超微粉の粒度分布測定法

UDC
539.215.2.08

On Particle-Size Distribution Analysis of Ultra Fine Powders

牟田 明德*・渡辺 薫樹*
MUTA Akinori WATANABE Shigeki

1. はじめに

粉体の粒度分布測定はいろいろむずかしい問題が多く従来困難な仕事であった。しかしながら最近工業のめざましい進歩に伴い、多くのすぐれた測定装置が開発され、また一方ではイギリスやアメリカなどにおいて数年毎に粒度分布測定に関する国際会議が開かれ、国内でも各分野において研究会やグループ会が持たれるなど、測定の目的や被測定物に適した測定装置を用いる努力がなされている。本稿ではそれらの測定装置のうち、特に進歩の著しい超微粉の粒度分布測定装置について、実用的なものの特徴や適用範囲を述べる。

2. 電子顕微鏡法

粒子一つ一つの大きさをその電子顕微鏡写真から一定の方法で計測し、統計的に粒度分布を求める電子顕微鏡法は、粒子を直接肉眼で観察でき、正確な分布が得られるので、超微粉の粒度分布測定法としては最も信頼でき、他の測定法の基準としてしばしば用いられている。

この方法は統計的に分布を求める方法であるので、サンプリング誤差などを防ぐためには、多数の粒子を計測しなければならない、その時間と労力が大変である。最近ではこの欠点を改善するために光学系を用いて計測し、それを電氣的に集計する自動測定装置がいくつか開発されている¹⁾。それらの装置のうち代表的なものの構造を図-1 および図 2 に示す。

図-1 は、光束を虹彩絞りを通して粒子の顕微鏡写真上に当て、粒子の大きさと光束の大きさが等しくなるように虹彩絞りを調節することによって粒子の大きさを計測し、それを虹彩絞りと連動するカウンターで集計する半自動的粒度分布測定装置である²⁾。この装置によって

図-1 可変絞りによる粒子の顕微鏡写真の半自動的
粒度分布測定装置

1,000 個の粒子を計測するには約 15 分を要する。

図-2 は粒子の顕微鏡像をテレビジョンモニター上に写し、それを電子線によって走査して、その結果からコンピューターを用いて粒度分布を算出する装置であり、測定の様子を常にモニター上で観察できるので、操作のミスを防止することができる³⁾。この種の自動測定装置は測定時間が短かく非常に便利であるが、凝集粒子の取り扱いに問題があり、また高価である。

図-2 粒子の顕微鏡像の光学的自動粒度分布測定装置

昭 45.4.2 受理

* 株式会社日立製作所中央研究所
東京都分寺市東恋が窪 1-280

3. 電気抵抗パルス法 (コールタ・カウンタ法)⁴⁾

電解質溶液など電気伝導性のある液の中に細孔を有する隔壁を置き、両側に電極を浸したとき、そこを流れる電流は細孔の抵抗に関係する。いまこの溶液の中に粒子を懸濁させて細孔中を通過させると、一つ一つの粒子が細孔中にある溶液を置換するので瞬間的に両電極間の抵抗が変化し、粒子の容積に比例した大きさの電圧パルスを生ずる。したがってこれを一定容積の懸濁液について弁別回路により、種々の任意電圧レベル以上のパルスは計数すれば粒子容積に対する粒子数の積算分布が得られるので、それより直ちに粒度分布を算出できるわけである。

実際の装置を図-3 によって説明する。同図において水銀マンオメーター系のサイホン作用により粒子懸濁液が細孔を通過する。これと同時に進行する水銀柱が計数器の始動—停止プローブに接触して計数器を駆動するため、計数器では常に一定容積の懸濁液中に存在する粒子の数が計数されることになる。またオシロスコープは電圧パルスを指示し、測定上の指示およびモニターの役目をするために設けられている。

