

令和 4 年 6 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22457

研究課題名（和文）セラミックス粒子の湿式ボールミル粉碎時の再凝集メカニズムの解明と抑制方法の開発

研究課題名（英文）Elucidation of mechanism and development of control method for re-aggregation phenomenon during wet ball milling of ceramics particles

研究代表者

久志本 築 (Kushimoto, Kizuku)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10846439

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000 円

研究成果の概要（和文）：湿式ボールミルによるセラミックス粒子粉碎時にみられる再凝集現象の発現メカニズムの解明およびその抑制方法の開発を行った。再凝集現象はミル内で発生する粒子スケールでの現象であるため、実験的に解析が困難であることから、再凝集現象を解析可能とするシミュレーション手法を独自に構築した。そのシミュレーション手法を用いて再凝集現象の発現メカニズムを解析し、再凝集は媒体ボールの接近・離隔時に生じる流体流れの淀みに粒子が寄せ集められることによって引き起こされる現象であることを明らかとした。さらに、その淀み領域を減らすために媒体ボールの接近・離隔時の相対速度を速くすることで再凝集を抑制できることも示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまでそのメカニズムが明らかとされてこなかった湿式ボールミル内で生じる再凝集に対し、独自に開発したシミュレーション手法を解析ツールとして応用することでその発現メカニズムを明らかにした点で学術的な意義がある。

また、ナノ粒子の量産化の実現には、湿式ボールミルのような粉碎によるナノ粒子製造の実現が必要不可欠であるが、これまでは再凝集現象の抑制が困難であるため、その量産化も難しいとされてきた。本研究では、その再凝集のメカニズムだけでなく抑制方法も明らかにできたことから、ナノ粒子の量産化を実現する上で重要な知見を得た点で社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：We elucidated the mechanism for the re-aggregation phenomenon observed during wet ball milling of ceramics particles and developed the control method for the phenomenon. The re-aggregation phenomenon has difficulty in being analyzed by experiments because the phenomenon is observed during wet ball milling and occurs in the scale of particles. Thus, first of all, the simulation method for analyzing the re-aggregation phenomenon was developed. From using the simulation, we analyzed the re-aggregation mechanism and found that the re-aggregation being collected in stagnated fluid flow that occurred when the grinding balls were approaching and separating each other. Furthermore, it was suggested that the re-aggregation could be suppressed by increasing the relative velocity of the grinding balls when approaching and separating each other in order to decrease the stagnation area of the fluid flow.

研究分野：粉体シミュレーション

キーワード：粉体シミュレーション 湿式ボールミル DEM - CFD 再凝集

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セラミックスの原料粒子に、粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下と定義されるナノ粒子を用いることで、材料特性の向上や新機能の付与を実現できることが知られている。こうした背景には、気相法や液相法の発展により、様々な種類のナノ粒子を作製できるようになりつつあることが挙げられる。これに伴い最近では、セラミックスの原料粒子のナノ粒子化の実用化が期待されるようになってきた。しかしながら、気相法や液相法はナノ粒子を結晶成長により作製するため、その製造量は成長速度に依存することになり、加えて成長速度を加速し一度に大量の粒子を作製しようとするとナノ粒子同士が強固に結合した凝集体を形成しやすくなるため量産化が難しく、ナノ粒子の実用化は進んでいない。

一方で、鉱物を出発原料とする粗大な粒子を粉砕することで微細な粒子を得る手法として湿式ボールミルがセラミックス分野でよく使われている。これは、湿式ボールミルが数ある粉砕方法の中でも微細化速度が速く到達可能な粒子径が小さいだけでなく、量産化も比較的容易であるためである。したがって、湿式ボールミルによりナノ粒子が製造可能となれば、鉱物を出発原料とする粒子のナノ粒子化が可能となるだけでなく、気相法や液相法で凝集体が形成したとしても湿式ボールミルにより解砕すればナノ粒子が得られるようになるため、ナノ粒子全般の量産化が促進されることが期待される。

