

# 最近の粉体製造プロセス技術の新展開

Recent Developments of Powder Production Technologies

椿 淳一郎 名古屋大学大学院工学研究科 物質制御工学専攻 教授

TSUBAKI Junichiro

Tel 052-789-3096, Fax 052-789-3097

問合せ / ツバキ ジュンイチロウ 〒 464-8603 名古屋市千種区不老町 E-mail tsubaki@nuce.nagoya-u.ac.jp

## 1 はじめに

粉体の厳密な定義はそれなりに難しいが<sup>1)</sup>、とりあえず固体粒子の集合体と考えても大きな間違いではない。粉体を構成する固体粒子は、単結晶のように单一組成で均一である必要はなく、複合組成でかつ構造を持っていてもかまわない。したがって表1に示すように、粉体製造プロセス技術には、粒子の生成のみならず、粒子表面の改質や複合化操作、造粒操作も含まれる。本稿においては、これらの粉体製造プロセス技術の最近の動向を紹介し、将来の技術方向を展望する。

表1 粉体製造プロセス

粉体	製造プロセス
粒子の生成	粉碎 合成
表面改質・複合化	機械的複合化 コーティング マイクロカプセル
造粒	圧密造粒 自足造粒 液滴固化造粒

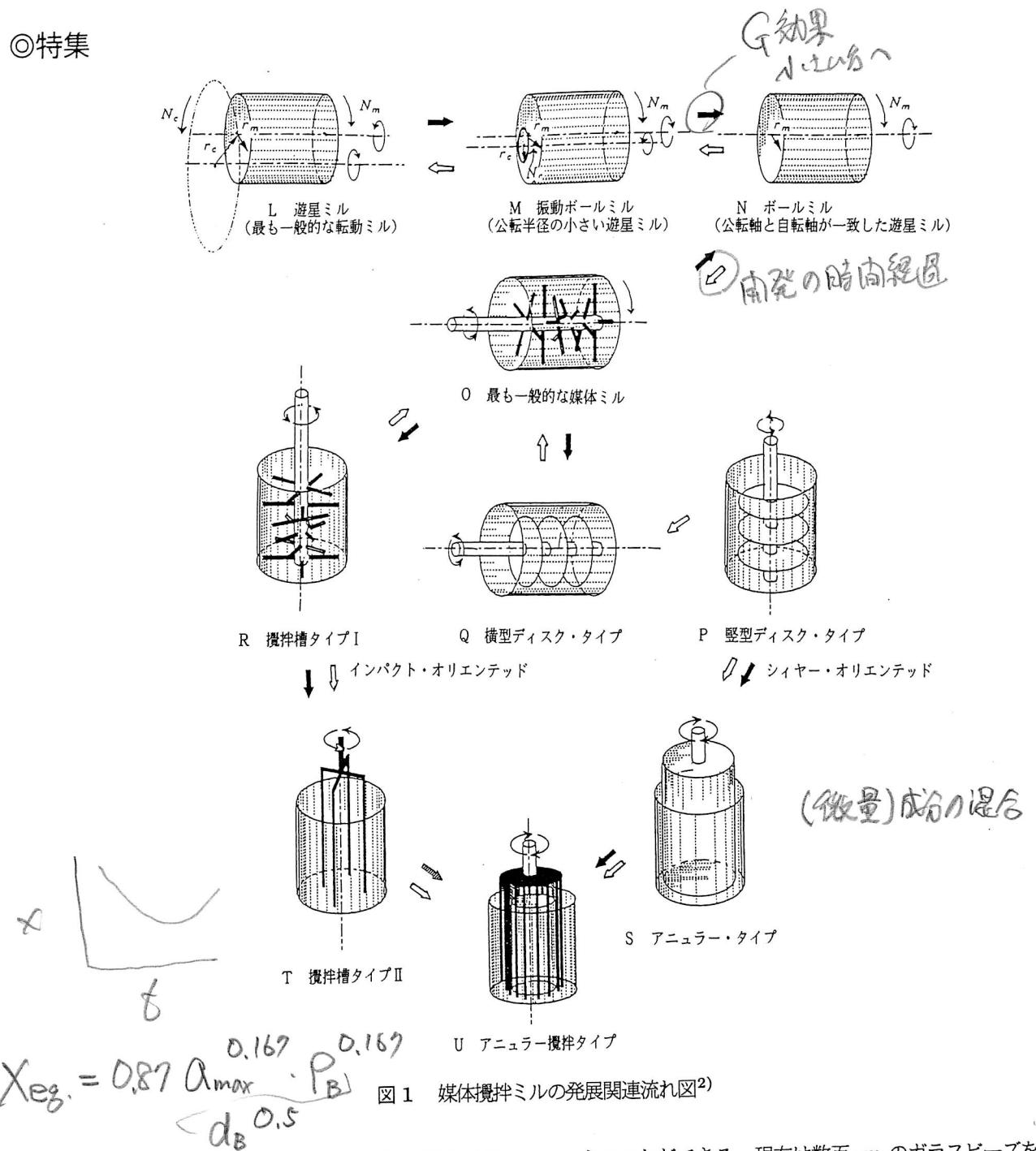
## 2 粒子の生成

粒子の生成プロセスは表1に示したように、大きな固体から粉碎操作によって希望する大きさの粒子を得る方法（breaking-down法）と、逆に物理反応や化学反応によって分子レベルから、希望する組成や大きさの粒子を合成する方法（building-up法）に大別される。粉碎法の特長は経済性であるが、粒子の組成や大きさの制御が難しいことが欠点である。それに対して合成法では、組成や大きさのみならず形の制御も可能であるが、製造コストが高いのが欠点である。  
コス

