

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05379

研究課題名(和文) Sea Glassに学ぶガラス固化体の化学的安定性評価シミュレーションの基礎開発

研究課題名(英文) Development of simulation method for analysis of chemical stability of vitrified materials learned from Sea Glass

研究代表者

澤口 直哉 (Sawaguchi, Naoya)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40357174

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高レベル放射性廃棄物の深地下埋蔵の重要な技術要素の1つであるガラス固化体の長期安定性に関する知見を得る目的で、分子動力学法による酸化物ガラスの構造シミュレーションを遂行した。ガラスの主成分系であるホウ酸塩、ケイ酸塩、ホウケイ酸塩、アルミノケイ酸塩について、それぞれ実用的な組成範囲のガラスの原子構造変化を再現可能な原子間相互作用の開発を試みた。その結果、全ホウ素に対するB04ユニットの存在比、SiO₂, SiO_{5/2}, SiO₃, SiO_{7/2}, SiO₄ユニットの存在比、[AlO₄], [AlO₅], [AlO₆]ユニットの存在比の組成変化の再現性を向上させることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガラス固化体は、酸化物ガラスが多様な元素を同時に溶存可能で、溶存イオンを容易には環境へ溶出しにくいことを利用する隔離素材である。しかし、長期的な化学的安定性についての知見は不足している。必要なのは、多様な組成の酸化物ガラスの原子構造の理解である。本研究によって、広範囲のガラス組成について従前よりも精度よく原子構造を左舷可能なシミュレーションの基礎を築けたと考える。塩基性酸化物と複数の酸性酸化物の混合比を変数としたガラス構造の理解に役立つことが期待できる。また、本研究の成果は、シミュレーションの併用によって、実験的手法で広範囲の組成域を網羅する必要を軽減できる可能性を示せたことであると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to obtain knowledge on the long-term stability of vitrified waste, which is one of the key technological elements for the deep underground storage of high-level radioactive waste, we have carried out structural simulations of oxide glasses by molecular dynamics method. We attempted to develop atomic interactions for the main constituent systems of glass, namely borates, silicates, borosilicates, and aluminosilicates, which can reproduce the changes in atomic structure of glass in a practical composition range, respectively. As a result, we were able to improve the reproducibility of compositional changes in the abundance ratios of B04 units to total boron, SiO₂, SiO_{5/2}, SiO₃, SiO_{7/2}, SiO₄ units, and [AlO₄], [AlO₅], [AlO₆] units.

研究分野：計算科学

キーワード：分子動力学法 ホウケイ酸塩ガラス 原子間相互作用 ガラス固化体 構造ユニット 4配位ホウ素比

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 高レベル放射性廃棄物(HLW)は自国内で処分することが国際的な前提とされている。日本では深層地下に人工バリアシステムを建造し、ガラス固化体とした HLW を埋蔵する計画である。人工バリアは長期保存中に徐々に地下水による腐食を受けることを前提として設計される。最終段階ではガラス固化体も地下水による腐食を受ける。そのため、ガラス固化体の耐水性を把握することが重要である。

(2) ガラス固化体の母体となるケイ酸とホウ酸を主成分としたホウケイ酸塩ガラスは、多様な金属イオンを安定に取り込むと見込まれており、それゆえ HLW の保管に適していると考えられている。しかし、現実にはガラス固化体の製造過程でイエローフェーズと呼ばれる結晶相の析出・分離が生じ、この前提が揺らいでおり、イエローフェーズ抑制の根本的解決法は見出されていない。その根本には、そもそもホウケイ酸塩ガラスの原子レベルでの構造、特に“中距離構造”の理解不足があると考えられる。

