粉砕操作における物理化学的側面について

On Physico-Chemical Phase in Comminution

伊ヶ崎 文和*

Fumikazu IKAZAKI

Key Words : Comminution, Physico-chemical Effect, Grinding-aid, Grinding Solvent

1. はじめに

粉砕操作は今から約一万年前には既に始まっていたといわれている¹⁾。この操作は現在も産業において重要な単位操作として用いられている。ファインセラミック等新素材分野においてはゾルゲル法などのビルドアップ(Build-up)法が専ら注目されているように考えられるが、粉砕法もビルドアップ法と比較して、その大量生産性および経済性において優位であり、新素材分野においても例えば電子セラミックスの分野でも注目されている。

同時に現在の新素材産業における粒径・粒径分布の制御・不純物レベル等の要求仕様の高度化に伴って、粉砕法もこれまでの衣を新しいものとしなければならなくなっていることも事実である。この流れは装置の開発(ハード)と操作法(ソフト)の両面で見られる。前者の例として媒体攪拌型ミル、遊星ボールミルの開発や媒体攪拌型ミル内部の構造の改良に見ることができよう。ここでは特に後者の操作法について考察してみたい。粉砕のソフト面については、古くから乾式粉砕助剤などについてセメントクリンカーの粉砕で検討されてきており、トリエタノールアミン、エチレングリコール、アミンアセテート等が有効な粉砕助剤として使用されている²⁾。しかし、粉砕助剤の作用機構については未だに解明されているとは言い難い。操作法(ソフト)に関連して物質の機械的特性におよぼす溶媒および添加助剤の作用機構についてはRehbinderら³⁾やWestwoodら⁴⁾による説が従来提出されており、粉砕現象の物理化学的側面についてはSomasundaranらによるレビュー^{5,6)}がある。それらを参考にし、その後の

研究結果も合わせて粉砕操作における物理化学的側面に関する解説とする。

2. 粉砕の素過程と化学的作用

粉砕は概略図1に示したように砕料(粉砕される物質)と粉砕媒体と粉砕雰囲気とが複雑に関連し合った現象である。現象的には図2に示すようにまず砕料が粉砕応力場に移動し(過程①)、破壊強度以上の応力を粉砕媒体から受けること(過程②)によって行われる。過程②はさらに詳細に述べると(1)クラックの形成と、(2)そのクラックの伸展過程に分解できる。これらの過程が砕料の再凝集を防ぎつつ継続すること(過程③)で微粉砕が可能となる。したがってこれらの各過程①、②、③に粉砕溶媒および粉砕助剤がどう関係するかを系統的に検討することが必要となる。

砕料が粉砕応力場に移動する過程①については砕料

図1 粉砕の要素とそれらの関連図

平成4年6月4日受付

*化学技術研究所(〒305つくば市東1-1)
TEL. 0289-54-4667 or 4729

図2 粉碎の三素過程

の粉碎容器中での運動によって決まる。このために粉碎雰囲気(乾式か湿式か)あるいは粉碎溶媒の粘度および密度が影響を与える。また粉碎装置の内部構造(例えば媒体搅拌ミルにおいては搅拌棒の形状, アニュラー型ミルにおいては回転筒の表面構造等)が関係する⁷⁻⁹⁾。また砕料と粉碎溶媒(添加助剤を含む)との相互作用によって影響される。界面活性剤のため気泡が砕料表面に吸着され浮上して粉碎応力場に移行しないため粉碎性^{*}が低下するとの報告¹⁰⁾もある。またテトラブロムエタン中での石英の粉碎においては, 溶媒の方が密度が大きく溶媒表面に砕料が移動するため粉碎が進行しないという現象がある。粉碎溶媒の粘度が高くなると, 砕料のミル内での運動の阻害による粉碎性の低下もこの過程①に入る。

過程②は通常砕料に破壊強度以上の機械的応力を印加することによって行う。理想的破壊強度 σ_{th} は式(1)で与えられる。

$$\sigma_{th} = (\gamma Y/a)^{1/2} \quad (1)$$

ここで γ は表面エネルギー, Y はヤング率, a は格子定数である。式より強度は表面エネルギー, ヤング率の $1/2$ 乗に比例し, 格子定数の $-1/2$ 乗に比例することがわかる。粉碎溶媒によって表面エネルギーが低下するために破壊強度そのものが低下すると言われるのはこのためである。

実際の物質の破壊強度は式(1)から得られる強度よ

*この「粉碎性」は単に「粉碎のしやすさ」程度の意味で使用する。例えば, 粉碎助剤添加系と無添加系とで同一砕料を粉碎した場合を考える。粉碎助剤添加系において, 粉碎終了後の砕料の平均粒径がより細くなった, あるいは比表面積がより大きくなった場合, 助剤添加によって「粉碎性は向上した」という表現を使う。

