

研究論文

顕微鏡法 (フェレー径) とレーザ回折法で測定した粒子径分布の比較
— Sr フェライトの粉碎産物について —

小竹直哉,* 本間裕介,* 戸井田直之*
望月隆裕,* 岡一郎,* 神田良照*
田口仁**

A Comparison of Particle Size Distributions Measured
by Microscopic (Feret Diameter) and Laser Diffraction Method
— Ground Product of Sr-Ferrite —

Naoya KOTAKE† Yusuke HONMA† Naoyuki TOIDA† Takahiro MOCHIDUKI†
Ichiro OKA† Yoshiteru KANDA† and Hitoshi TAGUCHI††

Abstract

It is an important analysis to evaluate correctly the size of fine or ultrafine particles for raw materials or products in many kinds of industries. There are many different principles to measure the particle size. The laser diffraction and scattering method is the most popular one, but it is first necessary to confirm the particle size by a microscope.

In this study, size distributions of Sr-ferrite particles were measured by the microscopic method and the laser diffraction method. The Sr-ferrite particles used as the sample were ground in the dry, the wet and dry grinding with methanol as grinding aid by a ball mill. The particle size distributions which were measured by the two methods were compared.

As a result, the sizes measured by the laser diffraction method were larger than the feret diameters measured by the microscopic method.

Key Words : Size Distribution, Microscopic Method, Laser Diffraction Method, Sr-Ferrite Particle, Ball Mill Grinding

1. 緒言

セラミックス, 金属, 医薬品, 食品工業にいたる多くの産業分野において, その原材料である粉体の特性を知ることは重要である。その中でも特に粒子径あるいは粒子径分布は製品の設計や品質管理に大きく影響するため正確に把握することは極めて重要である。

粉体の粒子径分布の測定方法は多種多様で, 例えば測定粒子径の物理的意味によって分類すると, 1) 幾何学的特性による顕微鏡法 (画像解析法), 電気的検知法。2) 動力学的特性による遠心沈降光透過法, X線透過法。3) 光学的特性によるレーザ回折・散乱法, 光子相関法などが主に挙げられる。これら測定方法の特徴は, 成書¹⁾で詳細に述べられている。現在用いられている測定方法の多くは, 2), 3) のようである。これらの測定方法は粒子径をある物理量に変え, これを再度粒子径に変

換する間接的測定法であり, 特に装置の操作性とデータ解析処理の両面から充実している遠心沈降光透過法やレーザ回折・散乱法が多く用いられている。しかし, これらの測定結果は間接方法であるため微粒子, 特にサブミクロン粒子域については電子顕微鏡によって確認されることが多い。その理由は, 粒子径が原料粉体や製品に関与する様々な現象を理論的に検討するときに真の粒子径が必要になるためである。

本研究では, 測定試料に自発磁化による凝集力があり, 分散しにくいフェライト粒子²⁾を乾式, 助剤添加および湿式による3種類の粉碎方式で得た粉碎産物を試料とし, これらの粒子径分布を顕微鏡法と間接的測定法として広く使用されているレーザ回折法により測定し, 両者の測定結果について比較したので以下に報告する。

2. 試料の粉碎方法

実験に用いた試料は密度 ρ が $5,150\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 50% 通過粒子径 (メディアン径) $x_{0.5}$ が $1.86\mu\text{m}$ の Sr フェライトである。なお, $x_{0.5}$ は次節で説明する顕微鏡法より測定した値である。

粉碎装置は Table 1 に示すジルコニア製のボールミルを用いた。試料のフィード質量, 粉碎媒体質量はそれぞれ 0.38kg , 3.5kg であり, ミル回転速度を 1.8s^{-1} 一定としたときの石英ガラスの粉碎における最適条件³⁾を参考にした。粉碎方式は乾式粉碎, 助剤添加による粉碎および湿式粉碎の3種類で行った。助剤添