### 2.1 粉碎法

現在様々な産業分野で量的に中心的に用いられている粉碎機械は、1860年代から1890年代にかけて一應の完成を見ている<sup>2)</sup>。にもかかわらず粉碎機の開発が現在でも活発に行われているのは、ここ数十年の間に産業界が要求する粉体粒子の大きさが、数十μmからサブμmへと急速に小さくなっているためである。このような要求に応えるために、図1<sup>2)</sup>に示すように様々なタイプの媒体攪拌ミル（ビーズミル）が開発されている。いずれの装置でも、円筒容器に数mmから数百μmのビーズを充填し、充填ビーズを強制攪拌してビーズを間に作用する剪断力によって粒子を細分化する。媒体攪拌ミルはビ

## ◎特集



ーズを攪拌する方法によってさらに分類され、図1に示すようにピン・タイプ、ディスク・タイプ、アンニュラ一・タイプに大別される。

粒子を $\mu\text{m}$ 以下まで粉碎する超微粉碎では、表面積の増大によりある種の造粒現象が起き、見かけ上粉碎の進行は止まってしまう。これは逆粉碎と呼ばれる現象で、逆粉碎の防止が超微粉碎技術の大きな技術課題である。横山ら<sup>4,5)</sup>は、粉碎が見かけ上停止する粒径が、ビーズの質量とビーズに作用する加速度の積で表されることを見いたした。それによると密度の低い材料で小さなビーズを作り、低い加速度で攪拌すると、逆粉碎現象を押さ

えることができる。現在は数百 $\mu\text{m}$ のガラスビーズを用いることが多い。

### 2.2 合成法

粒子の合成は、表2<sup>5)</sup>に示すように、気相・液相・固相のいずれの相においても可能である。その粒子生成の基本的なメカニズムは、いずれの相においても同じで図2に示される。物質の濃度が過飽和限界を超えると、分子は集まって、核を生成し、生成した核は物質の濃度が飽和濃度に下がるまで成長を続ける。核の発生数

表 2 合成法による微粒子製造法の分類<sup>5)</sup>

	気相法	液相法	固相法
物理的方法	[蒸発・凝縮法] 抵抗加熱法 高周波誘導法 プラズマ法 電子ビーム法 レーザ法 スパッタ法	[溶媒除去法] 凍結乾燥法 噴霧乾燥法 噴霧熱分解法 エマルジョン乾燥法 [晶析法]	[固-固相晶析法] 転移反応 固溶反応 離溶反応 失透反応 結合反応 分解反応
	[トポタキシーの利用]		
	[気相反応法] 電気炉加熱法 燃焼(化学炎)法 プラズマ法 レーザ法 その他	[沈殿法] 共沈法 均一沈殿法 化合物沈殿法 加水分解法 アルコキシド法 [重合法] [水熱合成法] [ソルゲル法]	

