

第3回 日本電子粉体工学セミナー

平成4年10月14日

於：晴海グランドホテル

< 講演資料 >

## ここまで来た粒度測定技術 －測定上のノウハウ－

財団法人 ファインセラミックスセンター

椿 淳一郎

# レーザ回折・散乱法測定ノウハウ

## 1. 装置の調整

- ・光軸のずれ
- ・セル等のよごれ

## 2. 試料の調製

- 2-1. 分散媒の選択
- 2-2. 分散剤の選択
- 2-3. 試料解碎、分散条件
- 2-4. 分散状態評価法
- 2-5. 分散状態の経時変化
- 2-6. 試料分散時のコンタミネーション

26日

## 3. 測 定

- 3-1. 屈折率のとりあつかい
- 3-2. サスペンジョン濃度
- 3-3. データとり込み回数

36

## 4. ここまで来た粒度測定技術

- ・J F C C / M C 研究成果紹介

## 5. ノウハウの共有化

- 5-1. 標準化の理想像
- 5-2. 標準化の実際
- 5-3. 先取り標準化
  - ・J I S
  - ・J F C C リファパウダー
  - ・J F C C / T R
- 5-4. プレ標準化研究

## 添 付 資 料

- 資料1 : ここまできた粒度測定技術
- 資料2 : 第25回技術討論会（東京）、論文
- 資料3 : 第29回粉体に関する討論会（姫路）、論文
- 資料4 : データ
- 資料5 : J F C C マルチクライアント研究、データ
- 資料6 : ノウハウの共有化

## 資料 1

## 「粉粒度分布測定技術」

## 第一回　緒

前回述べたる方法は逐次測定法で、試験の結果のための時間と測定のための時間との間に長い間隔を要する。そこで、この問題を解決する方法として、粉粒度分布測定技術の研究がなされた。この技術は、粉粒度分布測定装置の開発によって、粉粒度分布測定の精度と迅速化が実現された。

著者：椿 淳一郎（株式会社日立製作所）

かくの研究結果によれば、この方法は、粉粒度分布測定装置の開発により、粉粒度分布測定の精度と迅速化が実現された。

この方法は、粉粒度分布測定装置の開発により、粉粒度分布測定の精度と迅速化が実現された。

この方法は、粉粒度分布測定装置の開発により、粉粒度分布測定の精度と迅速化が実現された。

この方法は、粉粒度分布測定装置の開発により、粉粒度分布測定の精度と迅速化が実現された。

著者：椿 淳一郎（株式会社日立製作所）

著者：椿 淳一郎（株式会社日立製作所）

## ここまできた粒度分布測定技術<sup>†</sup>

椿 淳一郎\*

本稿においては、まず何ゆえ多くの種類の粒度分布測定装置があるかを技術的ニーズとの関係で解説し、次に測定結果のばらつきの原因について解説する。ばらつきの原因是、測定装置に起因するもの、試料調製に起因するもの、測定手順に起因するものに分け、実際の測定例を示しながら解説する。最後に、粒度測定技術の現状把握のための国内外の動きを紹介し、それらの成果の上にたった標準化の現状を紹介する。

**キーワード：**粒度分布、レーザ回折散乱法、遠心沈降光透過法、試料調製、分散、凝集体、粒子屈折率、ばらつき、標準化

### 1.はじめに

粒度分布測定の歴史を調べてみたわけではないが、穀物が代表的な粉粒体であることを考えると、かなり昔から粒度測定もしくは粒度による選別が行われていたことは想像に難くない。粒度測定がこのように古い歴史を持つにもかかわらず、表記のような拙稿がそれなりに意味を持つのは、粒度測定に対する技術的要求が絶えずより高度に更新されるためであろう。

穀物を対象としていた頃は、mmからせいぜいサブmmが測定範囲であったと考えられる。製粉業、鉱業、セメント産業等の発達により、取り扱われる粉体粒子の大きさは数十μmまで小さくなり、ファインセラミックスに代表される現代の先端材料の分野では、μmからサブμm、さらには数十nmの粒子まで実用に供され始めている。このように粒度分布測定に対する最も大きな技術的要求は、より小さな粒子を測りたいということである。

先にセメントとファインセラミックスを例に出したが、両者は共に工業材料であり、成形工程を除けば原料を混合して焼成するという基本的工程は同じである。しかしそこで用いられている要素技術は大きく異なっている。例えば出発原料は、セメントでは天然物の粉碎によって得られるのに対して、ファインセラミックスにおいては化学的に合成される場合が多い。これはファイン

セラミックスがセメントに対して、原料粉体粒子の大きさだけでなく、純度の点でも、工程管理の点でも、色々な点でより「ファイン」であることに起因している。従って先端材料の分野では、より小さな粒子を測ることだけでなく、より高い測定精度が粒度分布測定技術に要求されてきている。

さらにますますせっかちで怠け者になる現代人に合わせて、より迅速に、より簡便に、より広い粒子径範囲を測定する技術が望まれている。

以上のような高度な技術的要求に、最近の電子技術はかなりのところまで応えているが、測定装置の自動化の進展は、特別専門的な知識無しに粒度分布測定を可能にした反面、装置のブラックボックス化をうながし、別の問題を生み出している。

また測定対象となる粒子がより小さく、より多様になるにしたがって、試料調製、特に分散の重要性が増してきている。

本稿においては、先ず粒度分布測定技術の特徴を明らかにした上で、粒度分布測定を行なう上で留意しなければならない点および技術的課題を、実測例を示しながら解説し、解決の方向はどの辺にあるか、できるかぎり整理してみる。

### 2 粒度分布測定技術の特徴

粒度分布測定に携わっている方々、もしくはこれから

\* Current Technologies of Particle Size Analysis (456 名古屋市熱田区六野2-4-1)

\* Jun'ichiro TSUBAKI 岐阜ファインセラミックスセンター試験研究所 プロセス技術部 部長 工博

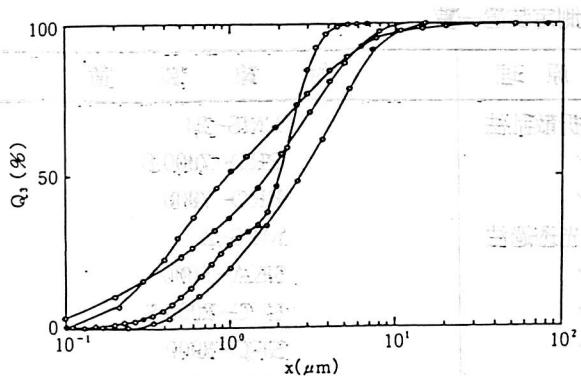


図1 レーザ回折散乱法4機種による

同一試料の測定(関東ローム JIS 11)

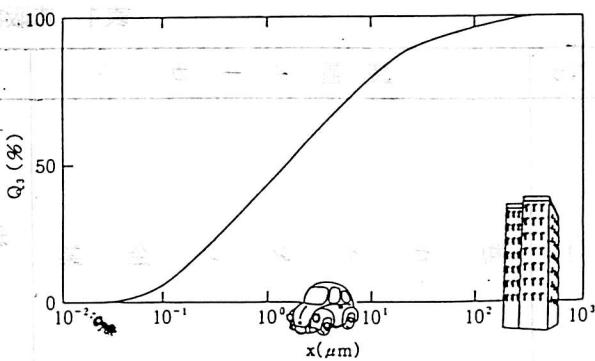


図2 粒度分布測定に要求される測定範囲

携わろうとしている方が共通して抱かれる疑問は、表1と図1に要約されているのではないだろうか。つまり、粒度分布測定にはどうして表1に示すように多種多様な装置が用いられるのかという疑問と、図1に示すように、同じ原理の装置なのにどうしてここまで測定結果が違うのかという疑問である。粒度分布測定は、ある大きさの粒子がどれだけあるかを求めることがあるので、計測技術の一種である長さや重さを測定する技術はメートル原器によって校正され、A社の測定器とB社の測定器で測定結果が大きく違うということはない。それだけに粒度分布測定技術の特徴が際立つてくる。

この疑問には原理的側面と測定技術的側面の両方から答えなければならないが、まず原理的側面から整理してみる。

### 2.1-4 柄の測定

前述のように粒度分布測定の対象は、穀物、セメント、鉱石等からCVD、PVD等の気相合成法、ソル・ゲル法、共沈法等の液相合成法によって製造された超微粒子へと広がっているが、穀物やセメントの粒度分布測定が不要になったわけではないので、その分要求される測定範囲が非常に広くなったといえる。現在は、数十nmから数百μmまでの4柄の範囲で粒度分布測定が要求されている。数十nmから数百μmの範囲を、極微の世界から日常生活の長さに移してみると、図2<sup>2)</sup>に示すように、数mmから数十mの範囲である。すなわち蟻や米粒の大きさと高層ビルの高さを同時に測ろうということになる。さらに粒度分布測定では、粒子の大きさを測るだけでなく、その存在割合を求めなくてはならない。存在割合を重量基準で求めるとなるとその範囲は12柄になり、mgから始めるktонにおよぶ。このように広い範囲では、粒子の大きさはノギスやマイクロメータで測り、重さは天びんで秤る、といった直接的測定は不可能である。必然的にいくつかの測定技術が駆使されることになる。これらの測定技術は、表2<sup>2)</sup>に示すように、粒

子の大きさによって挙動が異なるさまざまな物理現象を原理としている。これらの多様な装置が、装置の特徴、測定目的、対象とする粉体に応じて使い分けられている。

### 2.2 厄介な粒子物性

利用している物理現象が、粒子径のみの関数で表示される場合は問題ないが、多くの場合形状や密度、屈折率といった他の粒子物性によっても挙動が異なってくる。

例えば、最も広く使われているレーザ回折散乱法では、光の散乱回折パターンが粒子の大きさに関係し、散乱光の強さは粒子個数に比例することを利用している。また遠心沈降光透過法では、液中の粒子沈降速度は粒子の大きさの二乗に比例し、光の透過量は懸濁液中の粒子の大きさと個数濃度に関係することを利用している。すなわち遠心沈降光透過法では、沈降速度から粒子径を求め、光の透過量からその粒子の存在割合を間接的に求めているし、レーザ回折散乱法では回折散乱光強度分布を粒度分布に換算している。ここで遠心沈降光透過法の場合、粒子の沈降速度は粒子密度と粒子形状によって変化し、粒子が光の波長より小さくなると、図3<sup>2)</sup>に示すように光の透過量（吸光係数）は粒子の屈折率の影響を強く受ける。またレーザ回折散乱法においても、粒子が光の波長より小さくなると、散乱パターンは粒子屈折率によって大きく変わってくるし、粒子の形状も散乱パターンに影響を及ぼす。

現在、測定が比較的簡単な密度は実測され、粒子の形は球として測定して物理現象が解析されている。しかし粒子屈折率の扱いは容易でなく、各々のメーカーによって対応が異なっている。これが原理の同じ装置でも、機種によって測定結果が異なる大きな原因の一つである。またレーザ回折散乱法の場合には屈折率の扱いに加えて、回折散乱光強度分布を粒度分布に換算する演算ソフトがメーカーによって異なり、これが機種間の違いを大きくしている。

### 2.3 原理が違えば結果も違う

このように粒度分布は、物理現象を介入して間接的に

表1 市販粒度分布測定装置一覧

No	装置メーカー	測定原理	対象装置
1	株セイシン企業	レーザ回折散乱法 " " 遠心沈降光透過法 " " " "	LMS-24 PRO-7000 S PRO-7000 MPS-Z SKA-5000 SKC-2000 S SKC-3000 SKN-1000
2	株堀場製作所	レーザ回折散乱法 " " 遠心沈降光透過法 " "	LA-700 LA-500 CAPA-700 CAPA-300
3	株機械装置(株)	レーザ回折散乱法 " " 遠心沈降光透過法 " "	FRA MK II SPA SRA DRA BI-XDC BI-DCP
4	株島津製作所	レーザ回折散乱法 " " 遠心沈降光透過法 " "	SALD-2000 SALD-1100 SA-CP 4 L SA-CP 4 SA-CP 3 L SA-CP 3 SA-CP 2-20 SA-CP 2-10
5	株ニューメタルスエンジニアリング	レーザ回折散乱法 " "	CILAS HR 850 B CILAS 920
6	日本電子子機(株)	レーザ回折散乱法	HELOS & RODOS
7	日本精機(株)	レーザ回折散乱法	Master Sizer
8	湯浅アイオニクス(株)	X線透過法	MICROSCAN
9	兼松エレクトロニクス(株)	X線透過法	SediGraph 5100
10	セントラル科学貿易	遮光法	CIS-1
11	日科機(株)	電気的検知帯法 " " 電気的検知帯法 " " 電気的検知帯法 " " 遠心沈降光透過法 " "	Multisizer II model TA-II model ZM Industrial-D LS 130 LS 100
12	イトマシンエンジニアリング	電気的検知帯法	MICRO-PULSER MP-1000
13	和商事(株)	電気的検知帯法 遠心沈降光透過法	180 XY BI-DCP

表2 粒度分布測定原理の分類

原理	測定が対象とする特性	測定する値	測定原理と手段	その他の
A. 光像化 など に信 号化 粒 子情 報化	I. 粒子の图形の 解析	いわゆる顕微鏡法。現在では自動画像解析法によって利用の範囲が 広がった。二次元測定に限定される点など、問題点も多い。		
	II. 粒子による光 の回折吸収散 乱の粒径によ る変化	①【遮光法】 粒子による光量変化を測定 ②【散乱法】 粒子による散乱光の強度分布 ③【回折法】 粒子による回折光強度パターンの 分布	光束を遮って通過する粒子 による光量変化を、1個ないし数個の光素子で測定 レーザ光その他光ビームの 粒子による散乱光強度分布 の測定 Fraunhofer 現象利用	
B. 容積・ 嵩 特性	I. 粒子固体容積 の嵩特性	固体粒子が篩目、孔などを通過する ときの抵抗差 (目開き→代表径)		
	II. 一個粒子の流 体中嵩特性	サスペンション液の電気抵抗の変化 (小孔中の固体粒子の割合)		いわゆるコールター法
C. 流 体 中 の 固 体 粒 子 の 運 動 (移 動 速 度) の 測 定	I. 質量の 変化に 対応する 特性	I-1 重力場 (+遠心力)	①流体中粒子の沈降速度・加速度の 直接測定	最近はレーザー・ドップラを用いる方法
			②沈降管内の沈積粒子重量	天秤などによる粒子沈降量 の自動測定
			③沈降管中の粒子の個数変化	均一分散サスペンションの 沈降によるある深さでの粒 子の量的変化、或いは一定 時間後の高さ方向の分布を 種々の方法で測定
			④沈降管中の濁度 (断面積濃度)変化	a. 比重測定 X線 etc.
			粒子の重量基準	b. 直接測定
			濃度の変化測定	c. 重心移動
		I-2 慣性力	⑥粒子の溢流とび出し速度	風篩器(セメント etc.)
			①衝突分離粒径	カスケードインパクタ、アンダーセン、エア・サンブラー (真空にして微粒子へ)
			②気流分流型分級型	バーチュアル・インパクター
			③十字流分級の分離	下流気流に粒子流をクロス させて分級 コアンドガ効果利用も
			④加速レーザー・ドップラー法	ジェット噴流で粒子を加速 LDV で速度測定
		I-3 遠心場	①遠心分級の分離径 サイクロン	主として気流中のエアロゾル
			向流分級	サイクロサイザー etc. (多段) etc.
		ヘリカル管内沈降分離		Stöber 法
		I-4 拡散特性	①液流中の濃度分布	(オンライン用のアイディア)
			②拡散沈着粒子数	ディフュージョン・バッテリー、 ディフュージョン・チューブ
			③光子相関法 (動的散乱現象による)	数 $\mu\text{m}$ ~ 1 nm オーダーまで
	I-5 静電分離	集塵分離捕集量	拡散電荷法で荷電されたエ アロゾル粒子の集塵量	Whitby 法 その他
	II. クロマトグラ フ法	カラム中で粒子を分離、その量を計 る	( $10^{-2} \mu\text{m}$ ~ 1 $\mu\text{m}$ の オーダー)	
	III. FFF 法			Field Flow Fractionation 法