り1~2桁低い。この理由は物質内に微小なクラックが存在しているためである。クラックが砕料内部に存在する場合Griffithの脆性破壊理論によって破壊強度は式(2)によって与えられる。

$$\sigma = (2\gamma Y/\pi C)^{1/2} \quad (2)$$

C はGriffithクラックの長さの $1/2$ に相当する。このクラックは砕料表面に存在しても同様に破壊強度が低下する。したがって粉碎という観点からは, 図2に示した過程②のうち(1)砕料へのクラックの形成が機械的応力以外で可能であるならば砕料の破壊強度を低下させ, 粉碎性を向上することができる。

このような考えを適用した例¹¹⁾として次のことがある。まずソーダガラスの粉碎の際に, 硝酸リチウムの融液にガラスを浸すとソーダガラス内のナトリウムイオンとリチウムイオンとのイオン交換が起こる。リチウムイオンのイオン半径がナトリウムイオンのそれより小さいためにガラス表面は引っ張り応力状態になり, 表面には微小なクラックが発生する(図3)。このクラックによってガラスの引っ張り強度は約 $1/10$ に低下することがわかった。このように硝酸リチウム処理されたガラスは未処理のガラスと比較すると当然ではあるが粉碎されやすい。粉碎時に硝酸リチウムを添加することによって粉碎時にイオン交換を行うことも可能で, イオン交換によって機械的応力によらないクラック形成が可能となる。

別の例として金属水素化物がある。ランタンニッケル5 (LaNi_5)に水素を吸蔵させると, 水素が結晶構造内に入るため構造の大きさが変化する(水素吸蔵の場合には約25%体積膨張する)。そのため吸蔵・脱着を繰り返すと微粉化する¹²⁾。このことも機械的な応力を用いないで破壊する方法のひとつであり, このような環境を粉碎場に利用できれば機械的な応力を著しく低下しても粉碎を可能とすることができる。

図2に示した過程②の(2)クラック伸展過程も粉碎

図3 硝酸リチウム処理したソーダガラスの表面¹⁰⁾

溶媒との関係が深いところである。一度できたクラックは再び応力作用場で融着してしまうこともあるし、溶媒によって新生面の表面エネルギーが低下してさらにクラックが伸展し破壊に至ることもある。乾式粉碎より水中での湿式粉碎の方が粉碎効率がよい理由のひとつは、水による新生表面の安定化にあることは周知の事実である。この新生表面のエネルギー低下、換言すると表面の安定化に与える粉碎溶媒の影響は、例えば湿潤熱の測定によって推定することが可能である。二酸化チタンなど酸化物粉体の場合には、図4に示すように溶媒の双極子モーメントの増加と共に湿潤熱が増大することがわかっている¹³⁾。湿潤熱の増大は表面がエネルギー的により安定化されたことを示しており、クラックの伸展が容易になると考えてよいので溶媒の双極子モーメントはクラック伸展に影響を及ぼす重要な物性の一つである。

過程②の(2)と密接に関連しているのが過程③の粉砕物の再凝集を防止して微粒子化を進行させる過程である。通常微粒子の分散性を高めるために界面活性剤等の分散剤を使用する。分散剤の作用機構は、微粒子のゼータ電位を増大させての静電気反発力と高分子分散剤に見られる分散剤の立体障害の二つがあり、水系では前者、有機溶媒系では後者が主たる作用機構とされている。この過程③は、目的粒径より細くなった粒子を粉碎容器外部へ分離してやれば効率良く進行させることができる。このため砕料の凝集が特に著しい乾式粉碎では、粉碎工程に分級工程を組み入れることでひとつの解決を見ている。湿式においても微粒子の分離が出来れば再凝集をより効果的に防止することが可能となる。しかし、一般的に湿式では乾式と比較して分級操作¹⁴⁾は困難である。湿式の場合、したがって粉碎された微粒子の粉碎操作時での分散性が重要な因子となる。

以上の各過程は言うまでもなくお互いに関連し合っ

図4 酸化チタンの湿潤熱におよぼす溶媒の双極子モーメントの影響¹³⁾

ている。そのため一層粉碎における粉碎溶媒あるいは添加助剤の役割を明確に規定することが困難になる。例で言えば凝集が起こる条件では微粒子の粉碎媒体への付着が同時に見られ、クッシュニング現象によって砕料への印加応力の低下が発生する(過程③の結果が過程②に影響)。粉碎溶媒の密度・粘度は砕料の運動に影響するだけでなく、粉碎媒体の運動にも影響し、砕料への印加応力の絶対値に関係する(過程①と過程②との両方に関連する)。

さらに複雑な現象としては粉碎時に砕料の置かれた条件が経時変化することである。粉碎溶媒中には連続的に微小な粉碎物が混入・溶解する。そのためpHや砕料のゼータ電位は刻々変化し、したがって砕料の分散性・クラックの伸展性等も刻々変化していることになる。反応においては温度・圧力などの系が一定の場合とそうでない場合とで複雑さが異なることは当然であるように、粉碎においては砕料と粉碎媒体との接点を考えると温度・圧力、雰囲気条件まで可変であるのでその複雑さは推定できよう。粉碎容器・粉碎媒体は単にその材質による反発係数など印加応力に関係するばかりでなく、粉碎時にそれらからわずかに溶解する微量成分によって系の化学的な雰囲気を変えてしまうこともある¹⁵⁾。