2. 研究の目的

本研究 MRS についての知見を、古典的分子動力学(MD)シミュレーションによって得ることを目的とした。中距離構造の理解に先立って、ガラス形成構造ユニットの再現が必要である。一般的な酸化ガラスの主成分を対象とし、ホウケイ酸塩ガラスの原子レベルの構造が成分比の違いによって変化する状況を正確に再現可能な MD シミュレーションの実現を目指した。ガラス構造の再現性の高い原子間相互作用の開発を行った。ガラス構造の再現性は、ホウ酸ガラス中の全ホウ素ユニットに占める BO_4 ユニットの比率、 B/B^{total} の組成変化、ケイ酸塩ガラスに対しては SiO_4 ユニットの分類 Q_n ($n=0\sim 4$) の分率の組成変化も指標とした。さらに対象をアルミノシリケートガラスに拡張し、ガラス中の AlO_n ユニットの ($n=4,5,6$) の存在について検討した。

3. 研究の方法

(1) ナトリウムホウ酸塩融体/ガラス中の BO_4 比の組成変化の再現性向上

組成 $xNa_2O-(1-x)B_2O_3$ のガラスに対し、従来用いてきた原子間相互作用を基に、各イオンの電荷設定を変えた原子間相互作用モデルについて検討を行った。Set 1 はナトリウムイオンの電荷を一定でホウ素イオンの電荷を x の関数で可変とし、Set 2 はナトリウムイオン、ホウ素イオンのどちらの電荷も x に対し固定とした。Set 1 と Set 2 の酸化物イオンの電荷は系が中性になるように調整した。Set 3 は全てのイオンの電荷を x に関係なく一定値とした。これら 3 モデルの可変変数を、 B/B^{total} が実測と一致するように調整した原子間相互作用を用いたシミュレーション結果を解析し、それぞれの妥当性を評価した。

(2) ナトリウムホウケイ酸塩 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系融体/ガラスの MD 計算

先に $xNa_2O-(1-x)SiO_2$ ガラスを対象に、 Q_n の組成変化の再現性を向上させる原子間相互作用の検討を行った。5 種類の SiO_4 四面体のうち Q_3 の存在比が実測と一致させる改善を試みた。 Q_3 近傍にはナトリウムイオン(Na^+)が存在する可能性が高いと考えられるので、これまでのシミュレーションで Q_3 の再現性が低い原因はガラス中の Na^+ が偏ってしまうからであると仮定した。そこで $Na-Na$ 間に新たな反発項を加え、 Na^+ を分散させることを試みた。導入した $Na-Na$ 間反発項は、ナトリウムホウケイ酸結晶の構造を維持可能であることを確認したものである。加えて $Si-O-Si$ 間に作用する 3 体間相互作用も適用し、それぞれが Q_3 比の改善に及ぼす影響を評価した。

$Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスについて、文献を参考に組成により変動する電荷を適用した MD 計算を行った。 B/B^{total} 値が当研究室における ^{11}B NMR 測定から得られている値を再現するかどうかを評価した。

(3) アルミノシリケートガラスの MD 計算

対象ガラスと同じ成分元素からなるコーディエライトとパイロープの 2 結晶の構造を再現するように、原子間相互作用を試行錯誤で決定した。これを用い、 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスのシミュレーションを実施した。アルミノシリケートガラス中には AlO_n ユニットの ($n=4,5,6$) が存在することがわかっている。 AlO_n ユニットのガラス構造における役割は配位数で切り替わると考えられ、存在比の調査が重要である。同様の理由で MgO_n ($n=3\sim 7$) ユニットの存在についても検討した。

4. 研究成果

(1) 図 1 に 3 つの原子間相互作用それぞれを用いた MD 計算で得られた B/B^{total} を示す。調整した結果、いずれの原子間相互作用モデルでも x の変化に伴う B/B^{total} の変化を再現している。しかし、得られたガラス構造の解析により、Set 1 と Set 2 は 3 配位酸素存在比が最大で 6%、2.6% と高く、 $B-O-B$ 結合角分布も不自然であった。一方で Set 3 による結果はガラス化範囲 ($x < 0.4$)

の範囲であれば、 B/B^{total} の再現性もよく、3配位酸素存在比は3つのモデル中最小で、B-O-B結合角度の分布も妥当であった。密度の再現度はやや低いですが、Set 3を用いたシミュレーションは詳細な構造解析を進められる段階に達していると考えられる。

