助剤添加粉碎による粗粒子の粉碎除去・減量化に関する 実験的検討 — 粉碎媒体材質（密度）の影響 —

Effect of Grinding Medium Density on Reducing Rate of Coarse Particles by Dry Grinding Using Methanol as a Grinding Aid

小竹 直哉, 石川 正高*, 原田 慎一**, 神田 良照

Naoya Kotake, Masataka Ishikawa, Shinichi Harada, Yoshiteru Kanda

Received 10 March 2004 ; Accepted 31 May 2004

In this study, we conducted dry grinding tests of silica glass using a laboratory ball mill with and without methanol as well as wet grinding tests. We found that in the early stage of grinding the dry grinding with methanol reduces the coarse feed particles (1,180–1,000 μm) at a faster rate than dry grinding without methanol and wet grinding. We also investigated the effect of grinding medium density on the reduction rate of coarse particles with size from 1,000 to 75 μm by conducting dry grinding tests with methanol using alumina or zirconia balls. The zirconia balls were more effective for shortening the grinding time than the alumina balls, whereas the alumina balls lowered the input energy required.

Keywords : Coarse particle, Ball mill, Methanol, Alumina ball, Zirconia ball

1. はじめに

塗料, 顔料, セラミックスや電子部品用の粉体原料中にごく微量の粗粒子が含まれていると, 塗装表面の光沢の不均一性, セラミックス^{1, 2)}においては最終製品の強度や性能低下, 電子部品においては電気特性の不良などを引き起こす要因となる。このような粒子は“とび粉”と呼ばれている³⁾。そのため, 各工業においては, 許容される粒子径とその含有率を定め, 管理されている。目的とする粒子径範囲にある粉体を得るためには, 製造プロセスに分級操作を組み入れるのが一般的である。しかし, 分級効率を100%にするのは不可能であり, 目的粒子径範囲以外の粒子が微量に含まれることが多い。したがって, 許容される粒子径(範囲)とその範囲にある粒子の含有率が, 粉碎操作

のみである程度制御できれば, 分級効率の向上あるいはプロセスの簡略化が期待できる。筆者らは, これまでに粉体原料中の粗粒子に着目し, 粉碎による減量化, 完全粉碎除去について実験的検討を行ってきた^{4~6)}。ここでは, 最初に粉碎媒体として直径20 mmのアルミナボールとジルコニアボールを使い, それぞれ乾式, 湿式および助剤添加粉碎を行った。その結果, フィード粒子の粉碎除去には, 助剤添加粉碎が湿式粉碎に比べてわずかではあるが有効であることが認められた。助剤添加粉碎は湿式粉碎に比べて粉体の分離, 回収が容易なため, ここでは粉碎媒体材質が粒子の粉碎除去・減量化に与える影響について, 粉碎時間, エネルギー(コスト)の立場から実験, 検討したので以下に報告する。

2. 粗粒子の未粉碎分率

2.1 フィード粒子の未粉碎分率

粉碎によるフィード粒子の未粉碎分率(質量分率) $R(-)$ は以下のように定義した。

$$R = \frac{t \text{ 時間粉碎後のフィード粒子径の残存質量}}{\text{ミルへのフィード質量}}$$

(1)

第41回粉体に関する討論会(2003年10月, 米沢)にて発表
山形大学工学部物質化学工学科

(〒992 8510 米沢市城南4-3-16) TEL 0238 26 3136

Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Yamagata University

(4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510)

* 現 株式会社 INAX

(〒479 0838 愛知県常滑市鯉江本町5-1)

** 現 サカティンクス株式会社

(〒664 8507 兵庫県伊丹市北河原字4-1-12)

2.2 任意評価粒子径のふるい上粒子の末粉碎分率
任意の評価粒子径のふるい上粒子の末粉碎分率（質量分率） $R_x(-)$ は以下のように定義した。

$$R_x = \frac{t \text{ 時間粉碎後の粒子径 } x \text{ のふるい上の残存質量}}{\text{ミルへのフィード質量}} \quad (2)$$

