微粒子の測定法とその応用

中山 満茂* 斉藤 勝男** 飯塚 弘之***

1. ま え が き

金属微粒子、ファインセラミックスなどにみられる固体粒子はまさに無数の粒子群からなり、その物理的、化学的性質を知る上で、また最適の製造プロセス条件をさぐるためにもその粒子の大きさ、粒子径の分布状態を把握することが必要である。ファインセラミックスにみられるように最近の粉体の粒子径はますます微小粒子径サイドに移行しており、これら粒子の大きさを代表する平均径、粒度分布情報をより正しく、短時間で、さらに *in-situ* で知りたいという要求が高まってきている。このほか半導体、医薬品等の製造分野ではサブミクロン粒子の除去が重要課題になっておりその測定法の確立が要望されている。

筆者の一人は液体燃料の微粒化とその燃焼機構の研究にたづさわっているが、その過程で噴霧された液体粒子群の霧化特性の把握が日常的に要求されている。その実験的研究は時間、労力共に相当量が必要とされ、それでいて信頼度に難点があるという問題点を含んでいるのが現状である。こうした状況を少したりとも打開したいものとさまざまな測定手法の開発をかねてより試みて来た。最近になって二、三の測定技術に明るさを見い出している。すなわち、フランク・ヘル回折理論に基づく数 μm から数百 μm の粒子を対象とする測定⁽¹⁾⁻⁽³⁾、また光散乱法を利用した数十 nm のサブミクロン粒子を対象に粒子径、粒子濃度の測定法⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾および Computed-Tomography 手法の利用による画像解析技術などである⁽⁴⁾。

近年のエレクトロニクスの進展は、レーザー、マイクロプロセッサの急速な進歩をもたらし、これらの要素の有機的使用によって *in-situ*, real time で新しい測定

技術が可能となり研究室、あるいは現場で利用されるようになってきた。

本稿では粒子径の測定技術の一般的概要と、ここ数年の間に筆者らの研究室において試作、あるいはその利用を行ってきた“レーザー”を光源とする測定機器を中心にその測定原理と結果の一部を紹介する。

2. 粒子径とその測定法

微小粒子はエアロゾル粒子と総称されているがその大きさを電磁波の波長と比較し分類した例を図1に示す⁽⁵⁾。金属粒子は数十 μm から数千 μm のオーダーであり、一方最近注目を集めているファインセラミックスは 100 nm 以下のものも実用化されているように幅広い粒子径を含むのが特徴と言えよう。

さて微小粒子をどのようにして観察(特にその大きさ)するかを測定法を中心にまとめると例えば表1のようにまとめることができる。主なものについてみると顕微鏡の場合には粒子形状までを知ることができるので信頼度があるが採取、計測、(撮影、後処理、計数)などに

図1 粒子状物質の粒径範囲⁽⁵⁾。

* 群馬大学助教授；工学部機械工学科
 ** 群馬大学助手；工学部機械工学科
 *** 群馬大学大学院生
 Particle Characterization and its Application; Mitsushige Nakayama, Katuo Saito, Hiroyuki Iizuka (Faculty of Tech. Gunma Univ. Kiryu)
 Keywords: laser diagnostics, particle characterization, fine-particle size, Mie scattering, Fraunhofer diffraction, *in-situ* real time measurement
 1984年12月17日受理

多大の労力を必要とする。各種沈降法は広く工業的にも利用されているが被測定物質によって分散相、分散媒をかえる作業、パッチ処理作業などの問題点があるため次第に自動化の方向に進んでいるように見受けられる。レーザー光の普及とともに光散乱法、回折法が注目されこれを用いた数多くの機器が見られるようになってきたが、機器が高価であることが難点である。いずれの方法にしても表に示したように測定限界範囲があり、目的に応じた機器の選定が必要である。

これらの手法によって得られる粒子径の表示方法は粉末が球状であればよいが通常は非球状である場合が多く、その代表径の表示法には表 2 に示したように各種ありそれぞれ使いわけされている。したがってどのような代表寸法を用いて、どのような等価径で整理されているかを正しく知る必要があるといえる。