しかしながら、微細化性能の高い湿式ボールミルを用いても粒子径が数 μm のときに粉砕が停止し逆に粒子径が増大し始める“再凝集”が起こるため、粉砕によるナノ粒子の製造は困難とされている。加えて、この再凝集は激しく運動するボール間の粒子スケールで起こる現象であるため、実験によりその挙動を解析することが難しく、再凝集の発現メカニズムもよくわかっていないのが現状である。したがって、気相法や液相法、湿式ボールミルのいずれを用いてもナノ粒子の量産化は難しいのが現状といえる。

近年のコンピュータ性能の著しい向上に伴い、実験では解析困難な現象をコンピュータ上で表現することで解析可能とする技術としてシミュレーションが利用されるようになってきており、湿式ボールミルも例外ではない。しかしながら、従来の湿式ボールミルのシミュレーションのほとんどがミル内の媒体ボールの挙動についてのみモデル化していたため、粒子スケールの現象の解析は困難であった。そこで本研究では、この湿式ボールミル中の媒体ボールだけでなく、分散媒および粒子の運動までも解析可能なシミュレーション手法を独自に構築することで、再凝集現象を解析可能とし、再凝集の発現メカニズムの解明およびその抑制方法の開発が実現できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、湿式ボールミルにおける再凝集現象の発現メカニズムを解明し、再凝集の抑制方法を開発することで、湿式ボールミルによるナノ粒子製造指針を得ることを目的とする。特に、これまで実験だけではその解析が困難とされている再凝集が発現する過程をシミュレーションにより表現し解析可能とすることで、再凝集の発現メカニズムの解明およびその抑制方法の開発を行う。

3. 研究の方法

本研究では、次の3段階を経て再凝集の発現メカニズムの解明および再凝集の抑制方法の開発を行った。

(1) 湿式ボールミルにおける再凝集現象を解析可能なシミュレーション手法の構築

(2) モデル実験との比較によるシミュレーション手法の妥当性の確認

(3) 再凝集現象のシミュレーションによる解析による再凝集の発現メカニズムの解明とその抑制方法の開発

湿式ボールミル内における再凝集現象の発現メカニズムが明らかとされてこなかった背景には、再凝集が発現する際の粒子挙動を実験により解析することが難しいことがある。こうした実験では解析困難な現象に対し有効な手法としてシミュレーションがある。しかしながら、再凝集現象を解析可能なシミュレーション手法は確立されていなかった。そこで本研究ではまず、このシミュレーション手法を構築するとともに、その妥当性の確認を行った。これにより、再凝集現象の発現メカニズムのシミュレーションによる解析を可能とした。

さらに、このシミュレーション手法を用いて、既往の実験から再凝集が起こり始めるとされる数 $100\ \text{nm}$ の粒子径を持つ粒子の挙動を表現し、その粒子挙動を解析することで、再凝集の発現メカニズムを解明した。また、その発現メカニズムから、再凝集の抑制方法についてもシミュレーション上で検討し、その方法を見出した。このようにして、再凝集の発現メカニズムの解明とその抑制方法の開発を行った。