3. 環境・雰囲気が粉碎性に及ぼす影響

以下では環境・雰囲気が粉碎性に及ぼす影響についての報告を項目別に紹介する。

3.1 物質の機械的特性に及ぼす影響

物質の機械的特性に及ぼす環境の影響については多くの報告がある¹⁵⁻²⁶⁾。Rehbinder¹⁶⁾は錫などの金属の降伏応力が、パラフィンオイル中にオレイン酸などの表面処理剤を添加した系において、約1/2程度まで低下することを示し、また金属の強度・硬度が電解質を表面に吸着することによって低下すると述べている。これらはいわゆる”Rehbinder効果”として知られている。この原因は吸着物質によって表面エネルギーが緩和されることにより、式(1)ないし式(2)から説明されている。一方でKemsley¹⁷⁾はRehbinderらの方法で降伏応力の低下を追試した結果、予期した実験結果は得られなかったとしている。その後金属ばかりではなくイオン結合性、共有結合性やアモルファス物質に関してもそれらの機械的特性が環境の影響を受けることが報告されている。

Hammondら¹⁸⁾はシリカの脆性破壊強度におよぼす水、エタノール、ブタノール、プロパノール、アセトン、エチルアセテートおよびベンゼンの影響について

図5 シリカの破壊強度におよぼす表面自由エネルギー低下の影響¹⁸⁾

検討し、図5に示された通り破壊強度はこれらの雰囲気でのシリカの表面エネルギーの低下量と良好に相関することを示した。またベンゼンについては、0.02%の微量の水分が存在する場合と金属ナトリウムによって十分水分を除去した場合とで影響が著しく異なるとした。乾燥したベンゼンの場合には、脆性破壊強度は真空中とほぼ同じであるが、0.02%水分を含んでいる場合には破壊強度は低下した。

他方Moorthyら¹⁹⁾はガラスの有機溶媒中での破壊強度について検討し、ニトロベンゼンを例外としてアルコール、トルエン、ベンゼン、ヘプタン中では水中より破壊強度は高いとした。トルエン、ベンゼン、ヘプタン中での強度は空気中での破壊強度と同程度であり、アルコールについては炭素数が増大すると強度は低下するとしている。

Hannemanら²⁰⁾はイオン結合性、共有結合性、アモルファス、金属結合性の各種物質を用いてマイクロ硬度、転位移動度及ぼす環境の影響について検討し、水あるいは他の極性物質の吸着によってこれらの機械的特性は変化することを示し、その理由として(1)吸着物質と点欠陥、転位との相互作用、(2)吸着物質による表面近傍の原子の結合強度の変化、(3)潤滑・摩擦効果などが考えられるとした。

機械的強度におよぼす環境の影響に関してRehbinderらとは別に系統的に研究したグループにWestwoodらのグループがある。彼らのグループは単結晶、多結晶体のLiF、MgOおよびAl₂O₃を用いて(1)マイクロヴィカースで形成されるクラックの状態、(2)穿孔(drilling)速度に及ぼす環境の影響について検討している^{21~25)}。「表面吸着した分子による表面近傍の原子・分子の電気的特性の変化が、転位移動速度に影響を与える。この転位速度変化が物質の機械的特性に影響を及ぼす」と言うのが彼らの主張である。予めLiFに導入

された転位(dislocation)の移動量は、湿分雰囲気よりDMF(ジメチルフォルムアミド)中で大きいことを示した²⁵⁾。同じくLiFについてベンゼン中に表面処理剤としてミリスチン酸(C₁₃H₂₇COOH)を 8×10^{-5} N添加した系では、降伏応力は増大するとし、この原因として吸着した極性分子による転位のロッキング機構としている²¹⁾。このように吸着によって必ずしも機械的強度が低下するばかりではないことを報告している。またMgOにスチール球を落下させて形成される転位は、水、トルエン、DMFなどの環境に依存することを示した²⁴⁾。別の報告で塩化ナトリウムを含む水溶液中ではMgOの硬度はゼータ電位がゼロの場合に最大となり、転位移動度は最低となるとしている²²⁾。Al₂O₃に関しては水溶液系ではAl₂O₃表面に物理吸着するラウリン酸(C₁₁H₂₃COOH)、化学吸着するオレイン酸(C₁₇H₃₃COOH)を添加した系でpHを変化した場合、図6のようにゼータ電位がゼロになる条件で穿孔速度が最大となり、摩耗速度が最小となることを示した²³⁾。一方アルコール中では穿孔速度はゼータ電位がゼロの条件下で高く、水溶液中と同様の相関関係を示したが、摩耗速度はアルコールの粘度とむしろ良好な相関があった。しかし、水・メタノール2成分系では摩耗速度の粘度との相関はなく、穿孔速度は逆にゼータ電位がゼロで最低であるといった複雑な挙動を示している²³⁾。

