媒体型超微粉碎機における混合粉碎媒体の使用による粉碎速度の改善

Grinding Rate Improvement Using a Composite Grinding Ball Size for an Ultra-fine Grinding Mill

崔 埴 植*

Woo Sik CHOI

A series of wet grinding experiments by a vertical type planetary ball mill with various composite grinding balls were carried out using calcite powder as the sample. From comparison of particle size distribution of the ground products using monosized grinding balls and composite grinding balls, it was found that the grinding rate for composite grinding balls of $q=0.1\sim0.3$ was improved by 27 % compared with that of the small monosized grinding balls of $d_B=2.58$ mm. The possibility of improvement was also confirmed from the experimental data using a high-G planetary ball mill of 150G.

Key Words : Planetary Ball Mill, Composite Grinding Ball, Grinding Rate, Wet Grinding, Calcite

1. 緒 言

新素材の開発に関連してサブミクロン領域への超微粉碎が最近注目され、特に湿式媒体ミルによる研究が国内外で多く発表され続けられている。媒体を使用する粉碎機には、ボールミルをはじめ振動ミル、遊星ミル、攪拌ミルと新しい形態の粉碎機が出現しているが、その中でも数mmあるいは1mm以下の微小媒体を使用する微粉碎機が注目を集めている¹⁻⁴⁾。

最近田中は、超微粉碎において微小ボールを混合して粉碎媒体に粒径分布を持たせることにより、粉碎媒体間粉体層内接点での衝突により主に粉碎が行われる際の理論的解析から、粉碎速度の改善の可能性を提案した³⁾。それに基づき、遊星ミルで混合粉碎媒体径を用い、一連の湿式粉碎実験を実施し、粉碎速度、粉碎平衡粒子径等について若干の知見を得たので報告する。

2. 実験装置および方法

本実験に使用した遊星ミル⁵⁾は(株)マキノより寄贈された垂直型遊星ボールミルKVP-03型(駆動モータ動力2.2kW)でその装置の概略と寸法をFig. 1に示

① Motor ($P=2.2$ kW, 1680 rpm), ② Pulley, ③ Sun gear, ④ Planetary gear, ⑤ Pot ($\phi 143$)

Fig. 1 Schematic diagram of planetary mill

1996年 3月 18日受付

第33回 粉体に関する討論会(1995年11月, 福岡)にて発表

* 国立釜山大学校製薬学科粉体工学専攻

(〒609-735 韓国釜山市金井区長箭洞山 30)

TEL. +82-51-510-2813

Dept. of Pharm. Manufacturing, Pusan National Univ.

(30, Changjeon-dong, Keumjung-ku, Pusan 609-735,

Korea)

す。6個のポット(今回は3個のみ使用)は公転直径が500 mmのターンテーブル上に垂直に自作したポットホルダーにより装着し、ターンテーブルの回転とともに公転する。その際にポットホルダを支持するシャフトに装着されたギアが固定されたピニオンとかみあい回転し、ポットは自転する。また、公・自転回転比は6:13に固定し、回転方向は公・自転ともに反時計方向である。公転速度は112 rpmに固定し、この際自転の中心での遠心加速度は13.3 Gになる。遊星ミルとの比較のため同一2.0 lのポットでボールミル実験も行った。

ポットは耐摩耗性アルミナ製((株)日化陶製)の円筒形容器(内容積2.0 l, 直径143 mm, 長さ124 mm)を使用し、異径混合ボールの媒体粒子径分布は次のEq. (1)のGaudin-Schuhmannの分布則により与えた。標準操作条件として粉碎媒体の充填量は1.3 kg($J=0.3$), 試料の充填量は0.28 kg, 媒液イオン交換水は1.0 lに定めた。

$$Q(D) = (D/D_1)^q \quad (1)$$

粉碎試料としては、各種産業界の充填剤として広く使われる方解石(calcite)の粉碎製品((株)王票化学製, S500(平均径7.43 μm , 比表面積1178 m^2/kg))を主に使用した。

