

粒度分布測定装置の系統的比較 と測定技術確立

Multiclient Study Project

Comparison of the Particle Size Analysers
and Establishment of its Techniques

早川 修 Osamu Hayakawa
椿 淳一郎 Jun-ichiro Tsubaki

サブミクロン粒子の粒度分布の測定には、いくつかの原理に基づく装置が使用されている。一般に同一試料を測定した場合、測定原理が異なれば得られた結果は異なると言われているが、実際には原理による違いのみならず装置の違い(機差)、測定条件および手順によっても測定結果が大きく違ってくることが多い。しかしこれらの原因は系統的、定量的に比較されておらず、これが粒度分布測定の大きな問題となっていた。

(財)ファインセラミックスセンターでは昨年より「粒度分布測定装置の系統的比較と測定技術確立」のマルチクライアント研究を実施し、粒度測定技術の向上に努めてきた。

ここでは、マルチクライアント研究で明確になった粒度分布測定技術の現状およびその問題点、今後それらを標準化する上でマルチクライアント研究の果たす役割について概説した。

Particle size distribution of submicron powders are measured by using many kind of equipments which are based on some different principles and methods. Generally, if the same sample are measured by using different measuring principles, the results are different but should be same if the principle is same.

Nevertheless the reason why the results indicate discrepancy has not discussed systematically and quantitatively. So this is one of the most important problems of particle size analysis right now.

Japan Fine Ceramics Center (JFCC) proceed 「 Multiclient study project : COMPARISON OF THE PARTICLE SIZE ANALYSERS AND ESTABLISHMENT OF ITS TECHNIQUES 」 collaborating with the advisory staff from 1989. In this project, some fruits on particle size measuring technique have been already obtained.

In this paper, the present level of particle size analysis technique and its problem, and also the role of this project in standardizing of particle size analysis technique are introduced.

Key Words : Particle Size Analysis, Standardization, Sample Preparation
Submicron Powder, Multiclient Study Project

1. 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が年々高まりつつある。ファインセラミックス業界も例外ではなく、サブミクロン原料粉体の解碎の程度の評価、最大粒子径の判定などに粒度測定が行なわれ、さらにこれら評価項目のオンライン計測化技術の開発を望む声も多い。ファインセラミックスの場合、出発原料から製品である焼結体まで粉体で処理されるため、これら原料粉体の特性が最終製品まで影響するケースが多く、原料粉体評価技術の確立が強く要望されている。ファインセラミックスセンター（J F C C）では、一昨年より「粒度分布測定装置の系統的比較と測定技術確立」のマルチクライアント研究を実施し、粒度測定技術に関して数多くの成果を得ている。ここでは測定結果そのものを議論するのではなく、マルチクライアント研究を行なうことで初めて明確となった粒度分布測定技術の現状とその問題点について報告した。また粒度測定技術の標準化という観点から見た、マルチクライアント研究の位置づけについて述べた。

2. 粒度測定技術の現状

サブミクロン粒子の粒度分布を測定するためには、現在いくつかの原理に基づく装置が開発され、数多くの機種が目的に応じて使用されている。セラミックスの製造分野では、X線透過法、遠心沈降光透過法などの液相沈降法が広く普及していたが、現在ではこれらの短所をカバーするような装置が多く使用されるようになった。レーザー回折散乱法がその一つに挙げられるが、この装置はここ数年で粒度分布測定装置の市場をがらっと塗り変えてしまうほどの勢いで普及し、今では測定装置の主流となりつつある。その特長として、1回で測定できる粒度範囲が広い、操作が簡単、迅速に測定でき再現性も良いなどが挙げられ、粒度の情報が手軽にかつタイムリーに要求される工程内管理の分野で主に使用されている。またその他原理を異にするものに、粒子一個一

