

最高回転数
2,000rpm

独自の
液体冷却

高エネルギー ボールミル E_{max}

ナノ粉碎から微量粉碎、そして凍結粉碎まで。
世界最大級の品揃え、レッチェボールミルのすべて

$10^{-9}m$

$10^{-6}m$

$10^{-3}m$



高エネルギーボールミル
 E_{max}



遊星ボールミル
PM100



ミキサーミル
MM400



クライオミル



遊星ボールミル PM400



「ナノテクノロジー」は今日、我々の生活に欠かせない技術です。ナノスケールの超微粒子を使った商品は、少し例を挙げてみても、日焼け止めクリーム、布地、薬、塗料、等々、日常、私たちの周りにあふれています。ナノ粒子を活用することで、製品に優れた特性を与えることができ、性能が飛躍的に向上します。

レッチェもこのナノテクノロジーに注力しています。レッチェの新商品、高エネルギーボールミルEmaxは、革新的なコンセプトで設計された、全く新しいボールミルです。Emaxはナノレベルまでの微粉砕を、既存のどのボールミルよりも最速で行うことが可能です。2,000rpmの超高速回転は、ボールミルとしては比類のないレベルです。この「the sample 39」では、超微粒子を生み出す強力なパワーと、画期的な冷却システムを組み合わせることで、中断のない連続運転が可能でEmaxを、レッチェのエンジニアが、どのように開発したのかをご紹介します。

また、ナノレベルまでの微粉砕は、レッチェ既存の遊星ボールミルでもできることは、皆様、既にご存知のことと思いますが、今回はそのことにも触れています。メカニカルアロイングや、コロイド粉砕の優れた粉砕事例をご覧ください。また、レッチェの他のボールミル、ミキサーミルや凍結粉砕機についてもご紹介しました。

それでは、レッチェボールミル特集号「the sample 39」をお楽しみください。

ヴァーダー・サイエンティフィック会長
Dr. Juergen Pankratz

目次

高エネルギーボールミル Emax - 超微粉砕の革命 ページ04



パフォーマンスに優れた、まったく新しいボールミルが誕生しました。2,000rpmの超高速回転と、画期的なクーリングシステムの組合せで、既存のどのボールミルよりも最速で超微粒子をつくることが可能です。

遊星ボールミル - 微粉砕のクラシックツール ページ 08



遊星ボールミルは強力な粉砕力で、簡単にサブミクロン領域の粉砕が可能です。通常の粉砕に加え、コロイド粉砕に対するすべての要求も満たし、メカニカルアロイングが必要とされる粉砕力もあります。

メカニカルアロイング ページ 10

高エネルギーボールミルと遊星ボールミルはメカニカルアロイングに対応できる運動エネルギーを持っています。レッチェの遊星ボールミル PM400 MA は特にメカニカルアロイング用にデザインされたモデルです。

コロイド粉砕によるナノ微粒子の作製 ページ 12

元より細かい粒子をさらに微細化するためには、高い粉砕エネルギーが必要です。この高い粉砕エネルギーを有する粉砕機が高エネルギーボールミルEmaxと遊星ボールミルPMシリーズです。また、ナノ粉砕においては、粉砕セット、粉砕ボールのサイズを選択、及び、ボール充填量を最適化することも必要不可欠となります。

ミキサーミル MM400 - 少量粉砕のオールラウンドプレーヤー ページ 14



ミキサーミルMM400/MM200は少量試料を、早く効率的に粉砕、混合するのに最適な粉砕機です。

クライオミル - 凍結粉砕機 ページ 16



室温では粉砕できない試料には、液体窒素を自動供給しながら粉砕できる、凍結粉砕機クライオミルが効果的です。延性材料や揮発性試料の粉砕に適しています。

ボールミルのアプリケーション例 ページ 18

レッチェのボールミルは大変広範囲の試料を粉砕できます。豊富なアクセサリが揃っているため、それぞれの試料に最適な粉砕ができます。

微小な粒子で、多大な効果：ナノメートル領域までの粉碎

ナノテクノロジーは、材料科学、医薬品、食品、顔料、または半導体技術に至るまで、各産業に革命を起こす、現代における最も革新的な技術です。ナノテクノロジーは1nmから100nmの領域の微細な粒子を制御する技術です。ナノ粒子は微細化により、体積あたりの表面積が顕著に大きくなる事 (size-induced functionalities) で特別な特性を持つようになります。例えば、超微粒子は粗い粒子と比べると、より硬くなり、耐破損性も増します。また、ナノテクノロジーは自然界に発生する独自の現象を製品特性に活かす事もできます。例えば、ハス効果と呼ばれる自浄作用があります。蓮の葉が、特殊な表面構造により水や泥を弾く様に、ナノコーティングされた繊維や塗料は同様の優れた撥水効果を発揮します。

NANO

では、ナノ粒子はどのようにして作製されるのでしょうか？ボトムアップと呼ばれる手法は粒子を原子、または分子から合成する方法です。これに対し**トップダウン法は、例えば実験用粉碎機などにより、大きい粒子を機械的手段により、ナノスケールにまで小さくする手法です。**体積に対し、表面積が顕著に大きくなる事で、微粒子は帯電により互いに引きつけられます。

ナノ粒子は、微小粒子を液中に分散させる事で、表面電荷を中和するコロイド粉碎により作製されます。分散媒は試料に応じて、水とアルコールの両方が使用できます。表面電荷の中和は、リン酸ナトリウム、またはジアミノピメリン酸（静電的安定化、立体的安定化）の様な、長い非荷電テールの分子バッファーを加えることにおいてのみ可能な場合もあります。

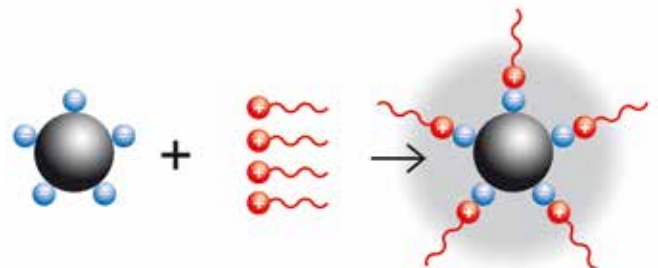
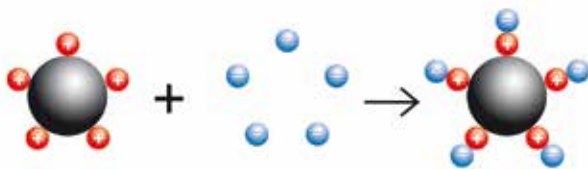
レッチェは**遊星ボールミルと高エネルギーボールミルEmaxの2機種の粉碎機と、ナノ粒子粉碎の豊富な経験と知識**で、お客様のナノ粉碎をお手伝いします。このアプリケーションに求められる最も重要となる基準は下記の通りです。

- ・粉碎ジャー/ボールの材質
- ・粉碎ボールの大きさ
- ・粉碎ボール/試料/分散媒の比率
- ・粉碎時間
- ・粉碎力

高エネルギーボールミルEmaxの大きな特長は、革新的な冷却システムにあります。連続冷却により、粉碎中に生じる摩擦熱の発生を最大限に低減する事ができます。

レッチェの遊星ボールミルに採用されているC

タイプ粉碎ジャーは、コロイド粉碎に最適のデザインです。まず、Oリングを使用しているので、密閉性に優れ、容器の内圧が変わっても、液漏れの心配がありません。また、フランジが付いているので、ジャーを開くのも簡単です。密閉用クランプを併用することで、粉碎ジャーの安全性はさらに高まります。



バッファー（静電的安定化、左）、又は長鎖分子（中立的安定化、右）を加える事による荷電粒子の中性化

Emax

超微粉碎の革命

最高速度は
2,000rpm
独自の
液体冷却

Emaxは、極めて大きな粉碎力を持つ、全く新しいタイプのボールミルです。2,000rpmの高速回転は、ボールミルとしては比類のないレベルです。このスピードと、専用開発された粉碎ジャーとの相互作用により、非常に大きな粉碎エネルギーが生じます。衝撃力、摩擦力、そして、円運動による粉碎ジャーの動態、これらが同時に上手く作用し合う事で、短時間で超微粉を作製できます。又、新方式の液体冷却により、過剰な熱エネルギーは放出されるので、長時間に渡る粉碎も可能になり、試料のオーバーヒートを防止します。