3. エネルギー相当値

本研究では、粉碎媒体材質を変えたときの粉碎エネルギー（ミル動力）に相当する値は、以下のように表わせるとした。

粉碎エネルギー $E(J)$ は次式で表わせる。

$$E = 2\pi TNt \quad (3)$$

ここで、 $N(s^{-1})$ はミル回転速度、 $T(N \cdot m)$ はトルク、 $t(s)$ は粉碎時間である。

トルク T はミル充填物量に比例するが、粉碎媒体充填量が砕料充填量に比べて大きいことから、 T は近似的に粉碎媒体質量 W_B に比例するとして次のように表した。

$$T \propto W_B = \frac{\pi}{6} d_B^3 \rho_B N_B \quad (4)$$

ここで、 $d_B(m)$ は粉碎媒体径、 $\rho_B(kg \cdot m^{-3})$ は粉碎媒体密度、 $N_B(-)$ は充填した粉碎媒体個数である。

この関係を Eq. (3) に代入すると

$$E \propto 2\pi W_B N t = \frac{\pi^2}{3} d_B^3 \rho_B N_B N t \quad (5)$$

となる。

さらに本実験では、粉碎媒体材質によらず媒体径と媒体充填体積（見かけ体積）を一定とし、ミル回転速度を固定しているので d_B 、 N_B および N の影響を考えない。したがって Eq. (5) は以下の関係によって表わせる。

Table 1 Grinding medium

Medium	Density	Vicker's hardness
Alumina	$3,600 kg \cdot m^{-3}$	9.81 GPa
Zirconia	$6,000 kg \cdot m^{-3}$	12.6 GPa

$$E \propto \rho_B t \quad (6)$$

本研究では、Eq. (6) の右辺をエネルギー相当値と定義し、粉碎媒体材質を変えたときの粗粒子の除去・減量化に及ぼす影響を考察した。

4. 実験

4.1 実験装置

実験に用いた装置は、内径 130mm、内容積 2,000 cm^3 のアルミナ製とジルコニア製の転動ボールミルである。粉碎媒体には Table 1 に示す直径 20mm のアルミナボールとジルコニアボールを、それぞれ同一材質のミルにおいて使用した。

4.2 実験試料

実験に用いた試料は、東芝セラミックス株式会社製の石英ガラスである。その物性値を Table 2 に示す。実験用砕料は、数 cm 大の石英ガラスをジョークラッシュャで粗砕した後、ISO 規格の試験用ふるいを用いて分級し、さらにロータップシェイカにより 10 分間整粒して実験試料とした。

4.3 粉碎助剤

粉碎助剤には、安価で除去の容易なメタノール（和光純薬株式会社製）を用いた。その物性値を Table 3 に示す。

4.4 実験条件

Table 4 に、本実験における粉碎条件をまとめて示す。砕料のフィード粒子径とフィード質量、粉碎媒体質量は粉碎媒体に直径 10mm のアルミナボールを使

Table 2 Properties of grinding material

Material	Density	Vicker's hardness	Moh's hardness
Silica glass	$2,150 kg \cdot m^{-3}$	4.56 GPa	6~7

Table 3 Grinding aid

Grinding aid	Molecular weight	Density*	Viscosity*
Methanol	$32.04 g \cdot mol^{-1}$	$792 kg \cdot m^{-3}$	$5.945 \times 10^{-4} Pa \cdot s$

* at 20 °C

Table 4 Grinding condition

Feed size	: 1,180-1,000 μm
Mass of feed	: 180g
Medium size	: φ 20mm
Mass of grinding medium	: 1,800g (Alumina), 3,000g (Zirconia)
Volume of grinding aid	: 0.094cm ³ (Dry grinding with grinding aid)
Volume of water	: 168cm ³ (Wet grinding)
Grinding time	: 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180min

