ナノ粒子の分散とビーズミル

石川 修*

1. はじめに

ビーズミルは、粉碎・分散機としてセラミックスやインキなどさまざまな分野で利用されている。特に湿式ビーズミルはスラリー化して処理することから再凝集を抑制することができるため、微粒子の製造に有効である。

近年、電気・電子材料の高性能化や印刷技術の高度化、機能性材料の開発などにともないビーズミルにもファイン化やナノサイズの粉碎・分散など、より高度なものが求められている。それにともない使用されるメディア（粉碎媒体、つまりボールやビーズなど）は小径化され現在 0.2～1.0 mm の小径メディアが主流である。しかし、粉碎・分散に対する要求はさらに高度なものになってきた。その実現のためさらに小さいマイクロビーズ（0.1 mm 以下）が求められ、それに対応したビーズミルが現在注目されている。

2. ビーズミルの構造と原理^{1)～4)}

ビーズミルでは、メディア間に発生するせん断と衝撃（主にせん断）によって粉碎・分散が行われる。そのため、メディア径は粉碎・分散に大きな影響を与えている。

2.1 小径メディアの効果

メディアの小径化の効果は一定容積中に含まれるメディアの個数が大幅に増加することにある。たとえば 0.3 mm から 0.03 mm とメディア径が 1/10 になると一定容積中のメディアの比表面積は 10 倍になり、メディアの個数は 1000 倍になる。この一定容積中のメディアの増加により、メディアと碎料との接触確率が高まり高効率の粉碎・分散が可能となる。

また、ナノサイズの粉碎・分散では過剰な力により粒子や分散剤がダメージを受けると再凝集することがある。このような再凝集に対しても小径メディアは有効である。これは、小径メディアが大径メディアに比べ個々のメディア間に生じるせん断・衝撃作用が小さいため粒子や分散剤に与えるダメージが少ないからである。

2.2 粉碎室の形状とアジテータの形状

メディア径が小さくなるにつれ粉碎力は小さくなる。そ

こでいかに効率よく碎料に粉碎力を伝えるかがポイントになり、粉碎室やアジテータ（メディアを運動させる攪拌子）の形状が検討されている。

図 1 にメディアの小径化にともなう粉碎室形状の変化を示す。ボールミルは大きなメディア（主に 5～30 mm）で重力を利用し粉碎・分散している。これに対し、アトライタはメディアを強制的に攪拌し遠心力を利用することでメディアの小径化（主に 3～10 mm）を実現にした。さらに小さいメディア（2 mm 以下）で適当な粉碎力を得るためには高速化が必要であるが、図 1 に示すようにアトライタは開放構造であり高速攪拌するとメディアが上方へ逃げる。そのため効率よく粉碎力を伝えることができない。そこで粉碎室を密閉構造にしたビーズミルが開発された。密閉構造とすることでメディアの充填率を高め逃げ場をなくし、高速攪拌した場合でも十分な粉碎力が得られるようになった。これにより 1 mm 以下の小径メディアも使用可能となった。

密閉構造のビーズミルにはユニバーサルミル（サンドグライнда）をはじめとする堅型と MY ミルなどの連続式横型ミルがあり、作業性の良さなどから横型が現在の主流となっている。

また、メディアの動きも粉碎・分散に影響する因子の一つであり、最適な粉碎・分散条件を作り出すためピン型、ディスク型、アニューラー型、ロータ型などさまざまな形状のアジテータが開発されている。

2.3 粉碎室 L/D（＝粉碎室長さ/粉碎室径）の影響

ビーズミルの多くは L/D が大きい。これは滞留時間を確保することで粉碎・分散を進めるためである。しかし、L/D が大きいとスラリーの流れによりメディアが排出側に押し込まれメディアの分布に偏りが生じ作用する力が不均一になる。供給側のメディアは希薄なため有効に作用せず効率の低下につながり、排出側ではメディアが圧密され過剰な力や発熱が生じ粉碎・分散に悪影響を与えている。この影響はメディアが小さくなればなるほど大きくなる。

