

<特集> ユーザーから見た粒子計測技術の現状

粒子径測定への形状の影響

Effects of Particle Shape on Particle Size Measurement

名古屋大学工学研究科 椿 淳一郎, 森 英利

JunIchiro TSUBAKI & Hidetoshi MORI

三井・デュポンフロロケミカル(株) 早川 修

Osamu HAYAKAWA

1. はじめに

ファインセラミックスの製造に用いられる原料粉体の粒子径範囲は0.1~数μmで、その粒子径分布は最終製品の焼結体微構造に深く関係している。粒子径分布が広い場合、焼結初期段階における各粒子接触点でのネック成長時の粒子間収縮速度が場所により異なり、そのため粒子再配列により焼結体中に大気孔を生成したり、異常粒成長が起こりやすくなったりするため、均質な焼結体微構造を得るうえでの障害となる。また成形体の粒子充填特性も粒子径分布によって大きく変化することが指摘されており、粒子径分布の測定評価は、ファインセラミックス材料開発における共通基盤技術として認識されている。

このような微細粒子の粒子径分布測定に関しては、種々の測定原理に基づく多様の装置が市販されており、それら装置の特徴、測定目的、測定対象粉体に応じて使い分けられている¹⁾。現在ファインセラミックス等の微細粒子を評価するための自動化された装置の主な原理として、レーザ回折・散乱法、遠心沈降光透過法、X線透過法、遮光法および電気的検知法を挙げることができる。なかでもレーザ回折・散乱法は、迅速な測定が可能、ダイナミックレンジ（1回の測定でカバーできる最大粒子径と最小粒子径の比）が広い、再現性がよい等の理由から、現在では粒子径分布測定装置の主流となっている。

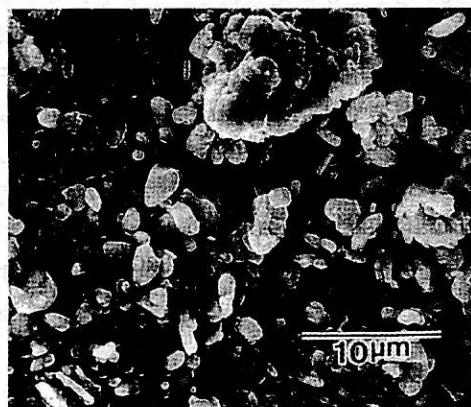
一般に同一原理に基づく複数の市販装置で、同一試料を測定しても得られる粒子径分布は必ずしも一致しない場合が多く、ともすれば数倍違う結果が得られる場合もある。このばらつきは、一つには測定者による試料調製の違いに起因することが考えられる。ファインセラミックス原料粉体は、微細粒子から構成された凝集粒子を形成していることが多く、その組成や粒子形態も多様なため、試料調製条件の微妙な相違が粒子の分散状態を大きく変化させる。しかしこれらは試料調製条件や測定手順を適切にマニュアル化することにより、ある程度防ぐことが可能である。もう一つは装置開発に対する各社のコンセプトの違いに起因しており、測定原理が同じであっても測定方式、装置構成、演算ソフトがメーカーによって異なることに原因がある。したがって使用装置の特徴を十分に考慮したうえで、測定結果を的確に評価する必要があるが、そのためには装置間の差を十分なレベルで議論できるデータの蓄積と系統的な比較検討が必要である。さらに、これまでの粒子径分布の測定技術に関しては、単一成分からなる球形粒子もしくは塊状粒子を用いたものがほとんどで、異なる材料からなる混合試料や形状異方性粒子を複数機種で測定した場合の測定結果のばらつきに関しては、未だ不明な点が多い。

これまで著者らは、ファインセラミックス原料粉体の基本的な特性評価項目である粒子径分布測定技術に関して、試料懸濁液の調製条件が測定結果に及ぼす影響を明らかにするとともに、

測定者に依らず同一の分散状態が得られる試料調製条件・手順に従って測定された結果を比較検討することにより、機種間、原理間のばらつきおよびその原因を系統的に評価し、粒子径分布評価技術の標準化を進めてきた²⁾。そのなかで本稿では、各種原理に基づく市販測定装置で得られる分布に及ぼす粒子形状の影響を実験的に検討した結果を紹介する。すなわちファインセラミクス分野で一般的に使用されている塊状、りん片状および棒状粒子を共通試料に用いて共同測定を行い、得られた結果を基に粒子径、分布幅および測定結果のばらつきに及ぼす粒子形状の影響を明らかにした。

