

In situ計測を応用した粉体プロセス技術の開発

(株) マキノ ○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) 武田 真一、
大阪府立大学大学院 工学研究科 中平 敦

1. はじめに

環境調和の要諦は、負荷の認識、対策アセスメント、対処の実施、予後監視、にあるとは先人の教えである。

“今のその状態”

を正確に認識することはプロセス制御のための重要な要素技術であり、粉体技術と環境調和の交わりに位置する技術であると理解している。



粉砕のIn situ計測に挑戦

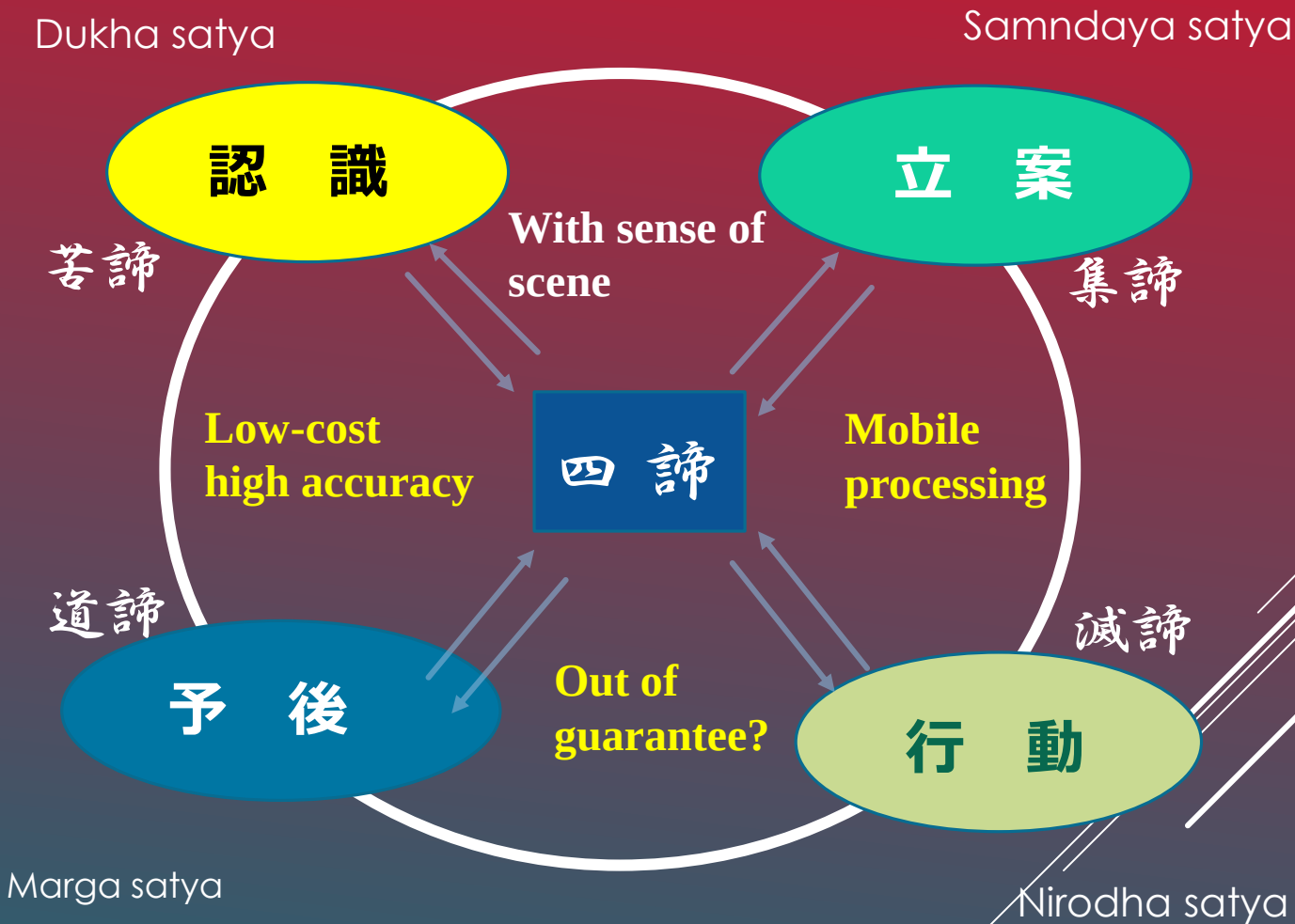
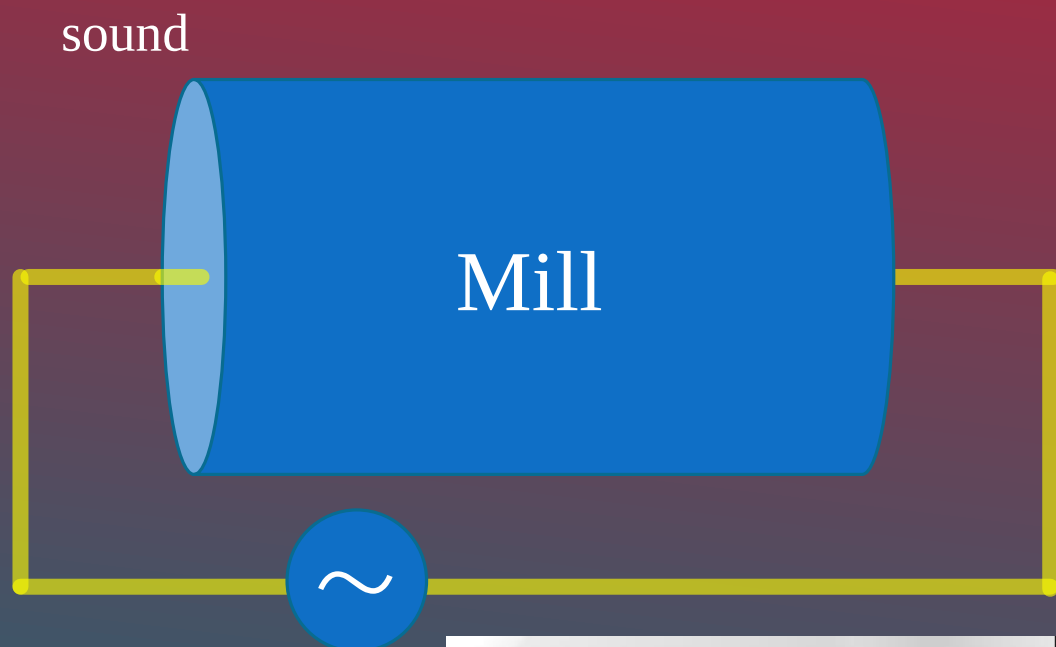


Fig.1 The Japanese Concept of four A Loop that the Constitution of Environment Management

