水熱条件下におけるシリカの固化

山崎伸道・西岡 守・柳沢和道・叶原悟司

(高知大学 理学部附属水熱化学実験所)

(1983年7月25日受付)

Aggregate Formation of Silica under Hydrothermal Conditions

Nakamichi YAMASAKI, Mamoru NISHIOKA, Kazumichi YANAGISAWA and
Satoshi KANAHARA

(Research Laboratory of Hydrothermal Chemistry, Faculty of Science,
Kochi University
2-5-1, Akebono-cho, Kochi-shi 780

[Received July 25, 1983]

Key-words : Hydrothermal hot-pressing, Apparatus for measurement of shrinkages, Lithification, Quartz grain

1. 緒 言

水熱人造岩石中に高レベル廃棄物を封じ込む研究で、ケイ石粉末と白土の混合物に水酸化ナトリウム水溶液を加え水熱条件下でホットプレスを行い、得られた硬化体は高い圧縮強度を示す。これについては、先の日本原子力学会誌で報告した¹⁾。しかし、水熱条件下での硬化過程は明らかにされていない。

また、種々のケイ酸カルシウムに関する研究^{2)~4)}においても、反応後の試料について測定を行うことが普通で反応中の硬化過程についての資料は少ない。硬化過程は、硬化反応中の収縮率の測定によってその概略を知ることができる。しかし、その測定資料はほとんどなく、むしろホットプレスによる焼結中の資料が多い^{5)~7)}。

水熱条件下のホットプレスについては、松岡らが続成作用の実験的研究⁸⁾として無機微粉末の水熱ホットプレスを行い、硬化体の収縮率を測定したが硬化反応中の収縮については測定していない。

そこで著者らは、反応中の試料の収縮量を直接測定できる装置を設計・作製し、ケイ石・白土の混合物の水熱反応中の硬化過程を検討した。

2. 実 験

本実験では、福島県産ケイ石と鹿児島県産白土を用いた。ケイ石は99% α -石英、白土は無定形シリカであった。ケイ石のみ300メッシュ以下の粒度に調整し、ケイ石・白土の配合比を7:3, 1:1, 3:7としてボールミルで5時間混合した。

Fig. 1. Hot-pressing autoclave.
1: Push rod of piston, 2: Gland packing,
3: Piston, 4: Sample, 5: Cylinder

ホットプレス用オートクレーブを図1に示す。試料を直接押し棒によって圧縮でき、押し棒には硬化体からの水の逃げの空間を設けてある。また、加熱はシース型フレキシブルヒーターをオートクレーブ外壁に直接巻きつけて行った。収縮量測定装置の原理図を図2に示す。ワイヤーの先に取り付けた荷重①が滑車②を経てVベルト車③を回し、Vベルト車に固定した角ネジ④が回転する。そして、架台との間にピン⑤を入れることにより、

Fig. 2. Apparatus for measurement of shrinkages during the hydrothermal hot-pressing.

1: Load, 2: Pulley, 3: V-belt wheel, 4: Square thread, 5: Pin, 6: Square thread nut, 7: Push rod, 8: Scale

Vベルト車の回転を角ネジナット⑥が下部方向の動きに換え、オートクレーブ押し棒⑦に一定圧が加わるようになっている。また、反応中の収縮量はワイヤーの伸びによって直接測定できる。ワイヤーのスケール⑧は、押し棒の進入する長さの約130倍であり感度が高い。

ケイ石・白土の混合物20gと水酸化ナトリウム水溶液6N 4.4mlを乳鉢で練り、予備圧400 kg/cm²で60秒間加圧後、120 kg/cm²で圧縮圧力を保ちながら28°C/minで昇温を行い、昇温中の試料の収縮経過を測定した。所定温度に達してから、15分間温度を保持した。得られた硬化体は、100°Cの水で30分間洗浄し、乾燥後、顕微鏡観察・圧縮強度を測定した。

