

微粉碎操作にともなう石灰石のメカノケミカル相転移

Calcite-Aragonite Transformation in Limestone by Fine Grinding

山本英夫*・菅澤正己**・菅沼 彰***
Hideo YAMAMOTO, Masami SUGASAWA and Akira SUGANUMA

はじめに

固体粒子の粉碎操作においては、単に固体物質の微細化という物理変化ばかりでなく、せん断、圧縮、延伸、摩擦などにより加えられた機械的エネルギーの一部が固体粒子の内部に蓄積され化学的性質、結晶学的性質、熱力学的性質の変化をともなう。いわゆるメカノケミカル効果である。たとえば、炭酸カルシウムの結晶形にはカルサイト、アラゴナイト、バテラトの3種類がある。天然に産するものの大部分がカルサイトの結晶形(方解石、大理石など)であり、アラゴナイトの結晶形はアラレ石としてわずかに産する。常温常圧ではカルサイトが安定でアラゴナイトは準安定相なので、常温常圧下ではカルサイトからアラゴナイトへの相転移は起きず、常温でカルサイトからアラゴナイトへの転移には4500bar以上の圧力が必要である。ところが、カルサイトを長時間微粉碎するとアラゴナイトへの相転移が起きる。

近年、素材革命の波によって少量でも付加価値の高い特殊な機能性を有する粉体材料を製造するのにこのメカノケミカル効果を利用する研究が盛んに行われている。表面改質や焼結性の向上がその例である。また、最近では金属微粉体を窒素ガス雰囲気下で微粉碎することによりチタンやジルコニアなどの高速窒化の研究も試みられている¹⁾。

このような、粉碎など機械的操作にともなうメカノケミカル効果は古くから知られていたが、本格的な現象の解明はまだ不十分である。そこで筆者らは粉碎操作にともなう石灰石の相転移を例にとりメカノケミカル効果の定量的検討を試みた。その結果、相転移と逆粉碎現象(微粉碎を長時間行うと、被粉碎物の粒度が逆になくなってしまふ現象)との間に定量的な相関を見いだした。

実験内容

重質炭酸カルシウムP30(白石工業製)を媒体攪拌型ボールミル(アトライタMA-1D:三井三池化工機)によって乾式バッチ粉碎し、碎製物に関し以下の定量分析を行った。使用した粉碎機のミルの内容積は5ℓで、ミル内は水冷のジャケットによって外側から冷却される。

〈粉碎条件〉

アジテータ回転数;300rpm

攪拌媒体;SUJ2(高炭素クロム軸受鋼)ボール(φ3/8inch),充填量;17.5kg

原料充填量;0.6kg

粉碎時間;5分~44時間

粉碎助剤は用いず、各粉碎時間に対して1回ごとに独立して行った。すなわち、粉碎途中でサンプリングのためにミルの蓋を開けるようなことはしなかった。

〈粒度分布〉

光透過式粒度測定装置SKA5000(セイシン企業)を用いて碎製物の重量基準の粒度分布(ストークス径)を測定した。試料の分散媒には純水を用い、分散剤は使用せず超音波分散器のみで20分程度の分散処理を行った。

〈比表面積〉

簡易BET比表面積計(島津)を用いて各碎製物の比表面積を測定した。BET法によれば粉体の1次粒子の比表面積が得られると期待される。

〈相転移量〉

X線回折装置ガイガーフレックスRAD-B(理学電機)を用いて各碎製物中のX-rayアモルファス²⁾、カルサイト、アラゴナイトの存在割合をCaF₂を標準物質として内部標準法で定量した。

〈蓄積エネルギー〉

双子型伝導熱量計MPC11(東京理工)を用いて碎製物

注) 機械的応力によって、結晶格子が極端に乱れた、X線回折能力を有しない部分をX-rayアモルファスと定義する。すなわち、X線的に無定形という意味である。

*東京大学生産技術研究所 第4部

**公害資源研究所(元大学院学生)

***東京理科大学 理工学部

が0.1NEDTA2Na塩水溶液に溶解するときの溶解発熱量を測定し、未粉砕物(原料P30)のそれとの差を粉砕操作によって結晶内に蓄積されたエネルギーとして求めた。
 <ミル内ガス組成>

長時間連続粉砕(44時間)を行い、所定の時間経過ごとにアトライト内のガスをマイクロシリンジで0.25mlサンプリングし、ガス成分をガスクロGC-8AIT(島津)で定量した。

