

# 乾式ビーズミルを用いた砕料の微粉碎技術

石井利博\*

## 1. はじめに

セラミックスは、一般に原料工程、成形工程、焼成工程、加工工程を経て製品となる。原料工程では、出発原料の成分調整を行い、混合、粉碎により、微細で均一な粒子径分布のスラリーを作製し、このスラリーを乾燥させて顆粒を作製する。

セラミックスのほとんどは粉体を原料とするため、出発原料粉体の性質が最終製品の機能を大きく支配する。セラミックス用の粉体においては、緻密化の促進や焼結体特性向上の必要性から高純度かつ微粒子化する傾向にある。また、電子機器は軽薄短小化が進み、小型化、高性能・高信頼性が要求されている。電子部品用セラミックスにおいては、微粒子化、粒子径および粒子径分布の制御、不純物の混入防止、化学組成の均一性、粒子形状の制御が求められている。これらの微粒子は、いかに均一な粒子が作れるかという粒子径分布の制御や微粒子化することで、いかに粉体の特性、機能を創出することが重要になっている。

微粒子の生成方法は、砕料(粉碎する原料)に機械的(物理的)エネルギーを加えて微細化して砕製物(製品)を得るブレイクダウンと原子、イオンあるいは分子を化学反応により、その組立て、成長を制御することにより微粒子とするビルトアップとに大別できる。現在、工業的に最も利用されている方法はブレイクダウンに属する粉碎法である。

粉碎で取り扱う砕料または砕製物の大きさは、数十 cm から数  $\mu\text{m}$  以下までであり、砕製物の大きさが数 cm 以上の場合には粗砕、数 mm 程度の場合には中砕、数  $\mu\text{m}$  の場合は微粉碎、数  $\mu\text{m}$  以下の場合には超微粉碎といわれている。

\*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: ishii@ashizawa.com】

粉碎に用いる粉碎機は、粉碎媒体を通じてエネルギーを砕料に伝達して破碎、粉碎を行う装置である。粉碎はきわめて広範囲の対象、機能、機構を含むので粉碎機も多種多様である。粉碎の力の作用機構としては、圧縮、せん断、切断、衝撃、摩擦などが用いられ、その種類によって装置の構造は異なる。実際に粉碎機を使用する場合は、砕料の特性や粒子径、目標とする砕製物粒子径などを考慮し、砕料に適した機構や構造の粉碎機を選定する必要がある。また、材料の改質、複合化、メカニカルアロイングなどの研究に見られるように粉碎操作の新しい利用も行われるようになり、それぞれの目的にあった粉碎機が開発されている<sup>1)</sup>。

ここでは、微粉碎が可能な媒体攪拌型粉碎機である乾式ビーズミルについて説明する。

## 2. 粉 砕

### (1) 粉碎の定義と目的

粉碎とは物質を砕いて粉体を造るための操作の1つである<sup>2)</sup>。また、固体粒子に機械的エネルギーを投入することによって粒子の大きさを減少させて新しい表面を生成する操作でもある。粉体が示す性質はその大きさによって変化することから、粉碎操作は粉体の利用目的に応じた性質に制御するための基本的な単位操作であるといえる<sup>3)</sup>。図1に砕料と砕製物の関係を示す。

粉碎の目的は反応性促進、流動性促進、混合、成形性付与、組成分離の前処理としての固体の細分化などである。固体材料の細分化のほかにも、新しい粉碎操作を利用して粒子の表面処理、複合化、メカニカルアロイングおよびアモルファス化など粒子の形状調整が行われている。

