

乾式ビーズミル粉碎による珪砂表面へのポリマー修飾

田村 崇弘¹, 福岡 春², 木俣 光正^{2*}

Polymer Surface Modification of Silica Sand by Dry Bead Milling

Takahiro Tamura¹, Haru Fukuoka² and Mitsumasa Kimata^{2*}

Received 30 July 2025; Accepted 1 December 2025

As grinding progresses, powders exhibit high surface activity due to the generation of ions and radicals, and interfacial effects become pronounced. Mechanochemical reactions that effectively utilize this surface activity have been applied to the synthesis of functionalized powders. In this study, a mechanochemical polymerization process was carried out continuously modifying the surface of silica particles by grinding silica sand in the presence of methyl methacrylate (MMA) using a dry bead mill. The effects of grinding conditions on the MMA conversion, particle size distribution, specific surface area, and chemical composition were investigated. As a result, the possibility of continuously producing surface-modified particles with polymer coatings accompanied by fine grinding was demonstrated. Furthermore, it was confirmed that optimizing the milling atmosphere and grinding conditions is crucial for improving the efficiency of polymer-modified powder production in this process.

Keywords: Mechanochemical polymerization, Dry bead mill, Surface modification, Methyl methacrylate (MMA).

1. 緒 言

粉体操作は古くから現代に至るまで、さまざまな分野の産業において重要な役割を担ってきた。これまでに、粉碎、分散、分級、混合、造粒、表面改質、輸送などといった各単位操作や複合操作に関する多くの研究と開発が行われている。一方で、近年の産業において微細な粒子の取り扱いが不可欠な要素となり、微細な粒子を対象とした粉体操作に対する関心が高まっている。微細粒子で構成される粉体を生成する代表的な手段のひとつに、粉碎機を用いた粉碎が挙げられる。従来の粉碎機は単なる粉碎や微細化を目的としていたが、近年ではメカノケミカル効果を利用することが盛んになっている[1]。この技術は、機能性材料の設計や開発において非常に重要な役割を果たしており、特に、ビーズミル粉碎による連続処理技術は効率的に微細粒子を生成する手法として注目されている。著者らは、乾式ビーズミルを用いることでより微細な領域への乾式粉碎の可能性について示してい

る[2]。この方法は、溶媒を使用しないため環境に配慮されたプロセスであると同時に、製造コストの削減や後処理の簡便化にも貢献する。一方、バッチ式粉碎は処理ごとに条件のリセットが必要であり、特に大量生産において効率が低下しやすく、処理量が制限されるため、同一品質の粉体を安定して得るのが難しい場合がある。この点、連続式粉碎は常に一定の条件で粉碎を行うことができ、長期間安定して均一で高品質な微細粒子の生成が可能となる。加えて、粉碎工程が連続的に行われるため、スケールアップが容易であり大量生産に適しているなど、特に産業スケールでの応用において、バッチ式粉碎に比べていくつかの顕著な優位性を有している。したがって、乾式粉碎による連続処理技術は粉碎技術において効率性と生産性を大幅に向上させる重要な手法である。

粉碎により得られる粉体は、微細化が進むにつれて高い表面活性を持ち、界面の影響が顕在化するという特徴を有している。このため、微細粒子の表面活性を有効に活用することで、粒子凝集の抑制や粉体の流動性改善による粉碎効率の向上、機能性を付与した粒子および粉体の生成などが期待される。

ところで、当研究室では機械的エネルギーの有効利用と微細粒子の表面改質の見地から、粉碎操作によって生じた粉体表面上のメカノラジカルを利用したビニルモノマーの重合に関する研究を行っている[3–7]。Fig. 1にそのメカニズムの概要を示す。粉碎によって生じたメカノラジカルは、残存する酸素によりラジカル重合を生

¹ アシザワ・ファインテック株式会社
(〒 275-8572 千葉県習志野市茜浜 1-4-2)
Ashizawa Finetech Ltd.
(1-4-2 Akanehama, Narashino, Chiba 275-8572, Japan)

² 山形大学大学院 理工学研究科
(〒 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16)
Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University
(4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan)