高エネルギーボールミルEmaxは非常に強い粉碎力を持ちながらも、連続粉碎が可能なボールミルです。既存の遊星ボールミルに比べて、冷却の為に、粉碎を中断する必要がないので、極めて短い時間で粉碎を終了させる事ができます。最高回転数は2,000rpmです。この極めて高い粉碎力に、独自の液体冷却システムによる冷却効果が加わり、メカニカルアロイングやナノメートル領域へのコロイド粉碎まで、最高の条件でご使用頂けます。



図1: Emaxは粉碎ジャーを2つセットできます。

Emax



Emaxのビデオを
www.retsch.jp/emax でご覧
いただけます。

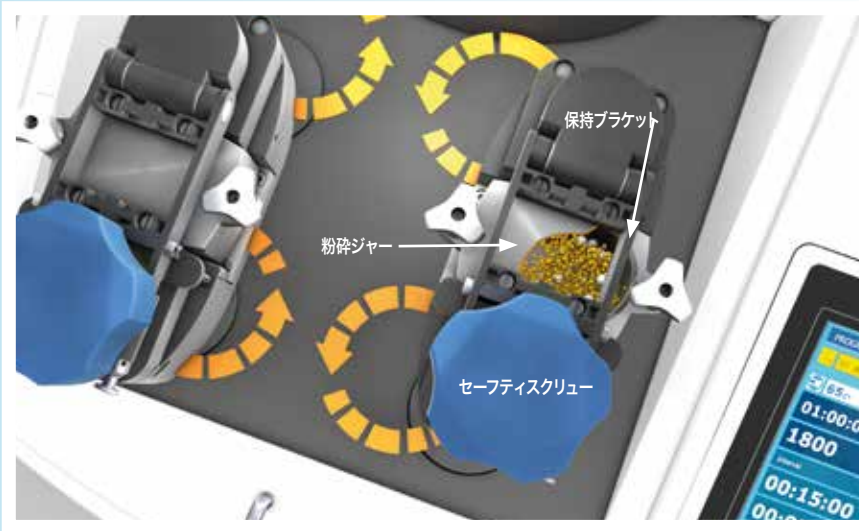


図2: 2つの粉砕ジャーを、それぞれ同方向に回転する2つのディスク上にあるジャーホルダーにセットします。そのため、各ジャーは向きを変える事なく、円形の軌道を辿ります。4つの偏心ドライブにより、粉砕ジャーは正確に反同期運動を行います。2つの粉砕ジャーの質量の差は、内蔵のカウンターバランスにより、補正されます。

機能原理

Emaxは、異なる種類の粉砕機が持つ利点を統合した、これまでのボールミルにはない粉砕メカニズムを採用しています。高振幅が生む衝撃力（ミキサーミル）、集中的な摩擦力（振動ディスクミル）、そしてコントロールされた円運動（遊星ボールミル）、これらの利点を融合し、最強の粉砕能力を発揮します。このユニークな組合せによる運動は、楕円形にデザインされた粉砕ジャーと独自の粉砕メカニズムにより生まれます。粉砕ジャーホルダーは、それぞれ、同じ方向に回転する2つのディスク上に設けられています。そのため、各ジャーは方向を変える事なく、円形軌道を辿ります。独自の形状を持つ粉砕ジャーと、この粉砕メカニズムの相互作用により、ボール、試料、そしてジャーの内壁の間に強力な摩擦力を引き起こします。同様に急速な加速力により、ボールの衝撃力は更に高まり、試料を強力な力で粉砕します。その結果、試料の混合粉砕は劇的に促進され、これまでのボールミルでは到達できない様な微粒子を、シャープな粒度分布で作製することができるのです。

HIGHLIGHTS

- 既存の、どのボールミルよりも、より早く、より細かく粉砕
- 最高回転数は2,000rpm。試料を極めて短い時間で微粉砕
- 革新的な水冷方式により、冷却のための中断を伴わない連続運転が可能
- 試料の混合を最適化する新デザインの粉砕ジャーにより得られる、サイズの整ったシャープな粒度分布
- 特許取得の駆動コンセプト
- 密閉式クランプ付の粉砕ジャー
- 粉砕条件は10件まで登録可能
- 粉砕ジャーの材質が選べ、コンタミネーションを防止

図3: 試料の混合を最適化する新デザインの粉砕ジャー



仕様



www.retsch.jp/emax	
アプリケーション	粉砕、ホモジナイズ、ナノ粉砕、メカニカルアロイング、コロイド粉砕
投入粒度*	<5 mm
粉砕粒度*	<80 nm
バッチサイズ / 粉砕処理量*	max. 2 x 45 mL
セットできる粉砕ジャー数	2個
粉砕ジャーの容量	50 mL / 125 mL
速度	300 ~ 2,000 rpm
冷却方法	内蔵式水冷コントロールシステム / オプション: 外付けチラー
粉砕ジャーの種類	密閉式クランプ付、オプションで雰囲気制御用蓋
粉砕ジャーの材質	ステンレス、タングステンカーバイド、ジルコニア
粉砕条件登録	最大10件
寸法 (W x H x D)	625 x 525 x 645 mm
*試料と粉砕条件により異なります	

より速くーより細かく - Emax

ベンチマークテスト：粉碎粒度と粉碎時間

ナノスケールの粉碎物を作製する場合、その手法はボールミルなどによる湿式粉碎に絞られます。(詳しくはP12のコロイド粉碎をご覧ください。) この粉碎方式では、摩擦効果を高める為にφ0.1mmからφ3mmのビーズを使用しますが、**2,000rpmの高回転数を有するEmaxを使用することで、更に良好な粉碎結果を得ることができます。** Emaxは、摩擦熱をすばやく放熱できる独自の液体冷却システムを採用しているため、高い粉碎エネルギーを余すことなく活用できます。

効果的な冷却は、試料とミル本体のオーバーヒート防止のためにも非常に重要です。例えば、遊星ボールミルの場合、試料の特性と粉碎条件によっては、オーバーヒート防止の為に、トータルの粉碎時間の約60%を空冷に充てる事が推奨される場合があります。一方、Emaxは効果的な液体冷却システムの働きにより、冷却目的の中断を伴わず、連続粉碎する事が可能です。

遊星ボールミルとEmaxの比較テスト結果を右に示します。試料は酸化チタン10g、粉碎ジャーはジルコニア製50mL、粉碎ボールはジルコニア製φ0.1mmを110g、溶媒として、15mL 1%のリン酸ナトリウムを用いました。**Emaxでのテストでは、30分後にはd90値で87nmまで粉碎されました。**これに対し、遊星ボールミルでも30分間(但し、冷却の為に中断時間は除く。)の粉碎を行いました。同時間で到達した粒度は、476nmでした。このテスト結果を比較すると、Emaxは5倍も細かく粉碎できる事が証明されました。(図4)

ベンチマークテスト：粉碎時間

Emaxの優位性は粉碎時間を見れば、一目瞭然です。図5は、Emaxを2,000rpmの条件と、遊星ボールミルの最適条件での比較テストを行った結果です。被粉碎物は5gのグラファイト、粉碎ジャーはジルコニア製50mL、ジルコニア製粉碎ボールφ0.1mmを110g、これにイソプロパノールを13mL用いました。グラファイトは高い潤滑性を持つので、粉碎する際は、特に高い粉碎エネルギーを要する試料です。**Emaxによる粉碎結果をご覧ください。僅か1時間で90%が13μmまで粉碎されました。**遊星ボールミルの場合は、同粉碎粒度に到達するまで、冷却の為に中断時間を除いても、**8時間を要しました。** Emaxでは、8時間の粉碎結果を見ると、改めてその優位性を確認することができます。d90で1.7μmの粉碎結果は、遊星ボールミルで得られた結果の12.6μmよりも、約7倍も細かいのです。

酸化チタン:
5倍早く

Emaxと遊星ボールミルを使用した酸化チタンの粉碎テスト

	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
Emax (30分後)	57 nm	69 nm	87 nm
遊星ボールミル (30分後 冷却時間除く。)	66 nm	105 nm	476 nm

