

湿式ボールミル中の媒体ボール衝突速度および角度が 砕料粒子粉碎挙動におよぼす影響の解析

久志本 築*, 加納 純也

Analysis for Effects of Collision Velocity and Angle of Grinding Balls on Particle Grinding Behavior during Wet Ball Milling

Kizuku Kushimoto* and Junya Kano

Received 22 December 2023; Accepted 16 February 2024

The simulation using the Advanced Discrete Element Method-Computational Fluid Dynamics (ADEM-CFD) model analyzed the motion and breakage behavior of particles during wet ball milling in order to investigate the effects of the collision velocity and angle between two grinding balls on the particle grinding behavior. The analyses showed that the particles were more damaged when the grinding balls collided with a faster collision velocity in closer to a normal collision direction. The degree of the particle damage was quantified by the release energy, which was defined with the potential energy released by breaking the internal bonds of the particles. The release energy was strongly related to the normal components of the impact energy calculated from the collision velocity between two grinding balls.

Keywords: Wet ball milling, ADEM-CFD model, Simulation, Collision angle, Collision velocity.

1. 緒 言

湿式ボールミルは、砕料粉体が懸濁するスラリー中で媒体ボールを衝突させることで砕料粒子を微細化する粉碎方法の一種であり、粉碎速度が高速かつ大規模化もでき、砕料粒子を数 μm 程度の粒子径まで微細化可能であることが特徴である。そのため、セラミックス[1]、鉱業[2]、医薬品[3]など幅広い産業製品の原料、中間製品、最終製品の製造に用いられている。

しかしながら、湿式ボールミルは、媒体ボール、砕料粒子、分散媒や装置条件など粉碎に影響をおよぼす因子が多く、粉碎の制御が難しいことが課題である。とりわけ、湿式ボールミルにおける媒体ボールは、粉碎を直接担う物体であるため、その物性や特性あるいは衝突状況が粉碎におよぼす影響を把握することは、湿式ボールミルによる粉碎を制御する上で必要である。

媒体ボールの材質や直径、充填量などの条件が、湿式ボールミルによる粉碎におよぼす影響については、これまでにも数多くの実験的な報告がある。たとえば、横山

らは、湿式遊星ボールミルにおける媒体ボールの材質および直径が珪砂の粉碎におよぼす影響について実験的に解析し、ボール径とボール密度が小さくなると粉碎平衡径も小さくなることを報告した[4]。また、横田らは、湿式転動ボールミルによるアルミナ粉体の粉碎速度におよぼす媒体ボール充填量とポット回転数の影響を実験的に解析し、粉碎速度が最大となる回転数は媒体ボール充填量により異なることを報告した[5]。一方で、実際の湿式ボールミル中の粉碎を考えると、媒体ボールの衝突速度や衝突角度といった衝突状況も粉碎に影響すると考えられる。しかしながら、媒体ボールの衝突状況が粉碎におよぼす影響に関する報告は見当たらず、これは、特定の速度、特定の角度で媒体ボールを衝突させたときの砕料粒子の粉碎挙動を実験から解析することが難しいためと考えられる。このような理由から、媒体ボールの衝突状況が粉碎におよぼす影響については十分に理解できていないのが現状である。

こうした実験では解析困難な現象に対し有効な手法としてシミュレーションによる解析がある。シミュレーションはコンピュータ上で実際の現象を模擬する手法であり、ボールミル内の媒体ボール、分散媒、砕料粒子の挙動を可視化できるだけでなく、媒体ボール間や砕料粒子に働く瞬間的な力や積算したエネルギーを抽出することもできる。特に、各構成要素に作用する合力から並進と回転の運動方程式をその要素ごとに立て逐次的に解くことで

東北大学 多元物質科学研究所
(〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,
Tohoku University
(2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan)
* Corresponding Author kizuku.kushimoto.d2@tohoku.ac.jp

構成要素群の運動を記述する Discrete Element Method (DEM) と、流体の運動を記述する連続の式と運動方程式を近似的に解き解析する Computational Fluid Dynamics (CFD) を連成させた手法は湿式ボールミル内の媒体ボール挙動の解析に頻繁に用いられている。たとえば、BeinertらはDEMとCFDの連成シミュレーションにより、湿式ボールミル中の媒体ボール挙動を表現し、媒体ボール同士の衝突点で生じる応力エネルギーを Normal impact, Torsion, Shearing と Rolling の4つに分類する手法を開発し、それら指標により粉砕機の種類、運転状態、媒体ボールの衝突状況が特徴づけられることを報告した[6]。また、Carvalhoらは、DEMとCFDの連成シミュレーションにより、連続式の縦型湿式ボールミル中の媒体ボールの運動を解析し、ミルの上部と下部で媒体ボールの衝突の傾向が異なることを見出した[7]。このようにシミュレーションを用いることで実験では取得困難な情報を得ることができる。

一方、既存のシミュレーションの多くは媒体ボールの運動のみを表現しているため、今回対象としている砕料粒子の粉砕挙動については、直接的な解析は難しい。こうした中、著者らは、スラリー中で媒体ボールに捕獲される砕料粒子の運動および破壊挙動を表現するシミュレーションモデルとして、Advanced Discrete Element Method-Computational Fluid Dynamics (ADEM-CFD) モデルを開発し、さらに、液中で接近する媒体ボール周りの砕料粒子の運動と破壊挙動について実験と比較することで、ADEM-CFDモデルの妥当性も確認した[8]。したがって、ADEM-CFDモデルを用いることで、これまでほとんど解明されてこなかった媒体ボールの衝突状況が砕料粒子の粉砕挙動におよぼす影響を解析できると考えた。

そこで本研究では、ADEM-CFDモデルを適用したシミュレーションにより、スラリー中で衝突する2つの媒体ボール間の砕料粒子挙動を表現し、このときの媒体ボールの衝突速度や衝突角度といった衝突状況をパラメータにすることで、媒体ボールの衝突状況が砕料粒子の粉砕挙動におよぼす影響を解析する。

2. 媒体ボール間の砕料粒子挙動を表現するシミュレーション方法

湿式ボールミルでは分散媒、媒体ボール、砕料粒子が相互作用しながら共存している。ADEM-CFDモデルでは、湿式ボールミル中の媒体ボール間で粉砕される砕料粒子挙動をシミュレーションにより表現するために、次の6つの運動と相互作用をモデル化する。

- A) 分散媒の運動
- B) 媒体ボールの運動
- C) 砕料粒子の運動および破壊挙動
- D) 砕料粒子と媒体ボールの相互作用
- E) 分散媒と媒体ボールの相互作用
- F) 分散媒と砕料粒子の相互作用

A) 分散媒の運動は Computational Fluid Dynamics (CFD) により表現し、差分近似には Finite Difference

Method (FDM) を用いる。B) 媒体ボールの運動は Discrete Element Method (DEM) [9]により追跡し、C) 砕料粒子の運動および破壊挙動は Advanced DEM (ADEM) [11]を適用する。なお、D) 砕料粒子と媒体ボールの相互作用はDEMにより計算する。E) 分散媒と媒体ボールの相互作用は体積力型埋め込み境界法[14,15]により求め、F) 分散媒と砕料粒子の相互作用はDEM-CFDモデル[8]をベースに推算する。以下では、媒体ボールの運動、砕料粒子の運動と破壊、分散媒の運動の順に、シミュレーションモデルの詳細を説明する。

