

高品質ナノ分散ビーズミル 「Neo-アルファミル」の開発

識名章博*

はじめに

近年ではナノ粒子製造のための有力な手段としても認識されているビーズミルは、インキ、塗料、化学、製紙、電子デバイス、セラミックス、薬品などの様々な工業分野で分散処理に用いられている。1952年に米国デュボン社によって現在のビーズミルの原型であるサンドグラインダーが発表されてから60年余が経過した。サンドグラインダーが開発された当時は、ビーズとしてオッタワサンド（天然シリカ、珪砂）が用いられていたため、砂（サンド）によって粉碎・分散（磨砕）を行うものとしてサンドグラインダーと名付けられた。その後、ビーズミルメーカーが次々と誕生し、他社との差別化でそれぞれ自由に名称を付けられることとなったが、2003年頃から総称してビーズミルという名称が定着している。1985年頃までの目標粒子径はシングルミクロンがほとんどであったが、同時期からφ0.5mm、φ0.3mmのジルコニアビーズ、それらに対応したビーズミルが発表され、一気にビーズミルによる超微粒子製造が加速した。ビーズの小径化は時代とともに進み、最近ではφ0.03mmを使用できるビ-

ーズミルも登場し、100nm以下のナノ粒子粉碎・分散が可能となっている^{1)~4)}。

近年、このような優れた微粒子化性能を持つ粉碎機であるビーズミルは、求められる要望が多彩化、複雑化している。そのなかで、当社では、粗大粒子というものに着目し、これを激減させるビーズミル装置「Neo-アルファミル」を開発した（図1）。本稿では、この「Neo-アルファミル」について紹介する。

1. ビーズミルの粉碎・分散原理

1.1 ビーズミル概要

ビーズミルとは、ベッセルと呼ばれるビーズ、試料、溶媒を保持する容器内をディスクが攪拌を行い、ビーズに粉碎に必要な運動エネルギーを伝達する。こうしてエネルギーを得たビーズ同士の衝突やせん断作用、ビーズ表面で発達する流体力⁵⁾により粉碎・分散が進行する。処理液はポンプによりビーズの分散処理を受けながらベッセル内を流れ、出口よりビーズミル外に排出される。出口の直前にはビーズ分離機構が設けられており、ビーズは流出することなくベッセル内に留まることができる。分散の容易な処理液の場合、この1パス処理で目標粒径へと到達する。図2に一般的なビーズミルの模式図を示す。

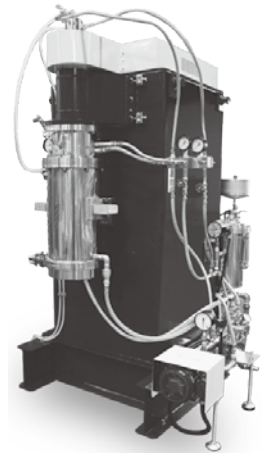


図1 Neo-アルファミル20L型

1.2 ビーズミル処理の因子

ビーズミル処理に影響を及ぼす因子は多岐にわたる。ここでは、ビーズミルの運転条件に関連する因子3点を解説する。

1.2.1 ビーズ

ビーズに関する因子は、特にその径の影響が大きい。ビーズミル処理による微粒子化の限界は使用するビーズの径に大きく依存し、適切な条件下であれば、ビーズ径は小さいほどより微粒子化が進行する。また、ビーズ充てん数が増すことから、ビーズの運動エネルギーが分散処理に十分な値に達している限り、小径ビーズのほうが速く処理が進行する。なお、経験則的には処理に適切なビーズ径は目標粒子径の

* Akihiro Shikina
アイメックス㈱ 営業本部 技術営業
Tel. 048-930-5691
Fax. 048-930-9171

1,000倍である。

ベッセル内にビーズを充てんする量は、多いほうが処理効率はよく、連続式ビーズミルでは最大で85vol.%充てんするのが一般的である。ビーズ量に比例して処理効率が上昇する傾向があるが、入れ過ぎると異常発熱や摩耗の原因となるため注意が必要である。

