

燃料デブリ除去に向けた様々な特性をもつ
メタカオリンベースのジオポリマーの
設計と特性評価
(委託研究)

—令和5年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

Design and Characterisation of Different Characteristics of
Metakaolin-based Geopolymer for Fuel Debris Removal
(Contract Research)

– FY2023 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project –

福島廃炉安全工学研究所 廃炉環境国際共同研究センター
北海道大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research and Engineering Institute
Hokkaido University

JAEA-Review

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートはクリエイティブ・コモンズ 表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。
本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の
条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）
より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究開発推進部 科学技術情報課
〒 319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 49
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under
the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Library, Institutional Repository and INIS Section,
Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

燃料デブリ除去に向けた様々な特性をもつメタカオリンベースのジオポリマーの設計と特性評価
(委託研究)

—令和 5 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

日本原子力研究開発機構 福島廃炉安全工学研究所
廃炉環境国際共同研究センター

北海道大学

(2025 年 7 月 30 日受理)

日本原子力研究開発機構（JAEA）廃炉環境国際共同研究センター（CLADS）では、令和 5 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業（以下、「本事業」という。）を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等をはじめとした原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、令和 5 年度に採択された「燃料デブリ除去に向けた様々な特性をもつメタカオリンベースのジオポリマーの設計と特性評価」の令和 5 年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、燃料デブリや汚染水処理に伴う放射性廃棄物を安定化・固化するために、高い流動性と閉じ込め性能を持ち、かつホウ素の添加による中性子吸収能を兼ね備えたメタカオリンベースのジオポリマーのポテンシャルを実証し、仕様とレシピを確立する。

令和 5 年度は、ホウ素の有無を伴う特性の異なるメタカオリンジオポリマーの設計および評価、メタカオリンベースのジオポリマーと水酸化鉄（III）コロイドの相互作用、ジオポリマーのキャラクタリゼーションと模擬廃棄物固化体の特性評価を中心に研究を進め、各目標を達成した。ソブエクレー社の異なる種類のメタカオリン原料を用いて調査を実施し、反応性に関連する粒度および焼成温度の異なる試料がメタカオリンの溶解度に与える影響を明らかにした。これらの試料が、作製したジオポリマーの流動性および硬化性にも顕著な影響を及ぼすことを確認し、さらにホウ素添加によるアルカリ溶液の特性変化や硬化時間の延長効果を確認した。また、コロイドとの相互作用においては、ジオポリマー固化体中のコロイドの閉じ込めと寸法変化を評価し、体積変化を自動記録できる装置を設計・適用することで膨張が抑制される条件を明らかにして、模擬廃棄物の固化体を作製し、硬化過程での粘度変化、硬化時間および硬化中の温度変化を測定した。また、圧縮強度測定および照射施設を用いた γ 線照射試験を行い、水素発生量の測定を通じて、固化体の物性に関する重要な基礎データを取得した。研究推進においては、北海道大学、JAEA、ソブエクレー社、シェフィールド大学との連携を強化し、定期的な会議やデータ共有を行い、令和 6 年度以降の計画を具体化するとともに人材育成プログラムも開始した。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、北海道大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Design and Characterisation of Different Characteristics of Metakaolin-based Geopolymer
for Fuel Debris Removal
(Contract Research)

— FY2023 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research and Engineering Institute
Japan Atomic Energy Agency
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Hokkaido University

(Received July 30, 2025)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2023.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2023, this report summarizes the research results of the “Design and characterisation of different characteristics of metakaolin-based geopolymer for fuel debris removal” conducted in FY2023.

This study aims to demonstrate the potential of metakaolin-based geopolymer, which has high fluidity and confinement performance, and incorporates neutron absorption capability through boron addition, for the stabilization and solidification of radioactive waste from fuel debris and contaminated water treatment.

In this year, the research focused on the design and evaluation of metakaolin geopolymer with and without boron, the interaction between metakaolin-based geopolymer and Fe_2O_3 colloids, the characterization of geopolymer, and the property evaluation of simulated waste solidification samples. The influence of metakaolin's particle size and firing temperature on its leaching rate, and fluidity, hardening properties of geopolymer was investigated in detail. Additionally, the effects of boron addition in alkaline solution properties and extended hardening time were confirmed. In the interaction with colloids, the confinement of colloids and dimensional changes within the geopolymer were evaluated. Furthermore, solidification samples with simulated waste were prepared, and viscosity changes during the curing process were measured. Hardening time and temperature changes during curing were measured. Compression strength measurements and γ -ray irradiation tests were also conducted, and through the measurement of hydrogen generation, important basic data on the properties of the solidified bodies were obtained. In research promotion, collaboration with Hokkaido University, JAEA, Sobueclay Co. Ltd., and the University of Sheffield was strengthened through regular meetings and data sharing, and plans for the following years were finalized. Additionally, a human resource development program was launched.

Keywords: Metakaolin-based Geopolymer, Boron, Colloids, Stabilization, Simulated Waste

This work was performed by Hokkaido University under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要	1
2. 平成 30 年度 採択課題	2
3. 令和元年度 採択課題	5
4. 令和 2 年度 採択課題	8
5. 令和 3 年度 採択課題	10
6. 令和 4 年度 採択課題	12
7. 令和 5 年度 採択課題	14
 付録 成果報告書	17

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
6. Accepted Proposal in FY2022.....	12
7. Accepted Proposal in FY2023.....	14
 Appendix Result Report	17

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研究センター(以下、「CLADS」という。現:廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。)に係る研究開発を進めている。

また、平成29年4月にCLADSの中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後はCLADSを中心とし、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEAに移行することで、JAEAとアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壤の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山崎 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斎藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究 機構

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 肇	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）

課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英 2 課題、日露 2 課題）

研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (～R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1～)	産業技術総合研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2・3 号機ペデスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立 G E ニュークリア・エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二 (～R3. 6. 30) 塙原 剛彦 (R3. 7. 1～)	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (～R3. 3. 31) 岡山大学 (R3. 4. 1～)

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾大学

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (～R2. 3. 31) 竹下 健二 (～R3. 6. 30) 塙原 剛彦 (R3. 7. 1～)	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

4. 令和 2 年度 採択課題

令和 2 年度は、2 つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和 2 年 3 月 17 日～令和 2 年 5 月 14 日（課題解決型）
令和 2 年 5 月 13 日～令和 2 年 7 月 15 日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム	8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 6 課題）
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英）

令和 2 年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍 (～R4. 7. 31) 村上 健太 (R4. 8. 1～)	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー 加速器研究 機構
$\alpha / \beta / \gamma$ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現:ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
β 、 γ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析 センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畠 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・ 航空技術 研究所

5. 令和 3 年度 採択課題

令和 3 年度は、2 つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和 3 年 3 月 16 日～令和 3 年 5 月 17 日（課題解決型）

令和 3 年 4 月 13 日～令和 3 年 7 月 1 日（国際協力型 日英共同研究）

令和 3 年 7 月 12 日～令和 3 年 8 月 18 日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）、2 課題（日露）

令和 3 年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匠樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太朗	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学 研究機構

課題名	研究代表者	所属機関
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (～R4. 1. 31) 三輪 修一郎 (R4. 2. 1～)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	淺間 一	東京大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業大学

6. 令和4年度 採択課題

令和4年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。

公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和4年3月1日～令和4年5月6日（課題解決型）

令和4年4月7日～令和4年6月16日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：8課題

課題解決型廃炉研究プログラム 6課題

国際協力型廃炉研究プログラム 2課題（日英）

令和4年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
革新的アルファダスト撮像装置と高線量率場モニタの実用化とその応用	黒澤 俊介	東北大学
3次元線量拡散予測法の確立と γ 線透過率差を利用した構造体内調査法の開発	谷森 達	京都大学
α 汚染可視化ハンドフットクロスモニタの要素技術開発	樋口 幹雄	北海道大学
高放射線耐性の低照度用太陽電池を利用した放射線場マッピング観測システム開発	奥野 泰希 （～R5.3.31） 理化学研究所 (R5.4.1～)	京都大学 理化学研究所
障害物等による劣悪環境下でも通信可能なパッシュ無線通信方式の開発	新井 宏之	横浜国立大学
無線UWBとカメラ画像分析を組合せたリアルタイム3D位置測位・組込システムの開発・評価	松下 光次郎	岐阜大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
耐放射線プロセッサを用いた組み込みシステムの開発	渡邊 実	岡山大学
マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求	塙原 剛彦	東京工業大学

7. 令和 5 年度 採択課題

令和 5 年度は、2 つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。

公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和 5 年 3 月 1 日～令和 5 年 4 月 14 日（課題解決型）

令和 5 年 4 月 12 日～令和 5 年 6 月 15 日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：9 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 7 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・P0（プログラムオフィサー）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和 5 年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な耐放射線性ダイヤモンド中性子計測システムのプロトタイプ開発	金子 純一	北海道大学
簡易非破壊測定に向けた革新的な $n \cdot \gamma$ シンチレーション検出システムの開発	鎌田 圭	東北大学
ペデスタル部鉄筋コンクリート損傷挙動の把握に向けた構成材料の物理・化学的変質に関する研究	五十嵐 豪	名古屋大学
動画像からの特徴量抽出結果に基づいた高速 3 次元炉内環境モデリング	中村 啓太	札幌大学
放射性コンクリート廃棄物の減容を考慮した合理的処理・処分方法の検討	小崎 完	北海道大学

課題名	研究代表者	所属機関
高バックグラウンド放射線環境における配管内探査技術の開発	鳥居 建男	福井大学
PCV 気相漏洩位置及び漏洩量推定のための遠隔光計測技術の研究開発	椎名 達雄	千葉大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的分光画像解析による燃料デブリの可視化への挑戦と LIBS による検証	牟田 浩明	大阪大学
燃料デブリ除去に向けた様々な特性をもつメタカオリンベースのジオポリマーの設計と特性評価	Yogarajah Elakneswaran	北海道大学

本報告書は、以下の課題の令和5年度分の研究成果について取りまとめたものである。

国際協力型廃炉研究プログラム(日英共同研究)

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ除去に向けた様々な特性をもつメタカオリンベースのジオポリマーの設計と特性評価	Yogarajah Elakneswaran	北海道大学

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録

成果報告書

This is a blank page.

令和 5 年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

燃料デブリ除去に向けた様々な特性をもつ
メタカオリンベースのジオポリマーの設計と特性評価

(契約番号 R05I121)

成果報告書

令和 6 年 3 月

国立大学法人北海道大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人北海道大学が実施した「燃料デブリ除去に向けた様々な特性をもつメタカオリンベースのジオポリマーの設計と特性評価」の令和5年度分の研究成果を取りまとめたものである。

目次

概略	vii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.2 実施体制	2-4
2.3 令和5年度の成果の目標及び業務の実施方法	2-5
3. 実施内容及び成果	3-1
3.1 中性子吸収剤としてのホウ素の有無を伴う特性の異なるメタカオリンジオポリマーの設計 【令和5年度】	3-1
3.1.1 メタカオリン試料作製	3-1
3.1.2 硬化前の特性に関する試験	3-10
3.1.3 硬化後の特性に関する試験	3-14
3.1.4 まとめ	3-23
3.2 メタカオリンベースのジオポリマーとコロイドとの相互作用 【令和5年度】	3-24
3.2.1 コロイド及びそれを囲むジオポリマーの原子状態を探る試験	3-24
3.2.2 コロイドを含むジオポリマーの寸法変化に関する実験	3-24
3.2.3 まとめ	3-26
3.3 ジオポリマーのキャラクタリゼーションと模擬廃棄物片の特性評価 (連携先: 原子力機構) 【令和5年度】	3-27
3.3.1 試験体の物性試験	3-27
3.3.2 まとめ	3-39
3.4 研究推進	3-40
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

研究代表者

国立大学法人北海道大学	准教授	ヨガラジヤ エラクネスワラン
	助 教	菊池 亮佑
	教 授	佐藤 努

連携先

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	岡田 尚
	大杉 武史
	佐藤 淳也
	平木 義久

表一覧

表 3.1-1	使用したメタカオリン製品のリスト	3-1
表 3.1-2	メタカオリンの平均粒径（ソブエクレー社提供）	3-2
表 3.1-3	メタカオリンの化学組成(wt%)（ソブエクレー社提供）	3-3
表 3.1-4	各メタカオリンの比表面積 [m ² /g]	3-7
表 3.1-5	100 g ホウ素添加したジオポリマーの合成レシピ ^o	3-11
表 3.3-1	アルカリ刺激剤の粘度	3-30
表 3.3-2	ホウ素を添加したジオポリマーの最大温度	3-33
表 3.3-3	水平方向に割れがあったジオポリマー固化体の数	3-34

図一覧

図 1.1-1	PCV 内部の推定構造 (Data from Strategic Plan 2018、NDF)	1-2
図 2.1-1	本業務（日本側）の全体計画図	2-1
図 2.2-1	本業務の実施体制図	2-4
図 3.1-1	使用したメタカオリン製品の写真	3-2
図 3.1-2	各メタカオリンの粉末 X 線回折プロファイル	3-5
図 3.1-3	各メタカオリンのラマン分光スペクトル	3-6
図 3.1-4	各メタカオリンの ^{27}Al MAS NMR のスペクトル	3-7
図 3.1-5	各メタカオリンの形態 (SEM 二次電子像)	3-8
図 3.1-6	KOH 溶液に分散後の Al、Si 濃度の時系列変化	3-10
図 3.1-7	ジオポリマー (MK-13-SF-7) の混練	3-11
図 3.1-8	ジオポリマーペーストのフローテスト (JASS15M-103)	3-12
図 3.1-9	ホウ酸の溶解度 (上：水中、下：刺激剤中)	3-12
図 3.1-10	(a)MK-11-SF-2 及び(b)MK-13-SF-7 ジオポリマーのスランプフロー径 の経時変化	3-13
図 3.1-11	混練後 2 時間 B/Si=1 の MK-13-SF-7 ジオポリマーペーストの様子	3-14
図 3.1-12	MK-11-SF-2 (上) と MK-13-SF-7 (下) ジオポリマーの 28 日間養生後 の様子	3-15
図 3.1-13	浸出実験の概略図	3-16
図 3.1-14	圧縮強度測定用試験体	3-17
図 3.1-15	MK-13-SF-7 ホウ素添加したジオポリマー圧縮強度	3-17
図 3.1-16	MK-13-SF-7 メタカオリンと (B/Si=0~0.5) ジオポリマーの X 線 回折パターン	3-18
図 3.1-17	MK-13-SF-7 メタカオリンと (B/Si=1) ジオポリマーの X 線回折 パターンと試験体の様子	3-19
図 3.1-18	B/Si=0~0.5 の試験体の Al 2p、Si 2p、O 1s、B 1s の XPS ナロー スキャン	3-19
図 3.1-19	ジオポリマー B/Si 0~0.5 の ^{29}Si MAS NMR スペクトル	3-20
図 3.1-20	ジオポリマー B/Si 0.1~0.5 の ^{11}B MAS NMR スペクトル	3-20
図 3.1-21	ジオポリマー B/Si 0~0.5 の ^{27}Al MAS NMR スペクトル	3-21
図 3.1-22	28 日間のジオポリマーからの Al と B の溶出量の累積割合	3-22
図 3.1-23	28 日間浸出実験前後のジオポリマー質量の変化	3-22
図 3.2-1	ジオポリマ一体積変化測定システムの様子	3-25
図 3.2-2	ジオポリマーの体積変化	3-25
図 3.3-1	温度測定のセットアップ	3-29
図 3.3-2	ジオポリマーの初期粘度 (左 : MK-13-SF-7、右 : MK-11-SF-2)	3-31
図 3.3-3	ホウ素を添加したジオポリマーの粘度変化 (左 : MK-13-SF-7、右 : MK-11-SF-2)	3-31
図 3.3-4	ホウ素を添加したジオポリマーの硬化時間の比較	3-32

図 3.3-5	ホウ素を添加したジオポリマーの中心温度の時間変化 (左 : MK-13-SF-7、右 : MK-11-SF-2)	3-33
図 3.3-6	ジオポリマー固化体の外観 (材齢 28 日)	3-34
図 3.3-7	ホウ素を添加したジオポリマー固化体の圧縮強度	3-35
図 3.3-8	ホウ素添加のないジオポリマー固化体の圧縮強度 (参考 : 令和元年度データ)	3-35
図 3.3-9	ホウ素を添加したジオポリマーの G 値 (H_2)	3-36
図 3.3-10	ジオポリマーの G 値 (H_2) と含水率の関係	3-36
図 3.3-11	水中の型枠に打設している様子	3-38
図 3.3-12	水中養生開始から 24 時間後の固化体	3-38

略語一覧

CLADS	Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science	(廃炉環境国際共同研究センター)
原子力機構	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	
東京電力	東京電力ホールディングス株式会社	
1F	東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所	
北大	国立大学法人北海道大学	
NDF	Nuclear Damage Compensation and Decommissioning Facilitation Corporation	(原子力損害賠償・廃炉等支援機構)
PCV	Primary Containment Vessel	(原子炉格納容器)
FDNPS	Fukushima Daiichi Nuclear Power Station	(福島第一原子力発電所)
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy	(誘導結合プラズマ発光分光分析)
MAS NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance	(マジック角度回転式核磁気共鳴分析)
SEM	Scanning Electron Microscopy	(走査型電子顕微鏡)
XRF	X-Ray Fluorometry	(蛍光X線分析)
XRD	X-Ray Diffraction	(X線回折法)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	(X線光電子分光法)

概略

東京電力ホールディングス株式会社（以下、「東京電力」と略す。）福島第一原子力発電所（以下、「1F」と略す。）の敷地内では、燃料デブリの取り出しや過去に行われてきた汚染水処理等の過程において、溶融炉心コンクリート相互作用（以下、「MCCI」と略す。）生成物やコロイドを含むスラリー・堆積物など、様々な放射性廃棄物が発生し、これらを安定化させて確実に保管する技術が必要となる。本研究では、燃料デブリや汚染水処理に伴う放射性廃棄物を安定化・固化するために、高い流動性と閉じ込め性能をもち、かつホウ素の添加による中性子吸収能を兼ね備えたメタカオリンベースのジオポリマーのポテンシャルを実証し、原料となるメタカオリンの仕様（焼成温度や粒径など）の異なるジオポリマーについて特性評価を行い、コロイド・固体片を含ませた固化試験を実施する。得られる知見をもとに、主要な放射性核種に対する高い保持能力とともに高い作業性で固体片やコロイドを固化できるメタカオリンベースのジオポリマーの仕様とレシピを確立できることを目標とした。そのため、以下のようないくつかの項目を令和5年度中に実施し、東京電力や国が実施する「発電所内に溜まる全ての廃棄物の処理・処分に関する基本的な考え方の取りまとめ」に貢献しようというものである。

- (1) 中性子吸収剤としてのホウ素の有無を伴う特性の異なるメタカオリンジオポリマーの設計
- (2) メタカオリンベースのジオポリマーとコロイドとの相互作用
- (3) ジオポリマーのキャラクタリゼーションと模擬廃棄物片の特性評価

令和5年度に国立大学法人北海道大学（以下、「北大」と略す。）側では、ジオポリマーの代表的活性フィラーであるメタカオリンを詳細に調べた。調査対象となるメタカオリンはソブエクレー社の原料を用いた。反応性にかかる粒度・焼成温度の異なる試料をソブエクレー社と協議しながら準備・作製を行った。また、令和6年度に実施する予定である結晶性・比表面積などの特性評価に向けた予備試験を令和5年度内に行った。また、反応性にかかる粒度や焼成温度の異なるメタカオリンを用いたジオポリマー供試体を準備し、硬化前の流動性・混練性等と硬化後の固化性等の特性評価を行った。さらに、ホウ素を添加した場合のジオポリマーの作製を行い、同様に特性評価を行った。また、上記の硬化後の特性評価に向け、供試体の作製手順や固化性の特性評価方法について予備試験にて確認した。(2)について、(1)で提案されたジオポリマーで水酸化鉄(III)のスラリーに焦点を絞って固化試験を行った。固化前のコロイド及び固化後にジオポリマー及びジオポリマー中のコロイドの特性評価を行った。固化試験に用いる水酸化鉄(III)コロイドの準備や固化試験の手順・固化前のコロイドの特性評価方法を予備試験にて確認した。そのうえ、スラリーの閉じ込めによって廃棄体の構造が保てなくなるような過度の変形や亀裂が生じないことを確認するために、ジオポリマーの硬化時及び硬化後の寸法変化（自己収縮率及び化学収縮率の計測）を調べた。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、「原子力機構」と略す。）では、北大及びシェフィールド大学で実施する固化体作製のレシピを共有し、模擬廃棄物を含まない試験体を作製、物性試験を行う。作製時の特性として、振動型粘度計を用いた硬化までの粘度変化測定、凝結試験機を用いた硬化時間（始発、終結時間）及び硬化時の温度上昇の測定を行う。保管時の特性として、圧縮強度測定を行うとともに照射施設を用いた γ 線照射試験を行い、水素発生量を測定する。令和5年度は、原子力機構と共有する固化体作製レシピの選定と固化体作製を北大と協議しながら進め、また、粘度変化測定・硬化時の温度計測に向けた予備試験を実施した。その結果、以下に示す成果を得ることができた。

ソブエクレー社から提供された 5 種のメタカオリンについて、焼成温度や粒径に関する情報を共有しつつ各種の特性評価を行った。5 種のメタカオリン間で結晶性や鉱物組成に大きな違いはみられない一方で、アルカリ溶液中の溶出速度には違いがみられた。溶出速度に影響する粒径や比表面積が流動性や固化性を左右していると示唆された。異なるメタカオリンを使用し、ホウ素を添加したものと、添加していないジオポリマー供試体を準備し、硬化前の流動性・混練性等の特性評価を行った。ホウ素の供給源としてホウ酸が選ばれ、B/Si が 0~1 のアルカリ溶液が設定された。アルカリ溶液のアルカリ度は、ホウ酸含有量の増加とともに低下し、メタカオリンと混練後、メタカオリンからの溶出速度が遅くなるため、硬化前のジオポリマーが高い流動性と長い硬化時間を示すと考えられる。硬化前のジオポリマーのペーストを様々な条件で養生し、硬化体を得た。20 °C で 28 日後の硬化体を最適な試験対象とし、圧縮強度、溶出実験、X 線回折法(XRD)、X 線光電子分光法 (XPS)、核磁気共鳴 (NMR) などの実験分析を行い、ホウ素含有ジオポリマーに含まれるホウ素の適切な含有量範囲と存在形態を確認した。

