

## 最新のビーズミルによる 微粉碎・分散技術

石井 利博<sup>\*)</sup>

### 1. はじめに

近年、産業技術の発展に伴い、新しい材料の出現や新しい用途とともに原材料である固体粒子も微細化の傾向にある。粒子を微細化する装置には、衝撃式粉碎机やジェットミル、媒体ミルなどがある。媒体ミルには、ボールミル、アトライタ、ビーズミルなどがあるが、ビーズミルが高い処理能力と超微細化が可能なことから媒体ミルの主流になりつつある。とくに、処理能力の向上とエネルギーコストなどを考慮するとビーズミルにメリットがある。ビーズミルを微粉碎・分散工程に用いることで、粉体を効率的に微細化することが可能になる。ここでは、微粉碎・分散を行う装置であるビーズミルについて説明する。

### 2. ビーズミル

ビーズミルの粉碎・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、そのせん断力や衝突力などの複合作用により、ベッセル内の碎料(細かくする粒子)を粉碎・分散する装置である。碎料を粉碎・分散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する。ビーズミルの原理(イメージ図)を図1に示す。この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碎料をフィーダで定量供給し、湿式ビーズミルでは碎料と溶媒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。

乾式ビーズミルと湿式ビーズミルでは、使用するビーズ径およびビーズの攪拌速度の違いからビーズに作用する力が異なる。乾式ビーズミルでは比較的大きな径のビーズを使用し、これを攪拌するため、粗大粒子を容易に粉碎することができる。一方、湿式ビーズミルでは微小ビーズを使用し、これを高速で攪拌するため、せん断力と摩擦力が主体になるので、微粉を作りやすくなる。この各々の特徴を活かし、乾式ビーズミルと湿式ビーズミルを使い分けることで高効率な粉碎・分散処理が可能になる。

### 3. 乾式ビーズミルの運転方法

乾式ビーズミルの運転方法には、連続方式とバッチ方式がある。連続方式は、碎料を連続かつ大量に粉碎する場合に用いられている。しかし、碎製物の到達粒子径と碎料のベッセル内での滞留時間の長さは相関関係にあるため、碎料の滞留時間の限界

により碎製物粒子径にも限界が生じる。これを防止するために、分級機を組込み、閉回路粉碎が行われることが多い。

閉回路粉碎とは、粉碎された碎製物を分級機に供給し、分級された微粉のみを製品として取り出し、粗粒子は粉碎机に戻して新たに供給される碎料といっしょに粉碎する方法である。また、粉碎机を出た碎製物をすべて製品とする方法を開回路粉碎という。閉回路粉碎では、分級機が粉碎机の後段に設置される分級機後置型と前段に設置される分級機前置型がある。閉回路粉碎では分級機後置型が一般的であるが、碎料中にそのまま製品にしてもよい微粉が大量に含まれている場合や分級機内で乾燥操作をかねる特殊な条件のときに分級機前置型が適用される。これらは、「外部循環型」あるいは「外部分級型」とよばれる。また、分級機を粉碎机の中に内蔵したものもある。これは、「内部循環型」あるいは「内部分級型」とよばれている。閉回路粉碎を行うことで、碎製物粒子径はさらに細くなり、粗粒子も少なくすることができる<sup>1)</sup>。

また、バッチ方式は、連続方式では不可能な粒子径まで粉碎しなければならないときに用いられることが多い。

乾式ビーズミルの運転方法における連続方式とバッチ方式の選択は、碎製物粒子径のほかに処理量やコストなども考慮する必要がある。とくに、大型化や大量処理の場合は連続方式にメリットがある。さらに、閉

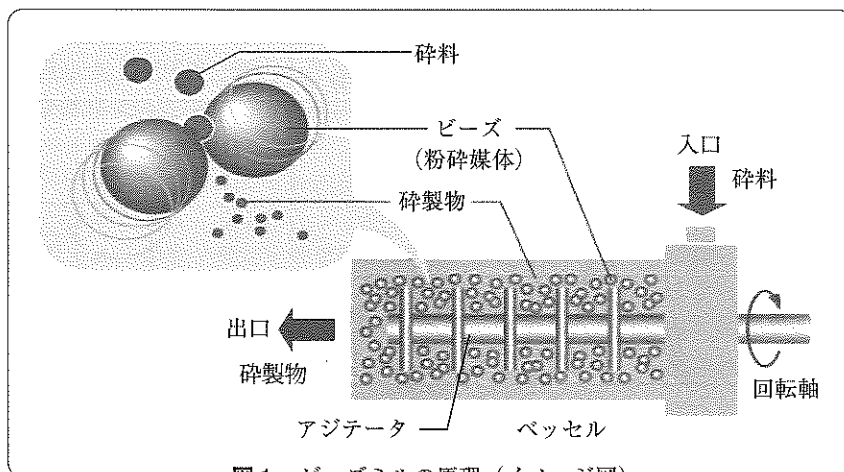


図1 ビーズミルの原理(イメージ図)