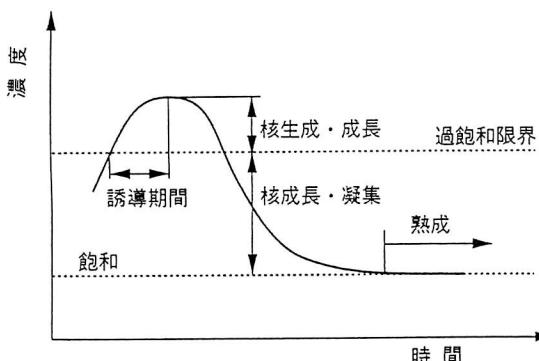
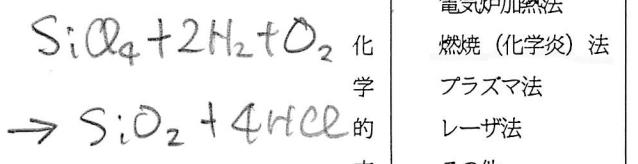


図2 微粒子の生成過程

が多いと、核の発生に物質は使われてしまい、粒子を成長させることができなくなる。このような場合は、種粒子を添加して核の発生を抑えて粒子を成長させるか、外部より物質を補給して核を成長させる。反応速度は、気相、液相、固相の順で遅くなるため、固相において最も精密な制御が可能であるが、工業的には気相法と液相法によって生産される粉体がほとんどである。気相法においては、蒸発・凝縮反応を利用する PVD (Physical Vapor Deposition) 法と、化学反応を利用する CVD

(Chemical Vapor Deposition) 法とに分類され、反応エネルギーの与え方によってさらに加熱法、プラズマ法などと分類されている。 PVD 法では金属微粒子に限られるが、CVD 法においては酸化物、窒化物、炭化物など様々な粉体粒子を合成することができる。液相法においても、物理的方法と化学的方法があり、金属酸化物とくに超伝導材料などの混合金属酸化物粒子の合成に適用されている。

### 3 表面改質・複合化

粒子の表面改質・複合化の目的は、表 3<sup>6)</sup>のように整理されるが、材料の高機能化にとって表面改質・複合化は重要な役割を果たしているため、研究開発も活発に行われている。

表面改質・複合化は、エマルション(液/液懸濁系)界面での反応を利用するマイクロカプセル化、湿式スプレーローティング、規則混合などの技術によって行われるが、湿式スプレーローティングが現在工業的に最も広

2021-  
TiO<sub>2</sub>の耐候性向上、アクリル、シリカ  
の付着

表 3 表面改質・複合化の目的<sup>6)</sup>

複合化の目的		実例
1	相乗的機能向上効果	Cu-ZnO 系触媒などの複合触媒
2	粉体の機能発現の制御 粉体の機能低下抑制	ドラッグデリバリーシステム (DDS), 顔料、農薬
3	均一混合制御 分散性の向上	粉末冶金における粉体調製 親水性・疎水性の制御 (磁性流体の疎水化処理等)
4	異種粉体の相互機能化	プラズマ溶射粉体材料の調整

Ti, B の XRD 22-5202

く使われている。この方法は、回転容器や流動層の中で流動している芯粒子に、被膜剤の溶液をスプレーし乾燥する技術で、被膜剤による芯粒子の凝集を防ぐことが、最大の技術課題となる。数 mm から 100 μm 程度の粒子が対象となるが、ジェット気流を利用するなどして粒子の流動を激しくすれば、サブ μm に近い粒子のコーティングも可能になる。

微粉碎機を利用した規則混合は、乾式プロセスであることと表面改質だけでなく内部分散型の複合化も可能であることから、最近関心を持たれている。強い衝撃力が作用するピンミルやディスクミル、強い剪断力が作用する摩碎式のミルを、芯粒子が粉碎されない回転数で運転し、芯粒子表面に被覆微粒子を衝撃力もしくは剪断力によって付着させる。芯粒子が軟らかい場合や多孔質体の場合は、被覆微粒子が内部に侵入した分散型の複合粒子となる。この操作によって微粒子が芯粒子の表面に規則正しく配列することから、規則混合 (ordered mixture) と呼ばれている。規則混合が起きるためには、芯粒子と微粒子の粒径比が 10 以上で、ともに分布に広がりがないこと、芯粒子と微粒子に強い付着力が作用すること、微粒子は芯粒子表面を覆うに必要な適正量以上含まれないことが必要とされている<sup>7)</sup>。芯粒子と微粒子の材質によるが、数 μm の芯粒子まで表面改質例が報告<sup>8)</sup>されている。表 4<sup>9)</sup> (次頁) に表面改質された応用例を示した。