* Corresponding Author kimata@yz.yamagata-u.ac.jp

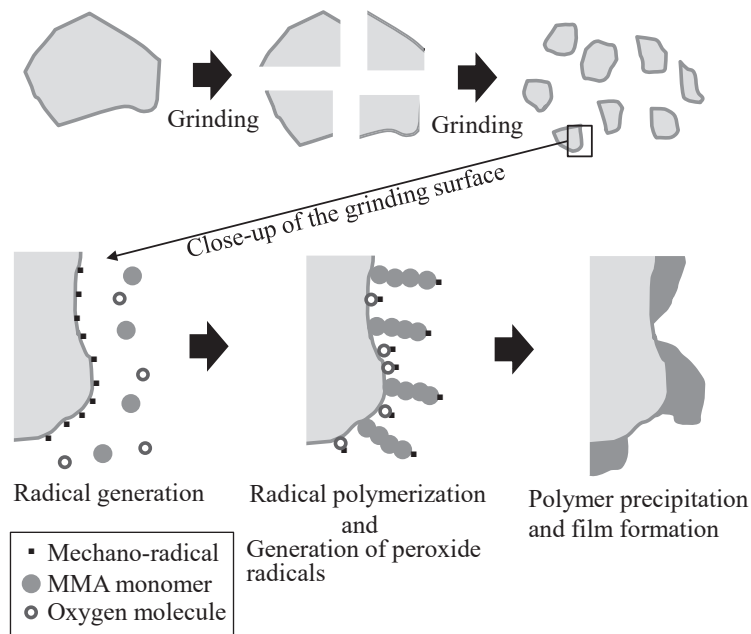


Fig. 1 Schematic diagram of mechanochemical polymerization via grinding

じない過酸化ラジカルへ変化する。しかし、メカノラジカルの生成量が多くなり、酸素が消失するとビニルモノマーのラジカル重合が開始され、粉体表面がポリマーで被覆される。ESR スペクトルの測定により、石英や石英ガラスの表面に生成するメカノラジカルの濃度は粉碎による表面積の増加と比例関係にあり[8,9]、モノマーの転化率もその変化に依存している[3-7]。しかし、これらのプロセスに関する研究はまだ少なく、特に連続処理に関する検討はほとんど見当たらない。

そこで、本研究では微細粒子の生成と表面改質を連続的に行う手法の開発を目指し、連続式の乾式ビーズミルを用いることにより、メカノラジカルについての知見が得られている Si-O 結合を有する珪砂を粉碎試料として、メタクリル酸メチル (MMA) のメカノケミカル重合反応を試みた。実験はおもに試料供給量、ビーズミル内雰囲気およびその運転条件を変化させて行い、得られた生成物のキャラクターゼーションにより、重合反応と粉碎性の関係について検討するとともに、粉碎条件が表面修飾におよぼす影響について調査した。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

本実験に用いた装置の概略を Fig. 2 に、装置仕様を Table 1 にそれぞれ示す。本装置は、上部に備えられた定量フィーダと送液ポンプ、横型乾式ビーズミルから構成された連続パス運転方式となっており、定量フィーダは振動フィーダ (三床インダストリー株式会社製) またはスクリュウフィーダ (アキュレート 102B, 株式会社クマエンジニアリング製) のいずれかを用い、送液ポンプにはチューブポンプ (MP-1000, EYELA 製)、横型乾式ビーズミルには「ドライスター SDA1」(アシザワ・ファインテック製) を用いた。また、乾式ビーズミルの砕料投入

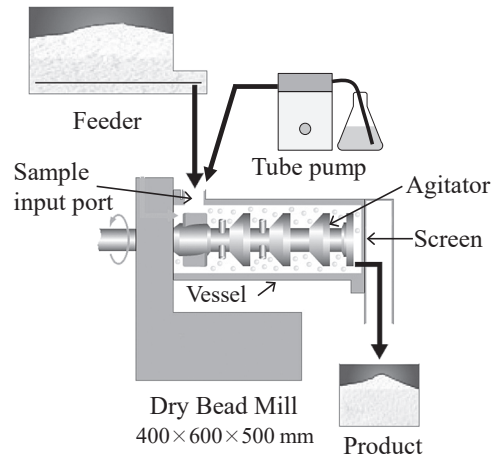


Fig. 2 Machine unit

Table 1 Inner volume and materials of the mill

| Machine | SDA1 |
|-------------------|-----------------------|
| Vessel volume | 0.985 dm ³ |
| Vessel material | ZTA |
| Agitator material | PSZ |
| Beads material | PSZ |

