

湿式ビーズミルを用いた砕料の微粉碎・分散技術

石井利博*

1. はじめに

電子部品などの原材料にナノ粒子を用いることで製品の小型化、高機能化などが進んでいるが、このナノ粒子はいかに均一な粒子が作れるかという粒子径分布のコントロールや微粒子化することでいかに粉体の特性、機能を創出するかということが重要になっている。

ブレイクダウンに属する粉碎法でナノ粒子を生成するためには湿式粉碎が行われる。この湿式粉碎には、超微粉碎機であるビーズミルが有効である。

一方、ナノ粒子を生成するためにはビルドアップが有利であるが、ビルドアップで生成されたナノ粒子は、凝集体を形成しやすい。凝集の形態には、1次粒子の硬い凝集体としての凝結粒子(aggregate)、軟らかい集合粒子(agglomerate)、ゆるい結合の軟集合粒子(flocculate)がある¹⁾。凝結粒子は1次粒子の面と面が凝固に付着している場合である。また、集合粒子は粒子の角や稜で付着している場合である。さらに、軟集合粒子は軟らかい凝集体である。これらの凝集状態を解きほぐすのに必要なエネルギーは凝結粒子が大きく分散が難しい²⁾。ナノ粒子の液相中での物理的および機械的手法による分散技術は著しく進歩している。その代表的な手法にビーズミルがある³⁾。

ビーズミルの微粉碎・分散原理は、粉碎媒体であるビーズが充填されたベッセルと呼ばれる円筒容器内で攪拌部材であるアジテータを回転させ、ビーズを攪拌し、その衝撃力とせん断力などの単独または複合作用により、ベッセル内の砕料を粉碎する装置である。砕料を粉碎することで得られた碎製物は、ベッセルの出口でセパレータによりビーズと分離され吐出される。この粉碎操作を気体中で行う場合を乾式粉碎、液体中で行う場合を湿式

粉碎という。乾式ビーズミルでは砕料をフィーダで定量供給し、湿式ビーズミルでは砕料と溶媒とを混合したスラリーをポンプにより連続的にベッセルに送液する。

ここでは、微粉碎・分散を行う装置である湿式ビーズミルの特徴や微粉碎・分散技術について説明する。

2. 湿式ビーズミル

(1) 運転方法

湿式ビーズミルの運転方法には、砕料と溶媒を混合したスラリーを連続的にベッセルに送液し、目標の粒子径にするためにパスを繰り返すパス方式とホールディングタンクを設けて、ポンプ、ビーズミルおよびホールディングタンクで循環系を形成させる循環方式がある。

パス方式は、ビーズミルに連続的にスラリーを供給する方式で、主に大量生産向けである。パス方式のイメージ図を図1に示した。スラリーによっては、1回通す(1パス処理)だけで、目標とする粒子径に到達するものがあり、易粉碎・分散性のスラリーで多く用いられている。また、供給量を少なくし、1パスあたりの処理時間(滞留時間)を長くしても到達粒子径には限界があるので、1パスで目標粒子径に到達しないスラリーには、パス回数を重ねる多重パス処理を行う。多重パス処理は、1パスごとにスラリーを受けるタンクとスラリーをビーズミルに供給するタンクを交換し、目標の粒子径までパスを行う。この多重パス処理では、1パスごとにタンクを切り替えるので、作業性が悪い。また、ビーズミルを複数台直列に設置し、パスを行う多連パスもあるが、この方式は2~3台程度まで連続処理が可能となり、また、使用するビーズ径をミルごとに順次小さくすることで粉碎・分散の効率化が可能となるメリットもあるが、パス回数が増えるとビーズミルの台数も増えるので、設備費

