

琉球石灰岩の有効利用

窯業室 花城可英

まえがき

琉球列島の島々は、四方をサンゴ礁の海に囲まれ、海岸はさんご・有孔虫を起源とする白い砂に覆われている。そして資源に乏しいなかで石灰岩は比較的多量に賦存する。

沖縄島に産する石灰岩は、古生代の結晶質石灰岩と第四紀の琉球石灰岩に大別される。このうち古生代の結晶質石灰岩は「本部石灰岩」と「今帰仁石灰岩」に大別され、琉球石灰岩は層層的に「那覇石灰岩」「読谷石灰岩」「牧港石灰岩」に分類される。

これら石灰岩の利用状況は、本部石灰岩がセメント原料として工業的に利用されているだけであり、沖縄島中・南部に多量に賦存する琉球石灰岩は路盤材、骨材、石材等に使用され、工業的には利用されていない。

そこで工業的に未利用の琉球石灰岩の有効利用を図るため、I、炭酸カルシウムの焼結 II、オートクレーブ養生によるケイ酸カルシウム硬化体の製造についての研究を行なったので報告する。

I 炭酸カルシウムの焼結について

一般に粉体の焼結においては、粒子が小さいほど焼結のための駆動力が大きく、焼結はより低温で始まる。また粒子が小さければ、ポアーが小さくなり、ポアーを除去しやすい。しかし単に石灰岩を粉砕しただけでは、ミクロンオーダー以下の粒子を得るのは困難である。そこで今回は、石灰岩を仮焼後消石灰とし、これを炭酸化することによりコロイド状炭酸カルシウム（平均粒径 $0.04\mu\text{m}$ を有するカルサイト型の立方晶炭酸カルシウム）を合成し、焼結を試みた。

1. 実験方法

1.1 コロイド状炭酸カルシウムの合成

トラバーチン、粟石の二種類の琉球石灰岩及び市販の炭酸カルシウム（1級試薬）を 1000°C において7時間仮焼し生石灰を得た。この生石灰 100g に水 2ℓ を加え室温下で2時間攪拌し水を行なった後、 15°C の恒温水槽内に移し 600r.p.m で攪拌しながら炭酸ガスを毎分 1ℓ 流し、コロイド状炭酸カルシウム（T：トラバーチン原料、A：粟石原料、S：試薬原料）を合成した。

1.2 焼結

焼結にはシリコニット電気炉（シリコニット高熱工業社製EDSPSH-27S、最大電力 3.5Kw 、常用 1500°C ）及びプログラム調整器（千野製作所製NP-163B、電流出力式）を使用した。

試料は径 2cm の金型を使用し、圧力 2t で一軸加圧を行ない成型した。これを電気炉中で炭酸ガスを毎分 0.4ℓ 流しながら $600^{\circ}\text{C}\sim 850^{\circ}\text{C}$ において2時間保持し焼結を行なった。

2. 結果及び考察

焼成温度によるかさ密度の変化を図1に示す。またT（トラバーチンより得たコロイド状炭酸カルシウム）、A（粟石より得たコロイド状炭酸カルシウム）の 750°C 及び 850°C 焼成体、S（試薬

より得たコロイド状炭酸カルシウム)の600℃及び750℃の焼成体の電子顕微鏡(SEM)写真を写真1~写真6に示す。

T及びAは天然石を原料としているため若干不純物を含んでいると思われる。このため、T及びAとも焼結体はうすい黄土色を呈している。図1のかさ密度の変化からTは800℃、Aは850℃において急速に焼結が進んでいることがわかる。一方電子顕微鏡写真をみると750℃では隣接粒子が接合した状態である。

図1からSは600℃以上はかさ密度の変化はみられない。電子顕微鏡で見ると700℃以上は単に粒成長が進んでいるだけである。写真6のSの750℃焼成体はポアーが数多く見られ、炭酸カルシウムが一部分解していることも考えられる。

焼結時に結晶粒子が大きくなりすぎるとカルサイトの結晶軸方向の熱膨張率が違うため、非常にもろくなる。このため、今回はSに $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaH_2PO_4 、 Na_2SiO_3 を2%添加し粒成長の抑制を試みた。そのときのかさ密度の変化を図2に示す。

