

ボールミル粉碎におけるメカノケミカル現象と その定量化に向けた基礎的検討

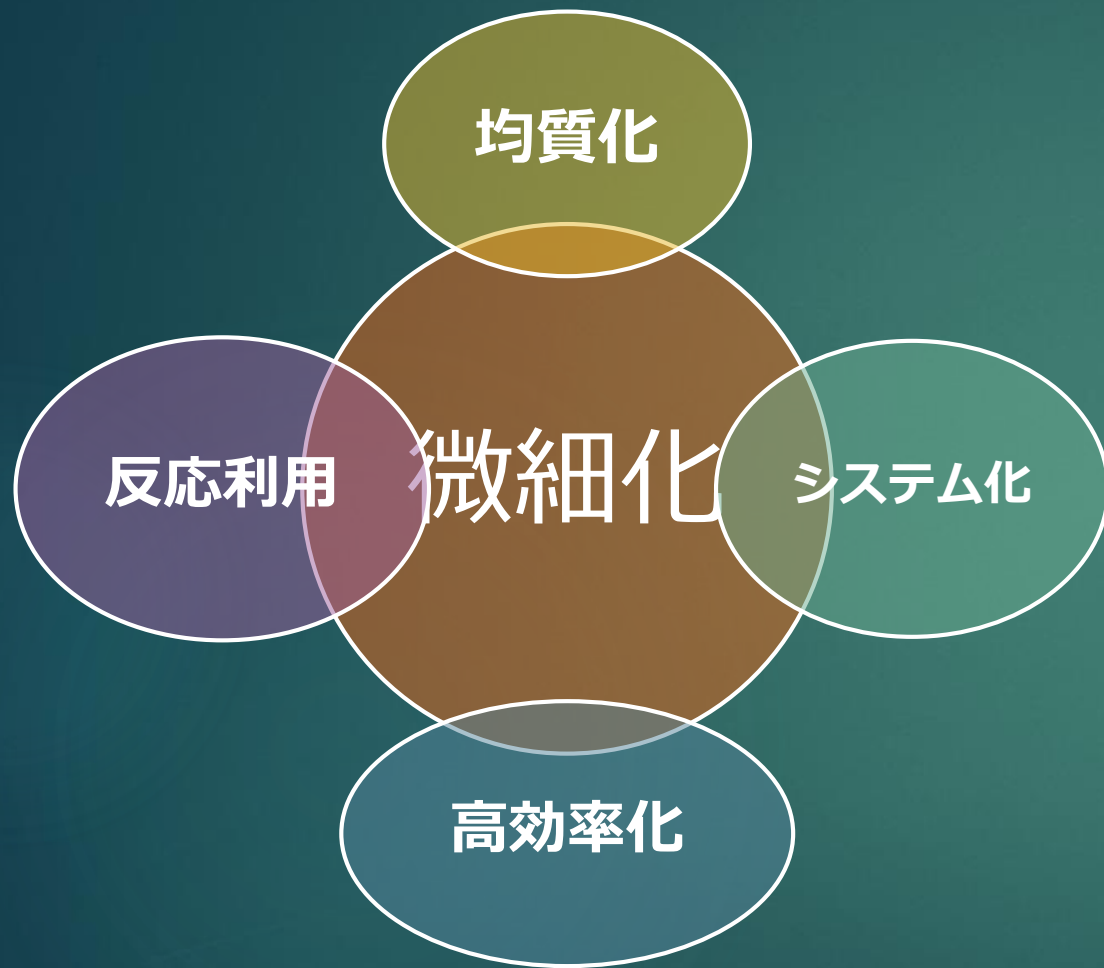
The investigations for Meahano-chemicals in the ball milling

その① 粉碎過程での材料構造変化と物理量としての検出の可能性

1)The possibility of effects detection in materials structure and properties changes on the milling process.

株式会社マキノ 技術開発部 ○神谷昌岳、近藤充記、島和也、伴なお美
武田コロイド・テクノコンサルティング株式会社 武田真一
東北大学 多元物質科学研究所 石原真吾、加納純也
大阪府立大学大学院 工学研究科 中平敦

1. Background of investigation



粉砕機には微細化に加え、均質混合や反応利用などの目的利用があり、顕在化している。

特に、反応利用はメカノケミストリーという学問背景もあり、微細粒子化の流れの中で、その価値が益々高まっている。



標準的な材料でのメカノケミカル効果を再度定量的に調べることは、粉砕機の市場拡大だけでなく、工学技術としての質を再確認する意味からも重要である。

Fig.1 市場ニーズから見た粉砕機に求められる機能

Milling energy consumption

Theoretical base: **Rehbinder-Chodakow** equation

$$\underset{\text{efficiency}}{\eta} W = \underbrace{\kappa e \ln S / S_0}_{\text{Kick's}} + \underbrace{[\kappa e + (\beta L + \sigma) S]}_{\substack{\text{Elastic energy section} \\ \text{Surface energy} \\ \text{“Physico-chemical changes on solid surface” section}}} \cdot \underbrace{\ln(S_\infty - S_0) / (S_\infty - S)}_{\text{Tanaka's}}$$

