

タングステン粉末の粒度分布の研究 (第2報)

——タングステン粒子の生長と粒度分布形の特徴——

伊 地 山 昇*

Studies on the Particle Size Distribution of Tungsten Powder (Part 2)

Growth of Tungsten Particles and Character of its Distribution Curve

By Noboru Ichiyama

Mobara Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The tungsten metal is reduced from the oxide WO_3 by passing through the several intermediate oxide compounds, whose crystal forms differ each other. The decomposition and recombination of crystal arise at each change and affect a complicate influence on the growth of the particles. The distribution of the particles was measured by the turbidimetric apparatus which was described in this 1st report. When the tungsten was reduced rapidly there was a marked relation between the reducing temperature and average particle diameter.

The particle size is greatly influenced by the state of fundamental particles of the oxide and the content of the water vapour in the reducing hydrogen. The state of fundamental particles can be controlled by the velocity of reduction heating.

The characteristic values of particle distribution, for example, average diameter, deviation, skewness, kurtosis and coefficient of variation were calculated from the experimental data (α -t curve). It was recognized that the particle distribution of naturally formed tungsten powder had a regularity for its type of curve.

Moreover, the author tried a theoretical consideration upon the character of the distribution of the particles which had grown by the consolidation each other at the standpoint of statistics and discussed the difference between the theory and the results.

[I] 緒 言

電球及び真空管の主要金属材料であるタングステンとモリブデンは、普通金属合金の如く熔製されるものではなく微細粉末を圧縮し融点以下の温度（例えばタングステンに於ては融点 $3,400^{\circ}\text{C}$ に対し約 $3,000^{\circ}\text{C}$ ）で焼結され次いで加工される。かくの如き特殊の金属製造法即ち粉末冶金に於ては素材となる粉末自身の有つ物理的及び

化学的性質が最も注目されている。しかしながらそれらの諸性質のうちでも特に重要視されるものの一つは粉末の粒度に関する問題である。

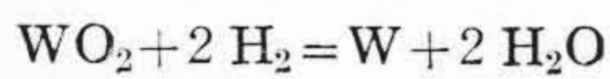
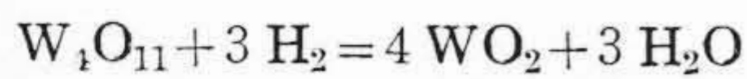
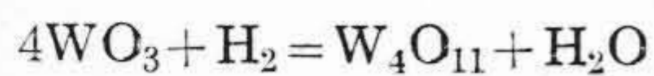
筆者は日立製作所茂原工場に於けるタングステン冶金に関し實際的必要からこの方面の研究を意図し、既に第1報⁽¹⁾に於て先ずこの研究を進めるに不可欠でありしかも従来最も測定が繁雑と見られていた微細粉末の粒度測定法の改良を行つた。そしてこのため光電管を利用した光学的粒度分布測定法を開発しその測定理論を確立し

* 日立製作所茂原工場

た。本第 2 報に於ては前記の粒度測定法を用いて酸化物から還元されるタングステン粉末の粒度分布の特性を明らかにし、且加熱によつて自然的に生長する粉末の分布に関する一般的理論を考察してみたいと思う。

