乾式ビーズミルの開発とそれによるタルクの粉砕

清水 智弥1*, 石川 剛1, 齋藤 文良2

Development of Dry Beads Mill and Grinding of Talc with It

Tomoya Shimizu1*, Tsuyoshi Ishikawa1 and Fumio Saito2

Received 7 July 2023; Accepted 28 September 2023

Using a horizontal batch dry bead mill newly developed by our company, talc raw material was ground in air, and its grinding performance and mechanochemical effect on the sample were evaluated from various perspectives. First, the average diameter of the ground product as a grinding performance decreases with the increase in grinding time or power source unit, reaching the submicron size. In addition, when mill operation is continued, talc changes fine particle aggregation and crystal structure change due to mechanochemical effects, and the phenomenon of detachment of the (OH) group around Mg in the crystals becomes remarkable. The flowability of the ground product is inhibited by the withdrawal of (OH) from the talc crystal, but this flowability is restored when it is dried. When the power source unit in the grinding approaches 3 kWh/kg, it asymptotes to the maximum value of 9% in the weight reduction percentage.

Keywords: Dry bead mill, Talc, Submicron size, Flowability index, Mechanochemistry.

1. はじめに

弊社はビーズミルを中心とする湿式粉砕機メーカーで あるが、近年、乾式ミルの開発にも取り組んでいる。こ れまでのビーズミルは、湿式処理が主であり、大型ミル では塗料や顔料あるいは電池材料を対象としたサブミク ロンないしはナノ粒子域の産物製造を可能にしてきた。 一方、乾式粉砕ではミル内で産物の付着凝集が顕著に起 こるため、良好に分散した微粒子粉体を得ることは難し い。その一方で、乾式法の特徴として、メカノケミカル 効果を誘起し、原料が微細化されて凝集し、結晶構造が 変化して産物の粉体特性が変化することなどが期待でき る。その意味で乾式ビーズミルに関心が寄せられている が、同ミルによる粉体の粉砕性能やメカノケミカル効果 など新たな特性発現についてのデータが不足している。

そこで本研究では,乾式ビーズミルを開発し,その性 能の評価確認のためにタルクを出発原料として選定して 各種条件下で粉砕試験を実施し,産物について種々評価 した。その評価の一つとして,まず,粉砕産物の各種条

(〒 981-3203 宮城県仙台市泉区高森 6-37-13) Emeritus professor, Tohoku University

(6-37-13 Takamori, Izumi-ku, Sendai, Miyagi 981-3203, Japan) * Corresponding Author t-shimizu@ashizawa.com 件下での粒子径 d50 を求め, 粉砕機としての性能評価を 行った。その結果, 同ミルはサブミクロンサイズの微粉 を得る性能を持つことが判明した。次に, 粉砕産物の熱 分析結果よりタルクの構造変化(メカノケミカル効果) に伴う熱重量変化を求め, ミル操作条件との関連性を評 価したところ, タルク結晶構造中の(OH)基が離脱して 重量減少が起こり,離脱した(OH)基が水へと変換して 産物の流動性を低下させることが判明した[1-5]。よっ て,開発したミルはサブミクロンサイズの粉体を製造可 能にする微粉砕機としての性能のほかに, メカノケミカ ル効果を発揮する粉砕機としての性能を持つことが判明 したので, それら概要を以下に報告する。

試料と乾式ビーズミル(開発したラボ機)の概要 およびミル処理条件

2.1 粉砕試料

粉砕試料はタルク(Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)(関東化学製, 40000-02(分子量=378 g/mol))であり、その粒子径 d50 は11 µmである。タルクの結晶構造は Fig. 1 に示すとお りであり、Mg-O(OH)の八面体のシートが Si-Oの四面 体を基本とする2枚のシートでサンドイッチされた基本 ユニットがファンデルワールス力で次の基本ユニットと 互層状に積み重なった鉱物である。この鉱物の粉砕では、 Mg-O(OH)八面体構造から(OH)基が離脱して無定形 化することが知られている[1-5]。離脱した(OH)基は 粉砕時間や粉砕動力により変化することが予想されるし、 その結果、水が生成してタルク粉砕産物表面に浸み込み、

 ¹アシザワ・ファインテック株式会社 微粒子技術研究所 (〒 323-0811 栃木県小山市犬塚 2-6-10) Institute of Fine Particle Technology, Ashizawa Finetech Ltd. (2-6-10 Inuzuka, Oyama, Tochigi 323-0811, Japan)
 2 東北大学名誉教授



