

タングステン粉末の粒度分布の研究 (第 1 報)

—— 光電管を用いた光學的粉末度測定法 ——

伊 地 山 昇*

Studies on the Particle Size Distribution of Tungsten Powder (Part 1)

(Optical Method of Measuring the Particle Size Distribution with a Photoelectric Tube)

By Noboru Ichiyama

Mobara Works, Hitachi, Ltd

Abstract

The parallel light transmits horizontally through the suspension of the fine powder in the liquid and is recorded by means of a photoelectric tube. As the particles sedimentate, the photocurrent changes and we can obtain a continuous photo-current-time curve for that powder.

The writer tried to analyze this current-time curve theoretically and reduced to some kinds of particle size distribution curves. These were well agreed to those that were measured microscopically.

This measuring method was successfully applicable to tungsten powder and became a effective apparatus for the following studies on the characteristics of the particle size distribution of tungsten powder.

[I] 緒 言

現今、粉末を取扱う工業は極めて多方面に亘っているが、これらの中には粉末の粒度が製品の品質や或いは作業の成績を支配する實例は日常屢々見受けるところである。特にタングステン冶金に於ては使用する粉末の粒度の適否は直ちに製品の加工性に重大な影響を及ぼすのみならず、その品質の良否をも左右するのが普通であるから粒度に對する關心は甚だ痛切なるものがある。従つて適時粉末の粒度を的確に測定することは作業管理、品質管理の上に缺くべからざる極めて重要な條件となつて來ている。

従來比較的粗大粉末に對する粒度測定は篩を用いる篩別法が廣く利用されているが、直徑 50μ 以下の微粉末に對しては本質的にこの方法は適用出來ない。光學顯微鏡を用いる直接測定に於ては粒子の大きさのみならず、

その形状をも觀察し得る利點があるが、粒度の數量的記載、即ち度數曲線の測定には相當の勞力を必要とする。

液體中を粒子が重力の作用を受けて沈降する際に適用される Stokes の式から粒子徑を求める手法は屢々粒度分布の測定に應用せられ、既に沈降天秤、ピペット法及び其他種々の考案⁽¹⁾が實用せられた。其他 X 線廻折電子廻折或いは粉末表面の化學反應や吸着性を利用した平均粒度の測定⁽²⁾は夫々特殊の用途に使用されるが概して粒度の測定はかなりの手數を要し簡單でないものが多い。

筆者はたまたまタングステン粉末の粒度分布の研究に當面するに及び、従來の粒度測定法がこの目的に對しては必ずしも十分でないことを痛感して何等かの新しい測定法の開拓を試みようとした。その結果、特に日常測定の簡易化と粒度分布の觀念の正確な把握とを狙つて、沈降法的一種と見られる光電管を利用した光學的粒度測定を進めてみることにした。

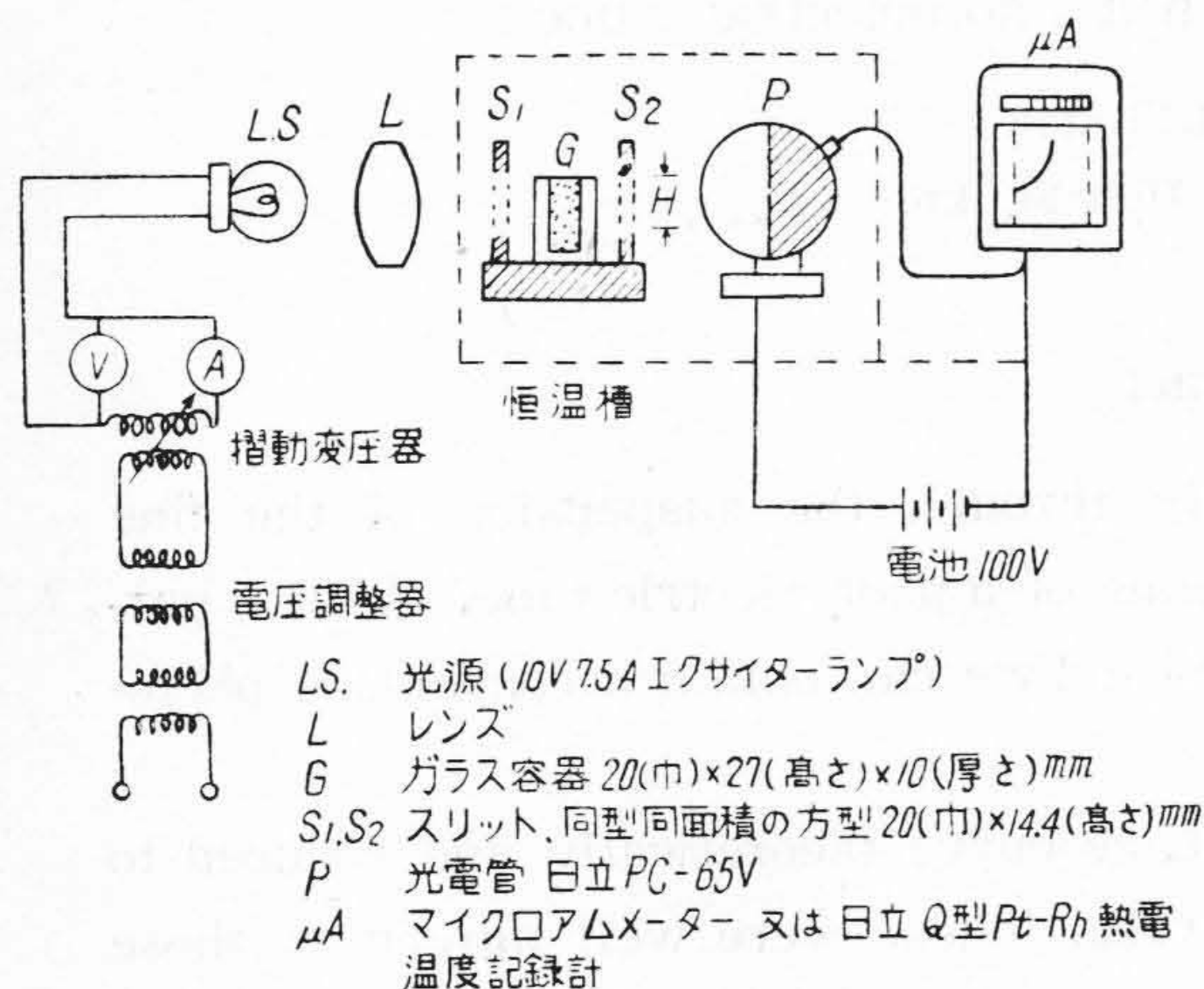
微細粉末を液體中に分散させて横から平行光線を投射

* 日立製作所 茂原工場

し、透過光を光電管で測定して粉末粒度の比較を行う着想は、既に L. A. Wagner⁽³⁾ によつて提案されたことは F. Skaupy の著書⁽¹⁾ に於て僅かに記載されているが、其れ以外の一切については何等知るところがなかつた。そこで改めてかかる測定法の理論の確立とその実験的証明を行い、筆者の今後のタングステン粉末の粒度分布の研究に對する實用性の可否の追求を試みた次第である。

[II] 測定装置

測定装置の略圖を第1圖に示す。装置の主なる特徴は次の通りである。



第1圖 粒度測定装置

Fig. 1 Apparatus for the Determination of Particle Size Distribution.

- (1) 光源の強さを大にするため高能率特殊電球を用いた。
- (2) 光源の強さを一定にするため定電圧調整器を用いた。
- (3) 測定中に粉末分散媒の液體が定温に保たれるようにガラス容器を恒温槽内に納めた。
- (4) 光電流の測定には 0~100 μA のマイクロアムメーターを使用した。光電流の時間的變化を自動的に記録するためには白金-白金ロジウム熱電温度記録計で代用することも出来る。

[III] 測定方法

- (1) 先ず光源 L.S. の強さを一定にした後、ガラス容器に粉末の分散媒となる液體のみを充したときの光電流の讀みを I_1 とする。
- (2) 液體を照射する光路面は必ず液の最上部を含みそれより下方にとること。
- (3) 液體中に豫め少量した粉末 (タングステンの場合

には 1~50 mg) を投入しよく振盪攪拌して一様に分散させた後容器 G を (1) と同じ位置に置いた時の光電流の讀みを I_2 とする。

$$\alpha = \frac{I_2}{I_1}$$

今 α を假りに透過率と名付ける。 I_2 、從つて α も時間 t と共に變化してゆくからこの變化をマイクロアムメーター又は電流記録計で測定し $\alpha-t$ 曲線が得られる。尙透過光の強さと光電流とは真空型光電管に於ては直線的の比例關係にあることは既に知られているところである。

[IV] $\alpha-t$ 曲線の解析理論

液體中に平行光線が入射し液中に懸垂している粒子に突當るときは光の反射吸収或いは廻折等の現象が起るが特に粒子の大きさが光の波長に近い場合、又は光が粒子を透過する場合は却々複雑である。之等の光學的特性に關しては從來幾多の研究が行われて來たが、 $\alpha-t$ 曲線の解析を簡單にする爲に次の假定を設ける。

- (a) 液體中の粉末粒子の沈降は Stokes の法則に従う。
- (b) 粉末粒子は幾何學的球形で光に對して不透明である。
- (c) 粒子を含む分散系を通過した光の強さは粒子の投影面積の總和に關係する。