一方、統計的処理によって平均粒子径(代表粒子径、特性粒子径などともいう)が計算されるが、これらも表 3 に示すように様々な表示法が用いられている。粉体工学の

表 1 測定法と適用範囲。

方 法	範 囲(μm)
光 学 顕 微 鏡	0.25~250
電 子 顕 微 鏡	0.0005~5
液 中 沈 降 法	0.5 ~300
気 中 沈 降 法	1.0 ~200
干 渉 沈 降 法	5.0 ~1000
遠心分離沈降法	0.05~50
衝 撃 沈 降 法	0.1 ~100
光散乱と光透過法	0.1 ~30
回 折 法	0.5 ~1800
X 線 散 乱 法	0.0005~0.05

表 2 粒子径の表示法。

長 軸 径	外接矩形等価径
短 軸 径	正方形等価径
Green 径	円 形 等 価 径
Martin 径	直方体等価径
二 軸 径	円筒体等価径
三 軸 径	立方体等価径
調 和 平 均 径	球 体 等 価 径
表面積平均径	フルイ分け径
体 積 平 均 径	ストークス径
幾 何 平 均 径	

表 3 平均径の表示法(n : 個数, d : 直径)。

名 称	式
1. 算 術 平 均 径	$\sum nd / \sum n$
2. 幾 何 平 均 径	$(d_1^{n_1} d_2^{n_2} \dots d_n^{n_n})^{1/n}$
3. 調 和 平 均 径	$\sum n / \sum (n/d)$
4. モード径, 多数径	最頻度点
5. メジアン径, 中位径	累積中央値
6. 長 さ 平 均 径	$\sum nd^2 / \sum nd$
7. 体 面 積 平 均 径	$\sum nd^3 / \sum nd^2$
8. 重 量 平 均 径	$\sum nd^4 / \sum nd^3$
9. 平 均 面 積 径	$(\sum nd^2 / \sum n)^{1/2}$

分野ではメディアン粒径, モード粒径等が良く使われる。化学反応をとまなう液体噴霧(燃焼用, 食品乾燥用分野)では体表面積平均径(S.M.D.: Sauter Mean Diameter)表示が一般化している。

粒子径を測定すると例えば粒子径 D_p mm が n (個または%) というように得られる。これらを統計処理すると粒度分布曲線が得られるがこれについても種々の分布関数が提示されている。代表的なものを示すと度数分布曲線, 累積残留分布曲線, 正規確率分布曲線等であり, 粉体工学の分野でよく用いられるのは, これらに加えて, (1) Hatch-Choate の式, (2) Roller の式, (3) Rosin-Rammler の式が利用されている。液体噴霧ではこれに加えて(4) 抜山・棚沢の式が用いられる。これらの詳細はそれぞれの専門書⁽⁶⁾⁽⁷⁾に述べられているのでここでは名前をあげるのにとどめたい。

3. 最近の粒子径測定技術

in-situ, real time で粒子径情報を得たいというのが研究者のみならず, 現場での要求でもある。しかも高精度, 安価であり個人差のない測定ができることが望まれている。こうした条件をすべて満足できる測定機器は無理としても最近では“レーザー”光を利用した機器が数多く試作され, また実用化されている。