測定されるので、同じ粒子でも介在する物理現象が異なると、主に形状の影響を受けて違う測定結果を得ることがある。人間の寸法にも、身長や胸囲等の寸法があるのに似ている。前述のように、観測される物理現象は、粒子の形を球として解析されるので、球に近いずんぐりし

た形の場合は、原理による違いは現れない。しかし図4に示すように、マイカのようなりん片状粒子では測定原理によって結果が明らかに異なってくる。

#### 2.4 個数か体積か

一般に測定結果は、ある粒子径より小さい粒子が全粒子の中どれだけあるか、もしくはある大きさの粒子が全粒子に占める割合で表される。この場合、粒子の量を個数で表すか体積で表すかが問題になる。パチンコ玉のように大きさに分布の無い单分散粒子の場合は、どちらでも同じ結果を得るが、分布が広い場合には図5に示

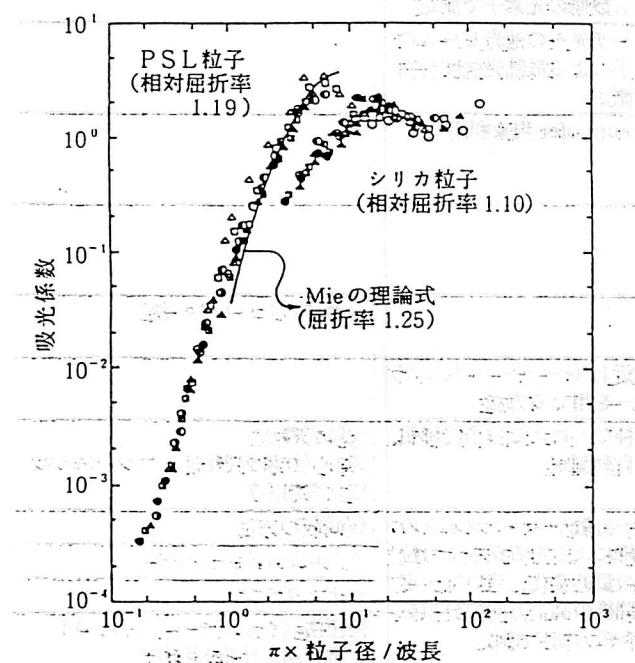


図3 吸光係数の実測例

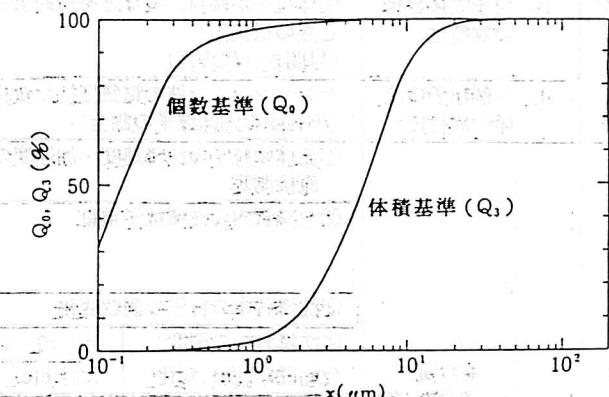
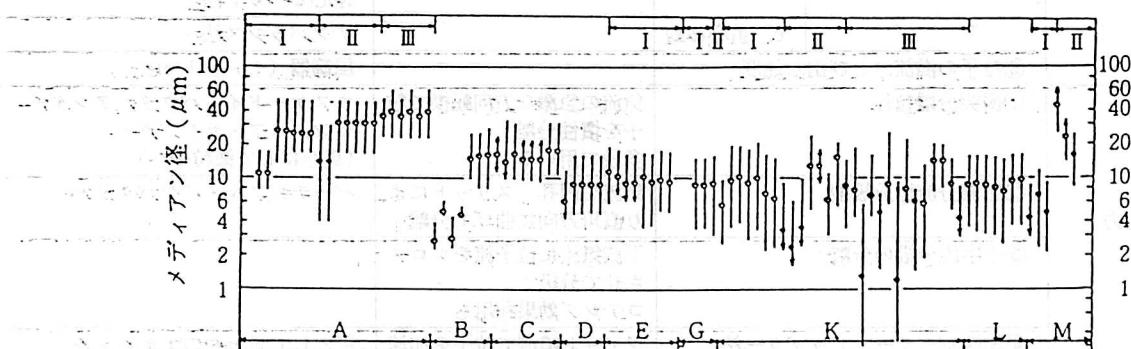


図5 同一測定結果を個数基準 ( $Q_0$ ) と体積基準 ( $Q_0^1$ ) で表わした例 (窒化ホウ素)



測定原理	使用記号
レーザー 回折・散乱法	A (I~V)
電気的検知法	B
ふるい分け法	C
すいあげ法	D
沈降天秤法	E (I~III)
沈降個数計測法	F
比重法	G (I, II)
アンバランス法	H
光透過法	K (I~III)
X線透過法	L
画像処理法	M (I, II)
慣性法	N
光子相關法	P

記号	積算径
●	個数
○	面積
○	体積

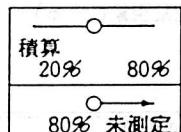


図4 各種測定原理によるマイカの測定例

表3 市販粒度分布測定装置の原理別特徴

測定法	測定対象	原 理	測 定 量	測定範囲 [μm]	ダイナミック レンジ	影響因子	特 長	課 題
遠心沈降光透過法	粒子集合体	ストークス則	透過光量	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>1</sup>	< 10 <sup>2</sup>	粒子密度、屈折率	安価、0.1 μm 以下の測定可	吸光係数の補正
X線透過法		ストークス則	透過X線量	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>1</sup>	< 10 <sup>2</sup>	粒子密度	吸収係数の補正不要	懸濁液濃度の低下、測定時間の短縮
レーザ回折散乱法		光の回折散乱パターン	回折散乱光強度変動	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>1</sup>	< 10 <sup>4</sup>	粒子屈折率	迅速、再現性・操作性良好	粒子屈折率の取扱、機差の解消
光子相関法		動的光散乱	散乱光強度変動	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>0</sup>	< 10	粒子屈折率	0.1 μm 以下の測定可	ダイナミックレンジの拡大
FFF法		遠心力・拡散	透過光量	10 <sup>-2</sup> ~10 <sup>2</sup>	< 10 <sup>2</sup>	粒子密度、屈折率	0.1 μm 以下の測定可	分解能向上、測定時間の短縮
HDC法		クロマトグラフ	透過光量	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>1</sup>	80	粒子屈折率	0.1 μm 以下の測定可	
遮光法	粒子個々の	光の直進性	遮光量	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>1</sup>	< 150	なし	多成分試料の測定可	測定下限の拡大
電気的検知帶法		オーム則	電流値	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>1</sup>	< 30	なし	多成分試料の測定可 粒子体積の測定可	測定下限の拡大、ダイナミックレンジの拡大

したように、個数基準で表示した場合と体積基準で表示した場合では、50% 径で 2 枝以上も違って見える。多くの場合は体積基準で出力されるが、粒子を個々に測定する顕微鏡法、電気的検知帶法、遮光法では、個数基準で結果が表示されることも多いので注意を要する。

以上、さまざまな原理に基づいた粒度分布測定装置がある理由、測定結果がばらつくもしくはばらついて見える理由を、主に測定原理の側面から整理してきた。それ、ぞれの原理には、原理に応じて解決されるべき課題があるが、本稿では紙数の関係上各測定法の比較一覧のみを表3<sup>3)</sup>に示す。詳細は拙稿<sup>5)</sup>を参照していただきたい。

### 3 測定に際しての留意点

たとえ理想的な測定装置を用いても、測定の手順・条件が適切でなければ、正しい測定結果を得ることはできない。一般に測定は、サンプリング、縮分、試料調製、測定、結果の表示、の手順で行なわれるが、この順番に測定上留意すべき点を整理してみる。

#### 3.1 耳かき 1 杯が全体を代表できるか

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度分布、原料袋 1 袋の粒度分布などであり、少なくとも kg、多い場合には ton オーダの粉体の粒度分布である。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になって、耳かき 1 杯にも満たない量で十分である。したがって測定される耳かき 1 杯は、全体を代表できる耳かき 1 杯でなければならない。そのためにはまず、全体を代表できる箇所からサンプリングしなければならない。さらにサンプル粒子が、米と大豆を混ぜ合わせたときのように大小の粒子が混じっているときは、粒度偏析を起こさないよう注意しなければなら

ない。

#### 3.2 粗い粒子は要注意

ミクロン、サブミクロン粒子の場合、湿式で試料調製されるのがほとんどである。試料の調製というとすぐ分散が問題にされるが、分散はもちろん後述のようにきわめて重要な問題であるが、それよりも先に注意しなければならないのは数十 μm 以上の粗粒子である。粗粒子は沈降しやすくかくはんを止めるとすぐ底に沈んでしまう。したがって試料懸濁液を測定セルに移す場合は、かくはんを十分にし粗粒子が底に残らないように注意しなければならない。測定結果は一般に重量基準で表示されるため、粗粒子は少ない個数でも結果に大きな影響を与える。

#### 3.3 超音波をどこまでかけるか

いずれの原理で測定するにせよ、測定時には 1 個 1 個に分散された状態でなければならない。ミクロン、サブミクロンと粒子が小さくなるにつれて、次第に分散しにくくなり、適切な分散媒、分散剤、分散条件を選ばないと、凝集した粒子を測定してしまうことになる。

分散媒は、試料粒子を良くぬらし粒子を溶解しないことが大切である。分散剤の役目は、超音波照射などの外力によって分散した粒子の再凝集を防ぐことである。再凝集防止の機構としては、静電気的な反発と粒子表面に吸着した分子による立体障害が考えられている。分散剤の選択は、表4<sup>4)</sup>にその例を示したように経験によるところが多いが、分散媒に水が用いられる場合は、ヘキサメタリウムソーダを代表とするりん酸塩が用いられることが多い。アルコールなどの非水系溶液を分散媒に用いる場合には、高級脂肪酸や高分子界面活性剤が用いられるが、これらの分散剤の場合、添加量を誤ると逆に凝集

表4 分散媒と分散剤の例

	試 料	分 散 媒		試 料	分 散 媒
金 属 属	Cu	シクロヘキサノール, ブタノール	無 機 物 質	ガラス	W-NaHMP, W-NaPP
	Zn	シクロヘキサノール, ブタノール, W-NaHMP		セメント	白灯油+オレイン酸, エチレングリコール
	Al	シクロヘキサノール, ブタノール, W-Na-Oleat		クロム	W-NaHMP,
	Zr	メタノール		イエロー	シクロヘキサノール
	Sn	ブタノール		WC	W-NaHMP
	Mo	W-NaHMP, W-グリセロール		SiC	W-NaHMP
	W	W-NaHMP, W-グリセロール		螢石	W-NaHMP, W-NaPP
	Fe	大豆油+アセトン(1:1)		石灰石	W-NaHMP
	Pb	シクロヘキサノール		マグネサイト	W-NaHMP
	Ni	シクロヘキサノール	有 機 物 質	カオリン	W-NaHMP, W-NaPP
金 屬 酸 化 物	CuO	W-NaHMP		クリオライト	W-NaHMP, W-NaPP
	Cu <sub>2</sub> O	W-NaHMP		ドロマイ特	W-NaHMP, W-NaPP
	ZnO	W-NaHMP		長石	W-NaHMP, W-NaPP
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W-NaHMP, W-NaPP		錆物砂	W-NaHMP, W-NaPP
	SiO <sub>2</sub>	W-NaHMP, W-NaPP		珪藻土	W-NaHMP, W-NaPP
	TiO <sub>2</sub>	W-NaHMP, W-NaPP		水晶石	W-NaHMP, W-NaPP
	ZrO <sub>2</sub>	W-NaPP		アルミナ	W-NaHMP, W-NaPP
	PbO	W-NaHMP		石英	W-NaHMP, W-NaPP
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	W-NaHMP, シクロヘキサノール		黄鉄鉱	エチレングリコール
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W-NaHMP, W-NaPP		土壤	W-NaHMP, W-NaPP
	SbO	W-NaHMP, W-NaPP	有 機 物 質	カーボン	シクロヘキサノール
	CaO	エチレングリコール		グラファイト	W+リノール酸 Na
	CrO	W-NaHMP, W-NaPP		石炭	W+リノール酸 Na
	MnO <sub>2</sub>	W-NaHMP, W-NaPP		セルローズ	ベンジン
	WO <sub>4</sub>	W-NaHMP, シクロヘキサノール		プラスチック末	W+カチオン活性剤
	MgCO <sub>3</sub>	W-NaHMP, W-NaPP		ベニシリソ	イソオクタン, ヘプタン
	CaCO <sub>3</sub>	W-NaHMP		穀粉	エタノール, イソブタノール
	CaSO <sub>4</sub>	エタノール+Petrobase IB		ココア	シクロヘキサノール
	CaWO <sub>4</sub>	W-NaHMP		でんぶん	W, イソブタノール
塩 類	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	エタノール+水(1:1)		粉ミルク	オクチルアルコール
	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	W-NaPP		甘藷糖	イソブタノール, イソアミルアルコール
	BaCO <sub>3</sub>	W-NaHMP, W-NaPP			
	BaSO <sub>4</sub>	W-NaPP			
	リトポン	W-NaHMP, W-NaPP			
	HgCl	シクロヘキサノール			
	KCl	シクロヘキサノール			

W:水, NaHMP:ヘキサメタリん酸ナトリウム, NaPP:ビロリん酸ナトリウム

剤として働くこともあるので注意を要する。

分散状態の確認は、図6に示すように超音波照射時間を増しながら測定を行ない粒度分布の推移を見るか、沈降粒子の堆積高さの観察などによって行なう。ここで厄介なのは、1個粒子とは何かということである。サブミクロン粒子でも、図7-a'に示した粒子のように個々の粒子がはっきり識別できる場合は、分散時間を十

分にとれば粒度分布が変化しなくなるので、適正分散条件を決めるることはそれほど難しくない。しかし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、図7-b'に示すように畳おこしのようになり1個1個の粒子の識別は難しくなる。このように仮焼された固い凝集体の場合は、外力に応じて粒子は分散され、粉碎によって初めて1次粒子までの分散が可能とな

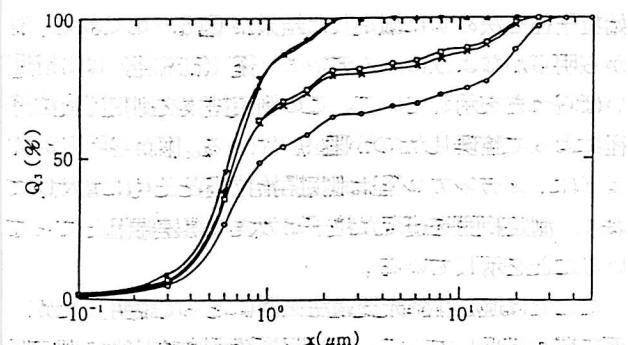


図6 超音波照射による粒度分布の推移  
(アルミナ研磨剤, 照射時間(分): 1 (○), 5 (□), 10 (×), 15 (▽), 20 (△))



図7-a 個々の粒子を識別できる例  
(アルミナ)