#### 4 造粒

粉体の造粒は、偏析防止、圧密性や流動性の向上、溶解性や通気性の制御、徐放性など新たな機能の付加、移送、計量、保全など粉体管理操作性の向上を目的として行われる。造粒操作は造粒機構により、圧密造粒、自足造粒、液滴固化造粒に分類される。圧密造粒は、粉体をロールや杵などによって圧密し、ペレット、錠、ブリケットなど mm ~ cm オーダーの造粒物を得る操作である。必要に応じて粉体にはバインダーが添加される。自足造粒は、乾燥粉体にスプレー液を供給し、凝集現象を利用して造粒物を得る方法で、図 3<sup>10)</sup> (次頁) に得られる造粒物の典型例を示した。この造粒技術は、前述のスプレーコーティング技術と同じものである。液滴固化造粒の典型的な例は、噴霧乾燥造粒である。

#### 5 将来の技術展望

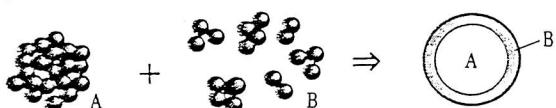
合成法による粒子生成技術に関しては、考えられる技術シーズはほぼ出そろった感があり、量産性と製造コストが今後の研究開発課題になると思われる。粉碎法に関しては、粉碎下限がサブ μm 領域まで広がり、産業界のニーズに応えられるようになってきたが、粒子径の分布を制御することは実際上不可能であり、まだニーズに応えきってない。その意味で、μm からサブ μm 領域で量産規模の分級技術の開発が望まれる。

表面改質・複合化に関しては、CVD<sup>11),12)</sup>、ゾル-ゲル法<sup>13)</sup>、イオン打ち込み、など分子・原子レベルでの

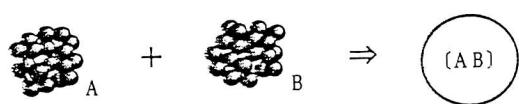
表 4 規則混合による表面改質例<sup>9)</sup>

応用分野	核粒子(平均径)	微粒子(平均径)	微粒子添加率[wt%]
医薬品の徐放性制御	α-ラクトース/アスピリン顆粒品(20~32 メッシュ)	カルナウバワックス(15μm)	~ 4.2
化粧品	ポリエチレン(12μm)	顔料(1μm)	~ 16
ドナー	樹脂(13.5μm)	導電性樹脂(1.13μm)	~ 1
高速液体クロマトグラフィ用担体	ポリエチレン(5~20μm)	SiO <sub>2</sub> (0.3~0.9μm)	~ 46
導電性樹脂	PMMA(50μm)	Ag(1μm)	~ 25
金属/セラミックス複合材料	ステンレス(35μm)	ZrO <sub>2</sub> 系(0.3μm)等	~ 20
溶射材料	Ni-Cr-Al系(45~90μm)	TiC(1μm)等	~ 25
フィラー	MgO(130m <sup>2</sup> /g)	脂肪酸系	
セラミックフィルタ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	~ 16
固体潤滑剤	無機材料	高分子材料	
電気接点材料	Ag-Ni合金(210μm)	Ni(1μm)	10

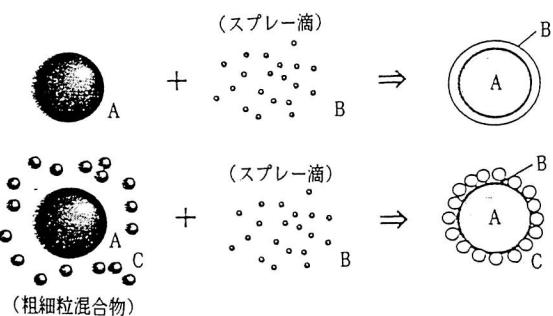
I レイヤーリング造粒(積層), 濡潤滑粉体, 粉体+スプレー液体



II アグロマレーション造粒(合体), 濡潤粉体, 粉体+スプレー液体



III コーティング造粒(被覆)