2. In situ 粉碎計測技術の背景

Theoretical Background



粒子径
比表面積



Pulse Proton NMR

$$I_{(t)} = I_0 \exp(-2\tau/T_2) \quad (\text{eq.1})$$

$$R_{n(\text{av})} = p_s R_{ns} + p_b R_{nb} \quad (\text{eq.2})$$

$R_{n(\text{av})}$: specimen Relaxation time inverse

p_s : solvent on particles volume fraction

R_{ns} : bulk solvent volume fraction

R_{nb} : bulk solvent relaxation time inverse

$$R_{(\text{av})} = \Psi_p S L D_p (R_s - R_b) + R_b \quad (\text{eq.3})$$

Ψ_p : particle volume fraction

S : surface area

L : solvent thickness on particle

D_p : particle density

$R_{2sp} = \frac{R_{2av} - R_b}{R_b}$ を定義し、eq.3より計算すると

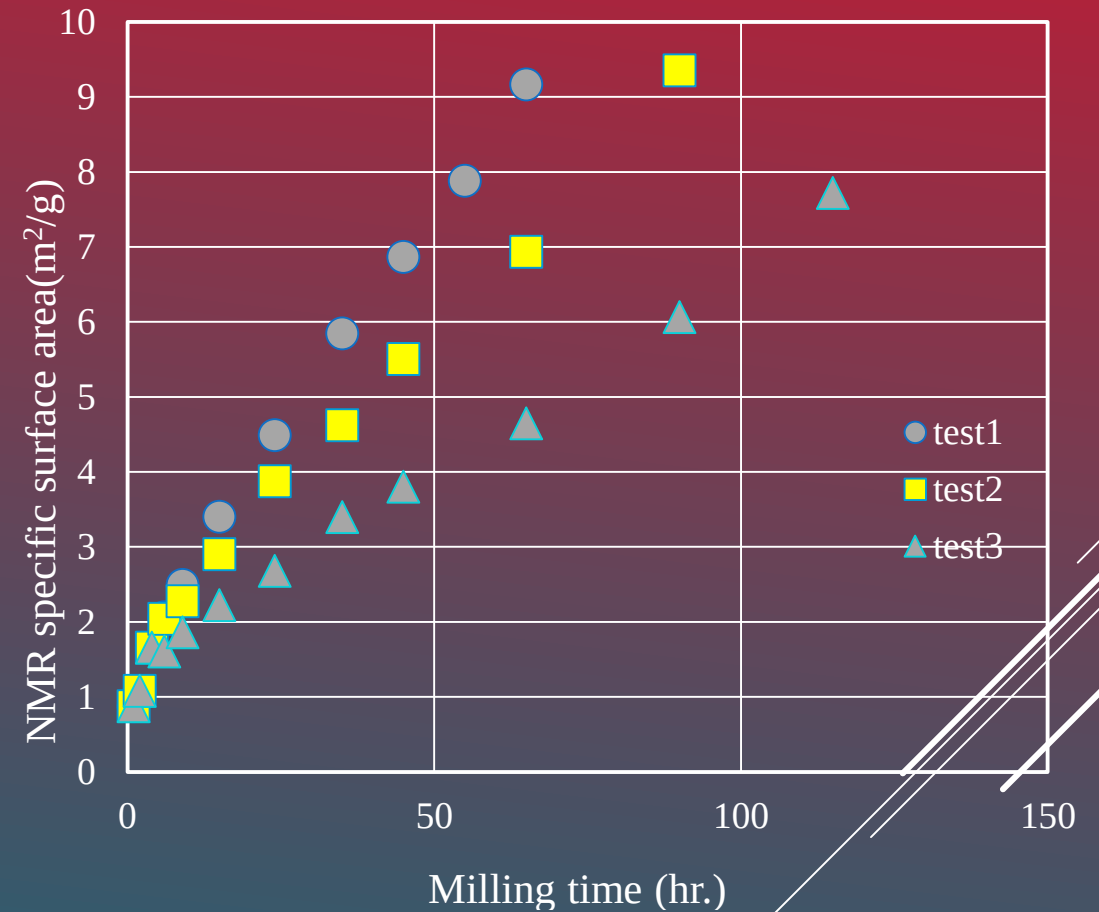
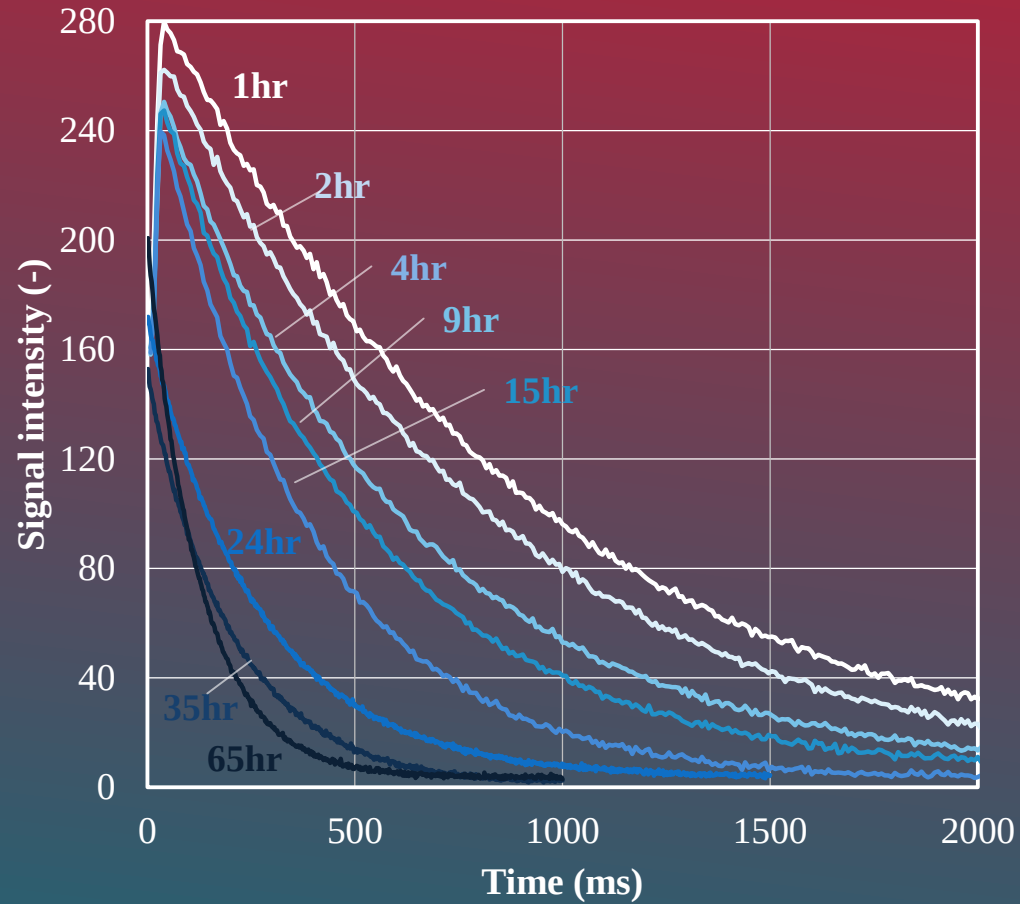


Fig.2 Relaxation profiles (left) and calculated specific surface area (right) on glass milling

3. 実験と結果

3.1 粉碎機仕様

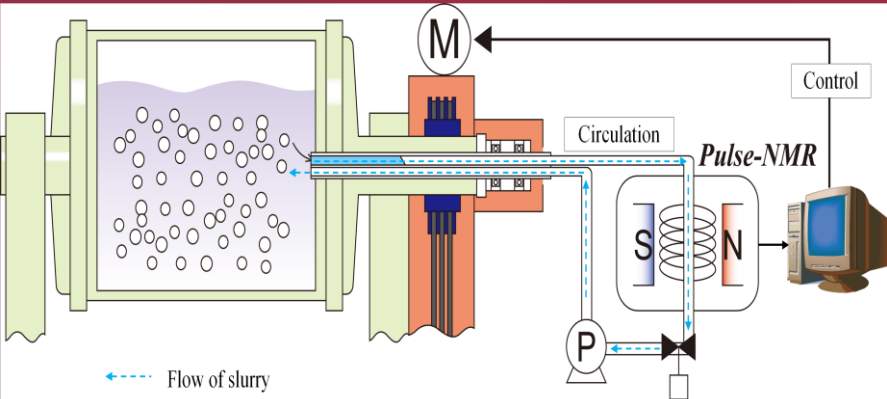


Fig.3 Schematic view of Ball Mill

Table.1 Test condition

使用機種	ボールミル(BM-50A)
内容量(L)	114
寸法(mm)	φ525×525
ライニング	アルミナ
粉碎媒体	アルミナ
媒体径)mm)	φ15
媒体比重	3.6
媒体投入量	100
回転数(rpm)	44
N/Nc	0.75
試料投入量 (kg)	22.9
水投入量(kg)	22.8

3.2 砕料の物性

カオリン $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (豪州産) を使用した。(BET値 = $13.1 \text{ m}^2/\text{g}$)

