

粉体・微粒子測定の種類とその進め方の概要

～粒子径測定のための試料調製とヒストグラム表示～

椿 淳一郎

JHGS こな椿ラボ 主宰 工学博士

(株)技術情報協会
書籍「粉体・微粒子分析テクニック事例集」抜刷

第1部

粉体・微粒子測定の種類とその進め方の概要
～粒子径測定のための試料調製とヒストグラム表示～

はじめに

筆者はかつて粒子径分布測定技術の標準化事業、ISO、JIS 規格作成に深く関わり、その成果を拙著¹⁾にまとめている。その際痛感したことは、試料調製の重要性である。試料調製は重要であるにもかかわらず、しっかりした解説書がないので改めて拙著から紹介する。

また、測定された粒子径分布はヒストグラム表示されることが多いが、残念なことに正しいヒストグラム表示にお目にかかることは希で、ほとんどは誤った表示である。粒子径分布の表示法は、ISO 9276, JIS Z 8819 で規定され、粉体工学のまともな教科書には必ず説明してあるが、依然として誤った表示法がほとんどであるので、改めて取りあげてみる。

1. 試料調製

粒子径分布を測定する際、同じ装置や同じ機種を使い同じ試料を測定しても測定者によってデータが違う場合がある。その主な原因是、測定者による試料の前処理方法の差に起因するものである。また粒子径分布の測定対象となる原料粉体の種類は多く、試料ごとに試料調製条件が最適化されなければ測定結果の信頼性を向上するのが困難となる。粒子径分布測定には原料を湿式または乾式で測定する二種類の方法があるが、現在では湿式で試料調製が行われるのが殆どである。

湿式の測定には、分散媒や分散剤およびその濃度の選択に加え、試料を懸濁させる方法や、調製懸濁液を均一な分散状態で維持する方策等注意すべき点が多い。標準的試料調製法に求められる点は、粒子径分布の真値を求める方法を示すのではなく、だれが測定しても同じ粒子径分布測定結果が得られる方法を普遍化することであり、これにより測定データの相互比較を容易にし結果の信頼性を向上させることになる。

第1部では試料調製手順に沿って粒子径分布測定結果に及ぼす懸濁液試料調製条件の影響を実測例を示しながら説明する。

1.1 サンプリング

我々が測定によって知りたいのは、製造ラインを流れている粉体の粒子径分布、原料一袋の粒子径分布等であり、少なくとも数kg、多い場合にはtonオーダーの粉体の粒子径分布である。しかし実際に測定される量は装置の高性能化に伴い少量であり耳かき一杯の量で十分である。しかし少量であっても全体の試料を代表するものでなければならない。従ってかなりの量の大口試料から如何に少量の測定試料をサンプリングするかが問題になる。粉体の採取では、例えば米と大豆を混ぜ合わせた時のように大小の粒子が混じっている時は、しばしば粒度偏析が起こるため注意が必要である。粒子径分布測定用の試料採取では、大口試料を必要量まで分割、縮分する方法が一般的である。分割、縮分は二分割器や回転分割器を利用したり、円錐四分法や流れ切断法で行われる。二分割器を使う場合は、カーペンターの左右相殺法に従うことにより試料の偏析を防止することができる。回転分割器を使う場合は対称位置のサンプル受け皿の粉体同士を合わせる。円錐四分法は、試料量が少ない場合や流動性の少ない試料を縮分するのに適した分割器を必要としない簡便法である。流れ切断法は、流れている粉体の途中からその流れを横切ってサンプリングする方法であるが、流れの粉体自体に既に偏析が生じている場合があるので、サンプリング方法を工夫する必要がある。これらの分割、縮分法の詳細はJIS M 8100を参考にされたい。

以上は乾燥粉体のサンプリング法について説明したものであるが、液体に分散した粒子のサンプリングについては、全体を均一に攪拌混合した後、容器底部に沈降堆積物がないことを確認し、必要量をピペット等で素早くサンプリングする。特に数十μm以上の粗大粒子が液中に存在する場合はサンプリングに注意が必要である。粗大粒子は沈降し易く攪拌を止めるとすぐ底に沈んでしまうため、懸濁液を攪拌しながらサンプリングすると良い。サンプリングした懸濁液を測定セルに分取する場合も同様なことが言える。粒子径分布の測定結果は一般に重量基準で表されるため、粗大粒子は少ない個数でも測定結果に大きな影響を与える。

1.2 分散媒および分散剤

1.2.1 分散媒

粒子径分布測定に使用される分散媒には、固体粒子や液滴を含まず、試料が良く濡れ、溶解、膨潤、収縮せず、試料と化学反応を起さないことに加え、試料と密度や屈折率が違うことが挙げられる。例えばセラミックス粒子に代表される金属酸化物粒子や親水性の有機物粒子等は、分散媒に蒸留水を使用できる。また試料が水に可溶または反応する場合は、高級アルコールや炭化水素系の有機溶媒を用いる。図1,2は、水と反応し易い窒化アルミニウム粒子をメタノールおよびアセトンを分散媒に使って測定した例である。

分散媒に蒸留水を用いる場合に案外忘れがちなことは、気泡の問題である。静置した懸濁液中の粒子の沈降を長時間にわたり測定するX線透過法では、その測定中に蒸留水中に溶解している空気が気泡となって測定セル上部に集まり、その部分でX線の透過率が激変することにより、測定終了点付近の粒子径分布が正確に測定されない場合がある。このような時は、蒸留水を煮沸もしくは真空吸引する等して、測定前に溶存空気を脱気処理しておく必要がある。

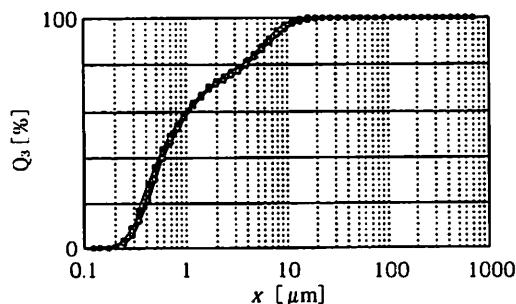


図1 メタノールを分散媒に用いた窒化アルミニウムの測定

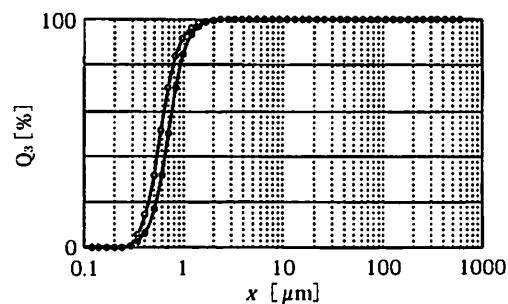


図2 アセトンを分散媒に用いた窒化アルミニウムの測定

1.2.2 分散剤

(1) 分散媒に水を用いる場合の選択基準

分散剤は、超音波照射や機械的外力により分散した粒子の再凝集を防止する目的で添加される。その分散メカニズムは分散剤が水中でイオン状態に解離しそのイオンが粒子表面の電荷を制御することで、静電気的に粒子同士を反発させる方法と、高分子界面活性剤や高級脂肪酸の分子が粒子表面に吸着し、その立体障害により粒子同士の接近を防止する方法の二種類が考えられる。

水系における粒子径分布測定では前者の手法が主に用いられ、分散剤としてヘキサメタリん酸ナトリウム(NaHMP)、ピロりん酸ナトリウム(NaPP)、りん酸三ナトリウム(TSP)等のりん酸塩が用いられることが多い。これらの電解質は水中でイオンに解離し、これが粒子表面にイオンの吸着層を形成する。粒子の電荷すなわち電位は、吸着イオン層表面の電位(ゼータ電位)と考えられており、吸着イオンの種類や濃度により粒子表面の電荷が変化する。ゼータ(ζ)電位は電気泳動法等の界面動電現象の測定から求められる。ゼータ電位の絶対値が大きくなればなるほど静電的な反発力が強くなり粒子の分散状態が安定化する。

懸濁液の分散状態は、おむねこのゼータ電位を用いて評価することが可能である。ゼータ電位は分散剤の種類や添加量によって大きく変化するため、試料に適した分散剤と濃度を選択する場合は、ゼータ電位の絶対値が最も大きくなる組み合わせを求めることが最適値を決定することができる。図3～9は、ファインセラミックス粒子を例に前述したりん酸塩分散剤を用い、種々の濃度におけるゼータ電位の変化を測定したものである^{2,3)}。ここでゼータ電位は電気泳動法により測定し、測定懸濁液粒子濃度は何れの場合も数十ppmで測定している。例えば図8に示すチタン酸バリウムでは、使用する分散剤によってゼータ電位の値は大きく変化し、何れの分散剤においてもゼータ電位の絶対値が最大となる分散剤濃度が存在することが分かる。中でもヘキサメタリん酸ナトリウムの0.025wt%の時にゼータ電位の値が

– 100mV にも達しており、この状態の懸濁液は非常に安定といえる。表 1 に各試料の最適分散剤と濃度およびその時のゼータ電位をまとめた³⁾。これより試料が異なるとゼータ電位の絶対値が最も大きくなる分散剤と濃度も変化していることが分かる。炭化けい素や窒化ほう素のようにヘキサメタリん酸ナトリウム以外の分散剤が適しているものもあるが、図 4, 6 に示すように、これらの試料にヘキサメタリん酸ナトリウムを用いてもゼータ電位の値は大きくは変化しない。また図 3 ~ 9 に示したように、ヘキサメタリん酸ナトリウムは、ゼータ電位の絶対値が大きくなる濃度範囲が 0.01 ~ 0.1wt% と広いことが特長である。

以上のことから、水に無機粒子を分散させる際の分散剤には、ヘキサメタリん酸ナトリウムの 0.01 ~ 0.1wt% 水溶液を用いれば、たいていの試料に対して良好な分散性を与えると言える。図 10 は、ヘキサメタリん酸ナトリウムの濃度を種々変化させアルミナ研磨剤 # 8000 の粒子径分布を実際に測定したものである⁴⁾。ゼータ電位が – 64 ~ – 74mV と高い絶対値を示す分散剤濃度 0.05 ~ 0.1wt% では、測定された粒子径分布が最も微細側に存在し分散性が良いのに対し、ゼータ電位が – 10, – 35mV と低い分散剤濃度 0 および 3wt% では粒子が凝集している。

表 1 最適分散剤とその濃度およびゼータ電位

試料	適正分散剤	水溶液濃度 [wt%]	ゼータ電位 [mV]
アルミナ	ヘキサメタリん酸ナトリウム	0.05	– 97.5
炭化けい素	りん酸三ナトリウム・12 水	0.025	– 64.1
ジルコニア	ヘキサメタリん酸ナトリウム	0.15	– 66.6
窒化ほう素	ピロりん酸ナトリウム・+水和物	0.025	– 77.7
窒化けい素	ヘキサメタリん酸ナトリウム	0.025	– 56.3
チタン酸バリウム	ヘキサメタリん酸ナトリウム	0.025	– 101.8
チタニア	ヘキサメタリん酸ナトリウム	0.1	– 65.2

