

出國報告（出國類別：實習）

## 赴韓國地質資源研究院實習出國報告

服務機關：核能研究所

姓名職稱：簡士傑 研究助理

派赴國家：韓國

出國期間：105年10月3日~105年11月16日

報告日期：105年12月12日



## 摘 要

本次赴韓國地質資源研究院(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, KIGAM)，主要目的為研習無機聚合固化體合成及分析技術，以應用於 TRR 除役放射性廢棄物固化處理技術之研發，研習內容包括以實作的方式學習材料分析儀器(如 XRD、SEM 等)的基本操作、原理及其在無機聚合固化體研究上的分析應用，並學習無機聚合材料性質試驗方法，如坍塌度試驗(Slump test)、雷射粒徑分析(Laser Sizing)等，同時建立雙邊學術交流管道。

此行實習取得許多無機聚合固化體的技術文件資料及專家學者的經驗建議，適足以為放射性廢棄物固化技術之研發參考，實習期間的心得建議包括材料分析技術平台的建構、相關人才的培育、跨部門的資源整合，以縮短 TRR 除役放射性廢棄物固化技術之研發時程，從而如期如質地完成固化處理的任務與使命，並持續落實深化國際交流合作，而韓國地質資源研究院以燃煤飛灰為合成材料，開發諸如人行道地磚、耐火建材等應用研究，兼具減廢與再生利用之效益，對我國在處理類似工業廢棄物問題上，韓國的策略方向與經驗，皆極具參考價值。

關鍵字：無機聚合、偏高嶺土、掃描電子顯微鏡、X 光繞射

# 目次

一、 目的.....	1
二、 過程.....	2
(一)、 第9屆澳大利亞-韓國聯合研討會(9 <sup>th</sup> Australia-Korea Joint Symposium).....	6
(二)、 2016年韓國回收建材資源研究所國際研討會(KOREC International Conference 2016).....	9
(三)、 熱冶學(Pyrometallurgy)短期訓練課程.....	12
(四)、 無機聚合固化體合成與分析技術研習.....	13
1. 偏高嶺土無機聚合固化體合成.....	13
2. 迷你坍度試驗(Mini Slump Test).....	24
3. 維卡凝結時間試驗(Vicat setting time test).....	26
4. 抗壓強度試驗(Compressive Strength Test).....	28
5. 掃描電子顯微鏡(SEM)樣品製備與分析.....	33
6. X光繞射(XRD)樣品製備與分析.....	44
7. 雷射粒徑分析(Laser Sizing).....	49
8. 偏高嶺土粉體研磨.....	51
三、 心得.....	53
四、 建議事項.....	54

## 圖目錄

圖 1 韓國地質資源研究院(KIGAM)地理位置圖 .....	4
圖 2 韓國地質資源研究院(KIGAM)的組織架構 .....	5
圖 3 韓國地質資源研究院(KIGAM)的預算結構 .....	6
圖 4 第9屆澳大利亞-韓國聯合研討會 .....	8
圖 5 第9屆澳大利亞-韓國聯合研討會與會人員合照 .....	9
圖 6 韓國回收建材資源研究所2016年國際研討會.....	10
圖 7 李壽井博士發表專題演講.....	11
圖 8 艾里教授(Prof. Arie Van Riessen)發表專題演講 .....	11
圖 9 同艾里教授請教討論無機聚合固化研究方向、建議與相關問題.....	12
圖 10 約翰蘭金博士(Dr. John Rankin)講授熱冶學短期訓練課程.....	13
圖 11 BASF偏高嶺土.....	14
圖 12 THINKY攪拌機 .....	15
圖 13 MK_BASF_03快速無機聚合硬化成塊狀物 .....	16
圖 14 一般型攪拌機.....	16
圖 15 使用一般型攪拌機混合攪拌無機聚合固化體合成材料.....	17
圖 16 MK_BASF_04快速無機聚合硬化成塊狀物 .....	17
圖 17 韓國公司生產的MK100偏高嶺土 .....	19
圖 18 用於調製鹼激發液的鈉水玻璃(Sodium silicate solution) .....	20
圖 19 MK100偏高嶺土摻入鹼激發液後以THINKY攪拌機拌合 .....	21
圖 20 經THINKY攪拌機拌合後的均勻無機聚合膠體 .....	21
圖 21 無機聚合膠體充填至直徑29 mm，高58 mm的圓柱體模具內。 .....	22
圖 22 盛裝於鐵盤的已編號試體.....	22
圖 23 直徑29 mm,高58 mm的標準試體置於70 °C烘箱內養護24小時 .....	23
圖 24 MK100-1拆模試體之側視及俯視圖.....	23
圖 25 MK100-2拆模試體之側視及俯視圖.....	24
圖 26 迷你坍度桶尺寸示意圖.....	25

圖 27	無機聚合膠體灌填至迷你坩堝桶.....	25
圖 28	以直角尺規量測擴展後的無機聚合膠體平均直徑.....	26
圖 29	維卡儀裝置.....	27
圖 30	以砂紙打磨試體上下平面.....	28
圖 31	抗壓強度試驗機裝置.....	30
圖 32	抗壓強度試驗測試.....	30
圖 33	MK100-1 抗壓強度測試破碎斷面.....	31
圖 34	MK100-2 抗壓強度測試破碎斷面.....	31
圖 35	真空包裝機處理保存抗壓強度試驗測試後的破碎試體.....	33
圖 36	雙面碳膠帶.....	34
圖 37	樣品載台.....	35
圖 38	以砂紙打磨樣品使底面平整.....	35
圖 39	塗佈銀膠於樣品側面周邊.....	36
圖 40	完成銀膠塗佈樣品.....	36
圖 41	鍍金機.....	37
圖 42	經鍍金處理之樣品.....	37
圖 43	JOEL JSM-6380LA掃描電子顯微鏡.....	38
圖 44	注入液態氮以為降溫之用.....	38
圖 45	掃描電子顯微鏡程式軟體介面.....	39
圖 46	500倍率的MK-100粉體SEM圖像.....	39
圖 47	1000倍率的MK-100粉體SEM圖像.....	40
圖 48	500倍率的MK100-1固化體SEM圖像.....	40
圖 49	1000倍率的MK100-1固化體SEM圖像.....	41
圖 50	500倍率的MK100-2固化體SEM圖像.....	41
圖 51	1000倍率的MK100-2固化體SEM圖像.....	42
圖 52	MK100-1固化體EDS分析結果.....	43
圖 53	MK100-2固化體EDS分析結果.....	44
圖 54	用以研磨粉體的研磨粒.....	45

圖 55 添加BASF偏高嶺土粉體與氟化鈣晶體於研磨瓶.....	46
圖 56 McCrone Micronising Mill研磨機裝置.....	46
圖 57 研磨後的混合液體收集於小瓶中.....	47
圖 58 經烘箱烘乾24小時後的BASF偏高嶺土樣品.....	47
圖 59 XRD分析儀器D8 Advance X-ray diffractometer (Bruker,Germany).....	48
圖 60 BASF偏高嶺土XRD分析結果.....	48
圖 61 雷射粒徑分析儀Mastersizer 2000.....	49
圖 62 粉體溶液注入懸浮樣品槽分析.....	49
圖 63 粒徑分析軟體介面.....	50
圖 64 偏高嶺土MK-100粉體粒徑分佈.....	50
圖 65 用以研磨的直徑10 mm鋼珠.....	51
圖 66 盛裝鋼珠的研磨桶槽.....	52
圖 67 研磨機具裝置.....	52
圖 68 韓國地質資源研究院開發可耐950°C 高溫的無機聚合耐火建材.....	54

## 表目錄

表 1 韓國地質資源研究院(KIGAM)研習時程規劃 .....	3
表 2 BASF偏高嶺土合成配方的原材料重量配比.....	14
表 3 MK100偏高嶺土合成配方的原材料重量配比 .....	20
表 4 MK100-1試體尺寸及重量量測資料.....	29
表 5 MK100-2試體尺寸及重量量測資料.....	29
表 6 MK100-1 抗壓強度試驗結果.....	32
表 7 MK100-2 抗壓強度試驗結果.....	32



# 一、目的

TRR 運轉及除役期間產生許多放射性廢棄物，其中部分放射性廢棄物如廢離子交換樹脂等，基於安全考量及法規要求，尚待進一步固化處理，故此次 10 月 3 日至 11 月 16 日為期 45 天的國外實習計畫，乃赴韓國地質資源研究院(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, KIGAM)，研習無機聚合固化體合成及分析技術，俾有助於本所開發放射性廢棄物固化技術，主要目的包括以下三點：

- (一) 建立雙邊學術交流管道，促進未來合作機會。
- (二) 透過實作的方式學習材料分析儀器(如XRD、SEM等)的基本操作、原理以及無機聚合固化體合成性質試驗方法，如坍塌度試驗(Slump test)、維卡凝結時間試驗(Vicat Setting Time Test)等。
- (三) 將上述材料分析儀器及合成性質試驗方法，應用於TRR除役放射性廢棄物(如放射性廢離子交換樹脂、污泥等)固化技術之研發，以符合安全需求及法規要求。

## 二、 過程

此次赴韓國地質資源研究院(KIGAM)研習內容主要為無機聚合固化體樣品的實作合成與測試分析，期間並應邀參加 KIGAM 主辦的第 9 屆澳大利亞-韓國聯合研討會、韓國回收建材資源研究所主辦的 2016 年國際研討會以及熱冶學短期訓練課程，研習行程規劃如表 1 所示。

韓國地質資源研究院(KIGAM)位於韓國大田(圖 1)，隸屬韓國未來計畫科學部 (Ministry of Science, ICT and Future Planning, MSIP) 的眾多研究機構之一，始建於 1918 年的地質調查局，歷經數次更名，自 2001 年以來方更為 KIGAM，其使命係提昇科學技術的進步，以促使國家永續發展。KIGAM 經由韓國內部地質調查和運用礦產資源、地質災害和氣候變化等領域的研究成果以達成使命，組織架構如圖 2 所示。

KIGAM 員工共計 457 人，2015 年預算金額 131,420,000 美元，主要財源為政府資助及來自政府的收入，佔比分別為 69%及 25.4%，主要支出項目為研發及薪資，比例分別為 58.2%及 30.5%，如圖 3 所示。2015 年研發成果計有各國專利登錄 214 件，SCI 論文 165 篇。

表 1 韓國地質資源研究院(KIGAM)研習時程規劃

<b>Working day</b>	<b>Activity</b>
<b>10/3 – 10/7</b>	-Introduction to group members, laboratory tour, set up work station -Synthesise a set of geopolymer pastes from MK -Introducing Vicat setting time tests on geopolymer slurries
<b>10/10 – 10/14</b>	-Training of compressive strength testing on geopolymer pastes -Attend 9th Australia-Korea Joint Symposium -Training of slump tests on geopolymer slurries
<b>10/17 –10/ 21</b>	-Training on SEM analysis of geopolymers and geopolymer source materials -Training on XRD analysis of geopolymers and geopolymer source materials -Synthesise geopolymer mortars and concretes
<b>10/24 – 10/28</b>	-Conduct compressive strength testing on geopolymer pastes -Analyse the microstructure and chemistry of geopolymers by SEM -Attend KOREC International Conference 2016
<b>10/31 –11/ 4</b>	-Synthesise a set of geopolymer pastes from MK -Analyse the microstructure of geopolymers by XRD -Attend training course on pyrometallurgy
<b>11/7 – 11/11</b>	-Conduct slump tests on geopolymer slurries -Conduct compressive strength testing on geopolymer pastes -Demonstrate various powder analysis techniques including laser sizing and milling
<b>11/14 – 11/16</b>	-Analyse results and prepare brief report -Discuss results and plan for future experiments. -Concluding meetings and farewells

