

# 湿式ビーズミルの微粉碎技術

アシザワ・ファインテック

微粒子技術研究所

主任研究員 石井 利博

## 1. はじめに

粉碎は、粒子に機械的エネルギーを投入することによって大きさを減少させ、新しい表面を生成する操作である。最も古い単位操作の一つであるが、現在においてもあらゆる生産プロセスの出発点であり、基盤から先端産業に至るまで幅広く利用されている。

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（細かくする粒子）に伝達して破碎・粉碎を行う装置である。粉碎の力の作用機構としては、圧縮、剪断、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<sup>1)</sup>。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（粉碎された粒子）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。

粉碎には、気体中で砕料を粉碎する乾式粉碎と、砕料と溶媒を混合したスラリー中で砕料を粉碎する湿式粉碎があるが、乾式粉碎では粉碎限界粒子径が大きいことから、超微粉碎を行う場合には湿式粉碎が有効である。

湿式粉碎には、粉碎のほかに分散も含まれる。分散は、粒子が凝集した凝集体を単一粒子に解砕し、溶媒中に均一に分布した状態にする操作である。

微粉碎、超微粉碎を行う湿式粉碎・分散機には、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザー、ロールミル、媒体ミルなどがあり、製品の要求品質や粘度、生産量などを考慮し選定する必要がある。

媒体ミルには、ボールミルやアトライター、ビーズミルなどがあり、ビーズミルが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。特に、処理能力の向上とナノメートルサイズへの微粒子化を目的とする場合には、湿式粉碎でのビーズミルが有効である。

ここでは、微粒子を効率良く生成することが可能な湿式

ビーズミルの微粉碎技術について説明する。

## 2. ビーズミル

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、その衝撃力や剪断力などにより、ベッセル内で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）を図1に示す。湿式ビーズミルでは砕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へ送液する。

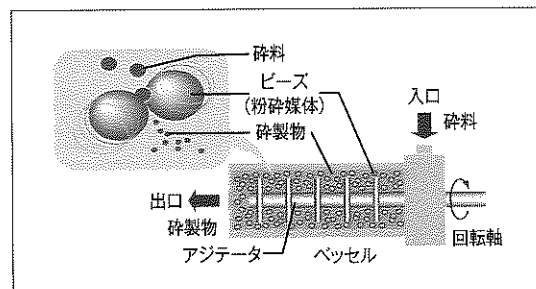


図1 ビーズミルの原理（イメージ図）

## 3. 湿式ビーズミルの微粉碎技術

### 3.1 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、バッチ方式、パス方式、循環方式があり、砕料の性質や目的とする粒子径、前後工程の設備によって、運転方法を選択する。

バッチ方式は、ビーズミル本体のみを使用する方式である。生産能力はベッセルの大きさに依存するため、多品種少量生産に向いている。

パス方式は、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方式である。主に大量生産向けで、易粉碎・易分散性のスラリーで多く用いられている。パス方式のイメージ図を図2に示す。

循環方式は、ホールディングタンクを設けてポンプ、

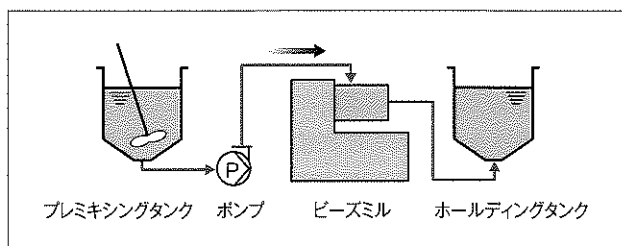


図2 パス方式のイメージ図

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方式である。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3に示す。ビーズミルにおいて、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よい。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。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、シャープな粒子径分布が得られる。

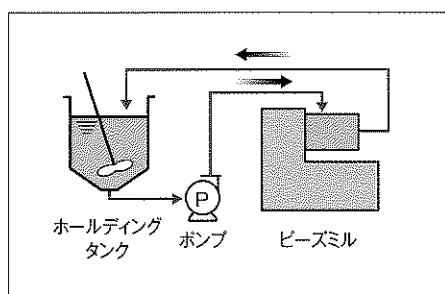


図3 循環方式のイメージ図

### 3.2 湿式ビーズミルの運転条件

湿式ビーズミルの粉碎・分散効率に影響を与える因子には、ビーズやビーズ充填率、アジテータ周速などがあるが、中でもビーズ径の影響が大きい<sup>2), 3)</sup>。湿式ビーズミルで用いられるビーズ径は0.03～2.0mmであるが、粒子をナノメートルサイズへの微粉碎や1次粒子近くまでの解砕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、砕料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、砕製物は小さくなり、エネルギー効率も向上する。