2. Strategy of this study

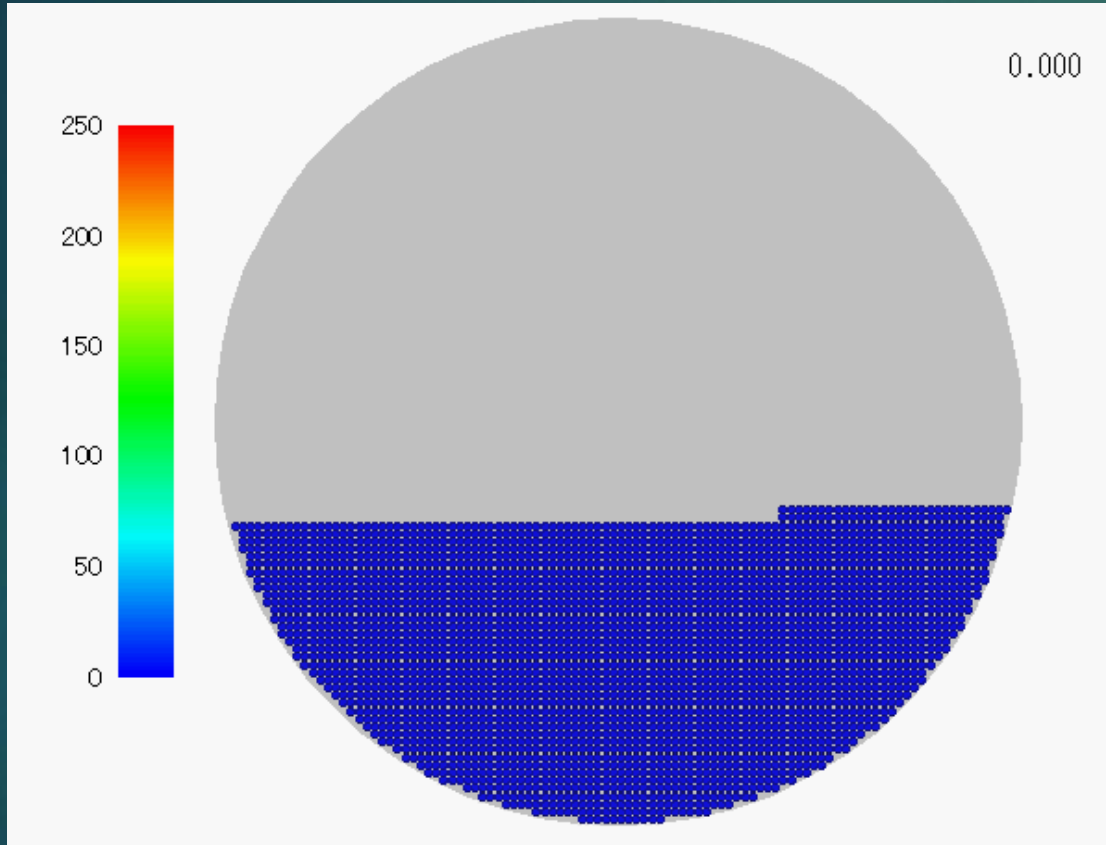


Fig.2 DEMによるボールミルでの発生エネルギー解析

Ball millを用いて汎用材料の粉碎挙動を調べる



投入エネルギー量による粉碎挙動の差異を明確にする



材料としての改質レベルを定量化する方法論を確立する



メカノケミカル現象を効果として認識し、活用システムを構築する

3. Experimental

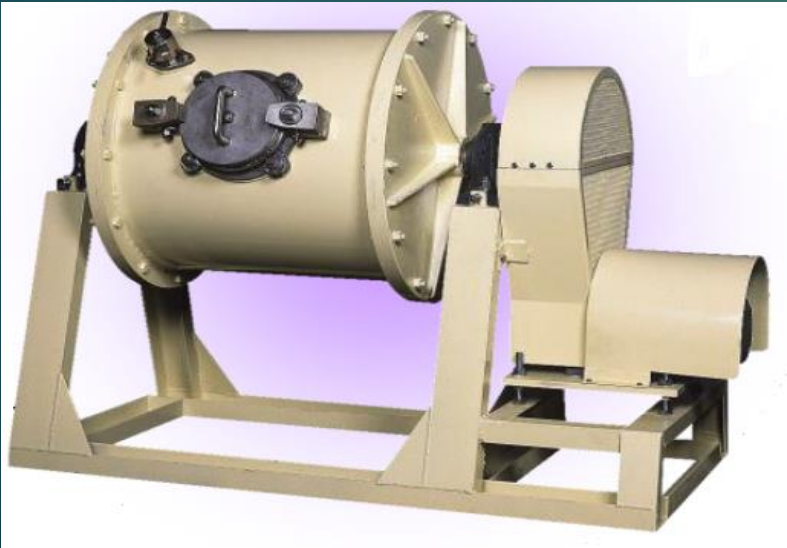
3.1 Experimental procedure

Table.1 Testing materials

分 類	材 料
珪 砂	3号珪砂
ガラス	ソーダライム
粘 土	カオリン
生体材料	牛骨アパタイト

Table.2 Testing condition