4. 研究成果

本研究の研究成果は主に次の3つであり、以下では各成果の詳細について項目別に記載する。

- (1) 再凝集現象を解析可能なシミュレーション手法の構築
- (2) 再凝集の発現メカニズムの解明
- (3) 再凝集の抑制方法の開発

(1) 再凝集現象を解析可能なシミュレーション手法の構築

湿式ボールミル内では、粒子が水中で懸濁するスラリー中で媒体ボール同士が衝突することにより粉砕が進行するとされている。一方、再凝集が発現しているときは、粉砕は進行せず逆に粒子径が増大することが既往実験から明らかにされている¹⁾。したがって、再凝集が発現するとき、媒体ボール同士の衝突は何らかの要因により粉砕ではなく粒子径の増大へ寄与しているものと考えられる。そこで、本シミュレーションでは、液体中で媒体ボールが接近・衝突・離隔する際の媒体ボール間での粒子の運動を表現することにした。各相互作用および運動については次に示すように、それぞれに適したモデルを選定し組み合わせることで表現した。粒子および媒体ボールの運動は離散要素法(DEM)²⁾により追跡し、液体の運動は流体の体積割合により局所平均化された質量保存式および運動量保存式を有限差分法に基づき差分近似し、その近似解を求めることで表現した。なお、空間微分には二次精度中心差分を、時間発展微分には三次精度TVDルンゲクッタ法を用い、質量保存式と運動量保存式の連成にはHirtらのHSMAC法³⁾を用いた。また、粒子と流体の相互作用はDEM-CFDカップリング法⁴⁾を、媒体ボールと流体の相互作用は体積力型埋め込み境界法⁵⁾をそれぞれ適用した。また、粒子同士の分散および凝集挙動を表現するために、DLVO理論に基づき静電気力とvan der Waals力を粒子間の相互作用として考慮している。

ここで、本シミュレーションが対象とする粒子は再凝集が発現するとされるサブミクロンオーダーの微粒子である。そのため、再凝集時の粒子は、湿式ボールミルにおいて特徴的な媒体ボール同士が接近・衝突・離隔する際の流体流れの影響を強く受けることが想定される。そこで、この流体流れを取得するモデル実験を行いシミュレーションと比較することで、本シミュレーションの妥当性の確認を行った。モデル実験では、水中に2つのステンレス製の媒体ボールを置き、一方を固定し、もう一方を規則的に上下運動させることで、媒体ボールが接近・衝突・離隔する状態を再現した。このとき、水中にコーンスターチ粒子を懸濁させ、そこにシートレーザーを照射し、そのレーザー面に対し垂直な向きに高速度カメラを設置し撮影することで、レーザー照射面上を動く粒子像を取得した。またその粒子像を画像解析ソフト(ImageJ Fiji)によりPIV解析を行うことで、接近・衝突・離隔する媒体ボール間で流体流れを取得した。このようにして得られた流体流れをシミュレーションと比較したところ、両者は良好に一致した。このことから、本シミュレーションの妥当性が確認された。さらに本シミュレーション手法を用いて、水中で接近・衝突・離隔する媒体ボール間での粒子挙動を計算したところ、湿式ボールミルにおいて粉砕が進むと考えられている媒体ボール同士の衝突点付近で、粉砕とは逆に凝集が進行する様子が確認され、粒子の再凝集挙動を解析できることも確認された。以上から、再凝集挙動を解析可能なシミュレーション手法を独自に構築することができた。

(2) 再凝集の発現メカニズムの解明

構築したシミュレーション手法を用い、再凝集の発現メカニズムを解析した。特に再凝集が発現し始めるサブミクロンオーダーの粒子として200~400 nmの粒子径の粒子が懸濁したスラリー中で媒体ボール同士が接近・衝突・離隔を繰り返す際の粒子挙動を解析した。また、粒子の分散・凝集状態はスラリー中での微粒子の分散安定性も重要な要素となるため、今回は静電気力の強さに相当するゼータ電位を0~50 mVまで変化させてその影響も解析した。なお、粒子の初期配置はランダムとして一切の接触のない完全な分散状態を仮定した。

