

粒子径分布を正しく測るには

椿 淳一郎*

1. はじめに

本稿の題目は「粒子径分布を正しく測るには」である。この題目は「粒子径分布を正しく測ることは、少なくとも簡単ではない」ことが前提となっている。人間もある意味では粒子である。実際満員電車から降りる出口付近の人の挙動は、容器底部排出口からの粒子挙動と同じである。しかし「身長を正しく測るには」といった解説記事には、おめにかかったことがない。粒子と見なしてよい人間の寸法を測ることは簡単で、様々な工業分野で用いられている粒子の寸法分布を測ることはなぜ難しいのか、ゴム工業界でよく用いられるカーボンブラック、炭酸カルシウム、シリカを想定して、紙数の許す限りで解説したい。

2. 粒子径分布測定はなぜ難しいか

2.1 粒子とは？

肉眼で容易に識別できる砂粒を見て、粒子とは？と考える人はまずいない。しかし粒子がだんだん小さくなって、ミクロンからサブミクロンメートル以下の微粒子・超微粒子になってくると、粒子とは？と考えたくなってくる。図1に示すように粒子の自重は粒子径の3乗に比例し、接触点に働く付直力(van der Waals力)は粒子径に比例するので、粒子が小さくなると粒子径の2乗に逆比例して、自重に比べて接触点に働く付直力が強くなる。したがって微粒子や超微粒子は図2に示すように、粒子(一次粒子)どうしが手をつないで(凝集して)行動する。粒子径によって凝集の仕方が異なり、小さい粒子は枝状に手をつなぐが、大きな粒子は団子状になる。こうなると、粒子とは？と考えたくなる。反応や溶解などの界面現象

を考えるなら、粒子とは一次粒子のことであるが、例えば液中での沈降挙動を考えると、粒子とは一次粒子が手をつないだ凝集体となる。このように何をもって粒子とするかは、界面現象と結びつけるのかあるいは力学的挙動と結びつけるのか、測定する目的によって違ってくる。

更にやっかいなのは、強い力が働くと粒子どうしは手を離してしまうことである。例えばカーボ

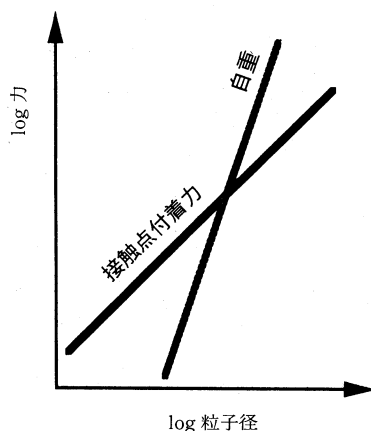
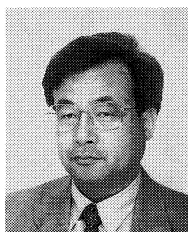


図1 粒子接触点に作用する粒子径依存性



*名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻(〒464-01 名古屋市千種区不老町)教授。工博。昭和51年、名古屋大学大学院工学研究科博士課程化学工学専攻満期退学。同年、名古屋大学工学部助手。61年、同大学助教授。62年、(財)ファインセラミックスセンター試験研究所部長。平成7年、名古屋大学工学研

究科教授、現在に至る。専門は、セラミックス工学、微粒子工学。〈趣味〉ナツメロ、演歌

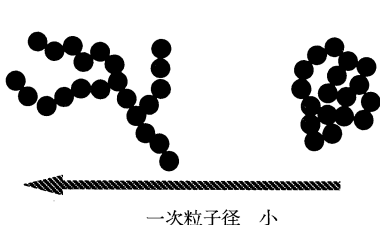


図2 凝集形態の粒子径依存性

ンブラックをゴムに練り込む場合、カーボンブラック凝集体の大きさは、図3に示すように加えられるせん断力に応じて小さくなって(分散して)いく。したがって凝集粒子が粒子となる場合、粒子径は状況に応じて大きく変わる。

