セリサイトの微粉碎とメカノケミカル挙動*

Grinding Characteristics and Mechanochemical Behaviors of Sericite Powder
with Vibration Ball-Milling

鈴木 和 夫** 渡 村 信 治**
Kazuo SUZUKI Shinji TOMURA

桑 原 好 孝**
Yoshitaka KUWAHARA

1. 緒 言

粒子の破壊、破碎、粉碎操作において加えられた機械的エネルギーは、Rumpf のフロー¹⁾にも示されているように、多くの因子により消費されると考えられている。一般に、投入された機械的エネルギーの大部分は粒子間の摩擦により熱として消費される部分が大きく、破碎や粉碎操作が目的とする団体の新生表面の生成に消費される部分はきわめて少ないと考えられている。特に粉碎限界に近い粒子径に達した微粉碎領域においては粒子間の摩擦がエネルギー消費のほとんどとなり、それが、熱エネルギーとして消費される以外に塑性変形や内部応力、あるいは構造変化、化学変化を生じさせるなどして粒子内部にエネルギーを蓄積することは知られている。粉碎操作によって粒子表面の構造が内部のそれと異なっていることや含水結晶における結晶水の離脱現象、あるいは結晶学的相転移などのメカノケミカルな現象が生じること、石英や粘土鉱物の摩擦処理を中心に多くの研究があり²⁾、それらをまとめた成書³⁾に研究事例がみられる。

セリサイトは天然に産出する白雲母 (muscovite) の細粒のものを特に呼称しているものであり、顕著な層状の壁開性を有している。その主たる用途は紙の光沢塗布用であり、薄片状の微粒子であることが要求される。本研究は、採掘されたセリサイト粉末の粒度の微細化および粒子形状の薄片化による粉体特性の改質を目的として、振動ボールミルによる粉碎処理を行なうと同時に、長時間の粉碎処理による構造変化や化学変化などのメカノケミカル現象についてX線回折法、熱天秤法、赤外線吸収スペクトル法で検討した結果について報告する。

2. 試料および実験方法

原料セリサイトは原鉱粘土から採石した天然鉱物であり、その化学式は $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ で示される。結晶構造は単斜晶系に属し、底面を完全壁開面とする層状構造を成している。試料として用いたセリサイト粉末は原鉱粘土からトリポリリン酸ナトリウムを分散剤として溶解処理し、10 μm アンダーにタンク分級して得られたものを酸洗したのち、pH 4 まで酸を洗浄し、真空ろ過後解砕したものである。

振動ボールミルによる粉碎処理は乾式 (空气中) で行ない、処理時間は100時間までの長時間粉碎処理を行なったが、その間に所定の時間ごとに5~10 cc 任意にサンプリングした。乾式の長時間粉碎を連続して行なうとポット内壁に粉末の付着層がかなりの厚さで形成されるため、3~4時間ごとに壁面に付着した粉末の搔落し処理を繰り返して行なった。比較のために、粉碎媒液として、トリクロロトリフルオルメタン (以下フレオン113と呼称する) およびエチルアルコールを用いた湿式粉碎も試みた。このときの粉碎処理時間は45時間である。

使用した振動ボールミルの諸元および実験条件を Table 1 に示し、また、媒液の主要な物性を Table 2 に示す。なお、原料粉末および粉碎産物のそれぞれについて、粒度分布 (光透過式沈降法)、比表面積 (BET法) を測定し、X線回折 ($\text{CuK}\alpha$, 35 kV, 20 mA, slit size 2.0-0.2-1.0, full scan 2,000 cps, time const. 2 sec, scan rate 0.5°/min), 示差熱分析 (試料重量 40 mg, 昇温速度, 10°C/min, room temp. ~1150°C) および赤外線吸収スペクトル分析 (スライドガラス反射法⁷⁾) を行ない、メカノケミカル挙動について検討した。

昭和57年5月19日受付

*工業技術院名古屋工業技術試験所(〒462 名古屋市北区平手町 1-1)

TEL 052-911-2111

Table 1 Experimental conditions

Vibration ball-mill	Amplitude	3 mm
	Frequency	1800 c. p. m.
Materials of pots and balls	Alumina	
Capacity of pots	1100 cc (2)	
Diameter of balls	15 mm	
Charged volume of balls	$J=0.70$ (1530 g)	
Charged volume of sample	$V=1.00$ (300 cc, 141 g)	
Solvent	Ethyl Alcohol (400 cc)	
	Trichlorotrifluoroethane (400 cc)	