〔II〕 タングステン酸化物の水素還元

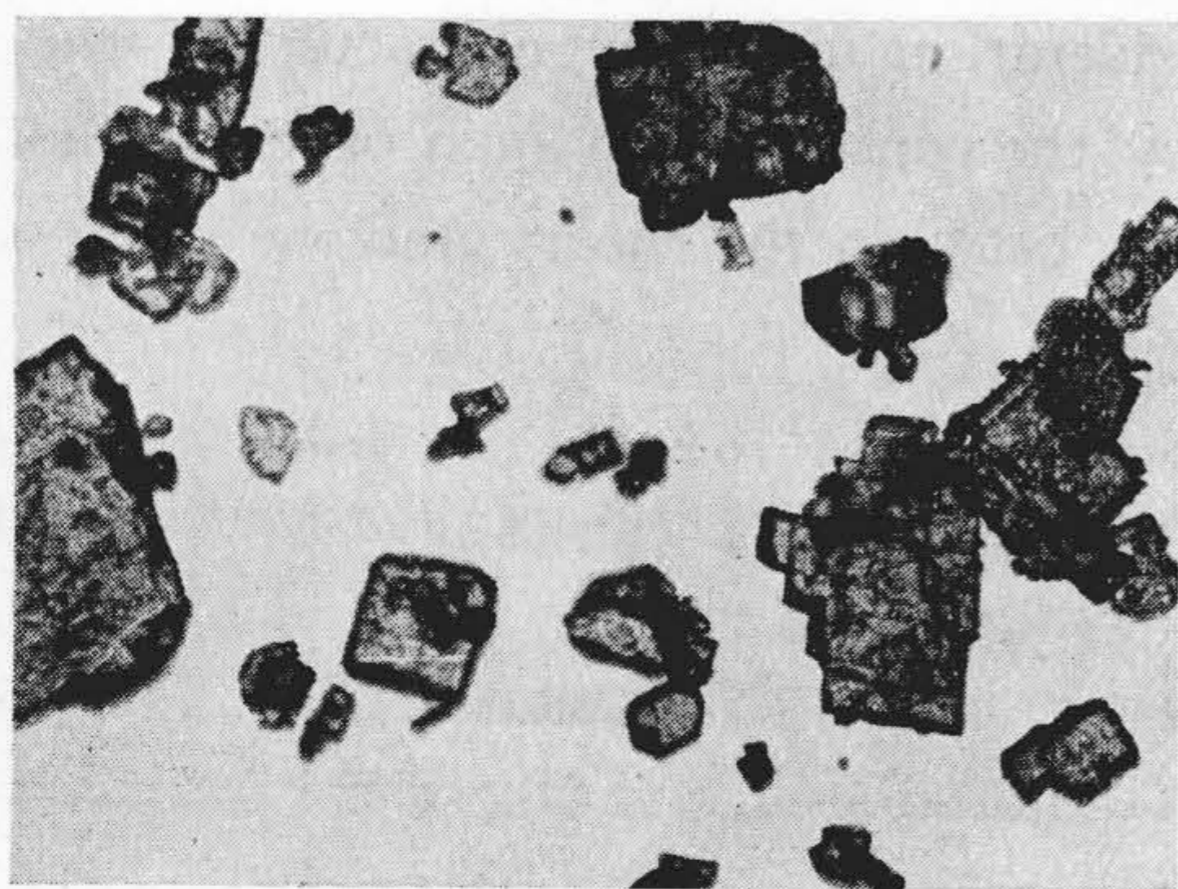
通常タングステン粉末はタングステン酸 H_2WO_4 又はパラタングステン酸アムモニウム $5(NH_4)_2O, 12WO_3, xH_2O$ の水素還元によつて作られる。即ち両者は何れも加熱によつて WO_3 に分解し更に水素によつて還元されて低次の酸化物を経て金属粉末に変化するとされている。



還元過程の中間酸化物はすべて第 1 表に示す如く色及び結晶形を異にする。即ち変態の度毎に旧結晶の崩壊と新結晶の再編が行われている。第 1 図から第 4 図迄は還元途中の酸化物の状況を示したものであり第 5 図から第 7 図迄は種々な条件の下で得られたタングステン粒子の形状を表わしたものである。粒子の輪郭からも結晶形の相違が弁別出来るが特に著しい特長は粉末を構成する最小単位の粒子、即ち之を基本粒子と仮称するがこの基本粒

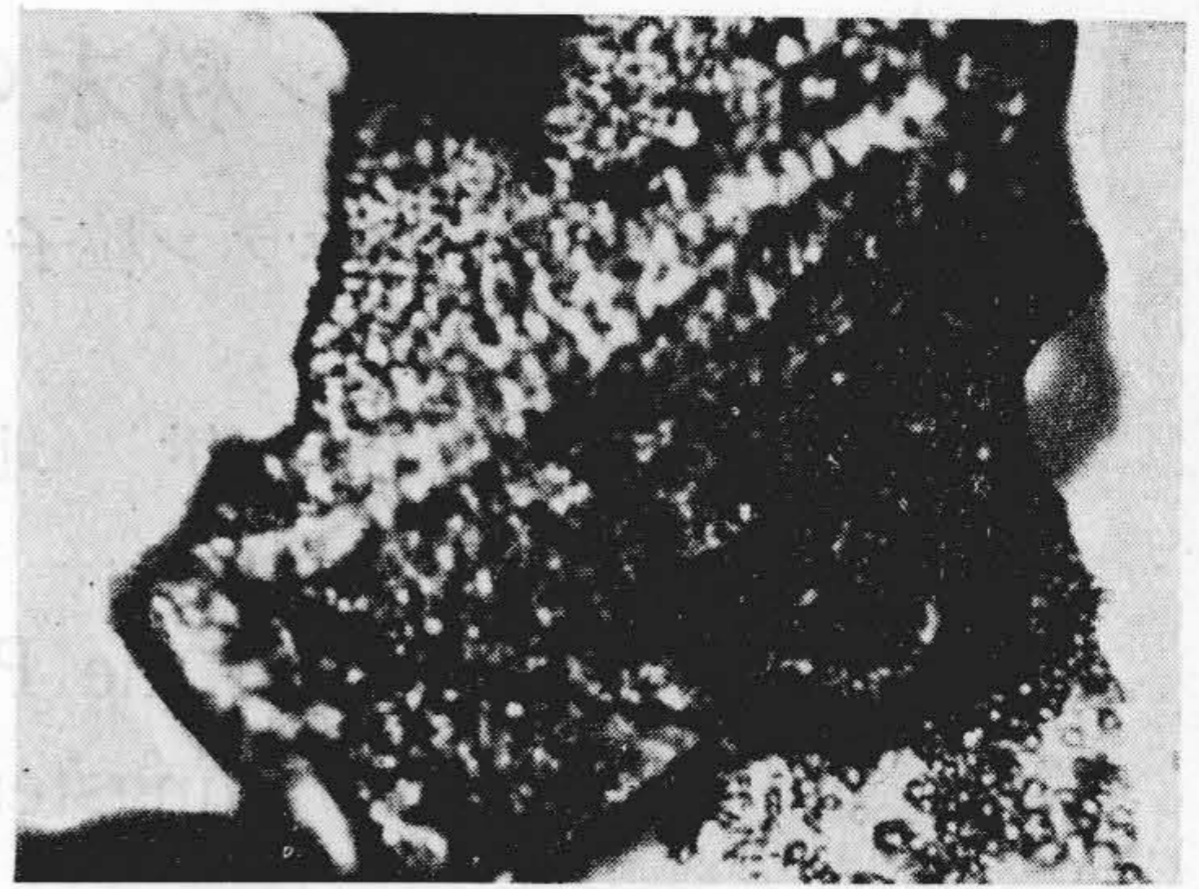
第 1 表 タングステン化合物の還元生成物の結晶形
Table 1. Crystal Structure of Reducing Products from Tungsten Para-salt

