技術速報

ナノパウダープロセスによる超微粒子の作製* —粉碎速度と汚染に及ぼす因子—

西 田 正 光**, 安 藤 浜 江**, 釘 宮 公 一**

Masamitsu Nishida, Hamae Ando and Koichi Kugimiya: Preparation of Ultrafine Particles by Nanopowder Process—Factors for Milling Rate and Contamination—

Factors of milling rates and contamination due to abrasion of balls were investigated in order to obtain ultrafine powder of pure piezoelectric ceramics.

Higher milling rates and lower contamination from balls were obtained for smaller balls. Calcined piezoelectric powders of 1 μm in mean particle diameter were milled into the fine powders of 0.2 μm for about 7 min. It was estimated that milling rates of this case (0.4 mm PSZ balls) was about 10^5 times as that of ball mill (ball size 10 mm). Even smaller ultrafine particles of 19 nm in mean particle diameter were obtained by milling for 90 min.

(Received March 12, 1990)

1 はじめに

均一で高密度のセラミックスを得る方法としては、共沈法等の液相法で均一な微粒子の粉体を合成しこれを用いてセラミックスを焼成する方法が注目されている。液相法は粉体の組成を均一にしやすいこと、粒子径を均一にしやすいこと等の特長を持つが、原料は比較的高価になる。一方、従来の固相法は粉体の粒子径が大きいかつ均一な混合が困難であるため均一なセラミックスを得にくい欠点を持つが、原料は比較的低価で大量に容易に入手できること、複雑な組成にも対応できること、量産化が容易であること等の特長がある。固相法で均一なセラミックスを得るには原料粉体の分散性の向上と微粒子化が重要な要素となる。固相法では粉碎にボールミルがよく用いられている。ボールミルで従来粉体を 1 μm 以下にすることは困難であったが、最近、小さい玉石 (mm 単位の直径) を用いてボールミル粉碎することによりサブミクロンの粒子径に粉碎できると報告されている^{1)~5)}。又、振動ボールミルによる32時間の粉碎では BET 径 0.026 μm の超微粒子が得られている⁶⁾。上記のボールミルでも長時間の粉碎により微粉碎できるが、近年、粉碎速度の大きい微粉碎機として媒体攪拌ミルが注目されている。Stanley ら⁷⁾ はバリウムフェライトを各種の粉碎機で粉碎し粉碎速度を比較し、アトリッシュンミル(媒体攪拌ミルの一種) による2時間の粉碎で BET 径 0.1 μm の微粉体を得ている。尚、この場合の玉石の磨耗による

不純物混入量は約4%と著しく多い。

筆者らは均一な圧電セラミックスを得るために、固相法での粉体の均一性の向上と微粒子化 (ナノパウダープロセス)、及びこれに及ぼす因子を検討したので報告する。ここに言うナノパウダープロセスは、粉体の粒子径を極めて短時間にナノメートルのオーダーにする超微粉碎技術およびその粉体の分散などハンドリング技術である。用いた圧電セラミックスの組成比⁸⁾を次式に示す。

使用した原料は市販の Pb_3O_4 、 SrCO_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、及び MnO_2 である。これらの原料の粒子径は平均で 2.2 μm である。

2 粉体の評価方法

2.1 粉体の粒子径

沈降法で試料粉体の粒度分布を測定し、その 50 wt% 粒子径を平均粒子径とした。一部の粉体について光相関法で平均粒子径を、BET 法で比表面積を測定した。

2.2 分散性の評価

ボットミルで湿式混合、又は粉碎したスラリーを試験管に入れ、これを遠心機で粉体を沈降させて粉体の高を

* 昭和63年11月及び平成元年11月本協会秋季大会にて発表、平成2年3月12日受理。

** 松下電器産業(株)中央研究所、〒570 守口市八雲中町3-15。

測定した。この嵩と粉体の真の体積との比を沈降容積(cc/cc)とした。尚、この沈降容積の大小は粉体の分散性の目安であり沈降容積が小さければ粉体はよく分散しており、逆に沈降容積が大きければ粉体は分散性が悪く、粒子が凝集して二次粒子を形成していることになる⁹⁾。