(1) で提案されたジオポリマーで多木化学株式会社の水酸化鉄 (III) とジルコニウムのコロイドとの固化試験を行った。各コロイドの組成を検討した後、ジオポリマーの配合を適合させ、様々な固化実験手順を試し、コロイドを閉じ込めたジオポリマー固化体を作る方法を確認した。ジオポリマー固化体の寸法を調査するために、混練直後のジオポリマースラリーに適した浮力をもとにした体積測定システムを設計した。このシステムは体積変化検出機能と長期間の自動記録機能をもつ。このシステムを使用し、コロイドの種類と含有量がジオポリマー寸法変化の影響を調べるために予備実験を行った。その結果、(1) で提案されたジオポリマーは硬化中に体積膨張を起こすことを確認した。また、水酸化鉄 (III) コロイド含有量 10% では膨張が抑制されるが、全体としては膨張することがわかった。

ホウ素を添加したジオポリマーを作製し、ペースト状態における粘度、硬化時間及び硬化時の温度上昇、また、固化体の圧縮強度及びγ線照射による固化体からの水素発生量を測定した。ホウ素を添加していないジオポリマーと比較し、ホウ素が物性に与える影響を明らかにした。硬化時及び硬化後の寸法変化（自己収縮率及び化学収縮率の計測）を調べた。令和 5 年度は、固化試験に用いる水酸化鉄 (III) コロイドの準備や硬化後の寸法変化の計測・評価方法を予備試験にて確認した。

研究推進では、研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター（以下、「CLADS」と略す。）等との連携を密にして研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催した（令和 5 年 12 月 7 日など）。まずは、本事業が採択されて速やかに日本チーム及び英国側とキックオフ会議を開催した（令和 6 年 1 月 12 日など）。また、北大と原子力機構の連絡体制等は前フェーズで既に構築されているので、メタカオリンを供給してもらうソブエクレー社も入れ、リモート会議を中心に頻繁に連絡を取りデータを共有した（令和 5 年 12 月 19 日、令和 6 年 2 月 19~20 日など）。さらには、北大の分担者と学生がシェフィールド大学のチームと議論しながら、令和 5 年度の成果をまとめるとともに令和 6~7 年度における研究計画を具体化させた（令和 6 年 3 月 6~7 日など）。さらには、本研究における人材育成のためのプログラムを開始した。

1. はじめに

1Fの廃止措置に向けた取り組みの中で、汚染水の処理などによって種々の放射性廃棄物が発生し、敷地内で貯蔵されている。「東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」では、令和3年度頃までを目途に、その放射性廃棄物の処理・処分方策とその安全性に関する技術的な見通しを示すことになっていた。そのような状況で、平成28年度から30年度まで北大とシェフィールド大学は、英知事業の日英原子力共同研究で使用済みの合成ゼオライトとチタン酸塩をアルカリ刺激材料（本申請書ではジオポリマーと同義）に固化して様々な試験を行い安全評価も試行した。その結果、両廃吸着材はアルカリ刺激材料によって十分浸出抑制能をもった固化体として容易に作製できること、主要な核種である¹³⁷Cs や⁹⁰Sr に関しては、既存のピット型で安全に処分可能であることを明らかにした。しかし、流動性を高めて作業性を向上させること、陰イオン保持能を高めること、実プラントとして成立する固化体製作装置に向けてスケールアップすることなどが課題として残った。そのため、令和元年から3年度まで北大、原子力機構、アドバンエンジ株式会社とシェフィールド大学は英知事業の日英原子力共同研究で流動性や陰イオン保持能の高いアルカリ刺激材料のレシピを明らかにするとともに、200 L のドラム缶を想定して廃棄物とアルカリ刺激材を混練して固化させる実スケール固化体製作設備に必要な要素やプロセスをまとめ、これらをもとに構想した混練装置及び付帯設備の概略を示すことができた。

令和元年から令和3年度までの日英共同研究では、流動性を向上させる研究の一環として、異なる取り扱い企業からメタカオリンを取り寄せ、模擬廃棄物として設定した鉄沈殿物と混練して試験片を作製した。その結果、異なる会社の製品間はもちろんのこと、同じ会社でも製造ロット間で、さらには同じ製造ロットであっても、ジオポリマーの混練性や圧縮強度などが異なることが明らかになった。したがって、放射性廃棄物の固化に使用するメタカオリンについては、諸外国の仕様を参考にしながら仕様を見定めて、低温処理技術として実績のあるセメントと同等レベルの信頼できる廃棄物固化技術オプションにする必要がある。一方で、令和4年度に公開された「東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン 2022」では、燃料デブリの取り出し、廃棄物対策、汚染水・水処理対策、プール内燃料取り出しの目標、それを実現するための主要課題と技術戦略が設定されている。こうした燃料デブリや汚染水に由来する放射性廃棄物を安定化・固化させるために、メタカオリンベースのジオポリマーを強化・応用することが必要である。

そこで本研究では、1Fの1号機、2号機、3号機の原子炉格納容器（PCV）内に存在する燃料デブリと汚染水（図1.1-1）及び1Fの炉心解体で発生したその他の放射性廃棄物を念頭におき、特に、1) 主に溶融炉心コンクリート相互作用（MCCI）生成物からなる固体廃棄物片で合金、酸化物、ケイ酸塩など様々な材料を含むもの、2) 微粒子やコロイドを含むスラリーで金属炭酸塩、酸化第二鉄、硫酸バリウムなどを様々なに含むものの二つをターゲットとする。一方、英国の原子力発電所の操業及び廃止措置のプロセスからも発生するため、それらを安定化・固化する技術が求められている。さらに、ジオポリマーに中性子吸収剤となるホウ素を組み込むことで、再臨界や放射線被曝を最小限に抑える性能をもたらせた設計を検討する。

このように、劣化した燃料や汚染された廃棄物片を安定化・固化するとともに中性子吸収材として、ホウ素を含む・含まないメタカオリンベースのジオポリマーのポテンシャルを日英で実証することを目的とし、日英共同で以下の四つの調査を実施する。

- (1) 中性子吸収剤としてのホウ素の有無を伴う特性の異なるメタカオリンジオポリマーの設計
(主に北大が担当)
- (2) 主要な陽イオン・陰イオンとメタカオリンベースのジオポリマーとの相互作用
(主にシェフィールド大が担当)
- (3) メタカオリンベースのジオポリマーとコロイド・模擬廃棄物片との相互作用
(主に北大とシェフィールド大が担当)
- (4) メタカオリンベースのジオポリマーの仕様の決定 (主に北大とシェフィールド大が担当)

上記の検討には、水素発生抑制に代表される現場のニーズを反映させる必要があるため、それらを熟知した原子力機構が、上記(1)-(3)の検討のために作製された試験体の物性試験と評価を担当する。

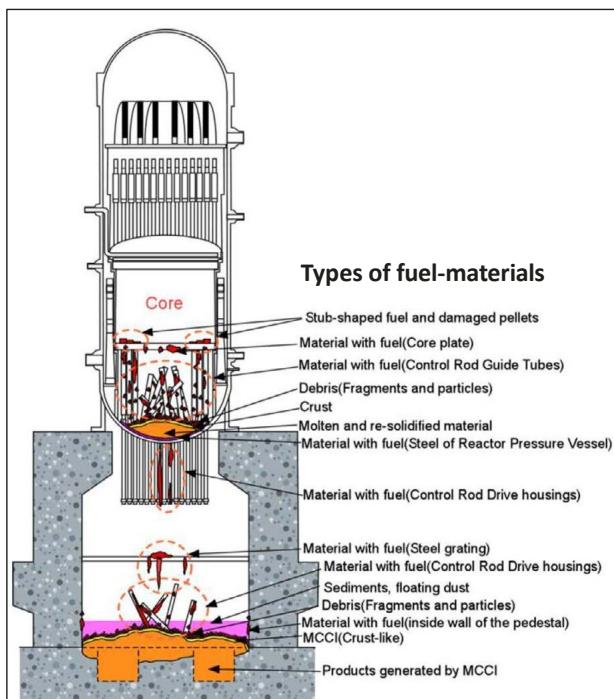


図 1.1-1 PCV 内部の推定構造 (Data from Strategic Plan 2018、NDF)

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務（日本側）の全体計画図を図 2.1-1 に示す。

図 2.1-1 本業務（日本側）の全体計画図

(1) 中性子吸収剤としてのホウ素の有無を伴う特性の異なるメタカオリンジオポリマーの設計

中性子吸収材となるホウ素添加の有無を含め、様々なメタカオリンベースのジオポリマーの硬化前及び硬化後の特性評価を行い、コロイド体・廃棄物片に対する効果的かつ信頼性の高い混ぜ込み性能をもつジオポリマーの開発を目指す。得られたデータの中から、福島及び英国における廃棄体周辺の条件を想定した場合に、その固化に最適なメタカオリンベースジオポリマーを提案する。

ソブエクレー社と共同で、焼成した粘土であるメタカオリンの仕様（純度や不純物として含まれる鉱物組成、生成温度、粒径あるいは比表面積）を変化させながら、ジオポリマーをそれぞれ作製する。北大-シェフィールド大での共同研究の成果に基づいて、カリウムシリケート・水酸化カリウムをアルカリ刺激剤として用いる一方、リン酸を酸刺激ジオポリマーの生成に用いる。硬化前の特性を浮力法による体積変化測量と流動性分析を通して取得する。その他の特性については、XRD や蛍光 X 線分析 (XRF)、核磁気共鳴分光法、ラマン分光法、赤外分光法、電子顕微鏡法、粒度分布測定などを用いて明らかにする。主要な材料特性に応じたジオポリマーの使用可能範囲を捉え、先進的な（かつ物理的な）アプローチを用いて、材料として用いるメタカオリンの性質がジオポリマーの特性にどのように影響するかを相互に関連付け、洞察を深める。

実施項目(1)で得られた知見は実施項目(2)～(4)にも反映され、かつ英国側とも共有する。

(2) メタカオリンベースのジオポリマーとコロイドとの相互作用

燃料デブリや汚染水中では、微細な粒子やコロイドを含む様々な堆積物やスラリーが形成されており、それらは主に金属炭酸塩、水酸化鉄 (III)、硫酸バリウムで構成されていると考えられる。こうしたコロイドで主に構成されたスラリーを実施項目(1)で提案されたジオポリマーの配合に組み込み、コロイドとジオポリマーのマトリックス間での物理化学的相互作用を調べる。得られたデータは実施項目(4)に反映され、確実にコロイドの閉じ込めが可能なジオポリマー配合の最適化を図る。

はじめに、スラリーや堆積物中の主なコロイドについて特定し、それを模擬したコロイドを原子力機構や英国側パートナーのセラフィールド株式会社と国立原子力研究所との共同研究を通して用いる。粒子径分布・ゼータ電位・赤外分光・核磁気共鳴・光電子分光・走査型電子顕微鏡 (SEM) 法などを用いて、コロイド及びそれを囲むジオポリマーの原子状態を探る。また、コロイドの閉じ込めによって廃棄体の構造が保てなくなるような過度の変形や亀裂が生じないことを確認するために、ジオポリマー結合剤の硬化時及び硬化後の寸法変化（自己収縮率及び化学収縮率の計測）を調べる。様々なコロイドがジオポリマーの構造に与える影響を物理化学的及び機械的に特徴づけることはスラリーや堆積物を封じ込めたジオポリマー廃棄体の長期安定性を確保するうえで不可欠である。

(3) ジオポリマーのキャラクタリゼーションと模擬廃棄物片の特性評価(連携先: 原子力機構)

実施項目(1)で提案されたホウ素を含むジオポリマーの製法及び実施項目(2)のコロイド・廃棄物片を含むジオポリマー複合体の製法をもとに試験片を複製し、その物性評価と固化・安定化の評価を行う。

実施項目(1)で提案したレシピで $\phi 50 \text{ mm} \times H100 \text{ mm}$ の試験片を作製し、固化に関する物性として粘性、凝結性、硬化時発熱量などの初期物性を評価するとともに、安定化・貯蔵に関する物性として圧縮強度や γ 線照射による水素発生量を測定する。また、実施項目(3)で提案したレシピで $\phi 50 \text{ mm} \times H 100 \text{ mm}$ のコロイドや固体片を含むジオポリマー試験片を作製し、同様の物性評価を行い、固化や安定化に関する評価を行う。さらに、同じ配合比を用いて、廃棄物片を含むジオポリマー試料 ($\phi 50 \text{ mm} \times H100 \text{ mm}$) を作製し、硬化後の固化体に対して同様の物理特性評価を行う。これらの物理特性は、北大やシェフィールド大にフィードバックされ、固化・安定化のための最適な製法を選定していく。さらに、原子力機構が実施するほかの廃炉関連業務とも、情報共有などをつうじて連携し、廃炉現場のニーズを反映させていく。

(4) 研究推進

本研究の目標達成のため、日本の関係機関相互の連携や日英の連携がスムーズに行われ、推進するように組織を管理する。

日英双方の研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画等を協議するため1年に2回程度の委員会を開催する。英国シェフィールド大学側とはリモート会議や訪問あるいは日本に招聘しての議論を深め、日英の連携に留意して検討していく。なお、日本に招聘した際は、本邦の産官学の関係者も参加可能なシンポジウム等を開催して、本事業の成果や英国シェフィールド大学が有する最新情報を日本側の研究者及び関連研究に従事する日本の技術者と共有することに努める。また、本事業における人材育成のため、若手の事業分担者や学生による定期的なセミナーと社会への情報発信のためのトレーニングを兼ねたホームページ作成やSNSによる発信等を行う。

2.2 実施体制

本業務の実施体制図を図 2.2-1 に示す。

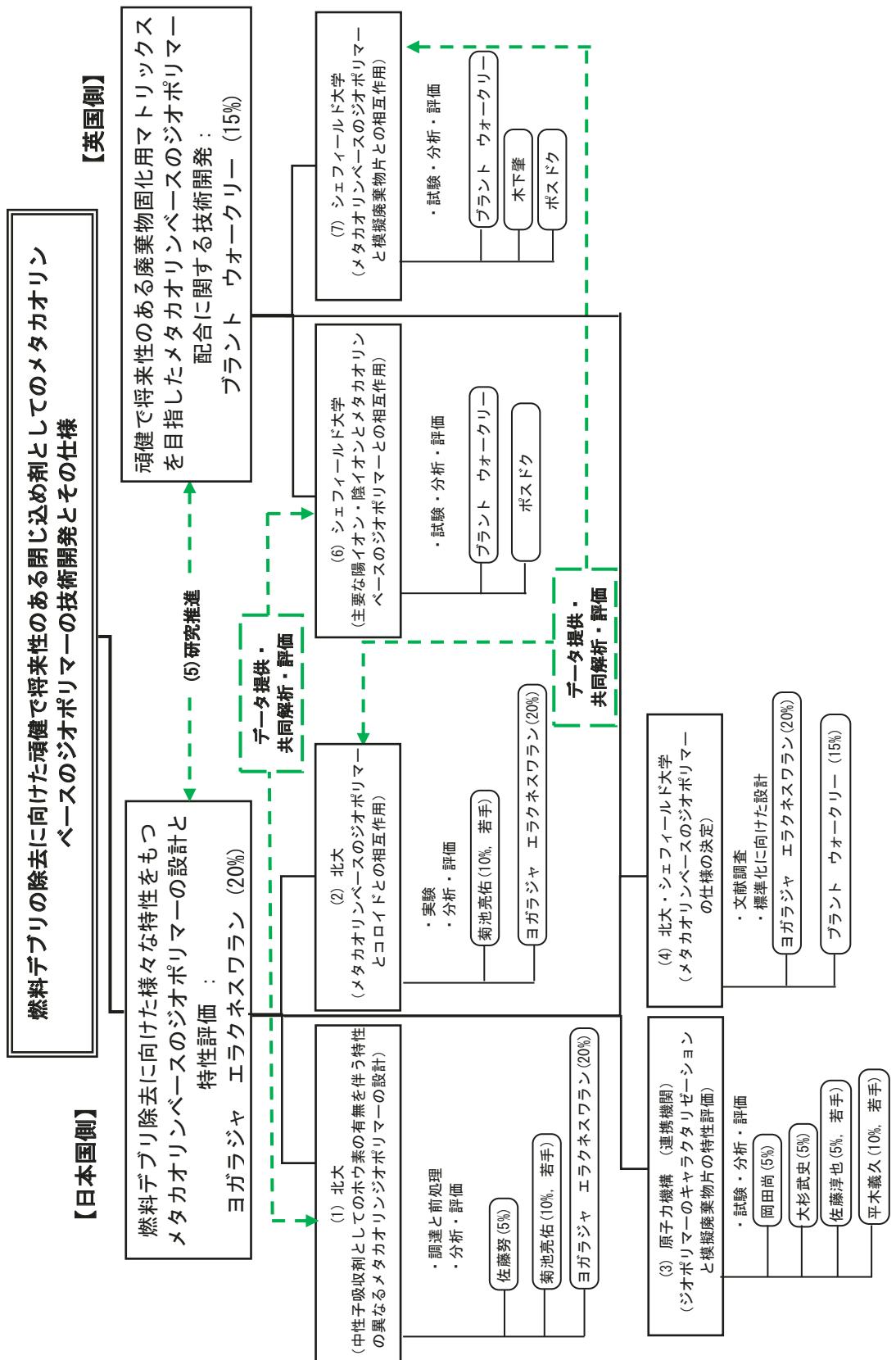


図 2.2-1 本業務の実施体制図

2.3 令和5年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和5年度では、燃料デブリや汚染水処理に伴う放射性廃棄物を安定化・固化するために、高い流動性と閉じ込め性能をもち、かつホウ素の添加による中性子吸収能を兼ね備えたメタカオリンベースのジオポリマーのポテンシャルを実証し、仕様とレシピを確立することを目標として北大内の担当者間での情報の共有を効率よく行うこと、さらには共同研究相手の英国シェフィールド大学や本邦で先行してジオポリマー固化体の検討を行っている原子力機構と緊密に連絡を取り合う必要があり、委員会を立ち上げ「研究推進」のマネージメントを行いながら上記試験を実施した。以下にそれぞれの実施項目に対して目標及び業務の実施方法を記述する。

(1) 中性子吸収剤としてのホウ素の有無を伴う特性の異なるメタカオリンジオポリマーの設計

ジオポリマーの代表的活性フィラーであるメタカオリンを詳細に調べる。調査対象となるメタカオリンはソブエクレー社から販売されているメタカオリンと同じ原料を用いて、反応性にかかる粒度や焼成温度の異なるものを準備・提供してもらう。なお、同じメタカオリンをシェフィールド大とも共有する。その後、XRD や BET 表面積測定、電子顕微鏡による形態観察などを通して、特性を明らかにする。

そのうえで、特性の異なるメタカオリンを材料とするジオポリマーを作製し、硬化前と硬化後における特性評価を行う。硬化前の特性をレオメトリック分析及び自動 Vicat テストを通して取得する。作製レシピに関しては、これまでの北大-シェフィールド大共同研究の成果に基づいて、カリウムシリケート・水酸化カリウムをアルカリ刺激剤として採用する。さらに、ホウ素を添加した場合のジオポリマーの作製も行い、無添加のものと同様に硬化前・硬化後の特性評価を行う。

(2) メタカオリンベースのジオポリマーとコロイドとの相互作用

燃料デブリの取り出しや汚染水処理に伴って発生する微細な粒子やコロイドを含む堆積物やスラリーは、主に金属炭酸塩、水酸化鉄 (III)、硫酸バリウムで構成されていると考えられる。こうしたコロイドで主に構成されたスラリーを上記で提案されたジオポリマーに組み込み、コロイドとジオポリマーのマトリックス間での物理化学的相互作用を調べる。まず、固化対象となるスラリー（金属炭酸塩、水酸化鉄 (III)、硫酸バリウムなどで主に構成される）のうち、既に令和元年度から令和3年までのフェーズ6で実験系を確立している水酸化鉄 (III) のスラリーに焦点を絞って、上記のメタカオリンベースのジオポリマー供試体の硬化後の固化性等の特性評価に向け、供試体の作製手順や固化性の特性評価方法について予備試験にて確認する。また、コロイドの閉じ込めによって廃棄体の構造が保てなくなるような過度の変形や亀裂が生じないことを確認するために、ジオポリマーの硬化時及び硬化後の寸法変化（自己収縮率及び化学収縮率の計測）を調べる。

(3) ジオポリマーのキャラクタリゼーションと模擬廃棄物片の特性評価（連携先：原子力機構）

日本側研究機関及び英国側研究機関で実施する固化体作製のレシピを共有し、模擬廃棄物を含まない試験体を作製、物性試験を行う。作製時の特性として、振動型粘度計を用いた硬化までの粘度変化測定、凝結試験機を用いた硬化特性時間（始発、終結時間）及び簡易断熱状態による硬化時の温度上昇の測定を行う。保管時の特性として、圧縮強度測定を行うとともに廃棄物インベントリー情報などの最新の分析結果を考慮した条件を設定し、照射施設を用いた γ 線照射試験を行い、水素発生量を測定する。

(4) 研究推進

北大において日本チームの研究推進委員会を開催するとともに、リモート会議システムにより英国側とキックオフ会議を開催する。研究代表者の下で各研究項目間ならびにCLADS等との連携を密にして研究を進める。また、年度末には北大の分担者と学生がシェフィールド大学を訪問し、初年度で得られた成果をまとめるとともに、令和6～7年度における詳細な研究計画を議論する。さらには、本研究における人材育成のため、若手の事業分担者や学生による定期的なセミナーと社会への情報発信のためのトレーニングを兼ねたホームページ作成を開始するとともに、リスクコミュニケーションに関するワークショップ等に参加させる。

3. 実施内容及び成果

3.1 中性子吸収剤としてのホウ素の有無を伴う特性の異なるメタカオリンジオポリマーの設計 【令和5年度】

3.1.1 メタカオリン試料作製

(1) メタカオリン製品の特性

① 目的

既往研究[1][2]では、メタカオリンベースのジオポリマーの配合を比較検討したうえで、陽イオン保持能・流動性がNa系よりも高いのでケイ酸カリウム溶液、純水及び水酸化カリウムのモル比をK₂O:SiO₂:H₂O = 1:1:13に調製したものなどが採用されている。一方で配合とは別の側面、使用するメタカオリンの種類によっても粘性や硬化時間、固化体の圧縮強度及び水素ガス発生量が変動することも報告されている[3]。原料として用いるメタカオリンの仕様がジオポリマーの固化前・後の特性に与える影響や要求される固化後の性能が安定して発揮される仕様の範囲は明らかになっていない。そこで、まず原料となるメタカオリンについて商業用に流通している製品を複数収集し、それらの特性を検証することとした。