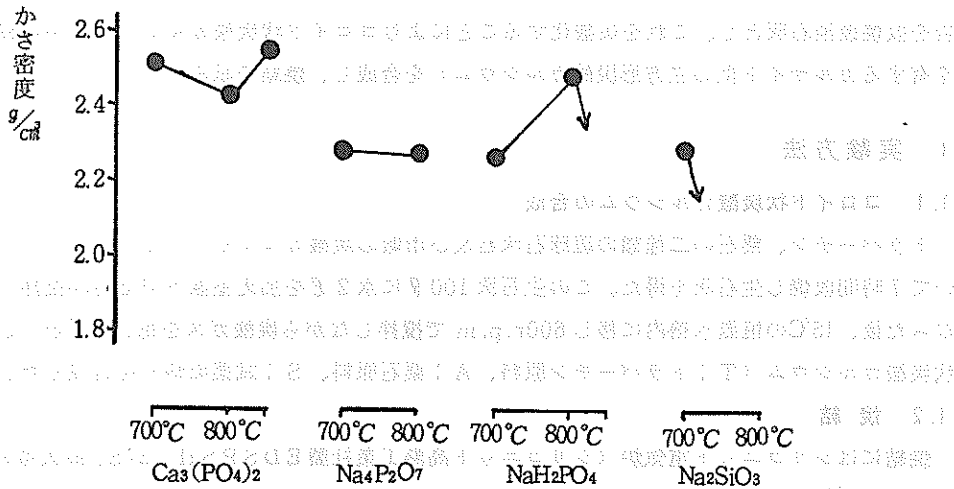


図2 試薬添加によるかさ密度の変化

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を添加した場合、粒成長を抑えることができ、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を添加し850℃で焼成したとき透光性があり、最も大きなかさ密度を持つ焼結体を得ることができた。 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を添加した場合、かさ密度も低下し粒成長も抑えられなかった。 NaH_2PO_4 添加では850℃、 Na_2SiO_3 添加では800℃においてそれぞれ膨化する傾向を示す。

写真7、写真8はS及びTに $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を2%添加して得た850℃焼結体の電子顕微鏡写真で