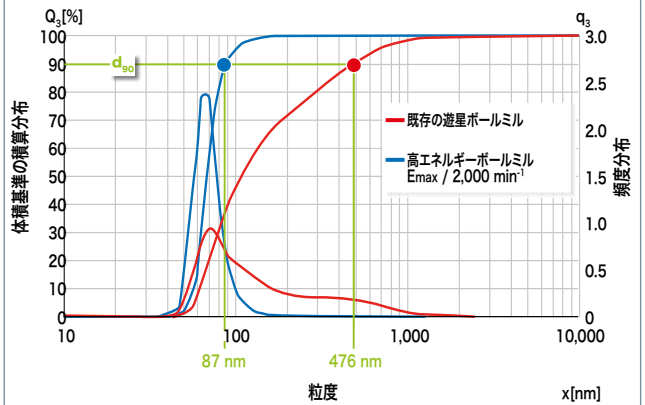


図4: Emaxは試料を早く細かくするだけでなく、シャープな粒度分布を持つ微粒子を作製する事ができます。

グラファイト:
8倍早く、7倍細かく

Emaxと遊星ボールミルを使用した粉碎時間と粒度の比較

粉碎時間	1 h	2 h	4 h	8 h
Emax				
粉碎結果	13.0 μm	8.2 μm	5.5 μm	1.7 μm
遊星ボールミル (冷却時間を除く)				
粉碎結果	25.0 μm	20.3 μm	16.2 μm	12.6 μm

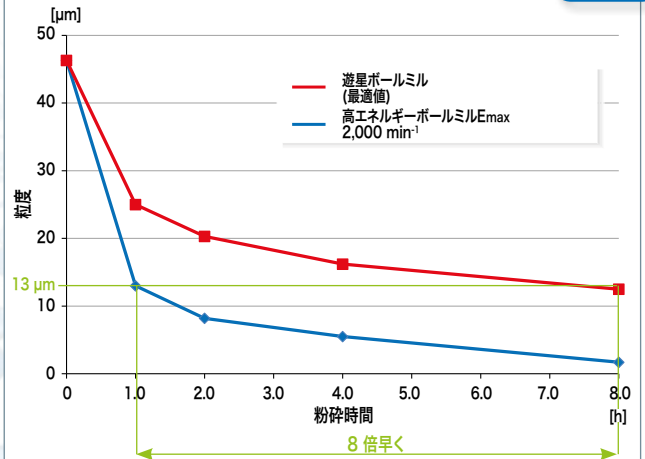


図5: グラファイトの粉碎。水冷により温度上昇が抑制されるEmaxは、冷却システムを持たない遊星ボールミルに比べて、粉碎時間と最終到達粒度の両方で大きな優位性があります。

効率に優れた液体冷却

Emaxの粉碎ジャーは、**内蔵された水冷機構によって冷却されます**。更に冷却効果を高めたい場合は、チラーや水道に接続する事もできます。図6にEmaxの冷却回路を示します。粉碎ジャーは、ジャーブラケットを介して、間接的に冷却されます。**熱は、空冷よりも水冷の方がより簡単に放熱されるので、この冷却システムは極めて効率的です**。Emaxは、設定した温度範囲での運転が可能です。つまり、最低温度と最高温度を予め、設定できます。設定した最高温度を越えると、Emaxは自動停止し、最低温度まで落ちた時点で、再始動します。

熱に敏感な試料を粉碎する場合、又はイソプロパノールを溶媒として用いる場合、冷却は非常に大きな意味を持ちます。(図7)イソプロパノールは82°Cで蒸発します。これに伴い、粉碎ジャーの内圧は著しく上昇します。しかし、冷却効果により、これを下回る温度で保持する事が出来れば、粉碎ジャーの内圧は弱まり、ジャーの密閉性が損なわれる事はありません。同様に、粉碎終了後、長い時間を待たずに粉碎ジャーを開ける事も出来ます。

Emaxの冷却回路

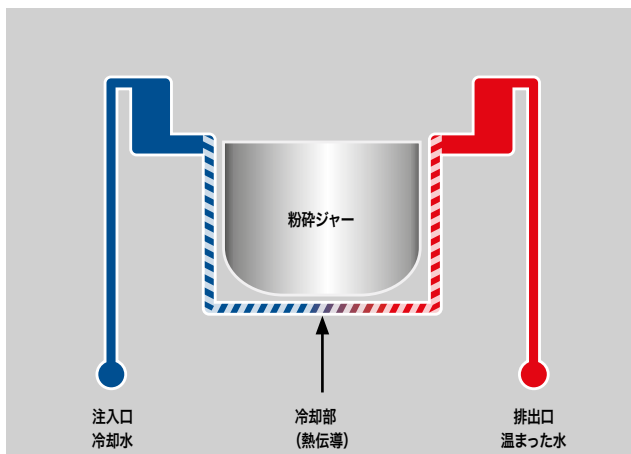


図6：粉碎ジャーはジャーブラケットを介して冷却されます。

Emaxによるグラファイトの湿式粉碎

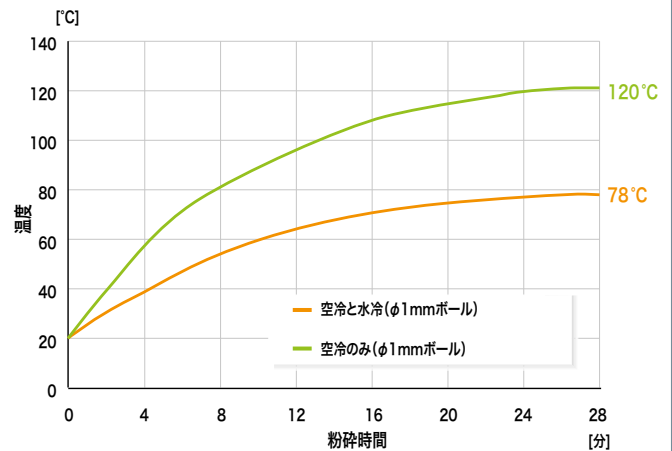


図7：5gのグラファイトを湿式粉碎した場合（溶媒：イソプロパノール、粉碎ジャー50mL、ボールφ1mm）、水冷効果により、粉碎ジャーの加熱は78°Cまでに抑えられます。空冷のみの場合の温度は120°Cまで上昇しました。

最大限の安全性を

Emaxの開発において、注力したのが操作上の安全性です。粉碎ジャーのポジションは自動的にモニタリングされるので、ジャーが正しくセットされていない場合は、作動しない仕組みとなっています。**Emaxの運転にはウエイト微調整の必要がありません**。バランスは、センサーにより常にコントロールされており、バランスのブレが大きくなりすぎた場合は

自動停止します。残り時間はディスプレイに表示され、バランスを補正し直した後、再始動します。

まとめ

Emaxは、実験用ボールミルに新しい次元を開く、全く新しいタイプの粉碎機です。

2,000rpmの高速回転、および独自の粉碎メカニズムにより、摩擦力と衝撃力の組み合わせが上手く作用することで、超微粉を極めて短い時間で作製できます。他にはない冷却システムを搭載することで、Emaxは既存の遊星ボールミルと比較すると、オーバーヒートなしに集中的に連続粉碎が行えます。更に、この水冷システムにより、他のボールミルでは必要となりうる冷却の為の中断時間が不要なため、トータル粉碎時間を顕著に少なくすることが出来ます。本章で述べた通り、Emaxは極めて短い時間で試料を微粉碎します。

微粉碎のクラシックツール

遊星ボールミル

レッチェの遊星ボールミルは、高いレベルの回転数、微粉末、純度、再現性を求めるお客様に広く使われています。軟質、中硬質試料から、非常に固い試料、脆い試料、繊維質の試料を混合粉碎し、簡単にミクロン領域にまで粉碎することができます。湿式による粉碎法を用いれば、ナノメートル領域の粉碎も可能です。通常の粉碎に加え、遊星ボールミルはコロイド粉碎に対する全ての要求も満たし、メカニカルアロイングで必要とされる粉碎力もあります。

HIGHLIGHTS

- 強力な粉碎力で、短時間でサブミクロン領域の粉碎が可能
- エネルギー、回転数調整により、再現性のある結果が得られます。
- 長時間の連続運転が可能
- 乾式、湿式、両方の粉碎が可能
- 豊富な材質のジャーとボール