ビーズ径の選択の目安としては、砕料最大粒子径の10～20倍のビーズ径を選択する必要がある。また、ビーズ径の約1/1000が砕製物のメディアン径の目安になる。

砕料粒子径や粒子の硬さ、凝集状態などによりビーズ径を選択する必要があるが、微細化を目的とする場合には、より小さなビーズ径を使用することでエネルギー効率が向上する。

湿式ビーズミルでは、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、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。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、ビーズやバッセル内部の部材の摩耗が大きくなるため、発熱や摩耗を考慮した運転条件を決定する必要がある。

## 4. ビーズ分離能力強化型湿式ビーズミル「ムゲンフローMGF」

生産効率を向上させるために調整した高濃度スラリーや高粘度スラリー中の砕料をサブミクロンやナノメートルサイズまで微細化するためには、微小ビーズの使用が必要となる。しかし、高濃度・高粘度スラリーで微小ビーズを使用し、さらに大流量循環運転を行う場合には、バッセル内において、スラリーによりビーズがスラリー出口であるセパレータ側に流れ、ビーズがセパレータ付近に偏析する可能性がある。バッセル内でのビーズの偏析のイメージ図を図4に示す。このビーズの偏析により、ビーズミルの運転時の動力の上昇やバッセル内の圧力上昇、セパレータの偏摩耗などが発生し、安定した運転ができないことが多い。このため、安定した運転を行うためには、ビーズミルへのスラリー流量を小さくすることや、スラリーの濃度や粘度を低くする、さらには、ビーズ径を大きくすることなどで対応する。

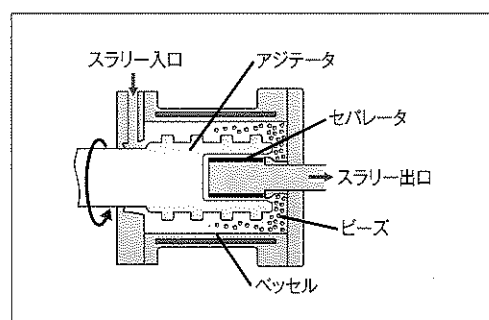


図4 バッセル内でのビーズの偏析のイメージ図

高濃度・高粘度スラリーにおいて、微小ビーズを使用し、大流量での循環運転を行う場合には、バッセル内の構造やセパレータなどを改良することにより、スラリーとビーズの分離性能を向上させる必要がある。バッセル内の理想的なビーズの流動状態は、ビーズがバッセル内全体に均一に存在することである。理想的なビーズの流動状態

のイメージ図を図5に示す。微小ビーズを用いた時に、スラリー流量を大きくする場合や高粘度スラリーでの処理を行った場合は、ビーズミルの運転条件を変更しても理想的なビーズの流動状態が得られない。例えば、ビーズミルでの処理時間経過に伴いベッセル内の圧力が徐々に上昇する場合には、スラリー中の砕料が粉碎により微細化したことで、スラリーの粘度が高くなり、ビーズがセパレータ側に徐々に偏析していると推測できる。このほか、ビーズの偏析によりビーズミルの運転時の電力が徐々に高くなることもある。

そこで、高濃度・高粘度スラリーの処理を行ってもビーズの偏析が発生しづらくなるように、従来の循環型ビーズミルよりもビーズ分離能力を向上させたビーズ分離能力強化型湿式ビーズミル「ムゲンフロー MGF」を開発した。ムゲンフロー MGF の外観を図6に示す。

一般的に、スラリー流量が多いほどベッセル内の圧力が高くなる傾向にある。スラリー流量に対してベッセル内の圧力の上昇率が大きいほどベッセル内でビーズがセパレータ側に偏析している可能性が高いと考えられる。ムゲンフ