この測定法は粒子濃度 10 mg/cm^3 以下を常用とし、10 点プロットで 10 分くらいの測定時間を要する。測定可能な粒度範囲は細孔管を取り換えることにより $500 \sim 0.5$ ミクロンと非常に広がる。また測定精度は粒度分布範囲がせまい試料に対して $1/100$ ミクロン程度である。測定法上問題となる点は、電解質溶液を使用しなければならないので粒子の凝集が起こりやすいこと、細孔中に 2 個以上の粒子が同時に入る場合があることで、後者に対しては統計的な計算式により補正をしている。操作上注意しなければならない点は、粒子の分散に気を付けることや、大きな粒子が細孔に入る前に沈降してしまうのを防ぐこと、細孔に異物が付着したり、外部電場のた

図-3 電気抵抗パルス式粒度分布測定装置 (コールタカウンタ)

めのパルスによりベースが乱されることである。また時どき単分散粒子によって較正を行なうことも必要である。

4. 液相沈降法

液体中に粒子を懸濁させ、粒径による沈降速度の違いから粒度分布を求める液相沈降法は、測定が容易で再現性も良く、何よりも測定装置が安価であるので従来から広く用いられている。この方法の代表的なものとしてはアンドレアゼンピペット法や沈降てんびん法、比重計法、光透遠法がある。

しかしながら、これらの方法によって沈降の遅い超微粉の測定を行なう場合にはいずれも長時間を要し、その間に温度変化や振動などにより懸濁液のかく乱が起るので、その影響を無視することができない。そこで超微粉を測定する際測定時間を短縮する方法がいくつか考えられ装置として開発されている。そこでここではそれらの装置について述べる。

4.1 比重てんびん法⁶⁾

粒子懸濁液中に浮標を浮かべ、粒子の沈降に伴う液の比重変化を測定して粒度分布を求める従来の比重計法

図-4 比重てんびん式粒度分布測定装置

は、沈降の遅い微粒子の測定に長時間を要する。そこで浮標を浮べる代りに沈錘を懸濁液中に浸せし、懸濁液中に粒子の沈降によって濃度分布ができたとき、沈錘を液面から下降させ、液の濃度によって変化する沈錘の浮力をてんびんによって自動記録する方法が考えられた。これが比重てんびん法である。実際の測定に用いられている装置は図-4 に示したような構造のものである。

図においてまずセミマイクロてんびんの両端に等容積のステンレス製沈錘を白金線でするし、片方の沈錘は懸濁液を入れた沈降管に、他の沈錘は分散媒のみを入れた沈降管に入れる。つぎに懸濁液をよくかんはんして静置後、液中に適当な濃度こう配が生じたとき二つの沈降管を上下機構によって同時に一定速度で上昇させる。すると懸濁液と分散媒の比重差だけ二つの沈錘の受ける浮力に差が生ずるので、懸濁液側の沈錘が軽くなりてんびんが傾く。この傾きを差動トランスで検出し、増幅してマグネットにフィードバックさせ、てんびんを正しい位置に保つとともにその量をXYレコーダーのX軸に入れる。一方Y軸には後の計算の都合上上昇機構の移動距離、すなわち液の深さの平方根を入れる。このようにして得られた二つの沈降管の間の比重差と懸濁液の深さの関係を示す曲線から粒度分布が計算できるわけである。

この装置で問題となるのは、沈錘の下降によって起こる懸濁液のかく乱と、沈錘のつり線に及ぼす分散媒の表面張力の影響である。前者は沈錘の形状を工夫することによって防ぎ、後者は界面活性剤を使用してある程度防ぐことができる。また沈錘が液面から底部まで移動する時間、すなわち測定時間に40秒を要する。この間懸濁液が同じ状態にあるとは考えられないので、後でこの影響による補正を加えなければならない。

4.2 光走査法⁷⁾

従来の光透過法は、粒子懸濁液の一点に光を当て、その点の粒子の沈降に伴う濃度の経時変化を透過光強度によって測定していた。この方法によって沈降の遅い微粒子を測定する場合には、前述の比重計と同様長時間を要する。光透過法のこの欠点を改良し、微粒子でも短時間で測定できるようにしたものが光走査法である。