以上のように微粒子や超微粒子の粒子径を測るときは、まず何を粒子とするかを考えなければならないし、次に目的に応じた外力条件(分散条件)で測定しなければならない。実際の操作や現象において、粒子に加わる力を知ることは実質上不可能であるから、目的に応じた分散条件を達成することは不可能である。これが微粒子・超微粒子の粒子径を測定する際の第一の難しさである。

2.2 分散条件の選択

何を粒子とするかが決まれば、それに依って試料を調製しなければならない。一次粒子を粒子とする場合は、SEM等で観察し一次粒子とみなせるまで解砕すればよいが、凝集体を粒子とする場合は分散条件を決めなければならない。分散条件は本来測定目的に応じて一義的に決まるものであるが、前述のとおり現実には本来あるべき分散条件を実現することは不可能で、測定者がある分散

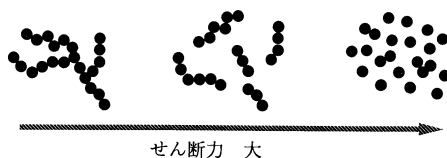


図3 凝集形態の外力依存性

条件を選択しなければならない。この分散条件の選択が、微粒子・超微粒子の粒子径測定の第二の難しさである。

2.3 原理が変われば結果も異なる

試料の分散も無事終わりいよいよ測定の段階であるが、ここでも難しさは待ちかまえている。人間の大きさの測り方にも、身長・体重・胸囲・等々いろいろあるように、粒子の測定も様々な原理に基づいて行われている。図4¹⁾に代表的な粒子径を示したが、図4(a)では粒子と同じ体積をもつ球の大きさを、粒子の大きさとしている。(b)では粒子と同じスピードで沈降する密度が等しい球の大きさを、(c)では光の散乱パターンが最も近い球の大きさを、それぞれ粒子径としている。したがって粒子の形が球形である場合は、測定原理が異なっても同じ結果が得られるが、粒子の形が板状・針状・枝状になってくると、測定原理に応じて異なった結果が得られる。これが測定上の難しさである。

2.4 密度や粒子の屈折率が粒子の大きさを変える

粒子径分布の測定には、大きさによって挙動が変わる現象が利用されている。例えば液相沈降法では、大きな粒子ほど速く沈降することを利用している。しかし粒子の大きさは同じでも、密度の

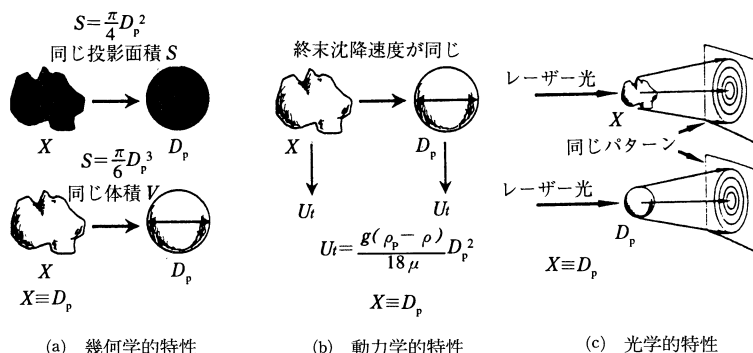


図4 粒子径の決め方

大きな粒子はより速く沈降する。したがって液相沈降法では、粒子の密度はあらかじめわかっているなければならない。一次粒子の密度はピクノメータで比較的簡単に測れるが、凝集体をピクノメータに入れて密度測定をしても、得られる結果は一次粒子の密度であり、凝集粒子の密度を測定することは実際上不可能である。

また現在最も広く使われているレーザ回折・散乱法は、粒子によって散乱されるレーザ光の散乱パターンから粒子径を求める原理であるが、粒子の大きさが光の波長(0.4~0.8 μm)と同等か小さくなると、光の散乱パターンは粒子の屈折率によっても変わってくる。したがって試料粒子がサブミクロンより小さい場合は、粒子の屈折率が必要になる。汎用される材料なら屈折率は便覧等で探せばよいが、未知の試料や新規合成物質の場合はどうするか、大問題である。

