鉄改質-カオリン粉体の調製とその性質

武林 敬*・石井文由*・野呂俊一**・小石真純*

Preparation and Properties of Iron
Modified-kaolin PowderHitoshi TAKEBAYASHI*, Fumiyoshi ISHII*
Shun'ichi NORO** and Masumi KOISHI*

Abstract

Iron modified-kaolin powders were prepared with the two rotating numbers of 230 and 650 rpm, in water or in 50% (v/v) ethyl alcohol aqueous solution by a centrifugal rotating type ball mill. At the same time, the temperature in the ball mill was checked to estimate the grinding efficiency.

Modified-kaolin was examined by X-ray diffraction, fluorescence X-ray analysis, electron microscopy, specific surface area, specific gravity, and electrophoresis.

As the results, the following facts were found out.

(1) With an increase in the number of rotations, the grinding efficiency became better. Temperature rises within a ball mill were correlated reasonably with both the grinding degree of kaolin and the content of iron powders adsorbed onto the kaolin surfaces ground.

(2) Specific surface area, specific gravity, and zeta potential measurements would be useful as the systematic evaluations for both the grinding degree and the content of iron powder at wet grinding of kaolin.

(3) For wet grinding process of kaolin, the existences of three regions, such as grinding induced region, transition grinding region, and steady state grinding region were clearly observed.

要 旨

鉄改質-カオリン粉体を遠心回転型ボールミルを用い

て、回転数 230 および 650rpm 条件下、水および 50% (v/v) エチルアルコール水溶液中で、ミル内の温度変化を測定しながら調製した。

改質粉体の諸性質は、X線回折、蛍光X線分析、電子顕微鏡、比表面積、比重および電気泳動を用いて調べた。

その結果以下のような事実がわかった。

(1) 摩砕条件としての回転数の増加は、摩砕効率の増加を示した。ミル内の温度上昇は、摩砕度および鉄粉含有量と相関が認められた。

(2) 比表面積、比重およびゼータ電位は、摩砕度あるいは鉄粉含有量の変化を評価するのに有用であった。

(3) カオリンの湿式摩砕では、摩砕誘導領域、遷移摩砕領域および定常摩砕領域の存在が確かめられた。

昭和 52.10.1 受理

* 東京理科大学 薬学部

東京都新宿区市ヶ谷船河原町 12 (〒162)

** 明治薬科大学

東京都田無市谷戸町 1-22-1 (〒188)

* Faculty of Pharmaceutical Sciences,

Science University of Tokyo

12, Ichigaya, Funagawara-machi,

Shinjuku, Tokyo, Japan

** Meiji College of Pharmacy

1-22-1, Yato-cho, Tanashi-shi, Tokyo, Japan

1. 緒 言

顔料の表面を改質した場合、未処理の顔料に比べてその性質に大きな変化を生ずることが知られている。しかしながら、目的に応じた改質および改質法を選択することが重要である¹⁾²⁾。たとえば、顔料の表面に化学的または物理化学的反応により、目的に応じて一種または二種の処理剤の層を沈着させる方法などがある³⁾。

いま金属粉顔料をとりあげてみると、ニッケル、コバルト、およびニッケル-銅合金、ニッケル-クロム合金などのボールミル粉砕によるフレーク状顔料の製造法⁴⁾では、ステアリン酸が添加される。このステアリン酸は摩擦における潤滑剤として働くだけでなく、金属粉の表面に物理化学的に吸着され表面を改質する。

ところで筆者らは、遠心回転型ボールミルを用いたカオリンの湿式摩擦実験について報告してきた^{5)~8)}。すなわち、摩擦すると、摩擦過程で切削・ハク離されたステンレススチール超微粉が、カオリン表面上に物理吸着されることが、蛍光X線分析、X線マイクロアナライザー、ゼータ電位および電子顕微鏡などで確かめられた。

本研究では、前述のステンレス改質-カオリン粉体と同様の目的で、鉄改質-カオリン粉体の調製を試みたので以下に報告する。

なお、本実験では、特にボールミル内の温度を熱電対で測定し、その温度変化の状態と得られた鉄改質-カオリン粉体の諸物性との比較を試みた。

2. 実験方法および装置

2.1 試料および湿式摩擦実験

カオリンは、旭鉦山先達山鉱区産出 (ASAHI I-F) を既報⁵⁾と同様に使用した。

またエチルアルコールは、試薬特級をそのまま使用し

Fig. 1. Centrifugal rotating type ball mill.
a; Disc, b; Lining wall (iron), c; Alumina balls, d; Barrier plate, C; Converter, R; Recorder.