今最後の條件について少しく詳しく説明して見る。光が dx なる厚さの液體の層を通過するときの前後に於ける光の強さを夫々 I , $I+dI$ とする。液體の厚さを b とし入射光の強さを I_0 とすると、液體のみの時の透過光の強さ變化に關して次式が成立する。

$$dI = -k_1 I dx$$

$$\int_{I_0}^{I_1} \frac{dI}{I} = -k_1 \int_0^b dx$$

$$I_1 = I_0 e^{-k_1 b} \dots \dots \dots (1)$$

之は Lambert の法則と稱するものである。

光路面内の單位の厚さの液中に存在する粒子の斷面積の總和を a とすると透過光の強さの變化は液體による吸収の外に a に比例する。但し粒子表面からの光の反射、廻折現象等を考慮すると粒子の蔭の後方が永久に暗黒であるとは考え難い。比例常數を k とすると

$$dI = -k_1 I dx - k I a dx$$

$$\int_{I_0}^{I_2} \frac{dI}{I} = -(k_1 + ka) \int_0^b dx$$

$$I_2 = I_0 e^{-k_1 b - kab}$$

$$\therefore \alpha = \frac{I_1}{I_2} = e^{-kab} \dots \dots \dots (2)$$

こゝで ab は厚さ b なる光路面内に含まれる粒子の斷

面積の總和 A である。但し k は液體の種類には無關係である。

$$\alpha = e^{-kA} \dots\dots\dots (3)$$

$$\log \alpha = -kA \dots\dots\dots (3')$$

今粒子の直径を D cm, 時間 t 秒の間に沈降する高さを h cm とすると條件 (a) の Stokes の法則から (4) 式が成立する。

$$D = 2 \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta}{\delta - \rho} \frac{1}{g}} \cdot \sqrt{\frac{h}{t}} \dots\dots\dots (4)$$

但し η : 液體の粘性係數、 g : 重力の加速度、 δ : 粒子の密度、 ρ : 液體の密度。

(1) 式の右邊は $\sqrt{\frac{h}{t}}$ 以外は粉末、液體の種類及び溫度が定まれば一定するから (1) 式は次の如く表わし得る。

$$D^2 = c \cdot \frac{h}{t} \dots\dots\dots (4')$$

c : 比例常數

粉末は或範圍の間に分布を有する各種の粒子直径を持つ粒子群から成ると考える。光路面内に於いて直径 D なる粒子の箇數を n とし全粒子總數を N とすると

$$\frac{n}{N} = f(D)$$

$$\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} f(D) dD = 1$$

こゝで $f(D)$ は直径 D に関する分布函數である。

時間 $t=0$ に於ける光路面中の粒子の斷面積の總和を A_0 とすると

$$A_0 = \frac{\pi}{4} \cdot N \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} f(D) D^2 dD$$

次の瞬間からこれらの光路面内に一樣に分散された粒子群は一齊に沈降を開始するが、その沈降速度は D の大小によつて異なり、 D の大きな粒子群から順次光路面の下部から脱落してゆく。

時間 t に於て恰度光路面を去る粒子群の直径を D_z とし H を光路面の高さとする (4') 式から

$$D_z^2 = c \frac{H}{t} \dots\dots\dots (5)$$

従つて時間 t に於ける光路面内の粒子の總和 A は

$$A = \frac{\pi}{4} N \int_{D_{\min}}^{D_z} f(D) D^2 \frac{H-h}{H} dD \dots\dots\dots (6)$$

従つて (4') 式を (6) 式に代入すると (3') 式は次の如くなる。

$$\log \alpha = -\frac{k\pi N}{4} \int_{D_{\min}}^{D_z} f(D) D^2 \frac{cH-D^2t}{cH} dD$$

$$= -\frac{k\pi N}{4} \int_{D_{\min}}^{D_z} f(D) D^2 dD + \frac{k\pi N}{4cH} \cdot t \int_{D_{\min}}^{D_z} f(D) D^4 dD$$

$$\dots\dots\dots (7)$$

$$\frac{\partial(\log \alpha)}{\partial t} = -\frac{k\pi N}{4} f(D_z) D_z^2 \frac{\partial D_z}{\partial t}$$

$$+ \frac{k\pi N}{4cH} \int_{D_{\min}}^{D_z} f(D) D^4 dD + \frac{k\pi N}{4cH} t \cdot f(D_z) D_z^4 \frac{\partial D_z}{\partial t}$$

$$= \frac{k\pi N}{4cH} \int_{D_{\min}}^{D_z} f(D) D^4 dD \dots\dots\dots (8)$$

$$\frac{\partial^2(\log \alpha)}{\partial t \partial D} = \frac{k\pi N}{4cH} f(D_z) D_z^4 \dots\dots\dots (9)$$

$$\therefore f(D_z) = \frac{4cH}{k\pi N} \frac{1}{D_z^4} \frac{\partial^2(\log \alpha)}{\partial t \partial D} \dots\dots\dots (10)$$

光路面内にある粒子径 D_z の粒子群の斷面積の和を a_z 、質量の和を m_z とし、全粒子の總斷面積を A 、總質量を M とすると

$$a_z = \pi N f(D_z) D_z^2$$

$$m_z = \frac{\pi}{6} \delta N f(D_z) D_z^3$$

$$\varphi(D_z) = \frac{a_z}{A} = \frac{4cH}{kA} \frac{1}{D_z^2} \frac{\partial^2(\log \alpha)}{\partial t \partial D} \dots\dots\dots (11)$$

$$\psi(D_z) = \frac{m_z}{M} = \frac{2\delta cH}{3kM} \cdot \frac{1}{D_z} \frac{\partial^2(\log \alpha)}{\partial t \partial D} \dots\dots\dots (12)$$

こゝで $f(D)$ 、 $\varphi(D)$ 、 $\psi(D)$ は夫々度數分布、面積分布及び質量分布を表わしているが何れも透過率 α の對數の i 及び D に関する二次微分値が得られればそれから求められることになる。

[V] $\alpha-t$ 曲線の圖上解析

我々が測定によつて得られるものは $\alpha-t$ 曲線であるが之から粒度分布を求めるには前節の計算式を順次圖上に於て辿つてゆけばよい。

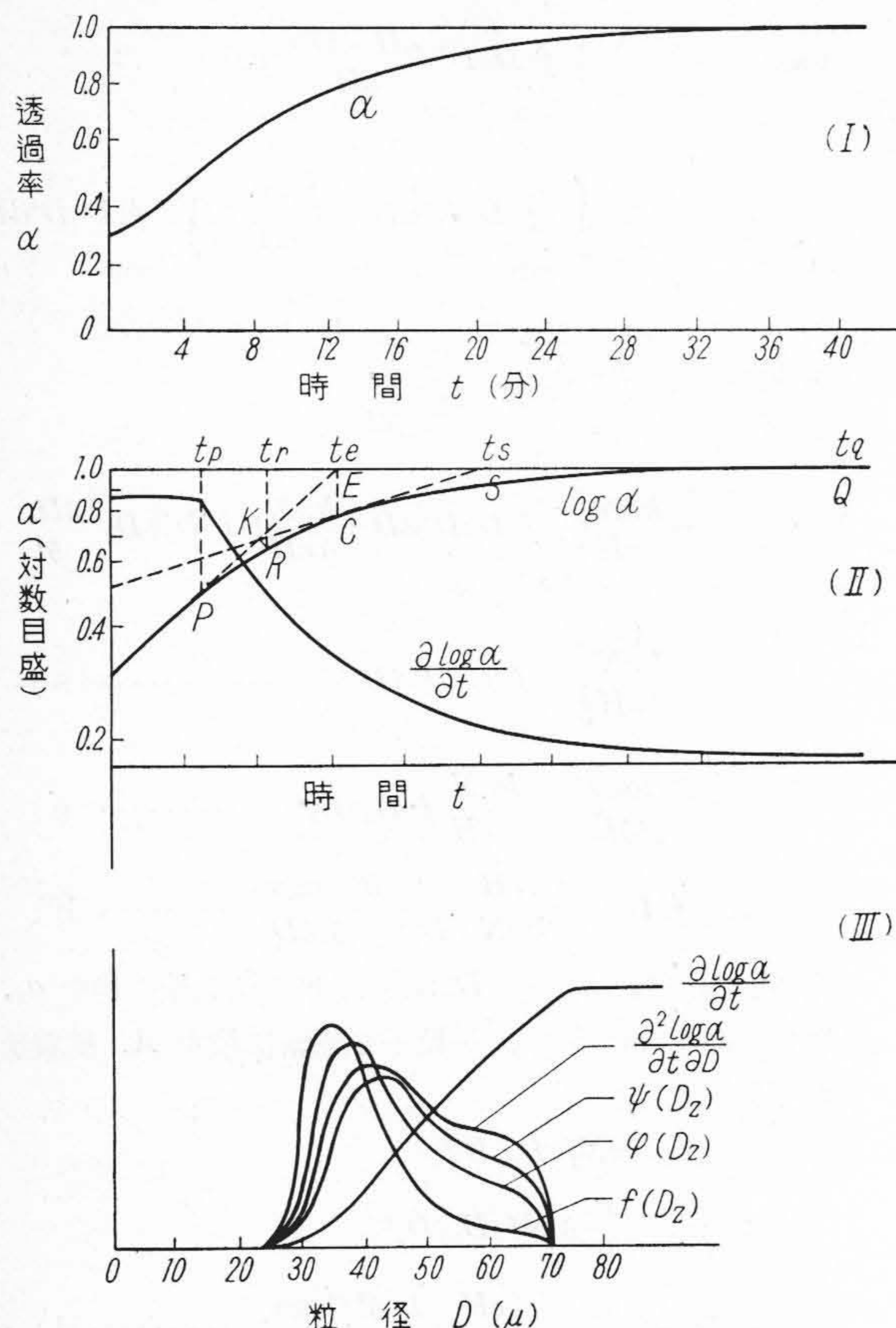
第2圖 (I) の $\alpha-t$ 曲線の縦軸 α を對數目盛に改めて (II) の如き $\log \alpha-t$ 曲線を得、圖上で微分曲線