平成12年1月24日受付

* 山形大学工学部物質工学科
〒992-8510 米沢市城南4-3-16

** TDK (株) 基礎材料研究所
〒286-8588 成田市南羽鳥字松ヶ下570-2

† Department of Materials Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16, Jonan, Yonezawa, 992-8510, Japan

†† Materials Research Center, TDK Corporation, 570-2, Matsugashita, Minamihatori, Narita, 286-8588, Japan
E-mail: tk365@dip.yz.yamagata-u.ac.jp

Table 1 Dimensions of mill and ball used

Mill	
Diameter (m)	0.13
Volume (m ³)	2×10^{-3}
Grinding ball	
Diameter (m)	0.02

Table 2 Grinding conditions for dry grinding with grinding aid

Grinding aid	Methanol	
	Volume of grinding aid $\times 10^6$ (m ³)	0
Volume ratio, $\phi_A \times 10^2$ (m ³ ·m ⁻³)	0	0.32, 0.55, 6.5, 9.7
Grinding time (h)	1, 4, 16, 32	1, 4, 16, 32, 64

Table 3 Grinding conditions for wet grinding

Volume of water $\times 10^4$ (m ³)	0.37, 0.74, 1.48, 2.22
Volume ratio, ϕ_w (m ³ ·m ⁻³)	0.5, 1, 2, 3
Grinding time (h)	1, 4, 16, 32, 64, 128

加による粉砕では Table 2 に示すようにメタノールを助剤として用い、添加量はフィード粒子の表面積に対して単分子層を形成する 2.4×10^{-7} m³ とその20倍 (4.8×10^{-6} m³), 30倍 (7.2×10^{-6} m³) と乾式粉砕における限界表面積に対して単分子層を形成する 4.1×10^{-7} m³ とした (メタノール分子1個の占有断面積; 16.5 \AA^2)。また、湿式粉砕における添加水量は砕料のフィード体積である 7.4×10^{-5} m³ を基準に Table 3 のように0.5倍 (3.7×10^{-5} m³), 同体積, 2倍 (1.48×10^{-4} m³), 3倍 (2.22×10^{-4} m³) と変えた。また、粉砕実験は所定時間までサンプリングしない完全回分式で行い、粉砕時間は乾式粉砕では4点、助剤粉砕では助剤の添加量ごとに5点、湿式粉砕では添加水量ごとに6点について調べた。

3. 粒子径分布の測定方法

3.1 顕微鏡法による測定

試料である粉砕産物は円錐四分法により5g程度になるまで縮分し、超音波槽で3分間分散し、この懸濁液を速やかに採取して検鏡台に滴下して検鏡台ごと乾燥した。粒子の写真撮影に用いた顕微鏡は、日本電子(株)製走査型電子顕微鏡 JSM-T 330である。

投影像から測定される粒子径には数種類あるがここではフェレー径(定方向径)を採用した。フェレー径は Figure 1 に示すように一定方向の平行線で投影像をはさんだ平行線間の距離である。試料の細かさにより、顕微鏡の拡大倍率を5,000~

15,000倍に変化させて写真撮影を行い、デジタルノギスを用いて直接測定した。測定個数は全実験を通して一試料につき10,000個である。粒子径分布は質量基準で表されることが一般的であるので、ここでは粒子をフェレー径 x_i (μm) を直径とする球と仮定して次式より質量分率 f_i (-) を求めた。

$$f_i = \frac{\frac{\pi}{6} x_i^3 N_i \rho}{\frac{\pi}{6} x_1^3 N_1 + x_2^3 N_2 + \dots + x_i^3 N_i + \dots \rho}$$

$$= \frac{N_i x_i^3}{\sum_{i=1}^n N_i x_i^3} \quad (1)$$

ここで、 N_i (-) は i 成分粒子の個数、 ρ (kg·m⁻³) は密度である。次に粒子径 x_i 以下の粒子の積算質量分率 Q_i (-) を Eq.(2) より算出した。

$$Q_i = \frac{N_1 x_1^3 + N_2 x_2^3 + \dots + N_i x_i^3}{\sum_{i=1}^n N_i x_i^3} \quad (2)$$

