

# ボールミル及びビーズミルを用いた低融点ガラス粉末（フリット）の微粉碎

知恵産業推進グループ 稲田 博文

産業支援グループ 荒川 裕也、高石 大吾

## 要 旨

（地独）京都市産業技術研究所では、長年、無鉛フリットに関する研究開発に取り組んでおり、さらなる社会実装の推進のため、フリットの粉碎及び複合化に関する研究を行っている。今回は、ナノ粉碎技術として一般的に知られている、ビーズミルを用いた低融点ガラス粉末（フリット）の微粉碎事例を報告する。また、粉体の評価に関する技術については、フリットだけでなく、無機粉末に関連した研究開発の下支えに貢献することから、新たな評価技術の確立及び習得も目指している。粉碎事例に関連して、フリット中に含まれるサブマイクロメートルサイズの異物分析を、透過電子顕微鏡で評価した結果を報告する。

## 1. 緒言

一般にフリットとは、原料調合物を溶融した後、水急冷やロール急冷により適当な粒子径に破碎したガラス粉末のことを指す。フリットの用途は幅広く、伝統的分野においては、陶磁器用うわぐすり、上絵、珐瑯、七宝などに使用され、先進分野においては、導電性金属ペーストへの添加や電子部品の封着などに使用される。低温での熱処理により目的の機能を発現させるために、従来は鉛を含むフリットが多用されていたが、現在、鉛を含まないフリット（無鉛フリット）への転換が望まれている。無鉛フリットの開発及び製品化には、組成制御に加えて、用途に応じた粒子物性（粒子径分布、粒子形状、粒子の表面特性など）の制御が重要となる。また、フリットは他の無機粉末と混合して使用される、またはペースト化されるため、粒子の複合化や、助剤としての有機物の添加も製品化において重要な技術となる。さらに、熱処理中のガラスマトリックスと無機粒子との反応を理解し制御する必要があるが、ガラス・無機粒子複合体の熱処理時の化学反応については十分な理解がなされていない。

京都市産業技術研究所では、伝統分野である陶磁器業界と先進分野である先進セラミックス（ファインセラミックス）業界への技術支援を行っており、近年、伝統<sup>1~3)</sup>。フリットは、分野によって組成が大きく異なるが、粒子径制御や他種粒子との複合化においては、伝統分野と先進分野に大きな相違点がなく、むしろ類似点が多い。歴史的背景から言えば、伝統技術に着想を得て先進技術が構築されたとも言える。すなわち、粒子複合化技術及び分析技術の発展は、両分野で共通して望まれている。粒子複合化においては、それぞれの粉末の粒子径制御が重

要となる。そのため、我々は、技術支援業務の高度化のため、業界のニーズに基づいた粒子ハンドリング技術及び粒子評価技術の研究開発を産学公との連携体制により実施している。近年、フリットをサブマイクロメートル領域まで微粉碎するニーズが産業界で高まっている。以下、これまでの検討事例の中から、フリットの微粉碎事例について紹介する。

## 2. 実験方法

### 2.1 フリット原料について

無鉛フリットとして、最近、京都市産業技術研究所で開発したフリットを用いた<sup>1, 2)</sup>。新開発フリットは、それ以前に産技研で開発したフリット（製品名：楽フリット）と比較して、無機粉末である顔料と焼成時の反応性が低いことが、特徴の一つとして挙げられる。微粉の無機顔料と複合化するためには、サブミクロンサイズのフリットを得る必要がある。そこで今回、新開発フリットの微粉碎技術の確立のために粉碎実験を行った。

### 2.2 粉碎手法及び粉碎条件について

ボールミル及びビーズミルを用いて湿式粉碎を行った。粉碎後の粒子の大きさは、粉碎媒体（ボールもしくはビーズ）の大きさに強く影響を受ける。今回用いたボール及びビーズの直径は、それぞれ5 mm及び0.5 mmである。経験的に、粉碎媒体の1/1000が到達可能な粒子径の目安となるため、ビーズミル粉碎によりサブマイクロメートルサイズに微細化されることが期待される。

ボールミル粉碎条件は下記の通り。ボールに、5 mmのジルコニアボールを用いて、90 rpmにて、40時間ボール

ミル粉碎を行った。スラリー濃度は20mass%であり、溶媒には、アルコール系溶媒(ソルミックスA-7)を用いた。ビールミル粉碎条件は下記の通り。ビーズミル装置に、ラボスターミニ LMZ015 (アシザワ・ファインテック(株))を用いた。ビーズに、0.5 mmのジルコニアビーズを用いて、2時間循環系でビーズミル粉碎処理を行った。スラリー濃度は10mass%である。レーザ回折・散乱法及び透過電子顕微鏡を用いてフリットの評価を行った。