3. 粒子径分布測定の実際

3.1 試料調製

2.1 で述べたとおり本来あるべき分散条件の実現が不可能であれば、せめて何回測定しても(再現性)誰が測定しても(互換性)同じ結果が得られる分散条件を設定したいものである。このような考え方に基づいて「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」が制定された。この規格はファインセラミックス原料粒子と限定されているが、分散媒の選び方、分散状態の判断方法、分散装置、分散結果に

影響を及ぼす諸項目が整理されているので、ゴム用の添加粒子に対しても参考になるとと思われる。

分散媒は、試料を良く濡らし、超音波などで分散された粒子の再凝集を防ぐものでなければならない。水に不溶とみなせる試料には、ほとんどの場合ヘキサメタリン酸水溶液が有効である。ヘキサメタリン酸のよいところは、図5¹⁾に示すとおり濃度が10倍以上変化しても、その分散効果が変わらないので、分散剤の量は目分量で決められることである。

セラミックス原料のように一次粒子が軽くネッキングしている場合は、乳鉢による解砕が測定結果のばらつきを抑えるうえで有効である²⁾。図6³⁾に示すように乳鉢解砕を行うと、超音波の照射条件がかなり変わっても同じ測定結果を得ることができる。乳鉢解砕後の比表面積測定によれば、解砕による一次粒子の破碎の心配はなさそうである³⁾。

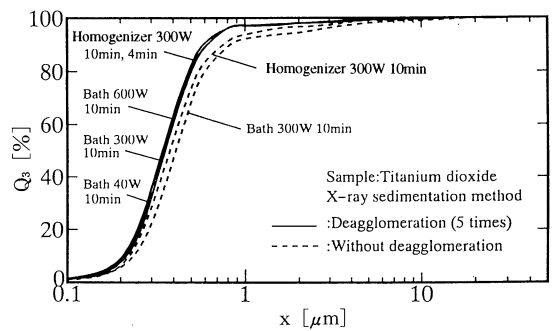


図6 乳鉢解砕の効果

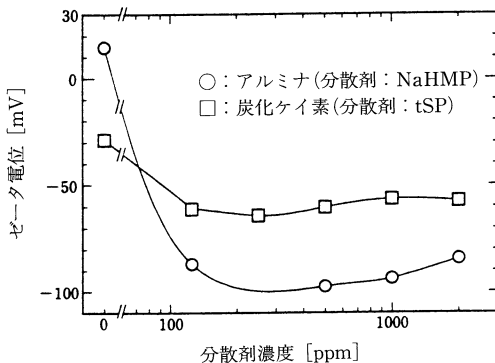


図5 分散効果(ゼータ電位)の分散剤濃度依存性 (NaPP;ヘキサメタリン酸ソーダ, tSP;リン酸三ナトリウム)