Fig. 1 Crystal structure of talc

その流動性を阻害するとともに, 産物の d50 が粉砕条件 (粉砕時間 t, 動力源単位 P, ミルの粉砕容器の有効体積 Vに対するビーズ充填率 J_b, ミルの粉砕容器の有効体積 Vに対する試料充填率 J_b) によっても変化することが予 想される。

2.2 回分式乾式ビーズミルの構造と特徴および運転 条件

開発した乾式ビーズミル (MC型) は. 原料とビーズ をミル粉砕容器に充填して一定時間粉砕し、その後産物 を回収するという回分式ミルである。このミルの粉砕容 器部分の概略を Fig. 2 に示す。図において、ミル容器(粉 砕室)の長さLに対して直径Dの比(L/D)が1/2程度 になっており, 容器内にはお椀型のロータが電動モーター によって一定速度で回転(最大回転速度:*N* = 560 rpm) できるようになっている。また、ロータの円周方向側面 と底面には複数の穴が設けられており、小径ビーズとタ ルク試料はロータの回転によって遠心力でロータ側壁の 穴を通過して粉砕室側面へ押しやられ、粉砕容器壁面に 達し、そこで図の粉砕容器側面から左右方向へ強制的に 分かれて移動し、一部は、ロータの底部の穴を通過して ロータ内へ戻り、また、もう一部は、粉砕室側面から、 図の左向きに移動してロータ内へ戻り, ロータ底部から 戻った試料とビーズ群と合流して流動する循環運動を呈 する。この試料とビーズの循環運動過程で、試料はビー ズの圧縮、衝撃、せん断作用で破壊され微粒子化しなが ら粒子表面は機械的活性になり、結晶構造が変化するい わゆるメカノケミカル効果を発現するものと考えられる。 したがって、この乾式ビーズミルは微粉砕とメカノケミ



Fig. 2 Schematic structure of the grinding chamber in the dry system bead mill developed

カル効果の両方の性能を発揮する可能性を持つ粉砕機と して開発されたものであり、その性能評価のための試料 としてタルクを選択した。

タルクを出発原料にした乾式ビーズミルの運転条件を 以下に示す。すなわち、ミルに充填した粉砕媒体のビー ズは部分安定化ジルコニア(PSZ)製で、その代表径 d_b は 5 mm である。ミルの粉砕容器の有効体積 V は 3× 10⁻³ m³ であり、このVに対する試料充填率: J_s は 10%と 30%の 2 段階とした。また、V に対するビーズ充填率: J_b は 30%、50%、70%の 3 段階とした。Table 1 には、 J_b 、 J_s 、ミルロータの周速度 v_t を変化させた処理条件を#1~ #8 として示す。

2.3 乾式ビーズミルによるタルク粉砕物の粒子径 d50 の測定

乾式ビーズミルによるタルク原料の粉砕における動力 は電力計を用いて測定し、ミル充填試料重量から*P* [kWh/kg]を算出した。また、原料ならびに乾式粉砕産物 の粒子径分布は、マイクロトラック・ベル(株)製の粒 子径測定装置により評価し、その分布から各条件下での 産物のd50を求めた。なお、乾式粉砕産物の粒子径分布 の測定は、湿式法(レーザー散乱回折法)で行った。こ の測定では、原料中には存在しないサブミクロンの1次 粒子が乾式粉砕によって確実に生成していることを確認 するためである。湿式法での粒子径分布測定過程での微 粒子凝集も多少考えられるが、液相中で一定の分散処理

 Table 1
 Milling condition for talc sample with the dry beads mill

Beads charge ratio, $J_{\rm b}$ [%]		30		50		70	
Feed sample charge ratio, J_s [%]		10	30	10	30	10	30
Tip velocity,	2	#1	#3	#5	#7	#8	-
v _t [m/s]	5	#2	#4	-	-	-	-

を行っているので,その影響はきわめて少ないと考えら れる。

2.4 粉砕産物の熱分析

タルク粉砕産物の熱分析には、(株)島津製作所製「DTG-60H」型の熱重量 – 示差熱分析装置(Thermogravimetry (TG) – 示差熱分析(Differential Thermal Analysis (DTA), 以下, TG-DTA と称する)を用いた。この装置での試料 の加熱速度は 10°C/min 一定とし、室温から 800°C までの 限定した温度域で試料の重量変化(TG),示差熱分析 (DTA)を行った。

