

粉 碎

The Grinding

— Its introduction and Topics —



東京大学生産技術研究所助教授
工学博士
山 本 英 夫
Dr. Hideo Yamamoto



抄録：化工機事業部 製品開発課
谷 口 十 一
Toichi Taniguchi

This is the abridgement of the lecture given by Dr. H. YAMAMOTO. General ideas and principles on size reduction are introduced, then the comparison of grindability between wet and dry grinding is discussed.

Size reduction has some limiting size which is decided according to grinding methods, crushing and grinding equipments and properties of solids. Some procedures to overcome this limiting size are described.

And mechano-chemical effect is explained quoting the experimental data on the crystal structure change of calcium carbonate.

1. 粉碎の目的と粉碎機構

粉碎とは、固体に外力を加え破壊して細かくし、粒径を減少させ、表面積を増大させる機械的単位操作をいいます。粉碎の目的は、大きく分けると粒度分布の調整、表面積の増加、成分の分離の三つに分かれます。まず粉碎されたもの、これを砕成物と呼びますが、この砕成物に一定の粒度分布を持たせ、粒度を調整することにより、流動特性を改善し、粉体の取り扱いをきわめて容易にしたり、より微細な状態で粉体を混合することにより、粉体の混合度を精密化したりします。

次に、反応や物質移動に関与する固体粒子の表面積が増加するため、溶解性や分散性が向上し、反応速度を増加することができます。またこれは焼結作用にも良い結果をもたらします。

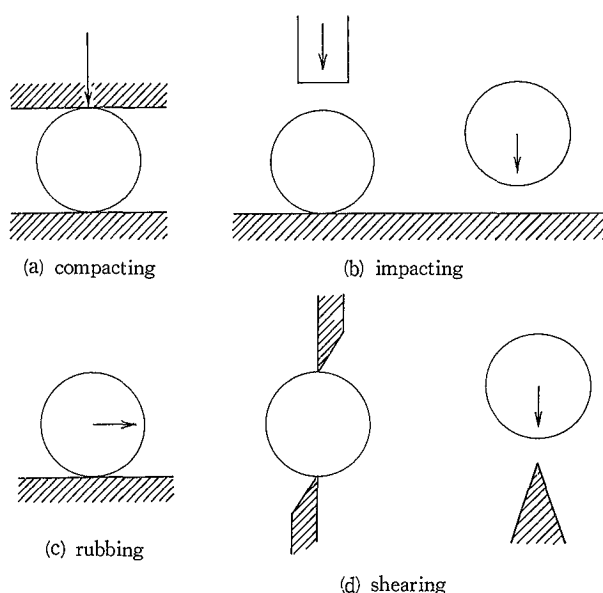
また、鉱物中の有用成分の分離回収にも利用されます。鉱石中には、多くの成分が入っていますが、ミクロに見ると、ある部分はAの含有が多い、ある部分はBの含有率が高いということがあります。有用成分が偏析しているような細かさまで粉碎して、この成分を分離、回収します。

この他にも近年注目されているものに、メカニカルな操作でケミカル反応が起きるメカノケミカル反応があります。これは、ただ単に粒子を細かくするだけでなく、細かくしていく過程で表面積が増加していく、あるいは粉碎エネルギーがどんどん加えられ粒子の表面にエネルギーが蓄積されてくると、通常の条件では起こり得ないような反応が粉碎をしていく途中で起きることがあります。これについては、後ほど少し詳しくお話ししたいと思います。

粉碎が行われるメカニズムには、第1図に示すような四つの作用が考えられています。一つは圧縮です。粒子が力

をかけられ、押しつぶされることをいいます。もう一つは衝撃です。ボールミルでいえば粒子にボールがぶつかってきて粉碎する。ジェットミルでいえば、粒子がある速度をもって壁や物にぶつかると、粒子は慣性力を持っているから、その力が効いて、ぶつかった途端に衝撃力で粒子が碎かれることとなります。

