

メカニカルアロイング法により作製した YFe_2 の粒径分布

徳吉 哲夫・中井 生央
鳥取大学工学部電気電子工学科

Distribution of particle size in mechanically alloyed YFe_2 Tetsuo Tokuyoshi and Ikuo Nakai

Department of Electrical and Electronic Engineering, Tottori University
Tottori 689-8552 Japan
E-mail: nakai@ele.tottori-u.ac.jp

Abstract: We have measured the diameter of mechanically alloyed YFe_2 powders to investigate changes in the particle size and its distribution during the milling process. The mean diameter of the powders decreases with increasing the milling time. The particle size has a wide distribution. We compare it with some distribution functions. The log-normal distribution function is one of the most suitable forms for the milled particle.

Keywords: distribution, particle size, mechanical alloying, mean diameter, log-normal distribution, normal distribution, Poisson distribution, Rosin-Rammler distribution, milling time

1. はじめに

現在、粉体は顔料、塗料、テープレコーダー用材料などのあらゆる分野で使われている。そして粉体の作成方法にも、機械的処理、化学反応などさまざまな方法がある。

本研究では機械的処理により粉体を作製する。この機械的処理は、固体物質に対して、粉碎、圧延、衝撃などの機械的エネルギーを加え、粒子の変形、粒子の細分化を引き起こす。このとき結晶粒が小さくなると、粉体の示す諸性質は大きな結晶から成る物質の性質とは異なってくる [1]。

粉体は多数の粒子の集合体であり、その構成粒子の大きさ（粒子径、粒子径分布）や形態を知ることには、その粉体の物性を知るために重要である。

我々は、金属粉末を機械的に合金化すると同時に粉碎するメカニカルアロイング法という方法により合金粉末を作製する。本論文ではその合金粉末の粒子径とその分布について報告する。

2. 粒子の大きさ

粉体の粒子が球とか立方体、あるいは円柱、円板、角柱というような、規則的、幾何学的形状で、しかも相似な粒子からなれば、直径とか、一辺の長さ、高さといった1次元の値で大きさを表わすことができる。しかし、一般的に我々が通常取り扱って

いる粉体は、その形状が複雑かつ不規則である。また大きさも、通常、大きいものから小さいものまで、広い分布をもっている [2]。そこでいくつかの粒子径の定義の中から、本研究にあった定義を選ぶ必要がある。

2.1 粒子径の定義

一般的によく用いられる粒子径としては、平均径、統計的径、相当径、有効径などが挙げられる。本論文では、EPMA(electron probe microanalysis)による2次電子像から粒子径を求める。この2次電子像では、粒子が投影像となって現れる。そこでこの粒子についての平均的な直径を知るために、投影像の二方向の平均値である二軸平均径を、本研究での粒子径の定義とする。

2.2 二軸平均径

二軸平均径の求め方を図1に示す。まず粒子の輪郭に接する2本の平行線を引き、その間隔を x とする。 x のうち最小のものを $x_{min}=b$ とおき、これを短軸径とする。その短軸に垂直な2本の平行線の間隔 $x=l$ を長軸径と定義する。このように測定した b と l から、次式(1)により二軸平均径を評価する [3]。

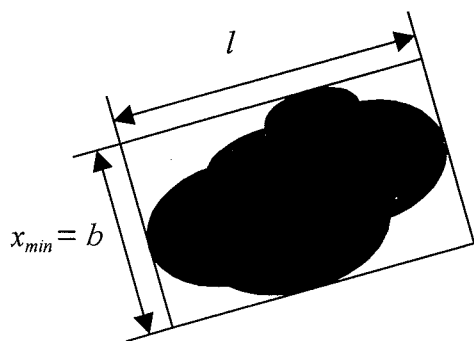


図1 短軸径，長軸径の定義

$$\frac{l + b}{2} \quad (1)$$

2.3 modal 径と median 径

粒径分布曲線を描くとき，曲線の山を決定するのに modal 径と median 径のどちらを取るかによって曲線が大きく異なる．このため，modal 径と median 径について知っておく必要がある．

粒径分布曲線の曲線の最高点が示す粒子径を多数径または modal 径という．山が二つ以上あるときは，最高のもをとる．したがって，全粒子中で頻度（粒子数）の最も多い粒子径である．