この方法は、粒子懸濁液をかくはんして静置後、液中の深さ方向に適当な濃度こう配が生じたとき、液の底部から液面まで細い光束を走査させ、液の深さと濃度の関係を測定し、それによって粒度分布を計算する方法であり、装置の構造は図-5 のようになっている。

記録計に描かれる曲線のY軸が懸濁液を通過した光の強度 (I)、X 軸は液の深さの平方根に比例する長さ ($\sqrt{h}$) である。いま測定粒子が半径 $0 \sim \infty$ の分布をも

図-5 光走査式粒度分布測定装置

っているとする、この粒子が液中に均一に分散された状態で光を当てれば Lambert-Beer の法則から、

$$\log \frac{I_0}{I} = \pi l \int_0^\infty r^2 n(r) dr \quad (1)$$

の関係が成立する。ただし I_0 は粒子濃度ゼロのときの透過光強度、 I は粒子懸濁液を透過した光の強度、 l は液の厚さ、 r は粒子の半径、 $n(r)$ は半径 r の粒子の単位容積中の個数である。

均一に分散された粒子がいっせいに沈降すると、Stokes の法則にしたがって大きい粒子ほど速く沈降する。それゆえ t 秒後の h_1 と h_2 の深さの透過光強度を I_1 、 I_2 とすれば、

$$\log I_1 - \log I_2 = \pi l \int_{r_1}^{r_2} r^2 n(r) dr \quad (2)$$

の関係が成立する。前述のように記録紙上には図-6 のような $I \sim \sqrt{h}$ 曲線が描かれるから、この I を $\log I$ に

図-6 $I \sim \sqrt{h}$ および $\log I \sim r$ 曲線

変換し, stokes の沈降式,

$$r = \sqrt{\frac{9\eta h}{2g(\rho_a - \rho_m)t}} = A\sqrt{h} \quad (3)$$

を用いて $\sqrt{h}$ を r に換算すると図-6 に示すような $\log I \sim r$ 曲線が得られる。ただし η は分散媒の粘性係数, g は重力加速度, ρ_a と ρ_m はそれぞれ粒子および分散媒の密度 A は定数である。

図-6 で S_m と記した長さは式 (2) から明らかなように, 単位容積中の半径 r_1 と r_2 の間の粒子の断面積の総和に比例する量である。粒子の単位容積中の重量 W_m は

$$W_m = c r_m S_m \quad (4)$$

で表わされる。ただし r_m は半径 $r_1 \sim r_2$ の粒子の平均半径, c は定数である。図-6 で斜線をほどこした部分の面積がこの W_m に相当する。したがってそれぞれの粒子径につきこの計算を行えば重量粒度分布曲線が容易に得られる。

この装置では光の走査を7秒間で行なっており, 静置時間は試料にもよるが大体3~10分くらいであるので計算に要する時間を含めても30分位で粒度分布が得られる。また簡単なアナログ計算機を付ければ, 測定と同時に粒度分布曲線を得ることができる⁹⁾。

この装置で測定を行なうときに注意しなければならないことは, 試料の採取で全体を代表するものを採り出すこと, 試料の分散に注意することなどで, 測定法上の問題としては, 光を使用しているため光の波長より細かい粒子については光との干渉に問題がある。

4.3 遠心沈降法⁹⁾

これは比較的新しい方法で, 粒子の沈降時間を短縮し, 超微粒子の測定を可能にするとともに, 懸濁液中にかく乱の起こることを防ぐために遠心力を利用して粒子を沈降させる方法である。検出部分に光学系を用いたもの¹⁰⁾¹¹⁾とピペットを用いたもの¹²⁾と二通りあるが, 前者が一般的である。