2.3 玉石の磨耗量等の評価

玉石の磨耗による粉体への混入量は玉石の使用前後での重量変化から求め、粉体の重量に対する値で示した。

3 セラミック粉体の分散性

微粉体の湿式混合および粉砕に於いては、粉体の分散性を向上させてスラリーの流動性を高める必要がある。このため、混合粉体の分散性に及ぼす分散剤と媒液量(純水と分散剤の合計)の効果を調べた。実験方法は600 ccのポリエチレン製ポット(直径約10 mm)のめのう玉石440 g、回転数155 rpmに配合原料を2/3モル(約220 g、粉体の真の体積で32 cc)と純水及び分散剤(第一工業製薬製セラモ D134, ポリカルボン酸アンモニウム系)を入れて20時間混合した後、沈降容積と粒子径を測定した。Fig. 1 に示すように少量(粉体の0.6 wt% [固形分])の分散剤を用いて混合すると分散剤なしの場合に比べて沈降容積が著しく小さくなった。媒液量では、分散剤なしの場合、混合には粉体の真の体積の700 vol%程度を必要とし、これ以下ではスラリーの流動性が悪く混合が困難であった。分散剤を添加すると媒液量が少ないほど沈降容積が低下し分散性が向上した。尚、粉体の粒子径

Fig. 1 Effects of dispersing agent and water content on sedimentation volume for raw materials.

Fig. 2 Effects of dispersing agent and water content on sedimentation volume for calcined powder.

はいずれも $1.7 \mu\text{m}$ 程度でほとんど粉砕されなかった。

上記の混合スラリーを乾燥後 850°C で2時間仮焼したのち、攪拌擂潰機で30分間予備粉砕した粉体(粒子径約 $1 \mu\text{m}$)を用いて、仮焼粉体の分散性を測定した。実験方法は混合の場合とほぼ同じであるが、投入した粉体の量は190 g(真の体積で約24 cc)、粉砕時間は15時間である。分散性はFig. 2のように混合の場合と同じ傾向を示した。

4 ボールミルによる微粉砕

4.1 混合粉体の微粉砕(原料の粉砕混合)

均一な混合と微粒子化を同時にかつ短時間に行うため、前項の分散性の良い条件で、かつ小さい玉石を用いた混合方法を検討した。混合方法は、玉石として直径1~10 mmのイットリア部分安定化ジルコニア玉石(以後PSZと略記する)を用いる以外は前項と同じである。Fig. 3に見られるように玉石が小さいほど微粒子化できた。20時間の混合で約 $0.4 \mu\text{m}$ 、90時間で約 $0.2 \mu\text{m}$ にできた。尚、沈降容積には差がなかった。

4.2 仮焼粉体の微粉砕

前述の予備粉砕した仮焼粉体についても上記と同様の方法で粉砕した。その結果、Fig. 4に示すように玉石は小さいほど粉体を微粒子化できた。15時間の粉砕で約 $0.4 \mu\text{m}$ 、45時間で $0.2 \mu\text{m}$ にできた。又、沈降容積には差がなかった。以上のように、少ない水量、分散剤及び微小な玉石の効果により、分散性の優れた微粉体が得られた。

Fig. 3 Effects of diameters of balls on sedimentation volume and particle diameter for raw materials.

Fig. 4 Effects of diameters of balls on sedimentation volume and particle diameter for calcined powder.

5 ナノパウダープロセスによる超微粒子の作製

ボールミルでも数10時間の原料粉体の混合及び仮焼粉体の粉碎で $0.2\mu\text{m}$ (沈降法)の微粉体を得たが、短時間に微粉碎するため媒体攪拌ミルによる粉碎方法を検討した。媒体攪拌ミルは、種々の形式があるが粉碎容器に挿入した攪拌器を高速で回転させて粉碎容器内に充填した玉石 (PSZ) と砕料 (原料粉体) 等を激しく攪拌して剪断応力を発生させて粉碎する装置である。使用した装置は横型連続式でウイリー・エ・パッコフエン社製ダイノミル KDL-PILOT 型 (内容積 1290 cc, 攪拌器の周速 $\sim 14\text{m/s}$) とアイガー・エンジニアリング社製モー

Fig. 5 Effects of ball size on milling rates and abrasion of balls for milling of calcined powder.