累積曲線の中央累積値（50%）に当たる粒子径を中位径または median 径という．その場合この大きさ以上と以下との粒子数が等しくなる [4]．

3. 粒径分布の関数表示

粒径分布が比較的簡単な数学的分布関数で表現できれば，その関数に特有のパラメータによって分布を表現でき，粒子特性を解析的に求めることができる．また，数少ない測定値から分布の推定も可能になる．

測定した粒径分布を検討するために用いる4つの分布関数について説明する．

3.1 正規分布

正規分布は，統計学などで最もよく用いられる分布である．これは， $-\infty < x < \infty$ に対して，次のよう

に定義される．

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx \quad (2)$$

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\}$$

ここで， μ は平均値（median 径）， σ は標準偏差である． x を横軸にとれば，頻度分布 $f(x)$ は μ でピークをもつ左右対称の曲線となる．曲線と x 軸との間の面積は1に規格化されている [5]．

3.2 Poisson 分布

μ を正の定数として，

$$P(x) = e^{-\mu} \frac{\mu^x}{x!} \quad (x=0, 1, 2, \dots) \quad (3)$$

で与えられる離散分布が Poisson 分布である． μ は平均値である．この分布は長い期間，大きな面積あるいは大きな空間にわたって，ランダムに起こる不連続な事象の度数を確率変数とみなす場合に適用される [6]．

3.3 対数正規分布

対数正規分布は，自然粉碎された粉末の粒度分布，寿命，材料強度，化学工業での濃度や収率などに適用しているといわれている．この対数正規分布は，式(2)において横軸 x の対数が正規分布に従うならば，次式のように表される．

$$Q(x) = \int_0^x q(x) d(\ln x) \quad (4)$$

$$q(x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\ln x - \mu_x)^2}{2\sigma_x^2}\right\}$$

ここで μ_x は $\ln x$ の平均値（幾何平均径）， σ は $\ln x$ の標準偏差である．また μ_x は $Q(x)=0.5$ となる値である．

3.4 Rosin-Rammler 分布

Rosin-Rammler 分布は、粉碎などで得られるような分布の幅が割と広い粉体によく用いられ、次式で表される。

$$R(x) = \exp\left\{-\left(\frac{x}{x_e}\right)^n\right\} \quad (5)$$

ここで、 n と x_e がこの積算分布を決めるパラメータとなる。 $x = x_e$ とおくと、

$$R(x) = \exp(-1) = 0.368$$

となり、粒度特性数と呼ばれる x_e は分布の位置 (積算分布の 36.8%) を表す一種の代表粒子径である。 n は分布の広がり具合を示す定数で、 n が大きいほど分布が狭く、粒子径が揃っていることになるので均等数と呼ばれる。

この分布は、 $\ln x$ に対して $\ln\{\ln[1/R(x)]\}$ をプロットすると直線になる。また、 $R(x)$ を x で微分したものが頻度分布関数である [3]。

4. 実験方法

メカニカルアロイング法とは、次のような固相拡散反応を用いた合金作製法である。まず金属混合粉末に力学的エネルギーを加えることで、試料は粉碎、圧延される。このとき試料内に歪みや格子欠陥が作成される。この歪みや格子欠陥の緩和過程で、固相状態での原子拡散が起こり、合金化が促進される。

本研究ではこのメカニカルアロイング法により Y と Fe の混合粉末から YFe_2 合金 ($m\text{-}YFe_2$) を作製する。そして EPMA 像よりその合金粉末の粒子径を求める。

4.1 試料の作製

Y と Fe の金属粉末 (表 1) を原子数比で 1:2 となるように、合計 15g の混合粉末を用意した。次に、図 2 に示す装置を用いて、ステンレス容器 (SUS-304 製、直径 54mm、高さ 40mm) にステンレス球 (SUS-304 製、直径 11mm、質量 6g) を 18 個 (試料の約 7 倍の質量) と混合粉末を入れ、容器内を真空に引き振動させた。振動板を動かす周波数は 10.8Hz にして実験を行った。また、容器内の温度が上昇するのを避けるために冷却水を常に流しておいた。ミリングは、最大 400 時間まで行った。

表 1 試料データ (室温)