Table 2 Physical properties of medium liquids

	Ethyl Alcohol	Trichlorotrifluoroethane
Chemical formula	C_2H_5OH	$CF_3ClCFCl_2$
Density (g/cm^3)	0.789 ($20^\circ C$)	1.556 ($30^\circ C$)
Coefficient of viscosity ($kg \cdot sec/m^2$)	1.20×10^{-4}	0.632×10^{-3}
Kinematic viscosity (m^2/sec)	1.52×10^{-6}	0.398×10^{-6}

3. 実験結果および検討

3.1 粒度分布および比表面積

乾式粉碎における粉碎処理時間に対する粒度分布の変化を Fig. 1 に示す。粒度分布は分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを用い、乳鉢で軽くらいかいした後、超音波で分散させ、自然沈降および遠心沈降を併用した光透過法によってストークス径を測定して得た。Fig. 1 (a) は原料粉末および 8 時間までの粉碎処理における粒度分布の変化を示し、(b) は 30~100 時間の粉碎処理における粒度分布の測定結果を示す。図から明らかなように粒度分布の測定結果は、8 時間の粉碎処理までは微細化が認められるが、30 時間以上の粉碎処理を行なうと、処理時間の増加に伴って、微細粒子が急減し、粗粒

化している様子を見ることができる。

粒度分布曲線でみられた粗粒化現象は SEM 観察によって、造粒現象の関与であることが、明確に指摘される。Fig. 2 は 30 時間粉碎処理したセリサイト粉末の SEM 写真である。1 μm 以下の微細粒子は単独で存在しているものはごくわずかであり、多くは、凝集して団塊を形成している。微細粒子の造粒現象が 30 時間以上の粉碎処理による粒度分布における微粒子の急減の原因であることは明らかである。この微細粒子による造粒現象の出現はすでに 3 時間の粉碎処理時点より少しずつ観察され始めており、8 時間の粉碎処理時点でかなりの数量の造粒粒子を観察することができる。Fig. 1 においては 8~30 時間の間における粒度分布曲線を示さなかったが、測定結果は 8 時間あるいは 30 時間の粉碎処理における粒度分

Fig. 1 Change of the particle size distribution on dry grinding as a function of grinding time: (a) original ~8 hours (b) 30~100 hours

Fig. 2 S. E. M. photograph of sericite powder ground for 30 hours

(a)

(b)

Fig. 3 Particle size distribution of powders ground (a) in ethyl alcohol (b) in trichlorotrifluoroethane

布曲線より粗粒側に示され、粉碎と造粒の2つの現象が混在していることを示すものと思われる。さらに、処理時間の増加に伴って造粒現象が著しくなり、造粒粒子の

大きさ、数量ともに増大し、薄片状の微粒子が観察されにくくなって来る。

造粒現象を発生しがたい、湿式粉碎を試みた結果が、Fig. 3に示されている。Fig. 3 (a)は媒液としてエチルアルコールを用いた場合を、Fig. 3 (b)はフレオン113を媒液として用いた場合の粉碎処理時間に対する粒度分布の測定結果を示す。粒度分布の測定結果からも、また、SEMによる観察結果からも、いずれの媒液を用いても造粒現象は現われず、処理時間の増加に伴って、薄片状の粉碎が進行しているのがわかった。微細化の程度を粒度分布の測定結果から乾式における場合と比較すると、かなり異なっている。エチルアルコールを媒液とした場合には乾式と同程度に微細化が進行しているようにみられるが、フレオン113の場合には、粉碎による微細化はあまり進行していないように思われる。

粒度分布の測定結果に現われた粉碎挙動が比表面積の測定結果によく現われている。Fig. 4に粉碎処理時間に伴う比表面積の増加の様子を示す。乾式粉碎においては、粉碎処理時間が5時間程度までは、比表面積の増加速度はかなり大きい。しかしながら、その後、一旦飽和状態に近い程度にまで比表面積の増加傾向は緩慢になる。そして、40時間以上の粉碎処理時間において再び比表面積の増加傾向は大きくなっているのがわかる。5～40時間における比表面積の測定結果は、前述の粒度分布の測定結果における粉碎と造粒の2現象の混在と対応していると考えられ、さらに、造粒粒子の粉碎が関与していることが推測される。40時間以上の粉碎処理における比表面積の増加に対しては、造粒粒子が強固な結合粒子となっており、それが粉碎されるときに新たな表面が形成されるものと考えられる。

湿式粉碎においては、微細化に伴う増加傾向の減少がみられるが、定常的に増加傾向を保っている。媒液による粉碎特性の差は著しく、フレオン113の場合には、粒度分布の測定結果から予測されるものに対して、非常に