② 試料

令和5年度は、5種のメタカオリン製品を対象とした（表3.1-1）。このうち、MK-13-SF-7については、MK-13と同じ原料から追加の粉碎による表面活性化処理を施した製品である。同様にMK-11-SF-2についてもMK-11という原料に同様の処理を施している。これらのメタカオリン製品については、ソブエクレー社での検査を経た同じ製造ロットのものを研究機関（北大、原子力機構及びシェフィールド大学）で共有し、ロット間の違いが各研究機関における試験結果に影響しないように配慮した。用いた5種のメタカオリンの外観を図3.1-1にソブエクレー社から提供された平均粒径及び化学組成の検査結果を表3.1-2、表3.1-3に示す。MK-11-SF-2はややピンク色、SP-33やPoleStar450はややオレンジ色を呈し、これらはFe₂O₃とTiO₂の含有量に影響されていると考えられる。最も粒径の細かいMK-13-SF-7と比べると、ほかの4試料はややダマを作りやすい傾向がみられる。

表3.1-1 使用したメタカオリン製品のリスト

	MK-11-SF-2	MK-13-SF-7	MK-13	SP-33	PoleStar450
製造元	ソブエクレー社			BASF社	Imerys社
原料ロット	220306	210706		00419G037	SC19X301A12
ロット	230328	220210	210706	00419G037	SC19X301A12



図 3.1-1 使用したメタカオリン製品の写真
 (a) MK-11-SF-2 (b) MK-13-SF-7 (c) MK-13 (d) SP-33 (e) PoleStar450

表 3.1-2 メタカオリンの平均粒径（ソブエクレー社提供）

		MK-11-SF-2	MK-13-SF-7	MK-13	SP-33	PoleStar450
平均粒径 (D ₅₀) [μm]	X 線透過式	-	1.08	-	1.36	1.19
	LASER 式	16.06	2.81	-	4.00	4.59

表 3.1-3 メタカオリンの化学組成(wt%) (ソブエクレー社提供)

	MK-11-SF-2	MK-13-SF-7	MK-13	SP-33	PoleStar450
SiO ₂	52.38	52.26	52.26	52.58	52.09
Al ₂ O ₃	44.92	45.50	45.50	44.94	45.32
Fe ₂ O ₃	0.63	0.45	0.45	0.38	0.45
TiO ₂	1.27	1.12	1.12	1.39	1.33
CaO	0.11	0.08	0.08	0.02	0.02
MgO	0.02	0.05	0.05	0.00	0.01
K ₂ O	0.12	0.09	0.09	0.10	0.15
Na ₂ O	0.00	0.09	0.09	0.10	0.11
P ₂ O ₅	0.03	0.12	0.12	0.03	0.05
強熱減量	0.50	0.23	0.23	0.45	0.46

③ 分析手法

1) 粉末 X 線回折

メタカオリンの結晶性と不純物として含まれるほかの鉱物相を確認するために、粉末 X 線回折による分析を行った。メタカオリン製品をそのまま測定用の粉末試料として用い、追加の粉碎処理は行わなかった。X 線回折測定には、MiniFlex (Rigaku) を用いた。Co 管球（管電圧 40 kV、管電流 15 mA）、0.02° 間隔、2° /min のスキャン速度、1/4° 発散スリット、10 mm 発散縦スリット、受光・散乱スリットはともに開放、ソーラースリット 2.5°、Fe 製 K β フィルターを用いた光学条件で測定を行った。粉末試料をホルダー由来のバックグランドを低減できるシリコン無反射板上にマウントして測定した。

2) NMR 分析

メタカオリンは加熱処理による脱水酸基化の反応過程において、焼成前のカオリナイトの八面体シートに含まれる水酸基が H₂O として脱ガスし、酸素に 6 配位された Al 周囲の結晶構造が破壊、非晶質化した物体である。したがって、メタカオリン中の Al 周囲の配位数はメタカオリン化の進行具合を反映する。そこで、メタカオリン製品間での差を確認するために、NMR 装置による ²⁷Al の測定を行った。マジック角回転(MAS) での固体 NMR スペクトルの測定を 500 MHz NMR 装置 (AVANCE NEO 500、Bruker) を用いて、130.4 MHz、パルス幅 5.8 μs (90°)、スピンドル速度 30 kHz、緩和時間 1 秒間で実施した。各メタカオリンの粉末を 2.5 mm ジルコニアローターに封入して測定を行い、3600 回のスキャンを記録・積算した。スペクトルのピーク位置の校正には AlCl₃ 溶液 (1 mol/L) を用いた。

3) 顕微ラマン分光

焼成によって非晶質化されたメタカオリンにおいては、結晶構造の周期性に性質が大きく依存するX線回折プロファイル上では、製品間での違いが明瞭にみられない可能性が十分に考えられる。そこで、ジオポリマーなどの非晶質物質でも原子間の結合状態を調べられるラマン分光法による分析を行った。顕微ラマン分光装置(XploRA plus、HORIBA)を用いて次の条件で測定した。532 nmのレーザー光源を用い、対物レンズ50倍、グレーティング1800、スリット100 μm、共焦点ホール300 μm、露光時間5秒間、積算回数50回、減光フィルター25%の条件を採用した。

4) BET表面積測定

表面積の測定には、ガス吸着量測定装置(NOVAtouch及びTouchWin、Quantachrome Instruments)を用い、低温状態の試料表面に物理吸着したガス量から表面積を算出する方法であるBET法によって決定した。粉末試料2 g程度を秤量し、フラスコ型セルに投入して測定した。測定前に110 °Cでの真空加熱処理を30分間行うことで吸着水を除去し、加熱直後の乾燥質量を測定したうえで窒素ガスの吸着量から表面積を測定した。加熱後の乾燥質量と表面積から比表面積を算出した。

5) SEM

メタカオリンの粒径や形態を観察するためにSEMによる観察を行った。メタカオリンの粉末を導電性カーボンテープ上に薄く塗布し、試料表面に導電性をもたせるために厚さ約1 nmの金コーティング(DII-29010SCTR Smart Coater、JEOL)を行うことで観察用の試料を作製した。細かな表面構造の観察に適した電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM、JSM-7200F、JEOL)を用い、加速電圧15 kVにて二次電子像を記録した。

6) アルカリ溶出試験

上記の分析手法で調べたメタカオリンの特性は、ジオポリマーを作製する際に添加するアルカリ刺激剤との反応性に影響を及ぼすと考えられる。そこで、ジオポリマーの作製で用いられる水酸化カリウム(KOH)溶液中のメタカオリンの溶出挙動を調べた。KOHの濃度はNaOHを用いた先行研究[4]と同様の5 mol/Lに設定し、水酸化カリウム(関東化学株式会社、特級)を超純水で溶かして調製した。KOH溶液のpHをpHメーター(Model D-200、Horiba)で測定すると、14.62(25 °C)であった。風乾状態のメタカオリン粉末を800 mg秤量し、KOH溶液20 mLとともに25 mLのポリプロピレンボトルに投入することで固液比1/25にて溶出試験を行った。容器への封入直後に手で振って均一に攪拌した後、25 °Cの恒温炉内に設置した振とう器で攪拌を継続した。試験は10分間から28日間実施し、任意の時間経過後に溶液を0.25 μmのシリジンジフィルターでろ過して回収した。回収した溶液中に含まれるAl及びSiの濃度は、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES、iCAP PRO、ThermoFisher)装置で測定した。

④ 結果

各メタカオリンの粉末X線回折プロファイルを図3.1-2に示す。先行研究[3]で使用されたImerys社のPoleStar501とは異なり、令和5年度に収集した5種のメタカオリンはいずれも焼成前のカオリナイトの構造を示さず、非晶質化、つまりメタカオリン化が十分に進行していると考えられる。また、夾雜鉱物として石英やアナターゼ(酸化チタン、TiO₂)及び雲母鉱物がわずかに含まれるが、これらは焼成前のカオリン原鉱に一般的に含まれる鉱物である。

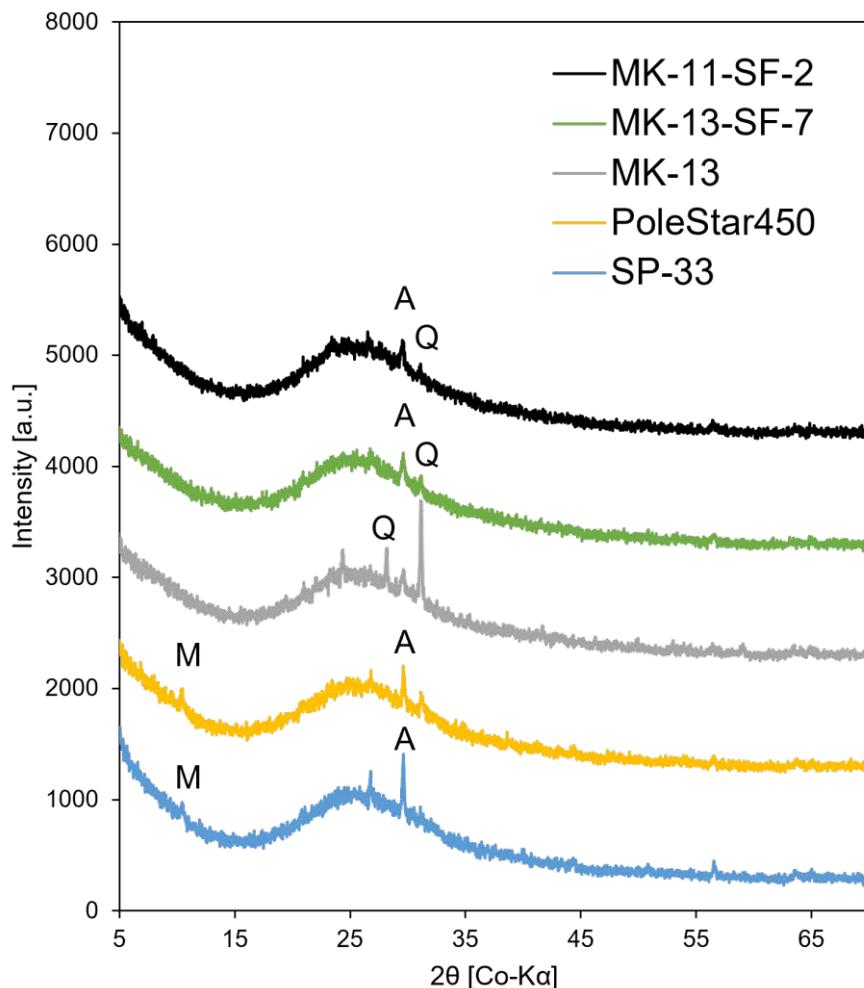


図 3.1-2 各メタカオリンの粉末 X 線回折プロファイル
Q: 石英 (SiO_2)、A: アナターゼ (TiO_2)、M: 雲母

顕微ラマン分光の結果では、既往研究[5]で報告されているメタカオリンと類似したスペクトルが得られた（図 3.1-3）。ただし、これらは全てメタカオリン由来ではなく夾雜鉱物として含まれるアナターゼ由来のものであり[6]、固化後のジオポリマーで確認されているようなラマンスペクトル[7]は、メタカオリンが本来もっている結合ではなく、アルカリ刺激剤との反応後の固化によって新たに形成した結合を反映していると解釈される。したがって、ラマンスペクトルは出発物質であるメタカオリンの製品間の比較尺度にはあまり適さず、むしろジオポリマー反応の進行程度を計る尺度としての利用が考えられる。なお、SP-33 及び PoleStar450 では、ほかの 3 試料と比べてわずかにピーク強度が出る傾向がみられ、これは全岩化学組成の TiO_2 成分が高いことや X 線回折プロファイル上でアナターゼ由来のピークがほかの試料よりも顕著であることと整合的である。

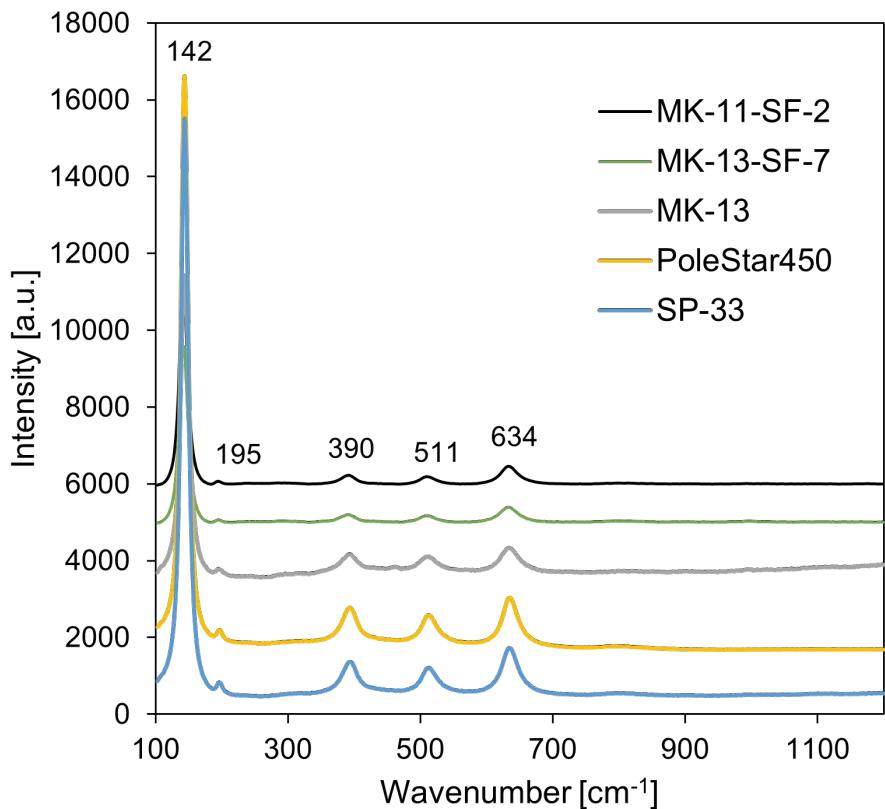


図 3.1-3 各メタカオリンのラマン分光スペクトル

^{27}Al のマジック角度回転式核磁気共鳴分析 (MAS NMR) スペクトルでは、左から順に 4、5、6 配位の Al に相当するピークがみられる (図 3.1-4)。いずれも単独のピークに分かれていらない幅の広いピークとなっているが、主体は 5 配位の Al であることがみて取れる。NMR スペクトル上でも 4 種のメタカオリンについて大きな違いはみられず、いずれのメタカオリンも焼成前のカオリナイトから非晶質化が十分に進んだ製品だと考えられる。固化後のジオポリマーでは、より鋭い明瞭なピークがみられる[4]ことから、ラマンスペクトルと同様に、 ^{27}Al MAS NMR スペクトルはジオポリマー反応の進行度としての利用が考えられる。

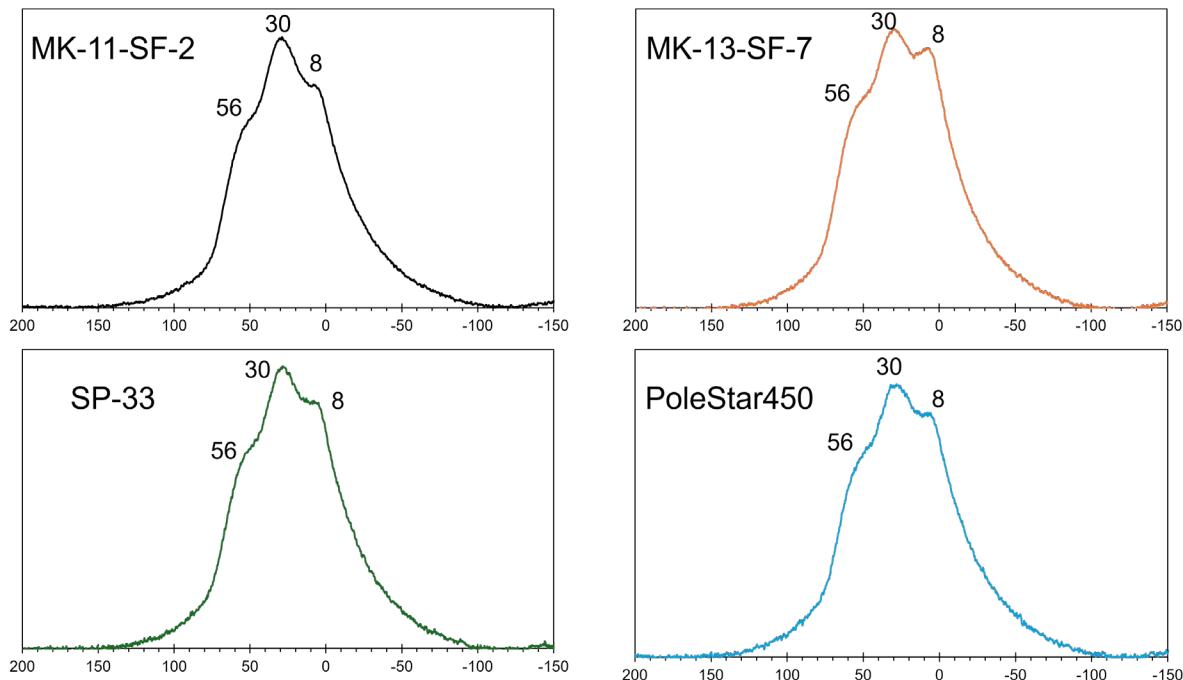


図 3.1-4 各メタカオリンの ^{27}Al MAS NMR のスペクトル
(横軸: 化学シフト、単位 ppm)

スペクトル横の数字はピーク(ショルダー)位置にあたる化学シフト値(単位 ppm)

BET 法による表面積測定の結果を表 3.1-4 に示す。既往研究[8]で報告されているメタカオリンの比表面積 ($14\sim24 \text{ m}^2/\text{g}$) と同程度の値となっている。概ね平均粒径 (D_{50}) と相関する値となっており、MK-13 と同じ原料にさらに粉碎処理を施した MK-13-SF-7 では、表面積がおよそ 1.7 倍に増加している。

表 3.1-4 各メタカオリンの比表面積 [m^2/g]

MK-11-SF-2	MK-13-SF-7	MK-13	SP-33	PoleStar450
13.53	18.04	10.53	12.65	13.51

SEM による各メタカオリンの形態観察の結果を図 3.1-5 に示す。いずれのメタカオリンも焼成前のカオリナイトの晶癖を反映した平板状の粒子(およそ $100\sim200 \text{ nm}$ サイズ)の凝集体となっている。MK-13-SF-7 と MK-13 を比較すると、構成している平板状粒子の大きさはあまり変わらないものの、前者は凝集状態が解消されて個々の粒子の輪郭がより明瞭になっている。こうした凝集状態の違いが上記の比表面積や粒径の違いに反映されていると考えられる。

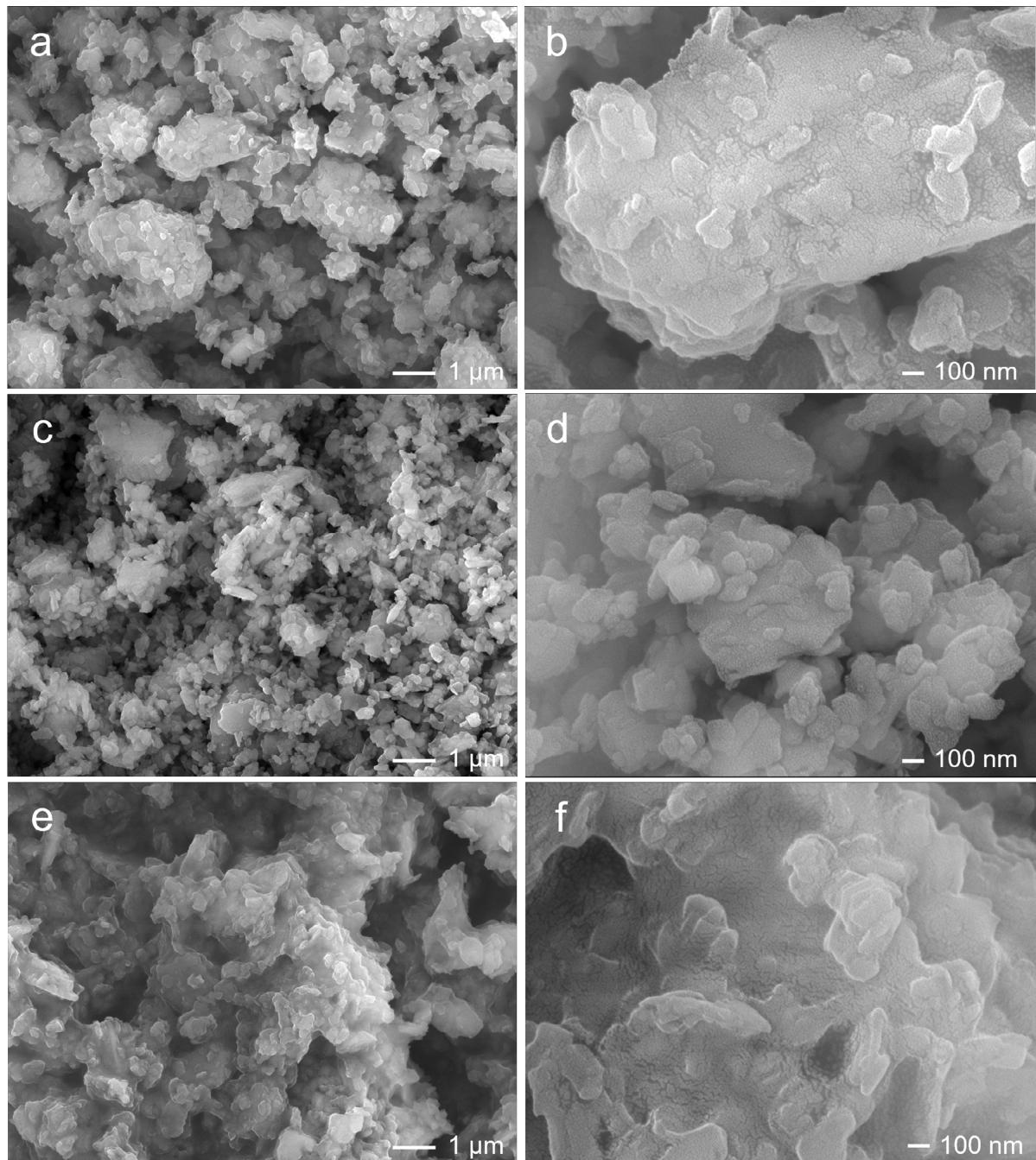


図 3.1-5 各メタカオリンの形態 (SEM 二次電子像) (1/2)