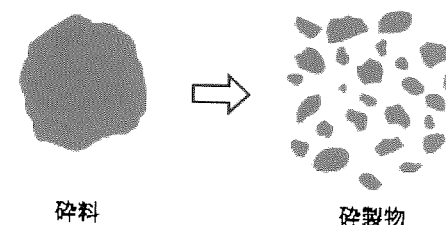


図1 砕料と砕製物の関係

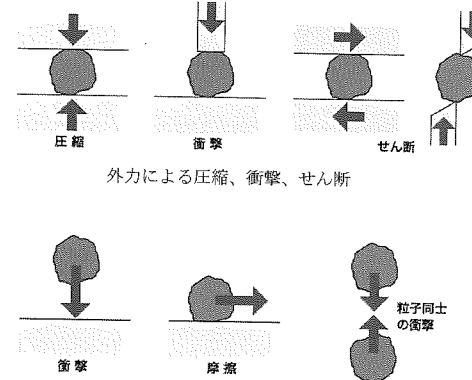


図2 個体に作用する力のモデル

### (2) 粉碎機構と粉碎方法

粉碎は動力源から粉碎媒体に伝えられたエネルギーが、圧縮、衝撃、摩擦、せん断などの力となって砕料に加えられ、砕料中に応力を生じさせてこれを変形し破壊させることによって固体の新生面を生成するプロセスである。一般に粗砕、中砕域においては圧縮力や衝撃力が用いられるが、これらの力は砕料塊あるいは粒子内において引張り力になり、砕料を破壊する。微粉碎域においてもほぼ同等と考えられるが、せん断力や摩擦作用が大きく関与するようになる。このような力の伝達にはハンマーあるいはローラーなどが用いられるが、ボール、ロッドのような粉碎媒体も用いられる<sup>4)</sup>。図2に固体に作用する力のモデルを示す。粉碎機内ではそれらの力が単独に作用するのではなく複合した形で粉碎が行われる。

大きな塊を粉碎する場合、一気に細かくしようとするとうまく砕けない。その場合には砕料の大きさに合わせて、まず、粗く砕く(粗砕)、中程度の大きさに砕く(中砕)、さらに細かく砕く(微粉碎)というように徐々に小さくする方法(段階粉碎)がとられる。また、粉碎しようとする物質の力学的な性質(硬さ、強度、延性、弾性など)やその粒子径、温度、荷重速度などの依存性を有効に利用することも重要である<sup>5)</sup>。

表1 粉碎機の種類

粗砕機	ジョークラッシャー ジャイレトリークラッシャー コーンクラッシャー インパクト(ハンマー)クラッシャー	
中砕機	ロールクラッシャー カッターミル 自生粉碎機 スタンプミル 石臼型 らいかい機 リングミル	
粉碎機	微粉碎機	ローラーミル ジェットミル 高速回転粉碎機 ハンマーミル ピンミル
	容器駆動型ミル	回転ミル 振動ミル 遊星ミル
	超微粉碎機	媒体攪拌ミル アトライター ビーズミル

### (3) 砕料サイズ別の粉碎機の種類

数百 mm 以上の砕料を数十 mm 程度まで粉碎する装置を粗砕機、数十 mm オーダーを数 mm から数百  $\mu\text{m}$  程度に粉碎する装置を中砕機という。粉碎機は、数十 mm 以下の砕料を数百  $\mu\text{m}$  以下にまで粉碎する装置で、数  $\mu\text{m}$  オーダーまで微細化することを目的とする装置を微粉碎機、数  $\mu\text{m}$  以下の微粉生成を目的とする装置を超微粉碎機という<sup>6)~8)</sup>。表1に粉碎機の種類を示す。

## 3. 乾式ビーズミル

### (1) ビーズミルの原理および特徴

微粉碎が可能な粉碎機には、ジェットミル、ボールミルおよびビーズミルなどがある。乾式微粉碎機の比較を表2に示した。ジェットミルは、砕料同士の衝突などで粉碎するため、粉碎媒体であるビーズを使用するビーズミルと比較し粉碎力が弱く、さらには、エネルギーコストが大きくなる場合があり、粉碎効率や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と考えられる。

ビーズミルの粉碎原理は、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でベッセル内の砕料を粉碎する装置である。砕製物は、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。ビーズミルの原理(イメージ図)