用途に合ったモデルを選択でき、アクセサリも豊富です。

レッチェは、使用用途にあわせた幅広いモデルの遊星ボールミルを用意しています。PM100/PM100CM (自転台=1) とPM200 (自転台=2) は実験台の上にも設置できるコンパクトな卓上型モデルです。PM100CMは公自転比が1:1の遠心回転タイプです。これにより、磨耗と試料への負荷を低減した粉碎が行えます。PM400 (自転台=4、または2) は、床置型モデルです。粉碎ジャーを積み重ねる事で、最大で8検体を同時に処理できます。メカニカルアロイングの実験など、更に強力な粉碎エネルギーが必要な場合は、公自転比が1:2.5、または1:3のMAモデルがあります。

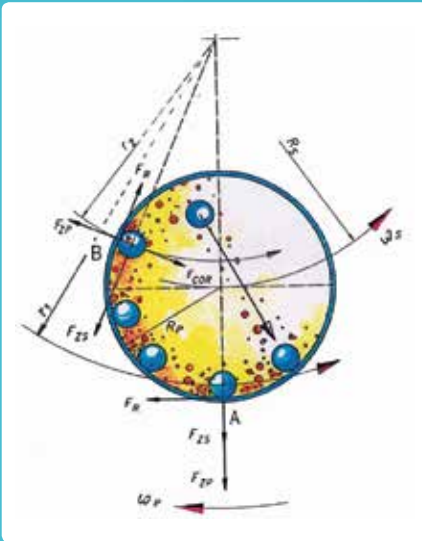
コロイド粉碎には、密閉用クランプの併用をお勧めします。これにより、試料をグローブボックス内で安全に密閉、開閉する事ができます。

アルゴンや窒素などのガス置換雰囲気下で粉碎を行いたい場合には、通気カバーがあります。

粉碎ジャー (C/コンフォート型) にもレッチェ独自の配慮が行き渡っています。長時間に渡る粉碎、湿式による粉碎、高い機械的負荷、最高回転数での運転など、例えばメカニカルアロイングなどの極めて過酷な使用条件でも使える様に設計されています。材質とサイズ (12mL~500mL) も豊富に取りそろえています。従って、分析の内容に沿った最大限分析に中立性のある前処理が行えます。また、密閉性を高める為に、レッチェの粉碎ジャーはOリングを採用しています。



遊星運動の原理



粉碎ジャーは、サンホイール（公転台）にセットされます。このサンホイールが回転（公転）するに伴い、粉碎ジャーはこれとは逆方向に回転（自転）します。この動きを、太陽を回る惑星に例え、遊星運動と呼びます。この運動により、遠心力とコリオリ運動が作用し、粉碎ボールに強力な加速度を与えます。（図1）

その結果、微細粒子を作る為に必要とされる、非常に高い粉碎エネルギーを生み出します。粉碎ジャー内壁の片側から反対側への粉碎ボールの強力な加速度は試料に強力な衝撃効果を及ぼし、更に摩擦による別の粉碎効果を生み出します。コロイド粉碎、及び、その他一般的なアプリケーションには、公転と自転の比率

が1:-2の標準モデルをお勧めします。より強力なエネルギーが必要とされるアプリケーションには、この公自転比率が大きいPM400MAや、パフォーマンスがより高い、高エネルギーボールミルEmaxがお勧めです。

図1：遊星ボールミルは、遠心力とコリオリ力により、試料をサブミクロン領域まで粉碎する事が可能です。

ナノメートル領域への粉碎

アルミナ (Al₂O₃) をPM100で回転数650rpm、φ1mmボールを用い、湿式粉碎(水)を行った結果を図2に示します。1時間後、粒子径分布の平均値は200nmです。さらに3時間継続して粉碎する事で、100nmまで到達しました。

別の実験も行いました。まず同様の条件で1時間粉碎し、次の3時間はボールをφ0.1mmに替えて粉碎しました。（図3）これにより、粒子平均値は76nmにまでなりました。粉碎結果から、遊星ボールミルでナノメートル領域の超微粒子を作製できることと、ボール径の選択は、

ナノ粉碎において非常に重要な役割を果たすことが分かりました。

PM100によるアルミナのコロイド粉碎

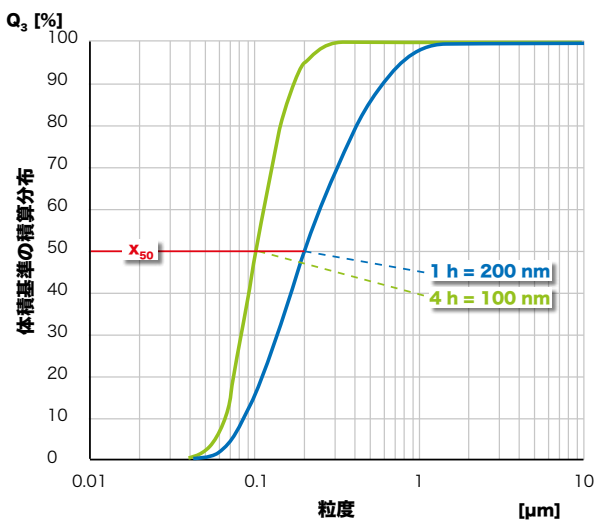


図2：φ1mmのボールで湿式粉碎(水) 青=1時間後 緑=4時間後

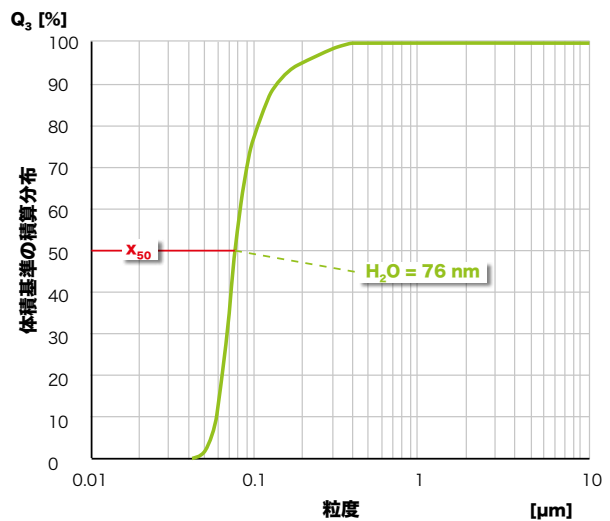


図3：φ1mmのボールで1時間粉碎+φ0.1mmのボールで3時間粉碎した結果

まとめ

遊星ボールミルは、高い粉碎力が求められる粉碎・混合に最適のボールミルです。乾式、または湿式の両方の粉碎方法が使い、試料の性質によってはナノメートル領域までの粉碎も可能です。レッチェの遊星ボールミルPMシリーズは、複数のモデルと豊富なアクセサリで、広範囲な試料に対応できます。

メカニカルアロイング



高エネルギーボールミル
Emax

遊星ボールミル
PM400

歯科医学におけるアマルガムや、ステンレス鋼に代表される様に、合金は広く知られ、使用されています。合金を作る伝統的な手法は、非常に高い温度の下、2種類以上の物質を加熱し、融合させる方法です。しかし、ごく少量が必要な場合や溶融による融合が難しい場合は、メカニカルアロイングという方法があります。これにはボールミル粉砕が最適です。粉砕中に発生する、衝撃力と摩擦力による高いエネルギーが、合金化を促進します。また、この機械的衝撃粉砕は、例えば、溶剤を使わずに化学反応を起こす、メカノケミストリーの分野でも応用できます。

メカニカルアロイング中に何が起きているか？

最初の合金（ブロンズ）は、早くも紀元前3300年には作られています。そして今日では、用途に合わせ最適化された特性を持つ合金が、非常に多く作り出されています。いくつかの物質はお互いが溶解することで、結晶構造の融合により混合されます。合金の硬度向上のような新しい特性は、合金化するために添加される元素の原子が基本元素の結晶格子に入り込んだことによるものです。原子の直径の差異により、結晶格子に歪みが発生し転位の移動が阻害され、金属は硬化しますが、より脆くなります。