図-7 に示した装置は検出部分に光学系を用いたもので, 扁平な円筒状の遠心容器を8,000rpm位までの一定の回転数で回転させておき, 一定量の沈降液を入れ, ついで少量の緩衝液を入れる。そして最後に一定容積の沈降液に試料粒子を懸濁した液を入れる。このような二層法 (two layer method) により, 沈降液上の薄い懸濁液層から緩衝液を通して沈降してくる粒子量を, 沈降液の一定の深さのところへ光束を当て, その透過光によって時間の経過とともに測定するものである。二層法で緩衝液を使用するのは, 粒子が懸濁液層から沈降液層に移るとき, 液の比重や粘度の逆転層ができ液がかくはんされるのを防ぐためである。従来も超遠心機や懸垂形の試

図-7 光を用いた遠心沈降式粒度分布測定

図-8 ピペットを用いた遠心沈降式粒度分布測定装置

料容器を有する遠心分離機で粒度分布を測定することは試みられていたが, それらのように均一にかくはんした懸濁液から粒度分布を測定する方法 (分散沈降法) は, 起動から定速に達するまでの時間の補正と, この間液がかく乱され定速になった後でもこのかく乱が残ることが問題であった。二層法はこの点を改良したものである。

図-8 は検出部分にピペットを用いた装置であり, 定速で回転している円筒状の扁平な遠心容器から, 特殊な形状をした採取針で一定容量の懸濁液を採取し, その中の粒子の量を定量分析するもので, 液の採取はあらかじめ時間を設定しておけば自動的に行なわれるようになっている。また試料粒子の注入には二層法を用いている。この装置は, 精密な測定のためには何回も液の採取をしなければならず, 定量分析の精度が直接測定精度に関係するので, 光学的方法に比べて長時間を要するが, 光の波長より細かい粒子の測定の場合にも問題が起こらない。

遠心沈降装置による粒度分布測定で操作上注意しなければならない点は, 懸濁液濃度はきわめて薄く容積で約0.0005%以下にしなければならないこと, このように試料がきわめて少量であるから全体を代表するような試料を採ること, 沈降液や緩衝液の適当なものを選び, 粒子の沈降が層状に行なわれるようにすること, 装置の安定性を良くすることなどで, 粒子がよく分散しているかどうかをストロボで確かめられるようになっているものもある。

5. 各種測定装置による測定例

ここでは各種測定装置による測定例について述べる。
図-9および図-10は球状銅粉およびアルミナ粉の写真から従来のスケールと人力によって粒度分布を測定した結果と、図-2に示した光学的自動粒度分布測定装置で測定した結果の比較を示す。この結果から明らかなように、アルミナのように粒子一個一個がきれいに分散した顕微鏡写真はなかなか得られないものでは人力による測定の場合には、粒子の形状の相似性や粒子像の濃淡などから凝集粒子を単一粒子に分解して計測することができるが、現在の自動機ではそれができない。したがって自動機による測定結果が粗粒子側へかたよるわけである。この点の解決が今後この種の自動機に与えられた課題である。

図-11, 12は各種測定装置によるホワイトアランダムおよび高晶カオリンの測定結果を示す。どちらの試料粉

図-9 顕微鏡法による球状銅粉の測定結果

図-10 顕微鏡法によるアルミナの測定結果

図-11 ホワイトアランダムの粒度分布測定結果

図-12 高晶カオリンの粒度分布測定結果

図-13 酸化亜鉛の粒度分布測定結果

図-14 酸化チタンの粒度分布測定結果

図-15

の場合も、電子顕微鏡法の測定結果は他の方法の結果と一致しない。これらの試料は shadow をして粒子の厚さを調べると、ホワイトアランダムは表面粒径の約 $1/4$ 、高畠カオリンでは約 $1/8$ であった。そこで粒子の厚さによって測定結果を補正したところ、図-11 および図-12 にいっしょに示したようになり、他の測定法の結果とよく一致した。このように球状と著しく異なった粒子を顕微鏡法で測定した場合には厚さによる補正が必要である。