た。

湿式摩擦実験は、図-1に示すような遠心回転型ボールミル、Vortechs-5型 (平野製作所製) を使用した。操作条件は既報⁵⁾と同様であるが、今回はボールミル内壁の内張り金属をステンレススチール、SUS 304より鉄に変えて行なった。すなわち図中の円板 a 上に、アルミナボール (6 mmφ) を 7,750 個のせ、さらにカオリン 172 g と水 230 ml または 50% (v/v) エチルアルコール水溶液 230 ml を加える。円板 a は 230 または 650 rpm でそれぞれ回転させた。特にボールミルはウォータージャケットを使用せず室温で回転させた。

ミル内の温度測定は、アロメル-クロメル熱電対 12 本を用い、コンバーター、1-8050 B 12 p/4 型 (大倉電気製) で増幅し、レコーダー 15 R-F 12 A a o o - Z 型 (大倉電気製) に記録した。記録速度は 1 打点/5 秒、すなわち、各測定点は 1 分間隔である。なお、熱電対の設定条件は、図-1 のとおりである。温度測定は、主に円板の直ぐ上の各位置① (5 本)、じゃま板 d の直ぐ下の各位置② (4 本)、ミル上部③、ふん囲気温度測定 (1 本)、気温 (1 本) および参考までの使用液体 (1 本) について行なった。データ解析には、①および②の測定温度の各平均値を使用した。

実験におけるカオリンの状態は、塑性限界以上かつ液化限界内のネバネバ状態である。

摩擦試料は 15 分ごとに、それ以降は 1 時間ごとに 9 時間まで採取した。乾燥は、ボールに付着しているペーストを洗浄水洗して集め、その全量について赤外線ランプによって、105°C、4 時間で完全乾燥した。

2.2 X線分析

X線回折は、理学電機製 Geigerflex 2011 B 型を用いた。

蛍光X線分析は、理学電機製 KG-4 型を用いた。測定条件は既報⁵⁾と同様である。なお、簡単に要点を示す。

(1) カオリンの摩擦によるピーク面積の減少は (101) 面の回折ピーク面積を使用した。

(2) 鉄粉の分析は、Fe の $K\alpha=57^\circ 49'$ を用いた。しかし、カオリンに最初から含まれている酸化鉄によるピーク面積は、差し引いて計算した。

2.3 電子顕微鏡、比表面積および比重測定

使用した透過型電子顕微鏡は、日本電子製の JEM 100 B 型である。試料の調製は、蒸留水中に採取試料粉を懸濁後、超音波 (100 kHz) で約 5 分間分散処理のち、コロジオン膜を張った 150 メッシュ金網上にすくい、これを乾燥し撮影した。

比表面積は、BET 法比表面積測定装置、SA-1000 型

(柴田化学器械工業製)を使用し、窒素ガス吸着 (-195°C) で測定した。

比重は、5cc のピクノメーターを用いて、 25°C で測定した。試料は粉体 1g を蒸留水中に懸濁し、超音波分散させて調製した。

2.4 電気泳動測定

電気泳動は、定電圧、定電流装置、FS-150 型 (富士理研製) に接続した U 字管 (ブルトン管) を用いた。試料は 600mg を 60 ml の 1×10^{-3} モル塩化カリウム水溶液中で 10 分間超音波分散させたのち、常法にしたがって液温 20°C で 200V の定電圧下にて測定した。得られた電気泳動速度値を用いてゼータ電位を計算した。