$\frac{\partial \log \alpha}{\partial t} - t$ 曲線を畫く、次に (4) 式によつて座標軸を t

から D に變換し (III) の $\frac{\partial \log \alpha}{\partial t} - D$ 曲線が得られる。

再びこの曲線の D に関する微分曲線を求める。 $\psi(D_z)$ 、

$\varphi(D_z)$ 及び $f(D_z)$ は (III) の $\frac{\partial^2 \log \alpha}{\partial t \partial D} - D$ 曲線の



第2圖 α - t 曲線の解析
Fig. 2 Graphical Analysis of α - t Curve.
(α : degree of transparency t ; time)

$\frac{\partial^2 \log \alpha}{\partial t \partial D}$ を夫々對應する D_z, D_z^2 及び D_z^4 で除して得られる。粒度分布に於ては分布量の比率のみが問題であるから實用的には比例常數は任意でよろしい。かくして各種の分布曲線は作圖される譯であるが微分曲線を求めるには圖式微分法⁽⁴⁾を用いる。

以上の如く圖上解析を行えば粒度分布の全貌は判然とするが α - t 曲線、或いはその誘導曲線の諸特性について若干の考察を加えて見たい。

(1) 最大粒子徑 $D_{\max}$ 及び最小粒子徑 $D_{\min}$

粉末の最大粒子徑を $D_{\max}$ とし $D_{\max}$ の粒子が H なる高さを沈降するに要する時間を t_p とすると(4')式から

$$D_{\max}^2 = c \frac{H}{t_p} \dots \dots \dots (13)$$

$$\left[\frac{\partial \log \alpha}{\partial t} \right]_{t=0 \sim t_p} = \frac{k\pi N}{4cH} \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} f(D) D^4 dD$$

=一定

上式の右邊の積分は粉末が決れば一定になる。従つて左邊の表わす第2圖(II)の $\log \alpha$ - t 曲線の傾斜は $t=0 \sim t_p$ 迄一定であつて換言すれば直線上にあることを示している。而して直線上の最後の點 P に於ける時間 t_p から(13)式により最大粒子徑 $D_{\max}$ が求められる。

同様にして粉末の最小徑 $D_{\min}$ は始めて

$$\frac{\partial(\log \alpha)}{\partial t} = 0$$

となる點 Q に於ける時間 t_q から(13)式に同様にして求めることが出来る。

(2) 粒子徑 D_e の物理的意味

第2圖(II)の $\log \alpha$ - t 曲線の最初の直線部分を延長して $\frac{\partial \log \alpha}{\partial t}$ の切線(この場合 $\log \alpha = 0$ の時間軸が之に當る)と交る點 E の時間 t_e に對應して(4')式から求められる粒子徑を D_e とする。 PE 直線は次式で表わされる。

$$\log \alpha = \log \alpha_0 + \left[\frac{\partial \log \alpha}{\partial t} \right]_{t=0} t$$

$\log \alpha = 0$ のとき $t = t_e$

$$t_e = - \left[\frac{\log \alpha}{\frac{\partial \log \alpha}{\partial t}} \right]_{t=0}$$

$$D_e^2 = - \left[\frac{cH \frac{\partial \log \alpha}{\partial t}}{\log \alpha_0} \right]_{t=0}$$

$$= - \frac{cH \left[\frac{k\pi N}{4cH} \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} f(D) D^4 dD \right]}{- \frac{k\pi N}{4} \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} f(D) D^2 dD}$$

$$= \frac{N \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} f(D) D^4 dD}{N \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} f(D) D^2 dD} \dots \dots \dots (14)$$

$$\text{或いは} = \frac{\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} a D^4 dD}{\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} a D^2 dD} \dots \dots \dots (15)$$

即ち D_e^2 は度數分布に於ける粒子徑に對する原點の周りの4次のモーメントを2次のモーメントで除したもの

であるから假りに面積的有效自乗直径とも呼ぶべきものである。

或は又 (15) 式によれば面積分布に於ける D^2 の平均であると考えられる。

(3) 特殊の分布型を有する分布曲線式の算定

一般に度數分布曲線の原点の周りの1次2次3次及び4次のモーメントを夫々 μ_1' , μ_2' , μ_3' 及び μ_4' とし平均値を $\bar{D}$ とする。 $\bar{D}$ の周りのモーメントを同様に μ_1 , μ_2 , μ_3 及び μ_4 とし標準偏差を σ とすると次の関係が存在する。

$$\mu_1' = \bar{D}$$

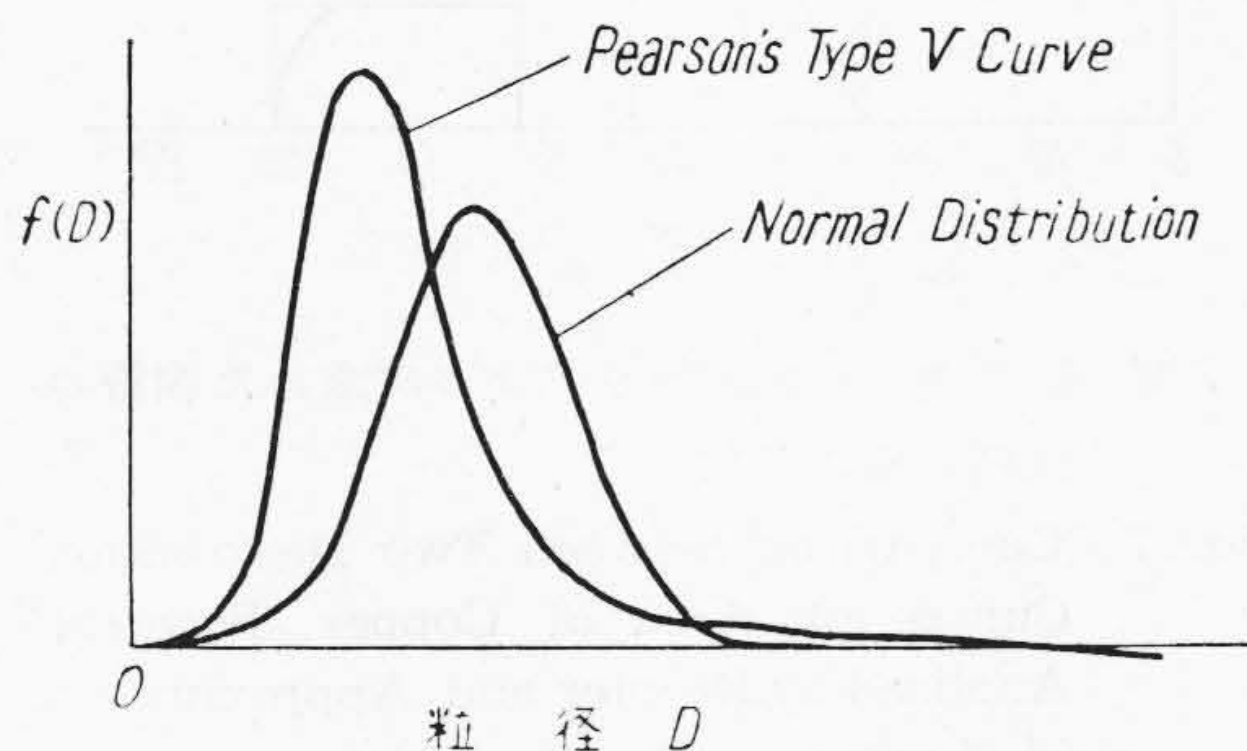
$$\mu_2' = \mu_2 + D^2 = \sigma^2 + D^2 = -\frac{4 \log \alpha_0}{k\pi} \dots\dots\dots (16)$$

$$\begin{aligned} \mu_3' &= \mu_3 - 3\mu_2\bar{D} - D^3 = \mu_3 + 3\sigma^2\bar{D} + D^3 \\ &= \frac{6}{\pi\delta} M \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_4' &= \mu_4 + 4\mu_3\bar{D} + 6\mu_2\bar{D}^2 + D^4 = \mu_4 + 4\mu_3\bar{D} + 6\sigma^2\bar{D}^2 + D^4 \\ &= \frac{4cH}{k\pi} \frac{\partial \log \alpha}{\partial t} \Big]_{t=0} \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

以上 (16) (17) (18) の三式に含まれる未知数は D , σ , μ_3 , μ_4 の4つであるから一般には解を求めることは出来ない。

(a) 分布曲線は正規分布であることが明らかな場合 (第3圖) 分布曲線は次式で表わされる。



第3圖 特殊分布曲線
Fig. 3 Special Distribution Curve.

$$f(D) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(D-\bar{D})^2}{2\sigma^2}} \dots\dots\dots (19)$$

正規分布の特性から

$$\begin{aligned} \mu_3 &= 0 \\ \frac{\mu_4}{\sigma^4} &= 3 \end{aligned}$$

$$\therefore \sigma^2 + D^2 = -\frac{4 \log \alpha_0}{k\pi} \dots\dots\dots (20)$$

$$3\sigma^4 + 6\sigma^2 D^2 + D^4 = \frac{4cH}{k\pi} \frac{\partial \log \alpha_0}{\partial t} \dots\dots\dots (21)$$

(20) (21) の二式から $\bar{D}$ 及び σ を求めることが出来るから分布函数は決定する。

(b) 分布曲線が Pearson の第5型の分布に適合するとき。

この分布函数は第3圖の如き形状を有し (22) 式によって表わされる。

$$f(D) = f_0 D^{-p} e^{-\frac{\gamma}{D}} \dots\dots\dots (22)$$

$$\mu_2' = \frac{\gamma^2}{(p-2)(p-3)} = -\frac{4 \log \alpha_0}{k\pi} \dots\dots\dots (23)$$