Fig. 4 Specific surface area of ground sericite powder

わずかな比表面積の増加がみられるのみなに対して、エチルアルコールの場合には逆に粒度分布から予測されるよりも比表面積の増加が大きくなっている。このことは SEM 観察の結果と比較し、薄片状の粉碎が行なわれた結果とみることができる。

3.2 X線回折による構造変化の検討

乾式粉碎におけるセリサイト粉末の結晶状態の変化についてX線回折法で検討した。原料と45時間および100時間の粉碎処理を行なったセリサイト粉末の(004)面から(006)面の間のX線回折パターンを Fig. 5 に示す。原料粉末の回折パターンでは、回折試料作成上生じる薄片状の層状構造に依存した選択配向性が強く影響し、単斜晶系の底面すなわちC軸面による回折強度が他の指数面における回折強度との比較値に比べ著しく強く現われている。粉碎処理を行なった試料のX線回折パターンには、原料粉末のそれと比較して次のような変化が認められる；

- (i) C軸面による回折強度が著しく減少している。
- (ii) バックグラウンドがわずかながら増大している。
- (iii) (006) 面の回折強度に対する(004)面の回折強度の比が著しく低下している。
- (iv) (110) 面の回折強度をみると、45時間粉碎試料で一度大きくなったのが、100時間粉碎試料では再び回折強度が低下している。
- (v) 回折角が低角度側にシフトしている。

以上のX線回折パターンにおける変化は、粉碎による粒子の微細化のみでは理解しがたく、結晶格子の攪乱や構造変化あるいは化学変化などを考えなければならない

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of sericite powders ground in air

ことを示唆している。

C軸面の回折強度の減少や(110)における一時的な回折強度の増大については、粉碎によって粒子が微細化し、選択酸向性が失われていったことによる影響が大きいと考えられる。しかしながら、(006)面と(004)面の回折強度比の低下や(110)面の回折強度の変化、バックグラウンドの増大、回折角の低角度側へのシフトは結晶構造の変化や格子攪乱の結果と考えざるを得ない。

回折角の低角度側へのシフトについて(006), (004), (110)面で詳細に測定した。Fig. 6に面間隔の変化を粉碎処理時間の関数として示す。(110)面における面間隔の変化は他の面におけるよりも少なく現われているが、いずれの面においても粉碎処理時間が長くなると面間隔が拡大すなわち膨張していることがわかる。

Mackenzie ら⁴⁾の乳鉢を用いた摩砕実験においては、摩砕によりX線回折強度が弱くなり、摩砕時間8時間で回折X線が拡散し、明瞭なX線回折線がみられなくなり、この時期が過ぎると再結晶が生じ、さらに摩砕を続

Fig. 6 Change of the d-value as a function of grinding time

けるとイライトの型が現われると報告している。Yoder⁵⁾らのメノウ乳鉢による摩砕実験においても30時間の摩砕により回折線がみられなくなり、電子回折においても回折スポットがほとんどみられなくなり、完全にモスコバイトの格子の周期性が失われていると報告している。振動ボールミルによる粉砕においては、乳鉢による摩砕に比べて急速に構造変化を生じさせることは少ないと考えられるが、X線回折に現われた変化は主としてC軸面上で構造変化を生じていることを示唆している。もちろんバックグラウンドの増大などから格子攪乱もある程度存在するものと思われる。

3.3 熱分布および赤外線吸収スペクトルによる検討

X線回折の結果は構造変化を示唆するものであったが、顕著な変化は認め難く、構造水の結合状態に注目して、熱分析法および赤外線吸収スペクトル法で検討した。Fig. 7は熱分析装置により、原料セリサイトと45時間および100時間粉砕処理したセリサイト粉末について熱重量変化曲線(T.G.)と重量変化率曲線(D.T.G.)を求めた結果を示す。このときの測定条件は試料重量は40 mgであり、昇温速度は10°C/minで行なった。室温から1150°Cの間に現われるT.G.線図の変化はセリサイトについては表面の吸着水および結晶内の構造水の離脱に起因するもののみで、それ以外のものは検出されていない。Fig. 7(a)の重量変化曲線から、粉砕処理時間が長いほど重量変化が大きいことがわかる。そして100

(a)

(b)

Fig. 7 Thermogravimetric curves for sericite.
(a) T. G. curves (b) D. T. G. curves

時間粉砕試料では約10%の重量変化が認められる。これは比表面積の増大による吸着水の増量を示しているもので、比表面積がほぼ2倍異なっていることから理解できる。T.G.線図の変化率、すなわちFig. 7(b)に示したD.T.G.線図から、粉砕処理にともなう表面吸着水および結晶構造水の離脱に関して、次のような顕著な差が指摘される。

