セラミック原料の湿式粉碎における コンタミネーションについての一考察

浅井 信義*, 杉江 恒巳**, 外山 茂樹***

Some Proposals for a Wet Grinding Process for Ceramic Raw Materials

by

Nobuyoshi ASAI[†], Tsunemi SUGIE^{††} and Shigeki TOYAMA^{†††}

The problem of contamination has become the centre of interest in the technique for the preparation of a high-purity powder, especially the milling process of the starting powder in high performance ceramics. In this report, the increasing tendencies in the amount of impurity in TiO_2 powder during wet alumina ball milling are described.

The results obtained are summarized as follows :

(1) Impurity (intermixture into the ground TiO_2 powder), caused by wear of the grinding ball and the mill liner, was mainly included in the finer size range of the ground product in the initial grinding stage. Also, the size of intermixture was distributed widely throughout the full size range of the ground product in the final grinding stage.

(2) The intermixture concentration was influenced considerably by the viscosity and the specific gravity of the slurry.

(3) The size of the wear debris was distributed into a finer size range of the ground product. Then, in the closed circuit wet milling process, it was estimated that the impurity was concentrated in the fine grinding product that was collected by the classifier.

Key Words : Ball Mill, Contamination, Fine Grinding, Ceramic Raw Material

1. 緒 言

最近、ファインセラミックス産業における原料調製工程では、原料の高純度化にともない不純物混入防止に重点がおかれてきている。特に、微粉原料を製造す

る工程あるいは微粉原料を調製処理する工程で使用する微粉砕機の選定とそれに使用するライニング材の選定には、耐摩耗性の見地から注意がはらわれている。

本報告では、ファインセラミックス原料の粉碎・混合に古くからよく使用されているボールミルを例にとり、湿式粉碎・混合中に、ミル本体のライニング材や粉碎媒体より混入する不純物の混入量と不純物が粉碎生成物中にどのように分布するかを、粉碎生成物の全粒度分布域と粉碎生成物を微粉あるいは粗粉分布域に分けて、それぞれの分布域について調べた結果、ある知見が得られたので報告する。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 実験装置と試料

使用した粉碎機は、外径 $\phi 180 \times 193\text{mm}$ (内容積

1993年9月1日 受付

第2回日・韓粉体工学セミナー(1987年8月、釜山)にて一部発表

* (株)マキノ開発技術部 (〒479 愛知県常滑市大曾町3丁目1番地)
TEL. 0569-36-0121

** (株)INAX中央研究所 (〒479 愛知県常滑市鯉本町)
TEL. 0569-35-2700

***名古屋大学工学部分子化学工学教室
(〒464-01 名古屋市中種区不老町) TEL. 052-781-5111

† Res. & Development Division, MAKINO Corp.,
(3-1 Ohso, Tokoname, Aichi 479)

†† Central Res. Lab., INAX Corp.,
(Koiehonmachi, Tokoname, Aichi 749)

††† Dep. of Chem. Eng., NAGOYA Univ.,
(Furo-cho, Chikusa-ku NAGOYA 464-01)

Table 1 Chemical properties of pot mill and grinding media(Contamination)

Chemical Component	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	True specific gravity
wt%	99.35	0.38	0.23	0.04	3.8

Table 2 Chemical properties of titanium oxide (Rutile)

Chemical Component	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	True specific gravity
wt%	95.9	0.91	0.86	0.76	0.01	0.02	4.2

Table 3 Particle size distribution of titanium oxide (Rutile)

Particle size(μm)	+20	+15	+10	+8	+6	-6
wt%	38.1	48.1	61.9	68.5	72.5	27.5

3600ml)のアルミナ製ポットミルである。粉碎媒体としては、直径φ13とφ15mmのアルミナ製ボールをそれぞれ1.5kgづつ合計3kg使用した。

被粉碎物としては、密度が不純物として混入するアルミナと近く、化学分析においてアルミナと容易に識別することができる酸化チタン(ルチル)を使用した。また、溶媒の粘性の違いが不純物混入にどのような影響を及ぼすかを調べるために、水と水より粘性が高いIX-1246(カルボン酸ソーダ系解膠剤)の2種類を用いた。なお、それぞれの条件下での溶媒の投入量は3kgとし、また試料(酸化チタン)も同量投入した。

使用したアルミナ製ポットミルとボール、被粉碎物である酸化チタンのそれぞれそれぞれの化学成分を**Tables 1, 2**に示した。また、酸化チタンの粉碎前の粒度分布は**Table 3**に示した。