1.2.2 ディスク周速

ビーズの運動エネルギーが高くなり、またビーズ同士の接触頻度が増すことから、一般にディスク周速が大きいほど速く処理が進む。しかし、過度のディスク周速は無駄に熱へと変換されるエネルギーが増えるため、同一粒径に到達するまでの消費エネルギーが上がる。また、粉体の結晶構造が変化し特性が失われる場合や、凝集を引き起こし、結果が悪化する過分散と呼ばれる現象がある。そのため、ナノ分散では結晶性の維持や過分散防止のため低周速で運転するのが主流である。周速のほかに、ビーズ径を小径にすることで運動エネルギーを下げ過分散を防止することも可能であり、処理の目的と処理物の性質、ビーズ径に合わせて設定を行う必要がある。

1.2.3 ポンプ吐出量

連続式ビーズミルでは図3のように、循環運転とパス運転の2通りの運転方式が存在する。循環運転では、吐出量を多く設定し、ビーズミルで処理される回数を増やすことで粒度分布をシャープにすることができる。しかしながら、過度の吐出量は、ビーズの偏りを引き起こし異常摩耗や圧力異常、温度上昇の要因となる。

パス運転では、シンプルな生産ラインを構築し、吐出量そのまま生産量となるため大量生産に向けた方式である。未処理粒子が残存する可能性が低くなるものの、粒度分布はブロードになりやすい。

2. Neo-アルファミルの特徴～さようなら、粗大粒子～

2.1 ナノ分散ビーズミルの問題点

要望が多彩化、複雑化しているビーズミルに対して、ナノ分散液に残存する粗大粒子が問題となっている事例がある。粗大粒子が引き起こす品質・特

性に悪影響を及ぼす事例としては、フィルタ詰まり、塗工面の悪化、成形物の強度不足といった事例がある(図4)。このような粗大粒子は、粒度分布測定器などでは検出できず、粉碎・分散工程では判明せずに後工程で判明することが多い。これまでのナノ分散ビーズミルでは、粗大粒子対策として、大流量循環運転を行い、パス回数を稼

