

氏名	ほそ い かず ゆき 細 井 和 幸
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程） 機械工学第二専攻
学位論文題目	水熱ホットプレス法による炭酸カルシウム複合体の製造とその 高強度・高靱性化に関する研究
指導教官	東北大学教授 庄子 哲雄
論文審査委員	主査 東北大学教授 庄子 哲雄 東北大学教授 渡邊 忠雄 東北大学教授 中塚 勝人 高知大学教授 山崎 伸道 東北大学助教授 橋田 俊之

論文内容要旨

炭酸カルシウムは石灰石の主成分を成し、生態系のカルシウム化合物の中で最も多く存在し、セメント、鉄鋼、石灰など素材産業の原料をはじめ、建設資材、公害防止剤、農業畜産資材などに広く利用されている。

固体としての炭酸カルシウムとしては、建築の内装材や土木建造物の柱や板などとして用いられる大理石や古くから宝飾材として珍重されてきたサンゴ、真珠がある。これらの天然材料は非常に高価で、我が国では、天然大理石などの石材は、現在そのほとんどの需要を輸入に頼っており、代替人造材料の開発が求められている。

本論文では、人造大理石の開発に研究のターゲットをおき、高温（600℃以上）では熱分解を起こす性質をもつために、これまで焼結固化が困難であった炭酸カルシウムの低温固化技術の開発を目指した。即ち、炭酸カルシウムの成因を地球化学的観点とその相転移反応の基礎的実験結果ならびに生物学的観点の両面から考察し、水熱ホットプレス法が炭酸カルシウムの固化に適した手法であることを推察した。さらに、天然多糖類であるキトサンならびにポリマー短繊維を複合することによる固化材料の高強度・高靱性化を検討した。また、地球環境・省エネルギー・省資源が叫ばれる中で、人造材料の市場を今後拡大するためには、環境に優しい合成方法のほかりサイクリング性まで十分に検討しておく必要がある。そこで、本論文では炭酸カルシウム水熱固化体のリサイクリング性に関しても検討を加えた。本論文は以下の内容で7章により構成されている。

第1章では、本研究の背景、研究開発の意義および内容について述べ、既往の炭酸カルシウムの固化に関する研究を纏めた。そして自然界に存在する炭酸カルシウムの成因や性質を地球化学的観点と生物学的観点から眺め、実験室レベルで炭酸カルシウムの固化の可能性を見い出した。

第2章では、自然界での炭酸カルシウムの固化（岩石化）過程と炭酸カルシウムの熱力学的性質を考慮した上で、本研究において水熱ホットプレス法が有効に応用できることを推察した。

石灰石は、その続成作用の初期、つまり無機化学的沈殿生成した直後は、不安定な非晶質ゲルやバテライト形の炭酸カルシウムであったと推定されており、これらが順次相転移を起こし、アラゴナイト型やカルサイト型の炭酸カルシウムとして岩石化したと考えられている。さらに、アラゴナイトは、深部地殻環境下でカルサイトへ転移すると考えられている。バテライトおよびアラゴナイトの溶解度がカルサイトの溶解度に比べ高く、溶解の標準エンタルピー $\Delta H^{\circ}_{s, Calcite} = -13.1$, $\Delta H^{\circ}_{s, Aragonite} = -12.8$ と溶解の標準ギブスエネルギー ΔG°_{s} の値（ $\Delta G^{\circ}_{s, Calcite} = 47.4$, $\Delta G^{\circ}_{s, Aragonite} = 46.4$ ）の基本的性質からもアラゴナイトはより安定なカルサイトへ相転移することが予想される。

水熱ホットプレス法は、水熱条件下でかつ機械的な圧搾を行うことにより、無機粉末および有機粉末の加圧加熱成形を可能とする新しい技術であり、自然界における変性および続成作用を実験室的に再現した方法である。従って、石灰石の主成分である炭酸カルシウムの固化を目的とする本研究のために、この自然界の造岩過程を模擬した水熱ホットプレス法を用いることは、極めて有効であると結論した。

第3章では、原料に炭酸カルシウムの準安定相のバテライトとアラゴナイトを採用し、合成法として水熱ホットプレス法を用いて、水溶液中でバテライト→カルサイトおよびアラゴナイト→カルサイトの相転移を起こさせると同時に、外部からの加圧により、炭酸カルシウムを150℃以下の低温で固化する方法を開発した。特に、バテライトを原料に用いた場合、反応温度が50℃と極めて低い温度で固化できることを見出した。

得られた炭酸カルシウム固化体のX線回折および微細構造観察により、バテライトおよびアラゴナイトの固化過程は、(1)球状に凝集したバテライト一次粒子および針状に凝集したアラゴナイト一次粒子の崩壊と溶解、(2)微細なカルサイト粒子の析出、(3)カルサイト粒子の成長と結合という溶解-析出型プロセスで進行すると推察した。また、本固化過程を速度論的に検討した結果、バテライトの場合、反応初期（反応収縮が50%程度まで）では表面反応律速で、反応後期では拡散律速となり、アラゴナイトの場合、全反応を通して表面反応により進行していると推察された。さらに、算出された反応の見かけの活性化エネルギーは40.1~66.1 kJ/molとなり、この値は溶解-析出によるカルサイトの結晶成長の活性化エネルギーに近いことから、本固化反応は主に溶解-析出機構であることを裏付けた。得られた固化体の引張強度は、コンクリートの引張強度（約3MPa）と同等あるいはそれ以上であった。