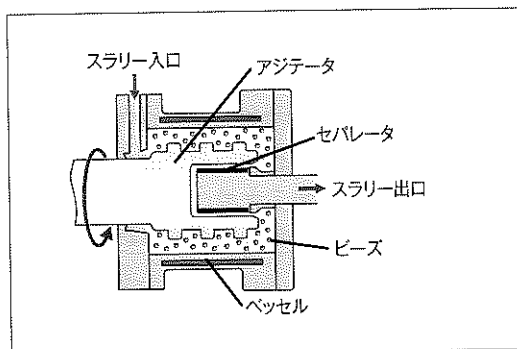


図5 理想的なビーズの流動状態のイメージ図

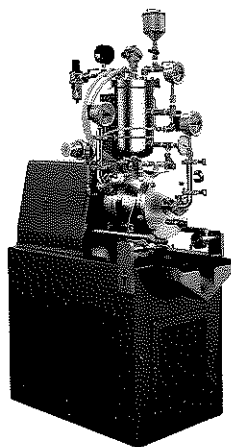


図6 ムゲンフロー MGF の外観

ローMGFと従来の循環型ビーズミルでスラリー流量を多くした時のベッセル内の圧力の上昇率を比較した場合、ムゲンフローMGFは従来の循環型ビーズミルよりもスラリー流量に対するベッセル内の圧力の上昇率が小さくなるため、より流量を多くすることができる。また、径と材質が同じビーズを使用する時は、より高粘度・高濃度のスラリーの処理が可能となる。さらには、同じ粘度のスラリーであれば、より小さいビーズの使用が可能になる。

## 5. 過分散とマイルド分散

従来のビーズミルでは、砕料を微細化させるために滞留時間を長くし、砕料に強い衝撃力や剪断力を与えるが、対象物によっては、異常な粘度増加や再凝集の発生、微細化されたにもかかわらず粒子の特性、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、破砕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。

分散工程は多くの場合、凝集体を1次粒子まで解砕し、分散することが目的であるが、過剰なエネルギーが投入された場合、1次粒子をさらに粉碎することが考えられる。例えば、顔料の分散では、顔料の1次粒子は多くの場合は結晶体であり、それが粉碎されると新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顔料粒子の凝集により光沢や着色力が低下する。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。さらに、活性表面が露出する結果、耐候性や耐水性が急激に低下する<sup>4)</sup>。

過分散を抑えるためには、ビーズの運動エネルギーを制御する必要があり、その制御方法としては、ビーズ径を小さくする、ビーズ密度を小さくする、アジテータ周速を遅くするなどがある。

ここで、エネルギーを制御しながら分散することで過分散を起こさない分散方法を「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、機能を向上させる分散方法である。この方法では、砕料に与えるエネルギーが小さいため、粒子表面の活性が抑えられ、砕製物が再凝集することなく安定して分散するので、分散剤などの使用量を少なくすることができ、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は、マイルド分散が適している。

従来のビーズミルでは、スラリーがベッセル内に滞在する時間を重視しており、滞留時間が長く、ショートパスがないようにL（ベッセル長さ）/D（ベッセル径）を大きくする工夫、努力が行われてきた。この場合、1パス運転のような簡単な処理であれば効果はあるが、何回もベッセル内を通す必要があるナノメートルサイズへの分散には不向きである。また、L/Dが大きいと、ビーズの偏析が生じ、無駄な動きが増加して、エネルギー効率が低下する。特に、ナノメートルサイズへの分散に用いられる微小ビーズでは、ビーズの偏析は顕著に起こる。ビーズの偏析による無駄なエネルギーは過分散の原因となる。

過分散を防止するためには、ベッセル内でのビーズの偏析がなく、均一性を保つことも重要となる。マイルド分散を行うためには、ビーズの動きに注目したビーズミルを選定することが必要になる。

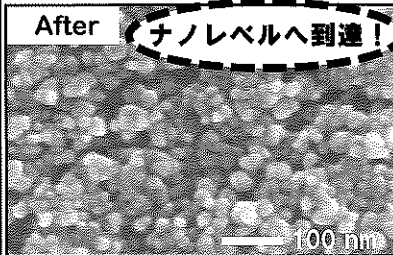
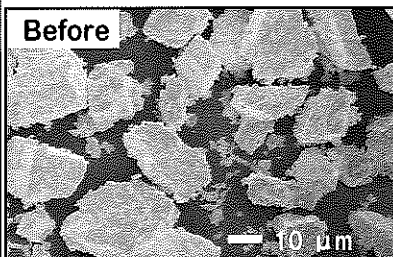
## 6. ナノ粒子分散大量生産用湿式ビーズミル「MAXナノ・ゲッター」

