

粉粒体の種々の粒子径測定

工学部 技術部 物質応用技術系

永田 照三、岩本 慎二

1. はじめに

化学工業、鉄鋼産業や電気・電子工業などの素材加工産業には、高度化する社会に対して従来の材料の性質よりもさらに力学的、電磁的、工学的に機能の優れた新素材の開発が望まれている。粉粒体は細くなるほど体積あたりの表面積が大きくなり活性が増大するほか、微粒子特有の優れた特性が現れる。このことから、新素材と粉粒体プロセスは密接な関係にあり、その粒子の大きさ（粒子径分布）を測定することは非常に重要である。

そこで、本学工学部物質工学科 3 年生対象の物質工学実験（化学工学コース担当実験）において、「粒子の沈降」（担当技官：永田）というテーマで粒子径分布の測定実験を行っている。実験方法は、液相沈降法の代表的方法であるアンドリアゼンピペット（Fig.2）を用いる沈降法による測定である。これは液中に固体粒子を分散させて静置すると粒子の大きさの違いにより異なった沈降速度（終末速度）で沈降するという現象を利用し、粒子径分布を求めるという実験である。その実験において、測定試料

として使用していた炭酸カルシウムの規格を特級から一級に変えたところ、写真 1 のように沈降現象に大きな差が生じ、実験をやり直すというトラブルが発生した。そのため、試薬メーカーに問い合わせたところ粒子径分布についてのデータは無いと言う回答でした。そこで、

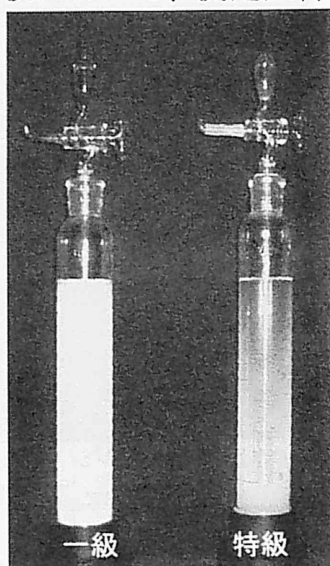


写真 1 沈降の比較
(沈降 1 時間経過)

所属コース所有の共通機器に走査電子顕微鏡（SEM）、粒度測定装置（管理者：岩本）などの装置があるので、これを使用してこの試料の特級と一級の粒子径（粒子径分布）を測定し、今後の学生実験に役立つよう各測定方法と試料の規格の比較検討をしたので報告する。

2. 測定実験

2-1 粒子の大きさ

1 個の粒子が球形であれば、その直径を粒子の大きさとして問題ないが、実在の粒子は球形でないので、その大きさは測定法や算出法によって種々あるので目的に対応して使い分けられる。

代表的な粒子径を Table 1 に示す。

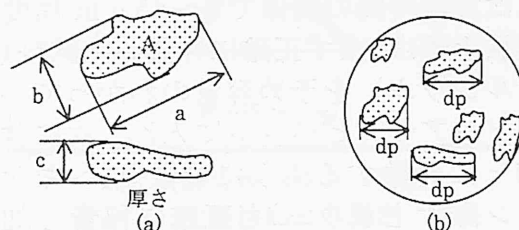


Fig. 1 投影径

Table 1 代表粒子径

名 称			定 義 式
投影径	長 軸	径	a
	短 軸	径	b
	定 方 向	径	Fig. 1(b)参照
平均径	二軸平均径	(算術)	$(a+b)/2$
		(幾何)	\sqrt{ab}
	三軸平均径	(算術)	$(a+b+c)/3$
		(幾何)	$\sqrt[3]{abc}$
等価径	正 方 形	等 価 径	\sqrt{A}
	円	等 価 径	$\sqrt{4A/\pi}$
	立 方 体	等 価 径	$\sqrt[3]{V}$
	球	等 価 径	$\sqrt[3]{6V/\pi}$
有効径	ス ト ー ク ス 径		$\sqrt{18\mu u_t/g(\rho_p - \rho)}$
	ニ ュ ー ト ン 径		$u_t^2 \rho / 3g(\rho_p - \rho)$

2-2 粒子径（粒子径分布）の測定

試料として和光純薬工業(株)製 炭酸カルシウム（一級、特級）を使用し、以下の三つの測定を行った。

2-2-1 沈降法による測定(学生実験)