Raw materials	Condition	Material Charge	Media	Rotation ³⁾	Sampling
珪砂	Dry	27.0 kg	Al ₂ O ₃ φ15mm 100kg	44rpm R/Rc 75%	1,2,4,6,9,12,16,24,30,42 hr
ガラス		12.4 kg			1,2,3,4,6,8 hr
粘土		6.5 kg			1,2,4,6,12,16,24,30,42,66,88,120 hr



φ525×525mm 50L



粒子径分布変化

構造変化

界面特性

3.2 Results and Discussion

3.2.1 DEM 解析

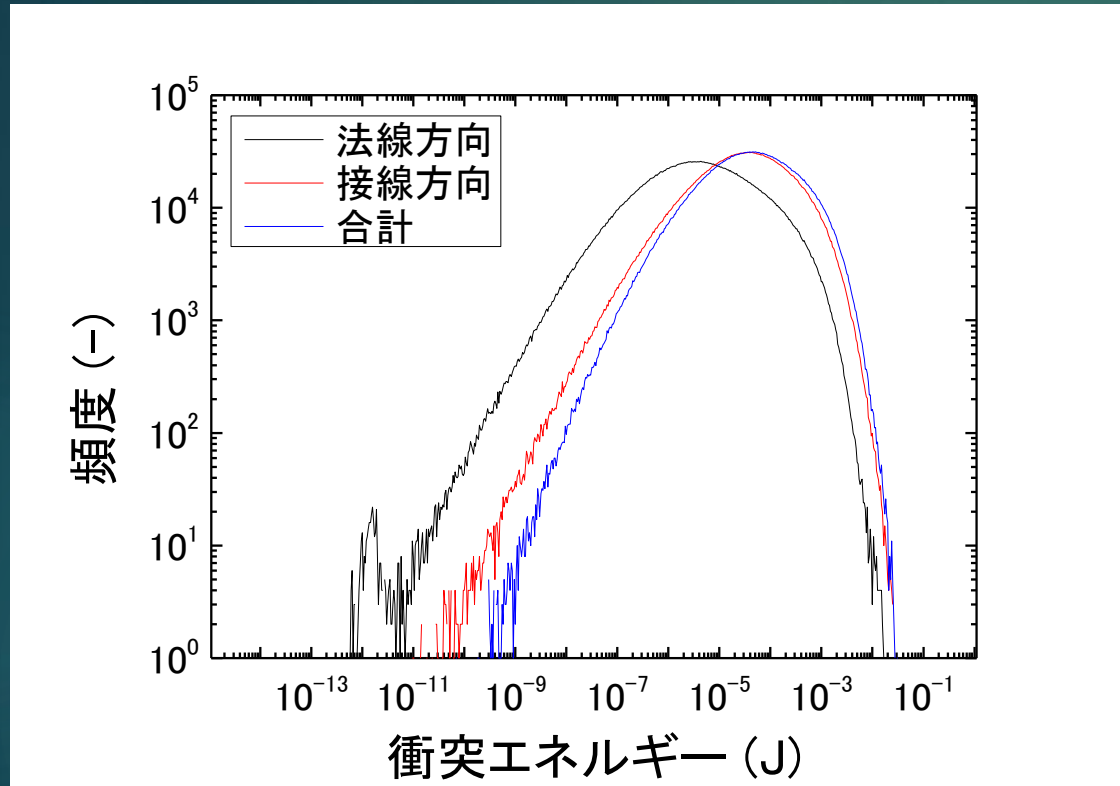
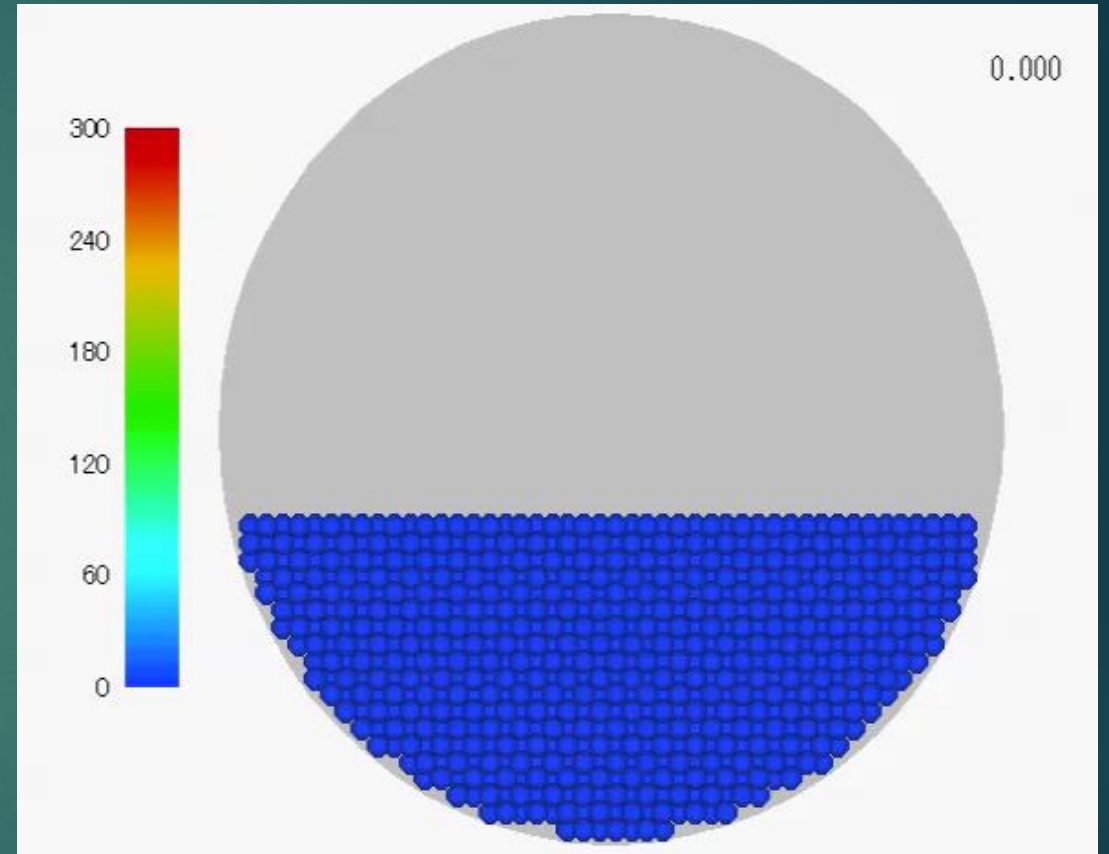