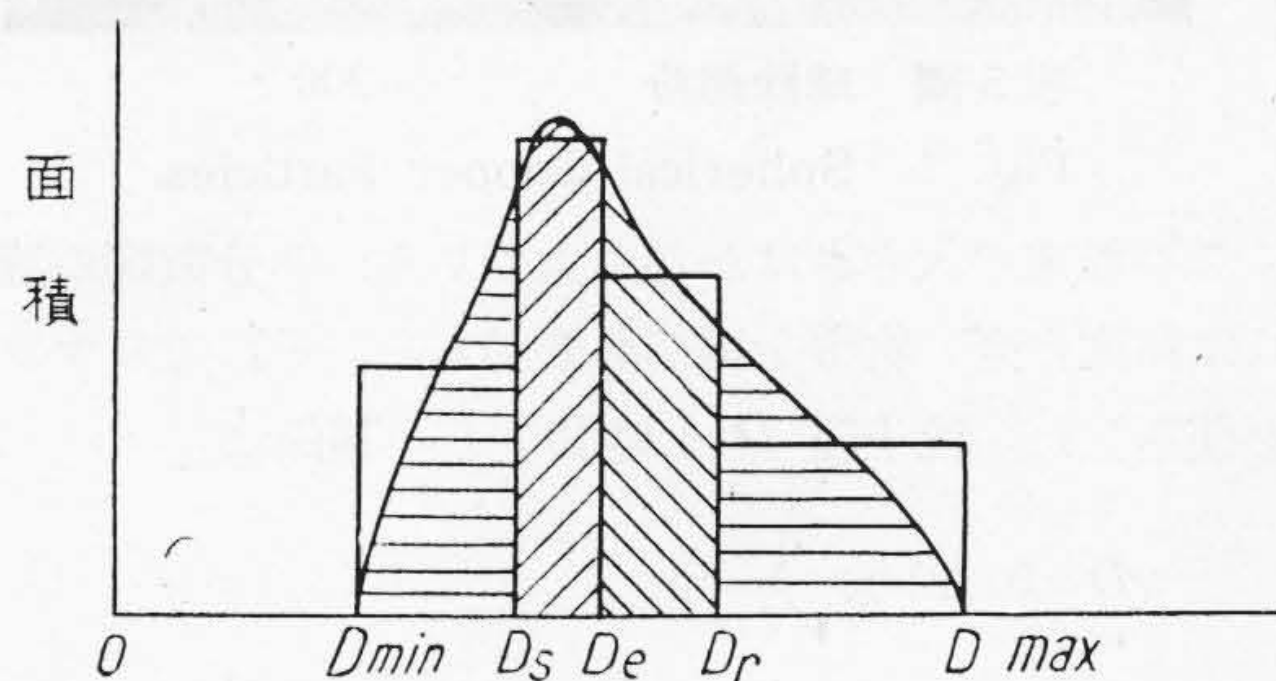
$$\mu_4' = \frac{\gamma^4}{(p-2)(p-3)(p-4)(p-5)} = \frac{4cH}{k\pi} \frac{\partial \log \alpha_0}{\partial t} \dots\dots\dots (24)$$

(23) (24) の兩式から p 及び γ を求めることが出来る。

(4) 面積分布曲線の近似的解法

(15) 式によれば D_e^2 は面積分布曲線に於ける D^2 の平均であるから一般に D_e は面積分布曲線に於ける D の平均値とは一致しない。しかし工業上の概略の推定に於ては兩者を近似的に等しいと假定して D_e を以つて平均値に代用して見るのも一方法である。

第2圖 (II) に於て時間 t_e に對應する $\log \alpha - t$ 曲線上の點 C に於て切線を引き横軸との交點を S とし、時間 t_s に對應する粒子徑を D_s とする。次に C に於ける切線 SCK と直線 PKE との交點を K とし K に於ける直線 SCK に對する垂線と $\log \alpha - t$ 曲線との交點を R とする。R に於ける時間を t_r , 粒子徑を D_r とする。以上得られた粒子徑 $D_{\max}$, D_r , D_e , D_s , $D_{\min}$ は第4圖の面積分布曲線と粒子徑軸とによつて挟まれる



第4圖 面積分布曲線の四分劃
Fig. 4 Four Divisions of Distribution Curve of Area.

面積を略四分することになるから、逆に第2圖 (II) か

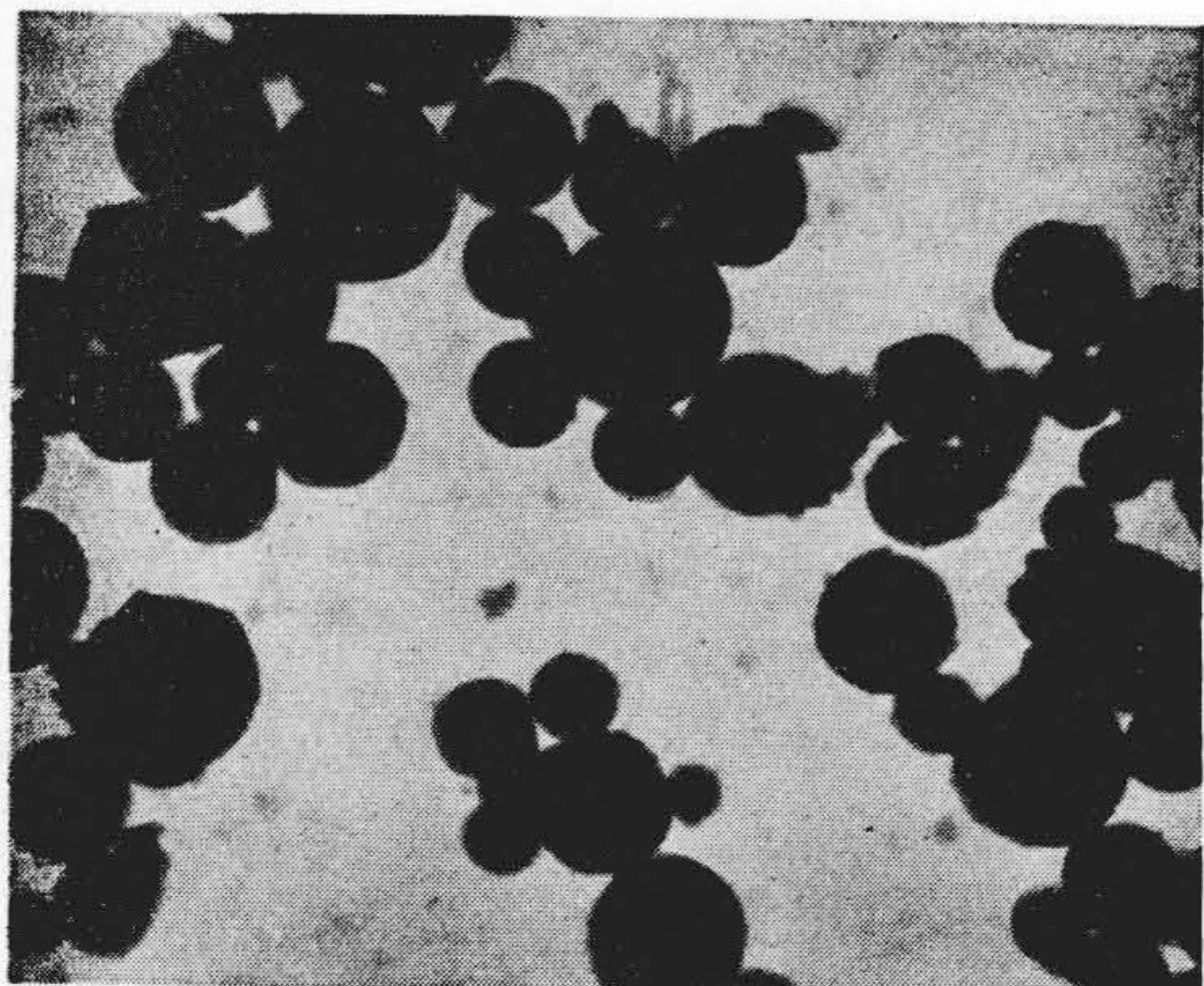
ら求めた $D_{\max}$, D_r , D_e , D_s , $D_{\min}$ を用いて等面積ブロックから成る第 4 圖を作圖して大略の分布形を推定することが出来る。

[VI] 測定理論の實驗的證明

前節及び前々節の測定理論に於て $\alpha-t$ 曲線の解析を行うために數ヶの假定を設けて來た。現實に取扱う粉末が常にこれらの條件を充し得るとは考え難いが、Stokes の法則に最もよく従うと見られるところの光の波長に比較してかなり大きい球狀粒子について實驗結果を求め、立論の當否を判定する必要がある。この場合解析によつて得た度數曲線と現在最も正確と思われる顯微鏡寫眞による度數曲線を比較するがよい。

(1) 人工的球狀銅粉末の粒度測定

酸化銅を水素還元して得られる銅粉末、或いは電解によつて得た銅粉末は無定形であるが、この粉末を體積で約 10 倍の炭酸マグネシウム中によく混合したものを水素中で 1100°C 10 分間加熱すると銅粉は熔融し、表面張力によつて表面滑らかな球形となる。之を冷却後多量の水を加え、傾瀉法及び稀硝酸溶解によつて炭酸マグネシウムを分離して銅粉末のみを取出すことが出来る⁽⁵⁾。このようにして得た銅粉末を第 5 圖に示す。



第 5 圖 球狀銅粉 ×200

Fig. 5 Spherical Copper Particles.