この測定は、流体中を粒子が沈降していくと徐々に沈降速度が増加していくが、ある速度以降、等速度で沈降するようになる、この速度 u_t を終末速度と呼び、そこから粒子径を求める方法である。通常は次のストークスの法則[式(1)]

$$u_t = \frac{h}{t} = \frac{g(\rho_p - \rho)D_p^2}{18\mu} \quad (1)$$

が成り立つ条件下で測定されるので、ストークス径 D_p (粒子径)は、式(2)から求められる。

$$D_p = \sqrt{\frac{18\mu}{g(\rho_p - \rho)} \frac{h}{t}} \quad (2)$$

Fig.2 に示すアンドリアゼンピペット (Andreasen)が広く使用されている。測定範囲は、おおよそ $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。(実際には実験時間の関係で $5 \sim 45 \mu\text{m}$ 程度)

実験手順は、まず正確に秤量した試料(炭酸カルシウム)を予め容量のわかっているアンドリアゼンピペットに入れ、次に試料が均一に分散するように分散剤(ヘキサメタリン酸ナトリウム)も正確に秤量し加える。水を入れて水面を標線にあわせて、次にその溶液を攪拌して試料を均一に分散させ、その後静置させ沈降を開始する。ある時間(t)毎に一定の位置(h)から液を吸い上げ(10ml)、コックを切り換えて秤量瓶に取り出して、乾燥させて乾燥固体量を測定し、その時間(t)の水面からピペット先端まで(h)沈降した粒子の粒子径を式(2)より計算した。その粒子径と乾燥固体量より沈降開始前の濃度と比較し、ふるい

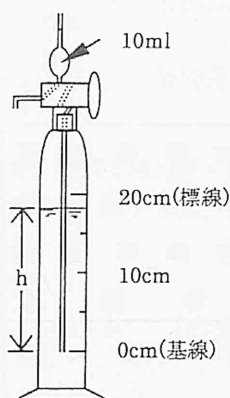


Fig. 2 アンドリアゼンピペット

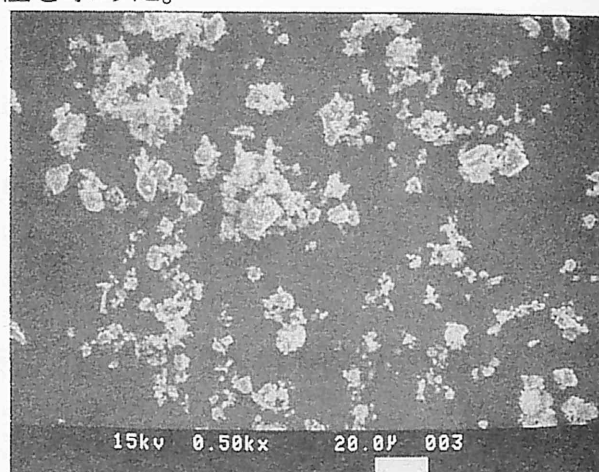
上積算分布 R を計算し、そのグラフを図微分することで粒子径分布を求めた。

2-2-2 走査電子顕微鏡(SEM)による測定

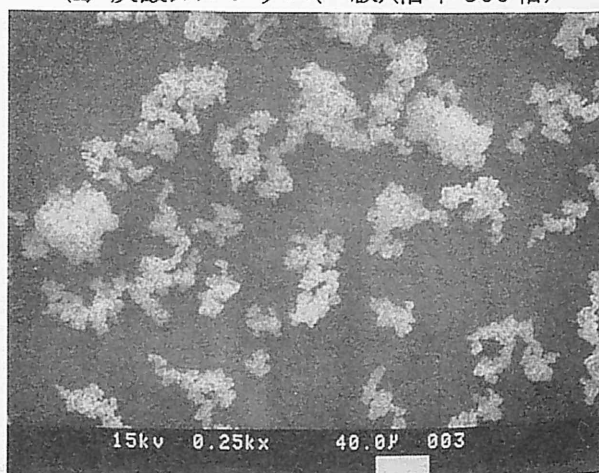
走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope 略称 SEM) とは細く絞った電子ビームで試料の表面をテレビのラスタのように走査し、電子線の照射位置から発生する二次電子などの信号を捉えて像をつくることにより試料の表面観察をするものである。

本測定では、工学部物質工学科化学工学コース共通機器の明石製作所(現:(株)トプコン)製の走査電子顕微鏡 WS-250 ('87年購入)を使用して行った。

測定は Fig.3 に示した SEM 画像より、定方向径 (Table 1 参照) を測定し、平均粒子径を求めた。



(a) 炭酸カルシウム(一級)(倍率 500 倍)



(b) 炭酸カルシウム(特級)(倍率 250 倍)

Fig. 3 SEM 画像

2-2-3 粒度測定装置による測定

この測定は、工学部物質工学科化学工学コース共通機器の(株)堀場製作所製レーザ

回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-910W（'96 年購入）を使用し、沈降法と同様に分散剤を添加して行った。