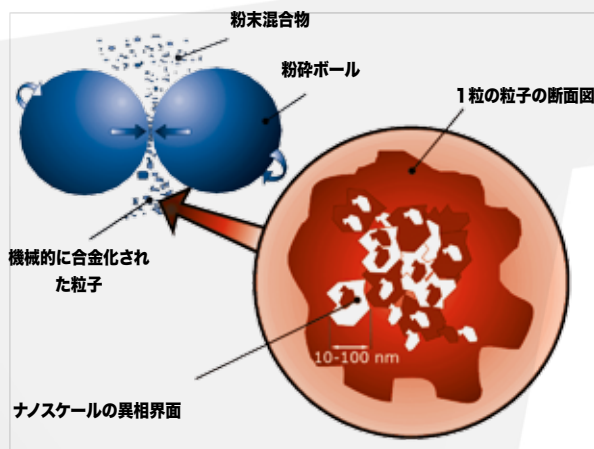


図1：メカニカルアロイングの原理

ボールミルによるメカニカルアロイング

では、溶融による合金化が行えない物質は、どの様にして処理するのでしょうか？例えば、融点が大きく異なる物質の場合、片方が溶融している間に、もう片方は既に蒸発してしまっている可能性があります。1960年代後半には高温に対する耐熱性を持ったフェロニッケル合金がメカニカルアロイングにより、初めて作られました。メカニカルアロイングでは、粉末の状態の物質を融合する為に、繰り返し、ボールからの衝撃を与えます。（図1）遊星ボールミルと高エネルギーボールミルEmaxは、その強力な衝撃粉砕力により、メカニカルアロイングで求められる高

いエネルギーを試料に与える事ができます。粉末粒子は粉碎ボールの隙間で塑性変形し、強力な粉砕力によってお互いに融合します。公自転比が1:-3のモデル、遊星ボールミルPM400MAは衝撃効果を飛躍的に増大させる、メカニカルアロイングには最適の機種です。

メカノケミストリー

遊星ボールミルによる機械的な衝撃粉砕力は、メカノケミストリー（グリーンケミストリー）と呼ばれる分野でも広く活用できます。この機械的な衝撃力は、化学反応に必要なとされるエネルギーの活性化を促進させます。複合反応には多様な溶剤を用いる事が多いですが、メカノケミストリーの手法によるミリングにより、溶剤を用いない環境に優しい実験が行えます。反応の種類は、酸化ハロゲン化、またはディールス・アルダー反応から、エナミン生成、反応、グリコシド合成、または簡単な、位置選択的選択反応まで、多岐に渡ります。メカノケミストリーは、例えば、既存の方法では非常に難しいとされている廃棄物の脱ハロゲン化（DMCR）にも使用する事ができます。

まず、ボールによる機械的な衝撃力を利用し、試料は微細に混合されます。個々の粒子の結晶格子の転位、ギャップ、テンションのような増大した欠陥構造は、原子の拡散速度を高め、脆化が強まった結果、クラックの形成と粒子の崩壊を促進します。拡散は、粉碎ジャー内の摩擦熱による温度上昇により、促されます。モデル計算によると、700~1,800Kのピーク温度と数千気圧のピーク圧力が遊星ボールミルで起こることが分かっています。⁽¹⁾

融合と褶曲のプロセスは、試料が完全に均質化されるまで、数分から数時間続けられます。隣り合った最初の物質の微細結晶構造の断面は粒子中で形成されます。これをナノ結晶と呼びます。（図2と図3）

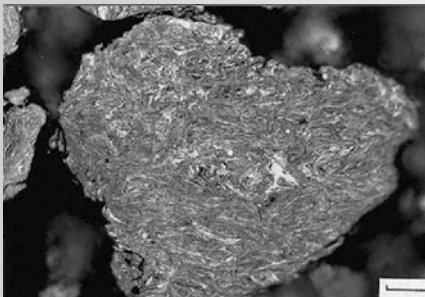


図2：機械的に合金化された、鉄-タンタル-銅 (FeTaCu) 粉末粒子断面の光学顕微鏡写真 5時間後

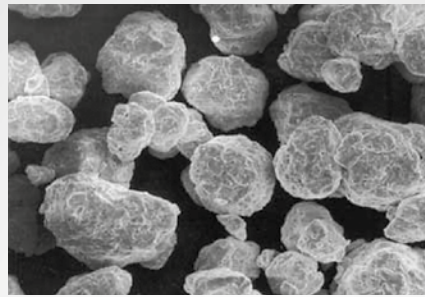
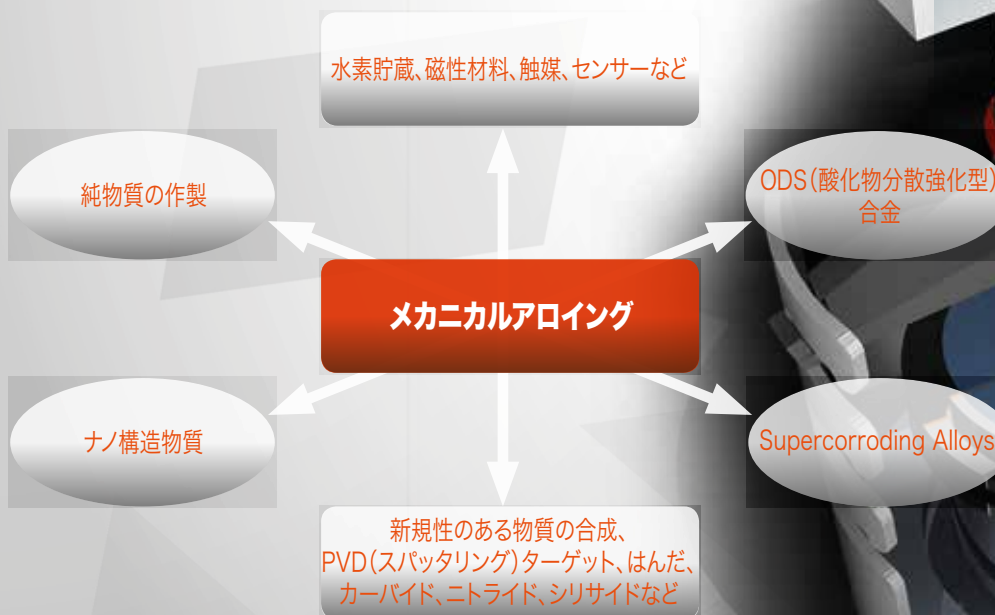


図3：機械的に合金化されたFeTaCu粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)の写真 20時間後(上面図)

メカニカルアロイング法では、この様にして、溶解法や鑄造法では得る事の出来ない合金を作製する事ができます。その際は、混合比率も自由に変える事ができます。遊星ボールミルはメカニカルアロイングで必要とされる高い粉砕力を持ち、高速回転で試料を粉砕します。制御された雰囲気下での反応、又はガス置換での使用にはCタイプ粉碎ジャーに密閉用クランプ、

通気カバーを併用すれば万全です。高エネルギーボールミルEmaxも同様に、メカニカルアロイングを行う上での条件を、全て満たしています。

⁽¹⁾Urakaev FK (2000), Powder Technology 200, 107, 93



コロイド粉砕によるナノ微粒子の作製

コロイド粉砕

コロイド粉砕、又はナノ粉砕と呼ばれる粉砕の多くは、湿式法により行われます。元より細かい粒子を機械的粉砕で更に微細化するためには、高い粉砕エネルギーが必要です。この高い粉砕エネルギーを有する粉砕機が、高エネルギーボールミルEmax、及び遊星ボールミルPMシリーズです。また、ナノ粉砕においては、粉砕セット、粉砕ボールのサイズを選択、及び、ボール充填量を最適化する事も必要不可欠となります。

予備粉砕

投入試料が粗粒で、ターゲットとする最終粒度が微細な場合には、予備粉砕をお勧めします。予備粉砕は乾式で行います。充填量は、使用する粉砕ジャー容量に対し、ボール1/3、試料1/3、空間1/3が目安です。粉砕ボールは $\phi 3\text{mm}$ 以上のサイズを用います。この予備粉砕の後、湿式でコロイド粉砕を行います。



レッチェ独自のCタイプ粉砕ジャーと
密閉用クランプ、及び通気カバー

ボールミルによるコロイド粉砕

ナノメートル領域のコロイド粉砕に必要とされる大きな粉砕力を持ったボールミルとして、「遊星ボールミル」と「高エネルギーボールミルEmax」を紹介합니다。この種のアプリケーションに用いる粉砕ジャーとボールは、耐摩耗性に優れた、ジルコニアの様な材質が適しています。粉砕ボールは、粉砕ジャー容量に対し6割を目安に入れて下さい。

