

1.3 多孔質セラミック新製品の品質評価

神野好孝, 伊藤博雅, 田畑一郎, 東 邦雄

The Quality Appraisal of New Manufactured Goods by
Porous Cermics

Yoshitaka KAMINO, Hiromasa ITÔ, Ichirô TABATA and
Kunio HIGASHI

サンケイ化学㈱で合成されたシラスゼオライトの物性及び品質変動を市販品と比較しながら検討した。シラスゼオライトの物性は、市販品の同型とはほとんど差異がなく、また品質の変動については合成初期には若干変動があったが、後からは減少した。

1. はじめに

多孔質セラミック新製品の開発は、地元の農業メーカーであるサンケイ化学(株)により地域資源(シラスや硫黄島けい石など)を原料としたゼオライトの合成とその応用製品の開発を目的に実施された。この開発期間中に、サンケイ化学㈱においては、種々の条件を検討しながら、ゼオライトの合成を行ったので、当場は合成されたシラスゼオライトの品質変動を測定した。

2. 実 験

2.1 化学組成

化学組成は蛍光X線分析と強熱減量より算出した。微粉碎した試料0.3gに融剤として無水四ホウ酸リチウム3gを添加し、最終温度約1,200℃で熔融してガラスビートを作成した。これを理学電機工業㈱製全自動蛍光X線分析装置 System 3080Eを用い、表1の条件で測定した。得られた蛍光X線強度は、データ処理装置DF151にてあらかじめ作成してある検量線を用いて相対分析値を算出し、別に測定した強熱減量と合せて規格化したものを化学分析値とした。

表1 蛍光X線分析測定条件

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
管 球	Rh							
管電圧管電流	50KV — 40mA							
2 θ	144.550	144.800	57.580	86.190	61.900	45.225	55.170	69.850
分 光 結 晶	RX-4	PET	LIF	LIF	GE	TAP	TAP	GE
検 出 器	PC		SC		PC			
計 数 時 間 (Sec.)	20							

2.2 X線回折

装置は理学電機㈱製RAD-ⅡBを用い、40kV 30mA, モノクロメータ, スリット系1°-1°-0.15mm, 2θ=5~55°, 2°/minで測定した。また、これに試料高温装置を付属させて、室温から1000℃までの高温X線回折像を測定し、試料の耐熱性を検討した。

2.3 比表面積, 吸着量

装置は島津製作所製比表面積, 細孔分布解析装置アキュソープ2100を使用し, BET多点法により比表面積を測定した。また吸着量は柴田科学器械工業㈱製吸着量測定装置により, 室温飽和蒸気圧下の水分, メタノール, ベンゼン, n-ヘキサンの吸着量を一部の製品について測定した。

2.4 形態の観察

粉体試料を試料台に接着した両面テープ上に落して付着させ、表面を金蒸着して分析に供した。装置は日本電子株式会社製 JSM-840 を用い加速電圧 15 kV、電流 3×10^{-10} A で二次電子像を観察した。

2.5 イオン交換容量

イオン交換容量はカルシウムイオンの吸着より算出した。試料を 105℃ で 2 時間乾燥し、デシケータ中で 30 分放冷後、一定量を秤量した。これを一定濃度に調製したカルシウム塩溶液に分散し、振とう機で 1 時間振とう後、残存のカルシウムイオンを EDTA 滴定により求めた。

2.6 熱分析

試料約 20mg を白金セルにとり、理学電機株式会社製示差熱分析装置を用い、20℃/min にて、室温から 1000℃ まで昇温し、試料の加熱重量変化及び発熱、吸熱を観察した。

3. 結果及び考察

サンケイ化学株式会社におけるシラスゼオライト合成のプロセスは、シラスと水酸化ナトリウムより P 型ゼオライトを合成し、その母液にアルミン酸ソーダを添加して、A 型及び高純度 P 型を合成するものである。表 2、図 1、図 2 にその分析結果を示す。

まず、一次合成の P 型について、品質変動を調べると合成をはじめた初期には結晶化がうまく出来ていないものがあつたが (3KP10, 3KP11)、後からは変動が減少してきている。(3KP13, 3KP17, 3KP18)

