

粒子径分布測定装置の測定技術評価

—粒子形状の影響—

椿 淳一郎* / 早 川 修**

1. はじめに

粒子径分布を知るには、粒子の大きさとその大きさの粒子の存在割合を知らなければならない。大きさと存在割合を測定する原理によって、粒子径分布測定装置は分類される。現在最も広く用いられているのはレーザー回折・散乱法で、その他遠心沈降光透過法、X線透過法、電気的検知帯法、遮光法などの装置が、サブミクロンからミリメータの粒子径分布測定に用いられている。サブミクロンより小さな粒子は光子相関法測定によつて測定が可能である。それぞれの測定原理および試料調製に関する解説は、成書¹⁾を参照されたい。

人間の寸法にも、体重、身長、胸囲等々さまざまあるように、粒子の大きさも測定原理に応じて異なる値となる。したがって、粒子の形状が測定結果に大きく影響する。著者ら²⁾は粒子形状・構造の異なるセラミックス粒子を、主な測定原理によつて測定し、興味深い結果を得ているので以下に紹介する。

2. 試料粉体と測定結果

試料として図1に示す、4種類のファインセラミックス原料粉体を用いた。図1(a)はアルミニナ粒子で、一次粒子が固く凝集した塊状粒子である。図1(b)はチタン酸バリウムで、形状が塊状で球に近い。(c)の窒化ほう素はりん片状の粒子で、(d)の窒化けい素ウイスカーは針状粒子である。

* Junichiro Tubaki 名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻 教授 工学博士

** (財) ファインセラミックスセンター試験研究所 研究員 工学博士

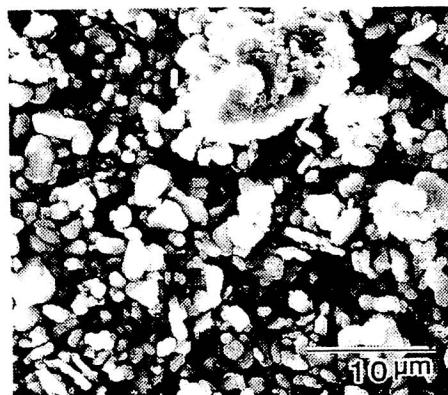


図1(a) 共同測定に用いた粉体試料、アルミニナ

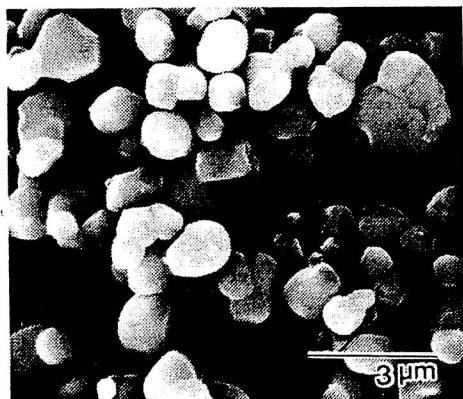


図1(b) 共同測定に用いた粉体試料、チタン酸バリウム

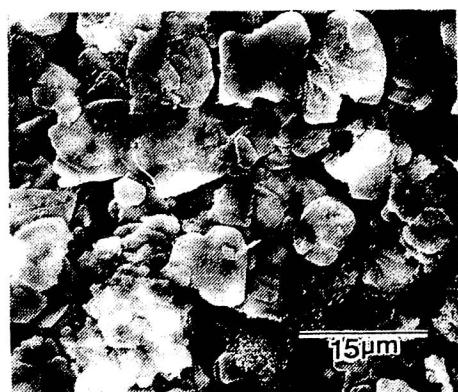


図1(c) 共同測定に用いた粉体試料、窒化ほう素

気的検知帯法で得られた結果で除し、その比を各々 NR_{10} , NR_{50} および NR_{90} と定義して、粒子形状の影響を検討した。その結果を測定原理毎に、図 2~5 に示した。定義から明らかなことより、これらの比が 1 から離れるほど、粒子形状の影響が大きく現れていることを示している。

図 2~5 に示した結果から、それぞれの測定原理に対して、以下のように考察することができる。

3.1 レーザー回折・散乱法

表 2, 3, 4 中で変動係数を他の原理と比較するとわかるように、一般にレーザー回折・散乱法の測定結果は、分布の細粉側(10% 径)ではばらつく傾向がある。図 2 に示すように、形状異方性粒子の NR_{90} が塊状粒子に比べ大きくなっているが、