図6 アルミナの穿孔速度、摩耗速度およびゼータ電位へのpHの影響²³⁾

以上少しくどくなつたが、物質の機械的特性に及ぼす効果について触れてみた。非常に複雑で報告によって結果の傾向が異なることもある。あえて幾つかの点をまとめてみると次のようになる。 (1) 環境が広範な物質の機械的特性に変化をもたらすこと。特に塑性破壊する金属については確からしいこと。 (2) 有機溶媒系では微量の水分の影響があること。 (3) 溶媒のゼータ電位、粘度などの物性が影響していること。 (4) 微量の界面活性剤等の影響も無視できないこと等。

しかしこれら環境の影響がどのような機構によって発現するのかについては明らかになっていないといえよう。物質の表面における原子・分子の反応であり、溶媒など環境中に存在する微量の極性物質 (多くの場合は水) および環境の物性に依存することはもちろん、物質の構造にも敏感 (material-dependent) であり、今後各々の物質の表面構造の解明と共に明らかにされていくであろう。

脆性材料の場合には、他方でクラック先端の移動速度が速いのでこの様な環境の影響は無視できるとする説も根強い²⁶⁾。しかし、脆性材料の場合でも粒径が小さくなると粉碎場で塑性的な破壊が起こることが知られており²⁷⁾、クラック先端に作用しないからといって必ずしも環境の影響がないとはいえない。また応力腐食クラックとして知られているように、原子間にある応力が印加されている状態で、環境に存在する原子・分子と物質の原子とが反応することによって、物質を構成する原子間結合の切断を容易することは十分に考えられる。事実シリカガラスに対して応力印加条件下で水分がシリカの破壊に有効に作用することはよく知られている²⁸⁾。したがって脆性材料といえども環境の影響は受けると考えてよい。

3. 2 粉碎における溶媒等雰囲気の影響

久保ら²⁹⁾はヒドロキシアパタイトを各種溶媒中で粉碎し、粉碎性と溶媒の物性について検討した。その結果溶媒の双極子モーメント (μ) を分子容 (V) で割った値 μ/V が大きいほど粉碎効率が良好であることを示した。我々もアルミナ、窒化ケイ素およびソーダライムガラスの粉碎性について各種溶媒中で検討し、図7のように μ/V と粉碎性とが良好に相関することを示した³⁰⁾。しかしエーテル中での粉碎についてのみ μ/V の値から予想されるよりも粉碎性は良くなかった。一方、藤原ら³¹⁾はアルミナの水中、メタノール中およびエタノール中での初期粉碎において、メタノール > 水 > エタノールの順に比表面積からみると粉碎性は良好であるとしている (μ/V の値からみると、水 > メタノール > エタノールの順になる)。また彼らは粉碎中での溶媒と

砕料との表面反応による粉碎溶媒の pH および電気抵抗値の変化についても考察している。

Ryncarz らは¹⁵⁾ 石英の水中での粉碎性について検討し、pH と界面活性剤の濃度の影響について考察した。その結果 Westwood らの Al_2O_3 に対する結果と同じ傾向であり、ゼータ電位がゼロの場合に粉碎性は最低であった。また石英に含まれる微量の鉄の影響が大きく、わずかな鉄イオンの溶媒中への溶解で石英のゼータ電位が変化し、そのため粉碎性も影響されることを示した。

水中での湿式粉碎においては乾式粉碎と比較して粉碎性が良好であることは周知の事実である。これは Lin ら³²⁾によると、切断された砕料の表面原子と水との化学反応のためであるとしている。水中での粉碎性の向上に寄与するもう一つの理由は、いわゆるクッション効果の緩和にもあるということも広く知られている。有機溶媒中での粉碎実験では、イソアミルアルコール中では水中よりも粉碎性が良好であるという³³⁾。Lin らは四塩化炭素やメチルシクロヘキサン中での粉碎は窒素中での粉碎より効率がよいとした。炭化ケイ素の粉碎にベンゼンが水より好ましく、エタノールは余り効果がないという報告³⁴⁾もある。

Ziegler³⁵⁾はセメントの乾式小型振動ボールミル粉碎において水蒸気も粉碎性を向上させると報告している。彼はまた有機溶媒の蒸気によっても粉碎性の向上を確認した。エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールおよびトリエタノールアミンはセメントの粉碎性を向上することを示し、欧州ではこれ以後これらの有機溶液がセメントの粉碎に使用されている。菅沼ら³⁶⁾も水蒸気存在によって石灰石粒子の粉碎性が向上することを示した。

図7 粉碎後のガラスの平均径と粉碎溶媒の μ/V の関係³⁰⁾

3. 3 粉碎における表面処理剤等の影響

Lowrison³⁷⁾は粉碎試験に使用された添加剤と砕料について表1のようなまとめをしている。表から添加剤の使用によって最大で20倍にも粉碎性が向上することがわかる。