2.5 粉砕産物とそれを乾燥した産物の流動性の評価

タルク粉砕産物およびその乾燥品の流動性は、ホソカ ワミクロン(株)製パウダーテスターにより求められる 「圧縮度」、「安息角」、「スパチュラー角」、「凝集度(もし くは均一度)」の各指数(n1, n2, n3, n4)の合計値として 表される「Carrの流動性指数(∑n)」で評価した[6–12]。 ここで、粉体の流動性は Carrの流動性指数のみでは評価 できないという意見もある[9]が、ここでは暫定的にこの 値で評価することとした。なお、粉砕物の乾燥には恒温 槽を用い、温度は 100℃、乾燥時間は 120 min とした。

3. 実験結果と考察

3.1 乾式ビーズミルによるタルク粉砕産物の d50 のミ ル処理時間 tによる変化

Fig. 3 には d50 の t による変化, Fig. 4 には SEM 観察 像を示す。Fig. 3 において, Table 1 に示したどの条件で も, 原料の d50 = 11 µm であったものが t とともに減少 し、粉砕が進行していることがわかる。この間で得られ た d50 は,条件によって異なるが,概して,J,が低いほ ど、また、J、が大なるほど小さくなる傾向にある。また、 v, が速いほど d50 は小さくなる。その条件の中でも#8 で の d50 はもっとも小さく t = 30 min 処理で d50 = 0.51 µm とサブミクロンサイズとなり、これより若干大きいが、 サブミクロンサイズの d50 を示した条件は#4 での t = 60 min と#5 での t = 30 min であった。しかしながら, #2, #5 および#8 の条件では, tの延長とともに d50 は増大す る傾向にある。この t の増大による d50 の増大は、微粒 子凝集の結果であり、いわゆる逆粉砕現象を意味する。 なお、そのほかの処理条件(#1, #3, #4, #7)において もtを延長すると微粒子凝集現象が現れるはずであるが、 本実験ではその現象を見出すまでの長時間粉砕は行わな かった。いずれにおいても、本ミルによるタルクの粉砕 では, 産物の d50 は#4 のように J_b が 30%と低い条件に おいても v,を速くすることでサブミクロンサイズまで粉 砕できるし、また、J_bが 50%以上では短時間処理でもサ ブミクロンサイズまで粉砕可能であることがわかった。

一方, tの更なる延長・増加においては,d50の値は減 少傾向から増大傾向へと変化する。この現象は先に示し たように微粒子凝集の結果であるが,それはタルクが機 械的活性になり,産物の付着・凝集が顕著になったこと によるものであり,メカノケミカル効果の表れでもある。 このタルクの乾式粉砕におけるメカノケミカル効果は,



Fig. 3 Mean particle size (d50) of the talc samples as a function of milling time



Fig. 4 SEM images of the talc samples

結晶構造の変化(無定形化)を誘起し、Fig. 1 に示した タルクの結晶構造中の Mg 周囲の OH 基が離脱すること を示唆する。ところで、Fig. 3 において、微粒子凝集を 示した#2、#5、#8 の 3 条件の中で、もっとも凝集が顕著 なものは#2 の条件であり、d50 が最小となったのは#5 あ るいは#8 の条件であった。#2 の条件は $v_t = 5 \text{ m/s}$ であり、 その値は#5 および#8 の $v_t = 2 \text{ m/s}$ より速い。 v_t が速い条 件より遅い条件の方が、試料の微細化までの時間は長い が、最終的な産物の d50 は小さくなることを示しており、 これは、過去の実験事実[13]とも符合する。Fig. 4 は原料 と粉砕産物の走査電子顕微鏡写真を示したものであり、 タルク原料粉体に対して、各粉砕条件下(#4 で t = 60 min処理、#5 で t = 30 min処理、#8 で t = 30 min処理)にお いて産物が微細化され、それが一部凝集している状況が わかる。

Fig. 5 には d50 と Pの関係を示す。この図は, 先に示 した Fig. 3 の横軸の tを Pへ変換した結果であり, d50 と Pの曲線群が粉砕(d50の減少)領域では集積する傾向 にある。これは, 粉砕過程では d50 は一義的に P に強く 依存することを意味し, d50 は Table 1 に示したミル処理 条件よりも P を知ることによって一義的に決定できると いえる。なお, d50 の最小値は, Fig. 3 の考察で示したよ