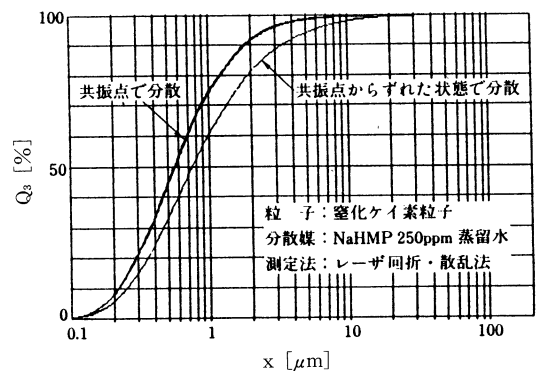


図7 分散効果に及ぼす超音波バスの水量

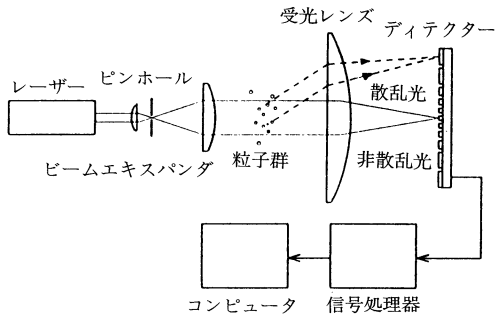


図8 レーザー回折散乱法装置構成図

試料の分散は一般に超音波照射によって行われるが、超音波バスを用いる場合は図7³⁾に示すように、バス内の水量が分散効果に大きく影響する。

その他、試料調製において留意すべき点があるが、詳しくはJIS R 1622と文献¹⁾を参照してもらいたい。

3.2 レーザー回折散乱法

本原理は、1回の測定でカバーできる粒子径範囲が広い($10^{-2} \sim 10^3 \mu\text{m}$)、操作が簡単で測定が迅速(数分)に行える、再現性がよいという理由で、現在粒子径分布測定的主流となっている。装置の構成を図8³⁾に示す。実際の測定においては多数の粒子からの散乱光が重なった散乱パターンを解析して粒子径分布を求めると、散乱光パターンから粒子径分布を計算するアルゴリズムがメーカーによって異なり、これが後述する機差の主な原因となっている。

2.4で述べたように、散乱光パターンから粒子径分布を算出する際に、粒子の屈折率が必要であるが、その屈折率の値によって算出される粒子径がどう変わるかを見たのが、図9⁴⁾である。入力する粒子屈折率の値としては、使用している装置の光源と同じ波長での実測値を用いなければならないが、測定は容易でないため文献値が用いられる。ところが屈折率に実測値を使っても、分布のほとんどない(単分散性)粒子を測定すると、図10⁴⁾に示すようにとんでもない結果となることがある。したがって測定の際に入力する粒子屈折率は、粒子の光学的特性に関する装置定数と理解したほうがよい。ではこの屈折率の入力値をどのように推定するか。入力値を振って粒子径分布を計算した場合、最も粗い粒子径分布が真値に最も近