2.5 湿式摩砕で得られた鉄改質-カオリン粉体の定性的な色調

摩砕によって得られた鉄改質全粉体の色調をマンセル色標 (色見本) を用いて調べた⁹⁾。

その判定法は、100 mg の粉末を白紙上、一定面積 (1 cm^2) に押しつけて、その表面の色調をマンセル色標より、肉眼で決定する方法である。

3. 実験結果および考察

3.1 湿式摩砕で得られた鉄改質-カオリン粉体の X 線分析の結果

カオリンを 2.1 項で述べた条件で、湿式摩砕 (摩砕媒: 水および 50% (v/v) エチルアルコール水溶液) し得られた各時間の摩砕物について X 線回折を行なった。その結果摩砕時間の増加にともなって回折ピーク面積強度の減少がみられた。そこで、カオリンの (101) 面の強

Fig. 2. Changes of grinding degree of kaolin with time.

kaolin ground in water : (○) 230rpm, (△) 650rpm; kaolin ground in 50% (v/v) ethyl alcohol aqueous solution : (●) 230rpm, (▲) 650rpm

Fig. 3. Increasing degree of iron powder content with grinding time.

kaolin ground in water : (○) 230rpm, (△) 650rpm; kaolin ground in 50% (v/v) ethyl alcohol aqueous solution : (●) 230rpm, (▲) 650rpm

度 ($2\theta = 26^{\circ} 31'$) 変化を測定し、回転数 230 および 650 rpm, さらに摩砕媒を水および 50% (v/v) エチルアルコール水溶液に変化させた場合の摩砕度 $(S_0 - S)/S_0$ をプロットすると、図-2 のようになる。なお、 S_0 はカオリン末摩砕物のピーク面積強度、 S は摩砕物のピーク面積強度である。

つぎに、前述の摩砕物について、鉄粉含有量の増加を Fe の $K\alpha = 57^{\circ} 49'$ を用いて蛍光 X 線分析した結果を図-3 に示す。この図では、図-2 と同様にそれぞれの摩砕媒および回転数における鉄粉含有量を摩砕時間に対してプロットしてある。

図-2 に示されたように、カオリンの摩砕度は、各回転数ともに摩砕時間の増加にしたがって増大するが、二種類の摩砕媒ともに高回転数 650rpm の方が摩砕効率がよい。しかし、各場合とも約 6 時間で一定摩砕度に達する。

他方、図-3 からわかるように、鉄粉含有量は 230rpm では 6 時間でほぼ一定値を示し、650rpm では約 3 時間で一定値になった。また、前述の摩砕度の場合と同様に、高回転数 650rpm の方が内張り鉄板からの鉄粉の切削・ハク離効率がきわめてよく、したがって高鉄粉含有量値を示す。なお、負電荷を有するカオリンの摩砕機構およびカオリン表面への正電荷の鉄粉の物理吸着機構は、既報⁵⁾ のステンレス鋼超微粉のカオリンへの吸着機構と同形式であると推論される。ところで、前述の鉄粉のカオリンへの吸着は、比重の測定からも明らかである。すなわち、カオリン末摩砕物 (比重: 2.67),

Fig. 4. Changes of the temperature elevated within a ball mill during the grinding of kaolin with time.

kaolin ground in water : (○) 230rpm, (△) 650rpm; kaolin ground in 50% (v/v) ethyl alcohol aqueous solution ; (●) 230rpm, (▲) 650rpm

水摩砕媒での9時間摩砕鉄改質-カオリン(比重: 2.95, 230rpm; 3.58, 650rpm) および 50% (v/v) エチルアルコール摩砕媒での9時間摩砕鉄改質-カオリン(比重: 3.01, 230rpm; 3.58, 650rpm) である。鉄の比重は約 7.86 であるから含有量の増加にしたがって、比重が増加することはあきらかなである。なお、参考までに鉄のモース硬度を示すと 5.5 である。

つぎに、ボールミル内部の温度がカオリンの湿式摩砕中に上昇することに注目してみると以下のことが考察される。図-4 は、カオリンの湿式摩砕において、ミル内部の円板の直ぐ上の5カ所①(図-1 参照)での測定温度の平均値を示したものである。

(1)	min rpm	15	30	45	60	75	90	105	120	180	240	300	360	420	480	540
W*	230rpm															
	650rpm															
E**	230rpm															
	650rpm															

(2)	Munsell color system number	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Symbol											
Relative tinting strength		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		White									Black

Fig. 6(1)~(2) (1) The relative color strengths by notations with Munsell color system number for various iron modified-kaolin powders prepared at two rotation numbers.