(2) ナトリウムケイ酸塩を対象としたMDシミュレーションを実施しながら、結果を図2に示す。 Q_3 の存在比には3体間相互作用の調整結果の影響の方が、Na-Na反発項の導入効果よりも大きくなる結果が得られた。これは後者を弱く作用させ過ぎたことが原因の可能性もあるが、いずれにしても Q_3 の測定値の再現は困難であった。

(3) ナトリウムホウケイ酸塩ガラスについて B/B^{total} を調べた。静電ポテンシャル項以外は(2)と同じにした原子間相互作用によるMDシミュレーションの結果を図3に示す。 SiO_4 が共存すると、ホウ素ユニットは BO_3 よりも BO_4 が支配的になる実験結果に対し、先行研究よりも再現が向上し、 y に対する BO_4 存在比の変化傾向が測定値に近いシミュレーションが可能となった。

(4) $(1-x)[yMgO-(1-y)Al_2O_3]-xSiO_2$ ($x=0.50\sim 0.76$, $y=0.20\sim 0.80$)を対象としたMDシミュレーションを行った。 x に応じた各ユニットの割合の変化は実測値とよい一致を示した。 y に対しては、割合の変化の傾向が一致したが、 $y<0.5$ においては再現性に問題がある。また、 AlO_5 ユニットの構造は AlO_6 ユニットの八面体構造に近いことが明らかとなった。図4に SiO_4 , AlO_4 , MgO_4 ユニットの体積分布を示す。前2つのユニットはどちらもほぼ均一な体積の多面体を形成しており、結合角度解析などからも四面体構造である。これらは不規則網目構造の形成ユニットであると考えられる。一方、 MgO_4 ユニットの体積は幅広い値に分散していた。これは、四面体の網目形成ユニットの他に、平面に近い4配位構造が含まれていることを示している。これらのユニットは第1配位圏に4つ、第2配位圏に1つ以上の酸素が存在する可能性がある。

本研究により、ガラス固化体の主成分でもあるホウ酸塩、ケイ酸塩、ホウケイ酸塩ガラスに、アルミノシリケートガラスも対象に加え、従来よりも実在ガラスの原子構造の再現性が高いMDシミュレーションが可能原子間相互作用を提示できるようになったと考えられる。引き続き多成分系ガラスに対応可能な原子間相互作用を開発し、ガラス固化体の成分に近いガラスの再現と、水による腐食のシミュレーションへと発展させたい。

<引用文献>

報告書『イエローフェーズを含むガラス固化体の処分時影響評価試算結果の妥当性について』、日本原子力学会、2008。

佐々木崇博他、“ $Na_2O-BO_{1.5}-SiO_2$ 系ガラスのシミュレーションに適用する原子間相互作用の検討”、日本コンピュータ化学会 2012 春季年会 2012, 2P15。

L.-H. Kieu et al., “Development of empirical potentials for sodium

borosilicate glass systems”, J. Non-Cryst. Solids, 357, 2011, 3313-3321.