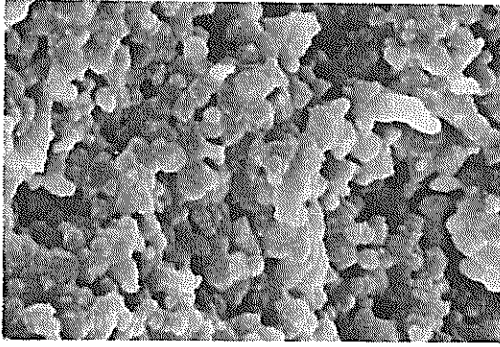


写真1 Tの750°C焼成体

1 μm

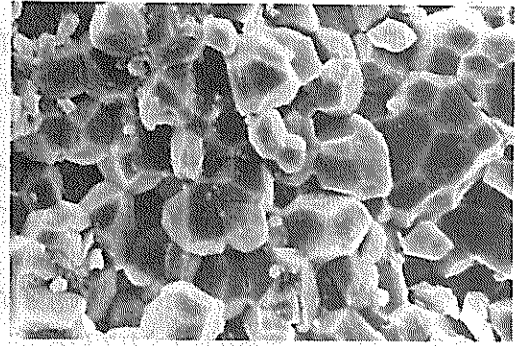


写真2 Tの850°C焼成体

5 μm

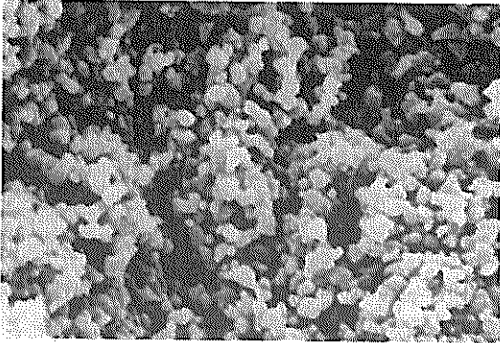


写真3 Aの750°C焼成体

1 μm

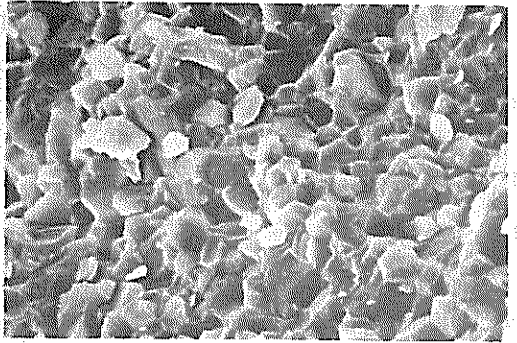


写真4 Aの850°C焼成体

5 μm

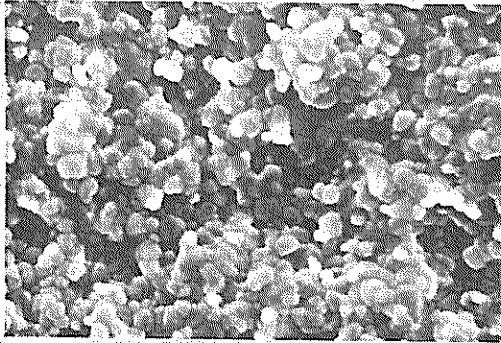


写真5 Sの600°C焼成体

1 μm

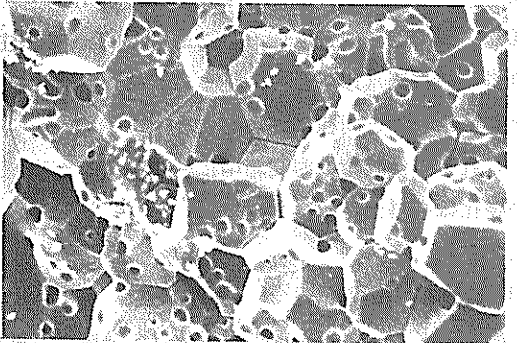


写真6 Sの750°C焼成体

10 μm

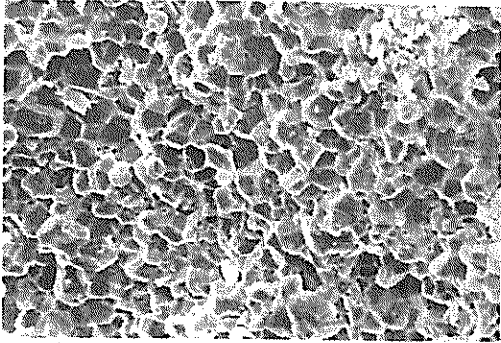


写真7 SのCa₃(PO₄)₂添加焼成体
(850°C)

10 μm

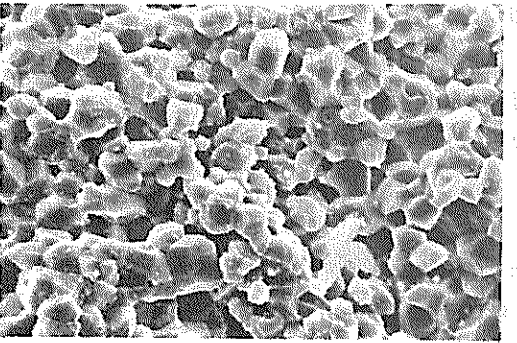


写真8 TのCa₃(PO₄)₂添加焼成体
(850°C)

5 μm

ある。

Sに $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を添加した場合、粒成長が顕著に抑えられているのがわかる。Tにおいても若干粒成長が抑えられ、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の添加効果がわかる。

II オートクレーブ養生によるケイ酸カルシウム硬化体の製造について

生石灰あるいは消石灰と石英などを原料としてオートクレーブ養生により製造されるケイ酸カルシウム系建材は、

- 1) 完全な不燃性を有し、耐熱性にすぐれ有毒ガスの発生がない。
- 2) 熱伝導率が小さく断熱性にすぐれている。
- 3) 軽量で加工性、施工性にすぐれている。

等の長所を持ち、ビルの内装材、鉄骨の被覆材などに広く使用されている。

今回は、市販の消石灰、トラバーチンより得た消石灰と石垣島に産する大原ケイ砂を使用してケイ酸カルシウム硬化体の製造を試みた。

1. 実験方法

1.1 試料

大原ケイ砂はポットミルで粉碎し、ブレーン比表面積を $3,280 \text{ cm}^2/\text{g}$ としたものを使用した。消石灰は市販の消石灰及びトラバーチンを 1000°C で7時間仮焼後、消化して得た消石灰を使用した。

市販消石灰(以下II-aとする)の場合、消石灰とケイ砂の配合割合を%モル比($\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ 以下同じ)0.1~1.0の範囲で配合し、水/粉比が20%になるように水を加え混練した。それを成形圧力 $50 \text{ kg}/\text{cm}^2$ で加圧成形し、 $\phi 19.3 \text{ mm} \times 19.3 \text{ mm}$ の円柱状供試体を各々3個づつ作った。トラバーチンより得た消石灰(以下II-bとする)については、%モル比0.4~1.0の範囲において水/粉比を15%としてII-aと同様に成形した。

