振動ボールミル粉砕における粉砕エネルギーと 固体比表面積増加*

神保元二** 浅川貞雄*** 桜井伍朗***

Fundamental Investigation of Grinding Energy and Specific Surface Produced in Vibration of Ball Milling

by

Genji JIMBO, Sadao ASAKAWA and Goro SAKURAI

(Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Nagoya)

The relationship between the solid surface produced and the required energy in the vibration of ball milling has been obtained by direct measurement of the torque value of the mill shaft. There the real Rittinger number, η_{r0} and the differential Rittinger number $\eta_r (=ds/dE)$ are defined, and the relationship between them is found experimentally as follows.

$$\eta_{r0} - \eta_r = aS_w^n$$

And it is proved that this equation, which is for the first time proposed in this report as a fundamental equation of size reduction, includes Rittinger's equation and also Tanaka's equation.

Though the values of η_{r0} are affected by several grinding conditions, they have close connection with Bond's work index, Wi. The values of n have not been precisely obtained in this experiment, but they are known to come in the range of 1-3.

The boundary of the region is also showed, in which the above mentioned relation can be found, and out of this boundary, the S-shaped grinding curves have been observed as Rose has pointed out in the vibration of the milling.

(Received Mar. 8, 1971)

1 緒 論

粉砕の所要仕事に関する研究は決して少なくないが、^{1)~3)}なお解析的な研究は充分ではない。とくに微粉砕において、粉砕の進行（比表面積の増加）に伴い粉砕速度が次第に低下するという広く認められている過程については、粉砕速度が全く0になるいわゆる限界比表面積を考慮した式が田中によって提案され、⁴⁾⁵⁾それが他の人によっても若干の検討が行なわれている以外、ほとんど検討されていない。

限界比表面積は、これを求めるためにきわめて長時間を要し、またその精度も必ずしも容易に満足すべきものがえられない。また比表面積が限界値に近い場合はさておいて、粉砕の初期には Rose が指摘したようなかなり複雑な粉砕速度の変化もみられ、限界比表面積を用いる式だけで単純にあらわすわけにはいかない。

筆者らは、このような粉砕速度変化の過程を、正味

の粉砕所要エネルギーを直接測定することによって、Rittinger 数の考えを基礎において検討を行なった。その結果、微分 Rittinger 数 (ds/dE) の変化が生成表面積の増加に関係することを見出し、新しい粉砕の一般式とその適用範囲を見出すことができたので発表する。

2 実験装置および方法

2・1 測定法の概要

粉砕の全所要エネルギー E_t は、次のような各部におけるエネルギー消費からなりたっている。

$$E_t = E_b + E_h + E_m \quad (1)$$

ここで E_t はシャフトにおけるトルク測定より求めたミル全体への機械的入力エネルギー、⁶⁾ E_b , E_h はそれぞれベアリング、スプリングのヒステリシス損失、 E_m はミル中の媒体（ボール）の消費エネルギー、なお

$$E_m = H \text{ (ミル発熱量)} \\ + E_s \text{ (固体表面生成エネルギー)} \quad (2)$$

の関係がある。

本実験においては、ボールが運動しない状態に相当する荷重ポットミルを用いた動力測定によって ($E_b +$

* 原稿受理 昭和46年3月8日

** 正会員 名古屋大学工学部 名古屋市千種区不老町

*** 名古屋大学工学部 名古屋市千種区不老町

E_h)の値を求め、粉碎時のミル・シャフトのトルク測定より全エネルギー E_t を求め、その差から E_m の値を求め、この値を正味の粉碎エネルギー E として検討の対象とした。なおこの粉碎エネルギーの測定および H と E_s の分離については、筆者らがすでに他に報告した中で検討している。

2・2 実験操作

実験装置は Fig. 1 に、振動ボールミルの仕様は Table I に、また実験条件は Table II に、また砕料の特性は Table III にそれぞれ示す。

Fig. 1. Experimental equipment.

Table I. Specification of experimental vibration mill.

Type of mill			Horizontally balanced dual pot mill
Grinding method			Dry and batch
Mill	Pot	Mill volume (mml)	830×2
		Dimensions (cm)	9.5 cm ϕ ×11.3 cm
		Material of mill	Steel
	Ball	Size (cm ϕ)	6, 8, 10, 13, 16
		Material of ball	Steel
Motor	Rated power (kW)		0.75
	Number of pole		4

Table II. Experimental conditions.