これを解決する方法の一つが L/D の小さいミルである。L/D の小さいミルは L/D の大きいミルに比べ流れによるメディアの圧密が少なく、粉碎・分散に最適なメディアの分布状態を作り出すことができる。さらに L/D の小さいミルにはメディアの密集状態の抑制以外にも使用するメディアの量が少なかったといった保守に関わる利点もある。

一方、L/D の大きいミルではアジテータを工夫するこ

* Ishikawa, Osamu
三井鉱山株 開発部
栃木市国府町 1 番地（〒328-8503）
2006.7.19 受理

	ボールミル	アトライタ	ユニバーサルミル	MY ミル	SC ミル	MSC ミル
メディア径	5～30mm	3～10mm	0.7～2mm	0.7～2mm	0.2～0.8mm	0.2～0.03mm
処理粒径	数 μ m	1 μ m 前後	1 μ m～サブミクロン	1 μ m～サブミクロン	サブミクロン～ナノサイズ	ナノサイズ
能力比	1	10	300	300	1000	1000
粉碎室の大きさ比	1000	100	3	3	1	1
粒度分布	ブロード	シャープ	ブロード	ブロード	非常にシャープ	非常にシャープ
運転操作	簡単	簡単	やや複雑	やや複雑	簡単	簡単
スケールアップ	困難	やや容易	困難	やや困難	容易	容易

図1 メディアの小径化とビーズミル

とでメディアの循環流を作り密集を抑制している。

2.4 スラリーとメディアの分離方法

メディアは、市場の要求により小径化の傾向にある。このとき問題となるのが、スラリーとメディアの分離方法である。セパレータのクリアランスはメディア径の1/3程度が基本であり、さまざまな工夫により実用化されている。

a) スクリーン式

スクリーン式は一般的に形状が簡単であり精度が必要なく取り付けも容易である。また、濾過面積が大きい、安価であるといった利点もある。逆に欠点としては、目詰まりを起こしやすい（特に高粘度スラリー）、構造上内圧や力をかけられないといったことが挙げられる。

また、リング状の部品を重ねてクリアランスをすることにより強度を持たせたリングスクリーンなどもある。

b) ギャップセパレータ式

ギャップセパレータは回転体と固定体間のクリアランスによりメディアとスラリーを分離する方法である。ロータが回転しているため目詰まりが起りにくいことが大きな特徴である。欠点はギャップの精度を高くしないとメディアの噛み込みや摩耗の原因となることである。たとえば、0.3mmメディアを使用した場合ギャップは0.1mmにしなければならず、メディア径が小さくなればなるほどギャップの維持管理が困難になる。

c) 遠心ロータ式

遠心ロータ式は、ロータを高速回転させ質量差のあるス

ラリーとメディアを遠心力を利用して分離するものである。ロータの開口面積は非常に広く閉塞することはない。また、一般的にメディア径と粒子径には差がありメディアと粒子の比重が同じであっても分離することができる。したがって、マイクロビーズの分離には遠心ロータ式が有利である。

しかし、誤操作や運転条件（高粘度、過大流量など）によりメディアが流出するおそれがあり注意が必要である。

2.5 メディアの種類

ビーズミルにおいてメディアの果たす役割が重要であることは言うまでもない。メディアの材質にはスチール(SUJ2, SUS440C, etc.), セラミックス（ジルコニア, アルミナ, 窒化珪素, etc.）, ガラス, 超硬などがあり, 碎料や処理目的に応じて最適なメディアが選択されている。

最近の粉碎・分散処理には高精度化, ファイン化が求められており, ビーズミルにおいて一番摩耗量の多いメディアの耐摩耗性が重要視されている。摩耗は材料硬度との関係が強く, 硬く耐摩耗性の高いセラミックス製メディアが多用されている。

また, メディアの小径化により0.05mmや0.03mmのジルコニア製メディアが使用されるようになってきたが, 最近ではさらに小さい0.015mmのメディアも登場している。