分 子 式	色	結 晶 形
$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$	白	Monoclinic Prism
WO_3	黄	Rhombic Prism
W_4O_{11}	青董	Triclinic Symmetry
WO_2	褐	Tetragonal
W	灰黒	Body Centred Cubic



第 1 図 パラタングステン酸アムモニウムの結晶 $\times 100$

Fig. 1. Crystals of Ammonium Paratungstate

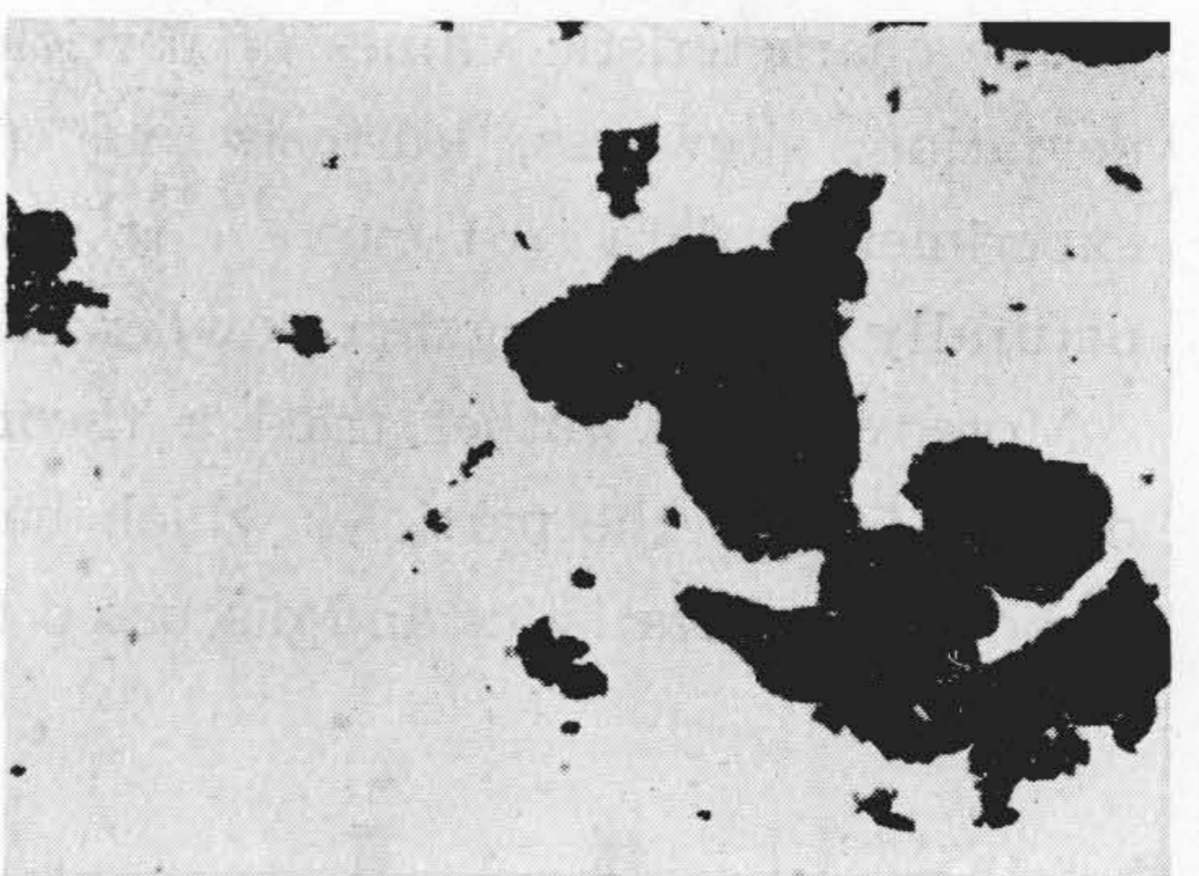


第 2 図 パラタングステン酸アムモニウムの結晶を空气中で $700^\circ C$ 1 時間加熱 (WO_3) $\times 1,500$

Fig. 2. WO_3 from Para-salt, Heated in Air at $700^\circ C$ for An Hour



第 3 図 $500^\circ C$ で還元された W_4O_{11} $\times 20,000$
Fig. 3. W_4O_{11} , Reduced from Para-salt at $500^\circ C$



第 4 図 $600^\circ C$ で還元した微細な WO_2 $\times 5,700$
Fig. 4. Fine WO_2 , Reduced at $600^\circ C$

子はすべて結晶的である。そして粒子の生長と結晶の生長とが密接な関係にあることを知る事が出来る。

粒子の大きさはタングステンのみならず中間酸化物に於ても還元条件によつて極めて広範且特長的变化を行う。その一例としてパラタングステン酸アムモニウム



第5図 急速還元による粗大 WO_2 $\times 5,700$
Fig. 5. Coarse WO_2 by the Rapid Reduction