*アシザワ・ファインテック株式会社 微粒子技術研究所【〒275-8572 千葉県習志野市茜浜 1-4-2 E-mail: ishi@ashizawa.com】

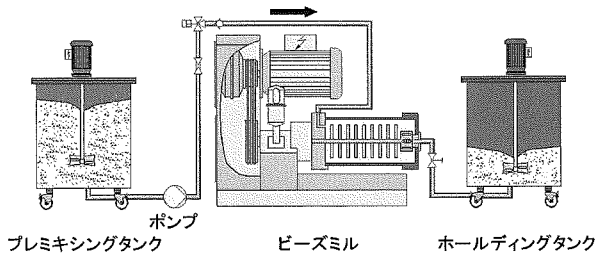


図1 湿式ビーズミルでのパス方式のイメージ図

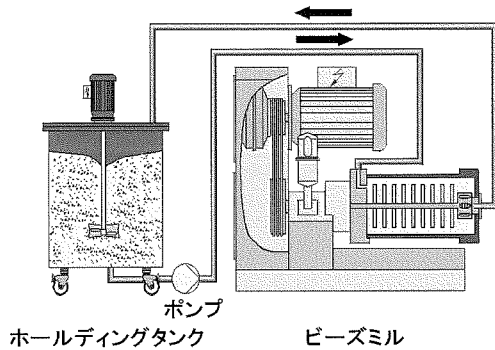


図2 湿式ビーズミルでの循環方式のイメージ図

用が大きくなる。

循環方式は、スラリーをホールディングタンクとビーズミルの間で循環させる方式で、作業性が良く、処理時間の長い難粉碎・分散性のスラリーに適する。循環方式のイメージ図を図2に示した。

ビーズミルにおいて、粒子をより細かく、粒子径分布をシャープにするためには、同じ滞留時間であれば1パスよりパス回数を増した方が良い。従来のL(ベッセル長さ)/D(ベッセル径)を大きくして滞留時間を長くしたビーズミルでもショートパスは発生し、粒子径分布がブロードになる場合がある。そこで、ビーズミルとホールディングタンクの間を大流量で数十パス行う大流量循環運転が考えられるが、従来のビーズミルで大流量循環運転を行うとビーズの偏りが発生し、セパレータ部の偏摩耗やビーズの異常摩耗が発生し、さらには、異常発熱などの問題が生じてしまう。このため、ベッセル形状、アジテータ形状、セパレータなどを改良や開発したことで、大流量循環運転を可能にした。さらに、循環運転では粉碎・分散は時間とともに進行するため、粒子径コントロールや自動化運転を可能にし、運転中に粉碎・分散の進行状況の確認や添加剤などの添加も任意に行える。また、大流量循環運転では、1パスあたりの滞留時間が短いため、ビーズミル内でのスラリーの温度上昇が少ない。さらには、ホールディングタンクやクーラーなどの

外部冷却でスラリーを冷却することができるので、スラリーの低温処理が可能となる。

(2) 粉碎・分散効率に影響を与える因子

ビーズミルの粉碎・分散効率に影響を与える因子として、ベッセルやアジテータ形状、運転条件、スラリーの固形分濃度や粘度などがある。この運転条件の因子には、ビーズやビーズ充填率、アジテータ周速などがある。

①ビーズ径

粉碎・分散効率に影響を与える運転条件の因子として、ビーズ径の影響は大きい^{4),5)}。ビーズの因子には、ビーズ径、ビーズの密度および材質などがあり、1次粒子の粉碎か2次粒子(凝集体)の分散、砕料粒子径、砕製物粒子径、粒子の硬さ、スラリー粘度や密度などにより使用するビーズを選択しなければならない。

湿式ビーズミルで用いられるビーズ径は0.03~2.0 mmであるが、粒子をナノメートルサイズへの粉碎や1次粒子近くまでの分散を目的とする場合には、微小ビーズを選択する必要がある。砕料粒子径や凝集体の大きさ、粒子や凝集体の硬さにもよるが、使用するビーズ径は小さい方が砕製物や分散体粒子径は小さくなり、エネルギー効率も向上する。一般に、ナノメートルサイズまでの微粉碎や分散には0.1 mm以下の微小ビーズが使用される。これは、粒子が小さくなると、それを粉碎するエネルギーは減少するため(ただし、単位質量あたりの破碎エネルギーは増大する)、粒子とビーズとの単位時間あたりの衝突回数を増加させることが重要となるからである。その対策として微小ビーズが使用される。これは、単位体積あたりのビーズの個数はビーズ径の3乗に反比例するため、微小ビーズを使用することによりビーズの個数が増え、ビーズ同士の接触点が多くなるので、スラリー中の粒子がビーズと接触する確率が高くなるからである。しかし、ビーズ径が小さくなることにより、ビーズの質量はビーズ径の3乗に比例して小さくなるため、ビーズが粒子に与える粉碎力は小さくなる。粉碎力を大きくするためには、密度の大きい材質のビーズを選択するか、アジテータ周速を速くする必要がある。