これらの供試体は湿潤箱中に一夜静置した後、 180°C において6時間オートクレーブ養生を行ない硬化体を得た。

1.2 測定

(1) 吸水率、かさ比重

オートクレーブ養生後の供試体は十分吸水させ飽水重量を測定した。その後 60°C で恒量になるまで乾燥し、乾燥重量・径・高さを測定し、吸水率・かさ比重を求めた。

(2) ロックウェルかたさ

II-a供試体1個につき3点においてロックウェルかたさを測定した。測定は $\frac{1}{2}$ "鋼球を使用し、荷重を60kg加えCスケールで目盛りを読みとった。また荷重を加えたときの最大侵入深さ(h)を次式によりスケールから換算し求めた。

$$h \text{ (mm)} = \frac{100 - \text{HR}'}{500} \quad \text{HR}' : \text{荷重時のCスケールの読み}$$

(3) 圧縮強度

材料試験機を使用し、加圧速度を $5 \text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ として圧縮強度を測定した。

圧縮強度測定後のII-aの供試体は粉碎して以下の測定に供した。

(4) X線回折

理学電機社製のRADを使用し、粉末法で行なった。

測定条件 Cu-K α 線 (Cモノクロメーター使用)

印加電圧電流 30kw-30mA

STEP WIDTH 0.02 DEG PRESET TIME 1.0sec

SLIT DS/SS 1° RS 0.6 mm

(5) 熱分析

理学電機社製のTG-DTA装置 (Pt-PrPh熱電対) を使用し、以下の測定条件で行なった。

試料採取量 20mg

基準試料 α -Al₂O₃

TG Range 10mg

DTA Range 50 \pm μ V

Program Rate 10 $^{\circ}$ C/min

Chart Spced 2.5 mm/min

2. 結果及び考察

2.1 吸水率、かさ比重

%モル比によるかさ比重の変化を図3に、吸水率の変化を図4に示す。

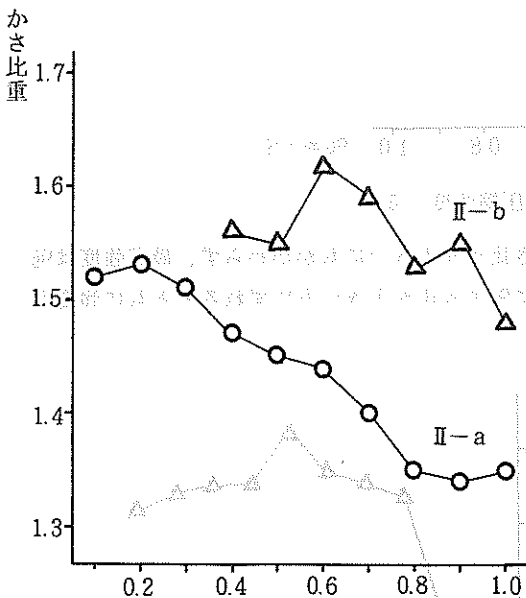


図3 %モル比によるかさ密度の変化

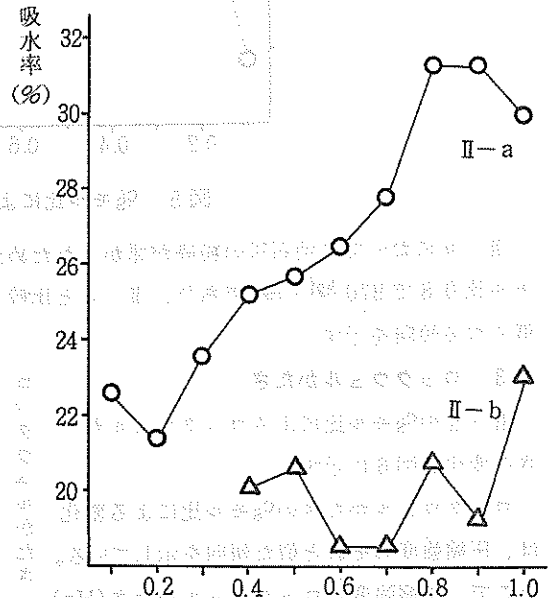


図4 %モル比による吸水率の変化

II-a (市販消石灰) においては、%モル比が大きくなると吸水率は増加し、かさ比重は減少する傾向がみられた。II-b (トラバーチンより得た消石灰) においては、消石灰の粉砕が悪かったため混練が不十分であり、すべての配合においては未反応消石灰があった。このためII-aと比較して、吸水率が低くかさ比重が大きいという結果となったと思われる。