(a, b) MK-11-SF-2、(c, d) MK-13-SF-7、(e, f) MK-13

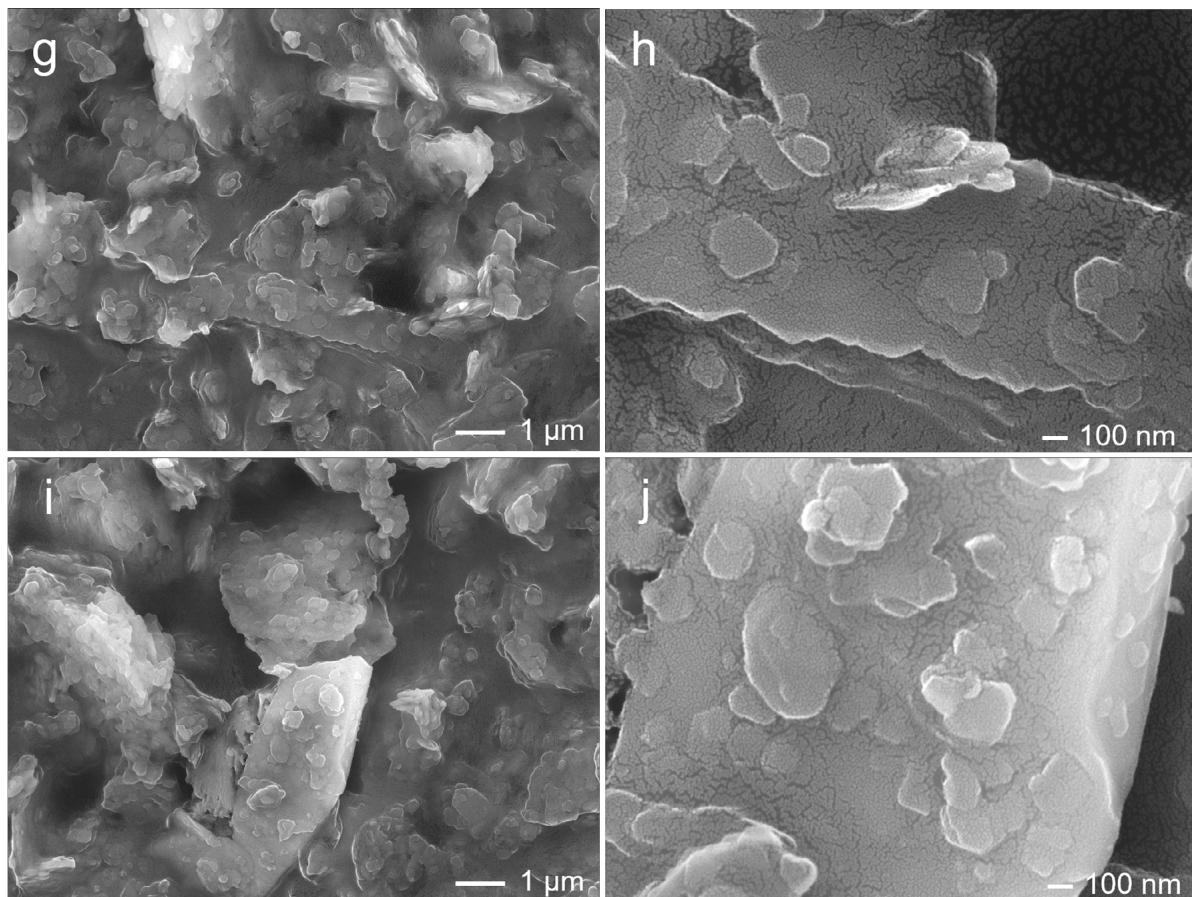


図 3.1-5 各メタカオリンの形態 (SEM 二次電子像) (2/2)
(g, h) SP-33、(i, j) PoleStar450

各メタカオリンを KOH 溶液中に分散した場合の Al、Si 溶出濃度の時系列変化を図 3.1-6 に示す。溶出過程は大きく二つのステージに分かれている。初期の 4~8 時間以内は線形に Al、Si 濃度が増加する。その後、Al、Si 濃度は減少に転じる。初期は溶解反応が進行しているのに対し、後期は溶出した Si や Al のポリマー化反応が進行し、沈殿物として Al、Si が溶液から除去されていることを反映していると考えられ、この挙動は NaOH を用いている先行研究[4]と類似した挙動になっている。最も初期の溶出濃度 (10 分後) は粒径が細かく、比表面積が大きいメタカオリンである MK-13-SF-7 が高い傾向にあり、濃度が減少し始めるタイミングも 4 時間前後であり、ほかのメタカオリンが 8 時間程度で減少に転じる点と異なっている。もともとの Al/Si 比は、4 種のメタカオリンでほぼ同一にもかかわらず、MK-13-SF-7 のみ Al の濃度>Si の濃度となる傾向がみられた。メタカオリン表面の Al、Si の化学状態や表面電荷などに違いがある可能性が示唆される。

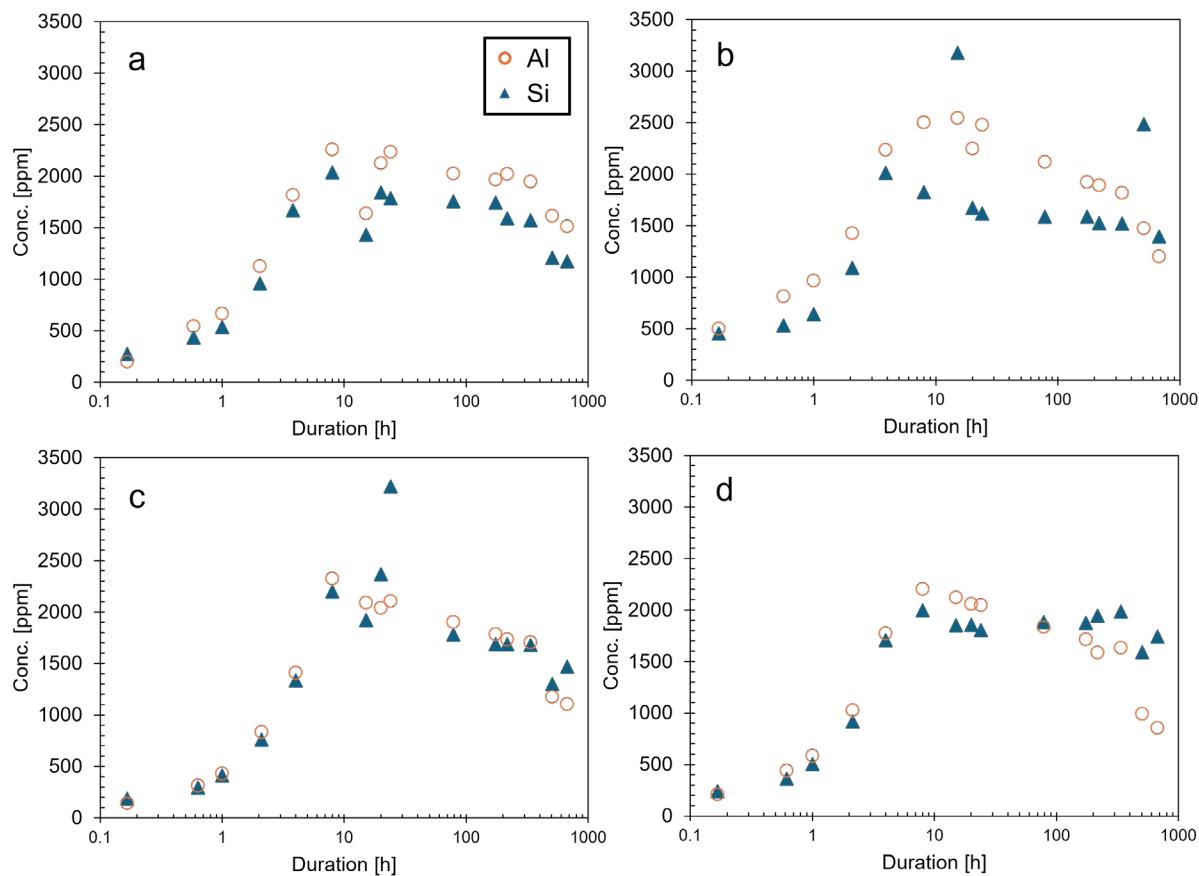


図 3.1-6 KOH 溶液に分散後の Al、Si 濃度の時系列変化
 (a) MK-11-SF-2 (b) MK-13-SF-7 (c) SP-33 (d) PoleStar450

3.1.2 硬化前の特性に関する試験

(1) 目的

メタカオリンがアルカリで活性化されるとアルカリ刺激剤中に溶解し、均質なベーストを形成する。シリカアルミニネート前駆体としてのメタカオリンの物性に関する知見に基づき、メタカオリンの特性の違いがペーストの形成にどのように影響するかを検討する。一方、ホウ素を添加するため、適切な形態や手順、添加量を決定する必要がある。また、流動性、作業性、安定性といったジオポリマーペーストの特性は、工学的な実用化に大きく影響する。したがって、硬化前のジオポリマーペーストの特性を比較して、メタカオリンの種類やホウ素添加量といった要因がジオポリマーペーストに及ぼす影響を包括的に理解し、将来の有用性を満たす適切なレシピと手順を確定できる必要がある。

(2) 試験材料・方法

①ジオポリマーの材料

メタカオリンは、ソブエクレー社製の MK-13-SF-7 及び MK-11-SF-2 を用いた。アルカリ刺激剤として、ケイ酸カリウム水溶液 (WAKO、 SiO_2 29.1 wt%、 K_2O 21.9 wt%、 H_2O 49.0 wt%)、水酸化カリウム水溶液 (富士フィルム和光純薬株式会社、KOH 86 wt%) 及び TRUSCO 社製超純水を用いて、モル比を $\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:13$ に調製したものを用いた。

ホウ素を添加したジオポリマーは、ホウ酸 (WAKO、 $B_3(OH)_3$) をホウ素源として採用し、アルカリ刺激剤に溶解させ、化学平衡に達するまで室温で 24 時間静置した。アルカリ刺激剤は B/Si モル比が 0.1、0.3、0.5、1、3 となるよう調製した (表 3.1-5)。また、アルカリ刺激剤に溶解する前に純水への溶解性を確認し、飽和後の pH を測定した。

表 3.1-5 100 g ホウ素添加したジオポリマーの合成レシピ

B/Si 比 (刺激剤中)	K_2O	SiO_2	H_2O	ケイ酸 カリウム (g)	水酸化 カリウム (g)	純水(g)	メタカオリン (g)	ホウ酸 (g)
0	1	1	13	33.041	10.985	18.129	37.845 (MK-11-SF-2)	0.000
0.1								0.989
0.3								2.968
0.5							35.860 (MK-13-SF-7)	4.947
1								9.894
3								29.683

②ジオポリマーの混練方法

室温で 24 時間置き、化学平衡に達した刺激剤を $K_2O : Al_2O_3$ の化学量論比 1 : 1 でメタカオリンと混合した。まず、ダマがなくなるまで 90 秒間手で練り、その後、温度 20 ± 1 °C に制御された室内環境で約 60 rpm のミキサー (KitchenAid KSM150+150 Stand Mixer) (図 3.1-7) を使って 15 分間混練した。



図 3.1-7 ジオポリマー (MK-13-SF-7) の混練

③ジオポリマーペーストのフローテスト

JASS15M-103 に規定されるスランプフロー実験 ($\phi 50$ mm × H50 mm の円筒型を使用) を 2 種類のメタカオリン (MK-11-SF-2 及び MK-13-SF-7) を用いて実施し (図 3.1-8)、ジオポリマーの高い作業性を達成し、大規模の製造に耐えうる高い要求を満たすためにジオポリマーペーストに対するメタカオリンの種類の影響を調査した。また、刺激剤の B/Si 比を 0 から 1 に調整し、混合後 0、20、40、60 及び 120 分におけるスランプフロー値を測定した。



図 3.1-8 ジオポリマーペーストのフローテスト (JASS15M-103)

(3) 試験結果

①ホウ酸の溶解度

本研究では、ホウ素源としてホウ酸を使用した。図 3.1-9 に示すように、ホウ酸をジオポリマーに添加する前に、ホウ酸の純水及びアルカリ刺激剤への溶解度を調べた。まず、純水に対しては、B/Si モル比が最も低い 0.1 の系でも全てを溶解することはできなかった。全ての B/Si モル比において、飽和溶液に達し、溶液 pH は 3.8 ± 0.2 であった。

一方、アルカリ刺激剤に対しては、対応する量のホウ酸溶解した後、B/Si モル比が 0.1~1 の系ではホウ素を全て溶解させることができるが、B/Si モル比が最も高い 3 の系では溶解しきらず、凝集沈殿物になることが観察された。本研究でモル比を $K_2O:SiO_2:H_2O=1:1:13$ に調製したアルカリ刺激剤の pH は約 15.2 であり、ホウ酸を溶解すると添加量に応じてしだいに低下した。

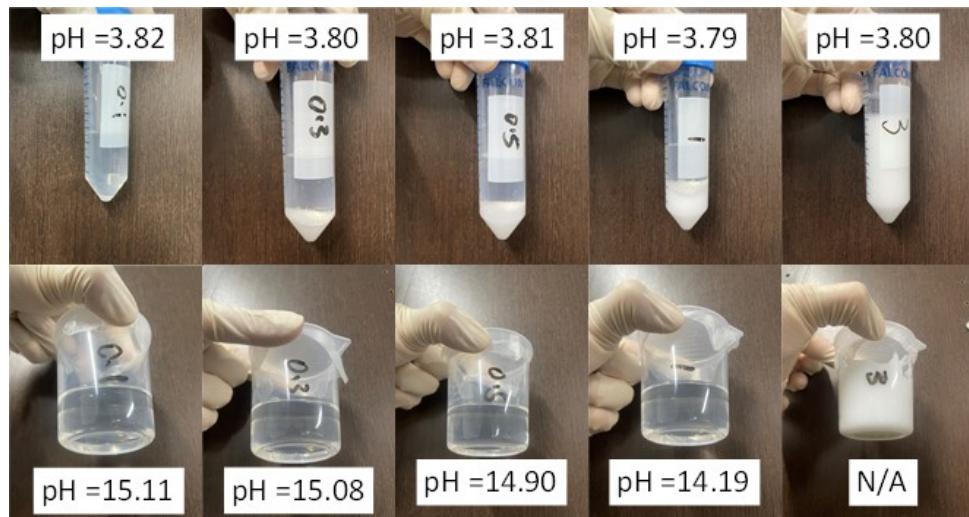


図 3.1-9 ホウ酸の溶解度 (上：水中、下：刺激剤中)

左から B/Si モル比 0.1、0.3、0.5、1、3

②フローテスト

ジオポリマーの作業性及び流動性をスランプフロー実験によって評価した(図3.1-10)。MK-11-SF-2 ジオポリマーと MK-13-SF-7 ジオポリマーの流動性は、最も初期には大きな違いはなかったが、フローテスト2時間後では MK-13-SF-7 ジオポリマーの方がフロー値の減少がわずかに大きかった。この差はメタカオリンの粒子径や比表面積または表面状態に関連している可能性が高い。また、アルカリ刺激剤中の B/Si が増加するにつれて、MK-11-SF-2 ジオポリマーの流動性が増加し、それに応じて硬化時間が遅延し、特に2時間後の結果に顕著に表れていた。この理由は、B の含有量が増加するにつれて溶解したホウ酸が刺激剤のアルカリ性をある程度低下させ、メタカオリンの溶解に多少の影響を与えるためと推定される。しかし、MK-13-SF-7 ジオポリマーの場合、B/Si が 1 の試料は 0.3 及び 0.5 と比較してフロー値が低いことが判明したが、これは B/Si が 1 のモルタル中に未溶解のメタカオリンが多量に沈殿し(図3.1-11)、これがフロー値に影響したためと考えられる。

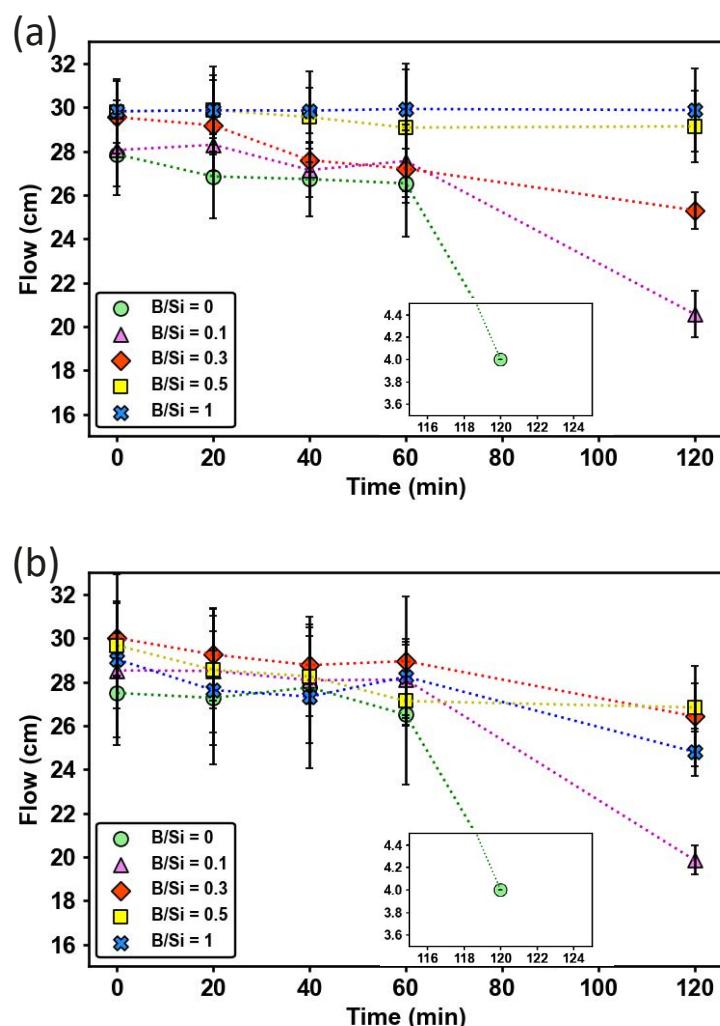


図3.1-10 (a) MK-11-SF-2 及び(b) MK-13-SF-7 ジオポリマーの
スランプフロー径の経時変化



図 3.1-11 混練後 2 時間 B/Si=1 の MK-13-SF-7 ジオポリマーペーストの様子

3.1.3 硬化後の特性に関する試験

(1) 目的

これまでの研究でメタカオリンジオポリマーは高い移動度と閉じ込め特性、特に ^{137}Cs や ^{90}Sr などの代表的な放射性陽イオン核種に対する高い吸着・固化取り込み特性を有している[1]。さらに、改良後は陽イオンの閉じ込める能力を維持したまま、陰イオン核種に対しても効率的に開発できることが実証されている[9]。本研究では、さらに中性子吸収能を有するホウ素を添加することで、1F 事故における燃料デブリや汚染水処理から発生する放射性廃棄物の安定化・固化に利用できることを明らかにする。しかし、ホウ素添加がジオポリマーの物性に与える影響は不明であり、特にホウ素添加の効果や存在形態、安定性による影響はわかつていない。したがって、ホウ素の添加量を変えたジオポリマーを準備し、その物性をホウ素を添加しない系と比較する。測定する特性には、硬化後のジオポリマーの圧縮強度、XRD、XPS、MAS NMR による特性評価、浸出実験によるジオポリマー中のホウ素の安定性などが含まれる。

(2) 試験材料・方法

①ジオポリマーの養生方法

3.1.2 項で練り上がったジオポリマーペーストは、JIS A 5308 標準を用いて $\phi 50 \times L100$ mm の円柱に注入した。振動機で 1 分間振動させ、ペースト中の気泡を除去した。その後、表面をパラフィルムで覆い、開閉可能な容器に入れ（段ボールなど）、温度 20 ± 1 °C の環境下で 28 日まで封緘養生した。

養生 28 日後の MK-11-SF-2 及び MK-13-SF-7 ジオポリマーの外観を図 3.1-12 に示す。養生後、パラフィルムが表面で破断していなくても、MK-11-SF-2 で作られた全て B/Si 含有量の実験体において、深さ約 5 mm 以上の亀裂が表面に認められた。MK-13-SF-7 の場合、全ての試験体が平滑で無傷な表面を保持していた。この現象はジオポリマーの前駆体として、MK-11-SF-2 メタカオリンが MK-13-SF-7 メタカオリンと比較して全体構造を安定的に保ちにくいことを示唆しており、本研究での考察には適さない。したがって、硬化後のジオポリマーの特性に関する実験では、MK-13-SF-7 ジオポリマーを使用した。



図 3.1-12 MK-11-SF-2（上）と MK-13-SF-7（下）ジオポリマーの
28 日間養生後の様子

②ジオポリマー固化体の分析方法

1) 圧縮強度

採用された配合で作製したジオポリマー固化体について、適切な圧縮強度が得られるかどうかを確認するため、一軸圧縮強度試験を実施した。材齢 28 日の固化体を圧縮強度試験当日に脱型して、測定に供した。JIS A 1132「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」を参考に測定を進めたが、90%の B/Si=0 の供試体の底部に水平方向に割れが確認されたため、全ての供試体について標準供試体の高さを 100 mm から 80 mm になるように切断し、研磨機を用いて表面を平滑にした。平滑処理した試験体を対象に全自動圧縮試験機 (Hi-ACTIS-2000) を用いて、0.6 MPa・s の一定荷重を維持し、一軸圧縮強度を測定した。試験は n=3 で実施し、結果はばらつきの著しい偏差のある値を除いて平均した。

2) XRD

X 線回折装置 (MultiFlex、Rigaku、日本) を用いて、28 日材齢のジオポリマーを測定した。試料は 150 μm 以下の粉末に研磨し、Cu-K α 線を $2\theta = 5\text{--}70^\circ$ 、走査速度 $6.5^\circ/\text{分}$ 、ステップサイズ 0.02° で照射した。

3) XPS

XPS 分析は、B/Si 比の異なるジオポリマーの化学結合の組成を調べる目的で、JPS-9200（日本電子株式会社）を用いて実施した。光電子放出は、1253.6 eV の光子エネルギーをもつ単色 Mg-K α 線で励起することにより行った。各試料の詳細なスペクトルは、エネルギーステップ 0.1 eV、ドウェルタイム 100 ms のナロースキャンで得た。チャージ補正は、中和電子銃を用いて定電流・定電圧下で行った。結合エネルギー軸は C 1s 線の位置によって調整した。

4) 固体核磁気共鳴 (MAS NMR)