この粉末の大きさはかなり大であるから分散媒の液體には粘度の高い物質を擇ぶ必要がある。それでヒマシ油を使用した。粒子径 D と時間 t との関係は

$$D = 0.121 \times \frac{1}{\sqrt{t}} \text{ cm}$$

但し (1) 式に於て

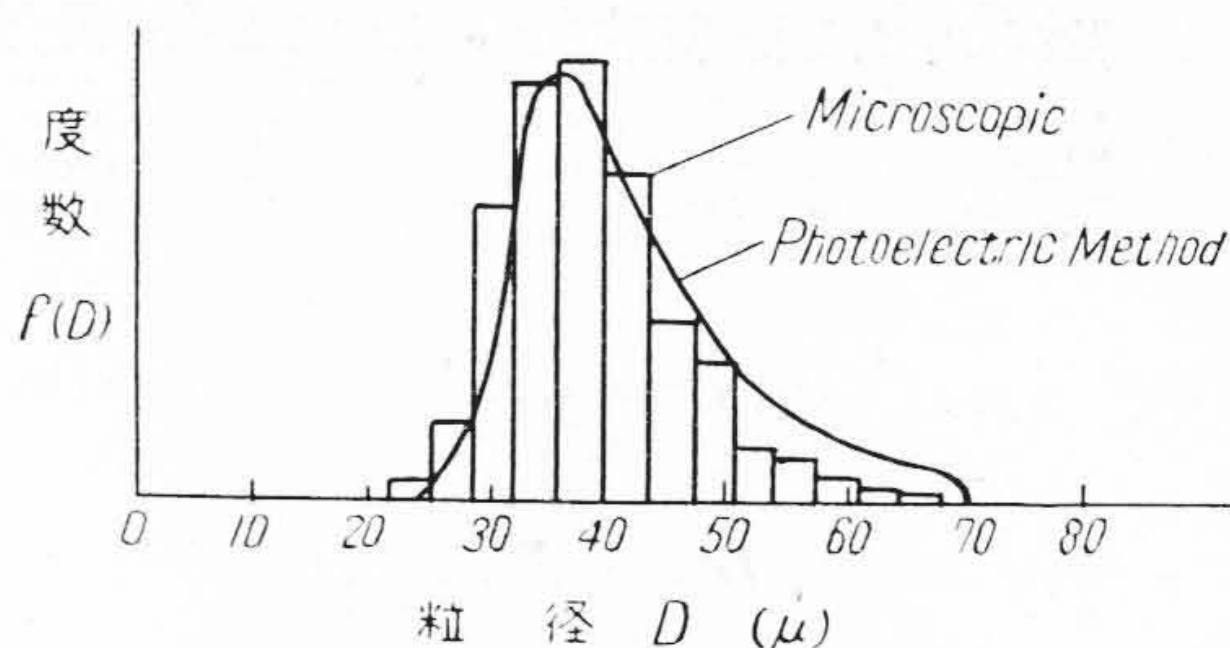
$\sigma = 8.93 \dots \dots \dots$ 銅の密度

$\rho = 0.96 \dots \dots \dots$ ヒマシ油の密度

$\eta = 4.45 \dots \dots \dots$ 20°C のヒマシ油の粘性係數(實測による)

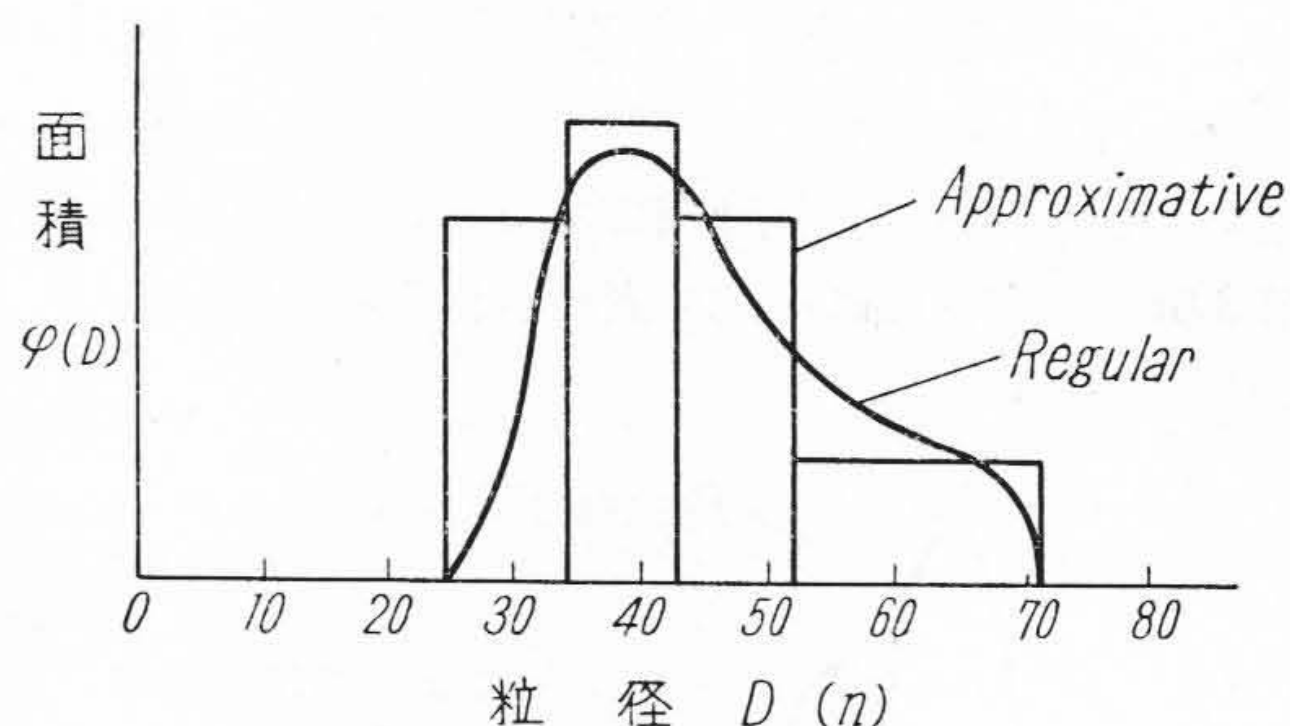
$h = H = 1.44 \text{ cm} \dots \dots$ 光路面の高さ

前掲第 2 圖 (I) は實は銅粉の $\beta-t$ 曲線であつて第 6 圖は之を解析して得た度數曲線と顯微鏡寫眞から求めた粒子の度數曲線との比較である。兩者は實によく一致することが判る。第 7 圖は正規の方法で求めた面積分布曲線と [V] 節 (4) 項の簡略法で求めた面積分布曲線との比較である。



第 6 圖 顯微鏡法及び光電的方法によつて求めた銅粉の度數分布の比較

Fig. 6 Comparison between Two Frequency Curves of Copper Powder, Measured by Microscopic and Photoelectric Methods.



第 7 圖 正規及び近似的解法によつて求めた銅粉の面積分布の比較

Fig. 7 Comparison between Two Distribution Curves of Area of Copper Powder, Analyzed by Regular and Approximative Methods.

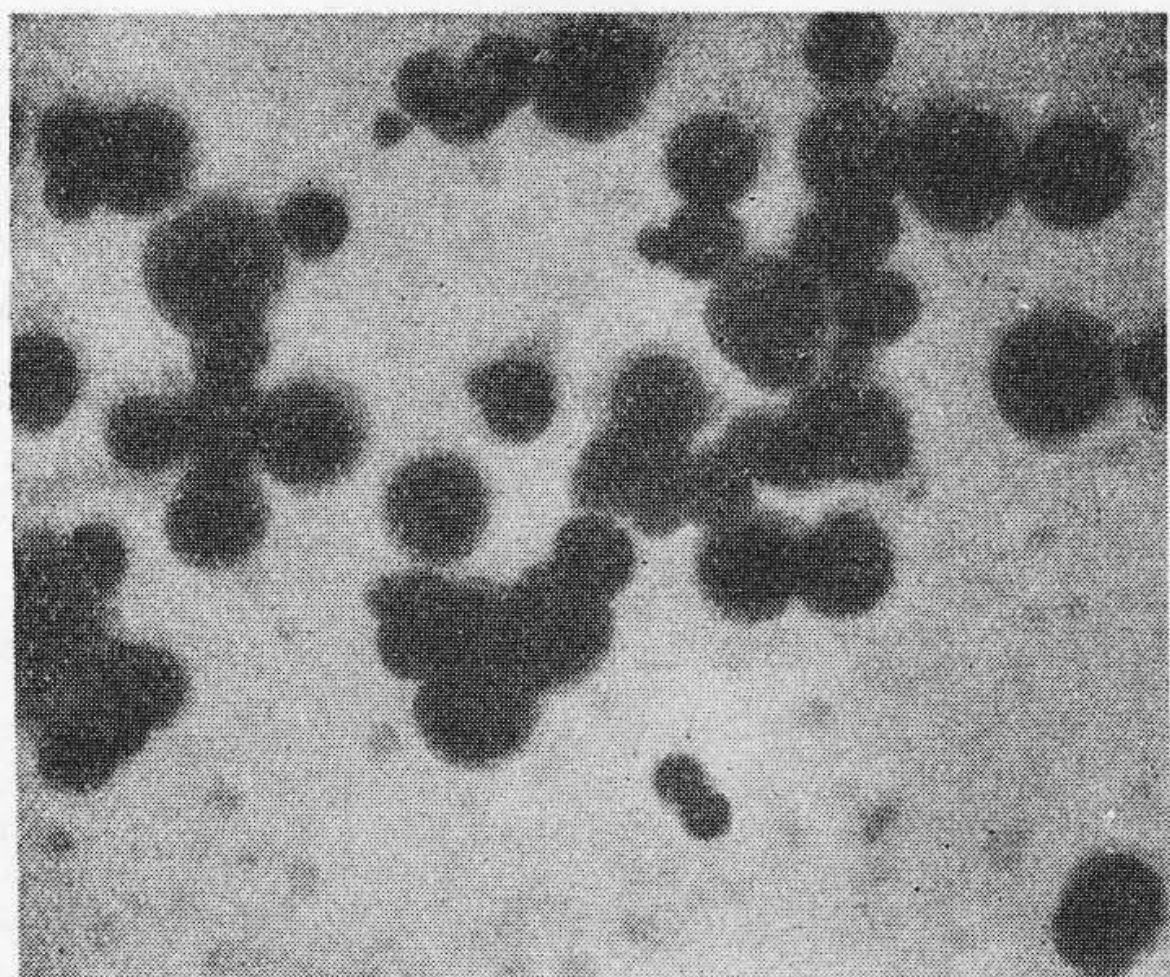
(2) カーボニル鐵粉末の粒度測定

天然に存在する數少い球形粒子の一つの例はカーボニル鐵である。この外觀は第 8 圖に示す。この粒度測定に於ては分散媒として水を使用した。(1)式に於ける各數値は次の通りである。