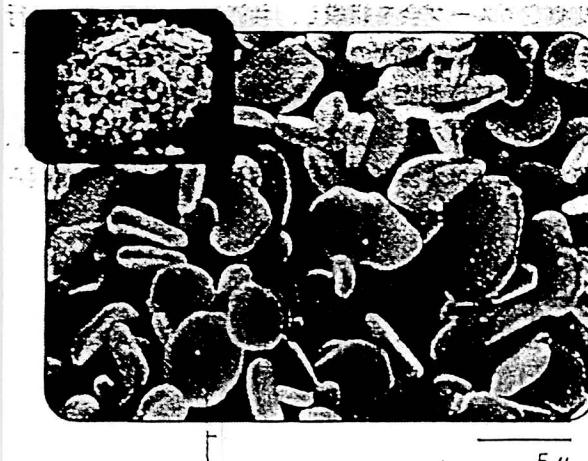


図7-b 個々の粒子の識別が難しい例  
(ロードソーダアルミナ)

る。したがってこのような場合は、どういう状態の粒度分布を知りたいのかで、最適分散条件は遡ってくるので、分散条件を明確にすることが必要である。一般に粒子の分散には超音波バスもしくは発振子が用いられるところから、分散力の目安として超音波の出力と照射時間が付記されることが多い。しかし超音波照射の効果は、懸

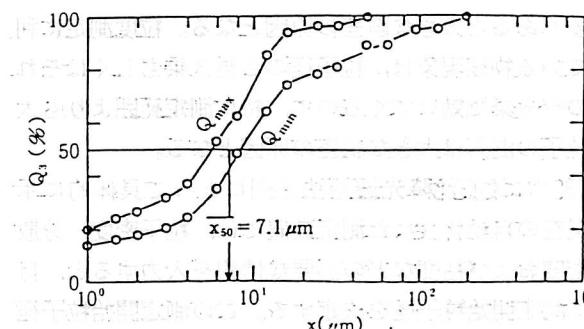


図8-a 粉体工学会第2次粒度測定グループ会で用いた分布の広い共通試料(アルミナ研磨剤、多成分)  
試料数: 64, データ数:  $64 \times 3 = 192$ ,  
 $C.V. = 5.14\%$ ,  $\rho_t = 3.93 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$

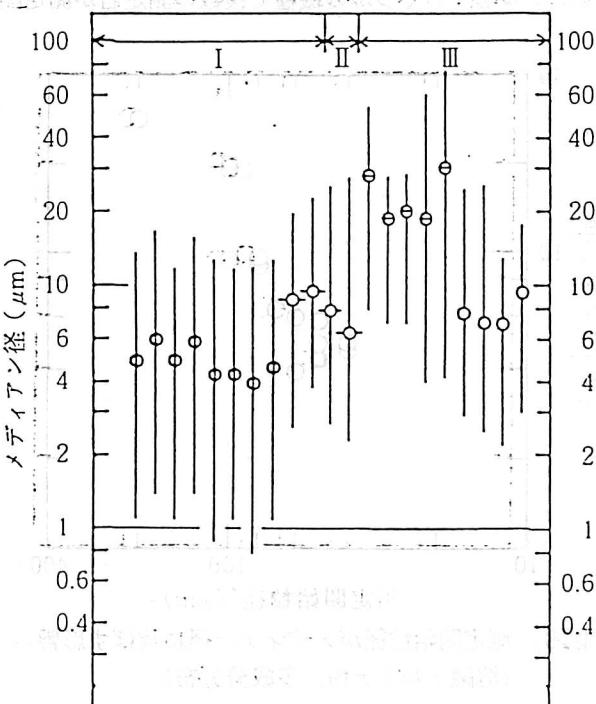


図8-b 遠心沈降光透過法による測定結果  
(溶融アルミナ粉、多成分)

濁液の量や使用ビーカの大きさなどによっても著しく異なるため、出力と照射時間を合わせただけでは、測定結果に大きな違いを生ずる。したがって、固い凝集体の測定結果を厳密に比較する場合は、分散剤・分散剤はもとより分散機、ビーカなどの使用器具を全く同じにし、同一の条件で同一の手順に従って測定しなければならない。

### 3.4 測れないものを測ってはいけない

分散条件も決っていよいよ測定ということになるが、ここで初步的なミスがかなり頻繁にみられる。それは、使用装置の測定範囲(測定レンジ)を超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

子が多くあると大きな誤差の原因となる。粒度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ので、特に測定範囲よりも大きな粒子の混入は大きな誤差の原因となる。

図8-aに遠心沈降光透過法を例にとって具体的に示す。現在の自動化された測定装置では、粒子密度、分散媒の密度および粘度などの必要な情報を入力すると、自動的に測定開始粒子径を決定する。この測定開始粒子径というのは、測定範囲の上限を意味し、「それ以上の粒子があっても私は知りませんよ」と装置が言っていることである。したがって測定者は、何らかの方法でサンプル中に測定開始粒子径よりも大きな粒子が無いことを、確認しなければならない。図8-aに示す非常に分布が広いサンプルを、いくつかの機種で複数の測定者が測定開

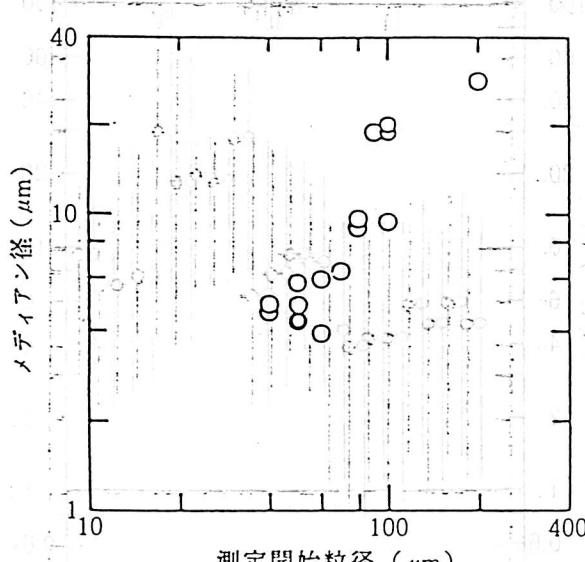


図9 測定開始粒径がメディアン径に及ぼす影響  
(溶融アルミナ粉、多成分分布)

始粒子径を決めずに測定した結果が図8-bである。図から明らかなように、メディアン径(50% 径)は1桁近いばらつきを示している。この測定結果を測定開始粒子径によって整理したのが図9-aである。図から明らかなように、メディアン径は測定開始粒径とともに増大しており、測定範囲を超えた粒子が大きな誤差要因となっていることを示している。

ここでは遠心沈降光透過法を例にとって説明したが、現在最も普及しているレーザ回折散乱法など他の測定原理でも同様である。装置の自動化が進み誰でも特別専門的知識無しに測定が可能になってきた反面、このような初步的なミスを誘発しているといえる。

前述したように、測定装置は測定範囲(レンジ)外の粒子でも範囲内の粒子として処理してしまうため、異なるレンジで測定した結果をつなぎ合わせることはできない(電気的検知帯法は例外)。

#### 4 粒度測定技術の現状把握

粒度分布測定技術も一種の計測技術であるから、同じ試料を同じ原理で測定したら、同じ測定結果が得られなければならない。しかし長さや重量の計測のように絶対校正ができず、しかも試料の調製によっても測定結果が大きく左右される現状では、測定結果がぴたりと一致するとは考えにくい。したがって測定技術の現状を把握する努力が、国内外を問わず古くから払われてきた。国内では粉体工学会が、これまで1961年と1983年の2回粒度測定グループ会を組織し、共通試料の共同測定を行なった。現在は第3次の粒度測定グループ会として、サブミクロン粒度測定グループ会が1990年に組織され、活動を続けている。第1次のグループ会の結果より、気相法がミクロンオーダの測定に適していないことが明ら

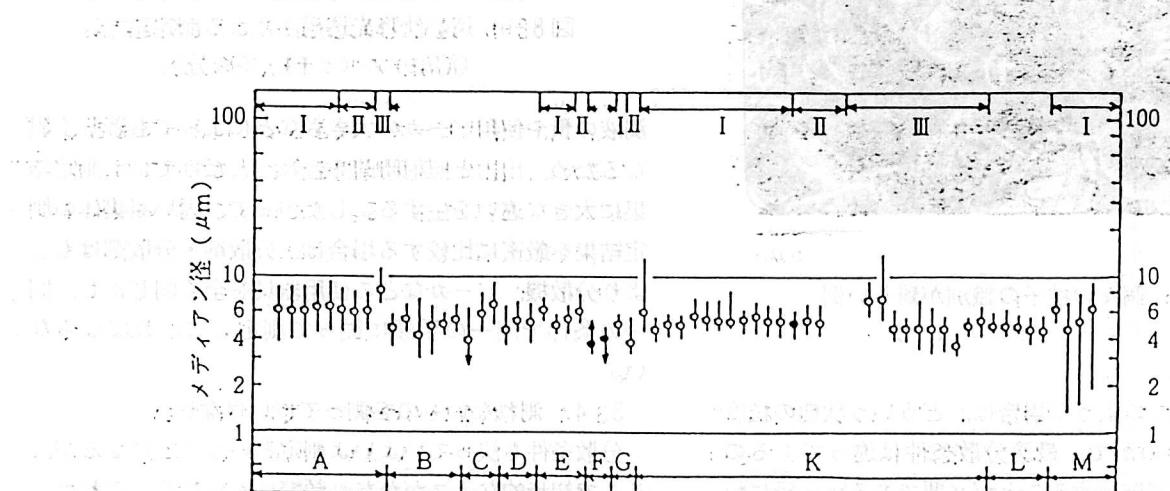


図10-a 粉体工学会第2次粒度測定グループで用いた分布の狭い  
共通試料(アルミナ研磨剤、単一成分)の測定結果  
(記号は図4に同じ)

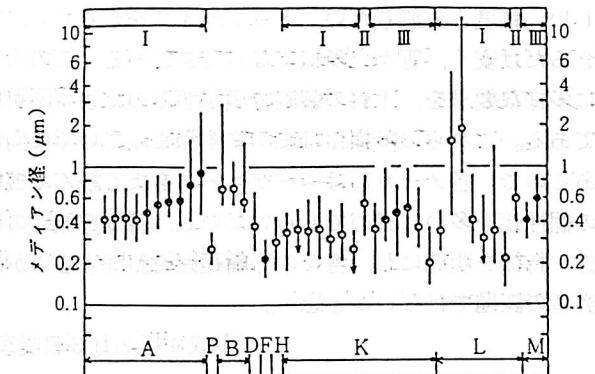


図 10-b 粉体工学会第 2 次測定グループ会で用いたサブミクロン共通試料(酸化鉄粉)の測定結果(記号は図 4 と同じ)

かにされた。第 2 次のグループ会では、遠心沈降光透過法、レーザ回折法などの自動化された装置が検討され、メディアン径が数ミクロンで分布の狭いサンプルの場合は、図 10-a<sup>4</sup>に示すようにかなり満足できる結果が得られることが明らかになった。しかし広い分布を持つ試料では、図 8 に示したように 1 行近いばらつきを示した。またサブミクロン領域を測定できる装置が少なかったことから、サブミクロン粒子の測定は図 10-b<sup>4</sup>の 1 試料についてだけ行なわれた。図から明らかのように、測定結果はかなりばらついており、これらの検討は引き続き、サブミクロン粒度測定グループ会によって主に理論的側面から行なわれている。

第 2 次のグループ会で改めて認識されたのは、試料の調製条件・測定手順の重要性である。第 2 次のグループ会では、試料の共通化にかなり注意が払われたが、試料の調製条件・測定手順の共通化までは至らなかつたため、データのばらつきが原理や機種によるものか、試料の調製条件・測定手順によるものか明らかにならなかつた。

このような反省に立ちファインセラミックスセンター(JFCC)は、装置によるばらつきと試料調製によるばらつきを実際のデータで明らかにすることを目的とし、国内の全装置メーカー・ディーラーを含む 41 社の参加を得てマルチクライアント研究「粒度分布測定装置の系統的比較と測定術確立」を組織し、ファインセラミックス原料粉体 6 種類を共通試料とし、分散条件を可能な限り共通化し、測定原理毎に測定手順を決め、1989 年から 2 年間検討を続けてきた。その結果は今秋公表される予定であるが、試料の調製条件を共通にするなら、サブミクロン領域においても測定結果のばらつきを半分に抑えらることが明らかとなった。さらに、粒子屈折率の影響の少ないミクロン粒子の測定結果はかなり一致しており、装置の標準化また試料調製条件の標準化の可能性も示唆された。またファインセラミックスセンターは、第 2 期のマ

ルチクライアント研究をスタートさせ、粒子形状の影響、非水溶媒の場合の粒子分散、最大粒子径の評価法などさらに目的を絞った検討を開始している。

最近の国際的共同測定としては、国際エネルギー機構(IEA)の下部機構で行なったファインセラミックス原料粉体特性の共同評価がある。このプロジェクトでは、粒度分布測定等の物理特性評価にとどまらず、化学組成分析、表面分析なども行なわれた。測定結果は現在解析中であるが、粒度分布測定に関しては測定条件・手順の標準化の重要性を裏づける結果が得られている。

## 5 ばらつかない測定結果を得るために

メートル原器に代表される絶対基準が存在する場合は、装置の校正是可能で、測定条件・手順を標準化してやれば、機種や測定者が変わっても同じ結果が得られるはずである。

粒度分布測定において絶対基準たり得るのは、単分散(大きさに分布が無い)球形粒子であるが、可視光を用いる原理では、前述のようにサブミクロン領域で粒子の屈折率が測定結果に大きな影響を及ぼす。したがって球形単分散粒子を装置校正に用いる場合には、さまざまな大きさの粒子があるというだけでなく、屈折率もさまざまな値を持った粒子をそろえる必要がある。現状では、ポリスチレンラテックス(PSL)以外の材料でサブミクロン単分散粒子を作ることは極めて難しい。したがって、現状では装置の絶対校正是不可能で、PSL 粒子か何らかの測定原理によって値付けされた実際の粒子によって、相対的に校正されることになる。

試料の調製条件、測定手順の標準化に関しては、一昨年「液相沈降法による粉体の粒子径分布測定方法通則」が JIS Z 8820 として制定されたが、最適な試料調製条件は、粒子の種類、粒子径範囲、粒子の形態(凝集状態等)、測定目的、測定原理、等々、とても JIS の通則 1 本で標準化できるような簡単なものではない。

以上のような事情から、粒度分布測定に関する標準化は、粒子の種類を限定して業界毎に行なわれる傾向にある。セメント業界は、古くから JIS と業界規格によって標準化を行なっているし、研磨剤業界も数年前に JIS 規格を制定している。ファインセラミックスの分野では、日本ファインセラミックス協会(JFCA)の標準化委員会が、粒度分布測定技術標準化の戦略を立てている。図

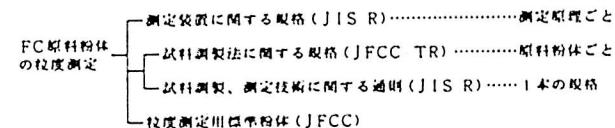


図 11 ファインセラミックス原料粉体の粒度分布測定技術標準化戦略

11に示したように標準化は、測定装置の標準化、試料調製の標準化、標準物質の開発・頒布によって具体化される。装置の標準化はJIS規格によって行なう、また試料調製法の基本的な標準化はJIS通則によって行ない、個々のファインセラミックス原料粉体に対しては、ファインセラミックスセンターより頒布予定のテクニカルレポート(JFCC/TR)によって行なう。標準粉体は、ファインセラミックスセンターのマルチクライアント研究の成果を元に、ファインセラミックスセンターから頒布される予定である。

個々の業界だけでなく、ISO/TC24においても粒度分布測定技術に関する規格作りが進められている。日本では、日本粉体工業技術協会が国内委員会を作り対応している。

現在の測定装置は、測定結果を一目見て装置名まで判るほど「個性的」あるが、上述の標準化の作業が進むにつれて装置の「個性」は段々に奪われ、「没個性化」が進むものと思われる。しかし、このような「没個性化」は、ユーザにとって多いに望むことである。