ジオポリマーの固体核磁気共鳴 (MAS) NMR スペクトルは、11.74T マグネットを備えた Bruker 500 MHz スペクトロメーターを用いて測定した。 ^{11}B MAS NMR スペクトルは 160.4 MHz で収集し、 ϕ 3.2 mm のプローブを用いて、パルス幅 2 μs (30°)、スピニ速度 15 kHz で測定し、各試料について 5 秒の緩和時間で合計 720 スキャンを記録した。 ^{29}Si MAS NMR スペクトルは、 ϕ 3.2 mm プローブを用いて 99.4 MHz でパルス幅 1.5 μs (30°)、スピニ速度 5 kHz で収集し、各試料について 20 秒の緩和時間で合計 2800 スキャンを記録した。 ^{27}Al MAS NMR 実験では、130.4 MHz、パルス幅 5.8 μs (90°)、スピニ速度 30 kHz で動作する ϕ 2.5 mm プローブを使用し、各試料に対して 5 秒の緩和時間で合計 3600 スキャンを記録した。 ^{11}B 、 ^{29}Si 及び ^{27}Al 核の化学シフトは、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4)、ヘキサメチルシクロトリシロキサン ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}_3$) 及び AlCl_3 溶液 (1 mol/L) を基準とした。

5) 浸出実験

浸出実験は、ANSI/ANS-16.1-2003 標準試験 (American Nuclear Society, 2004) を参考にし、28 日材齢試料を用いて測定を行った。浸出実験は、図 3.1-13 に示すように浸出液として 88 mL の純水に浸漬した(浸出液量と試験片表面積の比は 10 mL/cm²)。浸出液は、試験開始から室温 (約 20 °C) で 2 時間、9 時間、1、2、3、4、5、7、14、21、28 日の累積浸出時間後に純水を交換した。各時点の浸出液を ICP-AES 装置 (SPECTROBLUE、日立、日本) で分析し、ホウ素添加したジオポリマーから放出された B 含有量を測定した。ICP-AES 分析は、165~770 nm の波長範囲をカバーした。ICP-AES 測定に使用した溶液は、全て試料保護のために 1% HNO_3 (約 60 wt%) を添加した。累積浸出率 (C_B) は、式 3.1-1 の計算によって求められた。

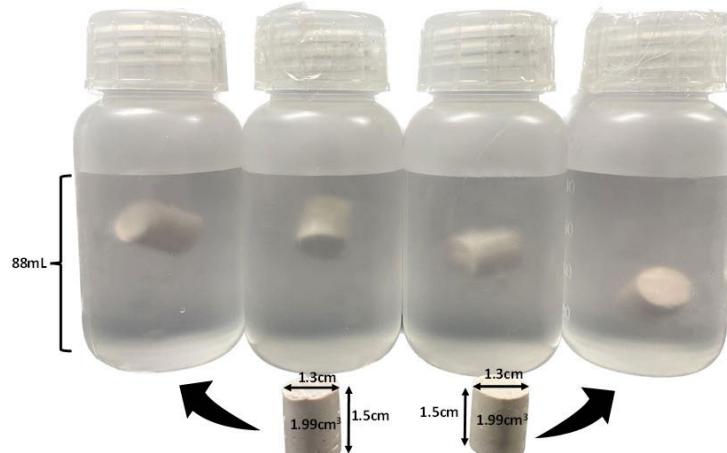


図 3.1-13 浸出実験の概略図

$$C_B = \frac{A_t}{A_O} = \frac{1}{A_O M} \sum_{i=0}^t C_i \times V \quad (\text{式 3.1-1})$$

ここで、 A_t [mmol] は、試験区間に浸出液中に測定された浸出性イオンの累積モル数であり、 A_O [mmol] は浸出試験前にジオポリマー中に含まれていたイオンの総モル数であり、 M は測定された元素の相対原子質量であり、 C_i [ppm] は浸出区間ごとに測定された浸出イオンの濃度であり、 V [L] は浸出液の体積である。

(3) 試験結果

①圧縮強度

圧縮強度の測定に用いたホウ素添加ジオポリマー（材齢 28 日）の外観を図 3.1-14 に示す。B/Si=0 硬化体の 90% は、脱型時に底割れを起こした（原子力機構側での試験でも同様の傾向が確認された）。圧縮強度を均一に比較できるようにするため、全て B/Si 比の試験体は、上部をそのまま 80 mm 残して切断し、切り口をやすりで研磨した。切断した試験体の圧縮強度を図 3.1-15 に示す。圧縮強度は、n=3 で得られた測定値の平均を示しており、エラーバーは測定値の最大値と最小値を示す。ホウ素を含まない純粋なジオポリマー（B/Si=0、MK-13-SF-7）の圧縮強度は 21.04 MPa であった。圧縮強度は B 含有量が増加するにつれて減少し、B/Si=1 で 8.99 MPa を示した。廃棄物確認の規則[10]によると、最終的に密閉された廃棄物形態の圧縮強度は 1470 kPa 以上である必要がある。1F 事故廃棄物処分基準はまだ決定されておらず、参考値であるものの B/Si の範囲が 0~1 の試料は全て基準で規定されている 1470 kPa を大きく超える圧縮強度を有していることがわかった。



図 3.1-14 圧縮強度測定用試験体

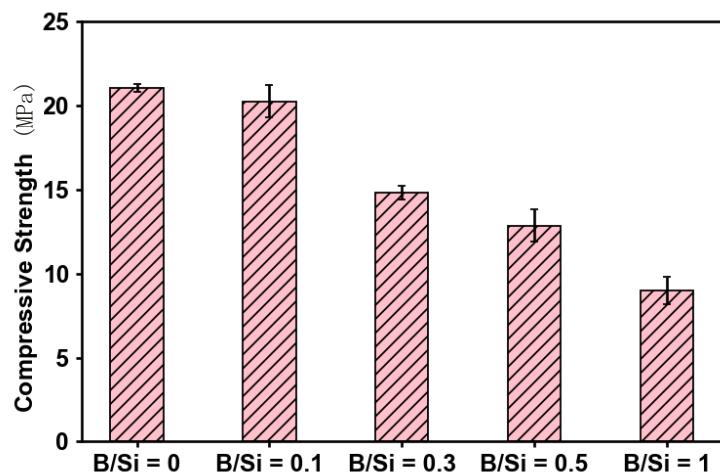


図 3.1-15 MK-13-SF-7 ホウ素添加したジオポリマー圧縮強度

②XRD

図 3.1-16 に前駆体としての MK-13-SF-7 メタカオリンと異なる B/Si ($0 \sim 0.5$) 比を含むジオポリマーの X 線回折パターンを示す。全体的なパターンから、メタカオリンもジオポリマーも主に非晶質であることがわかった。メタカオリン前駆体の X 線回折図は、 $15 \sim 30^\circ$ の 2θ 範囲に幅広いアモルファスピークを示し、アナターゼと石英の小さな結晶相ピークを伴った。メタカオリンを刺激させると、全てのアモルファスピークが $20 \sim 35^\circ$ の方向に移動した。これは、ジオポリマーがメタカオリン前駆体と比較して、原子間距離が比較的短く、より無秩序な短距離構造をもっていることを示唆している。しかし、 B/Si 含有量が 0 から 0.5 の試料は全て同様の X 線回折パターンを示した。これは、この範囲の B 含有量がジオポリマーの結晶構造に大きな影響を与えないことを示唆する。

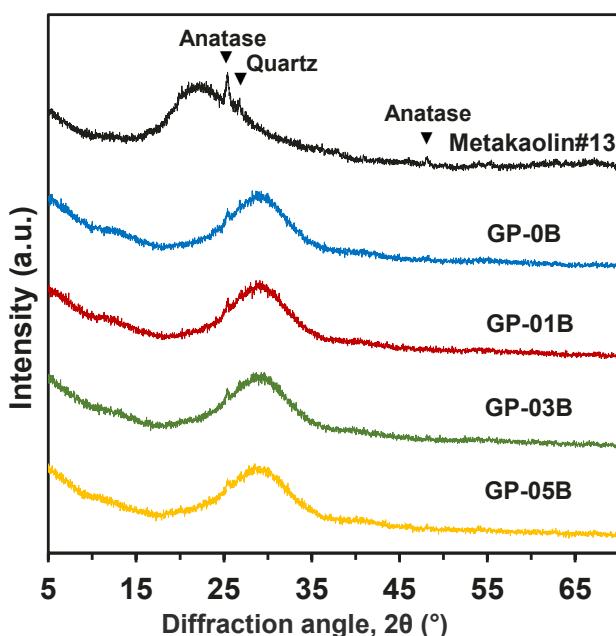


図 3.1-16 MK-13-SF-7 メタカオリンと ($B/Si=0 \sim 0.5$) ジオポリマーの X 線回折パターン

B/Si 含有量 1 の実験体を明らかに 2 層に分け、上層と下層からそれぞれサンプリングした試料の X 線回折パターンを測った。結果を図 3.1-17 に示す。上層試料のパターンとアモルファスピーク位置は、B 含有量 $0 \sim 0.5$ のジオポリマーと類似しているが、もとの非晶質パターンには明瞭な結晶ピークが現れ、ホウ酸 (H_3BO_3) とホウ酸カリウム (K_3BO_3) と判明した。下層試料は、上層試料よりも結晶相のピークが少なかつたが、約 $17 \sim 24^\circ$ に小さなアモルファスピークが肩として現れ、これは不完全に溶解したメタカオリンか、ジオポリマー化が不完全な長鎖シリカ-アルミネート構造であると考えられる。このことから $B/Si=1$ のアルカリ刺激剤では、メタカオリンを溶解した後、均一で安定なゲル状スラリーを形成することができず、未溶解のメタカオリンの一部が下方に沈殿し、上澄み液に含まれた余分なホウ酸が養生中に析出したものと考えられる。したがって、 $B/Si=1$ のホウ素含有量は高すぎると考えられ、以降の研究ではこの含有量での試験結果は考慮しなかった。

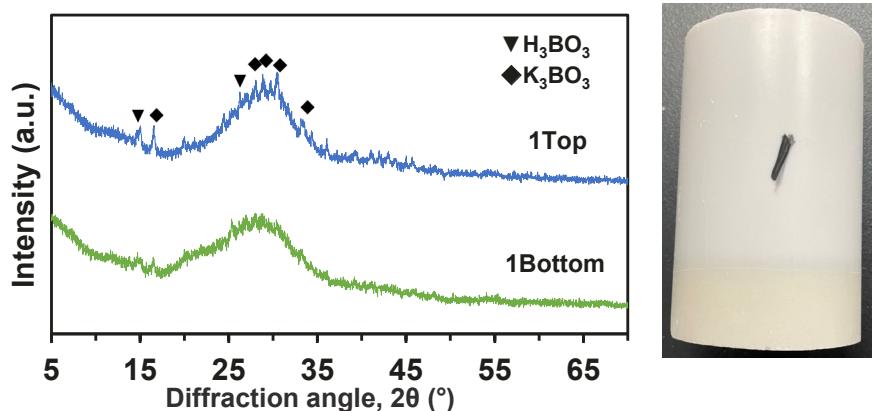


図 3.1-17 MK-13-SF-7 メタカオリンと (B/Si=1) ジオポリマーの X 線回折パターンと試験体の様子

③XPS

B/Si 比の異なるジオポリマー粉末の主要な化学結合構造を XPS により調べた。図 3.1-18 に MK-13-SF-7 メタカオリンとジオポリマー試料の Al 2p、Si 2p、O 1s、B 1s の XPS スペクトルを示す。メタカオリンは、アルカリで刺激されてジオポリマーになると Al、Si、O の結合エネルギーが全て減少した。このことは、ジオポリマーの 3D ネットワーク構造の原子がメタカオリンよりも高い周囲の電子雲密度をもつ、つまりメタカオリンよりもジオポリマーがより緻密な構造をもつことを示唆している。B/Si 比が増加するにつれて、B 1s の XPS パターンの強度は徐々に増加した。しかし、B/Si 試料の全ての比率において、個々の原子の結合エネルギーは B 含有量の増加とともに大きくは変化しなかった。

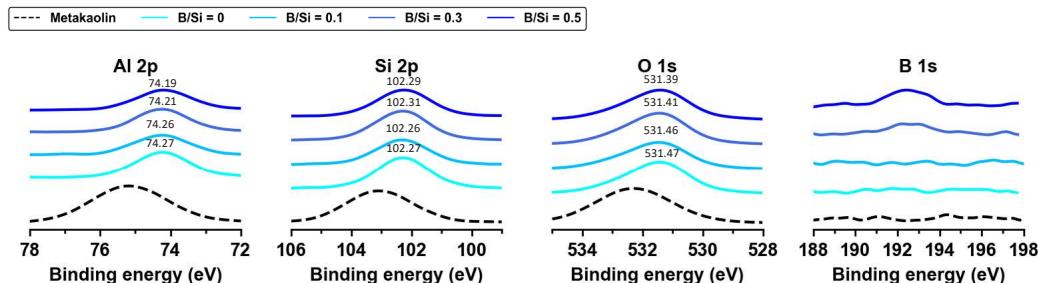


図 3.1-18 B/Si=0~0.5 の試験体の Al 2p、Si 2p、O 1s、B 1s の XPS ナロースキャン

④固体核磁気共鳴 (MAS NMR)

1) ^{29}Si MAS NMR

セメント質材料では、しばしば Si 原子サイトは $\text{Q}^n(\text{mAl})$ の表記を用いてラベル付けされる。ここで、Q は四面体配位の Si を表し、n と m はそれぞれ Si に結合した四面体原子と Al 原子の数を示す。n と m の値は 0 から 4 までの範囲内にあり、Si が 0 ブリッジを介して n 個のほかの四面体原子（そのうち m 個が Al）と結合していることを示している。B/Si 比が 0~0.5 のジオポリマーの ^{29}Si MAS NMR を図 3.1-19 に示す。過去の研究[11]に基づき、図中の約 -70~ -115 の範囲(1)を $\text{Q}^4(4\text{Al})$ 、 $\text{Q}^4(3\text{Al})$ 、 $\text{Q}^4(2\text{Al})$ 、 $\text{Q}^4(1\text{Al})$ 、 $\text{Q}^4(0\text{Al})$ と同定された。これらの成分は、ジオポリマー化による生成物であり、B 含有量の増加によって大きく変化することはなかった。一方、ジオポリマーに B を添加した場合、含有量の増加に伴い、図中のマーカー2 (ppm=-105) のピークが徐々に増強された。

ここで信号の存在は、Al や Si に結合した Si と比較して、より強い電子雲密度をもつ Si 構造の出現を示しており、先行研究[12]で報告されているように、B と繋がる Si、特に Q⁴(1B) に起因する。

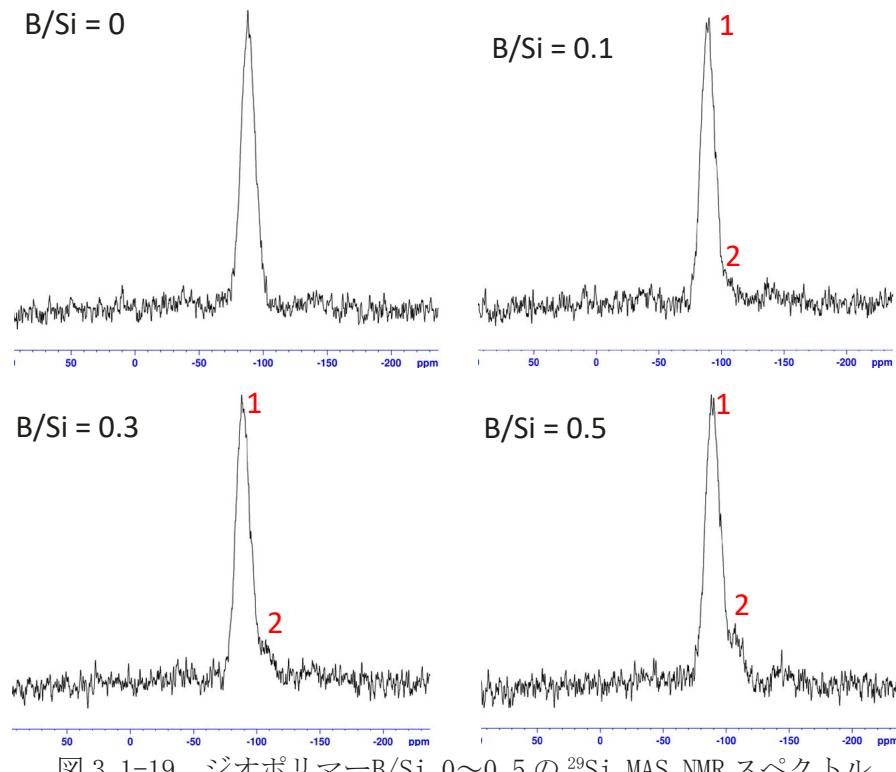


図 3.1-19 ジオポリマー-B/Si 0~0.5 の ^{29}Si MAS NMR スペクトル

2) ^{11}B MAS NMR

ジオポリマーの ^{11}B MAS NMR 分析では、図中のマーカー1 (ppm=10~20) と 2 (ppm=0) にラベルされた二つの主要なピークが観測された (図 3.1-20)。マーカー1 のピークは BO_3 [13] と判別され、アルカリ刺激剤中の未溶解ホウ酸に残存する BO_3 に関連し、その相対強度は B/Si の増加とともに徐々に増加した。マーカー2 の鋭いピークは $\text{BO}_4(1\text{B}, 3\text{Si})$ に起因するもので、四面体の B は三つの Si と一つの B に囲まれている[14]。 BO_4 と SiO_4 の縮合反応は非常に活発であるため、 BO_4 は SiO_4 と結合して Si-B オリゴマーを形成する[15]。このことは、B が Al のように Si 四面体の Si を置換し、ジオポリマーの 3 次元のネットワーク構造に入り込むことを示唆している。

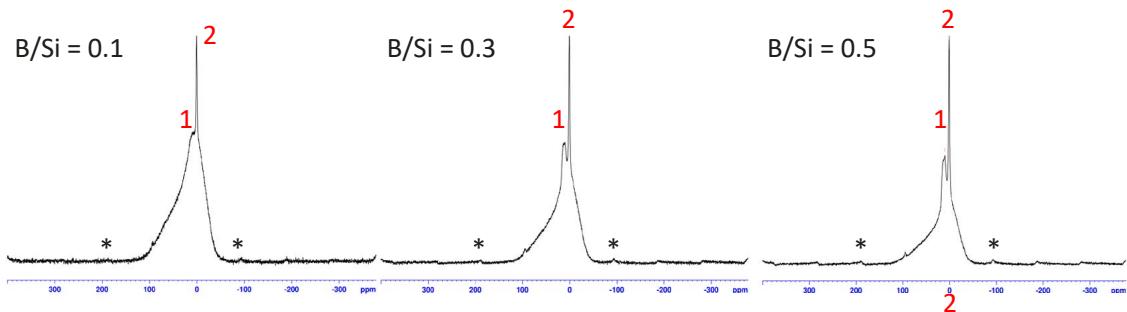


図 3.1-20 ジオポリマー-B/Si 0.1~0.5 の ^{11}B MAS NMR スペクトル

3) ^{27}Al MAS NMR

図 3.1-21 は B/Si によって変化するジオポリマーの ^{27}Al の MAS NMR パターンを示す。全ての試料にマーカー1 とマーカー2 の著しいピークが二つある。マーカー1 のピークは、ジオポリマー化の反応によって形成した主要な Al 原子の 4 配位環境を表し (Al_{IV})、マーカー2 のピークは、ジオポリマー試料に残った完全には反応していないメタカオリン由来の 6 配位 Al を表す (Al_{VI})。また、1 と 2 の間には少量の 5 配位 Al (Al_{V}) のピークが重なっている可能性があるが、強度が弱いため無視できる。また、全ての B/Si 比における Al の NMR プロファイルが基本的に類似していることも注目に値する。これは、ジオポリマー中の Al の化学的環境が B の導入と増加によって大きくは変化しないことを示唆している。

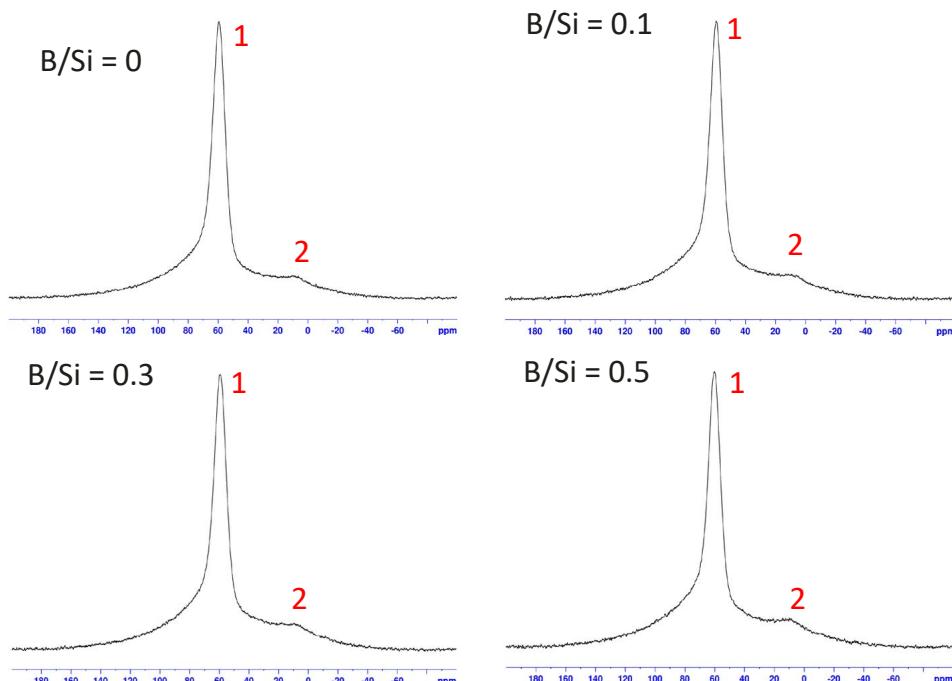


図 3.1-21 ジオポリマー-B/Si 0~0.5 の ^{27}Al MAS NMR スペクトル

⑤浸出実験

図 3.1-22 は ANSI/ANS-16.1-2003 標準試験で得られたジオポリマーから浸出した Al と B の 28 日間の累積分率を示す。ジオポリマーから Al が浸出しているのは、メタカオリンがアルカリ刺激剤に溶解した後、Al 四面体モノマーの一部がまだ縮合反応に完全に関与しておらず、間隙溶液中に残留し、浸出実験の進行とともに徐々に外部に溶出しているためである。先の NMR 分析（図 3.1-19）で示したように、B は Si との四面体結合により Al の一部を置換して、 $\text{BO}_4(1\text{B}, 3\text{Si})$ 構造を形成するため、B/Si の増加に対応して Al の溶出量が増加する。しかし、B/Si=0.1 ではホウ素を含まない純粋なジオポリマーと比較して Al の溶出量は大きく変化しないことは注目に値する。これは、この B/Si 比では Al と形成可能な Si 四面体構造がまだ飽和しておらず、ホウ酸中の B がまだ Al と結合していない Si 四面体構造を占有できるため、EFA (Extral Frame Al) があり生成しなかつたためだと考えられる。一方、B/Si 比が異なる全てのジオポリマー試料では、80%以上の B が試料から浸出した。異なる比率のジオポリマー間の差は有意には確認されなかった。この結果は、たとえ B が Si と $\text{BO}_4(1\text{B}, 3\text{Si})$ 構造を形成できたとしても、B のかなりの部分が最初の 3 日以内にジオポリマーマトリックスから浸出することを示している。