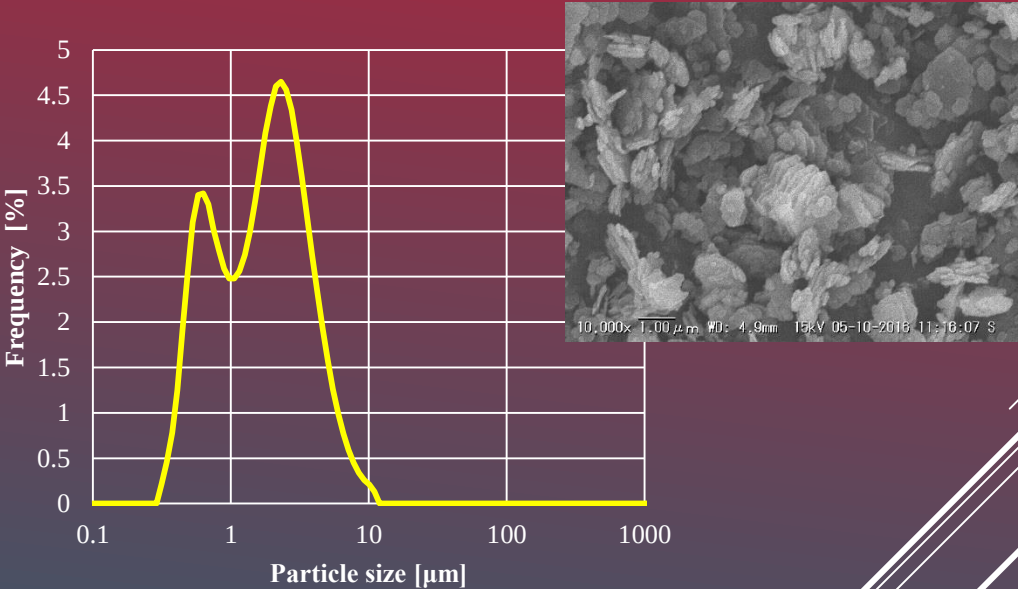


Fig.4 Particle size distribution of raw material.
(measured by Laser diffraction .scattering ,MT3000 II)

3.3 実験結果

3.3.1 Pulse H⁺ NMR緩和特性

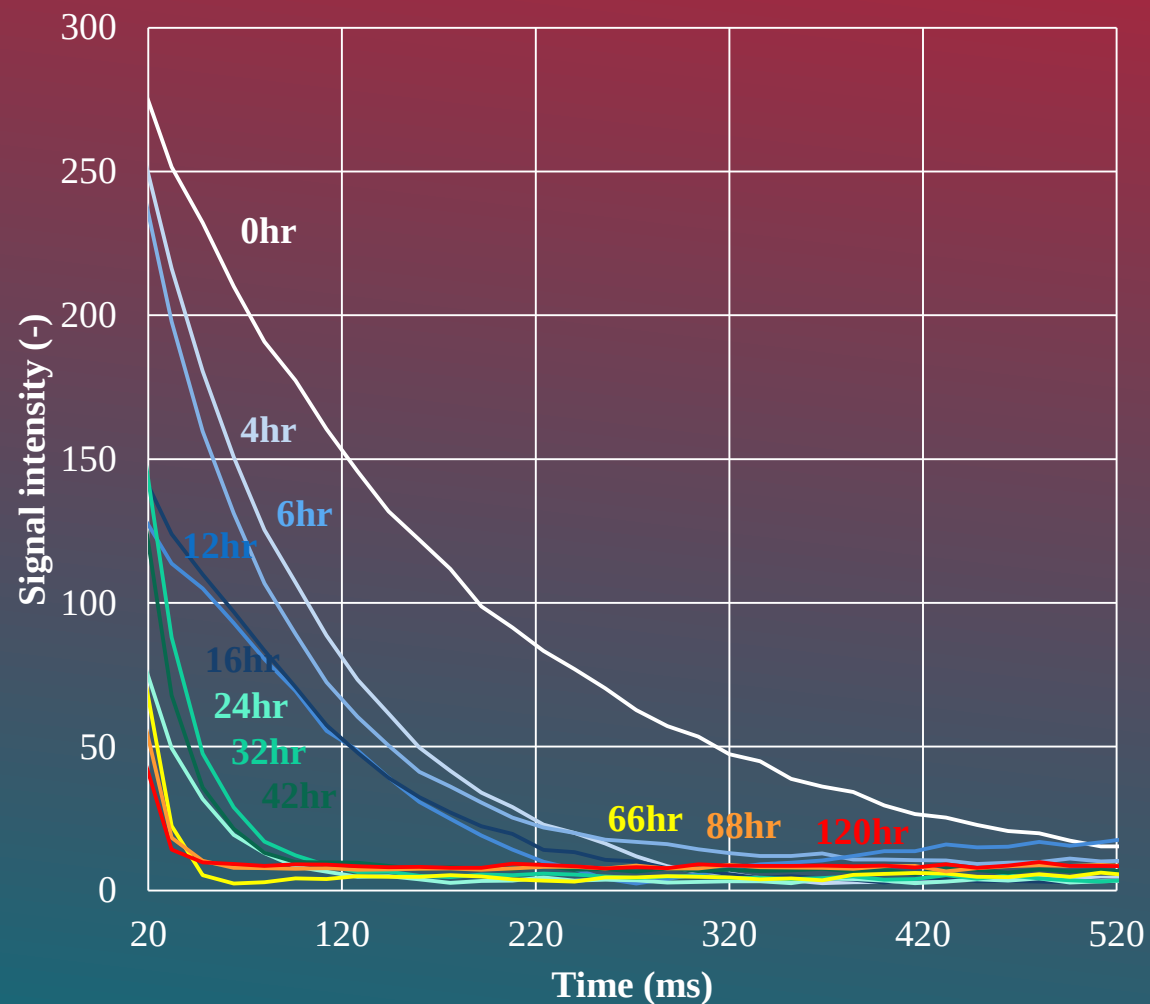


Fig.5 Pulse H⁺ NMR profiles on ball milling.

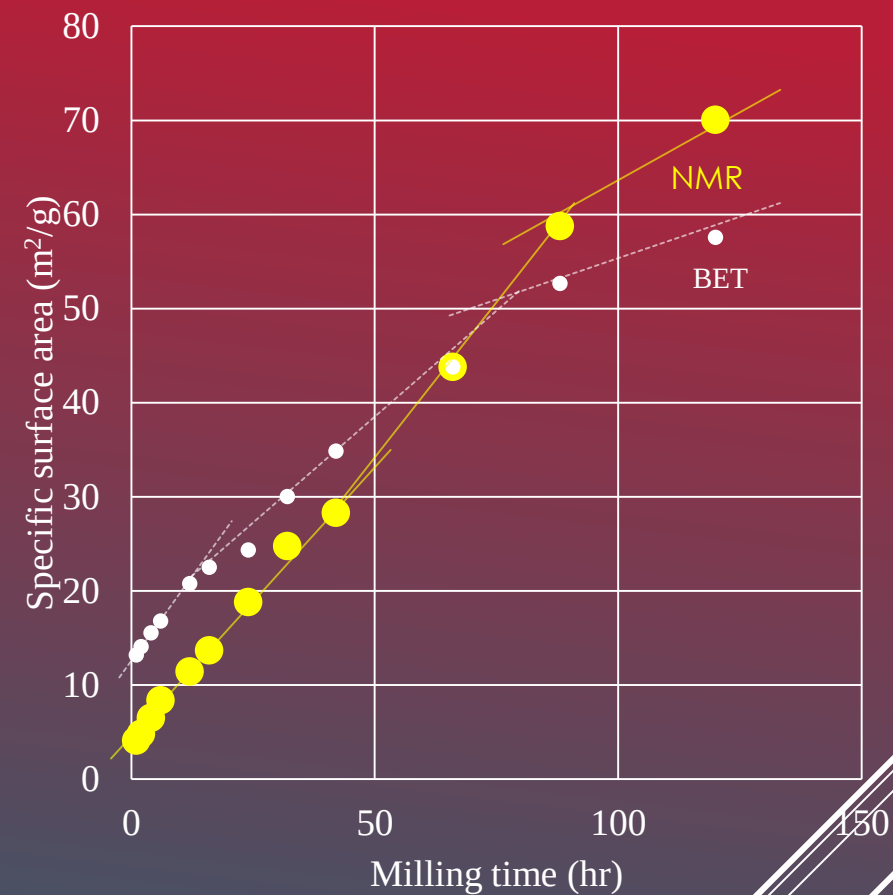


Fig.6 specific surface area changes on ball milling.