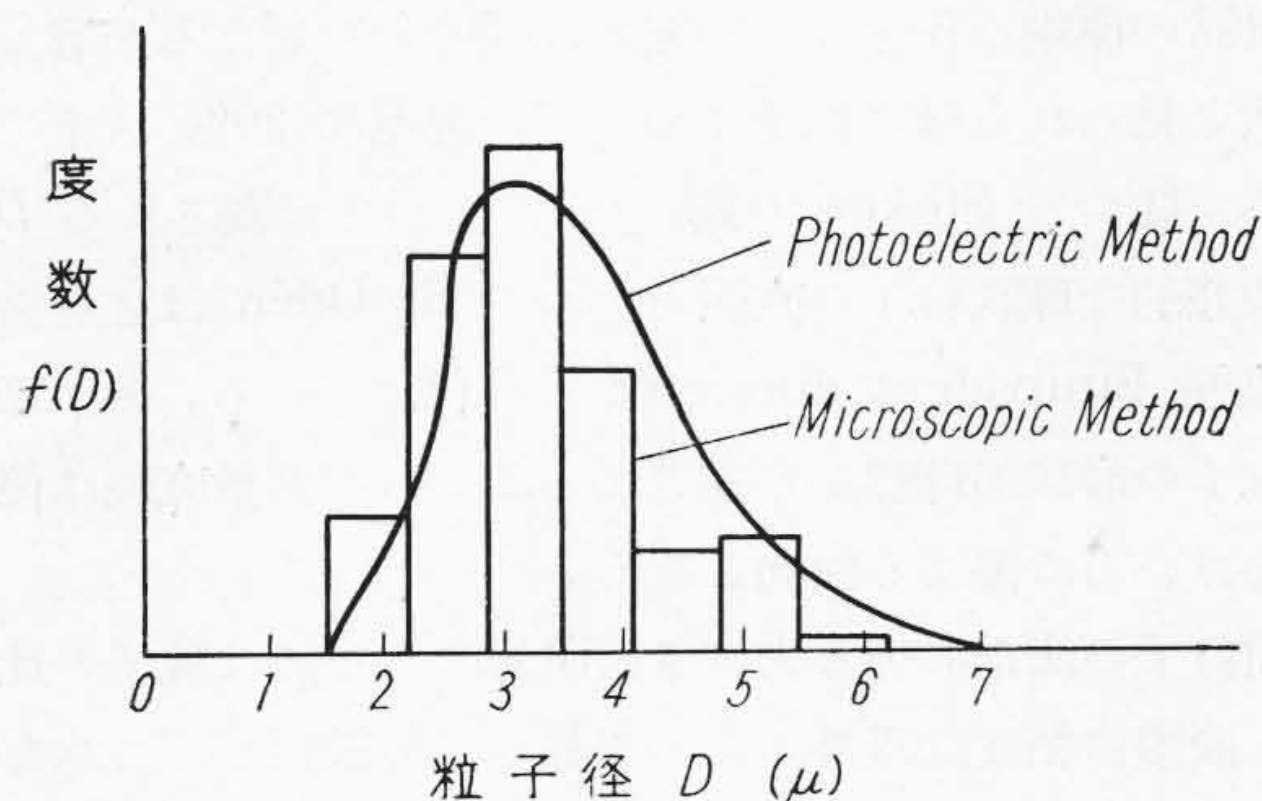
$\sigma = 7.9 \dots \dots \dots$ 純鐵の密度

$\rho = 1.0 \dots \dots \dots$ 水の密度

$\eta = 0.008 \dots \dots \dots$ 水の 30°C に於ける粘性係數



第8圖 カーボニル鐵粉 $\times 1,500$
Fig. 8 Carbonyl Iron Particles.



第9圖 顯微鏡法及び光電的方法によつて求めたカーボニル鐵粉末の度數分布の比較

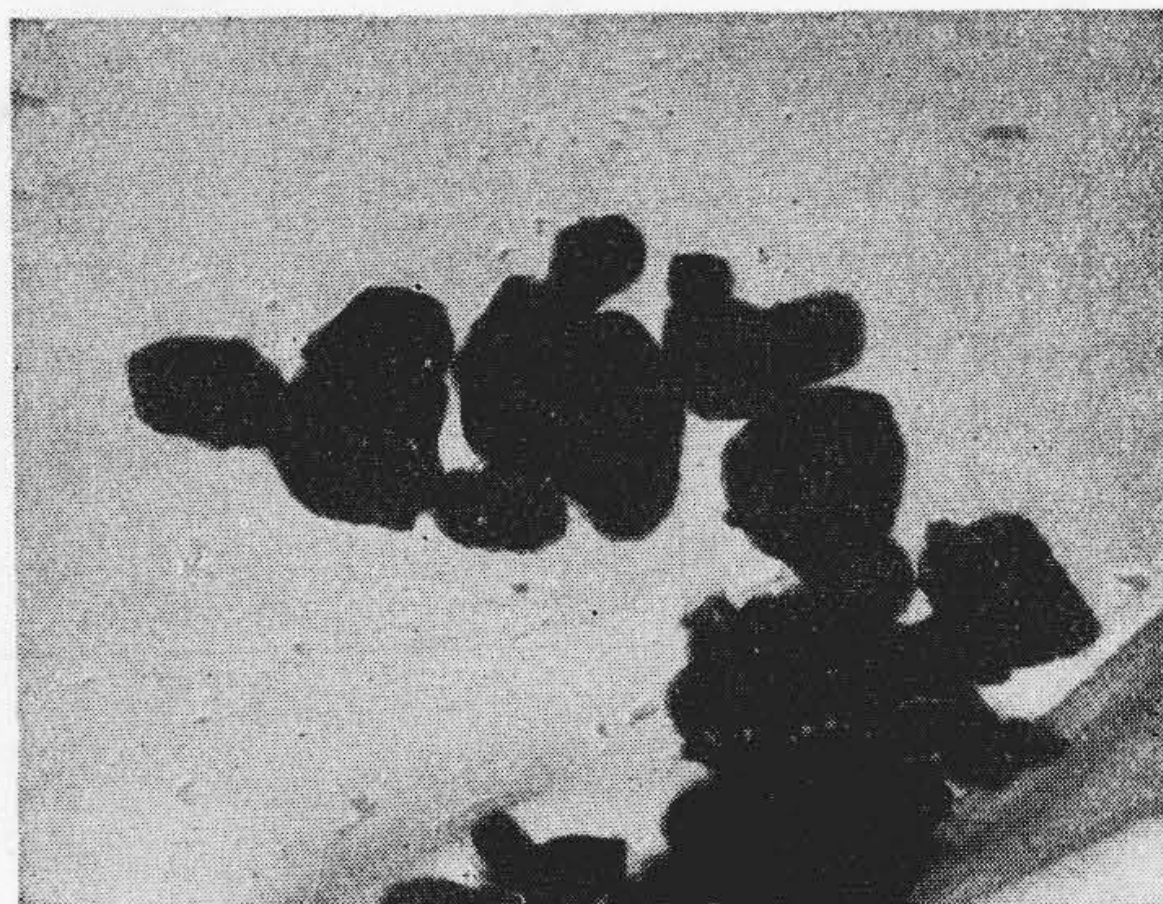
Fig. 9 Comparison between Two Frequency Curves of Carbonyl Iron Powder, Measured by Microscopic and Photoelectric Methods.

$$\therefore D = 0.0066 \frac{1}{\sqrt{t}} \text{ cm.}$$

第9圖は $\alpha-t$ 曲線を解析して得た度數曲線と顯微鏡寫眞から求めた度數曲線との比較である。之に於ても両者はまづまづ良く一致していると見ることが出来る。

[VII] タングステン粉末の測定

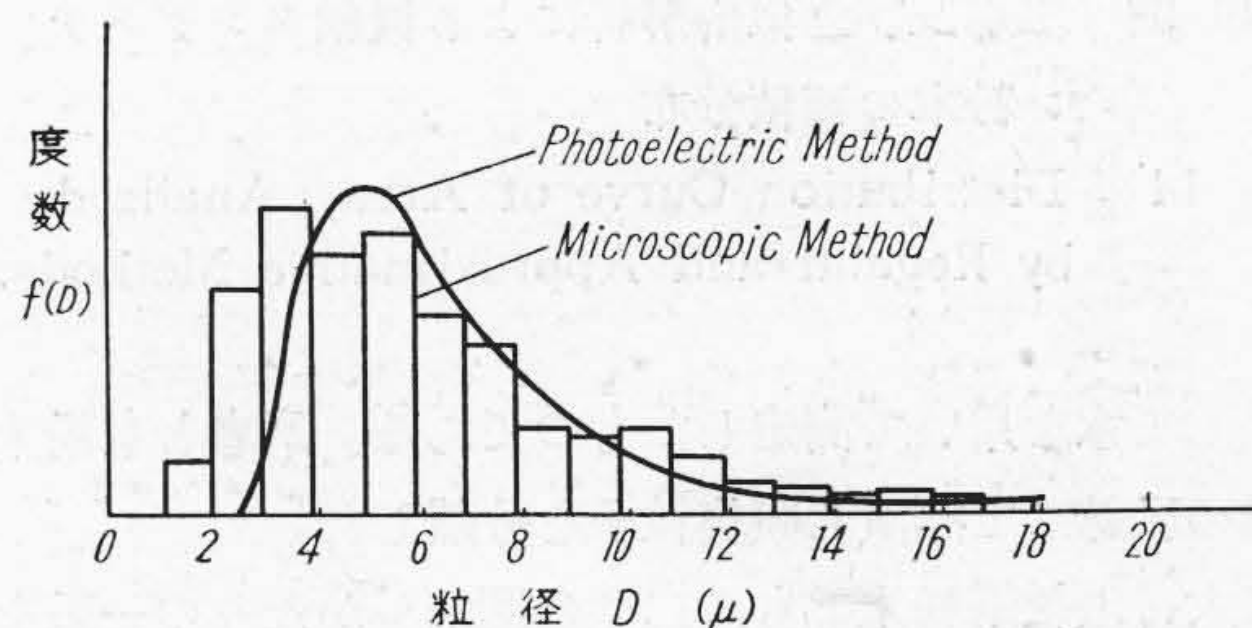
タングステン粉末は他の一般の粉末と同様に球状ではなく種々雑多な形態をなしているがその主體は第10圖に示す如く球形或いは橢圓體を基調とした塊状であつて Stokes の法則の條件を完全には充さない。更に タングステン線製造に用いる粉末は $0.5 \sim 6.0 \mu$ の範圍の極めて微細な粒子から成つていてその大きさは光の波長 (0.5μ) に比して無視することが出来ない。このことは又光學顯微鏡による粒子の直接測定を困難ならしめている一つの原因となつてゐるが筆者の光電管式粒度測定に於て



