

2A04 Na₂O-BO_{1.5}-Y₂O₃ 系ガラスの分子動力学法による構造解析

○伊東 祥隆¹、澤口 直哉¹、河内 邦夫¹、佐々木 眞¹、河村 雄行²
¹室蘭工業大学大学院 工学研究科(〒050-8585 室蘭市水元町 27 番 1 号)
²岡山大学大学院 環境学研究科(〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)

【緒言】 原子力発電に伴い排出される高レベル放射性廃棄物は、ガラス固化体とし地層処分することが検討されている¹⁾。ガラス固化体には化学的安定性が不可欠であり、ガラス中のイオンの溶存形態など詳細な構造情報が求められている。当研究室では Y₂O₃-B₂O₃ 系ガラスについて、分子動力学(MD)法を用いた構造解析を行い、B₂O₃ 系ガラスに Y₂O₃ が不混和であることを示唆する結果を得ている。本研究では、三元系である Na₂O-BO_{1.5}-Y₂O₃ 系ガラスを対象として MD 法を用い、ガラス化の可否について調査した。

【方法】 $xY_2O_3-(1-x)\{0.2Na_2O-0.8BO_{1.5}\}$ ($x=0\sim0.9$) 組成のガラスを対象として MD 計算を行った。粒子数(N)は約 5000、圧力(P)は 0.1 MPa、温度(T)は 2000 K \sim 300 K で一定の NPT アンサンブルで行った。原子間相互作用には二体間ポテンシャル関数を適用した。計算ソフトウェアは MXDORTO²⁾を用いた。計算結果を用い、ガラス転移温度(T_g)、混合エンタルピーなどについて解析を行った。また、実際にガラスの作製を試み、この系で均質なガラスが形成されるかを確認した。Y₂O₃、Na₂CO₃、H₃BO₃ を出発原料に用い、これらを所定のモル比で秤量し、乾式混合したものを電気炉を用いて 1373 K で溶融させ、2 h 保持した。その後、鉄板プレス急冷を行い試料を得た。この試料を粉末 X 線回折(XRD)測定を用いて評価した。

【結果と考察】 MD 計算より、 x の増加に伴い非架橋酸素が増加し、B-O 結合が切断され、ガラス網目構造が切断されることを確認した。また、Na₂O のような網目修飾酸化物を B₂O₃ ガラスに混合した場合、4 配位 B(B^{IV})の存在比が増減することが一般的に知られている。Y₂O₃ を混合した本研究においても、B^{IV}の増減が見られた。このことから、Y₂O₃ はガラス構造中で網目修飾酸化物として振る舞うと考えられる。また、Na₂O-BO_{1.5} 系ガラスと Y₂O₃ の混合エンタルピー

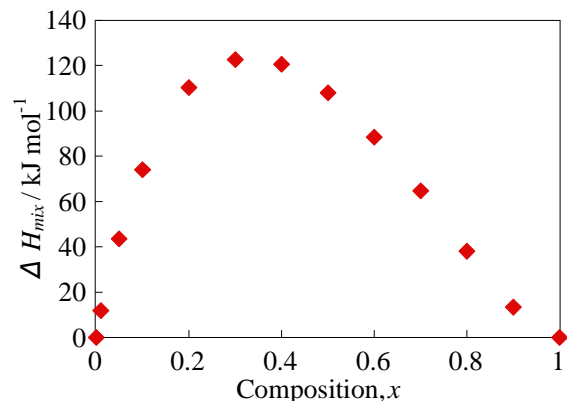


Fig. 1. Mixing enthalpy of $xY_2O_3-(1-x)\{0.2Na_2O-0.8BO_{1.5}\}$ system.

ΔH_{mix} は、Fig. 1 に示すように全組成において正であった。これは Na₂O-BO_{1.5} 系ガラスと Y₂O₃ が熱力学的に不混和な傾向であることを示している。一方、作製した試料の XRD 測定結果から、 $x = 0.03, 0.10$ の試料には YBO₃ 結晶相の存在が認められた。また、 $x = 0.01, 0.02$ はブロードなピークを示したため、非晶質であると判断した。よって、Na₂O-BO_{1.5}-Y₂O₃ 系は、 $x \leq 0.02$ においてはガラス化が可能であることが示唆された。これは MD 計算の結果と一致していない。このことから MD 計算に改善の余地があると考えられる。 $x > 0.03$ については、MD 計算と実験の双方で不混和な傾向が示された。よって、傾向は再現できており MD 計算がガラスの組成検討に寄与できると考えられる。また、この不混和な傾向がイオン半径や価数などに関連するならば、Y₂O₃ と類似の性質を有するランタノイド、アクチノイドの酸化物についても同様の傾向が予想され、今後これらについても調査を行う必要があると考える。

【参考文献】

- 1) 経済産業省, 特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律, (2001).
- 2) K. Kawamura, MXDORTO, *Japan Chemistry Program Exchange*, P029, (1996).