2.2 使用した測定装置

分析に使用した測定装置は次のようである。粒度分布測定装置としてはLEEDS & NORTHRUP社製マイクロトラック(粗粉域…モデル 7995-10SRA, 微粉域…モデル 7995-30SPA), 酸化チタンの結晶構造を調べるために、理学電機(株)製X線回析装置(モデル RAD-γ-VB), アルミナの定量分析装置として理学電機(株)製蛍光X線分析装置(モデル 3080)のそれぞれを使用した。

2.3 実験方法

実験方法としては、ポットミルにアルミナボールを3kg, 酸化チタンを3kgそれに水を3kg投入し、480時間までの回分粉碎を行い、また、サンプリング時間はそれぞれ24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 240, 360, 480

Fig. 1 Method of separation

時間の10水準とした。なお、ミル回転数は $N=90\text{rpm}$ ($N/N_c=83\%$)一定で実験を行った。

一定時間粉碎した後、ポットより100mlづつサンプリングし、水にて希釈し、よく攪拌した後分散剤としてピロリン酸ソーダ(0.4wt%)を添加し、**Fig. 1**に示すような方法にて90分間放置した後、上澄みの1cmをサイフォンで採取することで微粉を回収した。

サンプリングした微粉部分と沈降した粗粉部分の、それぞれの粒度分布と被粉碎物(酸化チタン)中に混入した酸化アルミナの量を蛍光X線分析法にて求めた。

アルミナ製ポットミルとボールから混入するアルミナの化学成分については、あらかじめ水と解膠剤だけを用いて空ずり試験をし、蛍光X線分析法にて検量線を求め、定量分析の際の基準とした。

3. 実験結果と考察

3.1 粉碎後の被粉碎物の粒度分布について

各粉碎時間毎にサンプリングした、分級前の粉碎生成物の粒度分布を**Fig. 2**に示す。この粒度分布のうちで特に微粉域(7.46μm以下)に注目して、微粉生成速度式がAlyavdin-中条式¹⁾に従うものとして、Weibull線図上に各特定粒径の生成量と粉碎時間の関係をプロットすると**Fig. 3**ようになった。

Figs. 2, 3よりわかるように、ボールミルにて長時間湿式粉碎した場合も、乾式粉碎の場合と同様に、見か

Fig. 2 Size distribution of product by pot milling

Alyavdin-Chujo Equation

$$R(x) = R(o) \exp(-kt^m)$$

R : cumulative over size percentage of particle size

k : constant

t : grinding time

m : constant

Fig. 3 Size distribution of product by pot milling on Weibull chart

Fig. 4 Particle size distribution of classified Rutile (< 2.63μm)

け上微粉の生成が減少してやがて平衡状態となり、神保ら²⁾が報告しているような逆粉碎現象があることが推察できる。

各粉碎時間ごとにサンプリングし、水簸分級した後の微粉側の粒度分布をFig. 4に示した。Fig. 4より分かるように、各サンプルの水簸分級粒径が2.63μmであり、ほぼ同じ粒径で分級され水簸分級操作が正確にできたことが分がる。なお、水簸分級後の微粉と粗粉の重量割合をTable 4に示した。

3.2 粉碎時に混入する不純物の混入量と、混入物粒度分布への溶媒の粘性と比重の影響

粉碎における溶媒の粘性の影響について調べるために、粘性が水の約100倍、比重が1.3倍の溶媒IX-1246を用い、90時間空すりテストをした後のアルミナ製ボ

Table 4 Proportion of contaminant fine particle / coarse particle

Milling time(h)	Fine particle ratio(%)	Fine particle Material	Fine particle Contami.	Coarse particle Material	Coarse particle Contami.
24	23.0	22.53	0.47	77.00	0.00
48	30.5	29.43	1.07	69.33	0.17
72	37.6	35.91	1.69	62.14	0.26
96	43.4	41.08	2.32	56.21	0.39
120	47.7	44.62	3.08	51.89	0.41
144	51.0	47.65	3.35	48.09	0.91
169	54.0	49.96	4.04	44.90	1.10
240	59.5	54.04	5.46	38.58	1.92
360	65.4	57.52	7.88	31.99	2.61
480	69.2	59.93	9.27	27.18	3.62

Table 5 Data of water and IX-1246

	Water	IX-1246
Specific gravity	(-)	0.997
Viscosity	(mPa·s)	0.890
Millig time	(h)	90
Weight of Alumina ball		
before milling	(kg)	2.532
after milling	(kg)	2.088
Loss in weight	(kg)	0.444
Loss in weight	(%)	17.5