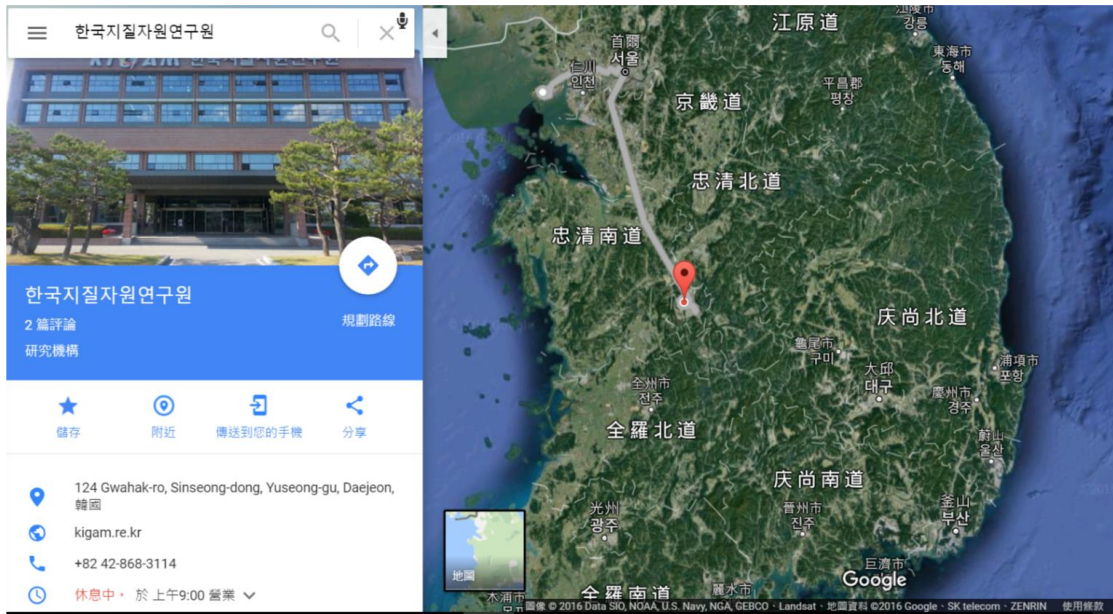


圖 1 韓國地質資源研究院(KIGAM)地理位置圖

# Organization

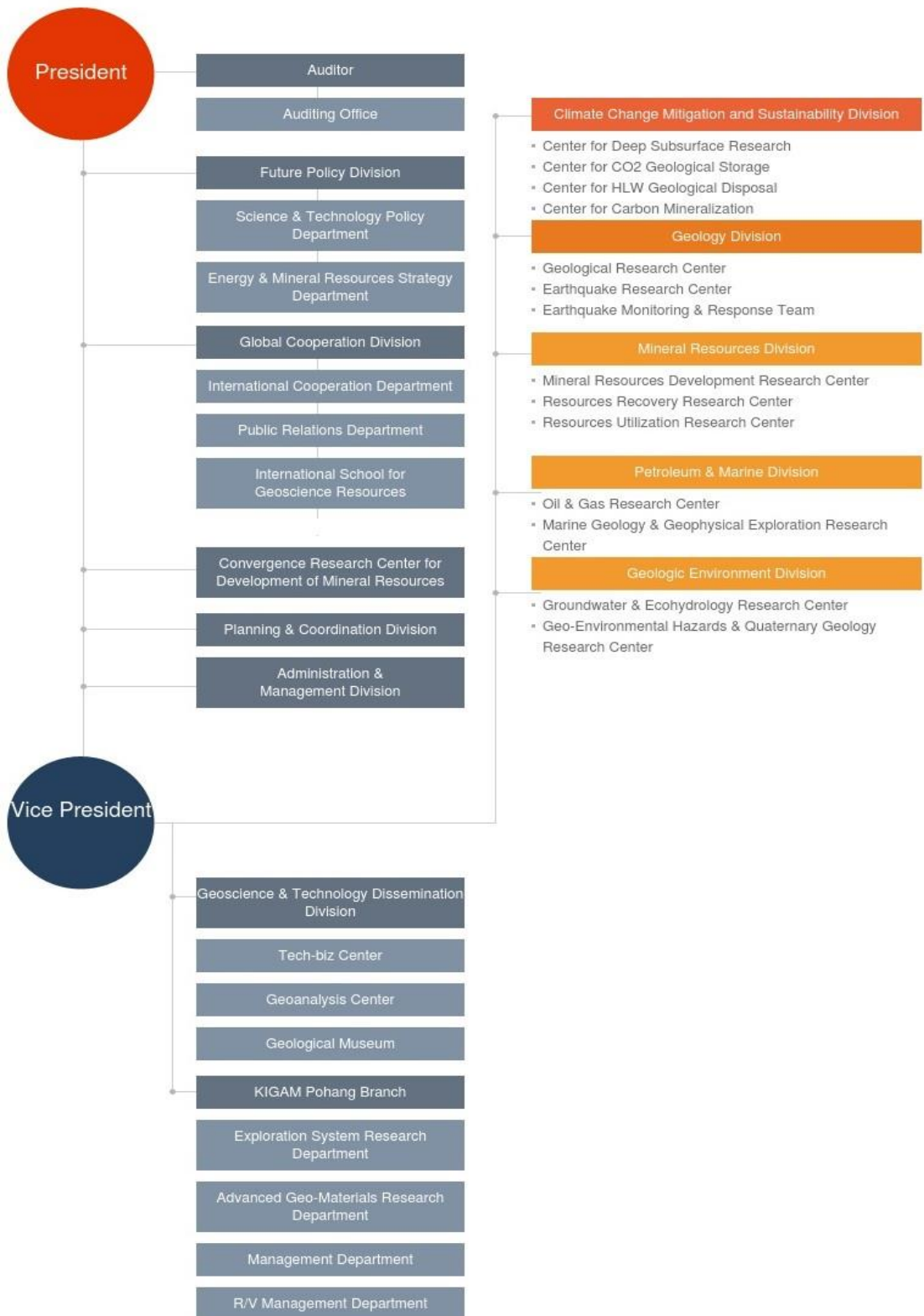


圖 2 韓國地質資源研究院(KIGAM)的組織架構

## BUDGET

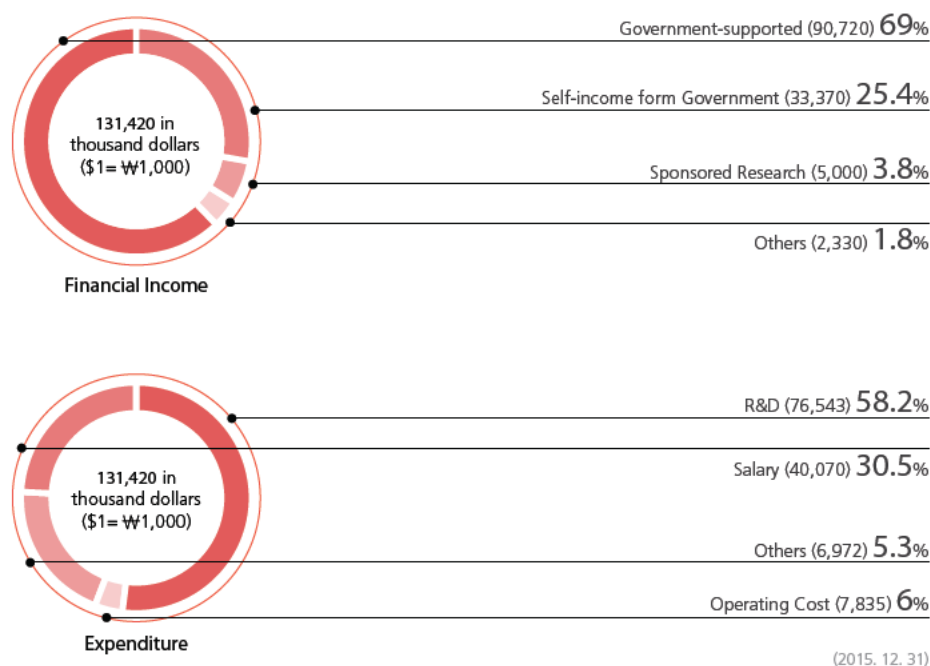


圖 3 韓國地質資源研究院(KIGAM)的預算結構

### (一)、 第9屆澳大利亞-韓國聯合研討會(9<sup>th</sup> Australia-Korea Joint Symposium)

10月11-13日應邀參加由KIGAM主辦的第9屆澳大利亞-韓國聯合研討會(圖4)，主要與會團體成員為與KIGAM簽署合作備忘錄的澳大利亞聯邦科學與工業研究組織(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, CSIRO)，以及隸屬韓國環境部的珍貴資源回收利用研發中心(R&D Center for Valuable Recycling)，如圖5。澳大利亞-韓國聯合研討會每年舉辦一次，輪流由韓國地質資源研究院及澳大利亞聯邦科學與工業研究組織於韓、澳兩地主辦，研討會主題內容包括礦物、材料和能源的持續發展技術。

CSIRO是澳大利亞最大的國家級科技研究機構，主要角色是通過科學研究和發展，為澳大利亞聯邦政府提供新的科學途徑，以造福於澳大利亞社會，提高經濟效益和社會效益。聯邦科學與工業研究組織總部座落在澳大利亞首都特區坎

培拉市中心旁的坎普貝爾(Campbell)，緊鄰澳大利亞戰爭紀念館、澳大利亞國立大學等。聯邦科學與工業研究組織有逾 6,600 名員工，在澳大利亞、法國及墨西哥擁有逾 50 座研究站。2014 年列舉的十大主要科研項目包括：

- 食品&營養
- 天文與空間科學（包括澳大利亞國家無線電天文台）
- 農業
- 生物安全
- 能源
- 礦產資源
- 海洋&大氣
- 土地&水
- 數字信息生產力與服務
- 製造

KIGAM 與 CSIRO 簽署 2016.6.30~2021.6.29 的 MOU，就礦產與能源資源方面的持續科技發展項目展開合作，而此次研討會研討主題條列如下：

- Fabrication of Fe-Ni alloy powder from Ni-based scraps (Prof. Wang Jei Pil, PKNU)
- Potential utilization of mine wastes and bauxite residue in pyrometallurgical processes (Dr. Park Hyun Sik, KIGAM)
- Fabrication of toughened titanium carbonitride from titanium scrap (Dr. Kwon Han Jung, KIGAM)
- Physics-engine DEM simulation and evaluation of liberation mechanism by comminution (Dr. Lee Hoon, KIGAM)
- Introduction and research activities of R&D Center for Valuable Recycling (Mr. Cho Young Ju, VaRec)
- In situ leaching-current status and future trends (Dr. Chris Vernon, CSIRO)
- Overview of TiRo (a new process to make Ti metal) (Dr. Christian Doblin, CSIRO)
- Sensei-smart real time sensors for mineral processing and environmental

applications (Mr. Mike Horne, CSIRO)

- Fluids measurements in tailing streams and their relevance to processing/remediation (Dr. Krishna Mohanaragam, CSIRO)
- E-waste : an above ground resource : Innovative solutions for transforming e-waste into value added materials (Dr. Samane Maroufi, UNSW)



圖 4 第9屆澳大利亞-韓國聯合研討會





圖 5 第9屆澳大利亞-韓國聯合研討會與會人員合照

## (二)、2016年韓國回收建材資源研究所國際研討會 (KOREC International Conference 2016)

10月27~28日與李壽井博士及其研究生前往水原市城堡飯店，參加韓國回收建材資源研究所(Korean Recycled Construction Resources Institute, KOREC)主辦的2016年國際研討會(圖6)。研討會每年舉辦兩次分別於春、秋兩季舉行，本次會議主題為「從廢棄物到建築材料的可持續發展」，相關內容涵蓋CO<sub>2</sub>減排、有害材料處理、奈米技術、再生骨料等議題。因李博士主要研究領域為以燃煤飛灰合成無機聚合固化體，亦應邀為研討會專題演講的主講者之一，發表專題演講題目為:Strategies to Produce Geopolymers with Superior Mechanical Strength from Fly Ash(圖7)。此外澳大利亞科廷大學(Curtin University)的艾里教授(Prof. Arie Van Riessen)亦與會發表專題演講: Recycling of Bayer Residue for the Manufacture of Geopolymer Products(圖8)。

此次李博士邀約參加研討會的主要目的除了聽取學習有關無機聚合物相關專題演講外，其次乃可藉此場合介紹認識無機聚合物研究領域聲名卓著的艾里教授，並向之請教討論無機聚合固化研究方向、建議與相關問題(圖 9)。



圖 6 韓國回收建材資源研究所2016年國際研討會



圖 7 李壽井博士發表專題演講

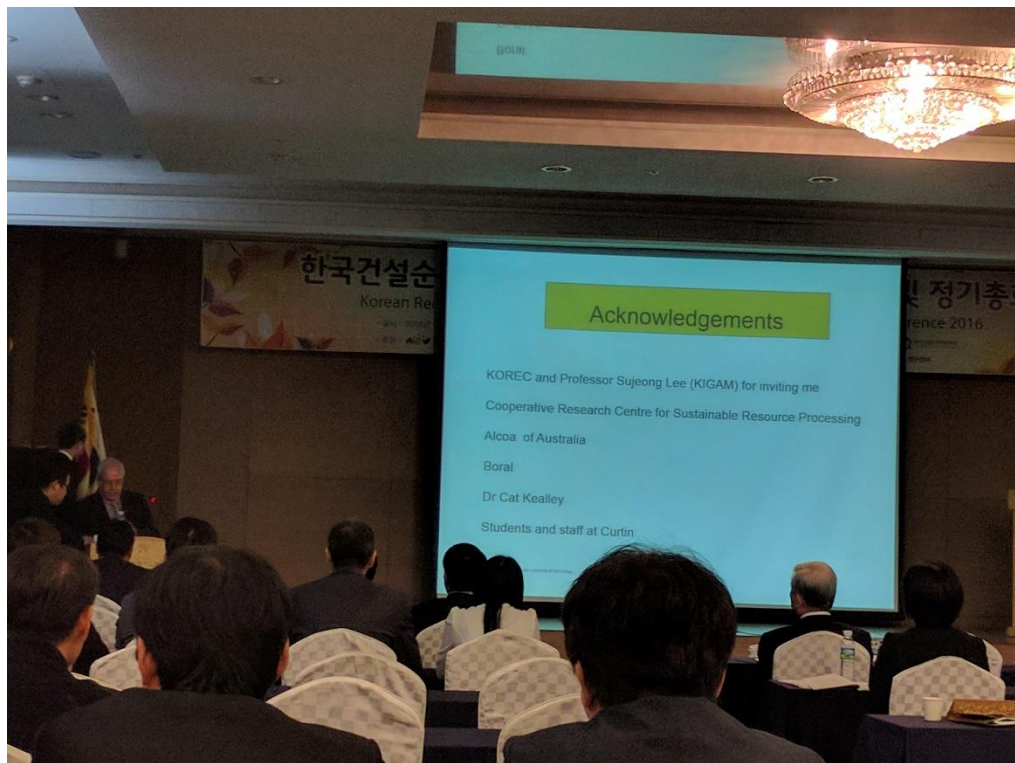


圖 8 艾里教授(Prof. Arie Van Riessen)發表專題演講



圖 9 同艾里教授請教討論無機聚合固化研究方向、建議與相關問題

### (三)、熱冶學(Pyrometallurgy)短期訓練課程

11 月 2~3 日由 CSIRO 的榮譽院士約翰蘭金博士(Dr. John Rankin)講授熱冶學短期訓練課程(圖 10)，本人也應邀參與學習。課程內容概要如下：