**6 機能をより個性的に**

「個性的」な測定結果というのは困りものであるが、各々の原理に応じた機能の個性化は大歓迎である。ユーザニーズは、とにかく速く簡単に測りたい、分解能が欲しい、などである。そのためには、測定装置の構成、操作方法、測定結果の表示などを標準化するよりも、各々の原理に応じた機能を個別に実現する方が有利である。そのためには、各々の原理に応じた測定装置の開発が求められる。そのためには、各々の原理に応じた測定装置の開発が求められる。

このようにして、標準化は、測定装置の標準化、試料調製の標準化、標準物質の開発・頒布によって具体化される。装置の標準化はJIS規格によって行なう、また試料調製法の基本的な標準化はJIS通則によって行ない、個々のファインセラミックス原料粉体に対しては、ファインセラミックスセンターより頒布予定のテクニカルレポート(JFCC/TR)によって行なう。標準粉体は、ファインセラミックスセンターのマルチクライアント研究の成果を元に、ファインセラミックスセンターから頒布される予定である。

精度よく測りたい、トップサイズを知りたい、できるだけ安く、等々と多様になってきている。このように多様な要求を、1台の装置で満足するのはまず不可能である。これらの多様化はますます深まっていく傾向にあるので、各メーカーにはユーザニーズをよく読んで機種の個性化を多くに進めてもらいたいし、各測定原理の個性・特徴を明確にし、各々の守備範囲を整理するのが研究者の課題ではないかと思う。

(平成4年2月3日受理)

## 文 献

- 椿 淳一郎, HORIBA Technical Reports, 4, 1 (1992)
- 神保 元二, 椿 淳一郎, 粉体工学会誌, 24, 2 (1987)
- 水野 光国, 椿 淳一郎, 神保 元二, 粉体工学会誌, 27, 377 (1990)
- 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)
- 椿 淳一郎, 粉体工学会誌, 27, 423 (1990)
- JIS Z 8820-1990, 解5
- 昭和電工プロダクトガイド, p. 24 (1989)

（著者紹介）椿 淳一郎：1953年生まれ。東京農業大学農芸化学生命系卒業。同年、昭和電工入社。主として粉体の粒度測定装置の開発、設計、販売に従事。現在、同社粉体工学研究所所長。専門は、粉体の粒度測定法、粉体の物理的性質、粉体の流動性等。

## 粒度測定における サブミクロン粒子の試料調製

J F C C 椿 淳一郎、○早川 修

## 【緒言】

近年の目ざましい素材革命の進歩により、ファインセラミックスをはじめとするサブミクロン粒子の合成・製造が可能となった。それに伴い微粒子の物性評価法の確立がますます重要視されている。中でも粒子径分布は、基本的で重要な粒子物性である。このようなサブミクロン粒子の粒子径分布を測定するには、良い装置を使用するだけでなく、正しい測定条件の設定、原理に応じて装置を正しく使うことが大変重要になってくる<sup>1)</sup>。現在市販されている粒子径分布測定装置は、湿式で測定するものがほとんどであるため試料を水または有機溶媒中にいかにうまく分散させることができるかどうかで、粒子径分布の善し悪しが決ってしまうと言っても過言ではない。湿式で測定するためには分散剤、分散媒の選択はもちろんのこと、懸濁液濃度、分散方法、分散時間、調製懸濁液の経時変化など検討すべき項目が多いが、試料によって各々異なるため一般化することが難しいのが現状である。そこで本研究では、試料調製法の違いが粒子径分布の測定結果に及ぼす影響をファインセラミックスの一般的原料を用いて検討した。さらに得られた実験結果に、D L V O理論をあてはめ凝集分散のメカニズムを考察した。

## 2. 実験方法と試料

測定試料には、Table 1 に示すような物性を持つ二種類のアルミニナと、炭化ケイ素を使用した。試料の分散には超音波バス（シャープUT-604型、600W）を用いた。分散剤には、ヘキサメタリん酸ナトリウム・りん酸三ナトリウム・ピロりん酸ナトリウムの三種類を使用した。分散状態の評価には懸濁液の電位を電気泳動式電位測定装置（PENKEM 社製 LAZER ZEE METER MODEL 501）を用いて測定し、分散の目安とした。粒子径分布の測定は、レーザー回折散乱法（MALVERN社製 MasterSizer）、X線透過法（micromeritics社製 SediGraph 5100）の二種類を使用した。

Table 1 測定試料の物性

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC	
真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	3.96	3.93	3.13
比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	1.93	8.10	20.5
X <sub>so</sub> カクログ値 [μm]	1.80	0.40	0.27

### 【分散剤濃度の影響】

エマルジョンやサスペンションのようなコロイド分散系は、熱力学的に不安定で常に凝集して比表面積を小さくしようとする傾向がある。このような分散系の安定化に大きく寄与している因子の一つがコロイド表面の電気二重層の存在である。この粒子の帶電は粒子をお互いに反発させており、 $\zeta$ 電位の絶対値が大きくなればなるほどより強く反発し、分散系の安定性はより高くなる。

粒子の分散性を向上させる手段に、分散剤の添加、pH調整などがある。ここでは分散剤濃度の影響について検討した。Fig.1に分散剤濃度と $\zeta$ 電位の関係を示す。測定懸濁液濃度は数十ppmである。使用した分散剤はアルミナがヘキサメタリん酸ナトリウム、炭化ケイ素がりん酸三ナトリウムである。各試料とも $\zeta$ 電位の絶対値が最も大きくなる分散剤濃度が存在することが分かる。またその $\zeta$ 電位の値は、一般に分散が良いとされている-60mVを超えており、この条件では非常に良い分散状態を両試料とも示している。

### 【超音波照射時間および出力の影響】

一般に懸濁液の分散には超音波バスが使用されているが、その出力、照射時間、照射の仕方によって分散状態が大きく変化する。Fig.2にレーザー回折散乱法を用いて炭化ケイ素を測定した結果を示す。超音波出力によらず照射時間を10分とすれば同一の粒子径分布を得られている。

### 【調製懸濁液の経時変化】

炭化ケイ素の懸濁液の取扱いを検討するにあたり、現在市販されている粒子径分布測定装置の中で最も懸濁液濃度が高いX線透過法を用いて測定した。懸濁液は毎回調製せず超音波5分照射後スターラーで軽く攪拌しながら所定時間放置し、同一懸濁液の経時変化を測定した。その結果をFig.3に示す。時間

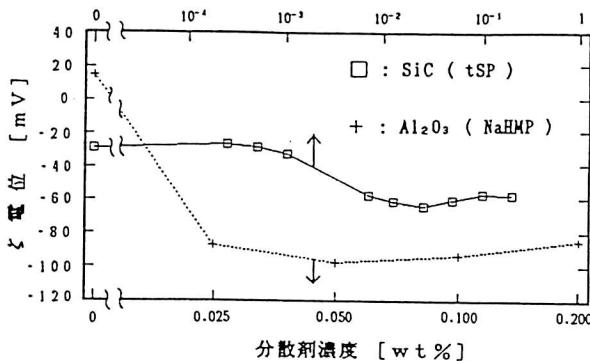


Fig. 1 分散剤濃度と $\zeta$ 電位の関係

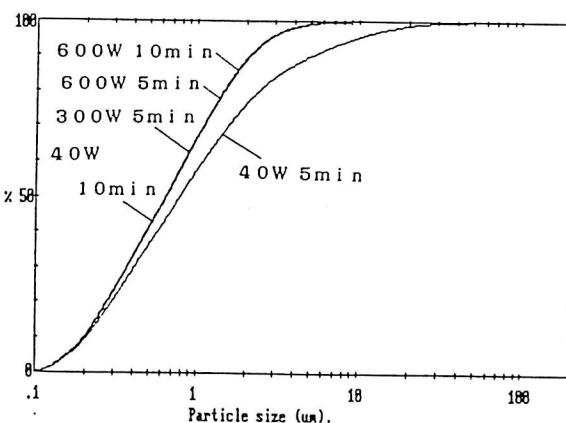


Fig. 2 超音波照射時間および出力の影響

測定原理：レーザー回折散乱法  
分散媒濃度：0.025wt% tSP 水溶液<sup>2)</sup>

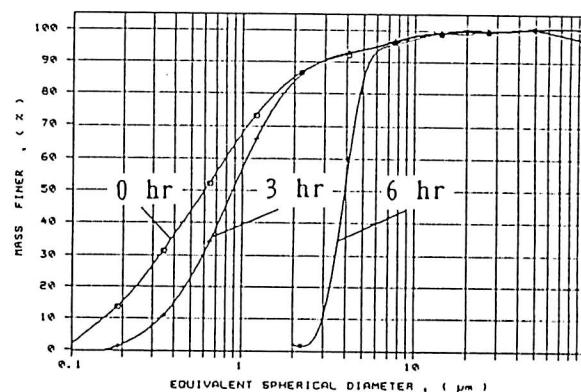


Fig. 3 懸濁液の取扱い (SiC)

測定原理：X線透過法  
分散媒濃度：0.025wt% tSP 水溶液  
懸濁液濃度：3 wt%  
 $\zeta$ 電位：-64.1 mV  
懸濁液放置時間：0、3、6 hr  
超音波5分照射後スターラーで攪拌しながら放置<sup>2)</sup>

の経過とともに凝集の進行が認められる。本研究の場合、分散剤濃度は希薄懸濁液濃度の $\zeta$ 電位測定より決定した。しかし測定時の懸濁液濃度がこのように数wt%のような場合、希薄懸濁液に比べ粒子全表面積が増大し、粒子表面のステルン層のイオン密度が低下する。そのため $\zeta$ 電位の絶対値が低下し、凝集が進行したものと思われる。そこで分散剤濃度を種々変化させ、沈降高さの観察を行ない、最も良い分散状態を示した分散剤濃度 0.09wt%で再測定を行なったところ、数時間懸濁液を放置したにもかかわらず再現性良い結果が得られている。このことからも測定時の懸濁液濃度で $\zeta$ 電位を測定する必要があることが分かる。

次にアルミナの懸濁液の取扱いを検討した。懸濁液調製後、数時間放置した場合の結果を Fig.4 に示す。しかし炭化ケイ素で観察されたような凝集は起こらず、逆に放置時間とともに分散が進行している。アルミナの $\zeta$ 電位は -97.5 mV とその絶対値が高いことから、懸濁液内に分散している粒子の分散状態は、非常に良いと考えられる。今回の実験では超音波 3分 照射後静止して放置し、測定毎に沈降した粒子堆積層をスパチュラで崩し、再懸濁させる方法を採用した。 $\zeta$ 電位が約 -100mV もあるような場合、堆積層はかなり締まった状態になっており、スパチュラなどでその堆積層を崩そうと無理に外力を加え攪拌すると、超音波のみでは分散することが困難であった粒子がほぐれてくるためこのような現象が起こったと考えられる。しかし、はっきりとした原因是、今のところ明かではない。そこで粒子の沈降による堆積層の生成を防ぐため、放置している間はスターラーで懸濁液を攪拌し続けた結果を Fig.5 に示す。その結果、試料調製後 6 時間以上放置しているにもかかわらず良好な再現性を示す結果が得られた。

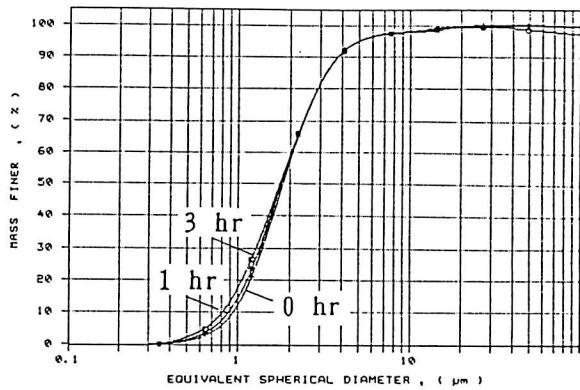


Fig. 4 懸濁液の取扱い ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

測定原理: X線透過法

分散媒濃度: 0.05wt% NaHMP 水溶液

懸濁液濃度: 6.5 wt%

$\zeta$ 電位: -97.5 mV

懸濁液放置時間: 0, 1, 3 hr

超音波 3分 照射後静止して放置、但し測定毎にスパチュラにより攪拌<sup>3)</sup>

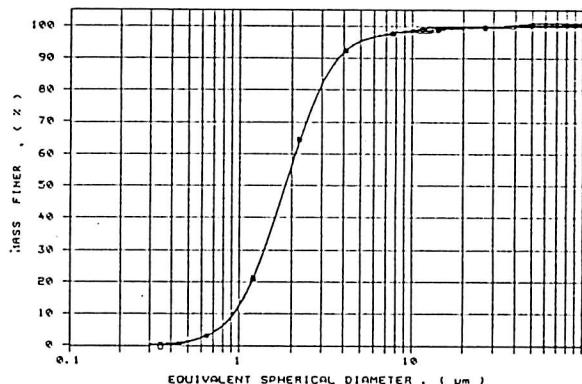


Fig. 5 懸濁液の取扱い ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

測定原理: X線透過法

分散媒濃度: 0.05wt% NaHMP 水溶液

懸濁液濃度: 6.5 wt%

$\zeta$ 電位: -97.5 mV

懸濁液放置時間: 0, 5, 5.5, 6.0, 6.5 hr

超音波 3分 照射後スターラーで攪拌しながら放置<sup>3)</sup>

## 【懸濁液中の粒子全表面積

### 並びに粒子径の影響】

希薄懸濁液の $\zeta$ 電位から決定した分散剤濃度を濃厚系懸濁液にあてはめたところ、炭化ケイ素を用いて実験を行なった場合、凝集が起こり、アルミナを用いた場合は凝集が認められなかった。これは単に $\zeta$ 電位の大きさの違いから生じたものではなく、試料の全表面積の違いが粒子表面のイオン吸着量に影響を与えたために生じたものと思われる。そこで凝集を起こした炭化ケイ素の条件（ $\zeta$ 電位 -60mV, 全表面積  $61.5\text{m}^2$ ）を、アルミナに当てはめ凝集の有無を確認した。その結果をFig.6に示す。アルミナの場合、分散剤濃度が 12ppm で $\zeta$ 電位が -60mV を示し、炭化ケイ素と同一表面積になる懸濁液濃度は、比表面積から算出し 31wt% となる。懸濁液調製後 6時間 放置しているにもかかわらず凝集は認められない。このことからも試料の分散凝集は、 $\zeta$ 電位および全表面積の影響のみでは表現できないと考えられる。そこで平均粒子径が炭化ケイ素とほぼ等しい  $0.4\mu\text{m}$  のアルミナを用いて、粒子径の影響についても検討を加えた。実験は分散剤濃度が 12ppm、 $\zeta$ 電位が -60mV 懸濁液濃度は測定装置の適正範囲内の 4.3wt% で行なった。その結果を Fig.7 に示す。時間の経過とともに、凝集が進行している。また分散剤濃度をアルミナの適正分散剤濃度 0.05 wt% と濃くし、 $\zeta$ 電位を -78mV に絶対値を上げてやると、この凝集は炭化ケイ素の場合と同様に認められなくなった。

### 【DLVO理論からの考察】

以上の結果から試料の分散凝集は、分散剤濃度、 $\zeta$ 電位、粒子径の3つが密接な関連を持つことが分かった。そこで本研究では Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)理論を用いて実験結果を考察することを試みた。本研究では、粒子径、 $\zeta$ 電位、電解質濃度を