Fig. 5 Particle size distribution of abraded Alumina
○ IX-1246, △ Water

ールの摩耗量と摩耗粉の粒度分布をもとめた。その結果をTable 5とFig. 5にそれぞれ示す。

Table 5とFig. 5より、水に比べて粘性と比重が高い溶媒IX-1246の方が摩耗量が少なく、また摩耗で生じた摩耗粉の粒度も小さいことが分かった。この結果より次のようなことが推測される。すなわち、動粘性係数の高い液中では粉碎媒体および粉碎物の運動が拘束され、粉碎媒体同士あるいは粉碎媒体とライニング間の衝撃が弱くなり、粉碎媒体およびライニングの破壊(摩耗粉の発生原因)が粒界破壊ではなく粒内破壊が支配的になり、微細な摩耗粉の発生となる。また、水のような粘性と比重の小さい液体では、粉碎媒体同士あ

るいは粉碎媒体とライニング間の衝撃が強く、繰り返し衝撃を受けることで粒界破壊が支配的となり、粗い摩耗粉が発生し、さらにその後破壊された粉子が粉碎され微粉側へと移っていくものと思われる。このことより粘性、比重の大きい溶液中での粉碎の方が摩耗粉の混入が少ないと思われる。

3.3 粉碎後の被粉碎物の結晶構造変化について

被粉碎物の粉碎前と480時間粉碎した後の結晶構造をX線回折装置で測定した結果を示すとFig. 6のようになる。Fig. 6より分かるように、480時間粉碎後は多少ルチル(R)のピーク値は下がるが、結晶構造には変化がないことが確認され、使用したアルミナ製ポットとボールの摩耗から混入したと思われるコランダム(C)の組織が確認されただけである。

3.4 粉碎後の粉碎生成物中に混入した不純物について

各粉碎時間において、粉碎生成物中に混入した摩耗粉(Al_2O_3)量を蛍光X線装置で定量分析した結果をグ

Fig. 6 X-ray diffraction chart of Rutile

Fig. 7 Transition of contaminant /material during milling

ラフにするとFig. 7のようになる。次に、水簸分離した後、微粉域($2.63\mu\text{m}$ 以下)と粗粉域($2.63\mu\text{m}$ 以上)のそれぞれに混入した摩耗粉(Al_2O_3)量を測定し、Table 4に示した微粉と粗粉の重量割合で換算し、微粉域と粗粉域のそれぞれに混入した摩耗粉量をグラフに示すとFigs. 8, 9となった。これらのグラフより、粉碎時間の短い時点では、微粉域により多く異物が混入し、粉碎時間の増加とともに徐々に均一に分布していくのが分かる。

これらの結果から、摩耗粉(Al_2O_3)が粉碎時間とともに、被粉碎物中にどのように増加し、またどのよう

Fig. 8 Transition of contaminant /material during milling (Fine particle $<2.63\mu\text{m}$)

Fig. 9 Transition of contaminant /material during milling (Coarse particle $>2.63\mu\text{m}$)

Fig. 10 Proportion of contaminant fine particle /coarse particle during milling

に分散するかをモデル的に示すと**Fig. 10**のようになる。**Fig. 10**より酸化チタン(ルチル)の場合、100時間以下の粉碎においては異物が微粉域により多く混入することがわかる。特に粉碎時間が短いものほどこの傾向は顕著に現れている。したがって、分級しながら微粉だけを取り出すような湿式閉回路粉碎システムの場合、摩耗粉の混入量の多い微粉(製品)を回収することになり、注意が必要である。

4. 結 論

セラミックスの原料調整に広く使用されているボールミル(含、ポットミル)を用いて、原料を長時間粉碎・混合する場合、ミル本体のライニング材や粉碎媒体より混入する異物(不純物)の混入状態を、被粉碎物

として酸化チタン(ルチル)を用いて調べた結果、次のような結果が得られた。

(1) 湿式粉碎・混合中に、ミル本体のライニング材や粉碎媒体より混入する異物(不純物)は粉碎生成物の全粒度領域に均一に分散するではなく、粉碎初期は微粉域に多く混入する。そして、その後粉碎を継続するにつれてその混入状況は、粒度分布全体に分散する。

(2) 湿式粉碎・混合中の粘性と比重によってミル本体のライニング材や粉碎媒体より混入する異物(不純物)の量や混入物の粒度分布は異なる。

(3) 湿式閉回路粉碎においては回収される製品が微粉側であるため、異物(不純物)混入が多くなる可能性がある。

Nomenclature

k : a constant related to the rate of size reduction	R : cumulative over size percentage	(%)
(-)	t : grinding time	(h)
m : a constat	(-)	

References

- 1) Jimbo, G., S. Kosaka, N. Asai, S. Ueno and T. Higuchi : *J. Soc. Powder Technol.*, 14, 334(1977)
- 2) Jimbo, G. and T. Shibata : *J. Soc. Powder Technol.*, 22, 362(1985)