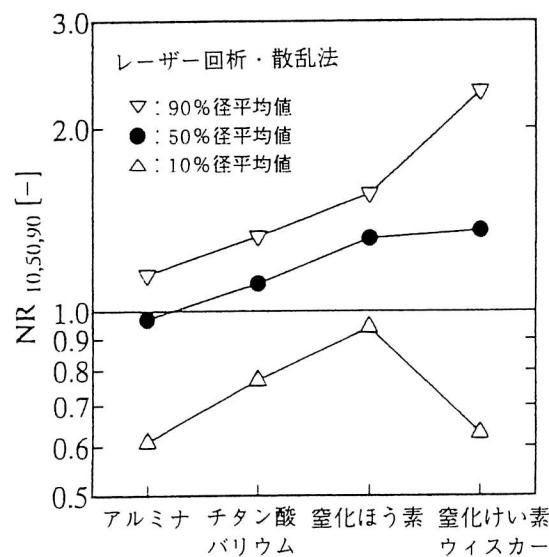


図 2 レーザー回折散乱法による測定結果に現れる粒子径状の影響

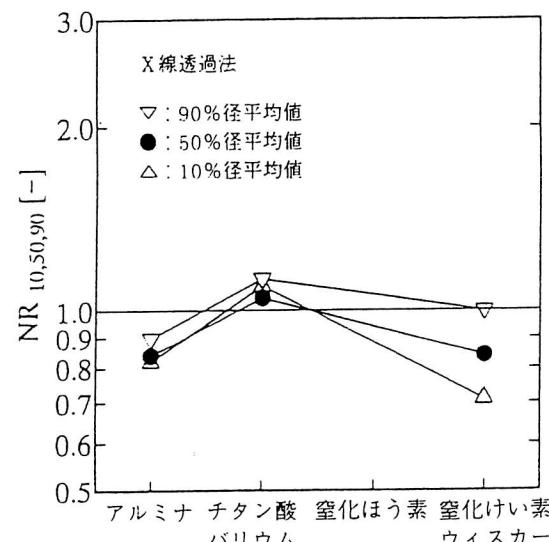


図 3 X 線透過法による測定結果に現れる粒子径状の影響

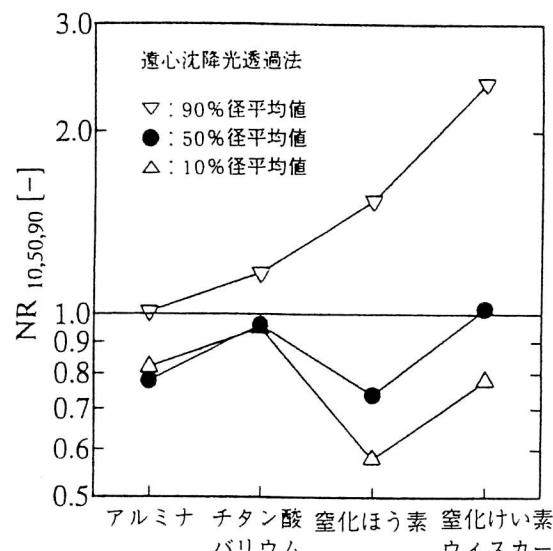


図 4 遠心沈降光透過法による測定結果に現れる粒子径状の影響

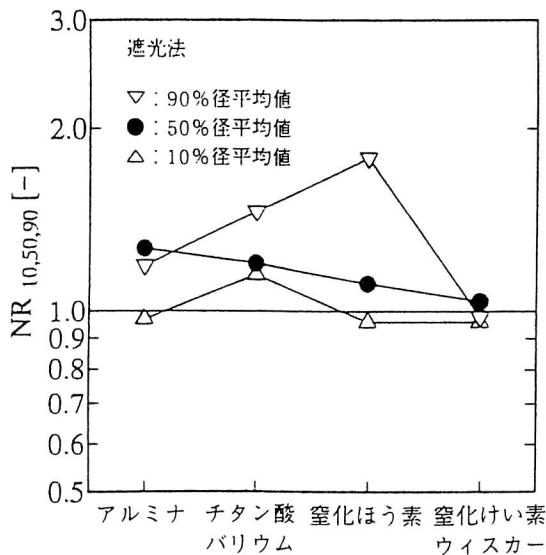


図 5 遮光法による測定結果に現れる粒子径状の影響

これも本法の特徴である。レーザー回折散乱法では、試料懸濁液は、平行なガラス面で挟まれた狭い領域(クリアランスほぼ 2 mm)を一方向に流れている。それゆえ針状粒子やりん片状粒子は、流れの方向に沿って配向する傾向にある。レーザー光は、セルガラス面に対して垂直に照射されるため、配向した粒子から散乱された光が測定されることになる。配向した針状粒子からの散乱光パターンは、ウィスカー粒子の短径と長径で異なるため、形状の影響を強く受ける。本法で測定される 10 % 径および 90 % 径の平均値には、主に針状粒子の短径および長径に関する情報が反映されており、10 % 径の平均値は短径に、また 90 % 径の平均値は長径に対応すると考えられる。それに対してもりん片状の窒化ほう素の場合は、照射レーザー光に

