

特別研究

1 金属セラミックス複合材料製造技術の開発研究

(1) 人工大理石の製造研究

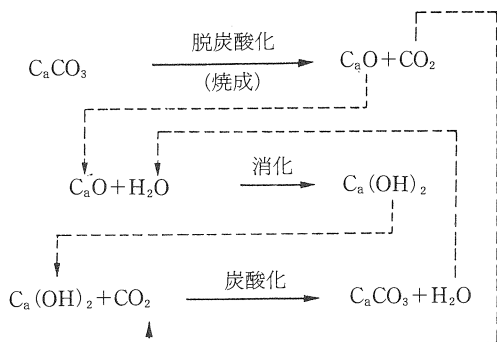
化学部 戸高章元

1 まえがき

大分県の石灰石の産出量は年間3,100万トン(平成2年度)である。これは全国生産量の約17%に当たり全国一の生産量である。

用途は主としてセメント・鉄鋼・コンクリート用骨材等に多量に使用されており付加価値が低い。この貴重な資源を有効に利用するためには、高付加価値製品の開発が必要である。

また、石灰石を焼成して消石灰を製造する場合、多量の炭酸ガスを廃ガスとして大気中に放出する。これを有効に利用することにより、地球の温暖化防止にも役立つ。



消石灰は、水分の存在のもとで炭酸ガスと反応し炭酸カルシウムを生成する。そこで石灰焼成時の廃ガスを用いて炭酸化反応を行うことにより、人工大理石の製造が考えられる。石灰企業がこれを行うことによってクローズドシステムがとれる。すなわち、廃ガスの有効利用ができるばかりか、消費が伸び悩んでいる消石灰の需要拡大にもなる。

2 人工大理石の製造方法

消石灰と未利用粉体及び無機質着色剤を混合し、少量の水を加え更に混合する。これを金型に詰め加飾用の無機質着色剤を添加し加圧成型する。成型物を脱型し密閉した反応槽に入れ、炭酸ガスを導入し炭酸化反応を行わせる。一定時間経過後に成型物を取り出し、研磨してシリコンオイルを含浸させる。

強度測定用試料は12×2×2cmの成型体で行い着色剤は加えず炭酸化を行って、105°Cで十分に乾燥させて強度を測定した。

3 実験方法

3-1 原料：消石灰・炭酸ガス(工業用100%)
蛇紋岩・石灰石・珪石・かんらん岩・エメリー(鋼

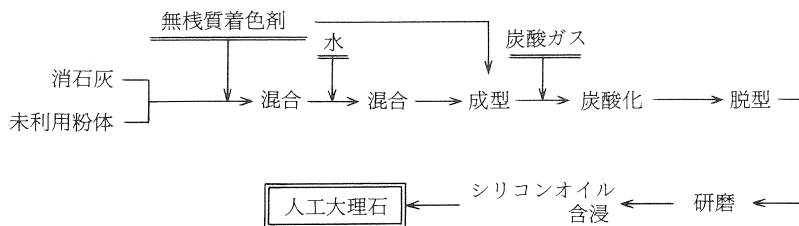


図1 人工大理石の製造工程

玉)等の粉碎物(いずれも0.3mm以下)

3-2 着色剤:各種酸化鉄・酸化コバルト

3-3 試料作成用金型 2×12cm

3-4 消石灰粉末に前記の蛇紋岩・石灰石等の粉末を各割合毎に混合し、水分を4~10%(外割)加えてよく混合して金型に詰め100~1000kgf/cm²でプレス成型した。成型物を金型より取り出し、重量測定後ただちに、炭酸ガスを通した反応槽に入れ6~24時間反応させて、乾燥し実験用試料とした。