3.3.2 粒子径分布变化

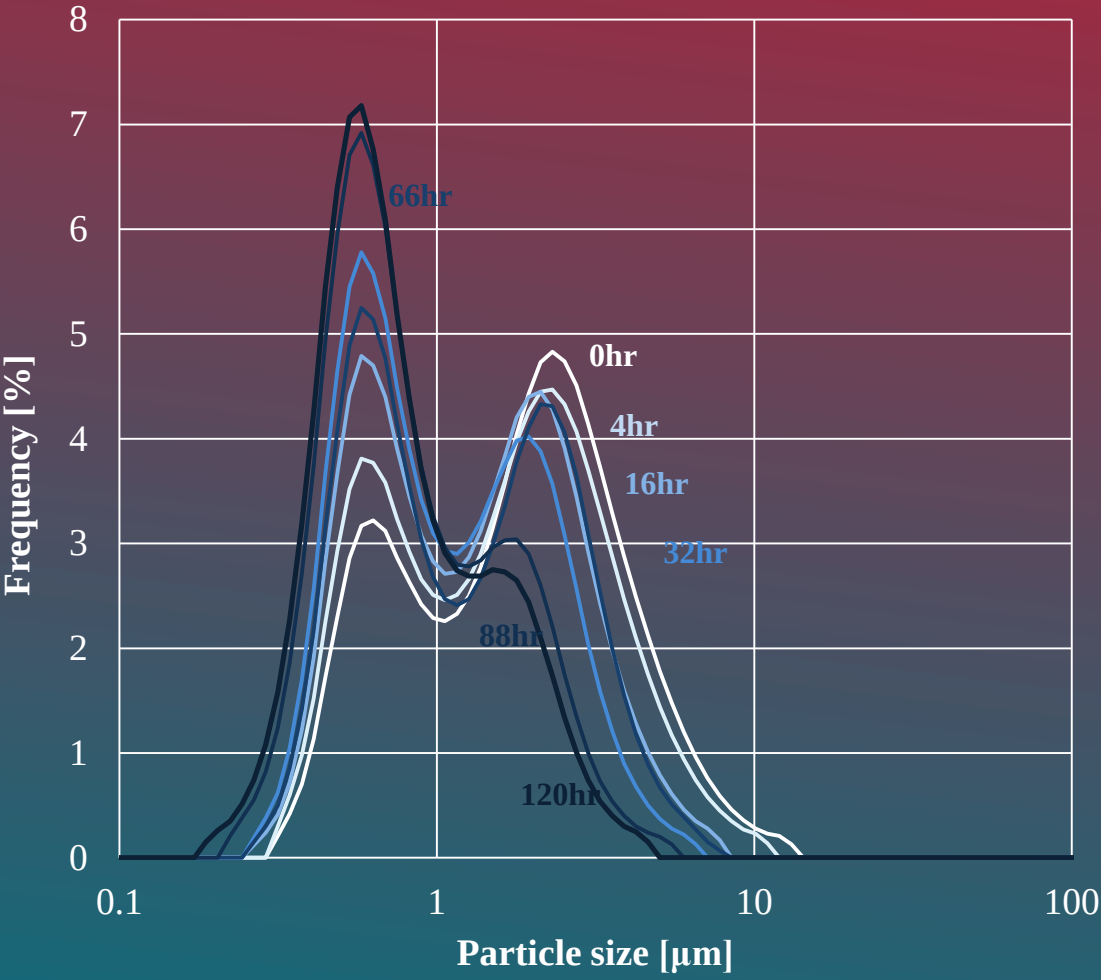


Fig.5 Particle size distribution changes on ball milling

3.3.3 XRD

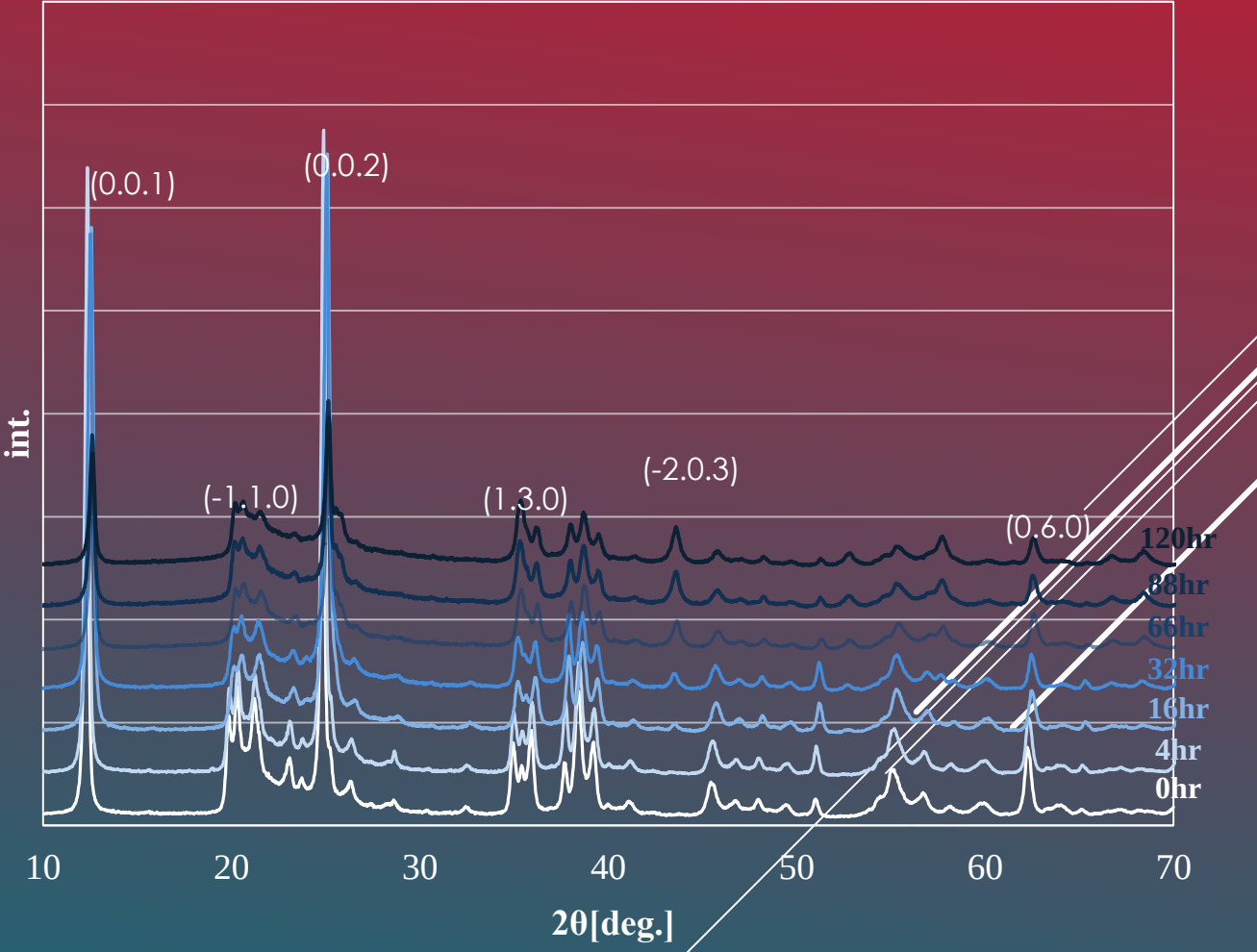


Fig.6 XRD profiles on ball milling

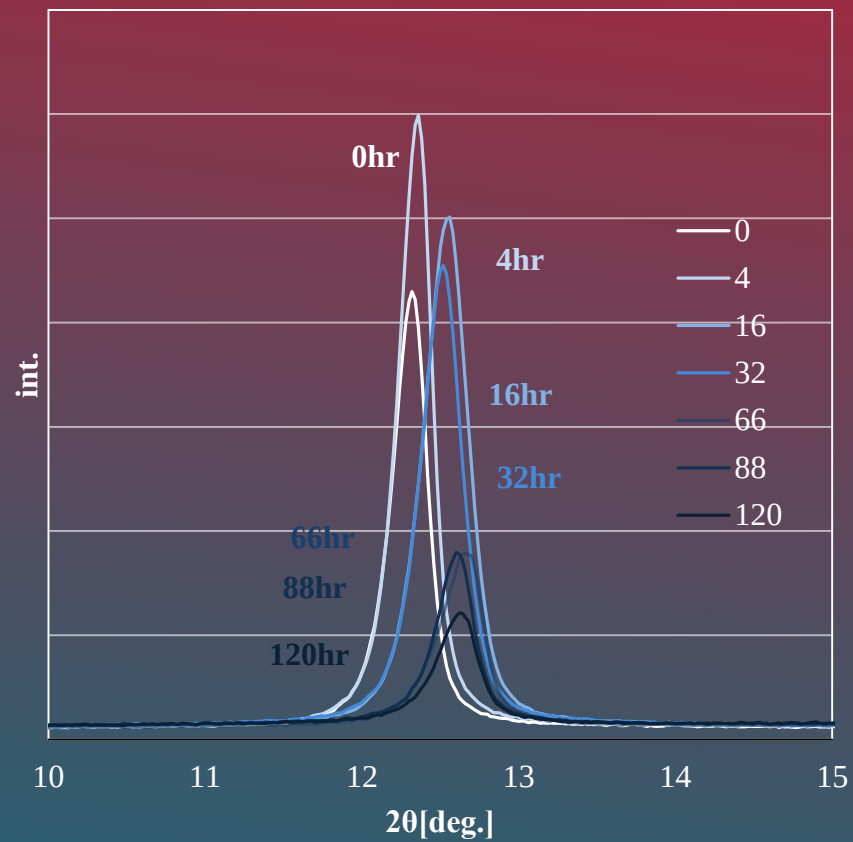


Fig.7 (001) peak profiles changes