2. 試料粉体、装置および測定結果

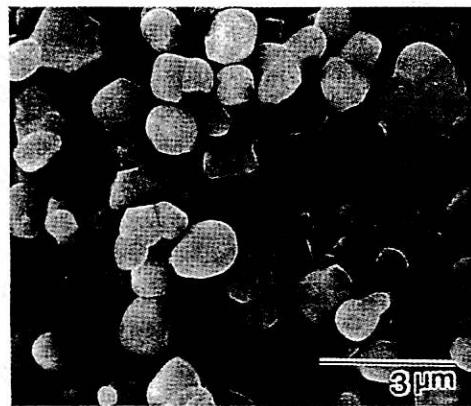
試料として図-1に示す4種類のファインセラミックス原料粉体を使用した。図-1(a)はアルミナ粒子で、一次粒子が固く凝集した塊状粒子である。図-1(b)はチタン酸バリウムの塊状粒子で、形状は球に近く、(c)の窒化ホウ素は大きさ1~10μm、厚さ0.5μm程度の不規則形状をしたりん片状粒子であり、また(d)の窒化ケイ素ウィスカは長さ数μm~20μm、幅が約1μmの針状粒子である。これらの試料毎に最適な試料調製条件および測定手順を定め、このマニュアルに従って電気的検知帶法、レーザ回折・散乱法、X線透過法、遠心光透過法、および遮光法により、各測定機関で粒子径分布を共同測定した。



(a) アルミナ



(c) 窒化ホウ素



(b) チタン酸バリウム



(d) 窒化ケイ素

図-1 共同測定に用いた粉体試料

表-1 共同測定に参加した測定機種数とデータ数

測定原理	アルミナ	チタン酸バリウム	窒化ホウ素	窒化ケイ素ウィスカ
電気的 検知帯法	4 15	2 9	2 10	1 10
レーザ回折・ 散乱法	8 69	8 84	8 85	8 124
X線透過法	2 12	2 12	— —	3 17
遠心沈降 光透過法	5 24	6 30	6 30	2 33
遮光法	1 9	1 9	1 12	1 10

上段：機種数 下段：データ数

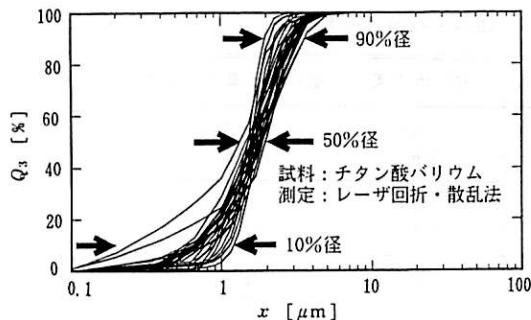


図-2 レーザ回折・散乱法により測定されたチタン酸バリウムの全測定結果

表-1には、共同測定に用いた機種と測定データの数を、試料毎および測定原理毎にまとめた。この表からも明らかのように、レーザ回折・散乱法を原理とした測定機が最も多く利用されていることがわかる。

図-2には、レーザ回折・散乱法により測定されたチタン酸バリウムの全測定結果を例示した。本実験では、粒子径分布を10%径、50%径および90%径の平均値で表し、データのはらつきをこれらの値における変動係数で表した。各原理、各試料毎の結果を表-2~4に示した。表-3から明らかなとおり、りん片状の窒化ホウ素および針状の窒化ケイ素ウィスカを除き、50%径の変動係数はいずれの測定原理においても20%以内に収まっており、試料の調製条件および測定手順を標準化することにより、測定結果

のばらつきをかなり抑えられることがわかる。

3. 粒子形状の影響

粒子径の定義にはいろいろあるが、形状の影響を受けない粒子径の定義は、粒子径として同じ体積の球の直径を用いる、いわゆる等体積球相当径である。この等体積球相当径は、原理的には電気的検知帯法で測定されるので、ここでは各々の測定原理で得られた10%径、50%径および90%径における平均値を電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。その結果を図-3~6に、各測定原理毎に示す。定義から明らかなとおり、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。以下では、各測定原理に対して得られた結果を基に、粒子形状の影響と測定原理との関係について考察した。

3-1 レーザ回折・散乱法

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

表-2 共同測定で測定された10%径の平均値と変動係数

測定原理	アルミナ	チタン酸バリウム	窒化ホウ素	窒化ケイ素ウィスカ
電気的 検知帯法	1.16 8.3	0.94 8.8	3.65 6.5	1.24 3.2
レーザ回折・ 散乱法	0.71 35.9	0.72 30.7	3.43 18.5	0.76 22.3
X線透過法	0.95 2.8	1.03 5.5	— —	0.85 12.9
遠心沈降 光透過法	0.95 14.2	0.89 17.5	2.13 29.4	0.93 14.0
遮光法	1.16 6.0	1.08 2.3	3.51 9.1	1.19 5.2

上段：平均10%径 [μm] 下段：変動係数 (%)