表 4 にレーザーを用いた粒子測定法をまとめた。大別すると散乱・減衰法, 画像濃度法, ホログラフィ法に分類できるが後の 2 つの方法は実験室段階での測定法であ

表 4 光散乱減衰法による粒子測定法。

粒 径 測 定 法			適 用 範 囲 ($\alpha \approx 5D_p$)
光 散 乱 ・ 光 減 衰 法	粒子カウ ント法	1 ビーム型	$\alpha > 30$, ($\alpha < 30$ でも可)
		2 ビーム型	パルスハイ ト法 ビジビリティ 法 $\alpha > 30$, ($\alpha < 30$ でも可) $\alpha < 50$
		偏光比法	$5 > \alpha > 2$ $2 > \alpha > 0.3$
	フォトメ ータ法	非対称度法 光減衰法 前方微小角散乱法 レーザ・レーダ法	$2 > \alpha$ $\alpha > 5$ $\alpha > 10^2$, ($\alpha > 30$ でも可) $100 > \alpha > 1$
	画像濃度 法		$\alpha > 5$
ホ ロ グ ラ フ ィ 法	単 発 法	(in-line) 回折像から直接求める法 変換レンズ系を用いる法	$\alpha > 50$ $\alpha > 25$
	ダブルパ ルス法	二波長ダブルパルス法	$\alpha > 25$

り実用化にはもう少しばかりの基礎的研究が必要であろう。

表の中で粒子径適用範囲 α とあるが一般に粒子径パラメーターと呼ばれており $\alpha = \pi D_p / \lambda$ で定義されている。 D_p は測定対象粒子径、 λ はそれに入射する光の波長である。

ここで微粒子による光散乱について触れておく。1個の粒子からの散乱光強度は球形粒子の場合については Mie により求められており⁽⁸⁾、垂直、および水平偏向成分散乱光強度分布は、散乱角度、粒子径パラメーターおよび屈折率 m の関数で示されている。偏向されていない

単一波長光を入射した時の散乱光強度の散乱角分布を、垂直成分 (I_1) と水平成分 (I_2) とについて示した散乱パターンを図 2 に示す。粒径の小さい時には散乱角に対して単調な分布を示すが、大きな粒子では図のように複雑な分布を示す。このように散乱理論では α の範囲によって光散乱が異なることから次のように分類することが多い。

$\alpha < 0.3$: Rayleigh 散乱領域。散乱光強度 I は D_p^6 に比例して増加

$0.3 < \alpha < 2$: Mie 散乱領域。散乱光強度 I は $D_p^4 \sim D_p^6$ に比例して増加

$2 \leq \alpha < 5$: 散乱光強度 I は D_p^2 に比例しながら振動

$5 \leq \alpha < 30$: 散乱光強度 I は D_p^2 に比例しながら細かく振動

$\alpha \geq 30$ 回折が支配的となる。

本稿では数 μm ～ 数 $100 \mu\text{m}$ 粒子に対しては Fraunhofer 回折法により、 $0.03 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ に対しては Mie 散乱原理に基づく測定法について述べることとする。

4. レーザー回折による粒子計測

金属粒子でも平均粒径にして数 μm から数十 μm の試料についての情報を知りたい場合が多い。LDV (Laser Doppler Velocimeter) でも測定が可能であるがここではレーザーを光源にした回折光エネルギー利用による粒子径の測定について紹介する。

Fraunhofer 回折法は物理の教科書に書かれているように、スリットないし円孔による回折によって観測される。その回折光強度は次の式で与えられ、これを Fraunhofer の回折式という。

$$I(\theta) = \frac{\alpha^2}{4\pi} \left[\frac{2J_1(\alpha \sin \theta)}{\alpha \sin \theta} \right]^2$$

ここで、 J_1 は 1 次の Bessel 関数で $\alpha \cdot \sin \theta \approx \alpha \theta \approx 3.84$ (rad) の狭い前方散乱角内に全散乱光のほぼ 87% が含まれる。上式をみてもわかるように粒子径パラメーター α が与えられると回折光強度の検出される位置が一義的にきまってくる。すなわち入射光波長が一定であると粒子径 D_p によって $I(\theta)$ を与える位置が決定されることになる。したがって、この測定法は表 4 での前方微小角散乱法に分類される。

