

研究論文

瀬戸産原料を活用した高性能ゼオライトの実用化研究

犬飼直樹^{*1}、内田貴光^{*2}

Practical use study of the high-performance zeolite which utilized Seto product raw materials

Naoki INUKAI^{*1} and Takamitsu UCHIDA^{*2}Seto Ceramic Research Center ^{*1*2}

地域資源である瀬戸産粘土を出発原料として Li 型ゼオライトを合成し、アルカリ骨材反応抑制材としての実用化について検討した。粘土の処理条件や反応温度等の合成条件を変化させて実験した結果、粘土を 600℃で仮焼し、2mol/l 水酸化リチウム水溶液と混合して、60℃、72h の条件で水熱合成することにより Li 型ゼオライトが合成できた。また、合成ゼオライトをアルカリ骨材反応抑制材料としてコンクリートに混合し、基礎物性値の評価を行った。ゼオライト添加によりアルカリ骨材反応による膨張は抑制され、添加による強度低下も確認されなかった。

1. はじめに

瀬戸地域は、陶磁器や耐火物、ガラス等のセラミックス製品の製造に適した良質な粘土、珪砂を産出する我が国のセラミックス産業を支える最重要な原料供給地である。しかし、近年、安価な外国産製品の流入や消費の冷え込み、既存市場の飽和等から、瀬戸産粘土の消費量は減少傾向にあり、瀬戸産粘土の新規用途、市場開拓が瀬戸地域のセラミックス産業振興のための喫緊な課題となっている。また今日、コンクリートやモルタルにおいて、Na や K といったアルカリ成分と骨材とが反応して、ひび割れを引き起こすことによる構造物の劣化が大きな社会問題となっている。このアルカリ骨材反応とよばれる現象を抑制する材料として、Li 型ゼオライトが注目されている¹⁾。

昨年度当センターでは、瀬戸産粘土を出発原料として Li 型ゼオライトを合成することに成功した²⁾。本年度は、より安価で経済的な合成条件の検討を行った。また、合成後の粉末生成物の基礎物性評価を行った。さらに、合成した粉末生成物を混和材としてコンクリートに混合し、強度およびアルカリ骨材反応抑制効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 原材料

原料粘土として、瀬戸産の水簾蛙目粘土(加仙鉦山製、水簾蛙目粘土)、水酸化リチウム(和光純薬工業製、特級)を用いた。水簾蛙目粘土は、X線回折分析装置(Rigaku製、Mini Flex II)、波長分散型蛍光 X線分析

装置(Rigaku製、RINT3001)を用いて、鉱物相、化学成分を調べた。図1に粉末X線回折パターン、表1に化学分析値を示す。

図1から、鉱物相はα-石英、カオリナイト、ハロイサイトであることが分かった。また、表1から、SiO₂/Al₂O₃モル比(ケイバン比)は2.31であった。ゼオライトの骨格となるAl,Si以外の成分の含有量は少なく、出発原料として適した粘土であることが分かった。

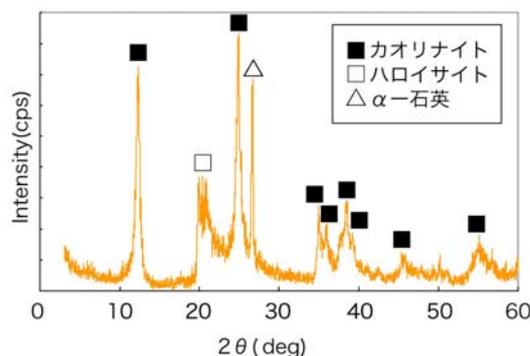


図1 水簾蛙目粘土の X 線回折パターン

表1 水簾蛙目粘土の化学成分

(wt%)

成分名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	強熱減量(L0)
成分量	47.70	35.02	1.04	0.42	13.76
成分名	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	合計
成分量	0.24	0.20	0.08	0.71	99.19