面を向けるように配向するため、粒子厚さは測定されにくい。窒化ほう素の NR₁₀ の値が窒化けい素ウイスカーほど小さくならなかつたのは、このためと考えられる。

またアルミナ粒子で NR₁₀ の値が小さくなつたのは、構成一次粒子からの散乱光によるものと思われる。

3. 2 X 線透過法

比較の対象とした機種が少ないことも原因の一つに考えられるが、表 2, 3, 4 からわかるようにいずれの試料においても分布の中央・両端ではばらつきが小さい。分布の両端でもばらつきが小さいのは試料懸濁液の濃度が高く、分布の両端においても十分な量が測定されるためと考えられる。

窒化ほう素は X 線に対して透明であるため、測定結果を得ることはできないが、図 2～5 の比較からわかつるとおり他の測定原理に比べて、いずれの試料においても形状の影響は小さい。X 線透過法においては、粒子径は沈降速度から、粒子の存在割合は X 線の透過量から求めている。X 線透過法の場合、光の透過と異なり粒子断面積だけでなく厚みに対しても減衰するので、X 線の透過量は姿勢の影響を受けず粒子体積のみによって決まる。そのため粒子形状は、粒子の存在割合の測定に対して影響を及ぼさない。したがつて、図 3 に見られる粒子形状の影響は、粒子形状が沈降速度に影響を及ぼした結果と考えられる。

3. 3 遠心沈降光透過法

本原理の欠点は、ばらつきが大きい。特に中央値から粗粉側ではばらつきが大きいことである。表 3, 4 から明らかなとおり、形状異方性が大きくなるとその傾向は顕著となる。X 線透過法と同じ液相沈降法でありながら、ばらつきが大きい原因には 3 つのことが考えられる。一つは、試料懸濁液の粒子濃度が低くかつ装置が小型化されているため、特に分布の端において、十分な量の粒子を測定できないことであり、二つ目は光は断面積で遮られるため、透過光量が粒子の姿勢によって変化することである。第 1 の原因是、形状によらず全ての粒子にいえることであるが、第 2 の原因是図 4 から明らかなとおり、形状異方性の強い粒子において特に顕著となる。測定においては、懸濁液を満たしたキュベット(セル)を搅拌のためゆっくり振り混ぜた後に装置にセットするが、沈降の初期段階では、搅拌によって生じた液の乱れが渦としてキュベット中にまだ残っているものと考えられる。特にりん片状や針状といった粒子は、これらの渦の中で配向し、初期の透過光強度を不安定にすることが観察されている。沈降初期の透過光量のばらつきが、そのまま粗粉側のばらつきとなって現れる。

第 3 の原因是測定モードで、遠心沈降モードとマルチモード(自然沈降と遠心沈降の併用モード)の違いである。図 6 に、遠心沈降光透過法で窒化けい素ウイスカーを測定した結果を示すが、グループ A および B の二つに大別されることが分かる。