3. 粉碎・分散プロセス^{3), 4)}

最近, 難粉碎・分散処理が増加し小径メディアを利用したミルでも1パスでは目標粒径に到達できないため複数回パ

スさせる必要がでてきた。目標粒径にするため流量を落とし滞留時間を確保する方法もあるが、極端な流量低下はスラリー温度の上昇や滞留時間分布がブロードになることでの不均一性が生じる。そこで各種のプロセスが採用されている。

3.1 多重パス方式

多重パス方式は、パス終了後の処理物を供給側に戻し目標粒径に到達するまで繰り返す方法である。1パスごとのタンク切り替え作業は大変であり、自動制御する場合でも複雑な制御が必要となりイニシャルコストが高くなる。また、タンク壁面には未粉碎・分散のスラリーが付着して残り、製品の品質に影響を与える可能性がある。特に高粘度スラリーでは問題になることがある。

3.2 多連方式

多連方式は、ミルを必要な台数並べ1パスする方法である。ミルを複数台必要とするため、特にイニシャルコストが高いことと保守性が問題になる。その一方で、ミルごとに順々に使用するメディア径を小さくすることで粗粒による詰まりの防止や粉碎効率の向上が図れるなどの利点もある。

3.3 循環方式

循環方式は、ミルとホールディングタンク間でスラリーを循環させ複数回ミルに通す方法である。処理量と時間のみを管理すれば目標の粒径が得られるため作業性が良く、ミルの台数も1台で済みコスト面でも非常に有利な方式である。ただし、循環回数が少ないとミルを通ったスラリーと通っていないスラリーが混ざり合い粒度分布がブロードになる。これは循環回数を増やすことで回避することができ、製品の均一性が保たれる。場合によっては多重パス方式よりも均一性の高い製品が得られる可能性もある。

図2は循環方式とパス方式の比較実験結果である。図2から循環回数が5回まではパス方式に比べ循環方式の粒子径(D90)は大きく粒度分布はブロードであるが、6回目以降は循環方式とパス方式の間にほとんど差はみられない。つまり、循環方式でも循環回数を確保することで均一性の高い製品が得られることがわかる。一般的に循環方式では、均一性の高い製品を得るため循環回数10回を目安としている。

現在、粉碎・分散性や作業性、保守性、コストなどの面から循環方式が粉碎・分散プロセスの主流となっている。

4. 大流量循環型ミル (SC ミル)^{2)~4)}

循環方式を採用している図3に示すSCミルを例に実際の粉碎・分散処理について紹介する。

4.1 SCミルの構造

SCミルは、図4に示すようにL/Dが小さい円筒状粉碎室の内部にメディア攪拌用ロータがあり、そのロータの外側にはスラリーとメディアを分離するセパレータが配置されている。ロータの回転によりメディアには遠心力が作用しセパレータに押しつけられ、さらにロータの回転によりメディアには回転運動も生じるため強力なせん断作用が発生する。スラリーは中心から供給されメディア層を通過する際、強力なせん断作用を受けて粉碎・分散が行われる。

ロータの回転により生じる液の流れ方向とスラリーの流れ方向が一致していることから抵抗が少なく大流量循環に適した構造である。また、スラリーの流れが遠心力によりセパレータに押しつけられたメディア層に向かっていくた

図2 循環方式とパス方式の比較

図3 SCミル

めスラリーはショートパスすることなくメディア層を通過する。これにより高効率の粉碎・分散を実現している。

4.2 処理例

a) 水性記録液の分散

表1⁵⁾に水性記録液の貯蔵安定性を示す。実施例1~7がSCミルの結果で比較例1~3は代表的な横型、縦型ミルの結果である。表1からわかるようにL/Dの小さいSCミルで処理したものは貯蔵安定性に優れている。顔料を微細に分散する場合過剰な力により一次粒子がダメージを受け表面エネルギーが増大し再凝集しやすくなる。つまり貯蔵安定性が損なわれる。しかし、SCミルではその現象が現れなかった。これは、L/Dの小さいSCミルではメディア