表-3 共同測定で測定された50%径の平均値と変動係数

測定原理	アルミナ	チタン酸バリウム	窒化ホウ素	窒化ケイ素ウィスカ
電気的 検知帯法	2.16 9.8	1.50 2.3	6.68 5.6	2.21 3.6
レーザ回折・ 散乱法	2.10 12.9	1.66 9.0	8.79 11.8	3.11 21.6
X線透過法	1.81 3.0	1.58 2.9	— —	1.91 7.3
遠心沈降 光透過法	1.69 12.6	1.44 11.9	4.96 22.6	2.32 36.2
遮光法	2.88 7.2	1.80 7.1	7.41 18.1	2.29 16.2

上段：平均50%径 [μm] 下段：変動係数 (%)

表-4 共同測定で測定された90%径の平均値と変動係数

測定原理	アルミナ	チタン酸バリウム	窒化ホウ素	窒化ケイ素ウィスカ
電気的 検知帯法	4.07 4.6	2.16 6.9	11.04 6.9	4.70 6.2
レーザ回折・ 散乱法	4.69 9.6	2.87 15.3	17.22 17.3	10.91 27.5
X線透過法	3.68 5.2	2.46 2.7	— —	4.75 12.8
遠心沈降 光透過法	4.13 41.8	2.53 14.7	16.93 51.4	11.40 98.2
遮光法	4.89 3.2	3.16 6.1	19.69 35.2	4.62 7.6

上段：平均90%径 [μm] 下段：変動係数 (%)

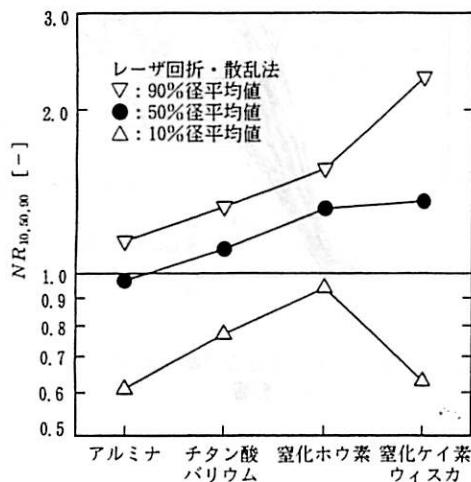


図-3 粒子形状の影響（レーザ回折・散乱法）

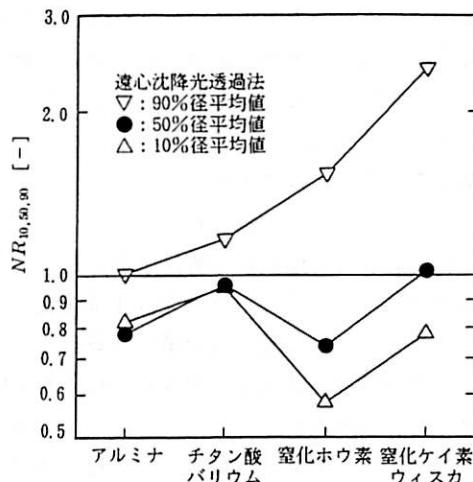


図-5 粒子形状の影響（遠心沈降光透過法）

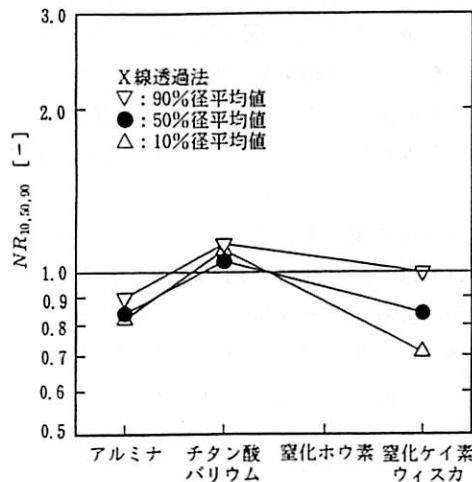


図-4 粒子形状の影響（X線透過法）

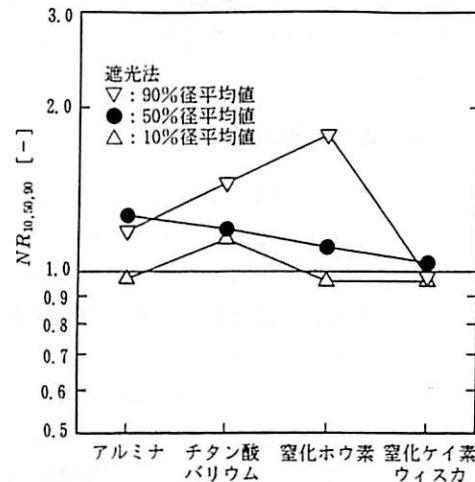


図-6 粒子形状の影響（遮光法）

が、これも本測定原理の特徴である。

レーザ回折・散乱法では、試料懸濁液は、平行なガラス面で挟まれた領域（クリアランスは約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、流れ方向に沿って配向する傾向にある。レーザ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パターンは非対称で、粒子の短径と長径で異なり、形状の影響を強く受ける。本法で測定される10%径の平均値は短径に、また90%径の平均値は長径に関する情報