<sup>\*)</sup> ISHII Toshihiro: アシザワ・ファインテック(株) 微粒子技術研究所 主任研究員  
〒275-8572  
千葉県習志野市茜浜 1-4-2  
TEL: 047-453-8113  
E-mail: ishii@ashizawa.com

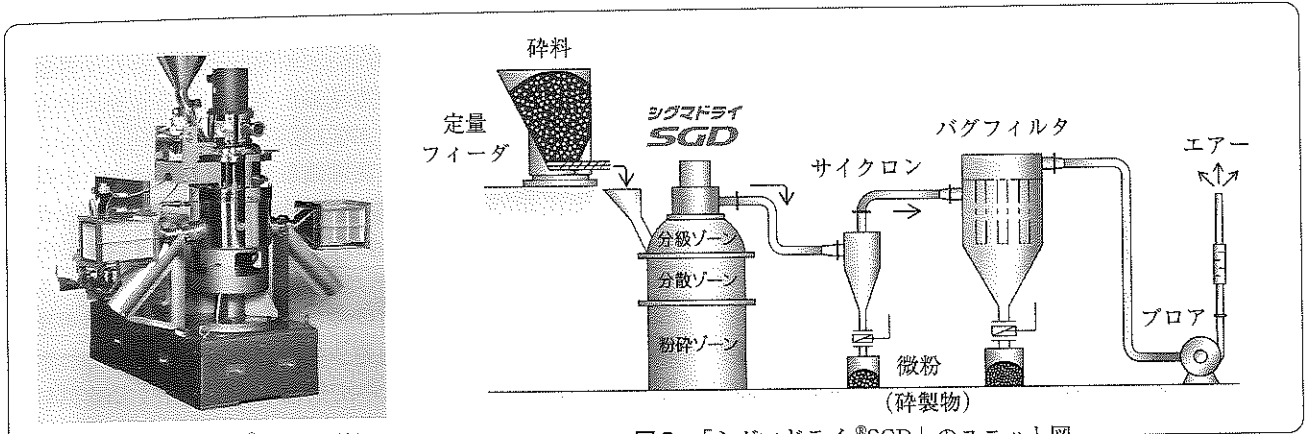


図2 「シグマドライ®SGD」の外観

図3 「シグマドライ®SGD」のユニット図

回路粉碎により、粒子径分布の調整は分級機によって容易になり、粒子径分布幅を開回路粉碎に比べて狭くすることができ、粉碎機内での碎料の通過時間を短縮、すなわち、滞留時間を短くすることで、過粉碎を防ぎ、粉碎能力や粉碎エネルギー効率を向上させる特徴がある。

#### 4. 分級機内蔵型乾式ビーズミル「シグマドライ®SGD」

分級機内蔵型乾式ビーズミル「シグマドライ®SGD」は、閉回路粉碎の特性を活かし、小規模生産に対応するコンパクトな装置として開発された。粒子径分布の調整の自由度の向上と粉碎限界粒子径の最小化を実現し、さらには、粉碎エネルギー効率の大幅な改善を達成した内部分級型粉碎機である。「シグマドライ®SGD」の外観図を図2に示す。また、「シグマドライ®SGD」のユニット図を図3に示す。

「シグマドライ®SGD」は、特殊形状のピンを使用することで、従来

のバッチ式乾式ビーズミルよりもビーズに力が入りやすく、碎料により強く衝撃を与えることができる。さらには、小径ビーズの使用とアジテータ周速を速くすることができるので、さらなる微細化が可能になる。また、空気の流れを考慮したベッセルにより、より効率的にエネルギーを投入することができる。

乾式粉碎での微粉は細くなればなるほど、凝集力が強くなり、取り扱いが困難になる。そのため、乾式ビーズミルで碎料を微細化しても、微粒子どうしの凝集や、装置内部への付着の原因になる。そこで、装置内に分散ゾーンを設けることで、粉碎後すぐに凝集してしまう微粒子の凝集体をほぐすことが可能となり、さらには、装置内付着を防ぎ、次工程の分級を確実に行うことができるようになる。また、さらなる効果として、従来の乾式ビーズミルよりも粉碎助剤の添加量を減らすことができる。碎料の種類によっては使用しなくても安定した運転が可能になる場合がある。