- 熱冶學介紹與概述(Introduction and overview of pyrometallurgy)
- 金屬生產和精煉的熱冶學理論(Theory of metal production and refining by pyrometallurgy):包括氧化還原;金屬冶煉;氯化等內容介紹。
- 鎢(Tungsten) :包括由原材料鎢與回收的鎢廢料及碎料生產的理論與實務。
- 鈦(Titanium): 包括由原材料鈦及回收的鈦廢料及碎料生產的理論與實務。



圖 10 約翰蘭金博士(Dr. John Rankin)講授熱冶學短期訓練課程

## (四)、無機聚合固化體合成與分析技術研習

### 1. 偏高嶺土無機聚合固化體合成

李壽井博士實驗室以往的無機聚合固化體研究，皆以飛灰(Fly-ash)為合成的原材料，此次改以偏高嶺土合成亦為其實驗室之首次嘗試。

#### (1) BASF偏高嶺土之無機聚合固化體合成

BASF 公司的偏高嶺土外觀為白色(圖 11)，李博士依  $\text{Si}/\text{Al}=2$ 、 $\text{Na}/\text{Al}=1$  及  $\text{H}_2\text{O}=22$  wt% 的比例計算合成配方 MK\_BASF\_03 的各原材料重量比，配方 MK\_BASF\_04 則依  $\text{Si}/\text{Al}=2$ 、 $\text{Na}/\text{Al}=1$  及  $\text{H}_2\text{O}=25$  wt% 的比例計算而得，兩種配方的合成原材料重量配比如表 2 所示。這兩種配方的鹼激發液僅以固態氫氧化鈉(NaOH)加水調製，並不另加水玻璃。氫氧化鈉加水溶解產生快速放熱反應，

待粒狀氫氧化鈉完全溶解為氫氧化鈉水溶液後，通常於室溫下靜置 1 天至其回復常溫狀態再行使用。

依表 2 MK\_BASF\_03 之配比摻合 BASF 偏高嶺土、矽灰(Silica fume)及先前調配好的氫氧化鈉水溶液後，將其置入 THINKY 攪拌機(圖 12)內以 1000 rpm 的轉速攪拌。取出後發現仍為粉體狀態，於是加入 2 克水後再行攪拌，粉體狀態依舊。

之後共約多加入 6 克水後，摻合物方由粉體轉為液態，但因其無機聚合反應甚為快速，在還來不及注入模具前即已凝結硬化(圖 13)。

有鑑於 MK\_BASF\_03 的快速硬化狀況，及考量因矽灰密度極低，造成摻合所需之體積甚大，實際操作上不太適用 THINKY 攪拌機。故於合成 MK\_BASF\_04 樣品時，改以一般型攪拌機操作(圖 14)，能較 THINKY 攪拌機一次多合成約 1.5 倍的量。依表 2 MK\_BASF\_04 之配比摻合後，多加了 10 克水量方使摻合原料攪拌成液狀(圖 15)，但為了能較為徹底地除去氣泡，又以 THINKY 攪拌機再行攪拌，攪拌後如同之前 MK\_BASF\_03 的情形一樣快速聚合反應硬化成塊(圖 16)，最終仍未能注入模具合成標準試體。

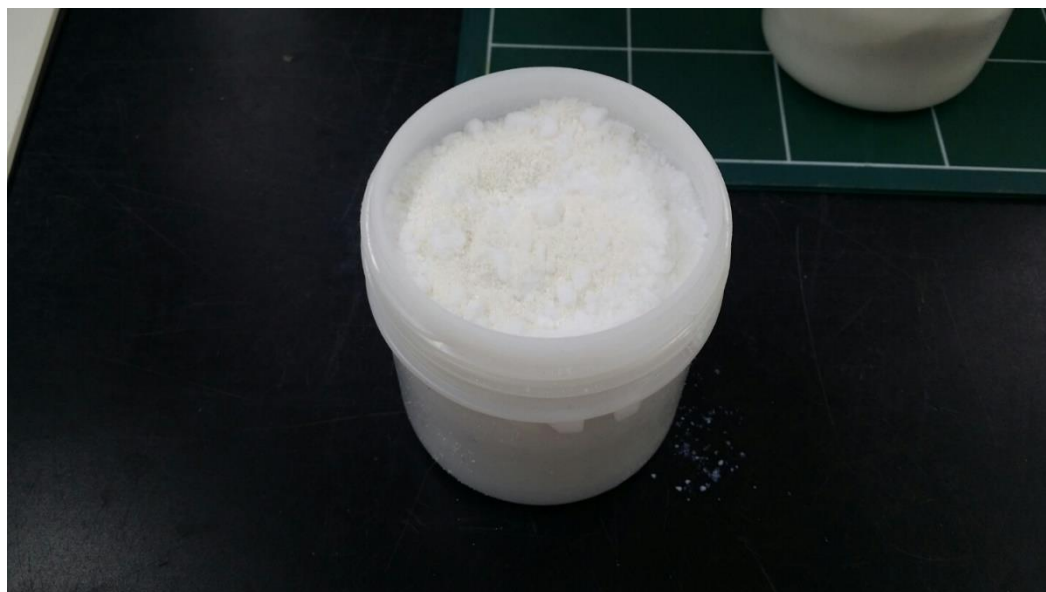


圖 11 BASF偏高嶺土

表 2 BASF偏高嶺土合成配方的原材料重量配比

	MK_BASF_03	MK_BASF_04
MK	43.72	42.04
Silica fume	22.165	21.31
NaOH(s)	15.501	14.91
Water	18.614	21.75



圖 12 THINKY攪拌機

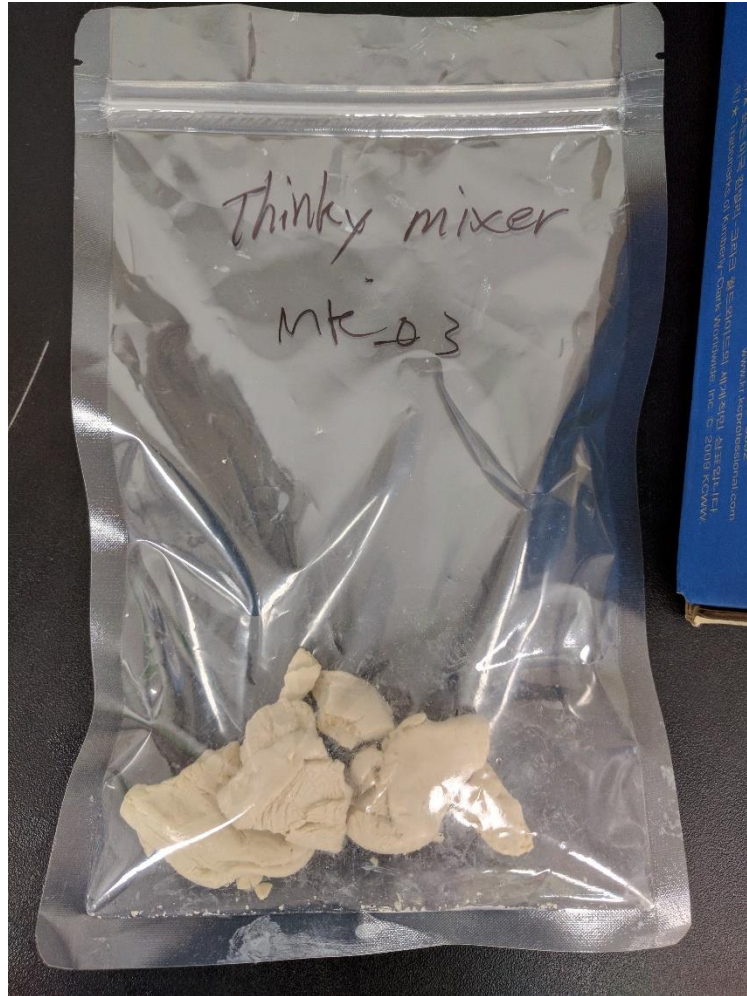


圖 13 MK\_BASF\_03快速無機聚合硬化成塊狀物



圖 14 一般型攪拌機





圖 15 使用一般型攪拌機混合攪拌無機聚合固化體合成材料

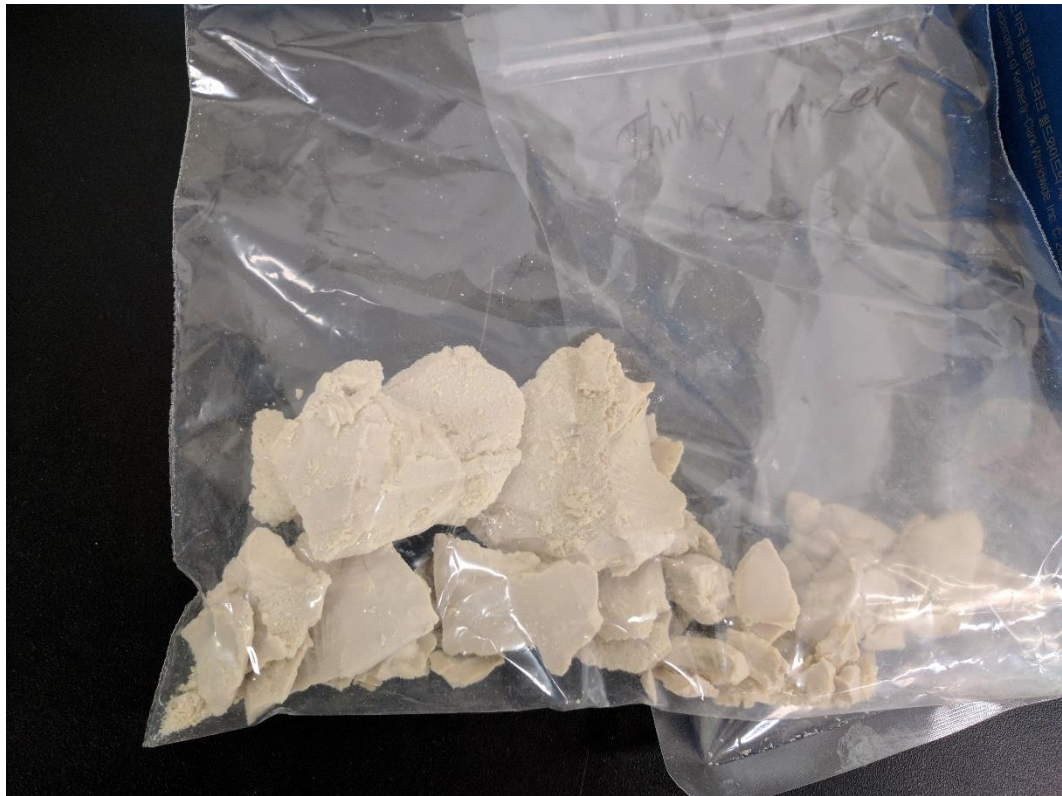


圖 16 MK\_BASF\_04快速無機聚合硬化成塊狀物

## (2) MK100偏高嶺土之無機聚合固化體合成

針對前述 BASF 偏高嶺土之無機聚合固化體合成快速硬化及添加矽粉所需體積過大等實際操作的問題，與李博士討論後研判應該是 BASF 偏高嶺土與矽灰粒徑過小所致，故改採韓國公司生產粒徑較粗的偏高嶺土 MK100(圖 17)，並搭配較為常用的鈉水玻璃(Sodium silicate solution,圖 18)/氫氧化鈉水溶液鹼激發方式合成，同時調整配方比例，令 MK100-1 樣品配方符合  $\text{Si}/\text{Al}=1.5$ 、 $\text{Na}/\text{Al}=0.8$  及  $\text{H}_2\text{O}=26 \text{ wt}\%$ ，MK100-2 樣品配方則符合  $\text{Si}/\text{Al}=1.5$ 、 $\text{Na}/\text{Al}=0.8$  及  $\text{H}_2\text{O}=28 \text{ wt}\%$ ，各原料重量配比如表 3 所示。

表 3 配比摻合 MK100 偏高嶺土與完成調配的鹼激發液於圓罐中，再置入 THINKY 攪拌機以 1000 rpm 轉速拌合共 5 分鐘，再以 2100 rpm 轉速攪拌 1 分鐘(圖 19)，拌合後形成如圖 20 的均勻無機聚合膠體。緊接著將此膠體填入直徑 29 mm，高 58 mm 的圓柱體模具內(圖 21)，充填過程中需注意儘量避免孔洞的生成。

依 MK100-1 及 MK100-2 的配比條件各合成 6 個直徑 29 mm，高 58 mm 的標準尺寸樣品，於上蓋編號後以鐵盤盛裝(圖 22)，再移置於 70 °C 的烘箱內養護 24 小時(圖 23)，其後再由烘箱中取出靜置 9 天後拆模(圖 24;圖 25)，進行抗壓強度試驗。