Amplitude (mm)	1.00, 1.85, 2.45, 2.80
Frequency (rad/sec)	84, 94, 105, 115, 126, 136, 147, 157, 168, 179
Ball fillingness (%)	60
Powder fillingness (%)	20, 30, 40, 60, 80, 90, 100

Table III. Properties of materials used.

Material	Density (g/cm ³)	Mean particle diameter ($\mu\phi$)	Mohs hardness	Work index (kW·hr/ton)	Real rittinger number (cm ² /cal)
Silica sand	2.52	200	7	14.1	100-200
Lime stone	2.62	150	3	12.5	250-300
Fused Alumina	3.90	103	9	56.7	50-100

Fig. 2. Dead weight pot.

粉碎実験においてミル運転は、荷重ポット (Fig. 2 に示すような、ミルとボールの重量に相当する鉄製のボルトを固定したポット) を用いて充分なならし運転を行なった後、トルク T_{01} を測定し、しかる後粉碎実験に移った。粉碎実験終了後再び荷重ポット運転を行ない、トルク T_{02} を測定し、 $(T_{01}+T_{02})/2=T_0$ をもって (E_b+E_h) の値を求めた。

振動数はストロボスコープで同期調整し、振幅は 0.1 mm の精度で測定した。粉碎実験中の入力トルク T_t は連続的に記録した。

(E_b+E_h) と E_m の計算は次の(3)(4)式による。

$$E_b+E_h=\int_0^{\theta} T_0 \cdot \omega \cdot d\theta \tag{3}$$

(1)から

$$E_m=E_t-(E_b+E_h)=\int_0^{\theta} (T_t-T_0) \cdot \omega \cdot d\theta \tag{4}$$

2・3 比表面積測定

粉碎実験後、左右のポット中の砕料をとり出し、充分混合してから比表面積測定を行なった。なおこの測定には島津製作所製、恒圧通気式比表面積測定器を使用した。

3 実験結果および考察

3・1 測定結果

(1) 振幅および入力トルクの変動

Fig. 3. Relationship between torque T and grinding time t .

粉砕実験の場合、運転初期において若干の振幅の変動がみられたが、約30分で定常値に達した。しかしこの変動の大きさとその継続時間は種々の条件によって異なる。

入力トルク $T(=T_t - T_0)$ は、Fig. 3 に示したように時間 t とともに変動する。ただしこの変動は粉砕条件のある範囲内でのみ顕著であった。これより、従来しばしば行なわれていたような、 $E \propto t$ という関係を

Fig. 4. Effect of material on relationship between energy, E and specific surface, S_w .

仮定することは不適當であることがわかる。

(2) 粉砕エネルギーと生成表面積増加

所要粉砕エネルギー E と生成表面積 S の関係を Fig. 4 (a)~(c)に示す。

Fig. 4 (a), (b)ではエネルギー E に対する表面積 S の増加が、粉砕初期を除いて顕著にみられる例を示す。この図より限界比表面積 S_∞ に対する接近の形が粉砕条件によって異なる可能性が認められる。

Fig. 4 (c)では振動の加速数 z が小さいところでは、粉砕初期に Kick の法則が部分的に適用される特異な粉砕速度の変化現象が認められる例を示す。このような曲線はすでに Rose によって指摘されており、ここでは Rose 曲線と呼ぶこととする。

Rose 曲線については別に論ずることとし一応除くと、振動ボールミル粉砕の粉砕エネルギーに対する生成表面積増加速度は粉砕初期より次第に減少し、次第に 0 に近づいていく傾向をもち、その減少の仕方は種々の条件に応じ異なることが示された。

(3) 実験結果の整理

これらの結果より、粉砕による粒径の減少に伴い、単位表面積生成のための所要エネルギーは次第に増加し、粉砕の効率が減少することがわかる。これはおそらく生成微粉によるクッシング、コーティングの影響によるものと思われる。

したがってここで次のような微分 Rittinger 数

$$\frac{dS}{dE} = \frac{dS_w}{dE_w} = \eta_r \quad (5)$$

を定義し、さらに $E=0$ における dS/dE の値を η_{r0} として、これを生成微粉の影響を全く受けない場合の Rittinger 数、すなわち真の Rittinger 数と定義すると、

$$\eta_r = \eta_{r0} - af(S_w) \quad (6)$$

のように生成比表面積の影響を考慮した関係式を考えることができる。 η_{r0} は図中に示したように、 $E=0$ における接線のこう配で、 η_r は任意の点における接線のこう配で示されるので、 $E \sim S$ 図よりこの値を求め、この η_{r0} と η_r の値を比表面積 S_w に対してプロットすると Fig. 5 のようになるがこれをさらに両対数紙上にプロットすると、Fig. 6 の関係が求まり、かなりの範囲内で直線関係が得られる。したがって(6)式は次の形であらわすことができる。

$$\eta_{r0} - \eta_r = aS_w^n \quad (7)$$

または(5)式から

$$\frac{dS_w}{dE_w} = \eta_{r0} - aS_w^n \quad (8)$$

ただし焼結アルミナ粉（ホワイトアランダム）では明確な直線関係は求められなかった。

4 基礎式の検討

Fig. 5. Relationship between differential Rittinger number, η_r , and specific surface, S_w .