2.1 媒体ボールの運動

媒体ボールの運動はDEM[9]により追跡する。DEMでは、媒体ボール1個や砕料粒子1粒といった各構成要素に作用する力を求め、並進と回転の運動方程式を要素ごとに立て逐次的に解くことで構成要素群の運動を記述する。今回の場合、媒体ボールに作用する力は、媒体ボール同士の接触力、媒体ボールと砕料粒子の接触力と、媒体ボールが分散媒から受ける流体力を考える。媒体ボールに作用する流体力の推算に体積力型埋め込み境界法[14,15]を適用する。体積力型埋め込み境界法では、空間を区切る計算格子(流体セル)における、固体状物質の体積割合を求め、その体積割合に応じて、流体に強制力を作用させ、その反作用力を固体状物質に与えることで、流体と固体状物質の相互作用を計算する手法である。固体状物質を媒体ボールへ、流体を分散媒へ置き換え、媒体ボールが分散媒から受ける流体力の計算に体積力型埋め込み境界法を適用すると、媒体ボールの並進および回転の運動方程式はそれぞれ次式で与えられる。

$$\frac{d(m_{\text{ball},i} \mathbf{u}_{\text{ball},i})}{dt} = \sum_{j=1}^{k_i} (\mathbf{F}_{ij}^n + \mathbf{F}_{ij}^t) - \rho_f \int_{V_{\text{ball}}} \mathbf{f}_{\text{ball}} dV \quad (1)$$

$$\frac{d(\mathbf{I}_{\text{ball},i} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\text{ball},i})}{dt} = \sum_{j=1}^{k_i} (\mathbf{r}_{\text{ball},i} \times \mathbf{F}_{ij}^t) + \mathbf{R}_r - \rho_f \int_{V_{\text{ball}}} \mathbf{r}_f \times \mathbf{f}_{\text{ball}} dV \quad (2)$$

ここで、添え字*i*, *j*は着目する要素の番号とその近傍に存在する要素の番号をそれぞれ表し、*k*は接触している要素数を表す。なお、ここでの要素は媒体ボールと後述する砕料粒子を構成する構成粒子のことを意味する。 m_{ball} は媒体ボールの質量、 \mathbf{I}_{ball} は媒体ボールの慣性モーメントテンソル、 \mathbf{u}_{ball} は媒体ボールの並進速度ベクトル、 $\boldsymbol{\omega}_{\text{ball}}$ は媒体ボールの角速度ベクトル、 \mathbf{F}^n と \mathbf{F}^t はそれぞれ法線方向と接線方向の接触力、 \mathbf{R}_r は転がり抵抗、 $\mathbf{r}_{\text{ball},i}$ は媒体ボール中心から接触点に向かう相対位置ベクトル、 \mathbf{r}_f は媒体ボール中心から分散媒の計算格子(流体セル)中心に向かう相対位置ベクトル、 V_{ball} は媒体ボールの体積、 ρ_f は分散媒の密度、 \mathbf{f}_{ball} は媒体ボールが分散媒から受ける流体力をそれぞれ表す。なお、媒体ボールの衝突状況が砕料粒子の粉砕挙動におよぼす影響を抽出するために、重力の影響は無視している。

法線方向の接触力 \mathbf{F}^n はバネとダッシュポットを並列接続した Voigt モデルを適用し、接線方向 \mathbf{F}^t にはバネとダッ

シュポットに加えスライダを追加したモデルを適用することで摩擦の影響も考慮している。このようにモデル化すると、 \mathbf{F}^n と \mathbf{F}^t はそれぞれ次式で与えられる。

$$\mathbf{F}^n = K^n \mathbf{L}^n + \eta^n \frac{d\mathbf{L}^n}{dt} \quad (3)$$

$$\mathbf{F}^t = \min \left\{ \mu |\mathbf{F}^n|, \left| K^t (\mathbf{L}^t + |\mathbf{r}_{\text{ball}}| \boldsymbol{\varphi}) + \eta^t \left(\frac{d\mathbf{L}^t}{dt} + |\mathbf{r}_{\text{ball}}| \frac{d\boldsymbol{\varphi}}{dt} \right) \right| \right\} \frac{\mathbf{L}^t}{|\mathbf{L}^t|} \quad (4)$$

ここで、添え字n, tはそれぞれ法線と接線を表す。 K はバネ定数、 η はダッシュポットの粘性係数、 \mathbf{L} は並進変位ベクトル、 $\boldsymbol{\varphi}$ は角変位ベクトル、 μ は摩擦係数をそれぞれ表す。なお、法線方向のバネ定数 K^n は媒体ボールのヤング率 E とポアソン比 ν から Hertz の弾性接触理論[10]に基づき与え、接線方向のバネ定数 K^t はラメ定数の定義式と K^n から与えると、 K^n と K^t はそれぞれ次式で計算できる。

$$K^n = \frac{4}{3\pi} \sqrt{\frac{r_i r_j}{r_i + r_j} \left(\frac{1 - \nu_i^2}{E_i \pi} + \frac{1 - \nu_j^2}{E_j \pi} \right)^{-1}} \quad (5)$$

$$K^t = \frac{K^n}{2(1 + \nu_i)} \quad (6)$$

さらに、粘性係数 η はバネ定数を元に臨界減衰となるように次式で与える。

$$\eta = 2\sqrt{mK} \quad (7)$$

また、転がり抵抗 \mathbf{R}_r は次式で与えられる[11,12]。

$$\mathbf{R}_r = -\mu_r b |\mathbf{F}^n| \frac{\boldsymbol{\varphi}}{|\boldsymbol{\varphi}|} \quad (8)$$

ここで、 μ_r は転がり抵抗係数、 b は接触面の半径をそれぞれ表す。転がり抵抗を表現するモデルは複数存在しており、統一されたモデルは確立されていないため、本論文では湿式ボールミル中の媒体ボール挙動を表現した実績[12]のあるモデルを採用した。

媒体ボールと分散媒の相互作用 \mathbf{f}_{ball} は、体積力型埋め込み境界法[14,15]に基づき次式から計算する。

$$\mathbf{f}_{\text{ball}} = -\frac{\alpha(\mathbf{v}_{\text{ball}} - \mathbf{u}_f)}{\Delta t} \quad (9)$$

$$\mathbf{v}_{\text{ball}} = \mathbf{u}_{\text{ball}} + (\boldsymbol{\omega}_{\text{ball}} \times \mathbf{r}_{\text{ball}}) \quad (10)$$

ここで、 α は着目する流体セル中で媒体ボールが占める体積割合、 \mathbf{v}_{ball} は分散媒の計算格子(流体セル)の中心における媒体ボールの速度ベクトル、 \mathbf{u}_f は分散媒の速度ベクトル、 Δt はタイムステップをそれぞれ表す。

媒体ボールの運動は、Eqs. (3)~(10) から求められる媒体ボールへの作用力とモーメントをそれぞれ Eq. (1) と Eq. (2) へ代入し解き、媒体ボールの位置と速度を逐次更新することで追跡する。

2.2 砕料粒子の運動および破壊挙動

砕料粒子の運動および破壊挙動は ADEM[11]により表現する。ADEM では、1 個の砕料粒子を複数の微細な構成粒子が連結バネと呼ばれる仮想的なバネで結合した集合体であるとみなし、構成粒子ごとの運動方程式を逐次