	Y	Fe
原子量	88.905	55.847
粒子径	20 メッシュ (約 800 μm)	300 メッシュ (約 50 μm)
純度	99.9%	99.9%

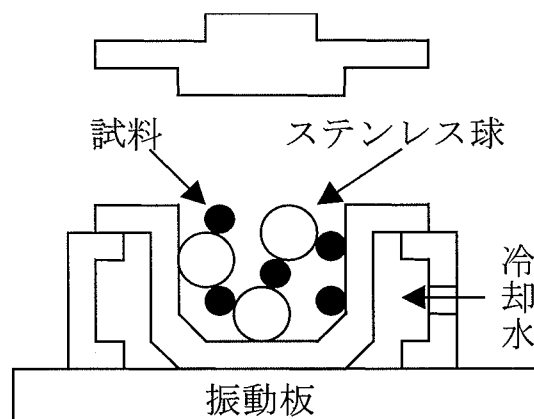


図 2 メカニカルアロイング装置
(スーパーミスニ NEV-MA8, 日新技研)

4.2 粒子径の測定

粒径の測定には、EPMA 装置 (JXA-8900RL, 日本電子製) を用いた。EPMA とは、細く絞った高エネルギーの電子線を試料に照射して、試料から出てくる各種信号を検出し分析する装置である。

今回、我々はこの装置を利用して試料から出てくる 2 次電子、反射電子を検出して、試料の形状を映像としてとらえた。そして、70~150 個程度の粒子に対して二軸平均径を測定し、適当な粒子径間隔に入る粒子数を数え、分布を求めた。

5. 実験結果

図 3, 4, 5 は、2h, 80h, 310h とミリング時間の異なる試料の 2 次電子像である。写真の中の横線が長さの尺度を表わす。ミリング時間 2h の試料 (図 3) は扁平な形状を示すが、ミリング時間が 80h, 310h (図 4, 5) と進むにつれ、球形に近くなっている。