3.2 レーザ回折法による測定

レーザ回折法は、SYMPATECH 社製流動式乾式分散ユニット RODOS を用いた。この装置では、気相中に分散した粒子群にレーザ光を照射し、発生した光の回折パターンをレンズに集めて検出器に投影し、得られたフランホーファ回折の強度分布より粒子を球と仮定して数理解析を行って粒子径分布を求める方法である。ここで、ジェットノズルの圧力は 7×10^5 Pa 一定として測定試料を分散させた。

3.3 比表面積の測定

試料の全体的な細かさを見るために比表面積を測定した。測定方法は窒素分子吸着による BET 法で、使用した装置は島津製作所製流動式比表面積自動測定装置 Flow Sorb II 2300 である。

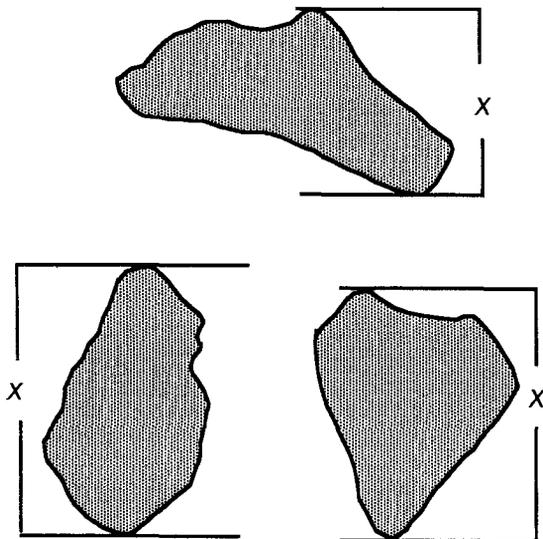


Figure 1 Feret diameter, x.

4. 測定結果

4.1 顕微鏡法における測定者の影響

顕微鏡での直接測定においては測定者の個人差が出る可能性がある。また統計的粒子径といわれているフェレー径では測定個数が測定結果に影響する。そこで本研究においては、はじめに測定者、測定個数の影響を見るために粉碎前のフェライト試料を3人の測定者A, B, Cがそれぞれ10,000個の粒子径について測定を行った。その結果をFigure 2に示した。この図から、3名の測定者による粒子径分布は良く一致しており、粒子径分布の測定に個人差はほとんどないことがわかる。またサンプル数10,000個は粒子径分布の測定精度を上げるのに十分な個数であることがわかる。そこで以後の実験においては各実験における粒子個数は10,000個とし、測定者による誤差は少ないものとし、乾式、助剤添加および湿式による粉碎産物について、それぞれ3人で測定を行った。

4.2 顕微鏡法とレーザー回折法による測定結果の比較

4.2.1 粒子径分布の比較

Figure 3~5には比表面積の小さい順に乾式、助剤 ($\phi_A = 6.5 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$), 湿式 ($\phi_w = 0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) 粉碎の粒子径分布を、顕微鏡法とレーザー回折法で測定した結果の比較を示す。測定試料は全て16時間粉碎で得た粉碎産物であり、比表面積も示している。これらの図より、測定試料に関係なく、粒子径はレーザー回折法では顕微鏡法に比べてやや大きく測定される傾向にある。また比表面積が大きい、すなわち全体として粒子径が微細になるほどこの傾向が大きい。この理由として、レーザー回折法による測定後の粒子の凝集状態は観察していないが、電子顕微鏡では多くの凝集粒子が観察されたこと、凝集力は粒子径が微細になるほど大きくなること、本論文には示さなかったが粉碎時間に対する比表面積の増加と顕微鏡法による粒子径分布の測定結果がレーザー回折法の結果より比較的良く対応していたことが挙げられる。そこでこの傾向を見るために同一粉碎方式による粉碎時間の違いで示したのがFigure 6である。これよ