Fig. 6. Relationship between $\eta_{r0} - \eta_r$ and S_w .

4.1 実験式の比較検討

実験式(7), (8)は, 粉砕プロセスをあらわす基礎式として提案しようと思われるがこの式を従来の考えと比較検討すると次のようになる.

(1) 比表面積の影響が全くない場合 ($a=0$).

この場合は(8)式は次のように Rittinger の式になる.

$$dS/dE = \eta_{r0} = \text{const.} \quad (9)$$

(2) 限界比表面積 $S_{w\infty}$ が存在する場合 ($E \rightarrow \infty$, $S_w \rightarrow S_{w\infty}$)

$S_w = S_{w\infty}$ において粉砕速度は 0, すなわち $dS/dE = 0$ であるから,

$$\eta_{r0} = a S_{w\infty}^n \quad (10)$$

(10)式を(8)式に代入して

$$\frac{dS_w}{dE_w} = a(S_{w\infty}^n - S_w^n) \quad (11)$$

$n=1$ の場合は

$$\frac{dS_w}{dE_w} = a(S_{w\infty} - S_w) \quad (12)$$

となって限界比表面積を考慮に入れた粉砕速度式 (いわゆる田中の式³⁾) と一致する.

したがって(7), (8)式は, Rittinger の式, および限界比表面積式の両者を包含する新しい一般式として提案しようものである.

4.2 真の Rittinger 数 (η_{r0}) について

η_{r0} に及ぼすボール径 d_B の影響は, Fig. 7 中に示されているように決して小さくないが, 物質による差をしのぐまでには至っていない. したがって一般に η_{r0} の値は石灰石で 250~300 cm²/cal, 珪砂で 100~200 cm²/cal, アルミナで 50~100 cm²/cal の範囲におさまる. これらの値を Table III 中に示した. これより真の Rittinger 数 η_{r0} は, ほぼ仕事指数に対応する物性値であることが認められる.

Fig. 7. Effect of materials on relationship between η_{r0} and d_B .

粒子充填率 U の影響は Fig. 8 に示したように小さいが, 石灰石のように粉砕能の大きい物質ではなんらかの影響がみられているようである.

η_{r0} に及ぼす加速数 Z の影響は, Fig. 9 に示すようにほとんど認められない.

したがって真の Rittinger 数 η_{r0} はボール径の影響が若干認められる以外, 他の条件の影響はほとんどなく, 粒子の物性に対する依存性のきわめて高いものであることが認められた.

Fig. 8. Effect of powder fillingness U on real Rittinger number, η_{r0} . (Parameter are material and ball size, d_B).

Fig. 9. Effect of d_B on (Parameter is acceleration number Z).

4・3 n の値について

Rittinger 数の時間的変化の傾向を示す n の値は、 η_{r0} のとり方によって大きく変動し、現在のように η_{r0} が充分精度よく求められない段階では、信頼しうる値をえることはむずかしく、ばらつきが著しい (Fig. 10)。しかし本実験の結果の範囲では、 $n=1\sim3$ の間にあって、一般に $n\geq 1$ と考えてよいものと思われる。したがって粉碎基礎式としては、(12)式ではなく(8)式を用いるべきことが認められたのである。

Fig. 10. Effect of ball weight d_B^3 on experimental constant n (Parameter is acceleration number Z).

5 基礎式の適用範囲と Rose 曲線

すでに指摘した (Fig. 4 (c)) のように加速度の小さい場合は、消費エネルギーに対する表面積増加が S 字形を示すいわゆる Rose 曲線がみられる。これは粉碎初期では Kick の法則が、続いて Rittinger の法則が、そして粉碎の進んだ領域では限界比表面積を考慮した法則が成り立っているものと思われ、振動ボールミル粉碎では Rose がすでに広い範囲にわたってその存在を指摘しているところである。しかし単純な S 字形とは限らず、二重の S 字形曲線がみられる場合もあり、現象は複雑と考えられる。ここではこの点について充分検討できないが、本報告で示した基礎式の適用範囲と、Rose 曲線の範囲の境界線についてのみ実験的に検討した。

