

JAERI-M
92-091

高レベル廃棄物中のアクチノイド元素の
固化に適した固化体材料の検討

1992年7月

早川 一精*・上藺 裕史

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1992

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日立高速印刷株式会社

高レベル廃棄物中のアクチノイド元素の
固化に適した固化体材料の検討

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

早川 一精*・上蘭 裕史

(1992年6月1日受理)

高レベル廃棄物 (HLW) 中の主としてアクチノイド元素の固化に適した固化体材料を見出すため、(1)結晶質マトリックス中にアクチノイド元素を固溶または化合物化する(2)耐食性化合物中にアクチノイド元素をカプセル化するの2点から検討した。

(1)については結晶化学、耐食データ、状態図、天然鉱物組成などを基に検討を行い、アクチノイド元素の固化に適すると考えられる11種の酸化物化合物と1種の非酸化物化合物を見出した。

(2)については好ましいカプセル化の形態および材料、製造条件、製造容易性などについて検討した結果、カプセル化材料としてSiC、グラッシーカーボン、ZrO₂、Ti-Si-C-O系セラミックスなどが、またそれらの出発原料として低温度で緻密化できる可能性のあるポリマーまたは微粉末が望ましいと考えられた。

Investigation of Waste Form Materials Suitable for
Immobilizing Actinide Elements in High-level Waste

Issei HAYAKAWA* and Hiroshi KAMIZONO

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 1, 1992)

The microstructure of waste form materials suitable for immobilizing actinide elements can be classified into the following two categories.

- (1) Actinide elements are immobilized in an crystallized matrix after the formation of solid solution or compounds.
- (2) Actinide elements are immobilized in a durable material by encapsulation.

Based on crystal chemistry, durability data, phase diagrams, compositions of natural minerals, eleven oxide compounds and one non-oxide compound are pointed out to be new candidates included in category (1).

The other survey on material compositions, manufacturing conditions and feasibility shows that SiC, glassy carbon, ZrO₂, Ti-O-Si-C ceramics are preferable matrix materials included in category (2). Polymers and fine powders are suitable as starting materials for the encapsulation of actinide elements because of their excellent sinterability.

Keywords; High-level Waste, Durability in Water, Geologic Disposal, Encapsulation, Solid Solution, Actinide Elements, α -decay Damage, Natural Analogue.

* On leave from NGK Insulators, Ltd.

目 次

1. 緒 言	1
2. セラミックス固化体の開発動向	1
3. 固溶または化合物化による HLW 元素の固化	2
3.1 問題点とアクチノイド元素の固化	2
3.2 固化体に要求される特性	3
3.3 低浸出性固化体材料の検討	4
3.4 耐放射線損傷性	7
4. カプセル化による HLW 元素の固化	8
4.1 既存のカプセル化方法	8
4.2 カプセル化の形態と固化体特性	8
4.3 カプセル化の材料と方法	9
4.4 新規カプセル化方法の検討	13
5. 結 言	14
参考文献	14

Contents

1. Introduction	1
2. Development of Ceramic Waste Forms	1
3. Solidification of HLW Elements by the Formation of Solid Solution or Compounds	2
3.1 Problems for Solidification of HLW Elements and Immobilization of Actinide Elements	2
3.2 Properties Necessary for Ceramic Waste Forms	3
3.3 Investigation on New Durable Ceramic Materials	4
3.4 Radiation Damage Resistance	7
4. Solidification of HLW Elements by Encapsulation	8
4.1 Methods of Encapsulation	8
4.2 Microstructures and Properties of Encapsulated Materials	8
4.3 Materials and Methods for Encapsulation	9
4.4 Investigation on New Encapsulation Method	13
5. Conclusions	14
References	14

1. 緒 言

高レベル放射性廃棄物（HLW）の固化体は、地下に貯蔵され、発熱が減少した後深地層処分が行われる。固化体の放射性成分が生活圏に到達するケースとして、地下水を經由する可能性が最も高いと考えられている。そのため固化体の特性として、浸出性の小さいことが重要である。特にHLW中のアクチノイド元素は長半減期の核種のため、それらを半減期以上の長期にわたって固化体内に保持するためには、極めて低い浸出性が固体化に要求される。

固化体のマトリックスを構成する材料として、ガラスが現状では最も適切と考えられているが、長期浸出性に関しては充分とは言えない。浸出性を改善するため結晶質のセラミックスを用いたいわゆるセラミック固化体が検討されており、現在ガラスの1/100程度の浸出率を有するSYNROCが開発されている¹⁾。

セラミックスによる固化の形態として、大きく分けて①耐食性を有する結晶質マトリックス内に放射性元素を固溶または化合物させる②放射性元素を含む化合物を耐食性に優れる材料でカプセル化するの2通りが考えられる。本報告は、HLW中のアクチノイドの固化に適した新規の材料、固化方法を見出すため、既存の固化方法を整理して問題点を明らかにし、上述の①固溶または化合物化②カプセル化の観点から結晶化学、耐食データ、状態図、天然鉱物組成、微細構造などにに基づき検討を行ったものである。

2. セラミック固化体の開発動向

多くの結晶質セラミックスがホウケイ酸ガラスよりも水への浸出性に優れていることが知られており、結晶質セラミックスを固化材料に適用する基本的な概念が1953年Hatch²⁾によって検討されたが1970年後半になるまでこの分野での大きな進展は見られなかった。1975年Pennsylvania大学のMcCarthyら³⁾は、この分野での系統的な研究を開始した。彼等の行ったケイ酸塩ベースの“Super calcine”は浸出性、耐放射線損傷性が悪く、ホウケイ酸ガラスと置きかえられる特性を有していなかった。しかしMcCarthyらの“molecular engineering”の考えは他の研究者らに大きな影響を与えた。セラミック固化体に対して2つの基本的概念が提案された。1つはForberg⁴⁾の“microencapsulation”の考え方であり、彼は高レベル放射性廃棄物（HLW）を過剰のTiO₂、Al₂O₃で処理することにより連続的なコランダム、ルチルのマトリックスで包含した緻密質の固化体を作成した。同じCapsulationの技術を発展させてRusinら⁵⁾は、廃棄物を黒鉛、SiC、コランダムによってコーティングする“Macroencapsulation”の手法を開発した。もう一つは、結晶化学と相平衡の考え方を導入し、廃棄物成分の種類に応じて固溶させる結晶相を考え、それらが共存できるように固化材組成をデザインする考え方である。Ringwoodら⁶⁾は、natural analogueの考え方をとり入れ、天然鉱物として知られるTiO₂ベースのセラミックス (hollandite, zirconolite, perovskite) を構成成分に有するSYNROC

1. 緒 言

高レベル放射性廃棄物 (HLW) の固化体は、地下に貯蔵され、発熱が減少した後深地層処分が行われる。固化体の放射性成分が生活圏に到達するケースとして、地下水を経由する可能性が最も高いと考えられている。そのため固化体の特性として、浸出性の小さいことが重要である。特にHLW中のアクチノイド元素は長半減期の核種のため、それらを半減期以上の長期にわたって固化体内に保持するためには、極めて低い浸出性が固体化に要求される。

固化体のマトリックスを構成する材料として、ガラスが現状では最も適切と考えられているが、長期浸出性に関しては充分とは言えない。浸出性を改善するため結晶質のセラミックスを用いたいわゆるセラミック固化体が検討されており、現在ガラスの1/100程度の浸出率を有するSYNROCが開発されている¹⁾。

セラミックスによる固化の形態として、大きく分けて①耐食性を有する結晶質マトリックス内に放射性元素を固溶または化合物させる②放射性元素を含む化合物を耐食性に優れる材料でカプセル化するの2通りが考えられる。本報告は、HLW中のアクチノイドの固化に適した新規の材料、固化方法を見出すため、既存の固化方法を整理して問題点を明らかにし、上述の①固溶または化合物化②カプセル化の観点から結晶化学、耐食データ、状態図、天然鉱物組成、微細構造などに基づき検討を行ったものである。

2. セラミック固化体の開発動向

多くの結晶質セラミックスがホウケイ酸ガラスよりも水への浸出性に優れていることが知られており、結晶質セラミックスを固化材料に適用する基本的な概念が1953年Hatch²⁾によって検討されたが1970年後半になるまでこの分野での大きな進展は見られなかった。1975年Pennsylvania大学のMcCarthyら³⁾は、この分野での系統的な研究を開始した。彼等の行ったケイ酸塩ベースの“Super calcine”は浸出性、耐放射線損傷性が悪く、ホウケイ酸ガラスと置きかえられる特性を有していなかった。しかしMcCarthyらの“molecular engineering”の考えは他の研究者らに大きな影響を与えた。セラミック固化体に対して2つの基本的概念が提案された。1つはForberg⁴⁾の“microencapsulation”の考え方であり、彼は高レベル放射性廃棄物 (HLW) を過剰のTiO₂, Al₂O₃で処理することにより連続的なコランダム、ルチルのマトリックスで包含した緻密質の固化体を作成した。同じCapsulationの技術を発展させてRusinら⁵⁾は、廃棄物を黒鉛, SiC, コランダムによってコーティングする“Macroencapsulation”の手法を開発した。もう一つは、結晶化学と相平衡の考え方を導入し、廃棄物成分の種類に応じて固溶させる結晶相を考え、それらが共存できるように固化材組成をデザインする考え方である。Ringwoodら⁶⁾は、natural analogueの考え方をとり入れ、天然鉱物として知られるTiO₂ベースのセラミックス (hollandite, zirconolite, perovskite) を構成成分に有するSYNROC