さらに微粉碎に非常に有効な粉碎作用として摩擦があります。粒子が壁や物体の表面をすべると摩擦力が働きます。この摩擦力により、粒子が摩耗して粒子表面がポロポ



第1図 粉碎の機構
Fig. 1 Grinding mechanism

口とれていきます。

四つめには微粉砕にはあまり関係がないかも知れませんが、粒子をエッジのようなもので両端から押すときに生じる剪断力による粉砕があります。

このような粉砕の機構を考えると、微粉砕には衝撃力とか摩擦力の働くような装置が良いわけですが、なかなか簡単にはいきません。

2. 湿式粉砕と乾式粉砕

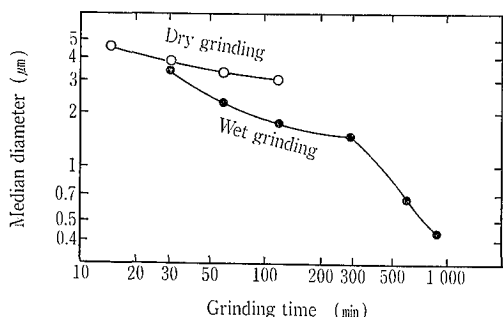
粉砕の形式は二とおりに分かれます。媒質が溶液である湿式粉砕と、媒質が気体である乾式粉砕です。いままでの微粉砕機は、御社のコボールミルを含め、湿式が中心です。一つの例としてボールミルで炭酸カルシウムを粉砕した場合を第2図に示しますが、乾式で100分間粉砕を続けても $3\mu\text{m}$ 程度までしか粉砕が進まない、これが湿式になると100分で $2\mu\text{m}$ 、1000分では $0.4\mu\text{m}$ とサブミクロンまで粉砕できています¹⁾。一般にサブミクロンまで粉砕できるのは湿式粉砕といわれています。

ところが湿式粉砕にもデメリットがあり、湿式だと粉砕したあとと固液分離しなければなりません。そのため後処理の工程が必要になります。固液分離してから乾燥すると、いったん細かくなった粒子はさらさらにならず、だんご状に凝集した状態で固まってしまう場合が多くなります。これをまた解砕しなくてはならないというような面倒な操作が必要になります。

また粒子を溶液中にサスペンドさせて粉砕機にかけるわけですから、溶液に解けてしまうような原料は粉砕できず、そうすると、溶媒をいろいろ探さなくてはならなくなります。

これに対して、乾式粉砕のデメリットは、湿式粉砕に比べると粉砕限界が粗い方にあるということです。乾式粉砕では“3ミクロンの壁”とよく言われるように、 $3\mu\text{m}$ 以下に粉砕するのは難しく、現在いろいろ工夫を凝らし、やっと $1\mu\text{m}$ 程度には粉砕できるようになっているようです。

なぜ微粉砕が乾式では難しいかというと、細かくなった粒子が、気流に乗って粉砕メディアの間をすり抜けてしまい、衝突効率が低下するパス現象が生じること、もう一つは、粒子が砕けると新しくできた表面の活性が高く、付着力が大きくなることです。粉砕メディアや粉砕室の壁面が粉砕された微粉でコーティングされると、粒子がメディアや壁にぶつかっても、クッション効果のため衝撃力が



第2図 ポールミルによる湿式粉砕と乾式粉砕
Fig. 2 Comparison of grindability between wet and dry grinding

吸収され、粉砕エネルギーが有効に粒子に伝達されなくなり、粉砕効率が悪くなります。

さらに乾式粉砕の場合、操作が手軽なことから連続粉砕が多く、一般的に粒子が粉砕機の中に滞留する時間が短いので粉砕チャンスが非常に短くなり、なかなか $3\mu\text{m}$ をきれないとも考えられます。

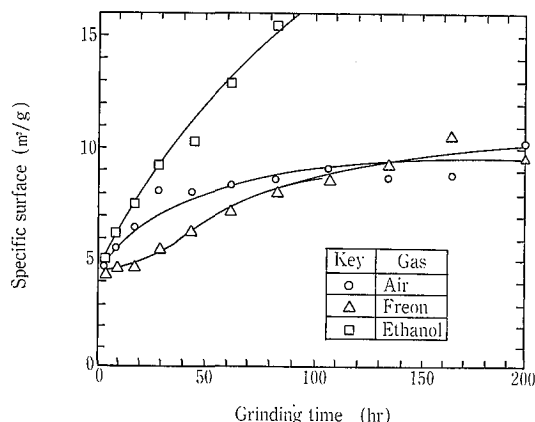
しかし、乾式粉砕のメリットとしては、操作が手軽なほか、湿式粉砕に比べて後処理が要らないことなどから、連続プロセスの中に入れて使える点があげられます。