実験結果および考察

図1~2に粉砕時間に対する碎製物の粒度分布の変化を示した。粉砕は極めて短い時間(30分程度)に速やかに進行している。1時間を過ぎると粉砕はほとんど進行しなくなり、粒度分布はほとんど変化していない。6時間程度以上の長時間粉砕では逆に粒度分布が大きいほうに変化し始め、逆粉砕が起きていることを示している。

図3は粉砕による比表面積(BET法)の経時変化を示したものである。図1~2の粒度分布からも予測されたように、粉砕時間が30分を過ぎるあたりから比表面積の増加は頭打ちとなり、3時間程度までほとんど変化がない。その後比表面積は急激に減少し、やはり逆粉砕が起きていることを示している。

図4はX線回折による碎製物中の結晶形組成の分析結果である。粉砕が進行している間(図3が示すように粉砕時間が30分程度まで)はカルサイトの結晶形のみが存在し、アラゴナイトはおろかX-rayアモルファス(格子歪み)もみられない。ところが粉砕が頭打ちになる粉砕時間(30分)を過ぎるあたりから、カルサイトの存在割合が減少しX-rayアモルファスが徐々に増加してくる。これは、加えられた粉砕エネルギーが微細粒子をさらに微細化するには及ばず、粒子表面近傍の塑性変形すなわち格子歪みとして徐々に粒子内に蓄積されていくものと考えられる(蓄積エネルギーの実測値は後に示す)。粉砕時

間3時間を過ぎるとX-rayアモルファスはいったん急激に減少し、この時点からアラゴナイトの存在が観測される。その割合は粉砕時間とともに増加し、同時にカルサイトの割合が急激に減少してくる。この結果から、粒子表面近傍に蓄積されたエネルギー(X-rayアモルファス)がある量(相転移の活性化エネルギーに対応した量)を越えると結晶の再配列が生じ、アラゴナイトの核が生成し相転移が起きるものと推測される。また、図3が示すようにこの時点から碎製物の比表面積が減少しはじめており、相転移が起きるときに粒子同士が接触点で固結しより大きな粒子に成長し、いわゆる逆粉砕現象が起きるのではないと思われる。

さらに粉砕を続けるとカルサイトからアラゴナイトへの転移が進行し、12時間程度で転移量は最大となり、その後、アラゴナイトは減少傾向となる。この時点で最小となったカルサイトはその後、多少増加傾向を示している。また、転移量が最大となる付近からX-rayアモルファスは再び増加しはじめている。これは相転移によって生成したアラゴナイトが、その後加えられる粉砕エネルギーによって格子歪みを起こしその一部が再びカルサイトに逆転移するものと推測される。さらに粉砕を続ければ、X-rayアモルファスが徐々に増加しながらカルサイト⇄X-rayアモルファス⇄アラゴナイトの転移が平衡状態になるものと予測される。

図5は碎製物粒子に蓄えられたエネルギーの粉砕時間に対する経時変化を示したものである。粉砕が進行している間(15~30分程度まで)はさほどエネルギーは蓄積されていないが、粉砕が頭打ちになる(30分以後)付近から急激に増大し、相転移が始まる3時間粉砕付近から急に減少している。その傾向は図4で示したX-rayアモルファスをはじめとした相転移の経時変化と対応しており、蓄積エネルギーが転移エネルギーとして使われていることを示唆している。

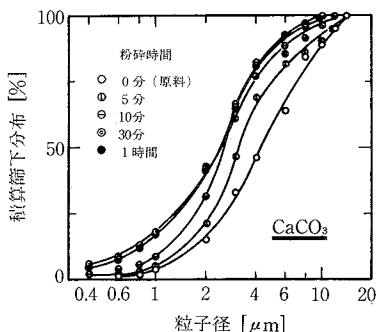


図1 粒度分布の経時変化(0~1時間粉砕)

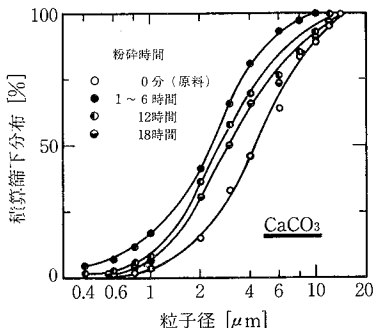


図2 粒度分布の経時変化(1~18時間粉砕)

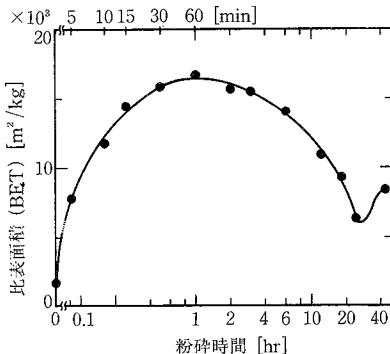


図3 比表面積の経時変化(BET法)