*1瀬戸窯業技術センター セラミックス技術室(現産業科学技術課) *2瀬戸窯業技術センター セラミックス技術室

2.2 合成方法

本実験のフローチャートを図2に示す。まず、原料となる水簾蛙目粘土を無仮焼、400、500、600、および700℃の各温度で5hの仮焼を行った。次に、仮焼した水簾蛙目粘土に1 mol/l および2 mol/l に調製した水酸化リチウム溶液(以下 LiOH 水溶液)を加え、室温で6h 攪拌した。攪拌後のスラリーをポリプロピレン製密閉容器およびステンレス製耐圧容器に注入し、乾燥器で室温、60℃、110℃および140℃の各温度に加熱した後、水熱合成時間を1,3,6,12,24,36,48,72,84h と変化させて水熱合成を行った。合成後の沈殿物をろ紙(advantec、No.5C)を用いて吸引濾過を行い、60℃の温水で洗浄した。その後、70℃、5h で乾燥させ、粉末生成物を得た。

得られた粉末生成物を X 線回折装置(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM: 日立製作所製、S-2360N)、示差熱天秤(TG-DTA: Rigaku 製、TG8120)を用いて評価し、合成条件を検討した。また、粉末生成物を混和剤としてコンクリートに混合し、アルカリ骨材反応抑制効果および強度への影響について調べた。



図2 実験フローチャート

3. 実験結果及び考察

3.1 合成条件の検討

3.1.1 原料仮焼温度

水簾蛙目粘土を無仮焼、400、500、600、および700℃で仮焼を行い、60℃・72h・LiOH 水溶液濃度 2mol/l の条件で水熱合成した粉末生成物の XRD パターンを図3に示す。500℃以上で仮焼した粉末生成物については Li-ABW 型ゼオライトの生成が確認されたが、400℃以下のものは生成が確認されなかった。これは 500℃以上の仮焼により原料中の結晶性の鉱物が非晶質となり、ゼオライトの骨格となる Al、Si が容易に溶け出すためと考え

られる。一方、400℃以下の仮焼では原料中のカオリナイトは結晶として存在しており、鉱化剤である LiOH に対して安定であるためゼオライトは生成に至らなかったと推察できる。そこで本研究では、原料粘土が完全に非晶質化する 600℃を最適な仮焼温度とした。以下仮焼温度を 600℃として合成を行った。

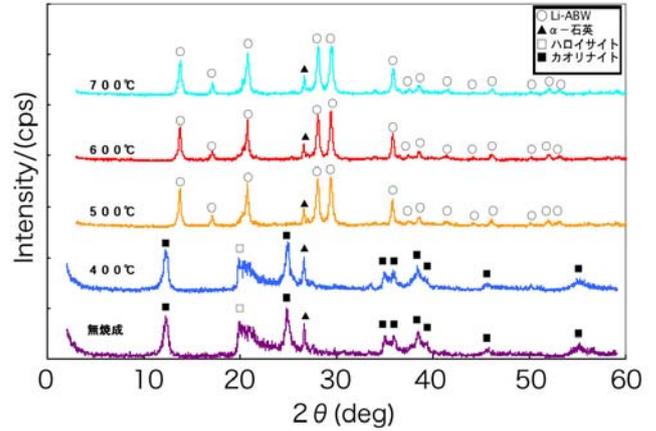


図3 各仮焼温度別 XRD パターン

3.1.2 水熱合成温度

水熱合成温度を室温、60、110、および140℃と変化させて、LiOH 水溶液濃度 2mol/l・72h 合成した時の粉末生成物の XRD パターンを図4に示す。60℃で水熱合成したものは室温のものに比べて Li-ABW 型ゼオライトのピークが鋭く、生成量が多くなっていた。60、110 および 140℃の粉末生成物を比較すると、ほとんどピークの大きさに変化は認められなかった。そこで本研究では、低温のため経済的に有利な 60℃を最適な水熱合成温度とした。以下、水熱合成温度を 60℃とした。