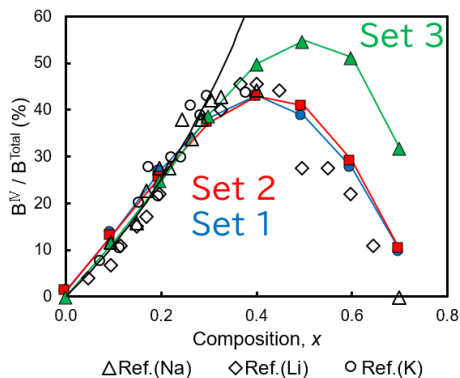


図1 MDシミュレーションで得られた $xNa_2O-(1-x)B_2O_3$ ガラス中の B/B^{total}

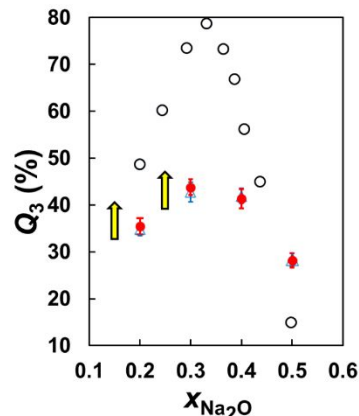


図2 MDシミュレーションで得られた $xNa_2O-(1-x)SiO_2$ ガラス中の Q_3 分布。は実測値、はNa-Na間反発導入、は先行研究の結果

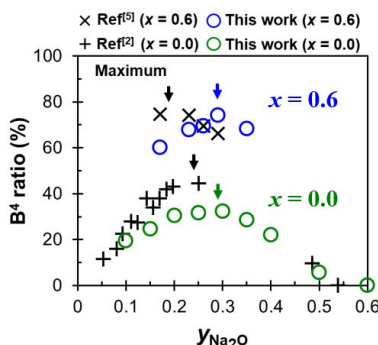


図3 MDシミュレーションで得られた $yNa_2O-(1-y)[(1-x)BO_{1.5}-xSiO_2]$ ガラス中の $B/B^{total}(=B^4)$

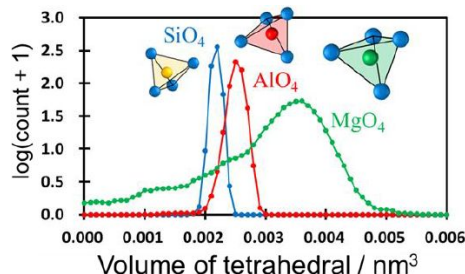


図4 0.25MgO-0.25Al₂O₃-0.5SiO₂ガラス中の XO_4 ユニットの体積分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 FUJITA Kazuki, SAWAGUCHI Naoya	4. 巻 19
2. 論文標題 Molecular Dynamics Simulation of Structure Change of LiAlSiO_4 with Temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 146 ~ 148
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2477/jccj.2021-0012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 澤口直哉
2. 発表標題 古典分子動力学法による酸化物結晶・ガラスの解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会東北北海道支部第29回北海道地区セミナー2021（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田和希、澤口直哉
2. 発表標題 LiAlSiO_4 結晶の温度変化シミュレーション
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 星野圭祐、澤口直哉
2. 発表標題 分子動力学法を用いた水/ナトリウムケイ酸塩ガラス界面モデルにおける Na^+ の移動経路の解析
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩浪尚輝、澤口直哉
2. 発表標題 Na ₂ O-SiO ₂ 系融体の分子動力学計算にNa-Na間反発作用を導入する試み
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会 2022年春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大垣毅弥 澤口直哉
2. 発表標題 -LiAlSiO ₄ 結晶の分子動力学法に用いる原子間相互作用の改良
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会 2022年春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奥田昂平、澤口直哉
2. 発表標題 分子動力学法を用いたMgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系ガラス中のAl配位数の解析
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会 2022年春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水野凱斗、澤口直哉
2. 発表標題 Na ₂ O-B ₂ O ₃ 系ガラスの分子動力学計算に適用するB-O結合角制御の改善によるガラス構造の再現性向上
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会 2022年春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 葛西海斗、澤口直哉
2. 発表標題 Na ₂ O-Y ₂ O ₃ -SiO ₂ 系結晶の分子動力学計算に用いる原子間相互作用の検討
3. 学会等名 2022年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 奥田昂平、澤口直哉
2. 発表標題 分子動力学法を用いたMgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ガラスにおけるAlユニットの構造解析
3. 学会等名 2022年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 奥田昂平、澤口直哉
2. 発表標題 分子動力学法を用いたMgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ガラスのMg中心の局所構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩浪尚輝、澤口直哉
2. 発表標題 分子動力学計算によるホウ酸塩及びホウケイ酸塩ガラスの組成に由来する構造変化の再現
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大垣毅弥、澤口直哉
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションによる -SiO ₂ の熱膨張の解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------