

## $A_2O-B_{0.5}-SiO_2$ 系ガラス ( $A = Li, Na, K$ ) の 分子動力学シミュレーション

○上原 友哉、澤口 直哉、佐々木 眞

室蘭工業大学大学院 工学研究科 機械創造工学系専攻 (〒050-8585 室蘭市水元町 27 番 1 号)

**【諸言】**原子力発電所から排出される使用済み核燃料からウラン・プルトニウムを分離・回収後に残った高レベル放射性廃棄物は、ホウケイ酸塩ガラスと混合して、ガラス固化体として成形し、地層処分することが検討されている<sup>1)</sup>。ガラス固化体には長期的な耐水性等の化学的な安定性が求められている。しかし、ガラスの構造はガラス中の原子配列が不規則なため未解明な部分が多い。当研究室では分子動力学(MD)法を用いて、ガラス固化体の基本組成を模した  $Na_2O-B_{0.5}-SiO_2$  系ガラスの構造研究を進めてきた。本研究では、Naに加えLi, Kを成分とする  $A_2O-B_{0.5}-SiO_2$ 系ガラス ( $A = Li, Na, K$ )の構造についてMD法による検討を行った。

**【方法】**対象組成は  $y A_2O-(1-y) (0.4 B_{0.5}-0.6 SiO_2)$  で組成範囲は  $0.17 \leq y \leq 0.29$  とした。計算ソフトウェアはMXDORTO<sup>2)</sup>、アンサンブルはNPTとし、粒子数( $N$ )は約5000、圧力( $P$ )は0.1 MPa、設定温度( $T$ )は1500 Kから徐々に冷却し300 Kのガラスモデルを作成した。

**【結果・考察】**Fig. 1 にNa系の $Q_n$ ( $SiO_4$ ユニットを架橋酸素数 $n$ で分類)の解析結果を<sup>29</sup>Si NMRにより解析された結果と合わせて示す。MD法の結果はNMRの結果と同様に $y$ の増加に伴い $Q_4$ が減少、 $Q_3$ が増加した(Li, Kも同様)。しかしMD法と<sup>29</sup>Si NMRから求めた数値に差が見られた。Fig. 2 にNa系の4配位ホウ素( $B^{IV}$ )比の解析結果を<sup>11</sup>B NMRにより解析された結果と合わせて示す。MD法からはNa量の増加に伴い $B^{IV}$ 量が増減する傾向(Li, Kも同様)が得られた。しかし<sup>11</sup>B NMRの結果はNa量の増加に伴い $B^{IV}$ 量が減少している。しかし $Na_2O-B_{0.5}$ 系の<sup>11</sup>B NMRの結果<sup>3)</sup>より $y < 0.17$ において、 $B^{IV}$ が小さくなると予想される。BO(架橋酸素)比は $y$ の増加に伴い減少し、NBO(非架橋酸素)比は増加し、アルカリイオン種の違いは表れなかった。リングサイズの分布にもアルカリイオン種の違いはほとんどなく、 $y$ の増加に伴い員数の大きいリングが切断されていた。以上より、Li, Na, Kがガラスの局所構造に与える影響に差が無かった。これはLi, Na, Kの価数が同じなためであると考えられる。したがってガラス固化体を選択するアルカリイオンの組成比は今回調査したLi, Na, Kの範囲において選択の自由度が高いと考えられる。

### 【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.
- 2) K. Kawamura, MXDORTO, *JAPAN Chemistry Program Exchange*, #29.
- 3) P. J. Bray, J. G. O' Keefe, *Phys. Chem.* **4**, 37 (1963).

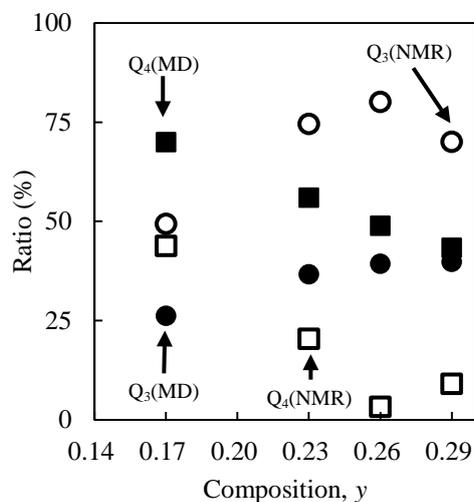


Fig. 1 Ratio of  $Q_n$  in  $y Na_2O - (1-y) (0.4BO_{1.5} - 0.6SiO_2)$  glasses.

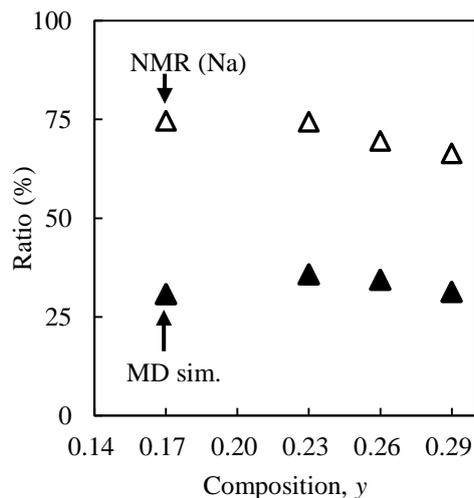


Fig. 2 Ratio of  $B^{IV}$  in  $y Na_2O - (1-y) (0.4BO_{1.5} - 0.6SiO_2)$  glasses.