解くことで、その集合体である砕料粒子の運動を記述する。このように砕料粒子を扱うと、構成粒子間の連結バネの変形により砕料粒子の変形が表現できるとともに、この連結バネがある閾値以上に変形した時に破断するように設定することで砕料粒子の破壊も表現できるようになる。したがって、構成粒子個々に働く連結バネからの作用力とそのほか外力から運動方程式を時々刻々解くことで砕料粒子の運動、変形、破壊が表現される。今回の場合、外力には分散媒からの流体力と接触力が働くことを考慮すると、構成粒子 1 個の運動方程式は次式で与えられる。ここで、構成粒子は砕料粒子を構成する一部であることから構成粒子自身の回転は無視できるものとしている。

$$\frac{d(m_{p,i} \mathbf{u}_{p,i})}{dt} = \sum_{j=1}^{k_i} (\mathbf{F}_{ij}^n + \mathbf{F}_{ij}^t) - \sum_{m=1}^{s_i} (\mathbf{F}_{im}^{S,n} + \mathbf{F}_{im}^{S,t}) + \mathbf{F}_{r,p,i} \quad (11)$$

ここで、 s_i は連結バネで接続された構成粒子数、 m は着目する構成粒子と連結バネで接続された構成粒子の番号を意味する。 $\mathbf{F}^{S,n}$ と $\mathbf{F}^{S,t}$ はそれぞれ連結バネから受ける力の法線成分と接線成分を表し、それぞれ次式で与えられる。

$$\mathbf{F}^{S,n} = K_{S,n} \Delta \mathbf{L}_{S,n} + \frac{\eta_{S,n} \Delta \mathbf{L}_{S,n}}{\Delta t} \quad (12)$$

$$\mathbf{F}^{S,t} = K_{S,t} \Delta \mathbf{L}_{S,t} + \frac{\eta_{S,t} \Delta \mathbf{L}_{S,t}}{\Delta t} \quad (13)$$

ここで、 K_S は連結バネ定数、 η_S はダッシュポットの粘性係数、 $\Delta \mathbf{L}_S$ は連結バネの変位ベクトルを表す。連結バネ定数 K_S は砕料粒子の弾性に相当する係数であり、単粒子圧縮試験から得られる応力ひずみ線図の勾配が合うように決定される。連結バネ定数の法線成分と接線成分は異なる値を持つはずであるが、それらバネ定数の比率については決定方法が確立されていない。一方で、接線成分の連結バネ定数を法線成分の連結バネ定数の 1/1000 程度まで小さくすると安定した計算が実施できることが経験的にわかっているため、今回は接線方向の連結バネ $K_{S,t}$ の法線方向の連結バネ定数 $K_{S,n}$ に対する比($K_{S,t}/K_{S,n}$)を 1/1000 に固定することにした。なお、ダッシュポットは計算の安定化のために導入されたものであり、今回の場合、ダッシュポットを考慮しなくても十分に安定した計算が実施できたため無視している。

連結バネの破断は、連結バネの自然長 l_0 に対する法線方向の伸びが構成粒子径に対しある一定のひずみ ε_{max} に到達するとき起こるものとして、次式で定義する。

$$(|\mathbf{L}_{S,n}| - l_0) / d_p > \varepsilon_{\text{max}} \quad (14)$$

ここで、 l_0 は自然長であり初期配置における 2 つの構成粒子中心間距離から求め、 d_p は構成粒子径を表す。 ε_{max} は砕料粒子の脆性に相当し、単粒子圧縮試験から得られる応力ひずみ曲線の破断位置が合うように決定される。

媒体ボールに作用する流体力については体積力型埋め込み境界法を用いて推算した。しかしながら、この方法を ADEM で表現される砕料粒子にそのまま適用しようと

すると、構成粒子よりも十分に小さい流体セルが必要となるため、計算負荷が高く現実的な時間で計算を完了することが難しい。一方、ADEM-CFD モデルでは構成粒子群を充填層とみなすことで、DEM-CFD カップリングモデル[16]の枠組みを応用できるようにしているため、構成粒子よりも大きな流体セルサイズを用いても構成粒子に作用する流体力を計算することができ、大幅に計算時間を削減できる。そこで、構成粒子に作用する流体力 F_{fp} はDEM-CFD カップリングモデルに従い次式から推算する。

$$F_{fp} = \frac{\varepsilon_f \beta V_p}{1 - \varepsilon_f} (\mathbf{u}_f - \mathbf{u}_p) - V_p \nabla P \quad (15)$$

ここで、 V_p は構成粒子の体積、 \mathbf{u}_f は分散媒の速度ベクトル、 ε_f は分散媒の体積割合、 P は分散媒の圧力である。また、 β は相間交換係数であり、川口ら[16]と同様に、Wen-Yu[17]と Ergun[18]の式を ε_f に応じて使いわけ、次のように計算する。

$$\beta = \begin{cases} \frac{(1 - \varepsilon_f)}{2r_p \varepsilon_f} \left\{ 150 \frac{(1 - \varepsilon_f) \mu_f}{2r_p} + 1.75 \rho_f \varepsilon_f \frac{1}{N_p} \left| \sum_{i=1}^{N_p} (\mathbf{u}_f - \mathbf{u}_p) \right| \right\} & \text{when } \varepsilon_f < 0.8 \\ \frac{3}{4} C_D \frac{\rho_f (1 - \varepsilon_f)}{2r_p} \varepsilon_f^{-2.7} \frac{1}{N_p} \left| \sum_{i=1}^{N_p} (\mathbf{u}_f - \mathbf{u}_p) \right| & \text{when } \varepsilon_f \geq 0.8 \end{cases} \quad (16)$$

ここで、 r_p は構成粒子半径、 μ_f は分散媒の粘度、 ρ_f は分散媒の密度、 N_p は同一流体セル中に存在する構成粒子の数である。 C_D は流体抵抗係数であり次式より求める。

$$C_D = \begin{cases} \frac{24(1 + 0.15 Re_p^{0.687})}{Re_p} & \text{when } Re_p \leq 1000 \\ 0.43 & \text{when } Re_p > 1000 \end{cases} \quad (17)$$

ここで、 Re_p は粒子レイノルズ数であり、次式で計算する。

$$Re_p = \frac{2r_p \rho_f \varepsilon_f}{\mu_f} \cdot \frac{\left| \sum_{i=1}^{N_p} (\mathbf{u}_f - \mathbf{u}_p) \right|}{N_p} \quad (18)$$

砕料粒子の運動および破壊挙動は、Eqs. (12)~(18) から求められる構成粒子への作用力を Eq. (11) へ代入し解き、構成粒子の位置、速度、連結バネの結合状態を逐次更新することで表現する。

ここで、ADEM は砕料粒子を複数の構成粒子の集合体 (ADEM 粒子) として扱うため計算負荷が大きくなる。一方で、砕料粒子の変形や破壊を考慮する必要があるのは、砕料粒子がほかの物体と強く接触した場合だけで十分である。そこで今回は、強い接触が検出されるまで砕料粒子を DEM で表現される 1 個の真球形状の粒子 (DEM 粒子) として扱うモデルを導入する。初期状態において、すべての砕料粒子は DEM 粒子として扱われ、このときの運動方程式や、その方程式を解くのに必要な接触力や分散媒から受ける流体力は 2.1 節で述べた媒体ボールと同様にして計算する。ここで、DEM 粒子では砕料粒子の変形や破壊を直接的に表現することは難しいものの、微小な変形であれば、DEM 粒子同士のめり込みにより表現される。そこで本モデルでは、DEM 粒子同士の