ここで少しデータを紹介します。第2図のボールミルの例で乾式粉砕は $3\mu\text{m}$ 程度にしか粉砕されていませんが、このあたりで長時間粉砕しても、逆に粒径が大きくなる現象、すなわち逆粉砕が生じるだけで粉砕は進みません。湿式粉砕で水の中で碎料を粉砕すると、時間につれてどんどん粒子の大きさが小さくなる。非効率的ではあっても、ともかく $0.4\mu\text{m}$ 程度に粉砕できています。

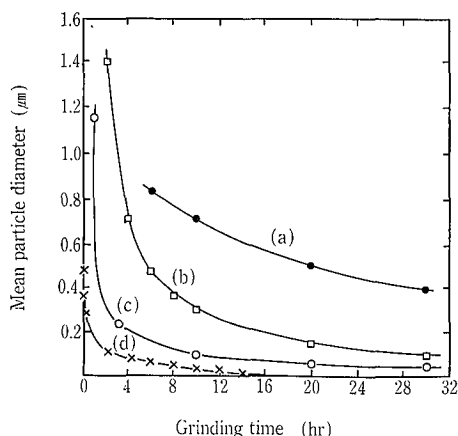
第3図の例は窒化珪素を、振動ミルで媒質を変えて粉砕したものです²⁾。エタノール液中では粉砕時間を長く取ればどこまでも粉砕できそうなデータになっています。ところが乾式粉砕として、空気中でやると、あるところまでは細かくなりますが、それ以上は頭打ちとなって、ほとんど表面積が増えない。おなじ乾式粉砕の場合でも空気ではなくガスをフロンに変えると少し様相が変わる。しかし、いづれにしても、 $3\mu\text{m}$ あたりが限界という感じがします。

つぎに湿式粉砕機の主なものについて粉砕速度の比較を第4図に示します³⁾。ボールミル、振動ミルは説明を省略するとして、プラネタリーミルというのは、遊星ミルとも呼ばれ、複数の円筒状ポットを自転させながら、そのポット全体をまた大きく回転させ、大きな遠心力と複雑な運動を粉砕メディアに与えている粉砕機で、最近注目を集めている機種です。

アトリションミルは媒体攪拌ミルの一種で、ミルの中に入れた粉砕メディアを攪拌翼で強制的に攪拌するものです。媒体攪拌ミルには、こちらのコボールミルのように、二重円筒間のギャップにメディアと碎料を入れて、どちらかの円筒を廻すことにより、メディアに複雑な運動を与えているアニューラータイプのものもあります。



第3図 振動ボールミルによる液中・気中粉砕結果の一例
Fig. 3 Grinding result of SiN by vibratory ball-mill



第4図 各種湿式粉砕機の粉砕速度
Fig. 4 Comparison of various wet grinding mills
 (a) Ball mill (b) Vibratory mill
 (c) Planetary ball mill (d) Attrition mill

(a)のボールミルによる粉砕は、図のような程度でしか進行しません。これに振動をプラスした振動ミル(b)では、かなり急速に粉砕が進行します。さらに(c)や(d)になると、メディアの動きがより複雑になり、極めて短時間に粉砕が進みます。これらの結果から粉砕速度を上げるためには、メディアに複雑な運動を与え、圧縮、剪断、衝撃、摩擦などの力が有効に働くようにすることが必要です。

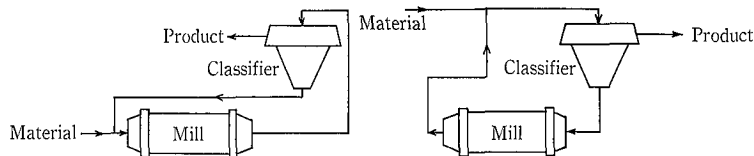
3. 粉砕限界の克服

湿式粉砕にしる乾式粉砕にしる、粉砕には限界があります。この粉砕限界の原因を考えると、一つは粉砕機側に原因があり、もう一つは粒子の側にあると思います。

粉砕機側に存在する原因として、力の伝達過程に起因する二つの点があげられます。まず粒子が粉砕エネルギーを受ける確率が低下してくることで、粉砕が進行すればするほど粒子が微細化され、粒子の数が増えていきます。そうすると一個一個の粒子が粉砕エネルギーを受ける確率は低下してきます。やむを得ないことですが、粉砕の進行とともに粒子がたくさん生成されてくるために、粉砕限界ができてしまうことになります。また粒子が細くなると、流体に乗ってメディアの間をすり抜けて逃げてしまう現象が生じます。