硬化反応中の収縮率は、次式によって求めた。

$$\text{収縮率 (\%)} = 100 \cdot \Delta l / (\Delta l + l)$$

ここで Δl : 押し棒が進入した距離

l : 反応終了後の硬化体の長さ

3. 結果と考察

昇温中における各配合比試料の収縮率変化の一例を図3に示す。各配合比の250°Cでの収縮は、保持時間中に生じたものである。配合比の変化による全収縮率の差は、2~3%と大きくなかった。硬化反応中の収縮は100°C以下では見られず、ケイ石・白土1:1と3:7は105°C、7:3は120°Cで最初の収縮が生じた。昇温中の収縮は、図に示すように連続的ではなく不連続に数回生じた。例えば、ケイ石・白土7:3は、120°Cで2%、140°Cで6%、150°Cで10%、195°Cで14%、250°Cで17%となった。これらの収縮は、全収縮率の半分以上を占める100~150°Cでの収縮、次に180~200°C、230~250°Cと大きく3段階に分かれていることが分かった。

これらの収縮過程を考察するために各段階での硬化体

Fig. 3. Relation between shrinkage ratio and temperature during the hydrothermal hot-pressing.

△: Silica stone/siliceous sinter=7/3,
○: Silica stone/siliceous sinter=1/1,
□: Silica stone/siliceous sinter=3/7

Fig. 4. Compressive strength of the hydrothermally hardened bodies.

△: Silica stone/siliceous sinter=7/3,
○: Silica stone/siliceous sinter=1/1,
□: Silica stone/siliceous sinter=3/7

をそれぞれ作製し、硬化体の圧縮強度測定・金属顕微鏡観察を行った。

各試料の圧縮強度と温度の関係を図4に示す。圧縮強度は、第2段階の収縮後の200°Cまでは徐々に増加するが第3段階の収縮後の250°Cでは急激に増加し最高強度を示した。このことから200°Cまでは収縮率は大きい、これらの収縮が硬化体の圧縮強度に与える影響は少ない。したがって、200°Cまでの収縮と200°C以上での収縮は異なった硬化過程によるものであると考えられる。

処理温度300°Cで圧縮強度が減少している理由は、硬化反応が溶解・析出型によると考えれば、溶解が進み過ぎて析出を起こさないためと考えられる。

硬化体の顕微鏡写真を図5に示す。高温ほど石英粒子の成長が見られる。これは、大粒が小粒を食うことによると考えられ、この硬化反応が溶解・析出型であることを裏付けている。250°Cでは、石英粒子間の結合が観察

Fig. 5. Microstructure of the hardened bodies. Silica stone/siliceous sinter=1/1
(A) 160°C, (B) 200°C, (C) 250°C, Bar=20 μ m

され、最大強度がこの石英粒子間の結合によることが推察される。

これらのことから、全収縮率の半分以上の収縮が生じる 100°~150°C では石英粒子にはほとんど影響なく、白土の溶解・結合による収縮が主であり、180°~200°C での収縮は白土による石英粒子間の結合による収縮、230°~250°C での収縮は、石英粒子のからみ合いによる収縮であると思われる。

文 献

- 1) 山崎伸道, 柳沢和道, 西岡 守, 叶原悟司, 日本原子学会誌に投稿中.
- 2) T. Mitsuda, *Miner. Journ.*, 6, 147-58 (1970).
- 3) 鈴木一孝, 浦川忠彦, 伊藤祐敏, 窯協, 82, 574-82 (1974).
- 4) 久保和彦, 御厨秀俊, 山口悟郎, 窯協, 83, 599-603 (1975).
- 5) A. Tsuge, H. Inoue and K. Komeya, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 82, 587-96 (1974).
- 6) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 窯協, 88, 161-68 (1980).
- 7) E. I. Neproshin, T. A. Ostrouskaya et al., *Sov. Powder Met. Metal. Ceram.*, 13, 210-12 (1974).
- 8) 松岡 清他, 水熱化学実験所報告, 3, 8-11 (1979).