Quatinetzら³⁸⁾は、延性のある金属のサブミクロン領域までの粉碎について広範に検討した。砕料としては主としてNiを用いたが、そのほかCr, Fe, CuおよびAgを使用した。粉碎溶媒としてエタノール、水など5種類、無機塩類としては塩化ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、フェロシアン酸カリウム($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)など22種類、界面活性剤としてステアリン酸、セチルアルコール、Aerosol OT (アメリカンシアナミド社) など11種類を使用した。その結果図8に示したように、粉碎性におよぼす添加剤の影響は4種類に分類された。すなわち添加剤を加えることによって、1型のように時間とともに粒径が増大するもの、2型のように最初粒径が減少するものの、一定時間後は増加に転じるもの、2型と逆の傾向を示す3型および時間とともに粒径が減少していく4型である。また無機塩類は一般的に界面活性剤より粉碎助剤として有効であり、それら無機塩類の有効性は図9のようにそのイオンの価電子特性と複雑性(complexity)に関連していた。使用する粉碎溶媒の種類が金属粉の粉碎性に影響を及ぼした。これらを適当に組み合わせれば全ての金属粉体1 μm 以下に粉碎することが可能であった。さらに粉碎機構については無機塩の硬度、イオン径、溶媒への助剤の溶解度は粉碎性とは関連がないこと。非極性溶媒中で金属表面に吸着するイオン種、しかも多価イオン種を多く持つ場合に粉碎性が良好であることから、金属表面へのイオン吸着が重要であるとしている。

El-Shall⁶⁾は石英粒子の 10^{-1}mol/l のアミン溶液中での粉碎において、粉碎操作後の粒径測定分散条件の

図8 粉碎の時間依存性の4タイプ³⁸⁾

図9 粉碎性におよぼす無機塩の種類³⁸⁾

重要性を指摘した。すなわち粉碎された石英粒子をケイ酸ナトリウムで分散させた場合と、ケイ酸ナトリウムで処理後アルコール/アセトンで分散させた場合と蒸留水で分散させた場合とで測定粒径が異なることを示した。また彼らは石英のステンレス鋼ボールミル粉碎に、ドデシルアンモニウムクロライド(DDACl)添加の影響について検討し、その添加の影響はpHによって変化し、中性、アルカリ領域では効果があるが、酸性領域では効果はないことを示した。松本ら³⁹⁾はアルミナ、シリカの水中の粉碎にヘキサメタリン酸ナトリウムの添加効果について検討し、砕料の種類によって添加効果作用は異なるとしている。また仙名ら⁴⁰⁾は衝撃粉碎においても添加剤の効果があるとしている。

Sacksら⁴¹⁾は、アルミナの水中振動ボールミル粉碎に及ぼすクエン酸ナトリウム添加効果について検討した。その結果、アルミナ粒子のゼータ電位が負で最大の値となるクエン酸ナトリウム添加量の場合に、粉碎性は最も良好であることを示した。この条件はスラリー粘度も最小であり、この二つの因子が重要であった。砕料そのものの機械的強度は、クエン酸ナトリウム添加量には依存せず一定であった。

Carterら⁴²⁾は炭酸カルシウムの湿式粉碎に及ぼすポリカルボン酸ナトリウム、フッ化アルキルアルコキシレートなどの水溶性界面活性剤の影響について検討した。彼らは粉碎実験の結果とヴィカース圧子によるクラックの観察結果とを比較して、クラックの枝別れなど二

表1 各種表面処理剤の粉砕性への影響 (Lowrison³⁷⁾ より)

添加剤	添加%	砕料	乾/湿	粉砕向上率
水	0.06	セラミックエナメル	乾	
	0.06	大理石	乾	1.6
	0.04	セメントクリンカー	乾	1.3
アルコール類				
		石英		1.29
		鉄粒子		20.0
2-オクタノール		石英		1.4
n-アルコール		ソーダライムガラス	乾	20.0
グリセロール		鉄粒子		0.5
フェノール	0.01	セメント		
ケトン類				
アセトン	0.2	セメントクリンカー	乾	1.37
アミン類				
Flotigan (C12-C14)	0.02	珪岩		2.2
	0.02	石灰石		1.7
スルホン酸				
アリルアルキルスルホン酸	0.06	グラファイト		
		セメント		1.3
脂肪酸				
オレイン酸	0.003	石灰石		1.1
		閃亜鉛鉱		
ブチル酸		石英		1.27
ステアリン酸	1.0	軽石		
		石灰石		
オレイン酸ナトリウム	0.1	石英		2.0
	0.1	石灰石		2.0
ステアリン酸カルジウム	0.05	石灰石		
ステアリン酸ナトリウム	0.15	セメントクリンカー		1.2
カプリル酸	0.5	クロム鉱-マグネサイト	乾	1.2
マリーン油	0.5	クロム鉱-マグネサイト	乾	1.1
羊毛グリース	5.0	石灰石		
		石膏		
その他カルボン酸				
ナフテン酸	0.1	セメントクリンカー	乾	1.33
ナフテン酸ナトリウム	1.0	珪岩	湿	1.4
スルフォンナフテン酸ナトリウム	1.0	珪岩	湿	1.8
炭化水素				
n-アルカン		ソーダライムガラス	乾	10.0
エステル				
アミルアセテート		石英		1.23
その他				
カーボンブラック	0.08	セメント		1.3
	0.32	セメント		
ケイ酸ナトリウム	1.16	粘土		
水酸化ナトリウム	0.008	石灰石		1.5
炭酸ナトリウム	0.02	石灰石		2.0
塩化ナトリウム	0.08	珪岩		1.2
炭酸ガス	0.03	珪岩	湿	1.55
塩化アルミニウム		カーボンブラック		
		グラファイト		
		タルク		
炭酸アンモニウム		雲母		
		パーミキュライト		
Hardwood ピッチ		軽石		
ポリメタリン酸ナトリウム	0.01	鉛垂鉛鉱		1.3
カオリン	10.0	イオウ	乾	
塩化タリウム	0.02	珪岩	湿	1.65