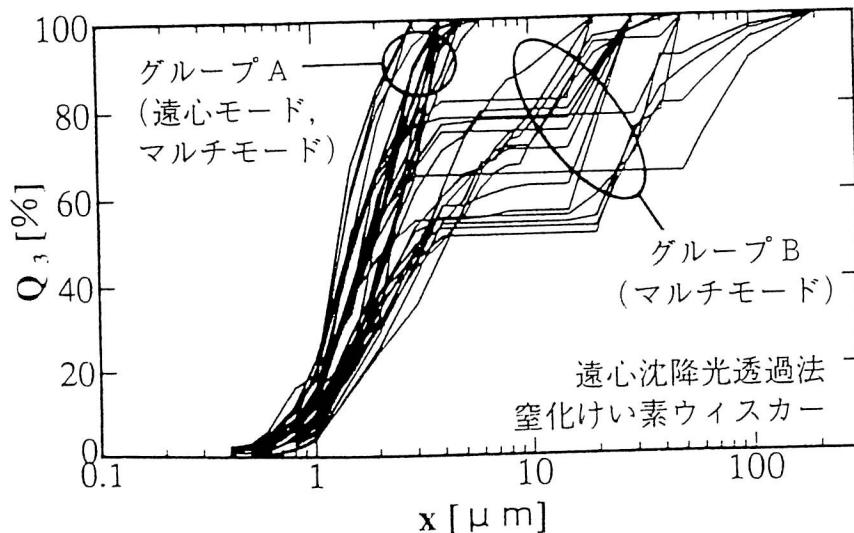


図 6 遠心沈降光透過法の測定結果に及ぼす測定モードの影響

図6の結果では、遠心沈降モードで測定された全データはグループAに属した。またマルチモードで測定されたデータは、ほとんどがグループBに属した。マルチモードの測定においては、自然沈降の初期段階に、前述第2の原因によってデータはばらつくが、遠心沈降モードにおいては、遠心力の作用により、粗大粒子が測定前に既に沈降してしまい、グループAのような結果になったものと思われる。

また図6に示すグループBの二峰性は、装置の構成もしくはデータ解析ソフトが関係しているものと推測されるが、測定結果からその原因を突き止めることは困難である。

3.4 遮光法

本法の原理は、測定セル中で攪拌された懸濁液にレーザービームを回転走査し、レーザー光が粒子によって遮られる時間から粒子径を算出するものである。その測定原理から、サブミクロン領域の測定には無理があり、粒子径分布は広めに測定される。そのためアルミナ、チタン酸バリウムでは、全般に電気的検知帯法の結果より大きくなっている。しかし粒子は、セル中では攪拌によりランダムな姿勢をとっているため、ウイスカーパーツ

においても、形状の影響は現れていない。回転走査ビームで針状粒子の長さを測ることは難しいが、りん片状粒子の面を測定することは可能である。したがって窒化ほう素ではNR₉₀の値が大きくなつたものと思われる。

おわりに

以上、粒子形状が粒子径分布測定結果に及ぼす影響について、実測データをもとに測定原理毎に概観してきたが、それ以外のファインセラミックス原料粉体粒子の共同測定結果の詳細については、文献^{3~5)}を参照されたい。また試料調製に関してはJIS R 1622⁶⁾を参考にされたい。JIS R 1622は対象をファインセラミックスに限定しているが、他の材料に対しても十分参考になると思われる。

引用文献

- 1) 粉体工学会編：粒子径計測技術，日刊工業新聞社（1994）
- 2) 早川 修：名古屋大学学位論文，第7章，1997
- 3) 早川 修，中平兼司，椿淳一郎：*J. Ceramic Soc. Japan*, 103, 392 (1995)
- 4) 早川 修，中平兼司，椿淳一郎：*J. Ceramic Soc. Japan*, 103, 500 (1995)
- 5) 早川 修，中平兼司，椿淳一郎：*J. Ceramic Soc. Japan*, 103, 586 (1995)
- 6) JIS R 1622 ファインセラミックス原料粒子径分布測定のための試料調製通則

— ● ● 好評発売中 ● ● —

ニューセラミックスの発展(I)(II)

柳田 博明 他著 A5判 (I) 252ページ 4,120円, (II) 286ページ 4,429円

目

次

(I)

1. 総論
2. ファインセラミックスの開発とその展開
3. ファインセラミックスの原料
4. セラミックスの成形と原料
5. アモルファスセラミックス
6. 低次構造セラミックスの重要性
7. セラミックスの強靭化
8. 高性能シリコンカーバイドセラミックス
9. 医療用セラミックス
10. セラミックスにおける反応の制御
11. ガラス半導体
12. セラミックス半導体における微量添加成分と格子欠陥
13. サーミスター(NTC, PTC)
14. 圧電セラミックス
15. 電波吸収体
16. フェライト
17. フェライトにおける微量成分の役割
18. イオン導電体とその応用

(II)

19. 磁性および磁性材料
20. 誘導体材料における最近の進歩
21. 透明焼結セラミックス
22. ガラスの表面処理
23. 無機フォトクロミック材料とその応用
24. 光伝送ガラスファイバー
25. 新しい耐火レンガ
26. ニューセラミックスとしての硝子繊維
27. ガラスおよび無機繊維とセメント、石こうなど複合材
28. 炭素繊維および炭素材料
29. 微小中空体
30. 無機軽量構造材(軽量気泡コンクリート)
31. 膨張セメント
32. 超硬物質
33. 高強度セラミックス
34. 極限形状を指向するセラミックス成形法

発行／化学工業社