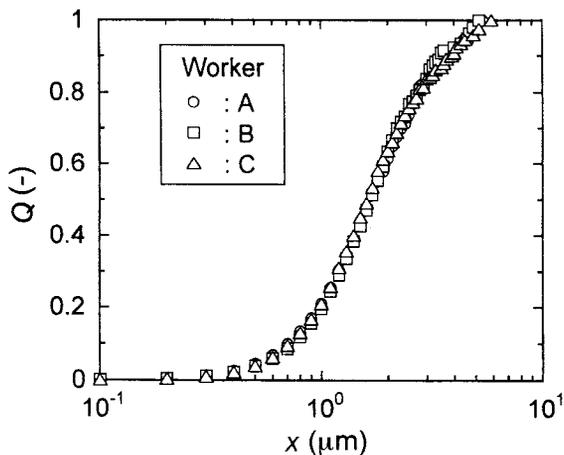


Figure 2 Comparison of cumulative undersize distributions measured by different workers.

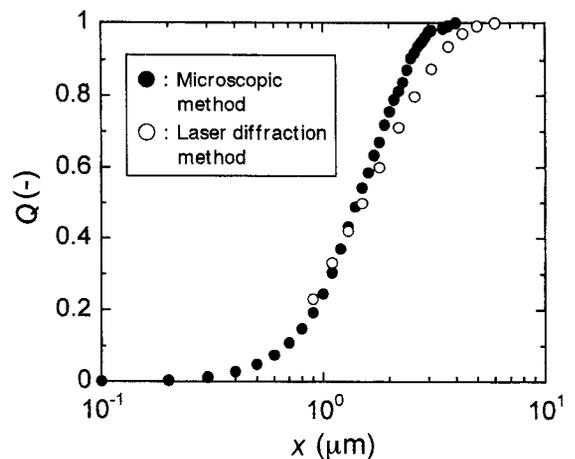


Figure 4 Comparison of cumulative undersize distributions at dry grinding with grinding aid ($\phi_A = 6.5 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, $t = 16 \text{ h}$, $S_w = 3,402 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$).

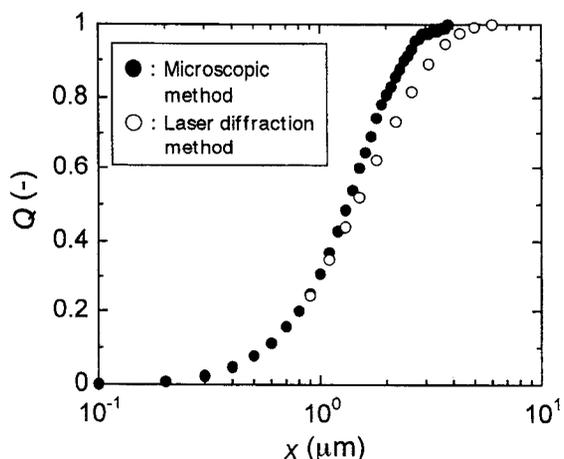


Figure 3 Comparison of cumulative undersize distributions at dry grinding ($t = 16 \text{ h}$, $S_w = 2,746 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$).

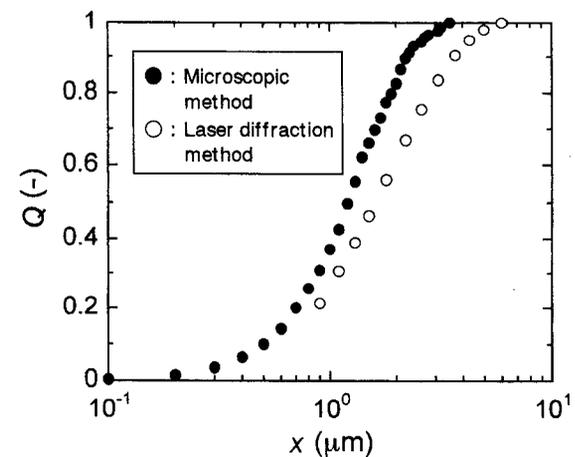


Figure 5 Comparison of cumulative undersize distributions at wet grinding ($\phi_w = 0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, $t = 16 \text{ h}$, $S_w = 4,456 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$).