この 2 次電子像から求めた二軸平均径の粒径分布を図 6, 7, 8 に示す。図の横軸は粒子径、縦軸は相対個数頻度 (全個数に対する百分率) を表している。

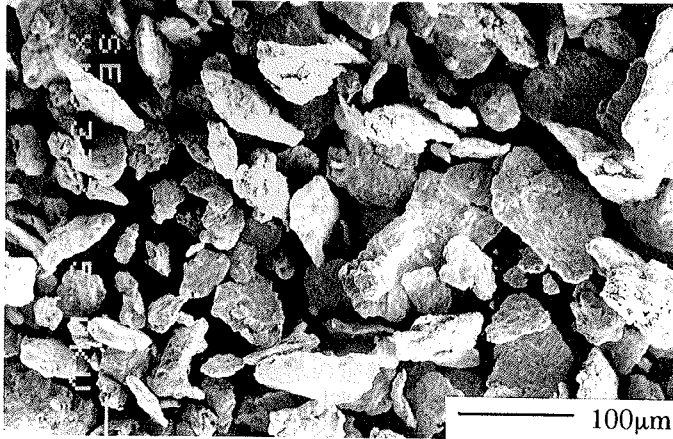


図3 ミリング時間 2h の $m-YFe_2$ の EPMA 像 倍率 150 倍

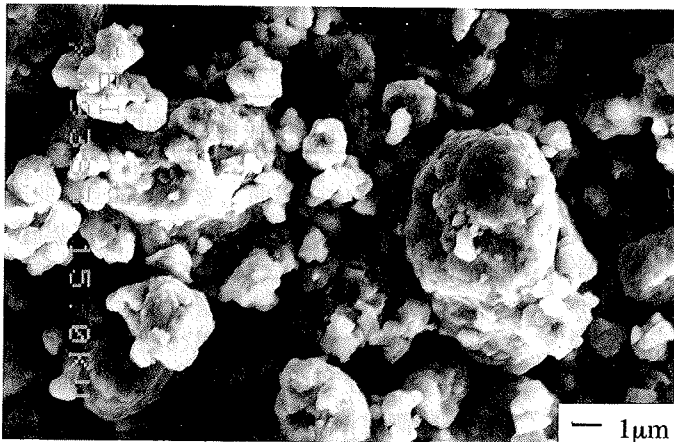


図4 ミリング時間 80h の $m-YFe_2$ の EPMA 像 倍率 4000 倍

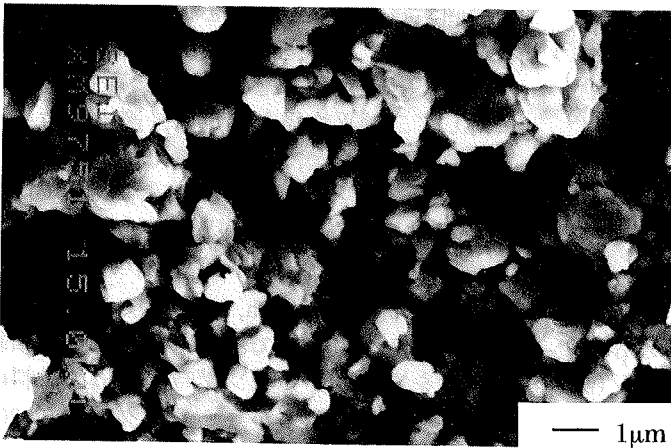


図5 ミリング時間 310h の $m-YFe_2$ の EPMA 像 倍率 6000 倍

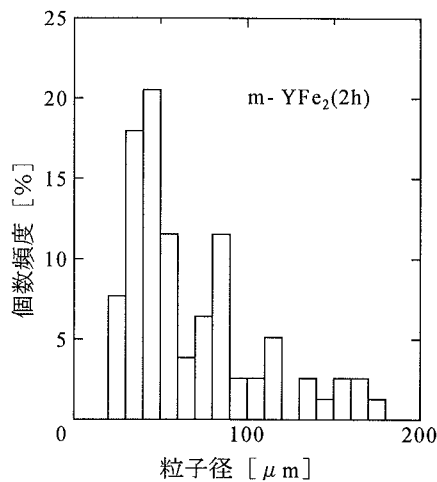


図6 ミリング時間 2h での m-YFe₂ の粒径分布

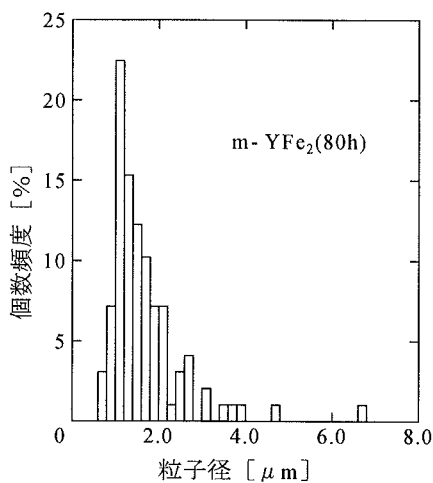


図7 ミリング時間 80h での m-YFe₂ の粒径分布

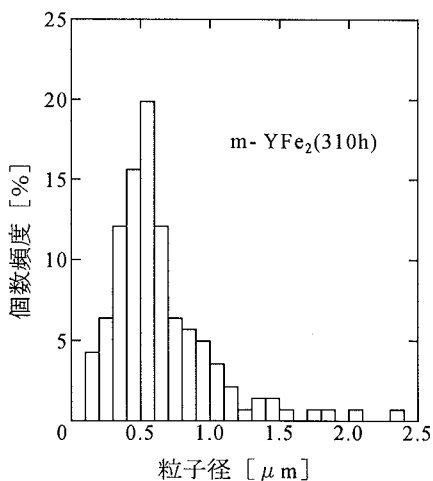


図8 ミリング時間 310h での m-YFe₂ の粒径分布

6. 考察

各ミリング時間での粒径分布図 6, 7, 8 を見ると、粒子径の大きさに広がりが見られる。そして3つの分布とも左右対称でなく山が左に偏っているという特徴を持っている。

これらの分布を関数表現するために、3節で説明した4つの分布関数を310hのミリング時間での m-YFe₂ の粒径分布と比較し検討する。そして最後に、ミリング時間と粒子径の関係について考察する。

6.1 正規分布との比較

式(2)を使って粒径分布を表現すると、図9のようになる。このとき平均値 μ に median 径を用いると、粒子径の小さい分布と大きい分布に偏りがあるために、分布曲線のピークの位置が棒グラフのピークと一致しない。このため分布曲線のピークと棒グラフのピークを一致させるように、modal 径を用い正規分布を描くことにする。

また粒子径の大きい分布を考慮に入れると、分布曲線の幅が広がってピークの高さが小さい点線で示す分布曲線になる。また粒子径の大きい分布を無視して分布曲線を描くと、実線のようになる。