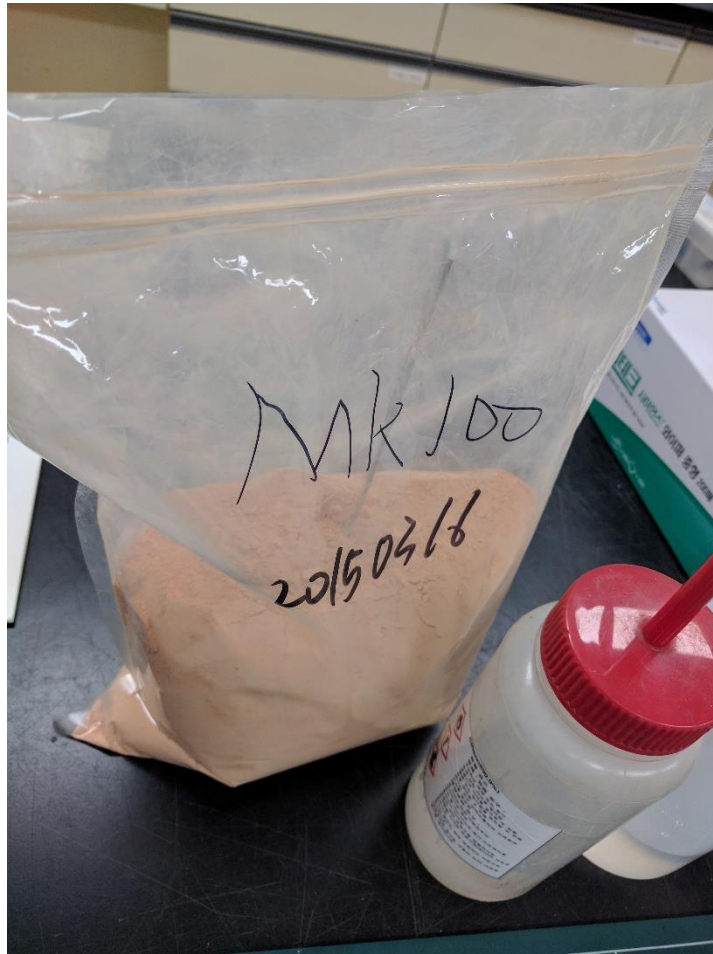


圖 17 韓國公司生產的MK100偏高嶺土



圖 18 用於調製鹼激發液的鈉水玻璃(Sodium silicate solution)

表 3 MK100偏高嶺土合成配方的原材料重量配比

	MK100-1	MK100-2
MK100	138.2	134.48
Sodium silicate solution	63.9	62.2
NaOH(s)	23.2	22.6
Water	24.7	30.78



圖 19 MK100偏高嶺土摻入鹼激發液後以THINKY攪拌機拌合



圖 20 經THINKY攪拌機拌合後的均勻無機聚合膠體

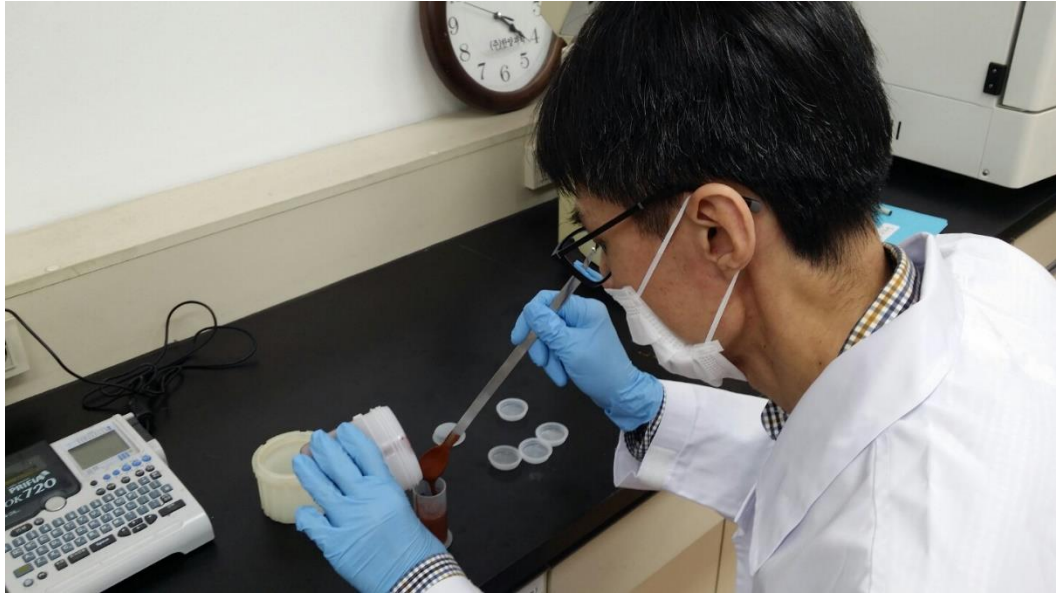


圖 21 無機聚合膠體充填至直徑29 mm，高58 mm的圓柱體模具內。



圖 22 盛裝於鐵盤的已編號試體



圖 23 直徑29 mm,高58 mm的標準試體置於70 °C烘箱內養護24小時

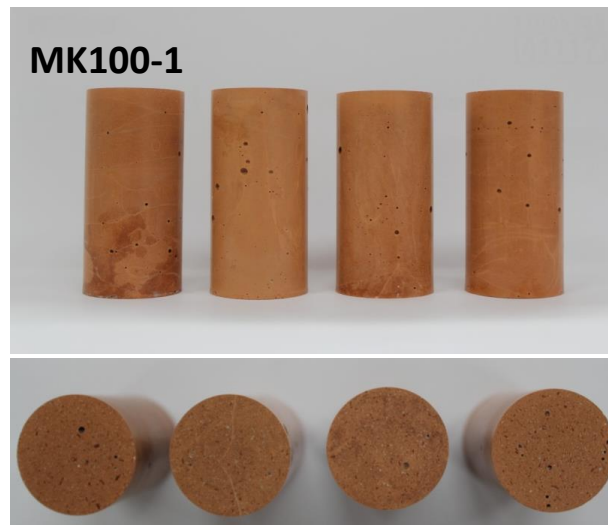


圖 24 MK100-1拆模試體之側視及俯視圖



圖 25 MK100-2拆模試體之側視及俯視圖

## 2. 迷你坍度試驗(Mini Slump Test)

坍度試驗(Slump Test)是計測混凝土工作性最常用的方法，工作性為一綜合的性質，其中包括混凝土的保水性、流動性和黏聚性。測試方法乃用一個上底直徑 100 mm、下底直徑 200 mm、高 300 mm 的圓錐狀坍度桶，灌入混凝土分三次填裝，每次填裝後用搗錘沿桶壁均勻由外向內擊 25 下，搗實後，抹平。然後拔起桶，混凝土因自重產生坍落現象，以桶高(300 mm)減去坍落後混凝土最高點的高度，稱為坍度。如果差值為 10mm，則坍度為 10。

無機聚合膠體的工作性亦可依混凝土坍度試驗的概念加以測試，因其使用的圓錐狀坍度桶尺寸較小，上底直徑 19 mm、下底直徑 38 mm、高 57 mm(圖 26)，故稱為迷你坍度試驗(Mini Slump Test)。測試方法係將已攪拌均勻的無機聚合膠體灌填至圓錐狀坍度桶(圖 27)，靜置約 2 分鐘後拔桶，讓膠體因自重而坍落擴展。待其停止擴展後，以直角尺規量測擴展後的平均直徑(圖 28)作為流動性的指標。經量測 MK-100-1 及 MK-100-2 的平均直徑分別為 109 mm 及 112 mm，顯示兩種配比的無機聚合膠體工作性差異不大。



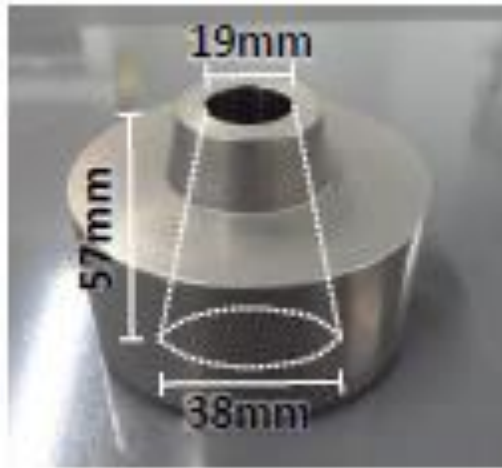


圖 26 迷你坩度桶尺寸示意圖



圖 27 無機聚合膠體灌填至迷你坩度桶

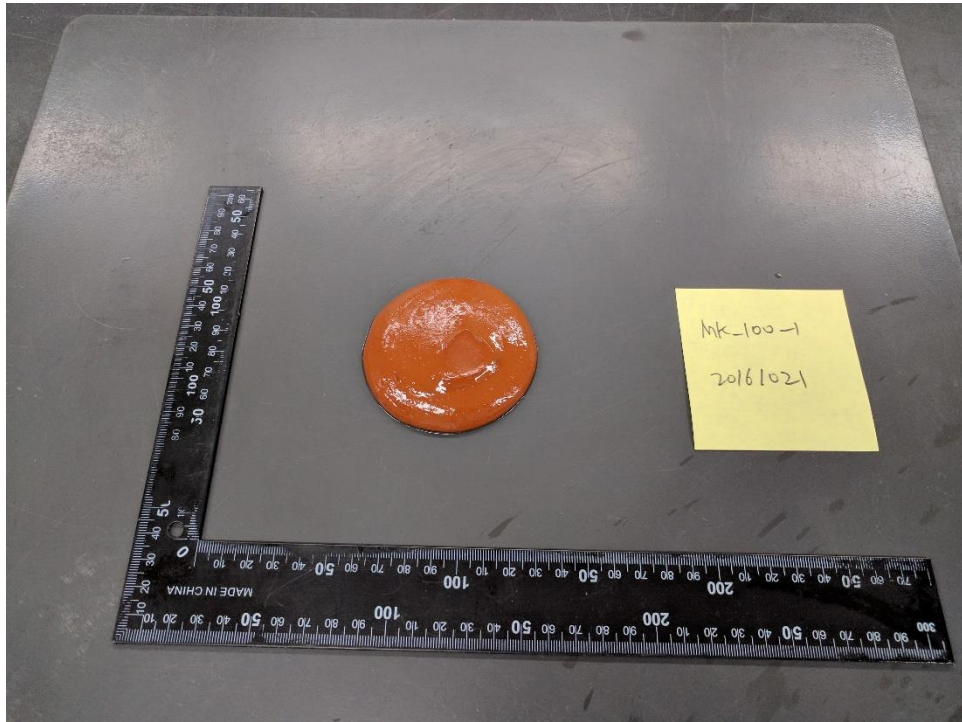


圖 28 以直角尺規量測擴展後的無機聚合膠體平均直徑

### 3. 維卡凝結時間試驗(Vicat setting time test)

維卡凝結時間試驗係以維卡儀(Vicat apparatus,圖 29)測定無機聚合膠體的初凝及終凝時間，測試步驟如下：

1. 配製約300克的試樣，並記錄鋁矽酸鹽原材料加入鹼激發液的時間，此為初始時間。
2. 均勻攪拌後以THINKY攪拌塑膠杯盛裝，並刮平試樣表面。
3. 試樣測試前以所需的條件進行養護。
4. 進行測試時，降下試針位置至其與試樣表面接觸後，旋緊螺絲並記錄此時指針初始位置。
5. 鬆開螺絲使試針下探30秒後，旋緊螺絲並記錄此時指針位置，其與初始位置的差值即為穿透深度。
6. 每5分鐘或所需間隔重複步驟4、5測試，每次測試點需距離前面測試點至少5 mm。

維卡初凝時間(Vicat initial time of setting)為試針穿透深度達 25 mm 所需的時間，維卡終凝時間(Vicat final time of setting)為試針在試樣表面不留下印記所需的時間。



圖 29 維卡儀裝置

#### 4. 抗壓強度試驗(Compressive Strength Test)

脫模後的 MK100-1 及 MK100-2 試體在進行抗壓強度試驗前，需分別以號數 100、600、800 及 1000 的砂紙打磨試體的上下平面，方式為手持試體以大 8 字形在砂紙上打磨(圖 30)，維持打磨後的上下平面的水平，另再以水平儀確認平面達水平狀態。

完成上下平面打磨及水平狀態確認的試體，再行量測其直徑、高度及重量並予以記錄。MK100-1 及 MK100-2 兩合成條件各 4 個試體的量測資料如表 4 及表 5 所示。

試體處理及量測完成後，將其置於抗壓強度試驗機(圖 31;圖 32)進行測試，經由

連線軟體程式操作並讀取記錄各試體可承受之最大荷重，換算為抗壓強度。

MK100-1 及 MK100-2 試體經抗壓強度測試後的破裂斷面型態均為柱狀(圖 33;