めり込み量 δ にある任意の閾値 δ_{max} を与え、この閾値を超えた接触が生じた DEM 粒子を ADEM 粒子に変換し、一度変換された砕料粒子は常に ADEM 粒子として扱うことで、変形と破壊を考慮する必要のある砕料粒子についてのみ ADEM 粒子として扱うようにする。なお、DEM においてめり込み量 δ の許容される最大値は粒子径の 0.1~0.5% と経験的に知られていることから[19]、 δ_{max} は砕料粒子径 0.44% (構成粒子径の 3%) に設定した。

2.3 分散媒の運動

分散媒の運動は、Anderson と Jackson が提案した局所体積平均化処理された二流体モデル[20]の基礎式の内、連続の式と運動方程式に対し近似解を求めることで表現する。以下の 2 式はそれぞれ、局所体積平均を施した連続の式と運動方程式である。

$$\frac{\partial \varepsilon_f}{\partial t} + \nabla \cdot \varepsilon_f \mathbf{u}_f = 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_f \mathbf{u}_f}{\partial t} + \nabla \cdot \varepsilon_f \mathbf{u}_f \cdot \mathbf{u}_f = \varepsilon_f \left(-\frac{1}{\rho_f} \nabla P + \frac{\mu_f}{\rho_f} \nabla^2 \mathbf{u}_f + \mathbf{f}_{f-p} \right) + \mathbf{f}_{ball} \quad (20)$$

ここで、 t は時間、 ε_f は分散媒の体積割合、 \mathbf{u}_f は分散媒の速度ベクトル、 P は分散媒の圧力、 μ_f は分散媒の粘度、 ρ_f は分散媒の密度である。 \mathbf{f}_{fp} は砕料粒子から分散媒への反作用力であり、同一の流体の計算格子 (流体セル) 中の構成粒子が分散媒から受ける作用力 F_{fp} の合計値から計算される。 \mathbf{f}_{ball} は Eq. (9) で計算される流体力の反作用力であり、ここでは、分散媒の速度を媒体ボールの速度に修正する強制力と捉えられる。また、連続の式 (Eq. (19)) と運動方程式 (Eq. (20)) は Hirt らの Highly Simplified Marker and Cell (HSMAC) 法[21]により連成し、これら微分方程式の近似解は計算空間を有限の大きさを持つ直行格子 (流体セル) で区切り差分近似することで求める。分散媒の計算領域は Fig. 1 に示した領域と同じとして、前後、左右、上下面はすべてスリッ壁境界とした。流

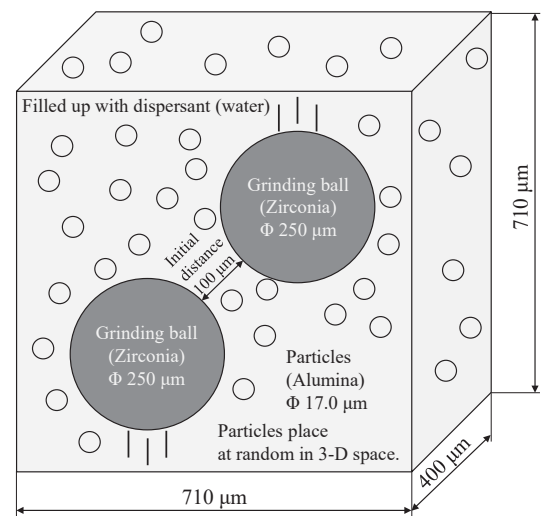


Fig. 1 Calculation system for the analysis of particle grinding behavior during wet ball milling

体セルサイズについては、砕料粒子の粉碎挙動に影響をおよぼす可能性があるため、その粉碎挙動を解析できる程度に十分小さくする必要がある。ここで、媒体ボール間の砕料粒子挙動を考えると、媒体ボール間に捕獲されるまでの砕料粒子は、媒体ボール間の流体流れに沿って移動し、その後、砕料粒子が媒体ボール間に捕獲され破壊されると考えられる。すなわち、捕獲後の砕料粒子は媒体ボール間によってその移動が拘束されるといえる。したがって、接近する2つの媒体ボール間の砕料粒子挙動は、砕料粒子径 (17.0 μm) よりも小さい流体セルサイズを用いていけば十分と考えられる。そこで本計算では、流体セルサイズを砕料粒子径の半分程度の 7.5 μm とした。

3. 媒体ボール間の砕料粒子挙動解析におけるシミュレーション条件

本シミュレーションでは、スラリー中で異なる衝突角度で衝突する2つの媒体ボール間の砕料粒子挙動を解析する。Fig. 1 に解析に使用する計算系を示す。計算系は分散媒で満たされており、媒体ボールの初期表面間距離は 100 μm で一定なるように衝突角度に応じてずらして配置する。また、砕料粒子は計算空間中にランダムに配置する。

Fig. 2 に媒体ボールの衝突角度の定義を図示する。衝

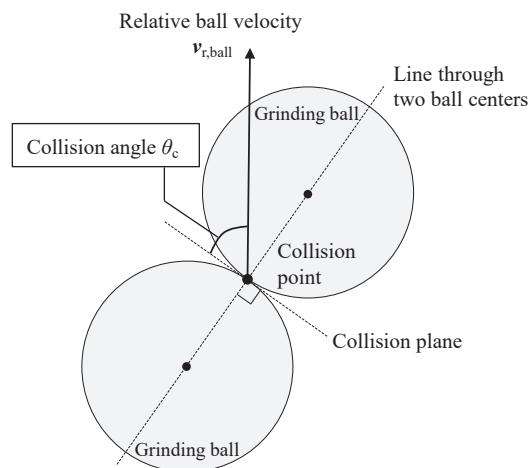


Fig. 2 Definition of collision angle

突する2つの媒体ボールの中心間を結ぶ直線に対し垂直な面を衝突面、2つの媒体ボールの速度ベクトルの差を相対速度ベクトルとし、媒体ボールの衝突角度は、相対速度ベクトルが衝突面に対し成す角度と定義する。すなわち、衝突角度が 90° のとき法線方向の衝突を、0° のとき接線方向の衝突をそれぞれ意味している。

Table 1 にシミュレーションで用いた各種物性・特性値および実験との比較から決定されるパラメータの内、主要なものをまとめる。媒体ボールはジルコニアボール、

Table 1 Simulation conditions

Dispersant (Water)		
Density	kg/m ³	1.0×10 ³
Viscosity	Pa·s	1.0×10 ⁻³
Fluid cell size	μm	7.5
Particles (Alumina)		
Density	kg/m ³	3.95×10 ³
Diameter D_p	μm	17.0
Volume fraction	%	25.0
Friction coefficient	-	0.5
Rolling friction coefficient	-	1.0
ADEM parameters		
Joint spring coefficient $K_{S,n}$	N/m	1.2×10 ⁴
Diameter of constituent particle d_p	μm	2.5
The number of constituent particles in one particle	-	177
The number of joint springs in one particle	-	982
Maximum strain ϵ_{max}	-	0.007
Grinding balls (Zirconia)		
Density	kg/m ³	6.0×10 ³
Diameter D_B	μm	250
Friction coefficient	-	0.5
Rolling friction coefficient	-	1.0
Young's modulus	MPa	1.0×10 ²
Poisson's ratio	-	0.30
Normal spring coefficient between two balls	N/m	5.8×10 ⁴
Initial velocity	m/s	0.50, 0.75, 1.00
Collision angle θ_c	deg	0-90

in 15-degree increments

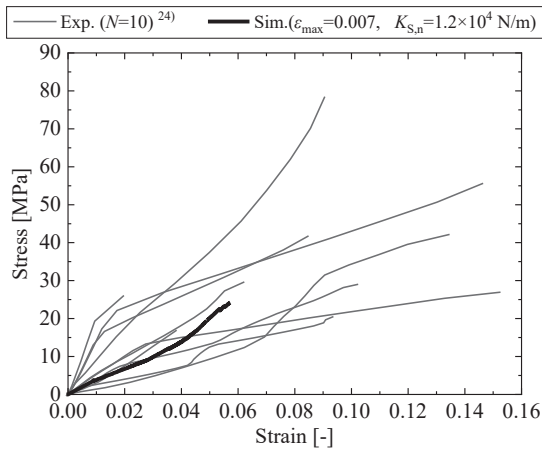


Fig. 3 Comparison of the simulated stress-strain curve with the experimental curves: the red curve is the stress-strain curve from the simulation using the best-fit condition, the green and blue curves only change the joint spring constant and the maximum strain from the best-fit condition, respectively