### 3. 実験結果及び考察

図1にフリットの粒子径分布結果を示す。粉碎前の粒子径分布がひとつ山に対して、粉碎後の粒子においては、ふたつ山の粒子径分布を示した。粉碎前、ボールミル粉碎後及びビーズミル粉碎後のフリット粒子径分布は、それぞれ1 μm～70 μm、40 nm～6 μm及び40 nm～8 μmを示した。

図1の結果から、「粉碎後には大部分の粒子がサブマイクロメートル領域まで粉碎されているが、マイクロメートルサイズの粒子も残っている」と解釈することができる。しかし、工業的に使用される粒子には、球のような等方的な粒子だけでなく異方性を持った粒子も多く存在する。例えば、細長い粒子を仮定した場合、レーザ回折・散乱法による測定結果は、粒子の短径が分布下限に、長径が分布上限に相当することが知られている。また、レーザ回折・散乱法の結果には一次粒子の分布だけでなく、凝集した二次粒子の分布も反映される。このことから、粒子径分布の結果を正しく解釈するために、電子顕微鏡法を併用して粒子の形状及び凝集状態を把握することとした。

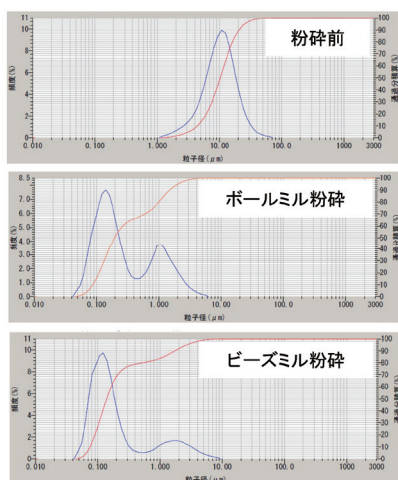


図1 ボールミル及びビーズミルを用いて粉碎したフリットの粒子径分布

図2に粉碎後の試料を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果を示す。粉碎後の粒子の形状は等方的な形状ではなく薄片のような異方性を持った形状であることが明らかになった。薄片の長軸方向サイズは、おおよそ500 nmであり、粒子径分布の谷にあたる部分のサイズに相当していた。つまり、粒子径分布の一つ目の分布は一次粒子のサイズを示していると考えられる。電子顕微鏡で薄片の厚さを測定することは困難であったが、粒子径分布の一つ目の山の下限値から、厚さは約50 nmであると推察される。TEM像から、粉碎方法に依存せず、薄片状粒子は凝集してマイクロメートルサイズの二次粒子を形成していることがわかる。この結果は、粒子径分布の二つ目の山に反映されていると考えられ、二次粒子の厚さは二つ目の山の下限部分(谷部分:約500 nm)に相当し、長軸方向のサイズは二つ目の山の上限部分(約10 μm)に相当すると考えられる。更に、ビーズミル粉碎ではボールミル粉碎よりも粒子径分布の二つ目の山の頻度が低くなっていることから、ビーズミル粉碎の方が、凝集二次粒子の形成は少ないと推察される。更に、粒子径分布からは一つ目の山(一次粒子のサイズに相当する)の違いを