いずれの粒子径およびゼータ電位においても媒体ボール衝突時にその衝突点付近で凝集体が形成された。これは粒子同士が媒体ボールに強く圧縮されることで静電気力(斥力)のポテンシャルを超えてvan der Waals力(引力)が支配的に働くためである。しかしながら、その後の挙動は大きく2つに分かれ、一つはその凝集体が破壊さら分散していくのに対し、もう一つはその凝集体を核として成長する再凝集現象が確認された。加えてこの再凝集は、粒子径とゼータ電位が小さくなるほど顕著に見られ、粒子径が200 nmの条件ではゼータ電位が40 mVと比較的大きい条件であっても、再凝集現象が発現した。これは粒子径が小さくなるほど、同じゼータ電位であっても静電気力のvan der Waals力に対する差が小さくなるため、粒子間に働く斥力が小さくなることに加え、粒子径が小さいほど凝集体の構成粒子同士の接触点数が増加することで凝集体自体の強度が強くなるためと考えられた。また再凝集が発現する際の粒子挙動を観察すると、媒体ボール接近時および離隔時に、流体流れの淀み点が形成されその淀み点付近で凝集体が破壊されずに滞留し、その凝集体に周囲の分散した粒子が取り込まれ成長していく挙動が確認された。これは、淀み点付近では流速が遅いため凝集体を破壊されづらく、凝集体が大きくなるほどStoke数が大きくなるため分散した粒子が凝集体と接触しやすくなるためと考えられる。したがって、再凝集は、媒体ボール衝突時に発生する凝集体の核が形成され、媒体ボールの接近・離隔時にその凝集体の核を破壊できるだけの流体力が働かず、さらにその凝集体に分散した粒子が回避しきれずに接触する場合に起こると考えられた。

(3) 再凝集の抑制方法の開発

再凝集は、媒体ボール衝突時に凝集体の核が形成され、媒体ボール接近・離隔時に凝集体の核が破壊されるだけの流体力が働かず、凝集体が成長していくことで進行することが2)より明らかになった。このことを逆に考えると、凝集体の核が形成されたとしても、その凝集体を破壊できるだけの流体力が働けば、再凝集は進行しないと考えられる。すなわち、媒体ボール同士の接近・離隔時に凝集体に作用する流体力を強くできれば、再凝集を抑制できる可能性が示唆される。

ここで、流体力にはせん断応力、流体抵抗力、圧力勾配力などが含まれる。せん断応力は流速の勾配に、流体抵抗力は粒子との相対速度に、圧力勾配力は圧力勾配にそれぞれ依存する。そして、これらすべては流体を高速に変形させることで大きくすることができる。すなわち、媒体ボールの接近・離隔時の相対速度を速くすることで、凝集体に作用する流体力を大きくすることが可能となる。そこで、媒体ボール接近・離隔時の速度が粒子挙動に及ぼす影響を構築したシミュレーション手法を用いて解析した。媒体ボール接近・離隔時の相対速度を速くすることで凝集体が成長しづらくなることが確認された。したがって、再凝集は媒体ボールの接近・離隔時の相対速度を高速化することで抑制できる可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 横山豊和、窪田輝夫、神保元二、「遊星ミルによるアルミナ粉の水中粉碎限界」、粉体工学会誌、29(2) (1992) 102-109.
- 2) P.A. Cundall, O.D.L. Strack, "A discrete numerical model for granular assemblies," *Geotechnique*, 29 (1979) 47-65.
- 3) C.W. Hirt, J.L. Cool, "Calculating three-dimensional flows around structures and over rough terrain," *J. Comput. Phys.*, 10 (1972) 324-340.
- 4) T. Kawaguchi, T. Tanaka, Y. Tsuji, "Numerical simulation of fluidized bed using the Discrete Element Method (the case of Spouting bed)," *Trans. JSME Ser. B*, 58 (1992) 2119-2125.
- 5) T. Kajishima, S. Takigushi, H. Hamasaki, Y. Miyake, "Turbulence structure of particle-laden flow in a vertical plane channel due to vortex shedding," *JSME Int. J. Ser. B Fluids Therm. Eng.*, 44 (2001) 526-535.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 久志本築、加納純也
2. 発表標題 湿式ボールミル中の砕料粒子捕獲挙動の解析
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kizuku Kushimoto, Shingo Ishihara, Junya Kano
2. 発表標題 Analysis for the re-aggregation mechanism under wet ball milling
3. 学会等名 8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------