Fig. 5 Mean particle size (d50) of the talc sample as a function of power source unit in milling



Fig. 6 TG-DTA patterns of the starting talc sample (T = room temperature to 800°C)

うに, Fig. 5 の結果においても同様であり, Pを基準にした場合も, 粉砕産物の d50 の最小値は, 粉砕時間は長くかかるが. #5 および#8 の方が#2 より小さい。

3.2 タルクの乾式粉砕産物の 800°C までの熱重量 減少

Fig. 6 にはタルク試料の 800℃ 程度までの熱分析結果 を示す。この図の TG パターンは,過去の研究結果[1-5] と同じ傾向を示し,測定範囲内ではタルクは加熱により 脱水し,その重量は減少する。一方,図の DTA パターン では発熱・吸熱反応を表す変化は認められないが,その 理由は,測定温度が 800℃ までと低いからである。以下 には,乾式ビーズミルによるタルク産物のメカノケミカ ル効果としての熱重量変化について考察する。

1) #2 の条件での t あるいは P の効果

Fig. 7 にはタルク原料とそれを乾式ビーズミルでt=10~60 min まで変化させた粉砕産物の TG パターンの変化 を示す。また、試料の熱重量変化の温度範囲を室温から 600°C までとしたが、これも決まった設定温度範囲はな く、ここではあくまでもタルク結晶から粉砕過程での OH 基が離脱するまでの現象把握を重視したためである。な お、粉砕産物の TG 曲線の 600~650°C でやや顕著な重量 減少(TG 変化)が認められるが、これはタルク粒子の 表面から深さ方向の部分に残存する OH 基の消失(脱水) と考えられる。また、加熱温度を 600°C までとした理由 は、本研究の目的の 1 つが乾式粉砕したタルク粒子の表 面近傍の結晶構造にある OH 基を粉砕過程で離脱させる ことで粒子の表面摩擦特性が低減できる可能性を示すこ



Fig. 7 TG patterns of the talc samples milled for different periods operated under #2 condition



Fig. 8 TG patterns of the talc samples milled for 60 min under different conditions from #1 to #8

とであり、そのためにタルク粒子中心部の奥深くまでの OH 基離脱ではなく、タルク粒子表面近傍の OH 基の離 脱を評価するためであるからである。

Fig. 7 より, タルク原料については, 室温を基準にし て加熱温度を上昇させると試料重量は徐々に減少し, 600°C では元の重量の 99.2%になり, その温度範囲にお ける試料重量変化百分率 (Δ W (= (重量減少量/採取した 試料重量)×100))はわずか約 0.8%である。一方, #2 の 条件 (J_b = 30%, J_s = 10%, v_t = 5 m/s)で, t = 10 min では Δ W は 2.7%, t = 15 min では Δ W = 4.3%, t = 30 min では Δ W は 2.7%, t = 60 min では Δ W = 8.0%となった。ちなみ に純粋なタルクの Δ W の重量変化率の最大値 (Δ W_T) は 8.99% 〈= 9%〉であり, この値は, タルク 1 モルの分子 重量 (378 g) に対する (OH) 基の重量 (34 g) から計算 される値である。粉砕の進行に伴うタルクの Δ W の減少 理由は, 粉砕過程でタルク結晶構造中の OH 基が離脱し やすくなるメカノケミカル効果によるからである。

次に, *t* = 60 min 一定にした場合の結果として, **Fig. 8** に示すような TG パターンの変化について考察する。た だし,図に示した TG パターンでは,ミル処理条件は異 なることから,以下のように影響因子ごとに条件を示し て説明する。

2) *t* = 60 min 一定の場合の *v*_t の影響~#1 と#2 の関係

Fig. 8 の#1 と#2 の TG パターンに注目すると, 明らか に#2 の方が ΔW は大であり, v_i が大なるほどタルクに与 える力は大で, メカノケミカル効果がより顕著に現れる。 ちなみに, #1 では $\Delta W = 2.35\%$, #2 では $\Delta W = 8.0\%$ であ り, #2 の方がメカノケミカル効果は大といえる。

3) *t* = 60 min 一定の場合の *J*_s の影響~#2 と#4 の 関係

Fig. 8 の#2 と#4 の TG パターンより, #2 の方が ΔW は 大になっており, J_sは小さいほど, すなわち, ミル内で の試料重量に比較してビーズ重量が多い方が試料をより 細かくでき, メカノケミカル効果は顕著に現れやすい。 この場合の#2 と#4 における ΔW はそれぞれ 8.0%と 3.0% である。