部には粉碎助剤投入口が設けられており、定量フィーダにて砕料 (供給粒子) を粉碎室内に供給するとともに、送液ポンプで液体の粉碎助剤の添加が可能である。粉碎助剤は、粉体の流動性を向上させ粉碎室内部への付着の抑制や粉碎効率の向上を主な目的として使用される[10-12]が、本実験では粉碎助剤投入口を表面改質のためのモノマーの添加投入口として利用した。なお、乾式ビーズミルの材質は、ベッセルがジルコニア強化アルミナ (ZTA)、アジテータは部分安定化ジルコニア (PSZ) であり、ビーズの材質は PSZ とした。

2.2 実験方法

本実験における実験フローを Fig. 3 に示す。砕料は定量フィーダにて粉碎室内に投入される際に、粉碎助剤投入口より送液ポンプにて添加されたモノマーとともに粉碎室内に供給される。その後、粉碎室内に供給された砕料は粉碎室内部に備え付けられたアジテータ (Fig. 2 参照) から運動を与えられた粉碎媒体 (ビーズ) と接触する際に生じる衝撃や摩擦により粉碎を進行させるとともに、新表面に生じるメカノラジカルを起点とした重合反応により表面改質された微粒子が生成し、出口付近に設置されたスクリーン (Fig. 2 参照) にてビーズと分離、排出される原理となっている。

本実験で得られた生成物粒子は、そのまま差動型示差熱天秤 (TG-DTA, TG8210, Rigaku) によりポリマー生成量を求めるとともに、1 点法比表面積測定装置 (BET, Monosorb ms-21, Quantachrome Instruments 製)、レーザー回折散乱法による粒子径分布測定装置 (SALD-7000, (株) 島津製作所製)、走査透過電子顕微鏡 (STEM, SU8000, (株) 日立ハイテクノロジーズ製)、フーリエ変換赤外分光分析装置 (FT-IR, Spectrum Two, PerkinElmer 製)、粉末 X 線回折装置 (XRD, Ultima IV, Rigaku 製) を用いてそれぞれ分析を行った。

Table 2 に実験条件を示す。砕料は体積基準のメディアアン径 $D_{50} = 130 \mu\text{m}$ であり、 $40 \sim 400 \mu\text{m}$ の間に粒子径分布を持つ珪砂を用い、 $0.75 \sim 2.0 \text{ kg/h}$ の速度で供給した。ここに、減圧蒸留により禁止剤を取り除いた市販のメタクリル酸メチル (MMA) モノマーを $4.12 \times 10^{-2} \text{ kg/h}$ 一定で供給することで、砕料の供給量に対し $2.0 \sim 5.0 \text{ mass\%}$ とした。ビーズミルの運転条件はアジテータの先端周速 $3.0 \sim 5.0 \text{ m/s}$ 、ビーズ直径 1.5 mm 、ビーズ充填量を粉碎室容量の 70 vol\% とした。なお、ビーズミル粉碎室内の雰囲気は、大気雰囲気下 (空気下) またはアルゴン雰囲気下とし、アルゴン雰囲気下の場合は粉碎実験前に粉碎室内