$\phi 0.5\text{mm}$ ～ $\phi 3\text{mm}$ の小径ボールを使用する事で、多くの摩擦点を生み出します。試料はジャー容量に対し、1/3程度入れます。水やイソプロパノール、バッファーなどの適量の分散媒を調整しながら加え、サンプル濃度をペースト状にし、コロイド粉砕の準備が整います。非常に細かい最終粒度をお求めの場合は、ボールを $\phi 0.1\text{mm}$ ～ $\phi 0.5\text{mm}$ に置き換えて、再度粉砕を行う事をお勧めします。(最初に $\phi 1\sim 3\text{mm}$ のボールを用いて粉砕した場合。) 通常、使用するボールの直径は、投入試料サイ

ズに対し3倍の大きさが必要とされています。粉砕後、試料とボールを分離する際は、受け器をセットした試験ふるいを使用します。試験ふるいは、使用したボールに対して、20～50%小さい目開きのものを用います。更に粉砕を継続する場合は、試料容量に対し60%をボールで満たし、粉砕します。前の粉砕で得られた懸濁液は、粉砕ボールと一緒に粘りがでるまで、丁寧に混合して下さい。

濃度

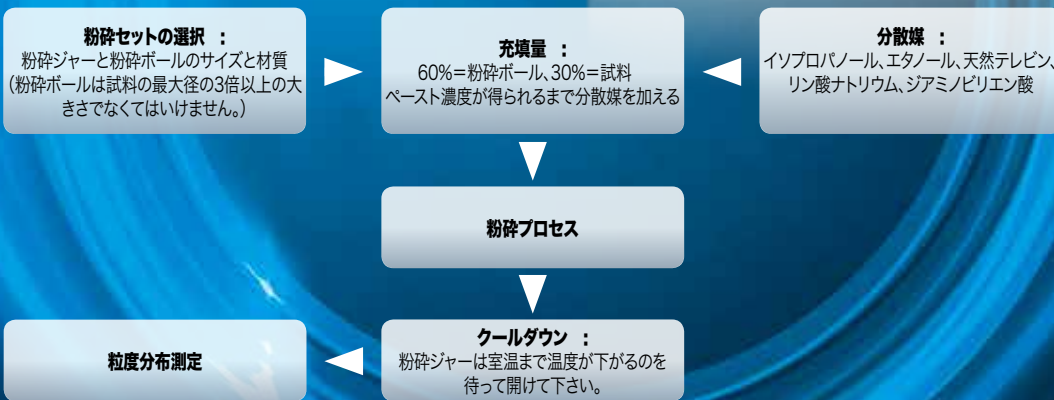
湿式粉砕中に試料が膨張する傾向がある場合は、試料とボールの混合物の濃度を都度確認して、必要に応じて分散媒を加えて下さい。膨張し

やすい性質の試料だと予め分かっている場合は、粉砕を始める前に濃度を薄めに調整する必要があります。

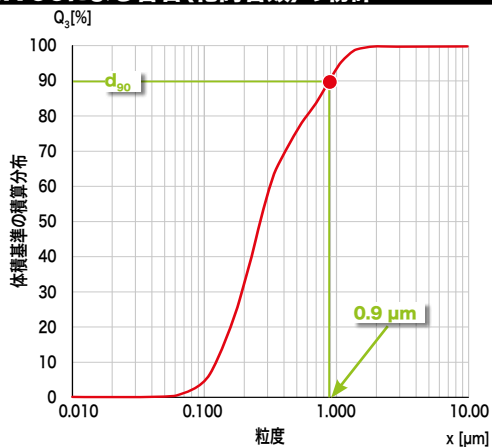
粉砕ジャーの取り扱い

遊星ボールミルから粉砕ジャーを取り出す際は、注意が必要です。粉砕中に発生した摩擦熱等によって、粉砕ジャーは最高で150°Cにまで達する場合があります。更に、粉砕ジャー内は圧力が高くなっています。この様な場合、アクセサリーの密閉用クランプを併用する事で、より安全にジャーを取り出す事ができます。粉砕後は、容器の温度が室温に戻るまで、しばらく放置してください。Emaxの粉砕ジャーは密閉式クランプを装備したデザインとなっております。また、Emaxは冷却システムを備え

ているので、ジャーの過熱を防ぐことができます。また、遊星ボールミル、Emaxともに、アクセサリーとして通気カバーを用意しているので、不活性雰囲気下での粉砕も可能です。

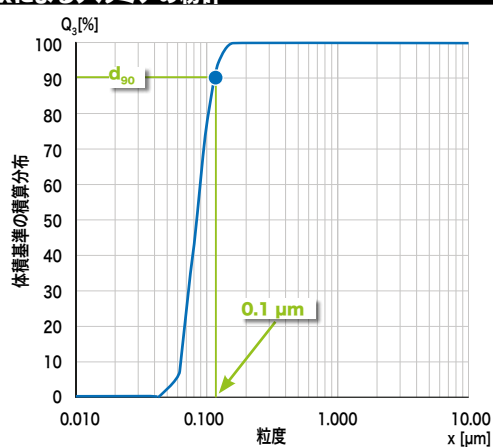


PM100による岩石(花崗岩類)の粉砕



50mLのジルコニア製粉砕ジャーに、φ2mmのジルコニア製粉砕ボールを30mL充填。試料を21g(ジャー容量1/3に相当)、分散媒として15ccの水を加え、混合してペースト状態にしました。550rpmで2時間粉砕して得られたd90値は0.9μmでした。

Emaxによるアルミナの粉砕



重量パーセント20%の0.5%のリン酸ナトリウム中のアルミナの懸濁液を、Emaxで粉砕した結果を上図に示します。投入前の試料サイズは、d90値で1.2μmです。50mLのジルコニア製粉砕ジャーに、110gのφ0.1mmのジルコニア製粉砕ボールを充填。上記で得られた30gの良く混合された懸濁液を加え、2,000rpmで30分粉砕して得られたd90値は0.11μmでした。

ミキサーミル MM400

少量粉碎のオールラウンドプレイヤー

粉碎、
混合、
細胞破碎

HIGHLIGHTS

- 僅か数分で再現性のある効果的な粉碎、混合
- 30Hzの圧倒的な粉碎力。検体数は最大20サンプル
- 密閉性に優れたネジ式粉碎ジャー。湿式粉碎、凍結粉碎も可能
- 粉碎条件は9件登録可能
- 粉碎ジャーの容量は1.5mL~50mL。マイクロ遠心チューブなども装填可能
- 凍結粉碎キットを使う事で、-196°C下での凍結粉碎も可能

ミキサーミルMM400/MM200 (ベーシックモデル) は、骨、組織、毛髪から、錠剤、木、プラスチック、鉱物、化成品に至るまで、多種多様の少量試料を粉碎・混合できる、オールラウンドプレイヤー的な卓上型ボールミルです。試料にもよりますが、到達粒度は最小で5 μ m、硬質、中硬質、脆性試料、並びに軟質、または繊維質の試料まで、僅か数十秒から、数分で微粉碎します。

ミキサーミル MM400
www.retsch.jp/mm

植物サンプルの試料前処理

植物は食料、製紙、または2次燃料の生産まで、その使われ方は多岐に渡ります。植物は木質成分（例えば、リグニン）のため、多くの場合、繊維質です。リグニンは非常に安定した物質なので、飼料、またはバイオエタノールの製造の際に、困難を伴う場合があります。この問題点を具体的に改善する為に、多くの研究者は、リグニンがどのようにして植物内で作られるかを、明確にする必要がありました。そして

植物試料の生産プロセスに対する解明が進むにつれ、バイオ技術により、リグニン含有量や構造を変える事が可能となりました。この改良によって、消化率に優れた家畜用飼糧の開発が進み、また、製紙製造では植物の漂白が簡略化される事で、環境面においてもプラスの効果が期待できます。このような研究では、ごく僅かな試料しか用意できない場合があります。MM400は、この様な少量試料を粉砕す