装置内に遠心力を利用した回転羽根式の分級機を設

置し、乾式ビーズミル単体では困難であった粗粒子カットを実現した。分散ゾーンで、ほぐされた粒子が分級機により微粉と粗粉に分級され、微粉のみを効率的に回収することができる。

粉碎の過程で微粉が増加すると、微粉自体が緩衝剤となり、粉碎速度や粉碎エネルギー効率が低下するため、微粉を除去して、碎料に十分な力の伝達が可能な状態で粉碎する必要がある。「シグマドライ®SGD」は、粉碎された碎製物が直ちに回収されるため、ベッセルには粗粒子のみが充填され効率的に粉碎されるので、理想的な粉碎操作である自由粉碎を単体装置で実現した。

ここで、「シグマドライ®SGD」を用いて、ビーズ径、ビーズ材質、ビーズ充填率およびアジテータ周速を一定とし、ケイ砂を粉碎したときの分級機の回転数の違いとプロア空気量の調整により風量が異なる場合の碎製物の粒子径分布の変化を図4、粉碎結果を表1に示す。分級機の回転数が速く、風量が少ない方が、回収される碎製物の量は少なくなるが、メデリアン径  $X_{50}$  と最大粒子径  $X_{100}$  は小さくなり、粒子径分布幅も

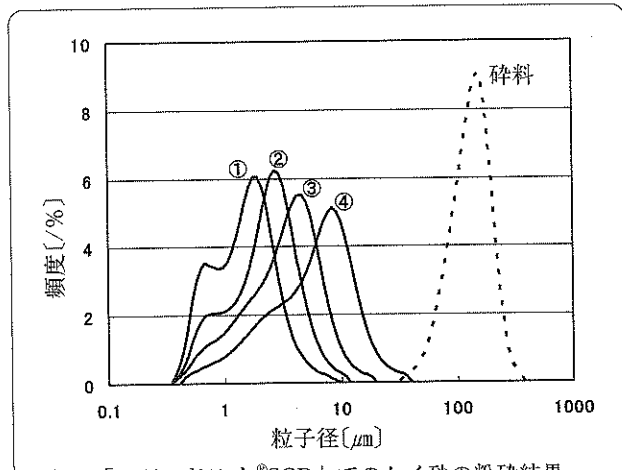


図4 「シグマドライ®SGD」でのケイ砂の粉碎結果

表1 「シグマドライ®SGD」でのケイ砂の粉碎結果

	運転条件		粒子径	
	分級機回転数 [rpm]	風量 [m <sup>3</sup> /min]	$X_{50}$ [ $\mu$ m]	$X_{100}$ [ $\mu$ m]
粉碎	—	—	130.1	352.0
①	7000	3	1.48	10.1
②	7000	4	2.28	11.0
③	5000	4	3.34	18.5
④	3000	4	6.07	37.0

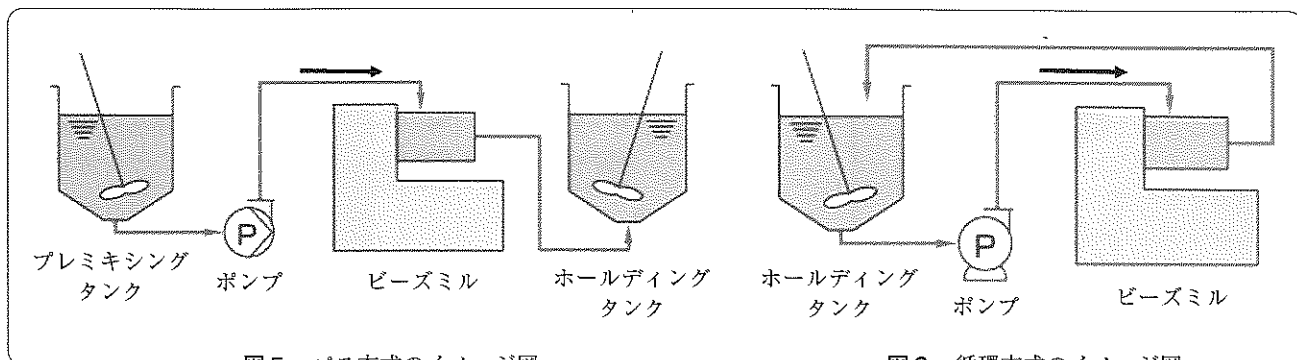


図5 パス方式のイメージ図

図6 循環方式のイメージ図

狭くなることわかる。

### 5. 湿式ビーズミルの運転方法

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、目的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。

