

末崎幸生

を求めると Fig. 4, 5 のようになる。

状態密度に発散が生じたのは波数空間でのスペクトルの異常が固体と異って等エネルギー面で生じて蓄積したためと解釈できる。従って状態密度の自由電子からのずれは液体の方が大きい事があり得るだろう。Hall 係数が  $E_f = E_M$  で 0 となるのは  $a > a_M$  の Hole-like の Branch の寄与が  $E_f \rightarrow E_M$  で同量で符号が逆になるために生じたものであるが、 $E_f > E_M$  では Hall 係数の困難があり、この Model この近似を越えなければならず、今後の問題の一つである。

#### 参 考 文 献

- 1) J.M.Ziman ; Phil. Mag. 6 1013 (1961)
- 2) M.Watabe, M.Tanaka; Prog. Theor. Phys. 31 525 (1964)  
N.W.Ashcroft, J.Lekner ; Phys. Rev. 145 83 (1968)  
L.E.Ballentine ; Can. Jour. Phys. 44 2533 (1966)  
R.W.Shaw, N.V.Smith ; Phys. Rev. 178 985 (1968)

### 13. 液体金属 Na 中に於ける非金属元素 O, H, C の状態と挙動について

日本原子力研究所 古川和男  
勝田博司

#### § 1 緒 言

液体金属 Na についての構造と物性の研究は液体金属を研究する上での出発点として多くの研究がなされている。

一方原子力に対する需要と原子力工業の発達に供って高速増殖炉冷却材としての Na が注目され、液体 Na と構造材料、化合物燃料との共存性の面からの研究が最近急速に進められ、Na の特性は Na 中に極く微量に存在する不純物、

特に O, H, C により支配されることが明らかになってきた。その一例として、<sup>1), 2)</sup> 金属 (Fe, Co, Ni, Mo, Cr, Nb, Cu) の Na 中における溶解度を整理して Fig. 1 に示す。図より明らかなことは貴金属 Cu に比較して遷移金属、特に Fe の溶解度が各実験毎に大きく異って表われていることである。この原因としては、各実験に用いた Na 純度が一定しておらず、特に Na 中の酸素濃度の違いに起因しているものと考えられる。