- (i) 室温から300°Cにおける脱水曲線からわかるように表面吸着水の増量が、T.G.線図からも示されたように認められる。
- (ii) 吸着水の離脱による変化率のピークが2回現われ、また、脱水ピーク温度が上昇している。
- (iii) 吸着水がかなり的高温(約400~500°C)まで保持されている。
- (iv) 結晶構造水の脱水(300°C以上における部分)に関しては吸着水の場合とは逆に、脱水ピーク温度が、原料粉末で約650°Cであるのに対して、45時間粉砕試料では約580°C、100時間粉砕試料では約520°Cと、粉砕処理時間が長くなるのにしたがって低温度側へシフトしている。
- (v) 長時間の粉砕処理粉末では表面吸着水による脱水ピークと結晶構造水による脱水ピークが重なり合ってきている。

以上の結果は吸着水においても構造水においてもその結合状態が粉砕処理を行なうことによって原料粉末のそれから微妙な変化を生じていることを示している。赤外線吸収スペクトルの測定結果からも分子の結合状態の変化が認められる。Fig. 8に原料セリサイトおよび45時間と100時間粉砕処理試料の赤外線吸収スペクトルパターンを示す。T.G.線図およびD.T.G.線図に現われた変化と対応するO-H吸収帯の変化を認めることができる。O-Hの伸縮振動による吸収スペクトル帯は、3670~3580 cm⁻¹における構造水の典型的な鋭い吸収帯と590~3420 cm⁻¹における水素結合O-Hの吸収帯であ

Fig. 8 Infrared spectra patterns of sericite

る。原料セリサイトでは構造水の鋭い吸収帯と比較して水素結合 O-H の吸収帯は非常に弱い。それと比較すると粉碎処理されたセリサイトにおいては、水素結合 O-H による吸収が強くなっており、それは粉碎処理時間が長くなるのに伴って強さを増しているのがわかる。一方、O-H 吸収帯以外の吸収スペクトルにも変化が生じているのを認めることができ、Al-OH の吸収帯においてパターンの変化がよくわかる。Hlavay⁶⁾ らは赤外線吸収スペクトルによる粒子径と結晶性の評価について、カオリナイトの振動ミル粉碎における粒子の構造不整と構造水の脱水をX線回折および熱分析の結果と対応させている。セリサイトの乾式振動ボールミル粉碎においても長時間粉碎処理において、D. T. G. および赤外線吸収スペクトルの結果は構造水の結合状態が変化していることを示しており、X線回折の結果を含めて考えると構造不整がかなり生じているといえる。これらの粒子内部あるいは表面における特性の変化が、粉体の吸着特性や凝集性に影響し、先に述べた団塊の形成などとも関連をもっていることが推測され、流動性、内部摩擦、せん断特性などの物性に影響を与えると考えられる。

4. 結 言

天然セリサイトの振動ボールミルによる粉碎処理実験の結果から次の事柄が結言として述べられる。

- 1) セリサイトの乾式粉碎処理においては3時間以上の処理で造粒現象が認められ、それには粒子の構造不整に起因する表面性状の変化が関係しているものと思われる。比表面積は処理時間とともに増加しているが、造粒現象の影響を受け2次粒子の粒度分布は8時間処時点より粗粒化が生じ始める。
- 2) 乾式の長時間粉碎においては結晶構造水の結合状態の変化を伴う構造不整が生じ、メカノケミカル作用をともなって粒子の吸着特性や凝集性に影響を与える。
- 3) 湿式粉碎では実験した2種類の媒液のうち、エチルアルコール中における場合が、薄片状粉碎効果が大きい。粒度分布の変化に比べて比表面積の増加傾向が大きい。

参 考 文 献

- 1) 久保他編：粉体——理論と応用——，548 (1979) 丸善
- 2) たとえば，日本粘土学会編：粘土ハンドブック (1967) 技報堂
- 3) 久保輝一郎：メカノケミストリー概論 (第2版) (1978) 東京化学同人
- 4) Mackenzie, R. C. and A. A. Milne: *Miner. Mga.* 30, 178 (1953)
- 5) Yoder, H. S. and H. P. Eugster: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 8, 225 (1955)
- 6) Hlavay, J. K. Jonas, S. Elek and J. Inczedy: *Clays and Clay Minerals*, 25, 451 (1977)
- 7) 加藤悦三，金岡繁人，加藤昌司：粘土科学，21 No. 1, 19 (1981)

Author's Abstract

Grinding Characteristics and Mechanochemical Behaviors of Sericite Powder With Vibration Ball-Milling

by

Kazuo SUZUKI, Shinji TOMURA and Yoshitaka KUWAHARA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)

The grinding characteristics and the structural lattice irregularity of sericite powder ground by a vibration ball-mill were studied. From measurement of the particle size distribution and the observation of scanning electron micrographs, it was found in dry grinding that the granulation of fine particle occurred after over three hours of grinding. Although the mean particle size of the ground product was increased gradually with increase in grinding time, the specific surface area was clearly increased. In wet grinding, granulation did not occur, and sericite powder was delaminated.