図-13, 14 には酸化亜鉛および酸化チタンの各種測定装置による測定結果を示した。酸化亜鉛の場合はいずれの方法による測定結果もほぼ一致する。しかし酸化チタンの場合は、電子顕微鏡法の測定結果が他の方法のそれと著しく異なる。酸化チタンの粒子はその電子顕微鏡写真を図-15 に示したように、多数の微小粒子が集まって一つの凝集粒子を作っている。この凝集は一種の焼結現象であり、機械的な力では分離できないため、他の測定

法の場合にはこの凝集粒子を単一粒子として測定していると考えられる。そこで顕微鏡法においても、凝集粒子を単一粒子と考えて計測したところ、その結果は図-14 にいっしょに示したように他の測定法の結果とよく一致した。時にはこのような試料もあるので注意を要する。

6. おわりに

超微粉の粒度分布測定装置と二、三の測定例について述べた。これらの装置はどれもかなりすぐれたものであるが、それぞれ問題をもっており、どんな試料にも適するものはない。したがって超微粉の粒度分布に関する正確な情報を得ようとするならば、試料の特性や履歴、各測定装置の原理、特長、問題点をよく理解したうえで、測定の目的と考え合わせて、どの測定装置を用いるかを決定すべきであろう。また測定中に、粒子懸濁液のかく乱、粒子の再凝集など思いもよらぬことが起こったり、試料粉固有の性質によって著しく誤った測定結果を得ることがあるので、試料粉体を電子顕微鏡で観察して、各装置の測定結果をチェックする必要がある。電子顕微鏡法による測定を行ない、その結果と各装置の結果を比較することは一層有効である。この場合図-1 に示した可変絞りによる粒子顕微鏡写真の半自動的粒度分布測定は凝集粒子の区別をすることができ、測定もかなり短時間で行なえるので便利である。

われわれの経験によれば、光走査法の測定結果と電子顕微鏡法による測定結果を粒子の形状によって適当に補正したものとを比較すると、ほとんどの試料において一致した。しかし光走査法も万能ではない。0.2 ミクロン以下のコロイド粒子や密度のきわめて小さい粒子などは沈降が遅く、測定が困難となる。このような場合には遠心力によって強制的に粒子を沈降させることが必要となる。

粒度分布測定的重要性の増大とともに、ここにあげた各装置の問題点を解決するための検討がいろいろなされているようであるし、新しい装置の開発もさかんであるので今後さらに多くのすぐれた装置が生れることと思われる。しかしながら、どんなにすぐれた測定装置で測定できたとしても、粒度分布測定のために必然的に必要である各種の技術、たとえば試料粉の密度測定、脱水、分散、採取などが正しく行なわれないことにはせっかくのすぐれた装置の測定結果も意味がなくなってしまう。今後は測定装置の開発と併行して、これら粉体試料の準備段階での各種技術の確立がぜひとも必要であると考えらる。

参考文献

- 1) 檜岡, 小寺, 化学と工業, 13, 585 (1960)
- 2) F. Endter, H. Gebauer, *Optik*, 13, 97 (1956)
- 3) M. Cole, "The Microscope & Crystal Front" 15, 148 (1966) Microscope Publication Ltd.
- 4) C. F. T. Mattern et al., *J. Appl. Physiology*, 10, 56 (1957)
- 5) 粉体工学研究会編, "粉体粒度測定法", 85 (1965)
- 6) 三島, 矢野, 岡本, 粉体工学, 2, 1014 (1965)
- 7) 牟田, 渡辺, 粉体工学研究会誌, 6, 9 (1969)
- 8) A. Muta et al., "Particle Size Analysis" (1967) Soc. for Analytical Chemistry
- 9) Particle Size Analysis sub Committee, *Proc. Soc. Analyst. Chem.*, 116 (1966)
- 10) 清水, 木村, 計測と制御, 2, 881 (1966)
- 11) 高坂, 安部, 材料, 17, 570 (1968)
- 12) 月刊名工研, No. 213, 1 (1968)