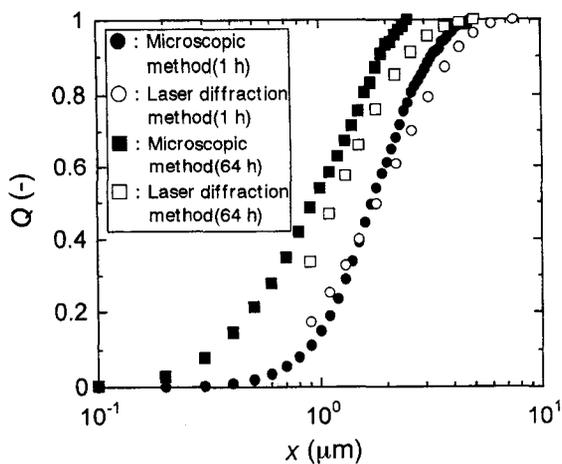


Figure 6 Comparison of cumulative undersize distributions at dry grinding with grinding aid ($\phi_A = 6.5 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$, $t = 1 \text{ h}, 64 \text{ h}$).

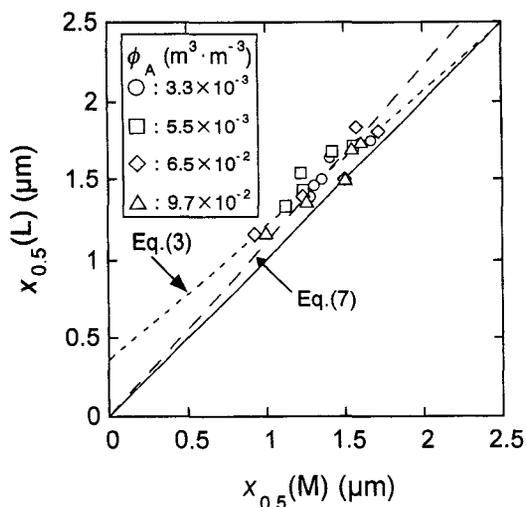


Figure 7 Relationship between $x_{0.5}(L)$ and $x_{0.5}(M)$ at dry grinding with grinding aid.

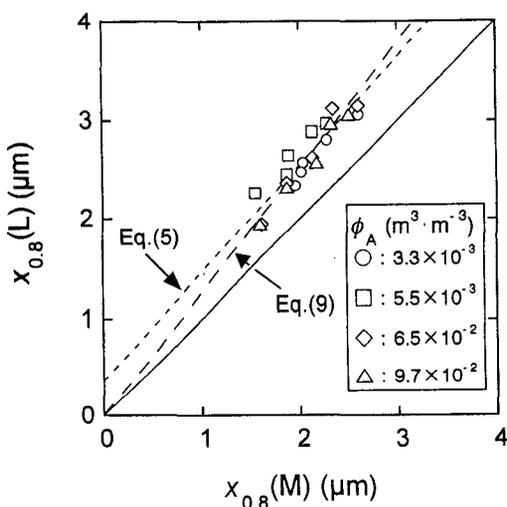


Figure 8 Relationship between $x_{0.8}(L)$ and $x_{0.8}(M)$ at dry grinding with grinding aid.