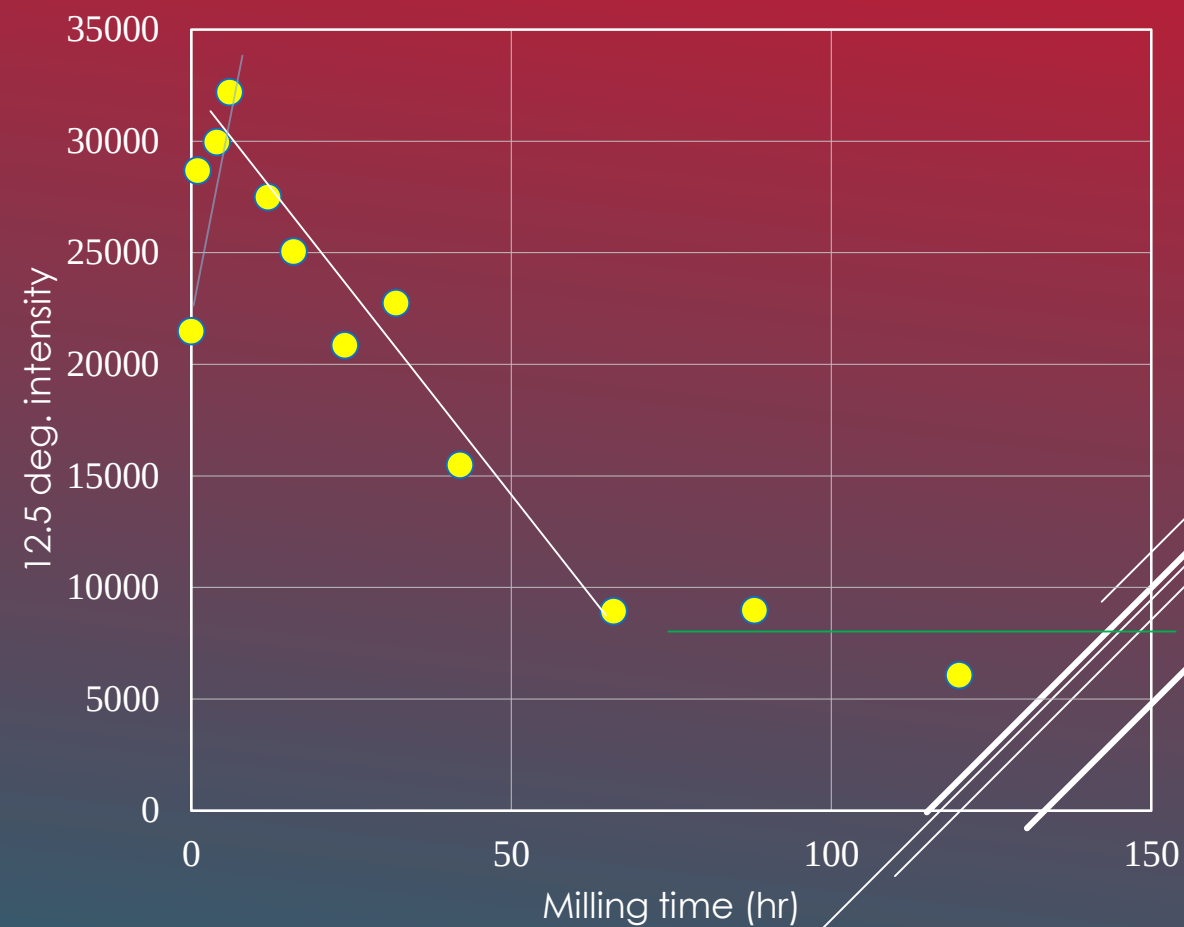


Fig.8 (001) peak intensity changes

3.3.3 界面特性評価

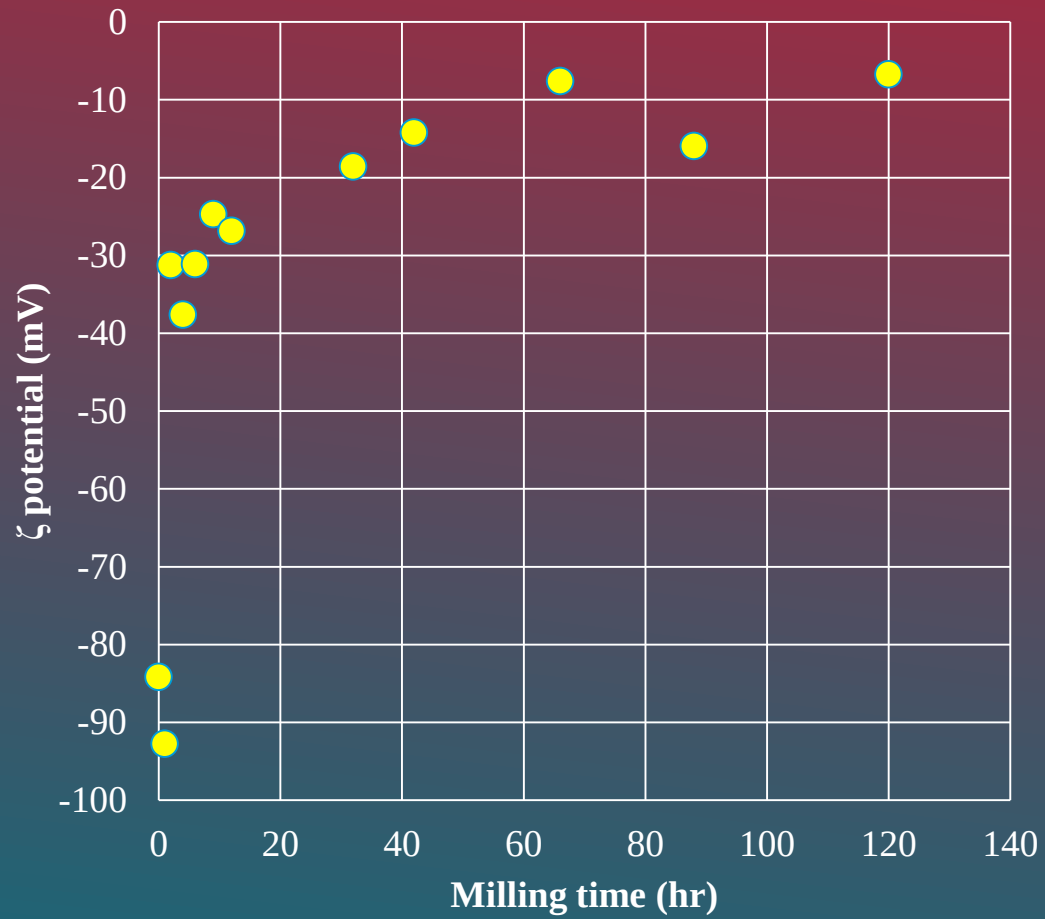


Fig.9 ζ potential changes on ball milling

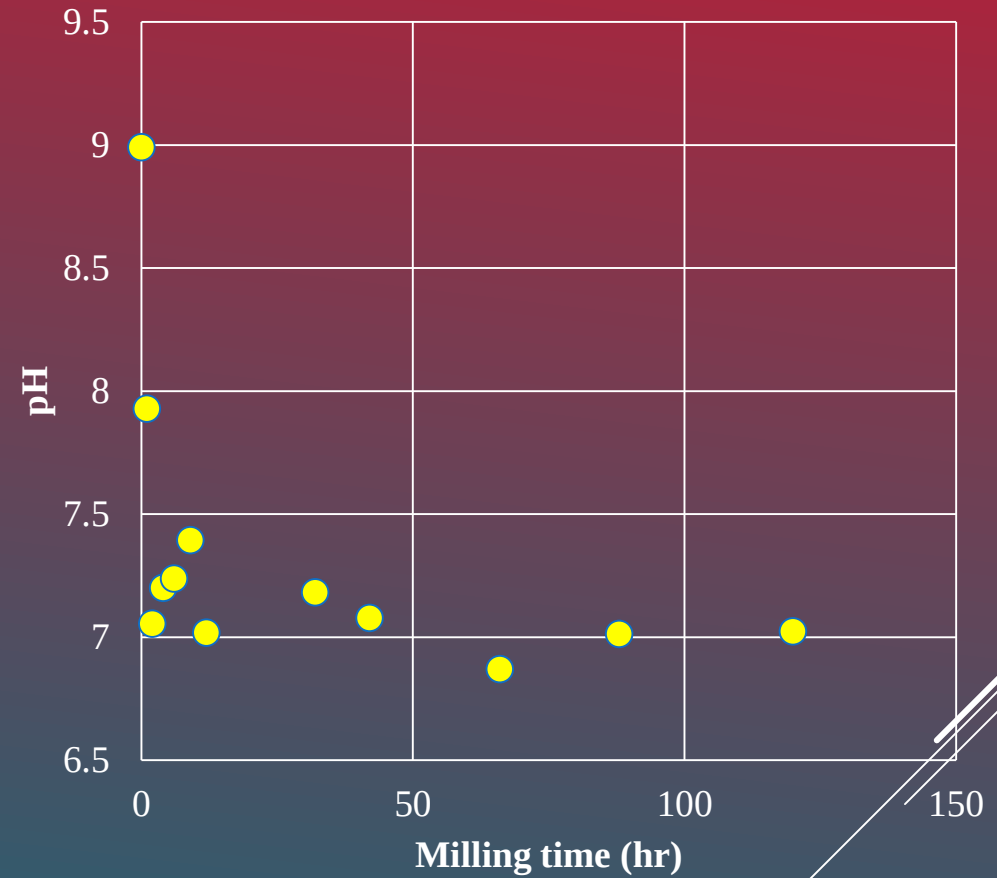


Fig.10 PH changes on ball milling

3.4 結果の考察

3.4.1 粒子径変化の実態に関して

