

最近の超微粉粉体材料の粉碎および分級に関する研究

Study on Grinding and Classifying Technologies of The Latest Ultra Fine Powder Materials

2003年2月17日

石戸 克典

岡山大学大学院自然科学研究科
物質分子科学専攻

第1章 緒論

1-1 研究の背景

- 粉碎分級技術は原料素材（粉体）の粒度を調整する代表的手法である。
- 特にサブミクロン粒子製造という場合には、

* 粉碎機に対しては 1 μm 以下の粒子を可能な限り多く、短時間に、なおかつエネルギーコストがかからぬよう製造するという技術が要求される。

* 分級機に対しては、粉碎後でも残留する数 μm 以上の粗大粒子を正確に収率良く除去するという厳しい条件が要求される。

1-1-1 トナーの製造技術

トナーはコピーやプリンタあるいはファクシミリなどの乾式現像剤として知られ、単価が高い（数万円/kg）。また、画像特性などを上げるため粒度分布の比較的整った、いわゆるシャープな粒度分布を持った粉体である。現在では、平均粒径 7 ~ 11 μm のものが主流（Fig.1 に代表的なトナーの粒度分布を示す）で、1200DPI 程度までのレーザープリンターでは、粉碎トナーが一般に使われている。（Fig.2 に一般的な粉碎

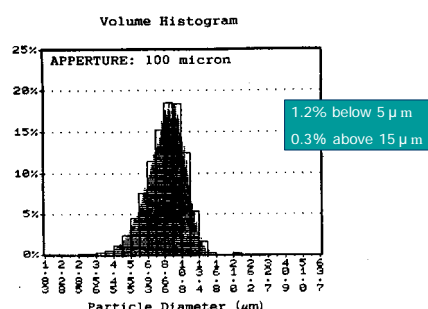


Fig.1 Particle size distribution of toner

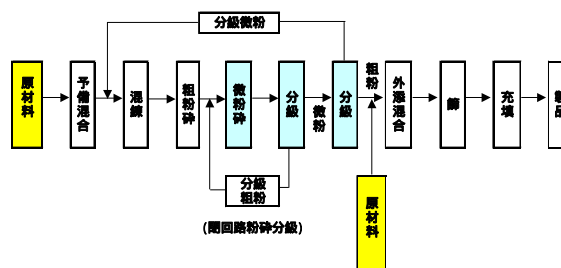


Fig.2 Example of production process of toner

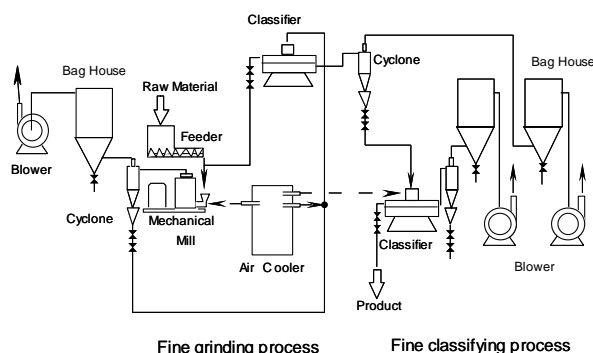


Fig.3 Flow sheet of toner grinding and classifying process

トナーの製造プロセスを、Fig.3に粉砕分級フローを示す。)2400DPI位の高解像度のレーザープリンターになると重合トナーが使われ始めており、平均粒径が $5.5\mu\text{m}$ という微粉トナーも市場に出回り始めている。トナーは、微粉砕と同時に、過粉砕による目的粒径以下の微粉(通常 $5\mu\text{m}$ 以下)の発生を抑えなければならない(にじみ、汚れを減らすため)。そのため、微粉の発生量の多いジェットミルよりも、微粉を発生しにくい機械式粉砕機が使われ始めている。(Fig.4にトナーを閉回路粉砕分級する場合の、機械式粉砕機とジェットミルによる $5\mu\text{m}$ 以下の微粉の生成割合の差を示す。Fig.5には、そのときの微粉除去後の製品収率の差を、Fig.6には、そのときの動力原単位の差を示す。)