第4章では、第3章で開発した低温固化合成技術を利用し、カニ・エビの甲殻や貝殻などが炭酸カルシウムと多糖類ならびにタンパク質とからなる無機物-有機物系の硬組織体であり機械的強度が高いという事実に着目し、カニ・エビの甲殻に含まれるキチンの誘導体であるキトサンを複合することにより炭酸カルシウム固化体の高強度化に関する検討を行った。まず、原料にはキトサンを共沈法により微細に複合したキトサン含有バテライト粉末と物理的にバテライト粉末とキトサン粉末を混合して調製される粉末を用い、原料の調製方法が固化体強度に及ぼす影響を検討した。さらに、キトサン複合固化体の微細構造観察により、固化体中におけるキトサンの分布が固化体強度の発現に及ぼす原因を推察した。

共沈法により調製された原料を用いた場合、強度は飛躍的に向上し、その引張強度は最高14MPaを示し、天然大理石の約3倍に達した。得られたキトサン複合固化体の微細構造を詳細に観察した結果、固化体中にはキトサンと判断される膜状物質の析出が顕著に見られた。特に、キトサンを7.5wt%複合した場合、再析出したカルサイト菱形結晶のまわりに膜状物質が絡みつくように析出しており、この特殊な微細構造が固化体の引張強度を著しく高くしている要因であると推察した。一方、物理混合法により調製された原料を用いた場合、得られる固化体は脆く、手でも破壊できる程度の強度しか有しなかった。また、固化体内部にはキトサンの原料粒子の残骸と見られる塊状の物質が点在している状態だけであった。このことから、原料にキトサンが微細に複合されていなければ、強度の発現は見られないことが明らかになった。次に、キトサン複合固化体のビッカース圧痕試験により誘起されたき裂の先端近傍を破壊力学的観点から詳細に観察した結果、キトサンを7.5wt%複合した固化体には、き裂先端近傍に膜状物質が伸長した部分が確認され、再析出した膜状キトサンによるき裂開口を抑制するブリッジング効果が発生し、割れの進展に要する外力を増加させたものと推察した。

第5章では、脆性材料である炭酸カルシウム水熱固化体のポリマー短繊維複合化による高靱性を図り、繊維パラメーターや界面せん断強度の複合パラメーターの、強度・破壊エネルギーに及ぼす影響を検討した。また、破壊力学に基づくマイクロメカニクスモデルを利用し、最適な破壊エネルギーを発現する複合材料を設計するための方法論に関する検討を行った。

短繊維を複合していないプレーン材は最大荷重後急速に破壊に至り、割れは脆性的であった。これに対し、短繊維を複合した固化体は安定な延性破壊を示した。繊維複合固化体の強度、破壊エネルギーは、繊維の体積含有率を大きくすることで向上するが、それには最適条件が存在し、最大体積含有率 $V_{f,max}$ を越えると飽和する傾向があった。ここで、 $V_{f,max}$ とは繊維どうしが互いに接触することなくマトリックス中で均質に分散しうる、つまり最充填しうる体積含有率のことで、繊

維のアスペクト比 (L_f/d_f) に依存する。繊維複合固化体の破壊エネルギーが $V_{f,max}$ を越えると飽和する傾向があった理由は、母在中への繊維の均一な分散が困難になり繊維どうしの接触が発生したことで固化体中に弱い欠陥部分が生じたためと推察した。繊維複合固化体の破壊エネルギーは、最大でプレーン材の約400倍に達した。プレーン材の破壊エネルギーは、0.011 kJ/m²である。破壊力学に基づくマイクロメカニクスモデルから算出される繊維と母材の界面せん断強度は、繊維の体積含有率が低い場合は一定値を示したが、 $V_{f,max}$ を越えると減少する傾向を示した。この結果も、母在中への繊維の均一な分散が困難になったことが原因と推察した。

また、短繊維複合材料の最適な破壊エネルギーを推定するための方法に関する検討を行い、与えられた繊維長 (L_f)、直径 (d_f) の繊維パラメータに対して配合すべき適切な繊維含有率は $V_{f,max}$ で与えられることを示し、破壊力学モデルを利用することにより期待される最大の破壊エネルギーを試算できることを示した。

これまでの研究結果を引張強度と破壊エネルギー G_b の関係にして図-1に纏めた。プレーン材は引張強度と G_b とも非常に低い値を示すが、キトサンを複合することで飛躍的に引張強度は向上した。プレーン材に短繊維を複合すると破壊エネルギーは約400倍まで向上し、さらに、この繊維複合固化体にキトサンを同時に複合することで、高強度化と高靱性化が合わせて達成できた。このキトサン・短繊維複合固化材料は天然大理石の機械的特性を大きく超えた。

