

アルミニウムを含まないケイ酸塩メルトおよびホウケイ酸塩メルトにおける熱膨張特性の温度依存性 Temperature-dependent thermal expansivities of aluminum-free silicate melts and borosilicate melts

菅原 透^{1*}; 勝木 準貴²; 吉田 智²; 松岡 純²; 南 和宏³; 越智 英治³

SUGAWARA, Toru^{1*}; KATSUKI, Junki²; YOSHIDA, Satoshi²; MATSUOKA, Jun²; MINAMI, Kazuhiro³; OCHI, Eiji³

¹ 秋田大学大学院, ² 滋賀県立大学, ³ 日本原燃

¹Akita University, ²The University of Shiga Prefecture, ³Japan Nuclear Fuel Limited

常圧におけるシリケートメルトの熱膨張特性は、高圧相平衡の基礎となるギブスエネルギーの温度・圧力依存性の計算やガラス溶融炉の熱対流のシミュレーションなどに不可欠な物性である。これまでに、アルミノシリケートメルト (Lange, 1996; Potuzak et al., 2006) やマグマ組成のメルト (Lange, 1997; Ghiorso and Kress, 2004) では熱膨張 (dV/dT) は組成のみの関数であり、温度に寄らないことが報告されてきた。一方、 SiO_2 - TiO_2 - Na_2O 系メルト (Liu and Lange, 2001) と $50SiO_2$ - $25MgO$ - $25CaO$ (Gottsmann and Dingwell, 2000) メルトについては dV/dT が温度の増加で減少するとされているが、後者の原因については解明されていない。最近我々は、主成分がアルカリホウケイ酸塩メルトからなる模擬放射性廃棄物メルトもまた、 dV/dT が顕著な負の温度依存性を示すことを明らかにした (Sugawara et al., 2013)。本研究では SiO_2 - Na_2O 系のガラス、工業用ソーダ石灰ガラスおよびホウケイ酸塩ガラスを用いて密度測定を行い、メルトの dV/dT の温度依存性の一般的性質について考察した。

測定を行ったガラスの組成は $(100-x)SiO_2-xNa_2O$ ($x=23, 32.2$), $71SiO_2-6MgO-9CaO-14Na_2O$, $66.6SiO_2-yB_2O_3-(33.3-y)Na_2O$ ($y=8.3, 16.6, 25$), および $66.6SiO_2-(12.5+z)B_2O_3-(4.2-z)Al_2O_3-zCaO-(16.7-z)Na_2O$ ($z=0, 4.2$) (mol%) である。メルトの密度はアルキメデス二球法により測定した。また密度測定後のガラス試料をガラス転移領域でアニールした後、室温でのガラスの密度測定と TMA による熱膨張測定を行った。室温密度と熱膨張係数を組み合わせることでガラス転移領域における過冷却メルトの密度を求めた。この値と高温密度を組み合わせることで、メルトの密度およびモル体積の温度依存性を明らかにし、 dV/dT を決定した。 SiO_2 - Na_2O 系メルトについては文献値とも合わせて解析を行った。

本研究で測定したいずれのメルトについても dV/dT は負の温度依存性を示した。 SiO_2 - Na_2O 系メルトの dV/dT は $SiO_2=50$ から $67mol\%$ にかけて温度依存性が増加した後、さらに SiO_2 が増加すると dV/dT そのものがゼロに近づいて温度依存性も減少することがわかった。本研究における $71SiO_2-6MgO-9CaO-14Na_2O$ の dV/dT の負の温度依存性は $67.8SiO_2-32.2Na_2O$ メルト、diopside メルト (Gottsmann and Dingwell, 2000) および wollastonite メルト (Potuzak et al., 2006) の dV/dT 値の加減性を仮定した計算値と定量的に一致した。高温ラマン分光測定によれば、 SiO_2 - Na_2O 系メルトおよび SiO_2 - Na_2O - MgO 系メルトにおいて、 SiO_2 と MgO の増加および温度の増加とともに Q4 種が顕著に増加することが知られている (Maehara et al., 2004, 2005)。従って、 SiO_2 - Na_2O 系メルトおよび MgO 含有メルトにおいて観察される dV/dT の温度依存性は、強固な構造である Q4 ユニット量の温度および組成変化に関連していると考えられる。

本研究で測定したホウケイ酸塩メルトにおいては $66.6SiO_2-8.3B_2O_3-25Na_2O$ が最も dV/dT の負の温度依存性が顕著であり、 Na_2O を B_2O_3 または CaO で置換、 B_2O_3 を Al_2O_3 で置換することにより、 dV/dT の温度変化は小さくなった。これらのことは、 BO_4 ユニットよりも BO_3 ユニットのモル体積が大きいこと、ならびに 4 配位から 3 配位へのホウ素配位数の変化が温度に対して非線形的に生じている (Wu and Stebbins, 2010) ことに由来するものと思われる。

謝辞：本研究は経済産業省「使用済燃料再処理事業高度化補助金」の交付を受け、日本原燃(株)が実施している補助事業の成果の一部である。

キーワード: シリケートメルト, 熱膨張, 密度測定

Keywords: silicate melt, thermal expansivity, densitometry