2.2 圧縮強度

%モル比による圧縮強度の変化を図5に示す。

II-aにおいては%モル比0.6で最高強度 936 kgf/cm² を得た。オートクレーブ養生時間が6時間

と短いにもかかわらず高い強度が得られ、ケイ酸質原料として大原ケイ砂が十分使用できることがわかった。

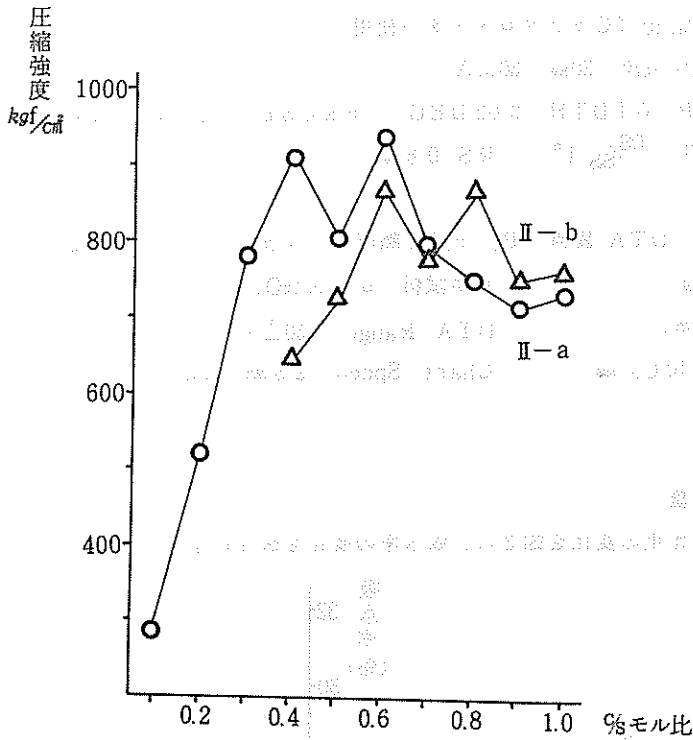


図5 %モル比による圧縮強度の変化

II-aにおいては消石灰の粉碎が悪かったためかさ比重が大きいにもかかわらず、最高強度は%モル比0.8で870 kgf/cm²であり、II-aと比較して%モル比が大きい方にずれるとともに強度が低くなる傾向を示す。

2.3 ロックウェルかたさ

II-aの%モル比によるロックウェルかたさの変化を図6に示す。

ロックウェルかたさの%モル比による変化は、圧縮強度のそれと似た傾向を示している。そこで、圧縮強度とロックウェルかたさ(HR)、圧縮強度とロックウェルかたさ測定時の最大鋼球侵入深さ(h)、及び圧縮強度とhより求められるくぼみの内面積(S_r)、くぼみの断面積(S)、くぼみの体積(V)について検討した。その結果表1に相関係数を、図7に圧縮強度とHR、図8に圧縮強度とh、図9に圧縮強度と1/hの相関図を示す。

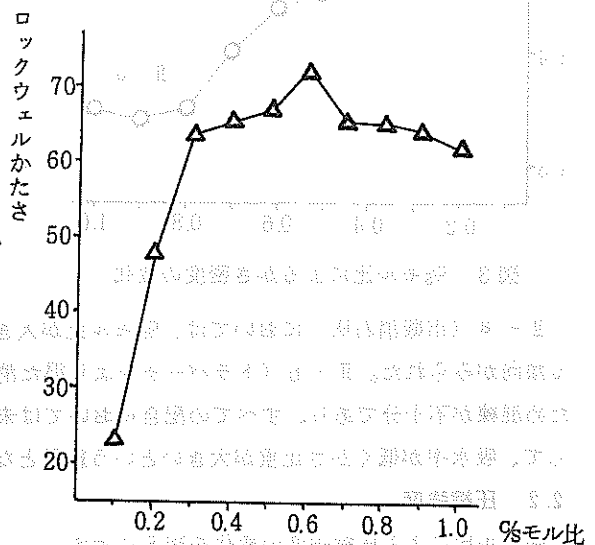


図6 %モル比によるロックウェルかたさの変化

表1 圧縮強度との相関係数表

	相関係数
ロックウェルのかたさ (HR)	0.958
荷重時の鋼球侵入深さ (h)	-0.962
くぼみの断面積 (S)	-0.962
くぼみの内面積 (Sr)	-0.962
くぼみの容積 (V)	-0.947
1/S	0.972
1/Sr	0.972
1/V	0.966

$$h = \frac{100 - HR'}{500}$$

(HR' = 荷重時のCスケール目盛りの読み)

$$S = \pi (2Rh - h^2)$$

$$Sr = 2\pi Rh$$

$$V = \frac{\pi h^2}{3} (3R - h)$$

(R = 鋼球径 6.35 mm)