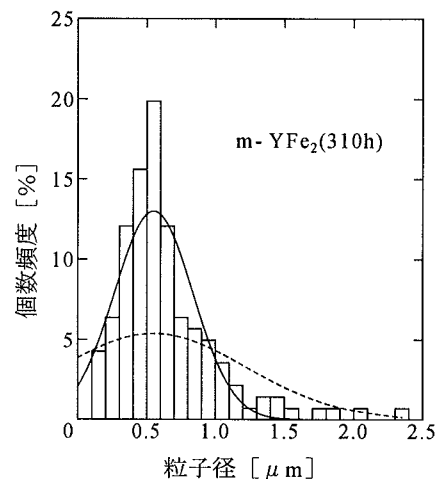


図9 正規分布関数

この結果から、粒子径の小さい分布に関してはある程度正規分布関数に一致していることがわかる。しかし正規分布関数が左右対称な関数であるのに対して、粒径分布は平均値の値より大きな偏りを持っていて左右対称になっていないので、分布を正規分布関数で表すことはできないと考えられる。

6.2 Poisson 分布との比較

式(3)を使って粒径分布を表現すると、図 10 のような曲線になる。このとき、平均値 μ には正規分布と同じように modal 径を用いて分布曲線を描いた。

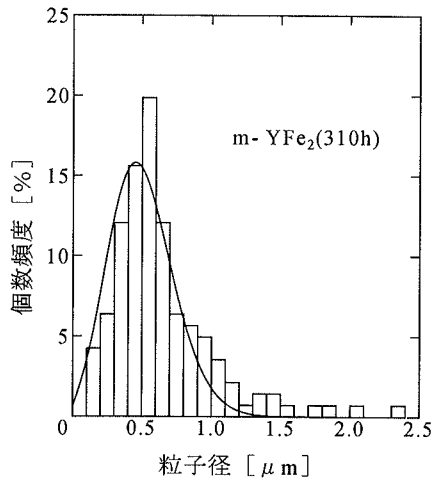


図 10 Poisson 分布関数

Poisson 分布関数は、正規分布関数と同様に粒子径の小さい分布に関して、ある程度一致していることがわかる。そして、この関数は正規分布関数とは違い左右対称になっていないが、正規分布関数と同様に粒子径の大きな分布を表現することができない。したがって、この Poisson 分布関数によっても粒径分布を表すことはできないと考えられる。

6.3 正規対数分布との比較

式(4)を使って粒径分布を表現すると、図 11 のようになる。正規対数分布関数は、平均値として $\ln x$ の平均値 μ_x を用いるが、 μ_x の値はおおよそ棒グラフのピークの位置と一致している。この平均値は modal 径とは違い、全体の分布を考慮に入れているので、分布の平均粒子径を求める上で重要な値であると考えられる。この関数は、上述した 2 つの分布関数と同様。粒子径の小さな分布を表現することができる。更に加えて、上述の 2 つの関数とは異なり、粒子径の大きな分布をも表現することができるという特徴がある。また粒子径がマイナスの分布を持つようなこともない。したがって、正規対数分布は上の 2 つの分布関数よりも、 $m-YFe_2$ 合金粉末粒子の分布をよく表現していると考えられる。

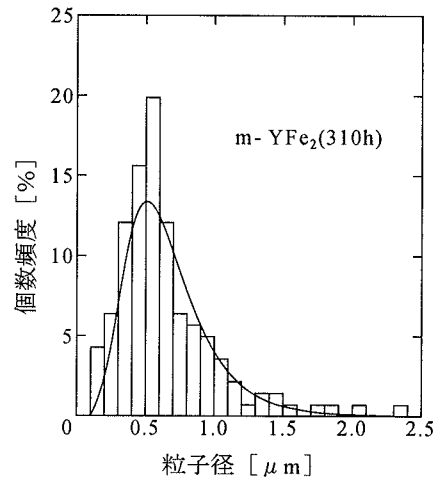


図 11 正規対数分布関数

6.4 Rosin-Rammler 分布との比較

式(5)を使って、粒径分布を表現すると図 12 のような曲線になる。このとき、分布関数のピークを示す粒子径は、積算分布 $R(x)$ の 36.8%を示す x の値である。