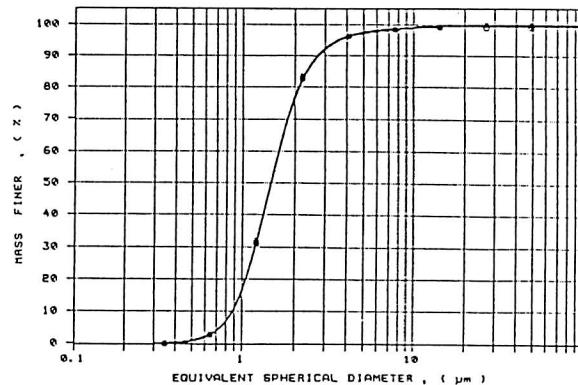


Fig. 6 粒子全表面積の影響

測定原理： X線透過法

分散媒濃度： 12 ppm NaHPM 水溶液

懸濁液濃度： 31 wt% ( $61.5\text{m}^2$ )

$\zeta$ 電位： -60 mV

懸濁液放置時間： 0, 3, 6 hr

超音波 3分 照射後スターラーで攪拌しながら放置

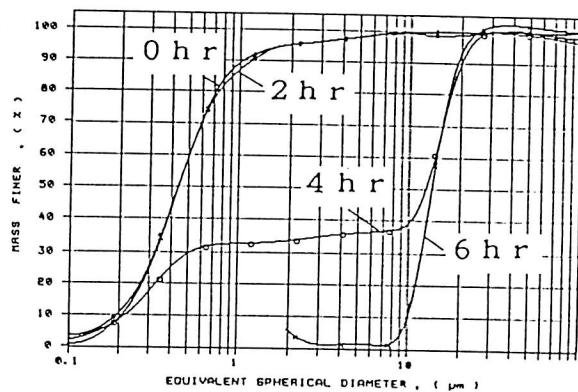


Fig. 7 粒子径の影響

測定試料：  $x50=0.4\mu\text{m}$  のアルミナ

測定原理： X線透過法

分散媒濃度： 12 ppm NaHPM 水溶液

懸濁液濃度： 4.3 wt%

$\zeta$ 電位： -60 mV

懸濁液放置時間： 0, 2, 4, 6 hr

超音波 3分 照射後スターラーで攪拌しながら放置

今回実験で行なった範囲前後で種々変化させ計算を行なった。Fig.8に粒子径を $0.1\mu\text{m}$ 、粒子表面電位を $-100\text{mV}$ として、電解質濃度を種々変化させた場合の計算結果の一例を示す。電解質濃度の薄いものは、電気二重層が厚く粒子間に高いポテンシャルエネルギー障壁があり、粒子間距離が離れたところから反発力が作用しているため分散系は安定である。しかし電解質濃度が濃くなるにつれ、電気二重層は圧縮されてエネルギー障壁も次第に低くなり、反発力は粒子間距離が近くなるまで働くくなり凝集し易くなる。次に $\zeta$ 電位 $-60\text{mV}$ 、分散剤濃度 $10\text{ppm}$ と $\zeta$ 電位 $-100\text{mV}$ 、分散剤濃度 $0.05\text{wt\%}$ の二種類につき計算したポテンシャルエネルギーの極大値と粒子径の関係をFig.9に示す。粒子径が小さいものほどポテンシャルエネルギーが小さく凝集し易い条件になっている。さらに $\zeta$ 電位の絶対値の小さいものほど、ポテンシャルエネルギーの極大値が小さいことが分かる。ちなみに今回実験に用いたアルミナの、測定条件に相当するところは図中の●印となる。このことからもポテンシャルエネルギーの極大値が、 $0.2 \times 10^{-10}\text{erg}$ より小さい条件では、たとえ $\zeta$ 電位が $-100\text{mV}$ と大きな値を持っていても粒子径が小さくなるに従って凝集を起こす可能性が大きくなると思われる。

### 【結言】

サブミクロン粒子の分散に影響を及ぼすと思われる因子につき実験的検討を加え、以下の知見を得た。

- (1)  $\zeta$ 電位を粒子分散状態の安定性の目安とすることができます。
- (2) 分散状態の安定性は、懸濁液濃度に影響される。
- (3)  $\zeta$ 電位が同じでも小さな粒子ほど凝集し易い。

また理論的考察により実験事実を裏付けた。

### 引用文献

- 1)椿 淳一郎：粉体工学会紙,27,55,(1990)
- 2)JFCC MULTICLIENT PROJECT "第1回共通試料基礎データ(補遺)炭化ケイ素",1990
- 3)JFCC MULTICLIENT PROJECT "第2回共通試料基礎データ(補遺)アルミナ",1989

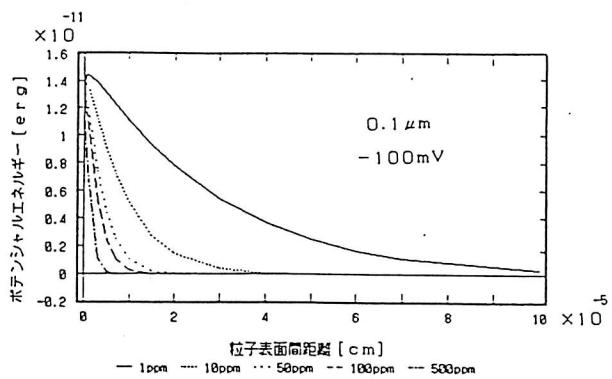


Fig. 8 ポテンシャルエネルギーと  
粒子間距離の関係

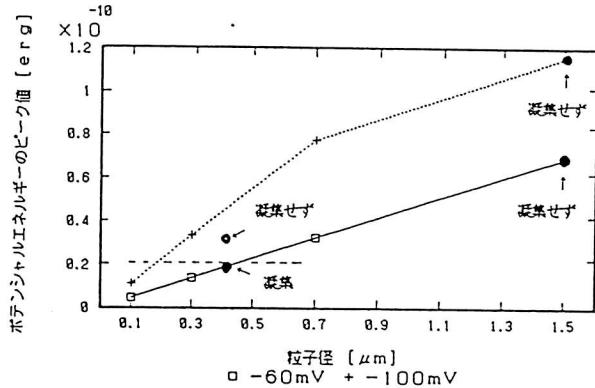


Fig. 9 ポテンシャルエネルギーの  
極大値と粒子径の関係

## 粒度測定時の試料調製に関する実験的検討

J F C C ○早川 修、中平兼司

宮本兼一、椿 淳一郎

粒度分布測定用懸濁液を調製する際に、超音波ホモジナイザーを用い懸濁液を分散させる方法がある。本法は強い分散力が得られる反面、発振子先端部分で発生した浸食金属微粒子が調製懸濁液中に混入するため、粒度分布測定結果が変化すると考えられる。そこで本研究では、これら金属微粒子が粒度分布測定結果に及ぼす影響を、5つの測定原理につき実験的に検討した。

## はじめに

高度にコントロールされたサブミクロン粒子が次々と開発されるに伴い、これら粉体物性評価方法の一つである粒度分布測定に関する関心も年々高まりつつある。一般にサブミクロン領域の粒子を多く含むファインセラミックス原料粉体は、強い凝集体を形成していることが多い。そのためこれらファインセラミックス原料粉体の粒度分布を測定する際、試料分散条件は、凝集粒子の解碎の程度に影響を及ぼす重要な因子の一つに挙げられる。このような強い凝集粉体は、機械的攪拌のみでは十分に分散しないため、粒度分布測定用懸濁液を調製するには、一般的に超音波バスもしくは超音波ホモジナイザーが使用されている。このうち超音波ホモジナイザーは、超音波発振子を直接分散媒中に投入し超音波照射を行なう方法なので、超音波バスに比べ強い分散力が得られることが知られている。反面、発振子先端部分で発生したエロージョンのために、金属微粒子が調製懸濁液中に混入し、粒度分布測定結果が変化すると考えられる。そこで本研究では、これら金属微粒子が各種測定原理を用いた場合の粒度分布測定結果に及ぼす影響を実験的に検討した。

## 2. 実験装置および手順

## 2. 1 実験装置

粒度分布の測定は、Table 1に示すような異なる5つの測定原理に基づく装置を使用した。超音波ホモジナイザーは、日本精機製作所製(US-300型, 300W, 20kHz)のものを使用した。なお超音波発振子の材質は、ステンレス(SUS304)製である。試料の分散には、超音波バス(シャープ製(UT-604型, 600W, 35kHz))を使用した。元素分析には、日本ジャーレルアッシュ製ICP発光分析装置(ICAP-757V)を使用した。

Table 1 粒度分布測定装置

測定原理	装置名
レーザー回折散乱法	MasterSizer
遠心沈降光透過法	SA-CP3
X線透過法	SediGraph 5100
電気的検知帶法	Multisizer II
遮光法	CIS-1

粒度測定・試料調製・超音波ホモジナイザー・コンタミネーション

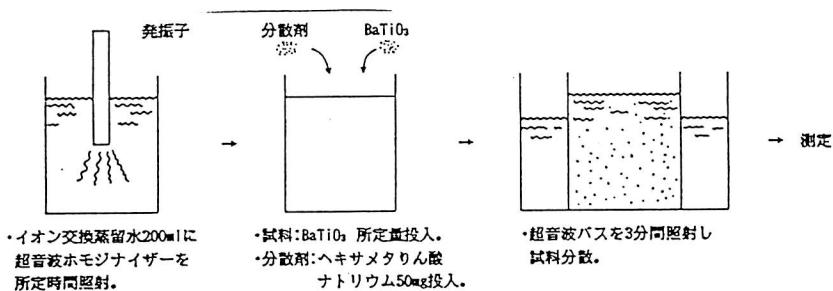
Osamu HAYAKAWA, Kenji NAKAHIRA, Kenichi MIYAMOTO, Jun-ichiro TSUBAKI 052-871-3500

## 2. 2 測定試料

本実験では、超音波ホモジナイザーによるコンタミネーションの影響と、試料分散性の影響を明確に分離するため、測定試料には分散性に優れたチタン酸バリウムを使用した。本試料は、分散剤にヘキサメタリん酸ナトリウムを用いた場合、 $\zeta$ 電位の絶対値が100mV（分散剤濃度:250ppm）近くを示す。そのため、粒度測定を行なう際、3分間超音波バスを照射するだけで極めて良い再現性を示す。試料物性は密度5.97g/cm<sup>3</sup>、比表面積1.17m<sup>2</sup>/g（比表面積径0.86μm）である。

## 2. 3 母液の調製

本実験では、Fig.1に示すような調製手順に従い、粒度分布測定用母液の調製を行なった。なお装置によっては、本法で調製した母液から所定量分取した後、それを分散媒にて適正濃度になるまで希釈したものを、粒度分布測定に用いた。



## 3. 実験結果

### 3. 1 浸食金属微粒子の粒度分布

超音波ホモジナイザーを分散媒に所定時間照射した場合の、浸食金属微粒子自身の粒度分布を、電気的検知帶法にて測定した。本法は、粒子の体積を一個一個実測することが可能であるため、このような微小量不純物の粒度分布測定に対して有効であると考えられる。その結果をFig.2に示す。これよりホモジナイザーより混入した金属微粒子は、主に3μm以下の微粒子が大部分を占めており、3μmを境にして分布の形が大きく変化することが分かる。また小量ではあるが数十～数μmの粒子も認められる。モード径は2μm前後に存在する。3μm以下の分布は、照射時間が増大するにつれ分布が次第に粗い方へ移行していることが分かるが、3μm以上の粒度分布に大きな変化はない。

### 3. 2 浸食金属微粒子の定量分析

I C P 発光分光分析にて、浸食金属微粒子の混入量を定量した。その結果、Feがコンタミネーションの大部分を占めており、Cr, Niなどの元素も少なからず混入していることが分かった。またその濃度は、超音波ホモジナイザー20分照射した場合、約4ppm程度混入することが分かった。

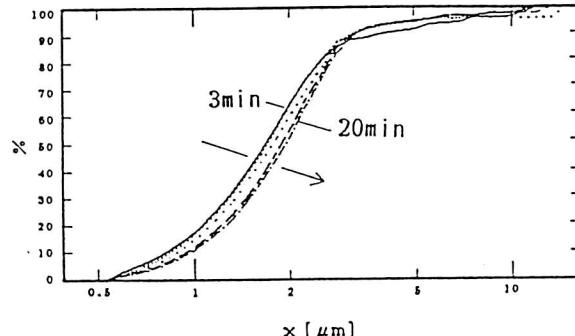


Fig.2 浸食微量金属粉の粒度分布

測定原理:電気的検知帶法

計測粒子総数: 50,000個

照射時間: 3, 5, 10, 15, 20min

### 3. 3 レーザー回折散乱法におけるコンタミネーションの影響

装置適正濃度である250ppmの母液を調製し、それを直接測定した。その結果をFig.3に示す。超音波照射時間の増大に伴い、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以上の分布は次第に粗い方に移行している。そして分布の形は、照射時間とともにシャープになる傾向がある。この傾向は、Fig.2の粒度分布測定結果とよく似ており、レーザー回折散乱法を用いた場合、超音波ホモジナイザーからのコンタミネーションの影響が無視できないことが分かる。また Fig.2では分布が数十 $\mu\text{m}$ まで及んでいるのにもかかわらず、本法ではほとんど粗粒部分の影響が現われていない。次に  $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下の分布に着目してみると、照射時間の増大とともに次第に微粒子が増加する傾向を示した。

### 3. 4 遠心沈降光透過法におけるコンタミネーションの影響

装置適正濃度である650ppmの母液を調製し、それを直接測定した。その結果をFig.4に示す。20分照射を行なった場合、本法でも分布は粗い方にいくらかシフトする。レーザー回折散乱法の場合、 $1\sim2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の所でその変化が大きかったのに対し、本法を用いた場合、 $1.5\sim3\text{ }\mu\text{m}$ の所で違いが大きくなっていることが分かる。

### 3. 5 X線透過法におけるコンタミネーションの影響

装置適正濃度である0.7wt%の母液を調製し、それを直接測定した。その結果をFig.5に示す。レーザー回折散乱法、遠心沈降光透過法の測定結果の場合と同様に、超音波照射時間が増大するとともに分布が粗い方に移行するが、その変化はそれほど顕著ではない。また本法の場合もFig.2で見られた $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗粒の影響は、レーザー回折散乱法の場合と同様認められない。またレーザー回折散乱法で見られたような $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子の増加は認められない。このようにX線透過法の場合は、コンタミネーショ