り、粒子径が微細になるほど顕微鏡法とレーザ回折法による粒子径分布の違いが大きくなることが確認できる。

4. 2. 2 代表粒子径による比較

大きさに分布を持つ粉体の細かきの表示法には使う目的によりいろいろな方法があるが、代表粒子径もその一つである。ここでは代表粒子径として良く用いられる50%通過粒子径(メディアン径) $x_{0.5}$ と80%通過粒子径 $x_{0.8}$ に着目し、顕微鏡法とレーザ回折法による粒子径分布測定の違いを定量的に検討した。乾式粉碎の粉碎産物についてはレーザ回折法による測定数が少ないため省略した。

Figure 7, 8は助剤添加粉碎における顕微鏡法とレーザ回折法による50%通過粒子径と80%通過粒子径の比較を示す。またFigure 9, 10には湿式粉碎において同様に2つの代表粒子径を比べた。ここで $x_{0.5}(M)$, $x_{0.8}(M)$ はそれぞれ顕微鏡法で測定

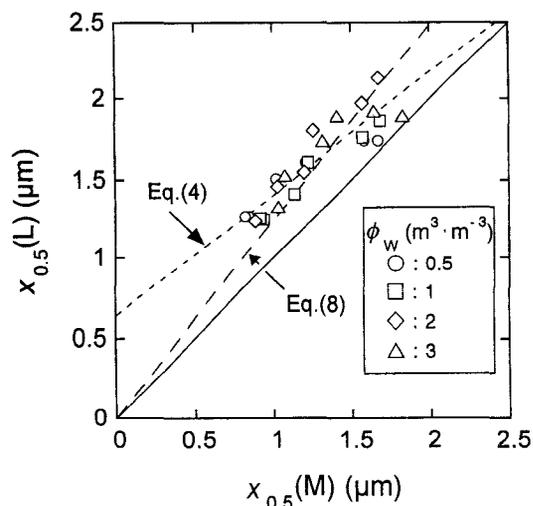


Figure 9 Relationship between $x_{0.5}(L)$ and $x_{0.5}(M)$ at wet grinding.

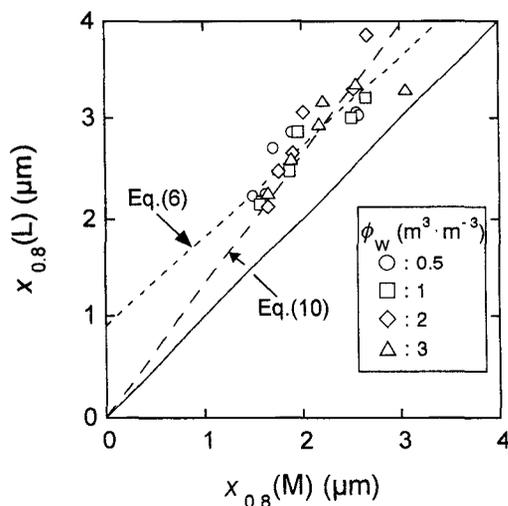


Figure 10 Relationship between $x_{0.8}(L)$ and $x_{0.8}(M)$ at wet grinding.

した50%通過粒子径と80%通過粒子径であり、 $x_{0.5}(L)$ 、 $x_{0.8}(L)$ はレーザー回折法により求めた50%通過粒子径と80%通過粒子径である。図中のパラメータは助剤添加粉碎では試料体積あたりの助剤添加量 ϕ_A 、湿式粉碎では試料体積あたりの添加水量 ϕ_w を表している。これらの結果より、Figure 3~6からもわかるようにいずれの試料においても50%通過粒子径および80%通過粒子径は顕微鏡法よりもレーザー回折法の方が大きくなっている。両者の関係を最小二乗法で求めると $x_{0.5}$ についてはEqs.(3), (4), $x_{0.8}$ についてはEqs.(5), (6)となる。この関係を図中では点線で示した。