を開発した。またHarkerら⁷⁾は、同じような考えで Al_2O_3 をベースとし、corundum, perovskite, magnetoplumbiteから成るセラミック材料を開発した。

1979年より米国でSRP (Savannah River Plant) 廃棄物の固化材料の研究が行われ17の候補材料が検討された。1981年そのうち7つの材料が評価され、ホウケイ酸ガラスとSYNROCがさらに開発する価値のあるものとして選択された⁸⁾。しかしながら諸般の事情によりこのプログラムは縮小され、SRPスラッジに対してホウケイ酸ガラスが早期開発のため選ばれた。SYNROCはその後オーストラリア政府の資金面での援助を受け開発が続けられているが、その他のセラミック固化材料の研究は、減少している。

3. 固溶または化合物化によるHLW元素の固化

3.1 問題点とアクチノイド元素の固化

固溶または化合物化によりHLW中の廃棄物元素を固化するのに用いられる材料として、大きくガラスと結晶質のセラミックスに分類される。

廃棄物元素の固化に用いられるガラスとして現在ホウ珪酸ガラス、磷酸塩ガラスが知られている。ガラスは廃棄物元素の価数、イオン半径によらず多種類の元素を固溶でき、しかも比較的低温での熔融固化と言った簡単なプロセスで製造可能な利点を有している。その反面浸出率は $1 \times 10^{-1} g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ 程度であり、アクチノイド元素の固化には不十分である。また失透のような材料自体の経時変化がある。

これに対しセラミックスは、廃棄物元素が固溶したとき廃棄物元素とマトリックス元素が強い結合を形成しそのためガラス固化体よりも低い浸出率を有する。反面固溶、化合物化がイオン半径、原子価などによって制約を受けるため、固溶可能な元素に限られる欠点がある。それを回避するため、多種の元素をいくつかの結晶相に分けて固溶させる方法がとられている。このような代表例としてhollandite, zirconolite, perovskite相などの多相からなるSYNROCが知られている⁹⁾。しかしながら構成相のうち浸出性の大きい相があると、その相が選択的に浸出して他の相の溶出を加速し結果的に全体の浸出速度を早める可能性がある。また廃棄物元素のなかにはアルカリ金属元素のような浸出し易い元素があり、これらが固化体のなかに存在すると選択的な浸出がおこりマトリックスの浸出を早める可能性がある。またセラミック固化体が多相の結晶相から成る場合、アクチノイド元素を固溶した異方性の結晶相が存在すると、 α 崩壊によって結晶方位により異なった膨張を示すためクラックを発生させる可能性がある。クラックが発生するとクラックを介して浸出が進むため、全体として固化体の耐久性が低下する。

従ってHLW中のアクチノイド元素を長期にわたって安定に保持するためには、アルカリ金属元素のような浸出し易い元素を除いたアクチノイド元素を主体とする成分を、耐食性に優れた単相の結晶相に固溶させるのが良いと考えられる。例えば、Cs, Naのような浸出し易く、短半減期の元素(Cs)はガラスを用いて固化し、アクチノイドのような長半減期を有する元素はセラミックスで固化する方法が考えられる。この場合HLW中の元素を分離、選別するため群分離

を開発した。またHarkerら⁷⁾は、同じような考えで Al_2O_3 をベースとし、corundum, perovskite, magnetoplumbiteから成るセラミック材料を開発した。

1979年より米国でSRP (Savannah River Plant) 廃棄物の固化材料の研究が行われ17の候補材料が検討された。1981年そのうち7つの材料が評価され、ホウケイ酸ガラスとSYNROCがさらに開発する価値のあるものとして選択された⁸⁾。しかしながら諸般の事情によりこのプログラムは縮小され、SRPスラッジに対してホウケイ酸ガラスが早期開発のため選ばれた。SYNROCはその後オーストラリア政府の資金面での援助を受け開発が続けられているが、その他のセラミック固化材料の研究は、減少している。

3. 固溶または化合物化によるHLW元素の固化

3.1 問題点とアクチノイド元素の固化

固溶または化合物化によりHLW中の廃棄物元素を固化するのに用いられる材料として、大きくガラスと結晶質のセラミックスに分類される。

廃棄物元素の固化に用いられるガラスとして現在ホウ珪酸ガラス、磷酸塩ガラスが知られている。ガラスは廃棄物元素の価数、イオン半径によらず多種類の元素を固溶でき、しかも比較的低温での熔融固化と言った簡単なプロセスで製造可能な利点を有している。その反面浸出率は $1 \times 10^{-1} g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ 程度であり、アクチノイド元素の固化には不十分である。また失透のような材料自体の経時変化がある。

これに対しセラミックスは、廃棄物元素が固溶したとき廃棄物元素とマトリックス元素が強い結合を形成しそのためガラス固化体よりも低い浸出率を有する。反面固溶、化合物化がイオン半径、原子価などによって制約を受けるため、固溶可能な元素に限られる欠点がある。それを回避するため、多種の元素をいくつかの結晶相に分けて固溶させる方法がとられている。このような代表例としてhollandite, zirconolite, perovskite相などの多相からなるSYNROCが知られている⁹⁾。しかしながら構成相のうち浸出性の大きい相があると、その相が選択的に浸出して他の相の溶出を加速し結果的に全体の浸出速度を早める可能性がある。また廃棄物元素のなかにはアルカリ金属元素のような浸出し易い元素があり、これらが固化体のなかに存在すると選択的な浸出がおりマトリックスの浸出を早める可能性がある。またセラミック固化体が多相の結晶相から成る場合、アクチノイド元素を固溶した異方性の結晶相が存在すると、 α 崩壊によって結晶方位により異なった膨張を示すためクラックを発生させる可能性がある。クラックが発生するとクラックを介して浸出が進むため、全体として固化体の耐久性が低下する。

従ってHLW中のアクチノイド元素を長期にわたって安定に保持するためには、アルカリ金属元素のような浸出し易い元素を除いたアクチノイド元素を主体とする成分を、耐食性に優れた単相の結晶相に固溶させるのが良いと考えられる。例えば、Cs, Naのような浸出し易く、短半減期の元素(Cs)はガラスを用いて固化し、アクチノイドのような長半減期を有する元素はセラミックスで固化する方法が考えられる。この場合HLW中の元素を分離、選別するため群分離

の手法をとることになる。

本章では、上述したアクチノイド元素を主体とする成分を耐食性に優れた単相の結晶相に固溶させる観点から固化体用材料の検討を行った。次節では材料的な検討に入る前に、まず固化体の製造から処分に至る過程で材料に要求される特性を抽出した。

3.2 固化体に要求される特性

固化体は、製造されたのち貯蔵施設に運搬され長期間貯蔵されたのち、深地層処分することが考えられている。そのため固化体には、これら各段階に応じてその役割を満たすために必要な特性が要求される。

3.2.1 固化体製造時

製造時には、特に(1)反応、固溶を充分に行うこと(2)廃棄物成分の揮発が少ないこと(3)安価に製造出来ることが要求される。反応、固溶が充分に行われないと溶解し易い第2相が粒界や粒子間に析出し浸出性を高める可能性がある。従って反応、固溶を充分に行わせるため易焼結性原料、高い焼結温度などの適用が必要になる。しかしながら低浸出性固化体のマトリックスを構成する化合物は、構成元素間で強い結合を有するため一般に融点が高くそのため反応、固溶が起こり難い。従ってこれらを促進するため助剤の添加が必要となる場合があるが、この助剤は最終的には固溶等により溶解し易い相を形成しないことが必要である。また固化体は充分緻密であることが重要されそのため焼結が充分に起こる必要がある。そのために必要な条件は、反応、固溶が充分に行われるために必要な上記条件と同じである。

揮発を少なくするためには出来るだけ低い温度で焼結、反応させることが出来る材料、製造方法を選択することが重要である。そのため活性な原料を得る原料調製方法、低温度で焼結できる焼結助剤、焼結・反応を促進させる焼結方法（ホットプレス法、HIP法）などの検討が必要になる。また揮発が起こりにくい焼成雰囲気を採用するのも有効な方法となる。焼成温度の効果は、(1)反応、固溶と(2)揮発とは逆の関係になるため、両者を満足させる温度を選択する必要がある。

安価に製造出来るためには、①固化体が出来るだけ多くの廃棄物を含有できること②入手し易い、安価な原料が使用できること③製造工程が少なく簡単な方法（遠隔操作可能）で製造できることなどが必要である。

これらの条件になるべく沿うように材料を選択するのがよいのであるが、浸出性などの材料特性からの制約で材料が決定される可能性が大きく、上記内容は材料の制約要因よりはむしろコントロールすべきプロセスの要因と考えられる。

3.2.2 運搬時

運搬時には、衝撃、荷重が作用するため衝撃強度、圧縮・引っ張り強度などの機械的強度が大きいことが要求される。セラミック固化体は、ガラス固化体に比べてこれらの機械的特性は優れておりそれほど問題にならないと考えられる。さらに強度向上には焼結体密度の向上、焼

結体中の結晶粒子径の減小など製造プロセスの改善の効果が大きい。

3.2.3 貯蔵時

貯蔵時には、運搬時と同様機械的強度が要求される。ガラス固化体では貯蔵時の発熱のため、耐熱衝撃強度、熱伝導が大きく発熱下（例えば500℃以下）で固化体が安定で、揮発量の少ないことが要求されるが、アクチノイド元素を主体とする固化の場合は発熱が小さいため、熱的特性の制約は少なく工学貯蔵が不要になる可能性がある。

3.2.4 処分時

廃棄物固化体の浸出率が現在のガラス固化体と比較して4桁改善されれば長半減期の核種である²³⁷Npが固化体中で減少するまで固化体の安全性が保証される⁹⁾。従ってガラス固化体の1/10000以下の浸出率を有するセラミック固化体をあたえる固化体材料を見出す必要がある。