4) *t* = 60 min 一定の場合の *J*_b の影響~#1, #5, #8 の関係

Fig. 8 の#1, #5, #8 の TG パターンに注目すると、 ΔW は、#8 (8.6%) > #5 (5.8%) > #1 (2.4%) となっている。 これより、 J_b が大なるほどタルクには大きな力が負荷さ れ、その結果、タルクの結晶構造が変化しやすく、メカ ノケミカル効果が発現しやすいといえる。

Fig. 7, Fig. 8 より, 原料の加熱過程での重量減少 (ΔW) は広い温度範囲でほぼ一定である。このことから空気中 からの水分吸着量はきわめて少ないといえる。一方、粉 砕産物に対しては温度上昇とともに ΔW は急激に増大し ており、その増大量は粉砕処理条件によって変化してい る。空気中からの水分吸着量は比表面積に比例して多く なるが、その量を考慮してもそれを上回る ΔW はメカノ ケミカル効果としての結晶構造変化による OH 基の量の 増大とみる方が妥当である。タルクの粉砕によるメカノ ケミカル効果の評価として本論文ではタルク構造からの 脱水量(OH 基の離脱量)として評価したが、X 線回折 (XRD) 法によるタルクの結晶構造変化から評価するこ ともできる。この両方の評価結果がよく対応することは 過去の研究から明らかになっている。したがって、粉砕 産物の加熱過程での ΔW の増大は,メカノケミカル効果 によるものである。

Fig.9には ΔW と P の関係を示す。図中の点線は前記 した ΔW_T (= 9%) である。もちろん, タルクは産地によ り不純物組成は異なるので、強熱減量(Ig. loss)のデー タは異なり、ΔW_Tもそれによって変化することはいうま でもない。図より、乾式ビーズミルによるタルクの粉砕 においては、ΔWとPの関係は多少ばらつきがあるが、 一定の相関関係にあることが認められ、ΔW は P = 3 kWh/kg 付近になると ΔW_T (= 9%) に近づく。このこ とは、Pが3kWh/kg程度になるとタルクの結晶構造変化 も限界に近づくものと考えられる。乾式ビーズミルでタ ルクを粉砕した場合、ミル内では多少の温度上昇があり、 離脱した(OH)基の一部は蒸発することが考えられる が、ミル容器が閉鎖系であることから、大部分の離脱し た (OH) 基は容器内に残留して水へと変換し粉砕産物表 面に浸み込むことが想像でき, 粉砕産物の流動性が低下 することが予想される。

3.3 タルクの乾式ビーズミル粉砕産物の流動性指数の 評価

Fig. 10 には 2.5 項に記した流動性指数∑n と P の関係 を示す。図中の直線(点線)は、両者の関係が近似的に 直線と仮定した場合である。図より、タルク原料および



Fig. 9 Relation between power source in milling and weight difference ΔW (ΔW_T is 9%)



Fig. 10 Variation of flowability index of talc powder milled with power source unit in milling



Fig. 11 Correlation of flowability index and dehydration rate for tale samples milled for different conditions

粉砕産物の $\sum n$ は 31~39 の範囲にあり,粉砕物の流動性 は"不良"に相当する[9–12]。ただし,その"不良"の数値を 詳細に観察すると, Pの増加に伴い $\sum n$ は減少する傾向に あり,流動性が阻害されていく傾向を示す。ここで,粉 砕物を乾燥した乾燥品の $\sum n$ を測定したが,その中の代表 として,#2 (P = 2.28 kWh/kg)と#8 (P = 2.96 kWh/kg) の2条件で得られた品の $\sum n \varepsilon$ っで追記した。この結果よ り,乾燥するとその品の流動性が回復することがわかる。 この結果は粉砕物に付着していた水が蒸発した結果と考 えられる。

Fig. 10 を補完する意味で, Fig. 11 には $\sum n \ge \Delta W \ge 0$ 関係を示すが, $\sum n \mathrel{id} \Delta W$ の増大とともに低下し, 両者 の関係を直線近似で表すと図中の直線(点線)となり, ΔW が大なるほど流動性が徐々に低下する傾向を示して いる。この図においても,粉砕条件の#2($\Delta W = 8.0\%$) と#8($\Delta W = 8.6\%$)で得た粉砕産物の乾燥品の $\sum n$ の値を o印で記入したが,乾燥するとその品の流動性は粉砕産 物のそれより改善していることがわかる。