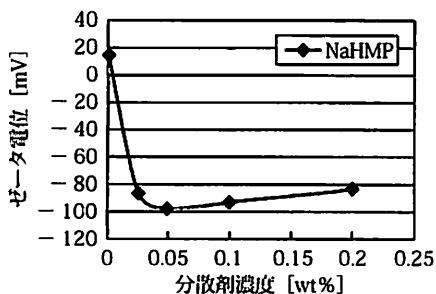


図 3 分散剤の種類および濃度の違いによるゼータ電位の変化（アルミナ）

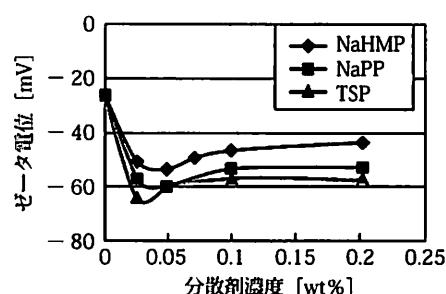


図 4 分散剤の種類および濃度の違いによるゼータ電位の変化（炭化けい素）

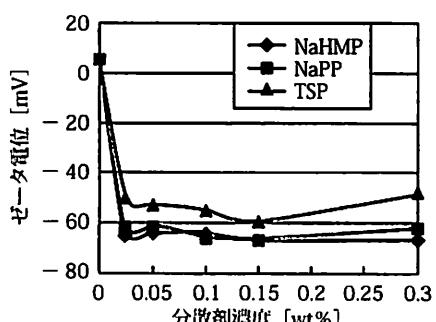


図 5 分散剤の種類および濃度の違いによるゼータ電位の変化（ジルコニア）

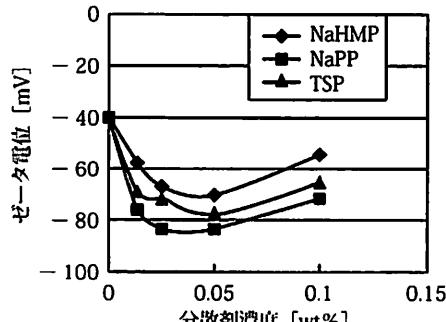


図 6 分散剤の種類および濃度の違いによるゼータ電位の変化（窒化ほう素）

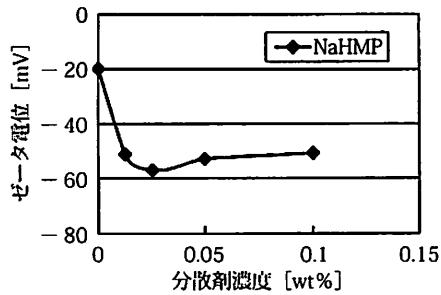


図7 分散剤の種類および濃度の違いによるゼータ電位の変化(炭化けい素)

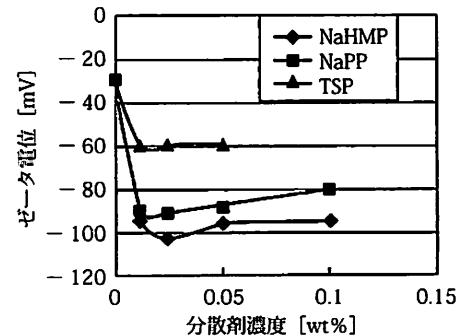


図8 分散剤の種類および濃度の違いによるゼータ電位の変化(チタン酸バリウム)

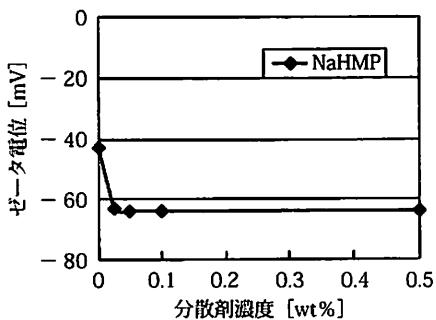


図9 分散剤の種類および濃度の違いによるゼータ電位の変化(チタニア)

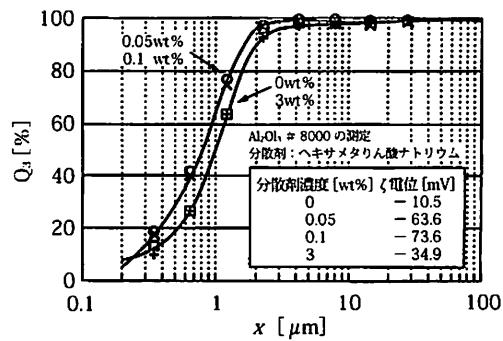


図10 ヘキサメタリニ酸ナトリウムの分散剤濃度を変化させ測定したアルミナ研磨剤# 8000 の粒子径分布

しかしながら、X線透過法のように測定懸濁液粒子濃度が数wt%となる場合には、上述の最適分散剤濃度を適用できない場合がある。図11は、X線透過法粒子径分布測定装置を用い、図4に示すゼータ電位が-64mVとその絶対値が最も大きい値を示す分散剤濃度りん酸三ナトリウム0.025wt%で、懸濁液濃度3wt%の炭化けい素を測定した結果である⁵⁾。超音波バス600Wにて粒子濃度3wt%の懸濁液に5分超音波照射した後、スターラーでそれを軽く攪拌しながら放置し、同一懸濁液の放置時間に伴う分布を測定している。ゼータ電位の絶対値が最大を示す分散剤濃度で測定しているにもかかわらず、時間の経過とともに凝集が進行している。

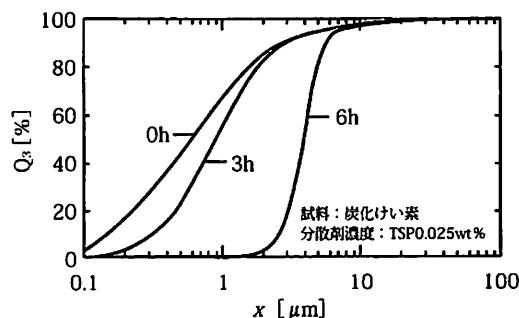


図11 X線透過法で測定された粒子径分布の経時変化
(粒子濃度: 3wt%, 分散剤濃度: TSP 0.025wt%)

X線透過法のように懸濁粒子濃度は3wt%と高濃度になると、希薄懸濁液に比べ粒子全表面積が増大する。このため粒子表面のイオン密度が低下する等の原因でゼータ電位の絶対値が低下し、必ずしも希薄懸濁液(粒子濃度約数十ppm)のゼータ電位測定から決定された分散剤濃度が最適とはならない場合がある。

実際、高濃度でも測定可能な超音波方式ゼータ電位測定装置を用い、粒子濃度3wt%におけるゼータ電位を測定する

と、図 12 に示すようにゼータ電位の絶対値が最も大きくなる分散剤濃度は 0.09wt% となり、希薄懸濁液のゼータ電位測定から得られた濃度 0.025wt% に比べ濃くなっている。そこでりん酸三ナトリウム 0.09wt% で再び粒子径分布の測定を行ってみると図 11 のような凝集は起こらず、図 13 に示すように懸濁液を 4 時間放置しても良好な再現性を示すことが分かる。

ここで超音波方式ゼータ電位測定装置を用いる場合、炭化けい素のゼータ電位の絶対値は、図 4 に示す結果に比べ小さくなっているが、これはゼータ電位測定法の違いと思われる。濃度 3wt% の懸濁液を遠心分離し、ある程度希薄になった上澄み液（粒子濃度約数十 ppm となっていると思われる）を再度電気泳動法ゼータ電位測定装置で測定してみると、図中■で示すように最適分散剤濃度は 0.09wt% から変化せずゼータ電位の絶対値だけが大きくなる。

同様にアルミナを X 線透過法の適正粒子濃度の 4.8wt% に調製し、図 3 に示す適正分散剤濃度へキサメタリん酸ナトリウム 0.05wt% で測定しても、図 11 に示す炭化けい素のような凝集は起こらなかった。試料懸濁液中のアルミナと炭化けい素の全表面積を各試料の比表面積と試料質量から算出し比較してみると、炭化けい素が 61.5m^2 に対し、アルミナは 9.5m^2 と約 7 分の 1 程度の表面積となる。また超音波法により、粒子濃度 4.8wt% におけるゼータ電位を測定してみると、図 12 に示すように分散剤濃度 0.05wt% でゼータ電位の絶対値が大きくなり、電気泳動法で求めた希薄系の適正分散剤濃度と一致することが分かる。アルミナが凝集しなかったのは、高濃度になども最適分散剤濃度が変化しなかったためである。

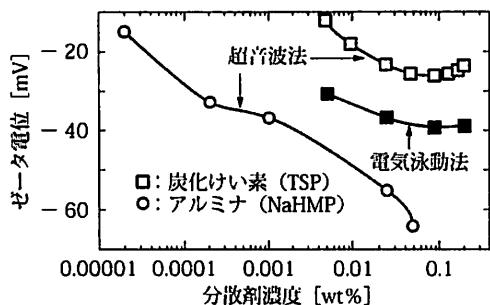


図 12 超音波ゼータ電位計を用いたゼータ電位測定結果

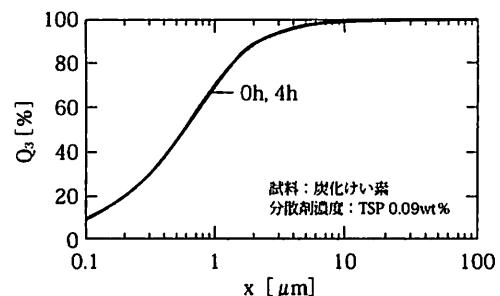


図 13 TSP 0.09wt%での粒子径分布測定結果

以上のことから懸濁粒子の凝集分散状態は、粒子全表面（測定懸濁液粒子濃度）と密接な関係にあるといえる。すなわち粒子濃度が上昇し、全表面積が増大するに従い分散剤濃度を段階的に増やし、粒子表面のイオン吸着量をコントロールし、ゼータ電位の絶対値を大きくする必要がある。また粒度測定用懸濁液を調製する際の分散剤濃度は、実際に測定を行なう粒子濃度で測定したゼータ電位から評価する必要がある。

試料の平均粒子径が小さくなる場合も、粒子濃度が大きい場合と同様、全表面積が増大するため分散剤濃度に注意する必要がある。図 14 は、平均粒子径の異なる 4 種類のアルミナを用い、超音波方式ゼータ電位測定装置で分散剤濃度の変化に伴うゼータ電位の変化を測定した例である⁵⁾。分散剤にはアルミナの適正分散剤であるヘキサメタリん酸ナトリウムを用い、懸濁粒子濃度はいずれの試料においても 4.8wt% で測定している。なおここでは分散剤濃度を、単位表面積当たりの分散剤濃度に換算し結果を比較してある。

