SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-ZnO-CaO-Na_2O-Li_2O 系のガラス融液に対する MoO_3 の溶解度の熱力学的最適化

Thermodynamic optimization of MoO_3 solubility in SiO_2-B_2O_3- Al_2O_3-ZnO-CaO-Na_2O-Li_2O glass melts

*菅原　透[1]，大平俊明[1]，三浦吉幸[2]，兼平憲男[2]
[1]秋田大学，[2]日本原燃(株)

MoO_3 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 MoO_3 の分相，溶解挙動を熱力学的に予測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，Mo を含む模擬ガラスの熱力学的性質を 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 MoO_3 溶解度の温度・組成依存性を明らかにした．

２．熱力学的定式化の方法　SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-ZnO-CaO-Na_2O-Li_2O (SBAZCNL)系の融体と固相の熱力学データおよび熱力学計算には GTT Technologies 社によるデータベースと FACTSage を使用した．Mo 化合物の熱力学量については文献調査と独自に行った熱量測定実験に基づいて定式化した． 単純系の相平衡関係については，MoO_3 に関係する既報の 17 の相平衡図を参照した．さらに，我々がこれまでに行ってきたホウケイ酸塩系に MoO_3 を添加した相平衡実験データ（1200-1000℃, n=109)を参照した． MoO_3 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 Associate solution model に従って定式化し，34 個の相互作用パラメータを相平衡データによる 743 の制約条件に基づいて最適化した．

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．SL と ML の間の 8 成分の元素分配挙動を微量溶解成分も含めて再現することができた．

Table 1. Element partitioning between silicate liquid and molybdate liquid for simulated HLW glass at 1000°C (wt%).

	Sample compsition	Silicate liquid		Molybdate liquid	
		Experiment	**FactSage**	Experiment	**FactSage**
SiO_2	39.82	38.34	**38.65**	0.64	**0.33**
B_2O_3	9.48	10.75	**10.39**	0.13	**0.50**
Al_2O_3	4.10	4.06	**4.06**	0.01	**0.01**
ZnO	2.45	2.44	**2.36**	0.12	**0.20**
CaO	4.37	3.25	**2.51**	1.03	**1.77**
Na_2O	13.98	8.85	**10.21**	4.95	**3.59**
Li_2O	3.19	2.28	**2.02**	0.91	**1.17**
MoO_3	22.62	4.77	**4.27**	17.45	**17.95**
Total	100.00	74.75	**74.48**	25.25	**25.51**

熱力学計算により，現行組成の模擬ガラスに対する MoO_3 の飽和溶解度は 1200℃において約 10wt% (4.6mol%)であり，MoO_3=2mol%のときのリキダス温度は 920℃(SiO_2 相)であることがわかった．また，MoO_3 溶解度の組成依存性の計算から次のことが判明した． (1) 溶解度は Al_2O_3 が 4mol%以下では Al 量と B_2O_3/SiO_2 比が低いほど高くなるが，Al_2O_3 が 4mol%以上では Al 量と B_2O_3/SiO_2 比にほとんど依存しなくなる．(2) Al 量と B_2O_3/SiO_2 比が一定であるとき，溶解度は網目修飾酸化物(Na_2O+Li_2O+CaO+ZnO)と Li_2O/(Na_2O+Li_2O)比が高いほど増加する． 本研究で構築した熱力学データベースは高い廃棄物充填率と化学的耐久性を両立するガラス組成を探索する上で活用できると考えられる．

謝辞　本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「平成30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 Sugawara[1], Toshiaki Ohira[1], Yoshiyuki Miura[2] and Norio Kanehira[2]
[1]Akita Univ., [2]Japan Nuclear Fuel Limited