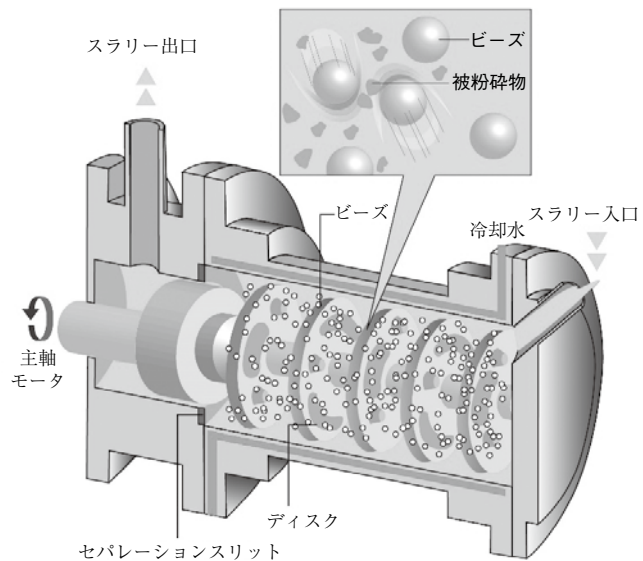


図2 ビーズミル模式図

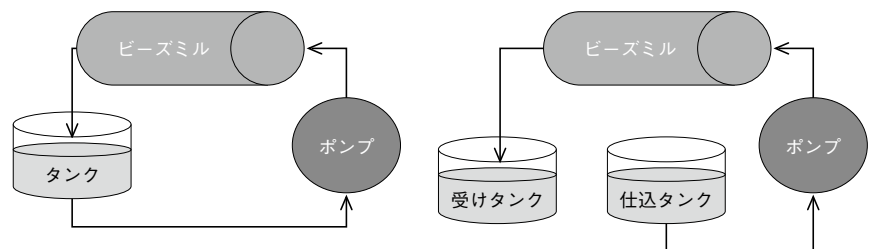


図3 ビーズミルの運転方式

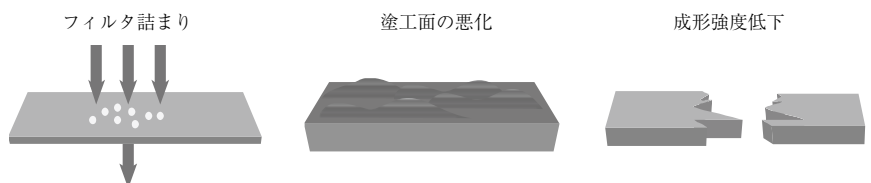


図4 粗大粒子の弊害

ぎタンク内のスラリーの均一化を図ることが一般的な対策となる。しかし、ナノ分散ビーズミルはビーズの運動を制御しやすくするためL/Dを小さくし小径ビーズを効率よく均一に攪拌させる手法がとられてきた。L/Dの小さいミルは、流路が短くショートパスが起こりやすいため、ビーズに捕捉されやすい処理物、ビーズに捕捉され難い処理物が発生し、粒度分布がブロードになりやすい。そのためショートパスが起こるミルで大量循環運転を行うと、粗大粒子の処理も進行するが、微粒子側の処理も進行するため、過分散にな

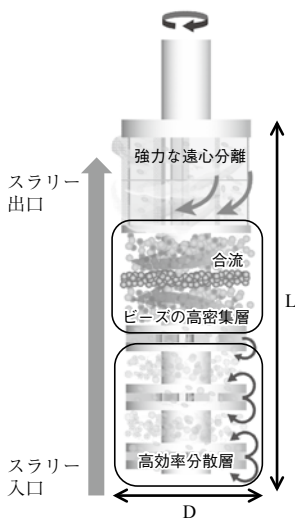


図5 Neo-アルファミルイメージ図

りやすくなるという問題が起こる。

そこでNeo-アルファミルでは、このような粗大粒子を激減させるミルとして

- ① ロングボディ採用 (L/D大)
- ② 当社独自の攪拌ディスク「Delta-Vディスク」で高効率分散
- ③ ビーズ高密度層を発生させる、という3点の特徴を持たせている (図5)。

2.2 ロングボディ (L/D大) 採用

L/Dを小さくしビーズの運動を制御することでビーズを均一に攪拌するというのがこれまでの従来のビーズミルの構造に対し、Neo-アルファミルでは、ロングボディ (L/D大) を採用し、ビーズを均一に動かすのではなく、あえて偏らせることとした。また、図6で示すようにL/Dが小さい場合、スラリーの経路としては短距離となってしまう。L/Dを大きくすることで、単純にスラリーの経路を長くとり、ビーズが多く分布している個所を確実に通せるようにした。これによりショートパスによる粗大粒子の残留を減らすことが可能となる。

2.3 高効率分散層

高効率分散層とは、「Delta-Vディス

ク」と呼ばれる突起物のないディスクにより、ビーズを高速循環させ、ビーズ同士の衝突、せん断作用によって粉碎・分散を行うものである。せん断作用は、ビーズ間の速度差が重要となる。これまでのビーズミルは、ビーズの速度差の確保に突起物を利用することによって性能追及がなされてきた。それに対してNeo-アルファミルは、突起物をなくし、その分の効率低下を遠心力、循環流、収縮流で補うものである。攪拌ディスクには、従来よりも微小な孔を多数設けることによって収縮流を発生させる構造になっている。ビーズの動きを図7に示す。まず、2枚のディスクが回転することで発生する強力な遠心力により、そこに保持されたスラリーとビーズが横方向に排出される。排出されたスラリーとビーズが遠心ポンプ機能により収縮流が発生し、多数の微小穴に吸い込まれる。この時、速度差が生まれ、せん断作用により粉碎・分散を行う。このように速度差を利用することから、「Delta-Vディスク」と呼んでいる。吸い込まれたスラリーとビーズは再び強力な遠心力により排出され、スラリーとビーズが強制的に循環運動をする。非常にシンプルな構造ながらもスラリーとビーズの流動状態は良好であり、高い粉碎・分散効果