また固化体中に含まれるアクチノイド元素は、 α 崩壊により生ずる α 粒子によって結晶構造のメタミクト化をもたらす浸出率の低下を引起しやすいため、 α 粒子に対して浸出率の低下が少ない固化体材料を選択する必要がある。

以上整理すると、固化体に要求される特性として(1)浸出性小(2)耐放射線損傷性大(3)機械強度大(4)揮発性小(5)低コストなどであるが、そのうち材料特性として重要であり材料選択の主要因子と考えられるのは(1)浸出性(2)耐放射線損傷性である。従って以降では(1)浸出性が小さく(2)耐放射線損傷性が大きいセラミックス固化体材料について検討を行う。

3.3 低浸出性固化体材料の検討

次の2つの前提のもとに、低浸出性固化体材料の検討を行った。

- ① 固化体材料は、基本成分として耐食性化合物（成分）を含む
- ② 固化体材料は、アクチノイド元素が置換固溶できる成分を含む

固化体材料として酸化物、非酸化物およびその他化合物に分け検討を行った。

3.3.1 酸化物

3.3.1.1 固化体材料の構成成分となる耐食性化合物の選択

酸、アルカリに対し耐食性を有する化合物は、地下水への浸出性を小さくすることが出来ると考えられる。各種酸化物、珪酸塩化合物の酸およびアルカリ中での耐食性試験結果によれば、単一化合物では Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 (ZrO_2) が良好な結果を示している¹⁰⁾。

Fullam¹¹⁾は、廃棄物パッケージ材料として各種化合物の水、塩水などへの浸出性を検討し、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 が良好な結果を示したことを報告している。

また一般に金属酸化物は、水中では水と反応し水酸化物を生成すると考えられる。この水酸化物の溶解度積が小さければ、溶出が抑制されさらに酸化物表面に不溶性の保護膜を形成し浸出性を低下させると考えられる。Table1は、各種金属水酸化物の溶解度積を示したものであり¹²⁾、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 が水へ溶出する可能性の小さいことを示している。

酸化物の一種として硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、含水酸化物化合物などが考えられる。硫酸塩、炭酸塩化合物は、一般的に低温で分解しやすくまた水に溶解しやすいため固化材の対象となり難い。またアパタイトのような水酸基を含む化合物は、水に難溶であるが放射線損傷を受けやすい可能性がある。リン酸塩化合物は、一般に不溶性であり、モナザイト (LaPO_4) に代表されるランタニド元素のリン酸塩は、放射線損傷 (メタミクト化) を受けた後でも低い浸出性を有することが報告されている¹³⁾。

以上の結果より固化体材料を構成する耐食性化合物として TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , PO_4 基を選択した。

3.3.1.2 アクチノイド元素の固溶

イオン結合性化合物に他の元素が固溶するときの固溶のし易さは、(1)イオン半径(2)価数(3)化学的親和性(4)結晶構造の4つの依存することが知られている¹⁴⁾。この中で(1)のイオン半径の影響が最も大きいと考えられるのでイオン半径を中心に固溶性を検討した。

アクチノイド元素を固溶させるためには、固化体のマトリックスを構成する元素のイオン半径がアクチノイド元素のイオン半径 (0.9~1.14 Å) に近いことが必要となる。一般的にはイオン半径の差が15%以内であることが要求される¹⁴⁾。この条件を満足する構成イオンとして、2価イオンでは Ca^{2+} , 3価イオンでは La^{3+} (Ce^{3+}), 4価イオンでは Zr^{4+} を選択した。

これらのイオンにアクチノイド元素のイオンが置換固溶する時の固溶の仕方を Table2 に示した。Table2 は Ca^{2+} では3価の、 La^{3+} では3, 4価の、 Zr^{4+} では3, 4価のアクチノイドイオンが固溶する可能性を示している。また La^{3+} では4価のアクチノイドイオンが固溶する場合、同時に2価のイオンが固溶出来ることを示している。異なる価数のイオンが固溶する場合、固溶によって生じる電荷の不足を上記のように別の価数のイオンとの同時固溶によって補う他、Fe, Ce のような価数の変わりやすい元素が存在するとこれらのイオンの価数が変化して電荷の不足を補う場合がある。

アクチノイド元素のイオン半径は、ランタノイド元素、Sr のようなアルカリ土類金属元素のイオン半径に類似しているため、アクチノイド元素の固溶の際これらの元素も固溶できる可能性がある。

3.3.1.3 低浸出性固化体材料の検討

耐食性の要件から選択した TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , PO_4 基とアクチノイド元素の固溶の要件から選択した Ca^{2+} , La^{3+} (Ce^{3+}), Zr^{4+} イオンとの組合せを考え、状態図を基に両者の要件を満足する化合物を吟味した。その結果を Table3 に示す。Table3 よりまだアクチノイド元素の固化体材料として検討されておらず低浸出性が期待出来る新規化合物 11 種を選択した。

- (1) TiO_2 系: 該当なし
- (2) Al_2O_3 系: LaAlO_3 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$
- (3) ZrO_2 系: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, CaZrO_3
- (4) SiO_2 系: $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
- (5) PO_4 系: 該当なし
- (6) $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系: $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$
- (7) $- \text{ZrO}_2$ 系: ZrTiO_4

- (8) $-PO_4$ 系 : $CaTi_4(PO_4)_8$
 (9) $Al_2O_3-SiO_2$ 系 : $CaAl_2Si_2O_8, CaAl_2SiO_7$
 (10) ZrO_2-PO_4 系 : $CaZr_4(PO_4)_8$

3.3.2 非酸化物

3.3.2.1 固化体材料の構成成分となる耐食性化合物の選択

非酸化物化合物は、金属元素の種類によって水との反応性が大きく変化する。Table4は各種金属の炭化物、硼化物、窒化物に対する水との反応性を示したものである。アクチノイド、ランタノイド元素の炭化物、窒化物はいずれも水と反応しやすいが、硼化物は水と反応しない。またアルカリ土類金属元素の硼化物は、水に不溶な化合物を生成する。これらの結果より耐食性化合物としてホウ化物が好ましいと考えられた。

3.3.2.2 アクチノイド元素の固溶

硼化物については、前述のイオン半径による固溶性を論ずることが出来ないため、結晶構造による考察を行った。アルカリ土類金属、アクチノイド、ランタノイド元素の MB_6 の組成を有する硼化物は同一結晶構造をとり、しかも格子定数がほとんど同じである¹⁵⁾。このことよりこれらの硼化物は、お互いに固溶できる可能性があると考えられる。これらの硼化物はほとんど融点が2100℃以上であり反応、焼結が困難な可能性がある。従って助剤の添加が必要となるかもしれないが、助剤が浸出し易い第2相を生成しないように助剤の選定に注意しなければならない。

3.3.3 その他化合物

酸化物と非酸化物の中間的なものに、酸化物の酸素の一部を窒素や炭素で置換した化合物がある。特に酸素の一部を窒素で置換した酸窒化物のなかで、 SiO_2 のOの一部をNで置換した Si_2N_2O とSiとOをAlとNで置換したSialonは、耐食性が優れていることが知られている。これらの化合物とアクチノイド、ランタノイドのような元素は、固溶体を作らず別の化合物を作る。このような化学量論的なNを含む化合物以外にも耐食性向上の例が知られている。例えばアクチノイド元素が固溶出来るガラスでも、非化学量論的な少量の窒素を固溶させることにより、溶解性が著しく低下する例が報告されており¹⁶⁾、従って結晶質の化合物でも窒素の固溶により溶解性が低下する可能性がある。例えば $LnAl_{12}O_{18}N$ (Ln:ランタノイド)は、沸騰塩酸中でも侵されないことが報告されている¹⁷⁾。この $LnAl_{12}O_{18}N$ のLnサイトは、アクチノイド、ランタノイド元素で置換固溶可能である。またClaussenらは、 ZrO_2 に少量(1.5mol%)の Mg_3N_2 を添加することによりNを固溶した安定化ジルコニアを得たことを述べている¹⁸⁾。酸化物のみからなる安定化ジルコニアは、Zrのサイトにアクチノイド、ランタノイド元素を固溶できるため¹⁹⁾、このNを固溶した安定化ジルコニアでもアクチノイド、ランタノイド元素が固溶出来ると考えられる。従って3.3.1で述べたアクチノイド元素を固溶出来る固化体材料に対しても、少量のNを固溶することにより浸出性を低下出来る可能性がある。

3.4 耐放射線損傷性

3.4.1 放射線損傷とその原因

固化体中の放射性元素は、崩壊時に発生する放射線特に α 線によって固化体の結晶構造を破壊し、浸出性などの化学的性質や体積膨張、靱性などの物理的性質に大きな影響を及ぼす。これらの関係をFig1に示した。放射線による浸出性増加の原因として(1)結晶構造のみだれ(2)地下水のpH変化が考えられる。

結晶構造のみだれは集積された α 線量の増加と共に増加し²⁰⁾浸出性を増加させやすいと考えられる。しかしながらモナザイト、ウラニナイトのような天然鉱物は、アニーリング(例えば再結晶化や格子の乱れの回復)が起こりやすい構造を有するため、結晶構造がみだれたメタミクト化に移行する前にアニーリングが起こりメタミクト化を生じない^{20), 21)}。放射線による結晶構造のみだれ、アニーリングのしやすさは結晶中の結合の強さや結晶構造の複雑さに関係すると考えられる。例えばCaF₂構造の酸化物(ZrO₂, UO₂など)は、単一のカチオンサイト、カチオンのまわりの多くの配位数、低い結合次数のため再結晶化のエネルギー障壁が小さく再結晶化が起こりやすいが、パイロクロール構造では、方向性をもった結合、多重カチオンサイト、大きな格子定数のため、大きなエネルギー障壁を有し再結晶化が起こりにくい²⁰⁾。