1-1-2 粉体技術と粉体塗料製造技術

車の塗装用に使える高品質の粉体塗料に求められる粉体技術には、粒子径の微粉化、粒度分布、粒子形状の制御、静電気特性の改善、塗装装置(塗装ガン)とのマッチング、表面改質などが主にあげられる。

製造技術においては、塗装面の平滑化に対応するための小粒径化が必要になってくる。すなわち、従来の粉体塗料は平均粒径が $30\sim 50\mu\text{m}$ 程度の粉末製造を目的とした設備であり、湿式塗装並みの平滑性を持つ目安といわれる $10\mu\text{m}$ 前後の微粉粉体塗料には向かないことが多い。具体的には微粉砕を試みると融着を起こしたり、処理速度が極端に低下したりする、微粒子化できないなどの問題点である。さらにこのような

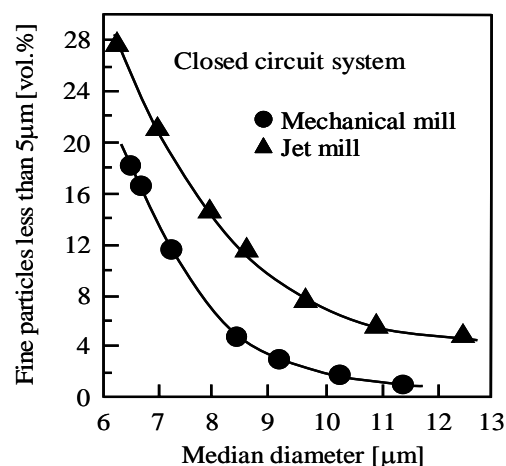


Fig.4 Relation between the median diameter of product and the volume percentage of fine particles less than $5\mu\text{m}$

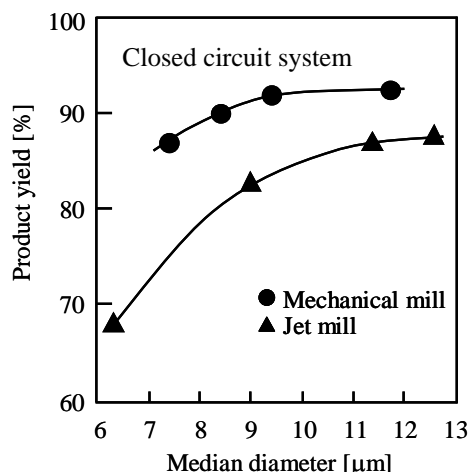


Fig.5 Relation between the median diameter and product yield in grinding and classifying process

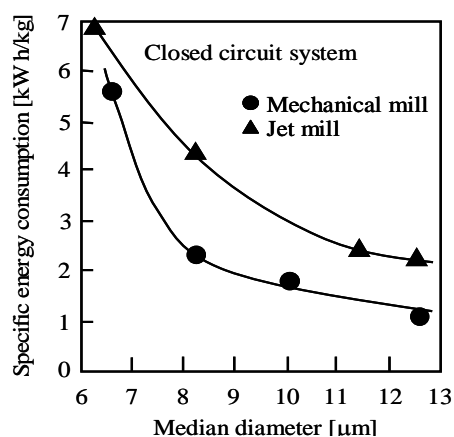
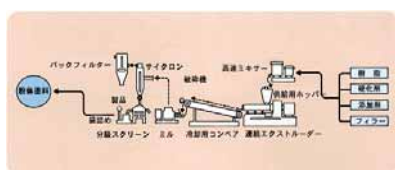
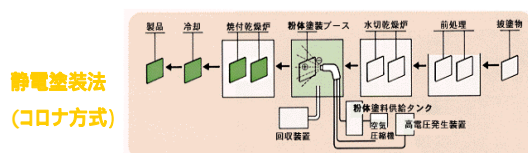