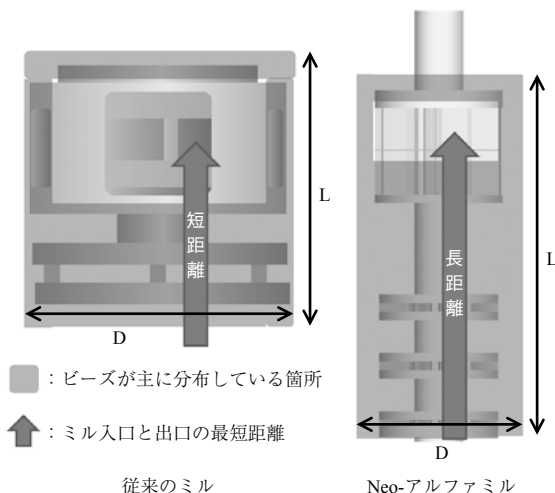


図6 ベッセル内のビーズの分布

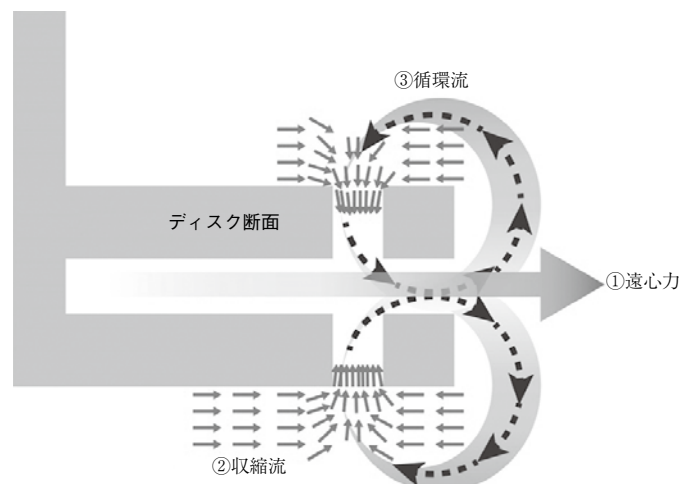


図7 Delta-Vディスクによるビーズの動き

が期待でき、コスト的にも有利となる。

2.4 ビーズ高密度層

ビーズ高密度層は図8に示すように、高効率分散層によるビーズを上昇させる力と、ベッセル上部に位置する強力な遠心分離羽根によるビーズを下降させる力が合流することにより発生する。ビーズを均一に動かすのではなく、ビーズの高密度層を流路の真ん中に作ることでビーズの作用頻度を向上させ、残存する粗大粒子を激減させるために寄与する。従来のビーズミルは、ベッセルとディスクの隙間を狭くすることでビーズの作用頻度や強度を維持してきた。しかし、発熱や摩擦が多く、投入した動力の大半が昇温に使われてしまい効率が悪くなる。また、過度な

エネルギーが処理物に加わり一次粒子を破壊してしまう過分散が起きる。逆にベッセルとディスクの隙間を広げると、作用するビーズの密度が低いため、ビーズ同士の衝突力が弱くなり処理速度が遅くなる。これら問題を解決するため、流れの合流によるビーズ高密度層を利用した。ビーズ高密度層は、ベッセルとディスクに押し付けられる異常シアの発生がなく過分散を防止できる。また、流れによるビーズ高密度層は高効率分散層とは異なり、ビーズはゆっくり密集しながら動くことが確認されている。これにより粗大粒子を逃さず確実に補足することで粗大粒子の残留を激減させることができる。