従って一般的には複合化合物よりは単一化合物のほうが、また異方性の結晶構造よりは等方性のほうが再結晶化が起こりやすいと考えられる。異方性の結晶は方位によって膨張係数が異なるため、 α 線による結晶の膨張が起こるときクラックが発生し易い。このクラックは、浸出を促進すると考えられるので等方性の結晶のほうが有利と思われる。

また固化体中の放射性元素から発生する γ 線は、まわりに存在する地下水に作用し硝酸根やHラジカルの生成をもたらすpHやEhに影響をおよぼす。アクチノイド元素を主体とする固化体では γ 線の影響は少ないが、 α 線が地下水の液性(pH, Eh)に影響を与える可能性がある。

3.4.2 放射性元素を含む天然鉱物

3.3.1, 3.3.2で選択した新規固化体材料の化合物に対し、放射線損傷の受けやすさ、浸出性への影響を考察するにはデータが不十分である。そのためアクチノイド等の放射性元素を固溶する天然鉱物に着目し、選択した新規化合物がこれらと同結晶構造であれば長期安定性がある程度保証されると考えた。

Table5に上記天然鉱物の一覧を示す^{22), 23)}。これらの天然鉱物と選択した新規化合物との比較により、下記5種が天然鉱物と同一結晶構造を有することが明らかになった。



4. カプセル化による HLW 元素の固化

4.1 既存のカプセル化方法

セラミックス以外の物質でカプセル化する方法としては、直径5mm程度のガラスビーズを鉛などのメタル中に埋める vitromet²⁴⁾ や放射性元素を含む酸化物微粒子 (1 μ m) をメタル合金中に埋める cermet²⁵⁾ などが知られている。

またセラミックスでカプセル化を行う方法としては、水に対し低浸出性を有する TiO₂ (ルチル) で廃棄物成分を包含する方法が開発された²⁶⁾。この方法はサブミクロンのアナターゼ型の TiO₂ 粉末と廃棄物粉末を混合して 1150°C、20MPa でホットプレスすることによりルチル型の TiO₂ 粒子で廃棄物成分を包むものである。またセラミックスやガラスの粒子を CVD のカーボンや SiO でコーティングする方法が知られている^{27)~29)}。

さらにカプセル化を目的としたものでないが、シンロック固化体は水と反応して固化体マトリックス成分である Ca が選択的に溶解し、残った Ti が Ti rich の表面層を形成して浸出に対する保護膜を形成する³⁰⁾。これも広い意味でカプセル化の一種といえよう。

これらの中でセラミックス固化体と同等以上の低浸出性が期待できるのは、CVD コーティングである。しかし CVD コーティングは、CVD 条件の設定が難しく、CVD という一般的なセラミックプロセッシングでは用いられない高価な方法を用いるため、高コストになる問題点がある。またコーティング膜がうすいため外力により破損しやすい問題点があると思われる。

4.2 カプセル化の形態と固化体特性

4.2.1 カプセル化の形態

廃棄物成分のカプセル化が行われる場合、カプセル化の形態、構造は、次の3つに分類されると考えられる。

(1) カプセル化が行われるサイズで分類

- 1) マクロカプセル化：バルクの固体表面を、コーティング、またはメタル含浸などにより覆う。カプセル化サイズは 1mm 以上。
- 2) ミクロカプセル化：結晶粒で廃棄物成分を囲む。カプセル化サイズは、1~1000 μ m。
- 3) ナノカプセル化：結晶粒内（粒界）に廃棄物成分をナノオーダーで析出させる。カプセル化サイズは、 ~ 100 Å。

(2) 廃棄物成分の存在形態で分類

- a. 廃棄物成分のみ（成分同士の反応も含む）が別の物質でカプセル化される。
- b. 廃棄物成分と他の成分との反応物がカプセル化される。（廃棄物成分と反応して水に安定な化合物を形成するよう少量の成分が添加される）
- c. 廃棄物成分が耐食性を有する固化材料と反応し、固溶化または化合物しそれらがカプ

セル化される。

(3) 微細組織における包含関係で分類 (Fig2)

イ. 粒組織全体が包含：バルクとしての粒組織全体が耐食性物質で覆われる。

ロ. 粒界に包含：廃棄物成分が耐食性物質粒子の粒界部に存在する。廃棄物成分は3次元的に連続したネットワークを形成し易い。

ハ. 粒子間に包含：廃棄物成分は、耐食性物質粒子とは別の独立した粒子内に存在し、その分布は離散的である。

ニ. 粒内に包含：廃棄物成分は、耐食性物質粒子内に存在する。

実際には、これら(1), (2), (3), の各々のケースの組合せで、カプセル化の形態が決まると考えられる。またたとえば(2)のcと(3)を組合せることにより従来よりもさらに優れた低浸出性を有する固化体が得られる可能性がある。

4.2.2 カプセル化された固化体の特性

4.2.1の分類に従ってカプセル化された固化体の特性とカプセル化されやすさを以下に検討した。

(1) サイズによる分類

カプセル化サイズがマクロからナノになるに従って廃棄物成分の分布が均質になり、固化体が破壊した場合でも廃棄物成分の浸出が起こりにくくなると考えられる。例えばナノカプセル化では、クラックは粒界に沿って発生し易くなるためマクロカプセル化に比べてクラック面での廃棄物成分の露出割合は小さくなると考えられる。しかしながら固化体の製造はこの順で難しくなると思われる。

(2) 存在形態による分類

a→cになるに従って廃棄物成分の浸出性は低下する。即ちカプセル化による水に対する保護効果が減少した場合でもこの順で廃棄物成分は浸出しにくくなり、固化体自体の多重バリア性が増すと考えられる。a→cになるに従って包含される廃棄物成分の割合は減少するがプロセス上の困難さは、それほど変わらない。

(3) 包含形態による分類

イ→ニになるに従って(1)のサイズ効果と同様、固化体の破壊等における廃棄物成分の浸出が起こり難くなると考えられる。しかしながら固化体の製造はこの順で難しくなると考えられる。また包含できる廃棄物成分の種類、量も、この順で減少すると考えられる。

4.3 カプセル化の材料と方法

4.3.1 カプセル化材料

カプセル化材料の要件としては、(1)水に対して耐食性を有すること、(2)耐放射線性が良いこと、(3)カプセル化が容易に行えることの3点が挙げられる。

(1) 耐食性

各種化合物の水に対する耐食性を評価したものは、余り多くないが以下にその評価例を述べる。

川久保ら³¹⁾は各種アルミナ、部分安定化ZrO₂、SiC、Si₃N₄、Sialon、AlN、BNについて290℃、純水中における腐食挙動を検討し、SiCと高純度アルミナの耐食性が優れていると述べている。また川久保ら³²⁾は溶存酸素量を抑制した290℃のpH4-10の水溶液中におけるSiCおよび安定化ジルコニアの腐食挙動を検討し、安定化ジルコニアは脱酸素水中で中性からアルカリ性にかけて極めて優れた耐食性を示すこと、またSiCはpHの上昇、溶存酸素の添加により腐食減量が著しく増大することを述べている。またSiCの腐食モデルとして水熱酸化と同時にゾル状のシリカとなって溶解が生ずるモデルを考えている。Scheetzら³³⁾はAl₂O₃、SrTiO₃、TiO₂、ZrO₂の単結晶または多結晶体(ZrO₂)の300℃、400℃における水、各種イオンを含んだ水に対する腐食特性を評価し、ZrO₂は地下水に対し優れた耐食性を示すことを述べている。またSi-Ti-C-O系からなるチラノポリマーは、加熱により、耐熱性、耐食性のあるセラミックス被膜を形成することが報告されている^{34), 35)}。

これらの結果より水に対して耐食性がありカプセル化に適する材料として、カーボン、SiC、ZrO₂、チラノコート材料が望しいと考えられた。

(2) 耐放射線性

カプセル化材料は、 α 、 β 、 γ 線を発生する放射性廃棄物元素を包含するため、これらの放射線により結晶構造が破壊され、浸出性が増加するものであってはならない。特に α 線は、メタミクト化による浸出性の増大を引起し易い。カーボン、SiC、ZrO₂は一般的に放射線(特に α 線)に対して比較的強い材料であり、耐放射線性に関しては良好と考えられる。

(3) カプセル化の容易性

カプセル化のしやすさは、a.廃棄物成分が激しく蒸発しない温度で緻密な膜、焼結体が形成できること、b.カプセル化される材料との化学的(反応性、濡れ性など)、機械的(熱膨張率、収縮挙動など)マッチングが良好なことの観点で評価できる。カーボン、SiC、ZrO₂、チラノコート材料について、以下に検討を行った。

カーボンは一般的に水に対する濡れ性が悪く、非常に耐食性に優れる材料であるが、十分緻密なカーボン材料を得るためには、一般的に2000℃以上の高温処理が必要である。しかしながらグラッシーカーボンを生ずる熱硬化性ポリマーを用いることにより、1200℃以下でも緻密な焼成体を形成可能である³⁶⁾。またこの温度範囲では、他の酸化物との反応性も小さい。しかしながらグラッシーカーボンを生成させるためには、非常にゆっくりした昇温速度で加熱する必要があり、また加熱時材料の塑性がなく、材料間の膨張、収縮を吸収できないため、工夫を要するなど製造上難しい点がある。