圖 34)，試體抗壓強度測試結果如

表 6 及表 7 所示。

經抗壓強度試驗測試後的破碎試體，需以真空包裝機處理妥善保存(圖 35)，避免試體表面氧化，留存之試體碎片可供 SEM 分析之用。

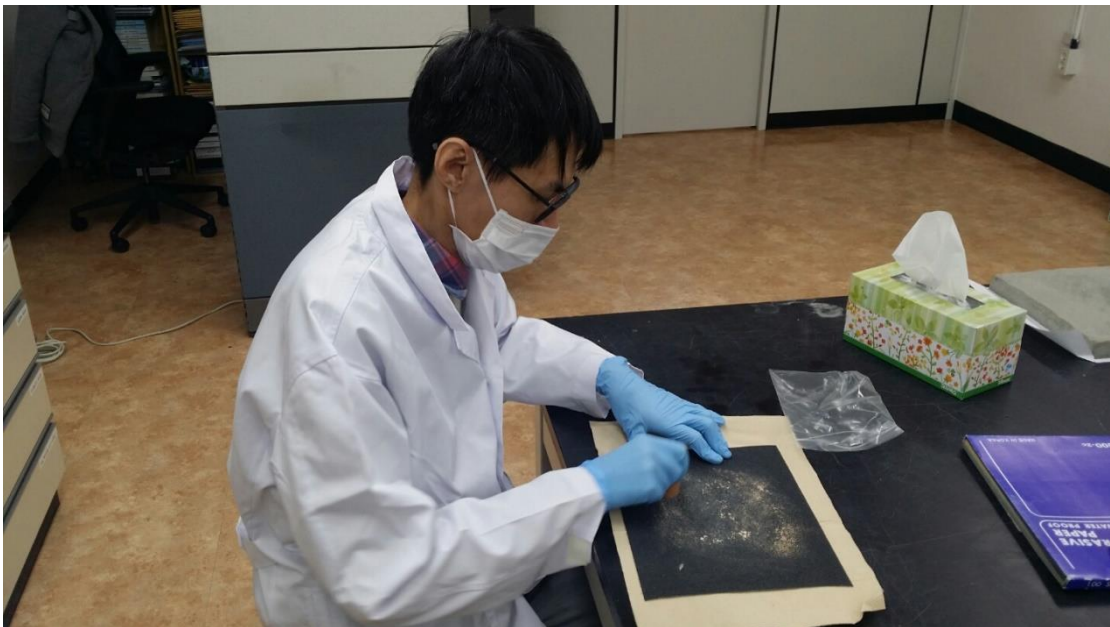


圖 30 以砂紙打磨試體上下平面

表 4 MK100-1試體尺寸及重量量測資料

Sample	2r (mm)	h (mm)	Weight (g)	Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )
1	28.99	60.70	74.67	1.87
2	29.07	60.00	73.13	1.84
3	28.98	60.69	74.91	1.87
4	28.97	60.04	74.67	1.89
avg.	29.00	60.36	74.35	1.87

表 5 MK100-2試體尺寸及重量量測資料

Sample	2r (mm)	h (mm)	Weight (g)	Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )
1	29.02	60.41	72.90	1.83
2	28.95	60.97	72.62	1.81
3	29.13	59.67	70.65	1.78
4	29.09	60.74	73.48	1.82
avg.	29.05	60.45	72.41	1.81



圖 31 抗壓強度試驗機裝置



圖 32 抗壓強度試驗測試



圖 33 MK100-1 抗壓強度測試破碎斷面



圖 34 MK100-2 抗壓強度測試破碎斷面

表 6 MK100-1 抗壓強度試驗結果

Sample	Mpa
1	30.22
2	30.63
3	31.36
4	36.50
Average	32.02
Standard deviation	2.56
95% confidence interval	2.51

表 7 MK100-2 抗壓強度試驗結果

Sample	Mpa
1	25.73
2	23.05
3	28.88
4	31.99
Average	28.87
Standard deviation	3.13
95% confidence interval	3.54





圖 35 真空包裝機處理保存抗壓強度試驗測試後的破碎試體

## 5. 掃描電子顯微鏡(SEM)樣品製備與分析

掃描電子顯微鏡樣品之製備，係先裁剪適當長度之雙面碳膠帶(圖 36)黏貼於樣品載台(圖 37)。揀取適當大小的破裂碎片樣品，以砂紙打磨其底面使其平整後置於載台上(圖 38)，續塗佈銀膠於樣品側面周圍(圖 39;圖 40)，再將樣品放入鍍金機進行鍍金 2 分鐘(圖 41)，取出之樣品表面披覆一薄金屬(圖 42)，至此完成待觀察樣品之製備。

掃描電子顯微鏡樣品之觀察分析使用 JOEL JSM-6380LA 機台裝置(圖 43)，操作前需注入液態氮作為降溫之用(圖 44)。將載台送進載台匣後，即可開啟程式軟體操作分析(圖 45)。經由調整適當的位置、焦距、對比等參數，可以觀察到樣品在不同倍率下清晰的型態結構，MK-100 粉體呈現不規則的不同大小分佈，如圖 46 及圖 47 所示，MK100-1 與 MK100-2 固化體可見孔洞、細小的裂縫等夾雜其中，如圖 48~圖 51 所示。透過輔助的 X 光能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrum, EDS)分析，更可進一步取得樣品組成的元素種類及其比例，