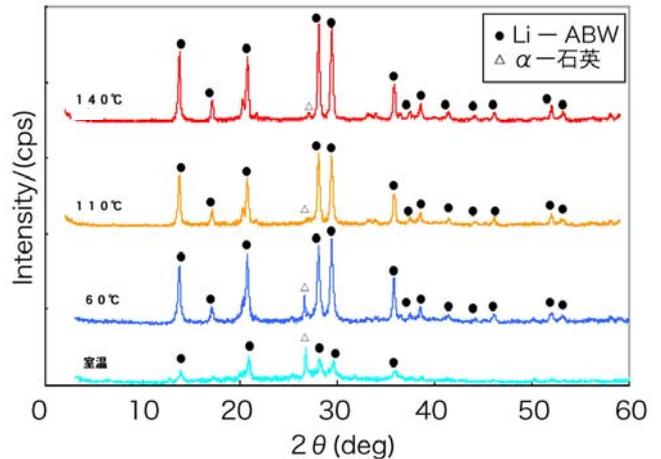


図4 各水熱合成温度別 XRD パターン

3.1.3 LiOH 水溶液濃度

LiOH 水溶液濃度を 1mol/l および 2mol/l とし、水熱

合成時間を 1,3,24,48,72h と変化させた時の粉末生成物の XRD パターンを **図 5** に示す。

いずれの LiOH 水溶液濃度で合成した粉末生成物からも、水熱合成時間が 3h でゼオライトが生成し始めた。また、すべての合成時間で 1mol/l の方が 2mol/l のものよりも Li-ABW 型ゼオライトの生成量は多くなっていた。これは、LiOH 水溶液濃度が高くなると Li を含有する非晶質のアルミノケイ酸塩物質が生じやすくなり、この物質の生成のために Li が消費されるため、結果として Li-ABW 型ゼオライトの生成量が少なくなったと考えられる。以下、Li-ABW 型ゼオライトが多く生成する 1mol/l を LiOH 水溶液濃度とすることとした。

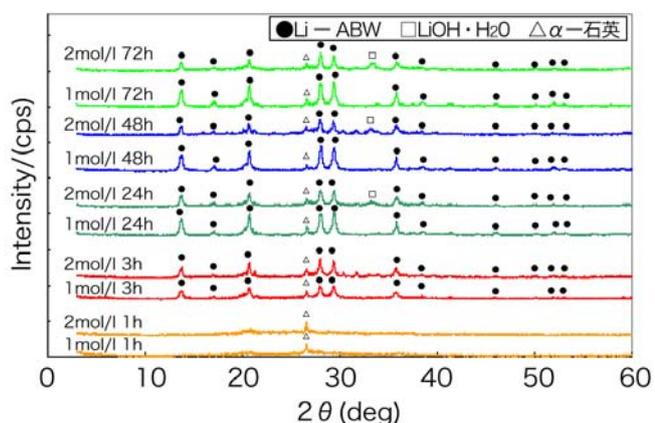


図 5 LiOH 水溶液濃度及び時間別の XRD パターン

3.1.4 水熱合成時間

LiOH 水溶液濃度を 1mol/l の条件で水熱合成時間を 1,3,6,12,24,36,48,72,84h と変化させて、合成した時の粉末生成物の XRD パターンを **図 6** に示す。1h 合成ではゼオライトの生成は認められなかったが、3h 合成から徐々にゼオライトが生成し始めていることが分かった。しかし、72h 以上では Li-ABW 型ゼオライトの生成量はほとんど変わらなかった。したがって 72h で結晶化反応はほぼ平衡になると考えられる。以下、水熱合成時間は 72h とすることとした。

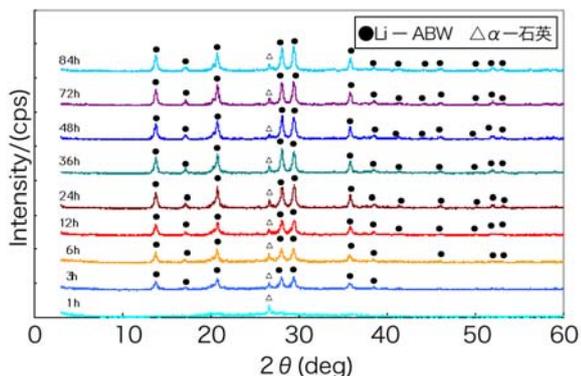


図 6 水熱合成時間別 XRD パターン

以上、合成条件を検討した結果「原料仮焼温度 600℃・LiOH 濃度 1mol/L・水熱合成温度 60℃・水熱処理時間 72h」を本研究の最適条件と判断した。以下、この合成条件で得られた粉末生成物をサンプル A として評価を行った。