るのに適した卓上型ボールミルです。下の写真はMM400で6本のシロイヌナズナ（アブラナ科）を粉砕したものです。試料は僅か2分で、分析に必要とされる100 μ mまで粉砕されました。試料は均質で、粗粒も繊維も残らないので、次の分析を妨げません。



シロイヌナズナ6本(約2g)



はさみで適当なサイズに切断



MM400で粉砕された微粉末
粉砕ジャー=ステンレス製50mL、粉砕ボール=ステンレス製 ϕ 25mm 振とう数=30Hz、粉砕時間=2分

ミキサーミルの粉砕方法

粉砕ジャーは弧を描く様に、水平方向に往復振とうします。粉砕ジャーの内壁両端はアール状になっているので、水平往復運動による粉砕ボールの衝撃力が上手く作用します。試料は僅か数十秒から数分のうちに、きれいに混合粉砕されます。また、小径のボールを複数使用する事で、より摩擦力が増加し、生体細胞なども破砕する事が可能です。



豊富なアクセサリーで、多様なアプリケーションに対応します。

粉砕ジャーは、容量・材質ともに、幅広いラインナップで、多様なアプリケーションに対応可能です。ステンレス製粉砕ジャーの場合、容量は1.5mL~50mLの範囲で取り揃えています。

(MM200は25mLまで) 分析内容から、ステンレス製粉砕ジャーを使用できない場合は、タングステンカーバイド、ジルコニア、メノウ、またはPTFEの様な材質も選択可能です。MM400は密閉性に優れたパッキン付のネ

ジ式粉砕ジャーを採用しているので、凍結粉砕(ステンレス、硬化鋼、PTFE製粉砕ジャー)にも対応します。凍結粉砕を行う際は、凍結粉砕キットをご使用下さい。粉砕ジャーを-196 $^{\circ}$ Cの液体窒素に浸漬させることで、内部の試料は冷却効果により脆化し、粉砕が促進されます。また、ミキサーミルはDNA/RNA抽出の為の細胞、組織破砕の分野でも広く使用されています。細胞・組織破砕用に、最大20本の

2mLマイク口遠心チューブを装填できるアダプターラックをご用意しています。振とう数、粉砕時間などのパラメーターは全てディスプレイに表示、設定されます。粉砕条件は9件登録でき、ルーチンワークを行う際にも便利です。

まとめ

ミキサーミルMM400/MM200は、少量試料の粉砕に特化したコンパクトな卓上型ボールミルです。粉砕、混合は乾式、湿式の両方に対応し、粉砕時間も極めて短いのが特長です。また、凍結粉砕、細胞破砕にも使う事ができ、まさにオールラウンドな粉砕機です。

クライオミル

凍結粉砕機

揮発性成分の高い試料、また延性材料や弾性材料を、分析に必要とされる粒度まで粉砕するには、凍結による粉砕が最も有効な方法です。試料は-196°Cの液体窒素により凍結されることで脆化し、破壊特性が向上します。この効果により、試料によっては5 μ mまで粉砕する事も可能になります。また、試料の揮発性物質を損なうことなく、定量検出できます。さらに、粉砕で発生する熱による試料の分解を防ぐことができます。

HIGHLIGHTS

- 最高振とう数は30Hzにパワーアップ。高い粉砕力で試料を最小5 μ mまで粉砕
- 使用者が液体窒素に触れる事なく粉砕できる安全設計
- 液体窒素の消費を最小限に抑えるオートフィルシステム
- 粉砕条件は9件登録可能
- 常温での粉砕も可能

早さと安全性が
両立した
凍結粉砕機



クライオミル
www.retsch.jp/cryomill

安全性と使用性を重視しました。



クライオミルの大きな特長は、その高い安全性にあります。作業の始めから終わりまで、**使用者が液体窒素に一切触れる事なく、凍結粉碎が行えます。**供給される液体窒素は、温度センサーで制御されており、 -196°C の低温状態を保つための適量が補充されます。また、サンプルが完全に冷却されるまで粉碎を開始しない様に設計されているため、**液体窒素の消費量を抑制するだけでなく、再現性の高い粉碎が行えます。**試料は、30Hzの

強力な振とう力により、僅か数分のうちに効果的に粉碎されます。クライオミルの主な粉碎力は衝撃による力ですが、これに摩擦力による粉碎効果も加わるので、**他の凍結粉碎機では得られない、より細かい試料を作製する事ができます。**非常に高い粉碎力が作用した際には、粉碎ジャー内の摩擦熱を低下させるために、一定の時間、粉碎を中断する事も可能です。また、凍結の必要がない試料に関しては、液体窒素を使用せずに、常温で粉碎する事も可能です。

豊富に取り揃えたアクセサリーも、クライオミルの魅力の一つです。まず、液体窒素は**安全弁を装備した50L自加圧容器**により供給されます。粉碎ジャーは、試料量を考慮し、5mL~50mLの幅でご用意しています。ジャーは、ネジ式でしっかりと密閉されるので、試料の飛散の心配もありません。



重金属分析などにはジルコニアとPTFE製粉碎ジャー (25mL)の使用を推奨します。試料によっては、ボール径と数量を変える事でうまく粉碎が行えます。粉碎ボールも異なるサイズを多数ご用意しています。また、**2mLのマイクロ遠心チューブを、最大6本セットできるアダプター**もあります。

試料の性質を判断し、予備冷却時間、粉碎時間、中間凍結などのプログラムを自由に変更でき、最適条件を設定できるのもクライオミルの大きな魅力の一つです。予備冷却の間、粉碎ジャーは5Hzで振とうします。この間、粉碎ボールは常に動いた状態にあるので、容器内で試料と一緒に凍り付く心配がありません。粉碎条件は9件まで登録できるので、ルーチンプロセスも簡素化できます。プログラムの進行状況はディスプレイのLEDにより、目視で確認できます。

まとめ

レッチェの凍結粉碎機クライオミルは、室温以下のガラス転移点で、温度に敏感な試料を粉碎するのに、最適の機種です。最終到達粒度は、他の凍結粉碎機と比べて非常に細かくなります。揮発性試料に対しても、クライオミルは最適です。

PETボトルの粉碎



PETボトルは軽量で丈夫であることから、主に飲料用容器として広く使われています。しかし、ミネラルウォーターや、他の飲料中に、このPETボトルに含まれる有害化合物のアセトアルデヒドが微量に溶出している場合があります。その量は、10~20ppbの範囲でごく僅かですが、味に悪影響を与える要因となります。そのため、容器メーカー、飲料メーカーは品質管理段階で、容器中に含まれるアセトアルデヒドの量を、時間をかけて入念に定量試験します。アセトアルデヒドは、非常に揮発性の高い化合物なので、分析前の熱ストレスによる影響を最優先に排除しなければいけません。試料を脆化させることで負荷を低減する、 -196°C 下での凍結粉碎は、このような弾性試料の粉碎には最適の粉碎方法です。粉碎時のアセトアルデヒドの熱による試料の分解は、凍結粉碎により確実に回避できます。凍結粉碎は、クロマトグラフィー分析のサンプル前処理に適した方法です。

プリフォームやボトルの様な大きい試料の粉碎には、まず1次粉碎により、5mm程度に**粗粉碎**します。粉碎時に熱がかからない**カッティングミルSM300**は、このような試料の粉碎に最適です。粗粉碎された試料は、クライオミルを使って、さらに分析に必要とされる0.5mm以下の細かさまで**微粉碎**します。6gの試料を5分の粉碎時間で作製できます。



PETボトルプリフォームの粉碎例

写真中央=カッティングミルSM300で1次粉碎した粉碎試料
粉碎条件: 1200rpm、セクションローター、スクリーン6mm

写真左=クライオミルで2次粉碎した粉碎試料
粉碎条件: 30Hz、ステンレス製50mL粉碎ジャー+1Xステンレス製φ25mmボール、
2分(粉碎)+1分(中間凍結)を2サイクル

アプリケーション例

レッチェの遊星ボールミルと新商品Emaxは、サブミクロン領域まで再現性に優れた、迅速な粉砕ができます。一般的な分析試料作製から、コロイド粉砕、そして先端材料開発まで、高度な要求にも幅広く対応します。



