

ガラスデータベースの構築

-(1) ガラス廃棄体の計算状態図作成に必要な熱力学的諸量の取得-

Construction of Glass Database -(1) Acquisition of required thermodynamic properties for the construction of computational phase diagrams of vitrified wastes-

*天本 一平¹, 大山 孝一¹, 深山 大元², 長野 祐一², T. Jantzen³, K. Hack³

¹原子力機構, ²計算力学研究センター, ³GTT-Technologies

高レベル放射性廃液 (HALW) のガラス固化研究を進めるために、これまでデータが不足していた固化媒体や核分裂生成物 (FP) の熱力学的諸量を CALPHAD 法により取得した。同データを利用して様々な条件におけるガラス廃棄体状態図の作成ができ、一部の FP の充てん範囲が推算可能となった。

キーワード: ガラスデータベース, 高レベル放射性廃液 (HALW), 核分裂生成物 (FP), ガラス廃棄体, CALPHAD (Calculation of Phase Diagram) 法, Gibbs 関数, 計算状態図, 修正会合溶体モデル

1. 緒言 HALW のガラス固化研究は高温雰囲気で行う場合が多いため、必要とされるデータを数多く取得することは多大な人手や時間を必要とする。よって可能であれば理論計算によって、ある程度、固化媒体や廃棄体の状態を理解したうえで、実際の実験や測定を行った方が合理的である。このような観点から、信頼性の高い既知の状態図やデータを利用して熱力学的諸量の取得を図り、得られた値を利用して計算状態図を作成することについて検討を行った。ここでは、HALW の固化媒体として現在使用されているホウケイ酸塩ガラス、及びさまざまな用途に利用できる可能性のある鉄リン酸塩ガラス、さらにこれらのガラス媒体にモリブデンやパラジウム等の核分裂生成物を充てんした時の各化学種の挙動が推算できるように、主として CALPHAD 法を用いてデータ構築を行った結果を述べる。

2. Gibbs 関数の決定方法 文献調査において Gibbs 関数が見当たらなかった物質については、CALPHAD 法を用いて推算を行った。CALPHAD 法は、実験状態図や活量データ等から計算に必要となる Gibbs 関数を帰納的に与える手法を含む平衡状態図を計算で求める一連の方法である。熔融ガラス (融体) の場合、融体中の原子間に強い引力または斥力の相互作用が働いているので、融体中の成分が会合体となって安定化しているとみなし、融体中の Gibbs 関数を表現した修正会合溶体モデル [1] である $G = \sum_i G_i^0 x_i + RT \sum_i x_i \ln x_i + {}^{\text{ex}}G$ を使用した。ここで各記号について、 G は熔融ガラスの Gibbs 関数 (Jmol^{-1})、 i は会合体を含む i 番目の成分 (-), x_i は i 番目の成分のモル分率 (-), R は気体定数 ($8.314510 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、 T は温度 (K)、 G_i^0 は i 番目の成分の Gibbs 関数 (Jmol^{-1})、及び ${}^{\text{ex}}G$ は、過剰 Gibbs 関数 (Jmol^{-1}) を意味しており、 ${}^{\text{ex}}G = \sum_{i < j} x_i x_j \sum_{v=0} L_{ij}^{(v)} (x_i - x_j)^v$ である。

また $L_{ij}^{(v)}$ は $L_{ij}^{(v)} = A_{ij}^{(v)} + B_{ij}^{(v)} \cdot T + C_{ij}^{(v)} \cdot T \cdot \ln T + D_{ij}^{(v)} \cdot T^2 + \dots$ と表すことができる温度に依存する項であり、 $A_{ij}^{(v)}$ 、 $B_{ij}^{(v)}$ 、 $C_{ij}^{(v)}$ 、及び $D_{ij}^{(v)}$ は定数で、実験状態図と合致するように次の手順に従って設定した。まず仮の定数を指定することにより融体の Gibbs 関数を取得して計算状態図の作成を行った。このとき固体酸化物の $\Delta_f H_{298.15}^0$ や $S_{298.15}^0$ は Neumann-Kopp の法則で推算した仮の値を用いた。そして得られた結果を実験状態図と比較し、計算状態図と実験状態図との間に乖離があるようであれば、定数及び $\Delta_f H_{298.15}^0$ や $S_{298.15}^0$ の大きさを変化させ両状態図の差が収束するまで計算を繰り返し、最終的な Gibbs 関数を決定した。

3. 結果・考察 CALPHAD 法によって取得したデータは、多くの酸化物の熱力学的諸量を格納している熱力学計算データベース "FactSage" の一部として組み入れ、FactSage の機能を状態

図作成に適用した。今回、計算状態図が作成可能となったガラス廃棄体は、ホウケイ酸塩ガラスとこれに Pd や Mo 等の FP を充てんした系、及び鉄リン酸塩ガラスとこれに Cs, Ba, Sr を充てんした系であり、既存データについては精度を高めている。ここで、状態図の一例 (FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ 系) を Fig.1 に示す。これまでの試験結果により 1500 K における Fe₂O₃ と FeO の存在比はほぼ 4:1 であり、適切なガラス化範囲の酸化鉄の割合は 30-40mol% であることが知られている [2]。酸化鉄の割合をさらに増加すると、FeO (修飾酸化物) の存在量も必然的に増し、過剰な FeO の存在によりガラス化が困難になる。Fig.1 の状態図から、酸化鉄の割合が増えると融体中に結晶が析出する領域が拡大する傾向を読み取ることができる。

参考文献

- [1] T.M. Besmann and K.E. Spear, J. Am. Ceram. Soc. 85 (12), 2887-2894 (2002)
[2] X. Yu, D.E. Day, G.J. Long, R.K. Brow, J. Non-Cryst. Solids 215, 21-31 (1997)

*Ippei Amamoto¹, Koichi Ohyama¹, Daigen Fukayama², Yuichi Nagano², Tatjana Jantzen³, and Klaus Hack³

¹JAEA, ²Research Center of Computational Mechanics, Inc., ³GTT-Technologies

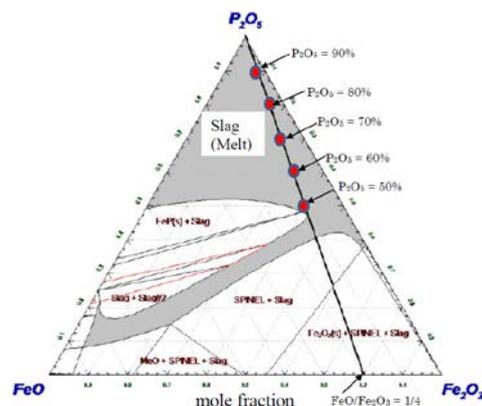


Fig.1 Calculated phase diagram of FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ system at 1500 K and 101 kPa.