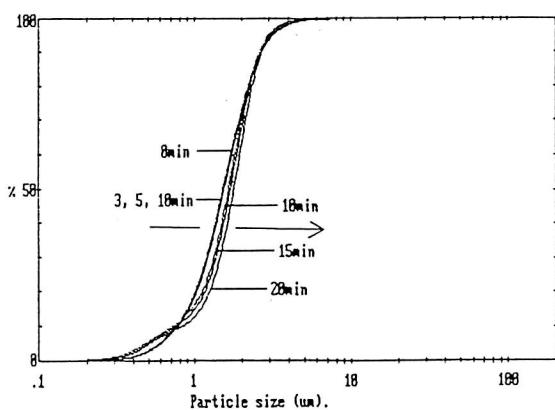


Fig.3 レーザー回折散乱法における  
コンタミネーションの影響  
懸濁液濃度: 250ppm

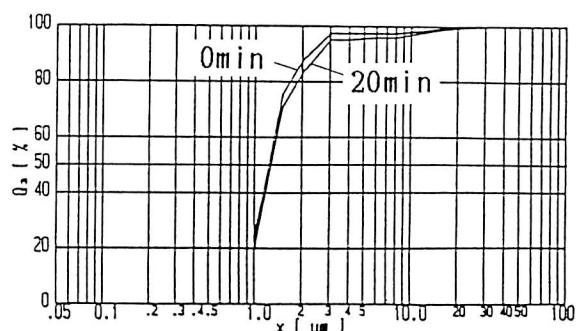


Fig.4 遠心沈降光透過法における  
コンタミネーションの影響  
照射時間: 0, 20min  
懸濁液濃度: 650ppm

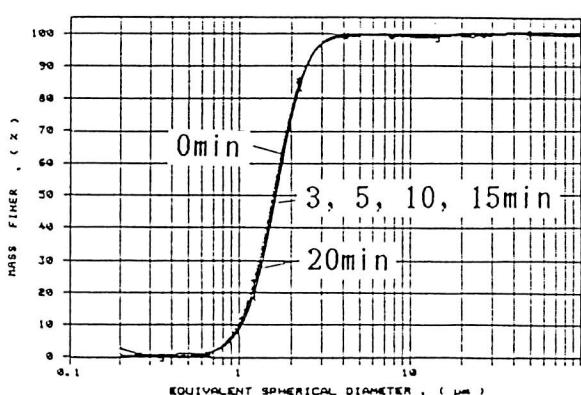


Fig.5 X線透過法における  
コンタミネーションの影響  
懸濁液濃度: 0.7wt%

ンの影響はほとんど無視できることが分かる。

### 3. 6 電気的検知帯法におけるコンタミネーションの影響

Fig.1に示した方法で、2000ppmの母液を調製し、これから一定量分取し、装置適正濃度である20ppmになるように電解液にて希釈した懸濁液を測定した結果をFig.6に、またFig.1の方法で20ppmの母液を調製しそれを直接測定した結果をFig.7に示す。希釈を行なったものと、行なわなかつたものとでは、100倍コンタミネーションの濃度が違うことになる。Fig.7から分かるように、母液を直接測定したものは、 $3\mu\text{m}$ 以上の粗粒の存在が認められるのに対し、希釈を行なった場合はそれが認められない。またどちらの方法においても照射時間の増大に伴い、分布は次第に粗い方に移行するが、希釈を行なったもののほうが、分布の変化が幾分小さいようである。

### 3. 7 遮光法におけるコンタミネーションの影響

電気的検知帯法と同様な手順で500ppmの母液から希釈した、装置適正濃度である50ppmの懸濁液を測定したものと、50ppmの母液を調製し直接測定したものの結果を、Figs.8,9に示す。いずれの調製法においても照射時間によらず分布は、ばらつきの範囲内に納まっており、本法を用いた場合超音波照射時間の影響は認められない。また懸濁液調製法の違いによる影響も、本法の場合認められない。

### 4. 考察

浸食金属微粒子は、 $2\mu\text{m}$ 程度の粒度のものを多く含み、トップサイズは、数十 $\mu\text{m}$ 程度の粗い方まで尾を引く分布を有することが分かった。また、照射時間の増大にともない分布が粗い方へ移行することから、照射時間によりコンタミネーションの混入の仕方が異なると考えられる。この原因として超音波発振子の温度上昇による浸食の促進が考えられるが、今のところ明かではない。遮光法を除くいづれの測定原理の場合

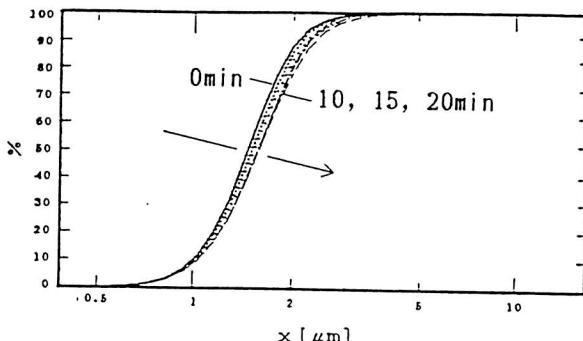


Fig.6 電気的検知帯法における  
コンタミネーションの影響  
(母液を希釈し測定)  
計測粒子総数: 50,000個  
照射時間: 0, 3, 5, 10, 15, 20min  
懸濁液濃度: 20ppm

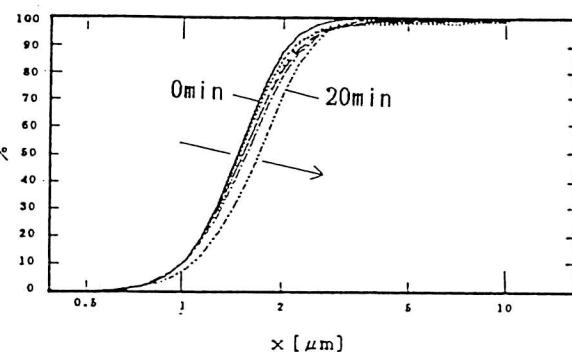


Fig.7 電気的検知帯法における  
コンタミネーションの影響  
(母液を直接測定)  
計測粒子総数: 50,000個  
照射時間: 0, 3, 5, 10, 15, 20min  
懸濁液濃度: 20ppm

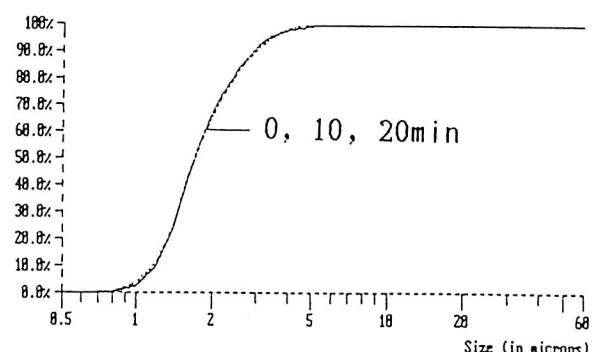


Fig.8 遮光法における  
コンタミネーションの影響  
(母液を希釈し測定)  
照射時間: 0, 10, 20min  
懸濁液濃度: 50ppm

も、コンタミネーションの量が照射時間とともに増大するに従い、分布が粗い方にシフトする点に変わりはないが、原理によって影響の仕方が異なることが分かる。まずレーザー回折散乱法では、 $0.8 \mu\text{m}$  以下の分布が次第に増加する点である。これは粒子屈折率の影響が考えられる。粒子屈折率は複素数で表わされるが、試料である  $\text{BaTiO}_3$  粒子 ( $2.4-0.1i$ ) とコンタミネーションの大部分を占めている Fe 粒子 ( $2.4-1.3i$ ) の屈折率を比べてみると、実数部は同じであるが、虚数部（消衰係数）が Fe 粒子の方が大きく、これが  $0.8 \mu\text{m}$  以下の分布に影響したのではないかと考えられる。遠心沈降光透過法の場合は、 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$  の粒径のところで、分布が変化している点である。これについては  $\text{BaTiO}_3$  粒子 ( $5.97 \text{ g/cm}^3$ ) と Fe 粒子 ( $7.86 \text{ g/cm}^3$ ) の沈降速度の違いが考えられる。Fe 粒子は  $2 \mu\text{m}$  付近にモード径を有しているため  $\text{BaTiO}_3$   $2.4 \mu\text{m}$  付近の粒子を測定している時が最も懸濁液濃度変化が大きいと考えられる。濃度変化に伴う光の透過量の変化から粒度分布を算出する本法では、結果的に  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  の粒子が多く存在すると見積ってしまうと考えられる。しかし、本法の懸濁液濃度は  $650 \text{ ppm}$  と比較的高く、微量の混入金属微粒子の濃度変化に対しては鈍感であるため、大きな変化が生じなかつたものと思われる。X線透過法では、分布にほとんど違いが認められない点である。これは X 線透過法の測定懸濁液濃度が  $0.7 \text{ wt\%}$  と高く、微量金属粒子の濃度変化に対しは鈍感であること、更に本実験範囲内では混入金属微粒子による X 線吸収係数の変化がほとんどないことから明確な違いが現われなかつたものと考えられる。電気的検知帯法では、Fig. 7 に示したように、粗大粒子が少なからず認められる点である。本法は、粒子一個一個の体積を測定する方法に基づいている。Fig. 7 のような直接測定の場合、粗粒金属微粒子は、希釈を行なうものに比べ、多数存在していると考えられる。しかし全計測粒子総数（本実験では 50,000 個で行なった）に対し実際に計測された粗い粒子は数個程度であり、全測定体積に占める粗大粒子の体積の割合は小さくなり、分布に大きな影響を及ぼさなかつたものと考えられる。遮光法では、他の原理と異なり照射時間、懸濁液調製方法の違いが現われない点である。これは測定セル内のマグネットィックスターに、測定開始前に金属微粒子が付いてしまつたためと考えられる。

## 5.まとめ

超音波ホモジナイザーから発生するコンタミネーションが、粒度分布に及ぼす影響を原理の異なる粒度分布測定装置を用いて実験的に検討し、以下の知見を得た。

- (1) マグネットなどを有効に利用し、懸濁液内に混入している金属微粒子を除去することで、コンタミネーションの粒度分布に及ぼす影響を小さくできる可能性を有する。
- (2) 測定試料とコンタミネーション粒子との粒子物性（例えば密度、屈折率など）が大きく違うほど、粒度分布への影響が顕著に現われると考えられる。
- (3) 測定懸濁液濃度が薄いものほど、コンタミネーションの影響が出易くなるので注意を要する。