用し、ミル回転速度 1.8 s^{-1} を一定にして乾式粉碎を行ったときの最適条件にした。これは、今後の研究では直径 10mm の場合との比較も検討するためである。なお、ジルコニアボールを使用したときの媒体充填量はアルミナボールと同体積となる 3,000g とした。

助剤添加粉碎においては、添加量が粉碎性に大きく影響するので、ここでは、添加した助剤は全てフィード粒子の表面に単分子層吸着していると仮定し、Eqs. (7), (8) を用いて助剤添加量の基準を決定した⁷⁾。

$$s = 1.4 \times 10^{-16} \left(\frac{M_a}{\rho_a} \right)^{2/3} \quad (7)$$

$$V_a = \frac{M_a S_w W_s}{N_A s \rho_a} \quad (8)$$

ここで、 $S_w(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ は砕料の比表面積、 $W_s(\text{g})$ は砕料のフィード質量、 $M_a(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ は助剤の分子量、 $s(\text{cm}^2)$ は助剤の分子断面積、 $N_A(\text{mol}^{-1})$ はアボガドロ数、 $\rho_a(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ は助剤の密度、 $V_a(\text{cm}^3)$ は助剤添加量である。

最初に、助剤がフィード粒子表面に単分子層を形成する量である添加量 0.019 cm^3 を算出し、ついで、その 2 倍 (0.038 cm^3)、5 倍 (0.094 cm^3)、10 倍 (0.19 cm^3)、30 倍 (0.57 cm^3) の 5 種類の添加量について、20 分間の粉碎試験を行った。その結果、フィード粒子の末粉碎分率 R は、添加量が 0.094 cm^3 のとき最も減少したので、本実験ではこの添加量で粉碎を行った。

湿式粉碎における添加水量は、既往の研究^{8, 9)} より、フィード粒子の末粉碎分率 R の減少が最も大きくなった砕料体積の 2 倍に相当する 168 cm^3 として湿式粉碎実験を検討した。

4. 5 実験方法

粉碎実験は Table 4 の条件で、乾式、湿式、助剤

添加粉碎をそれぞれ行った。粉碎は、ミル容器に粉碎媒体を充填した後、整粒した砕料を充填し、所定時間完全回分式で行った。粉碎後の砕成物の分離・回収は、粉碎方式により操作手順が異なるために下記に述べる。

1) 乾式、助剤添加粉碎

粉碎媒体と砕成物をミルから取り出して分離し、粉碎媒体やミル内壁に付着した微粉を慎重に落とし、砕成物全量を回収した。

2) 湿式粉碎

粉碎媒体とスラリーを分離し、砕成物を吸引ろ過した後、乾燥器を用いて 45°C 、6 時間乾燥し全量回収した。

粒子径分布の測定は、砕成物を二分割器を用いて 90g 単位で採取し、試験用ふるいを用いてロータップシェーカーで 10 分間、2 回に分けて全量を乾式ふるい分けした。評価粒子径は、フィード粒子の最小粒子径である $1,000\text{ μm}$ から 75 μm までの 9 種類のふるい目開きを用いた。砕成物はふるい分けした後、各粒子径ごとのふるい上質量をそれぞれ電子天秤により秤量した。また、フィード粒子の最小粒子径 ($1,000\text{ μm}$) のふるいに目詰まりした粒子は、ふるいごと複写機に転写した画像から粒子数を数えた。質量は、球粒子と仮定して換算し測定値に加えた。

5. 実験結果と考察

5. 1 フィード粒子の粉碎除去における粉碎方式の比較

Fig. 1 には、アルミナボールを使用した時のフィード粒子質量分率 R と粉碎時間 t との関係を示す。助剤添加粉碎では、フィード粒子は粉碎時間 20 分でゼロになっているのに対して、湿式粉碎では 40 分、乾式粉碎では 90 分を要している。乾式粉碎では、粉碎によって生じた微粉のボールあるいはミル内壁への付着が粉碎を阻害し、湿式粉碎においては水によるボール