Fig.3 DEM analysis for ball milling



3.2.2 粒子径分布変化

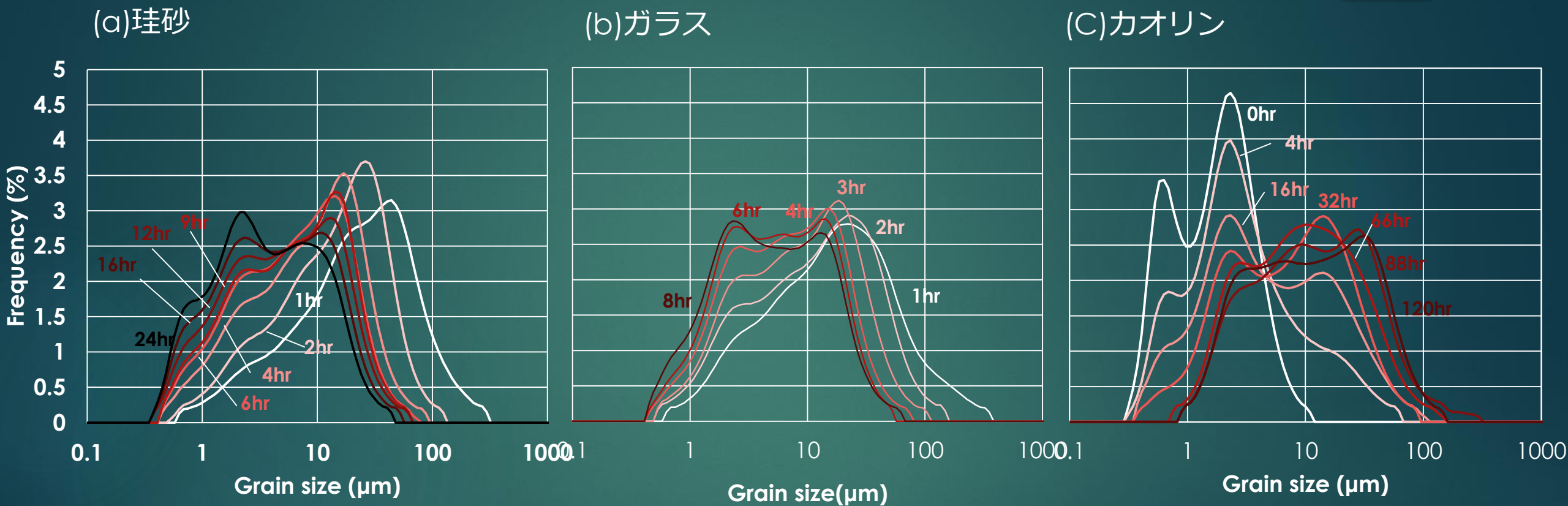


Fig.4 Particle size distribution (a)quartz (b)glass (c)kaolin
measured by laser diffraction and scattering method

3.2.3 比表面積

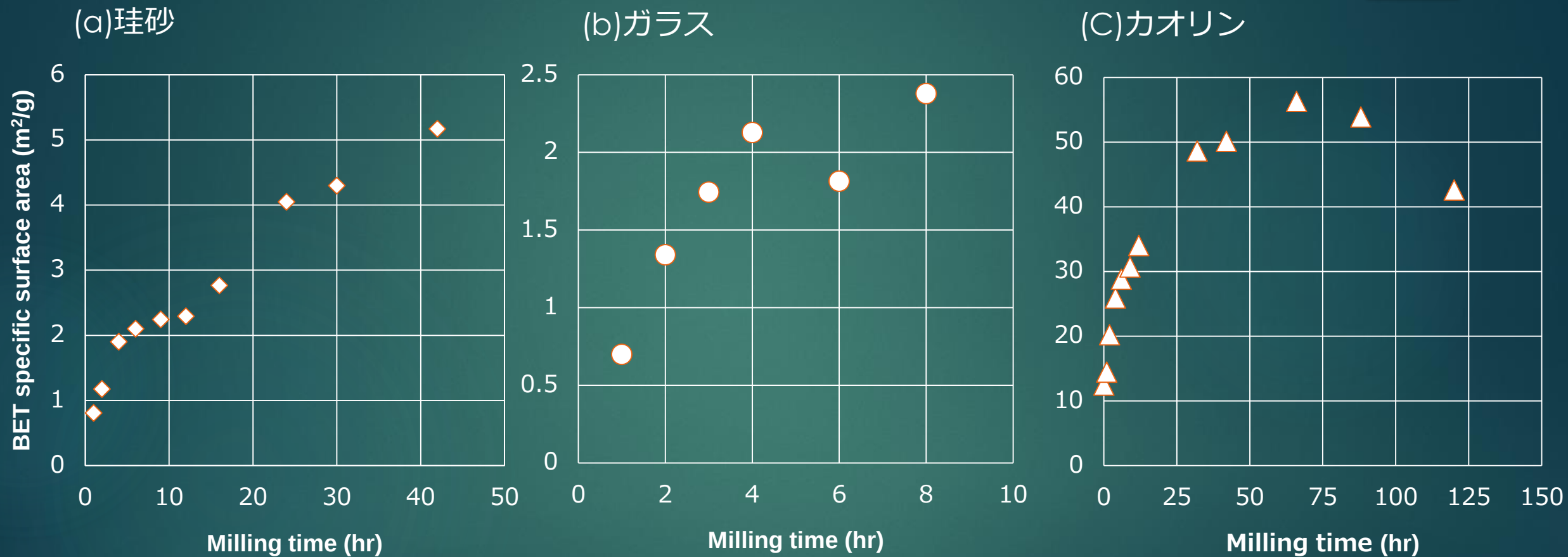
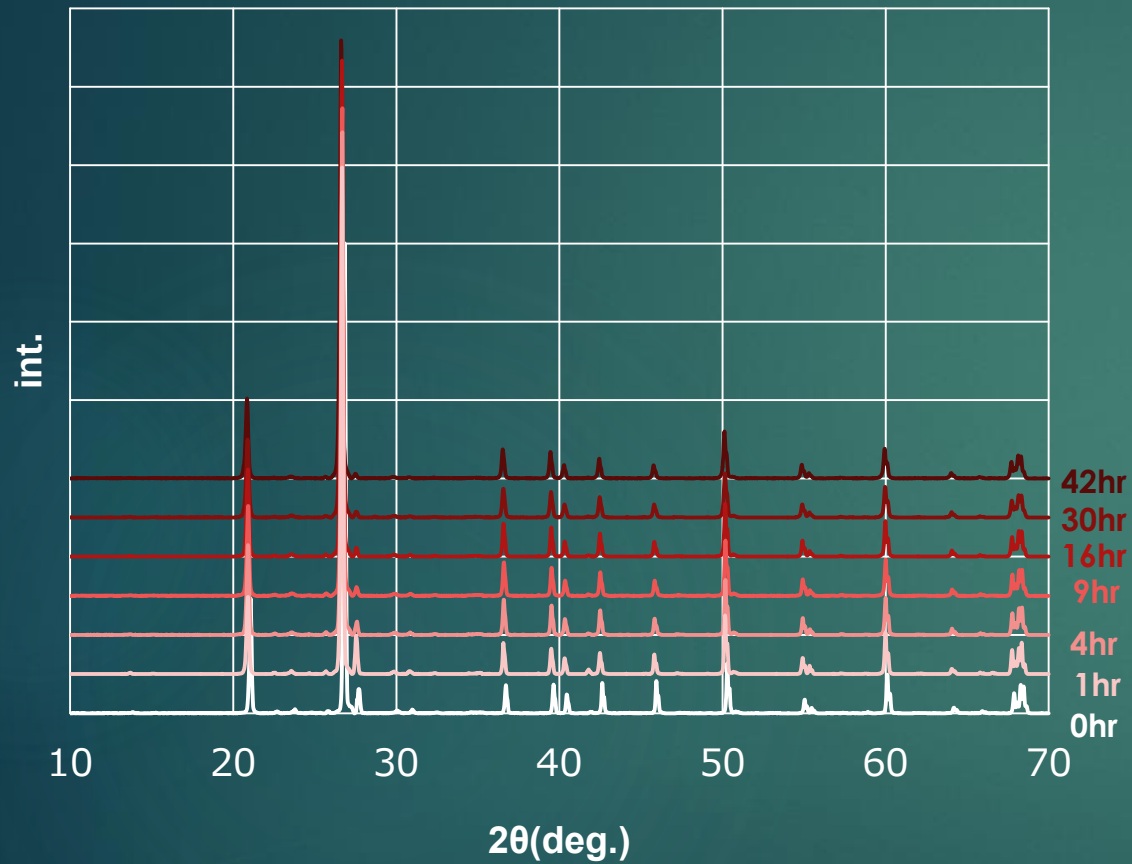