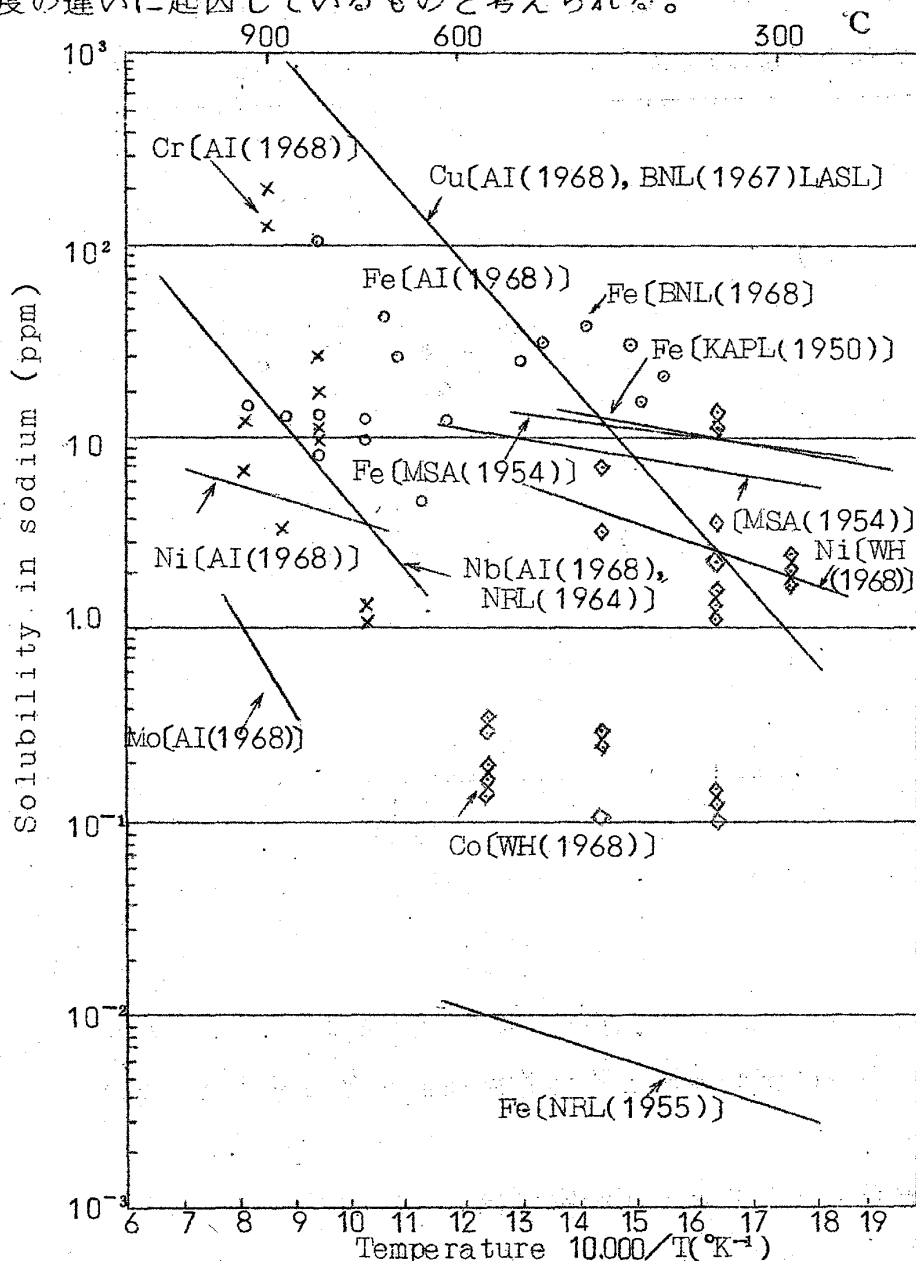


Fig. 1 Solubility of Metallic Elements in Sodium.

Na 中の Fe の溶解度を Na 中の酸素濃度の関数として Singer, Weeks <sup>3)</sup> 等が研究を進めており、その結果を Fig. 2 に示す。図から明らかなように

Na 中の Fe の溶解度は Na 中の酸素濃度が 100 ppm を超えると急に増加する。

しかしながら、現在 Na 中の酸素溶解度<sup>4),5)</sup> 自身も、他の不純物濃度により左右されており、真の溶解度曲線は確立されていない。

本研究は上記観点より、Na 中での不純物の状態及び相互作用を明らかにせんとするものであり、その第1段階として特に重要な非金属元素 O, H, C の状態と挙動について研究を進めており、その一部を報告する。