P 型ゼオライトは市販の標準品がないので、市販 A 型と比較したが、結晶度、イオン交換能、比表面積等の結果より、ほぼ完全に合成されていると考えられる。

P 型ゼオライトの高温 X 線回折によると、室温から 200℃ までの間に格子の収縮がみられ、800℃ で結晶構造の破壊が認められる。その結

果を図 3、図 4 に示す。

P 型母液を原料として合成される A 型ゼオライトの品質は、ほとんど変動が認められなかった。また市販の UCC4A やバイリット T-143 とよく一致しており、イオン交換能、X 線回折パターン等もほとんど差異が認められなかった。ただし、耐熱性試験では UCC4A、サンケイ Na-A 型とも 800℃ まではゼオライト構造を保持しているが、サンケイ Na-A 型は 900℃ で非晶質となり、1000℃ ではクリストバライトが晶出している。このクリストバライトの晶出は UCC4A と異なる点である。その熱分析及び X 線回折の結果を図 5 ～ 図 8 に示す。

また、P 型母液を原料として再度 P 型を合成したところ、一次合成の P 型と異なり不純物の少ない、純白の P 型が合成出来、これを高純度 P 型と称した。この高純度 P 型の合成では、数回にわたり (3KP12, 3KP14, PF001)、P 型と同時に X 型も合成されている。そのため P 型単一相 (P 型 (母液より)、3KP08) と比較すると、イオン交換容量はほとんど変わらないが、比表面積は約 10 倍になっている。X 型の細孔径は約 9 Å と言われており、P 型や A 型よりも大きいので応用の可能性を考えるとさらに研究の必要がある。

4. おわりに

サンケイ化学株式会社合成したシラスゼオライトの性能と品質変動を市販品と比較しながら分析した結果、以下の結果が得られた。

- (1) 一次合成の P 型は、一時期変動があつたが後半は減少した。
- (2) Na-A 型はほとんど品質変動はなく、性能も市販品と差異が認められない。
- (3) 高純度 P 型は品質変動があり、X 型を混えることがあつた。しかし X 型は広範囲の応用が期待できるので、今後とも研究の必要がある。

表2 ゼオライトの分析結果

試料名	仕込時の目標	生成物の種類	化学組成 (wt%)									比表面積 m ² /g
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss	
サンケイ AF2829	Na-A型	Na-A型	37.00	30.47	0.01	0.02	0.01	tr.	16.52	0.71	15.26	0.7
" A-1粒	—	"	42.94	26.57	1.55	0.22	0.50	0.27	12.96	0.80	14.19	4.8
" A-2粒	—	"	43.23	26.91	1.59	0.22	0.52	0.31	12.26	0.82	14.12	—
" A-22粒	—	"	46.41	26.71	0.73	0.12	0.21	0.10	13.86	0.67	11.20	4.3
" A(pH7)	Na-A型	"	37.89	32.88	0.06	0.02	0.10	0.01	15.85	0.64	12.55	1.5
" 3KA03	"	"	34.80	30.04	0.03	tr.	0.01	tr.	16.08	0.75	18.30	3.72
" 3KA05	"	"	33.66	28.99	0.02	tr.	tr.	tr.	17.44	0.68	19.20	—
" A60-01	"	"	34.28	29.71	0.02	tr.	0.01	tr.	16.20	0.67	19.10	2.10
成洗剤ビルダー	—	"	50.85	22.25	0.07	0.03	0.12	tr.	14.29	0.03	12.34	—
UCC3A 粉末	—	K-A型	34.67	26.80	0.02	tr.	0.02	tr.	5.44	18.79	14.27	3.7
" 1/16ペレット	—	"	43.05	24.40	0.80	0.09	2.12	2.35	9.77	9.04	8.39	—
" 1/8 "	—	"	43.71	25.75	0.71	0.08	2.03	2.12	9.34	9.83	6.42	—
UCC4A 粉末	—	Na-A型	37.46	28.78	0.03	0.04	0.04	0.01	18.58	0.13	14.92	0.18
" 1/16ペレット	—	"	42.45	32.05	0.38	0.03	0.04	0.04	15.94	0.42	8.63	8.8
" 1/8 "	—	"	42.73	32.48	0.41	0.03	0.03	0.02	15.48	0.41	8.40	—
UCC5A 1/16 "	—	Ca-A型	40.62	31.22	0.32	0.03	10.60	0.03	5.26	0.23	11.68	—
" 1/8 "	—	"	41.72	31.28	0.31	0.02	11.05	0.03	4.96	0.32	10.30	—
ペイリット S-132(3A)	—	K-A型	35.50	29.12	0.01	tr.	0.59	0.05	10.70	10.20	13.84	—
" T-142(4A)	—	Na-A型	36.41	29.62	0.02	0.05	0.84	0.13	18.21	0.18	14.54	—
" T-242(")	—	"	43.59	24.15	0.25	0.04	0.34	4.69	14.88	0.29	11.76	—
" T-143(")	—	"	36.02	30.35	0.02	0.05	0.63	0.51	18.59	0.10	13.73	—
" T-343(")	—	"	36.00	30.01	0.03	0.03	0.78	0.56	17.59	0.15	14.84	—
" K-155(5A)	—	Ca-A型	36.24	30.24	0.01	0.01	15.48	0.50	4.48	0.06	12.97	—
" K-254(")	—	"	42.93	25.58	0.01	0.03	11.30	0.53	5.83	0.07	13.71	—
サンケイ OPF-002	P型	P型	54.04	21.75	3.12	0.37	2.92	0.44	10.02	1.96	5.40	24.0
" OPF-004	"	"	51.53	21.82	3.07	0.33	2.87	0.40	12.29	1.53	6.15	25.6
" P-6粒	—	"	54.40	20.63	3.71	0.46	2.46	0.64	8.31	1.31	8.07	3.4
" 3KP07	P型	"	49.86	20.02	2.14	0.24	2.29	0.26	9.90	1.90	13.40	—
" 3KP09	"	"	51.92	20.65	2.17	0.25	2.34	0.25	9.86	1.76	10.80	23.9
" 3KP10	"	"	52.85	20.53	2.12	0.24	2.06	0.26	6.82	1.92	8.20	34.8
" 3KP11	"	"	59.78	19.56	2.13	0.23	2.10	0.24	6.45	2.11	7.40	31.6
" 3KP13	"	"	51.14	22.82	2.46	0.28	2.61	0.29	11.23	1.25	7.90	—
" 3KP17	"	"	49.66	21.99	2.37	0.26	2.54	0.29	11.09	1.19	10.60	—