また図中には各分散剤濃度における懸濁液を X 線透過法で測定し、調製後放置した懸濁液の粒子径分布が 2 時間経過しても変化しない分散剤濃度の領域を実線で、2 時間以内に凝集した領域を破線で示してある。図よりいずれの試料においても、ゼータ電位で -30mV 付近が凝集状態、分散状態の境界となっており、試料の平均粒子径によって、この境界に相当する単位表面積当たりの分散剤濃度が異なっていることが分かる。これら境界分散剤濃度と粒子径の関係をプロットしてみると、図 15 のように両対数軸上で直線関係が成立しており、粒子径が小さくなるに従い単位表面積当たりの分散剤濃度も次第に濃くなっていることが分かる。このことは試料の凝集、分散状態が、単に粒子全表面積とゼータ電位の関係だけでは表現できず、粒子の大きさも加えて考慮しなければならないことを示唆している。

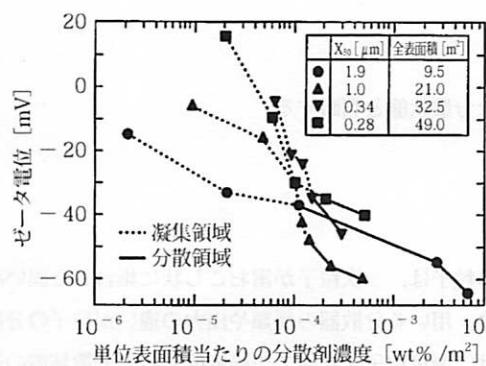


図 14 異なるアルミナ粒子径のゼータ電位測定結果

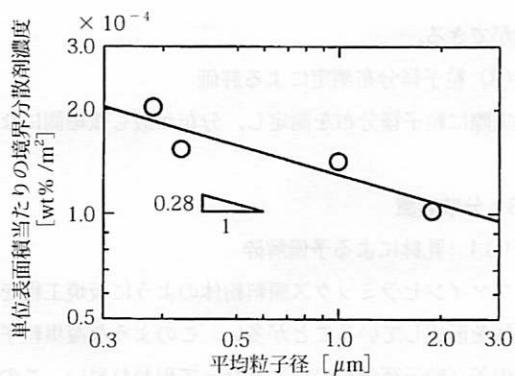


図 15 境界分散剤濃度と粒子径の関係

(2) 分散媒に非水系溶剤を用いる場合の選択基準

水系における分散剤および濃度の決定はゼータ電位による評価が有効であった。しかしながら非水系溶剤を分散媒に用いる場合、ゼータ電位の測定は現実には難しい。そのため、分散剤濃度を種々変化させ粒子径分布を実際に測定しながら、その分布が最も微細側になるような濃度を選ぶ等して評価を行う。非水系では前述したりん酸塩分散剤は分散効果を示さないため、高級脂肪酸や高分子界面活性剤が用いられることが多いが、これらの分散剤は添加量を誤ると逆に凝集剤として作用するので注意が必要である。図 16 は、窒化アルミニウムの粒子径分布をエタノール中で測定する際、高分子界面活性剤の濃度を変化させた場合の分布の変化を示したものである^{⑥)}。分散剤濃度が 1 vol% の時懸濁液が凝集し、更に 8 vol% と多くなると再び粒子が分散していることが分かる。

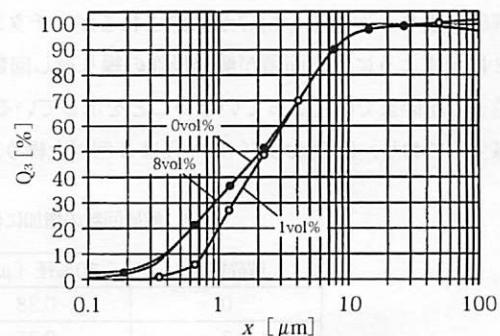


図 16 高分子界面活性剤濃度の違いによる窒化アルミニウムの粒子径分布の変化

1.2.3 分散状態の評価

分散媒または分散剤選択のための分散状態評価は次の方法による。

(1) ゼータ電位による評価

前述のようにゼータ電位の絶対値ができるだけ大きくなる条件を探す。目安としては、絶対値が 60mV 以上あれば懸濁液の分散状態は安定と言える。

(2) 沈降過程および沈降堆積物の観察による評価

調製した懸濁液を試験管に注入した後、静置して放置すると図 17 に示すような沈降状態が観察される^{⑦)}。分散状態が悪い懸濁液では、懸濁部分と上澄み部分に明瞭な界面ができる。さらに懸濁液を数日放置すると粒子同士が凝集によってネットワーク構造を作り堆積するため柔らかく嵩高い沈降体が観察される。

一方、良好な分散状態の懸濁液では明確な沈降界面が見られないまま沈降する。また粒子が最密充填に近い状態で堆積するため硬くち密な嵩の小さい沈降堆積

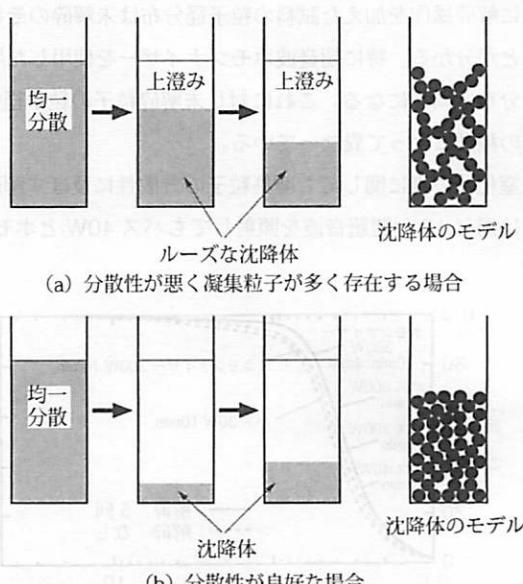


図 17 沈降過程および沈降堆積物による評価

物ができる。

(3) 粒子径分布測定による評価

実際に粒子径分布を測定し、分布が最も微細側になる条件を良好な分散状態と判断する。

1.3 分散装置

1.3.1 乳鉢による予備解碎

ファインセラミックス原料粉体のように仮焼工程を経て製造される粒子は、一次粒子が雷おこし状に集合した固い凝集体を形成していることが多い。このような凝集粒子を分散する場合、用いる分散器の種類や出力の違いが粒子の分散性の差（粒子径分布の差）となって現われ易い。このような場合には、凝集粒子を乳鉢で予備解碎すると分散装置の違いによる差を最小限にすることができる。なお以下に述べる乳鉢による予備解碎は、あくまでも測定結果の再現性を向上させたり、超音波照射条件の差による影響を軽減させるための前処理であり、粒子径分布の真値を測定するための処理ではないことを付記しておく。

凝集粒子の解碎は次の操作で行う。1) 2g程度の試料を乾燥した清浄な乳鉢に入れる。2) 乳鉢内面全体を使い乳棒で大半の試料が乳鉢の壁に付着するまで強い力で振り潰す。3) へら等で乳鉢の壁に付着した試料をかき落とし、乳鉢の底に集める。4) 操作2) および3) を5回繰り返す。

解碎により一次粒子の粉碎が懸念されるが、チタニア粒子で解碎操作が比表面積変化に及ぼす影響を見てみると、表2に示すように比表面積が解碎操作の繰り返し回数によらずほぼ一定になっている。このことは解碎操作により一次粒子の粉碎までは起こっていないことを示している。また95%径は解碎操作の繰り返し回数が増大するに伴い徐々に減少しており、50%および95%径は5回以上繰り返した時にほぼ一定値を示している。

表2 解碎回数の増加に伴う粒子径分布および比表面積の変化

解碎回数	50%径 [μm]	95%径 [μm]	比表面積 [m ² /g]
0	0.38	1.16	6.9
3	0.35	0.82	7.0
5	0.35	0.72	6.9
10	0.35	0.74	6.9

チタニアを種々の分散器と出力で分散した場合の粒子径分布測定結果に及ぼす影響⁸⁾をみてみると、図18に示すように解碎操作を加えた試料の粒子径分布は未解碎のそれより細かくなり、分散機の種類や出力によらず殆ど変化しないことが分かる。特に超音波ホモジナイザーを使用した場合は、超音波照射時間が変化しているにもかかわらず測定される分布は同じになる。これに対し未解碎粒子の粒子径分布は、超音波照射時間を10分と同じにしても、使用する分散器の種類によって異なっている。

窒化けい素に関しても凝集粒子の分散性に及ぼす解碎操作の影響をみてみると、図19に示すように解碎のない場合には同じ15分間超音波を照射してもバス40Wとホモジナイザー300Wでは結果に大きな差が生じている⁹⁾。これに

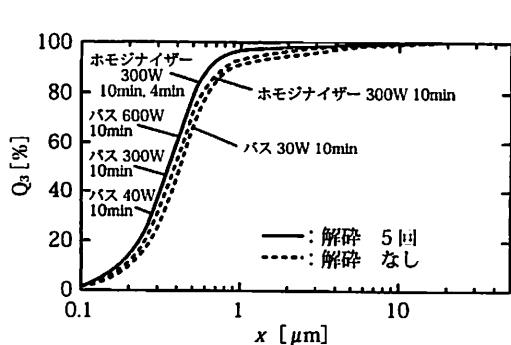


図18 チタニア粒子の超音波分散性に及ぼす解碎操作の影響

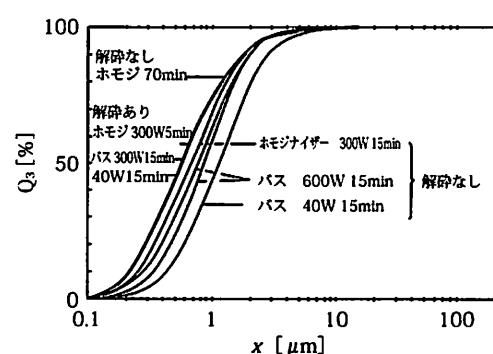


図19 窒化けい素粒子の超音波分散性に及ぼす解碎操作の影響

対し解碎操作を行った場合、ホモジナイザーとバスの分散性の差がなくなるのと同時に、より微細な粒子径分布が得られている。この分布は、解碎をしない場合、ホモジナイザーで 70 分も分散しないと得られなかつた分布と一致しており、解碎によって短時間の超音波照射でも凝集粒子の分散性が促進されていることを示している。

次に乳鉢による解碎回数の違いが粒子径分布の変化に及ぼす影響についてみてみる⁹⁾。図 20～23 は各種試料を同一実験者が同じ乳鉢で 3, 5, 10 回解碎を行ったものである。図 23 のチタニアにおいて、解碎回数が大きくなると若干分布が細かくなる傾向にあるが、その他の試料においては解碎回数の違いによる分布の差異は認められない。

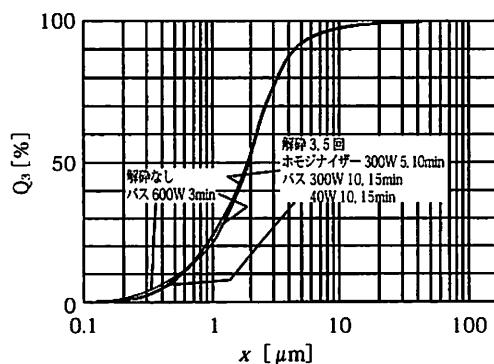


図 20 乳鉢解碎回数の違いが粒子径分布に及ぼす影響
(アルミニウム)