Fig. 5 BET specific surface area (a)quartz (b)glass (c)kaolin

3.2.4 構造変化 XRD

(a)珪砂



(c)カオリン

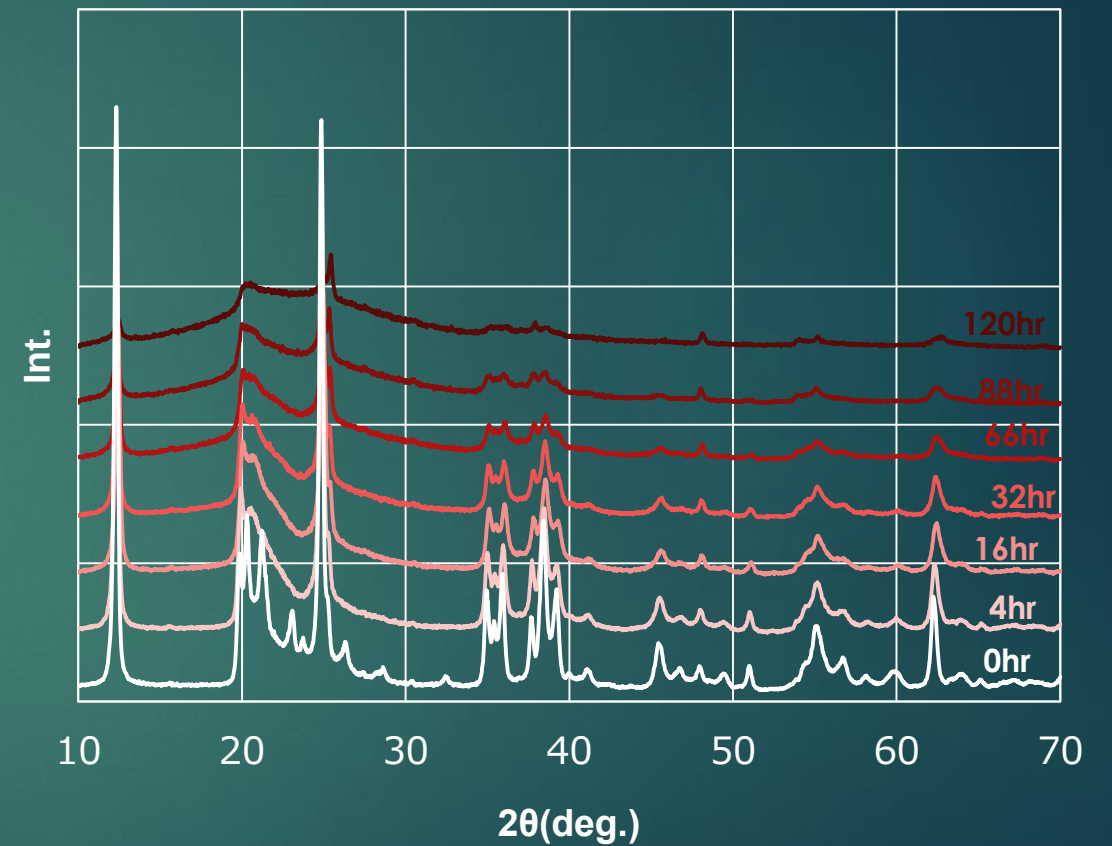


Fig. 6 XRD profiles (a)quartz (c)kaolin

3.2.5. XAFS

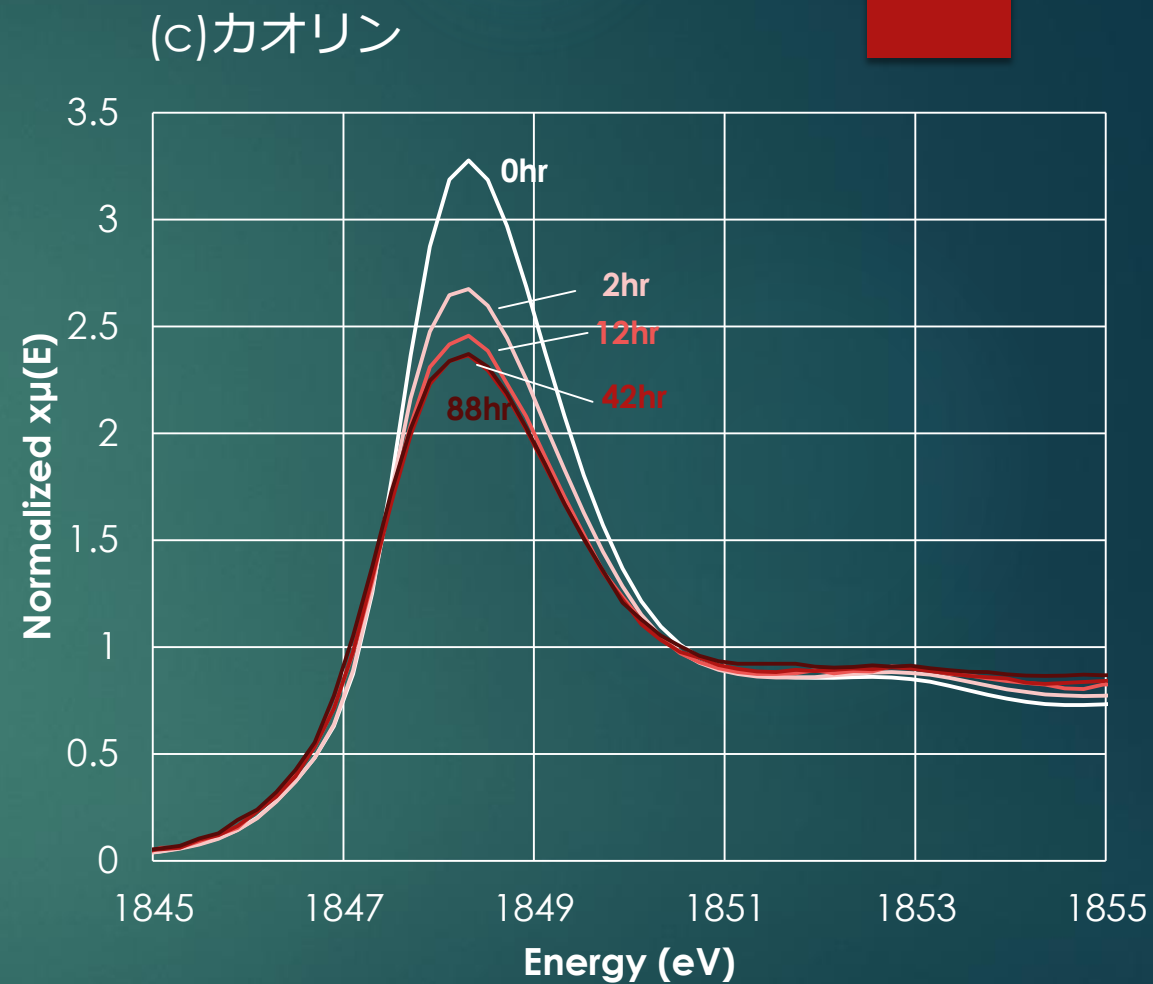
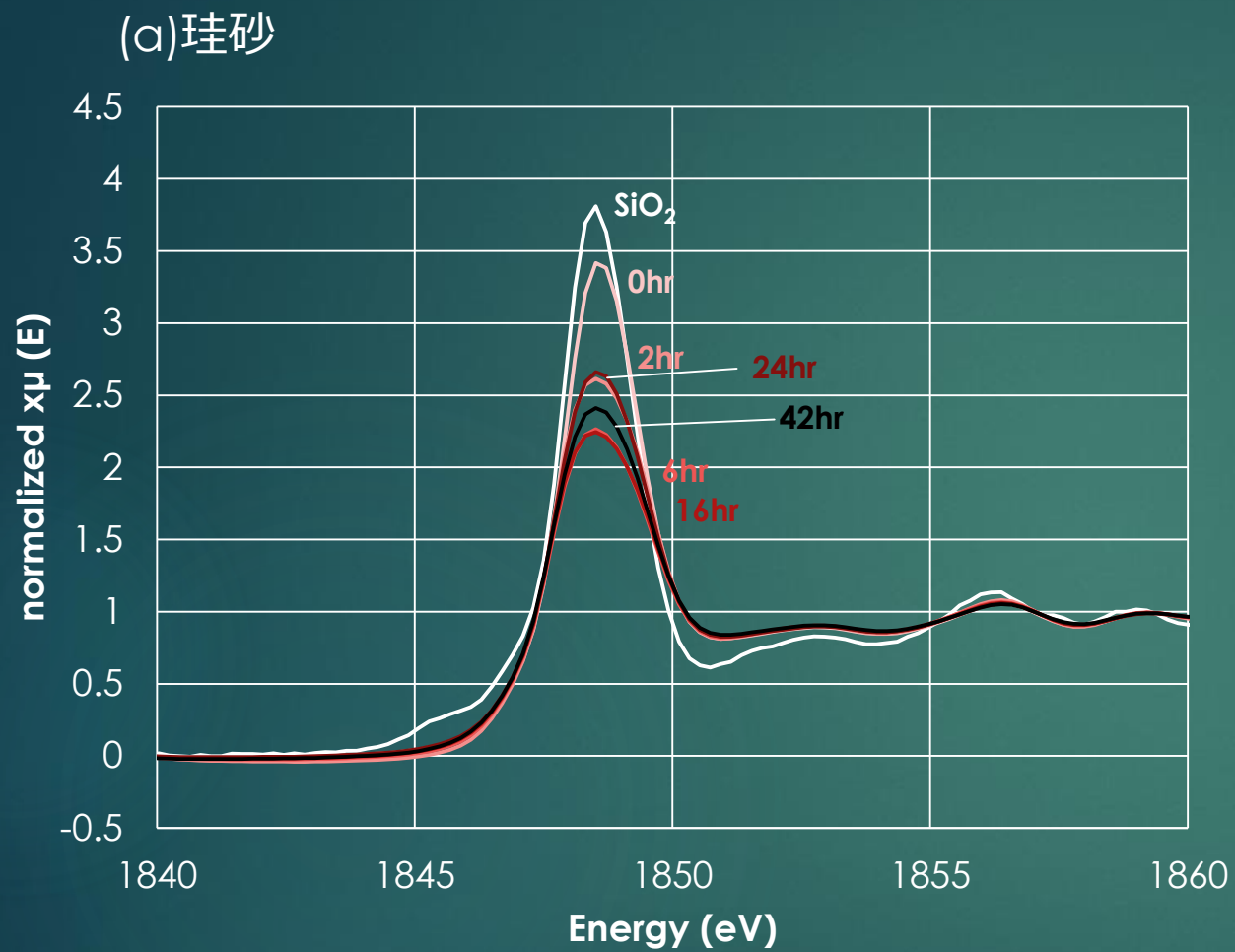