図4 SCミルの構造

図5 炭酸カルシウムの粉碎設備フロー

の偏りがなく過剰な力が発生しないため、貯蔵安定性に優れた製品が得られたと考えられる。

また、SCミルで処理したものはメディアの摩耗による異物の混入がほとんどないという報告もあり、高効率の粉碎・分散が行われていることがわかる。

b) 炭酸カルシウムの粉碎

図5に炭酸カルシウムの粉碎設備フロー図を示す。この炭酸カルシウムは製紙用のコーティング材として大量に使用される。この処理は70～75 wt%と濃度が高くスラリー化が困難である。そこで強力なせん断作用を有するアトライタを用い連続的にスラリー化と粗粉碎を行っている。粗粉碎では10 mmのメディアを使用し、75 μ m程度の原料を35～45 μ mにまで粉碎している。次に横型ミル(MYミル)で2～3 mmのメディアを使用し5 μ m程度にまで中粉碎する。その後SCミルにより1～2 μ mにまで粉碎している。このとき使用するメディアは0.5～0.8 mmが適している。粉碎が比較的簡単な粗粉碎から中粉碎では多連方式を採用し、さらに碎料の粒径にあった最適なメディア径を選択することで効率を向上させている。そして難粉碎・分散である微粉碎には循環方式を採用することで効率向上を図っている。これにより動力源単位が30～35%改善され設備のランニングコストが40%ダウンしたという報告⁶⁾もある。

また、SCミルはシンプルな構造であるためスケールアップが容易で、最大型式のSCミルでは1台で1～2 t/h (ド

表1 水性記録液の貯蔵安定性⁵⁾

	水性記録液の貯蔵安定性			
	粘度 (mPa・s)		粒子径 (nm)	
	直後	70℃7日後	直後	70℃7日後
実施例 1	3.24	3.15	138	135
実施例 2	3.05	3.11	135	132
実施例 3	2.98	2.89	136	141
実施例 4	3.03	3.09	133	131
実施例 5	3.33	3.48	152	158
実施例 6	3.55	3.67	155	160
実施例 7	2.52	2.48	95	98
比較例 1	2.64	8.86	121	365
比較例 2	3.02	10.52	141	480
比較例 3	2.60	15.77	97	496

(特許公開平 11-166145 より引用)

ライベース)の生産が可能である。

炭酸カルシウムの粉碎では微細化するにしたがいスラリー粘度が高くなり粉碎に悪影響を与える。そこでスラリーの粘度を下げ流動性を改善するため分散剤を添加している。このような微粉碎・分散処理では分散剤の種類や量が処理を成功させるための重要な因子となっている。

5. マイクロビーズ対応型ミル (MSC ミル)⁴⁾

図6に示すMSCミルによるマイクロビーズを使用した粉碎・分散処理について紹介する。

5.1 MSCミルの構造

MSCミルの構造を図7に示す。図7からわかるように粉碎ロータの内側に遠心分離ロータが設置されている。その理由は、外側の粉碎ロータで図7に示すようにメディアを循環させる動きをつくり遠心分離ロータ周辺のメディアの量を減少させメディアの流出を防止するためである。また、粉碎室はSCミルと同様L/Dが極端に小さい形状である。これによりスラリーの流れによるメディアの密集を抑制し粉碎室内の粉碎力を均一にすることで高効率の粉碎・分散を実現している。

5.2 処理例

a) 酸化チタンの分散テスト (1)

図8に酸化チタンの分散例を示す。テストに使用した原料は、一次粒子15 nmのテイカ製MT-150 Wである。原

図6 MSCミル

図7 MSCミルの構造

料は平均径 $2.3 \mu\text{m}$ の凝集体を形成している。使用したメディアは、 0.03 mm 、 0.05 mm 、 0.1 mm の3種類である。

図8に示すように 0.03 mm メディアを使用することで酸化チタンを平均粒子径で約 24 nm にまで分散することができた。一方、 0.1 mm メディアは 60 nm 程度で、 0.05 mm メディアは 30 nm 程度で分散が進まなくなった。メディア径が小さいほど到達粒子径が小さくなることから、メディアの小径化による粉碎・分散確率の向上がナノサイズの分散には大きな効果として現れていることがわかる。