粉碎時間と共に粒子径は微細化を示しているが、懸濁成分での粒子径変化の詳細を調べるために遠心沈降法による粒子径分布測定を実施した。この測定は希釈や分散剤添加などの処置を講じていないので、より実態に近い粒子構成がわかるはずである。

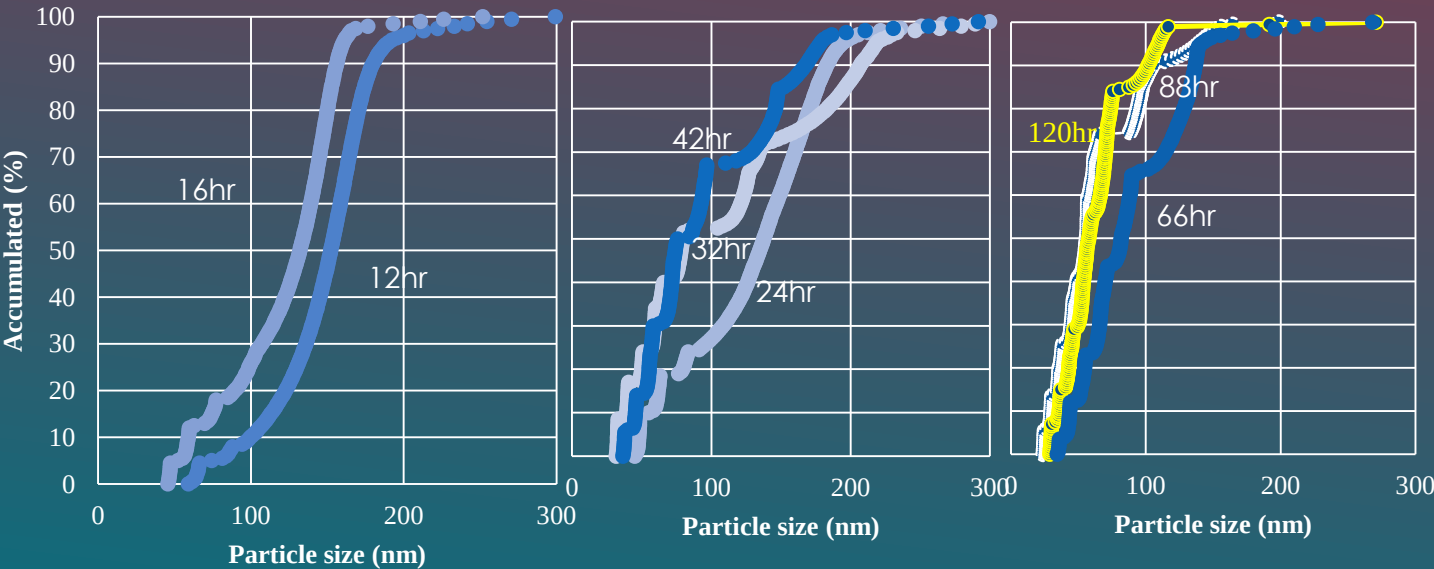


Fig.11 Fine particles analysis on suspensions.

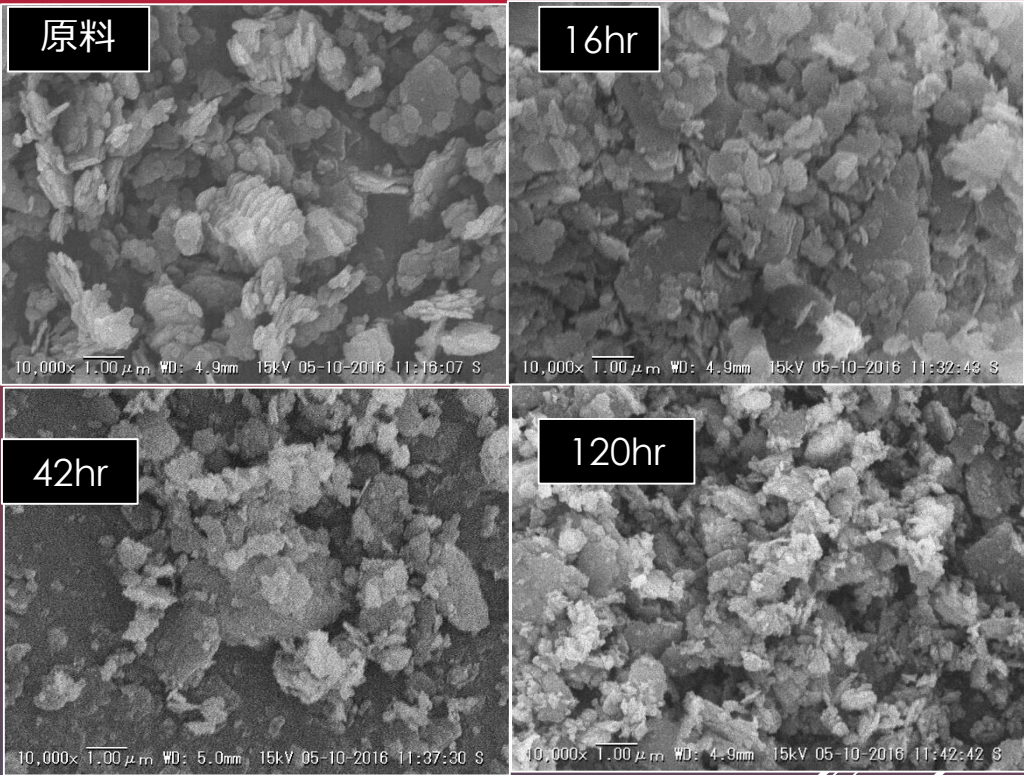


Fig.12 SEM images of milled particles.