諸如鋁、矽等成分，MK100-1 與 MK100-2 固化體 EDS 分析結果如圖 52 及圖 53 所示。



圖 36 雙面碳膠帶



圖 37 樣品載台

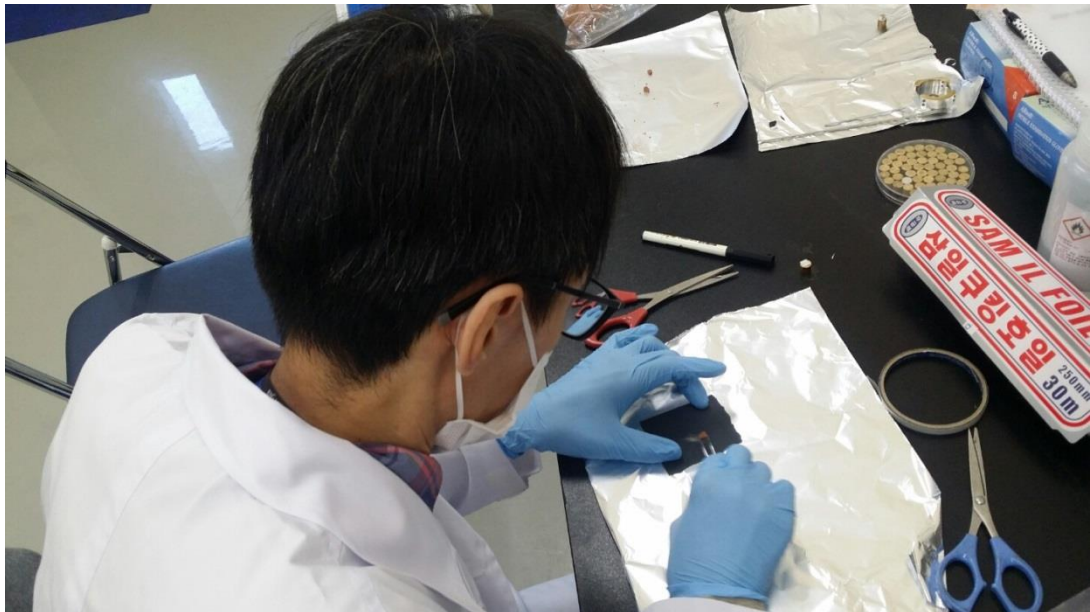


圖 38 以砂紙打磨樣品使底面平整

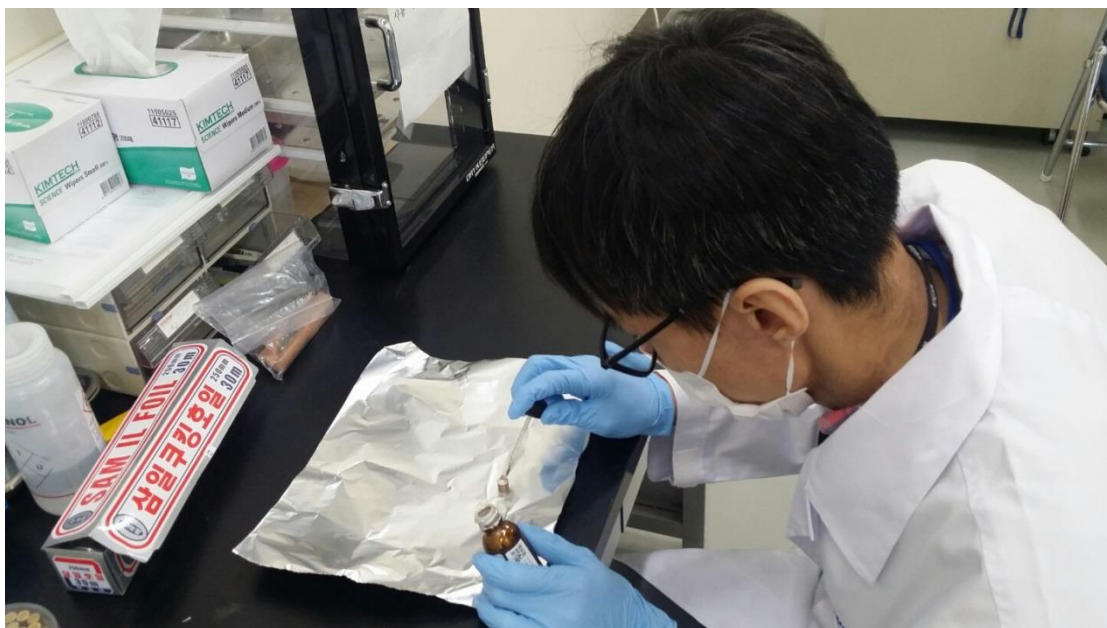


圖 39 塗佈銀膠於樣品側面周邊

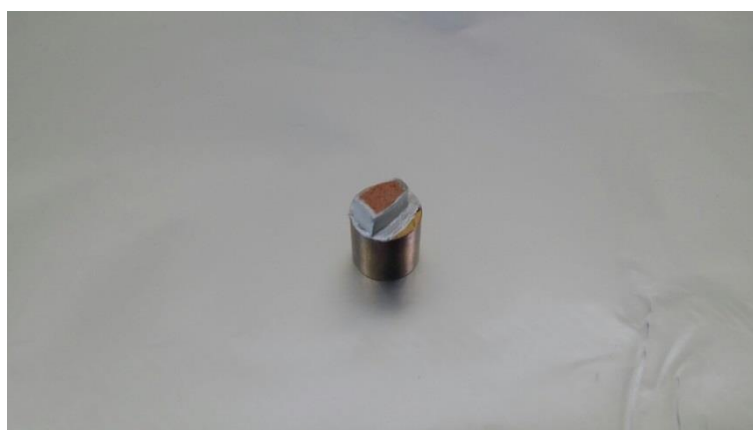


圖 40 完成銀膠塗佈樣品

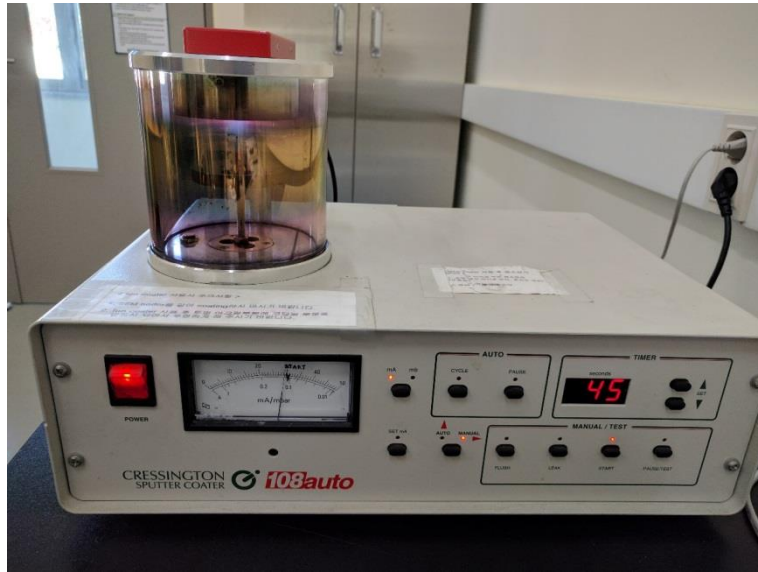


圖 41 鍍金機



圖 42 經鍍金處理之樣品

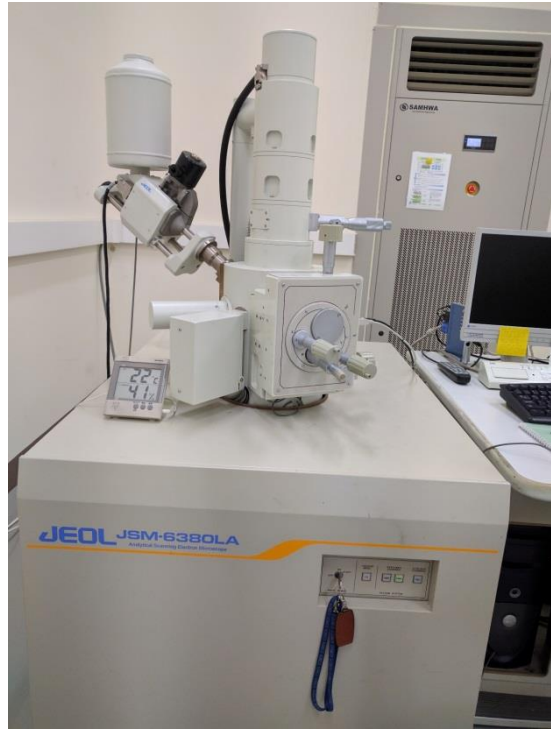


圖 43 JOEL JSM-6380LA掃描電子顯微鏡



圖 44 注入液態氮以為降溫之用

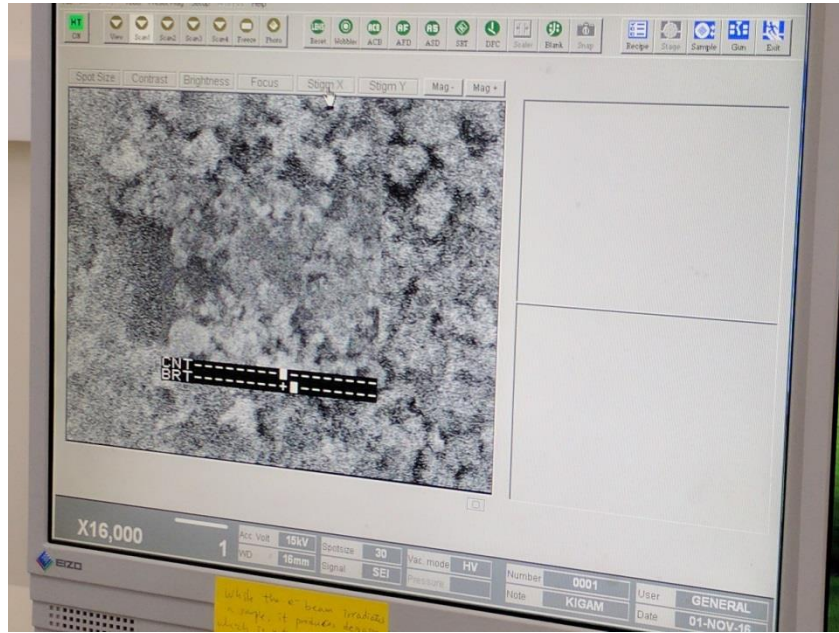


圖 45 掃描電子顯微鏡程式軟體介面

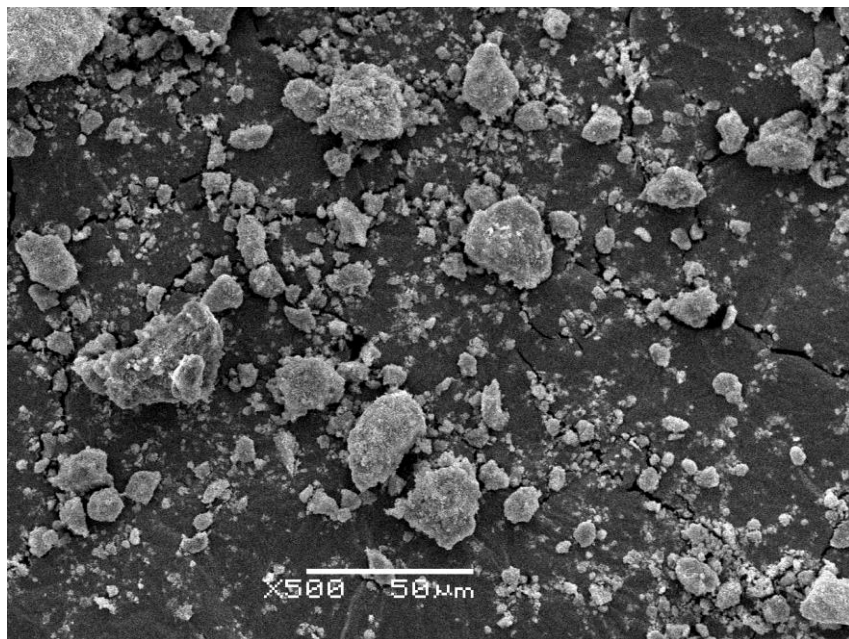


圖 46 500倍率的MK-100粉體SEM圖像

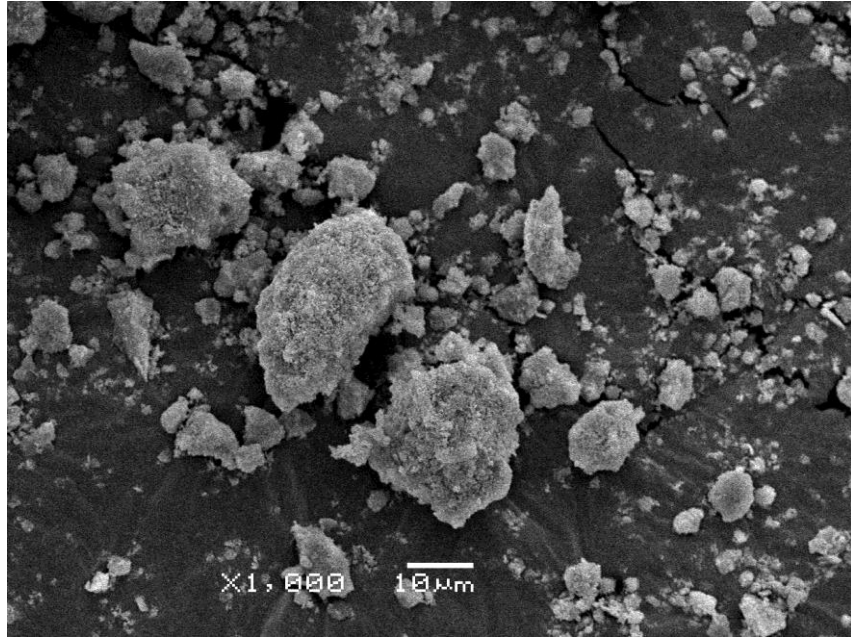


圖 47 1000倍率的MK-100粉體SEM圖像

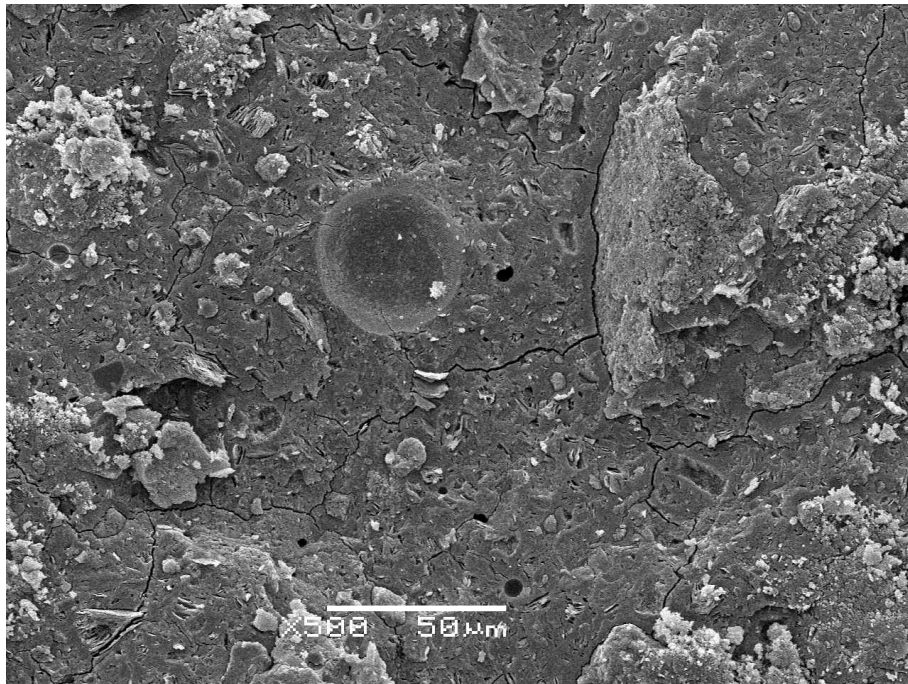


圖 48 500倍率的MK100-1固化體SEM圖像



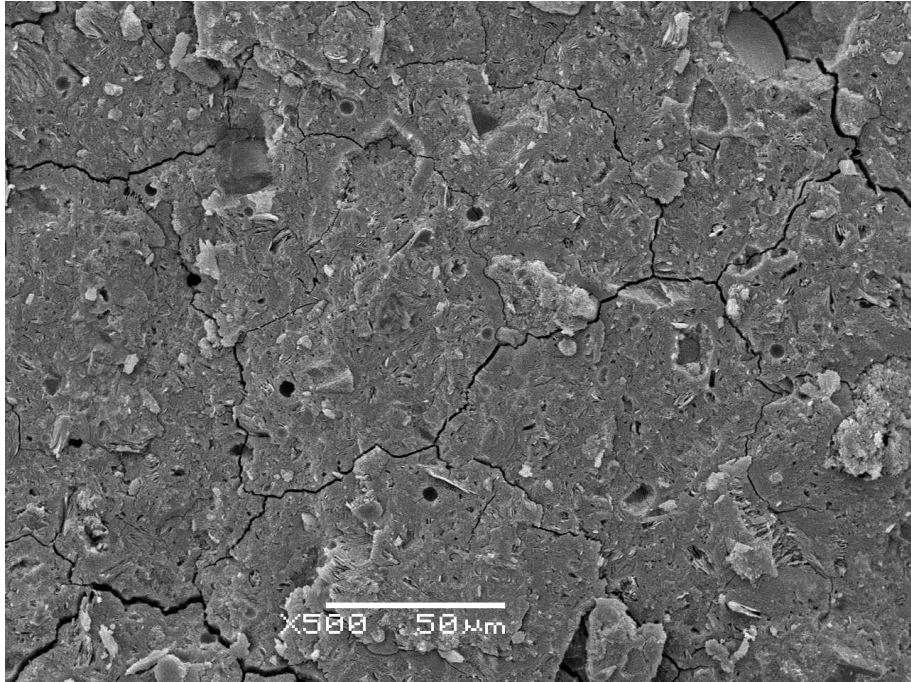


圖 49 1000倍率的MK100-1固化體SEM圖像

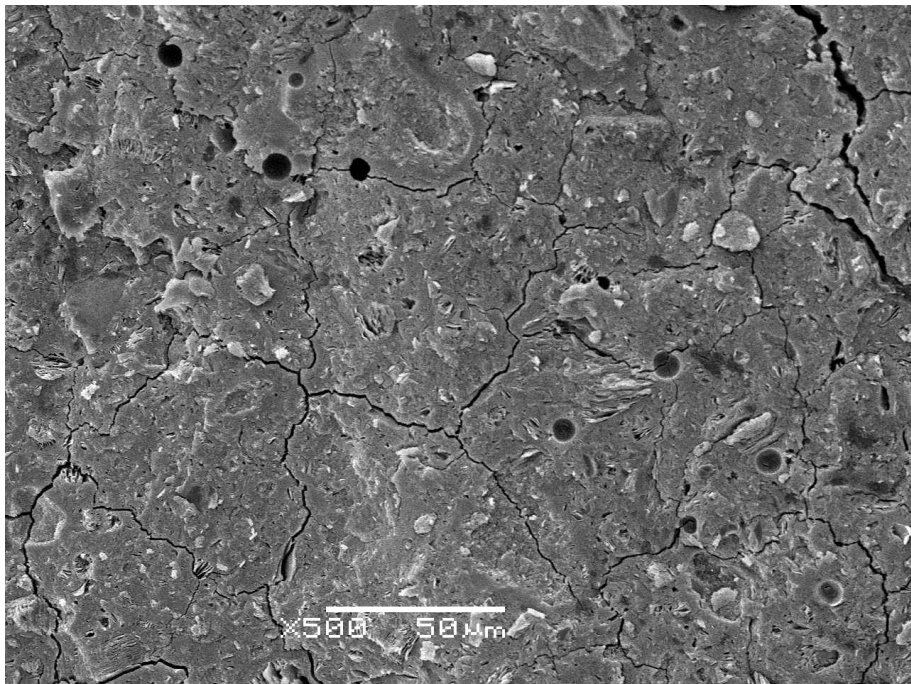


圖 50 500倍率的MK100-2固化體SEM圖像

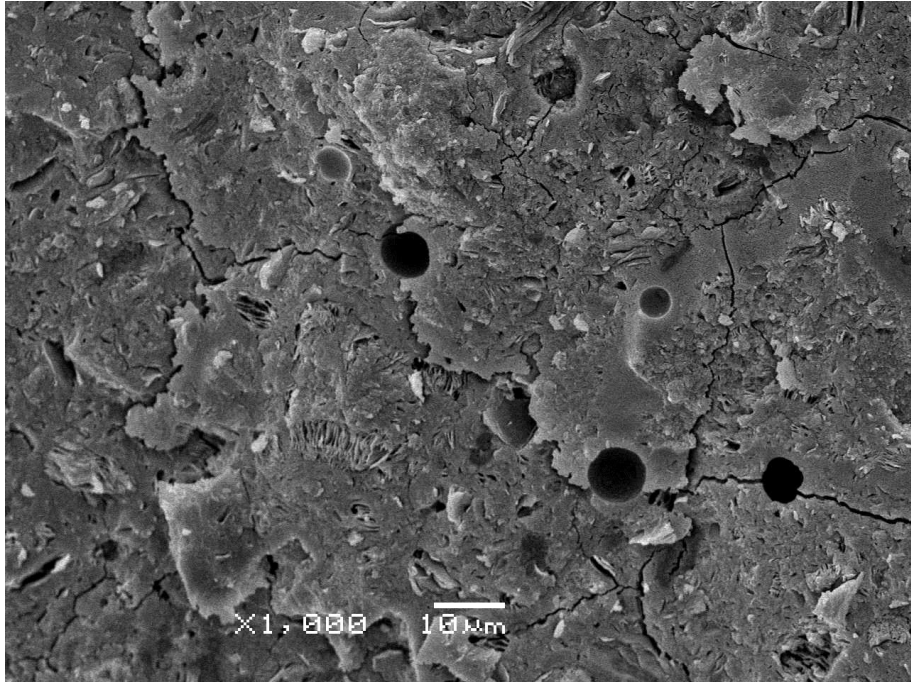
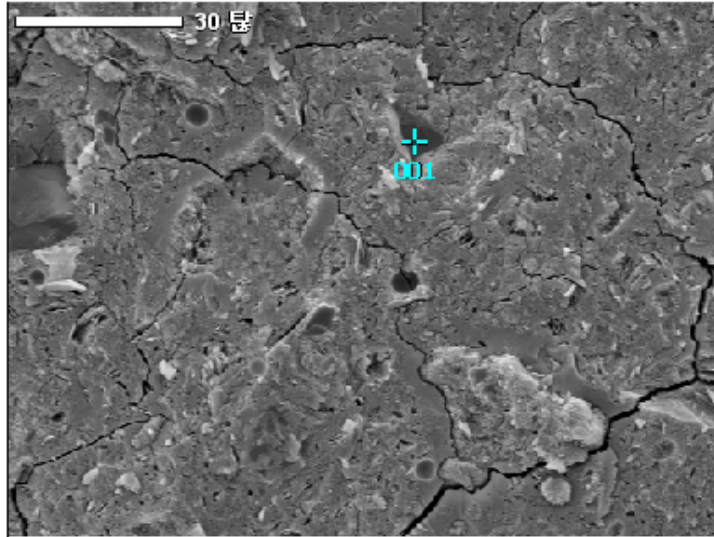