SiCはカーボン同様、緻密な焼結体を得るには、1900℃以上の高い焼成温度が必要である。しかしながら有機ケイ素ポリマー(例えばポリカルボシラン: $(-\overset{|}{\text{Si}}-\overset{|}{\text{C}}-)_n$)を用いることにより1100℃でも実質的に不透水性の焼成体を得ることが可能であり^{37), 38)}、また他成分との反応性も小さい。ただ現在の所ポリカルボシランを用いる方法では、繊維状のものしか得られておらず、バルクの状態では緻密な焼結体は得られていない。このポリカルボシランシはグラッシーカーボン生成の時と同様加熱時材料の塑性がないため、製造工夫を要す。

ZrO₂はナノメートルサイズの粉末を用いることにより、1100℃で94%以上の密度に焼結した例³⁹⁾が報告されており、比較的焼結し易いと考えられる。しかし熱膨張係数が $10 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$

と他のセラミックスに比べて2~3倍程度大きいため、焼成後の冷却過程で熱膨張差に基づくクラックが発生し易い可能性がある。そのため熱膨張係数が類似した系、たとえばZrO₂系化合物をZrO₂で包含する場合には有効と考えられる。

チラノコート材に用いるチラノポリマーは、Si-Ti-C-O系のポリマーで性質はポリカルボシランと類似している。しかし加熱時に生ずる重量減少は、ポリカルボシランの60%に比べて10%と少なく³⁴⁾従って密着性、緻密化特性はポリカルボシランに比べて良好である。また500℃以上でセラミック化するため、他の酸化物と反応を起こさない低い温度でカプセル化を行える可能性がある。

4.3.2 カプセル化方法

4.2.1 (3) 微細組織における包含関係による分類に従ってカプセル化の方法を検討した

(1) 粒内に包含

今迄粒子内部に粒子の組成、構造とは異なる物質が取込まれた報告例は少ない。イ.Al₂O₃粒子内にSiC^{40), 41)}, ロ.MgO粒子内にSiC⁴²⁾, ハ.Si₃N₄粒子内にSiC^{43), 44)}, ニ.ムライト粒子内にZrO₂⁴⁵⁾などがそれぞれ包含された例が報告されている。これらの例で共通していることは、I.固体状態で相互に固溶、化合物化しない系であり、粒子内部に取込まれた方が概して高融点物質であること。II.各々の構成成分が非常に均質に分散された出発原料を用いていることである。

イの例では、Al₂O₃粒子内に取込まれたSiCの粒径は、出発原料時の粒径よりも小さくなっている。このことはAl₂O₃粒子内のSiCは、液相から析出したものと考えられる。またAl₂O₃粒子が粗大化した焼結体では、取込まれたSiCの数が増加しSiC粒子の粒界への移動が起こらなかったことが報告されている。またニの例では、極めて微細なSiO₂, Al₂O₃, ZrO₂原料の均質な混合体からシリカ、アルミナの反応によりムライトの生成が起こると共にジルコニアがムライト粒内に取込まれ、しかも加えたジルコニア粉末の粒径がある大きさ以下の場合にムライト粒内に取込まれる。これらの例により、粒内に取込まれるべき物質は反応により生じた液相から析出するかまたは最初に添加した微粉末を出発とする。この物質に対して他の成分の結晶粒が成長し粒内にとり込むものと思われる。次に粒成長によって粒内に物質が取込まれる場合の条件を検討した。

次式Aは、粒界が異物を横切る時に作用する応力 σ を表しており、 $\sigma > 0$ の時異物は粒界の移動すなわち粒成長を阻止できず粒内に取込まれる⁴⁶⁾。

$$\sigma = \gamma_b \left(\frac{3.3}{D_i} - \frac{0.75}{R} f \right) \dots\dots\dots (A)$$

ここで、R: 異物の半径、f: 異物のフラクシオン、D_i: 粒子径 (等体積の球の半径)、 γ_b : 粒界エネルギー

この式と前述の報告例から得られた結果を比較してみると、お互いに溶け合わないことは、 γ_b が大きいことであり、粒界移動のdriving forceが増加して異物をとり込み易くなることを意味している。また粒子内部に取込まれる物質が高融点であることは、一般的に粒成長や移動が起こりにくいいため、微小粒子のまま粒内に取込まれやすいことを意味する。またもう一方の物

質が低融点であることは、物質移動速度が大きいため粒成長速度が大きく、異物を粒内に取込む能力が大きいかを示しており、A式の σ が大きくなることと対応する。従ってIの結果は、粒内に他物質を取込むための妥当な条件と考えられる。

尾崎はアルコキッド法を用いることにより極めて均質な均一系から粒子内に成分化合物の分離、析出再構成を起こして10-100nm程度の微粒子内に更に副次的な相を生成させることができることを述べている⁴⁷⁾。これはハの例で、Si, C, Nが原子オーダーで均質な-Si-C-N-ポリマーを用いることによりSi₃N₄粒内にSiCを析出可能にしたことから出発原料の成分分布の均質性が重要なことがわかる。これらの現象は、前述の溶解析出、粒成長による異物取込みがナノメートルレベルで起こっているか、または一方の成分を核とする。不均質核生成-成長の機構で起こっている可能性がある。また平井は、化学気相析出法(CVD)と呼ばれる方法で窒化ケイ素中に窒化メタンの超微粒子が分散した膜や炭素中に炭化珪素が分散した膜を合成している。このようなナノコンポジットは、従来のようなAとBを混合したつくる方法では得られず、均一相CがAとBに相分離することによりつくられると述べている。

以上により粒内に別の相を包含させるためには、各々の構成成分が均質に分布していること即ちIIの条件が重要と考えられる。粒内に他物質が包含された組織では、廃棄物成分は拡散の速い粒界から孤立しており、浸出が極めて抑制される可能性がある。さらに粒内への包含により粒子全体に圧縮応力が働く場合、結晶格子の結合の切断に要するエネルギーが大となるため浸出に対しても大きな抵抗を示すものと考えられる。

(2) 粒界に包含

(1)のA式を満足しない場合、粒界は異物を横切ることができず異物が粒界に集積される。また粒成長以外のメカニズムでも、各成分が反応したとき、マトリックスに吸収されない成分が粒界に析出し粒界相を形成する場合がある。いずれの場合でも、一般的な粒界では拡散が速くなるので、浸出は粒界を通じて起こり易くなり、浸出に対しては好ましい組織とはならない。しかしながら結晶粒が微細である程拡散の経路が長くなり、また粒界の体積増加分だけ廃棄物成分が薄められるので、粗大化した粒子からなる組織よりも有利になるかもしれない。廃棄物成分がマトリックスに固溶しない系では、一般的にこのようなタイプの組織になる場合が多いと考えられる。

(3) 粒子間に包含

一方の成分の分布が不均一でその成分の拡散速度が遅い場合か、成分の分布が均質でも拡散が速く、成分間の化学的親和性が小さい場合に起こると考えられる。従ってこのような組織は、例えば拡散が遅い方の成分を粗粒とし拡散が速い方の成分を微粒として混合し、なるべく低温で焼結を行うことにより、達成できると考えられる。このようなケースとして次の例⁴⁸⁾が知られている。

拡散が速い物質として結晶粒子径10ナノメートルの超微粒ジルコニア粉末と拡散が遅い0.5 μ mほどの粒径の大きいアルミナをびこれらの混合物を焼結することにより0.5~1.0 μ mのアルミナ結晶粒子を0.1~0.2 μ mのジルコニア結晶粒で包み込むような組織を得ている。このような組織は、(1)の粒内に包含される組織よりも基本的に浸出性は低下しないと思われるが、包み込む結晶粒として低浸出性の材料を用いることにより、廃棄物成分の浸出がかなり抑えられ

ると考えられる。

(4) 粒組織全体を包含

粒組織全体を別の成分で覆う場合重要なことは、覆う例と覆われる側の膨張、収縮に伴う機械的マッチングである。たとえば焼結体を別の材料で覆う場合、覆う側の材料が加熱時大きな収縮を生じると、引張応力の発生によりクラックを生じ易くなるため加熱過程での収縮が小さいのが望ましい。また覆う側の材料の熱膨張係数が大きいと、加熱後の降温時に同様な現象が起こりやすいため熱膨張係数は出来るだけ小さい方が望ましい。前述のSiCは、膨張係数が小さく後者の条件を満たしていると思われる。熱分解後グラッシーカーボンやSiCとなるポリマーで被覆する場合は、加熱時塑性がなく大きな収縮を伴うため、この収縮量を吸収できるように、被覆される側は、例えばかるいパッキングの成形体あるいは仮焼体を用いることが考えられる。また被覆の方法として、CVD、プラズマ溶射、ゾルゲル法、スプレー塗布、ハケ塗りなど種々の方法⁴⁹⁾が考えられる。どの方法を選択するかは、コスト、被覆される側の材料特性、寸法形状等を考慮して決定すべきである。

4.4 新規カプセル化方法の検討

(1) 粒内に包含

最も低浸出で、破壊による浸出性増加の危険性が小さいのは、粒子内に廃棄物成分を包含する場合と考えられる。このような組織が得られる可能性として、 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 系が挙げられる。例えばアクチノイド、ランタノイド元素およびアルミニウム元素を含む数十ナノメートルサイズの ZrO_2 粒子を、sol-emulsion-gel method³⁹⁾を用いて合成し、それを加熱するか又はアルミニウム可溶性塩、微粒アルミナ粉末として別に加えて焼成することによりアクチノイド、ランタノイド元素を固溶した ZrO_2 粒子をアルミナ粒子内に取込むことができる可能性がある。