Table 1 Equipments of Particle Size Analysis ※

Method	Equipments	Maker・Dealer
Laser diffraction & scattering	LS 130 HELOS & RODOS Master Sizer PRO-700uS LA-500 MK II SPA HR 850 SALD 1100	・ JAPAN SCIENTIFIC INSTRUMENT ・ JEOL ・ BEL JAPAN ・ SEISHIN ENTERPRISE ・ HORIBA ・ NIKKISO ・ NEW METALS & CHEMICALS ・ SHIMADZU
Photosedimentation	CAPA-700 SKA-5000 SA-CP 4L BI-DCP 1000	・ HORIBA ・ SEISHIN ENTERPRISE ・ SHIMADZU ・ NIKKISO ・ MEIWASHOJI
Xray sedimentation	SediGraph5100	・ KENEMATSU ELECTRONICS
Electrical sensing zone	Multisizer MP-1000 180XY	・ JAPAN SCIENTIFIC INSTRUMENT ・ ITOMAN ENGINEERING ・ MEIWA SHOJI
Light obscuration	CIS-1	・ CENTRAL SCIENTIFIC COMMERCE

※表 1 粒度分布測定装置

個の大きさを測定する個数計数法があり、粒子の体積を1次情報として直接測定できる電気的検知帯法や、円状の回転ビームが粒子を横切る時の遮断時間の変化から粒度を求める遮光法などが挙げられる。これらは主に最大粒子径の評価に用いられているようである。

一般に同一試料を測定した場合、測定原理が異なれば得られた結果は異なると言われているが、同じ原理で測定しても装置の違い（機差）によって、測定結果が大きく違ってくることが多い。また装置上の問題ではなく、測定条件（試料の前処理）、手順などによっても測定結果が異なることが知られているが、各測定者は個別に独自の方法で測定を行ない、まちまちな評価方法で結果を議論しているのが現状

である。これでは得られた粒度分布測定結果のばらつきが、原理、機種の違いに起因するものなのか、測定技術の不良によるものなのかの判断がつかず、粒度分布を用いての定量的議論はできそうもない。

これらの問題は、測定技術の標準化を行なうことによって解決されるが、いきなりの標準化は難しく、その前ステップとして基礎データとなる測定技術の現状を実測データを基に、ある程度把握する必要がある。まず特定の粉体試料を定められた条件、手順に従い種々の装置で測定した場合の成果をそれぞれ比較することにより、同一機種間での標準化および異機種間、異原理間での違いを相対的に把握する必要がある。そこでJ F C C ではその公共性を活かし、設立の主旨である標準化事業の一環として、メーカー11社、ユーザー30社のご協力のもとに89年7月から2ヶ年計画で「粒度分布測定装置の系統的比較と測定技術確立」のマルチクライアント研究を実施し、粒度測定技術の現状把握に努めてきた。対象となつた粒度分布測定装置については、表1に示すような現在国内で市販されている5原理、17機種の装置が比較の対象とされた。測定試料については、ファインセラミックスの一般的な原料である6種類の粉体（アルミナ、炭化ケイ素、ジルコニア、窒化ホウ素、窒化ケイ素、チタン酸バリウム）を共通試料として選んだ。そして各々の試料につき適正な分散剤、分散媒とその濃度、超音波照射による分散時間、調製後懸濁液の取扱いが検討された。その一例として図1に、各種分散剤とその濃度が ζ 電位に及ぼす影響について示した。ここでの ζ 電位は、電気泳動法により求めたものである。調製懸濁液の安定性は、 ζ 電位を用いて評価することが可能で、その絶対値が60mVより大きい場合に非常に良いと言われている。この試料の場合、今回使用したどの分散剤を選択しても、 ζ 電位の絶対値は60mVより大きく、懸濁液は比較的安定と考えられる。しかし材料によっては、このような高い分散性を必ずしも示すものばかりではなく、分散剤、分散媒の組み合わせや、その濃度を種々変化させ ζ 電位の絶対値が最も大きくなるような条件を材料ごとに見つけ出すことが必要と考えられる。

図2には、超音波照射時間とその出力が粒度分布に及ぼす影響を示した。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