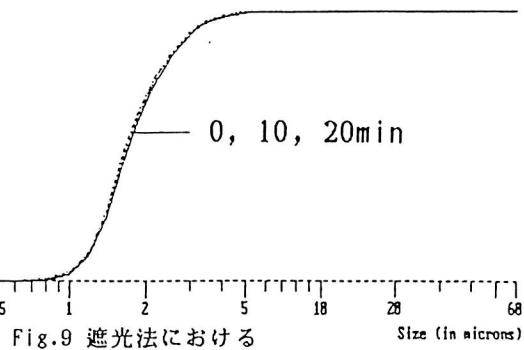


Fig. 9 遮光法における

コンタミネーションの影響

（母液を直接測定）

照射時間: 0, 10, 20 min

懸濁液濃度: 50 ppm

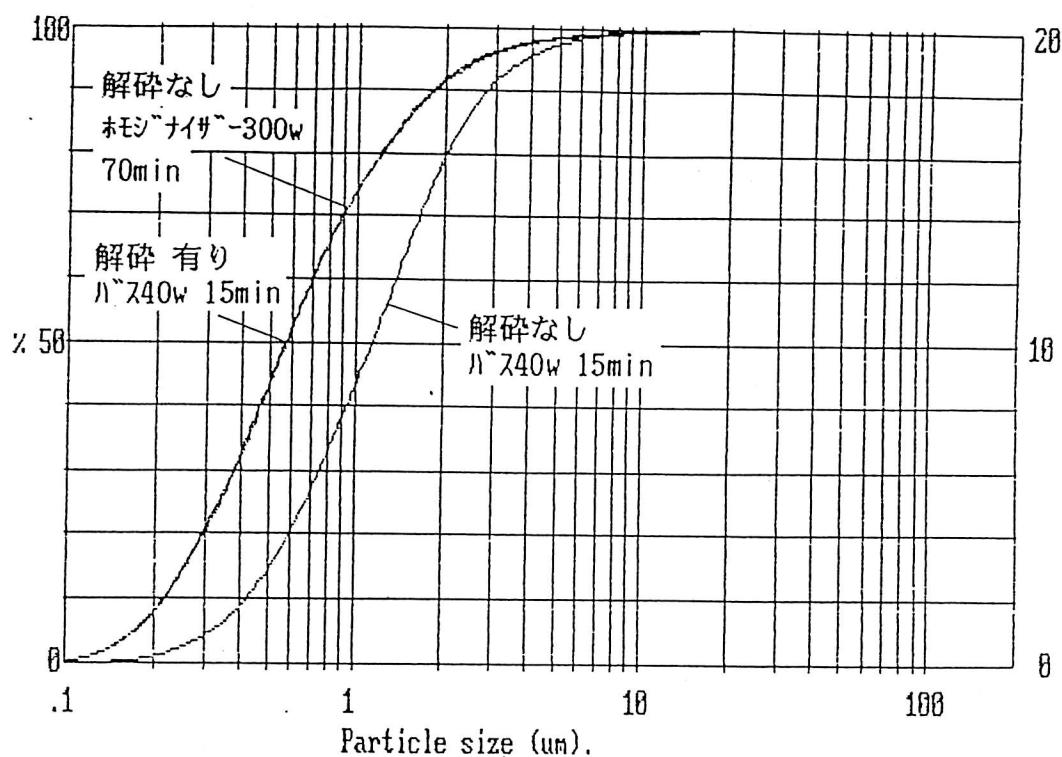


Fig. 1 試料解碎の効果

試 料:  $\text{Si}_3\text{N}_4$

分散媒: NaHMP 0.025wt% 蒸留水水溶液

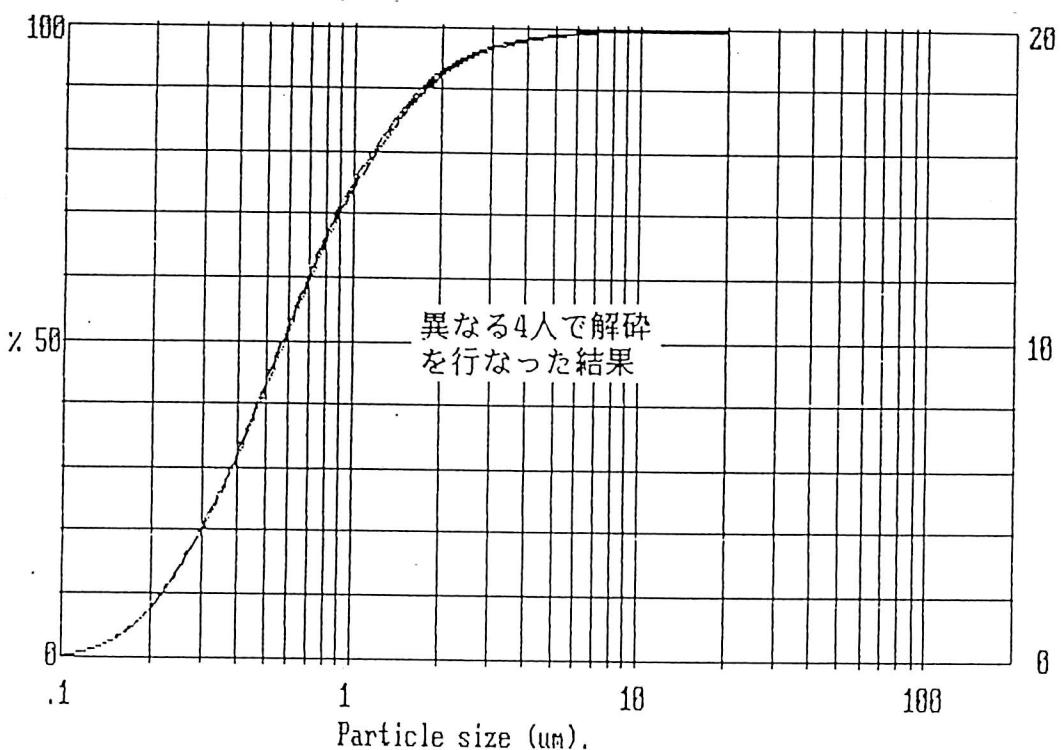


Fig. 2 実験者による違い

試 料:  $\text{Si}_3\text{N}_4$

分散媒: NaHMP 0.025wt% 蒸留水水溶液

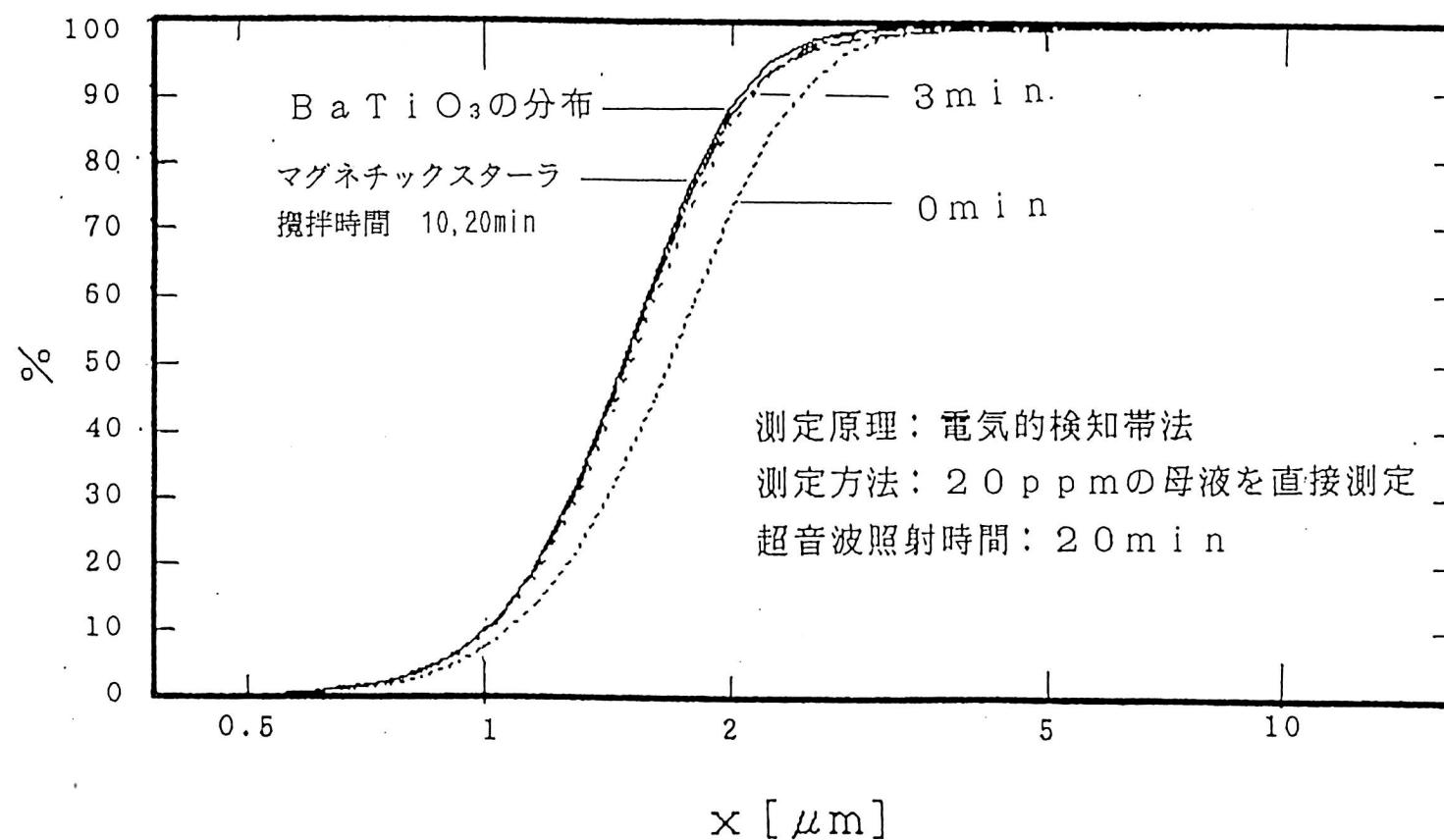
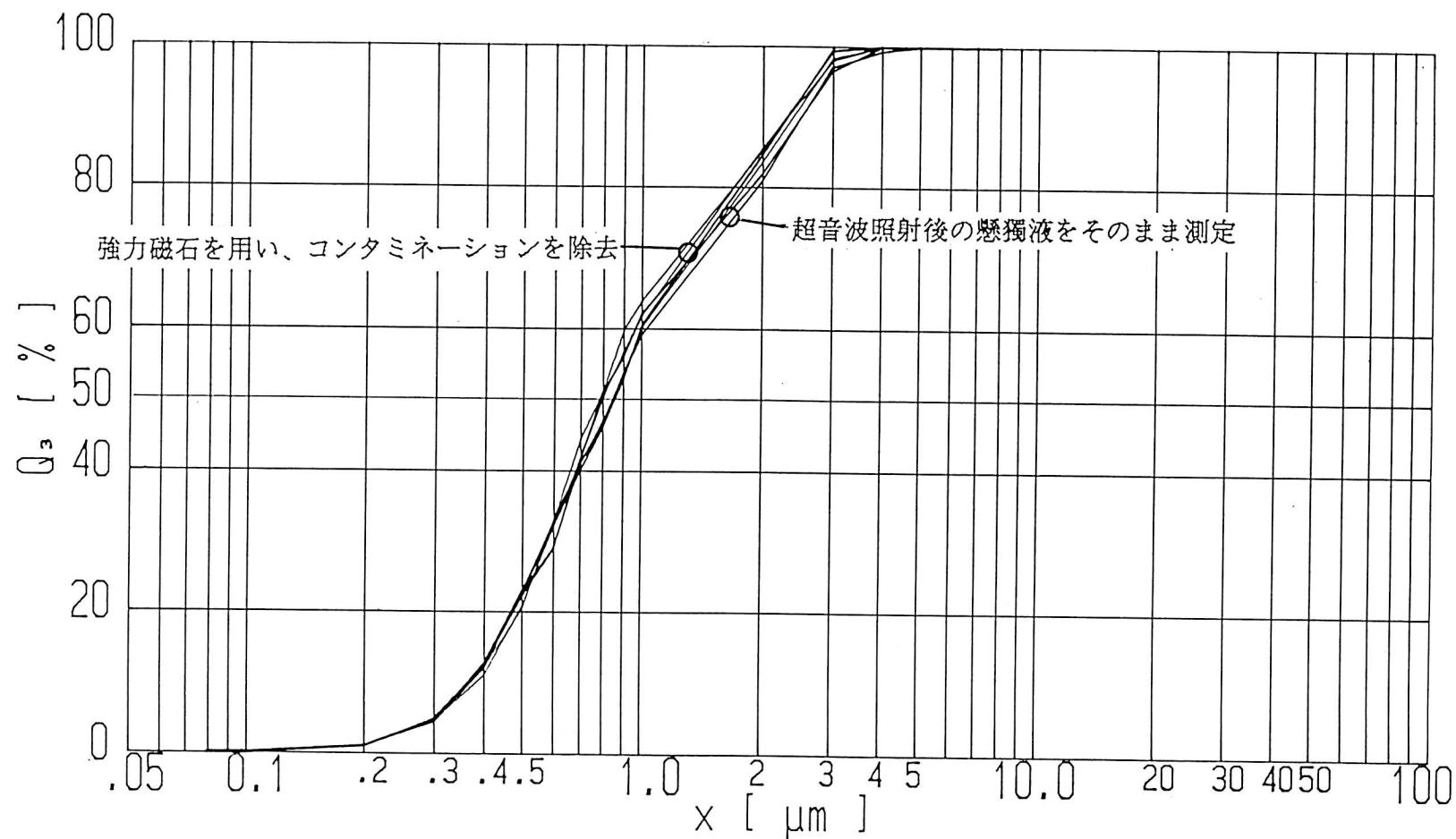


Fig. 3 マグネチックスターによるコンタミネーションの除去  
 試料: BaTiO<sub>3</sub>

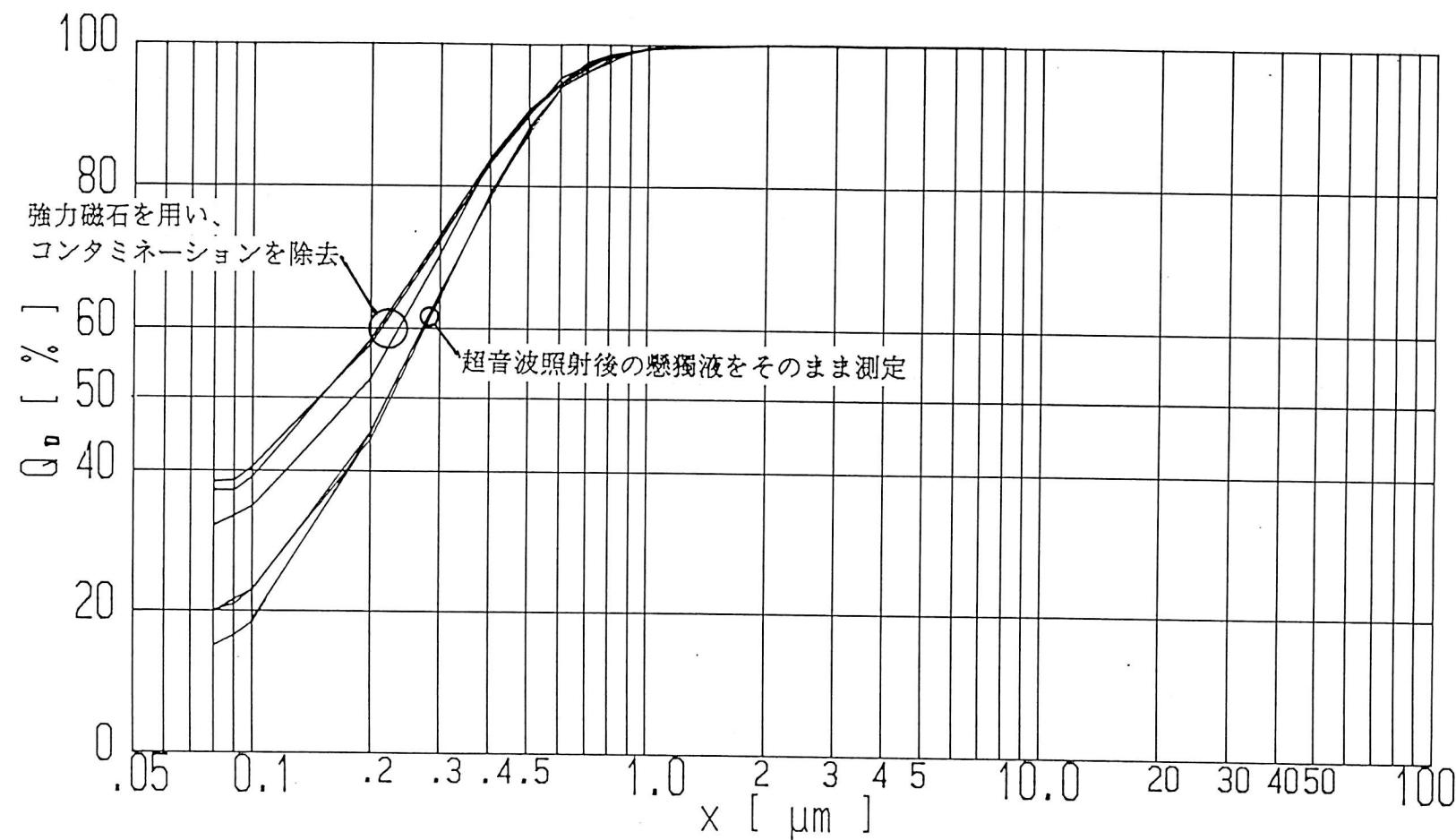


F i g . 4 コンタミネーションが粒径分布測定結果に及ぼす影響（重量基準）

試 料:  $\text{Si}_3\text{N}_4$

超音波ホモジナイザー照射時間: 20 min

測定原理: 遠心沈降光透過法



F i g . 5 コンタミネーションが粒径分布測定結果に及ぼす影響（個数基準）

試 料: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

超音波ホモジナイザー照射時間: 20 m i n

測定原理: 遠心沈降光透過法

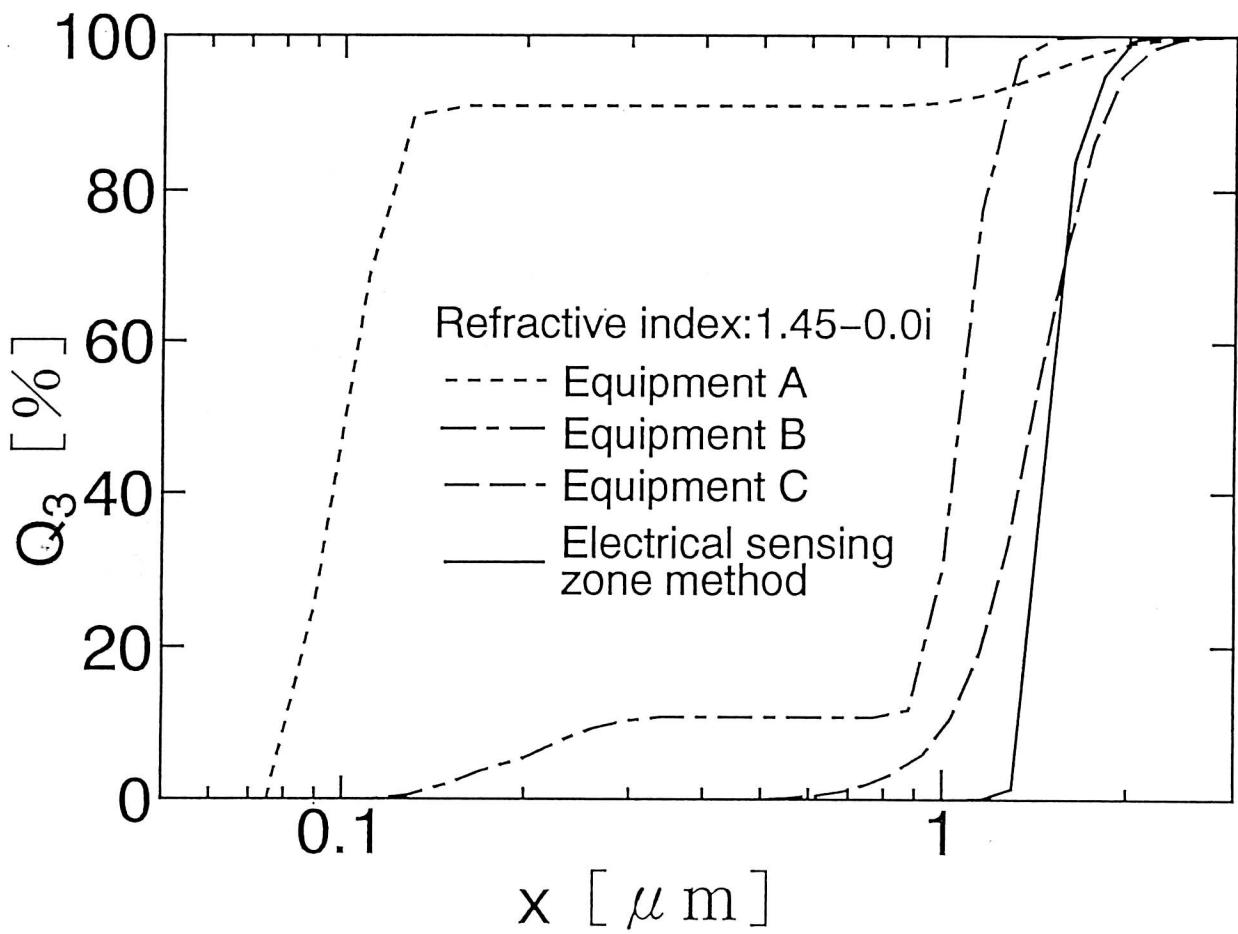
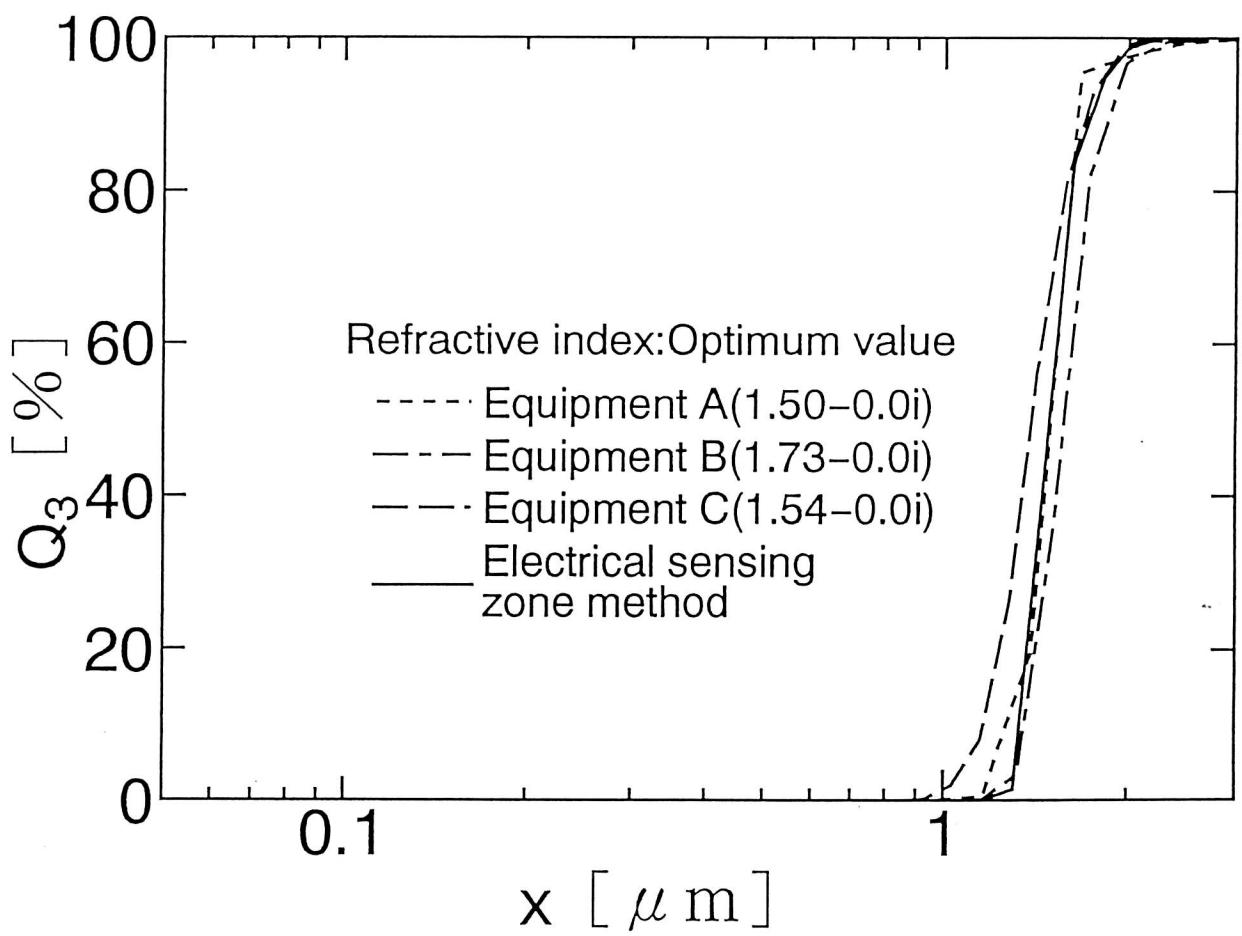