Fig.6 Relation between the median diameter of product and specific energy consumption of closed circuit grinding system

微粉粉体塗料は流動性や分散性が極端に悪くなるので、従来の塗装装置が使えず分散性に優れた微粉対応型の塗装ガンを新規に開発する必要もある。(以下に粉体塗装の静電塗装方式の流れと粉体塗料の製造フロー例を示す。)



粉体塗料製造フロー例

粉体塗装は、焼き付け温度が高い、色替えに時間必要、現場施行不向きなどの欠点もあるが、以下の優れた特長を持っている。

高品質

粉体塗装による完成塗膜は、塗料に使用される高分子樹脂の特性により、高膜厚で優れた塗膜強度、化学薬品性、耐食性、耐候性を保持する。(30～150 μm の膜厚が可能で、場合により 300～2000 μm もできる)

低公害性

粉体塗装は有機溶剤を全く使用しないため、塗装作業時における火災、中毒、大気汚染などの危険性が大幅に減少する。

省資源

粉体塗装は有機溶剤を全く使用しないため、揮発成分が無く、塗料の回収再利用が可能となるため、塗料ロスが激減する。

省力化

粉体塗装は塗装作業性が優れているため、塗装ラインの自動化が容易になる。

1-1-3 金属粉の製造技術

電池用等の目的として乾式反応もしくは湿式反応により製造されたままの状態の金属粉の多くは平均粒径が 1 μm 以下では何れも凝集しており、また粒子径が小さくなればなる程その凝集度が強くなる。たとえば、高純度ニッケル粉も、乾式もしくは湿式どちらかの反応法で製造されるが、凝集の問題は大きく、凝集のより少ない、いわゆるできるだけ単分散状態に近いニッケル粉が求められている。このような凝集のより少ないニッケル粉を導電ペーストに用いた場合には、最終的に仕上がる導電層の緻密性は向上し、製造される製品の信頼性が高まり、特に、絶縁不良や誘電特性不良等の電気特性の不良品の発生を抑制することができ、製品の歩留まり向上が図れるといわれている。

また、積層セラミックコンデンサは近年ますます小型化しており、必然的にセラミック誘電体層及び内部電極層の薄膜化、多層化が進み、誘電体層の厚み 2 μm 以下、内部電極膜厚み 1.5 μm 以下のものまで作られている。薄い内部電極層を得るためにそれに見合った平均粒子径の小さい金属微粉を製造しようとする、同時に凝集粒子が混入しやすく、製品の歩留まりを低下させる原因となっている。これを防止するために、最大径 1.5 μm 以下で、分散され凝集粒子のない金属微粉を用いる必要性が増えている。

1-1-4 一般の粉碎分級との違い

鉱物であるタルクや炭酸カルシウムの粉碎分級技術では、できるだけ細かい微粉を製造することが重要で、平均径と比表面積程度で管理することが多く、付加価値が低い。一方、トナー、粉体塗料、金属粉等の

付加価値が高い粉体では、微妙な粒度調整の技術が必要である。たとえば、粉体塗装では、微粉碎を行うとともに余分な微粉を作らない技術が重要である。5 μm 以下の微粉は塗装時効率低下や塗装面の劣化の原因となり、温度コントロールも必要になる。トナーも 5 μm 以下の微粉はコピー後の汚れにつながり極力減らさなければならない。サブミクロンオーダーのニッケル粉では、細かいだけでは充分ではなく、流動性・分散性も同時に重要である。

1-2 研究の目的と内容

トナー・粉体塗料等弱熱性粉体の粉碎分級システムの開発、および、ニッケル粉の粉碎・分級技術を開発することを通じ、従来の手法では対応できない最近の高度な技術革新のニーズに追従する粉碎と分級のメカニズムを明らかにし、その他のハイテク粉体の粉碎分級最適システムの構築することを研究の目的としている。