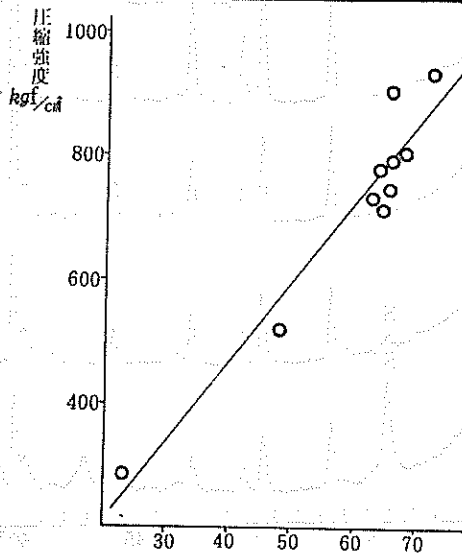


図7 圧縮強度とロックウェルかたさ

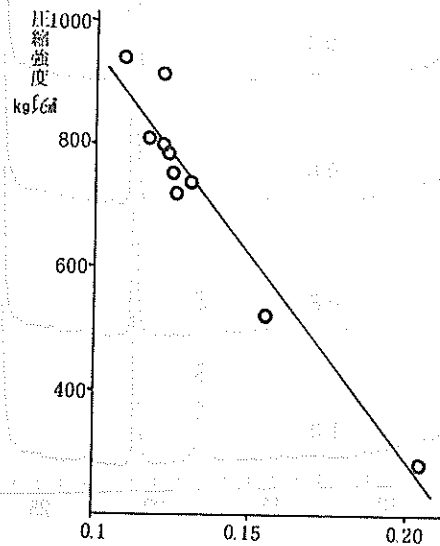


図8 圧縮強度と最大鋼球侵入深さ

ロックウェルかたさ (HR) より鋼球の侵入深さ (h) などの方が圧縮強度との相関性が高くなっている。図8に示したように h、S、Sr、V は圧縮強度と負の相関を示し曲線上に並んでいる。そこで逆数をとったところ、図9に示したように 1/S を始め 1/h、1/Sr、1/V は 1、2 点を除き直線上に並んでおり相関性が高くなっている。

