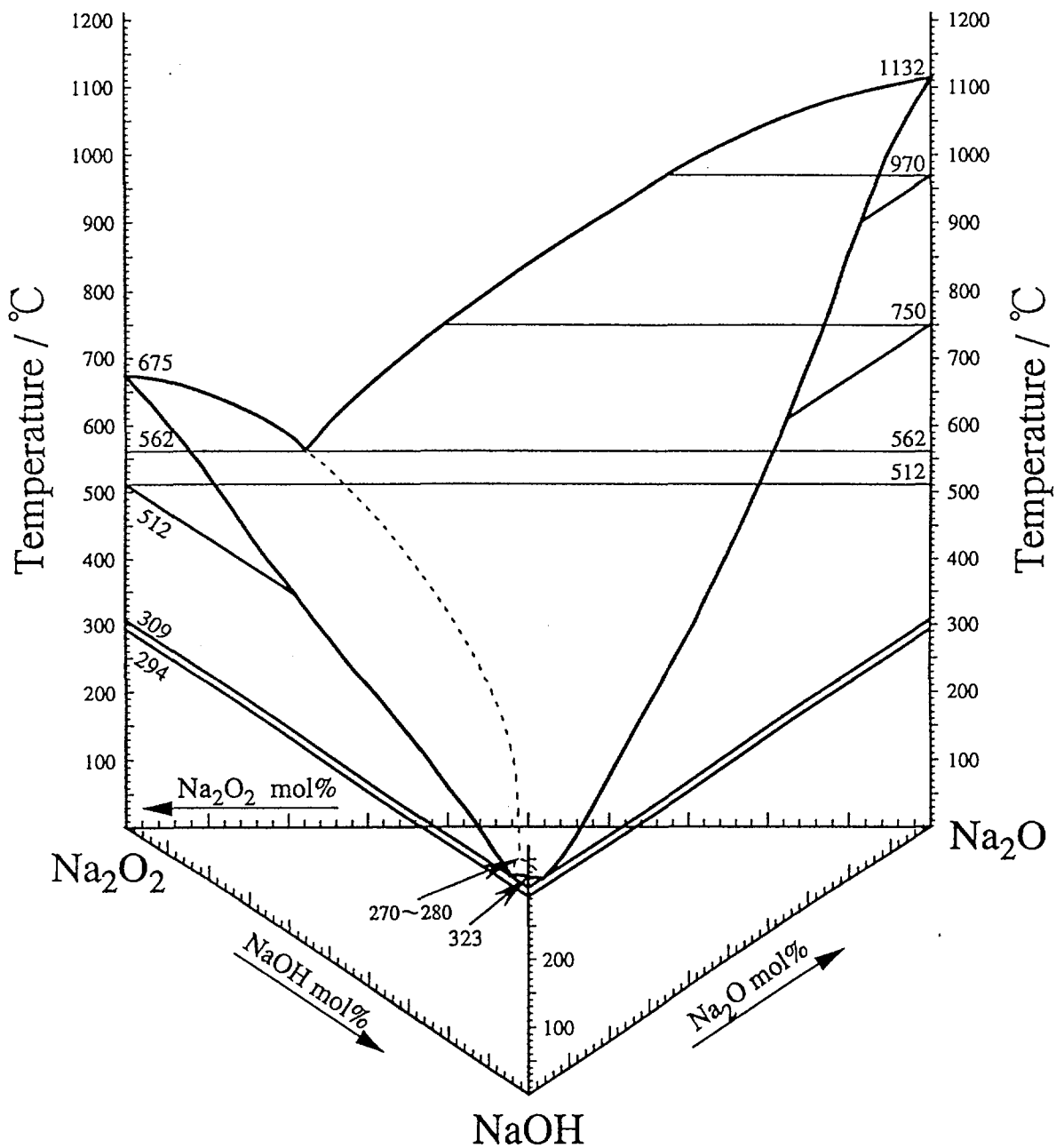


Fig. 3-15 Pseudo-ternary phase diagram of NaOH-Na₂O-Na₂O₂