From X-ray powder diffraction analysis, thermoanalysis and infrared absorption spectroscopy of the product ground 45 and 100 hours in air, it was suggested that the structural lattice irregularity of the sericite powder was induced by the grinding operation. In

particular, the characteristics of the structural water and/or the surface adsorbed water of the ground product were affected by the mechanochemical activation with fine grinding.

研究報告

分級機を用いた粒度測定装置の開発 (第1報)

Development of a Fineness Measuring Air Classifier (1)

山田 幸良*
Yukiyoshi YAMADA

蒲谷 正道****
Masamichi KABAYA

安口 正之** 本間 栄五郎***
Masayuki YASUGUCHI Eigoro HONMA

富安 浩***** 井伊谷 鋼 —*****
Hiroshi TOMIYASU Koichi IINOYA

1. 緒 言

粉体工業においては粒度管理あるいは粉碎機、分級機などの粒度制御を行なうためにオンライン自動粒度測定装置の必要性があげられ各種の型式が発表されている。

代表例を列举すると以下ようになる。

- (1) 比表面積を求める測定装置^{1~3)}
- (2) 風力分級機を利用した測定装置^{4~7)}
- (3) レーザなどの光を利用した測定装置^{8,9)}
- (4) その他、静電気などを利用した測定装置^{10,11)}

これらの自動粒度測定装置のなかにはオンラインで運転されているものもあると聞いているが、その台数、応用例はまだまだ少ないようである。

オンライン自動粒度測定装置に要求される条件は、精度については少なくとも手測定並であること、再現性が良いこと、環境条件に左右されにくいことなどがあげられる。さらに、連続、長時間、無人で使用される場合が多いので、この使用条件に耐え得るようなものでなければならない。その他に、検定をひんばんに行なう必要が

ない、保守が容易であるなど、管理がしやすいことも必要である。また、装置の一構成要因と考えられるサンプリング系はサンプルが真の代表値となるような方法である必要もある。筆者らは粒度測定装置本体としては、管理のしやすさ、外部環境に左右されにくいという点で風力分級機を用いることにした。

ここでは、分級点を比較的小さい粒径とすることができ、分級精度、再現性ともに良好で、コンパクトな構造を有する分級機として、小形(粉体処理流量、Max. 200 kg/h)の測定用機種を開発した¹²⁾。また、粒度測定に使用するサンプル量を多くして、サンプル誤差を少なくするようにした。

測定用分級機を用いた粒度測定装置の場合、得られる情報はあらかじめ定められた分離径における粗粉あるいは微粉の重量割合である。したがって、これ以外の数値で粒度が管理されている場合は必要に応じてそれらの相関を求めておかねばならない。

粒度管理が工程の重要なポイントであり、かつ粒度により操業用分級機あるいは粉碎機を自動制御することで省エネルギー、品質の安定などのメリットが考えられる産業にセメント工業がある。現在、セメント工業における最終製品の粒度の工程管理は主として比表面積¹³⁾によって行なわれている。比表面積で粒度管理を行なうことの問題点に触れている文献⁵⁾もあるが、分級結果から簡単に比表面積を推定することができれば、実際の管理上利点が多いといえる。

筆者らは、本試験に用いた分級機が粒度測定装置としての精度が得られるかどうかの基礎的検討と同時に、こ

昭和57年5月19日受付

*日清製粉(株) 生産技術研究所(〒354 埼玉県入間郡大井町鶴ヶ岡177-3)

TEL 0492-64-3321

**日清エンジニアリング(株) (〒103 東京都中央区日本橋小網町19-12)

TEL 03-660-3425

***日本セメント(株) 研究所(〒135 東京都江東区清澄1-2-23)

TEL 03-642-7171

****日本セメント(株) 生産部(〒100 東京都千代田区大手町1-6-1)

TEL 03-201-1731

*****三協電業(株) (〒152 東京都中野区本町1-14-13)

TEL 03-372-8911

*****愛知工業大学 工学部(〒470-03 愛知県豊田市八草町八千草1247)

TEL 0565-48-8121