

分子動力学法による $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの構造解析○岩田一徳¹、澤口直哉¹、佐々木眞¹¹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)

【目的】原子力発電所から排出される高レベル放射性廃棄物は、ガラス固化体として成型し 300 m 以深の地層に処分することが検討されている¹⁾。ガラス固化体には熱的・化学的に安定であり耐放射線性に優れているホウケイ酸塩ガラスが適していると考えられている。ガラス固化体には様々なイオンが含まれるため当研究室でもこれまでに様々なイオンを含んだ組成のガラスについて分子動力学(Molecular Dynamics:MD)法を用いて研究を行ってきた。イオン半径がほぼ同じ²⁾で電荷が異なる Na^+ と Ca^{2+} が共存する $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{BO}_{1.5}$ 系ガラスについてもそれぞれの陽イオンがガラスの構造に与える影響について調査してきた。そこで本研究では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラス/融体について、 CaO と Na_2O の混合比がケイ酸塩ガラス/融体の構造に及ぼす影響を調査した。

【方法】 $y[x \text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{CaO}]-y\text{SiO}_2$ ($0 \leq x \leq 1, y = 0.2, 0.3, 0.4$) で表わされる組成を対象とした。MD 計算は MXDORTO³⁾ を用い、原子間相互作用に二体間ポテンシャル関数を適用した。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 2000 K~300 K で変化させた。結果より、 SiO_4 を架橋酸素数 n で分類した Q^n 比、架橋酸素、非架橋酸素比などの解析を行った。その後、より精密な解析結果を得るために、100000 step の計算について解析を行った。

【結果と考察】 Q^n 比は $y = 0.3$ の場合、 x の変化に対してほとんど一定であった。架橋酸素(BO)、非架橋酸素(NBO)比も x に対してほとんど変わらなかった。モル体積は x の増加に伴い増加した。これは、 Ca^{2+} 1 個に対して Na^+ 2 個を置換すると、MD セル内の粒子数が増加することを反映していると考えられる。Fig. 1 に $y=0.3$ の Ca^{2+} と Na^+ の自己拡散係数を示す。

いずれの組成も Ca^{2+} の自己拡散係数よりも Na^+ の方が大きかった。これは電荷が Na^+ の 2 倍ある Ca^{2+} の方が酸化物イオンとより強く相互作用することによると考えられる。 Ca^{2+} 、 Na^+ のいずれの自己拡散係数も x の増加に伴い増加した。これは、モル体積が増加し酸化物ネットワークが緩んだ隙間を陽イオンが移動しやすくなるため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) Shannon, R.D., *Acta Crystallogr.* A32, 751, 1976.

3) K. Kawamura, MXDORTO, *JAPAN Chemistry Program Exchange*, #29.

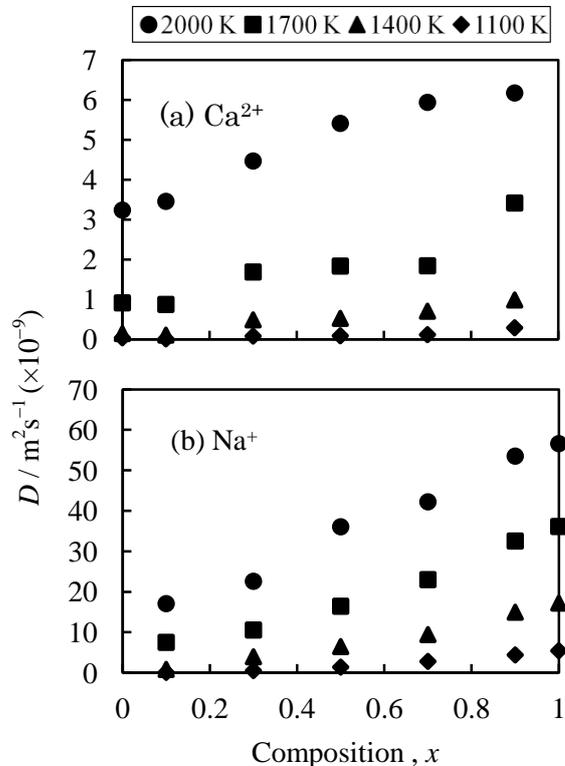


Fig.1. Self-diffusion coefficient of (a) Ca^{2+} and (b) Na^+ in $y = 0.3$ melt / glasses.