Note : *) ground in water, **) ground in 50% (v/v) ethyl alcohol aqueous solution

(1) Comparisons between Munsell color system number with the number of relative tinting strength used for this experiments.

Fig. 5. Comparisons between the changes of temperature elevated during the grinding with the grinding degrees of kaolin or the amounts of iron powder adsorbed onto kaolin surfaces ground at 230 rpm in water.

(○) grinding degree, (△) iron powder content, (▲) ②, See Fig. 1, (●) ①, See Fig. 1

温度上昇は、摩砕媒に関係し、摩砕媒が 50% (v/v) エチルアルコール水溶液の場合、特に温度上昇が大きい。また回転数も関係し、高回転数 650rpm の場合、摩砕媒に関係なく、特に温度上昇は著しく 80°C にも達する。

なお、摩砕誘導領域に相当すると考えられる 2~3 時間程度までが特に温度の急上昇が確かめられる。

以上のことをさらに考察するために、たとえば、230 rpm, 水中摩砕の場合の摩砕度および鉄粉含有量とミル内温度との相関性をみると図-5 のようになる。ただし、

ミル内温度の値は、図-1 中の①の位置および②の位置での各測定値のそれぞれの平均値を用いた。図からわかるように摩砕度および鉄粉含有量と温度の変化は、ほぼ対応している。さらに、測定位置における温度の差はほとんどみられない。

3.2 鉄改質-カオリン粉体の定性的な色調

摩砕によって得られた鉄改質全粉体の色調をマンセル色標(色見本)を用いて調べた。なお、表示の簡便化のため図-6-(1)および 6-(2) のような表現法を使用した。

その結果、グレー色調の増加の状態は、図-3 の摩砕時間による鉄粉増加傾向とよく一致している。

Photo. 1. Electron micrographs of iron modified-kaolin.

a; kaolin original, b; ground for 30 min, c; ground for 60 min, d; ground for 120 min, e; ground for 360 min

Fig. 7. Changes of zeta potentials of both the iron modified-kaolin prepared and iron powder only with the grinding time in water.

kaolin ground in water; (○) 230rpm, (△) 650rpm; kaolin ground in 50% (v/v) ethyl alcohol aqueous solution: (●) 230rpm, (▲) 650rpm; (■) iron powder only (230rpm)

3.3 湿式摩砕で得られた鉄改質-カオリン粉体の電子顕微鏡写真

摩砕状態の摩砕時間依存性を評価するために、写真-1 (b)~(e) に水摩砕媒中、230rpm で摩砕した鉄改質-カオリン粉体の電子顕微鏡写真を示す。摩砕状態の傾向は、図-2 の摩砕度とよく対応している。なお、6時間

摩砕物(e)は、凝集体として観察されるが、実際的には良摩砕物であり、たまたま集合体として撮影された。すなわち、この粉体は強凝集性を有する。さらに、写真(a)は参考までに1つのカオリン板状晶を示してある。

3.4 鉄改質-カオリン粉体のゼータ電位による評価

鉄改質-カオリン粉体のゼータ電位を測定し、結果を図-7 に示す。図中に示されるように、鉄改質-カオリン粉体のゼータ電位は、約 -100mV (カオリン未摩砕物) の負電荷を有しているが、摩砕時間の増加とともにその値は小さくなりゼロに近づく。ところで、鉄粉は、約 $+40\text{mV}$ (1あるいは2時間摩砕) の電位を有している。なお、この鉄粉は、カオリンを含まずに2.1項で調製したものである。

摩砕時間に対するゼータ電位の変化は、回転数および摩砕媒依存性を示さず、同一傾向で負の値で約 -30mV 前後に到達する。

これらの結果をまとめるために、ゼータ電位とカオリンの摩砕度および鉄粉含有量との関係をプロットすると、図-8, -9 のように各回転数ともに直線的相関関係が得られるようである。いずれの場合にも摩砕誘導領域、遷移摩砕および定常摩砕領域の存在が認められるのは既報と同様である。

3.5 鉄改質-カオリン粉体の比表面積による評価

各摩砕時間における鉄改質-カオリン粉体の比表面積は摩砕時間とともに増加する。

Fig. 8. Relations between zeta potential and grinding degree of kaolin.