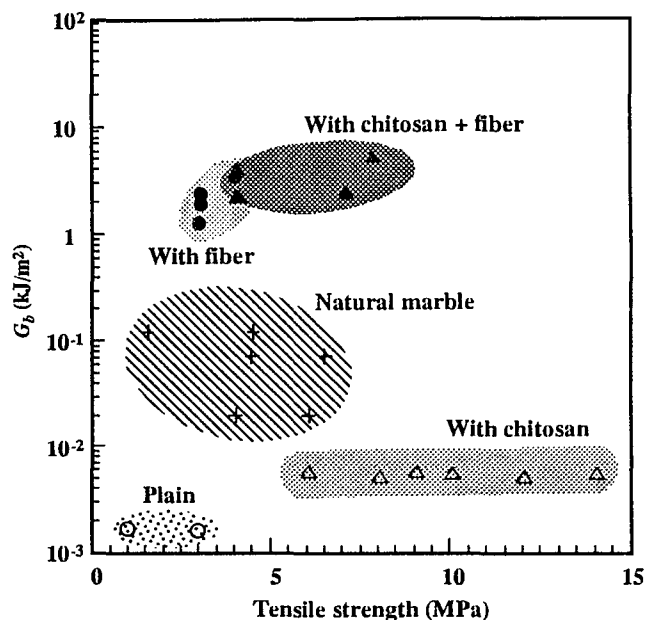


図-1 炭酸カルシウム複合材料の特性マップ

第6章では、環境調和型製品開発の動向を背景に、第3章から第5章で検討してきた高強度・高靱性炭酸カルシウム水熱固化体のリサイクル性について検討した。

炭酸カルシウム水熱固化体を高温熱処理し、沈降性炭酸カルシウムの合成プロセスへ再導入する方法によるリサイクルを試みた。同リサイクル法により得られた炭酸カルシウム粒子の形態は、市販の炭酸カルシウム粉体とほぼ同様であることが電子顕微鏡観察により確認された。この事実から本研究で得られる高強度・高靱性炭酸カルシウム水熱固化体がリサイクル性にも富んでいることを結論付けた。

また、機械的特性、意匠性などの特性に加えてリサイクル性にも着目した高強度・高靱性炭酸カルシウム固化体を作製するための環境調和型材料開発ループを提案した。

第7章「結論」では、本研究で得られた知見を総括している。

審査結果の要旨

炭酸カルシウムは自然界における賦存度が高く、広い工業分野で利用されている重要な素材の一つである。炭酸カルシウムの粉体に関しては人工的な合成技術が確立されている。一方、炭酸カルシウムの固化体を人工的に作製する有効な方法は未だ確立されておらず、固化体としての利用に関しては、我国では輸入に依存している大理石などの天然石材を利用しているのが現状である。本論文は、人工大理石の開発を目指し、水熱ホットプレス法を用いた炭酸カルシウム固化体の新しい低温合成技術の開発に関する検討を実施し、さらに複合化による固化体の高性能化に関する検討を行い、それらの結果をまとめたもので全編7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、自然界における炭酸カルシウムの固化過程を、バテライト、アラゴナイトおよびカルサイトの水熱条件下における化学反応の観点から詳細にレビューし、低温固化技術を開発するための基本的方針に関する考察を行っている。さらに、レビューした自然界における固化過程を再現するための水熱ホットプレス法ならびにその装置について説明を行っている。

第3章では、出発原料に準安定相であるバテライトとアラゴナイトを採用し、合成法として水熱ホットプレス法を用いることにより炭酸カルシウムの固化技術の開発に関する検討ならびに固化過程の速度論的考察を行っている。アラゴナイトを用いた場合では150℃の反応温度で、さらにバテライトの場合には50℃の低温で固化することに成功している。これは重要な成果である。

第4章では、開発した低温固化技術を用いて、固化体の高強度化を図るためにキトサンによる複合化に関する検討を行い、無添加材に対して強度を約5倍に向上させうることを示している。特に、共沈法による複合化が効果的であることを明らかにしている。さらに、高強度化の機構を微視的観察により考察している。これは、貴重な成果である。

第5章では、固化体の高強度化、高靱性化を目的として、ポリマー短繊維による複合化に関する検討を行い、最適の複合パラメータを決定するための設計法について論じている。この設計法とリンクさせた固化技術の開発により、無添加材の約400倍の破壊エネルギーを有する短繊維複合固化体を作製している。これにより、天然大理石の機械的特性を大きく越える軽量素材の開発に成功している。

第6章では、水熱ホットプレス法に基づく低温固化技術により作製した炭酸カルシウム素材のリサイクル性に関する検討を行っている。加熱処理により炭酸カルシウム固化体は出発原料に還元できることを実験的に明らかにし、この結果に基づき開発した素材のリサイクル法に関する提案を行っている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、水熱ホットプレス法を用いて炭酸カルシウムの低温固化技術を開発し、リサイクル性を有する人造大理石を創製することに成功したものであり、機械工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。