ターミル M-50 型 (内容積 40 cc, 周速 10 m/s) である。比較として、ボールミル (内容積 600 cc, 155 rpm) も使用した。玉石の材質は PSZ である。用いたセラミック粉体は、ボールミルの場合と同じである。粉碎は湿式であり、スラリーの構成は粉体の真の体積 100 cc に対して純水 200 cc と分散剤 1 wt% [固形分] である。

5.1 粉碎速度と玉石の磨耗に及ぼす因子

玉石の直径を小さくすると、Fig. 5 に示すように粉碎速度がが大きくなり、1 mm から 0.4 mm にすると約1/5の時間で同じ粒子径に粉碎できた。玉石の磨耗量は玉石を小さくすると著しく減少した。1 mm から 0.4 mm にすると磨耗量は約1/3になった。玉石の磨耗量はボールミルの場合、低速回転では玉石の直径に反比例し、高速

Fig. 6 Effects of packing fraction (balls) for wet-mixing of raw materials (balls=0.4 mmPSZ, speed of agitator=14 m/s).

Fig. 7 Effects of peripheral speed of agitator for wet-mixing of raw materials (Balls—0.4 mmPSZ, Packing fraction of balls—76 vol%).

回転では玉石の直径に依存しないと云われている¹⁰⁾。しかし、本実験では磨耗量は玉石の直径に比例し、玉石が小さくなるほど磨耗量は減少した。なお、粉体を $0.2 \mu\text{m}$ の粒子径に粉砕するのに必要な時間は、粉砕時間による粉体の平均粒子径の変化を測定することによりもとめた。

玉石の充填率の効果及び攪拌器の周速の効果を Fig. 6 と 7 に示す。充填率が多いほど粉砕速度が増加した。磨耗量には最適値があった。攪拌器の周速は大きいほど粉砕速度が増し、玉石の磨耗量は減少し、周速が大きいほど、粉体を同じ粒子径に粉砕する場合の玉石の磨耗混入量が少なくなる。尚、攪拌器の磨耗量は材質が PSZ の場合、玉石の磨耗量の 1/10 程度であった。ボールミルでは玉石の比重が大きいほど粉砕効果が大きいと報告され

Table 1 Effects of materials (balls) on particle diameter and abrasion of balls for wet-mixing of raw materials.

Materials	Balls		Mean particle diameter μm	Abrasion of balls wt%
	Specific gravity	Diameter mm		
Alumina	3.3	0.75	0.24	0.717
Zircon	3.7	0.65	0.19	0.064
Titania	3.9	0.6	0.20	0.062
PSZ	6.0	0.6	0.22	0.020

mixing time by M50—20 min. Powder content—82.3 wt%

Table 2 Effects of materials (balls) on particle diameter and abrasion of balls for wet-milling of calcined powder.

Materials	Balls		Mean particle diameter μm	Abrasion of balls wt%
	Specific gravity	Diameter mm		
Titania	3.9	0.6	0.24	0.022
PSZ	6.0	0.6	0.24	0.006

Milling time by M50—10 min. Powder content—82.1 wt%

Fig. 8 Effect of milling time on particle diameter of calcined powder. (Mill—KDL-PILOT, Ball—0.4 mmPSZ, Powder content—72.7 wt%)

ている⁹⁾。しかし、媒体攪拌ミルでは Table 1 と 2 に示したように、玉石の比重によっては、粉体の粒子径はほとんど変化しなかった。これは、媒体攪拌ミルでは玉石を攪拌器で所定の速度に強制的に攪拌するため、比重の影響が少ないためと考えられる。尚、玉石の磨耗量は、玉石の材質が PSZ、チタニア、ジルコンでは少なく、PSZ の磨耗は特に少ない。アルミナは著しく磨耗した。