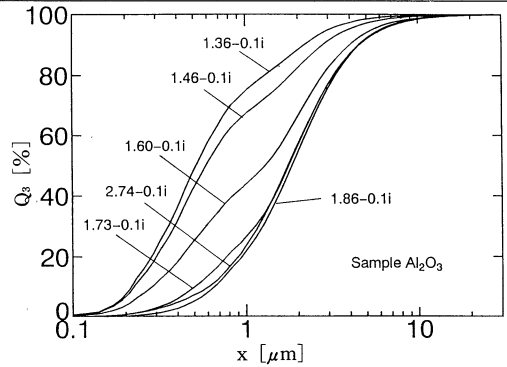


図9 屈折率入力値の影響

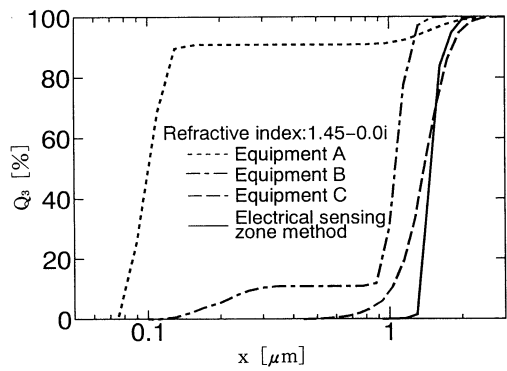


図10 文献値の屈折率を用いた単分散シリカ球粒子の測定結果

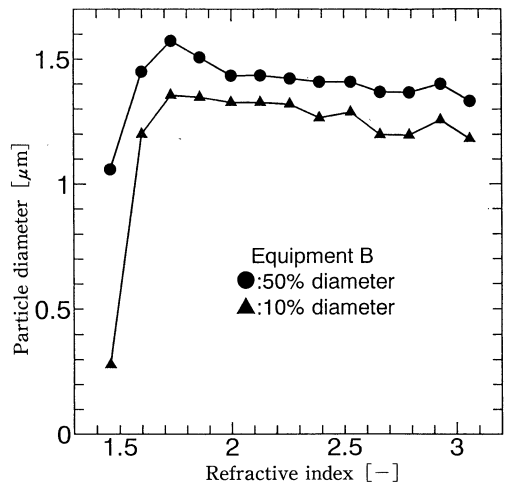


図11 最適入力屈折率推定法

い、という経験から、図11⁴⁾に示すように10%径と50%径を入力値に対してプロットし、最も大きな粒子径を与える入力値をそれぞれの装置に

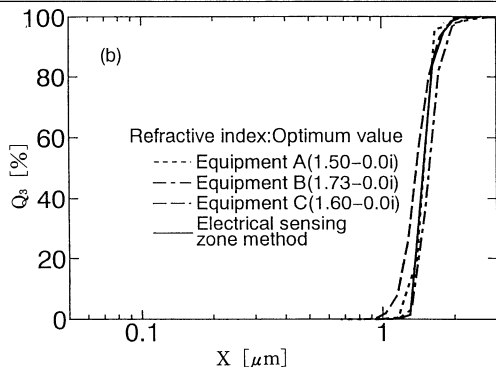


図12 推定値による単分散シリカ球粒子の測定結果

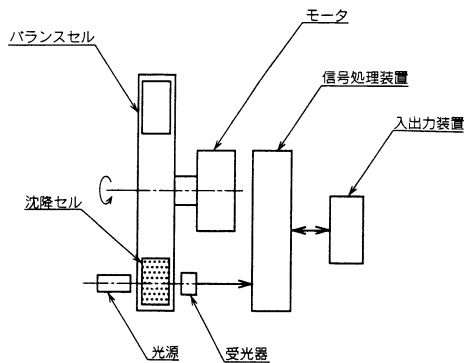


図14 遠心沈降光透過法装置構成図

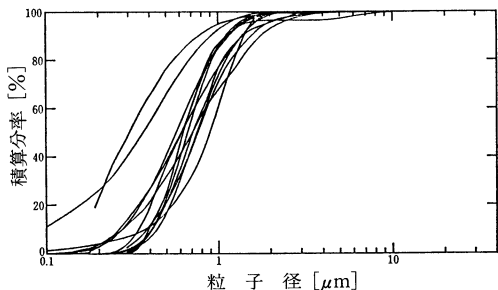


図13 レーザー回折散乱法の新旧機種の違い

ついて求め、その値で粒子径分布を測定した結果が図12⁴⁾である。見事にいずれの装置の結果も、ほとんど真値に一致している。筆者らはこの手法をセラミックスだけでなく、金属、プラスチックにも適用してみた⁵⁾。いつも図12のような見事な結果ではなかったが、文献値を用いた結果より装置間のばらつきが大きくなることはなかった。ただ、大きさの違う単分散粒子を混合した試料を本手法で測定すると、結果は双峰分布を示さず、本手法の限界を示した。

筆者らは89年から90年にかけて、当時市販されていたすべての装置の比較^{6,7,8)}を行った。その結果によれば、レーザー回折散乱法では50%径のばらつきは悪くとも20%程度に収まっていた。その後、より小さな粒子が測定できる新機種が登場して事情が変わった。図13⁹⁾に示すように、新機種で測定すると測定結果は微粉側にだいたいシフトする。新旧いずれの結果が正しいのか、現在のところ判定できる技術水準にないが、レーザー回折散乱法は未だ発展途上にある装置であると、理解しておく必要があるとそうである。

3.3 遠心沈降光透過法

遠心沈降光透過法は、サブミクロン粒子を測定できる自動化された装置の中で最も安価で、古くから使われている。粒子の沈降速度は大きさに応じて異なるため、最初一様であった粒子濃度が時間とともに変化する。この濃度の時間変化は粒子径分布によって決まるので、濃度変化を測定すれば粒子径分布を求めることができる。これが液相沈降法の原理である。粒子濃度の測定法によって、更に光透過法、X線透過法、天秤法、ピペット法などに分類される。測定時間の短縮のために、遠心力を利用したり測定深さを時間とともに浅くしたり(X線透過法)工夫がなされている。