サンケイ 3KP18	#	#	49.78	23.12	24.1	0.27	2.60	0.30	11.59	1.13	8.80	—
# P60-01	#	#	51.70	21.95	23.4	0.26	2.56	0.28	10.32	1.60	9.00	26.4
# PG-2	—	#	50.90	22.67	22.3	0.40	2.00	0.28	8.45	1.27	11.80	—
# P型(炉液より) 高純度P型	#	#	49.96	24.36	0.26	0.02	0.21	0.02	12.00	1.80	7.41	9.40
# 3KP08	#	#	44.61	24.44	0.13	tr.	0.07	tr.	12.90	1.45	16.40	49.3
# 3KP12	#	P, X型	45.71	25.68	0.12	tr.	0.10	tr.	12.84	1.25	14.30	27.85
# 3KP14	#	#	44.41	26.29	0.12	tr.	0.08	tr.	13.19	1.12	14.80	31.30
# PF001	#	#	45.52	25.85	0.58	0.04	0.62	0.06	12.94	1.18	13.20	26.25
UCC13X 1/16ペレット	—	X 型	47.63	25.94	0.52	0.04	0.03	tr.	12.06	0.38	13.39	—
# 1/8 #	—	#	45.92	29.98	0.44	0.07	0.08	0.03	14.47	0.41	8.60	—
バイリットW-894(X)	—	#	39.99	27.90	0.03	tr.	1.20	0.13	16.10	0.09	14.56	—