この装置は、試料に光（He-Ne レーザ光やタングステンランプ光）を当てた際に生じる散乱(回折)光の強度分布から粒子径分布を測定するというもので、測定範囲は、0.02～1000 μm までの広範囲にわたる。

3. 結果および考察

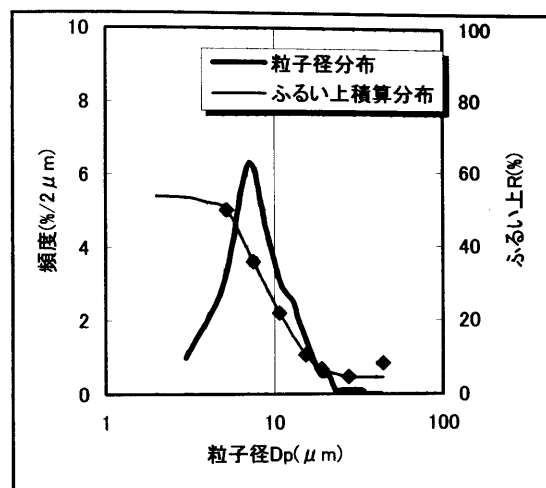
沈降法、粒度測定装置、SEM によるそれぞれの測定結果を Table 2、Fig.4,5 に示す。

Table 2 および Fig.4,5 より、いずれの測定でも試料の一般と特級では、一般の方が粒子径が小さいところに広く分布しているのが分かる。このため一般の方が沈降速度（終末速度）が遅く、学生実験において写真 1 に示したように沈降現象に差が生じて実験をやり直すというトラブルの原因になったと考えられる。また、Fig.4,5 より各測定法を比較すると測定範囲の違いにより少し違うように見えるが Fig.4 の測定範囲（5～45 μm ）の部分に限定すれば、一般ではほぼ同じような分布を示している。特級では、若干異なった結果を示したが、これは沈降法において粒子径が 20～40 μm の間のサンプリング間隔が取りにくいために粒子径分布がずれてしまったためによるものと思われる。平均粒子径の場合は、粒度測定装置と SEM は、ほぼ同じ結果を示したが、沈降法では少し違う結果を示した。これは、沈降法の測定範囲が実験の都合上 5～45 μm と狭い範囲になっているため平均粒子径が一般では 5 μm 以下のデータが無いため大きく、特級では 45 μm 以上のデータが無いため小さくなったと思われる。

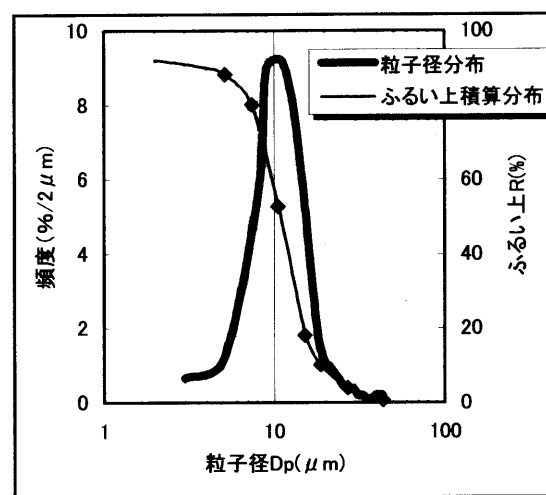
Table 2 各測定法による平均粒子径の比較
(単位: μm)