実験は所定の粉碎時間経過毎にサンプリングする回

分式で実施した。粒度測定にはレーザ回折・散乱式粒度分布測定装置MALVERNのMastersizer MS/Sを使用した。測定の際には特に分散に留意した。遊星ミルの操作条件としては、粉碎媒体条件、充填量、粉碎時間、試料条件としては試料の種類、原料粒度、装入量等である。また粉碎媒体の条件としては媒体の材質、密度、大きさおよびその重量分布等である。

3. 実験結果および考察

3.1 碎成物の粒度分布

最近、媒体ミルによる微粉碎において、微小媒体径が重要な実験因子として再認識されている^{2~4)}。また従来あまり効果がないと言われていた異径ボールの混合に対する報告³⁾に基づき、粉碎媒体の粒子径分布の付与方法により粉碎速度の改善の可能性についてまず検討してみた。さて、単一径の粉碎媒体と最大粉碎媒体径 D_1 を一定にし、異径の粉碎媒体をGaudin-Schuhmannの分布式の指数 q 値と、最小および最大粉碎媒体径の比 $k(=D_s/D_1)$ 値を変化させる一連の実験から、得られた粉碎時間による粒度分布の変化をFig. 2に示す。

Fig. 2(A)は単一媒体径 $d_B=0.77 \text{ mm}$ ($-0.84 \text{ mm}/+0.71 \text{ mm}$), $d_B=5.2 \text{ mm}$, $d_B=21.9 \text{ mm}$ の粉碎結果であり, Fig. 2(B)は混合媒体径 $q=0.1$, $q=0.3$, $q=0.5$ の $k=0.1$, 最大径 $D_1=10.4 \text{ mm}$ のときのデータであ

Fig. 2 Change of particle size distribution of ground products with grinding time

る。粉碎時間が経過するにつれて碎成物の粒度分布はだんだん微細な方へ移動し、大粒子が少なくなり、その分布がだんだん狭くなるのがわかる。6時間の碎成物をもっとも微細な粒度分布を示し、より長い粉碎時間では若干の逆粉碎の傾向がみられた。ボール径が0.77 mmよりやや大きいボール径の1.0, 2.58 mmの場合には、粉碎時間が12時間のとき最も微細な粒度分布を示したが、かなり大きいボール径の5.2, 21.9 mmの場合には24時間の粉碎においても逆粉碎の傾向はみられなかった。

混合ボールの場合にも単一ボールと同様な傾向を示し、粉碎時間6時間のときに最も微細な粒度分布を得ることができたが、粉碎時間が12時間のときでは微細な粒子の凝集が生じ、逆粉碎の傾向がみられた。また粉碎時間の増加とともに粒度分布もだんだん狭くなった。 $q=0.3$, $q=0.5$ の場合でも粉碎時間が6時間のときを前後して逆粉碎の傾向がみられた。したがって碎成物の粒度測定結果より、中位径が減少から増加へ変わる時点での粒径を粉碎平衡径 $X_{eq}^{(2)}$ と呼ぶことにする。

Fig. 3は粉碎時間による碎成物の中位径の変化を、単一ボール径の場合と混合媒体径の場合とを対比して示す。Fig. 3(A)の単一ボール径の場合、ボール径が減少するにつれて粉碎時間45分で生成される碎成物の

Fig. 3 Variation of median diameter of ground products with grinding time

粒子径は小さくなり、その後、粉碎時間の増加により同様な傾向で減少して粉碎平衡径に達することがわかる。また、粉碎平衡径に到達する時間は媒体ボール径が小さいほど早くなる傾向を示し、もっとも大きいボール径21.9 mmの場合には、まだ粉碎平衡径に達していないことを示す。Fig. 3(B)の混合ボール径の場合にも $q=1.0$ を除けば粉碎時間6時間で粉碎平衡径に達した。その後、長い粉碎時間では逆粉碎が起こることがわかる。混合ボールの重量平均径が1.87 mmである $q=0.1$ のときが最小粉碎平衡径を示し、単一ボール径1.0 mmの場合最小粉碎平衡粒子径 $1.42 \mu\text{m}$ とほぼ同じ $1.48 \mu\text{m}$ であった。