JIS R-5201(セメントの物理試験)の方法により圧縮強度を測定した。

反応率、即ち炭酸化率の測定は反応前の消石灰量をあらかじめ測定しておき、反応によって増加した重量から計算した。

$$\text{炭酸化率}(\%) = \frac{\text{炭酸化反応による重量増加}(\text{g})}{0.351 \times \text{採取石灰量}(\text{g})} \times 100$$

$$\text{ここに } 0.351 = \frac{\text{CaCO}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2}{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{26}{74}$$

4 実験及び考察

4-1 図2は消石灰30:石灰石粉70、消石灰50:石灰石粉50、消石灰30:石灰石70の割合で配合した場合の消石灰配合率と圧縮強度-成型圧力の関係を示したものである。

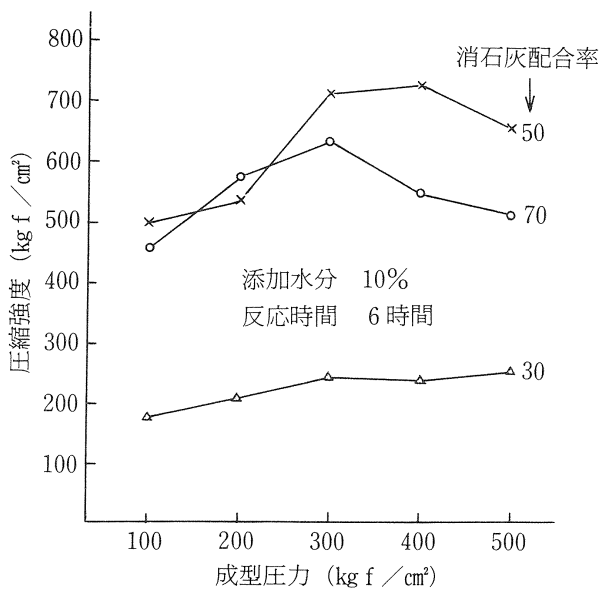


図2 消石灰配合率と圧縮強さ-成型圧力の関係

これによると、圧縮強度は350kgf/cm²程度が最も強度が高くなっていることがわかる。消石灰配合量は50%添加したものが全体に強度が高く出ている。

消石灰配合率30%では、強度が低くなっているがこの原因として①接着材としての消石灰量が少なく十分な強度が得られない。②添加水分が多すぎて反応が進行しにくい。③反応時間が短い等の要因が考えられる。

4-2 図3は成型圧力200kgf/cm²で反応時間毎の強度と炭酸化率を調べたものである。この結果、反応時間が長くなる程反応が進行し、圧縮強度も直線的に伸びている。一方、反応時間は初期において炭酸化が急速に行なわれ、反応時間が12時間以上になると進行が遅くなっている。このことは反応が試料表面と消石灰粒子表面から進行し、長時間反応を進めても炭酸ガスが試料内部や消石灰粒子の内部へ浸入が困難になってくるものと考えられる。