4.2.1で述べたように、廃棄物成分をふくめた構成成分がより均一に分散しているほど廃棄物成分が粒内にカプセル化されやすい。そのため $-Si-C-$ 、 $-Si-O-$ の骨格からなるポリマーにアクチノイド元素を導入出来れば、カーボン、 SiO_2 の微粒子内にアクチノイド成分を包含したセラミックスが得られる可能性がある。この場合、例えばポリマーの側鎖のメチル基をフェニル基に変えたり、導入するアクチノイド元素の量を変化させることにより包含状態を制御することが出来ると考えられる。

(2) 粒子間に包含

廃棄物成分ないしは廃棄物成分を固溶した粗大粒子に易焼結性の耐食性化合物（カーボン（含ピッチ）、アルミナ）の微粒子を混合するかまたはそれらを生成する有機ポリマー、アルコキシドを添加、分解させて焼結を行くことにより、廃棄物成分を含む粗大粒子が、耐食性化合物の微粒子によって囲まれた組織が生成する可能性がある。粗粒子と微粒子の混合法としては、両者の粉末を湿式混合してもよいし、また粗粒子を液体中に分散させ、微粒子成分を化学的方法（加水分解）で付着させてもよいだろう。耐食性化合物との反応性に乏しい廃棄物成分であれば種々の成分を導入することが可能となり、(1)に比べて多くの成分を固化できると考えられる。

(3) 粒組織全体を包含

包含する側の材料として、グラッシーカーボン、SiC、チラノコート材が考えられる。また包含される側の材料として廃棄物成分のみから成る酸化物ないしはそれらを固溶または化合物化した酸化物が考えられる。前述したように加熱時の収縮を吸収するために、包含される側は収縮の余地を残した成形体ないしは仮焼体がよいと考えられる。また包含される側と包含する側の材料の主成分が同種のものであれば、焼結後の熱膨張率差に基づく収縮歪の問題も比較的容易に回避できる。例えば包含される側に多種の放射性元素を含むジルコニア系化合物の成形体を用意し、包含する側に焼結性に豊む微粒ジルコニア粉末を用意し、このジルコニア粉末で囲んで同時に成形を行って焼結する方法が考えられる。

包含する側の材料の出発原料としては、加熱によりグラッシーカーボンを生成する有機ポリマー、SiCを生ずる有機ケイ素化合物（例えばポリカルボシラン）、Ti-Si-O-C系セラミックスを生ずるチラノポリマーが好ましいと考えられる。これらの材料は、廃棄物成分と比較的反応性が乏しいため、なるべく低温で緻密な被覆ができれば耐食性に優れる保護膜を形成できると考えられる。これらの場合、包含される物質に大きな制約はないため種々の廃棄物成分を固化できると考えられる。

5. 結 言

主としてアクチノイド元素の固化に適したセラミック固化体材料を、(1)結晶質マトリックス内にアクチノイド元素を固溶または化合物化する(2)耐食性材料でカプセル化する観点から検討を行い、(1)については11種の酸化物化合物と1種の非酸化物化合物を見出した。さらに(2)についてはカプセル化材料としてSiC、グラッシーカーボン、ZrO₂、Ti-Si-C-O系セラミックスが望ましく、カプセル化と固溶化、化合物化を組み合わせた固化体のハイブリッド化により一層の低浸出性が期待できると考えられた。

参 考 文 献

- 1) Ringwood, A.E., Oversby, V.M., Kesson, S.E., Sinclair, W., Ware, N., Hibberson, W., Major, A.: Nucl. Chem. Waste Mgmt., 2, 287 (1981)
- 2) Hatch, L.P.: Am. Scientist, 41, 410 (1953)
- 3) McCarthy, G.J.: Earth Miner. Sci., 45, 17 (1975)
- 4) Forberg, S., Westermarck, T., Larker, H., Widdell, B.: "Scientific Basis for Nuclear Waste Management", Plenum Press, New York, 1, 201 (1978)
- 5) Rusin, J.M., Browning, M.F., McCarthy, G.J.: *ibid.*, 169
- 6) Ringwood, A.E.: "Safe Disposal of High Level Nuclear Reactor Waste: A New Strategy", Aust. Natl. Univ. Press, Canberra, 64 (1978)

(3) 粒組織全体を包含

包含する側の材料として、グラッシーカーボン、SiC、チラノコート材が考えられる。また包含される側の材料として廃棄物成分のみから成る酸化物ないしはそれらを固溶または化合物化した酸化物が考えられる。前述したように加熱時の収縮を吸収するために、包含される側は収縮の余地を残した成形体ないしは仮焼体がよいと考えられる。また包含される側と包含する側の材料の主成分が同種のものであれば、焼結後の熱膨張率差に基づく収縮歪の問題も比較的容易に回避できる。例えば包含される側に多種の放射性元素を含むジルコニア系化合物の成形体を用意し、包含する側に焼結性に豊む微粒ジルコニア粉末を用意し、このジルコニア粉末で囲んで同時に成形を行って焼結する方法が考えられる。

包含する側の材料の出発原料としては、加熱によりグラッシーカーボンを生成する有機ポリマー、SiCを生ずる有機ケイ素化合物（例えばポリカルボシラン）、Ti-Si-O-C系セラミックスを生ずるチラノポリマーが好ましいと考えられる。これらの材料は、廃棄物成分と比較的反応性が乏しいため、なるべく低温で緻密な被覆ができれば耐食性に優れる保護膜を形成できると考えられる。これらの場合、包含される物質に大きな制約はないため種々の廃棄物成分を固化できると考えられる。

5. 結 言

主としてアクチノイド元素の固化に適したセラミック固化体材料を、(1)結晶質マトリックス内にアクチノイド元素を固溶または化合物化する(2)耐食性材料でカプセル化する観点から検討を行い、(1)については11種の酸化物化合物と1種の非酸化物化合物を見出した。さらに(2)についてはカプセル化材料としてSiC、グラッシーカーボン、ZrO₂、Ti-Si-C-O系セラミックスが望ましく、カプセル化と固溶化、化合物化を組み合わせた固化体のハイブリッド化により一層の低浸出性が期待できると考えられた。

参 考 文 献

- 1) Ringwood, A.E., Oversby, V.M., Kesson, S.E., Sinclair, W., Ware, N., Hibberson, W., Major, A.: Nucl. Chem. Waste Mgmt., 2, 287 (1981)
- 2) Hatch, L.P.: Am. Scientist, 41, 410 (1953)
- 3) McCarthy, G.J.: Earth Miner. Sci., 45, 17 (1975)
- 4) Forberg, S., Westermarck, T., Larker, H., Widdell, B.: "Scientific Basis for Nuclear Waste Management", Plenum Press, New York, 1, 201 (1978)
- 5) Rusin, J.M., Browning, M.F., McCarthy, G.J.: *ibid.*, 169
- 6) Ringwood, A.E.: "Safe Disposal of High Level Nuclear Reactor Waste: A New Strategy", Aust. Natl. Univ. Press, Canberra, 64 (1978)

(3) 粒組織全体を包含

包含する側の材料として、グラッシーカーボン、SiC、チラノコート材が考えられる。また包含される側の材料として廃棄物成分のみから成る酸化物ないしはそれらを固溶または化合物化した酸化物が考えられる。前述したように加熱時の収縮を吸収するために、包含される側は収縮の余地を残した成形体ないしは仮焼体がよいと考えられる。また包含される側と包含する側の材料の主成分が同種のものであれば、焼結後の熱膨張率差に基づく収縮歪の問題も比較的容易に回避できる。例えば包含される側に多種の放射性元素を含むジルコニア系化合物の成形体を用意し、包含する側に焼結性に豊む微粒ジルコニア粉末を用意し、このジルコニア粉末で囲んで同時に成形を行って焼結する方法が考えられる。

包含する側の材料の出発原料としては、加熱によりグラッシーカーボンを生成する有機ポリマー、SiCを生ずる有機ケイ素化合物（例えばポリカルボシラン）、Ti-Si-O-C系セラミックスを生ずるチラノポリマーが好ましいと考えられる。これらの材料は、廃棄物成分と比較的反応性が乏しいため、なるべく低温で緻密な被覆ができれば耐食性に優れる保護膜を形成できると考えられる。これらの場合、包含される物質に大きな制約はないため種々の廃棄物成分を固化できると考えられる。

5. 結 言

主としてアクチノイド元素の固化に適したセラミック固化体材料を、(1)結晶質マトリックス内にアクチノイド元素を固溶または化合物化する(2)耐食性材料でカプセル化する観点から検討を行い、(1)については11種の酸化物化合物と1種の非酸化物化合物を見出した。さらに(2)についてはカプセル化材料としてSiC、グラッシーカーボン、ZrO₂、Ti-Si-C-O系セラミックスが望ましく、カプセル化と固溶化、化合物化を組み合わせた固化体のハイブリッド化により一層の低浸出性が期待できると考えられた。

参 考 文 献

- 1) Ringwood, A.E., Oversby, V.M., Kesson, S.E., Sinclair, W., Ware, N., Hibberson, W., Major, A.: Nucl. Chem. Waste Mgmt., 2, 287 (1981)
- 2) Hatch, L.P.: Am. Scientist, 41, 410 (1953)
- 3) McCarthy, G.J.: Earth Miner. Sci., 45, 17 (1975)
- 4) Forberg, S., Westermarck, T., Larker, H., Widdell, B.: "Scientific Basis for Nuclear Waste Management", Plenum Press, New York, 1, 201 (1978)
- 5) Rusin, J.M., Browning, M.F., McCarthy, G.J.: *ibid.*, 169
- 6) Ringwood, A.E.: "Safe Disposal of High Level Nuclear Reactor Waste: A New Strategy", Aust. Natl. Univ. Press, Canberra, 64 (1978)

