

SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-CaO-Na₂O 系のガラス融液に対する MoO₃ の溶解度の熱力学的定式化

Thermodynamic optimization of MoO₃ solubility in SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-CaO-Na₂O glass melts

*菅原 透¹, 大平俊明¹, 大和久耕平², 兼平憲男²

¹秋田大学, ²日本原燃(株)

MoO₃ を含むホウケイ酸塩融体の熱力学的性質を CALPHAD 法で最適化し、熱力学データベースを構築した。このデータベースを用いて模擬ガラスへの MoO₃ の分相、溶解挙動を熱力学的に試算できるようになった。

キーワード: ホウケイ酸塩ガラス, モリブデン, イエローフェーズ, 相平衡, 熱力学, CALPHAD 法

1. 緒言 高い廃棄物充填率と良好な化学的耐久性を兼ね備えたガラス固化体を得るためには、イエローフェーズ (YP) として析出しやすいモリブデンのガラス融液に対する分相、溶解挙動をよく理解することが不可欠である。本研究では、相平衡実験データと熱力学データを組み合わせ、SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-CaO-Na₂O-MoO₃ (SBACNM) 系融体の熱力学的性質を CALPHAD 法で最適化した。また、構築した熱力学データベースに基づいて模擬ガラスに対する MoO₃ の溶解、結晶析出挙動の温度・組成依存性の試算を行った。

2. 熱力学的定式化の方法 SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-CaO-Na₂O 系の熱力学データは GTT Technologies 社の熱力学計算ソフトウェア FACTSage の FACTPS(純物質)と GTXO(融体, 固溶体)を用いた。Mo 化合物の熱力学量については文献調査を行い新たに定式化した。相平衡関係については MoO₃ を含む 3 つの 2 成分系と SiO₂-Na₂O 融体に対する MoO₃ の飽和溶解度を参照した。また、我々が最近実施した SBACNM 系の相平衡実験の結果 (35 データ) についても参照した。MoO₃ がホウケイ酸塩融体の混合ギブスエネルギーに与える影響を GTXO で採用されている Associate solution model に従って定式化し、上記の熱力学データと相平衡実験データに基づいて 17 個の相互作用パラメータを最適化した。

3. 結果と考察 Table 1 に分相しているケイ酸塩メルト (SL) とモリブデン酸塩メルト (ML) の組成関係についての実験値と計算値の比較の一例を示す。ML 中に微量に含まれる SiO₂ や B₂O₃ の濃度も含め、多成分系の相平衡を良好に再現することができた。

熱力学計算により、現行組成の模擬ガラスに対する MoO₃ 溶解度は 1200°C において 3-5wt% 程度と求まり、B/Si 比および Ca/Na 比が高い

ほど向上することがわかった。また MoO₃ が 2wt% を超えると約 800°C で Powellite (CaMoO₄) がリキダス相になることが判明した。本研究で構築した熱力学データベースは YP の相分離や溶解、Mo 相の再析出を予測することができるポテンシャルを持っており、今後 Li₂O や ZnO を含む系に拡張することで予測の精度をより一層向上させることができるであろう。

謝辞 本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「平成29年度放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業」の成果の一部である。

*Toru Sugawara¹, Toshiaki Ohira¹, Kouhei Oowaku² and Norio Kanehira²

¹Akita Univ., ²Japan Nuclear Fuel Limited

Table 1. Element partitioning between silicate liquid and molybdate liquid in C7 composition at 1200°C (mass)

	Sample composition	Silicate liquid		Molybdate liquid	
		Experiment	FACTSage	Experiment	FACTSage
SiO ₂	33.42	32.76	33.04	0.67	0.38
B ₂ O ₃	12.63	11.71	11.5	0.91	1.13
Al ₂ O ₃	6.23	6.18	6.17	0.05	0.06
CaO	12.03	9.57	8.53	2.46	3.50
Na ₂ O	14.24	9.62	11.87	4.62	2.37
MoO ₃	21.45	6.87	6.91	14.58	14.54
Total	100.00	76.71	78.02	23.29	21.98