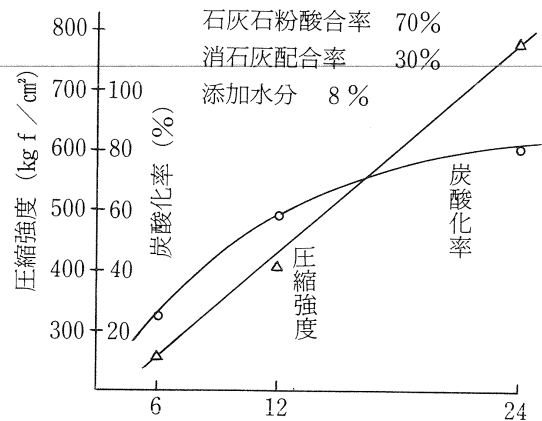


図3 反応時間と圧縮強度-炭酸化率の関係

4-3 添加水分と圧縮強度-炭酸化率の関係を図4に示す。圧縮強度は添加水分6~8%が最もよく、炭酸化率は添加水分が多くなる程小さくなっている。

この原因として、水分が多くなると試料中の空隙が水分によって満され、炭酸ガスの浸入が困難になってくるものと考えられる。

従って添加水分と成型圧力とは密接な関係があると考えられる。

4-4 反応時間24時間、添加水分7%、消石灰配合率50%の条件で各種粉体と成型圧力-強度の関係を図5に示す。図2で示したように成型圧力500kgf

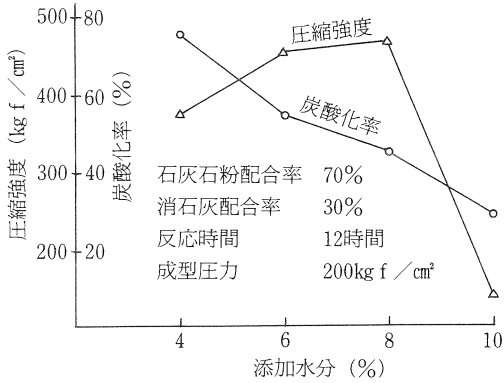


図4 添加水分と圧縮強度-炭酸化率の関係

／cm²では圧縮強度が下る傾向がみられたので、成型圧力は、500kg f / cm²と1000kg / cm²で比較した。

この結果、成型圧力500kg f / cm²の方がいずれも強度が高くなっている。この原因として、①あまり高圧で成型すると成型体が緻密になり、炭酸ガスの内部への進入が困難となり、反応の進行が遅くなる。②成型体が緻密になると、消石灰から炭酸カルシウムに変化する場合に体積が膨張するので亀裂や内部歪を生じ、強度が低下することが考えられる。

試験片の破断面にフェノールフタレイン溶液で着色すると試料の外部は着色せず、内部が赤色に着色するのが観察された。このことは試料内部まで反応が進行してないことを示し、反応時間が24時間では十分に炭酸化反応が行えないことがわかる。

したがって各種粉体による強度の比較は充分な結果が得られなかった。

5 人工大理石の試作

以上の実験結果から、消石灰配合率50%で成型圧力300kg f / cm²、添加水分7%、反応時間は24時間程度が最もよい製造条件と考えられるので、この条件で着色剤を加え加飾し、10×10×1 cm²のタイル状の人工大理石を試作した。

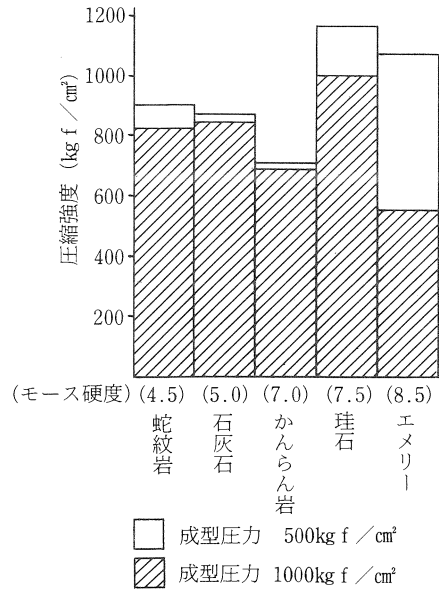


図5 各種粉体と成型圧力-圧縮強度の関係

これを研磨しシリコンオイルを含浸させたとくろ大理石模様と光沢を有する人工大理石が得られた。

6 結果

- (1) 消石灰と未利用粉体の割合は1：1の配合で最も強度がでる。
- (2) 成型圧力を高くすると強度も高くなるが、あまり高圧で成型すると逆に強度は低下の傾向を示す。
- (3) 添加水分が多くなると、炭酸ガスが内部へ入りにくくなり、反応が進行せず強度が出ない。
- (4) 試作した硬化体を研磨することにより光沢が得られる。
- (5) 金属酸化物の添加により種々の色着が可能である。
- (6) 製造の最適条件は、消石灰と未利用粉体との比率が1：1で、成型圧力は約300kg f / cm²、添加水分7%程度で反応時間は長い程強度がでる。