今後詳細に検討してゆけば、本法により強度の推定も可能であろう。

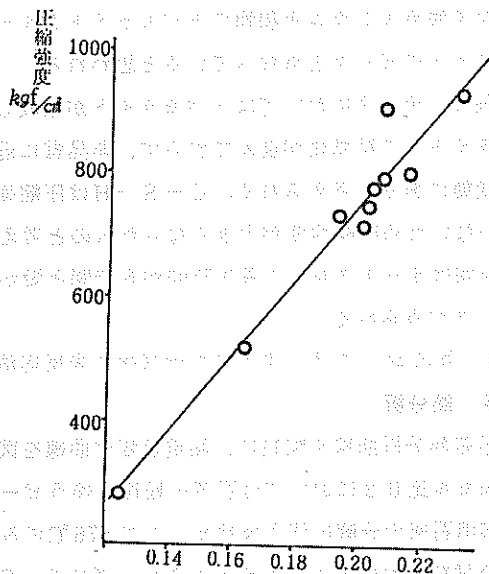


図9 圧縮強度と1/S

2.4 X線回折

%モル比 0.2 ~ 1.0 の X線回折図を図10に示す。

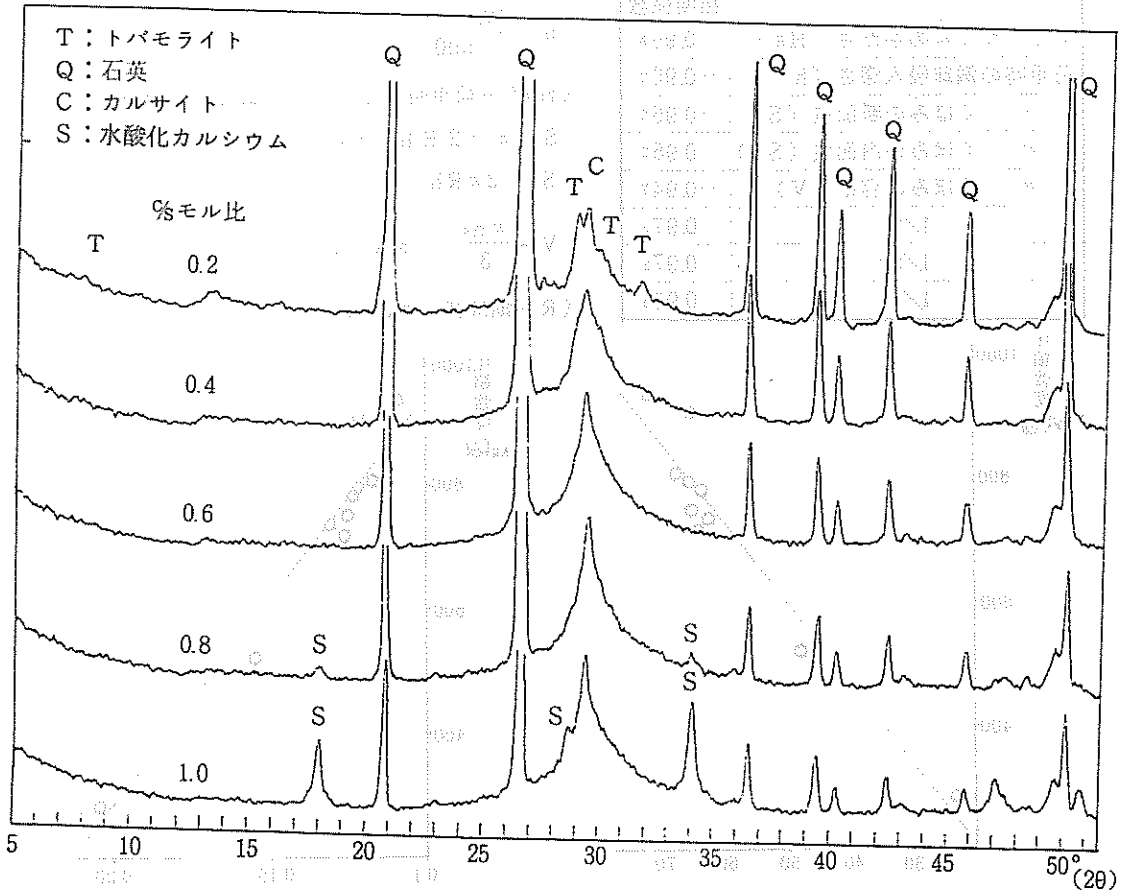


図10 ケイ酸カルシウム硬化体のX線回折図

ケイ酸カルシウム水和物のトバモライトグループのピークが $29^\circ(2\theta)$ 付近に表われているが、カルサイトのピークと重なっていると思われる。

%モル比 0.2 においてはトバモライトが生成していると思われるが、%モル比 0.4 以上ではトバモライトまで結晶化が進んでおらず、非晶質に近いC-S-Hあるいは準結晶質のC-S-H(I)の状態にあると考えられる。C-S-Hは圧縮強度に最も寄与するといわれており、結晶化が進んでいないため圧縮強度が大きくなったものと考えられる。

今回はオートクレーブ養生時間が6時間と短かったため%モル比 0.8 以上では未反応消石灰のピークがみられる。

II-bにおいては、すべての供試体に未反応消石灰のピークがみられた。

2.5 熱分析

示差熱分析曲線を図11に、熱重量変化曲線を図12に示す。

%モル比 0.2 においては石英の転移に伴うピークが 566°C にみられ、%モル比 1.0 においては未反応消石灰の分解に伴う吸熱ピークが 476°C にみられる。