表2 乾式微粉碎・超微粉碎機の比較

粉碎機の種類	粉碎原理	粉碎力	粒子径の制御	エネルギーコスト	付帯設備
ビーズミル	ビーズのせん断力・衝撃力(小径ビーズ・高速回転)	◎	◎…ビーズ径・回転数・流量	◎	少ない
ジェットミル	砕料の衝突	○	△…分級機の調整とエア圧の調整	△	多い
ボールミル	ボールのせん断力・衝撃力(大径ボール・低速回転)	○	○…ボール径・回転数	◎	なし

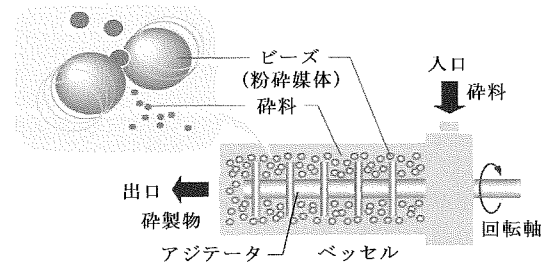


図3 ビーズミルの原理(イメージ図)

を図3に示す。

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。

(2) 乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの特徴の比較

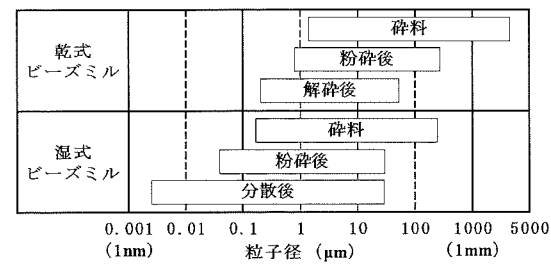
表3に乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの特徴の比較、表4に乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの粒子径の比較を示す。乾式ビーズミルと湿式ビーズミルとは、使用するビーズ径が異なる。乾式ビーズミルでは比較的大きな径のビーズを使用し、強力で攪拌するため、粗大粒子を容易に粉碎することができる。一方、湿式ビーズミルでは微小ビーズを使用し、高速で攪拌するため、せん断力と摩擦力が主体になるので、微粉を作りやすくなる。この各々の特徴を活かし、乾式ビーズミルと湿式ビーズミルとを使い分けることで高効率な粉碎処理が可能になる。

一般に、粉碎の初期では乾式粉碎の方が粉碎速度は速いが、比較的短時間で粉碎速度は遅くなることが多い。これは粉碎媒体であるビーズへの微粉のコーティングや砕製物の再凝集が起因していると考えられる。これに対して湿式粉碎では、粉碎の進行が長く継続するため、砕製物の到達粒子径は、サブミクロンから数十nmになる。

表3 乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの特徴の比較

	乾式ビーズミル	湿式ビーズミル
ビーズ径	3.0~8.0 mm	0.03~2.0 mm
軸シール	容易(オイルシール)	困難(メカニカルシール)
部材摩耗	小(1/10)	大
粒子の凝集	強い	弱い
粒子の複合化	良	可
メカノケミカル	大	極小

表4 乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの粒子径の比較



しかし、ビーズなどの摩耗による砕製物へのコンタミネーションは、乾式の方が少ない。

粉碎工程の設計において、乾式粉碎または湿式粉碎かを選択する必要があるが、これは、粉碎工程の効率面の比較よりも前後工程により制限を受けることが多い。そのため、乾式ビーズミルでの微粉碎の要望が多くなっている。

乾式ビーズミルは、アジテータ形状や運転条件の工夫、粉碎助剤の活用などにより、数百μmの砕料を数μmに効率よく粉碎することができ、さらに、微粒子の付着を利用した耐摩耗効果も加わるため、高硬度の無機物の粉碎や解砕に効果的である。しかし、基本的に水分や油分の含有率が高いものは粉碎が難しく、弾塑性や熱可塑性、延展性、熱に過敏で変性してしまう砕料などには不向きである。

(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、連続式とバッチ式がある。

連続式は、砕料を連続かつ大量に粉碎する場合に用いられている。粉碎機を出た砕製物をすべて製品とする方法を開回路粉碎という。乾式ビーズミルの開回路粉碎のフロー図を図4に示す。しかし、開回路粉碎では、砕製物の到達粒子径と砕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、砕料の滞留時間の限界により砕製物粒子径にも限界が生じる。これを防止するため