つぎに有効な粉砕エネルギーが、確実に粒子に伝達されなくなることがあげられます。粉砕室の壁やメディアの表面に微粉が付着すると、その付着層はふわふわしたものとなり、その間にキャッチされた粒子に対して衝撃力を期待できなくなります。粒子が細くなればなるほど付着しやすくなるので、あるところまで粉砕されると、このクッション現象が起きて粉砕エネルギーが粒子に伝達されにくくなります。

粒子の側に起因する原因としては、結晶の構造が問題になってきます。一般に粒子は多結晶構造であり、これに衝撃力なり圧縮力なりがかかると、多結晶構造の部分にクラックが入って細くなります。結晶粒の大きさのレベルにまでなると、粒子が単結晶構造になってきますから、粒子強度が強くなり、同じエネルギーを加えても粉砕できなくなります。すなわち、粉砕に必要なエネルギーが大きくな



第5図 閉回路粉砕
Fig. 5 Closed-circuit continuous grinding system

るわけです。

また粒子が細くなると、新しい表面が現れてきて表面エネルギーが増加し、凝集現象が加速されます。これは粉砕速度を低下させます。また、エネルギーが粒子表面に蓄積され、粒子表面の結晶構造が少しずつ乱れて、メカノケミカル的な現象も生じます。このメカノケミカル現象と同時進行する形で、一度粉砕された粒子同士がまたくっついて大きな粒子になる逆粉砕現象がおきてしまいます。

このような要因を取り除き、粉砕限界を克服する方法として、いろいろある中の一つに、連続閉回路粉砕があります。粉砕限界の原因に被粉砕粒子数の増大による粉砕エネルギーを受ける確率の低下がありましたが、粉砕が進行して目的とする大きさになった粒子だけを回収することによって、この確率の低下を防ぐ方法です。

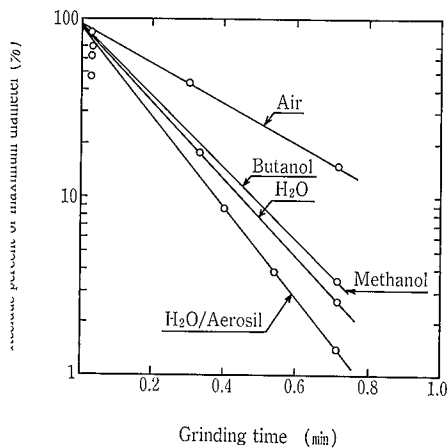
連続閉回路粉砕は、連続プロセスの中に分級機を入れ、連続粉砕機の碎成物を分級機にかけて、粗粉はもとに戻し、再び粉砕機に供給します。そして微粉を製品として回収し、取り出した分だけあらたに碎料を粉砕機に供給していくシステムです。第5図に示したように粉砕機に対して分級機を入れる位置関係によって、粉砕機前置型と分級機前置型があります⁴⁾。

つぎに粉砕媒体の改善が考えられます。メディアの大きさや材質を変えたり、メディアの運動を複雑にしていけば、粉砕エネルギーを受ける確率は増加しますし、粉砕エネルギーも大きくなるため、粒子の構造的なものからくる粉砕限界もある程度は克服できるようになります。遊星ミルのように複雑な運動をさせたり、媒体攪拌ミルのように強力なシェアを与える方法です。

昨年中国を訪問した時驚いたことに、このようなことを考えた結果だと思いましたが、今でも十分複雑な運動をしている遊星ミルを、さらに振動台の上に乗せ振動させていました。やることのスケールの大きさにびっくりしました。原理的には粉砕媒体の運動を複雑化しているのですから、いいのじゃないかと思いましたが、彼らまだデータは見せてくれませんでした。

またミル内の粒子の滞留時間を増加させる方法があります。回分式の場合には当たり前の語ですが、連続式の場合にも滞留時間を調整してやれば、粉砕限界を下げることができます。