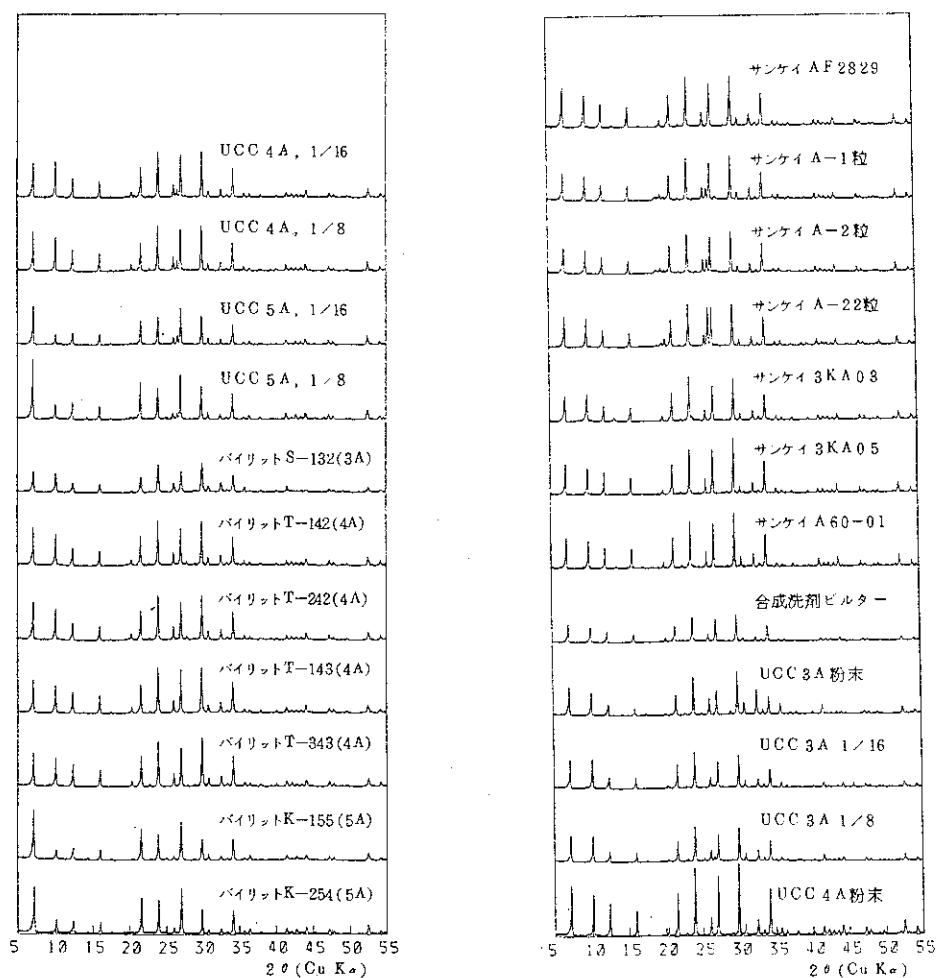


図1 サンケイ A 型と市販品の X 線回折パターン

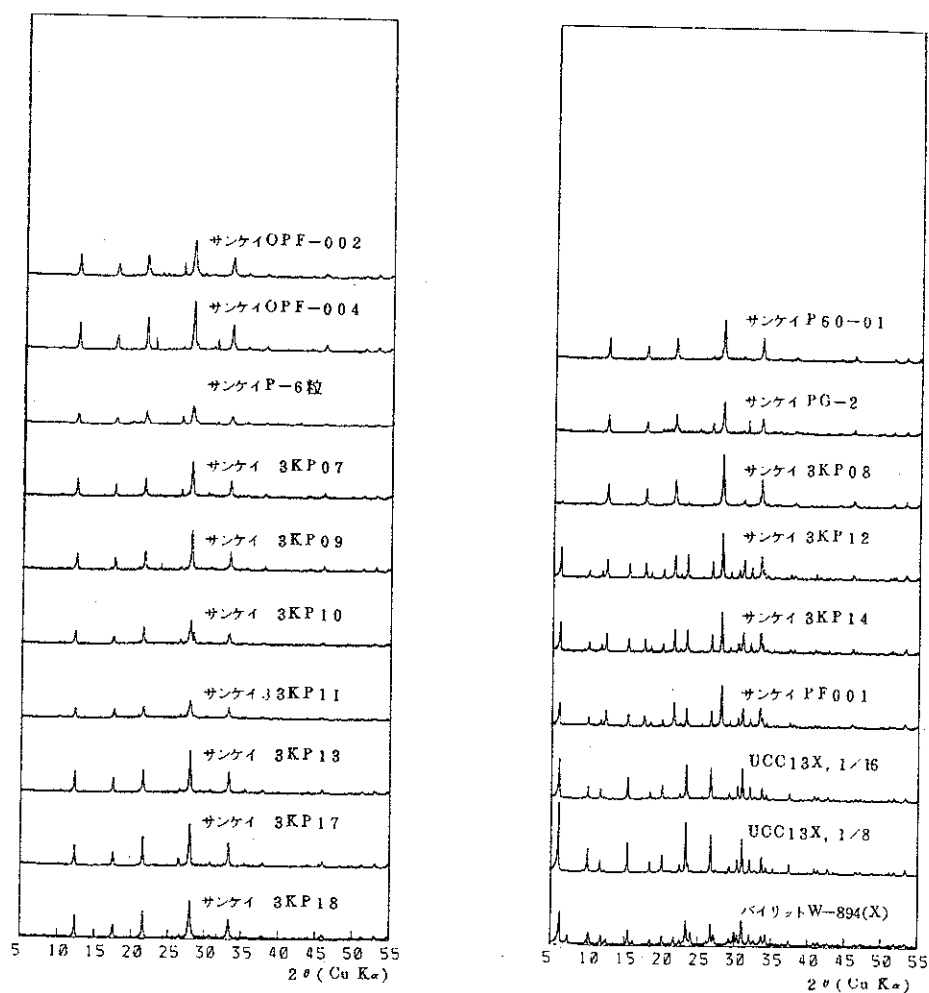


図2 サンケイP型と市販X型のX線回折パターン

表3 水分等の吸着量

試料名	水分 (%)	メタノール (mmol/g)	ベンゼン (mmol/g)	n-ヘキサン (mmol/g)
サンケイA型 AF-2829	28.4	6.00	0.14	0.12
サンケイA型 (pH7)	—	5.28	0.12	0.095
サンケイP型 OPF-002	16.7	0.95	0.62	0.46
" OPF-004	—	1.28	0.17	0.81
サンケイP型 (汙液より)	—	1.74	0.83	0.53

表4 イオン交換容量

試料名	交換容量 (meq/g)
サンケイ 3KA03	3.80
" 3KP08	3.54
" 3KP09	3.50
" 3KP14	3.25
" PF001	3.48