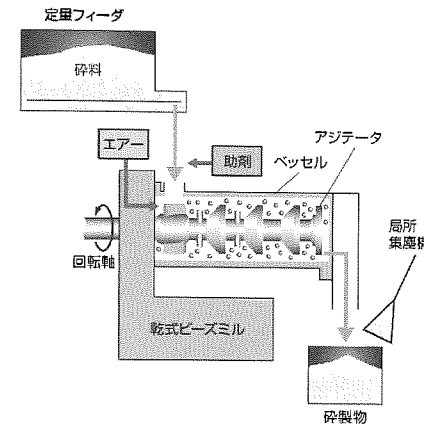


図4 乾式ビーズミルの開回路粉碎のフロー図

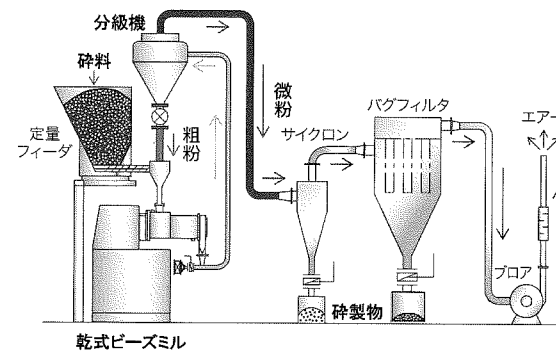


図5 乾式ビーズミルを用いた閉回路粉碎のフロー図

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、粉碎された砕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、粗粒子は粉碎機に戻して新たに供給される砕料と一緒に粉碎する方法である。乾式ビーズミルを用いた閉回路粉碎のフロー図を図5に示す。閉回路粉碎では、分級機が粉碎機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、砕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」と呼ばれる。また、分級機を粉碎機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」と呼ばれている。閉回路粉碎を行うことで、砕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>9)</sup>。

バッチ式は、連続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<sup>10)</sup>。

運転方法の選択は、砕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

処理の場合は連続式粉碎にメリットがある。さらに、閉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、粉碎機内での砕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) 乾式粉碎と粉碎助剤

いずれの運転方法の場合でも、乾式での微粉碎では、粉体同士の凝集やベッセル内やビーズなどの粉碎媒体へ砕料中の微粉がコーティングを起し、粉碎効率が低下することがある。これを防止するためには粉碎助剤の使用が効果的である。

粉碎助剤は、微量の添加で粉碎効率の改善、微粉生成量の増大、さらには、製品性状の改善を図ることができる添加剤である。わずかな添加で粉碎性の向上やエネルギー効率の改善ができるため、大量に粉碎される砕料で古くから利用されている。粉碎助剤としては、アルコール類、グリコール類およびアミン類などの極性有機物液体が比較的多く用いられている。しかし、粉碎助剤の利用でもっとも問題となるのは、粉碎助剤の添加が砕製物のコンタミネーションになることである。粉碎助剤は、粉碎速度の向上か砕製物の微細化などの目的を明確にして使用する必要がある<sup>11)</sup>。

(5) 乾式ビーズミルの粉碎例

連続式乾式ビーズミルである「ドライスター SDA」を図6に示す。「ドライスター SDA」は、ピンとディスクを組み合わせた特殊形状のアジテータでビーズを効果的に動かし、ショートパスを防ぐ構造となっている。この連続式乾式ビーズミル「ドライスター SDA」を用いて、運転方法は連続式とし、ビーズミルから排出された砕製物をすべて製品とする開回路粉碎を行った。粒子径分布はレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置で測定し、粒子形状の観察はSEMで行った。

珪砂を粉碎したときの砕料と砕製物の粒子径分布の変化を図7、SEM観察結果を図8に示した。砕料のメディアン径は141.3μm、最大粒子径は515.8μmで、砕製物のメディアン径は2.547μm、最大粒子径は15.03μmであった。これらの結果から、珪砂が乾式ビーズミルにより粉碎され、微細化されていることがわかる。