遊星ボールミル

サンプル	アクセサリ	パラメーター	投入粒度	粉砕粒度
灰	粉砕ジャー 500 mL ジルコニア製, 粉砕ボール φ1 mm ジルコニア製1100 g, 水120 mL	600 min ⁻¹ , 2 h	100 g	<1.3 μm
触媒	粉砕ジャー 250 mL ジルコニア製, 粉砕ボール φ20 mm ジルコニア製15個	450 min ⁻¹ , 2 分	130 mL	<63 μm
セラミック	粉砕ジャー 500 mL ジルコニア製, 粉砕ボール φ20 mm ジルコニア製25個, イソプロパノール数滴	280 min ⁻¹ , 20 分	250 g	<20 μm
排水スラッジ	粉砕ジャー 500 mL ステンレス製, 粉砕ボール φ20 mm ステンレス製25個	500 min ⁻¹ , 8 分	172 g	<110 μm
酸化マンガ	粉砕ジャー 250 mL ジルコニア製, 粉砕ボール φ2 mm ジルコニア製550 g, 0.5% NaPO ₃ 100 mL	480 min ⁻¹ , 2 h	40 g	<0.7 μm
ミネラル	粉砕ジャー 500 mL ジルコニア製, 1次粉砕 粉砕ボール 30 mm ジルコニア製8 個, 2次粉砕 粉砕ボール φ30 mm ジルコニア製160個	400 min ⁻¹ , 3 分と 20 分	150 g	<45 μm
半結晶ポリマー	粉砕ジャー 50 mL ジルコニア製, 粉砕ボール φ2 mm ジルコニア製110 g, 水 20 mL	530 min ⁻¹ , 2 h	2 g	<0.6 μm
薬 (わら)	粉砕ジャー 500 mL ジルコニア製, 粉砕ボール φ10 mm ジルコニア製 160個	400 min ⁻¹ , 75 分	50 g	<50 μm
吸収体	粉砕ジャー 500 mL ジルコニア製, 粉砕ボール φ10 mm ジルコニア製 160個	280 min ⁻¹ , 30 分	100 g	<50 μm



高エネルギーボールミル Emax

サンプル	アクセサリ	パラメーター	投入量	粉砕結果
酸化アルミニウム	粉砕ジャー 50 mL ジルコニア製, 粉砕ボール φ0.1 mm ジルコニア製110 g, 0.5% リン酸ナトリウム	2,000 min ⁻¹ , 15 分	23 g 重量比20%の懸濁液	<0.14 μm
炭	粉砕ジャー 125 mL ステンレス製, 粉砕ボール φ10 mm ステンレス製 54個	1,500 min ⁻¹ , 10 分	26 g	<17 μm
グラファイト	粉砕ジャー 50 mL ジルコニア製, 粉砕ボール φ1 mm ジルコニア製 110 g, イソプロパノール13 mL	2,000 min ⁻¹ , 8 時間	5 g	<1.7 μm
酸化チタン	粉砕ジャー 50 mL ジルコニア製, 粉砕ボール φ0.1 mm ジルコニア製110 g, 1% リン酸ナトリウム15 mL	2,000 min ⁻¹ , 30 分	10 g	<0.087 μm
石英	粉砕ジャー 125 mL ステンレス製, 粉砕ボール φ15 mm ステンレス製 18個	1,000 min ⁻¹ , 30 分	66 g	<16 μm



レッチェのミキサーミルは、様々な種類の少量サンプルを粉碎・混合・ホモジナイズするのに最適な粉碎機です。軟質、中硬質、硬質な試料、脆いもの、弾力性のある試料、また繊維質の試料でも、乾式・湿式・凍結粉碎できます。

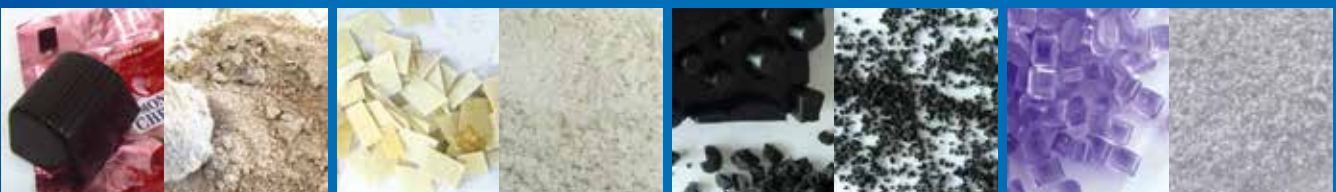
ミキサーミル MM400

サンプル	アクセサリー	パラメーター	投入量	粉碎結果
クロム合金	粉碎ジャー 25 mL WC製, 粉碎ボール φ20 mm WC製 3個	30 Hz, 2 分	20 g	<250 μm
カエルの細胞	粉碎ジャー 50 mL ステンレス製, 粉碎ボール φ12 mm ステンレス製 3個, サンプルと粉碎ジャーを 液体窒素で予備凍結	30 Hz, 2 分	10 g	ホモジナイズ
苔	粉碎ジャー 50 mL ステンレス製, 粉碎ボール φ15 mm ステンレス製 3個	30 Hz, 3 分	1 g	<150 μm
昆虫の部位	筒型ホルダー5本掛 マイクロ遠心チューブ2 mL PTFE, 0.5 g ガラスビーズ (φ0.75 ~ 1 mm)	30 Hz, 3 分	1-2 片	ホモジナイズ
錠剤	粉碎ジャー 50 mL ステンレス製, 粉碎ボール φ12 mm ステンレス製 6個	30 Hz, 5 分	15 g	<150μm
木	筒型ホルダー5本掛 マイクロ遠心チューブ 2 mL PTFE, 粉碎ボール φ7 mm ステンレス製 3個	30 Hz, 3 分	1 片	<200 μm



クライオミル

サンプル	アクセサリー	パラメーター	投入量	粉碎結果
生ゴム	粉碎ジャー 50 mL ステンレス製, 粉碎ボール φ25 mm ステンレス製 1個, 予備凍結10 分	30 Hz, 2 分	4 g	<1 mm
チョコレート	粉碎ジャー 50 mL ステンレス製, 粉碎ボール φ25 mm ステンレス製 1個, 予備凍結10 分	30 Hz, 2 分	1 片	<0.5 mm
紙	粉碎ジャー 50 mL ステンレス製, 粉碎ボール φ25 mm ステンレス製 1個, 予備凍結6 分	25 Hz, 2 分 x 8, インターバル30 秒	4 g	<400 μm
ペレット(PET)	粉碎ジャー 50 mL ステンレス製, 粉碎ボール φ25 mm ステンレス製 1個, 予備凍結10 分	25 Hz, 4 分 x 8, インターバル30 秒	10 g	<350 μm
靴底	粉碎ジャー 50 mL ステンレス製, 粉碎ボール φ25 mm ステンレス製 1個, 予備凍結10 分	30 Hz, 2 分 x 4, インターバル1 分	6 g	<400 μm



RETSCH

理化学用粉体機器のスタンダード

レッチェは、分析用前処理機を扱う世界のマーケットリーダーです。

ドイツレッチェ社の製品は、世界中の品質管理の現場でお使いいただいています。粉碎、ホモジナイズ、粒度測定まで幅広い製品をカバーしています。

粉碎機

- ジョークラッシャ
- ロータミル
- カuttingミル
- ナイフミル
- ディスクミル
- モルターグラインダ
- ミキサーミル
- ボールミル

ふるい振とう機

- ふるい振とう機
- 試験ふるい
- 分級評価ソフトウェア
- 画像解析式粒子径分布測定装置 (RETSCH TECHNOLOGY)

周辺機器

- 縮分機
- 供給機
- 試料迅速乾燥機
- 超音波洗浄器
- ペレットプレス



注) 予告無く仕様の一部を変更することがございます。99.997.0039/J2014-08

VERDER
scientific

CARBOLITE ELTRA **Retsch** **Retsch**
TECHNOLOGY

世界中で約870人の従業員を持つヴァーダー (Verder) グループには、レッチェを含む理化学機器の「サイエンティフィック・ディビジョン」と、移送式ポンプの「リキッド・ディビジョン」があります。サイエンティフィック・ディビジョンの高品質な製品群は、品質管理、研究、開発用の理化学機器のスタンダードとなっています。試料調製から分析機まで、数多くの製品をカバーしています。