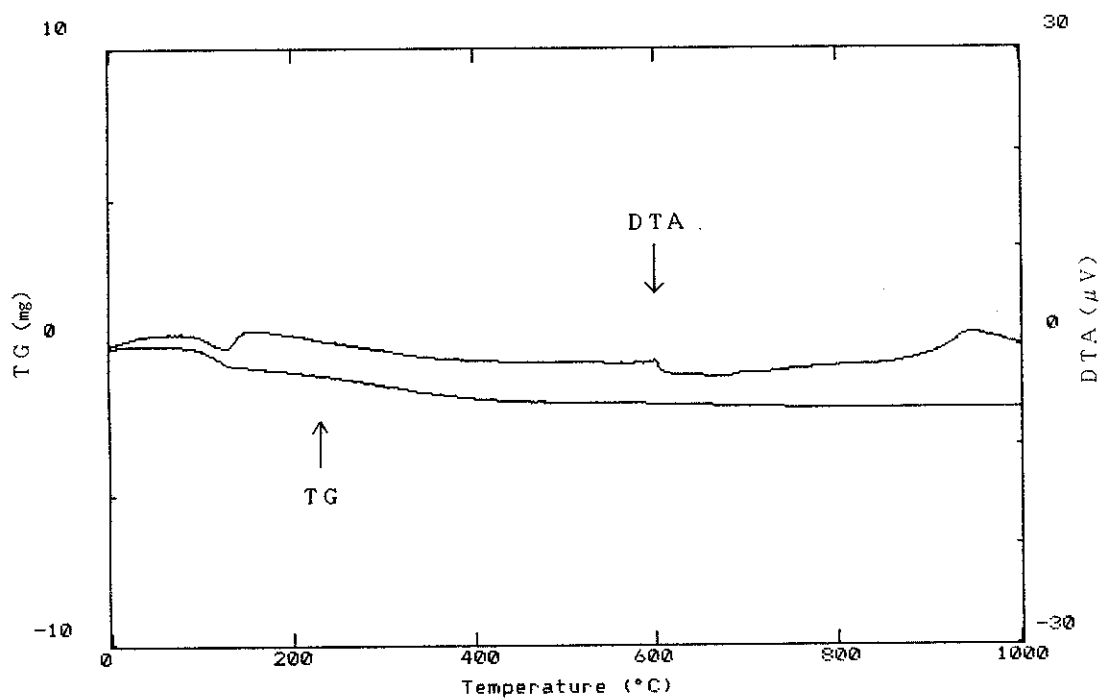


図3 サンケイ Na-P型 熱分析曲線

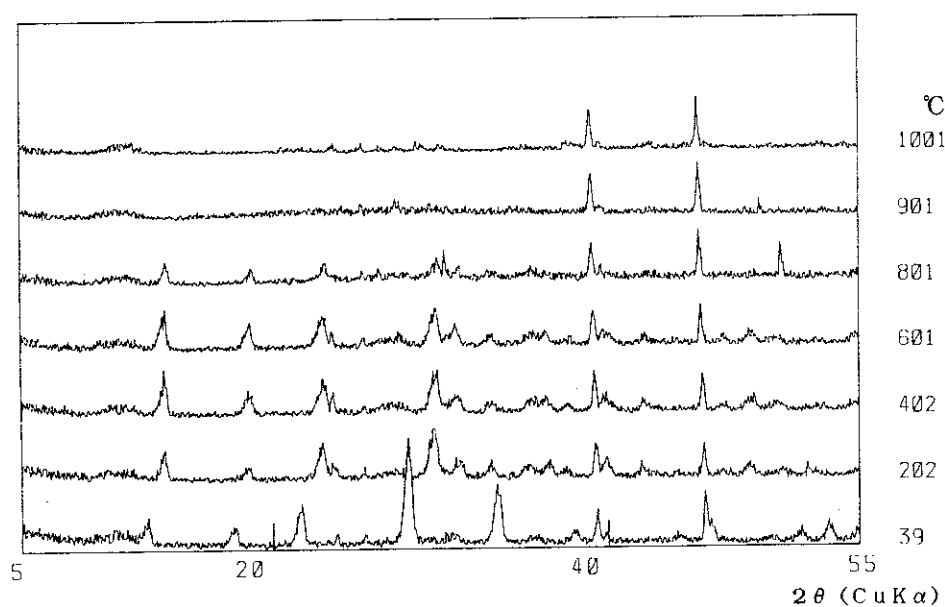


図4 サンケイ Na-P型 高温X線回折パターン