3.2 生成物の評価

3.2.1 電子顕微鏡観察

図 7 にサンプル A の SEM 像を示す。写真から 1μm 程度の微細な 1 次粒子が多数生成していることが分かった。これは結晶核生成場となる原料粘土粒子の粒径が小さく、多数の結晶核が生成するためと考えられる。また、1 次粒子が凝集し、数十～数百 μm の 2 次粒子を形成していた。

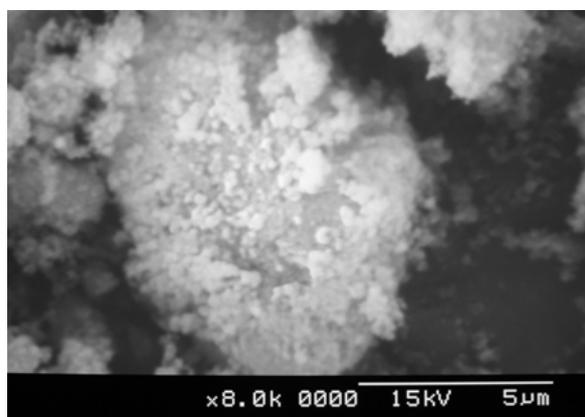


図 7 サンプル A の SEM 像

3.2.2 熱物性

図 8 にサンプル A の TG-DTA 曲線を示す。TG 曲線には 300℃ 付近まで重量減少がみられた。重量減少は、ゼオライトの持つ結晶水の脱水によるものと考えられる。DTA 曲線にはこの脱水による吸熱ピークが 300℃ 付近まで存在していることが確認できる。結晶水はゼオライトの陽イオン交換機能を阻害する可能性があるため、サンプル A を 300℃ 以上で仮焼する必要があると考えられる。

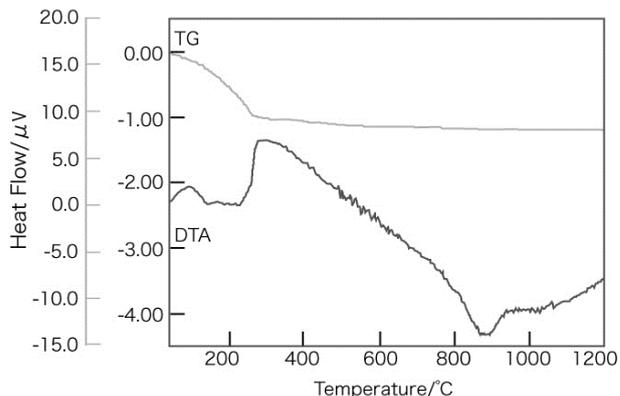


図 8 サンプル A の TG-DTA 曲線

3.3 サンプルA添加コンクリートの評価

3.3.1 圧縮強度試験

サンプルAを混和材としてコンクリートを作製し、圧縮強度試験を行った。比較として、混和材無添加および市販Ca型ゼオライトを添加したコンクリートを作製した。それぞれの原料混合割合を表2に示す。原料を万能攪拌機で20分間混合し、これを高さ10cm、直径5cmの型枠に詰め、温度20℃・湿度95%の条件下で24hの初期養生を行った。その後脱型し、水温20℃で28日間水中養生を行った。得られた試験体をJIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」にしたがって試験を行い、圧縮強度を算出した。その結果を図9に示す。

図9からサンプルA添加コンクリートの圧縮強度は無添加およびCa型ゼオライト添加の試験体とほとんど変わらないことがわかった。よって、サンプルAを添加したことによるコンクリート硬化反応の阻害はないと考えられる。

表2 原料混合割合

原料名	骨材(g)	セメント(g)	水(g)	ゼオライト(g)
無添加コンクリート	1000	500	200	0
市販Ca型ゼオライト・10%混合	1000	450	200	50
サンプルA・10%混合	1000	450	200	50