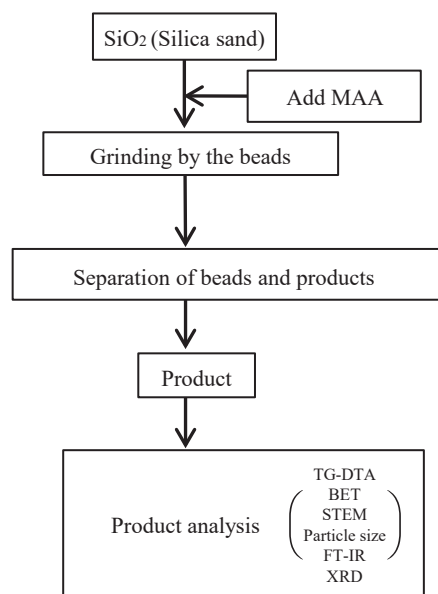


Fig. 3 Experimental procedure

Table 2 Experimental conditions

| | |
|---------------------------------|-----------------------|
| Feed material | Silica sand |
| Feed rate [kg/h] | 0.75–2.0 |
| Monomer | MMA |
| Feed rate [kg/h] | 4.12×10^{-2} |
| Ratio of MMA [mass%] | 2.0–5.0 |
| Agitator peripheral speed [m/s] | 3.0–5.0 |
| Bead diameter [mm] | 1.5 |
| Bead filling [vol%] | 70 |
| Atmosphere in the mill | Air or Argon |

をアルゴンガスで置換し、粉碎実験では空気混入を抑制するために砕料供給フィーダにスクリーフィーダを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 ビーズミル内雰囲気および粉碎条件による MMA の反応性

Fig. 4 にビーズミル内雰囲気を空気またはアルゴンとし、アジテータの各周速において MMA の供給速度を $4.12 \times 10^{-2} \text{ kg/h}$ 一定、砕料の供給速度を $0.75, 1.0, 1.5, 2.0 \text{ kg/h}$ に変化させ、粉碎およびラジカル重合反応を進行させた際の、MMA から PMMA への転化率の変化を示し、Fig. 5 にビーズミル内雰囲気、各砕料供給速度におけるアジテータ周速に対する比表面積の変化をそれぞれ示す。なお、図内の実線はいずれも最小二乗法による近似線である。Fig. 4 から、アルゴン雰囲気下で粉碎を行った条件は、大気雰囲気下で粉碎を行った条件と比較して、全体的に高い転化率を示す傾向が確認された。これは、アルゴン雰囲気下では酸素が希薄になるため、重合反応の阻害要因となる、粉碎で生じたメカノラジカルへの酸素の吸着が抑制され、MMA の反応が効率よく進行したと考えられる。一方、大気雰囲気下では Si ラジカルが酸素吸着による過酸化ラジカルへの変化 [8,9] が進むため、転化率が低下したと推察される。さらに、同図および

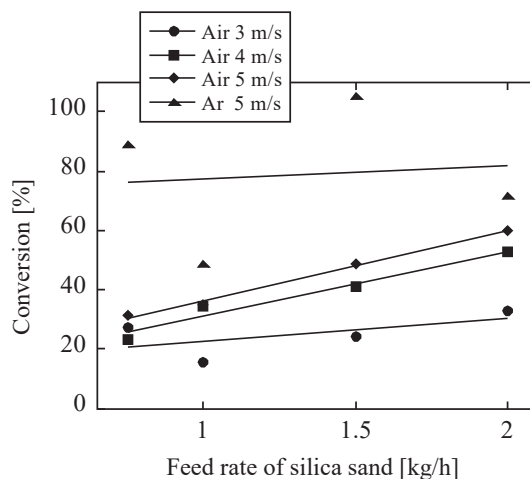


Fig. 4 Relationship between conversion of MMA and feed as a function of the atmosphere in the mill

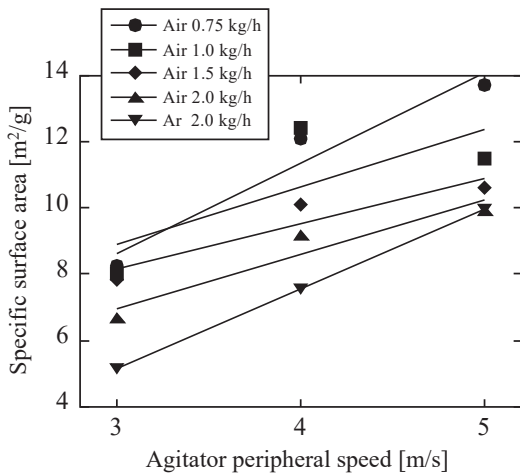


Fig. 5 Variation of specific surface area due to different atmospheres during grinding and agitator peripheral speed