浸出実験前後の試料の質量変化を図 3.1-23 に示す。B/Si 比の試料はいずれも浸出実験 28 日後に質量の減少を示したが、これは浸出実験中に A1、B 及び凝縮過程にかかわっていない残りの成分の一部が浸出液中に浸出して質量が減少したためだと考えられる。B/Si 比が大きくなるにつれて質量減少の程度は徐々に大きくなるが、これはより多くの B がより多くの A1 に置き換わり、その結果より多くの EFA が生成されるためである。

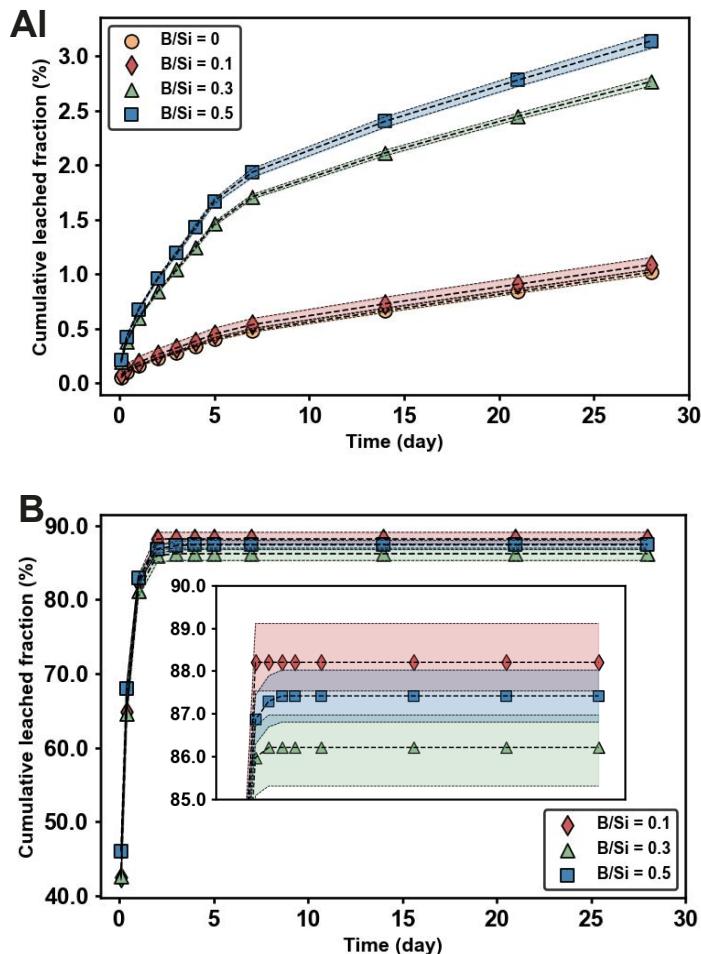


図 3.1-22 28 日間のジオポリマーからの Al と B の溶出量の累積割合
(薄い色で影を付けた部分が信頼区間)

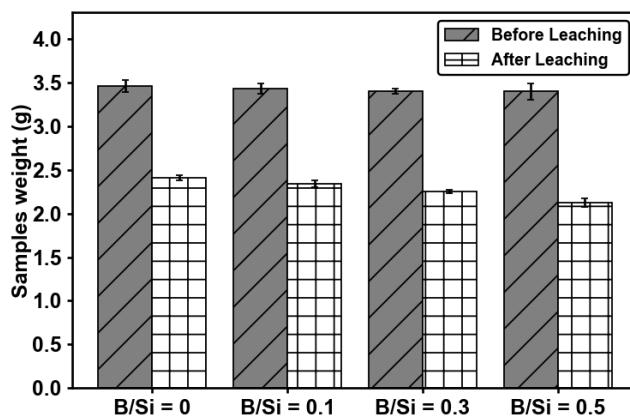


図 3.1-23 28 日間浸出実験前後のジオポリマー質量の変化

3.1.4 まとめ

令和5年度は、5種のメタカオリン製品について比較を行った。メタカオリン製品間で最も顕著に特性に差がみられたのは、比表面積と粒径及びアルカリ溶液への溶出速度に関する部分で、これがフロー試験や3.1.3項の粘度や硬化試験においてMK-11-SF-2とMK-13-SF-7間での違い、すなわち後者がより早く物性が変化する傾向と関係していると考えられる。一方で、今回調べた製品間では、Si/Al比などの化学組成や焼成によるメタカオリン化の程度にはあまり差がみられなかった。

ホウ素を添加したジオポリマーを作製し、硬化前のペーストの流動性、硬化後の試料の圧縮強度、XRD、XPS、MAS NMR特性を測定し、浸出実験により構造体の耐久性を評価した。また、ホウ素を含まないジオポリマーとの比較により、物性に及ぼすホウ素の影響を明らかにした。ジオポリマーのペースト状態に関するフロー試験では、ホウ素の添加によってペーストのフローがある程度向上し、固化時間が遅延することが示された。養生28日後には、MK-11-SF-2メタカオリンのジオポリマーサンプルに表面クラックが発生したため、MK-13-SF-7ベースのジオポリマーをその後の実験の対象とした。X線回折実験の結果、0.1～0.5のB含有量はジオポリマーの非結晶構造に影響を及ぼさないが、B/Si比が1のジオポリマーは硬化中に分層し、多数のホウ酸塩結晶が現れることがわかった。XPSの結果、Bの導入は結合エネルギーに大きな変化をもたらさないが、NMRによってジオポリマーの構造中のSiの四面体結合において、SiがAlに置き換わることがわかった。しかし、浸出実験では構造中のBのかなりの部分がジオポリマー構造から剥離していることがわかった。したがって、今後の研究ではジオポリマーの配合をさらに改善する必要がある。

3.2 メタカオリンベースのジオポリマーとコロイドとの相互作用【令和5年度】

3.2.1 コロイド及びそれを囲むジオポリマーの原子状態を探る試験

(1) 目的

1F1号機、2号機、3号機のPCV内の燃料デブリと汚染水及び炉心解体で発生したその他の放射性廃棄物を念頭におき、主に溶融炉心コンクリート相互作用(MCCI)生成物からなる固形物、1) 様々な材料(合金、酸化物、ケイ酸塩を含む)を含む廃棄物片、2) 微粒子やコロイド(様々な金属炭酸塩、酸化鉄、硫酸バリウムなどを含む)を含むスラリーや沈殿物を固化する技術開発が求められる。しかし、コロイド状物質を固化するジオポリマーの潜在能力は不明な部分があり、ジオポリマーを用いて一貫して適用できるかを判断するために、コロイド状の廃棄物を固化するジオポリマーの性能と原理を調査する必要がある。

(2) 試験材料・方法

3.1.1項で提案されたMK-13-SF-7メタカオリンのジオポリマーを用いて、多木化学株式会社の水酸化鉄(III)のコロイドとの固化試験を行った。各コロイドの組成を検討した後、ジオポリマーの配合を適合させ、様々な固化実験手順を試し、コロイドを閉じ込めたジオポリマー固化体を作る方法を確認した。

(3) 試験結果

予備実験にて、水酸化鉄(III)のコロイドの組成は、 Fe_2O_3 が10.3 wt%、 H_2O が89.7 wt%であることを確認した。これに基づき、刺激剤にコロイドを添加したジオポリマーについても、3.1.1項で既述の混練と養生方法が実行可能であることを検証した。

3.2.2 コロイドを含むジオポリマーの寸法変化に関する実験

(1) 目的

スラリーの閉じ込めによって廃棄体の構造が保てなくなるような過度の変形や亀裂が生じないことを確認するために、ジオポリマーの硬化時及び硬化後の寸法変化(自己収縮率及び化学収縮率の計測)を調べる必要がある。

(2) 試験材料・方法

令和5年度は、固化試験に用いる水酸化鉄(III)コロイドの準備や硬化後の寸法変化の計測・評価方法を予備試験にて確認した。ジオポリマー硬化体の寸法を調査するために、混練直後のジオポリマーペーストに適したジオポリマーの液体パラフィン中の浮力をもとにした体積測定システムを設計した(図3.2-1)。このシステムは、式3.2-1についてじて体積変化検出機能と長期間の自動記録機能をもつ。このシステムを使用し、コロイドの種類と含有量がジオポリマー寸法変化に与える影響を調べるために、10 wt%の水酸化鉄(III)コロイド添加したジオポリマーの寸法変化の予備実験を行った。

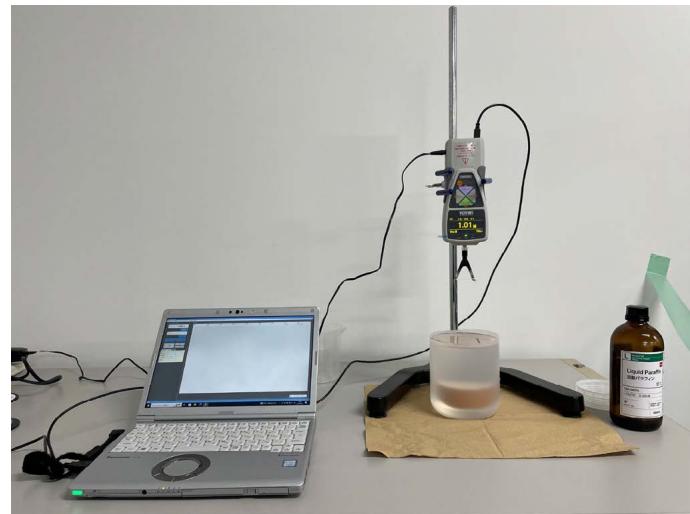


図 3.2-1 ジオポリマーボリューム変化測定システムの様子

$$V_{GP} = \frac{\Delta V_t}{m_{GP}} = \frac{W_0 - W_t}{g \cdot \rho_p \cdot m_{GP}} \quad (\text{式 3.2-1})$$

ここで、 V_{GP} [mL/g] はジオポリマー 1 gあたりのペーストの化学変形量であり、 ΔV_t [mL] はペーストの体積変化であり、 m_{GP} [g] はジオポリマーの質量であり、 W_0 [N] はフォースゲージの初期値であり、 W_t [N] は時間 t におけるフォースゲージの読み取り値であり、 g [m/s²] 重力加速度=9.80665 m/s² であり、 ρ_p [g/mL] 液体パラフィンオイルの密度 (25 °C で 0.875 g/mL) である。

(3) 試験結果

準備実験の結果を図 3.2-2 に示す。ジオポリマーの体積は、混練から約 2 日後まで膨張を続け、約 0.0165 mL/g 増加したが、その後は一定であった。このことは、初期の 2 日間に激しいジオポリマー反応が起り、重合後に原子間間隔が広がったため、全体的に体積が膨張したことを示している。10 wt%水酸化鉄 (III) コロイドを添加すると混合後のジオポリマーの体積膨張は著しく遅くなり、最終的な膨張は 0.014 mL/g 以下となった。これは 10 wt%水酸化鉄 (III) コロイドの添加がジオポリマーの体積膨張をある程度抑制していることを示している。

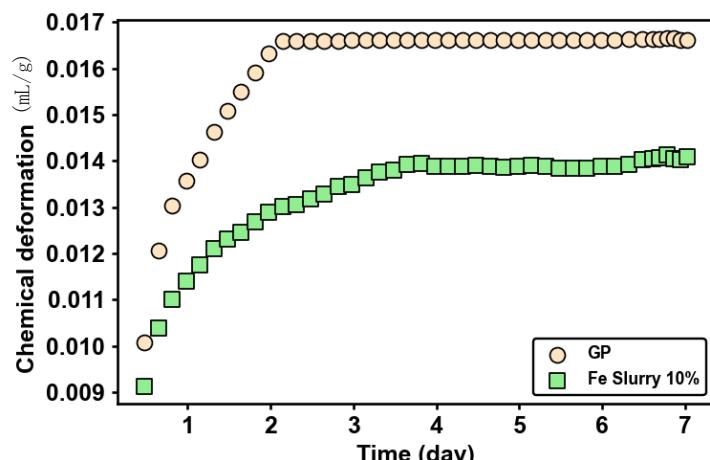


図 3.2-2 ジオポリマーのボリューム変化

3.2.3 まとめ

令和5年度の研究では、3.1節で提案したジオポリマーをベースに、コロイドの固化実験に向けた準備実験を行った。ジオポリマーにコロイドを添加する方法・手順を試し、水酸化鉄(III)コロイド中の成分を特定したうえで、ジオポリマーマトリックス中で固化させることに成功したがコロイドの含有量を変化させた場合の固化結果は調査されておらず、コロイドの含有量を変化させた場合のジオポリマーの固化結果への影響は、令和6年度にさらに調査される予定である。また、コロイドを固化後のジオポリマーの体積変化を調べるため、体積変化を自動的に記録するシステムを開発し、準備実験ではジオポリマーは混練後に膨張すること、水酸化鉄(III)コロイドを10 wt%添加すると膨潤がある程度抑制されるが、全体としては体積膨張することを確認した。令和5年度は水酸化鉄(III)コロイドを研究対象とし、令和6年度はジルコニウムのコロイドを研究対象として、ジオポリマーの固化能力や体積変化についてさらに検討を進める。1Fで確認されたコロイドの実験シミュレーションでは、この2種類のコロイドを主な物質として選択したが、来年度はさらに事故現場のコロイド情報を調査し、実験結果の信憑性を高めるために使用するシミュレーションコロイドの種類を充実させる。

3.3 ジオポリマーのキャラクタリゼーションと模擬廃棄物片の特性評価(連携先:原子力機構) 【令和5年度】

3.3.1 試験体の物性試験

(1) ホウ素を添加したジオポリマーの物性

① 目的

本研究は、1F事故で発生した燃料デブリや汚染水処理に伴う放射性廃棄物の安定化・固型化処理に対し、高い流動性及び閉じ込め性能をもち、かつホウ素の添加による中性子吸収能を兼ね備えた、ジオポリマーの適用可能性を示すことを目的とする。これまでの研究では、ホウ素を添加していないジオポリマーの物性を明らかにした[16]。しかし、ホウ素の添加がジオポリマーの物性に及ぼす影響が不明であるため、ホウ素添加率の異なるジオポリマーを作製、物性測定を実施し、ホウ素添加のない系とあわせて比較することでその影響を明らかにする。測定する物性は、ジオポリマー材料を混練した後のペースト状態における粘度、硬化時間及び硬化時の温度上昇、また、ジオポリマー固化体の圧縮強度及び γ 線照射によるジオポリマー固化体からの水素発生量である。

② 試験材料・方法

1) ジオポリマー固化体の材料

ジオポリマーは、アルミナシリカ粉末のメタカオリンとアルカリ刺激剤を混練することで作製した。メタカオリンは、ソブエクレー社製のMK-13-SF-7及びMK-11-SF-2を用いた。アルカリ刺激剤は、ケイ酸カリウム溶液、純水及び水酸化カリウムを用いて、モル比を $K_2O:SiO_2:H_2O=1:1:13$ に調製したものを用いた。これらのジオポリマーの作製にかかる手順は、北大側の試験と同様のものである。

ホウ素を添加したジオポリマーは、アルカリ刺激剤にホウ酸を溶解させ、その後メタカオリンと混練して作製した。アルカリ刺激剤は B/Si モル比が 0.1、0.3、0.5となるよう調製した。ホウ素の添加量も北大側の試験と同様の条件である。

2) ジオポリマー固化体の作製方法

(a) ジオポリマーの混練方法

ジオポリマーの材料は、温度が一定となるように混練の前日に計量と調製を行い、その後 20 ± 1 °C の温度制御下で静置した。ジオポリマーの作製には、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に基づいた機械練り用練り混ぜ機(株式会社関西機器製作所、KC-8)、手練り用練り混ぜ器具を用いた。ジオポリマーの混練は温度 20 ± 1 °C、湿度 60%以上に制御された実験室内で実施した。ジオポリマーの混練は、以下の手順で実施した。

- (ア) メタカオリンにアルカリ刺激剤を注水(注水した時間を混練開始時刻とした)
- (イ) ダマがなくなるよう、90秒間手練り
- (ウ) 混練速度を低速(公転 65 rpm、自転 139 rpm)に設定して 15 分間機械練り
- (エ) 手動で練り返しを 10 回

(b) ジオポリマーの養生方法

練り上がったジオポリマーペーストは、JIS A 5308 に準拠した型枠（ $\phi 50 \times L100$ mm 円柱）に注入、余剰分を平滑化させ、乾燥による割れを防ぐため、表面をパラフィルムで養生した。その後ジオポリマーの入った型枠ごと、プラスチック製容器に入れ、温度 20 ± 1 °C の環境下で所定の期間まで封緘養生した。

3) ジオポリマー固化体の分析方法

(a) 粘度変化

固型化材料の練り混ぜ後から固まるまでのペーストの粘度変化は、廃棄物固化処理の実作業における作業性に関係しており、ペーストの粘度が低く流動性が高いと固型化材料と廃棄物を混ぜ合わせやすいため、作業効率の向上に繋がる。また、ペーストの粘度は一定ではなく、硬化反応に伴って粘度が増加し、流動性が低下するため、作業可能な時間にも影響する。そのため、本研究で提案された配合で作製したジオポリマーの粘度変化を確認する目的で測定を行った。

粘度変化は、音叉型振動式粘度計（株式会社エー・アンド・デイ、SV-10）を用いて測定した。本粘度計の測定範囲は、 $0.3 \sim 10000$ mPa・s までとなっており、ペーストの粘度変化を連続で測定可能である。本粘度計の測定原理は、センサー部となる振動子をペースト中に共振させ、振動子を一定振幅で動かすために必要となる加振力から粘度を測定するものである。試料は 3.3.1 項(1)②の方法に基づき作製し、練り上がり直後のジオポリマーペーストを専用のサンプル容器（容量：10 mL）に入れて測定した。また、一般に液体の粘度は温度依存性があり、かつジオポリマーは硬化過程で反応熱が生じるため、冷却水循環式チラー（トーマス科学器械株式会社、TRL-108H）により、試料の温度を 20 °C に制御した。

(b) 凝結試験機を用いた硬化時間

固型化材料の硬化時間は、廃棄物固化処理の実作業において、作業可能時間及び処理効率に関係する。硬化時間が短ければ処理効率が向上するが、一方で廃棄物と固型化材料を混ぜ込み、保管容器へ充填するといった作業中にペーストが硬化しないよう作業可能時間の確保が必要である。そのため、本研究で提案された配合で作製したジオポリマーの硬化時間を確認する目的で試験を行った。

ペーストの硬化時間の測定については、日本産業規格において凝結試験による凝結の始発時間及び終結時間を測定する方法が定められている（JIS R 5201）。凝結試験は、一定時間ごとに針をペースト中に降下させ、針の先端と底板との間隔が判定基準を超えた時の時間を測定する方法である。

凝結試験は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠した自動凝結試験装置（株式会社マルイ、MIC-308-1-12 型）を用いて行った。本試験では、専用のペースト容器（容量：200 mL）に入れたジオポリマーに対し、自動凝結試験装置の凝結針を 10 分ごとに降下させ、ペースト容器の底板と凝結針の先端との間隔が判定基準を超えた時の時間を記録した。判定基準として、ペースト容器の底板と凝結針の先端の間隔が 1 mm となった時を凝結の始発（ペーストの固まり始め）、38 mm 以上

の位置に3回連続で止まった時の1回目を凝結の終結(ペーストの固まり終わり)とし、混練開始からの経過時間をもって、それぞれ始発時間及び終結時間とした。また、凝結試験は温度 20 ± 1 °C、湿度60%以上に制御された実験室内で実施した。

(c) 硬化時の温度上昇

セメントやジオポリマーは硬化する際、発熱が生じる。廃棄物と固型化材料の練り混ぜ作業中に温度が100 °Cを超えると沸騰により、廃棄物中の放射性物質が飛散するリスクがある。そのため、本研究で提案された配合で作製したジオポリマーの硬化時の温度変化を確認する目的で温度測定を行った。

温度測定にはK型熱電対を使用し、練り上がり直後のジオポリマーペーストを型枠($\phi 50 \times L100$ mm円柱)に入れ、型枠の周囲を断熱材で養生した状態で測定した(図3.3-1)。K型熱電対は、先端がジオポリマー固化体の中心となる位置で固定した。また、温度測定は温度 20 ± 1 °C、湿度60%以上に制御された実験室内で実施した。

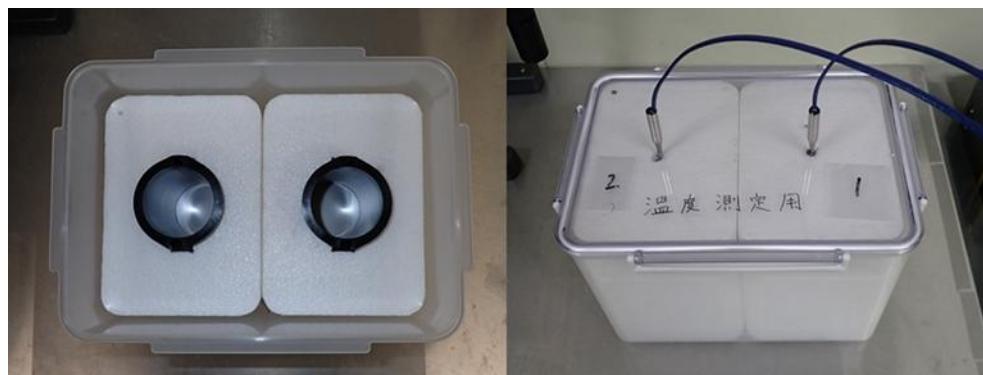


図3.3-1 温度測定のセットアップ

(d) 圧縮強度

原子力規制庁の「廃棄物確認に関する運用要領」[10]では、均質・均一固化体の圧縮強度が1470 kPa以上と定められており、圧縮強度には練り混ぜ手順、材料の配合及び養生期間等が影響するとされている。本研究で提案された配合で作製したジオポリマー固化体で適切な圧縮強度が得られるか確認するため、一軸圧縮強度試験を実施した。

材齢28日の試験体を試験当日に脱型し、JIS A 1132「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に準拠した、研磨機(株式会社マルイ、MIC-196-1-30)を用いて表面を研磨し、平滑にした。平滑処理した試験体を対象にJIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠したモルタル全自動圧縮試験機(株式会社マルイ、ハイアクティス-200 L)を用いて、一軸圧縮強度を測定した。試験はn=5で実施し、ばらつきの大きい値を除いたn=3の平均を試験結果とした。