図 3 は被測定粒子径による回折光エネルギーの計算例であり、粒子径に対応する回折光検出センサー位置 (図上部 Ring Location 1～15 または下部 $10^{-4} \sim 10^{-1}$) が示されている。実際の粉体粒子群は前節でも述べたように分布をもっているのそれぞれの粒径によるエネルギー値に重みの掛かったものとなる。このようにして、粒子群からの回折光エネルギーが得られるが、これと粒子分布関数とから粒子代表径、粒子分布を計算する研究が Dobbins ら⁽¹⁰⁾ によって以前より行われてきた。

図 2 直線偏光が球状粒子によって散乱された時の極座標表示⁽⁹⁾
 — 垂直偏光表示成分
 ---- 水平偏光表示成分

図3 均一粒子が同一質量分率であるときの回折光エネルギー分布。

この原理を利用して多数の環状同心円センサーを持つ粒子径測定器が実用化されている⁽¹¹⁾。図4はシステムの構成例(英マルバーン社 PS-2200)であり光源にはHe-Ne レーザー(2 mW)を使用している。粉体粒子、液体噴霧粒子群の代表粒子径、粒度分布が準リアルタイム(サンプリングタイム 20 μs~, 計測時間 60~120 s(1~2 min))で得られる。このシステムでは Rosin-Rammler 分布関数を基準に計算がされる。図5に Latex 標準粒子(25.7 μm, 偏差 5.8 μm, ダウケミカル社)を用いて顕微鏡写真撮影による Rosin-Rammler 代表粒子径 $\bar{X}_R$ と回折法による $\bar{X}_R$ の測定例を示す。予期以上の良い一致を示し実用上問題のないことを示している。また、被測定粒子を液体中に懸濁しても、大気中を飛ばしうさせても同様の結果が得られており利用度の高い機器といえる。

Zn 粉末の測定例を紹介しよう。図6は Zn 粒子の電子顕微鏡写真である。これを清水中に投入し、マグネット攪はんによって十分に分散させた状態で回折法によって測定した結果が表5である。平均代表径 11.8 μm を得た。粒度分布を図7に示す。

筆者の研究室ではこのほか SiO₂, ホワイトアランダム,

図4 レーザー回折利用粒子径測定器。

図5 顕微鏡撮影による実測値と回折手法による計測値との比較。

図6 Zn 粉末の走査型電子顕微鏡写真。

表5 Zn 粉末のレーザー回折法による粒度分布測定例。

粒子径範囲 (μm)	累積質量 (%)	質量 (%)
16~14	100.0	0.0
14~12	99.4	0.6
12~10	91.7	7.8
10~8	63.7	28.0
8~6	27.3	36.4
6~4	6.0	21.2
4~2	0.4	5.7
2~0	0.0	0.4

図7 Zn 粉末粒度分布の測定例(レーザー回折法による)。

カーボン等の固体粒子等の測定, また微粉炭, 寒水石微粉などのような非球状物質についても測定を行なっているがいずれの場合にも適用が可能である. またバイモダル分布†の粒子群にたいしても測定が可能である⁽¹²⁾.

5. Mie 散乱原理によるサブミクロン粒子測定

微小粒子測定法のうち注目されているのは光散乱を利用する Mie 散乱法, および光相関法 (photon correlation spectroscopy) である. 前者は電磁気学における Mie の散乱理論にもとづくものである⁽⁸⁾. この測定方法はシステムが比較的簡単であるので広く用いられている. 後者はヘテロダイン法, ホモダイン法が代表的手法であり, ダイナミックスキャタリング法と総称されているが, 両者とも光学系は別にしてもデータ処理システムが高価 (相関計が数百万~千数百万円) であるので研究室段階の利用, 開発が中心となっている.

筆者らは煤の生成機構を研究する目的から数十 nm オーダーの微小粒子径の測定法の必要が生じ, より波長の短い He-Cd レーザーに着目してのサブミクロン粒子径測定装置の試作, 開発を行なっている. これは Mie 散乱理論にもとづくものである. 35 nm 程度までの粒子径のリアルタイム計測の可能性を見い出しているので紹介する. 前に述べたように, 微小粒子を測定対象とする場

合には入射光波長をより短波長にすることが望ましい.