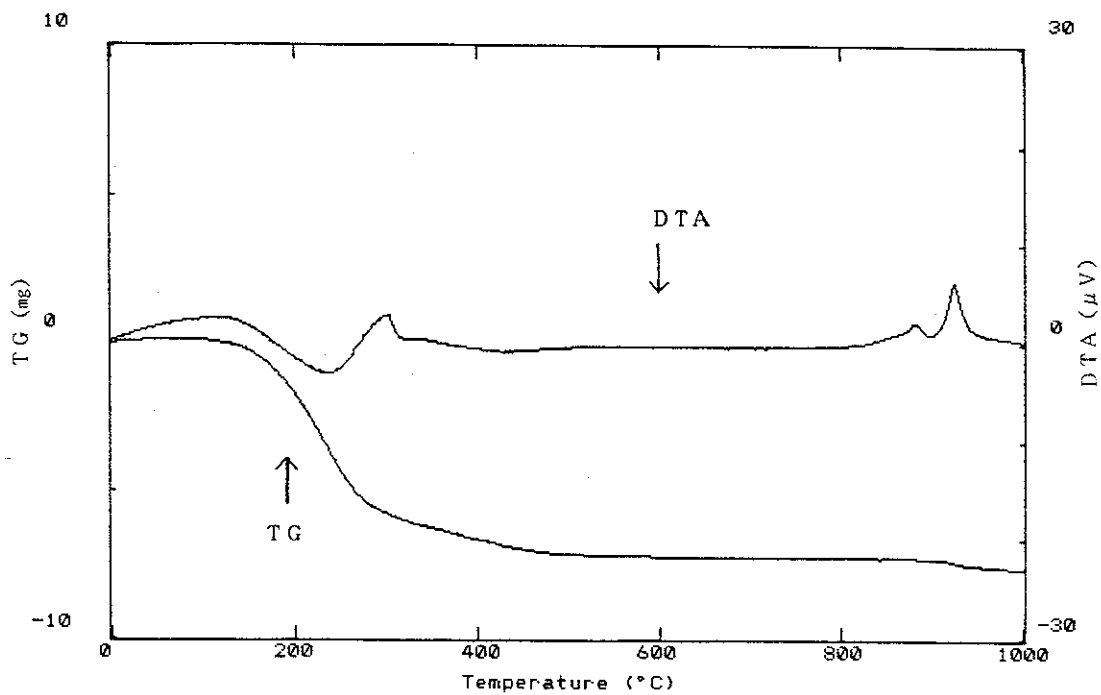


図5 サンケイ Na-A型 熱分析曲線

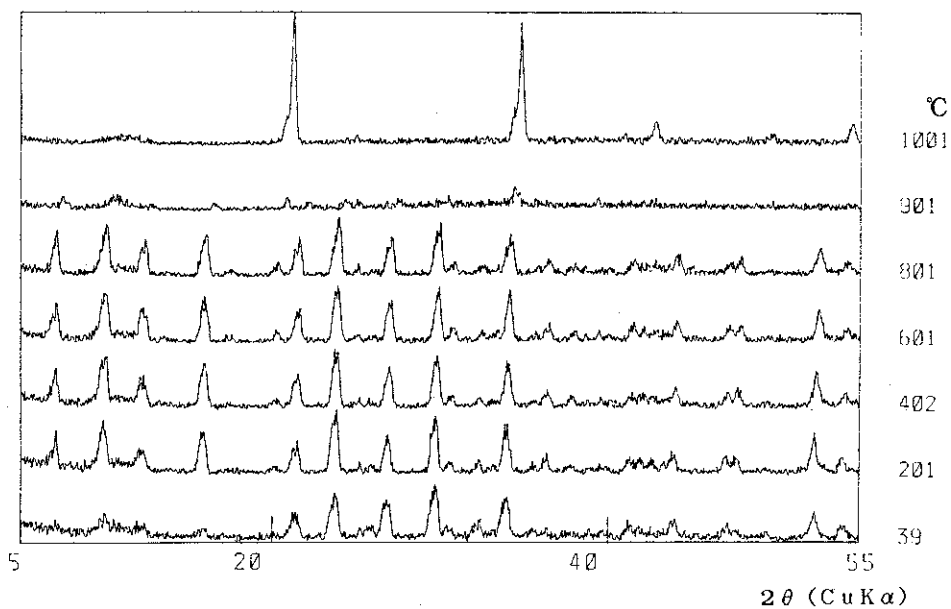


図6 サンケイ Na-A型 高温X線回折パターン