第10圖 タングステン粉末 $\times 5,000$
Fig. 10 Tungsten Particles.

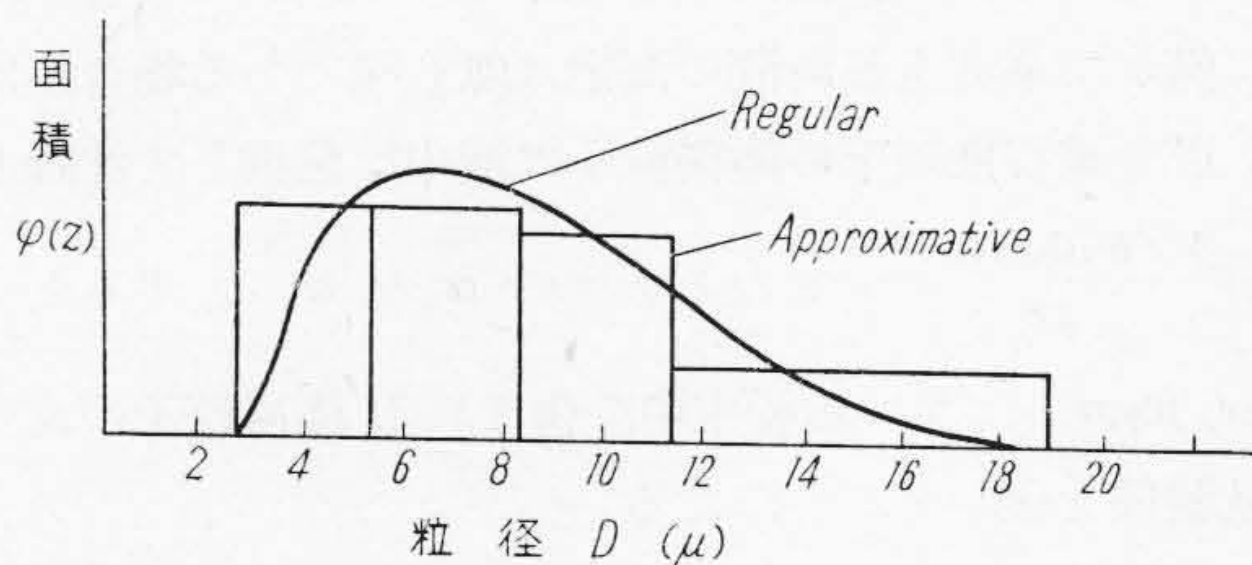
も光の廻折現象と粒子のコロイド化が問題となつて来る。その他タングステンの如き酸化物の還元粉末に特有な複雑な微細構造や粒子間の凝集がタングステン粉末粒度測定を一層困難なものにしている。

この様な状況にあるタングステン粉末について行つた測定結果を第11圖、第12圖及び第13圖、第14圖に示した。前者は特に廻折現象に比較的關心の要しない粗大粉末について分散媒として比重 $\rho = 1.18$ のグリセリン水溶液を使用して測定し、後者は極微細粉末を分散



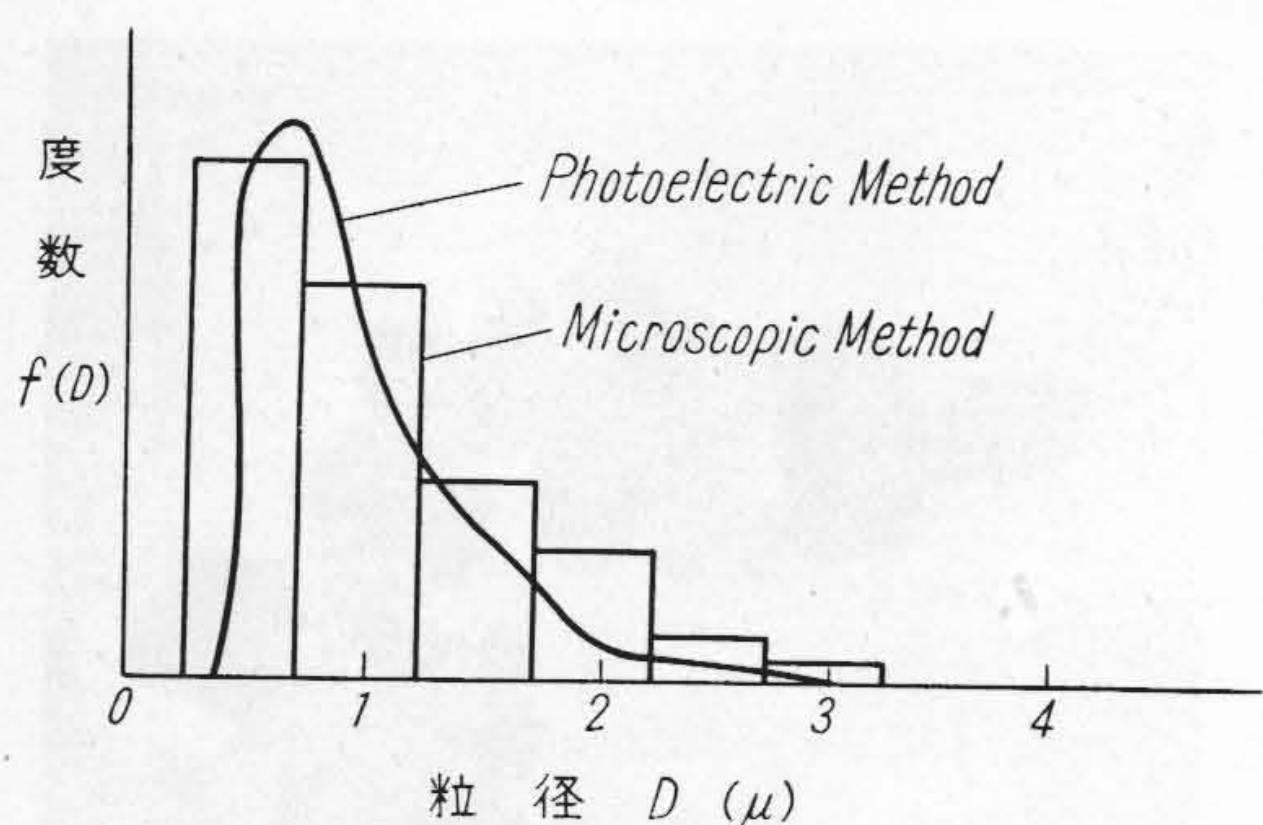
第11圖 顯微鏡的及び光電的に求めた粗大タングステン粉末の度數分布の比較

Fig. 11 Comparison between Two Frequency Curves Obtained with Microscopic and Photoelectric Methods.



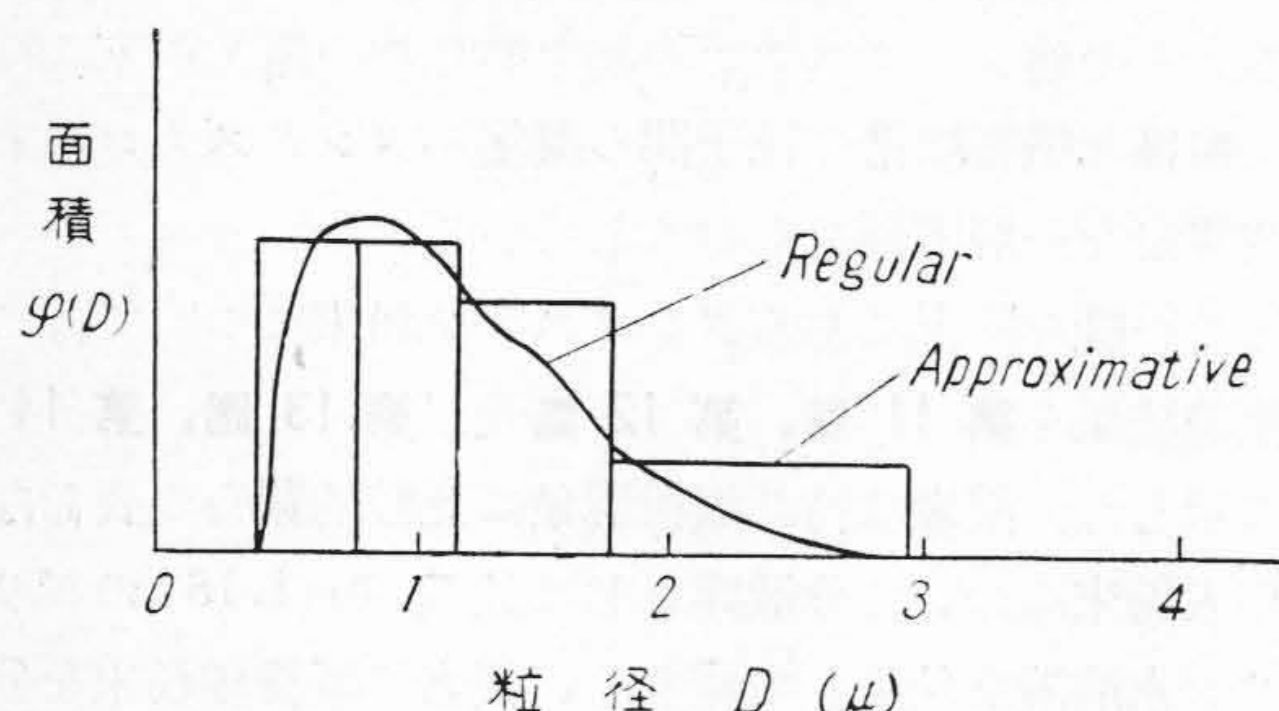
第12圖 正規及び近似的解析による粗大タングステン粉末の面積分布

Fig. 12 Distribution Curves of Area Analyzed by Regular and Approximative Methods.