第6図 微細基本粒子から成る凝集粒子 $\times 20,000$
Fig. 6. Aggregated Tungsten Particles, Consisted by Fine Fundamental Particles



第7図 粗大タングステン粒子 $\times 8,000$
Fig. 7. Coarse Tungsten Particles

を $500^\circ C$ 及び $700^\circ C$ で分解した WO_3 を用い各温度で還元した粉末をスライドガラス上に分散して光学顕微鏡により度数分布(柱状分布で示す)を測定したものの一部が第8図である。度数分布から粒子が球形であると仮定して計算によつて重量の分布を求めたものを折線によつて附記した。

光学顕微鏡及び電子顕微鏡による粒子の直接観察及び

粒度測定によつてタングステン酸化物の粒度に関しては略次の如く結論される。

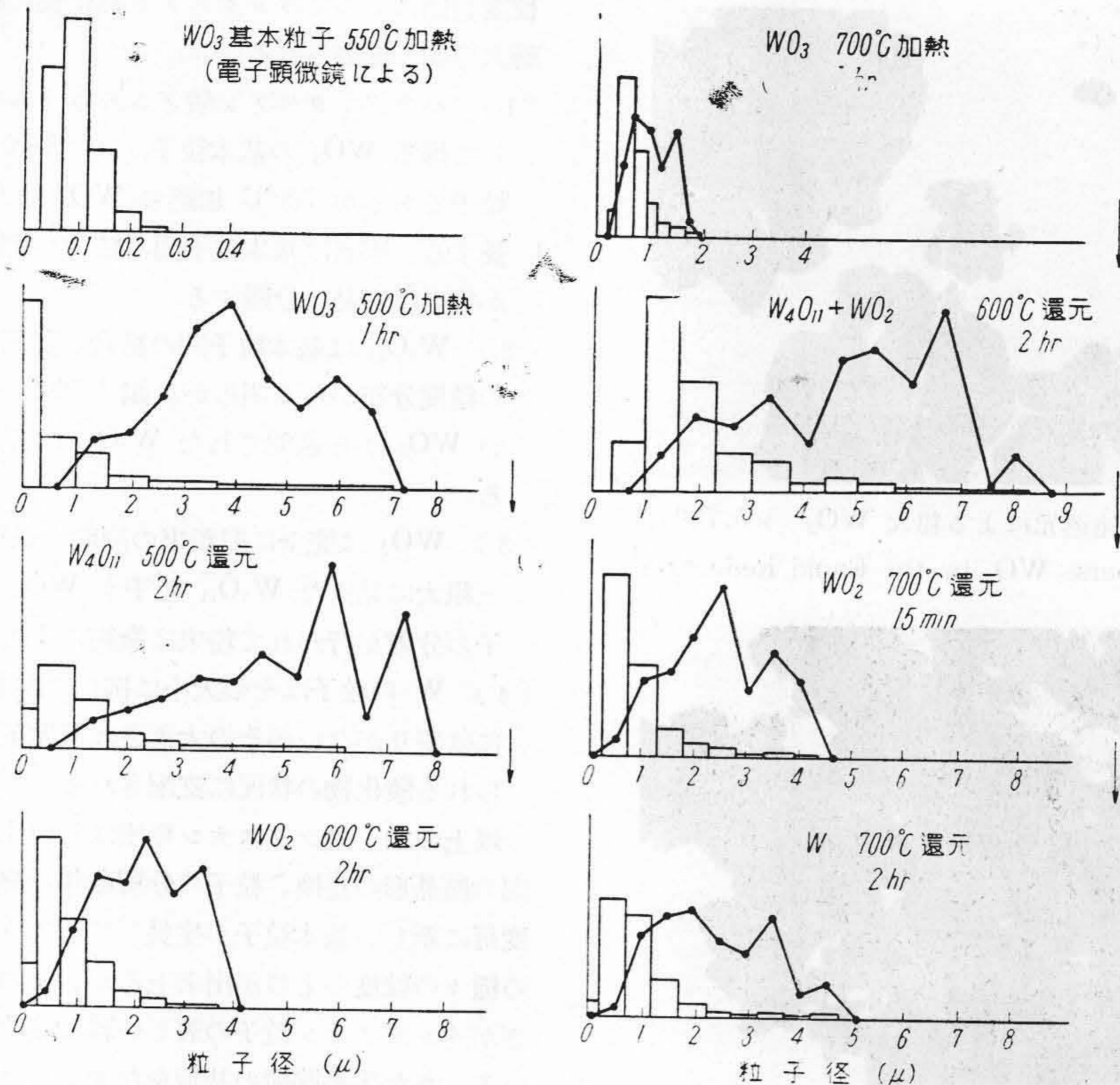
- (1) パラタングステン酸アモニウムを $500^\circ C$ に加熱して得る WO_3 の基本粒子は $0.05 \sim 0.20 \mu$ の極微細粒子であるが $700^\circ C$ 加熱の WO_3 は $0.5 \sim 2.0 \mu$ に生長する。前者は基本粒子間の結合が比較的強固であるが後者は容易に分離する。
- (2) W_4O_{11} は基本粒子間の結合が強固である。第8図の粒度分布からも明らかな如く $700^\circ C$ 加熱の分離し易い WO_3 から還元された W_4O_{11} は再び分散し難くなる。
- (3) WO_2 は完全に旧粉末の崩壊の過程である。外見上粗大に見えた W_4O_{11} 粒子も WO_2 になると基本粒子の分離が行われて粉末は微細化する。
- (4) W の粒子はその大小に拘らず結晶的であることには変りがないがその大きさは還元条件、特に之が作られる酸化物の状況に支配される。