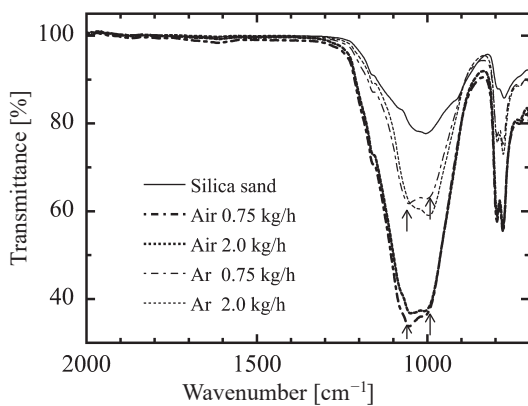


Fig. 6 IR spectra of different grinding atmospheres

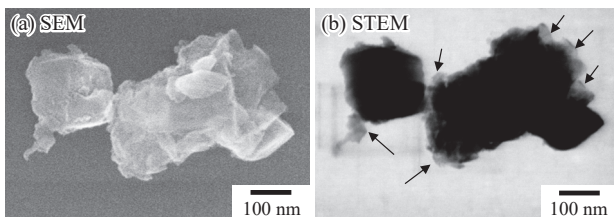


Fig. 7 SEM and STEM images of the sample. (a) SEM, (b) STEM at argon atmosphere, feed rate 0.75 kg/h and agitator speed 5 m/s

Fig. 5 から、アルゴン雰囲気下では比表面積や供給速度と転化率との間に明らかな関係は確認されなかった。一方、大気雰囲気下では比表面積が同程度の場合、供給速度が速くなるにともない転化率が上昇し、同供給速度においては比表面積が大きいほど高い転化率であることが確認された。加えて、大気雰囲気下では碎料の供給速度に比例した転化率の上昇があり、3 m/s における転化率の上昇はほかの周速に比べ緩やかであるなど、アルゴン雰囲気下とは異なる様相が確認された。これらの結果は、ビーズミル内の雰囲気が重合反応に有効なメカノラジカルに与える影響の大きさを反映していると考えられる。大気雰囲気下では、酸素により重合反応が阻害されるた

め、MMA の重合反応に寄与するメカノラジカルの不足が生じやすい。一方、供給速度の増加により、ビーズミル粉碎室内に投入される碎料の量が増え、珪砂の全表面積が増加し、相対的にメカノラジカルの数が増加する[8,9]ことで、転化率の上昇が顕著に現れたと考えられる。これに対し、アルゴン雰囲気下においては酸素による重合反応の阻害が抑制されるため、粉碎で生じたメカノラジカルによるポリマー生成効率がほぼ一定に保たれると推察される。また、連続式の粉碎機内におけるポリマーの生成時間が限られているため、供給速度の増減による転化率の変化は大気雰囲気下ほど顕著にならなかったと考えられる。次に碎料の供給速度 0.75 kg/h および 2.0 kg/h、アジテータ周速 5 m/s の条件で得られた生成物の IR スペクトルを Fig. 6 に示す。なお、比較対象として粉碎前の珪砂も測定した。碎料の珪砂由来する Si-O 伸縮振動および変角振動は 1000~1200 cm⁻¹ 付近であり、MMA の重合体である PMMA に由来する C-O 伸縮振動、C-CH₃ および O-CH₃ 変角振動はそれぞれ 1050~1300 cm⁻¹、1350~1400 cm⁻¹、1400~1450 cm⁻¹[4,7]である。図からビーズミル内の雰囲気にかかわらず、碎料に比べ 1000~1500 cm⁻¹ 付近に大きな吸光が確認された。加えて、同図内の矢印に示されるように、供給速度 0.75 kg/h の条件は、供給速度 2.0 kg/h に比べ、両雰囲気ともに C-O 伸縮振動に対応する吸光強度が相対的に大きいことから、重合反応が進行していることがわかる。これは、供給速度が低い条件(0.75 kg/h)では、粉碎により生じたラジカルに対して MMA の相対的な添加量が上昇し、供給速度が高い条件(2.0 kg/h)では MMA の添加量が相対的に低下することに加え、ビーズミル内での碎料滞留時間が減少してラジカルの生成が抑制されたためと推察される。一方、ビーズミルを用いた粉碎はほかの粉碎方式に比べ、単位体積あたりのエネルギー投入量が大きな環境で進行するため粉碎能力が高くなる[2,13]。このため、本実験プロセスの過程では新たな粉碎により修飾ポリマーが粒子表面から剥離する可能性やアジテータとビーズおよび碎料、ビーズと碎料、ビーズ同士や碎料同士との間に生じる摩擦熱により、熱重合反応が誘発される可能性も考えられる。そこで、本研究では SEM を用いて粉碎後の粉体の状態を評価し、STEM を用いて珪砂表面へのポリマーコーティングの均一性や界面構造を検討した。Fig. 7 (a), (b) に同視野で観察された生成物の SEM および STEM 画像をそれぞれ示す。なお、観察サンプルには本研究の範囲でもっとも粉碎能力および発熱量が大きいと考えられるアルゴン雰囲気下で碎料供給速度 0.75 kg/h、アジテータ周速 5 m/s の条件で得られた生成物を用いた。STEM 画像から、電子線の透過率の違いにより黒く見える珪砂粒子の周りに、矢印で示すように半透明の PMMA と思われるポリマー層を観察することができた。一方、SEM 画像からは粒子表面からの剥離や熱重合反応により生成されたと考えられる単独の PMMA 粒子は観察されなかった。また、大気雰囲気下であるが碎料供給速度 0.75 kg/h、アジテータ周速 5 m/s の条件においてスクリーン部分から