Fig. 7 XAFS measurement (a)quartz (c)kaolin

3.2.6 界面特性評価

(a)珪砂

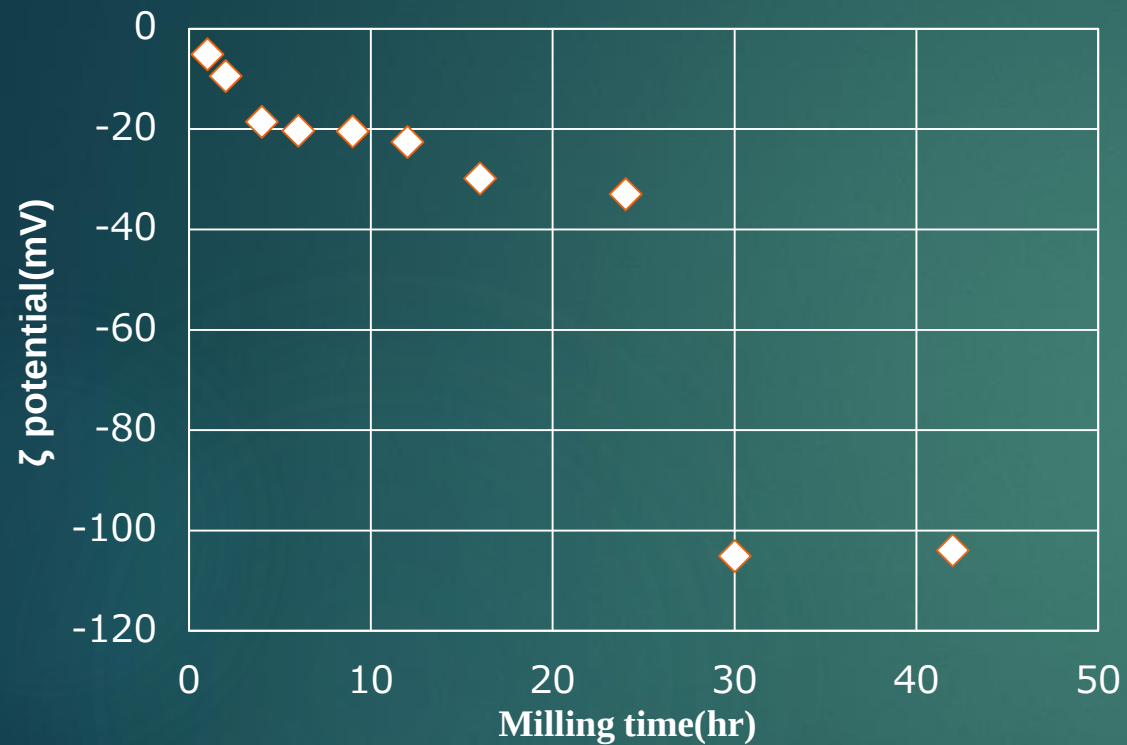


Fig. 8 ζ potential of 1wt% milled kaolin slurry

(b)ガラス

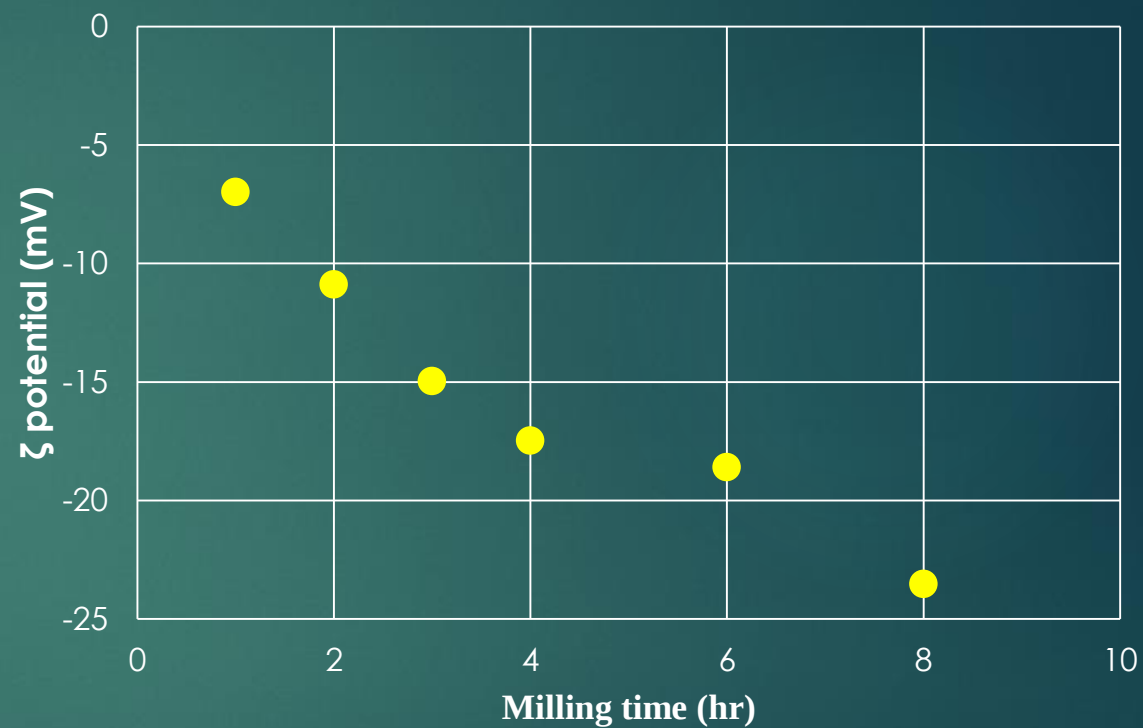


Fig. 9 ζ potential of 10wt% glass slurry

(C)カオリン

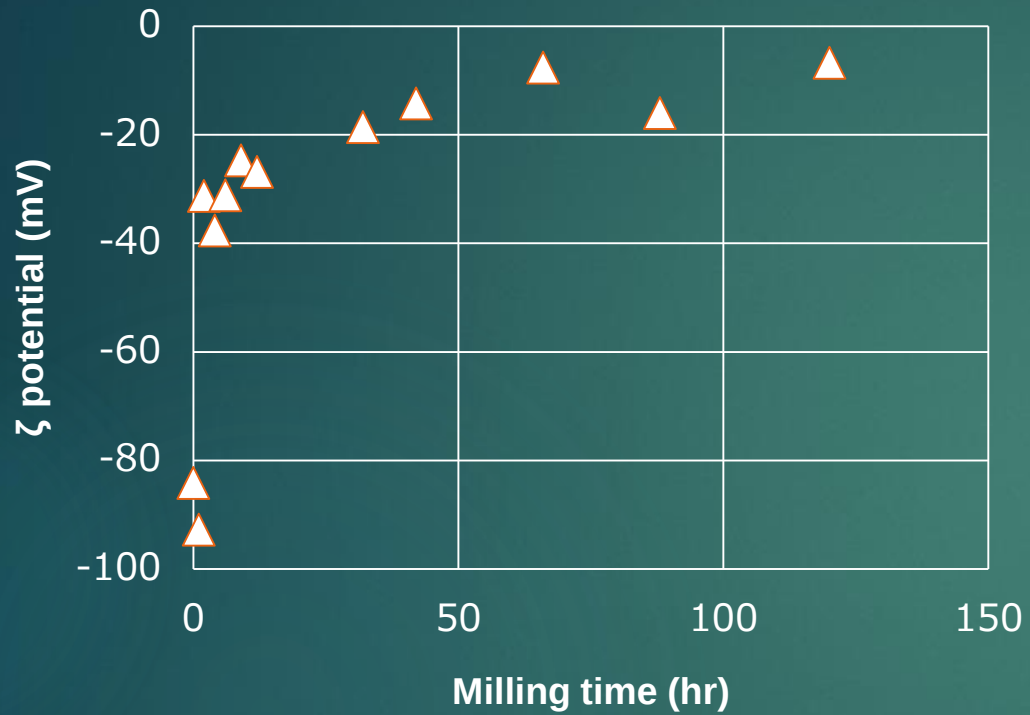


Fig. 10 ζ potential of 1wt% milled kaolin slurry

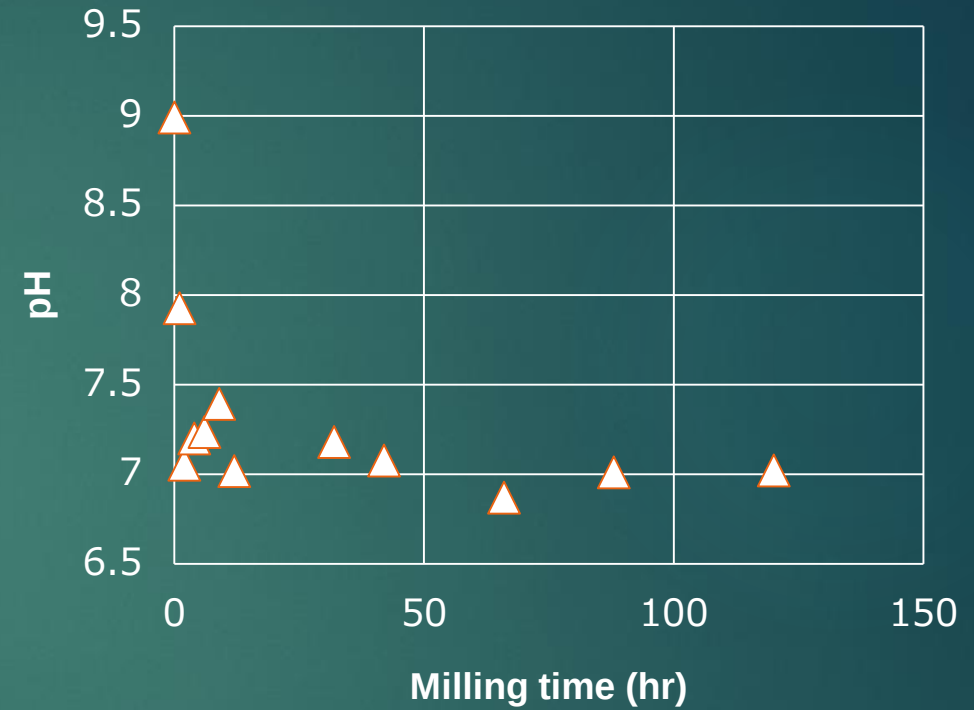


Fig.11 PH changes of 1wt% milled kaolin slution

3.2.7 Pulse-NMR

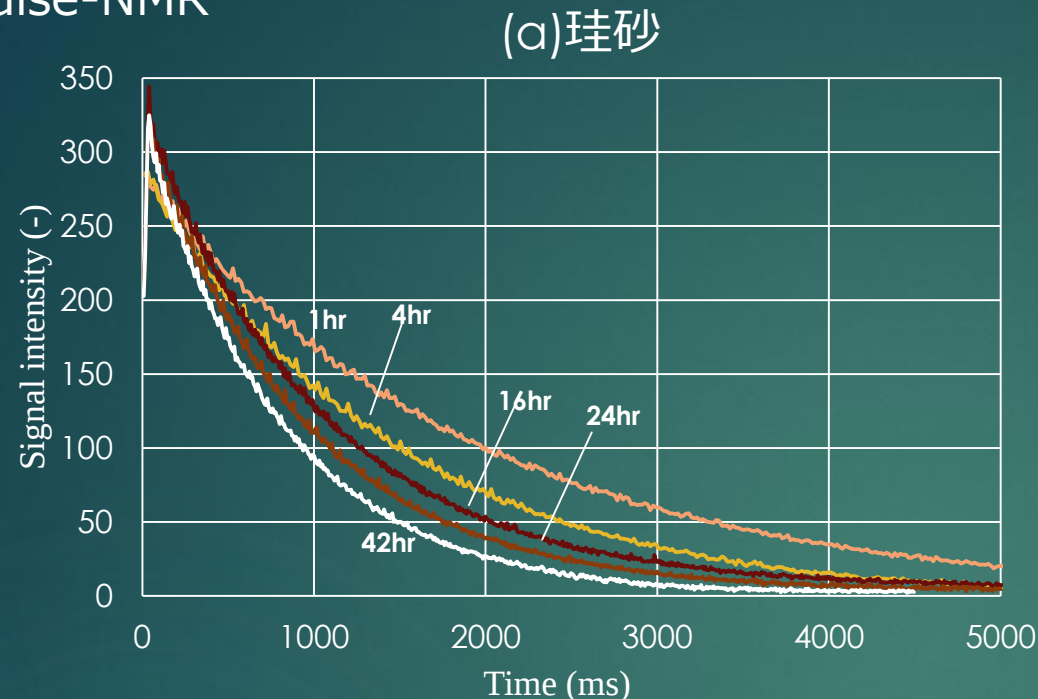


Fig.12 Relaxation profile of 5wt% quartz slurry