パス方式は大量生産向けで、易粉碎・易分散性のスラリーで用いられている。パス方式のイメージ図を図5に示す。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。

循環方式は作業性が良く、処理時間の長い難粉碎・難分散性のスラリーに適する。循環方式のイメージ図を図6に示す。湿式ビーズミルにおいて、粒子径分布幅を狭くするためには、同じ滞留時間であれば1パスよりパス回数を増したほうが良い。同じ滞留時間でパス回数を増やすためには、大流量での運転が必要になる。そのため、湿式ビーズミルのベッセル形状やアジテータ形状、セパレータなどを改良や開発したことで、大流量での循環運転を可能にした。大流量循環運転では、パス回数を増やすことができ、スラリー中のすべての粒子がミル内を多重パスするので、粒子径分布幅の狭い粒子径分布が得られる。また、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。さらに循環方式では、1パスあたりの滞留時間が短いため、ベッセル内でのスラリーの温度上昇が少ない。ホールディングタンクやクーラーなどで外部冷却を行うことで、スラリーの温度制御や低温処理が可能になる。

### 6. 湿式ビーズミルの粉碎・分散効率に影響を与える因子

粉碎・分散効率に影響を与える因子として、ビーズ径の影響は大きい。湿式ビーズミルで用いられるビーズ径は0.03mm～2.0mmであるが、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、0.1mm以下の微小ビーズを選択する必要がある。砕料の大きさにもよるが、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。

また、一般的に、ベッセルへのビーズ充填率は70～90%、アジテータ周速は6～15m/sに設定される。ビーズ充填率やアジテータ周速は、ベ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ほうが、粉碎・分散速度は速くなる。しかし、ビーズ充填率を高く、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決定する必要がある<sup>2,3)</sup>。

さらに、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ために、ビー

ズが1次粒子に過度のエネルギーを与え、一次粒子の粉碎や粒子の表面が活性になる過分散が発生したことが原因と考えている。この過分散を防止し、分散により粒子の特性を向上させるための分散方法をマイルド分散<sup>®</sup>と呼ぶ。マイルド分散<sup>®</sup>は、1次粒子にダメージを与えず、粒子の特性、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<sup>®</sup>が適している。また、湿式ビーズミルには、装置からのコンタミネーションの生成という課題もあるが、マイルド分散<sup>®</sup>を行うことで、無駄なエネルギーを抑えて、高いエネルギー効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なる<sup>4)</sup>。

### 7. ナノ粒子大量生産用分散機 MAX ナノ・ゲッター<sup>®</sup>HFM

粉碎は、おも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。従来の湿式ビーズミルは、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

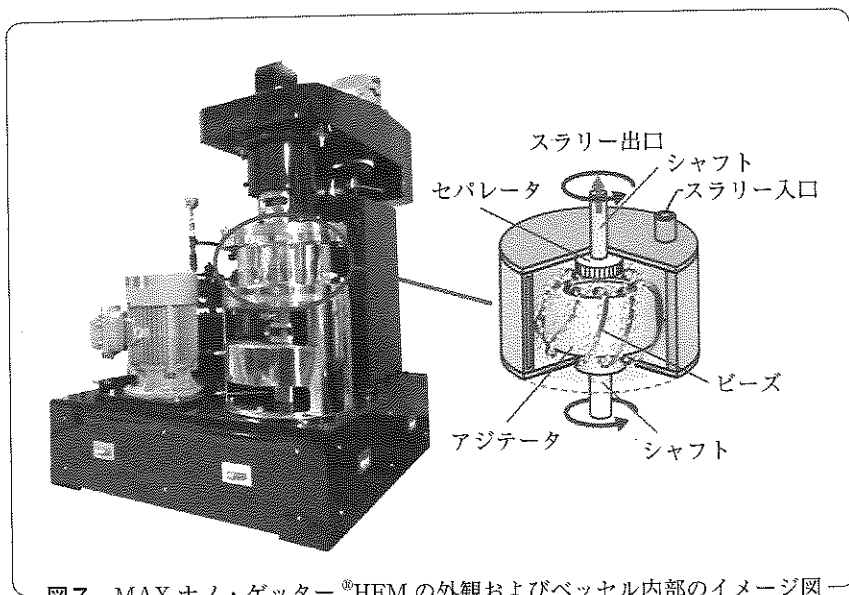


図7 MAX ナノ・ゲッター®HFM の外観およびベッセル内部のイメージ図

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で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。