湿式ビーズミルで超微細化を行うためには、微小ビーズの使用が必要不可欠であり、さらには、ベッセル内のビーズの動きが均一で、ビーズの偏析がなく無駄なエネルギー消費を抑えて、エネルギー効率を上げることが必要である。しかし、従来のビーズミルでは、セパレータなどの構造の問題により、微小ビーズを使用するとベッセル内のビーズの偏析による圧力上昇や異常摩耗が発生し、また、高速で回転するアジテータのシールなどの問題により、安定した運転が困難であった。さらには、スラリーとビーズの分離機構であるセパレータにスクリーンを用いることが困難となる傾向がある。微小ビーズ用の目開きの小さいスクリーンを用いると、運転初期の粗粒子や継粉による目詰まりの問題が発生するため、粗粒子や継粉がある場合は、一般的に粗粉碎として大きめなビーズを用いて前処理を行い、その後、微小ビーズを用いて微粉碎するといった2段階処理の方式を採っている。最新のマイクロビーズ対応型ビーズミルはスクリーンレスにすることで、従来、粗粒子や継粉がある場合に行っていた粗粉碎が不要になり、ビーズ替えの手間が省け、設備や時間の大幅な削減が可能になった。

ナノ粒子分散大量生産用湿式ビーズミル「MAXナノ・ゲッター」は、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、碎料に適切な剪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。さらに、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、幅広い運転条件の設定ができる。MAXナノ・ゲッターの外観およびベッセル内部のイメージ図を図7に示す。これにより、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>。

### 湿式も、乾式も。 微粉碎・分散なら、 アシザワ・ファインテック

粉碎例：炭酸カルシウム



微粒子技術で“新しい可能性の共創”

**アシザワ・ファインテック株式会社**

本社・実験室  
〒274-8572 千葉県習志野市茜浜1-4-2  
TEL 047-453-8111  
<https://www.ashizawa.com>

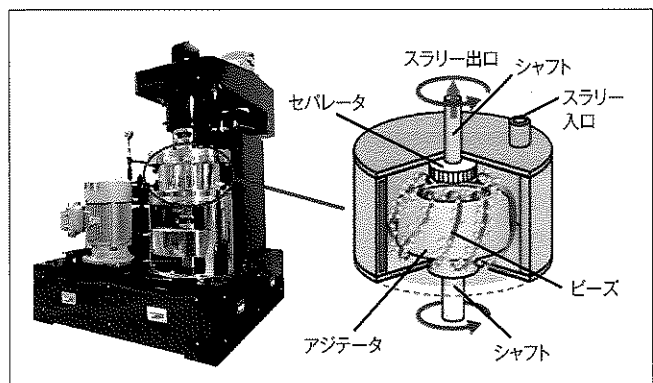


図7 MAX ナノ・ゲッターの外観およびベッセル内部のイメージ図

## 7. おわりに

湿式粉碎で使用される湿式微粉碎・分散機には、様々な種類、特徴があるため、目的に合った装置を選定し、最適な条件で処理することが重要である。ここでは、湿式ビーズミルの微粉碎技術について説明した。

一般に、ビーズミルの粉碎効率は機械的条件（運転条件、形状条件）で変化し、特に微小ビーズを使用することで粉碎効率は飛躍的に向上する。

ビーズ分離能力強化型湿式ビーズミル「ムゲンフローMGF」は、従来の循環型ビーズミルよりもビーズ分離能力が向上したことで、より大流量での運転が可能となった。また、径と材質が同じビーズを使用する時は、より高粘度・高濃度のスラリーの処理が可能となる。さらには、同じ粘度のスラリーであれば、より小さいビーズの使用が可能となる。

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分散大量生産用湿式ビーズミル「MAXナノ・ゲッター」は、砕料に適切な剪断力を付加できる技術を確立し、高度なナノ粒子生成を可能にした。さらに、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、幅広い運転条件の設定ができる。

湿式粉碎にビーズミルを使用することで、微粒子を効率良く生成することが可能になる。

※ムゲンフロー、マイルド分散、MAXナノ・ゲッターはアシザワ・ファインテックの登録商標

### <引用文献>

- 1) 粉体工学会編：粉体工学用語辞典 第2版、日刊工業新聞社、p.308 (1981).
- 2) 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、p.148 (2003).
- 3) 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、p.40 (2003).
- 4) 橋本和明：分散技術大全集、情報機構、p.470 (2005).
- 5) 田村崇弘：新概念のビーズミルによるナノ粒子分散技術の革新、コンバーテック、40(12)、pp.90-93 (2012).