砕料粒子はアルミナ粒子、分散媒は純水をそれぞれ想定している。媒体ボールと砕料粒子に関する摩擦係数を実測することは容易ではないため、摩擦係数の中間的な値として0.5を仮定し与えている。粉碎機は湿式媒体攪拌型ミルを想定し、媒体ボールの初速は湿式媒体攪拌型ミル中の媒体ボール挙動を解析した報告[22,23]を参考に与えており、2つの媒体ボールそれぞれに同じ速さで逆向きになるように与えた。ADEMのパラメータである連結バネ定数および最大ひずみは、砕料粒子であるアルミナ粒子の応力ひずみ線図が合うように決定される。今回は、微小圧縮試験機（島津製作所、MCT-510）によりアルミナ粒子（住友化学、A-26（50%粒子径50 μm ））一粒の加重-変位線図を文献[24]より引用し、試験ごとの粒子径から真球を仮定することで応力ひずみ線図を取得した。一方、シミュレーションについては、平行平板間に砕料粒子を一つ静置し、片方の平板を1 cm/sで移動させ圧縮することで応力ひずみ線図を求めた。**Fig. 3**は、実験から得られた応力ひずみ線図と、連結バネ定数と最大ひずみを調節したシミュレーションから得られた応力ひずみ線図を実験と比較したものである。図中の赤色の曲線が今回採用した条件（ $\epsilon_{\text{max}} = 0.007$, $K_{\text{Sn}} = 1.2 \times 10^3 \text{ N/m}$ ）を用いたシミュレーションから得られた応力ひずみ線図であり、そのほかの黒色で示した曲線は砕料粒子10個をそれぞれ圧縮試験して得られた応力ひずみ線図を文献[24]より引用したものである。シミュレーションから得られた応力ひずみ線図は実験の応力ひずみ線図の群の中央付近に位置していることが見てとれる。ここで、応力ひずみ線図の傾きが砕料粒子の剛性を、破断ひずみはその靱性をそれぞれ表していることを加味すると、実際の砕料粒子の平均的な剛性や靱性をシミュレーション上の砕料粒子に反映できていることがわかる。

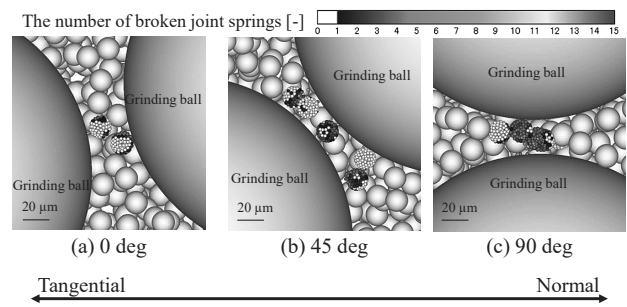


Fig. 4 Broken behaviors of particles at different collision angles; (a), (b), and (c) are the collision angles 0 deg, 45 deg, and 90 deg, respectively (Initial velocity of grinding balls is 100 cm/s.)

4. 媒体ボール衝突角度が砕料粒子挙動におよぼす影響の解析

媒体ボールの衝突角度が砕料粒子の粉碎挙動におよぼす影響を観察するために、異なる媒体ボール衝突角度における砕料粒子の粉碎状態を可視化し観察する。**Fig. 4**に初速100 cm/s、衝突角度0 $^\circ$ 、45 $^\circ$ 、90 $^\circ$ で衝突した瞬間の媒体ボール間の砕料粒子の粉碎状態を衝突角度ごとに示す。図中の色は、構成粒子ごとに数えた破断した連結バネの本数を意味し、0本のときは白、1本以上のときはその本数が増えるごとに青から赤色に変化させている。衝突角度が法線方向に近づくとき、より多くの連結バネが破断していることから、砕料粒子が大きく損傷していることがわかる。**Fig. 4**の砕料粒子の粉碎状態の観察から、衝突角度と砕料粒子が受ける損傷の大きさには何らかの関係があることが示唆される。そこで、この損傷の程度を次のように定量化し衝突角度との関係を調査する。まず、実際に砕料粒子が破壊される時を考えると、その破断面は結合により拘束されていた状態から解放されると解釈することができ、ここで解放されたエネルギー分、砕料粒子は損傷を受けたと考えることができる。このことをADEMの連結バネに置き換えると、連結バネの破断により、連結バネのポテンシャルエネルギーが解放され、その分のエネルギーが砕料粒子の損傷の程度を表すと考えられ、この解放されたエネルギーを解放エネルギー E^R とすると、次のように定式化できる。

$$E^R = \sum_{i=1}^{N_b} \frac{1}{2} K_{\text{Sn},i} (d_{p,i} \epsilon_{\text{max},i})^2 = \frac{1}{2} N_b K_{\text{Sn}} (d_p \epsilon_{\text{max}})^2 \quad (21)$$

ここで、 N_b は破断した連結バネの本数を表す。**Fig. 5**に、このEq. (21)から求めた解放エネルギーと衝突角度の関係を媒体ボールの初速ごとに示す。なお、図中のプロットは、砕料粒子の初期配置をランダムに変更し6回行った平均値であり、エラーバーはその標準誤差を表す。媒体ボールの衝突角度が大きくなり法線方向に近づくほど解放エネルギーは増加しており、**Fig. 4**の観察結果と一致している。また、媒体ボールの初速の増加に対しても解放エネルギーは増加しているものの、衝突角度の増加に対し解放エネルギーも増加する傾向は一貫している。

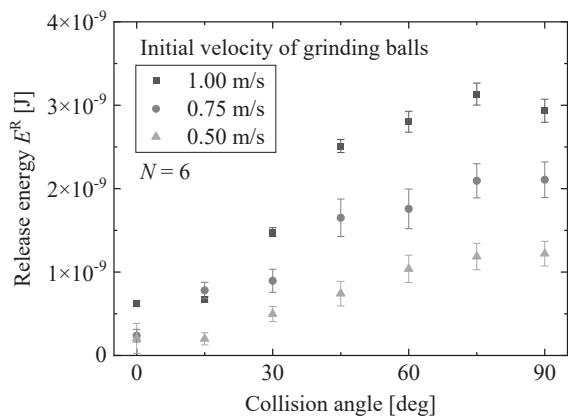


Fig. 5 Relationship between collision angles and release energy: where the plots are average values, and the error bars are standard errors