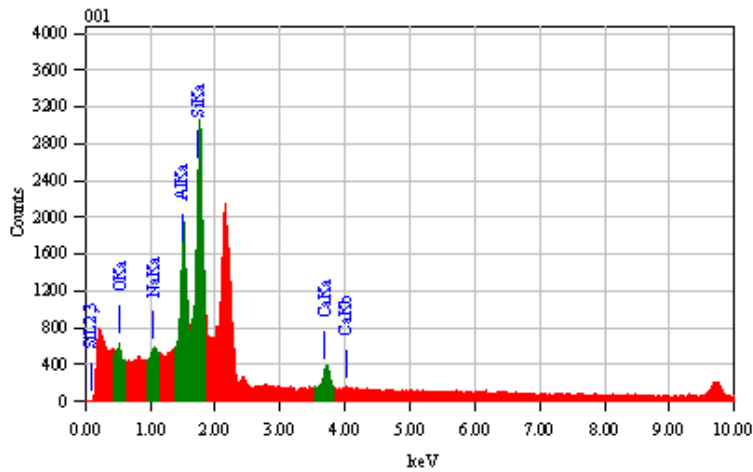
圖 51 1000倍率的MK100-2固化體SEM圖像



```

-----
Title       : IMG1
-----
Instrument   : 6380(LA)
Volt        : 15.00 kV
Mag         : x 1,000
Date        : 2016/11/01
Pixel       : 512 x 384
-----

```



```

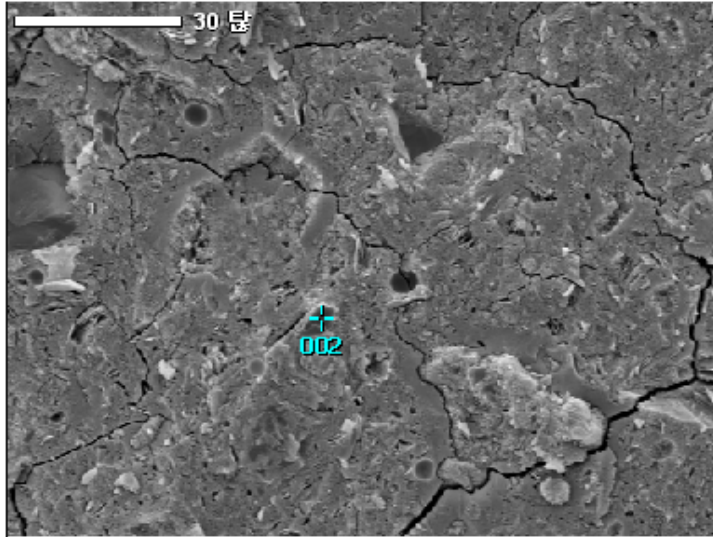
Acquisition Parameter
Instrument   : 6380(LA)
Acc. Voltage : 15.0 kV
Probe Current: 1.00000 nA
PHA mode    : T3
Real Time   : 67.78 sec
Live Time   : 50.00 sec
Dead Time   : 26 %
Counting Rate: 5544 cps
Energy Range : 0 - 20 keV

```

Thin Film Standardless Standard Quantitative Analysis(Oxide)  
 Fitting Coefficient : 0.5555  
 Total Oxide : 24.0

Element	(keV)	mass%	Counts	Error%	At%	Compound	mass%	Cation	K
O		48.47							
Na K	1.041	1.07	790.96	0.44	1.58	Na2O	1.44	0.27	0.9497
Al K	1.486	15.87	11462.76	0.77	19.39	Al2O3	23.99	4.66	0.9754
Si K (Ref.)	1.739	27.27	19209.60	0.98	66.01	SiO2	58.22	7.69	1.0000
Ca K	2.690	7.32	2056.29	1.19	12.42	CaO	10.24	1.45	1.6877
Total		100.00			100.00		100.00	14.16	

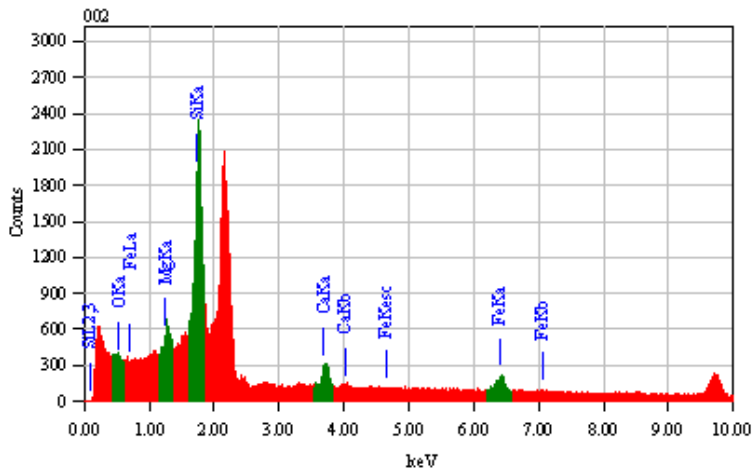
圖 52 MK100-1固化體EDS分析結果



```

-----
Title       : IMG1
-----
Instrument   : 6300(LA)
Volt        : 15.00 kV
Mag         : × 1,000
Date        : 2016/11/01
Pixel       : 512 × 384
-----

```



```

Acquisition Parameter
Instrument   : 6300(LA)
Acc. Voltage : 15.0 kV
Probe Current: 1.00000 nA
PHA mode    : T3
Real Time   : 64.64 sec
Live Time   : 50.00 sec
Dead Time   : 22 s
Counting Rate: 4722 cps
Energy Range : 0 - 20 keV

```

Thin Film Standardless Standard Quantitative Analysis(Oxide)  
 Fitting Coefficient : 0.6801  
 Total Oxide : 24.0

Element	(keV)	mass%	Counts	Error%	At%	Compound	mass%	Cation	K
O		42.51							
Mg K	1.252	2.82	1928.92	0.83	9.37	MgO	6.22	1.39	0.9259
Si K (Ref.)	1.739	29.29	12696.19	1.42	62.21	SiO2	62.66	3.20	1.0000
Ca K	3.690	8.19	2269.90	1.73	12.19	CaO	11.46	1.80	1.6877
Fe K	6.398	15.19	1873.15	3.46	16.23	FeO	19.55	2.40	3.7921
Total		100.00			100.00		100.00	14.80	

圖 53 MK100-2固化體EDS分析結果

## 6. X光繞射(XRD)樣品製備與分析

X光繞射(X-ray Diffraction, XRD)樣品的製備係先分別秤取 3 g 的 BASF 偏高嶺土白色粉末與 0.3333 g 的氟化鈣(CaF<sub>2</sub>) 白色晶體，混合倒入堆疊研磨粒(圖 54)的研磨瓶中(圖 55)，再添加 8-10 ml 的乙醇於瓶中，蓋上瓶蓋後以 McCrone Micronising Mill 研磨機(圖 56)研磨 5 分鐘。經研磨後的液體另行收集於小瓶中

(圖 57)，置於設定攝氏 105 度的烘箱烘乾 24 小時後取出(圖 58)，過篩後即完成 XRD 分析樣品的製備。

XRD 分析使用的儀器為 D8 Advance X-ray diffractometer (Bruker, Germany, 圖 59)，使用的分析軟體是 DIFFRAC<sup>PLUS</sup> TOPAS 4.2 (Bruker, Germany)，BASF 偏高嶺土的 XRD 分析結果如圖 60 所示。



圖 54 用以研磨粉體的研磨粒

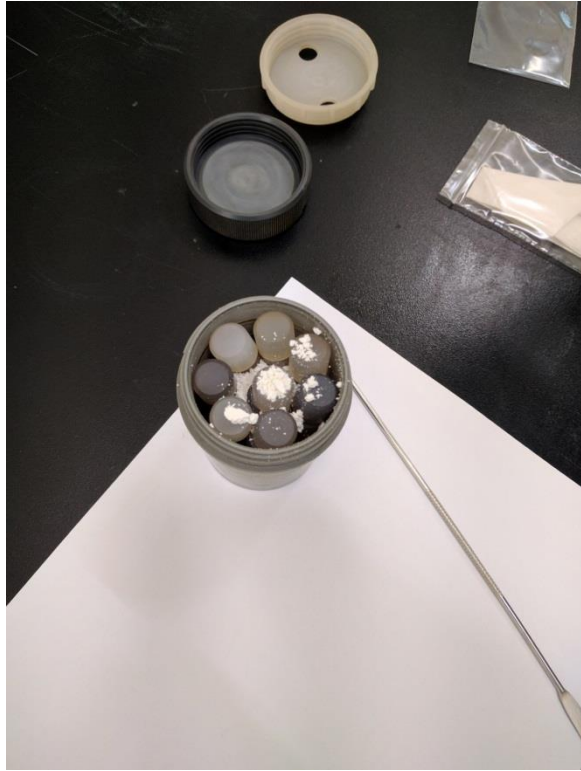


圖 55 添加BASF偏高嶺土粉體與氟化鈣晶體於研磨瓶

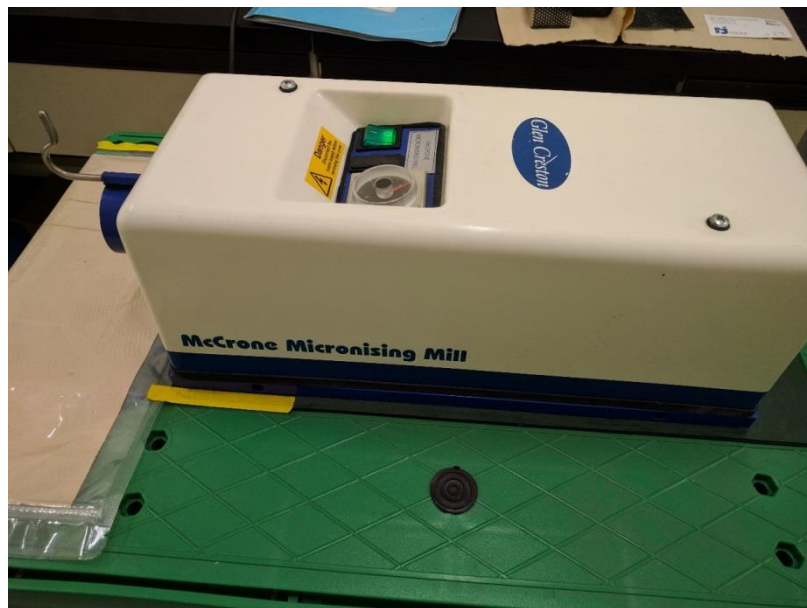


圖 56 McCrone Micronising Mill研磨機裝置



圖 57 研磨後的混合液體收集於小瓶中

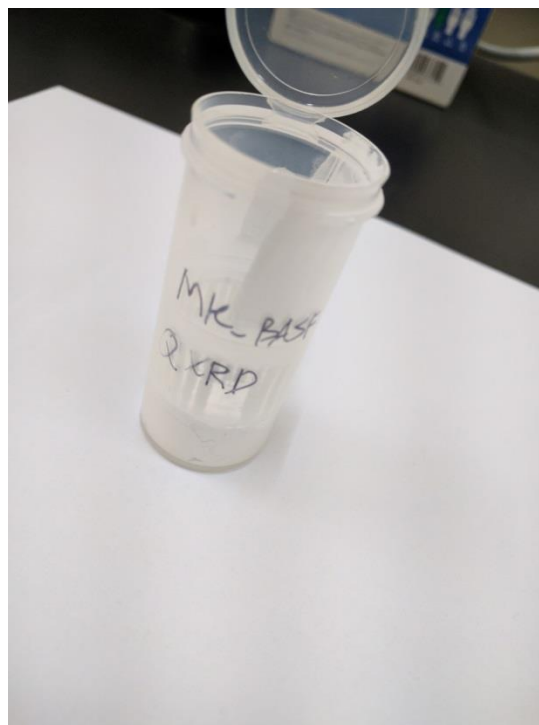


圖 58 經烘箱烘乾24小時後的BASF偏高嶺土樣品



圖 59 XRD分析儀器D8 Advance X-ray diffractometer (Bruker,Germany)