研 究 速 報

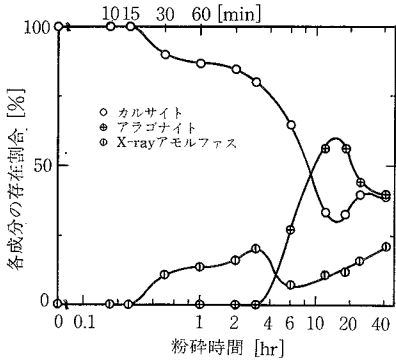


図 4 砕製物中の結晶組成の経時変化

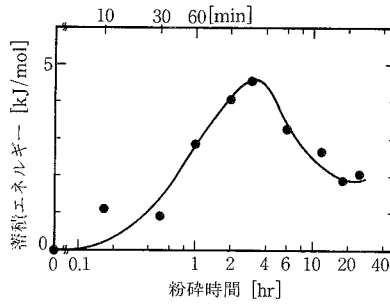


図 5 蓄積エネルギーの経時変化

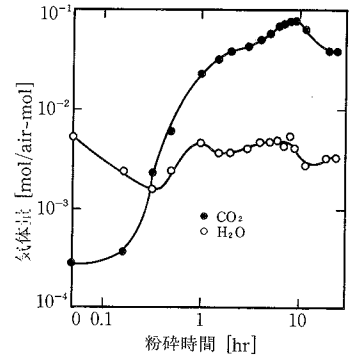


図 6 粉碎機ミル内のガス組成の経時変化

図 6 にアトライタ内の気相中の炭酸ガスと水分の経時変化を示した。まず、水分は粉碎の進行とともに減少している。これは粉碎によって新たに生成した粒子表面に水分子が吸着されるために気相中の水分が減少するものと考えられる。粉碎が頭打ちに達した(比表面積が増加しなくなる)時点で気相中の水分量は若干増加気味ではあるが平衡量になっている。その後、水分の経時変化は比表面積の変化とは対応していないが、その理由としてはミル内の温度変化などが考えられる。実際には温度は測定していないが、加えられた粉砕エネルギーによりミル内は 50~60°C 程度以上になっているものと思われるので今後の検討が必要である。

炭酸ガスは粉碎が頭打ちになる辺りから急激に増大し、相転移が始まる 3 時間粉碎以降はほぼ平衡値となっている。これは、粉碎操作にともなう局所的熱等によって生ずる、粒子表面における炭酸カルシウムの分解・生成反応 ($\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$) が相転移に関与していることを示唆していると考えられるが、現時点では詳細を論ずることはできない。

お わ り に

石灰石の微粉碎過程における砕製物の粒度分布、比表面積、結晶転移量、蓄積エネルギー、ミル内のガス組成等の粉碎時間に対する経時変化を実測し、それらの相関から次のような結論および推論を得た。

粉碎が進行している(比表面積が増加している)間は砕製物には X-ray アモルファス(格子歪み)はあまりみられず、エネルギーも蓄積されない。

粉碎が頭打ちになった時点からカルサイトの結晶は粉砕エネルギーにより塑性変形を受け X-ray アモルファス化し、蓄積エネルギーは急激に増大する。

蓄積エネルギーがある量に達するとアラゴナイトへの結晶転移が始まり、蓄積されたエネルギーが相転移のための活性化に寄与していることが示唆された。さらに粉碎を続けるとアラゴナイトからカルサイトへの逆転移も生じ、その後、カルサイト \rightleftharpoons X-ray アモルファス \rightleftharpoons アラゴナイトの相転移は平衡状態になる。

アラゴナイトへの転移が始まる時点から砕製物の比表面積が減少し、すなわち、逆粉碎現象が現れる。このことから、カルサイト \rightleftharpoons アラゴナイトの転移の際の結晶の再配列にともない粒子同士が接触点で再結合し、より大きな粒子になるものと推測される。

粉碎機のミル内のガス組成の経時変化から炭酸カルシウムの分解・生成反応 ($\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$) が結晶転移に寄与していることが示唆された。

謝 辞

本研究に使用した粉砕機(アトライタ MA-1D)は三井三池化工機(株)からお借りした。また、蓄積エネルギーの測定に使用した熱量計(東京理工: MPC11)は本所第 4 部鈴木(基)研のものを借用し、測定に当たっては鶴達郎技官および大蔵研の萩原茂示氏にご指導頂いた。紙面を借りて深く謝意を表します。(1988年1月5日受理)

参 考 文 献

- 1) Okamoto K., Y. Senna: Preprints of Autumn Meet. of Soc. of Powder Tech., Japan, 68 (1987)