3.2 粉碎速度

Fig. 4(A)は遊星ミルによるGaudin-Schuhmann分布式の分布指数と粉碎速度との関係を示し、Fig. 4(B)は本実験の遊星ミルと通常の円筒形ボールミルによる粉碎速度と単一媒体径との関係を示す。ここで粉碎速度は、粉碎時間45分での碎成物の粒度分布から計算した比表面積から次のEq.(2)より得た。なお粉碎時間45分をとったのは予備実験で粉碎性の差がその時間で明確に認められたためである。

$$R = \frac{S_w - S_{w0}}{\Delta t} \quad (2)$$

Fig. 4(A) Variation of grinding rate with grinding time for exponent q of Gaudin-Schuhmann equation

Fig. 4(B) Variation of grinding rate with mill type for monosized grinding media

Table 1 Comparison of grinding rate for monosized and mixture grinding balls after grinding time 45 min.

Exponent q (-)	Ball dia. d_B (mm)	Median dia. X_{50} (μm)	Sp. S. A. S_w (m^2/kg)	Grinding rate R ($\text{m}^2/(\text{kg}\cdot\text{s})$)
$q=\infty$	1.00	3.0	1694	0.191
monosize	2.58	3.1	1658	0.178
	3.77	3.2	1629	0.167
	5.20	4.32	1367	0.070
	10.4	5.18	1247	0.025
	21.9	6.16	1247	0.025
0.05	1.50 ^{a)}	3.26	1651	0.175
0.1	1.97	2.87	1833	0.242
0.3	3.55	2.83	1749	0.211
0.5	4.78	2.87	1600	0.156
1	6.83	3.13	1604	0.158
2	8.82	4.61	1400	0.082
3	9.65	4.93	1320	0.052

a) $\bar{d}_B$: Weight mean diameter of mixture grinding balls

Fig. 4(A)で分布指数 q 値と最大ボール径に対する最小ボール径の比 k 値の影響が大きいことがわかる。3.77 mm以下の単一ボール径の粉砕速度 R が $0.17\sim 0.19\text{ m}^2/(\text{kg}\cdot\text{s})$ であるのと比べ、最大粉砕速度を示す $q=0.1\sim 0.3$ (重量平均径3.4 mm)で粉砕速度 R は $0.21\sim 0.24\text{ m}^2/(\text{kg}\cdot\text{s})$ となり、混合ボールの粉砕速度が単一ボール径に比べ24~27%改善されたように見なされる。また指数 q とボール径比 k の値をある程度小さく定めるのがよいという提案³⁾を確認できたと考えられる。Fig. 4(B)の単一媒体径の場合、通常のボールミルの粉砕速度は遊星ミルの値に比べ1/2以下で小さいが、粉砕速度の極大値(ここでは $d_B=4\text{ mm}$)を示すことから最適ボール径が存在することがわかる。

Table 1にFig. 4の両結果を対比してまとめて示す。混合ボールの場合、最適ボール径からみて大きいボールと小さいボールの粉砕作用と砕料の粒度の間には、相互に深い関係があると考えられる。すなわち大径媒体は砕料中の大粒子に体積粉砕、小径媒体は、表面粉砕という2つの粉砕機構が同時に働くか、粉体層において大径媒体による圧縮剪断作用が小径媒体の多くの接触点での磨砕作用を助長することによって粉砕速度が向上され極大値を持つことになったものと考えられる。

3.3 砕料の粒度および粉体媒体層の空隙充填率の影響

Fig. 5(A)は粉砕過程に及ぼす砕料の粒度の影響を

Fig. 5(A) Effect of feed size on grinding process for composite grinding media of $q=0.3$, $D_1=10\text{ mm}$ and $k=0.1$

Fig. 5(B) Effect of sample concentration on grinding process for composite grinding media of $q=0.3$, $D_1=10\text{ mm}$ and $k=0.1$