次に、アルミナの凝集体を解砕したときの砕料と砕製物の粒子径分布の変化を図9、SEM観察結果を図10に示した。砕料のメディアン径は141.3μm、最大粒子径

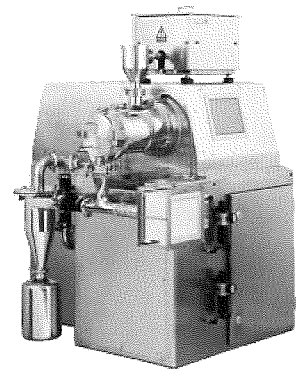


図6 連続式乾式ビーズミル「ドライスター SDA」

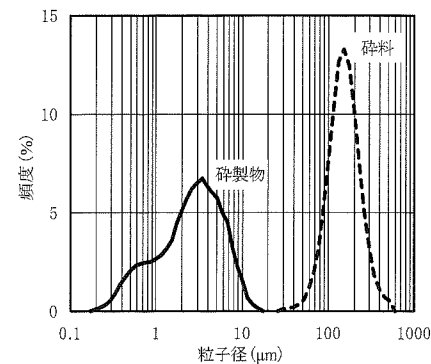


図7 珪砂の粒子径分布の変化

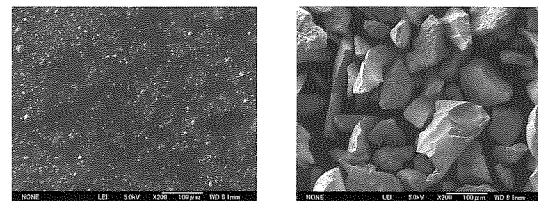


図8 珪砂のSEM観察結果

は515.8  $\mu\text{m}$ で、碎製物のメディアン径は2.547  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径は15.03  $\mu\text{m}$ であった。これらの結果から、凝集しているアルミナを1次粒子近くまで微細化できていることがわかる。ここで、解砕とは、固体凝集粒子に機械的エネルギーを投入して固体の新生表面の生成をほとんど伴わずに凝集粒子の大きさを減少させる操作である<sup>12)</sup>。

砕料のメディアン径が6.197  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径が74.00  $\mu\text{m}$ のアルミナを用いて、ビーズ径を変え粉碎処理したときの砕料と碎製物の粒子径分布の変化を図11、SEM観察結果を図12に示した。ここでは、従来のビーズ径を使用した粉碎結果を碎製物①、小径ビーズを使用した粉碎結果を碎製物②とした。碎製物①のメディアン径は1.406  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径は7.778  $\mu\text{m}$ 、碎製物②のメディ

