

## 分子動力学法を用いた 2Na-Ca 置換に伴う Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系ガラスの構造解析

○岩田一徳<sup>1</sup>、澤口直哉<sup>1</sup>、佐々木真<sup>1</sup>、大川政志<sup>2</sup>

<sup>1</sup>室蘭工業大学大学院 工学研究科(〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27 番 1 号)

<sup>2</sup>沼津工業高等専門学校 物質工学科(〒410-8501 静岡県沼津市大岡 3600)

【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形し地層処分することが法律で規定されている<sup>1)</sup>。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用いられているが、様々なイオンを含むガラス固化体の長期安定性については詳しい検討が必要である。ガラス固化体の長期安定性に関してイオンの拡散が重要な要素である。分子動力学(Molecular Dynamics : MD)法はガラスの微細構造の解析とイオンの拡散の解析の両方に有用である。当研究室ではこれまでに様々なイオンを含む組成のガラスについて MD 法を用いて研究を行ってきた。本研究ではイオン半径がほぼ同じ<sup>2)</sup>で電荷が異なる Na<sup>+</sup> と Ca<sup>2+</sup> が共存する Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系ガラスを対象に CaO と Na<sub>2</sub>O の組成比と構造の関係を調べた。ガラスのネットワークを構成するユニットの構造を示す Q<sup>n</sup> をガラスを作製し核磁気共鳴(NMR)測定で分析した。その結果は、前回の報告<sup>3)</sup>で示した MD 法から求めた Q<sup>n</sup> 比とは異なる傾向を示した。そこで本報告では、用いる原子間相互作用の見直しを行った結果を示す。

【方法】0.3 [x Na<sub>2</sub>O-(1-x)CaO]-0.7 SiO<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1) で表わされる組成を対象とした。MD 計算は MXDORTO<sup>4)</sup>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 3000 K ~ 300 K で変化させた。結果より、SiO<sub>4</sub>を架橋酸素数 n で分類した Q<sup>n</sup> 比、非架橋酸素(NBO)比などの解析を行った。MD 計算の結果と比較するために実際にガラス試料を作製した。0.3 [x Na<sub>2</sub>O-(1-x)CaO]-0.7 SiO<sub>2</sub> (x = 0.5, 0.7, 0.9, 1) で表わされる組成を対象とした。白金るつぼを用い混合試料粉末を 1423 K で熔融し、3~5 h 保持した後に水冷しガラス試料を得た。これらの <sup>29</sup>Si MAS-NMR 測定、X 線散乱(XRS)測定を行い解析を行った。

【結果と考察】作製したガラス試料の XRS 測定結果は、どの試料も回折ピークを示さなかったことからガラス化したと判断した。

Fig.1 に <sup>29</sup>Si MAS-NMR 測定結果から導出した Q<sup>n</sup> 比と MD 計算の結果より求めた Q<sup>n</sup> 比を示す。<sup>29</sup>Si MAS-NMR 測定からは x の増加に伴い Q<sup>3</sup> が減少し、Q<sup>4</sup> Q<sup>2</sup> が増加する結果が得られた。すなわち、CaO が多い組成のほうが Q<sup>3</sup> を形成しやすい傾向が分かった。これに対して、これまでの MD 計算の結果より求めた Q<sup>n</sup> の存在比は実験値と異なる傾向を示し、原子間相互作用の修正が必要であることが分かった。修正後の計算結果より求めた Q<sup>n</sup> 比を <sup>29</sup>Si MAS-NMR 測定結果より分析した Q<sup>n</sup> 比と比較しガラスモデルの妥当性を検討した。また、XRS 測定結果から導出した動径分布関数(RDF)と MD 計算による原子間距離とを比較し、ガラスモデルの妥当性を検討した。

### 【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) 岩田一徳, 他, “分子動力学法による Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系ガラス/融体の構造解析”, 日本コンピュータ化学会 2014 年春季年会.
- 4) K. Kawamura, MXDORTO, *JAPAN Chemistry Program Exchange*, #29.

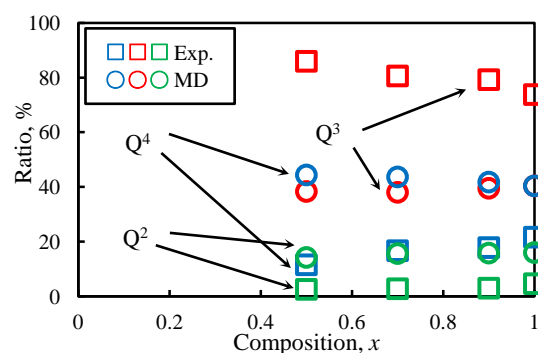


Fig. 1. Q<sup>n</sup> ratio of Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses in Exp. and MD.