示し、Fig. 5(B)は粉砕過程に及ぼす試料濃度の影響を示す。Fig. 5(A)では $q=0.3$, $k=0.1$ の混合ボール径を用い、シフタで整粒した粗粉333 μm (C35), 208 μm (C60)と、気流分級機で分級した13.1 μm (S99), 7.43 μm (S500)およびバグフィルタで捕集された2.98 μm (S2000)の原料粒子径の影響はほぼ同じ傾向を示し、粉砕時間12時間以後では逆粉砕が始まるようにも受け取られる。

Fig. 5(B)で分るように試料濃度に対する粉砕過程はほぼ同じ傾向を示し、粉砕媒体の充填量、砕料の装入および分散媒液量との間には密接な関係があることを示唆している。同じ量の分散媒液の場合には、砕料の充填量が小さいほど中位径が小さい。また同じ砕料の充填量では、分散媒液量が小さい方が早く粉砕されることがわかる。混合粉砕媒体の充填状態、分散媒液量、砕料充填量など3つの因子間の相関関係を見付け出すためにはより綿密な実験がいるようである。

3.4 ハイジー遊星ミルによる粉砕実験結果の考察

高速回転遊星ミルにおいて重力の影響を無視すると、ミル内のボールには3つの加速度、すなわち公転

Table 2 Experimental conditions of fine grinding by planetary mill of high centrifugal acceleration

Experimental condition	Special contents
Mill type	High-G BX284E-H (motor 3.7 kW)
Diameter of revoution of mill pot	φ 285 mm
Volume of pot	177 cm ³ (φ65 mm×53 mm lined with zirconia)
Revolution speed of mill	686 rpm
Rotation ratio of planetary mill	1.092 (—)
Maximum centrifugal acceleration	150 G
Grinding media : Material	Zirconia 210 g / pot ($J=0.3$)
: Size	φ 0.3, 0.5, 1.0, 3.0 mm
Grinding time : :	1, 2, 4, 6, 8 min
Sample : Material	CaCO ₃ (S500)
: Charge	10 g / pot
Analyzer of particle size	Microtrac SPA
Dispersion	3 min. by ultrasonic homogenizer US-150

による絶対遠心加速度 $(G+D)\omega_{rv}^2/2$ 、自転による相対遠心速度 $D\omega_{rt}^2/2$ 、Coriolis 加速度 $D\omega_{rv} \cdot \omega_{rt}$ などが作用している。ポット内壁の点が公転中心より最も遠い位置に来たときの最大加速度 a_{max} は、上記の3つの加速度の和で表われ、次式で与えられる⁶⁾。

$$a_{max} = -\frac{\omega_{rv}^2}{2} [G + D(1+R)^2] \quad (3)$$

ここで G はポット公転直径、 D はポット内径、 $R = \omega_{rv} / \omega_{rt}$ である。

Eq. (3) で計算された本実験の最大遠心加速度は13.5 Gの低い値であったので、高い150 Gの遊星ミル(栗本鉄工所製ハイジ- BX284E-H)で混合粉碎媒体の効果を調べた。

Table 2 に使用した回分式湿式遊星ミルの型式、操作条件、粉碎媒体および試料条件、碎成物の粒度分布の測定条件などの実験条件をまとめて示す。

Fig. 6 に、各粉碎時間において碎成物の中位径に及ぼす分布指数 q の影響を示す。ここでは混合ボールの

Fig. 6 Variation of median diameter of ground products by high-G planetary mill for composite grinding media of $D_1=30$ mm and $k=0.1$

$D_1=3.0$ mm, $k=0.1$ の4成分系であり、 q の値は0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 2, 3に変えた。 q の値が小さくなるにつれて X_{50} も減少するが、 q の値が0.3以下ではほぼ変わらないことが一連の粉碎時間において確認できた。大変速く粉碎が進み、粉碎初期時間わずか1分でFig. 4(A)と同様に $q=0.3$ のときが若干良いが、他の粉碎時間ではむしろ小さい q の値の方が良い結果になって、今後単一ボール径との比較検討のため追加的な実験が要求される。