装置構成図を図14¹⁰⁾に示したが、回転軸が垂直のタイプも市販されている。本方法では可視光が用いられているため、レーザー回折散乱法と同様に、粒子の大きさが波長と同等かそれ以下になると原理的問題を生ずる。粒子が波長より充分に大きい場合は、光は粒子の断面積に比例して遮られ、光を遮る能力(吸光係数)は一定であるが、粒子の大きさが波長と同等になってくると、吸光係数は粒子径と屈折率の関数となる。いずれの装置もこの吸光係数の補正は行えるようになっているが、補正した結果を標準出力とする装置と、補正無しの結果を標準出力とする装置があるので注意を要する。図15⁹⁾はその例で、グループAは補正ありで、グループBは補正なしである。

本方法の装置上の問題点は、重力沈降と遠心沈降を併用したモードと遠心沈降のみモードでは、測定結果が異なる場合があることである。図16¹¹⁾は窒化ケイ素のウィスカーの測定結果で、モードの違いが際だって出る例であるが、一般の

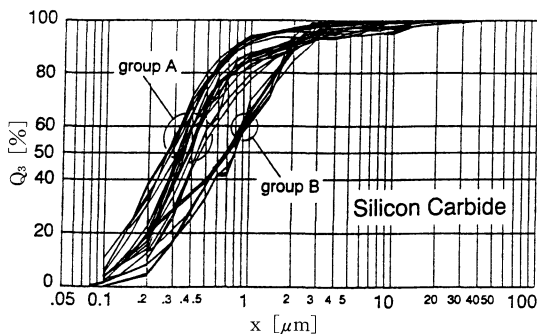


図15 吸光係数補正の影響

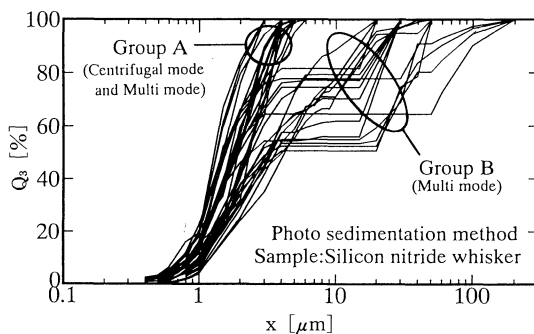


図16 遠心沈降光透過法の測定モードの影響

塊状粒子でも重力沈降と遠心沈降の結果がスムーズにつながらない例が見られる。光透過法では、粒子濃度が低く装置の小型化に伴い測定される領域も狭くなっているため、一般に再現性はあまりよくない。再現性を上げるためには、できるだけ粒子濃度を高くするとよい。

紙数の関係でレーザー回折散乱法と遠心沈降光透過法に限定して説明したが、その他の原理については、文献¹⁾を参照されたい。また試料調製については、文献¹⁾、JIS R 1622 および文献¹²⁾を参照されたい。装置間の比較結果は文献^{6,7,8,3)}を、混合サンプル、粒子径状等の影響は文献^{3,10)}を参照されたい。

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) 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

3) Hayakawa, O., Nakahira, K., Naito, M. and Tsubaki, J. : *Powder Technology*, to be submitted
 4) 早川修, 中平兼司, 椿淳一郎：粉体工学会誌, **30**, 652 (1993)
 5) 早川修, 安田佳弘, 内藤牧男, 椿淳一郎：粉体工学会誌, **32**, 796 (1995)
 6) 早川修, 中平兼司, 椿淳一郎：J. Ceramic Soc. Japan, **103**, 392 (1995)
 7) 早川修, 中平兼司, 椿淳一郎：J. Ceramic Soc. Japan, **103**, 500 (1995)
 8) 早川修, 中平兼司, 椿淳一郎：J. Ceramic Soc. Japan, **103**, 586 (1995)
 9) 化学工学会編：化学工学の進歩 30 微粒子制御, 槇書店(1996)
 10) JIS R 1619 ファインセラミックス粉末の液相沈降光透過法による粒子径分布測定方法
 11) Naito, M., Hayakawa, O., Nakahira, K., Mori, H. and Tsubaki, J. : *Powder Technology*, to be submitted
 12) 早川修, 椿淳一郎：粉体工学会誌, **30**, 324 (1993)

* *

* * *