さらに湿式粉砕の場合には、媒質の選択、水を使うのかエタノールにするのか、あるいはアセトンにするのかなどで非常に効くことがあります。液中でも付着とか凝集が起こるので、その防止にもなりますし、またある種の組み合わせでは粒子強度が弱くなる現象が起こります。



第6図 瀝青炭の乾式粉碎および各種媒液中での液中粉碎
Fig. 6 Grindability as a function of medium

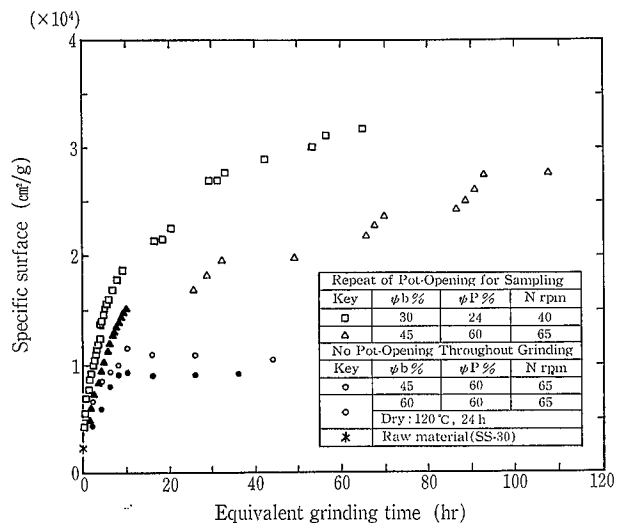
乾式粉碎では粉碎助剤の添加が効果的です。助剤が入ることにより付着力が小さくなり、クッシュニング現象が起きにくくなる、あるいは、粒子表面に粉碎助剤が吸着して粒子強度を劣化させるという現象も起きます。逆粉碎現象なども粉碎助剤で低下させることができます。

第6図は瀝青炭を媒質を変えてボールミルで粉碎した例です⁵⁾。いずれも時間の経過とともに粒子は小さくなっていきますが、空気中すなわち乾式よりもブタノール液中や水中の方が効率が良い。さらに水にエアロゾルを混ぜたものを溶媒として用いると、より粉碎されやすくなる。粉碎に使う溶媒を変えることによって粉碎効率が変わってくる例です。

さらに面白いデータが第7図です⁶⁾。ボールミルを使って石灰石を粉碎した実験で見つかった現象です。○や●印のデータは、メディアや砕料の充填率など細かな点では違いますが、いずれも砕料をミルに入れ運転を開始してからサンプリング時間までずっと運転を連続したもの、したがって一つ一つのデータはそれぞれ独立した実験のもので、一回ポットの蓋を開けたらそれで粉碎は終了という実験で得られたデータです。これだと十時間ぐらいまでは粉碎が進みますが、そのあたりで粉碎限界にきてしまい粉碎が進まなくなっています。

ところが□や▲のデータは傾向が違っています。これらも一台のミルで取ったデータで、砕料を入れて、ある時間経過したらポットの蓋を開けサンプリングし、また蓋を閉めて次のサンプリング時間まで粉碎を続ける、そしてサンプリングしてまた粉碎を続ける。夕方データを取った後は一晩中運転を続け翌朝データを取り、また同じ手順を繰り返す。そのような方法で取ったデータです。このデータを見ると、ある程度の粒度までくると粉碎限界に達したように見えるものが、蓋を開けて粉碎を再開するにつれまた粉碎が進む。このデータからはまだまだ粉碎が進みそうに思えます。

粉碎の途中で蓋を開けるか開けないかの違いだけでデータがこれだけ異なっています。これを実験した人は仮にポットオープニング効果と呼んでいます。原因は今検討してるところだそうです。乾式粉碎では砕料のまわりのガス



第7図 ポット・オープニング効果
Fig. 7 Pot-Opening effect on grinding

雰囲気は粉碎に効いてきます。初めのデータは、粉碎途中で一度も蓋を開けないため、粉碎されて粒子表面が新しくなり、そこにポット中のガスに含まれる水分が吸着されるとしても、ポットの中の水分量には限りがあるので、あるところまでしか吸着されない。これに対しあとのデータはサンプリング毎に蓋を開閉しているため、蓋を開けることによって外の空気と接触し水分が追加されている。今のところ湿度による影響ではないかと考えられているようですが、このように雰囲気によって砕料表面の活性状態が変わってきて、粉碎が限界に達したり、進行したりします。いろいろ話しましたが、粉碎機側の問題と粉碎操作側の問題を検討することで粉碎限界を克服できるのではないかと思います。

