

2P16 分子動力学法による 3 価の陽イオンを含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{BO}_{1.5}$ 系ガラスの構造解析

○伊東 祥隆¹、澤口 直哉¹、佐々木 眞¹

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)

【緒言】 日本では核燃料サイクルに伴い排出される高レベル放射性廃棄物(HLW)を、地層処分することが法律で規定されている¹⁾。しかし地層処分に必要なガラス固化技術には課題が残されている。モリブデン酸塩によるイエローフェーズなどの相分離²⁾や結晶化が生じるなど、多種の元素を含んだ場合のガラス固化体の構造や、化学的安定性については不明な点も多い。よってHLWがガラスに混合した際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、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{BO}_{1.5}$ 系ガラスを対象に分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法を用いた構造解析を行い、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BO}_{1.5}$ 系ガラスに Y_2O_3 が不混和であることを示唆する結果を得た。そこで本研究では、HLWに含まれるランタノイドに注目し、 $\text{R}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{BO}_{1.5}$ 系ガラス($R = \text{Y, La, Nd}$)を対象にMD法と、作製したガラスの解析により、ガラス化の可否や構造について調査した。

【方法】 本研究では $0.2\{x\text{R}_2\text{O}_3-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.8\text{BO}_{1.5}$ ($x=0\sim 1.0$)組成のガラスを対象とした。MDシミュレーションは下記の2体間ポテンシャル関数を原子間相互作用として用い、ソフトウェアにはMXDORTO³⁾を用いて計算を行った。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + \{D_{1ij} \exp[-\beta_{1ij} r_{ij}] - D_{2ij} \exp[-\beta_{2ij} r_{ij}]\}$$

計算条件は粒子数(N)約5000、圧力(P)0.1 MPa、温度(T)2000 K~300 Kで一定の NPT アンサンブルを用いた。シミュレーション結果より、混合エンタルピー(ΔH_{mix})、ガラス転移温度(T_g)、4配位ホウ素比(B^{IV})、非架橋酸素比(NBO)などを求めた。また、出発試薬に Re_2O_3 、 Na_2CO_3 、 H_3BO_3 を用いガラスを作製した。 $x = 0.01, 0.05, 0.10, 0.20$ の組成を目標として試薬を混合し、1373 Kで熔融させ、2 h保持後に鉄板プレス急冷を行い試料を得た。その後示差熱測定(DTA)と粉末X線回折(XRD)測定を行い評価した。

【結果と考察】 MD計算よりY, La, Ndを含む各組成の混合エンタルピー(ΔH_{mix})を導出した。 $R = \text{La}$ 組成の ΔH_{mix} をFig. 1に示す。すべての組成において ΔH_{mix} は正の値であり、 $R = \text{Y, Nd}$ の組成においても同様に正の値であったことから、 Re_2O_3 はいずれも $\text{Na}_2\text{O}-\text{BO}_{1.5}$ 系ガラスに熱力学的に混合しにくい傾向であると考えられる。また、 x の増加に伴ってNBOの増加や、 B^{IV} 比の変化などが見られた。実際に作製したガラスのXRD測定結果より、 $x \leq 0.1$ の組成範囲ではガラス化が可能であったが、 $x = 0.2$ の組成においてはいずれも結晶化が見られ、均質な

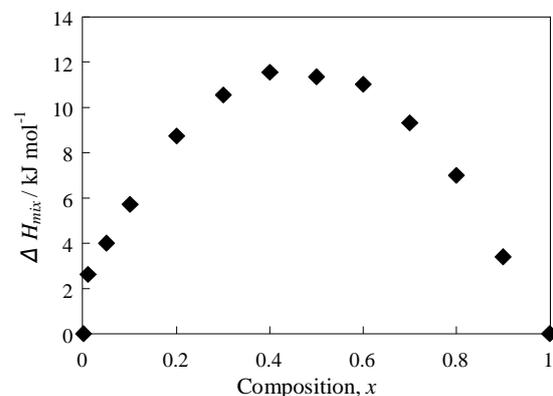


Fig. 1. Mixing enthalpy of $0.2\{x\text{La}_2\text{O}_3-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.8\text{BO}_{1.5}$ system.

ガラス化が困難であった。過去の研究報告より、ランタノイドを $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ を中心とした多成分系ガラスに混合した場合、相分離を生じることが知られている⁴⁾。本研究においても、MD計算の結果から示唆されたように、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BO}_{1.5}$ 系ガラスにランタノイドを混合した場合、総じて不混和な傾向であると考えられる。

【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, (2001).
- 2) 日本原子力学会, イエローフェーズ含有ガラス固化体評価特別専門委員会, 報告書, (2008).
- 3) K. Kawamura, MXDORTO, *Japan Chemistry Program Exchange*, P029, (1996).
- 4) Ishu Kansal, *et al.*, *Ceramics International*, 35, 3221-3227, (2009).