

第一原理計算による Cs-Si-Fe-O 系化合物の相安定性評価

Analysis of phase stability in Cs-Si-Fe-O compound by a first principles calculation

*鈴木 知史、中島 邦久、逢坂 正彦

日本原子力研究開発機構

福島第一原発の廃止措置に向けた核分裂生成物の化学挙動解明の一環として、Cs の構造材への化学吸着挙動評価が進められている。この化学吸着による反応生成物として示唆されている Cs-Si-Fe-O 系化合物について、第一原理計算を用いて安定性を評価した。その結果、CsSi₂FeO₆ が最安定であることが分かった。

キーワード : Cs-Si-Fe-O 系化合物、化学吸着、第一原理計算

1. 緒言

福島第一原発(1F)の廃止措置に向けて、炉内に付着した核分裂生成物(FP)の性状評価が求められている。特に、長期にわたり放射線源・発熱源となる Cs が構造材と化学反応を生じて固着する化学吸着挙動の解明が重要であり、そのためには吸着により生成した化合物を特定しその性状を評価する必要がある。このため我々は、体系的な Cs の化学吸着実験及び解析による吸着メカニズムの解明を目的とした基礎研究を進めている。これまでに、ステンレス鋼(SS)表面の酸化層において Fe を含有する Cs-Si-O 化合物が形成されることを、XRD により確認されている[1]。一方、米国等においても過去に CsOH を蒸発させ SS 表面に化学吸着させた実験が行われ、我々の研究とは異なる Cs-Si-O 系(Cs₂Si₄O₉)と考えられる化合物の形成が報告されている[2]。そこで、構造材表面に形成される Cs 化合物を特定するために、第一原理計算を用いて、これまでの実験により生成が報告されている Cs 化合物の安定性を評価した。

2. 解析手法及び結果

安定性の評価は、Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [3]を用いて、同数の Cs, Si, Fe 及び O を含む各種化合物のエネルギーを計算することにより行った。計算対象化合物は、文献による報告等を基にエネルギー的にその存在が確からしいものとし、Cs₂O, SiO₂ 及び Fe₂O₃ を基準物質として、それとのエネルギーを比較した。Fe を含む化合物については、エネルギー的に最も安定となるように各化合物の磁性を設定した(いずれも反強磁性)。また Fe₂O₃ は GGA+U 法により計算を行い、U=4.6 eV, J=0.3 eV とした。各化合物のエネルギーの計算結果を表 1 に示す。第一原理計算による断熱近似の範囲において Cs-Si-Fe-O 系化合物の方が Cs-Si-O 系化合物より安定であること、さらに CsSi₂FeO₆ が最も安定であるという結果が得られた。この結果は、我々の実験[1]において確認された Cs-Si-Fe-O 系化合物の存在、並びに Cs と Si の組成比が 1:2 であるという米国の実験結果[2]とは整合するものであるが、化合物組成という点では一致しない。

3. 考察及び結論

我々の研究では、XRD により酸化層の表面に同定された Cs-Si-Fe-O 化合物は CsSiFeO₄ であり、計算による評価で最安定とされた CsSi₂FeO₆ とは異なる。これは、材料表面はバルク状態とエネルギー的な条件が異なること、Si は SS 内奥から供給されるため表面では内奥に比べて Si が不足気味となること、今回の計算結果は断熱近似であること等が挙げられ、これらの評価は今後の課題である。

本第一原理計算での評価により、Cs が SS との化学吸着反応を起こして Cs と Si の組成比が 1:2 である Cs-Si-Fe-O 系化合物が形成される新規な実験結果に対して理論的裏づけを与えることができた。

参考文献

- [1] F. G. Di Lemma, K. Nakajima, S. Yamashita, and M. Osaka, Nucl. Eng. Des. 305 (2016) 411.
 [2] NUREG/CR-3197 Vol.1, 1984 June.
 [3] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558.

表 1 Cs-Si-Fe-O 系化合物の状態とエネルギー

| 物質 | 系 | エネルギー |
|--|--|---------|
| | Cs ₂ O+4SiO ₂ +Fe ₂ O ₃ | 0 |
| Cs ₂ Si ₂ O ₅ | Cs ₂ Si ₂ O ₅ +2SiO ₂ + Fe ₂ O ₃ | -249 kJ |
| Cs ₂ Si ₄ O ₉ | Cs ₂ Si ₄ O ₉ + Fe ₂ O ₃ | -260 kJ |
| CsSiFeO ₄ | 2CsSiFeO ₄ +2SiO ₂ | -344 kJ |
| CsSi ₂ FeO ₆ | 2CsSi ₂ FeO ₆ | -390 kJ |

*Chikashi Suzuki, Kunihisa Nakajima and Masahiko Osaka

Japan Atomic Energy Agency