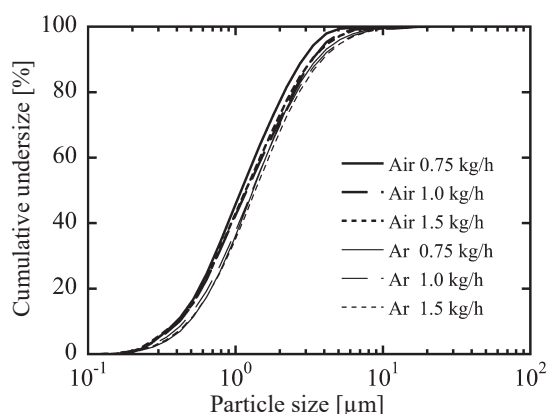


Fig. 8 Particle size distribution in different milling atmospheres for different feeds

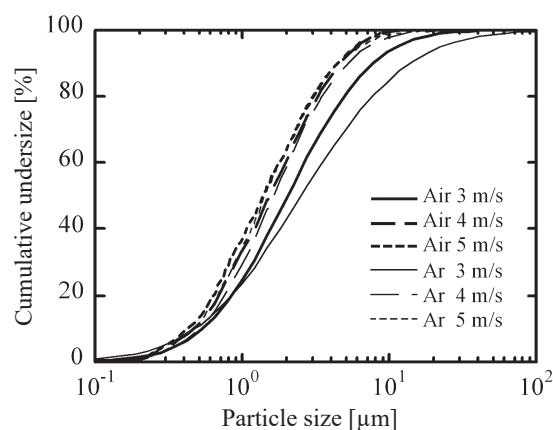


Fig. 9 Particle size distribution for different milling atmospheres at feed rate 2.0 kg/h

排出される生成粉の温度は 60°C 程度であったことから、この PMMA 層は、粉砕プロセス中に珪砂の破断面に生じるラジカルを起点とした MMA のラジカル重合反応により形成したものと考えられる。以上の結果から、粉砕により生成する粒子表面のラジカル重合による表面修飾が実現できることが示唆されるとともに、本操作におけるアルゴンの利用は、酸素による過酸化ラジカルへの変化を抑制し、反応効率の向上に寄与する有用な手法であることが示された。