ナノ粒子大量生産用分散機 MAX ナノ・ゲッター®HFM (図7) は、遠心力をベッセル内壁への押し付け力でなくビーズの流動に利用し、制御された流れで均一な力の分布を形成する。これにより、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にした。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になった<sup>5)</sup>。

ここで、従来の湿式ビーズミルと MAX ナノ・ゲッター®HFM を使用し、二酸化チタンを分散したときの SEM 観察の結果を図8に示す。従来の湿式ビーズミルでは、過分散となり粒子が粉碎されているが、MAX ナノ・ゲッター®HFM では、粒子形状を維持したまま分散されて

いることがわかる。このときの碎料のメディアン径は400 nm、BET 値は  $111.8\text{m}^2/\text{g}$  であったが、従来の湿式ビーズミルで分散したときのメディアン径は19.6 nm、BET 値は  $144.3\text{m}^2/\text{g}$  となり、MAX ナノ・ゲッター®HFM で分散したときのメディアン径は27.0 nm、BET 値は  $114.4\text{m}^2/\text{g}$  となった。

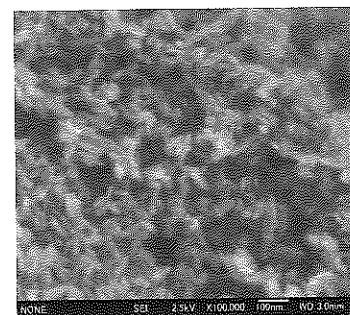
MAX ナノ・ゲッター®HFM は、粒子形状を維持したまま、高分散が可能な湿式ビーズミルである。

### 8. おわりに

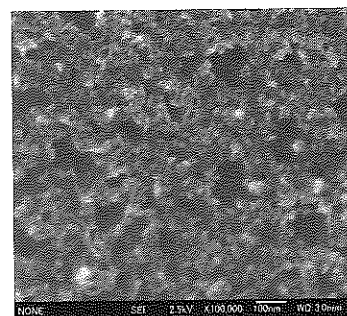
粒子を微細化する装置にはさまざまな種類があるため、必要とする粒子径などを明確にし、目的に合った装置を選定することが必要になる。ここでは、微粉碎・分散を行う装置であるビーズミルについて説明した。

分級機内蔵型乾式ビーズミル「シグマドライ®SGD」を使用することで、碎製物粒子径の最小化、碎製物の粗粒子カット（最大粒子径で7～10 $\mu\text{m}$ の碎製物が得られる）、粒子径分布幅の狭い粒子径分布、容易な粒子径コントロール、粉碎エネルギー効率の大幅な改善、粉碎助剤量の低減、設置スペースの極小化などのさまざまなメリットが得られる。

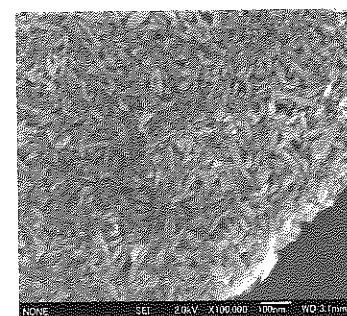
また、ビーズの流れなどをコントロールする構造のナノ粒子大量生産用分散機 MAX ナノ・ゲッター®HFM を使用することで、粒子の特



二酸化チタン (碎料)



従来のビーズミルでの分散後



MAX ナノ・ゲッター®HFM での分散後

図8 碎料と分散後の二酸化チタンのSEM観察の結果

性、機能が向上したナノ粒子を効率よく生成することができる。

以上のことから、微粉碎・分散工程にビーズミルを用いることで、粒子の効率的な微細化が可能になる。

### 〈引用文献〉

- 1) 粉体工学会編：“粉碎・分級と表面改質”，p. 65, NGT(2001)
- 2) 石井利博，橋本和明：J.Jpn.Soc. Colour Mater., 84, 5, p.163 (2011)
- 3) 石井利博，橋本和明：J.Jpn.Soc. Colour Mater., 85, 4, p.144 (2012)
- 4) 針谷 香，橋本和明：J.Jpn.Soc. Colour Mater., 79, 4, p.136 (2006)
- 5) 田村崇弘：コンパーテック，40, 12, p.90 (2012)