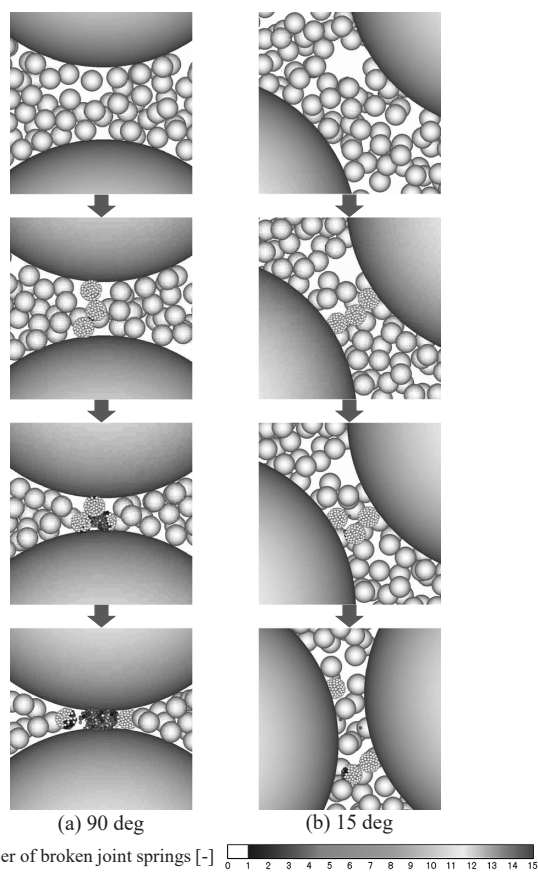


Fig. 6 Snapshots of particle motion and breakage behavior when the collision angles are (a) 90 and (b) 15 degrees, respectively (Initial velocity of grinding balls is 100 cm/s.)

これらのことから、媒体ボールの衝突角度が法線方向に近づくほど、媒体ボールの衝突速度によらず碎料粒子が受ける損傷の程度は大きくなることわかる。

媒体ボールの衝突角度が碎料粒子の損傷の程度に影響をおよぼした原因を調査するために法線、接線方向の衝突それぞれの場合について、碎料粒子の粉碎過程を可視化する。Fig. 6 にシミュレーションから得られた媒体ボール接近時の碎料粒子挙動のスナップショットを示す。Fig.

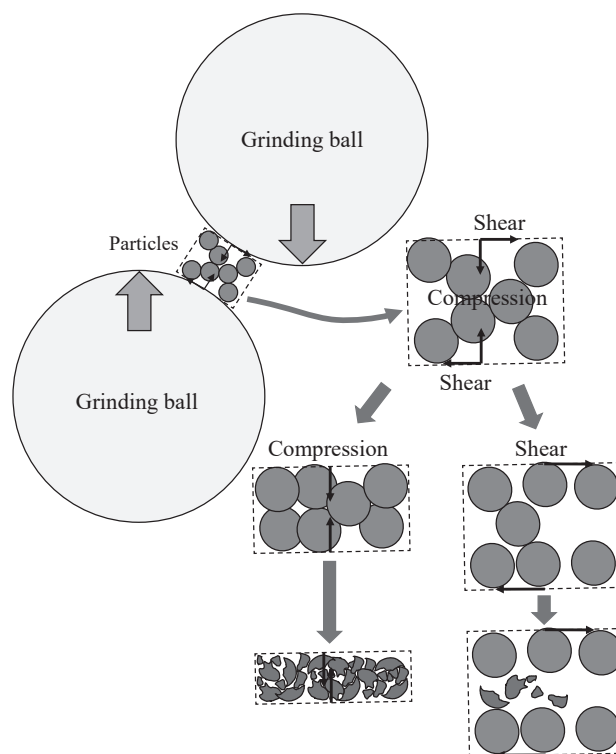


Fig. 7 Schematic diagram of the particle grinding behavior between two grinding balls

6a に示した媒体ボールが法線方向に衝突する場合の碎料粒子挙動を見てみると、媒体ボール間で複数の碎料粒子により形成される構造ごと圧縮され、碎料粒子が粉碎されていることがわかる。一方、Fig. 6b のように媒体ボールが接線方向に衝突する場合、碎料粒子が作る構造は破壊されているものの、碎料粒子自体の粉碎は法線方向のときほど起きていないことがわかる。Fig. 7 に媒体ボール間に捕獲される碎料粒子の構造と働く応力の概念図を示す。媒体ボールが碎料粒子群を捕獲するとき、碎料粒子群が作る構造が、巨大な媒体ボールの表面から応力を受け変形させられている状態にあると考える。このように考えると、碎料粒子群が作る構造の変形は、媒体ボールが法線方向に衝突すると圧縮が支配的となり、接線方向に衝突するとせん断が支配的になる。ここで本計算では、スラリー中の碎料粒子の体積濃度は 25.0 v.% であるため、碎料粒子が自由に移動できる空間が十分にあるといえる。こうした粒子濃度が疎な条件でせん断方向に応力が加えられたとき、碎料粒子群が作る構造は破壊できても、個々の碎料粒子は応力を逃れるように移動するため、碎料粒子を破壊するだけの応力を碎料粒子自体に加えることは難しい。一方で、圧縮方向への変形は、碎料粒子が存在する空間自体が押し縮められるため、媒体ボールが圧縮方向に対して持つエネルギーが、捕獲される碎料粒子群の構造的な強度と碎料粒子自体の強度を超えた分だけ破壊することができるものと考えられる。まとめると、媒体ボールの衝突が法線方向に近くなるほど碎料粒子の損傷が大きくなった要因は、圧縮方向への変形の方が碎料粒子を破壊する観点では応力を碎料粒子自

体に伝えやすいためといえる。なお、今回想定した湿式媒体攪拌型ミルでは、質量濃度で5から75 w.%程度で運用されることが多く[25]、今回の碎料粒子の割合を質量濃度に直すと56.8 w.%であることから、実際の運用を考えても濃度は比較的高い部類に位置しており、今回のシミュレーション条件における碎料粒子の空間的な自由度が特別高いわけではない。

以上の考察が正しいとすれば、碎料粒子の損傷の程度、すなわち解放エネルギーは、碎料粒子群に強い法線方向の応力を作用させるほど大きくなると考えられる。したがって、解放エネルギーは、衝突する2つの媒体ボールの圧縮方向のエネルギーで整理できる可能性がある。こうした媒体ボールが衝突するときのエネルギーには、衝突エネルギーが考案されており[26]、これを媒体ボールが一回衝突するときの法線方向成分 E^n 、接線方向成分 E^t について衝突角度 θ_c を用いて記述すると、それぞれ次式で与えられる。

$$E^n = \frac{1}{2} m_{\text{ball}} (|\mathbf{v}_{r,\text{ball}}| \sin \theta_c)^2 \quad (22)$$

$$E^t = \frac{1}{2} m_{\text{ball}} (|\mathbf{v}_{r,\text{ball}}| \cos \theta_c)^2 \quad (23)$$