3.2 ビーズミル内雰囲気および粉砕条件による粉砕性への影響

砕料を粉砕した結果得られる比表面積、粒子径分布および粒子の結晶性といった粉砕性の把握は産業製品の品質に密接に関係するとともに、粉砕の進行にともない生成するメカノラジカルを活用し、微細な表面修飾粒子の連続生成プロセスの確立を目的とする本研究においても重要な要素となる。さらに、これらの要素は粉砕機内で生じる摩擦や衝突による粒子の破壊メカニズム、砕料の性質のほか、粉砕機の構造、運転パラメータにも大きく依存すると考えられる。Fig. 5 に示す比表面積と運転条件との関係を粉砕性の視点で評価すると、砕料の供給速度の増加に伴い比表面積は小さくなり、周速の増加に伴い比表面積は大きくなる傾向が確認される。一方で、周速の変化に対する比表面積の変化の度合いはそれぞれの供給速度で異なる傾向であり、特に大気雰囲気下における供給速度 1.0 kg/h の条件では 4 m/s に比べ 5 m/s で比表面積が低下するなど、粉砕条件によってはいわゆる逆粉砕^[10-13]と思われる現象が誘発されていることがわかる。

Fig. 8 にアジテータ周速 5 m/s の条件下におけるビーズミル内雰囲気および供給速度を変化させたときの粒子径分布、Fig. 9 に供給速度 2.0 kg/h のアジテータの周速ごとの粒子径分布をそれぞれ示す。両図から多くの条件において、粒子径分布幅は比較的狭く、十分な粉砕挙動を示していると考えられるが、Fig. 9 よりアジテータ周速 3 m/s の条件では、ほかの条件に比べ幅の広い粒子径分布となることが確認された。粉砕プロセスにおいて粉砕条件が不適当な場合、粒子の粉砕が妨げられるだけでなく、粉

Table 3 Median diameter ground samples

| Atmosphere [-] | Feed rate [kg/h] | Agitator speed [m/s] | Median diameter [μm] |
|----------------|------------------|----------------------|----------------------|
| Air | 2.0 | 5 | 1.39 |
| | | 4 | 1.52 |
| | | 3 | 1.91 |
| | | 5 | 1.17 |
| | | 5 | 1.19 |
| Ar | 2.0 | 5 | 1.44 |
| | | 4 | 1.38 |
| | | 3 | 2.16 |
| | | 5 | 1.36 |
| | | 5 | 1.30 |
| | 0.75 | 5 | 1.19 |

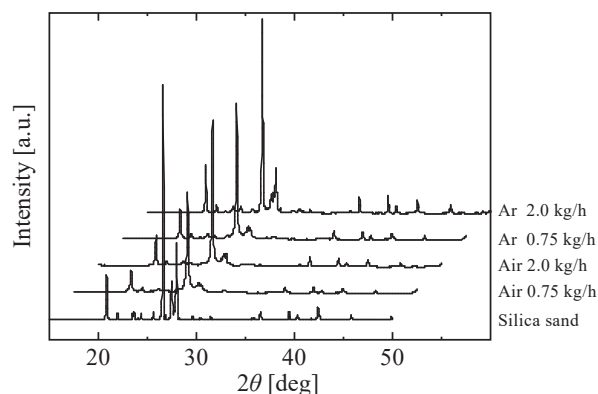


Fig. 10 XRD pattern of the grinding sample and the sample before grinding

体によって粉砕室内部に固着や閉塞を生じることがある。本条件においてはアジテータ周速に対し、砕料の供給速度が過剰となり、粉砕効率の低下とともにビーズミル内部が一部閉塞するなど不安定な状態となっていたと推察され、その結果としてビーズミルに供給された砕料の一部が十分に粉砕されず、粒子径分布の幅が広がったと考えられる。次に各粉砕条件でのメディアン径 (D_{50}) を Table 3 に示し、Fig. 10 には砕料である珪砂と供給速度

0.75 kg/h および 2.0 kg/h, アジテータ周速 5 m/s の条件で得られた生成物の粉碎後の生成物の XRD パターンを示す。Table 3 から若干の違いではあるものの、全体的な傾向として、大気雰囲気下ではアルゴン雰囲気下に比べて微細化の進行が確認できる。一方、Fig. 10 から 21° および 27° 付近に現れる珪砂に含有する長石と推定される回折ピークは、粉碎雰囲気の違いによりその消失度合いが異なることが確認された。したがって、本プロセスで粉碎を進行させる際、粉碎条件が結晶構造などに対するミクロな作用においても影響を与えることがわかる。以上の結果、粉碎条件は生成物のマクロな側面、ミクロな側面双方における粉碎性や粉碎操作の定常性に直接関係していると考えられる。さらに、これらの結果はいずれも最適な粉碎条件が存在することを示唆するものであり、本プロセスにおいて粉碎条件の選定は重要な要素であることが明らかとなった。