* 粉砕向上率 = 添加物粉砕での砕料の比表面積 / 無添加粉砕での砕料の比表面積

次的なクラッキングを促進する界面活性剤が粉碎に有効であるとした。

Mallikarjunanら⁴³⁾はpHが4から8までの領域で炭酸カルシウムおよび石英の粉碎を行い、ゼータ電位が小さくなるほど粉碎性は低下するとした。Savageら³⁴⁾も炭化ケイ素の水中およびエタノール中での粉碎において、分散剤(MgCl_2 , CaCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3)および凝集剤(NaCl , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)を使用し、分散剤は粉碎性を向上するとした。無機電解質の粉碎性への影響は有機界面活性剤の場合と同じと考えてよい。すなわち粉碎場における碎料のゼータ電位など分散性に及ぼす因子への無機電解質の影響がキーとなっているようである。

以上の事実から、湿式粉碎においては碎料のゼータ電位等の表面特性が重要であることが予想される。またこれら表面電位特性は、容器壁面からのコンタミによる微量のイオン種によっても変化することがあるので、粉碎媒体あるいは粉碎容器の選択も重要である。また界面活性剤の存在によって粉碎溶媒の粘性が低下することがあり、この粘性の低下による碎料の運動性によっても粉碎性が向上することが期待される。乾式粉碎においても添加剤の効果が知られており、碎料の分散効果のよると推定されている。

3. 4 混合粉碎の新しい展開

乾式における無機物質あるいは有機物質との混合粉碎については最近興味ある結果が報告されてきた。池川ら^{44,45)}はタルクやアルミナなどの粉碎にフェニルアラニンを混合して粉碎を行い、粉碎後にフェニルアラニンを水に溶解除去することで微粒子化されたタルクあるいはアルミナを得た。結果を図10に示す。当初池川らは、むしろフェニルアラニンが無機物質との混合粉碎によってメカノケミカル的にラセミ化するという点に興味をもっていたようであるが、タルクあるいは

アルミナの粉碎後の特性を調べてみると、非常に大きい表面積を有していることがわかったようで、フェニルアラニンとタルクなどとの主客が入れ替わったことになった。

また高畑ら⁴⁶⁾は、難水溶性オキシリン酸(OA)を低分子量の水溶性物質(例えばマンニット(MA))と、OA/MA=1/10の割合で混合して粉碎することによって、単独粉碎では不可能であったサブミクロンまでの粉碎が可能であり、かつこのようにしてサブミクロンまで粉碎したOAは、X線回折法および示差熱分析法の測定においてはほとんど変化ないことをしめした。このような混合粉碎は薬剤関係ではしばしば利用されているようである⁴⁷⁾。

他方Hoebergら⁴⁸⁾は、各種酸化粒子子を黒鉛あるいは塩化ナトリウムなどとの混合粉体にして粉碎を行い、黒鉛あるいは塩化ナトリウムを粉碎処理後に加熱処理あるいは水による溶解処理で除去することで見事に分散した超微粒子を得ることに成功している。また我々⁴⁹⁾もソーダライムガラスと硝酸リチウムとを混合した後粉碎を行い、ガラスに対して硝酸リチウムを10数%添加した場合に比表面積の大きな粉を得た。この場合ガラス中のナトリウムイオンが粉碎後にXRF(X線蛍光分析)で検出されないことから、粉碎中に硝酸リチウム中のリチウムイオンとイオン交換したと考えられた(単独粉碎の場合にはナトリウムの量は不変であった)。このイオン交換によって粒子表面にはナトリウムイオンとリチウムイオンとのイオン半径の差から微細なクラックが形成され、かつ硝酸リチウムがソーダライムガラスの再凝集を防止したために比表面積の大きなガラス粉が調製できたものと思われた。