ここで、 $\mathbf{v}_{r,\text{ball}}$ は2つの衝突する媒体ボール表面の相対速

度ベクトルであり、今回は初期の媒体ボールの速度ベクトルから求める。**Fig. 8**に E^n 、 E^t 、 $E^n + E^t$ とFig. 6で示した解放エネルギー E^R の関係をそれぞれ示す。法線方向成分の衝突エネルギーと解放エネルギー E^R の関係を表したFig. 8aにおいてすべてのプロットが一本の曲線上に集中していることから、碎料粒子の解放エネルギーは、法線方向の衝突エネルギーと強い相関があることがわかる。また、Fig. 8bから接線方向の衝突エネルギーが増加するほど解放エネルギーは減少していることから、接線方向の衝突は碎料粒子に損傷を与えることは難しいことを表している。さらにFig. 8cより、法線と接線を合計した衝突エネルギーは衝突角度が碎料粒子の損傷に与える影響を考慮することは難しいこともわかる。したがって、媒体ボール衝突時に碎料粒子が受ける損傷は、衝突エネルギーの法線方向成分に支配される可能性が示唆される。すなわち、同じ衝突エネルギーが生じる条件で湿式ボールミルを動かしたとしても、媒体ボール同士が法線方向に衝突するように設計できれば、より効率的に碎料粒子に損傷を与えることができる可能性があるといえる。

今回のシミュレーションで示されたような、法線方向の衝突エネルギーが碎料粒子の変形や状態の変化に影響をおよぼすことは実験的にも報告されている。たとえば、

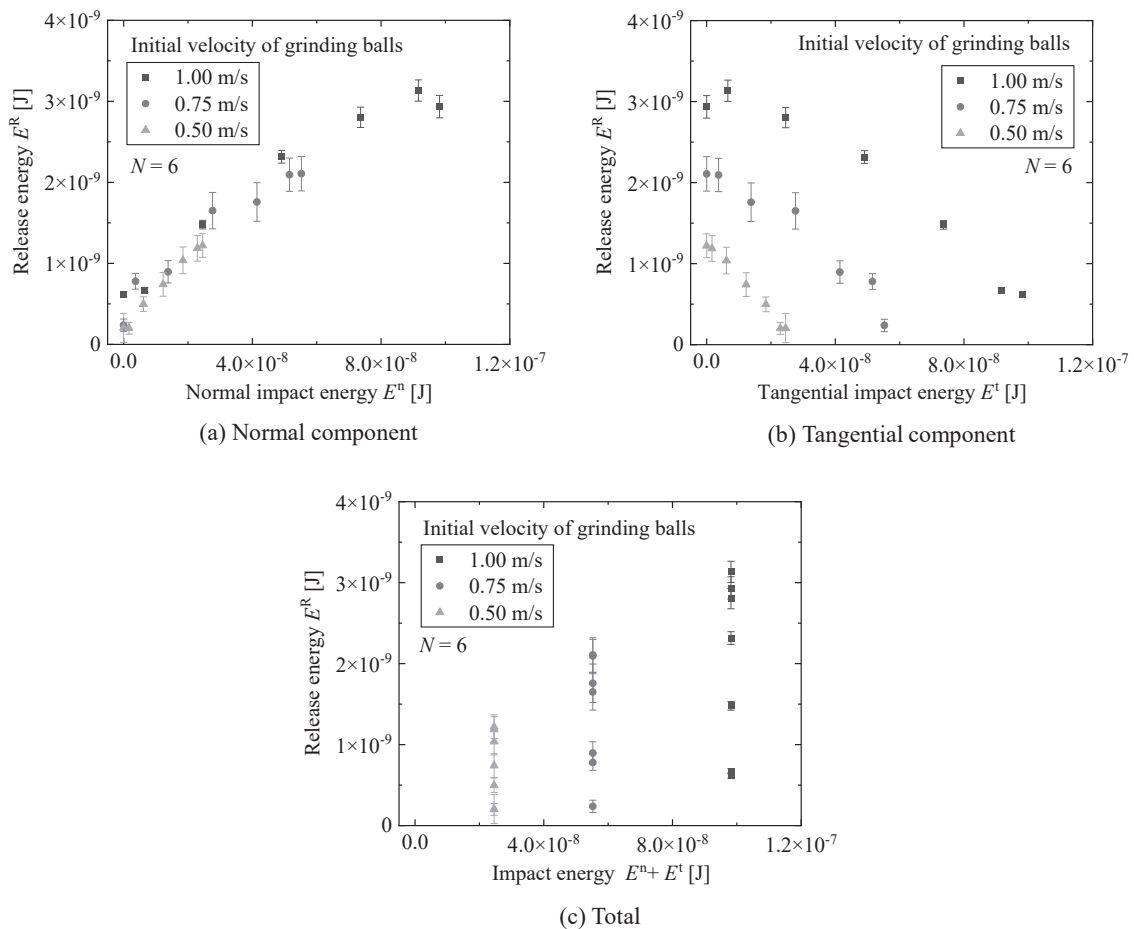


Fig. 8 Relationship between the impact energy and the release energy: where (a), (b), and (c) are normal component, tangential component, and summation of normal and tangential components of the impact energy, respectively. The plots are average values, and the error bars are standard errors

Fujita らは、乾式ボールミルにより鉄のアトマイズ粉を処理し、鉄粉の塑性変形後の組織の特徴から、ボールミルの変形は圧延に近いことを示した[27]。また、われわれの既往の報告では、湿式ボールミル中のメカノケミカル反応で合成されるチタン酸リチウム水和物 (LHTO) の生成速度と、DEM シミュレーションを用いて計算されるミル中の媒体ボール挙動から求めた衝突エネルギーを比較し、衝突エネルギーの法線方向成分が LHTO の生成速度に強く寄与していることを示した[28]。したがって、今回のシミュレーション結果は既往の実験事実とも符合する。

5. 結 言

湿式ボールミル中の砕料粒子の粉碎挙動におよぼす媒体ボール衝突角度と衝突速度の影響について ADEM-CFD モデルを適用したシミュレーションにより解析し

た。その結果、媒体ボールが高速かつ法線方向に近い衝突角度で衝突すると砕料粒子がより大きな損傷を受けることがわかった。また、砕料粒子の損傷の程度を ADEM で用いられる連結バネが破断するときに解放されるポテンシャルエネルギー (解放エネルギー) で定量化した。求めた砕料粒子の解放エネルギーは、媒体ボールの衝突エネルギーの内、法線方向成分に対し強い相関関係があることも明らかにした。この相関関係から、湿式ボールミル中の砕料粒子の破壊に対しては、衝突エネルギーの法線成分が強く寄与していることが示唆された。

[謝辞] 本研究の一部は、ホソカワ粉体工学振興財団の HPTF21110 の助成、JSPS 科研費 JP20K22457 と JP22K14525 の助成を受けたものです。ここに記して謝意を表明する。