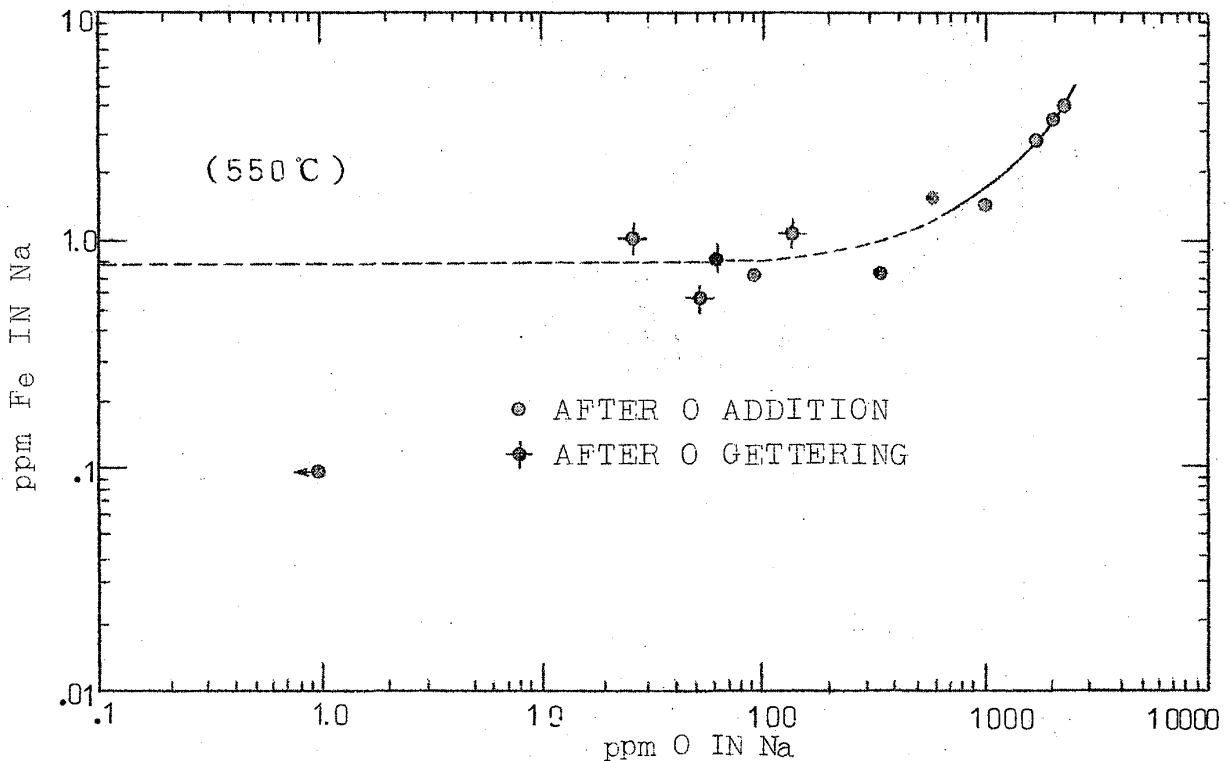


Fig. 2 Effect of Oxygen on Fe in Sodium

## § 2 実験方法

活性金属 Na 中に ppm オーダで存在する非金属元素 O, H, C の状態と挙動を研究するには、系内に精製装置と不純物濃度計を合せ備えた Loop System が有効である。

日本原子力研究所・ナトリウム研究室では、Fig. 3 のような Flow Diagram の不純物挙動試験装置 (Na 総量約 150 l) を建設し、研究を進めている。

Na 精製装置として Cold Trap, Hot Trap (Zr 波板内蔵) 隔膜式水素除去装置を有し、不純物濃度計として  $\text{ThO}_2 - 15\% \text{Y}_2\text{O}_3$  固体電解質よりな

ET	Expansion Tank
CT	Cold Trap
PI	Plugging Indicator
RM	Rho - Meter
OM	Oxygen Meter
HDR	Hydrogen Detetdor & Remover
EMP	Electro-Magnetic Pump
HE	Heat Exchanger
HC	Heater & Cooler
HT	Hot Trap
VD	Vacuum Distillator
IMH	Main Heater
H	Heater