図 3 自足造粒によって得られる造粒物<sup>10)</sup>

表面改質新技術が一つの流れになるものと思われる。スプレーコーティングによるマイクロカプセル化は、表面改質操作にも造粒操作にも分類できることは前述の通りであるが、混合操作においても新しい混合技術として位

置づけられている。表面改質・複合化、造粒、混合の粉体技術は、粉体の組成や構造を制御する粉体技術として、より一般的な形で再体系化されるよう思う。

粉体製造に関するもう一つの重要な流れは、粉体粒子にある特定の機能を発現させるために、組成と構造を合目的的に制御する粒子設計という考え方である。医薬製剤の分野で積極的に研究が進められ、粒子の組成、構造、形を粒子生成段階で制御する球形晶析法と呼ばれる技術が川島ら<sup>14)</sup>によって報告されている。

#### [参考文献]

- 1) 神保元二(神保元二編), “粉体 その機能と応用”, 日本規格協会(1991) p.9.
- 2) 神保元二, 粉体と工業, 30, 21 (1998).
- 3) 横山豊和ら, 粉体工学会誌, 28, 751 (1991).
- 4) 横山豊和ら, 粉体工学会誌, 29, 102 (1991).
- 5) 山本英夫(神保元二編), “粉体 その機能と応用”, 日本規格協会(1991) p.23.
- 6) 伊ヶ崎文和(外山茂樹監修), “機能性粉体”, 信山社サイテック(1991) p.361.
- 7) 椿 淳一郎(化学工学会編), “化学工学の進歩 24 搅拌・混合”, 権書店(1990) p.106.
- 8) 本田宏隆ら, 粉体工学会誌, 24, 593 (1987).

## ◎特集

- 9) 粉体工学会編, “粉体工学便覧-第2版-”, 日刊工業新聞社 (1998) p.374.
- 10) 粉体工学会編, “粉体工学便覧-第2版-”, 日刊工業新聞社 (1998) p.365.
- 11) Itoh, H., et al., *J. M. Mater. Sci.*, **23**, 43 (1988).
- 12) Itoh, H., et al., *ibid*, **24**, 3643 (1989).
- 13) 山東睦夫, 粉体工学会誌, **27**, 170 (1990).
- 14) Kawashima, S., et al., *Science*, **216**, 1127 (1982).

### Gordon Research Conference

#### Toilored Ceramics

— Fundamental challenge in processing  
-microstructure- property relations —

日 時 1998年8月2~7日  
場 所 Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire, USA  
チエア Gary L. Messing

#### プログラム 8月3日

How well do microstructure-property relations guide tailoring of ceramics  
P. Becher, “Nano, meso, or meso – the use of various levels of microstructural tailoring to improve mechanical properties”  
D. Payne, “Design and control of boundary conditions for dielectric properties”

Scale and interface controlled properties  
Greg Rohrer, “The microscopic evaluation of surface and interface properties for tailored materials”  
Paul Alivisatos, “Semiconductor nanocrystals: new materials through control of size”

Structure development by manipulation of colloid surface  
Lennard Bergstrom, “Controlling colloidal stability and structure formation by tuning the interparticle forces”  
James Adair, “The role of chemical and colloidal manipulation in the chemical synthesis of tailored ceramic particles”

Property control by tailoring active interfaces  
Clive Randall, “Size and interface issues in future electroceramic materials”  
Vinayak Dravid, “Seeing invisible: Electron spectroscopy and holography of electrically active interfaces”

#### 8月4日

Thin films – phase, orientation and microstructure regulation

Seshu Desu, “Compositional optimization of layered structure oxides for memory applications”  
Mark De Guire, “Deposition of ceramics thin films from aqueous solutions at low temperatures – the role of the source and the substrate”

#### 8月5日

Structurally superior ceramics via microstructure controll

Keith Bowman, “Textures and tensors: microscaping of structural and functional ceramics”  
John Pollinger, “Microstructure-composition relationships in state-of-the art silicon nitrides”

#### In situ Process Probes

Ignatius Tsong, “In situ real-time studies of GaN film growth by low-energy electron microscopy”

#### Poster session

#### 8月6日

Novel approaches to tailored ceramics

Michael Cima, “Solid free-form processing of tailored ceramic microstructures”

#### 詳細

<http://www.grc.uri.edu/programs/2198/ceramics.htm>