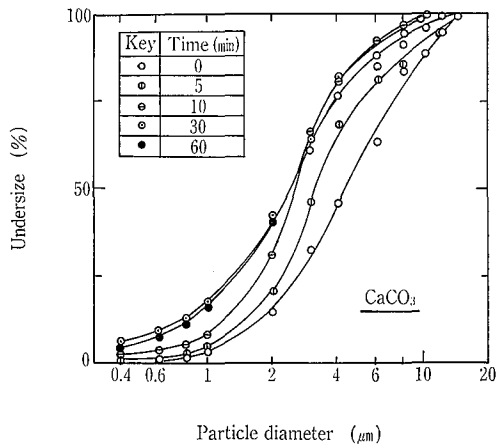
4. 超微粉体の製法

いままで粉碎限界の話をしてきたわけですが、現在ではサブミクロン以下の粒子が求められてきています。超微粉の製造方法の一つとしては同体摩擦法があります。同じ粉碎物の面をお互いに摩擦しあって、その表面からポロポロ小さな粒子を作り出していく方法です。この方法では平均で0.2~0.3 μmの大きさの粒子が生成されます。生成速度は摩擦圧力に対応して決まってくる。生成量も摩擦する速度や粒子の表面粗さによって影響されます。

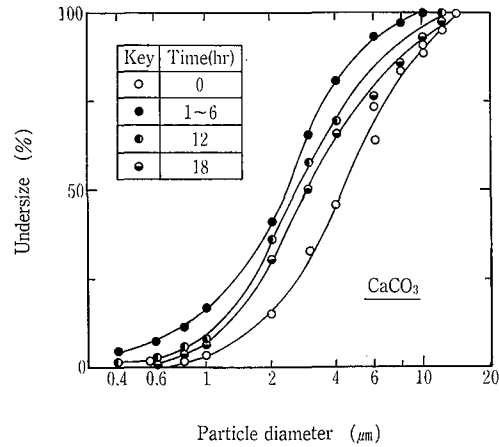
また混合粒砕という方法もあります。粉碎性の良い試料と粉碎されにくい試料を混ぜてミルと一緒に粉碎する。そうすると相乗的な効果が出て、粉碎性の悪いものは全然粉碎されず、粉碎性の良い方は非常に細かく粉碎される。このような現象があります。

混合粉碎に対するもう一つの考え方は、例えば最終的に二種類のものを混合するのなら、別々に粉碎するのではなく、初めから一緒に混ぜて粉碎すると、最終的に混合もうまくいくのではないかと思います。

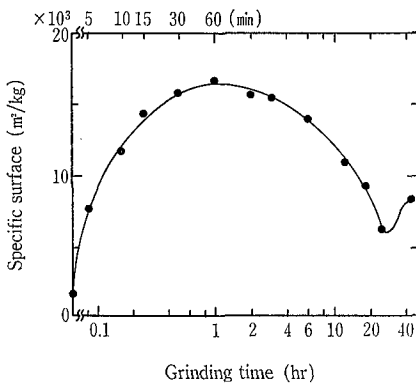
しかしこれらより、もっと面白いアイデアとして、ケミカル粉碎があります。詳細については別の機会に譲りたいと思いますが、化学反応を起こさせながら粉碎するメカノケミカル反応と似たようなものですが、その一例を挙げる



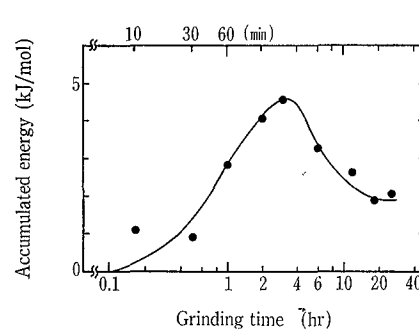
第8図 粒度分布の経時変化(0~1時間粉碎)
Fig. 8 Particle size cumulative distribution for grinding time



第9図 粒度分布の経時変化(1~18時間粉碎)
Fig. 9 Particle size cumulative distribution for grinding time