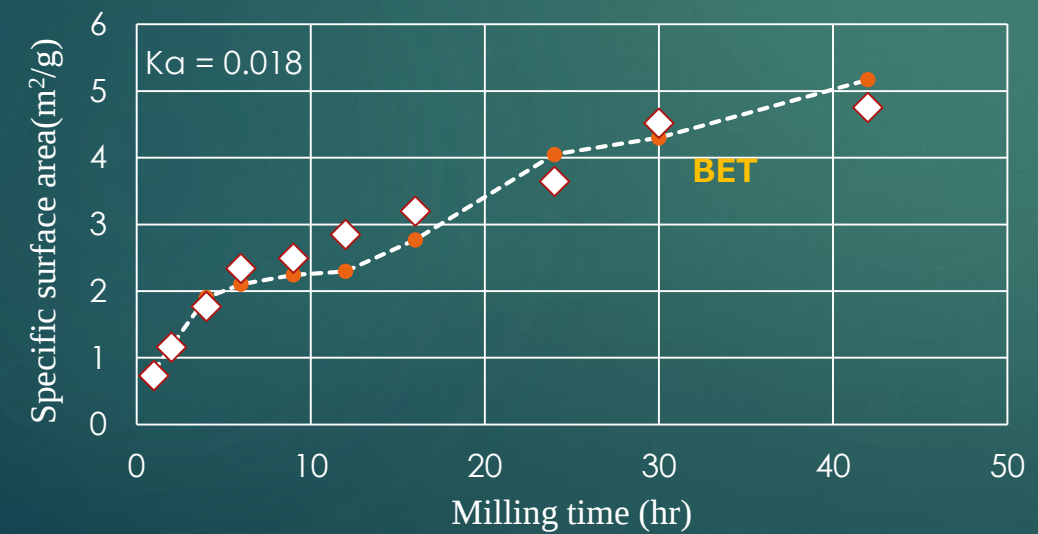


Fig.13 BET and NMR specific surface area

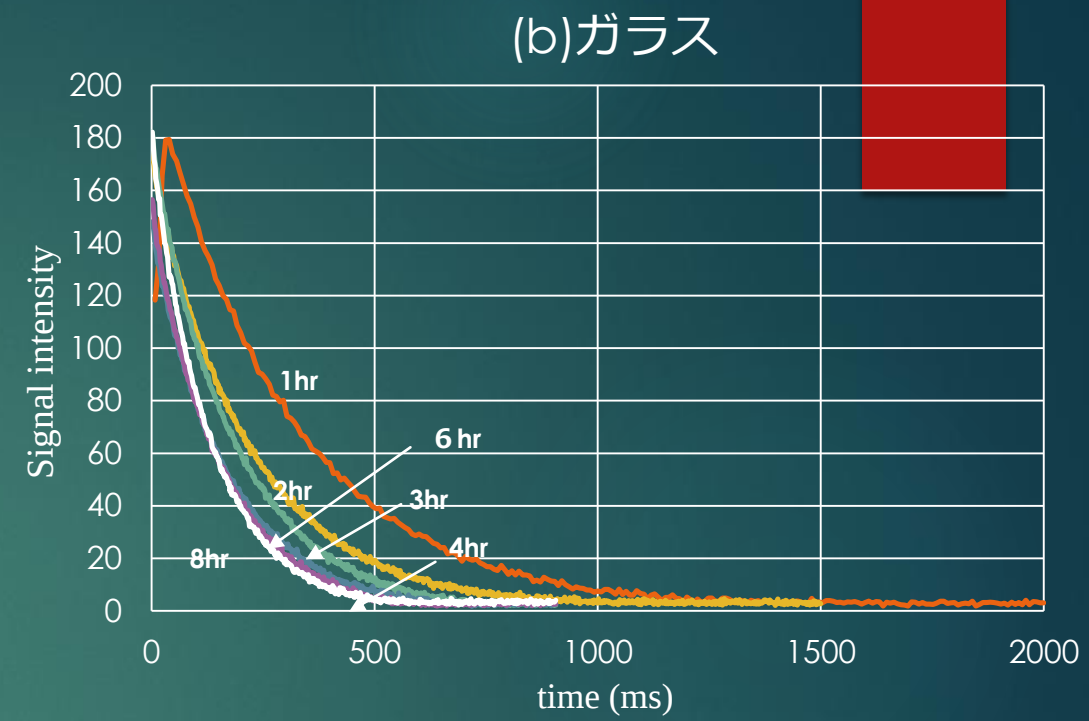


Fig.14 Relaxation profile of 10wt% glass slurry

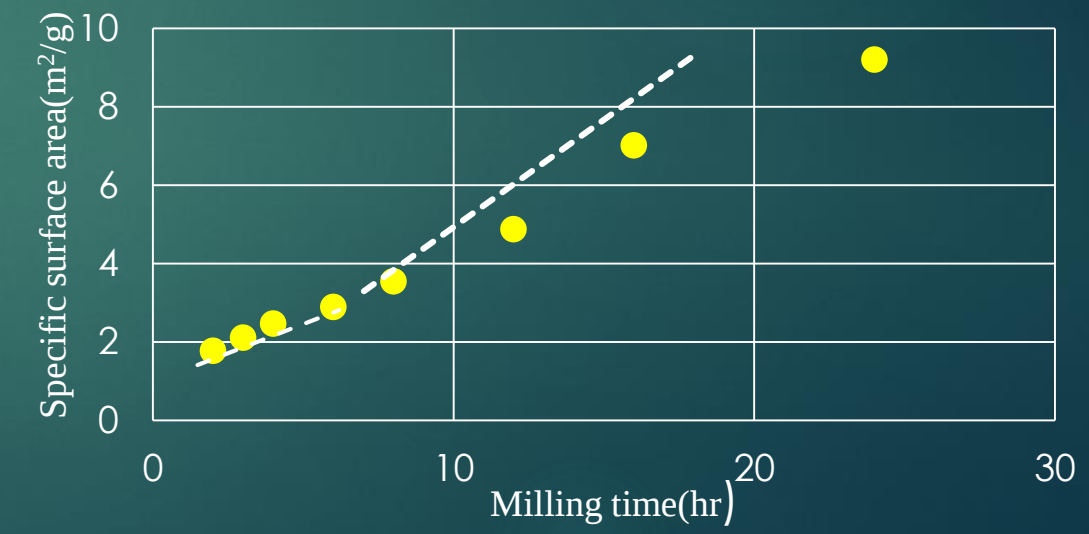


Fig.15 BET and NMR specific surface area

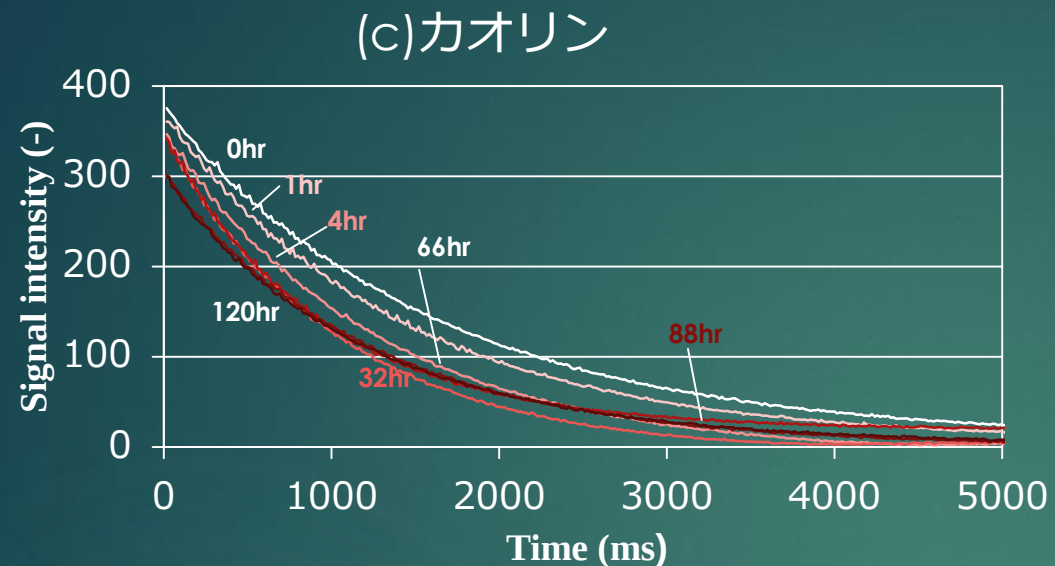


Fig.16 Relaxation profile of 1wt% milled kaolin slurry

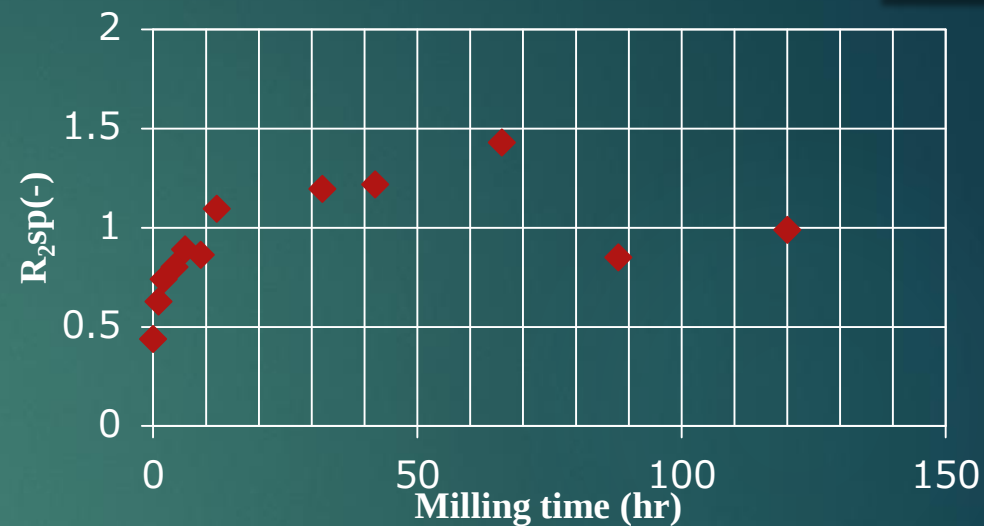


Fig. 18 R_{2sp} of 1wt% milled kaolin slurry

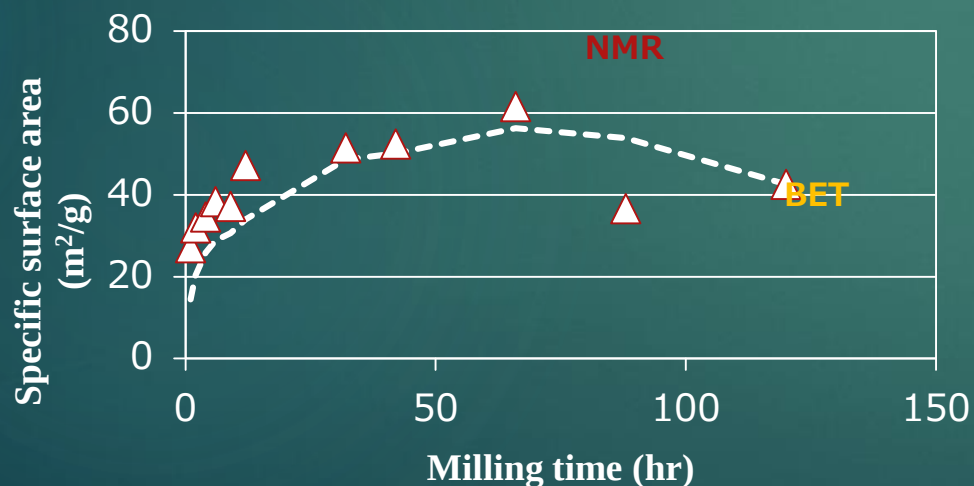


Fig.17 BET and NMR specific surface area