以上の如くタングステン粉末はその生成に際し途中数回の結晶形の変換、粒子の分解凝集を経過する。分解の度毎に新しい基本粒子が生長して遂にタングステン粒子の種々の粒度のものが出来上がるが、この生成機構の複雑さがタングステン粒子の著しい粒度変化の原因となつてゐる。また生長機構の基調をなすものは相隣接する粒子の接着による合一であり合一の原動力となるものは結晶の生長現象であることは筆者の実験によつて確められてゐるが、この詳細な説明は別の機会に譲り⁽²⁾こゝでは省略する。

[III] タングステン粉末の還元条件と平均粒径

タングステン粉末は前記の如く複雑な経過を経て生成されるため粒度の変化は還元条件によつて極めて鋭敏に影響される。従つて粒度の調節はタングステン冶金に於ても最も困難なものの一つに数えられている。還元条件の粒度に及ぼす影響については旧くは Smithells の著書⁽³⁾、最近では B. Kopelman の研究⁽⁴⁾ がある外本邦に於ても若干の発表があつて事柄自体は必しも目新しい問題ではない。しかし粒度に関し中間酸化物の状況に迄遡つて考慮し、変態に關係する粒子生長を組織的に記載したものは殆んど見当らない。よつてこゝでは酸化物との關係を主体にした粒子生長の問題を考えて見ることにする。

従来粉末粒度のの大小を論ずるのには平均粒径を用うることが多いが、分布量のとり方によつて種々の場合がある。例えば度数分布の平均とか或いは又重量分布の平均等である。同一粉末でも度数分布の平均粒径と重量分



第 8 図 各酸化物粒子の粒度分布 (柱状分布は度数分布、折線分布は重量分布)

Fig. 8. Size Distribution Curves of Various Tungsten Oxides (Histogram: Frequency Distribution, Polygon: Weight Distribution)

布の平均粒径は勿論異なる。筆者は既に第 1 報に於て光電的粒度測定に於ける測定曲線を図上解析することによつて面積的有效自乗直径 D_e^2 を求め之から特殊な仮想的分布曲線の一種の平均粒径とも見ることの出来る D_e を得たそこで本研究に於ては今後 D_e を以つて粉末の粒度を代表する測定量を考えることにする。

実験に用いた還元炉は $60\phi \times 600$ mm の管状電気炉に内径 30mm の石英管を挿入し之に 150 l/hr の乾燥水素を通した。試料は同一種の純パラタングステンアムモニウムを用いて予め作製した異種の間酸化物の一定量 (0.4gr) を採り之を夫々ニッケルボートに載せて所定温度に加熱された炉中に急速に挿入して還元を行つた。所定時間加熱後の金属粉末は冷却後取出して乳鉢で十分に摺潰し凝集粒子を分離せしめて出来得る限り個々の基本粒子の粒度を測定するように努めた。