3. Neo-アルファミルの性能

Neo-アルファミルの特徴について述べた。次に実際にNeo-アルファミルで粉碎・分散した実績を紹介する。

3.1 炭酸カルシウムの分散

重質炭酸カルシウムを従来ビーズミルとNeo-アルファミル (NAM-1) で粉碎・分散した事例を示す。表1にビーズミルの処理条件、図9に処理時間と粒子径の推移を示す。D50値、D99値ともに同等の値を示しており、どちらも同等の処理ができていることを示している。しかし、実際には二つの処理は異なっている。図10の個数カウンターによる粗大粒子の評価を示す。図9の粒子径の推移では1 μm以上の

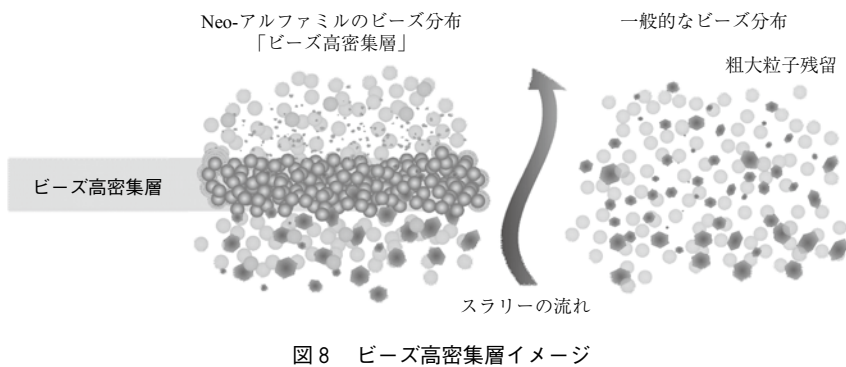


図8 ビーズ高密度層イメージ

表1 重質炭酸カルシウムの粉碎・分散条件

機種	NAM-1	従来ビーズミル
ミル容量	0.8L	0.7L
ビーズ	ZrO ₂ φ 0.1mm	
流量	0.8L/min	
周速	8.5m/s	
スラリー	重質炭酸カルシウム (水系) 20wt%	