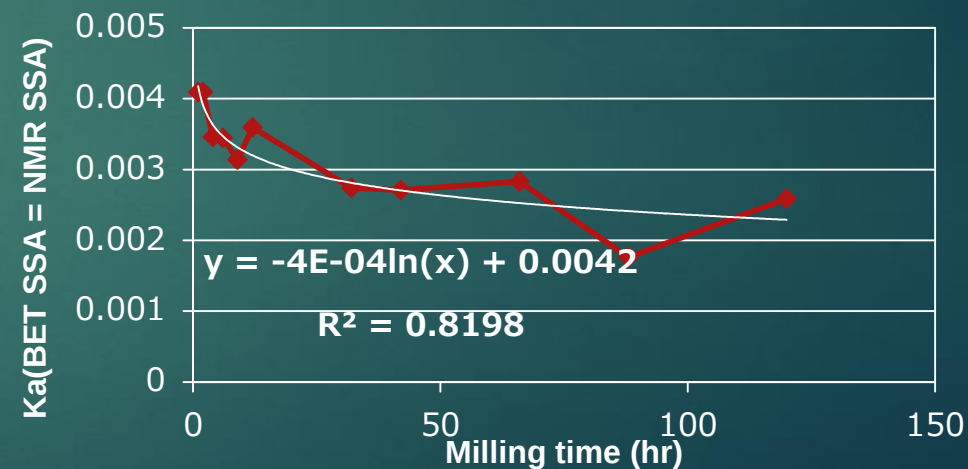


Fig.19 Ka calibration curves

4. Discussion

メカノケミカルは、**Rehbinder-Chodakow** 等の定義によれば、粒子表面に刻まれた改質層によって誘発される化学反応性を伴った物理化学現象であると理解される。

それら付与された反応性を粒子表面の改質層を詳細に観察することで何らかの定量化手法を見出すことができるのではないかと考えた。

界面現象を考え、粒子表面近傍での H^+ 移動現象に伴う諸物性の変化を観察することの有効性を認識したが、化学反応性に関与する因子としての定量化手法の開発までには至っていない。

粒子表面での物理化学エネルギー量を見ることが出来ないか？

5. Conclusion

- 1) メカノケミカル効果の定量化に向けて汎用材料のボールミル粉碎による材料物性変化を調べた。
- 2) 粉碎粒子表面の変化を界面化学手法のより評価し、現象論的な変化、改質の様子を観察することが出来た。
- 3) しかしながら、化学反応性との関係性など不明な点も多く、より直接的な評価法の探索研究を進めたい。