第 13 圖 顯微鏡的及び光電的に求めた微細タンゲステン粉末の度数分布曲線の比較

Fig. 13 Comparison between Two Frequency Curves, Obtained with Microscopic and Photoelectric Methods.



第 14 圖 正規及び近似的解析による微細タンゲステン粉末の面積分布

Fig. 14 Distribution Curve of Area, Analyzed by Regular and Approximative Methods.

媒として水を用いて測定したものである。兩者とも粉末は豫め乳鉢にて搗潰し凝集粒子を分離した。

粗大、微細兩粉末ともに二つの測定がかなりの一致を示しているが前節の球狀粉末に比して劣っている。特に光電管による粒度分布曲線は粒子径の小さい方に偏る傾向が見られる。

又タンゲステンの $\alpha-t$ 曲線に於ては既にカーボニル鐵の場合に見られた如く相當時間の後に於ても α は 1.0 にならずに一定値に止まるか或いは α の増加が極めて僅かで事實上長時間の測定は無意味である場合がある。即ち或程度以下の極微粒子は液中に懸垂して沈降しない。

$\frac{\partial \log \alpha}{\partial t} = 0$ となるとき α を α_0 とすると

$\log \alpha_c / \log \alpha_0$ はかゝる粉末中に含まれる極微粒子の或る量的關係を表わすことになる。

[VIII] 結果の考察

タンゲステン粉末の光學的粒度測定による分布曲線が顯微鏡により求めた分布曲線に比較して若干の偏倚を生

ずることがある。その原因としては種々考えられるが、その主要なるものゝ一つは複雑な形状をした一般の粉末粒子に對して、幾何學的球狀粒子について適用される Stokes の法則をそのまま使用し得ないという事實であり、他の一つは測定機構に使用される光の粉末粒子に對する物理光學的特性に起因する影響である。

(A) 粉末粒子の形状による影響

粒子が液中を沈降する際の Stokes の法則の確度については古くから多數の研究⁽⁶⁾⁽⁷⁾があつてこと更改めて論ずる必要はない。最近 Kunkel⁽⁸⁾ も粒子の形状の影響を詳細に研究し、あらゆる形状の粒子はそれと同一の質量體積を有する球體より遅く沈降することを指摘している。従つて粒子の眞の大きさ、質量は Stokes の法則によつて求めた計算値より常に大きい。例えば扁平な板とか針狀の極端な粉末はその偏差は 50% を超えるが普通塊狀と見られる様な粒子についての偏差は 20% 以下である。従つて Stokes の式 (1) によつて定義される D は假想的な球狀粒子の直径であつて S. Odén は之を當量直径 Equivalent diameter と名付けている。要するに粒子の形状が球體から遠ざかるにつれて當量直径は径の小さい方に偏る傾向となる。

尙粒子の測定し得る大きさの限界については粒子の比重、液體の粘度比重等によつて異なるが分散媒として水を使つたタンゲステン粒子の場合は略 0.6μ である。

(B) 分散媒としての液體

タンゲステン粉末に對して水及びグリセリン水溶液は略満足な結果を示している。分散媒として大切なことは粉末によく濡れること (Wetting) 及び粒子相互の凝集を起さぬことである。後者の目的のためには解膠劑を加えたり液體の酸度を調節したりすることもある。

液體の粘度は測定する粉末の大きさと範圍によつて最も測定精度が高くなるように撰擇しなければならない。

(C) 粉末粒子に對する光の物理光學的性質

從來 $4 \sim 5 \mu$ 程度以上の粒子に對しては廻折等の物理光學的現象を考慮する必要がないことは知られていたが本實驗の結果によると略 0.6μ 迄の粒子についても粒度解析の目的に對しては特別な假定を設ける必要のないことが判明した。粒子の大きさが光の波長に近づくと光の散亂や廻折が甚しくなり、特にコロイド粒子に對しては複雑な光學的現象が考慮されているがこの様な限界に對しては粒度分布の測定は別の面で不可能であることは既述の通りである。従つて我々のタンゲステン粉末の實用的測定に對しては殆んどこの影響を無視しても差支えない。

以上の實驗により測定理論を立てる上に置いた諸假定は略成立し、 $\alpha-t$ 曲線の圖上解析によつて各種の粒度

分布曲線を求め得ることが判明した。いづれの分布式を使用すべきかは用途によつて撰擇すべきであつて、例えば化學反應に關して表面が問題となるべき粉末に對しては面積分布を使用し、壓縮性やパッキングを問題とする粉末に對しては質量分布を採用する等である。

[IX] 結 言

本粒度測定法は研究開始以來既に數年、タングステン粉末の日常の粒度測定に應用して所期の好結果を収めた。測定理論が解明されたので單なる粒度の比較とか平均の目安を得るとか云う目的から進展して或程度精密な粒度分布の概念を握み得る域に達した。特に從來の度數分布や質量分布の外に面積分布の如き新しい分布の概念を導入し得て將來の利用に備えた。近着の粉末冶金に關する米書⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾には必ず Wagner の濁濁計 Turbidimeter の簡単な紹介を試みているところを見ると彼地に於ても現在はかなりな使用が行われているのではないかと察せられる。

要するに本測定法の特徴は簡単な裝置を以つて僅に 1 時間以内の短時間で面倒な粒度分布の測定を完了し得るところにあり、タングステン粉末の測定は元より今後は一層廣汎な應用が期待されている。

本研究を行うに當り宮城精吉博士からは終始懇切なる御指導と討論を戴き誠に感銘深きものがあつた。

村上武次郎先生には長期間懇篤なる御指導と御鞭撻を忝うし副工場長久保博士から、又適切なる御指導を賜つ

た。東北大學科學計測研究所長岡村俊彦教授からは本邦に於て珍重すべきカーボニル鐵粉末が與えられ本研究の遂行に貴重な御支援を賜つた。特記して以上の方々に衷心からの感謝の意を捧げる。尙實驗の遂行には研究課平井英夫君が熱心に協力された。茲にその勞を謝し記録する。

参 考 文 獻

- (1) F. Skaupy; Metallkeramik 1943 S. 54~58
- (2) 水渡英二：粉體と粉末冶金、第 3 卷第 1 號、1949. p. 19
- (3) L. A. Wagner ; Proc. Amer. Soc. Test. Mat., 33 (1933) Vol. II. Techn. paper p. 553~570
- (4) 機械工學便覽、昭和 12 年、p. 123
- (5) 松村源太郎；球狀粉末について、粉體及び粉末冶金、Vol 2. No. 2 p. 156
- (6) 仙波猛；電氣試驗所調査報告 No. 74 昭和 5 年 10 月
- (7) F. L. Jones; Determination of the Size of Fine Abrasive Powders, Industrial and Engineering Chemistry p. 45 Vol. 10 1938
- (8) W.B.Kunkel; Magnitude and Character of Errors produced by Shape Factors in Stokes' Law Estimates of Particle Radius, Journal of Applied Physics Vol. 19 No. 11 1948 p. 1056
- (9) P. Schwarzkopf ; Powder Metallurgy, its Physics and Production 1947. p. 9
- (10) Wulff ; Powder Metallurgy 1942

第 33 卷 日 立 評 論 第 8 號

- | | | |
|--------------------------|------------------|------------------|
| ◎點火線の熱特性の新試験法 | 日立製作所・日立研究所 | { 西 堀 博
石 崎 幸 |
| ◎中型電氣自動車用電装品 | 日立製作所・多賀工場・杉浦 | 慎三 |
| ◎空氣ばね用波形ベローについて | 日立製作所・笠戸工場・飯島 | 弘 |
| ◎Cr-Mn 磁石鋼の熱處理と磁氣的性質について | 日立製作所・安來工場 | { 小柴 定雄
西沼 輝美 |
| ◎水晶濾波器 | 日立製作所・戸塚工場・菅田昌次郎 | |
| ◎新型遮蔽變壓器 | 日立製作所・日立工場 | { 首藤 清
木澤 修 |
| ◎赤外線乾燥用电球に就て | 日立製作所・茂原工場・中原富士郎 | |
| ◎KRV 型 QW 式高速度逆電力繼電器 | 日立製作所・多賀工場・猿渡 | 房吉 |
| ◎電子顯微鏡に於けるレプリカ法 | 日立製作所・中央研究所・土倉 | 秀次 |

東京都品川区
大井坂下町 2717

日立評論社

進代 ¥ 30.00 千 6.00
六册 ¥ 200.00(送料共)