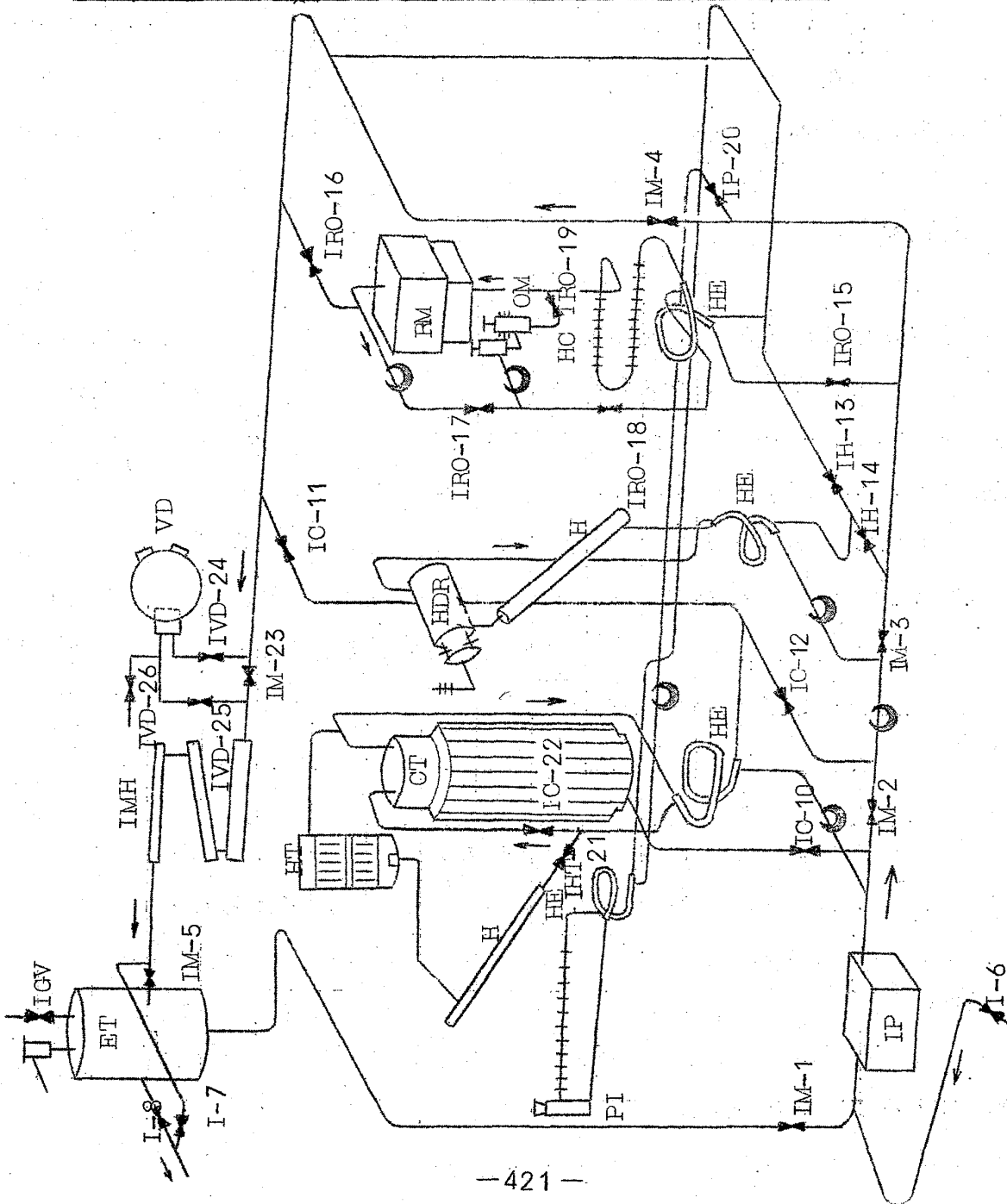


Fig. 3 Impurity Behavior Test Loop Flow Diagram.

る酸素濃度計，plug 計，隔膜式水素計，電気抵抗式濃度計等を有している。さらに各不純物計より得られた値を絶対較正するためのナトリウム分析装置として真空蒸留装置が設置されている。

本実験は先ず液体 Na 中の水素と酸素の相互作用を明らかにするため，系の状態を Cold Trap, Hot Trap を用いて種々変化させ，その時の酸素活動度の変化を酸素濃度計にて連続測定する。次に測定系より Cold Trap, Hot Trap の精製装置を切り離し，その時の酸素活動度の変化を追跡した。このように酸素活動度を通じて系の特性を明らかにした上で，水素除去装置の隔膜 (SUS Belloues) より逆に水素ガスを Na 系内に拡散透過せしめ，この水素による酸素活動度の変化を酸素濃度計で追跡した。また同時にこの水素ガスによる平衡水素圧の変化も測定し，酸素と水素の相互作用の検討を進めた。

### § 3 結果及び考察

SUS Belloues より水素ガスを Na 中に挿入し，この水素ガスによる酸素活動度の変化及び平衡水素圧の変化を時間経過で表わして Fig. 4 に示した。図より明らかなように水素ガスの挿入の影響が速やかに平衡水素圧の上昇，酸素活動度の低下となって表われてきている。このことにより液体 Na 中で酸素は周囲の Na より電子を引きつけて  $O^{--}$  のイオンの形をして水素 ( $H_0$  or  $H^+$ ) と反応しやすい状態にあるものと考えられ，結果的に  $O^{--} + H^+ \rightarrow OH^-$  の如き反応が進行するため，酸素活動度の水素による低下が生じているものと推定<sup>6)</sup>することが出来る。なお，アルカリ金属中の酸素の形態については Kendall が Hall 係数 N. M. R. の測定より  $O^{--}$  を予想している。一方，この水素と反応する酸素量は Na 中に存在する酸素の一部であって，この反応量の割合はその時の酸素量に強く依存している。

一方挿入した水素のうち，酸素と反応しない残りは平衡水素圧の上昇に寄与していた。すなわち  $NaH \rightleftharpoons Na + \frac{1}{2} H_2$ <sup>7)</sup> の平衡が考えられる。しかし Fig. 4 において挿入水素量が多くなると，平衡水素圧の変化が見られなくなっているが，系内のどこか，例えば Cold Leg に NaH の析出が考えられ，挿入水素は NaH の析出量の増加に寄与して平衡水素圧の上昇には寄与しないものと考えることが出来る。