(A) 還元時間による平均粒径 D_e の変化

試料は純パラタングステン酸アムモニウムを 500°C で灼いた WO_3 及び之を夫々 500°C , 600°C , 700°C で 1 時間還元した W_4O_{11} , WO_2 及び W を用い還元温度は 800°C 及び 900°C に一定した。第 9 図及び第 10 図は加熱

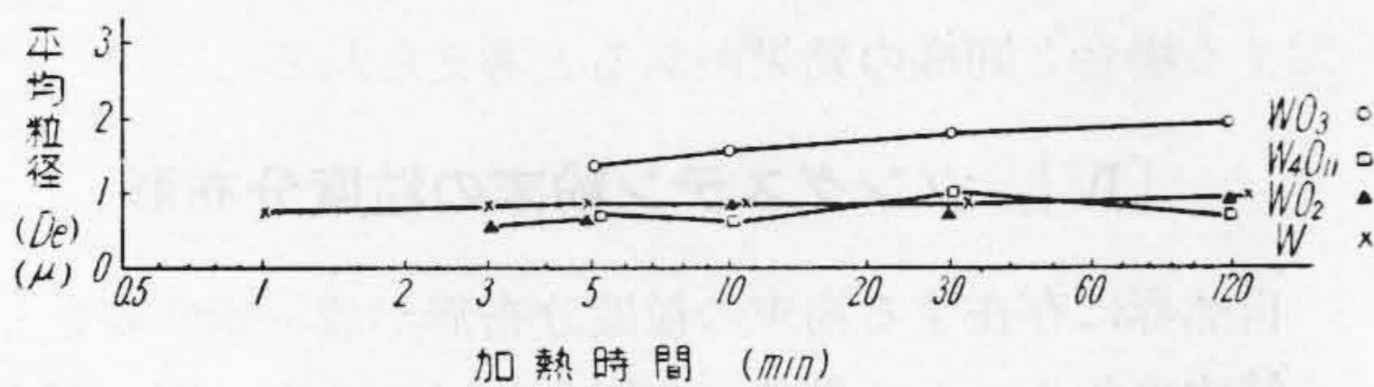
時間と平均粒径の關係を示した。この結果によると略次の事項が結論される。

- (1) 平均粒径 D_e は略加熱時間の対数に比例する。生長の割合は W , WO_2 , W_4O_{11} , WO_3 の順に増加するが WO_3 と他の三者との差は特に大きい。 W に於ては極めて僅かである。
- (2) 時間に対する粒子生長の割合は加熱温度が高くなる程著しい。
- (3) 使用酸化物の種類による還元粉末の粒度の差違は既に金属生成直後に現われている。還元過程に於ける変化に較べれば以後の変化は概して少い。

(B) 還元温度による平均粒径 D_e の変化

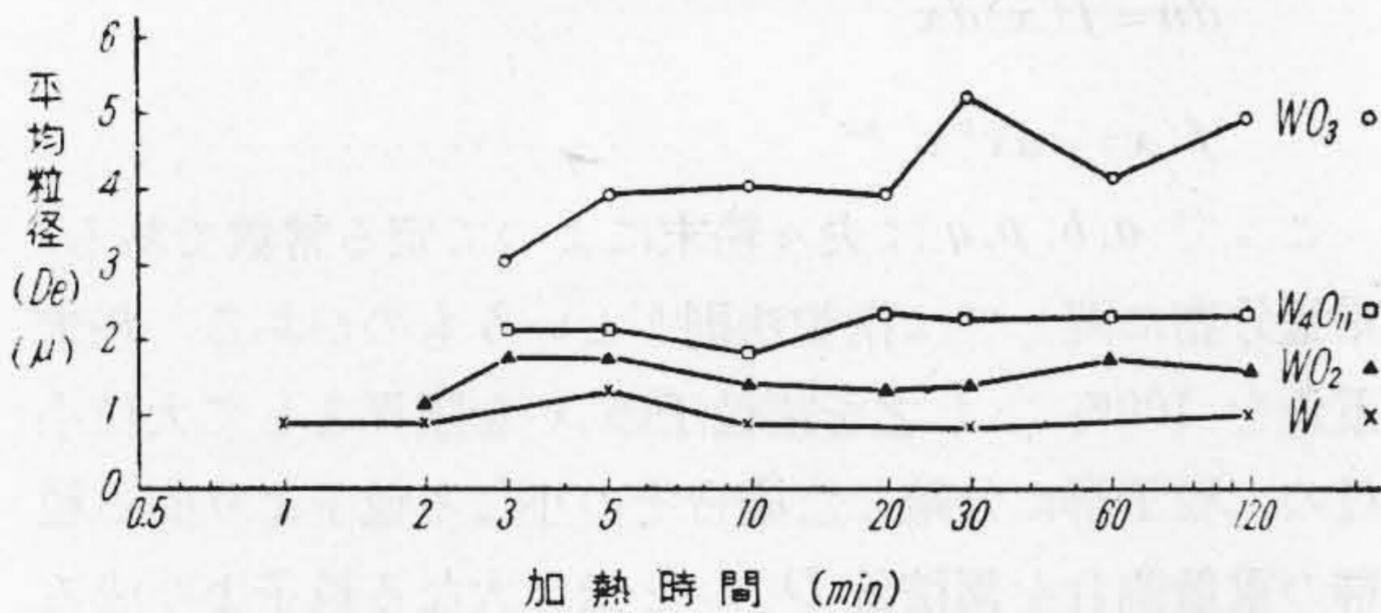
前項の結果からも或程度加熱温度の影響を推察することも出来るがこゝでは特に第 2 節の実験に用いた酸化物をそのまま使用し還元時間はすべて 1 時間に一定した。第 11 図は還元温度と平均粒径 D_e との關係の一部を図示したものである。縦軸の座標には特に D_e の対数を用いている。多数の同種の実験結果から略次の如き結論が得られた。