- 7) Harker, A.B., Morgan, E.D., Clarke, D.R., Elintoff, J.F. : "Scientific Basis for Nuclear Waste Management", ed. Topp, S.V., North - Holland, Amsterdam, 6, 567 (1982)
- 8) Hench, L.L., Clark, D.E. Campbell, J. : Nucl. chem. Waste Mgmt., 5, 149 (1984)
- 9) Muraoka, S., Mitamura, H., Hayakawa, I., Kamizono, H. : "Proceeding of the 3rd International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research", JAERI, 319 (1991)
- 10) レイ, L.A.著, 井関 孝善訳 : "セラミックスの耐食性ハンドブック", 共立出版, 119 (1985)
- 11) Fullam, H.T. : "Use of Ceramic Materials in Waste Package System for Geologic Disposal of Nuclear Wastes", PNL - 3447 (1980)
- 12) 化学便覧 基礎編Ⅱ
- 13) Sales, B.C., White, C.W., Boatner, L.A. : Nucl. chem. Waste Mgmt., 4, 281 (1983)
- 14) Kingery, W.D. : "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc., New York, 134 (1976)
- 15) ガラッソー, F.S., 加藤 誠軌, 植松 敬二訳 : "ファインセラミックスの結晶化学", アグネ技術センター, 56 (1987)
- 16) 作花 済夫 著 : "オキシナイトライドガラス", 内田老鶴圃, 107 (1989)
- 17) Wang, X.H., Lejus, A - M, Vivien, D. : J. Am. Ceam. Soc., 73, 770 (1990)
- 18) Claussen, N., Wagner, R., Gaukler, L.J., Petzow, G. : J. Am. Ceram. Soc., 61, 369 (1978)
- 19) Muromura, T., Hinatsu, Y. : J. Nucl. Mater., 151, 55 (1987)
- 20) Lutze, W., Ewing, R.C. : "Radioactive Waste Forms for the Future", North - Holland Physics Publishing, 722 (1989)
- 21) Ewing, R.C., Haaker, R.F. : Nucl. Chem. Waste Mgmt., 1, 51 (1980)
- 22) Frenkel, C., "Systematic Mineralogy of Uranium and Thorium", U.S. Govt. Print. off., (1958)
- 23) Winchell, A.N., Winchell, H., : "Elements of Optical Meneralogy", John Willey & Sons, Inc., London
- 24) Jardine, L.J., Steindler, M.J. : "A Review of Metal - Matrix Encapsulation of Solidified Radioactive High - Level Waste", Argonne National Lab., Report No. 78 - 19 (1978)
- 25) Aaron, W.S., Quinby, T.C., Kobisk, E.H. : "Cermet high - Level waste Forms", Report No. ORNL/TM6404 (1978)
- 26) Lutze, W., Ewing, R.C. : "Radioactive Waste Forms for the Future", North - Holland Physics Publishing, 393 (1989)
- 27) Rusin, J.M., Lokken, R.O., Lukacs, J.M., Sump, K.R., Browning, M.F., McCarthy, G.J., "Multibarrier Waste Forms, Part I", Report No. PNL - 2668 - 1 (1978)

- 28) Oma, K.H., Buckwalter, C.Q., Chick, L.A., Nesbitt, J.F., Rusin, J.M., Treat, R.L., Walt, J.W., Bocher Jr, J.M., Browning, M.F., Kidd, R.W., Kaae, J.L. : "Coated - Particle Waste - Form Development", Report No. PNL - 4108 (1981)
- 29) Stinton, D.P., Angelini, P., Caputo, A.J., Lackey, W.J. : J. Am. Ceram.Soc., 65, 394 (1982)
- 30) Ringwood, A.E. : Nucl. Chem. Waste Mgmt., 2, 287 (1981)
- 31) 川久保 隆, 平山 秀雄, 後藤 昭, 金子 正 : 材料, 38, 300 (1989)
- 32) 川久保 隆, 平山 秀雄, 金子 正 : 材料, 39, 312 (1990)
- 33) Scheetz, B.E., White, W.B., Atkinson, S.D. : Nucl. Technol., 56, 289 (1982)
- 34) 西原 義雄 : 化学と工業, 40, 4, 119 (1987)
- 35) UBE チラノコートカタログ
- 36) 石川 敏功, 長沖 通 : "新炭素工業", 近代編集社 (1982)
- 37) 岡村 清人, 長谷川 良雄 : "RISIM Report1, 炭化ケイ素, 連続繊維の前駆体としてのポリカルボシラン", 特殊無機材料研究所 (1984)
- 38) Carlsson, D.J., Coony, J.D., Gauthier, S., Wolsfold, D.J. : J. Am. Ceram. Soc., 73, 237 (1990)
- 39) Ramamurthi, S.D., Xu, Z., Payne, D.A. : J. Am. Ceram. Soc., 73, 9, 2760 (1990)
- 40) 新原 皓一, 中平 敦, 菅沼 克昭 : ニューセラミックス, 5, 65 (1989)
- 41) 中平 敦, 新原 皓一 : "日本セラミック協会第3回秋季シンポジウム予稿集", 96 (1990)
- 42) 新原 皓一 : 粉体および粉末冶金, 36, 243 (1989)
- 43) 新原 皓一, 伊崎 實正, 中平 敦 : 粉体および粉末冶金, 37, 352 (1990)
- 44) 日工業新聞 : 1989.12.21
- 45) 安岡 正美, 神崎 修三 : "日本セラミック協会第3回秋季シンポジウム予稿集", 78 (1990)
- 46) Lange, F.F : J. Am.Ceram.Soc., 72, 3 (1989)
- 47) 尾崎 義治 : セラミックス, 21, 102 (1986)
- 48) 日刊工業新聞 : 1990.3.13
- 49) 武田 博光 : "セラミックコーティング", 日刊工業新聞社 (1988)
- 50) Hohggard, D.B., Park, H.K., Morrison, R., Slasor, S. : Am. Ceram. Bull., 69, 7,(1990)

Table 1 Solubility product of hydroxides

Hydroxide	Solubility product
Ti(OH) ₄	5.1 x10 ⁻⁵⁹
Zr(OH) ₄	1.1 x10 ⁻⁵⁴
Al(OH) ₃	1.1 x10 ⁻³³
Fe(OH) ₃	4.8 x10 ⁻²⁸
Y(OH) ₃	6.3 x10 ⁻²⁵
Ce(OH) ₃	6.3 x10 ⁻²²
La(OH) ₃	5.2 x10 ⁻²⁰
TiO(OH) ₂	1 x10 ⁻²⁹
Mn(OH) ₂	2.9 x10 ⁻¹³
Mg(OH) ₂	1.8 x10 ⁻¹¹
Ca(OH) ₂	5.5 x10 ⁻⁵

Table 2 Forms for solid solution of actinide elements

Ion to be replaced with	Ionic radius (Coord. No.)	Valency of an actinide element, M	
		M ⁴⁺	M ³⁺
Ca ²⁺	0.99 Å (6)	• difficult to be replaced with M ⁴⁺	• to be replaced with a pair of M ³⁺ and an alkaline ion
La ³⁺ (Ce ³⁺)	1.07 Å (6)	• to be replaced with a pair of M ⁴⁺ and an alkaline earth ion • Formation of Ce vacancy or O ²⁻ interstitial • When elements with variable valence are included, the valences changes. (ex. Fe ³⁺ → Fe ²⁺)	• to be replaced with M ³⁺
Zr ⁴⁺	0.82 Å (8)	• to be replaced with M ⁴⁺	• to be replaced with a pair of M ³⁺ and an ion with the valence of +5 • Formation of O vacancy • When elements with variable valence are included, the valence changes (ex. Fe ²⁺ → Fe ³⁺)

Table 3 Materials for ceramic waste forms

System	Compound	Crystal structure	Application	Phase diagram
ZrO ₂ -	ZrO ₂	Fluorite		
ZrO ₂ -TiO ₂	ZrTiO ₄			4 4 5 2
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	—			4 3 7 7
ZrO ₂ -SiO ₂	ZrSiO ₄	Zircon		
ZrO ₂ -Ce ₂ O ₃	La ₂ Zr ₂ O ₇	Pyrochlore		(2 3 7 4)
ZrO ₂ -CaO	CaZrO ₃	Perovskite		4313, 4314
ZrO ₂ -TiO ₂ -CaO	CaZrTi ₂ O ₇	Zirconolite	SYNROC	
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO	—			(5 3 6 7)
TiO ₂ -La ₂ O ₃	(Gd,La) ₂ Ti ₂ O ₇	Pyrochlore	Tailored Ceramics	2 3 7 3
TiO ₂ -CaO	CaTiO ₃	Perovskite	SYNROC	4 3 1 2
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO	CaTiAl ₂ O ₆			5 5 0 3
"	BaAl ₁₂ Ti ₆ O ₁₆	Hollandite	Tailored Ceramics	"
TiO ₂ -SiO ₂ -CaO	CaTiSiO ₅	Spene	glass-Ceramics	
Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	CeAl ₁₁ O ₁₈	β-Al ₂ O ₃ type		4 3 6 6
"	CeAlO ₃	perovskite		"
Al ₂ O ₃ -CaO	CaAl ₄ O ₇			2295, 2296 4308
"	CaAl ₁₂ O ₁₉	Hibonite	Tailored ceramics	"
Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO	CaAl ₂ Si ₂ O ₈			2493, (2496) (5366) (2498)
"	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇			"
Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -La ₂ O ₃	—			2 5 8 6
SiO ₂ -Ce ₂ O ₃	Ce ₂ Si ₂ O ₇			5 4 3 9
SiO ₂ -CaO	CaSiO ₃	Wollastonite		237, (2302) (4310) 4311
"	Ca ₂ Si ₂ O ₇			"
"	Ca ₂ SiO ₄	Larnite		"
P ₂ O ₅ -CaO	Ca ₃ (PO ₄) ₂			
P ₂ O ₅ -Ce ₂ O ₃	Ce(PO ₄)	Monazite		
	Y(PO ₄)	Tetragonal		
P ₂ O ₅ -ZrO ₂	Zr ₂ P ₂ O ₇ , ZrP ₂ O ₇			
P ₂ O ₅ -ZrO ₂ -CaO	CaZr ₄ (PO ₄) ₆			(5443)
P ₂ O ₅ -TiO ₂ -CaO	CaTi ₄ (PO ₄) ₆			