Fig. 6 実測屈折率を入力した場合の粒子径分布  
試 料：1.4  $\mu\text{m}$  の単分散シリカ粒子



F i g . 7 適正屈折率推定法にて得られた値を入力した場合の粒子径分布  
試 料：1. 4  $\mu\text{m}$  の单分散シリカ粒子

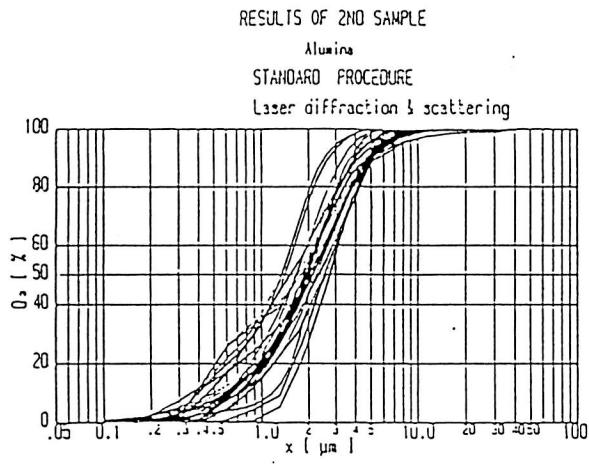
レーザー回折散乱法測定結果一覧

Fig. I - 4 - 1 (A)

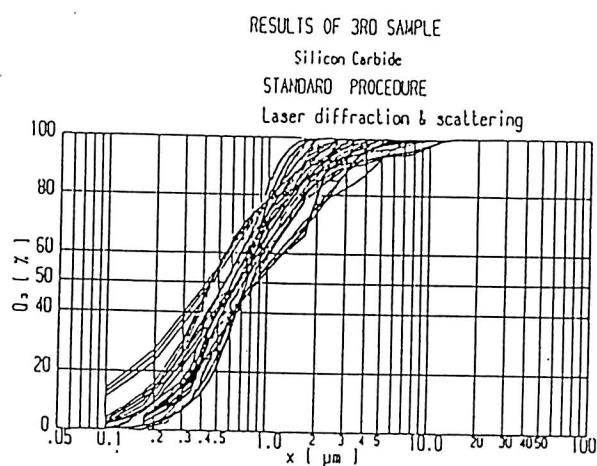


Fig. I - 4 - 1 (B)

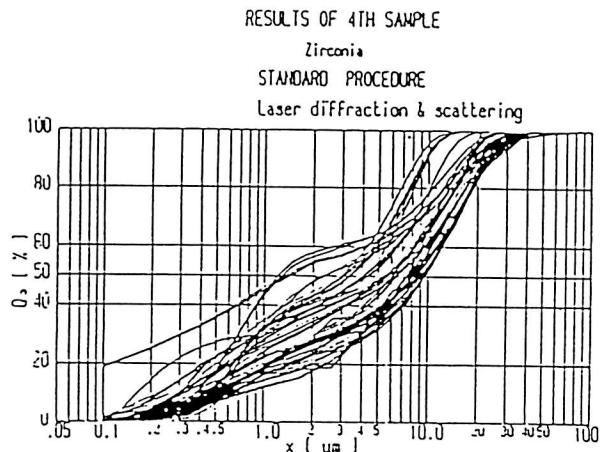


Fig. I - 4 - 1 (C)

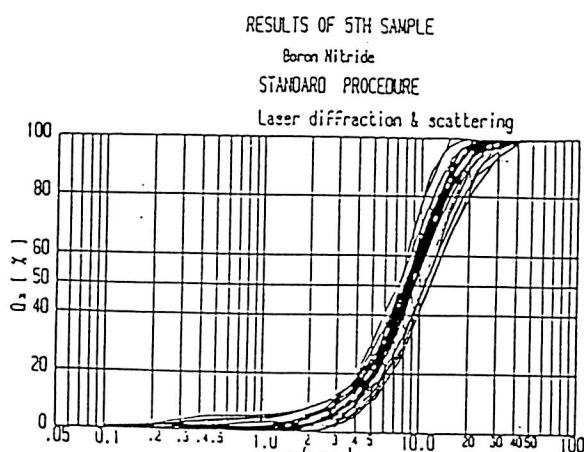


Fig. I - 4 - 1 (D)

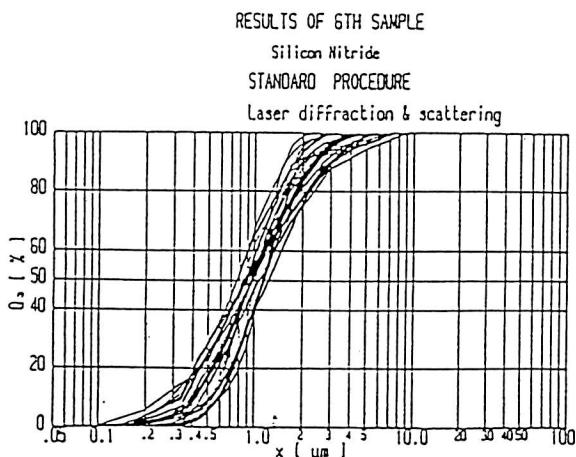


Fig. I - 4 - 1 (E)

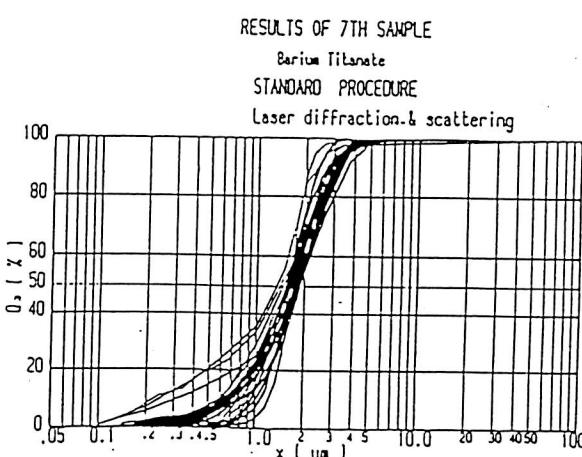


Fig. I - 4 - 1 (F)

## ノウハウの共有化

## 1 標準化の理想像

## 1) 標準物質による装置の校正

- 理想的標準物質； 1. 真球  
 2. 単分散  
 3. いくつかの屈折率（物質）  
 4. サブミクロンからミクロン領域

PSLは1, 2, 4を満足。

PSL以外で、1, 2, 4を満足するのは困難。

## 2 分散条件の定量的評価

困難。

## 2 標準化の実際

## 1) J I S

JIS Z 8820；液相沈降法による粉体の粒子径分布測定方法通則

JIS Z 8821；ピッペト法による粉体の粒子径分布測定方法

JIS Z 8822；沈降質量法による粉体の粒子径分布測定方法

JIS R XXXX；遠心沈降光透過法, 原案作成段階

JIS R XXXX；レーザ回折散乱法, 調査研究

JIS R XXXX；ファインセラミックス原料粉体試料調製, 調査研究

## 2) D I N, A F N O R, B S

表1 各国の規格制定状況

	D I N	A F N O R	B S
液相沈降法	3	6	2
顕微鏡法	1	2	1
電気的検知帶法		2	1
レーザ回折法		1	

## 3) I S O

I S O / T C 2 4 ; Sieves, sieving and other sizing methods

S C 4 ; Sizing Methods other than Sieving

日本粉体工業技術協会 T C 2 4 委員会, S C 4 分科会

ISO 9276-1:1990	Representation of results of particle size analysis— Part 1: Graphical representation
ISO Draft	Adjustment of an experimental cumulative curve to a reference model
ISO Draft	Determination of particles size distributions by laser diffraction methods

#### SC 4/WG

WG 1 図示法	WG 2 沈降・分級	WG 3 BET法
WG 4 光透過法	WG 5 電気的検知帶法	WG 6 レーザ回折法
WG 7 光子相關法	WG 8 画像処理法	WG 9 単粒子遮光法

### 3 先取り標準化 (Early Stage Standardization)

先端技術の早い開発段階からの標準化

1987; 技術動向に関する ISO/IEC会長諮問委員会 設置

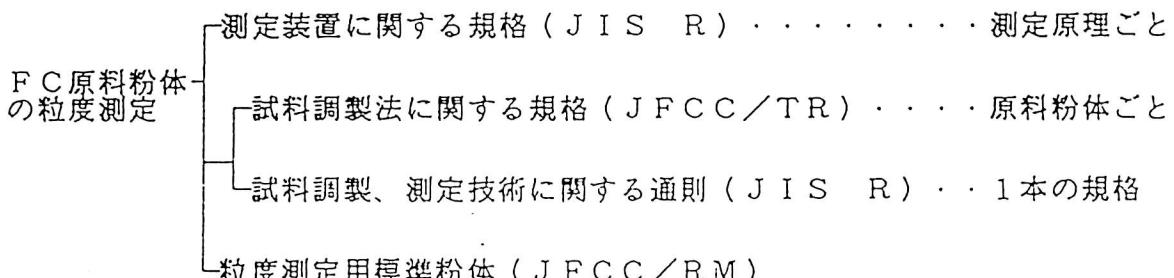
The ISO/IEC Presidents' Advisory Board on Technological Trends (ABTT)

1989; 同委員会報告書「将来への展望—先端技術の標準化に対するニーズー」

A VISION FOR THE FUTURE-Standards needs for emerging technologies-

#### 1) ファインセラミックス分野における標準化戦略

測定対象となる原料粉体の種類が多く、それに応じて試料調製の仕方も変わり、またいくつかの測定原理によって粒度測定が行なわれている現状を踏まえ、粒度測定技術に関する標準化の体系を以下のようにする。



<測定装置に関する規格>

① 規格の種類

JIS R として JIS 化する。

② 対象原理

・遠心沈降光透過法

- ・レーザ回折散乱法

- ・電気的検知帯法

X線透過法は国内で生産されていないことから、現時点では規格の対象としない。

### ③ 規格内容

- ・装置のある程度の標準化

- ・原理に固有な測定条件・手順

### ④ 装置のある程度の標準化法

- ・遠心沈降光透過法：吸光係数補正無しの測定結果で、装置を標準化。標準化は、球状単分散粒子の混合によって、良く粒子径分布の制御された試料によって行なう。

- ・レーザ回折散乱法：屈折率の影響が無視できる粒子径範囲（5～50 μm）のガラスビーズの測定結果で、装置を標準化。

サブミクロン領域では、球状単分散粒子を作れる材料がきわめて限定されているため、J F C C が行なうマルチクライアント研究「粒度分布測定装置の系統的比較と測定技術確立」の成果によって、同一機種内での標準化を図り、異機種間の違いを明確にする。

- ・電気的検知帯法：ポリスチレンラテックス（P S L）粒子の測定結果で標準化をなう。

## <試料調製、測定技術に関する通則>

### ① 規格の種類

J I S R として 1 本の J I S を作成する。

### ② 規格の内容

- ・用語（特に平均粒子径に関して）
- ・サンプリング及び縮分法
- ・分散剤、分散媒の一般的選択基準
- ・試料を分散する上での注意点（高濃度スラリーの希釈法）
- ・結果の表示

## <試料調製法に関する規格>

### ① 規格の種類

J F C C / T R とする。

対象となる粉体の種類も多く、また材料開発のテンポも速いことから J I S とせず、小回りのきく業界規格とする。

### ② 対象となる粉体原料

アルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ジルコニア、窒化アルミ、フェライト、チタン酸バリウム、シリカ

### ③ 規格の内容

- ・懸濁液濃度の指定。
- ・分散媒、分散剤、分散剤濃度の指定。
- ・分散方法の指定。

### ④ 規格の作成

J F C C が行なうマルチクライアント研究「粒度分布測定装置の系統的比較と測定技術確立」の中で得られる、標準測定条件・手順書を基にして J F C C が作成する。

## ＜粒度測定用標準粉体＞

### ① 粉体の種類

標準粉体となり得るのは球状単分散粒子であるが、サブミクロン領域で球状単分散粒子を作れる材料がきわめて限定されているため、J F C C が行なうマルチクライアント研究「粒度分布測定装置の系統的比較と測定技術確立」において使用された粉体を、疑似的な標準粉体とする。

### ② 利用方法

使用装置の状態の良否、測定技術の良否判定。

試料調製法に関する規格に従って測定を行ない、測定結果を J F C C のマルチクライアント研究の測定結果と比較することにより、使用装置の状態の良否、測定技術の良否を判定する。従って装置の校正には利用できない。

### ③ 試料の作成頒布

J F C C が作成し、頒布する。

## 4 プレ標準化研究（ラウンド・ロビンテスト）

### ○ 粉体工学会サブミクロン粒度測定G会

学問的、無料

### ○ 第2期 J F C C マルチクライアント研究

試料調製条件および測定条件・手順の標準化、有料

### ○ IEA ANNEX II Subtask 6 粉体特性評価

日、米、独、瑞、粉体の総合的評価、クローズ