以上の実験結果より,開発した横型回分式乾式ビーズ ミルを用い,タルクを粉砕すると条件にもよるが,サブ ミクロンサイズの微粉を生成できるし,タルクの結晶構 造を変化させるメカノケミカル効果を発揮させることも 可能であることが確認できた。

4. むすび

弊社が開発した横型回分式乾式ビーズミルを用いてタ ルク原料を粉砕し、その粉砕性能とメカノケミカル効果 の発現性能を評価した。その結果、まず、粉砕性能とし ての粉砕産物の粒子径 d50 は粉砕時間あるいは動力源 単位 Pの増大とともに低下し、サブミクロンサイズに達 する。また、ミル運転を継続するとタルクはメカノケミ カル効果により微粒子凝集と結晶構造変化を呈し、Mg 周囲の OH 基が離脱する現象が顕著になる。このタルク 結晶からの (OH)離脱により粉砕産物の流動性が阻害さ れるが、それを乾燥させると流動性は回復する。タルク 粉砕におけるミルの Pが3 kWh/kg に近づくと、タルク の重量減少百分率の最大理想値 ($\Delta W_T = 9\%$)に漸近する など開発ミルの特徴が明らかになった。これより、開発 した乾式ミルは、微粉砕機として、また、メカノケミカ ル効果を発揮するミルとしての活用が期待される。

Nomenclature

D	:	inner diameter of the mill chamber	[m]	n2	: index on compressive degree	[-]
$D_{\rm r}$:	rotor diameter	[m]	n3	: index on spatula angle	[-]
DTA	:	intensity in exo- and endo-thermic reactions	[a.u.]	n4	: index on aggregative degree	[-]
$d_{\rm b}$:	mean beads diameter	[m]	∑n	: flowability index	[-]
d50	:	mean particle size	[m]	Р	: power source unit in milling	[kWh/kg]
L	:	inner length of the mill chamber	[m]	TG	: percentage of thermogravimetry	[%]
$L_{\rm r}$:	rotor length	[m]	t	: milling time	[min]
$J_{\rm s}$:	sample charge	[%]	V	: chamber volume	[L]
$J_{ m b}$:	beads charge	[%]	$v_{\rm t}$: tip velocity of rotor	[m/s]
N	:	rotational speed of rotor	[rpm]	ΔW	: weight difference percentage	[%]
n1	:	index on angle of repose	[-]	$\Delta W_{\rm T}$: the maximum weight difference percentage	[%]

References

- [1] Soc. Clay Japan, Nendo handbook, Gihoudo (1967).
- [2] J. Liao, M. Senna, Thermal behavior of mechanically amorphized talc, Thermochim. Acta 97 (1992) 295–306.
- [3] T. Ishimori, M. Senna, Optimum delamination conditions by wet grinding and the characterization of talc platelets, J. Soc. Powder Technol., Japan 31 (1994) 803–807.
- [4] J. M. Filio, K. Sugiyama, F. Saito, Y. Waseda, A study on talc ground by tumbling and planetary ball mills, Powder Technol. 78 (1994) 121–127.
- [5] K. Hamada, S. Yamamoto, M. Senna, The correlation between size reduction and the mechanical activation of talc by a multi-ring media mill, J. Soc. Powder Technol., Japan 34 (1997) 324–329.
- [6] R. L. Carr, Evaluating flow properties of solids, Chem. Eng. 72 (1965) 69–72.
- [7] R. L. Carr, Evaluating flow properties of solids, Chem. Eng.

72 (1965) 163–168.

- [8] R. L. Carr, Properties of solids, Chem. Eng. 76 (1969) 7-16.
- [9] T. Suzuki, O. Maruko, Investigation on Carr's flowability index, Funsai 18 (1973) 80–86.
- [10] H. Masuda, H. Yoshida, K. Iinoya, Statistical analysis of Carr's flowability index, J. Soc. Powder Technol., Japan 12 (1975) 209–216.
- [11] M. Sugihara, T. Uesugi, About flowability of powder, Japanese J. Hospital Pharmacy 1 (1975) 49–52.
- [12] K. Ogata, A review: Recent progress on evaluation of flowability and flood-ability of powder, KONA 36 (2019) 33–49.
- [13] T. Yokoyama, Y. Taniyama, G. Gimbo, Q.-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.