つまり、メディア径が到達粒子径に影響し、マイクロビーズがナノ粒子の分散に有効であるといえる。

b) 酸化チタンの分散テスト (2)

次に、上記分散テスト (1) と同じ酸化チタンを使用し粉碎室形状 (L/D の大小) の影響についてテストを行った。メディアは 0.03 mm のジルコニア製である。その結果を図9に示す。L/D が大きい場合、周速 10 m/s で運転すると 50 nm 程度で分散が進まなくなりその後再凝集を起こしている。周速を 5 m/s とし粉碎力を低減すると、再凝集は抑制され分散が進んでいる。これは、L/D が大きい場合メディアの密集が起こりそこで過剰な力が発生し再凝集につながったと考えられる。また、同じ粉碎室形状で周速を落とした際に分散が進んだことから過剰な力がナ

図8 メディア径の影響

ノサイズの分散に悪影響を与えていることがわかる。

これに対し L/D が小さい場合図9からわかるように周速 13 m/s でも分散が進んでいる。つまり、L/D の小さい粉碎室ではメディアの偏りに起因する過剰な力は発生せずメディアに力が均一に作用するため、分散が可能であったと考えられる。

また、L/D の大きい粉碎室形状ではメディアの量が多いにも関わらず、L/D の小さいものと比較して最小粒子径を得るまでに約 2.5 倍の時間を要していることから L/D が小さい粉碎室が高効率の粉碎・分散能力を有していることがわかる。

c) 酸化チタンの分散テスト (3)

図10は循環流量の影響についてテストした結果である。使用した原料は酸化チタンの分散テスト (1) (2) と同じものである。従来 (サブミクロンまでの粉碎・分散) では循環流量は粒度分布には影響するが粉碎・分散能力は滞留時間のみで決定され循環流量には無関係と考えられていた。しかし、テストを行った結果、図10に示すように循環流量が 1 L/min 、 2 L/min 、 4 L/min と増加するにしたがい分散に要する時間が短縮されている。つまり、従来の考えとは異なりナノサイズの粉碎・分散では循環流量も粉碎・分散能力を左右する一つの重要な因子になると考えられる。

d) 顔料の粉碎・分散

インクジェットプリンタ用顔料 (マゼンタ、シアン、イエローの3種) の分散テストを行った。その結果を図11に示す。顔料の一次粒子は約 50 nm で使用したメディアは 0.03 mm のジルコニア製である。図11に示すとおり、3種とも平均粒子径が 10 nm 程度にまで到達しており一次粒子を粉碎していることがわかる。

図9 粉碎室 L/D の影響

図10 循環流量の影響

図11 顔料の粉碎・分散

マイクロビーズでは粉碎力が弱く一次粒子を粉碎することは困難と考えていたが、このテスト結果が示すようにマイクロビーズも粉碎能力を有していることがわかった。つまり、マイクロビーズは分散だけでなく粉碎にも使用でき幅広い分野で応用できると考えられる。

6. おわりに

本稿ではナノ粒子の分散を可能にしたビーズミルについて紹介した。ビーズミルは市場の要求に応える形で進化を遂げてきている。現在は0.2~1.0mmのメディアを使用するビーズミルが主流であるが、ナノ粒子を効率よく分散できるマイクロビーズに対応したビーズミルが、今後の技術の高度化や機能性材料の開発などに貢献できるものと期待している。

また、今後さらに高度になると予測される市場の要求に応えるため、技術力の向上に努めビーズミルの高性能化、高機能化に努めていきたい。

参考文献

- 1) 石川剛：粉体と工業，**30**(4)，47(1998)
- 2) 石川剛：配管と装置，**38**(10)，11(1998)
- 3) 郡司進：先端粉碎技術と応用(日本粉体工業技術協会編)，195(2005)，NGT
- 4) 郡司進，石川修：粉体と工業，**37**(12)，69(2005)
- 5) 大日本インキ化学工業(株)：特公平11-166145
- 6) 鈴木幹司：技報，**12**，8(2006)，三井鉱山