第4章ハイブリッド化についての考察

サブミクロン粉碎する上で重要なことは、粉碎された微粉だけを効率的に取り出し、かつ、粗粉は粉碎部に何度でも戻り粉碎されるまで系から出られないようにすることが重要である。一般には、閉回路で粉碎機と分級機を連続させ、粉碎直後の製品を分級機に投入し、分級後の粗粉を粉碎機に戻すが、さらにこの考えを進めて、機械内部でドッキングする、ハイブリッド化の効果を確認した。(Fig.7 にドッキング例であるスーパーハイブリッドミルのフローを示す。 Fig.8 に閉回路粉碎分級における分級機単独との性能差を示す。 Fig.9 には分級機ターボクラシファイアの断面図を示す。)

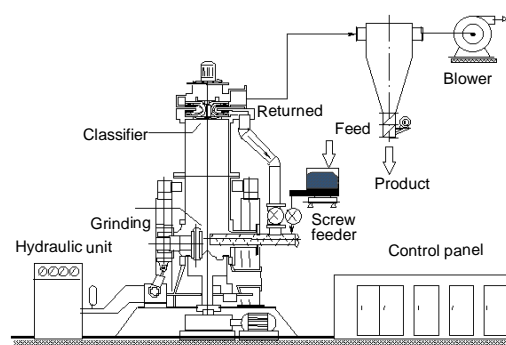


Fig.7 Flow diagram of Super Hybrid Mill system

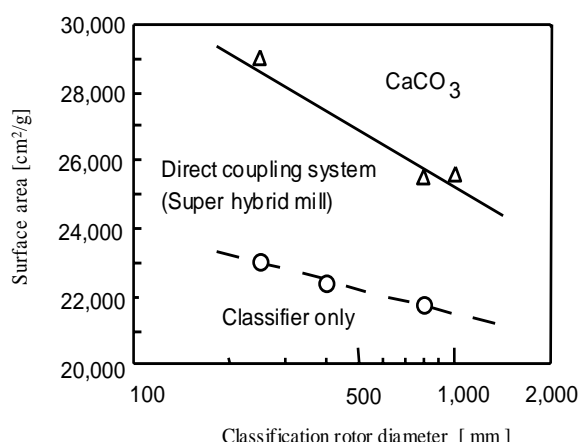
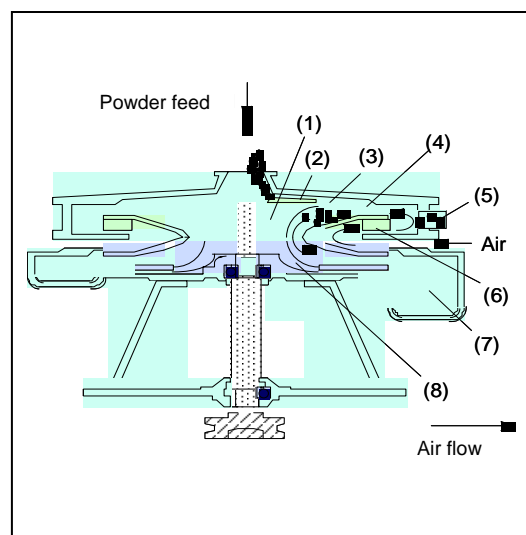


Fig.8 Classification performance improvement by direct coupling



- (1) Classification rotor
- (2) Dispersion blades
- (3) Dispersion disc
- (4) Classification blades
- (5) Coarse fraction outlet
- (6) Auxiliary blades
- (7) Scroll casing
- (8) Balance rotor