kaolin ground in water: (○) 230 rpm, (△) 650 rpm; kaolin ground in 50% (v/v) ethyl alcohol aqueous solution: (●) 230 rpm, (▲) 650 rpm

Fig. 9. Relations between zeta potential and iron powder content.

kaolin ground in water: (○) 230 rpm, (△) 650 rpm; kaolin ground in 50% (v/v) ethyl alcohol aqueous solution: (●) 230 rpm, (▲) 650 rpm

Fig. 11. Changes of grinding rate constant with time.

kaolin ground in water: (○) 230 rpm, (△) 650 rpm; kaolin ground in 50% (v/v) ethyl alcohol aqueous solution: (●) 230 rpm, (▲) 650 rpm

図-10は、鉄改質-カオリン粉体の比表面積とカオリンの摩砕度、鉄粉の含有量または改質カオリンのゼータ電位との相関性を示したものである。摩砕度と比表面積は2直線相関で、摩砕誘導領域と遷移および定常摩砕領域が認められる。

鉄粉含有量と比表面積の関係もほぼ摩砕度の場合と同様である。

しかしながら、ゼータ電位と比表面積では、3つの領域（摩砕誘導、遷移摩砕、定常摩砕）の存在が明瞭でなかった。

それは、ゼータ電位の結果が示しているように、カオリンの摩砕の進行は、単純ではなく、つまり切削・ハク離された鉄粉がカオリン表面に吸着されることで、カオリンの摩砕進行の抵抗体となり、したがって負の効果を

Fig. 10. Correlations between specific surface area and grinding degree, iron powder, or zeta potential.

kaolin ground in water: (○) 230 rpm, (△) 650 rpm; kaolin ground in 50% (v/v) ethyl alcohol aqueous solution: (●) 230 rpm, (▲) 650 rpm; (◇) kaolin original

示すことによる。また、カオリン表面への鉄粉の吸着量が多くなることは、いいかえれば鉄粉が潤滑作用を与えることにもなる。以上の推論から理解できると思われるが、結果的には、3つの摩砕領域がこのゼータ電位測定においても観察されるのであろう。

以上の結果の理解には、図-11 に示した“摩砕度の摩砕時間による変化”をプロットしたグラフが利用できる。すなわち、摩砕誘導領域、遷移摩砕領域および定常摩砕領域が明瞭に認められる。本解析法は、既報⁷⁾のステンレス改質-カオリンに対する解析法によった。

最後に本研究にあたり、比表面積測定に関してご便宜をはかって頂きました協和化学工業(株)の山極清一郎長に深謝します。

参考文献

- 1) 鶴田：色材, 49, 2, 69 (1976)
- 2) 小石, 風間：表面, 14, 106 (1976)
- 3) 小石, 角田：粉体の表面化学, 日刊工業新聞社 (1975)
- 4) U. S. P. 3,941,584 : Production of reflective metal flake pigments (1976) The International Nickel Company, Inc., New York, N. Y.
- 5) 武林, 小石：色材, 49, 277 (1976)
- 6) 武林, 日高, 小石：色材, 49, 283 (1976)
- 7) 武林, 小石, 野呂：色材, 49, 693 (1976)
- 8) 小石, 釣谷：分散技術入門, 日刊工業新聞社 (1975) p. 87.
- 9) 石井, 武林, 小石：色材, 50, 197 (1977)

色 材 協 会 誌 Vol. 51, No. 4 (予告)

報 文

C. I. Reactive Red 9 のナイロン 12 フィルムに対する染色性と反応性の検討

.....東洋製缶(株) 大塚 晋也

ポリマーエマルションの放射線加工 (I) 放射線により合成したポリマーエマルシ

ンの皮膜耐水性.....

日本原子力研究所 幕内 恵三 他

実験ノート

共沈殿法による顔料の製造 (第Ⅲ報) コパルト・ブルーの製造

.....近畿大学 伊藤征司郎 他

資 料

最近の粉体塗装.....

茨城大学 長坂 秀雄

建材の粉体塗装.....

積水樹脂(株) 長澤 孝

講 座

分散の化学工業 (Ⅱ).....

釣谷技術士事務所 釣谷 泰一