Fig. 1 Relationship between mass fraction of feed size and grinding time (alumina ball)

の運動が妨げられるのに対し、助剤添加粉碎では乾式において生じた微粉の付着が抑制され、ボールと粒子の衝突が進むためにフィード粒子の完全粉碎除去に最も有効になったと考えられる。

Fig. 2 には、ジルコニアボールを使用した時の R と t との関係を示す。密度の大きい粉碎媒体では、全ての粉碎方式において粉碎時間 20 分以内でフィード粒子質量はゼロになっているが、乾式、助剤添加粉碎の方が湿式粉碎に比べて 10 分以降で粉碎が進んでいる。これは、ボール 1 個のエネルギーが大きいジルコニアボールの使用により、助剤添加粉碎も含め、乾式粉碎においては生成微粉の付着の影響は少なく、また、湿式粉碎ではアルミナボールのときと同様に、水によるボール運動の妨害が影響したものと考えられる。Figs. 1, 2 の結果から、フィード粒子の完全粉碎

Fig. 2 Relationship between mass fraction of feed size and grinding time (zirconia ball)

Fig. 3 Relationship between mass fraction of feed size and grinding time (dry grinding with grinding aid)

除去には、助剤添加粉碎が全体として有効であることが分かった。

5. 2 フィード粒子の粉碎除去における粉碎媒体材質の影響

フィード粒子の粉碎除去には助剤添加粉碎が有効であったため、以下には助剤添加粉碎について、粉碎媒体材質がフィード粒子の粉碎除去・減量化に及ぼす影響について検討した結果を示す。

Fig. 3 に、アルミナとジルコニアボールを使用したときのフィード粒子質量分率 R と粉碎時間 t との関係を示す。フィード粒子の質量分率は、いずれの粉碎媒体においても粉碎時間 20 分においてゼロになっている。本実験では、粉碎時間を細かくとって測定していないので断定できないが、フィード粒子の減少割合から推測すると、密度の大きいジルコニアの方がアルミナに比べ粉碎時間を短縮できると考えられる。

Fig. 4 Relationship between mass fraction of feed size and corresponding grinding energy (dry grinding with grinding aid)

Fig. 5 Relationship between mass fraction larger than $600\mu\text{m}$ and corresponding grinding energy (dry grinding with grinding aid)

次に、ミル動力として消費されるエネルギーの点から同様の検討を行った。

Fig. 4 に、フィード粒子質量分率 R とエネルギー相当値 $\rho_B t$ との関係を示す。また、Fig. 5 には、両粉碎媒体で完全粉碎除去できた最小粒子径である $600\mu\text{m}$ 以下の質量分率 R_{600} と $\rho_B t$ との関係を示す。両図より、転動ミルの消費エネルギーの点から検討すると、全体として粉碎媒体材質により大差がないように見える。したがって、例えば粉碎時間を長くしても影響のない操業においては、あえて密度の大きい粉碎媒体を用いなくてもよいと考えられる。

5. 3 所定の末粉碎分率を得るのに要する粉碎時間 末粉碎の残存粒子量をゼロにするには長時間を必要

Fig. 6 Relationship between grinding time t_x and evaluating size x
($R_x=10^{-4}$, dry grinding with grinding aid)

Fig. 7 Relationship between grinding time t_x and evaluating size x
($R_x=10^{-5}$, dry grinding with grinding aid)

とし、その粒子径にも限界がある。ここでは、末粉碎粒子の残存が $R_x=10^{-4}$ および $R_x=10^{-5}$ になるのに要する粉碎時間と評価粒子径の関係について検討する。