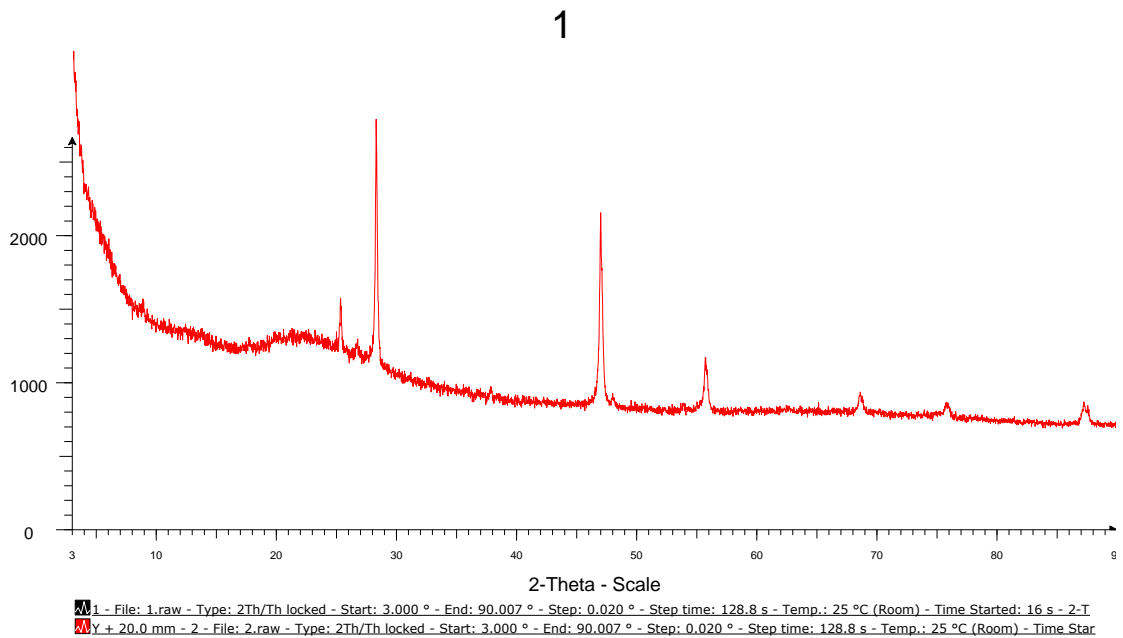


圖 60 BASF偏高嶺土XRD分析結果



## 7. 雷射粒徑分析(Laser Sizing)

MK-100 偏高嶺土的粒徑以 Malvern 公司的 Mastersizer 2000(圖 61)進行分析。首先將 MK-100 偏高嶺土粉體加入去離子水均勻攪拌，以吸管吸取粉體溶液注入懸浮樣品槽中(圖 62)，開啟分析軟體讀取粒徑分析數據(圖 63)，粒徑分析結果  $D_{50}=33.11 \mu\text{m}$ ，粒徑分佈如圖 64 所示。



圖 61 雷射粒徑分析儀Mastersizer 2000

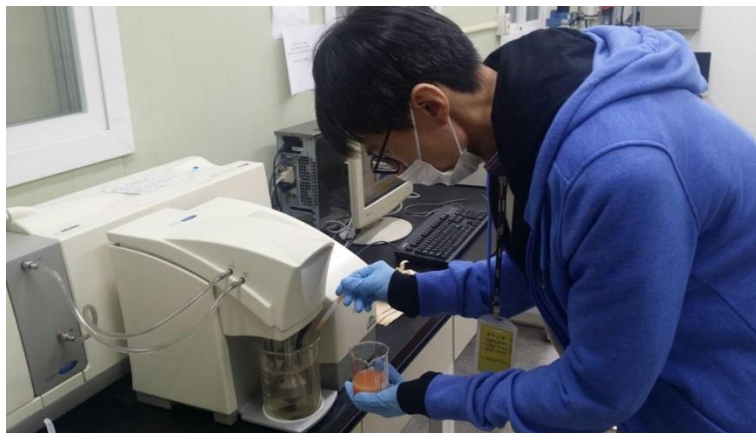


圖 62 粉體溶液注入懸浮樣品槽分析

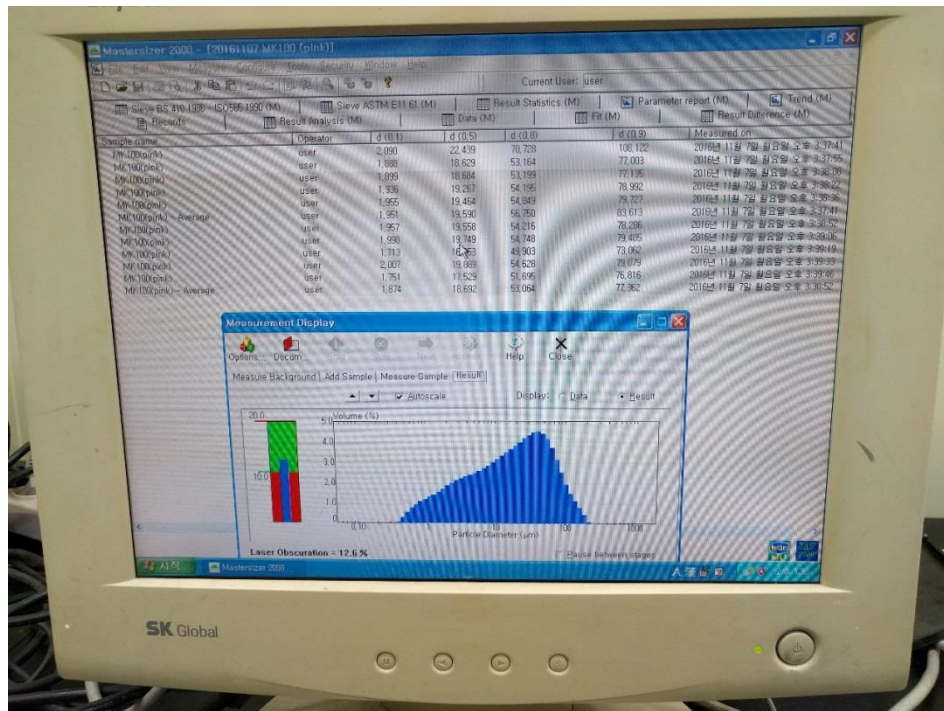


圖 63 粒徑分析軟體介面

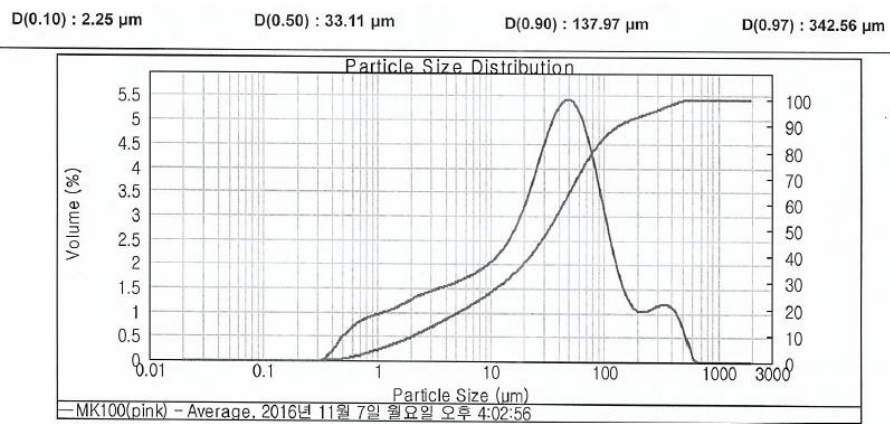


圖 64 偏高嶺土MK-100粉體粒徑分佈

## 8. 偏高嶺土粉體研磨

因 MK-100 偏高嶺土之粒徑分析結果顯示其顆粒過大且分佈範圍過廣，為使其粒徑變小且分佈更為集中，乃將偏高嶺土粉體予以研磨處理。方法為秤取等量的偏高嶺土，倒入佈滿直徑 10 mm 圓形鋼珠(圖 65)的柱狀桶槽內(圖 66)，鎖緊蓋板後，置於研磨機具的兩側(圖 67)，啟動開關使桶槽振動 20 分鐘，以達到研磨的效果。

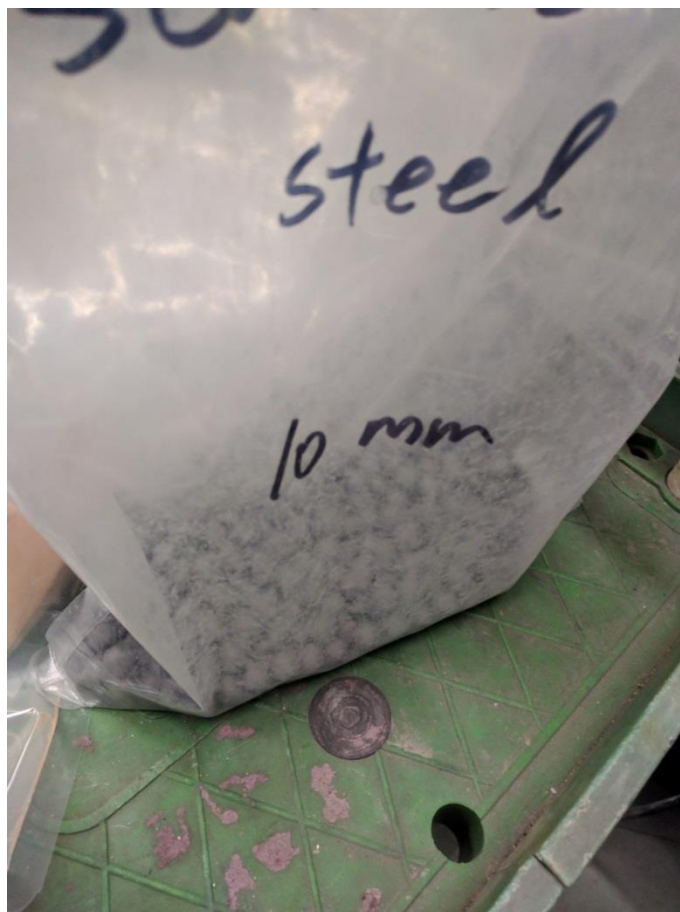


圖 65 用以研磨的直徑10 mm鋼珠



圖 66 盛裝鋼珠的研磨桶槽



圖 67 研磨機具裝置

### 三、心得

韓國地質資源研究院研習期間，實際參與並學習了許多無機聚合固化體分析的技術，經由親身經歷的心得體驗，概述如下：

(一)韓國地質資源研究院學術交流合作的對象不僅多且廣，幾乎遍及全球，國際化的程度非常之高，開放的學術研究環境與氛圍亦相對地培育了富有國際觀的科研人才，進而能有豐沛的研發能量與豐碩的研發成果。

(二)韓國地質資源研究院地處大田，鄰近週邊有眾多的學術研究機構及大學，諸如知名的韓國科學技術院(Korea Advanced Institute of Science and Technology, KAIST)等，形成群聚效應，而韓國地質資源研究院本身即設有地質相關的碩博士學程，由研究人員兼任指導教授，可以授予學位，除有地利之便，兼且人才不虞匱乏，學術資源匯聚，可謂得天獨厚。

(三)國內核電廠陸續將展開除役，放射性廢棄物的固化技術研發刻不容緩，而相關的材料結構分析技術是研發過程中至為重要的一環，實有必要投入人力、資源預作準備因應。

(四)韓國地質資源研究院在科研上資源整合，無論是對外的國際學術合作交流，還是對內的人才培育，都值得我們觀摩學習。

## 四、建議事項

此次赴韓國地質資源研究院研習無機聚合固化體合成及分析技術 45 天期間，除了專業領域的學習之外，併同所思所見之幾點建議如下：

(一) 韓國地質資源研究院以燃煤飛灰等工業廢棄物合成開發諸如人行道地磚、耐火建材(圖 68)等應用研究，兼具減廢與再生利用之效，評估類似的模式技術應用於我國的可行性與總體效益。

(二) 為順利建立 TRR 除役放射性廢棄物固化處理技術，建議加強材料分析技術人才的培育，並整合人力儀器資源，以縮短放射性廢棄物固化處理研發時程。

(三) 以無機聚合材料固化放射性廢棄物的技術研發，建議由成分相對單純的偏高嶺土著手，較能掌握無機聚合材料組成成分對放射性核種的固化機制與影響。

(四) 參考韓國地質資源研究院與澳大利亞 CSIRO 研究機構間，以簽署合作備忘錄的模式，持續落實深化國際學術交流合作。



圖 68 韓國地質資源研究院開發可耐950°C 高溫的無機聚合耐火建材