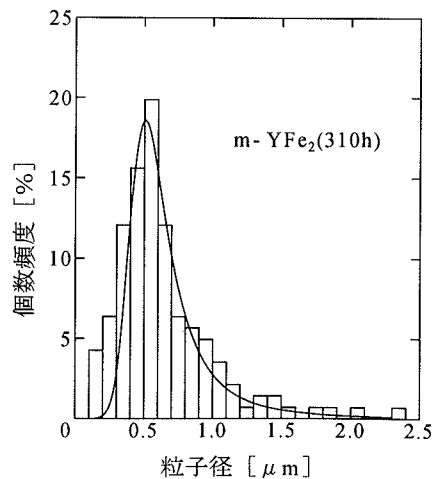


図 12 Rosin-Rammler 分布

Rosin-Rammler 分布関数は、正規対数分布関数と同様に粒子径の大きな分布を表現することができる。しかし粒子径の小さな分布については、この関数の特徴としてピークが鋭くなるために、正規対数関数のようには表現できない。それゆえ Rosin-Rammler 分布関数は、幅の広い分布をもつものに適用できるが、本研究の粒径分布を的確に表現することはできないと考えられる。

6.5 ミリング時間と粒子径の関係

粒径分布は、上述の結果から正規対数分布関数で表現できると考えられる。したがって、試料の代表粒子径は、 $\ln x$ の平均値 μ_x (幾何平均粒子径) から求められる $\exp(\mu_x)$ を用いる。

表 2 にミリング時間に対する代表粒子径を示す。この結果から、粒子径はミリング時間の増加とともにはじめ急激に減少し、100h あたりから緩やかに減少することがわかる。

表 2 ミリング時間に対する代表粒子径

ミリング時間 [hour]	代表粒子径 [μm]
2	53.07
40	13.70
80	1.42
100	0.80
140	0.57
180	0.57
220	0.59
270	0.66
310	0.50
350	0.61
400	0.42

図 13 には、表 2 の結果を縦軸に代表粒子径、横軸にミリング時間をそれぞれ対数表示で示している。これを見ると、点線で示すようにほぼ直線になっていることがわかる。

7. まとめ

メカニカルアロイング法により作製した合金粉末の粒子径をミリング時間毎に測定し、粒径分布を求めた。この結果、各ミリング時間の合金粉末とも、粒子の小さい径の頻度が高く、粒子の大きい径の方まで広がった分布をもつことがわかった。そして、この分布を正規分布、Poisson 分布、対数正規分布、Rossin-Rammler 分布の 4 つの分布関数と比較すると、正規対数分布関数とよい一致を示した。

また平均粒子径 (代表粒子径) はミリングの増加とともにはじめ急激に減少し、 $1\mu\text{m}$ より小さくなるあたりから緩やかに減少した。

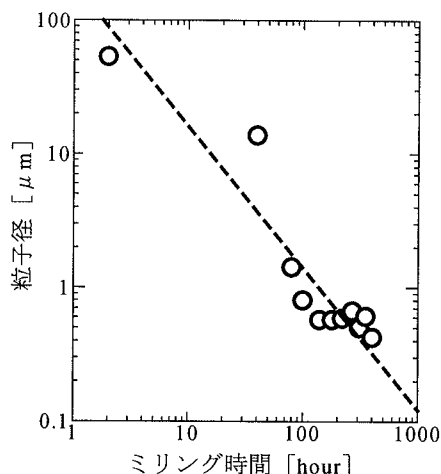


図 13 ミリング時間と粒子径の関係

謝辞

本研究では工学部機械工学科の EPMA 装置を使用させて頂いた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- [1] 井伊谷鋼一: 粉体の物性と工学, 化学同人 1967.
- [2] 粉体工学研究会: 粒度測定技術, 日刊工業新聞社 1975.
- [3] 粉体工学会: 粒子径計測技術, 日刊工業新聞社 1994.
- [4] 久保輝一郎: 粉体 理論と応用, 丸善 1962.
- [5] 三輪茂雄: 粉粒体工学, 朝倉書店 1972.
- [6] 近藤良夫, 船坂渡: 技術者のための統計的方法, 共立出版 1967.

(受理 平成 10 年 8 月 25 日)

A
f
u

ハ
シ
共
幸

率
そ
持
し

ヲ