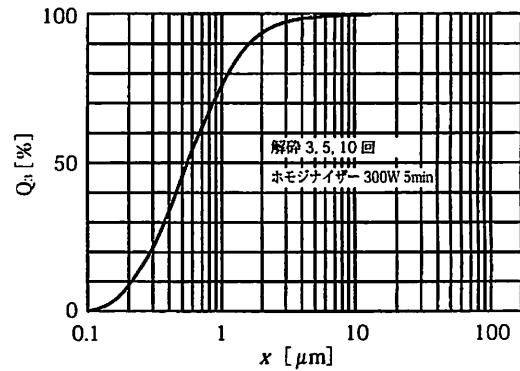


図 21 乳鉢解碎回数の違いが粒子径分布に及ぼす影響
(窒化けい素)

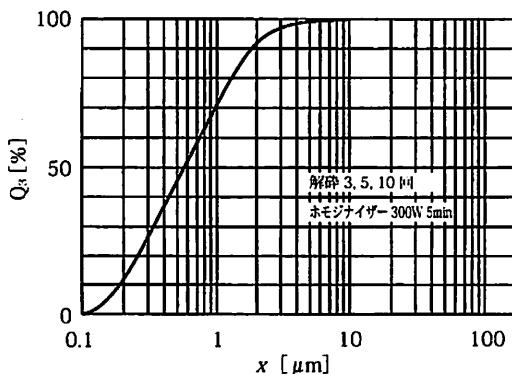


図 22 乳鉢解碎回数の違いが粒子径分布に及ぼす影響
(炭化けい素)

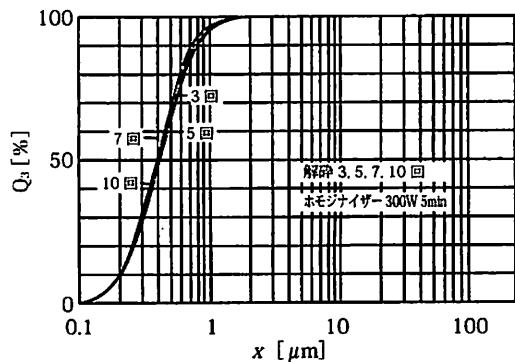


図 23 乳鉢解碎回数の違いが粒子径分布に及ぼす影響
(チタニア)

次に試料の解碎を行う実験者による個人差の影響をみてみる。図 24～27 は異なる試料を 5 人の実験者に前述した方法で解碎してもらった粒子径分布であるがチタニアに関しては個人差によるばらつきが現れている。

解碎に用いる乳鉢の大きさの違い (ϕ 9, 10.5, 13cm) による影響をみてみると図 28～31 に示すように、チタニアにおいて乳鉢の大きさ (ϕ 13cm と 9cm) によって結果が大きく異なることが分かる。

解碎に用いる乳鉢の材質による影響を図 32～35 に示す。チタニアにおいて乳鉢材質の差が現われている。図 36 は、解碎試料量による影響をチタニアにつき示したものだが、解碎試料が少なくなるにつれ分布が微細側に移行している。

図 37 は、解碎された試料を放置した場合の粒子径分布の変化を窒化けい素につき示したものである。窒化けい素のように表面が化学的に不安定な非酸化物では、解碎した試料を長期間放置した場合、いったん解碎によって分散した粒子が再び固結し粒子径分布が粗大側に移行する結果となっている。しかし再度解碎を加えれば、粒子は容易に分散し微細な粒子径分布が得られることが分かる。

以上予備解碎操作の粒子径分布測定結果に及ぼす影響について種々の実験を行った結果、解碎操作は凝集粒子の分散安定化に寄与するが、材料によっては解碎を行う個人差や解碎条件の差が現われる場合があり、結果のばらつきが完全にはならないこともあるため注意が必要である。

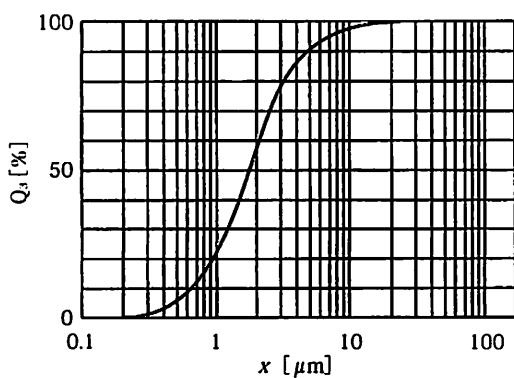


図 24 解碎を行なう実験者の違いが粒子径分布に及ぼす影響
(アルミナ: 3人)

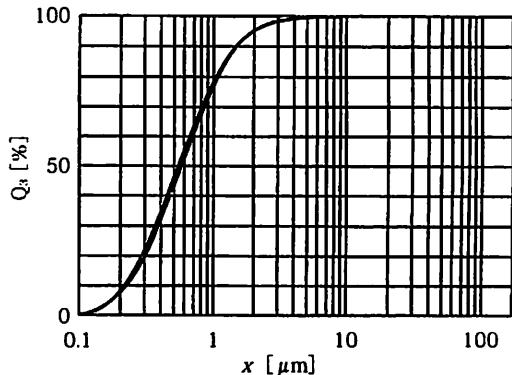


図 25 解碎を行なう実験者の違いが粒子径分布に及ぼす影響
(空化けい素: 5人)

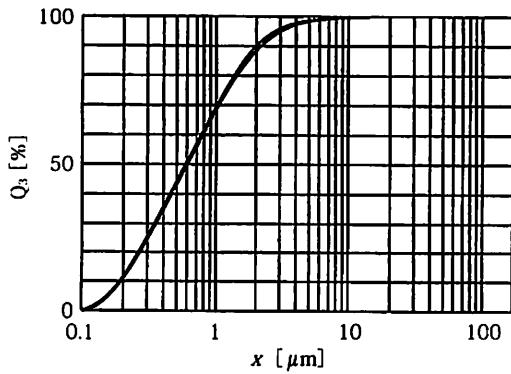


図 26 解碎を行なう実験者の違いが粒子径分布に及ぼす影響
(炭化けい素: 6人)

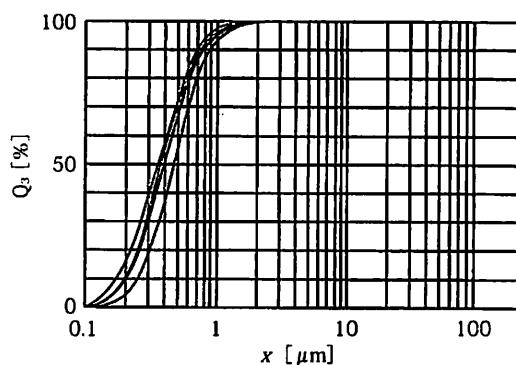


図 27 解碎を行なう実験者の違いが粒子径分布に及ぼす影響
(チタニア: 5人)

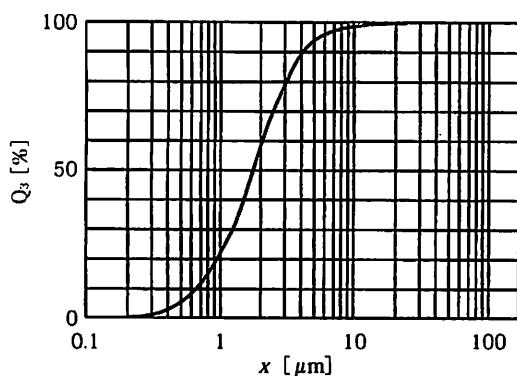


図 28 乳鉢の大きさの違いが粒子径分布に及ぼす影響
(アルミナ, 影響なし)

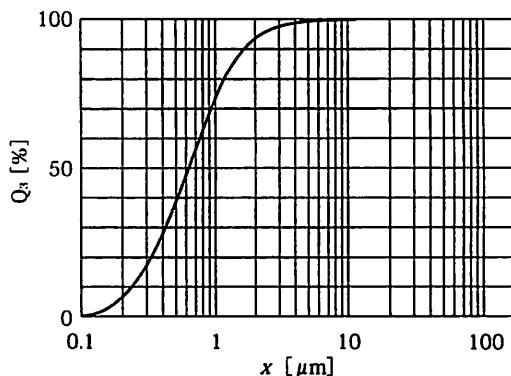


図 29 乳鉢の大きさの違いが粒子径分布に及ぼす影響
(空化けい素, 影響なし)

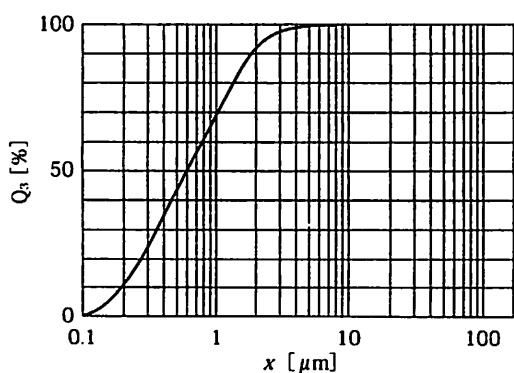


図 30 乳鉢の大きさの違いが粒子径分布に及ぼす影響
(炭化けい素, 影響なし)

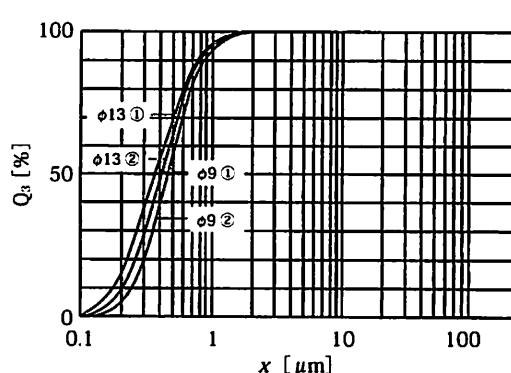


図 31 乳鉢の大きさの違いが粒子径分布に及ぼす影響
(チタニア①, ②は試験回数)

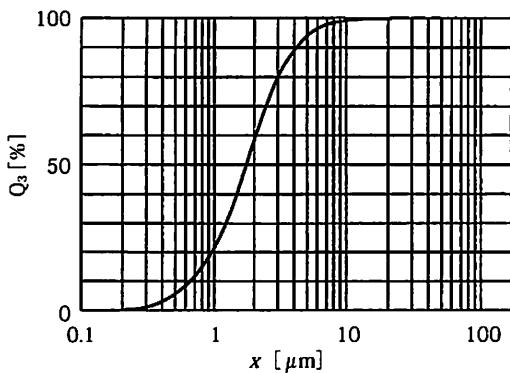


図 32 乳鉢の材質の違いが粒子径分布に及ぼす影響
(アルミナ、影響なし)

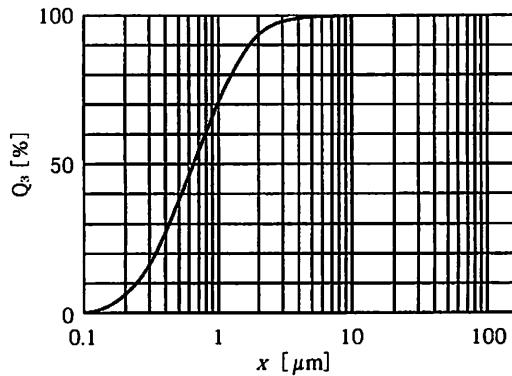


図 33 乳鉢の材質の違いが粒子径分布に及ぼす影響
(窒化けい素、影響なし)