(e) γ 線による水素ガス発生量

放射性廃棄物の固化処理を行う場合、放射性廃棄物から発せられる放射線により固化体中の水分が放射線分解され、水素ガスが発生する。水素ガスが保管容器内に滞留すると燃焼や爆発の危険性があるため、水素ガス発生量の把握は放射性廃棄物の安全な保管や処分を行ううえで重要である。そのため、本研究で提案された配合で作製したジオポリマー固化体から生じる水素ガス発生量を確認する目的で γ 線照射試験を行った。

γ 線照射試験は、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所で実施した。試験体は、3.3.1 項(1)②の手順で作製したジオポリマーペーストを $\phi 50\text{ mm} \times L100\text{ mm}$ の型枠に注入し、養生した材齢 28 日体を使用した。材齢 23 日または 24 日までは $20 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ で養生し、その後輸送のため脱型し、チャック付きポリ袋及び緩衝材に入れ養生した。その後、 γ 線照射と同日に試験体をステンレス製密閉容器に封入した。試験の N 数は 3 とした。Co-60 線源に対し、線量率が 3 kGy/h となる位置に試験体を封入したステンレス製密閉容器を設置し、1 時間（積算吸収線量：3 kGy）照射を行った。積算吸収線量は、1F で発生するスラリー状廃棄物を 50 mass% 混合した場合の 300 年間積算吸収線量としてほかの事業[17]で設定されている 3 kGy を参考とした。積算吸収線量の測定は、ポリメチルメタクリレート線量計（ラジエ工業株式会社、Radix W）を用いた。ステンレス製密閉容器の外表面に線量計を張り付け、照射試験後に回収し、分光光度計で 280 nm の吸光度を測定した。水素ガス量は、ガスタイトシリソジを用いてステンレス製密閉容器内のガスを採取し、ガスクロマトグラフ（株式会社島津製作所、GC-2014）を用いて測定した。標準水素ガスを用いた検量線法により水素ガス濃度を定量した。その後、水素ガス濃度、試験体の重量、積算吸収線量及びステンレス製密閉容器の体積から水素ガス発生の G 値を算出した。また、G 値算出にはブランク試験として空のステンレス製密閉容器を同様に照射し、得られた水素ガス濃度を試験体の水素ガス濃度から差し引いた。ジオポリマー固化体の含水率は、ハロゲン水分計（メトラー・トレド株式会社、HC103）により 105 °C まで加熱することで求めた。

③ 試験結果

1) 粘度変化

ジオポリマーの作製に使用したアルカリ刺激剤の粘度測定結果を表 3.3-1 に示す。ホウ素の添加により、アルカリ刺激剤の粘度に差は生じなかった。ホウ素の添加率が異なるジオポリマーの粘度測定結果について、混練後初期の粘度を抜き出したグラフを図 3.3-2 に示す。縦軸は音叉型振動式粘度計で測定した粘度、横軸はジオポリマー材料の混練開始時刻からの経過時間を表す。ジオポリマーの初期粘度は、アルカリ刺激剤の粘度と同様にホウ素の添加により差は生じなかった。

表 3.3-1 アルカリ刺激剤の粘度

B/Si 比	0	0.1	0.3	0.5
粘度 [Pa · s]	0.019	0.019	0.019	0.020

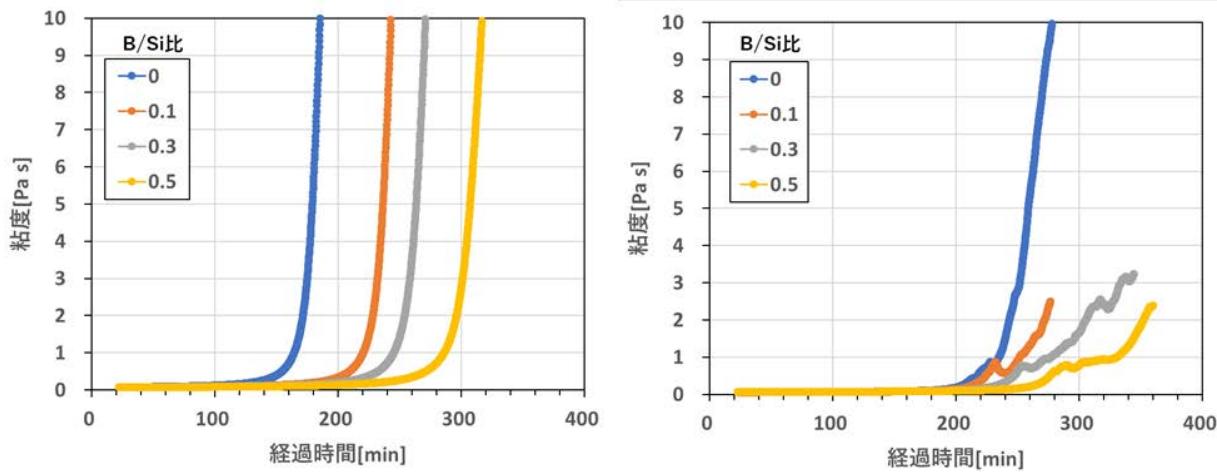
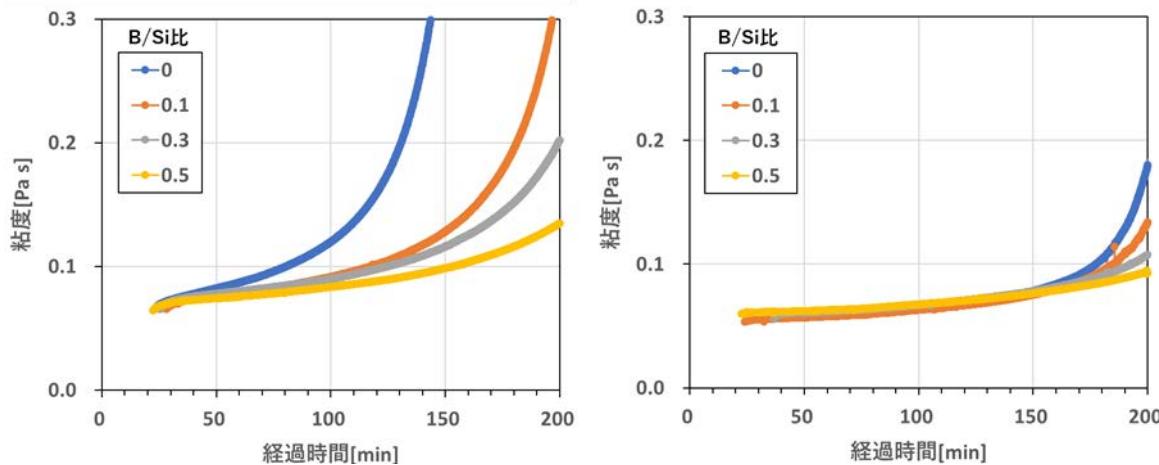


図 3.3-2 ジオポリマーの初期粘度（左：MK-13-SF-7、右：MK-11-SF-2）

ホウ素の添加率が異なるジオポリマーの粘度測定結果を図 3.3-3 に示す。ジオポリマーの粘度は、混練開始から少なくとも 120 分程度は緩やかな粘度上昇があり、その後に急激な粘度上昇が生じた。ホウ素の添加により急激な粘度上昇の発生が遅れており、粘度上昇の遅れとホウ素添加率は比例することがわかった。

異なるメタカオリンを使用した場合は、約 150 分で急激な粘度上昇が生じた MK-13-SF-7 に対し、MK-11-SF-2 では約 200 分とタイミングに違いがあるものの、ホウ素添加率が大きくなると粘度上昇が遅れるという関係は変わらなかった。MK-11-SF-2 を用いたジオポリマーでは、粘度の値が上下に揺れているが、B/Si 比が 0 のグラフでも確認できるため、ホウ素の影響によるものではないと考えられる。材料によりペーストの濡れ性や固化体表面との摩擦などの特性に違いがあり、粘度計のセンサー部とペースト間の滑りが生じてしまったものと考えている。

図 3.3-3 ホウ素を添加したジオポリマーの粘度変化
(左：MK-13-SF-7、右：MK-11-SF-2)

2) 凝結試験機を用いた硬化時間

ホウ素の添加率が異なるジオポリマーの凝結試験結果を図 3.3-4 に示す。ホウ素添加のないジオポリマーは、MK-13-SF-7 では 2.1 時間でペーストが固まり始め、2.6

時間で固まり終わった。ホウ素の添加により凝結の始発及び終結ともに遅れており、添加率の増加に伴い硬化が遅れる関係性があることが明らかになった。この結果は、粘度変化と傾向が一致している。

異なるメタカオリンを使用した場合、ホウ素の添加がない場合でも、MK-11-SF-2 では凝結の終結までに 5.7 時間要しており、MK-13-SF-7 と比較して 2.2 倍の時間がかかった。材料によって硬化時間に違いがあるものの、ホウ素添加率が大きくなると硬化が遅れるという関係性は変わらなかった。

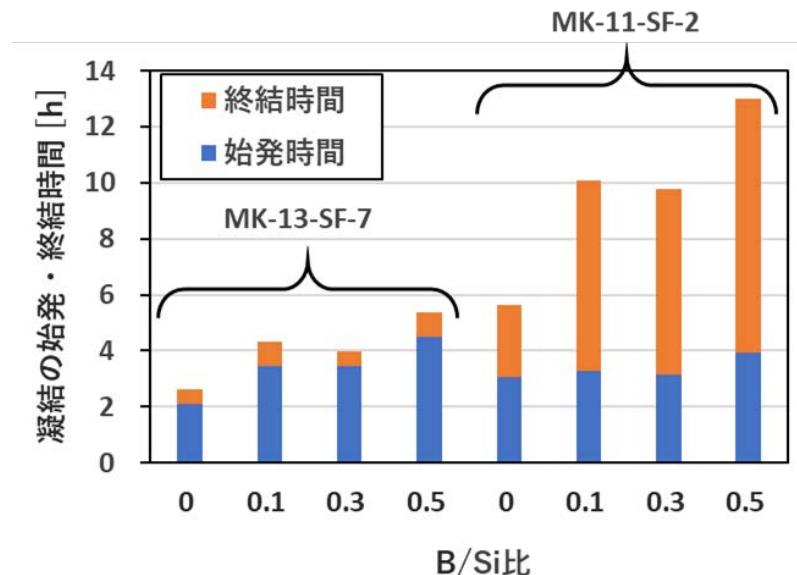


図 3.3-4 ホウ素を添加したジオポリマーの硬化時間の比較

3) 硬化時の温度上昇

ホウ素の添加率が異なるジオポリマーの固化体中心における温度変化を図 3.3-5 に示す。縦軸は K 型熱電対で測定した固化体中心の温度、横軸はジオポリマー材料の混練開始時刻からの経過時間を表す。また、各条件における最大温度と最大温度への到達時間を表 3.3-2 に示す。ジオポリマーの温度は、混練開始から増加し続け、MK-13-SF-7 において 3.2 時間経過時点での最大温度の 86 °C となった。その後に温度の増加はなく低下し続けた。ホウ素を添加した場合、B/Si 比 : 0.1 では最大温度が 93 °C と、より高くなった。しかし、B/Si 比 : 0.3, 0.5 では 81 °C, 66 °C と、より低くなかった。最大温度への到達時間は、B/Si 比 : 0.1 でより早くなり、0.3, 0.5 ではより遅くなった。B/Si 比 : 0.1 の結果が傾向に沿わなかったものの、全体的にはホウ素添加率が増加すると最大温度が低下、最大温度への到達時間が遅れる傾向があることがわかった。

異なるメタカオリンを使用した場合、ホウ素の添加がない系の最大温度は MK-11-SF-2 で 87 °C と、MK-13-SF-7 と比較して最大温度にほとんど差はないが、最大温度への到達時間は 4.8 時間と遅くなった。材料によって発熱が生じている時間に違いがあるものの、ホウ素添加率が増加すると最大温度が低下、最大温度への到達時間が遅れる傾向は変わらなかった。ジオポリマーの温度上昇は、ジオポリマーの硬化過程における発熱によるものと考えられ、ホウ素添加により硬化が遅くなる凝結試験の結果と一致した。ホウ素がジオポリマーの硬化反応に対し、硬化を遅らせるような影響を与えていると推察した。

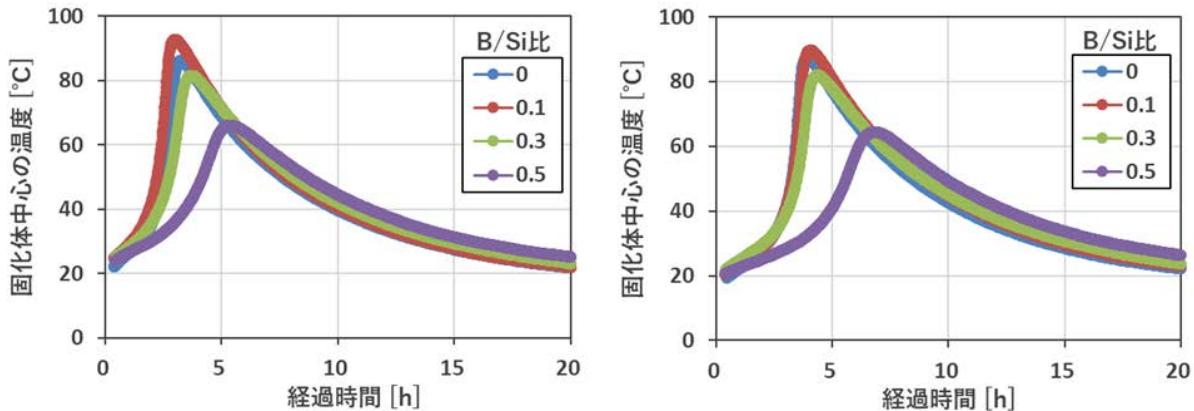


図 3.3-5 ホウ素を添加したジオポリマーの中心温度の時間変化
(左 : MK-13-SF-7、右 : MK-11-SF-2)

表 3.3-2 ホウ素を添加したジオポリマーの最大温度

ホウ素	最大温度 (°C)		経過時間 (h)		
	B/Si 比	MK-13-SF-7	MK-11-SF-2	MK-13-SF-7	MK-11-SF-2
0		86	87	3.2	4.8
0.1		93	90	3.0	4.8
0.3		81	82	3.7	5.1
0.5		66	64	6.1	6.8

4) 圧縮強度

ホウ素を添加したジオポリマー固化体（材齢 28 日）の脱型後の外観を図 3.3-6 に示す。固化体の脱型時に水平方向に割れた固化体が確認された。割れていた本数を表 3.3-3 に示す。B/Si 比 : 0 の条件は、割れていた固化体が多かったため、割れた状態でそのまま圧縮強度試験を行い、参考値としてデータを取得した。ホウ素を添加したジオポリマー固化体（材齢 28 日）の圧縮強度を図 3.3-7 に示す。圧縮強度は n=3 で得られた測定値の平均を示しており、エラーバーは測定値の最大値と最小値を示す。ホウ素を添加したジオポリマー固化体の圧縮強度の最大値は、B/Si : 0.1 (MK-13-SF-7) の条件で 45.3 MPa、最小値は B/Si : 0.5 (MK-11-SF-2) の条件で 20.8 MPa となった。廃棄物埋設施設にかかる廃棄物確認の規則[10]では、均質・均一固化体の圧縮強度が 1470 kPa 以上と定められている。1F 事故で発生した廃棄物の処分にかかる基準は、まだ決定しておらず参考値であるが、本研究のジオポリマー固化体は、B/Si 比が 0.1 から 0.5 の範囲で 1470 kPa 以上の圧縮強度を有しており、固化体の強度については安全性を確保できていると考えている。

図 3.3-8 に既往研究[18]で取得したホウ素添加のないジオポリマー固化体の圧縮強度を示す。ジオポリマー（ソブエクレー）は、本研究の MK-13-SF-7 と同一製品で、製造ロットが異なる材料を使用して作製したものである。ジオポリマー（ソブエクレー）の 28 日体の圧縮強度は約 50 MPa であり、ホウ素添加量の最も少ない条件 (B/Si : 0.1) で 5 MPa 小さいが近い値が得られた。ホウ素の添加により、固化体の圧縮強度が低下する傾向が得られた。また、図 3.3-7 の B/Si : 0 (MK-13-SF-7) と既往研究で得られた図 3.3-8 のジオポリマー（ソブエクレー）は、同一製品の材料を

使用して同一の配合条件で作製したものであるが、本事業で作製した固化体は圧縮強度が4～5割程度であり、割れも発生した。既往研究と本事業のジオポリマーの違いは、材料の製造ロット、作製時の混練時間（既往研究では2分、本事業では15分）の違い及び固化体の養生環境（既往研究では湿空養生、本事業では封緘養生）である。圧縮強度等の違いが生じた詳細な原因は不明であるが、作製方法の違いが圧縮強度の差に寄与しているものと考えている。

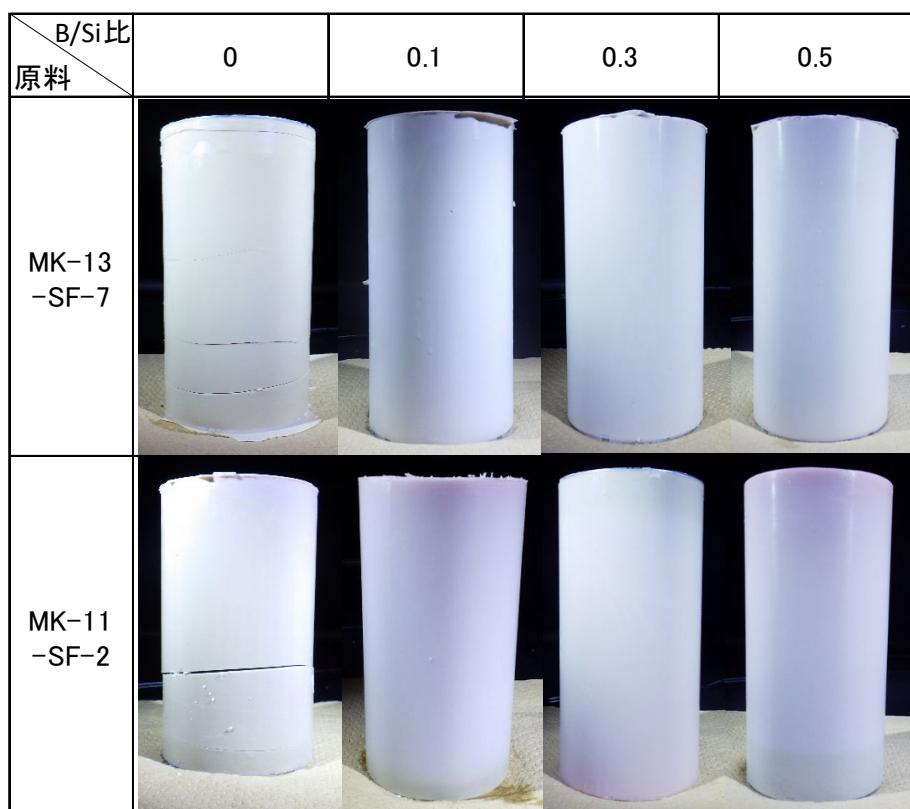


図3.3-6 ジオポリマー固化体の外観（材齢28日）

表3.3-3 水平方向に割れがあったジオポリマー固化体の数

原料	B/Si 比			
	0	0.1	0.3	0.5
MK-13-SF-7	3/5	0/5	0/5	0/5
MK-11-SF-2	5/5	2/5	0/5	0/5

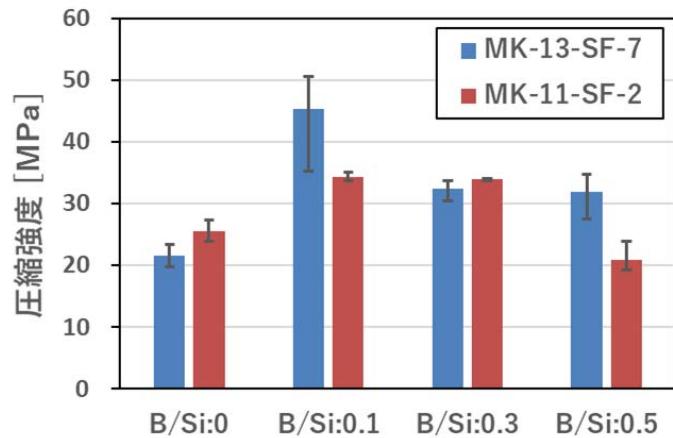


図 3.3-7 ホウ素を添加したジオポリマー固化体の圧縮強度

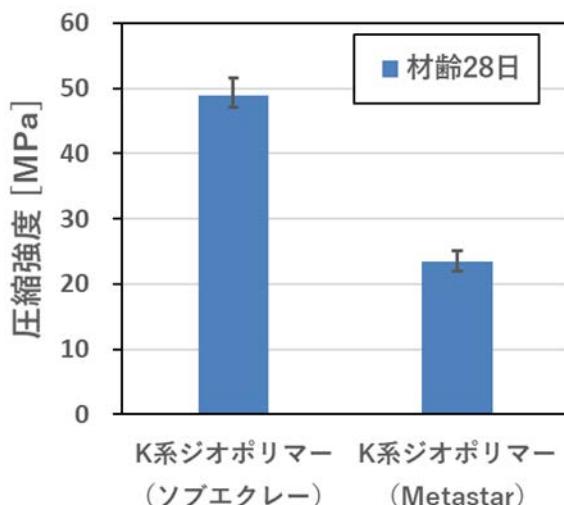


図 3.3-8 ホウ素添加のないジオポリマー固化体の圧縮強度

(参考：令和元年度データ[18])

5) γ 線による水素ガス発生量

ホウ素の添加率が異なるジオポリマー固化体に対して、 γ 線を照射した際に発生する水素ガス発生量を評価するため、G 値 (H_2) を算出した。G 値は、物質がエネルギーを吸収した場合における 100 eVあたりの生成分子数を表しており、放射線存在下での水素発生量の大小を比較する指標である。得られた G 値 (H_2) の比較を図 3.3-9 に示す。ジオポリマー固化体には、水平方向に割れたものがあったが、そのまま重ねてステンレス製密閉容器に入れ、密閉した状態で試験を実施した。ジオポリマーからの水素ガス発生量は、MK-13-SF-7 及び MK-11-SF-2 を使用した両条件でホウ素添加のない系と比較して、ホウ素添加により G 値 (H_2) が低下した。また、ハロゲン水分計を用いて固化体を 105 °Cで加熱した際の重量減少から得られた自由水の含水率と G 値 (H_2) の関係を図 3.3-10 に示す。B/Si : 0.5 条件をほかの条件と比較すると、含水率が 30%以上とより大きいが、G 値 (H_2) は 0.2 未満とより小さくなつた。自由水が放射線分解され水素ガスの発生源となるため、水素ガス発生量が大きくなるはずだが異なる結果となつた。以上の結果から、ホウ素の添加により水素ガス発生量が少なくなることが明らかになつた。一方で、ホウ素添加が水素生成の抑制または固化体内部で生成された水素の拡散防止に影響することが示唆された。