Table 4 Reactivity of non-oxide materials with water

Element	Carbide	Boride	Nitride
Alkaline	decomposed in water (formation of ionic carbide)	-	decomposed in water (formation of ionic nitride)
Alkaline earth	↑	insoluble in water	↑
Lanthanide	↑	↑	decomposed in water (formation of interstitial nitride)
Actinide	↑	↑	decomposed or insoluble in water (formation of interstitial nitride)
IVa (Zr, Ti, Hf)	insoluble in water (formation of interstitial carbide)	insoluble in water	insoluble in water (formation of interstitial nitride)

Table 5 Natural minerals containing actinide and lanthanide elements

Mineral	Formula	Contained elements
Cheralite	(Th, Ca, Ce, U, Pb)(PO ₄ , SiO ₄)	
Brannerite	AB ₂ O ₆	A : <u>U, Ca, Fe, Th, Y</u> B : <u>Ti(Fe)</u>
Davidite	AB ₃ (O, OH) ₇	A : <u>Fe²⁺, REE, U⁶⁺, Ca, Zr, Th</u> B : <u>Ti, Fe³⁺, V, Cr</u>
Delorenzite	AB ₃ O ₈ (UO ₂ ·Y ₂ O ₃ ·2FeO·24TiO ₂)	A : <u>U, Fe, Y</u> B : <u>Ti(Sn)</u>
Pisekite	U, REE Titanate tantanate, mobate	
Thrite	ThSiO ₄	Th : <u>U, REE</u> Ca, Fe, Mn, Al SiO ₄ : PO ₄
Monazite	(Ce, Nd, La)(PO ₄)	Ce : <u>Th⁴⁺</u> PO ₄ : <u>SiO₄</u>
Hibonite	CaAl ₁₂ O ₁₉	
Pyrochlore	A _{2-m} B ₂ O ₆ (O, OH, F) _{1-n}	A : <u>Na, Ca, U, Ce, Y, Ba, Pb, Bi</u> B : <u>Nb, Ta, Ti, Fe³⁺, Sb⁵⁺</u>
Zenotime	YPO ₄	Y : <u>Er, Cs, La, Sc</u> : <u>Th, U, Zr, Bc, Ca</u>
Zircon	ZrSiO ₄	Zr: <u>Hf(1~4%), Th, U</u>
Yttrialite	(Y, Th) Si ₂ O ₇	Y : <u>Th, U, Ce, Al</u>
Perovskite	CaTiO ₃	Ca: <u>Sr, Ba, Pb, Na, REE³⁺, Cm³⁺, Pu³⁺</u> Ti: <u>U⁴⁺, Mo⁴⁺, Zr, Ru⁴⁺, Fe³⁺, Pu⁴⁺</u>

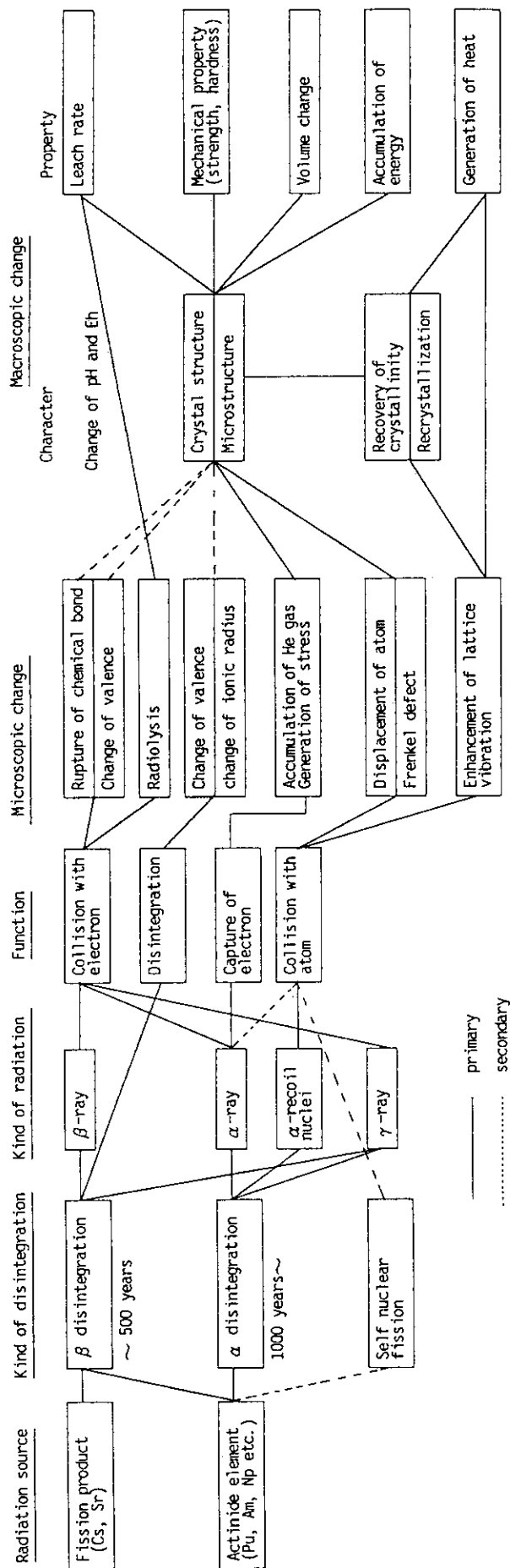


Fig. 1 Radiation damage in waste forms

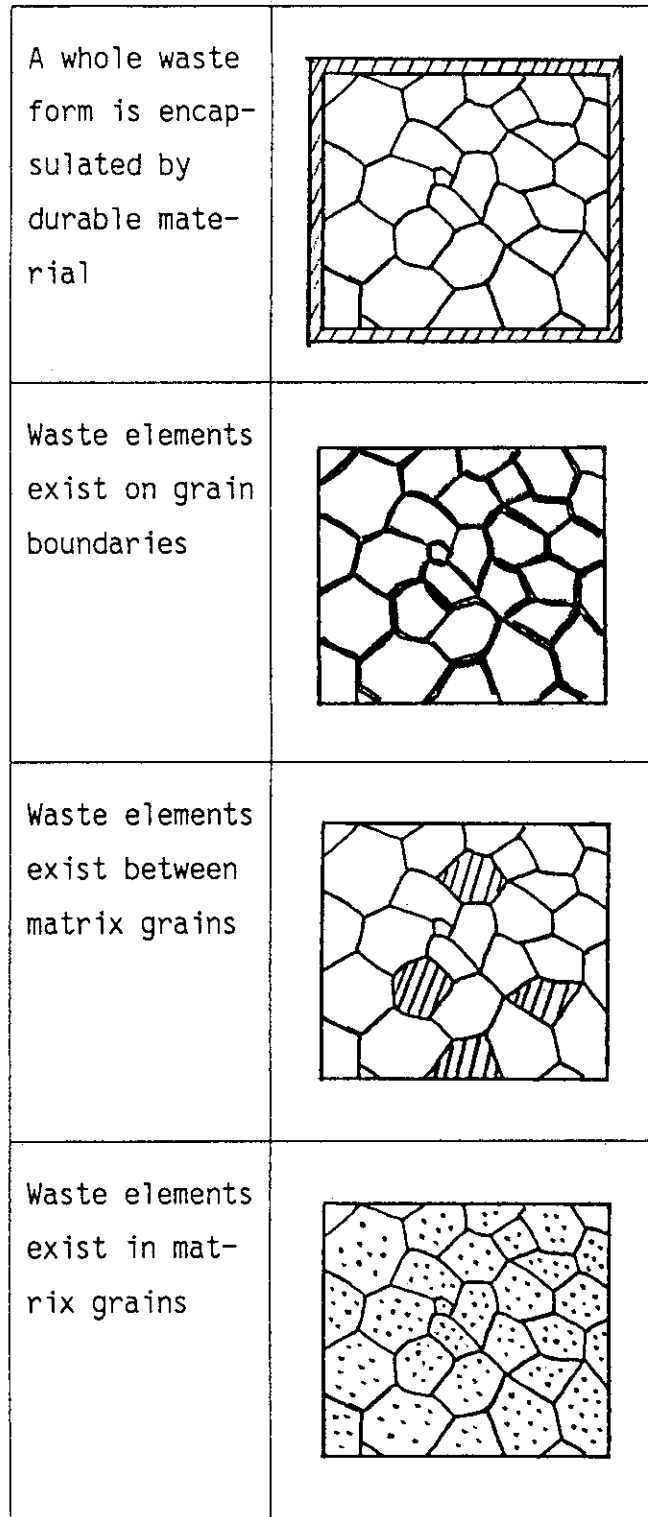


Fig. 2 Macro- and Microstructural variation of encapsulation