Figs. 6, 7 には、それぞれ $R_x=10^{-4}$, 10^{-5} になるまでに要する粉碎時間 t_x と評価粒子径 x の関係を示す。

Fig. 6 の $R_x=10^{-4}$ においては、密度の大きいジルコニアの使用によって粉碎時間を短縮できるが、 $R_x=10^{-5}$ となるきびしい管理においては、反対に密度の小さいアルミナボールを使用すると評価粒子径の減少とともに粉碎時間が短くなる様子が分かる。

Fig. 3 の結果もあわせて、粉碎初期においては、ボール1回の衝突で大きなエネルギーを与えることができる密度の大きい粉碎媒体の使用が効果的であるが、粉碎時間が長くなり砕料の粒子径が小さくなるにしたがい、密度の小さい粉碎媒体が有効になる傾向がある。これは、粒子径が小さくなると1個の粒子を破碎するのに必要なエネルギーは減少する^{10~12)}ため、過剰なエネルギーを砕料に与えることで、造粒、凝結などの現象を引き起こすためではないかと思われる。

5. 4 所定の末粉碎分率を得るのに要する粉碎エネルギー（相当値）

Figs. 8, 9 に、前項と同様にそれぞれ $R_x=10^{-4}$, 10^{-5} になるまでに要する粉碎エネルギー相当値 $\rho_B t_x$ と評価粒子径 x との関係を示す。 $R_x=10^{-4}$ までの末粉碎粒子の減量においては粉碎媒体材質による影響はほとんど見られないが、 $R_x=10^{-5}$ と条件をきびしくしていくと、アルミナの方がジルコニアに比べて減量化が効率よく進むのが分かる。この傾向は、評価粒子径が小さくなるとともに顕著に現われてくる。これらの結果より、ミルの消費エネルギーの立場から粗粒子の粉碎除去・減量化を考察すると、密度が小さい

Fig. 8 Relationship between corresponding grinding energy and evaluating size ($R_x=10^{-4}$, dry grinding with grinding aid)

Fig. 9 Relationship between corresponding grinding energy and evaluating size ($R_x=10^{-5}$, dry grinding with grinding aid)

アルミナの使用が有効になると考えられる。さらに、コストの面においても、アルミナはジルコニアに比べ安価であることからその使用は有益であると思われる。

実操業で評価が必要な粒子径は、ここで取り上げた粒子径より小さいミクロンオーダーあるいはそれ以下だと思われる。しかし、粒子径が小さくなると正確な未粉碎粒子の評価は難しくなる。今後は、粉碎時間を細分化した実験を行い、粗粒域における未粉碎粒子がゼロになる正確な粉碎時間を把握し、これまでに測定してきた粉碎速度定数のフィード粒子径による変化を使い、微粒域における未粉碎粒子がゼロになる粉碎時間の予測についても検討していく予定である。

6. まとめ

粉碎操作のみで任意粒子径以下の粉体を得ることを目的に、粉碎方式を変え、粉碎媒体に密度の違うアルミナ、ジルコニアボールを用いて粗粒子のボールミル粉碎を行い以下の結果を得た。

- 1) フィード粒子径の未粉碎粒子がゼロになる粉碎時間は、アルミナボールを使用したときは助剤添加、湿式、乾式粉碎の順に長くなるが、ジルコニアボールでは比較的大差のないことが分かった。
- 2) 上の結果より、フィード粒子 (1,000 μm 程度) の完全粉碎除去には助剤添加粉碎が、粉碎媒体の材質に関わらずおおむね有効である。
- 3) 未粉碎粒子を評価する粒子径が数 100 μm 程度では、その未粉碎分率が 10^{-4} 程度の条件においては、密度の大きいジルコニアボールの使用が粉碎時間の点から有利であるが、ミル動力の消費エネルギーの点から見ると大差がなくなる傾向にある。
- 4) 未粉碎分率が 10^{-5} ときびしくすると、粉碎時間、エネルギーからも密度の小さいアルミナボールが有利になる。また、これは評価粒子径を小さくしていくと顕著に現われる。