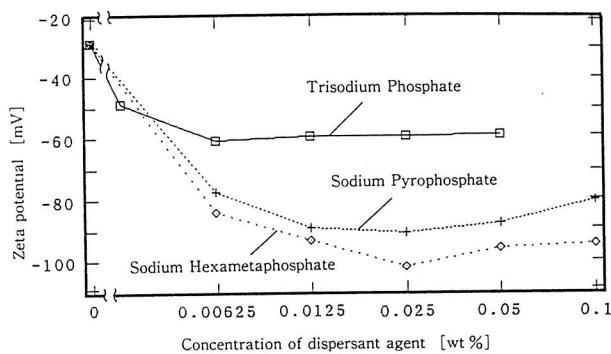


Fig.1 Variation of zeta potential as a function of dispersant agent.

図1 分散剤種類の違いによる ζ 電位の変化

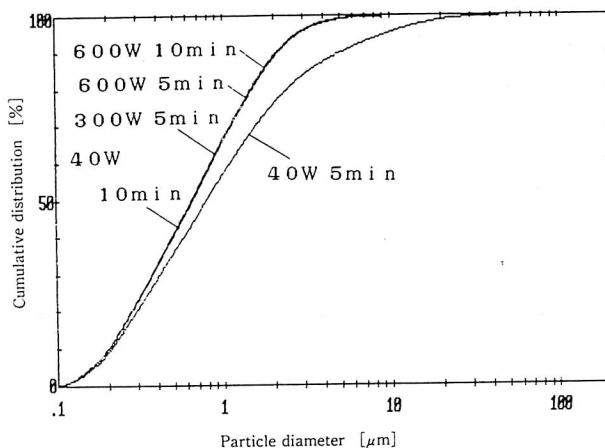


Fig.2 Effect of ultrasonication power and time.

図2 超音波照射時間および出力が粒度分布に及ぼす影響

間、照射の仕方によって分散状態が大きく変化する。本試料の場合、超音波の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が得られている。しかしこの分布の一致は、あくまでも超音波の照射が正しく行なわれている時にのみ得られた結果である。測定者はあらかじめ測定に先立ち、超音波バス内の水位を変化させ共振点を捜し、照射状態が常に一定となるように調節する必要がある。またいくら照射状態が良好でも、照射される懸濁液の量によっても、分布が微妙に変化する場合があるので注意を要する。このように、分散剤、分散媒の選択、超音波の照射がうまく行なわれ懸濁液が調製されたとしても、必ずしも正しい分布が得られるとは限らない。図3にX線透過法で測定した例を示す。測定条件は ζ 電位の絶対値の最も大きくなる分散剤と分散媒を組合せ、超音波の照射状態も良好な状態で懸濁液を調製したのだが、測定懸濁液を放置しておくと時間の経過と

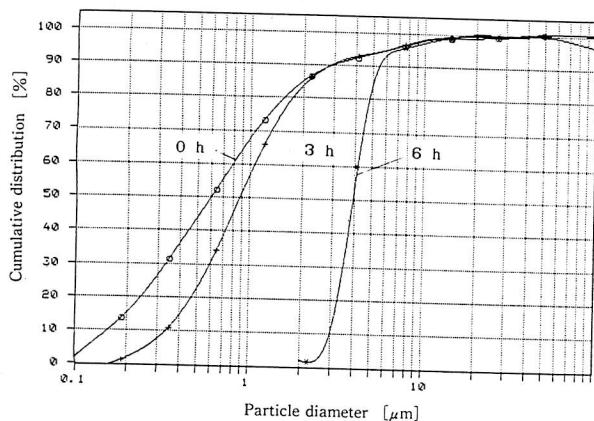


Fig3 Changing of size distribution by keeping time of suspension.

Measuring method : X ray sedimentation
Dispersant agent Phosphate : 250 PPM Trisodium concentration.