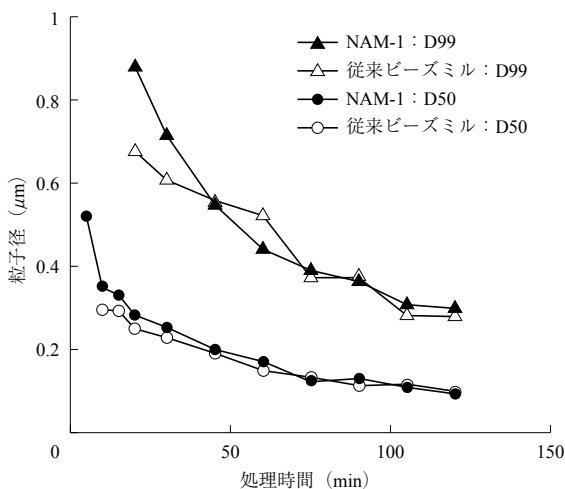


図9 重質炭酸カルシウムの処理時間と粒径の推移

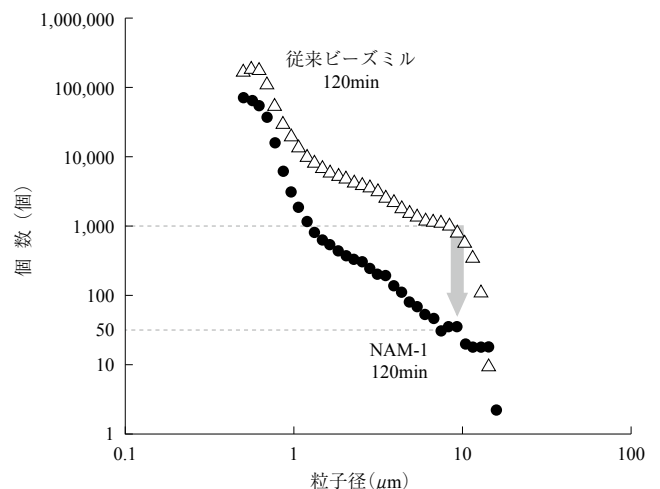


図10 個数カウンターによる粗大粒子評価

表2 重質炭酸カルシウム D50 = 150nm
に到達するまでの生産量の比較

機種	容量比	生産量 (kg/h)	生産量比較
NAM-1	1	1.6	—
NAM-10	12	18	10倍
NAM-20	24	41	25倍

表3 酸化チタンの分散条件

機種	NAM-1	従来ビーズミル
ミル容量	0.8L	0.7L
ビーズ	ZrO ₂ φ 0.03mm	
流量	0.4L/min	
周速	10m/s	
スラリー	酸化チタン 10wt%一次粒子 15nm	

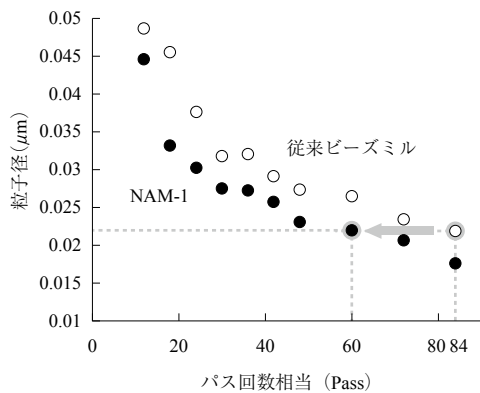


図13 酸化チタンD50粒子径の推移

粒子はないことになっているが、実際には、1 μm以上の粗大粒子が個数単位では残留していることとなっている。これらの粒子が残っていることでフィルタの詰まり、塗装面の悪化などを引き起こす要因となる。重質炭酸カルシウムの事例では、このような粗大粒子を1/20にカットすることができた。Neo-アルファミルは、粗大粒子を激減させることが可能なビーズミルとなっている。

3.2 スケールアップ性

Neo-アルファミルはスケールアップ性も良好な結果を得ている。最も少

量サイズのものでベッセル容量が1Lのもの、最大のサイズで20Lのものとなる。各容量で重質炭酸カルシウムを粉碎・分散し、それぞれの生産量を比較したものを表2に示す。その際の粒度分布は図11に示す。各容量で、ほぼ同一でシャープな粒度分布となっている。生産量に関しても、ミル容量比と同等倍の生産量を上げることができている。スケールアップによる効率低下がなく、良好なスケールアップ性を有しているといえる。