$$x_{0.5}(L) = 0.853 x_{0.5}(M) + 0.360 \quad (\text{助剤添加粉碎}) \quad (3)$$

$$x_{0.5}(L) = 0.770 x_{0.5}(M) + 0.634 \quad (\text{湿式粉碎}) \quad (4)$$

$$x_{0.8}(L) = 1.09 x_{0.8}(M) + 0.371 \quad (\text{助剤添加粉碎}) \quad (5)$$

$$x_{0.8}(L) = 0.912 x_{0.8}(M) + 0.898 \quad (\text{湿式粉碎}) \quad (6)$$

Eq.(3)とEq.(5), Eq.(4)とEq.(6)の関係を見ると、代表粒子径が50%通過粒子径から80%通過粒子径と大きくなると2つの測定法による違いも大きくなり、先に述べたように顕微鏡法に比べレーザー回折法が粒子径分布を大きく測定する傾向が明らかになる。

またEqs.(7)~(10)には参考のため原点を通る直線で最小二乗法で求めた結果を示した。また図中にはこの関係を破線で示した。

$$x_{0.5}(L) = 1.11 x_{0.5}(M) \quad (\text{助剤添加粉碎}) \quad (7)$$

$$x_{0.5}(L) = 1.24 x_{0.5}(M) \quad (\text{湿式粉碎}) \quad (8)$$

$$x_{0.8}(L) = 1.26 x_{0.8}(M) \quad (\text{助剤添加粉碎}) \quad (9)$$

$$x_{0.8}(L) = 1.32 x_{0.8}(M) \quad (\text{湿式粉碎}) \quad (10)$$

なお、Figs. 7~10中の実線は勾配1の直線である。

5. 結 言

本研究ではフェライト粒子の粉碎産物を試料に用いて、顕微鏡法とレーザー回折法による粒子径分布について比較、検討し、以下の知見を得た。

1) 全体としてフェライト粒子はレーザー回折法の方が顕微鏡法に比べて大きく測定され、その傾向はフェライト粒子が微細になるほど顕著に現われた。これは、フェライト粒子の分散の難しさが一つの原因と思われる。また、この違いを代表粒子径として50%通過粒子径と80%通過粒子径を用いてその相関関係を実験式で表した。

2) 顕微鏡法ではサンプリング個数を多くすることにより測定精度が向上するが、ここでは測定個数を10,000個としたがこの測定個数では測定者3人の違いによる影響はほとんど認められ

なかった。

Nomenclature

f_i : mass fraction of particle size x_i	(-)
N_i : number of particles in size x_i	(-)
Q : cumulative undersize mass distribution	(-)
S_w : specific surface area	($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)
t : grinding time	(h)
x : feret diameter	(μm)
$x_{0.5}(L)$: median diameter measured by laser diffraction method	(μm)
$x_{0.5}(M)$: median diameter measured by microscopic method	(μm)
$x_{0.8}(L)$: particle size passing 80% of products measured by laser diffraction method	(μm)
$x_{0.8}(M)$: particle size passing 80% of products measured by microscopic method	(μm)
ρ : density	($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
ϕ_A : volume ratio = (volume of grinding aid)/(volume of feed sample)	($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)
ϕ_w : volume ratio = (volume of water)/(volume of feed sample)	($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)
Subscript	
i : index for size interval	(-)

References

- 1) Funtai Kougaku Kai : "Ryushikei Keisoku Gijutsu", Nikkan Kougyou Shinbunsha, pp.18-27 (1994)
- 2) Taguchi, H., F.Hirata, S.Takeishi, Y.Yokoyama and T.Mori : "Magnetic Ferrite", Electronic Monthly, 12, 17-21 (1995)
- 3) Kotake, N., K.Shimodaira, H.Nishihara, Y.Abe and Y.Kanda : "Production of Submicron Particles by Ball Milling and its Evaluation", J. Soc. Mat. Sci., Japan, 42, 1265-1270 (1993)
- 4) Masuda, H. and I.Koichi : "Theoretical Study on the Scatter of Experimental Data due to the Particle Size-Distribution", J. Soc. Powder Technol., Japan, 8, 184-189 (1971)