Fig.9 Turbo-classifier cross sectional view

第5章 各種超微粉粉体材料の製造技術に関する考察

5-2 粉体塗料に関する考察

粉体塗料生産量はトナーの10倍以上あるといわれているが、微粉化と同時に製品収率の向上と省エネルギーはいずれも重要である。

10 μm 前後の粉体塗料を作る際、微粉発生の少ない機械式粉砕機が粉体塗料の粉砕にも有効である。(Fig.10 に実験で使用した機械式粉砕機スーパーローターの断面図を示す。)自動車のトップコートであるアクリル系のクリア塗料は過粉砕を起こしやすく、ジェットミルで平均粒子径 10 μm 程度まで微粉砕すると微粉が多量に発生し、実用的には使用できない。しかし、機械式粉砕機を用いると、粒度幅の狭い粉末の製造が可能であり、5 μm 以下の微粒子を数%~10%程度除去すれば目標の粒度分布を得ることができる。(Fig.11 に機械式粉砕機を使って閉回路粉砕でアクリル粉を粉砕したものとそれを分級機で微粉除去した粒度幅の狭いものの粒度分布を示す。)

粒径が細くなると塗装に用いた粉末が十分対象物に付着せず塗着効率を低下させる。すなわち、粒径が細くなると塗着効率が低下し、10 μm 以下ではこの減少は大きいと言われていた。しかし、狭い粒度分布として $D_{10}=8.0\ \mu\text{m}$, $D_{50}=10.9\ \mu\text{m}$, $D_{90}=15.0\ \mu\text{m}$ 、広い分布として $D_{10}=5.0\ \mu\text{m}$, $D_{50}=9.4\ \mu\text{m}$, $D_{90}=16.0\ \mu\text{m}$ の粉体塗料を用いて比較テストをすると、平均粒径 10 μm 程度に細かなくても粒度分布が狭い塗料であれば塗着効率が高くなる。(Fig.12 に粒度分布の差による塗着効率の違いを示す。)このことか

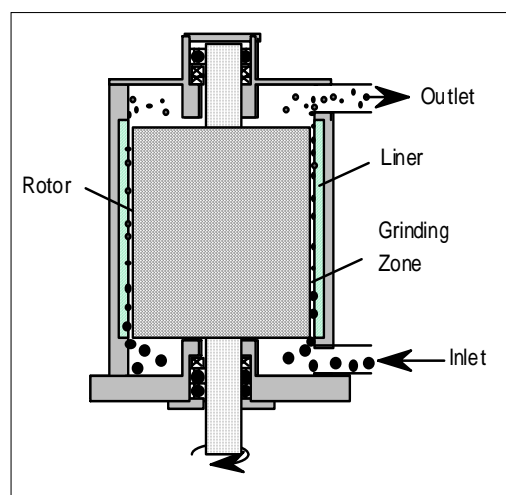


Fig.10 Super rotor cross sectional view

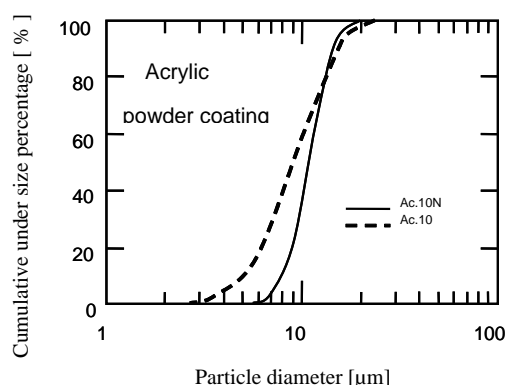


Fig.11 Two kinds of size distribution of acrylic clear powder coating pulverized by mechanical mill

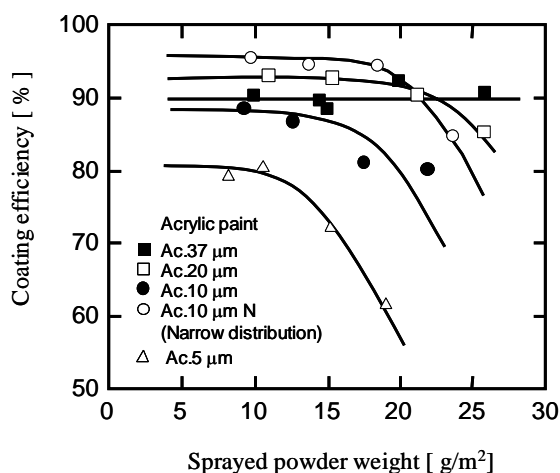


Fig.12 Coating efficiency profiles of powder coating with different particle size distribution