図3 調製懸濁液の経時変化 (250PPM りん酸三ナトリウム水溶液)

ともに、凝集が進行してしまった。しかしレーザー回折散乱法などの比較的懸濁液濃度の薄い状態で測定を行なうものは、同じ時間懸濁液を放置してもこのような凝集は認められなかった。X線透過法の適正懸濁液濃度は数wt%と濃厚であり、レーザー回折散乱法などの粒子濃度に比べ数百倍も濃い。このことからX線透過法の場合、粒子表面の電解質吸着イオン密度が低下し、粒子間の静電的反発力が減少し凝集が進行したものと考えられる。このような凝集は、粒子表面のイオン密度を増大させ、静電的反発力を大きくしてやることで防ぐことができる。本実験の場合、図4に示すように分散剤濃度を0.09wt%と上げてやると、6時間近く懸濁液を放置しても凝集は認められなかった。このように調製懸濁液の安定性を考慮した場合、測定懸濁液濃度に応じて段階的に分散剤濃度を変化させることも、測定する試料によっては試料調製上必要となることがある。

適正測定懸濁液濃度や、その装置に特有なパラメータなどの測定条件および手順などは、各測定原理ごとに標準測定条件および手順として指定した。クライアントは、これらの標準測定条件および手順に従い測定を行なった。J F C C ではこれら測定結果を原理ごとに集計整理し、測定結果一覧の形にしてクライアントにフィードバックした。

今回の共同測定の測定データの詳細は、ここでは公表しないが、結果から分かったことを数点挙げると①粒度の幅が比較的狭く(約数十倍)、サブミクロ

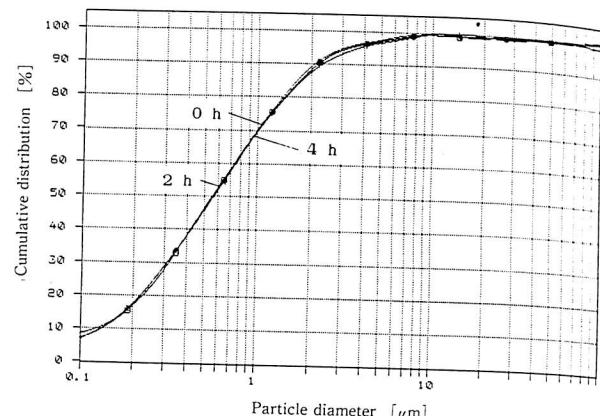


Fig4 Changing of size distribution by keeping time of suspension.

Measuring method : X ray sedimentation
Dispersant agent : 900PPM Trisodium concentration.
Suspension concentration : 3wt %
Keeping time : 0, 2, 4hr

図4 調製懸濁液の経時変化 (900PPM りん酸三ナトリウム水溶液)

ン領域の粒子をあまり含んでいないような試料では、機種間、原理間の差は少なく、この粒度範囲内では装置の標準化は可能と考えられる。しかしサブミクロン粒子を多く含むような試料では、原理間、機種間のばらつきは50%径で数倍の差になることがあり、引続き検討を要する。②測定条件・手順の各原理ごとの指定および試料調製法の統一や、装置のメンテナンスに注意を払うことでの測定結果のばらつきをかなり抑えることができた。また回を重ねるごとの測定技術の習得もばらつきを抑える一要因と考えて良いであろう。③出力された分布の形を見ただけで、装置を同定できるほど測定データは特徴的であり、各メーカーの装置に対するコンセプトの違いがはっきりと表れている。この点も今後標準化を推進する上で重要な問題となる。④レーザー回折散乱法でサブミクロン粒子を多く含んでいるような試料を測定する場合、屈折率の設定により50%径が数倍違うことがあり(図5参照)、その取扱いは今後学問的にも検討される必要がある。以上が、粒度測定技術の現状である。

本マルチクライアント研究は、91年5月をもって終了したが、改めて91年10月から第2期粒度測定マルチクライアント研究がスタートする。第2期では第1期の粒度測定技術の向上という目的はもちろんのこと、さらに粒度測定用標準粉体の開発を行なう