- (1) 粉末の平均粒径 D_e の対数は加熱温度 T に比例



第9図 各種の酸化物からの還元粉末の加熱時間による平均粒径の変化

Fig. 9. Average Particle Diameter D_e of W Powder, Reduced from Various Oxides as the Function of Heating Time (800°C)



第10図 各種の酸化物からの還元粉末の加熱時間によよ平均粒径 D_e の変化

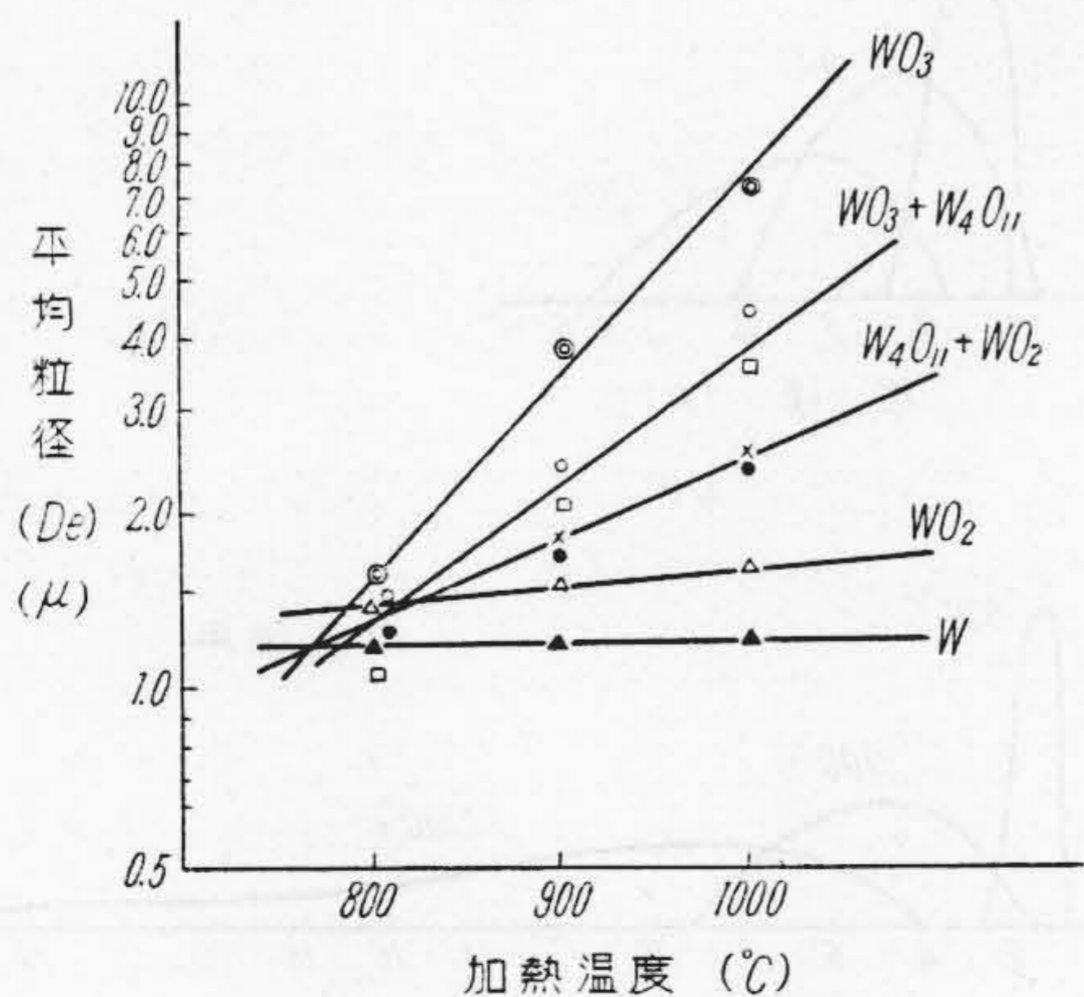
Fig. 10. Average Particle Diameter D_e of the W Powder, Reduced from Various Oxides as the Function of Heating Time (900°C)