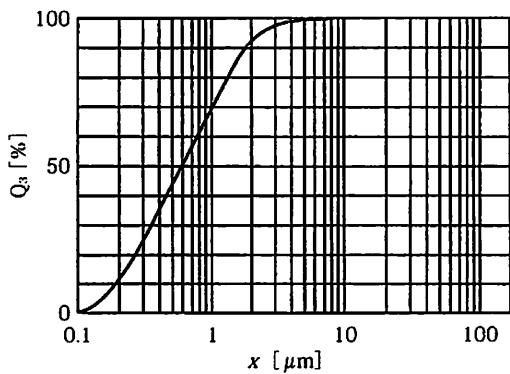


図 34 乳鉢の材質の違いが粒子径分布に及ぼす影響
(炭化けい素、影響なし)

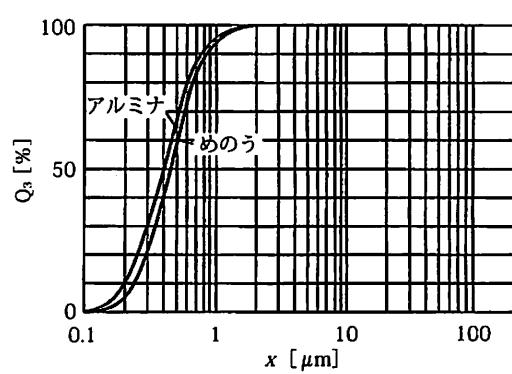


図 35 乳鉢の材質の違いが粒子径分布に及ぼす影響
(チタニア)

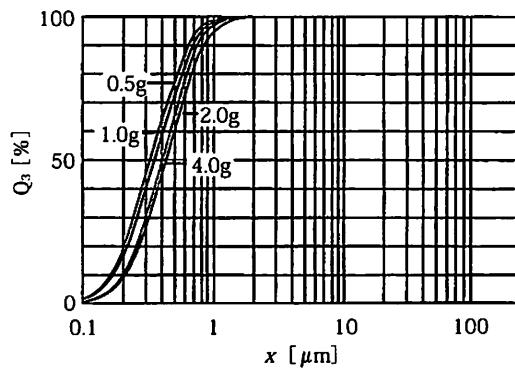


図 36 解碎試料量の違いが粒子径分布に及ぼす影響 (チタニア)

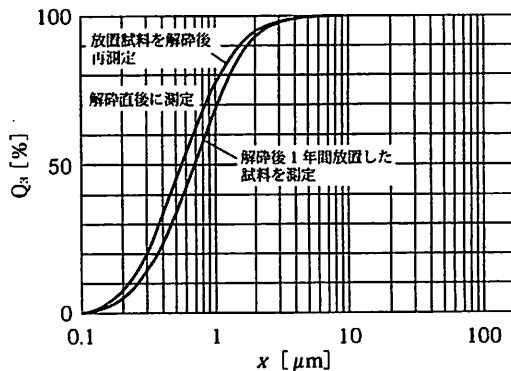


図 37 解碎試料の粒子径分布の経時変化 (窒化けい素)

1.3.2 超音波バス

サブミクロン領域の微細粒子を含む原料粉体では、強い分散力を粒子に与え機械的に凝集粒子を分散しなければならない。現在では一般に超音波バスもしくは発振子が使用される。超音波バスは、懸濁液の入ったビーカを洗浄器に満たした水に漬け分散する。超音波バスで懸濁液を分散させるには、バスの出力や照射時間だけでなく懸濁液量や使用ビーカサイズによっても超音波照射の効果が大きく異なる。

超音波バスを使用する場合、強い超音波効果を得るために注意が必要なことは、バス内の水位によって懸濁液内の水の運動状態が大きく変わり分散効果が変化することである。つまり超音波が最も強く照射される共振点を探し出すこと

が重要である。共振点では懸濁液の液面が振動し液中から懸濁液が沸き上がってくる様な対流現象が観察される。このような状態はバス内の水位を変化させることで作り出すことができる。また使用するビーカサイズが異なると共振が現われる水位も変わるので、同じサイズのビーカを使用し共振の出易い水位を保つことで強い分散を得ることが容易になる。図38は、窒化けい素粒子の懸濁液を超音波バスの共振点を外して照射した場合と、共振点で照射した場合の粒子径分布の変化である。図より共振点で分散した場合は、分布が微細になっており良好な超音波効果が得られていることが分かる。

分散時間の選び方は、粒子径分布の変動が認められなくなる時間まで分散させる。図39, 40は、アルミナ研磨剤#10000とヘマタイトを照射時間が種々変化させた例である。アルミナ研磨剤#10000では照射時間が15分以上で分布が変動しなくなっているが、ヘマタイトの場合は、照射時間が20分でも分布が微細側に移行している。凝集性の弱いミクロンオーダの粒子では、出力によらず照射時間が3分でも同一の分散状態が得られる。しかしながら凝集性の強いサブミクロン粉体では、出力の大きいバスや照射時間が長いものの方が測定粒子径は細かくなり、照射条件の違いにより粒子径分布が変化する。このような場合には、適切な時間で照射を止め、その時間や超音波の出力を記録する必要がある。また前述のように試料に予備解碎を施すことにより、超音波バスの出力や照射時間の違いによる分散効果の差を最小限にすることが可能となる。

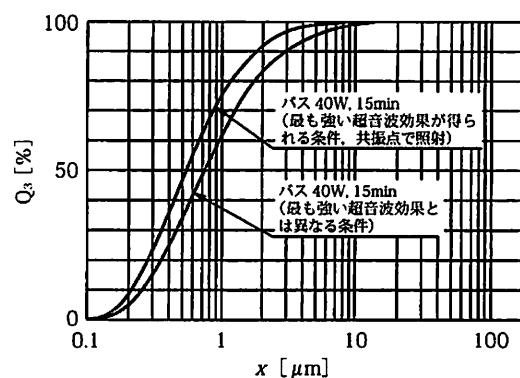


図38 共振点における超音波照射効果の違い

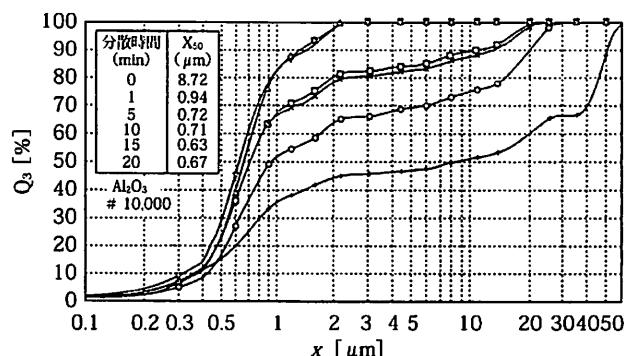


図39 超音波バスにおける分散時間の影響 (アルミナ研磨剤#10000)

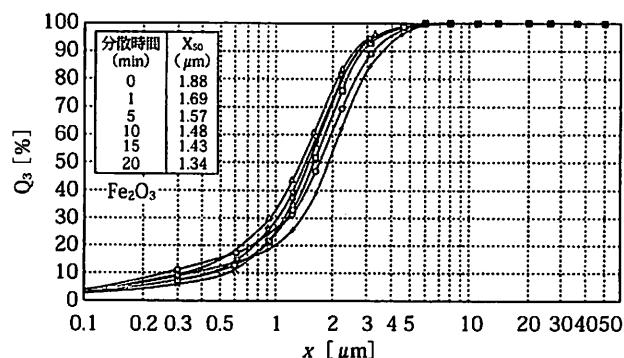


図40 超音波バスにおける分散時間の影響 (ヘマタイト)

表3および図41、42は、超音波照射時間を15分とし超音波バスの出力、使用ビーカサイズならびに懸濁液量の違いが粒子径分布に及ぼす影響を炭化けい素を例に示したものであるが、超音波バスの出力が大きく(100W)、使用ビーカサイズが小さく(50ml)、液量が少ない(25ml)場合が最も粒子径が小さくなっている。スプレードライヤーにより造粒した壊れ易いジルコニア粒子を懸濁液量を変えて分散した場合も図43に示すように液量が少な方が超音波による分散効果が高いことが分かる¹⁰⁾。

表3 超音波バス出力、使用ビーカサイズならびに懸濁液量を変化させた場合の粒子径分布測定結果

バス出力	ビーカ [ml]	液量 [ml]	図記号	x_{10} [μm]	x_{50} [μm]	x_{90} [μm]
大型(100W)	50	25	○	0.35	0.59	1.68
	50	50	●	0.36	0.68	2.28
	100	50	△	0.35	0.64	1.93
	100	100	▲	0.35	0.62	1.81
小型(50W)	50	25	○	0.36	0.69	2.17
	50	50	●	0.36	0.72	2.21
	100	50	△	0.36	0.72	2.24
	100	100	▲	0.36	0.73	2.21

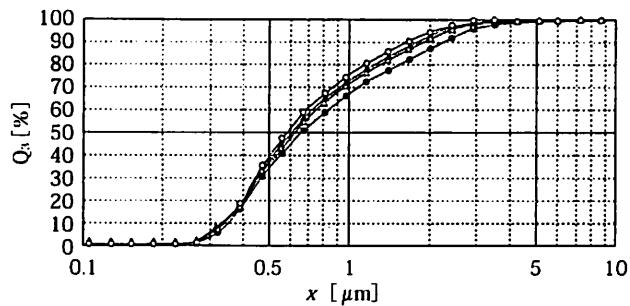


図41 超音波バス出力、使用ビーカサイズならびに懸濁液量を変化させた場合の粒子径分布(大型バス)

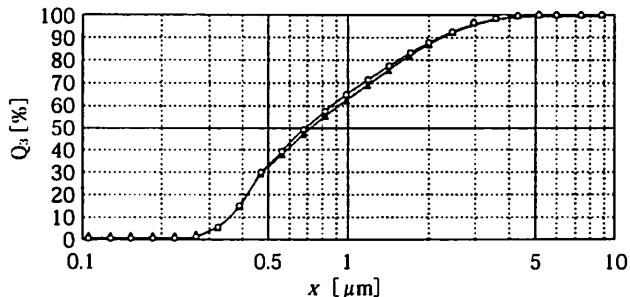


図42 超音波バス出力、使用ビーカサイズならびに懸濁液量を変化させた場合の粒子径分布(小型バス)

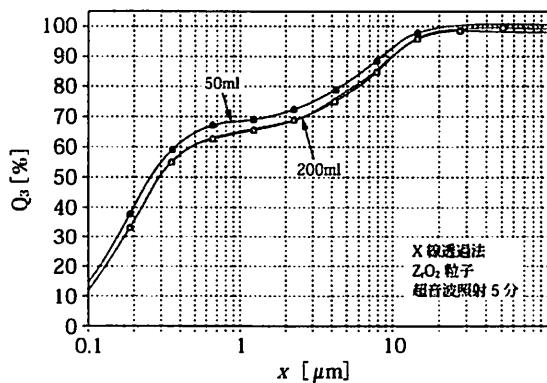


図43 懸濁液量の違いによる分散状態の変化(ジルコニア造粒粒子)