第10図
比表面積の経時変化(BET法)
Fig. 10
Change of specific surface as a function of grinding time



第11図
蓄積エネルギーの経時変化
Fig. 11
Change of accumulated energy

と次のようになります。

アイデアの出発点は強化ガラスの原理です。強化ガラスを作るのにソーダガラスを用いるのですが、ソーダガラスは成分的にみるとシリカの間にナトリウムが入り込んでいます。このNaイオンとKイオンを置き換えてやると強化ガラスになります。NaイオンのところにKイオンが入ると、NaイオンよりKイオンの方がイオン半径が大きいです。ところが既にできていた領域はNaの大きさの領域だった。そこで化学的には置換反応が起きて、KイオンがNaイオンの入っていた狭い領域へ無理やり入り込むことになります。そしてこの部分に圧縮応力がかかります。シリカの壁は圧縮応力がかかると強度が増します。こういうふうにKで置換したガラスの強度はあがります。そうすると逆はどうなのかということになります。例えばKイオンの代わりにNaイオンよりイオン半径が小さいLiイオンで置換することが考えられます。そうするとシリカの壁に引張応力がかかりガラスの強度が落ちます。今後の新しい粉碎法としてケミカル粉碎が脚光を浴びるのではないかと思います。

5. メカノケミカル効果

粉碎限界に達してもなおも粉碎を続けると、加えられた粉碎エネルギーが粒子表面に蓄積されてきて、固体表面の結晶構造が変化してくる現象をメカノケミカル効果と呼んでいます。いろいろな粒子の特性が変わってきて、粒子に

新しい機能を持たせることが可能になってきます。色が変わったり、電磁気学的にも特性が変わります。また固体表面が活性化するので、焼結温度が低下したり、溶液にとける溶解度が増大します。触媒的に考えると触媒の活性が増大したり、また反応性も良くなります。現在このあたりのことがいろいろ研究されています。私共でとったデータをお見せしてこの話をしたいと思えます⁷⁾。

乾式の媒体攪拌ミルを使って平均粒径5μm程度の重質炭酸カルシウムを粉碎しました。炭酸カルシウムの結晶形にはカルサイト、アラゴナイト、バテライトの三種類があります。天然に産するものの大部分がカルサイトの結晶形であり、しかも常温常圧ではカルサイトは安定でアラゴナイトは準安定相なので、常温常圧下ではカルサイトからアラゴナイトへの相転移は起きず、常温下で転移させるためには4500 bar以上の圧力が必要になります。しかし、カルサイトを長時間粉碎することによってアラゴナイトへの相転移が起きました。

第8、9図を見ますと、30分ぐらいまでは粉碎が進行していますが、1時間を過ぎるとほとんど進行しなくなり、6時間以上の長時間粉碎では逆に粒度分布が大きいほうに変化し始め、逆粉碎が起きています。粒度分布の変化では見にくいので、BET法による比表面積の変化で見たのが第10図です。粉碎時間が30分を過ぎるあたりから比表面積の増加は頭打ちとなり、3時間程度までほとんど変化が無く、その後比表面積は急激に減少しています。20時間後では比表面積は粉碎前とほとんど同じくらいにまでなってい

ます。

このようなことがなぜ起きるのかといろいろ考えて、粒子にたまっているエネルギー、蓄積エネルギーを測ってみました。これは溶解発熱量を測定することで測ることができます(第11図)。粉碎が進行している30分程度まではあまりエネルギーの蓄積はみられませんが、粉碎が頭打ちになる30分以後あたりから急激に増大し、3時間付近では急に減少しています。蓄積エネルギーの増加とか減少はどうかを意味するのですが、この増加傾向、減少傾向と相まって結晶構造が変わっています。

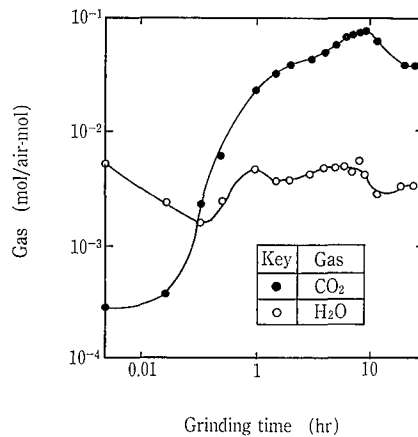
X線回折によって粉碎された粒子の結晶組成を分析したのが第12図ですが、10分から15分程度まではカルサイトの結晶形のみで結晶構造にも歪みはありません。ところが粉碎が頭打ちになり始める30分過ぎから、カルサイトの割合が減少し、X-ray アモルファスと呼ばれる不整構造が徐々に増加してきます。これは加えられた粉碎エネルギーが粒子を更に微細化するために作用するのではなく、粒子表面近くの塑性変形、すなわち格子歪みとして粒子内に蓄積されていくものと考えられます。