ビーズ径の選択の目安としては、砕料最大粒子径の10~20倍のビーズ径を使う必要がある。また、ビーズ径の約1/1000が砕製物のメディアン径の目安となる。ここで、大流量循環運転が可能なビーズミルを用い、アジテータ周速とビーズ充填率を一定とし、ビーズ径0.3 mm, 0.5 mm, 1.0 mmのビーズを使用して、重質炭酸カルシウムを粉碎した場合の粉碎効率を調べた。ビーズ径

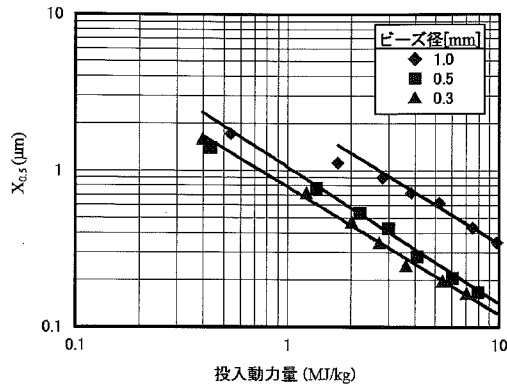


図3 ビーズ径の違いによる投入動力量と $X_{0.5}$ の関係

の違いによる投入動力量と $X_{0.5}$ (メディアン径) の関係を図3に示した。図3から、ビーズ径が小さい方が $X_{0.5}$ は低投入動力量で微細化したことから、径の小さいビーズを使用することで、粉碎効率が向上することがわかる⁶⁾。碎料粒子径や粒子の硬さなどにより最適ビーズ径を選択する必要があるが、微細化を行う場合は、ビーズ径を粒子の大きさに合わせて段階的に小さくすることで微細化が効率的に進む場合がある。

②ビーズ充填率およびアジテータ周速

一般的に、バッセルへのビーズ充填率は70~90 vol%, アジテータ周速は6~15 m/sに設定される。ビーズ充填率やアジテータ周速は、ビーズミルのバッセルやアジテータ形状、運転方法に適した値があるが、ビーズ充填率が高く、アジテータ周速が速い方が、粉碎・分散速度は速くなる。これは、ビーズ充填率が高くなることで、ビーズの個数が増え、ビーズ同士の接触頻度が高くなることとアジテータ周速を速くすることで、ビーズに伝達される運動エネルギーが大きくなり、さらには、アジテータの回転数が多くなることから、ビーズ同士の接触頻度が増えるためである。しかし、ビーズ充填率を高くし、アジテータ周速を速くすることで、スラリーの発熱やビーズやミル内部の部材の摩耗が大きくなることが予想されるため、発熱や摩耗を考慮した運転条件を設定する必要がある^{6),7)}。さらには、分散において、アジテータ周速を速くすることで、逆に分散結果が悪くなる場合がある。これは、アジテータ周速が速いことで、ビーズが1次粒子に過度のエネルギーを与え、粒子の表面が活性となることで再凝集が起り、1次粒子まで粉碎する過分散が発生したことが原因と考えている。そのため、過分散を防止し、分散により粒子の特性を向上させるためには、対象物に適した運転条件を設定することが重要となる。