1.3.3 ホモジナイザー

超音波ホモジナイザーは、超音波発振子を直接懸濁液中に投入し照射を行うため強い分散力が得られる。そのため凝集性の強いサンプルを分散させるのに適した分散器と言える。超音波ホモジナイザーも超音波バス同様、その出力が分散状態に影響を及ぼすが、この他にも発振子チップサイズやチップ位置等によっても分散状態が変化する。ここではアルミナと炭化けい素を例に超音波ホモジナイザーの条件設定の違いが試料分散状態に及ぼす影響について説明する⁹⁾。

150, 300, 600Wと出力の異なるホモジナイザーを用い、超音波出力の違いによる粒子径分布の変化をみた結果を図44, 45に示す。ミクロン領域で凝集性の比較的小さいアルミナの場合、10%, 50%, 90%径は一定値を示し、出力の影響は現われていない。これに対しサブミクロン領域で凝集性の強い炭化けい素では、出力の大きいものの方が90%径が小さくなってしまっており強い分散効果が得られている。図46, 47は、チップサイズの影響について示したものである。アルミナを測定した場合、90%径においてチップサイズの影響が若干現われるが、その他の結果はチップサイズによらずほぼ一定値を示す。次にチップ位置が粒子径分布に及ぼす影響について示す。ここではチップの先端が懸濁液高さの中央に位置する場合は位置0と表し、それより深い場合をマイナスとしている。図48, 49から分かるように炭化けい素においては、チップ位置を液高さ中央より深くセットすると分散効果が悪くなっている。

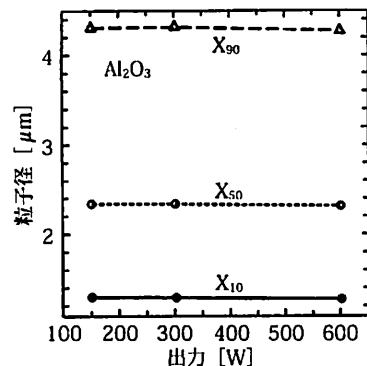


図44 超音波ホモジナイザー出力の違いによる粒子径分布の変化（アルミナ）

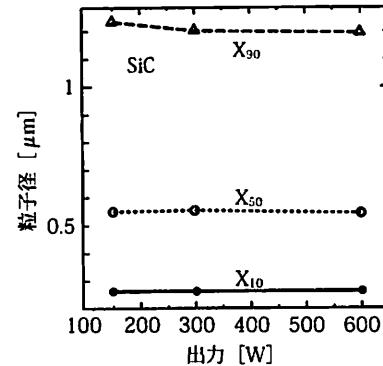


図45 超音波ホモジナイザー出力の違いによる粒子径分布の変化（炭化けい素）

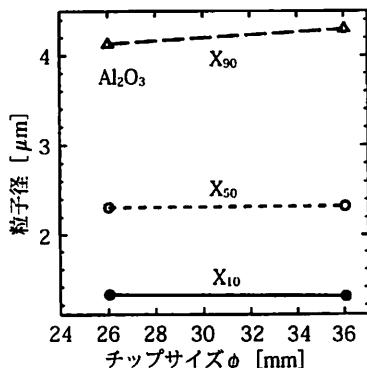


図46 超音波ホモジナイザーチップサイズの違いによる粒子径分布の変化（アルミナ）

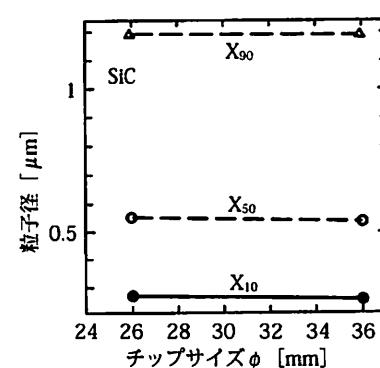


図47 超音波ホモジナイザーチップサイズの違いによる粒子径分布の変化（炭化けい素）

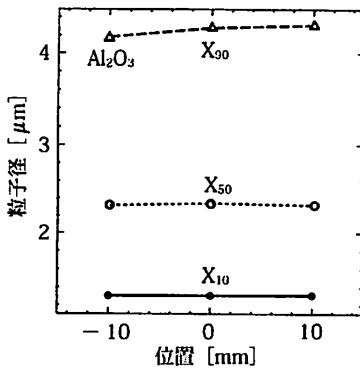


図 48 超音波ホモジナイザーチップ位置の違いによる
粒子径分布の変化（アルミナ）

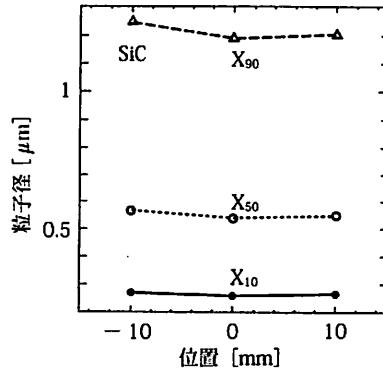


図 49 超音波ホモジナイザーチップ位置の違いに
よる粒子径分布の変化（炭化けい素）

次に超音波照射時間の影響についてみてみる。図 50, 51 に示すようにアルミナは粒子径が一定値を示し、分散時間の影響が現われていない。これに対し炭化けい素においては、20 秒の結果に比べ 60 秒の方が粒子径が小さくなり更に分散時間を 180 秒まで延ばしても粒子径が変化しない。図 52 は製造方法が異なる 6 種類の窒化アルミニウム粉体を用い、超音波バスと超音波ホモジナイザーで分散した粒子径分布測定結果の 95% 粒子径を示したものである¹¹⁾。図よりバスの照射時間が 5 分のところとホモジナイザーの結果を比較すると、粉体 C, D, E はバス、ホモジナイザー共に測定粒子径が一定となったのに対し、粉体 A, B, F は分散力の強いホモジナイザーを用いた場合に測定粒子径が小さくなる傾向にある。このような粉体では、最適照射時間を一概には決め難く、超音波バスのところで述べたように、適切な時間で照射を止め、その分散条件を記録したり、試料に予備解碎を施し分散効果を向上させることで最適な照射時間を決定することができる。

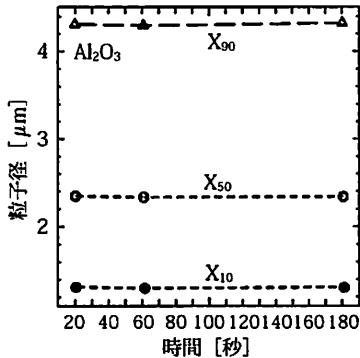


図 50 超音波照射時間の違いによる粒子径分布の
変化（アルミナ）

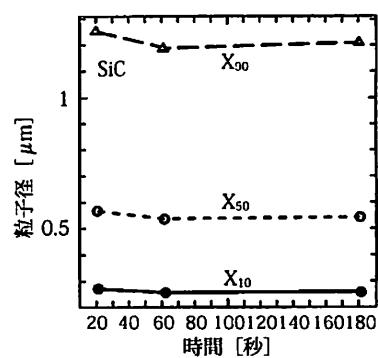


図 51 超音波照射時間の違いによる粒子径分布の
変化（炭化けい素）

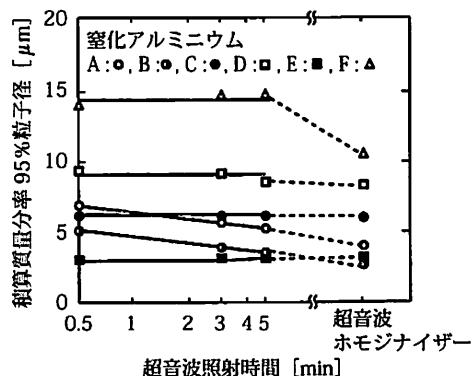


図 52 6 種類の窒化アルミニウム原料粉体における超音波照射時間と
測定粒子径の関係

次に分散させる懸濁液量およびその濃度による影響をみてみる。図 53, 54 のように炭化けい素の場合には 0.3wt% の懸濁液を 200ml 分散させたものが粒子径が最も小さくなっているが、アルミナにおいては測定粒子径に及ぼす影響が少ないと分かる。このことは濃い懸濁液を大量に分散させる場合は、薄い懸濁液を少量分散させるより分散効果が低下することを示している。

超音波ホモジナイザーを使用する際に注意する点は、ステンレスチップを使う場合、発振子先端で侵食が起こり、金属微粒子が分散する懸濁液に混入することである¹²⁾。図 55 は、発振子先端から発生した金属粒子自身の粒子径分布を電気的検知帯法で測定した結果である。照射時間が長くなるにつれ分布が粗粒子側に移行しており大きな粒子が発生していることが分かる。図 56 は、ホモジナイザーを 20 分照射した粒子濃度 20ppm の懸濁液を電気的検知帯法で測定した結果である。図中点線で示すようにホモジナイザーから発生した金属微粒子の汚染によって、もとの分布が粗大粒子側に移行している。20 分照射後の金属粒子の汚染量を調べてみると高々数 ppm であったが、この電気的検知帯法のように測定懸濁液濃度の低い原理では粒子径分布への汚染粒子の影響が無視できない。しかしながらチップが磁性ステンレスの場合、汚染金属粒子はマグネティックスターで攪拌すると攪拌子に集められ除去できる。図 56 中の破線は、マグネティックスターで汚染された懸濁液を所定時間攪拌しながら粒子径分布の測定を行なった結果である。図より 3 分間懸濁液を攪拌すれば、粒子径分布が微粒子側に移行しており、10 分間の攪拌で汚染前の分布と完全に一致することが分かる。発振子材質には、ステンレスの他に侵食されにくいチタンやジルコニアセラミックチップもあるので、これらを使用すれば汚染を防止することが可能である。