[謝辞] 本研究に対してご援助いただいた三井鉱山株式会社に対しお礼申し上げます。

Nomenclature

d_B : diameter of grinding medium	(m), (mm)	T : torque	(N · m)
E : grinding energy	(J)	t : grinding time	(s)
M_a : molecular weight of grinding aid	(g · mol ⁻¹)	t_x : grinding time required for reducing to a particular mass fraction	(s)
N : revolution speed of mill	(s ⁻¹)	V_a : volume of grinding aid	(cm ³)
N_A : avogadro's number	(mol ⁻¹)	W_B : mass of grinding medium	(g)
N_B : number of grinding medium	(-)	W_s : mass of feed	(g)
R : mass fraction of feed size	(-)	x : evaluating size	(μm)
R_{600} : mass fraction larger than 600 μm	(-)	ρ_a : density of grinding aid	(g · cm ⁻³)
R_x : mass fraction larger than size x	(-)	ρ_B : density of grinding medium	(kg · m ⁻³)
S_w : specific surface area of feed	(cm ² · g ⁻¹)		
s : cross sectional area of molecule of grinding aid	(cm ²)		

References

- 1) Naito, M., T. Hotta, O. Hayakawa, N. Shinohara and K. Uematsu : "Ball Mill Conditions of a Very Small Amount of Large Particles in Silicon Nitride Powder", *J. Ceramic Soc., Japan*, **106**, 811-814 (1998)
- 2) Nakata, H., J. Tatami, M. Namiki, K. Komeya, T. Meguro, A. Kuriba, M. Naito and T. Hotta : "Effect of Coarser Grains in Raw Powder on Inhomogeneous Structure in AlN Sintered Body", *J. Ceramic Soc., Japan*, **112**, 35-39 (2004)
- 3) Ito, H. : "Tobiko", *J. Soc. Powder Technol, Japan*, **35**, 58 (1998)
- 4) Harada, S., K. Sakai, M. Ishikawa, N. Kotake and Y. Kanda : "Study of Removal and Residual of Coarse Particles by Ball Mill Grinding", Preprints of 12th Conference, Soc. Mater. Eng. Resour., Japan, pp. 5-6, Akita (2002)
- 5) Ishikawa, M., N. Kotake and Y. Kanda : "Removal and Residual of Coarse Particles by Ball Mill Grinding with a Grinding Aid", Preprints of 13th Conference, Soc. Mat. Eng. Resour., Japan, pp. 23-25, Akita (2003)
- 6) Ishikawa, M., N. Kotake and Y. Kanda : "Reduction of Coarse Particles of the Solid Material by Ball Mill Grinding-Comparison of Dry, Wet Grinding and Dry Grinding with Grinding Aids-", Preprints of 41th Symposium on Powder Science and Technology, pp. 185-188, Yonazawa (2003)
- 7) Iwabuchi, T. : "Grinding Aid of Cement", *J. Res. Assoc. Powder Technol., Japan*, **8**, 101-112 (1971)
- 8) Tangsathitkulchai, C. and L.G. Austin : "Slurry Density Effects on Ball Milling in a Laboratory Ball Mill", *Powder Technol.*, **59**, 285-293 (1989)
- 9) Kotake, N., N. Shimoi and Y. Kanda : "Comparison of Fine Grindability in Dry and Wet Grinding based on Work Index", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **35**, 792-798 (1998)
- 10) Kanda, Y., S. Yashima and J. Shimoiizaka : "Size Effects and Energy Laws of Single Sphere Crushing", *J. Min. Metal. Inst. Japan*, **85**, 987-992 (1969)
- 11) Kanda, Y., F. Saito, S. Sano and S. Yashima : "Relationships between Particle Size and Fracture Energy for Single Particle Crushing", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **10**, 108-112 (1984)
- 12) Kanda, Y. : "Comminution Energy", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **38**, 355-364 (2001)