3. 過分散とマイルド分散

(1) 過分散

従来のビーズミルでは、微細化させるために滞留時間を長くし、粒子に強い衝撃力やせん断力を与えるが、対象物によっては、異常なスラリー粘度の増加や再凝集の発生、微細化されたにもかかわらず粉体の特性や機能が低下する過分散が起こる。これは、粒子が線結合や点結合で緩やかに凝集している場合でも1次粒子を粉碎するほどの過剰なエネルギーを投入していたためである。過剰なエネルギーが投入されると1次粒子は粉碎され、新生表面に活性部位が生じるからである。すなわち、1次粒子の粉碎が過分散の主要な原因となる。

1次粒子が結晶体の場合、それが粉碎されると新生表面や格子欠陥の生成などにより、その表面が活性になり、活性表面同士の粒子間の相互作用が増加する。この結果、相互作用が強い場合には粒子の凝集が発生する。また、相互作用が比較的弱い場合にはフロキュレートと呼ばれる構造を形成し、分散系の流動性が低下する⁸⁾。

(2) マイルド分散

ビーズミルでの分散処理において、過分散を防止するためには、ビーズの運動エネルギーを制御する必要がある。その制御方法としては、ビーズ径を小さくする、ビーズの密度を小さくする、アジテータ周速を遅くするなどがある。このエネルギーを制御しながら分散することで過分散を起さない分散方法をマイルド分散と呼ぶ。マイルド分散は、1次粒子にダメージを与えず、粒子の特性や機能を向上させる分散方法である。この方法では、粒子に与えるエネルギーが低いので、粒子表面の活性が抑えられ、粒子が再凝集することなく安定して分散するため、分散剤などの使用量を少なくすることができる。さらには、粒子形状の変化やメカノケミカル効果による結晶構造の変化を防止できる。粒子が線結合や点結合で緩やかに凝集している場合の分散処理にはマイルド分散が適している。

ここで、平均1次粒子径0.006 μm(カタログ値)の光触媒用のアナターゼ型二酸化チタンをビーズ径0.1 mmのジルコニアビーズを用いて、従来の分散とマイルド分散で分散したときの投入動力量と $X_{0.5}$ の関係を図4に示した。この二酸化チタンは凝集していて、スラリー化したときの $X_{0.5}$ は0.80 μm(実測値)であった。図4から、従来の分散として設定したアジテータ周速が13 m/sの

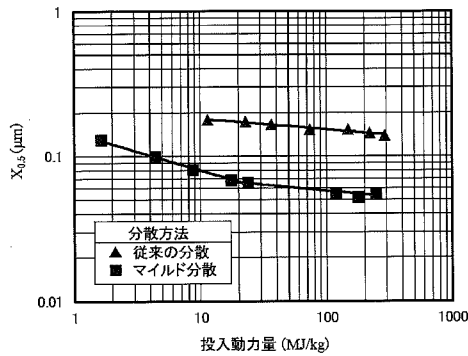


図4 従来の分散とマイルド分散の投入動力量と $X_{0.5}$ の関係

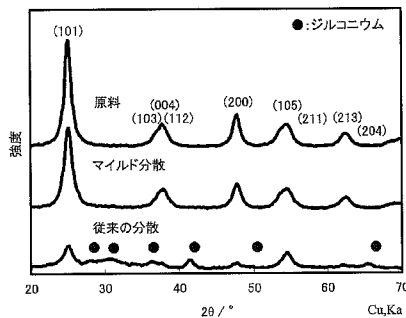


図5 従来の分散とマイルド分散で得た二酸化チタンのX線回折図

場合では、粒子径は約150 nmで飽和に達しているが、マイルド分散として設定した4 m/sの場合では、低投入動力量で微細化が進むことがわかる。従来の分散では二酸化チタンの凝集体が解砕されて小さくなるものの、過分散によって再凝集を生じ、その後、動力を投入しても小さくならなかったが、マイルド分散では粒子に与えるエネルギーが低いため、1次粒子へのダメージを抑えることで再凝集を防ぎ、わずかな投入動力量でも、従来の分散より $X_{0.5}$ が小さく、分散性の高い状態を得ることができた。また、従来の分散とマイルド分散で分散処理して得た二酸化チタンのX線回折図を図5に示した。図5では、従来の分散では非晶質化したが、マイルド分散は結晶性の良いアナターズ型の構造を保っていた。従来の分散では、二酸化チタンに与えたエネルギーが高いため、結晶構造が非晶質化しているのに対し、マイルド分散を行ったものは、二酸化チタンに与えたエネルギーが低いため、結晶構造が変わらないことがわかる。ここで、従来の分散で生成したジルコニウム成分は、ビーズの摩擦によって生じたコンタミネーションと考えられる。このようにビーズミルには、装置からのコンタミネーションの発生という課題もあるが、マイルド分散を行うことで、無駄なエネルギーを抑え、高いエネルギー効