粉碎時間が3時間を過ぎるあたりから X-ray アモルファスは急激に減少し、同時にアラゴナイトの存在が観測されます。その割合は粉碎時間とともに増え、カルサイトは急減してきます。すなわち、アモルファスができてさらに粉碎エネルギーが蓄積されてくると、このアモルファスがアラゴナイトの結晶構造に変わって、アラゴナイトが増え、カルサイトが減っています。

さらに粉碎を続けるとアラゴナイトへの転移量は12時間程度で最大となり、その後減少傾向となります。同時にカルサイトは若干増加し、X-ray アモルファスも再び増加し始めています。これは相転移によって生成したアラゴナイトが、その後加えられる粉碎エネルギーによって格子歪みを起こしその一部が再びカルサイトに逆転移していると推測しています。

つまり、あるところまでエネルギーが蓄積されるとカルサイトからアラゴナイトへの転移が起き、転移が起きれば蓄積されたエネルギーは転移エネルギーに変わっているので、蓄積エネルギーは減少してきます。粉碎はされないが粉碎エネルギーが粒子の表面に蓄積されて、表面構造がメカノケミカル的に変わってきます。さらにある量以上のエネルギーがたまると結晶構造が変わってしまいます。

これが逆粉碎と対応しているのではないかと考えられます。第10図で逆粉碎が起きてきている領域と、第12図で結晶がアラゴナイトに転移する領域がほぼ同じです。そこで逆粉碎は、メカノケミカル的な現象に対応しているのではないかと考えています。すなわち、転移の際の結晶の再配列にともない粒子同士が接点で再結合し、より大きな粒子になると考えています。



第12図
粉碎機ミル内のガス組成の経時変化
Fig. 12
Change of gas composition in mill

また同時にミル内の気相中の炭酸ガス量の経時変化を測ると、粉碎が限界に達したあたりから炭酸ガス量がどんどん増えていき、相転移の始まる頃からはほぼ平衡値となっていました。これは粒子表面に粉碎エネルギーが蓄積されていくにつれ、炭酸カルシウムの分解・生成反応がおこって、相転移に何らかの関係をしていると思われます。いづれにしても、通常では起きないような表面の活性化、あるいは付加価値を粒子に付ける面で寄与できる操作がメカノケミカル的な操作ということになります。

むすび

粉体は、そのまわりの雰囲気によって性質が変わってきます。その粉の生まれつきかどうか、履歴によって、また置かれた雰囲気、現在置かれようとしている雰囲気というふうなもので粉の状態、性質が変わります。良い粉体処理機械を開発しても、その機械の性能を十二分に引き出そうとすると粉の性状をしっかりとつかんだ上で、その性質に対応するような処理をしなければ、どんな機械であってもその性能を十分発揮することはできないのではないかと感じています。私としては粉体工学のこれからの課題として、粒子に対するケミカルなアプローチが重要だと考えています。

【参考文献】

- 1) 小野憲次：化学装置, Vol. 28, No. 3 (1986), p. 51
- 2) 鈴木和夫, 桑原好孝, 水野正雄：粉体工学会誌, Vol. 20, No. 2 (1983), p. 26
- 3) 化学工学協会編：化学工学の進歩19粉粒体工学, p. 62, 槇書店 (1985)
- 4) 八嶋三郎編：粉碎と粉体物性, p. 158, 培風館 (1986)
- 5) 化学工学協会編：化学工学の進歩19粉粒体工学, p. 66, 槇書店 (1985)
- 6) 菅沼彰, 中村重行, 浜田俊孝：粉碎, No. 32 (1988), p. 12
- 7) 山本英夫, 菅澤正己, 菅沼彰：生産研究, Vol. 40, No. 4 (1988), p. 188

注：引用図の表記法については本技報にあわせ変更してあります。