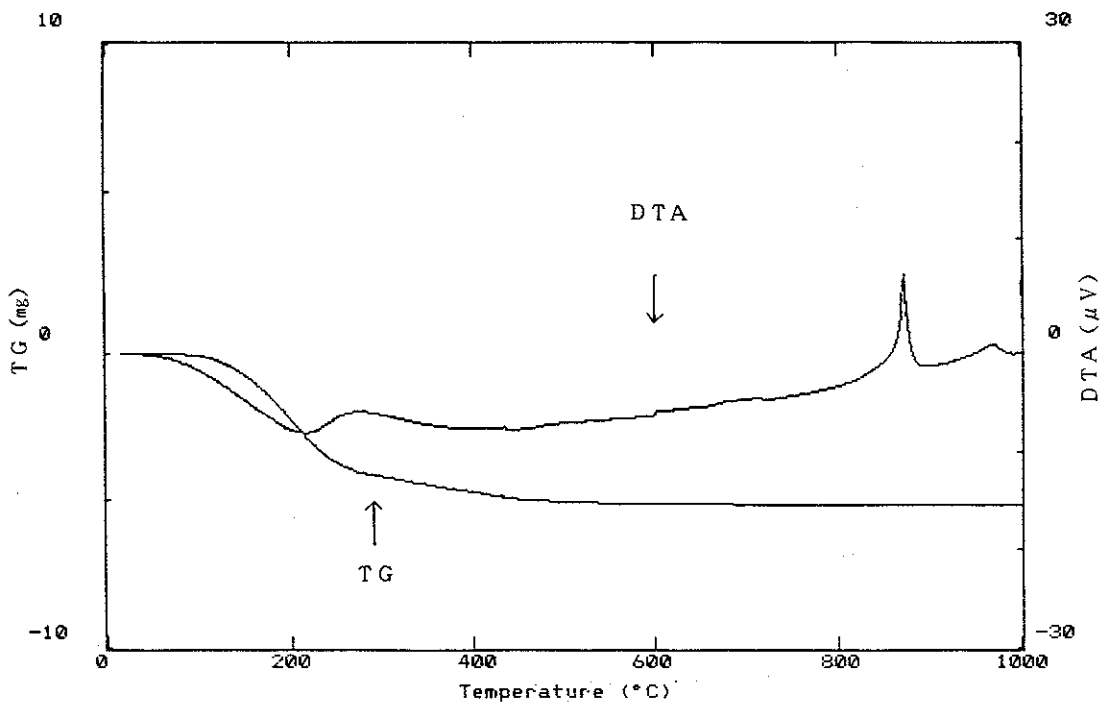


図7 UCC 4 A 熱分析曲線

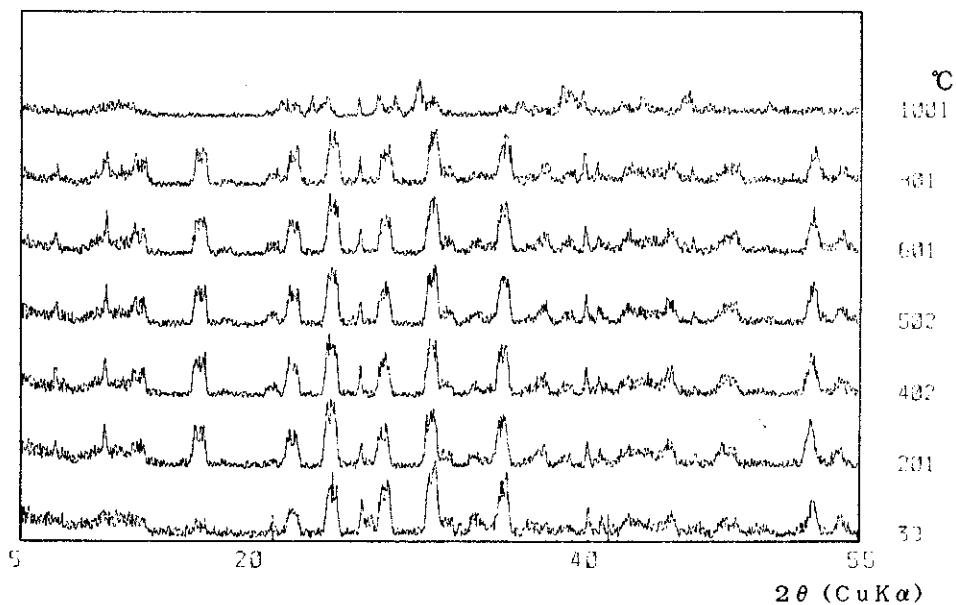


図8 UCC 4 A 高温X線回折パターン