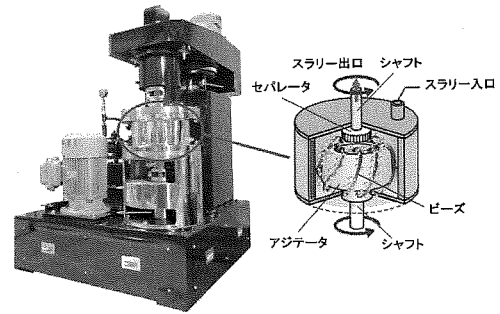


図6 ナノ粒子分散大量生産用ビーズミル「MAX ナノ・ゲッターHFM」

率で分散ができるので、摩耗やコンタミネーションの防止や低減にもなる。

4. ナノ粒子分散大量生産用ビーズミル

粉碎は、主にビーズと粒子間に働く摩擦とせん断力の複合的な作用によって行われ、分散はビーズが流れの中で移動する際に生じる速度差によるせん断力と自転しているビーズによるせん断力によって行われると考えている。従来のビーズミルは、アジテータの高周速で発生する遠心力によりビーズがベッセル内壁へ押し付けられる力とアジテータとベッセル内壁間に生じる速度差によるせん断力を利用しているため、ベッセル内壁近傍とアジテータ部分とは力の不均一が生じ、力の強い部分で粒子はダメージを受け易く、再凝集の原因となりナノメートルサイズへの分散は不可能だった。

ナノ粒子分散大量生産用ビーズミル「MAX ナノ・ゲッターHFM」(図6)では、遠心力をベッセル内壁への押し付け力でなく、ビーズをコントロールした流れにより、均一な力の分布にすることで、粒子に適切なせん断力を付加できる技術を確認し、高度なナノ粒子生成を可能とした。また、ビーズ間の流れをコントロールすることで分散性能は変化することから、高分散が可能になるビーズの流れを実現させた。さらに、セパレータに別駆動遠心分離機構を付与することによりビーズ分離と分散力を独立できるため、幅広い運転条件設定ができる。これらにより、粉碎と分散の繊細なコントロールと微小ビーズの安定した使用と分離が可能となった⁹⁾。

5. エコ粉碎

乾式ビーズミルと湿式ビーズミルを目的に応じて使い分けることで高効率な微粉碎が行えるが、乾式粉碎と湿

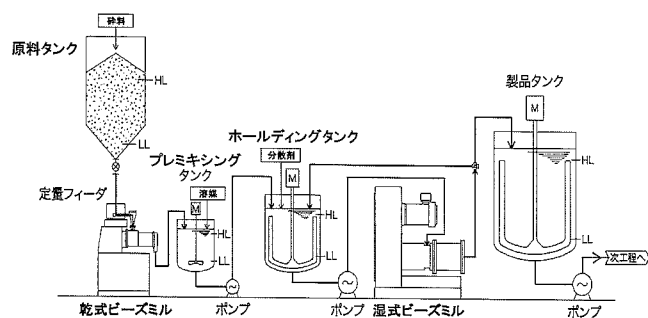


図7 エコ粉碎のフロー図

式粉碎を組み合わせることで、さらに効率の良い粉碎が可能になる場合がある¹⁰⁾。この乾式ビーズミルと湿式ビーズミルとの組み合わせをエコ粉碎と呼んでいる。エコ粉碎のフロー図を図7に示した。