図 8 は He-Cd レーザー ($\lambda=441.6$ nm), および He-Ne レーザー ($\lambda=632.8$ nm) を光源としたときの単一粒子径 ($0.01 \mu\text{m} \sim 0.25 \mu\text{m}$) からの光散乱強度関数 I_1, I_2 (I_1, I_2 : 垂直および水平偏光成分の光散乱強度) の角度依存性を Mie 散乱理論により計算したものである. He-Cd レーザーは He-Ne レーザーの使用にくらべ散乱強度が 1 桁大きくそれだけ微小粒子径の測定が容易となる.

Mie 散乱を利用した試作 1 号機のシステム構成を図 9 に示す⁽¹³⁾. 粒子径測定への諸影響を把握することを目的としたもので角度が任意にとれるように PM 部 (光電子増倍管) が可動式となっている. ラテックス粒子 (109, 85, 38 nm) を用いて測定限界の検討を行った. 図 10 に 38 nm の例を示す. 破線が垂直成分, 点線が水平成分の計算値, また $\circ, \Delta$ がそれぞれの実測値であり, データは I_{90} で規格化されている. 散乱光強度は入射光角度の影響をまぬがれないことから補正を行なっている. 生データ (a) と体積補正を行なったもの (b) を示す. He-Cd レーザー使用によりサブミクロンオーダーの粒子径が精度よく測定が出来る, 比較的容易にかつ安価に製作ができることを示している.

リアルタイム計測を可能とするために試作 2 号機では

図 8 粒子径の変化による光散乱強度関数の変化.
—— I_1 : 垂直偏光成分, ---- I_2 : 水平偏光成分

† 正規分布ではなくピークが 2 つあるような分布をいう.

図9 散乱光測定装置(試作1号機)。

図10 ラテックス粒子(径38 nm)の測定例。
(a) 実測値, (b) 体積補正を行った結果

図11 散乱光測定装置(試作2号機:リアルタイム計測用)。

図12 粒子径 - 散乱光強度比特性。

図13 純水中のラテックス粒子の散乱光強度比。

非対称法(表4参照)により検討を行なった⁽¹⁴⁾。図11にシステム構成を示す。光軸に対して 45° , 135° の2方向から被測定対象微粒子を観測し、その強度比から粒子径を測定しようとするものであり、あらかじめ被測定粒子の複素屈折率を与えて図12の実線で示すような散乱光強度比 - 粒径特性曲線を計算しておく。散乱光強度比は図13のように測定されるので容易に粒子径を知ることができる。図12中の□, △, ○はラテックス粒子(109, 85, 38 nm)の real time 測定の一例である。予備の実験段階のデータであるがサブミクロン粒子の測定が可能であることを示している。詳細については文献(13)を参照されたい。

以上はいずれも液体中に懸濁された状態での測定であるが、引続き気流中での測定を実施しており近い将来その成果を示すことができよう。

6. ま と め

筆者の浅い経験に基づいて微粒子径の測定法を紹介した。特にサブミクロン粒子径の測定は現在進行中の研究

であって未完成の部分が多々あり関心ある諸氏のご意見をいただければと願っている。なお一連の研究は文部省科研費(一般・特定・特別)および昭和57年度鉄鋼環境基金等の助成によるものであり謝辞とする。