Fig. 4 (c) および他の結果より、Rose 曲線は加速数 Z およびボール径 (ボール重量) の小さいところであられる傾向が認められた。したがって各種粉碎結果を、明らかに(8)式の関係がみられるもの (Fig. 11 中 ○印)、明らかに Rose 曲線の認められるもの (Fig. 11 中 ×印) およびその過渡的状态にあると思われるもの (Fig. 11 中 △印) に分類し、 $(Z-1)\sim d_B^3$ の両対数図上にプロットしたところ、Fig. 11 のような結果が求められた。この両者の境界はほぼ直線関係で示され、次の実験式が求められた。

$$(Z-1) \cdot d_B^m = k \quad (13)$$

m の値は、石灰石で、1.5、硅砂で 1.2、アルミナについてはデータが少なく明確にしえないがほぼ 0.75 の値を示し、 k の値は η_{r0} 大なるほど小の傾向が求めら

Fig. 11. Existing region of Rose's curve and difference of materials.

れた。(13)式より加速度小、ボール径小の側で Rose 曲線があらわれることとなる。

6 結 論

振動ボールミルを用い、正味の粉碎消費エネルギーと生成表面積の関係を検討し、次の結果をえた。

(1) 粉碎消費エネルギーに対する固体表面積の増加速度は、表面積の増加に伴い次第に減少し、その過程は新しい粉碎基礎式、(8)式であらわされる。

(2) 粉碎開始時の Rittinger 数は微粉等の影響を受けないため最大の値を示し、これが真の Rittinger 数として固体の物性値に対応するものと考えられる。

(3) 粉碎基礎式 ((8)式) は、その特殊な場合として Rittinger の式および田中によって提案された限界比表面積を考慮した式を含む。

(4) この基礎式の適用範囲は、被粉碎物の物性、加速数、ボール径によって決まり、その境界を示す実験式を求めた。適用範囲外では Rose の曲線が認められる。

本研究の一部は中央化工機株式会社のご援助によって行なわれたものである。記して感謝の意を表する。

Nomenclature

- Z ; Acceleration number $(=\alpha \cdot \omega^2/g)$ (—)
 α ; Amplitude of circular vibration of mill (mm)
 ω ; Natural frequency of vibration of mill (rad/sec)
 N ; Speed of rotation (r. p. m.)
 g ; Acceleration due to gravity (cm/sec²)
 t ; Time of milling (min)
 θ ; Time of milling (sec)
 S ; Total surface produced (cm²)
 S_w ; Specific surface produced (cm²/g)
 S_w ; Final specific surface produced (cm²/g)
 E ; $(=0.147 \cdot E_m)$ Total required energy to mill (cal)

E_b ; Bearing hysteresis loss	(kg-cm)	J ; Ball fillingness in pot	(%)
E_s ; Spring hysteresis loss	(kg-cm)	U ; Powder fillingness	(%)
E_m ; Energy loss of ball and powder in mill	(kg-cm)	a ; Experimental constant	(-)
		m ; Experimental constant	(-)
E_s ; Required energy to produce the unit surface of mill	(kg-cm)	n ; Experimental constant	(-)
E_t ; Total energy	(kg-cm)	k ; Experimental constant	(-)
E_w ; Required energy to produce the unit weight	(cal/g)	(昭和45年11月16日 第8回粉体に関する討論会にて講演)	
H ; Calorific value of mill	(kg-cm)	参 考 文 献	
T_{01} ; Torque of mill shaft when $t=0$	(kg-cm)		
T_{02} ; Torque of mill shaft at steady state	(kg-cm)	1) Rose, H. E., and R. M. E. Sullivan, "Vibration Mills and Vibration Milling" p. 79.	
		2) Rose, H. E., Trans. Instn. Chem. Engrs., 35 , 98(1957).	
T_0 ; Averaged torque	(kg-cm)	3) 田中達夫, 化学工学, 18 , 160 (1954).	
T_t ; Total torque of milling	(kg-cm)	4) 鈴木末男, セメント技術年報 XIV, 155 (1960).	
η_{ro} ; Real Rittinger number	(cm ² /cal)	5) 西竹茂樹, 材料, 16 , 337 (1967).	
η_r ; Differential Rittinger number	(cm ² /cal)	6) Rose, H. E., "Symposion Zerkleinern", p. 427 (1962).	
		7) 神保元二, 浅川貞雄, 石川達郎, 加藤鎮雄, 立川 実, 粉碎 (細川粉体工学研究所), No. 14, p. 10 (1969).	