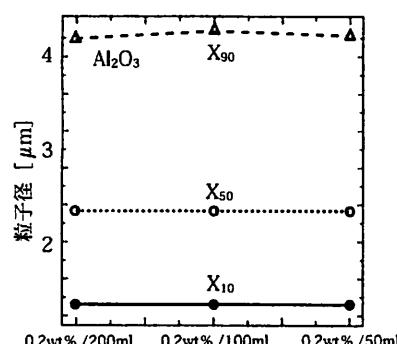


図 53 超音波ホモジナイザーを用いる場合の懸濁液量および濃度の違いによる粒子径分布の変化（アルミナ）

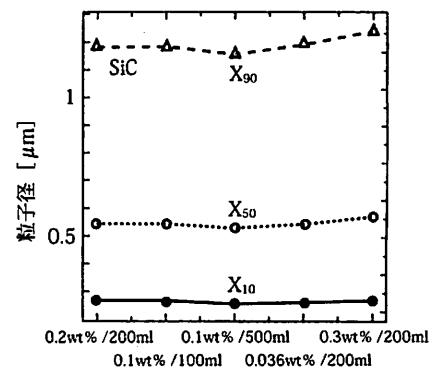


図 54 超音波ホモジナイザーを用いる場合の懸濁液量および濃度の違いによる粒子径分布の変化（炭化けい素）

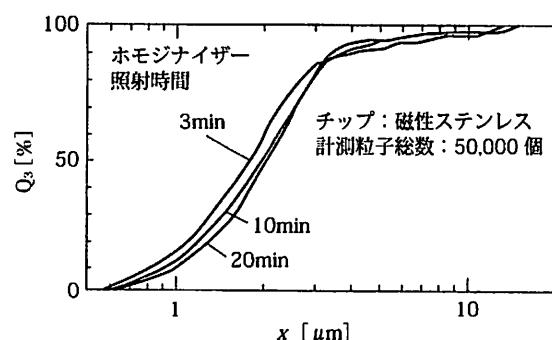


図 55 発振子先端から発生した侵食金属微粒子自身の粒子径分布

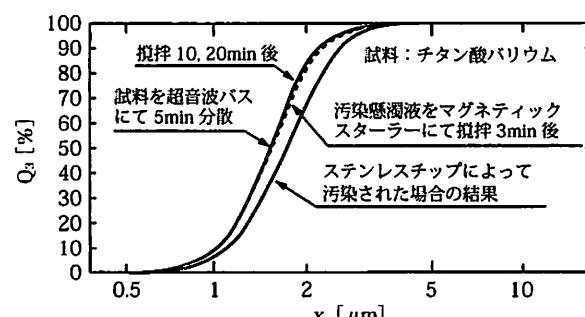


図 56 侵食金属微粒子のマグネティックスターによる除去効果

1.4 粗い粒子の取扱い

粒子径分布測定時に見られる初步的なミスは使用装置の測定範囲（測定レンジ）を越えた粒子を測定してしまうことである。測定装置は測定範囲外の粒子でも範囲内の粒子として処理してしまうため、範囲外の粒子が多くあると誤差の原因となる。粒子径分布測定に利用している物理現象は、粒子径の2乗～3乗もしくはそれ以上のべき乗で効いてくるため測定範囲より大きな粒子の混入は大きな誤差の原因になる。ここでは、粉体工学会の第二次粒度測定グループ会が行った遠心沈降光透過法の共同測定結果¹³⁾を例に測定範囲より大きな粒子の影響を示す。

共同測定には、図57, 58に示す研磨材用の溶融アルミナ#2000および#6000を重量比で7:3に混合したバイモーダルサンプルと、図59, 60に示す多成分アルミナおよび寒水石の四種類を用いた。これらサンプルは平均粒子径がどれも数μmであるが、溶融アルミナおよびバイモーダルサンプルは、最大粒子径が10～20 μmと比較的分布が狭いのに対し、多成分アルミナと寒水石は最大粒子径が数十～200 μmと分布幅が非常に広いことが特徴である。これらのサンプルをいくつかの機種で複数の測定者が測定開始粒子径を決めずに測定した結果を図61～64に示す。図中の○は50%径を、またバーの両端は10%径と90%径を示している。溶融アルミナおよびバイモーダルサンプルは、図61および62に示すように測定者間の整合性は非常に良いのに対し、多成分アルミナと寒水石は図63および64に示すように測定者によって50%径は一桁近くばらついている。

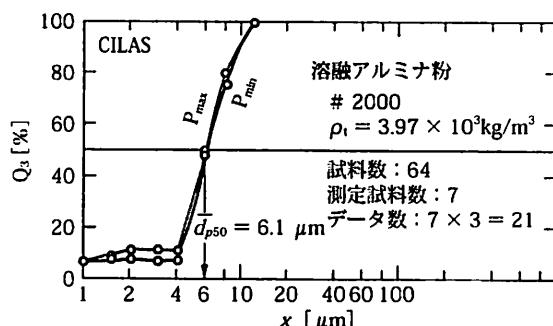


図57 溶融アルミナ# 2000の粒子径分布

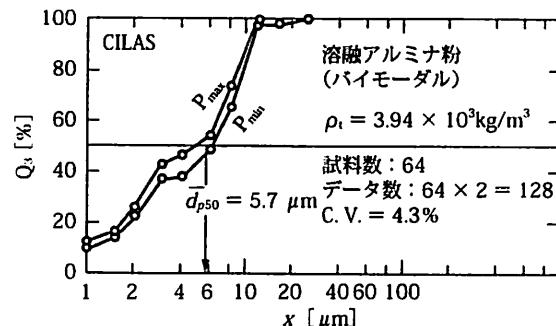


図58 溶融アルミナ# 2000と# 6000を重量比で7:3に混合したバイモーダルサンプルの粒子径分布

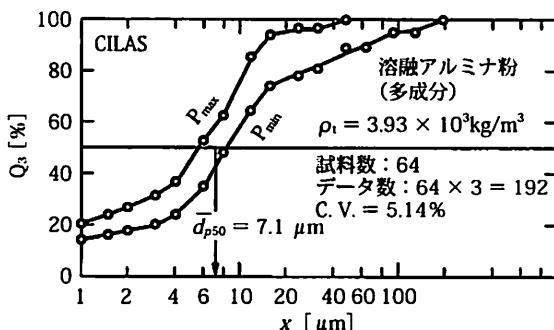


図59 多成分アルミナの粒子径分布

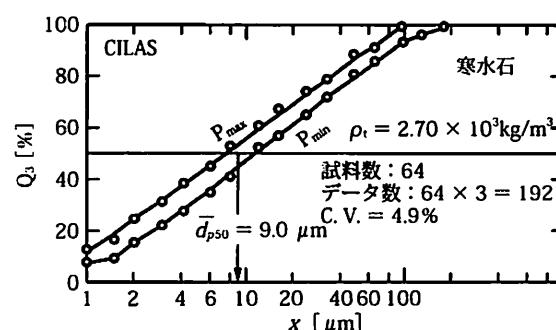


図60 寒水石の粒子径分布

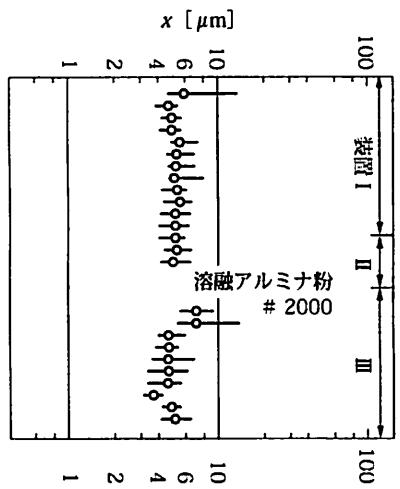


図 61 溶融アルミナ # 2000 の共同測定結果

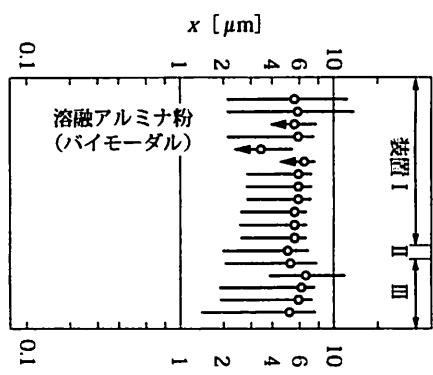


図 62 溶融アルミナ # 2000 と # 6000 の混合サンプルの共同測定結果

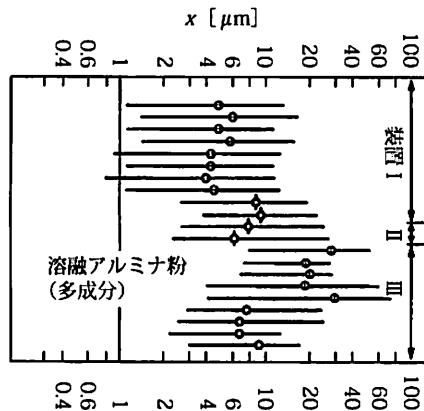


図 63 多成分アルミナの共同測定結果

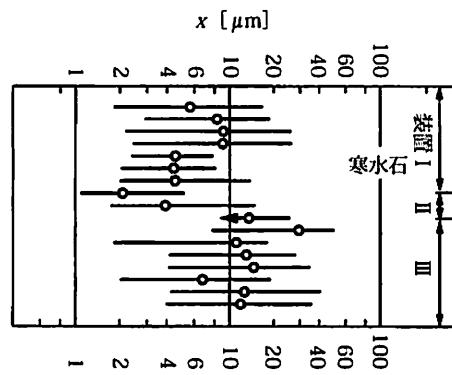


図 64 寒水石の共同測定結果

これらの測定結果を 50% 径と測定開始粒子径の関係に整理したものが図 65 ~ 68 である。ばらつきが小さいサンプルに関しては、50% 径は測定開始粒子径によらずほぼ一定値を示すのに対し、ばらつきが大きいサンプルでは測定開始粒子径が小さくなると 50% 径も小さくなっている。このように分布の広いサンプルを測定する場合には測定範囲を超えた粒子が大きな誤差要因となっている。分布幅が広いサンプルにおいては、測定開始粒子径をサンプル中に含まれる最大粒子径より小さめに設定すると、最大粒子が測定面を通過した時点では、まだ第一回目の濃度測定が開始されない。このため実際には粗大粒子が存在するにもかかわらず、装置上粗大粒子は検出されないことになり、粒子径分布は実際より微粒子側に測定される。自動化された遠心沈降光透過法測定装置では粒子密度、分散媒の密度および粘度を入力すると自動的に測定開始粒子径が設定されるが、測定者は、その開始粒子径より大きな粒子がサンプル中に存在しないことを確認する必要がある。測定開始粒子径がサンプルの最大粒子径より十分大きく設定されているか否かは沈降曲線を注意深く見ることで判断ができる。測定面における懸濁液濃度は、沈降開始時に液表面にあった最大粒子が測定面を通過するまでは一定である。従って測定を開始してからしばらくの間、沈降曲線に濃度変化が現われなければ、最大粒子が測定面を通過し終わる前に測定を開始したと判断して良い。

サンプル中に測定範囲を超える粗大粒子が明らかに存在することが分かっている場合は、粘度の高い分散媒（一般的にエチレングリコールやグリセリン）を選択する等して、測定開始粒子径を大きく設定することが測定上必要である。