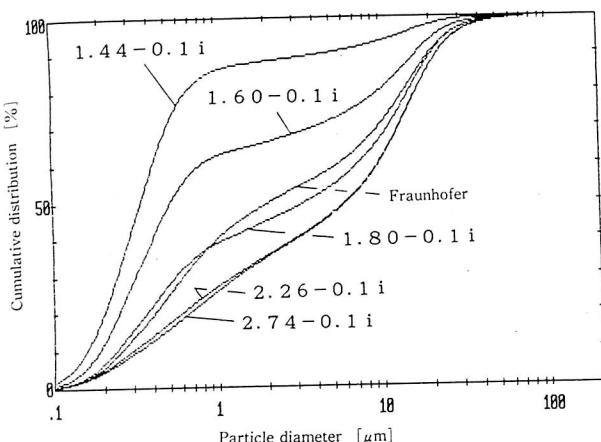


Fig. 5 Effect of refractive index

図5 屈折率の影響

ための基礎データの収集もプロジェクトの新たな目的に加え、粒度測定技術の標準化の推進を図っていく予定であり、多くの方の第2期プロジェクトへの参加を希望している。

3. 粒度測定技術標準化の戦略の中でのマルチクライアント研究の位置づけ

ファインセラミックスを汎用材料として普及させるためには、その品質について原料粉体から製品まで総合的に評価可能な評価試験方法の確立が急がれる。そのため日本ファインセラミックス協会(JFCA)は、内部に標準化委員会を設置し、試験方法の標準化・規格化を進めている。粒度測定技術の標準化もそのうちの一環として進められており、装置の標準化、試料調製法の規格化、粒度測定用標準粉体の開発という3つの大きな柱からなっている。粒度測定用標準粉体に望まれる性質としては、サブミクロン領域に達した球形単分散粒子が理想と考えられるが、このような粒子を作れる材料は極めて限定されており、コスト面、技術面から考えても量産開発は困難

と考えられる。このような状況においては、一定の測定条件、手順に従い種々の装置で測定した成果を比較することで、粒度分布装置の特徴を明確にするような、実用標準粉体が非常に重要であり、また意味がある。マルチクライアント研究で使用した共通試料は、このような実用標準粉体となりうる性格を強く持っており、今後標準化を行なう上で本研究の成果が役立てられようとしている。

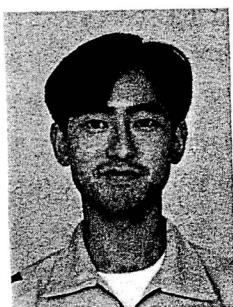
試料調製法の規格化に関しては、測定装置ごと試料ごとに検討する項目が多いので、試料調製に関する一般的な事項のみをJIS規格とし、具体的な調製方法は小回りのきく業界規格とし、本研究の標準測定条件および手順を基に、材料ごと測定原理ごとに規格化が進められようとしている。

4. まとめ

以上粒度測定マルチクライアント研究を行なって明らかとなったファインセラミックス分野における粒度分布測定技術の現状と今後の展開について説明した。このようなファインセラミックス原料粉体評価技術の確立を念頭においた研究は、国際的にも活発であり、国際エネルギー機構(IEA)の下部機構である自動車エンジン用高温材料執行委員会の中でも進められており、粒度分布、比表面積などの物理特性、化学特性、表面特性の28項目に及ぶ評価項目について検討が加えられている。

今のところ日本の粒度測定に関するJIS規格はふるい法、ピペット法、液相沈降法による測定方法通則しか見あたらず、その他の測定方法の規格化の早期実現が望まれる。

定められた条件で行なえば、だれがどの装置で測定しても同じ結果が得られるように、今後標準化の積極的な推進が必要であり、粒度測定マルチクライアント研究に寄せられる期待も大きい。



早川 修

プロセス技術部
研究員