エコ粉碎の実験例の投入動力量と $X_{0.5}$ の関係を図8、粒子径分布の比較を図9に示した。図8より、二段階処理の方が、湿式ビーズミルでの一段階処理よりも大幅に投入動力量が削減できていることがわかった。また、粉碎に要した時間も約1/3となった。図9より、二段階処理の方が粒子径分布はシャープになることがわかった。

硬質材料の粉碎においては、部材の摩耗寿命も延ばすことができ、摩耗対策にも有効である。エコ粉碎を行うことで、湿式ビーズミルのみの粉碎と比較し、処理量の向上とエネルギー効率の向上、さらには、製品の品質向上が可能になる。

6. おわりに

原材料などに用いる微粒子を生成する場合、微粉碎や分散は重要な工程である。微粉碎や分散工程に使用する粉碎機、分散機にはさまざまな種類があるため、必要とする微粒子の粒子径などを明確にし、目的に合った装置を選定することが必要となる。ここでは、微粉碎・分散を行う装置である湿式ビーズミルについて説明した。

湿式ビーズミルでは、サブミクロンから数十ナノメートルまでの微粉碎やビーズの流れなどをコントロールする構造のビーズミルを使用することで効率よくナノメートルサイズまでの分散が可能になる。

また、乾式粉碎と湿式粉碎を組み合わせたエコ粉碎により、トータルエネルギーの削減や部材およびビーズの摩耗寿命も延ばすことができる。

以上のことから、乾式粉碎や湿式粉碎、または分散工程にビーズミルを用いることで、微粒子を効率よく生成することが可能になる。

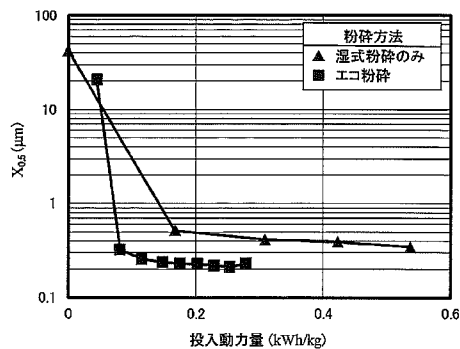


図8 エコ粉碎の実験例の投入動力量と $X_{0.5}$ の関係

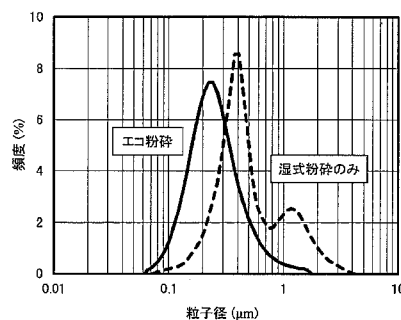


図9 エコ粉碎の実験例の粒子径分布の比較

引用文献

- 1) 中山 勉：超微粒子・ナノ粒子をつくる ビーズミル，工業調査会，p30 (2010)
- 2) 志田行隆：第53回顔料入門講座，顔料技術研究会，p10 (2011)
- 3) 神谷秀博，飯島志行：粉碎，55, 12, p12 (2011)
- 4) 石井利博，飯岡正勝：2003年度色材研究発表会講演要旨集，色材協会，p148 (2003)
- 5) 石井利博，飯岡正勝：2003年度秋期研究発表会講演論文集，粉体工学会，p40 (2003)
- 6) 石井利博，橋本和明：J. Jpn. Soc. Colour Mater., 84, 5, p163 (2011)
- 7) 石井利博，橋本和明：J. Jpn. Soc. Colour Mater., 85, 4, p144 (2012)
- 8) 橋本和明：分散技術大全集，情報機構，p470 (2005)
- 9) 田村崇弘：コンバーテック，40, 12, p90 (2012)
- 10) 山際 愛：化学装置，52, 5, p17 (2010)

〈著者紹介〉

石井 利博(いしい としひろ)
 1996年3月 千葉工業大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 博士前期課程 修了
 1996年4月 アンザワ株式会社 入社
 2003年1月 アンザワ・ファインテック株式会社 入社
 2013年3月 博士(工学) 千葉工業大学 工学研究科 工学専攻



2013年4月より現職