Nomenclature

b	: Radius of contact area	[m]	t	: Time	[s]
C_D	: Drag coefficient	[-]	\mathbf{u}_{ball}	: Velocity of grinding ball	[m/s]
d_p	: Particle diameter	[m]	\mathbf{u}_f	: Velocity of dispersant	[m/s]
E	: Impact energy	[J]	\mathbf{u}_p	: Velocity of particle	[m/s]
E^R	: Release energy	[J]	\mathbf{v}_{ball}	: Grinding ball velocity at the center of fluid cell	[m/s]
f_{ball}	: Interaction between grinding ball and dispersant	[m/s ²]	$\mathbf{v}_{r,\text{ball}}$: Relative velocity between two grinding balls	[m/s]
f_{fp}	: Interaction between constituent particle and dispersant	[m/s ²]	V_{ball}	: Volume of grinding ball	[m ³]
F	: Contact force	[N]	V_p	: Volume of constituent particle	[m ³]
F_{fp}	: Fluid force acted on constituent particle	[N]	α	: Volume ratio of grinding ball in the fluid cell	[-]
F^S	: Joint spring force	[N]	β	: Interchange coefficient	[kg/(s·m ³)]
I_{ball}	: Inertia moment of grinding ball	[kg·m ²]	ε_f	: Volume ration of dispersant in the fluid cell	[-]
k	: The number of contact elements	[-]	ε_{max}	: Maximum strain	[-]
K	: Elastic coefficient	[N/m]	η	: Damping coefficient between two contact elements	[N·s/m]
K_S	: Joint spring coefficient	[N/m]	η_S	: Damping coefficient between two jointing particles	[N·s/m]
l_0	: Natural length of joint spring	[m]	θ_c	: Collision angle	[deg]
l_S	: Relative displacement vector of joint spring	[m]	μ	: Coefficient of friction	[-]
L	: Relative displacement vector between contact objects	[m]	μ_f	: Viscosity of dispersant	[Pa·s]
m_{ball}	: Mass of grinding ball	[kg]	μ_r	: Coefficient of rolling resistance	[-]
m_p	: Mass of constituent particle	[kg]	ρ_f	: Density of dispersant	[kg/m ³]
N_b	: The number of broken joint springs	[-]	ϕ	: Rotational displacement vector of grinding ball	[rad]
N_p	: The number of constituent particles in fluid cell	[-]	ω_{ball}	: Angular velocity of grinding ball	[rad/s]
P	: Pressure of dispersant	[Pa]	Subscript		
r_{ball}	: Relative position vector from grinding ball center to contact point	[m]	i	: Interest particle	
r_p	: Particle radius	[m]	j	: Particle contacting the interest particle	
r_f	: Relative position vector from grinding ball center to fluid cell center.	[m]	n	: Normal direction	
Re_p	: Particle Reynolds number	[-]	t	: Tangential direction	
R_r	: Rolling resistance	[N·m]	m	: Particle connecting the interest particle with joint sprint	

References

- [1] Dokuritsu gyoseihojin koonseramikuzairyo dai124iinkai, Senshin seramikku no tsukurikata to tsukaikata, The Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd. (2010) p. 28.
- [2] M. He, Y. Wang, E. Forssberg, Slurry rheology in wet ultra-fine grinding of industrial minerals: A review, *Powder Technol.* 147 (2004) 94–112.
- [3] M. Malamataris, K. M. G. Taylor, S. Malamataris, D. Douroumis, K. Kachrimanis, Pharmaceutical nanocrystals: Production by wet ball milling and applications, *Drug Discov. Today* 23 (2018) 534–547.
- [4] T. Yokoyama, Y. Taniyama, G. Jimbo, Q. Zhao, The grinding equilibrium size of in-water grinding of silica sand by a planetary ball mill, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 28 (1991) 751–758.
- [5] K. Yokota, H. Watanabe, H. Tomino, Y. Kondo, Influence of the charged amount of ball media on grinding speed in wet rotational ball milling, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* 45 (1998) 680–684.
- [6] S. Beinert, G. Fragniere, C. Schilde, A. Kwade, Analysis and modelling of bead contacts in wet-operating stirred media and planetary ball mills with CFD–DEM simulations, *Chem. Eng. Sci.* 134 (2015) 648–662.
- [7] R. M. de Carvalho, A. L. R. Oliveira, H. A. Petit, L. M. Tavares, Comparing modeling approaches in simulating a continuous pilot-scale wet vertical stirred mill using PBM–DEM–CFD, *Adv. Powder Technol.* 34 (2023) 104135.
- [8] K. Kushimoto, S. Ishihara, J. Kano, Development of ADEM–CFD model for analyzing dynamic and breakage behavior of aggregates in wet ball milling, *Adv. Powder Technol.* 30 (2019) 1131–1140.
- [9] P. A. Cundall, O. D. L. Strack, A discrete numerical method for granular assemblies, *Geotechnique* 29 (1979) 47–65.
- [10] S. P. Timoshenko, J. N. Goodier, *Theory of Elasticity*, McGraw-Hill Book Company (1970).
- [11] S. Natsui, S. Ueda, M. Oikawa, Z. Fan, J. Kano, R. Inoue, T. Ariyama, Optimization of physical parameters of discrete element method for blast furnace and its application to the analysis on solid motion around raceway, *ISIJ international* 49 (2009) 1308–1315.
- [12] A. Kondo, S. Ishihara, K. Kushimoto, T. Kozawa, J. Kano, M. Naito, Correlation between grinding results in a tumbling ball mill with liquid media and the analysis of ball motions using DEM simulation, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 56 (2019) 148–155.
- [13] S. Ishihara, Q. Zhang, J. Kano, ADEM simulation of particle breakage behavior, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 51 (2014) 407–414.
- [14] T. Kajishima, S. Takiguchi, H. Hamasaki, Y. Miyake, Turbulence structure of particle-laden flow in a vertical plane channel due to vortex shedding, *JSME Int. J. Ser. B Fluids Therm. Eng.* 44 (2001) 526–535.
- [15] Y. Yuki, S. Takeuchi, T. Kajishima, Efficient immersed boundary method for strong interaction problem of arbitrary shape object with the self-induced flow, *J. Fluid Sci. Technol.* 2 (2007) 1–11.
- [16] T. Kawaguchi, T. Tanaka, Y. Tsuji, *Trans. JSME Ser. B* 58 (1992) 2119–2125.
- [17] C. Y. Wen, Y. H. Yu, *Mechanics of fluidization*, Chem. Eng. Prog. Symposium Series 162 (1966) 100–111.
- [18] S. Ergun, Fluid flow through packed columns, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1179–1184.
- [19] P. W. Cleary, DEM prediction of industrial and geophysical particle flows, *Particuology* 8 (2010) 106–118.
- [20] T. B. Anderson, R. Jackson, Fluid mechanical description of fluidized beds. Equations of motion, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 6 (1967) 527–539.
- [21] C. W. Hirt, J. L. Cook, Calculating three-dimensional flows around structure and over rough terrain, *J. Comput. Phys.* 10 (1972) 324–340.
- [22] Y. Yamamoto, R. Soda, J. Kano, F. Saito, DEM simulation of bead motion during wet bead milling using an enlarged particle model, *Int. J. Miner. Process.* 114–117 (2012) 93–99.
- [23] R. Soda, J. Kano, F. Saito, Analysis of effect of pin configuration on beads motion in a stirred mill by DEM, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 46 (2009) 180–186.
- [24] K. Kushimoto, Study for dynamic and breakage behavior of particles in wet ball milling., Ph. D. Thesis, Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University (2019) p. 162.
- [25] T. Nakayama, Cho biryushi-nanoryushi wo tsukuru bizumiru, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd. (2010) 106–112.
- [26] H. Mori, H. Mio, J. Kano, F. Saito, Ball mill simulation in wet grinding using a tumbling mill and its correlation to grinding rate, *Powder Technol.* 143–144 (2004) 230–239.
- [27] S. Fujita, H. Sato, S. Motozuka, Deformation type during the ball milling process: A comparative study of the microstructures formed by ball milling, uniaxial compression, and rolling, *Powder Technol.* 426 (2023) 118598.
- [28] T. Kozawa, K. Fukuyama, K. Kushimoto, S. Ishihara, J. Kano, A. Kondo, M. Naito, Effect of ball collision direction on a wet mechanochemical reaction, *Scientific reports* 11 (2021) Article number 210.