3.3 酸化チタンの分散

最後に、酸化チタンを分散した事例

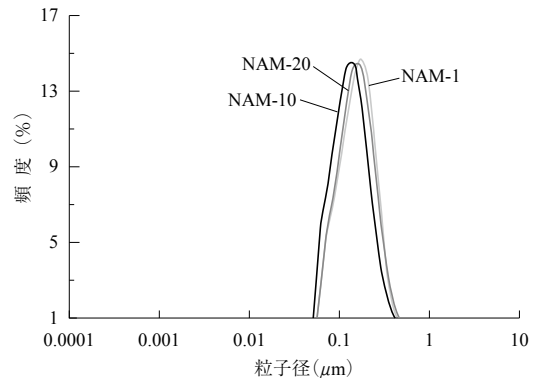


図11 重質炭酸カルシウムの各容量、粒度分布の比較

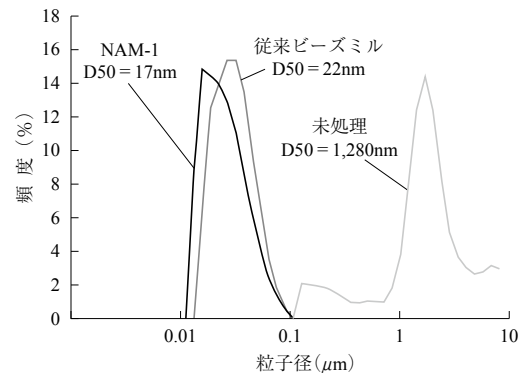


図12 酸化チタンの粒度分布

を示す。φ 0.03mmビーズを使用し、従来ビーズミルとNeo-アルファミルで比較した。表3にビーズミルの分散条件、図12に粒度分布、図13にD50粒子径の推移を示す。一次粒子径15nmの酸化チタンをD50値で17.6nmまで分散しており、ほぼ一次粒子径近くまで分散した事例となる。また、粒子径の減少速度もNeo-アルファミルでは、従来ビーズミルよりも30%速くなっている。従来ビーズミルでは、到達させることができない粒径まで、Neo-アルファミルでは、到達できている。シャープでかつ高効率に高品質なナノ分散が実現できることを表している。ここまで分散すると図14のようにスラリーの性質は大きく変化し、処理前では白く濁ったものが処理後はほぼ透明な液体へと変化する。

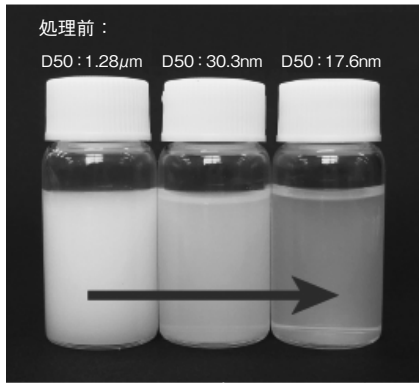


図14 酸化チタンスラリーの外観

おわりに

求められる要望が多彩化、複雑化しているビーズミルにおいて、粗大粒子に着目し、これを激減させるビーズミル装置「Neo-アルファミル」について紹介した。Neo-アルファミルでは、

3つの特徴を有している。①ロングボデイでショートパスを防ぎ、②「Delta-Vディスク」が生み出す高効率分散層によってシャープな粒度分布を持つ高品質なナノ分散を実現することができる。また、ベッセルと呼ばれる粉碎室内に③ビーズの高密集層を発生させ、品質悪化を招く残留粗大粒子を激減させることができる。今回は、粒度分布に現れない粗大粒子について着目した新しいビーズミルを開発したが、ビーズミルの性能向上は着実になされており、コンピューターシミュレーションによる解析⁶⁾の進展や超低温粉碎⁷⁾などの新しい技術開発で日々発展を続けている。今後より高いレベルでの粉碎・分散の実施が期待できる状況であるといえる。

参考文献

- 1) S. Mende, F. Stenger, W. Peukert, J. Schwedes, *Powder Technol.*, **132**, 64 (2003).
- 2) F. Stenger, S. Mende, J. Schwedes, W. Peukert, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 4557 (2005).
- 3) K. Takebayashi, S. Sasabe, M. Iijima, H. Kamiya, *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **47**, 310 (2010).
- 4) T. Tahara, M. Inkyo, Y. Imajyo, K. Okuyama, *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **48**, 198 (2011).
- 5) 西浦泰介, 古市幹人, 阪口秀, “混相流に対する粒子法シミュレーションー津波からマグマまでー,” *金属*, **85**(11), 15 (2015).
- 6) D. Gudín, J. Kano, and F. Saito, “Correlation between the Grinding Rate Constant and the Impact Energy of Beads during Wet Bead Milling,” *J. Chem. Eng. Japan*, **40**, 980 (2007).
- 7) 丹羽敏幸, “超低温ナノ粉碎 新規コンタミレス粉碎技術の医薬品開発への応用,” *PHARM TECH JAPAN*, **30** (7), 141 (2014).