

## 地層処分におけるガラス固化体性能評価の信頼性向上に向けた取り組み (3) アルミノホウケイ酸塩ガラス溶解で生じるゲル層の原子構造の解明: 実験とシミュレーションによる研究

Study for improvement in reliability of performance assessment of vitrified waste in geological disposal  
(3) Elucidating the atomic structures of the gel layer formed during aluminoborosilicate glass dissolution: an integrated experimental and simulation study

\*大窪 貴洋<sup>1</sup>, 松原 竜太<sup>2</sup>

<sup>1</sup>千葉大学院工, <sup>2</sup>NUMO

放射性廃棄物ガラスの組成を単純化したガラスからモデル変質層を作製し、構造解析を行った。その結果、数 nm サイズからなる空隙構造や空隙表面での乱れた原子構造が明らかになった。

**キーワード:** ガラス変質層、分子動力学計算、高エネルギーX線回折、固体 NMR

### 1. 緒言

放射性廃棄物ガラスの長期溶解挙動を支配するガラス表面の変質層は、ガラスから可溶性元素が選択的に溶出して形成される。実験的に得られるガラスの溶解・変質プロセスに関するデータの科学的根拠を与えるためには、変質層の精密な構造モデリングが必要である。本研究では、表面変質層の精密な構造解析を目的に、組成を単純化した放射性廃棄物ガラスからモデル変質相を作製し、分子動力学計算(MD)と高エネルギーX線回折、固体 NMR により構造解析を行った。

### 2. 実験および計算方法

ガラスネットワーク構成元素についてガラス固化体と  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  と同様な組成比となるガラスを作製した。テフロン容器にガラス試料 1 g と 1M HCl 10ml を加え、90°Cの恒温槽に静置して変質ガラスを調製した。回収したガラスはイオン交換水で洗浄して 90°Cで乾燥した後、固体 NMR および放射光 X 線回折実験用試料とした。MD 計算は反応力場[1]を用いて、実験的に求められた組成を満たすよう単位セル内に原子を配置して行った。平衡構造となる密度、温度をパラメータとし、電荷スケールリング法(段階的に原子の部分電荷を更新)で多様な空隙をもつ構造を多数作成した。作成した構造から、実験データをよく再現する構造を決定し、原子構造や空隙解析を実施した。

### 3. 結果

変質ガラスと未変質ガラスの固体  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルを比較したところ変質ガラスの構造は、未変質ガラスと比較して Si の架橋度が増加していた。この結果は、溶液中に溶出した Si 原子が沈殿・析出することで架橋度の高い Si-O ネットワーク構造が形成されたと考えられる。構造因子は低角側に強度の強い散乱を示し、変質ガラス中にナノサイズの空隙が存在することを示唆した。MD 計算で決定した原子構造に基づいて、空隙を球形近似して空隙サイズ分布を調べた。その結果、2 から 10 Å の広いサイズ範囲の空隙が存在した。また数 10 Å からなる空隙の存在が確認された[2]。

### 参考文献

[1] J. Phys. Chem. B 123, 20, 4452–4461 (2019)

[2] J. Phys. Chem. C 126, 18, 7999–8015 (2022)

\*Takahiro Ohkubo<sup>1</sup> and Ryuta Matsubara<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Chiba Univ., <sup>2</sup>NUMO.