4. 結 言

遊星ミルを用い、異径アルミナ微小ボールを粉碎媒体として混合使用し、試料方解石を湿式で粉碎する一連の実験を行い、粒度の測定による評価から次のような知見を得た。

1) 粉碎による微粒化にともなって凝集体の生成が起り、碎成物の粒度が減少から増大へ逆転する逆粉碎現象が、方解石の水中粉碎でも確められた。

2) 逆粉碎開始時間および粉碎平衡径は、単一粉碎媒体径が小さいほど、または混合ボール径の分布指数が小さいほど早くなり、より小さくなった。

3) 粉碎時間45分までの粉碎速度は、単一ボール径より混合ボール径の場合が24~27%程度改善されることから、混合ボール径の分布指数の与え方によっては粉碎速度の改善の可能性があることが確認された。

4) 150 Gの高い遠心加速度を持つ遊星ミルの粉碎においても、分布指数の影響は同様な傾向を示すことが確認された。

本研究は韓国科学財団(核心専門研究No.951-1107-001-2)により行われた。遊星ミルを寄贈して載いた(株)マキノ、方解石試料の提供や粒度分布の測定に協

助して載いた(株)王票化学, 実際の実験を担当した本
 大学校化学工学科学学生諸君等, 関係者の方々に深い感
 謝の意を表する。

特にハイジー遊星ミルの実験に協力された栗本鉄工
 所の機械技術センターの荒川部長, 仲井センター長,
 塩崎氏に厚く御礼を表する次第である。

Nomenclature

$a_{\max}$	: maximum centrifugal acceleration	(m/s ²)	by weight	(-)	
d_B	: ball diameter	(mm)	$Q(\%)$	: cumulative undersize of particle size distribution by weight	(%)
$\overline{d}_B$	: mean ball diameter of composite grinding balls	(mm)	R	: $=\omega_{rt}/\omega_{rv}$	(-)
D	: diameter of mill pot	(m)	R	: rate of grinding	(m ² /(kg · s))
D_1	: maximum diameter of ball	(mm)	S_v	: specific surface area of particles based on volume	(m ² /m ³)
D_s	: minimum diameter of ball	(mm)	S_w	: specific surface area of particles based on weight	(m ² /kg)
G	: revolution diameter of mill	(m)	S_{w0}	: specific surface area of feed material based on weight	(m ² /kg)
G	: acceleration of gravity	(G)	t	: grinding time	(h or min)
k	: ratio of minimum and maximum diameter of ball	(-)	x	: particle size	(μm)
J	: fractional ball filling of mill	(-)	X_{50}	: median particle size	(μm)
N	: revolution speed of mill	(s ⁻¹)	X_{eq}	: grinding equilibrium size	(μm)
q	: exponent to Gaudin-Schuhmann equation by weight	(-)	Δt	: elapsed time interval	(s)
$Q(D)$	: cumulative undersize of ball size distribution				

References

- 1) Zhao, Qian-Qiu, S. Yamada and G. Jimbo : 'The mechanism and Limit of Fineness of a Planetary Mill Grinding', *J. Soc. of Powder Technol., Japan*, **25**, 297(1988)
- 2) Yokoyama, T., Y. Taniyama, G. Jimbo and Q. Zhao : 'The grinding equilibrium size of in-water grinding of silica sand by a planetary ball mill', *ibid.*, **28**, 751(1991)
- 3) Tanaka, T. : 'Determining the Optimum Diameter of Grinding Media Used for Ultrafine Grinding Mechanisms', *ibid.*, **31**, 25(1994)
- 4) Tanaka, K., K. Minai, K. Wakino and I. Uei : 'Submicron Grinding of BaTiO₃ by Ball Milling', *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **35**, 54(1986)
- 5) Vork, F. : Zerkleinern(3rd Europäische Symposion), Cannes, Dechema-Monographien, Bd., **69**, N.1292-1326, Teil 2, 805-829(1971)
- 6) Zhao, Q. Q. and G. Jimbo : Preprints of 7th Europ. Symp. Comminution, Part 2, p. 652, Ljubljana(1990)