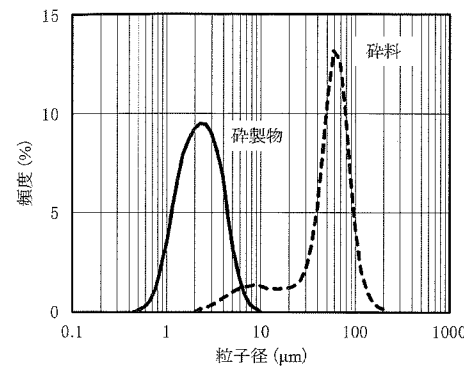


図9 アルミナ(凝集体)の粒子径分布の変化

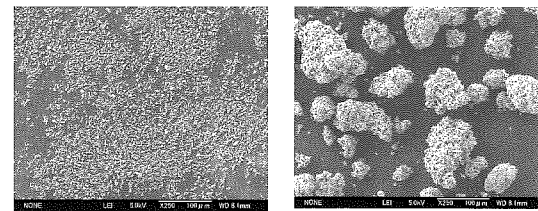


図10 アルミナ(凝集体)のSEM観察結果

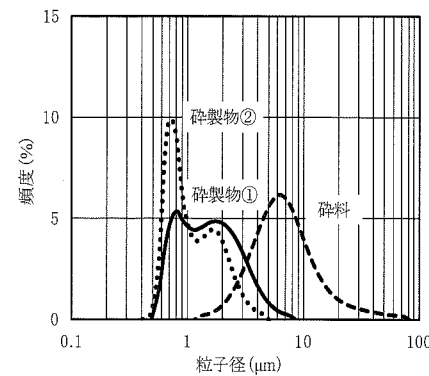


図11 アルミナの粒子径分布の変化

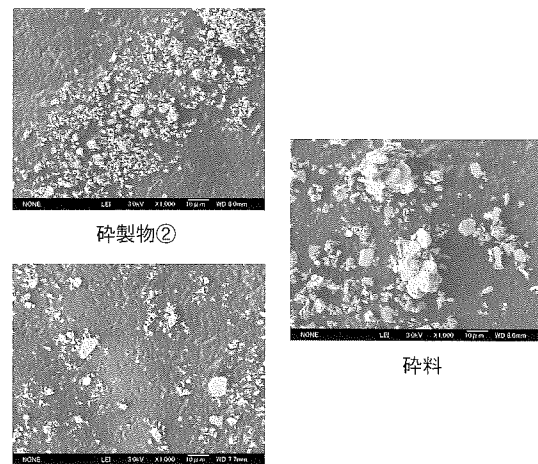


図12 アルミナのSEM観察結果

アン径は0.966  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径は5.500  $\mu\text{m}$ であった。

珪砂およびアルミナの微粉碎において、砕料と碎製物の粒子径を比較すると、数百 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の砕料を数 $\mu\text{m}$ に粉碎できることがわかった。また、ビーズ径を従来のビーズ径より小さくすることで、より微細化することができた。これは、ビーズ径が小さくなることで、単位体積あたりのビーズの個数が増え、接触点数が多くなったためと考える。

以上の結果から、連続式乾式ビーズミル「ドライスター SDA」は、高硬度な珪砂やアルミナを微粉碎することができる装置であり、安定運転が可能な範囲でより小径ビーズを使用することで、より微細な粒子が得られる。

#### 4. おわりに

乾式ビーズミルは、アジテータ形状や運転条件の工夫、小径ビーズの使用、粉碎助剤の活用などにより、数百 $\mu\text{m}$ の砕料を1パス処理で、数 $\mu\text{m}$ に効率よく粉碎することができる装置である。さらに、微粒子の付着を利用した耐摩耗効果も加わるため、高硬度の無機物の粉碎に効果的である。

乾式ビーズミルを用いた微粉碎を効率的に行うためには、砕料の特性を理解し、適切な運転条件を選定することが重要である。

#### 引用文献

- 1) 粉体工学会編：“粉体工学用語辞典 第2版”，p308，日刊工業新聞社(1981)
- 2) 椿淳一郎，鈴木道隆，神田良照：“入門 粒子・粉体工学”，

p63，日刊工業新聞社(2002)

- 3) 日本粉体工業技術協会編：“微粒子工学—分散の基礎と応用—”，p139，朝倉書店(1994)
- 4) 化学工学協会編：“改訂5版 化学工学便覧”，p817，丸善(1988)
- 5) 粉体工学会編：“粉碎・分級と表面改質”，p4，NGT(2001)
- 6) 化学工学協会編：“改訂5版 化学工学便覧”，p826，丸善(1988)
- 7) 日本粉体工業技術協会編：“粉体工学概論”，p52，粉体工学情報センター(1995)
- 8) 日本粉体工業技術協会編：“先端粉碎技術と応用”，p111，NGT(2005)
- 9) 粉体工学会編：“粉碎・分級と表面改質”，p65，NGT(2001)
- 10) 伊藤光弘，粉体工学会編：“粉碎・分級と表面改質”，p65，NGT(2001)
- 11) 日本粉体工業技術協会編：“先端粉碎技術と応用”，p43，NGT(2005)
- 12) 日本粉体工業技術協会：“微粒子工学—分散の基礎と応用—”，p139，朝倉書店(1994)

#### <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 アシザワ株式会社 入社  
 2003年1月 アシザワ・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