異なるメタカオリンを使用した場合、ホウ素の添加率を変えた全ての条件で、MK-11-SF-2 より MK-13-SF-7 の G 値 (H_2) が低くなった。ホウ素の添加率ごとで比較した場合、自由水の含水率は MK-11-SF-2 より MK-13-SF-7 の方が小さかった。材料により固化体中の自由水の含水率に違いがあり、含水率に比例して水素ガス発生量が変化したと考えられる。

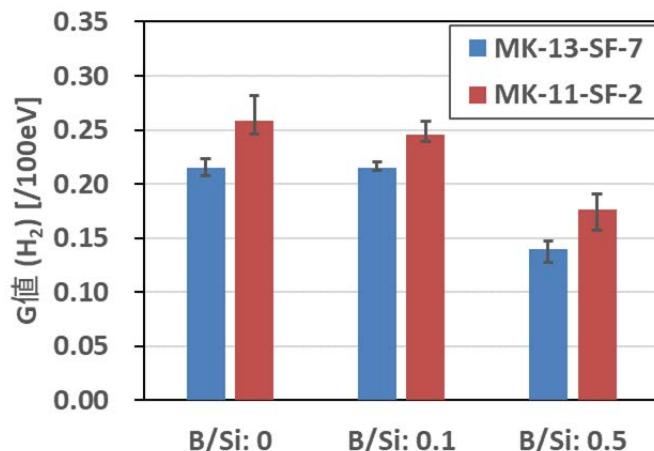


図 3.3-9 ホウ素を添加したジオポリマーの G 値 (H_2)

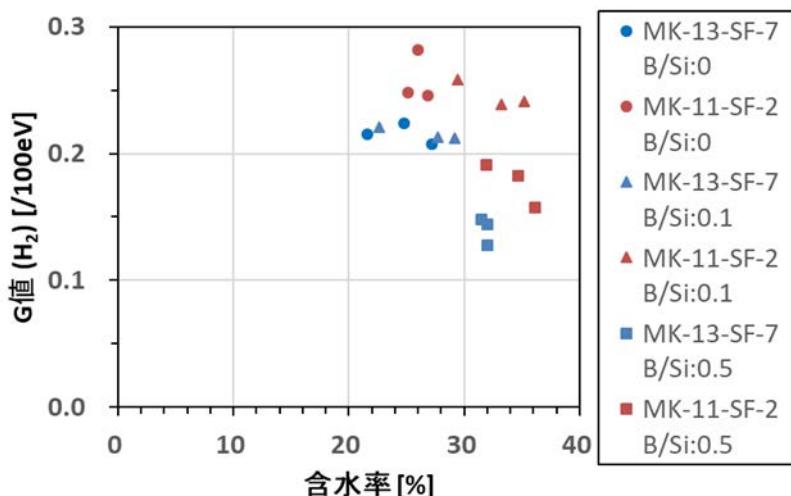


図 3.3-10 ジオポリマーの G 値 (H_2) と含水率の関係

④ まとめ

ホウ素を添加したジオポリマーを作製し、ペースト状態における粘度、硬化時間及び硬化時の温度上昇、また、固化体の圧縮強度及びγ線照射による固化体からの水素発生量を測定した。ホウ素を添加していないジオポリマーと比較し、ホウ素が物性に与える影響を明らかにした。

ジオポリマーのペースト状態における粘度は、ホウ素の添加により急激な粘度上昇の発生が遅れ、粘度上昇の遅れとホウ素添加率は比例することが明らかになった。硬化時間もホウ素添加率の増加に伴い大きくなり、硬化が遅れることが明らかになった。硬化時の温度上昇は、ホウ素添加率が増加すると最大温度が低下、最大温度への到達時間が

遅れる傾向が得られた。ホウ素がジオポリマーの硬化反応に対し、硬化を遅らせるような影響を与えることが推察される。また、ジオポリマー固化体の圧縮強度は、ホウ素の添加により低下する傾向が得られた。 γ 線照射によるジオポリマー固化体からの水素発生量は、ホウ素の添加により小さくなることがわかった。また、ホウ素の添加が水素生成の抑制または固化体内部で生成された水素の拡散防止に影響する可能性が示唆された。

(2) 模擬廃棄物を含む試験体の物性予備試験

① コロイドの水中固化試験

1) 目的

本研究は、燃料デブリや汚染水処理に伴う放射性廃棄物の安定化・固型化処理に対し、高い流動性及び閉じ込め性能をもち、かつホウ素の添加による中性子吸収能を兼ね備えたジオポリマーの適用可能性を示すことを目的とする。本研究で対象とする主な廃棄物は、燃料デブリに含まれるコロイドや固体片であり、これらの廃棄物の取り出しプロセス及び安定化処理方法は検討中である。コロイドをフィルターでろ過処理し、固体廃棄物としてから固型化処理する方法が考えられるが、フィルター等の二次廃棄物の発生や放射性物質が濃縮されるリスク等がある。そこで、固型化材料の液体材料として混ぜ込んで固化する方法または凝集剤等によりコロイドを沈殿させた後、固型化材料を流し込んで水中で固化させる方法を検討する。水中で固化させる方法は、取り出し時の放射性物質の飛散を抑えられ、より実用的な方法だと思われるが、水中で固化させたジオポリマーの物性の把握が重要となる。そのため、令和6年度の実施内容に先駆けてジオポリマーが水中で固化可能か確認する予備試験を実施した。

2) 試験材料・方法

(a) 試験材料

ジオポリマー及び水中での施工が一般に行われている OPC を試験に用いた。ジオポリマーは、3.3.1 項と同様の材料であり、メタカオリンは MK-13-SF-7 を使用した。OPC は、一般社団法人セメント協会の研究用セメントを用いて、水/セメントを重量比 0.55 で練り混ぜて作製した。また、一般にコンクリート等を水中で施工する場合に水中に拡散するのを防止するため、水中不分離性コンクリート用混和剤が使用される。そのため、OPC 及びジオポリマーに対し、水中不分離性コンクリート用混和剤（太平洋マテリアル株式会社、太平洋エルコン）を材料の 0.4 mass% 混合した条件でも試験を行った。コンクリートで使用する際に、メーカーが提示する基準配合に基づき 0.4 mass%とした。

(b) 試験方法

50 mL プラスチック容器内に純水を 40 mL 入れ、その水中に固型化材料の型枠として 5 mL プラスチック容器を設置した。水中の型枠に対し、約 4 mL のジオポリマー及び OPC をスポットで注入し、経過を観察した。水中固化可能かの判定方法として、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠した油圧式ビガーナー試験機（株式会社関西機器製作所、KC-7）を用いて、ビガーナーが固型化材料に貫入しなくなつたことで固化したと判定した。ビガーナーによる固化状態の確認は、固型化材料を型枠に打設してから 3、5、24 時間経過時点を行った。

3) 試験結果

各固型化材料を水中の型枠へ打設した時の様子を図 3.3-11 に示す。OPC は注入時に水中への拡散が目視で確認できたが、OPC+混和剤の条件では拡散がなくなった。ジオポリマーは、混和剤の有無にかかわらず水中への拡散が目視で確認された。打設してから 24 時間経過時に固化状態を確認した時の様子を図 3.3-12 に示す。5 時間時点でジオポリマーでは、混和剤の有無にかかわらずビガーナーが底面まで貫入せず、固まり始めていることを確認した。24 時間時点で混和剤の有無にかかわらず OPC 及びジオポリマーにビガーナーが貫入せず、固化したことを確認した。しかし、混和剤の有無にかかわらずジオポリマーでは、水に接しているジオポリマー表層で固化しない層があった。24 時間時点でジオポリマーの入った容器内の水が白く濁っているが、容器を持ち上げた際などに固化しない層が水中に拡散したためである。

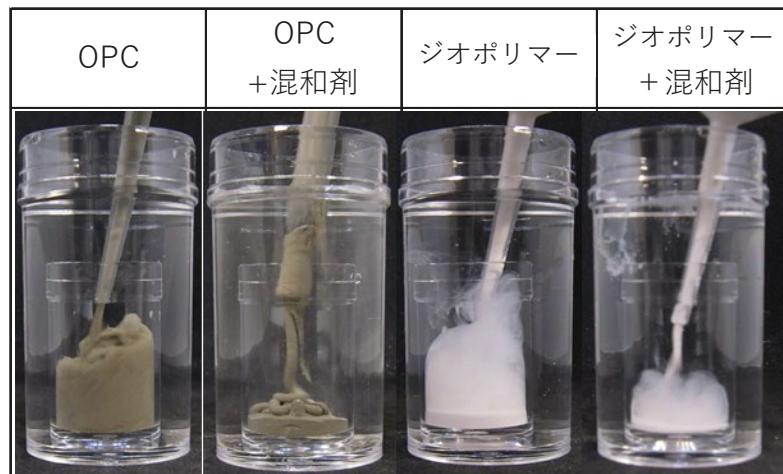


図 3.3-11 水中の型枠に打設している様子

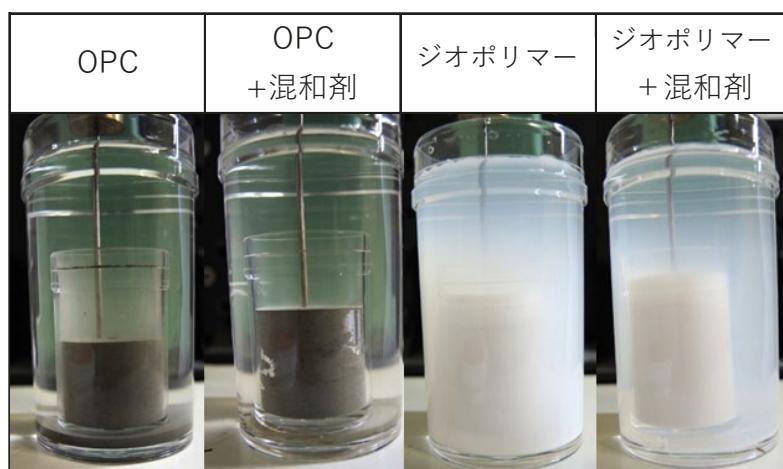


図 3.3-12 水中養生開始から 24 時間後の固化体

② まとめ

燃料デブリに含まれるコロイドや固体片を固型化材料を用いて水中で固化する方法について予備試験を実施した。ジオポリマーでもOPCと同様に水中で固化可能であることを確認した。しかし、ジオポリマー表層に水中に拡散しうる固化しない層があったため、水中固化を行う場合は材料配合等を改めて検討する必要があることがわかった。

3.3.2 まとめ

燃料デブリや汚染水処理に伴う放射性廃棄物の安定化・固型化処理に対し、高い流動性及び閉じ込め性能をもち、かつホウ素の添加による中性子吸収能を兼ね備えた、ジオポリマーの適用可能性を示すことを目的とした物性試験を実施した。

令和5年度では、ホウ素を添加したジオポリマーを作製し、ペースト状態における粘度、硬化時間及び硬化時の温度上昇、また、固化体の圧縮強度及び γ 線照射による固化体からの水素発生量を測定した。ホウ素を添加していないジオポリマーと比較し、ホウ素が物性に与える影響を明らかにした。ジオポリマーの粘度は、ホウ素の添加により急激な粘度上昇の発生が遅れ、粘度上昇の遅れとホウ素添加率は比例することが明らかになった。硬化時間もホウ素添加率の増加に伴い大きくなり、硬化が遅れることが明らかになった。硬化時の温度上昇は、ホウ素添加率が増加すると最大温度が低下、最大温度への到達時間が遅れる傾向が得られた。ホウ素がジオポリマーの硬化反応に対し、硬化を遅らせるような影響を与えていたことが推察される。また、ジオポリマー固化体の圧縮強度は、ホウ素の添加により低下する傾向が得られた。 γ 線照射によるジオポリマー固化体からの水素発生量は、ホウ素の添加により小さくなることがわかった。また、ホウ素の添加が水素生成の抑制または固化体内部で生成された水素の拡散防止に影響する可能性が示唆された。

また、燃料デブリに含まれるコロイドや固体片をジオポリマーを用いて水中で固化する方法について予備試験を実施した。ジオポリマーでもOPCと同様に水中で固化可能であることを確認した。しかし、ジオポリマー表層に水中に拡散しうる固化しない層があったため、水中固化を行う場合は、材料配合等を改めて検討する必要があることがわかった。

3.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして、研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催した（令和 5 年 12 月 7 日など）。まずは、本事業が採択されて速やかに日本チーム及び英国側とキックオフ会議を開催した（令和 6 年 1 月 12 日など）。また、北大と原子力機構の連絡体制等は、前フェーズで既に構築されているのでメタカオリンを供給してもらうソブエクレー社も入れ、リモート会議を中心に頻繁に連絡を取りデータを共有した（令和 5 年 12 月 19 日、令和 6 年 2 月 19～20 日など）。さらには、北大の分担者と学生がシェフィールド大学のチームと議論しながら、令和 5 年度の成果をまとめるとともに、令和 6～7 年度における研究計画を具体化させた（令和 6 年 3 月 6～7 日など）。現在、利用可能な結果は要約にまとめ、国際学会に参加する予定である（令和 6 年 11 月 25～28 日など）。さらには、本事業における人材育成のためのプログラムを開始した。

4. 結言

1F の廃炉作業では、大量の廃水を処理する必要があり大量の放射性廃棄物が発生している。「東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」では、令和 3 年度頃までを目途にその放射性廃棄物の処理・処分方策とその安全性に関する技術的な見通しを示すことになっていた。本研究は、北大とシェフィールド大学にとって、平成 28 年度から 30 年度までの英知事業・日英原子力共同研究のアルカリ刺激材料（本申請書ではジオポリマーと同義）の後継研究でもある。本研究では、中性子吸収材となるホウ素添加の有無を含め、様々なメタカオリンベースのジオポリマーの硬化前及び硬化後の特性評価を行い、コロイド体・廃棄物片に対する効果的かつ信頼性の高い混ぜ込み性能をもつジオポリマーの開発を目指してきた。得られたデータの中から福島及び英国における廃棄体周辺の条件を想定した場合に、その固化に最適なメタカオリンベースジオポリマーを提案する。また、燃料デブリや汚染水中では、微細な粒子やコロイドを含む様々な堆積物やスラリーが形成されており、それらは主に金属炭酸塩、水酸化鉄（III）、硫酸バリウムで構成されていると考えられる。こうしたコロイドで主に構成されたスラリーを本研究で提案されたジオポリマーの配合に組み込み、コロイドとジオポリマーのマトリックス間での物理化学的相互作用を調べ、模擬廃棄物を含む試験体の物性試験したうえで、確実にコロイドの閉じ込めが可能なジオポリマー配合の最適化を図る。そのため、上述 2 章の「業務計画」に記述した項目を令和 5 年度で実施した。

北大では、ジオポリマーの代表的活性フィラーであるメタカオリンを詳細に調べた。調査対象となるメタカオリンはソブエクレー社の原料を用いた。反応性にかかる粒度などが異なる試料をソブエクレー社と協議しながら準備・作製を行った。また、令和 6 年度に実施する予定である結晶性・比表面積などの特性評価に向けた予備試験を行った。仕様の異なるメタカオリンを用いたジオポリマー供試体を準備し、硬化前の流動性・混練性等の特性評価を行った。さらに、ホウ素を添加した場合のジオポリマーの作製を行い、同様に特性評価を行った。上記の硬化前の特性評価に向け、供試体の作製手順や添加するホウ素の形態などを予備試験にて確認した。反応性にかかる粒度や焼成温度の異なるメタカオリンを用いたジオポリマー供試体を準備し、硬化後の固化性等の特性評価を行った。さらに、ホウ素を添加した場合のジオポリマーの作製を行い、同様に特性評価を行った。また、上記の硬化後の特性評価に向け、供試体の作製手順や固化性の特性評価方法について予備試験にて確認した。また、提案されたジオポリマーで水酸化鉄（III）のスラリーに焦点を絞って固化試験を行った。固化前のコロイド及び固化後にジオポリマー及びジオポリマー中のコロイドの特性評価を行った。あわせて固化試験に用いる水酸化鉄（III）コロイドの準備や固化試験の手順・固化前のコロイドの特性評価方法を予備試験にて確認した。コロイドを閉じ込めたジオポリマーの硬化時及び硬化後の寸法変化（自己収縮率及び化学収縮率の計測）を調べた。令和 5 年度は、固化試験に用いる水酸化鉄（III）コロイドの準備や硬化後の寸法変化の計測・評価方法を予備試験にて確認した。

原子力機構では、ホウ素を添加したジオポリマーを作製し、ペースト状態における粘度、硬化時間及び硬化時の温度上昇、また、固化体の圧縮強度及びγ線照射による固化体からの水素発生量を測定した。ホウ素を添加していないジオポリマーと比較し、ホウ素が物性に与える影響を明らかにした。硬化時及び硬化後の寸法変化（自己収縮率及び化学収縮率の計測）を調べた。固化試験に用いる水酸化鉄（III）コロイドの準備や硬化後の寸法変化の計測・評価方法を予備試験にて確認した。

しかし、ホウ素はジオポリマーマトリックスに存在するものの、安定性には疑問が残ることが判明した。ジオポリマー中のホウ素の存在と安定性の相関関係をさらに調査する必要がある。また、ホウ素を添加しても安定性を保つジオポリマー材料に対する要求を満たすために、ジオポリマーの仕様を引き続き調整する必要がある。

参考文献

- [1] X. Niu, Y. Elakneswaran, R. I. Chaerun, J. L. Provis, T. Sato. Adsorption behaviour of simulant radionuclide cations and anions in metakaolin-based geopolymer, *J. Hazard. Mater.*, vol. 429, no. 128373, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128373>
- [2] R. I. Chaerun, N. Soonthornwiphat, K. Toda, K. Kuroda, X. Niu, R. Kikuchi, T. Otake, Y. Elakneswaran, J. L. Provis and T. Sato, Retention mechanism of cesium in chabazite embedded into metakaolin-based alkali activated materials, *J. Hazard. Mater.*, vol. 440, no. 129732, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129732>
- [3] 廃炉環境国際共同研究センター, 北海道大学, 高い流動性及び陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化(委託研究)一令和2年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業-, JAEA-Review 2021-036, 2021, 95p. <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2021-036>
- [4] N. Granizo, A. Palomo, A. Fernandez-Jiménez, Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics, *Ceram. Int.* vol. 40, no. 7, 2014, pp. 8975–8985. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.071>
- [5] M.C. Caggiani, A. Coccato, G. Barone, C. Finocchiaro, M. Fugazzotto, G. Lanzafame, R. Occhipinti, A. Stroscio, P. Mazzoleni, Raman spectroscopy potentiality in the study of geopolymers reaction degree, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 53, no. 3, 2021, pp. 617–629, 2021. <https://doi.org/10.1002/jrs.6167>
- [6] E. Murad. Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy, *Am. Mineral.*, vol. 82, nos. 1–2, 1997, pp. 203–206. <https://doi.org/10.2138/am-1997-1-222>
- [7] P. Prihutami, R. I. Chaerun, Y. Ohya, T. Otake, R. Kikuchi, T. Sato, Immobilization Forms of Cadmium and Mercury in a Potassium-Activated Metakaolin-Based Geopolymer Minerals, vol. 14, no. 3, 2024, p. 311, 2024. <https://doi.org/10.3390/min14030311>
- [8] E. Ferraz, S. Andrejkovicova, W. Hajjaji, A. L. Velosa, A. S. Silva, F. Rocha. Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chapelle test: A direct methodology, *Acta Geodyn. Geomater.*, vol. 12, no. 3, 2015, pp. 289–298. <http://doi.org/10.13168/AGG.2015.0026>
- [9] X. Niu, Y. Elakneswaran, R. I. Chaerun, C. Fang, N. Hiroyoshi, J. L. Provis, T. Sato, Development of me-takaolin-based geopolymer for selenium oxyanions uptake through in-situ ettringite formation, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 324, no. 124530, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124530>
- [10] 原子力規制庁, 廃棄物確認に関する運用要領(平成26年3月), <https://warp.ndl.go.jp/collections/content/info:ndljp/pid/12315900/www.nsr.go.jp/data/000028128.pdf> (参照: 2024年3月19日).
- [11] H. Lin, H. Liu, Y. Li, X. Kong, Properties and reaction mechanism of phosphoric acid activated metakaolin geopolymer at varied curing temperatures, *Cem. Concr. Res.*, vol. 144, no. 106425, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106425>
- [12] S. Wegner, L. V. Wüllen, G. Tricot, The structure of phosphate and borosilicate glasses and their structural evolution at high temperatures as studied with solid state NMR spectroscopy: Phase separation, crystallisation and dynamic species exchange, *Solid State Sci.*, vol. 12, 2010, pp. 428–439. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.03.021>

- [13] B. Kim, J. Lee, J. Kang, W. Um, Development of geopolymmer waste form for immobilization of radioactive borate waste, *J. Hazard. Mater.*, vol. 419, no. 126402, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126402>
- [14] F. Angeli, OI. Villain, S. Schuller, T. Charpentier, D. de Ligny, L. Bressel, L. Wondraczek, Effect of temperature and thermal history on borosilicate glass structure, *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 054110, 2012.
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.054110>
- [15] H. Liu, J. G. Sanjayan, Y. Bu, The application of sodium hydroxide and anhydrous borax as composite activator of class F fly ash for extending setting time, *Fule*, vol. 206, 2017, pp. 534–540. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.049>
- [16] 廃炉環境国際共同研究センター, 北海道大学, 高い流動性及び陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化（委託研究）－令和3年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業－, JAEA-Review 2022-050. 2022, 116p. <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2022-050>
- [17] 技術研究組合国際廃炉研究開発機構, 平成30年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業補助金（固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発）2020年度最終報告（令和3年10月）」,
<https://irid.or.jp/wp-content/uploads/2021/12/2020010kotaihaikibuturev2.pdf>
(参照：2024年3月19日).
- [18] 廃炉環境国際共同研究センター, 北海道大学, 高い流動性及び陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化（委託研究）－令和元年度英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業－, JAEA-Review 2020-054. 2021, p. 49. <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2020-054>

This is a blank page.