ら、粉体塗料を粒度分布の面から述べると、細かくかつ狭い粒度分布をもったものが望ましいことになる。これは成分あるいは目的は異なっているが、トナーと同じ状況となっている。

5-3 トナーに関する考察

Fig.13の結果からは、循環比 CL が小さい程、過粉碎が少なくなっていることがわかる。また、CL が 2 以下で、過粉碎の低下度が低位安定する傾向にある。Fig.14 には、循環比 CL と閉回路粉碎で消費される電力の関係を示す。この結果から、循環比 CL を 3 から 8 に増加させると、単位重量当たりの消費電力が約 2% 上昇することがわかる。循環比 CL の減少により過粉碎が減少するのは、閉回路中の分級機の精度の向上が影響しているものと考えられる。閉回路粉碎分級システムを設計する場合、特に、循環比の適正化が重要である。循環比をあげすぎると、分級性能・粉碎性能を低下させ、エネルギーコストの上昇を招く。また、トナー製造のように、低いミクロンオーダーの微粉を作ってはいけない粉碎については、循環比の上昇が、超微粉を作りすぎてしまうことに注意しなければならない。

5-4 金属粉に関する考察

ニッケル等の金属粉の微粉碎を目的とする場合に、供給能力を落とせば縦型ロール去や分散性を悪化させる超微粉を別途分級機で取り除く必要がある。その場合、粉碎直後に連続して分級することで効率を上げられることは予想できる。それを一歩進め、粉碎機と分級機を一体化したスーパーハイブリッドミルを使って粉碎すると、別工程

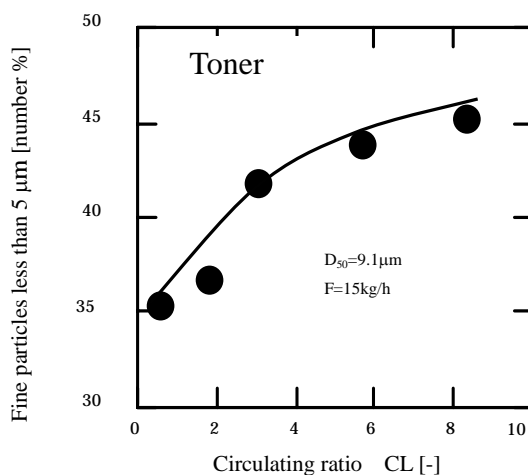
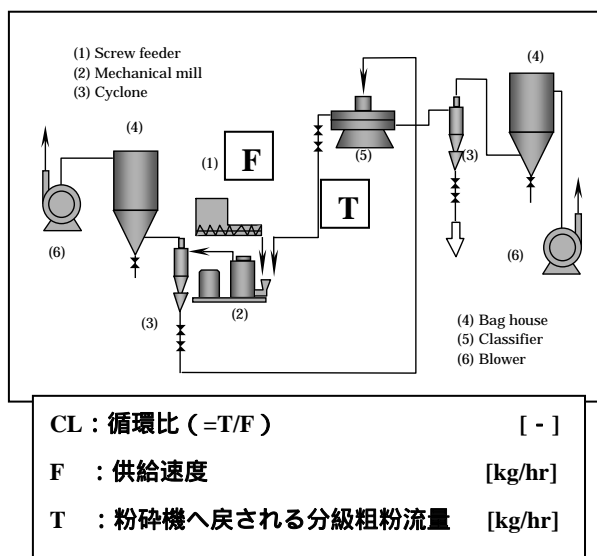


Fig.13 Relation between recycle ratio (CL) and the number % below 5 μm in the coarse fraction