4. 結 言

本研究では、微細粒子の生成と表面改質を連続的に行う手法開発を目指し、連続式乾式ビーズミルを用いた珪砂の粉碎による微細化と、MMA のメカノラジカル重合反応をいくつかの粉碎条件下で試み、粉碎条件がラジカ

ル重合反応に与える影響を検討した。その結果、大気雰囲気下に比べアルゴン雰囲気下においてより高い PMMA 転化率を示すことが確認され、これは酸素による過酸化ラジカルへの変化を抑制することで、反応効率が向上したためと考えられた。さらに、FT-IR および SEM, STEM による画像観察の結果から、生成した PMMA は珪砂の破断面に生じるラジカルを起点とした MMA のラジカル重合反応により形成したものと考えられ、粉碎とともに粒子表面のラジカル重合による表面修飾が実現できることが示唆された。一方、本プロセスは粉碎の進行にともない生成するメカノラジカルを利用するため、粉碎条件が生成物の粉碎性に与える影響について、比表面積、粒子径分布、結晶性を考慮し、多角的に検証を行った。その結果、ビーズミル内雰囲気や運転条件といった粉碎条件の最適な選定が本プロセスにおいて重要な要素であることが明らかとなった。本研究では、連続粉碎とメカノラジカル重合の可能性を示され、本プロセスにおいて連続式乾式ビーズミルは有望な手法であることが明らかとなった。今後は、さらなる粉碎条件の最適化や異なる材料への適用を進めることで、効率的かつ環境負荷を低減させる表面処理方法として産業規模での応用が期待される。

References

- [1] K. Kushimoto, J. Kano, 2.4 Grinding and Mechanochemistry, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 62 (2025) 471.
- [2] T. Tamura, T. Ishikawa, M. Kimata, Potentiality of fine grinding using the horizontal dry bead mill, and relationship between required power and size, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 54 (2017) 648–653.
- [3] M. Hasegawa, T. Honma, S. Ishiyama, Y. Kanda, Surface modification of fine inorganic powder by using mechanochemical polymerization, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 17 (1991) 1019–1025.
- [4] M. Hasegawa, M. Sato, S. Sakuyama, M. Kimata, The mechanochemical polymerization of methyl methacrylate initiated by the grinding of quartz glass, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 34 (1997) 10–16.
- [5] M. Hasegawa, M. Kimata, S. Kobayashi, Mechanochemical polymerization of styrene initiated by the grinding of quartz, *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 2849–2855.
- [6] M. Hasegawa, M. Kimata, I. Takahashi, Mechanochemical polymerization of styrene initiated by the grinding of layered clay minerals, *Adv. Powder Technol.* 18 (2007) 541–554.
- [7] M. Kimata, M. Hasegawa, N. Kotake, Mechanochemical polymerization of methyl methacrylate initiated by the grinding of quartz in an n-heptane solvent, *Powder Technol.* 235 (2013) 336–340.
- [8] M. Hasegawa, T. Ogata, M. Sato, Y. Kanda, Mechanoradicals of quartz produced by grinding, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 30 (1993) 777–781.
- [9] M. Hasegawa, T. Ogata, M. Sato, Mechano-radicals produced from ground quartz and quartz glass, *Powder Technol.* 85 (1995) 269–274.
- [10] M. Hasegawa, Y. Kanda, The effect of alcohol grinding aids on the ultrafine grinding of feldspar, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 30 (1993) 570–575.
- [11] M. Hasegawa, K. Kimata, M. Shimane, T. Shoji, M. Tsuruta, The effect of liquid additives on dry ultrafine grinding of quartz, *Powder Technol.* 114 (2001) 145–151.
- [12] M. Hasegawa, M. Kimata, T. Shoji, Effect of liquid additives and behavior of alumina powder in ultrafine grinding of alumina, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 39 (2002) 736–742.
- [13] T. Shimizu, T. Ishikawa, F. Saito, Development of dry beads mill and grinding of talc with it, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 61 (2024) 76–81.