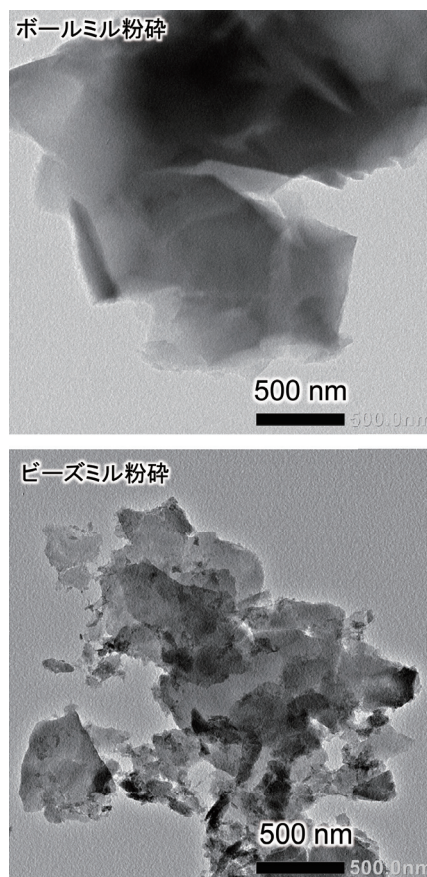


図2 ボールミル及びビーズミルを用いて粉碎したフリットのTEM画像

両方で識別することはできないが、TEM観察からは明らかにビーズミルで粉碎した試料の方が薄く小さくなっていることがわかる。このように、レーザ回折・散乱法と電子顕微鏡法を組み合わせることで、粒子の形状とサイズ分布を正確に導くことが可能になる。経験的に、ガラスのような非晶質は、結晶とは粉碎挙動が異なることが知られている。例えば、粒子径がサブマイクロメートルになると、ガラスが延性を示すようになると言われていたが、詳細は不明である。今回用いたフリットでは、粉碎により形態が薄片状になった。今後、ガラスの組成や粉碎条件を変化させて実験を行うことで、ガラスが延性を示すメカニズムについても検討を進めていきたいと考えている。

今回、粉碎用のボール及びビーズに、ジルコニアを用いた。ジルコニアは、一般的に耐摩耗性の高い材質とされるが、コンタミネーションを完全に防ぐことが出来ない。どのような形態でコンタミネーションが生じているか調べる目的で、顕微鏡観察を行った。図3にビーズミル粉碎後のフリットをSTEM-EDSにて分析した結果を示す。ADF-STEM像では、原子番号が高いほどコントラストが高くなる。EDS分析の結果、STEM像に見られるコントラストが高く白く見える部分には、原子番号の高いジルコニウムが強く検出された。今回、粉碎に用いたビーズがジルコニア（酸化ジルコニウム）製であることから、検出されたジルコニウムは、ビーズからのコン

タミネーションであることを確認した。先進セラミックス製品を製造する場合、製造プロセス上のコンタミネーションが、セラミックスの物性に影響を与える。特に、混合・分散工程のコンタミネーションを防止することは困難なため、コンタミネーションの程度を制御することが製造技術上重要となる。今回の観察は、先進セラミックスの製造工程の最適化にも貢献すると考えられる。

#### 4. まとめ

ボールミル及びビーズミルを用いて、京都市産業技術研究所にて開発した新規フリットの粉碎実験を行った。その結果を、以下の通りまとめる。

(1) 粉碎条件を適切に制御することで、ボールミル及びビーズミルにおいても、フリットのサブミクロンサイズへの粉碎は可能であった。一方で、一次粒子の凝集によりシングルミクロンメートルサイズの粒子の存在が、粒子径分布の結果から確認された。サブミクロンサイズへの粉碎において、フリットは薄片状になった。ガラスのような非晶質は、結晶とは粉碎挙動が異なることがあり、粒子径がサブマイクロメートルになると、延性を示すようになると言われていた。今回用いたフリットにおいても、同様の結果が示された。今後、組成の異なるフリットにおいても同様に検討していきたいと考えている。

(2) ビーズミル粉碎後のフリットを透過電子顕微鏡で観察した結果、ジルコニアビーズからのコンタミネーションを明確に確認することができた。

#### 5. 謝辞

本実験に用いた透過電子顕微鏡は、(公財)JKA機械設備拡充補助事業(競輪)による設置機器であり、付記して謝意を表します。

#### 引用文献

- 1) 稲田博文 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.7, p.105-108 (2017).
- 2) 稲田博文 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.8, p.113-115 (2018).
- 3) 稲田博文 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.10, p.41-43 (2020).

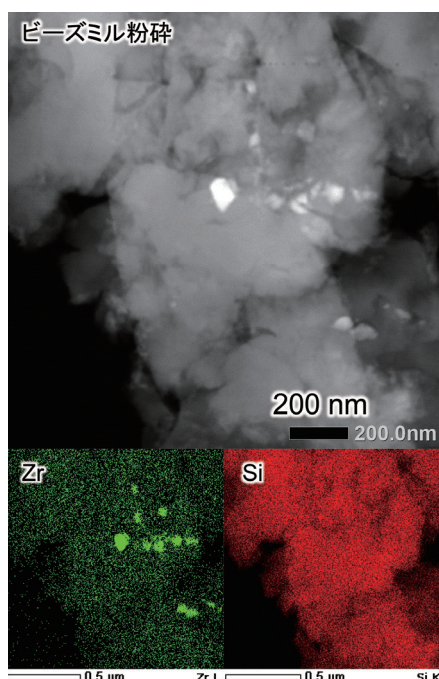


図3 ビーズミルを用いて粉碎したフリットのSTEM-EDS分析