以上の粉碎法は従来の混合粉碎あるいは粉碎への助剤添加とは明らかに異なっている。すなわち新しい混合粉碎法を従来の混合粉碎法と比較すると、従来の混合粉碎法は「二種の粉体を別々に粉碎するよりも、どうせ粉碎するならば最初から二種の粉体を混合して一緒に粉碎しよう」という発想が強かったように思う。したがって新しい混合粉碎法で、粉碎後に行われる不要な粉体を除去する工程は従来の混合粉碎法にはない。他方、新しい混合粉碎法と従来の助剤添加粉碎法を比較する。新しい混合粉碎法において、粉碎後除去される粉体を従来の助剤添加粉碎法の助剤とみることがができる。このように見た場合、添加量が大きく異なっている。新しい混合粉碎法においては粉碎後に除去する粉体の量的割合は10数%から9倍といった非常に多量である。助剤添加というには添加する量が多すぎる。このような新しい混合粉碎法は「碎料Aを粉碎する場

(◇:タルク単独粉碎, ▲: D-isomerとの混合粉碎, △: L-isomerとの混合粉碎, ●: ▲からフェニルアラニンを除去, ○: △からフェニルアラニンを除去)

図10 タルクの比表面積と粉碎条件との関係⁴⁴⁾

合まず別の粉体Bと混合し、その混合粉体を粉碎する。粉碎終了後粉体Bを加熱あるいは水などに溶解することによって除去し、微細化された砕料Aを得る方法である。」と定式化することができよう。粉体Bは一般的には砕料Aと比較して柔らかい粉体であるので、砕料Aの粉碎中での分散を粉体Bによって制御できるとともに、砕料Aは粉体Bに包み込まれた形で粉碎されると予想されている。このため例えば我々の得た結果のように、粉碎媒体からの不純物の混入量を低下させるといった効果が得られる。

混合粉体の粉碎には分類されないが、新しい粉碎法として空閑らの報告⁵⁰⁾がある。彼らは黒鉛の扁平微粒子化の方法として、黒鉛のカリウム層間化合物を調製した後に真空中で12時間粉碎する方法を提案した。その結果平均粒子径0.4~0.5 μm の扁平微粒子の調製が可能とした。

4. おわりに

界面活性剤等の添加物を含めた粉碎溶媒の粉碎性に及ぼす影響は、以上のように様々な側面を持っている。これらの影響について作用機構としては既に述べたようにRehbinderらの吸着分子による表面の安定化、表面エネルギーの低下(Adsorption-induced Surface Energy Reduction)説、Westwoodらの吸着によって表面近傍の格子欠陥の移動度が増大する(Adsorption-enhanced near-surface dislocation mobility)ため破壊が容易に進行するとする説および応力印加場ではクラッ

クが形成されやすいとする応力腐食クラック(Stress-corrosion Cracking)説などである。いずれも「物質の機械的な特性が溶媒あるいは溶媒中に含まれる界面活性剤あるいは無機電解質の表面吸着等によって変化し、粉碎性に影響を与える」とするものである。各々の説は粉碎の一つの側面を捕えていることは間違いない。しかし粉碎過程は砕料の応力印加場への移動から始まって、クラックの形成、クラックの伸展、クラックの安定など様々な過程をへて進行する、その点から見ると粉碎全体を考察しているとはいえない。粉碎性を規定するものとして砕料の機械的性質とともに重要なのは粉碎媒体の運動および砕料の分散である。前者については粉碎容器中での粉碎媒体の運動を離散剛体要素法でシミュレーションする研究報告⁵¹⁾があり、粉碎の化学的側面とともに重要である。後者については砕料の粉碎場でのゼータ電位およびスラリー粘度が影響を及ぼすであろう。ゼータ電位は粉碎中に析出する微量の成分によって影響されるので粉碎容器の材質にも注意しなければならない。現在でもまだ粉碎性に及ぼす溶媒(界面活性剤を含む)の影響は明確になっているとはいえない。溶媒中のゼータ電位、pH、表面張力、温度、溶解分子、イオン強度等を測定することが必要であり、出来るだけ溶媒の組成変化についても分析すること⁵²⁾が重要であり、トータルとして粉碎操作を検討の対象とする必要があろう。今後混合粉碎といった新しい粉碎法も含めて、粉碎における物理化学的側面についての研究進展が待たれる。