全試料においてトバモライトグループの β -CS (β -ワラストナイト)への転移に伴う発熱ピーク

クが800℃～850℃にみられる。このピークは%モル比が小さい程ピーク位置が低温側になることが知られており、今回も同様な傾向が認められた。

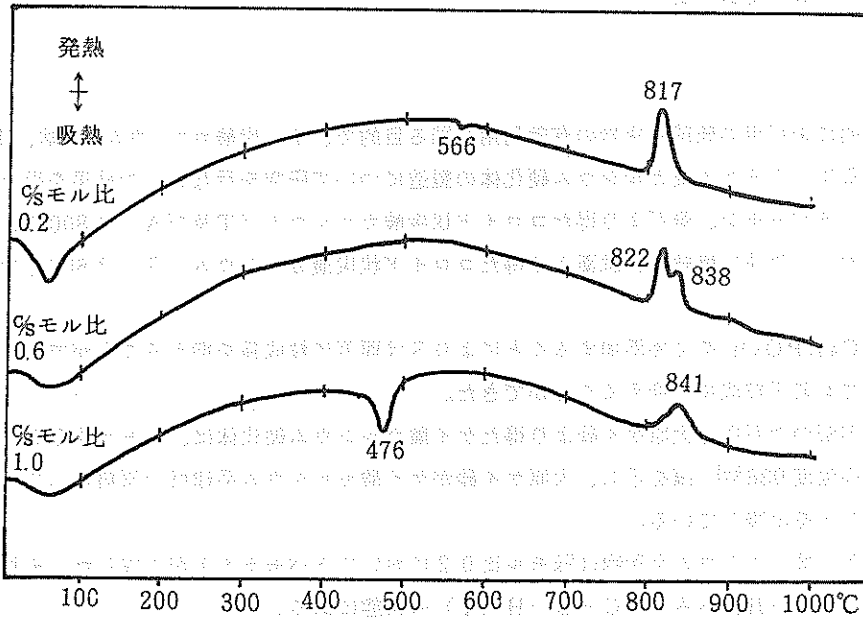


図11 示差熱分析曲線

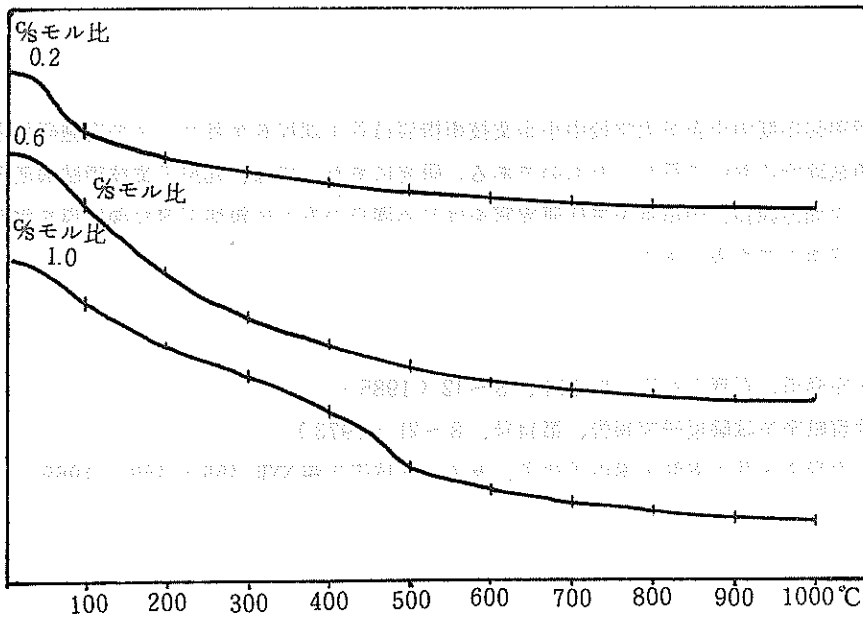


図12 熱重量変化曲線

熱重量変化曲線より1000℃における減量を求めると、%モル比0.2において7.2%、%モル比0.6において13.3%、%モル比1.0において13.8%となった。また消石灰の分解による減量より未反応消石灰量を求めると、%モル比0.9において供試体100g中に4.1g、%モル比1.0において供試体100g中に5.8gとなった。

まとめ

今回工業的に未利用の琉球石灰岩の有効利用を図る目的で、I 炭酸カルシウムの焼結、II オートクレーブ養生によるケイ酸カルシウム硬化体の製造について研究を行ない次の結果を得た。

I-1 トラバーチン、栗石より得たコロイド状炭酸カルシウム (T及びA) は800℃、850℃において急速に焼結し、試薬より得たコロイド状炭酸カルシウム (S) は600℃で焼結する。

I-2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を2%添加することによりSは顕著に粒成長を抑えることができ、Tにおいても若干粒成長を抑えることができた。

II-1 市販の消石灰と大原ケイ砂より得たケイ酸カルシウム硬化体は、%モル比0.6において最高強度936kgf/cm²を示し、大原ケイ砂がケイ酸カルシウム系建材の原料として利用できることを示唆している。

II-2 ケイ酸カルシウム水和物は%モル比0.2においてトバモライトが生成した。それ以外ではC-S-H、あるいはC-S-H (I) の状態にある。

II-3 圧縮強度とロックウェルかたさ等が高い相関関係がみられる。これはケイ酸カルシウム硬化体のかたさを測定することによりケイ酸カルシウム硬化体の強度を推定する方法として検討に値する。

あとがき

当研究は昭和60年度中小企業大学校中小企業技術指導員養生課程6ヶ月コースの実施研修として九州工業技術試験所において行なったものである。研究にあたっては、九州工業技術試験所資源開発部第一課 原尚道課長、山田英夫主任研究官をはじめ課員の方々に親切丁寧な御指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 山田英夫・原尚道、石膏と石灰 No.194、3~12 (1985)
- 中尾浩、佐賀県窯業試験場研究報告、第14号、8~21 (1973)
- 松田応作・原尚道・井上憲弘・案内美代子、セメント技術年報XXII 485~489 (1969)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。