媒体攪拌ミル (KDL 型) による 40 分間の混合で約 $0.1 \mu\text{m}$ (BET 径では 52 nm)、仮焼粉体の 30 分間の粉砕で約 $0.1 \mu\text{m}$ (BET 径では 60 nm) の超微粒子が得られた。媒体攪拌ミルによる粉砕では、Fig. 8 に示すように 90 分間の粉砕で平均粒子径 19 nm (光相関法) の超微粒子が得られた。この場合の玉石の磨耗量は粉体の重量に対して、 $0.033 \text{ wt}\%$ (玉石の重量に対しては、 $0.043 \text{ wt}\%$) であった。粉体の平均粒子径と粉砕時間は、両対数グラフで 90 分間の粉砕後でもほぼ直線関係にあり、粉砕限界にはまだ到達していないことを示している。

Fig. 9 Mixing of raw materials by media agitating mill (KDL-PILOT) and ball mills.

Table 3 Comminution kinetics for media agitating mill and ball mills.

Mills	Experimental Equations
Ball mill (600 ml) Agate balls (10 mm)	$SS = 0.42 t^{0.22} + 0.07$
Ball mill (600 ml) PSZ balls (2 mm)	$SS = 0.68 t^{0.36} + 0.27$
Media agitating mill PSZ balls (0.4 mm) (DYNO MILL)	$SS = 13.4 t^{0.60} - 1.3$

SS—Specific surface (m^2/g)

t —Milling time (h)

5.2 粉砕速度のボールミルとの比較

媒体攪拌ミルとボールミルとの粉砕速度の比較を Fig. 9 に、粉砕速度式を Table 3 に示す。Table 3 から計算すると媒体攪拌ミル (0.4 mm の PSZ 玉石) の粉砕速度は、0.2 μm の仮焼粉体を得る場合、従来のボールミル (直径約 10 mm のめのう玉石) の約10万倍、又直径 2 mm の PSZ 玉石のボールミルの約500倍である。

6 お わ り に

ナノパウダープロセスにおける以上の検討結果は次のように要約できる。

(1)分散剤を少量添加し、かつ媒液量を従来の数分の1

(150 vol% 程度) で原料粉体を混合あるいは、仮焼粉体を粉砕することにより粉体の分散性が著しく向上した。

(2)小さい玉石 (直径 2 mm 程度) を用い、かつ(1)の条件で原料粉体の混合、又は仮焼粉体の粉砕をすることにより分散性のよいサブミクロンの粉体が得られた。

(3)玉石は、小さいほど粉砕速度が大きくなり、同時に玉石の磨耗量が減少した。0.4 mm の PSZ 玉石を用いた場合、数10分の混合、又は粉砕で数10 nm (BET 径) の超微粒子が得られた。

文 献

- 1) 田中, 南井, 脇野, 上井: 材料, **35** (1986), 54.
- 2) 佐々木, 辻, 田代, 五十嵐, 岡崎: チタン酸バリウム実用化研究会 xxxv-191-1175 (1986).
- 3) 田中, 南井, 脇野, 上井: 材料, **36** (1987), 29.
- 4) 西田, 安藤, 三原: 信学技報, US87-12 (1987), 35.
- 5) 田代, 辻, 五十嵐: セラミックス論文誌, **96** (1988), 579.
- 6) 田中, 稲田, 脇野, 上井: 窯協誌, **95**, (1987), 579.
- 7) D. A. Stanley, L. Y. Sadler III, D. R. Brooks and M. A. Schwarzh: Ceramic Bulletin, **53** (1974), 813.
- 8) 西田, 河島, 上田, 大内: National Tech. Rept., **28** (1982), 1115.
- 9) 「粉体—理論と応用」改訂二版 (丸善 S54年発行), 346.
- 10) 橋本: 「粉粒体による磨耗—アブレーション」(産業技術センター S49年発行), 254.