NHK 技術研究所見学記

既報のように去る 6 月 29 日首記の見学会がもよおされた。

同所には総合技術研究所と放送科学基礎研究所との二つがあり, 前者は音響, テレビ, 無線, 電子管, 計数技術記録技術の 6 研究部, および, 開発, 調査, 特許, 庶務の 4 部合計 10 部からなり, 主として放送に直結した技術の改善に関する研究を行ない, 現在の主な研究項目はカラーカメラ, UHF 放送技術, 共同受信方式, 衛星放送方式, 映像管, レーザー利用, 録画技術, 音響技術音声処理, 情報処理技術の 10 ラーマである。後者は視聴科学, 物性, 特別の 3 研究室からなり, 主として 10 年 20 年先きの放送に後立つことに関して研究を行ない, 現在の主な研究項目は視聴覚系の知覚・神経生理機構, 視聴覚系のモデル・認識機構, 結晶物性, 磁性体, 光物性の 5 テーマがある。

両研究所は相互に容接な関係をもちつつ放送技術の進歩発展に寄与するように努め, 研究成果は NHK 部内の関連部門に生かすとともに, 機関誌や学会などを通じて部外にも広く紹介して活用をはかっている。所員数約 400 名, 過半数は大学卒, ほとんどが技術者である。45 年度予算は 1217 億 1600 万円。計画は①放送番組の制作, 放送施設の運用, 各種の調査研究, 受信改善などの事業運営計画, ②テレビ, FM 放送の局の建設, テレビスタジオ, 中継車, 送信設備などの建設計画の二つにわかれている。

一行は主なところを見学させていただいたが, その内でわれわれ学究の徒に勉強になったものを少々紹介しよう。視聴科学研究室では目下生体機構の研究からはじめている。実験はつぎのように行なわれている。ねこ(猫)に麻酔をかけ頭部を解剖し, 眼球から脳へ通じる神経線に直径 0.1 μ のガラス管をとす。このガラス管の中には電解液がはいっている。この電解液と測定装置とを電氣的に接続する。手術終了後ねこは目をさまし物を見

せる。神経放電。このとき電解液にパルスを生じこれが電流により, それがフィルムに撮影されオシログラフになって記録される。このグラフから生体の視覚神経はどのように働くかをとらえようとするものらしい。この実験から生体における「視」という機構を科学しようとしている。ついでにいうとねこの眼球は直径 1.5 cm ぐらい, 脳みそは胡粉のような色をしていた。ときどきねこの霊をなぐさめるとのことである。

網膜と受光との関係実験にも興味があった。網膜に光が当たるとその瞬間は明るく感じる。数秒後には次第に明るさが減じ平衡状態となる。また, 物体の周辺, 部たとえば, 空気中に立方体があると空気と立方体との境界付近は明るく見え, 立方体から遠い部分は暗く見える。この実験装置は網膜が前方にあり, 物体は 2~3 m 手前に設置したスライドフィルムによって網膜上に写しだされる仕掛けであるから物体面からの反射光はないわけである。結局, 物体が眼に写るときその周辺は明るく写るらしい。

音響無響室というのがある。無音室ともよばれる。室の大きさは一, 二階をとおしたものでちよとした剤場の大きさである。天井, 床, 四周壁面はガラス繊維製のくさび形(長さ約 1 m) 吸音材料がくさび形の底面を建屋のコンクリート面に接着したような状態で装着されている。したがってくさびのところが先端が全部室内の内側の方へ突出し, あたかも針山の中にいるような感じがした。この室の, ビルでいえば二階の床にあたる位置に網が張りわたされ, この上でマイクロホンやスピーカーなどの特性測定が行なわれる。筆者も網の上に暫時直立無音の世界はうす味がわかった。

その他ある色相とある明度をならべておきこれに光で明暗を加えたときどのように識別されるかなど各種の研究が行なわれていた。見学をふりかえてみて, 多種の分野にわたり未知の世界を追究していることに気付いた。非常に知的な見学会であった。(亀井益禎記)