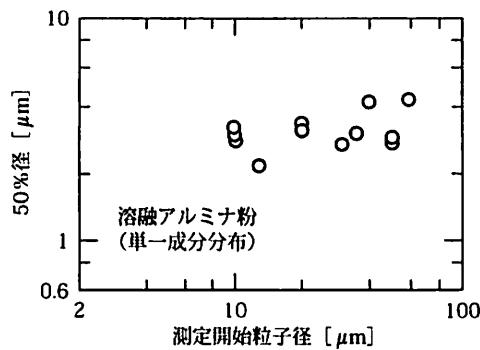


図 65 溶融アルミナ # 2000 の 50% 径と測定開始粒子径の関係

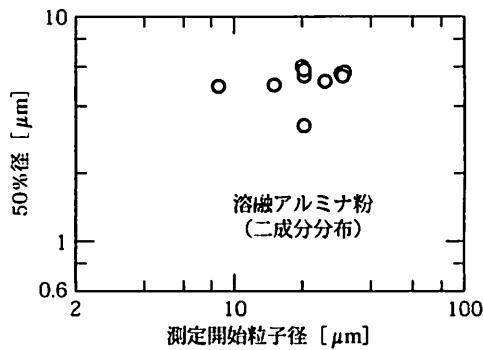


図 66 溶融アルミナ混合サンプルの 50% 径と測定開始粒子径の関係

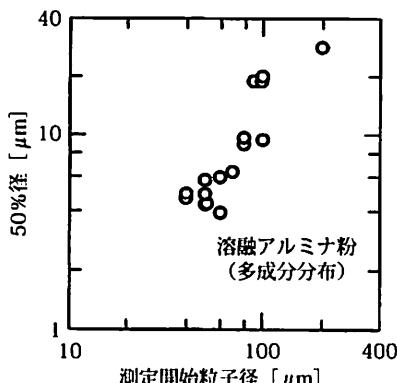


図 67 多成分アルミナの 50% 径と測定開始粒子径の関係

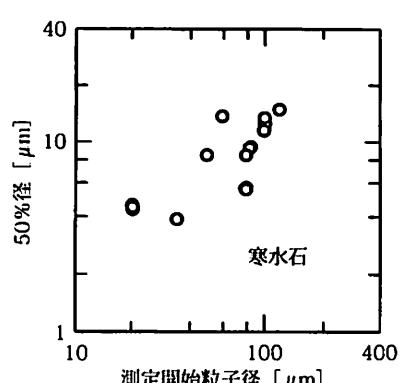


図 68 寒水石の 50% 径と測定開始粒子径の関係

表4 試料調製条件の表示例

測定日	測定者			
試料名	粒子物性	密度	g/cm ³	
試料形態		屈折率		
試料歴				
分散媒	ヘキサメタリニ酸ナトリウム蒸留水溶液 (0.01 ~ 0.1wt%)	蒸留水	市販・その他	
	エタノール			
	その他	wt%, vol%	溶液	
	粘度	mPa·s	密度	g/cm ³ 屈折率
懸濁液濃度	wt% (試料)			g/分散媒 ml
分散方法	乳鉢解碎	分散機		
	乳鉢材質	超音波バス・超音波ホモジナイザー		
	乳鉢径	cm φ	形式	W Hz
	解碎試料量	g	チップ先端物質	
	解碎回数	回	チップ径	mm φ
	使用ビーカ	チップ先端位置 液面から		
	容量	ml	超音波照射時間	
	懸濁液量	ml	min	
測定までの懸濁液放置時間	min	測定前の懸濁液温度	℃	
測定懸濁液の希釀倍率	倍			

2. ヒストグラム表示

2.1 誤ったヒストグラム表示法

ある粉体の粒子径を測って表5の結果を得た。30-50 μmに90%も粒子があることから、30-40, 40-50 μmに分割して測定しなおした結果が表6である。測定結果をそのままヒストグラム表示すると図69となり、網掛けの1回目のヒストグラムと白抜き太枠の2回目を比較すると、当たり前のことながら2回目のヒストグラムの高さは低くなる。粒子径区間を狭めるとさらに低くなり、逆に区間に10-50 μmにしてしまうとヒストグラムの高さは100%となる。

明らかにおかしな結果となるが、世間に出て回っているヒストグラム表示はほとんどこの誤った表示である。

表5 1回目測定結果

粒子径区間 [μm]	測定結果 ΔQ [%]	存在密度 \bar{q} [% / μm]
10-30	10	0.5
30-50	90	4.5

表6 2回目測定結果

粒子径区間 [μm]	測定結果 ΔQ [%]	存在密度		積算分布 Q [%]
		普通軸 \bar{q} [% / μm]	対数軸 \bar{q}^* [%]	
10-30	10	0.5	4.6	10
30-40	30	3.0	104	40
40-50	60	6.0	269	100

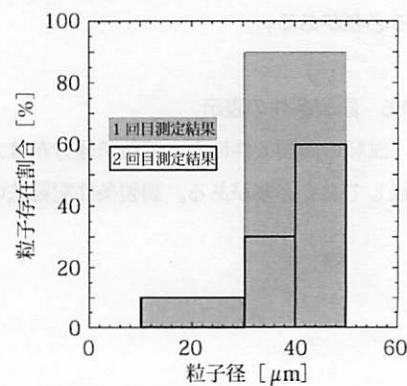


図69 誤ったヒストグラム表示

2.2 正しいヒストグラム表示法

何がおかしいか表 6 で考えてみる。10-30 μm で 10% というのは 20 μm の粒子径区間内にある粒子の存在割合で、30-40 μm で 30% というのは 10 μm の粒子径区間内にある粒子の存在割合なので、区間幅を同じにしなければ正しい比較にはならない。

それで、正しいヒストグラム高さ（存在密度）は次の式で計算される。

$$\bar{q}_i = \frac{\Delta Q_i}{x_i - x_{i-1}} \quad (1)$$

表 5, 6 で測定結果を区間幅で割って存在密度を求め、ヒストグラムを描くと図 70 になる。もちろん 1 回目と 2 回目のヒストグラムが一致することはないが、どちらの場合もヒストグラムの面積は 100% になる。

粒子径区間を 10-50 μm にしてもヒストグラムの高さは $2.5\% \cdot \mu\text{m}^{-1}$ となるので、面積は 100% になる。

したがって、ヒストグラム高さの単位が [%] だけの場合は誤った表示と直ぐに判断できる。

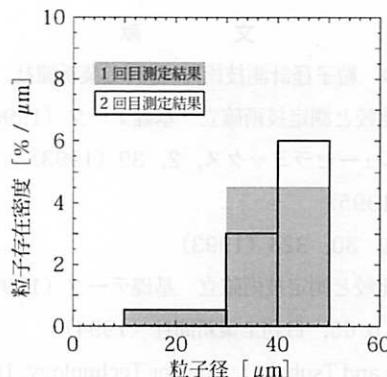


図 70 正しいヒストグラム表示

2.3 横軸（粒子径軸）が対数軸の場合

粉碎産物などの場合は、測定対象となる粒子径の範囲が 2 衡に及ぶことも珍しくない。そのような場合、普通軸では対数軸が用いられることが多い。対数軸の場合ヒストグラムの高さは次式で与えられる。

$$\bar{q}_i = \frac{\Delta Q_i}{\ln x_i - \ln x_{i-1}} = \frac{\Delta Q}{\ln(x_i/x_{i-1})} \quad (2)$$

式 (2) からわかるように、ヒストグラムの高さの単位は [%] となる。図 71 の白抜き太枠のヒストグラムで正しい表示を示したが、ほとんどの場合、網掛けのヒストグラムで示した式 (1) から求めた普通軸の値が用いられている。普通軸では正・誤の表示で単位が違ったので見分けは簡単であるが、対数軸の場合は共に [%] なので見分けにくいが、正しい表示ではヒストグラムの高さが 100% を超えることは珍しくないので、縦軸の値で正しい表示か否か推定できる。

対数軸の場合、粒子径区間幅は粒子径比になるので、1-2 μm でも 10-20 μm でも 100-200 μm でも対数軸上では同じ粒子径区間幅となり、数学的には正しくとも実際の分布をイメージすることは難しくなる。それで、対数軸の場合には図 72 に示す積算分布で表示することをお勧めする。

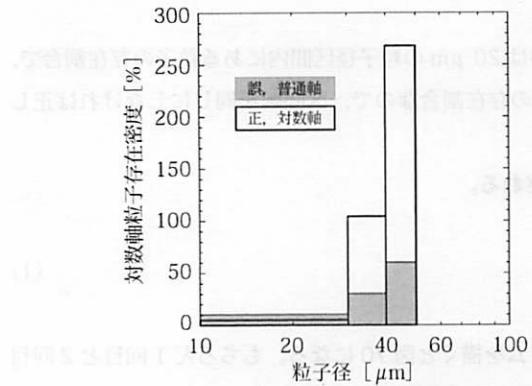


図 71 対数軸のヒストグラム表示

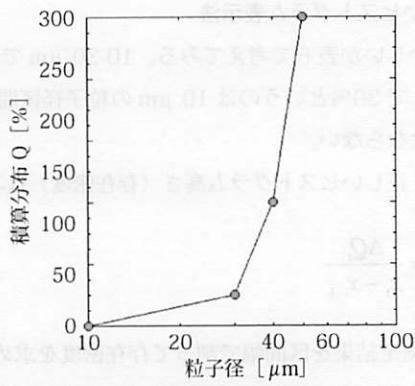


図 72 対数軸の積算分布表示

文 献

- 1) 椿 淳一郎, 早川 修, “現場で役立つ 粒子径計測技術”, 日刊工業新聞社, (2001)
- 2) JFCC : 粒度分布測定装置の系統的比較と測定技術確立 基礎データ (1990)
- 3) 早川修, 中平兼二, 椿 淳一郎, ニューセラミックス, 2, 39 (1993)
- 4) 山本英夫, 粉体と工業, 12, 33 (1995)
- 5) 早川修, 椿 淳一郎, 粉体工学会誌, 30, 324 (1993)
- 6) JFCC : 粒度分布測定装置の系統的比較と測定技術確立 基礎データ (1990)
- 7) 粉体工学会編:「粒子径計測技術」, p. 65, 日刊工業新聞社 (1994)
- 8) O. Hayakawa, K. Nakahira, M. Naito and Tsubaki J : Powder Technology, 100, 652, (1992)
- 9) 平成 5 年度 石油代替電源用新素材の試験評価方法の標準化に関する調査研究報告書, 日本ファインセラミックス協会 (1994)
- 10) 粉体工学会編:「粒子径計測技術」, p. 57, 日刊工業新聞社 (1994)
- 11) 岩本雄二, 栄平 啓, 杉浦勇夫, 椿 淳一郎, 日本セラミックス協会学術論文誌, 100, 652 (1992)
- 12) 早川修, 中平兼二, 椿 淳一郎, 第 29 回粉体に関する討論会要旨集, 2206 (1991)
- 13) 粉体工学会粒度測定グループ会, 粒度測定セミナー「最近の粒度測定法の総合的比較検討」要旨集, 東京 (1987)
- 14) JIS R 1622-1995, 付表 1

この項では、粒子径の測定方法について述べる。まず、測定原理を示す。次に、測定装置の構成と測定手順を示す。最後に、測定結果の表示方法について述べる。

測定原理は、光散乱法である。光源から出た光が、粒子に当たると散乱され、その散乱光の強度を測定する。散乱光の強度は、粒子の大きさによって変化する。したがって、粒子の大きさを測定することができる。

測定装置は、光源、散乱光検出器、データ処理装置から構成される。光源には、LEDや半導体レーザーが使用される。散乱光検出器には、光電子倍管やCCDカメラが使用される。データ処理装置には、コンピュータや専用の測定ソフトウェアが組み込まれる。

測定手順は、以下の通りである。
 1. 装置をセットアップする。
 2. 光源を起動する。
 3. 散乱光検出器を調整する。
 4. データを収集する。
 5. 結果を表示する。