が反映されており、図の結果で NR_{90} と NR_{10} が1からずれたのはそのためと考えられる。これに対してりん片状の窒化ホウ素の場合は、照射レーザ光に面を向けるように配向するため、粒子厚さは計測されにくい。このことは、窒化ホウ素の NR_{10} の値が窒化ケイ素 ウィスカほど小さくはならなかった結果からも推察される。

3-2 X線透過法

比較対象となる機種が2, 3しか存在しないことも原因の一つではあるが、表からわかるように、いずれの試料においても分布の中央およ

び両端でのばらつきが小さい。これ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計測されているためと考えられる。ただし窒化ホウ素は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。

図-4より、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といえる。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線の透過量から算出している。また通常の光透過とは異なり、粒子断面積だけでなく厚みに対しても減衰し、X線の透過量は測定粒子の姿勢の影響は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、粒子存在割合の測定に対しては影響を及ぼさない。したがって、図-4で現れた粒子形状の影響は、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、特に中央値から粗粉側でばらつきが大きいことである。表から明らかなように、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として3つのことが考えられる。その一つは、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量の粒子が測定されていないこと、もう一つには光が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にある。第一の原因是形状に依らずすべての粒子についていえることであるが、第二の原因是図-5から明らかなように、形状異方性の強い粒子ほど顕著となっている。測定に際しては、懸濁液を満たしたキュベット（セル）を攪拌のためゆっくりと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、攪拌によって生じた液の乱れが渦としてキュベット内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粒子はこれら渦のなかで配向し、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

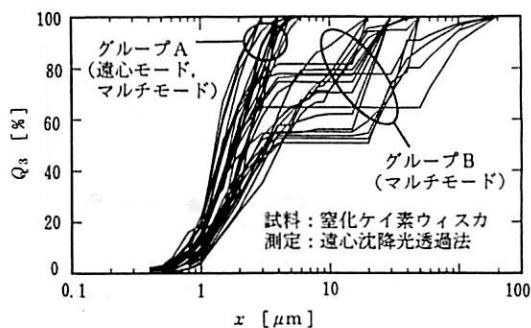


図-7 遠心沈降光透過法の測定結果に及ぼす測定モードの影響

のまま粗粉側のばらつきとなって現れる。第三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-7には窒化ケイ素ウィスカを測定した結果を示したが、二つのグループに大別されることがわかる。遠心沈降モードで測定された全データはグループAに、またマルチモードで測定されたデータのほとんどはグループBに属している。マルチモードの測定においては、自然沈降の初期段階に上述の第二の原因によってデータはばらつくが、一方の遠心沈降モード測定では、遠心力の作用によって粗大粒子が測定される前に既に沈降している可能性がある。さらにグループBでみられる分布の二峰性については、装置の構成もしくはデータ解析ソフトが関与していると推測されるが、測定結果からその原因を特定することは困難といえる。

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回転する細束レーザ光を走査し、レーザ光が粒子によって遮られる時間から粒子径が算出される。光の直進性を利用していいる関係上、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、アルミナや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。

セル内で粒子は攪拌されてランダムな姿勢で

分散しており、ウィスカにおいても形状の影響は現れていない。回転走査ビーム針状粒子の長さを計測することは難しいが、りん片状粒子の面を計測することは可能である。したがって窒化ホウ素の測定ではNR₉₀の値が大きくなっている。

4. おわりに

本稿では、粒子形状が粒子径分布測定結果に及ぼす影響について、実測データを基に測定原理毎に考察を行った。ここでとりあげた以外のファインセラミックス原料粉体の共同測定結果の詳細については、文献^{4)~5)}を参照されたい。また試料調製に関しては、JIS R-1622⁶⁾が参考となる。本通則は対象をファインセラミックスに限定しているが、他の粉体材料に関しても十分参考になると考えている。

参考文献

- 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. Ceram. Soc. Japan*, 103, 392 (1995)
- 4) 早川 修、中平兼司、椿 淳一郎：*J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 500 (1995)
- 5) 早川 修、中平兼司、椿 淳一郎：*J. Ceram. 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

椿 淳一郎、森 英利

名古屋大学工学研究科
物質制御工学専攻
〒464-8603 名古屋市千種区不老町
☎ (052) 789-3096
E-mail: tsubaki@nuce.nagoya-u.ac.jp

早川 修

三井・デュポンフロロケミカル㈱
生産技術グループ
〒424-8631 清水市三保3600
☎ (0543) 34-7609