3.4.2 レオロジー面からの考察

24hr以降のスラリーに対してB型回転粘度計による粘性測定を実施し、42hr以降での特性変化が観察された。

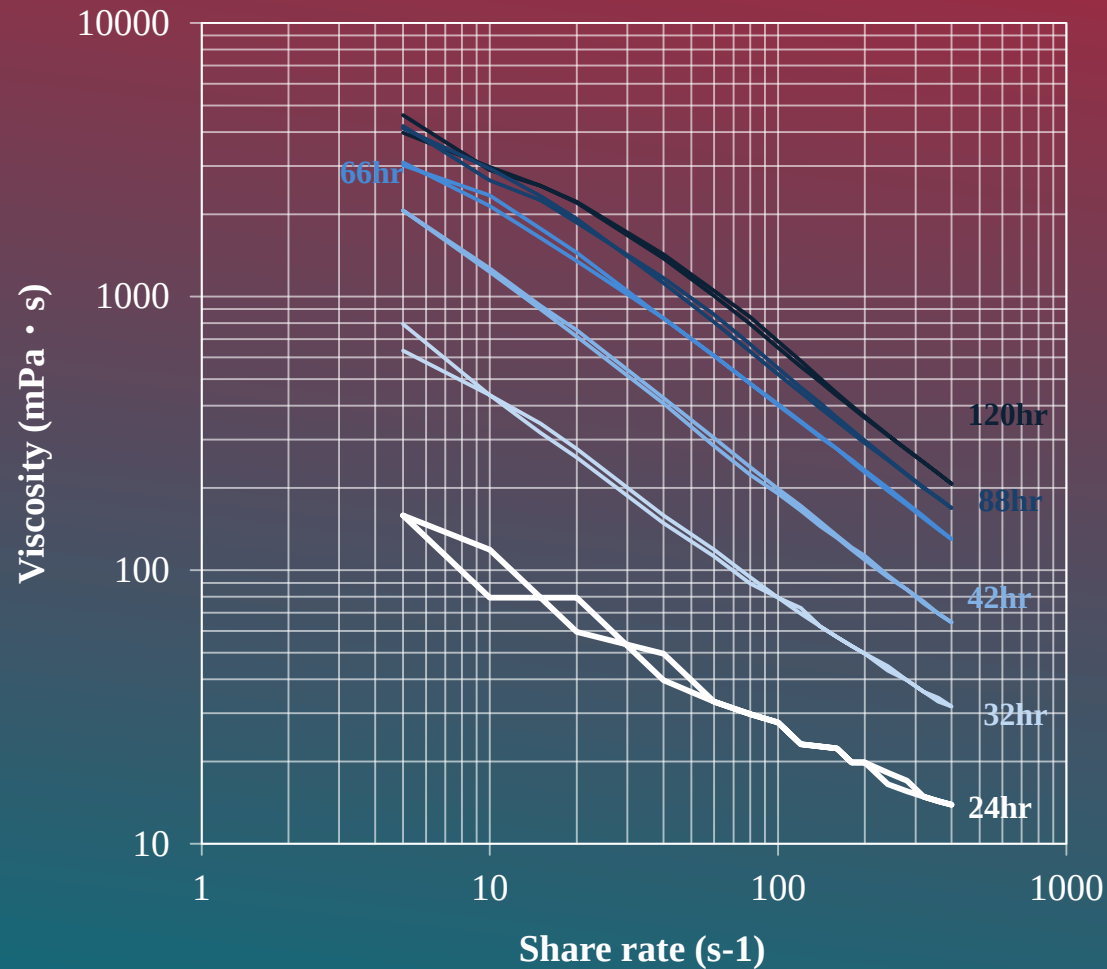


Fig.12 Rheological measurements on each suspensions.

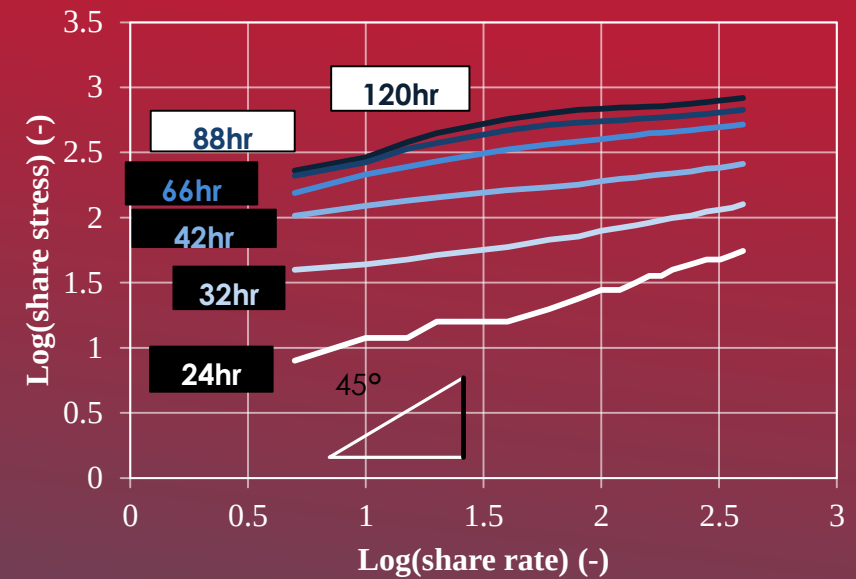


Fig.13 Log-Log plot of share stress-share rate

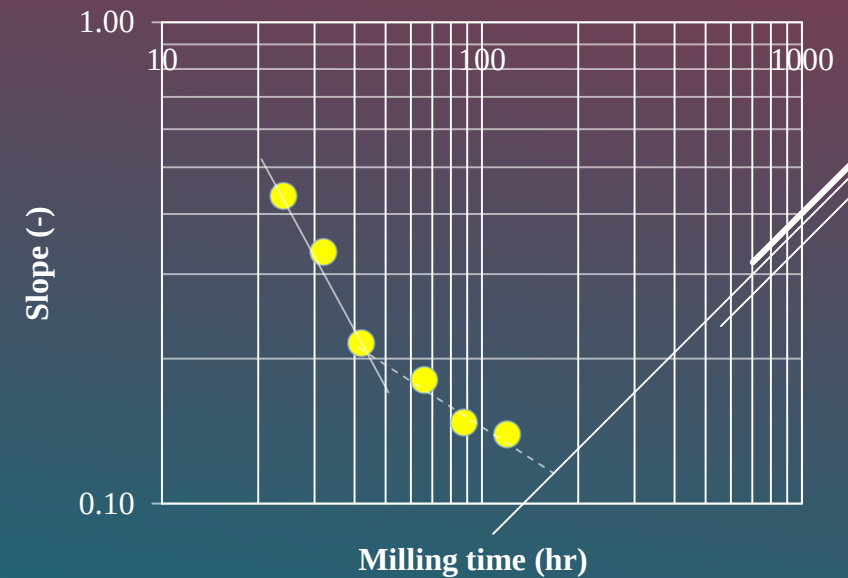


Fig.14 Slope versus Milling times

3.4.3 比表面積値がBET値と異なることの考察

NMRとBETから求めた比表面積の値には差異が生じている。NMRからは緩和時間の逆数での加成性に基づいた関係式、eq.3により比表面積を求めているが、この際に用いた K_a 値を一定値としていることに原因があると思われる。 K_a は統計的な吸着厚みの意味を持つことから、この値の変化を見積もる事とした。