引用文献

- 1) 三輪茂雄：粉の文化史，p. 39，新潮社(1989)
- 2) Sohoni S., R. Sridhar and G. Mandal : *Powder Technol.*, **67**, 277(1991)
- 3) 例えば久保輝一郎：メカノケミストリー概論，p. 35，東京化学同人(1978)
- 4) Westwood A. R. C : *J. Mater. Sci.*, **9**, 1871(1974)
- 5) Somasundaran P. and I. J. Lin : *IEC Process Des. Develop.*, **11**, 321(1972)
- 6) El-Shall H. and P. Somasundaran : *Powder Technol.*, **38**, 275(1984)
- 7) 手柴敏幸，西村啓伸，小森悟，村上泰弘，吉田博久：化学工学会第57年会研究発表講演要旨集(第1分冊)，p. 238(1992)
- 8) 上和野満雄，上ノ山周，新井和吉，瀬賀俊介，井上芳隆，長谷喜代司：同上，p. 239(1992)
- 9) 土師陽子：粉体工学会平成元年秋期研究発表会講演要旨集，p. 12(1989)
- 10) El-Shall H., S. Vidarage and P. Somasundaran : *Int. J. Minl. Proc.*, **6**, 105(1979)
- 11) Ikazaki F., K. Kamiya, K. Uchida, A. Gotoh and M. Kawamura : *Proc. 2nd World Congress on Particle Technol.*, Part II, p.345(1990)
- 12) 河村光隆，伊ヶ崎文和：粉体工学会誌，**15**, 619(1978)
- 13) Zettlemoyer A. C., J. J. Chessick and C. M. Hollabaugh : *J. Phys. Chem.*, **62**, 489(1958)
- 14) Sasaki H., A. Muramatsu, T. Kitada, W. Tang, S. Tako and S. Usui : *Proc. 2nd World Congress on Particle Technol.*, Part III, p.159(1990)
- 15) Ryncarz A. and J. Laskowski : *Powder Technol.*, **18**, 179(1977)
- 16) Rehbinder P. : *Nature*, **159**, 866(1947)
- 17) Kemsley D. S. : *Nature*, **162**, 404(1949)
- 18) Hammond M. L. and S. F. Ravitz : *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 329(1963)
- 19) Moorthy V. K. and F. V. Tooley : *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 215(1956)
- 20) Hannemann R. E. and J. H. Westbrook : *Phil. Mag.*, **18**, 73(1968)
- 21) Westwood A. R. C. : *Phil. Mag.*, **7**, 633(1962)
- 22) Macmillan N. H., R. P. Huntington and A. R. C. Westwood : *Phil. Mag.*, **28**, 923(1973)
- 23) Swain M. V., R. M. Latanision and A. R. C.

- Westwood : *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 372(1975)
- 24) Ahearn J. S., J. J. Mills and A. R. C. Westwood : *J. Appl. Phys.*, **55**, 3699(1979)
- 25) Ahearn J. S., J. J. Mills and A. R. C. Westwood : *Phil. Mag.*, **34**, 391(1976)
- 26) Locher F. W. and H. M. von Seebach : *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, **11**, 190(1972)
- 27) Sikong L., H. Hashimoto and Y. Yashima : *Powder Technol.*, **61**, 51(1990)
- 28) 佐藤次雄, 島田昌彦 : セラミックス, **25**, 713(1990)
- 29) 宮崎高嶺, 久保輝一郎 : 工業化学雑誌, **71**, 1304(1968)
- 30) 伊ヶ崎文和, 内田邦夫, 河村光隆 : 化学工学, **55**, 61 (1991)
- 31) 藤原幸男, 吉村慶英 : 粉体工学会誌, **26**, 334(1989)
- 32) Lin I. J. and A. Metzinger : *Trans. AIME*, **241**, 412(1968)
- 33) Kiesskalt S. Z. : *Ver. Deut. Ing.*, **91**, 313(1949)
- 34) Savage K. I., L. G. Austin and S. C. Sun : *Trans. AIME*, **252**, 89(1974)
- 35) Ziegler E. : Schrirenreihe der Zementindustrie, No. 19(Verein Deutscher Zementwerke, 1956)
- 36) 管沼彰, 藤井泰久, 浜田俊孝 : 粉碎, No. **34**, p.4(1990)
- 37) Lowrison G. C. : *Crushing and Grinding*, p.60, CRC Press(1979)
- 38) Quatnetz M., R. J. Schafer and C. R. Smeal : *NASA Technical note D-879*(1962)
- 39) 松本幹治, 松岡寛, 内藤牧男 : 化学工学会第56年会発表講演要旨集, p.401(1991)
- 40) 仙名 保 : 粉体工学会誌, **26**, 439(1989)
- 41) Sacks M. D. and T. Tseng : *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 242(1983)
- 42) Carter G. M., J. L. Henshall and R. J. Wakeman : *Powder Technol.*, **65**, 403(1991)
- 43) Halasyamani P., S. Venkatachalam and R. Mallikarjunan : *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, **7**, 79(1968)
- 44) 池川昭子, 早川宗八郎 : 粉体工学会誌, **28**, 544(1991)
- 45) Ikekawa A., J. Ichikawa, S. Higuchi and S. Hayakawa : 7th European Symposium on Comminution, p.329(1990)
- 46) 高畑英夫, 西岡由紀子, 大沢孝 : 粉体と工業, **24**, 53 (1992)
- 47) 池川昭子 : 粉体工学会誌, **29**, 365(1992)
- 48) Hoeberg H. F. U. Schneider and N. Fenten : 7th European Symposium on Comminution, p.637(1990)
- 49) Ikazaki F., K. Kamiya, K. Uchida, A. Kawai and A. Gotoh : The 4th Japan-Russia Symposium on Mechanochemistry, p.9(1992)
- 50) Kuga Y., S. Endoh, H. Chiyoda and K. Takeuchi : *Powder Technol.*, **66**, 85(1991)
- 51) 横山豊和, 白井洋, 神保元二, 田村希志臣 : 化学工学論文集, **18**, 78(1992)
- 52) Hibi Y. and Y. Enomoto : The 4th Japan-Russia Symposium on Mechanochemistry, p.29(1992)