

系のギブスエネルギー変化を用いたガラス固化体溶解速度評価の試み

東海大学 松原 竜太、大江 俊昭

1. 緒言

高レベルガラス固化体の溶解挙動を評価するモデルは十分整備されておらず、特に、ガラス固化体の溶解が進み、溶液がガラス主成分の Si に対して飽和状態になると長期溶解速度に従って反応が続くという実験結果の解釈は十分ではない。そこで、溶解挙動解析モデルの作成に向けた基礎情報得ることを目的として、ギブスエネルギー最小化法に基づく化学平衡計算ツール GEM-Selektor を用いて、溶解に伴い変化する系のギブスエネルギーを計算し、系のギブスエネルギー変化とガラス溶解速度との関係性を評価した。

2. 計算方法

評価対象は、組成が単純で熱力学データが揃っているホウケイ酸ガラス BSN-14/18 とアルバイトガラス Ab の 2 種類とした。特に、前者のガラスは $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 3 成分系の最も単純な組成で、 SiO_2 以外の 2 次鉱物の生成は事実上考えなくても良い。ガラスが溶解する環境は、既報告の溶解試験【Jégou,2000】と同じ 90°C に設定し、溶解したガラスの量の増加に伴う系のギブスエネルギー変化を求めた。

化学反応は系のギブスエネルギーの最小点に向かって進む原理から、ガラス溶解速度 r は見かけの平衡状態 (G_{eq}) と溶解段階に応じたギブスエネルギー (G_{sys}^0) の差に従い、次式で表わされるものと仮定した。

$$r = K \cdot \exp\left(\alpha \frac{G_{sys}^0 - G_{eq}}{RT}\right) = K \cdot A \cdot \exp\left(\alpha \frac{G_{sys}^0}{RT}\right)$$

【 r :溶解速度, K , α :比例係数, G_{sys}^0 :溶解反応に伴う系のギブスエネルギー, G_{eq} :平衡状態での系のギブスエネルギー, R :気体定数, T :絶対温度, $A \equiv \exp(\alpha \cdot G_{eq}/RT)$ 】

3. 結果

BSN-14/18 ガラスの浸出試験の結果 (図 1) から、Si が非晶質 SiO_2 に対して飽和状態になっても溶解速度はゼロにならず、残存溶解速度で溶解が続くことが判っている。これは、系のギブスエネルギーが単調減少することから裏付けられた。(図 2) また、図 1 のデータを上記速度式にフィッティングすると図 3 のようになり、溶解初期を除いて実測と適合性は良い。そして、初期溶解速度の実測値を使って、これから式中の定数を求めると、 $K=1 \times 10^{-4}[\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}]$ 、 $\alpha=1 \times 10^{-2}$ となり、前者は系のギブスエネルギーが見かけの平衡点に達した時の溶解速度に相当する数値となる。これは 182 日目の溶解速度の実測値である $2 \times 10^{-2}[\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}]$ よりも 2 桁小さく、時間の経過とともに溶解速度が低下する可能性を示している。

Ab ガラスは Al_2O_3 がガラス組成に加わるため、生成する 2 次鉱物が複雑になるので、BSN-14/18 ガラスほど単純ではないが、定性的には同じ挙動を取ると考えられる。

本モデルは、従来モデル【Grambow,1987】のように Si の飽和限界を境に 1 次化学反応速度と残存溶解速度を区別する必要が無い利点があるが、実在しない見かけの平衡状態と系のギブスエネルギー差を仮定する理論的根拠を明確にする必要がある。

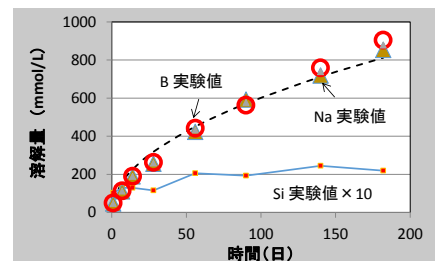


図 1 ガラス固化体からの溶出挙動

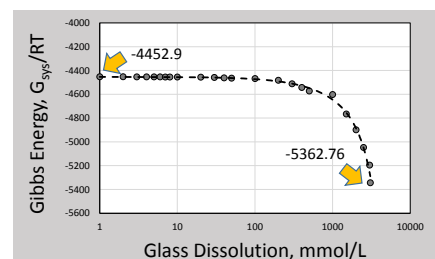


図 2 ガラス固化体溶解に伴うギブスエネルギー変化

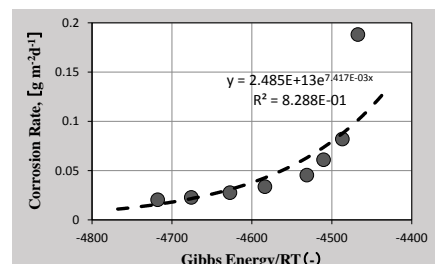


図 3 溶解速度式へのフィッティング