$$S_a = R_{sp} R_b / K_a \Psi_p \quad (\text{eq.4})$$

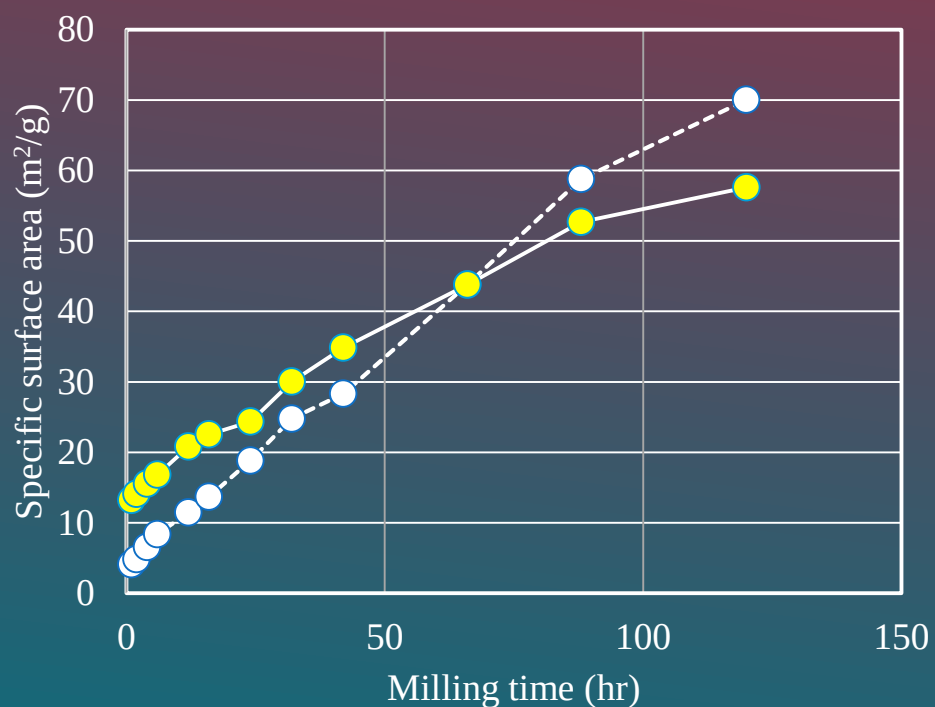


Fig.6 Specific surface area changes

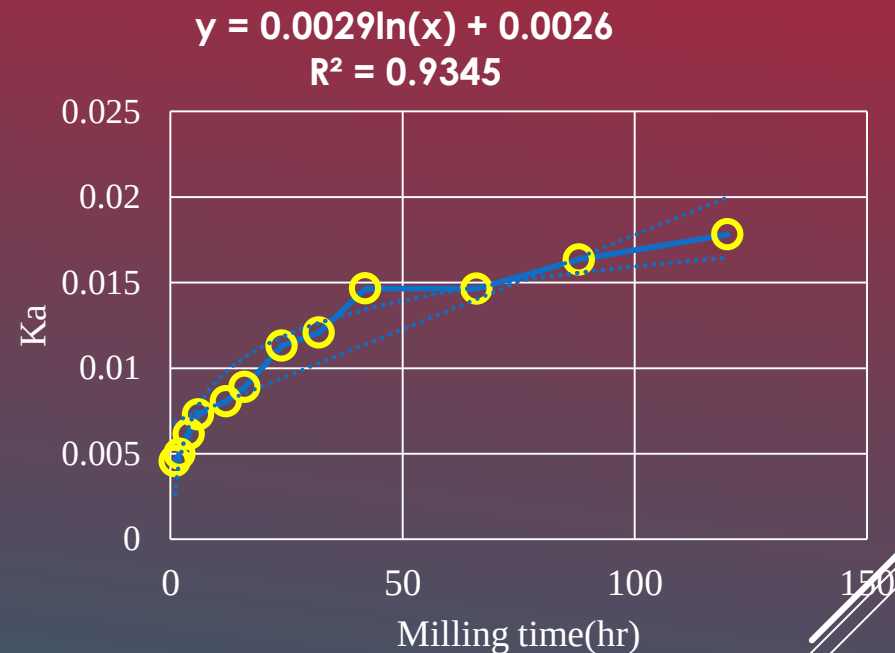
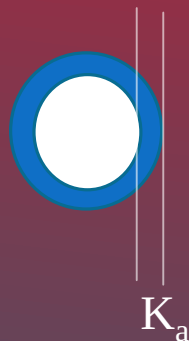
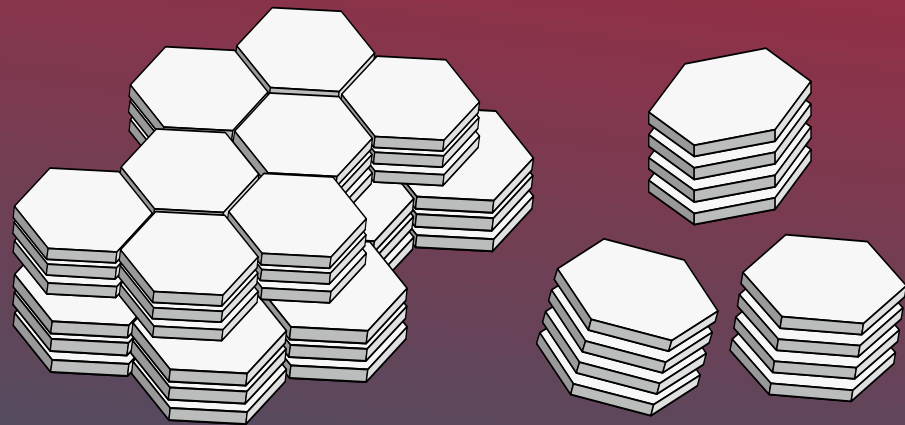


Fig.15 Estimation of K_a by S_a /BET

粉砕に伴い材料表面での水の濡れ様式が変化することが推察される。

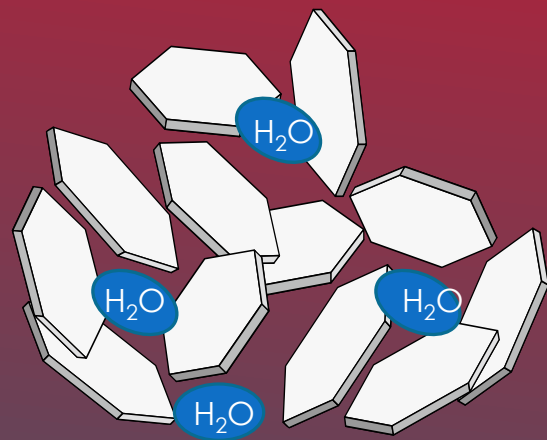
これ関数を材料特性値として利用することでNMR比表面積の精度が向上する。

3.4.3 粉碎モデル



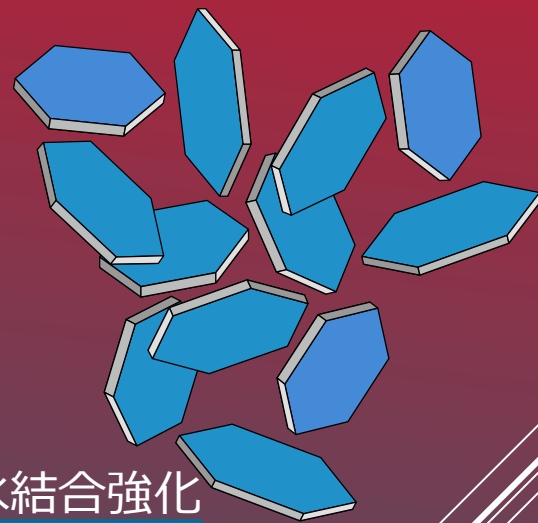
微細化

0~12 hr粉碎



層間剥離

12~42 hr粉碎



表面での水結合強化

42 hr~粉碎

4. 結 論

循環サンプリング機構を有するボールミルを用いてカオリンの湿式粉砕を実施し、以下の結論と考察を得た。

- ①パルス ^1H -NMRによる緩和特性から粉体の比表面積変化を計測することが可能である。
- ②緩和特性からは、粉体特性の変化を読み取ることが出来る可能性がある。
- ③粉体表面での濡れ様式や分散構造の変化を物性値としてデータベース化することにより、in situでの粉砕監視制御技術に育成できる可能性がある。