文 献

- (1) 中山満茂, 新井隆景: 日本機械学会論文集, B 49 (1983), 1270.
- (2) 中山満茂: 表面, 22 (1984), 27.
- (3) 中山満茂, 荒木隆久, 高橋忠司: 粉体工学会誌, 21 (1984), 691.
- (4) 中山満茂, 荒木隆久: 日本機械学会講演論文集, No.845-1 (1984), 121.
- (5) 高橋幹二: 基礎エアロゾル工学, 養賢堂, (1982), 4.
- (6) 例えば, 棚沢 泰: ディーゼル機関1, 熱機関体系6, 山海堂, (1961), 62.
- (7) 例えば, 川北公夫, 小石真純, 種谷真一: 粉体工学(基礎編), 槇書店, (1973), 45.
- (8) G.Mie: Ann. Phys., 25 (1908), 377.
- (9) H.Blumer: Z.Phys., 32 (1925), 119.
- (10) R.A.Dobbins, L.Crocco and I.Glassman: J. AIAA, 1 (1963), 1882.
- (11) J.Swithenbank, J.M.Beér, D.S.Taylor, D. Abbot and G.C.McCreath: AIAA Paper, 76-69 (1976).
- (12) 中山満茂, 高橋忠司, 萩原五朗: 第11回液体の微粒化講演前刷集, (1983), 73.
- (13) 中山満茂, 飯塚弘之, 小野田 元, 高橋忠司: 日本機械学会中国四国支部第22期総会講演論文集, No.845-1 (1984), 112.
- (14) 中山満茂, 飯塚弘之, 小野田 元: 第2回エアロゾル研究協議会講演前刷集, (1984), 15.

日本金属学会会報 第24巻 第8号 予告

[かいせつ]

液体の構造……………古川和男

[“機能材料・新素材”シリーズ(8)]

固体電解質センサーの基礎研究への応用
……………片山 巖 幸塚善作

[解 説]

メカノケミストリーとその工学的応用
……………森 誠之

[展 望]

磁気記録の高密度化と材料……………中村慶久

[最近の研究]

Percus-Yevick フォノン理論による液体金属の
熱力学的性質に関する研究……………横山 功

[技術資料]

高速実験炉「常陽」における照射試験
……………小山真弘 吉見宏孝 松野義明

[講 義]

金属中の水素 II 固溶水素のミクロな存在状態
……………深井 有

日本金属学会誌 第49巻 第7号 目次

低温照射したバナジウム中の水素の急冷凍結 小 松 山 守 高村三郎… 491	0.45 mass% C 鋼のころがり接触疲れにおよぼす す接線力の影響 波多野和好 川本 信 岡林邦夫… 495
δ' -Li ₂ 型規則相を含む Al-Li 2 元合金の降伏 応力の歪速度依存性 古川 稔 美浦康宏 根本 実… 501	不連続変形における m と β の分離 斉藤勝男 細井吉一 日景武夫… 507
Ni ₃ Nb 単結晶の塑性変形 福地正明 渡辺勝也… 512	Na ₂ O·2SiO ₂ 系融体中の Na ₂ O の活量に及ぼす 第三成分の影響 大場秋彦 後藤和弘… 517
溶融 Ag による固体酸化物の濡れ性に及ぼす 溶解酸素の影響 泰松 斉 阿部倫比古 中谷文忠 荻野和巳… 523	CO-N ₂ 雰囲気における鉄の浸炭 葉 照雲 沼田博雄 春山志郎… 529
鉄中の電気化学的水素透過における表面効果 岡田道哉 林 安徳… 535	

中間層ウスタイトを用いた Fe/Al ₂ O ₃ 接合体 坂田君子 本間一広 小川一行 渡辺 治 新居和嘉… 540	固液共存域で搅拌された亜共晶 Al-Cu 合金 における初晶粒子の合体現象 三輪謙治 大橋照男 市川理衛… 546
超塑性 Zn-22Al 合金の圧接(固相溶接) 大下隆章 武井英雄 畑山東明… 552	Mn-Sn 系合金の磁性と熱膨張 中山孝文 増本 量 菊地紀雄… 558
Al-Li 合金の熱処理中の脱 Li 植田洋史 松井昭彦 古川 稔 美浦康宏 根本 実… 562	Al-Al ₃ Ni 共晶複合材料の熱履歴による残留 応力とその緩和挙動 柳沢 平 矢野哲夫 佐賀原隆行… 569
スカンジウム脱酸したモリブデンの再結晶温 度に及ぼす合金元素の影響 李 基淳 諸住正太郎… 576	