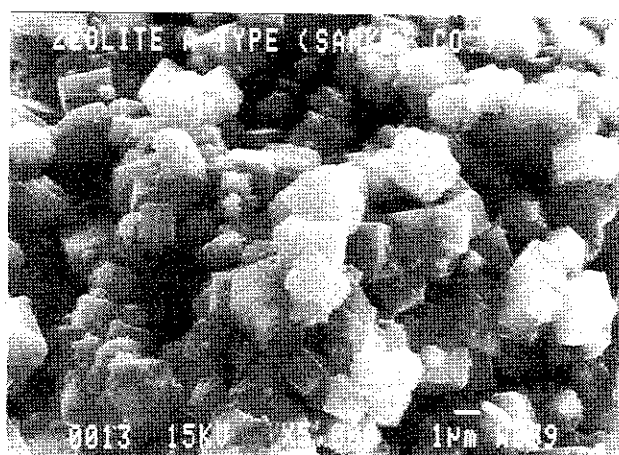


図9 サンケイ Na-A型 SEM写真

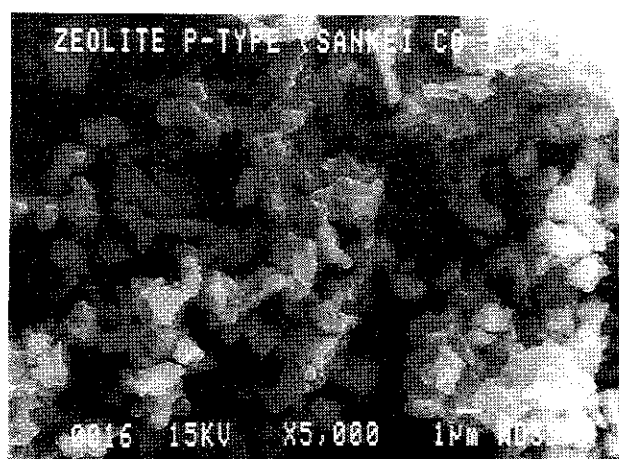


図10 サンケイ Na-P型 SEM写真



図11 UCC4A SEM写真