液体金属Na中に於ける非金属元素O、H、Cの状態と挙動について

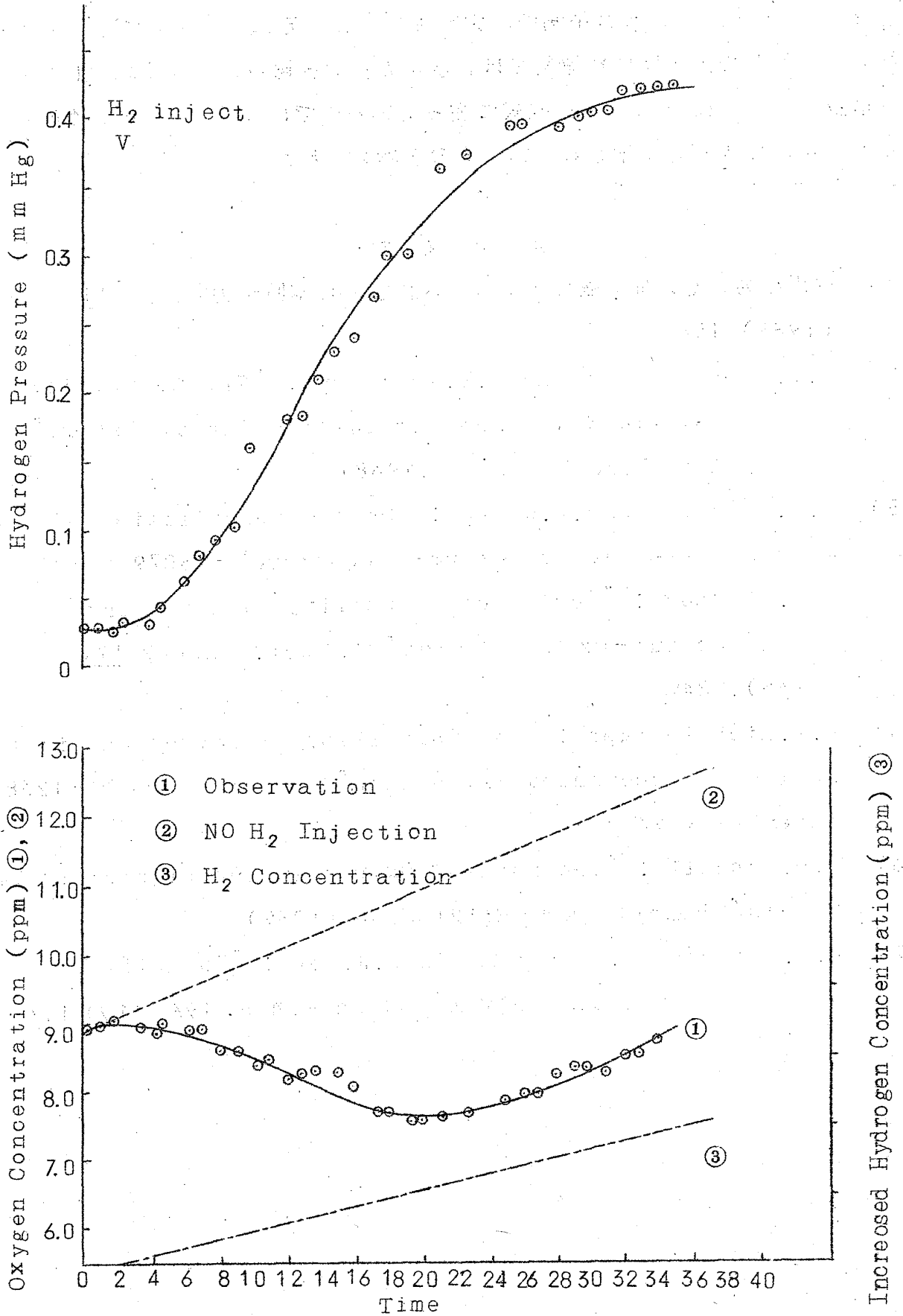


Fig. 4 Effect of Hydrogen Injection

また Belloues のガス系側の圧力を  $1^{\text{atm}}$  に一定にしておいても，挿入開始時に比較して35時間経過後では，水素の拡散透過量が大きく減少しており，拡散透過量は単純に Fick の拡散式に従っているのではなく，Na 中の不純物の量及び状態に大きく支配されているものと考えられた。

参 照 文 献

- 1) 古川和男，その他 液体ナトリウム化学 日本原子力学会誌 11  
(1969) 158
- 2) R.L.Eichelberger and R.L.McKisson : "The Solubility of Cu, Mo, Nb, Fe, Ni and Cr in High Purity Sodium" Report ANL-7250 November (1968)
- 3) R.M.Singer and J.R.Weeks : "On the Solubilities of Cu, Ni and Fe in Liquid Sodium" Report BNL-13079
- 4) K.T.Claxton : "Review of Solubility Data for the Liquid Sodium-Oxygen System" J.Nucl. Energy 19,  
(1965). 849
- 5) R.L.Eichelberger : "The Solubility of Oxygen in Liquid Sodium A Recommended Expression" Report AI-AEC-12685 November (1968)
- 6) P.W.Kendall : "The Form of Oxygen in the Liquid Alkali Metals" Report AERE-R6121 June (1969)
- 7) C.C.Addison, R.J.Pulham and R.J.Roy : "Solubility of Hydrogen in Liquid Sodium" J.Chem.Soc. 1965 (19) 116