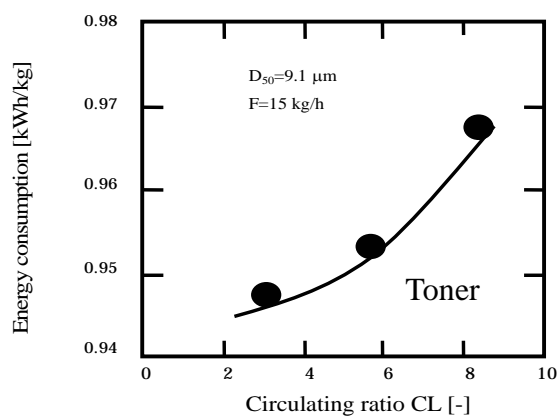


Fig.14 Relation between recycle ratio (CL) and the power consumption in the closed-circuit system

で分級しなくても目的の粒度が得られた。
(Fig.15 にスーパーハイブリッドミル SH-150 を使ったニッケル粉の粉砕データを示す。)

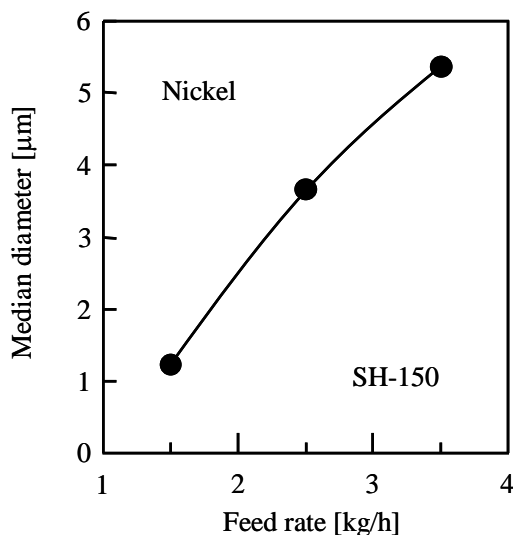


Fig.15 Grinding performance of SH-150 for Nickel powder

第6章 結論

1. 循環比について

- 閉回路粉砕分級システムを設計する場合、特に循環比の適正化が重要（トナーの場合 2 以下が目安）。
- 循環比をあげすぎると、分級性能・粉砕性能を低下させ、エネルギーコストの上昇を招く。
- トナー、粉体塗料製造のように、数 μm オーダー以下の微粉を作ってはいけない粉砕については、循環比の上昇が、超微粉を作りすぎてしまうことに注意しなければならない。

2. ハイブリッド化について

- 閉回路粉砕分級システムをさらに進め

るため、粉砕機と分級機を一体化させた粉砕機を製作し、粉砕性能の向上を確認した。

- 向上の理由は、粉砕直後（1 秒以内）に分級し、また、分級後の微粉だけでなく、粗粉も一度経路外に出すことで、粉砕・分級それぞれの性能の相乗効果が現れたと考えられる。

3. 微粉化の課題

- ミクロンオーダー、サブミクロン粉砕を目的として、閉回路粉砕分級を実施した場合、分散性の確保が重要である。
- 1 から 1.5 μm トップサイズの微粉を製品にする場合、粉砕・分級ともに分散性確保が難しく、解決すべき課題となっている。粉砕機と分級機を一体化（ハイブリッド化）しても、ニッケル粉等の粉砕しにくい材料については、実用レベルでのサブミクロン粉砕は難しい。

4. 樹脂粉の粉砕

- 機械式粉砕機は微粉の発生量が少なく、一般に樹脂粉の 7 μm までの粉砕に適している。
- 平均粒径 7 μm 以下の微粉砕では、機械式粉砕機の必要動力原単位が急激に上昇するため、ジェット粉砕機の方が適してくる。
- トナー・粉体塗料の粉砕では、製品の粒度幅を狭めることで性能向上を図れる。この目的で、微粉発生量の少ない機械式粉砕機を用いて収率の向上を確認することができた。