測定法 試料	沈降法	粒度測定装置	SEM
CaCO ₃ 一般	10.12	7.66	8.43
CaCO ₃ 特級	12.46	24.47	27.36

平均粒子径は、算術平均径 $[\sum nd_p / \sum n]$
n: 各粒径 (dp) の個数分率]により求めた。



(a) 炭酸カルシウム（一般）



(b) 炭酸カルシウム（特級）

Fig. 4 沈降法による測定 結果

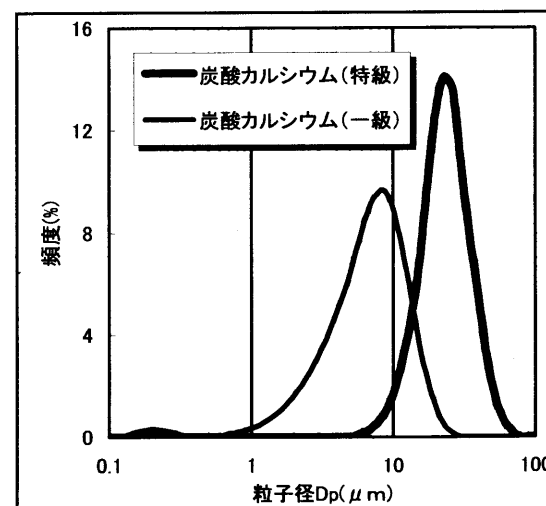


Fig. 5 粒度測定装置による粒子径分布

4. まとめ

学生実験(沈降法による測定)において試料の規格(一級・特級)の違いにより写真 1 に示したような沈降現象に差が生じて実験をやり直すというトラブルがあった問題は、今回使用した試料(和光純薬工業(株)製 炭酸カルシウム)では、一級と特級では、一級の方が粒子径分布が小さいところに分布していて、分布範囲も広いということが沈降法、粒度測定装置や走査電子顕微鏡(SEM)を使用して測定することで分かった。つまり、Fig.5 より Fig.6 に示したように特級では $5\mu\text{m}$ 以下の粒子がほとんど無いので沈降が進行しているのが一目でわかるのに対して一級では $5\mu\text{m}$ 以下の粒子がかなりの割合で存在するために同じように沈降していても外観では全体的に白濁しているため、写真 1 のように沈降現象の違いが見られた。

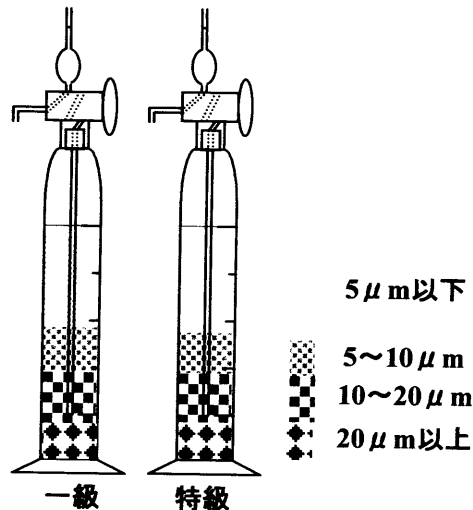


Fig. 6 写真 1 の説明図

また、この特級と一級の違いは、製造過程で試料を生成して純度をあげる場合に特級では結晶が成長して比較的大きい結晶の集まりになってしまったためと思われる。このことは、Fig.3(a)(b)の SEM 画像を比較して(b)の方が結晶形が大きくてはっきり分かることから推測できる。

次に、これら三つの測定法の比較は、測定範囲の違いやサンプリング間隔等の問題などからくるズレはあるが、ほぼ同じ測定結果を示し、それぞれの測定は信頼できるものという確認ができた。

5. 使用記号

A	: 粒子 1 個の投影面積	$[\mu\text{m}^2]$
a	: 粒子 1 個の投影像の最大長さ	$[\mu\text{m}]$
b	: 粒子 1 個の投影像の最小長さ 又は長軸径に直角な最大長さ	$[\mu\text{m}]$
C	: 沈降層内の固体粒子濃度	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
C_0	: 沈降層内の最初の固体粒子濃度	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
c	: 粒子 1 個の投影像の厚さ	$[\mu\text{m}]$
D	: ふるい下 (透過率)	$[-]$
D_p	: 粒子径	$[\text{m}]$
g	: 重力加速度	$[\text{m}/\text{s}^2]$
h	: アンドリアゼンピペットの水面 から基線までの距離	$[\text{m}]$
n	: 各粒子径 (d_p) の個数分率	$[\%]$
R	: ふるい上 (残留率)	$[\%]$
t	: 沈降時間	$[\text{s}]$
u_t	: 終末速度	$[\text{m}/\text{s}]$
V	: 粒子 1 個の体積	$[\mu\text{m}^3]$
μ	: 液の粘度	$[\text{Pa}\cdot\text{s}]$
ρ	: 液の密度	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
ρ_p	: 固体粒子の真密度	$[\text{kg}/\text{m}^3]$

6. 参考文献

- 1) 化学工学教育研究会編:新しい化学工学, 産業図書 (1997).
- 2) 化学工学協会編:化学工学-解説と演習-, 槇書店 (1999).
- 3) 大山義年:化学工学Ⅱ (岩波全書), 岩波書店 (1963).
- 4) 藤田重文:化学工学演習 (第二版), 東京化学同人 (1979).
- 5) 三輪茂雄、日高重助:粉体工学実験マニュアル, 日刊工業新聞社 (1984).

7. Appendix

ふるい上積算分布 R の求め方

$$R=(1-D)\times 100$$

ふるい下積算分布 D の求め方

$$D=C/C_0$$

$$C_0 = \frac{\text{試料量(g)}}{\text{沈降層内の水量(ml)}}$$

$$C = \frac{\text{試料乾燥固体量(g)}}{10(\text{ml})} - \frac{\text{分散剤量(g)}}{\text{沈降層内の水量(ml)}}$$