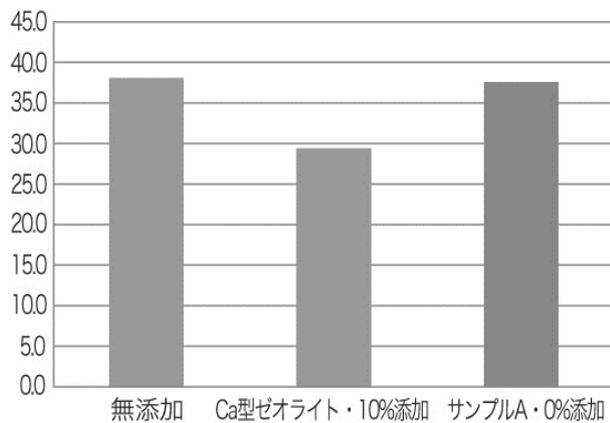


図9 圧縮強度試験結果

3.3.2 アルカリ骨材反応性試験

サンプルAのアルカリ骨材反応抑制効果を検証するため、JIS A 1146「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（モルタルバー法）」にしたがって試験を行った。サンプルAの混合量はセメント内割10%とした。比較として、混和材無添加および市販Ca型ゼオライトをセメント内割10%混合し試験を行った。骨材は非晶質シリカ成分の多い反応性骨材を用いた。JIS A 1146に準じて試験体を作製し、膨張率の算出を行った。1週ごとに測定を行い、第9週目まで試験を継続した。その結果を図10に示す。

図10から、サンプルAを添加したコンクリートは混和材無添加コンクリートおよび市販Ca型ゼオライトを添加したコンクリートより膨張率が低くなった。第9週目には、サンプルA添加コンクリートは混和剤無添加コンクリートの膨張率の5分の1、市販Ca型ゼオライト添加コンクリートの2分の1となった。この結果から、サンプルAにはアルカリ骨材反応抑制効果があり、その効果はCa型ゼオライトより高いと考えられる。

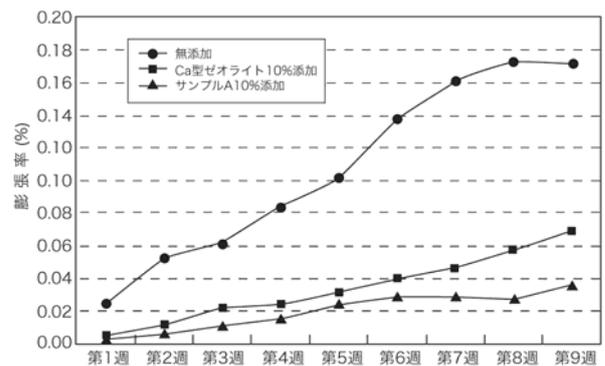


図10 アルカリ骨材反応性試験結果

4. 結び

本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) Li型ゼオライトの最適合成条件は、「原料仮焼温度600℃・LiOH濃度1mol/l・水熱合成温度60℃・水熱処理時間72h」である。
- (2) サンプルAのSEM像から、Li-ABW型ゼオライトの一次粒子は1μm程度であるが、それらが凝集して二次粒子を形成していた。またTG-DTAの結果より、300℃付近まで結晶水の脱水による急激な重量減少がみられた。サンプルAを300℃以上で仮焼することにより、アルカリ骨材反応抑制効果が高まると考えられる。
- (3) サンプルAを混和材として添加したコンクリートは、市販Ca型ゼオライトを添加したコンクリートと比べてアルカリ骨材反応抑制効果が高く、圧縮強度の低下も見られなかった。

文献

- 1) 松本,湯沢,上原: 栃木県産業技術センター研究報告, 7, 17(2009)
- 2) 犬飼, 梅田: 愛知県産業技術研究所研究報告, 10, 64(2011)
- 3) 松本, 湯沢, 上原, 水野, 後藤: 無機マテリアル学会第120回学術講演会講演要旨集, P48(2010)
- 4) 水野, 上原, 佐藤, 松本, 後藤: 第53回粘土科学討論会講演要旨集, P32(2009)