する。

$$\frac{d \log D_e}{dT} = k \dots \dots \dots (1)$$

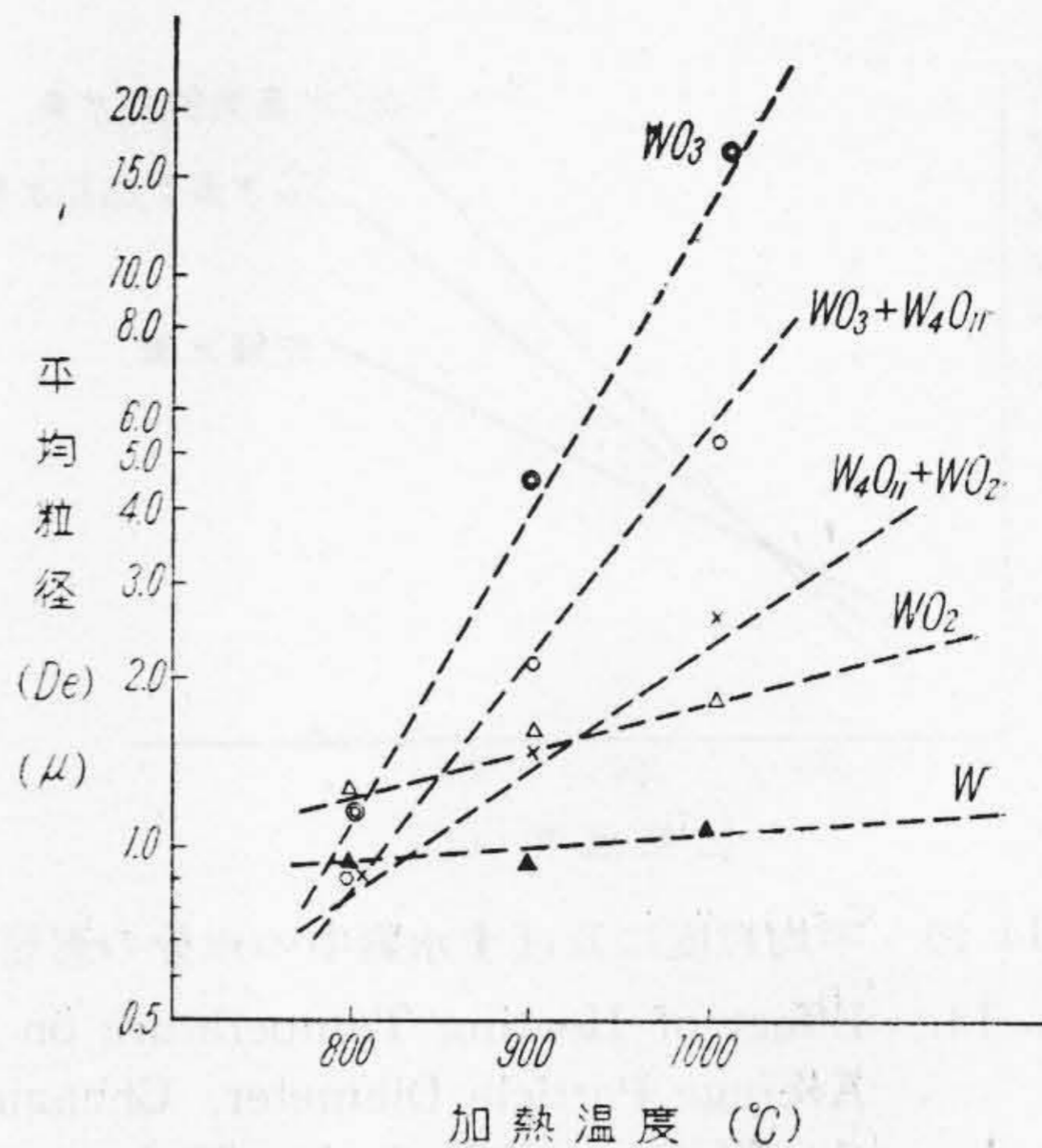
上式の比例常数 k は酸化物によつて一定し加熱温度 T には関係しない。

(2) k の値は還元使用する酸化物の種類によつて異



第11図 各種の酸化物から還元したタングステン粉末の平均粒径 D_e と加熱温度との関係

Fig. 11. Average Particle Diameter of W Powder, Reduced from Various Oxides in the Dry H_2 as a Function of Heating Temperature



第12図 各種の酸化物から還元したタングステン粉末の平均粒径 D_e と加熱温度との関係 (湿潤水素)

Fig. 12. Average Particle Diameter of W Powder, Reduced from Various Oxide in the wet H_2 as a Function of the Heating Temp.

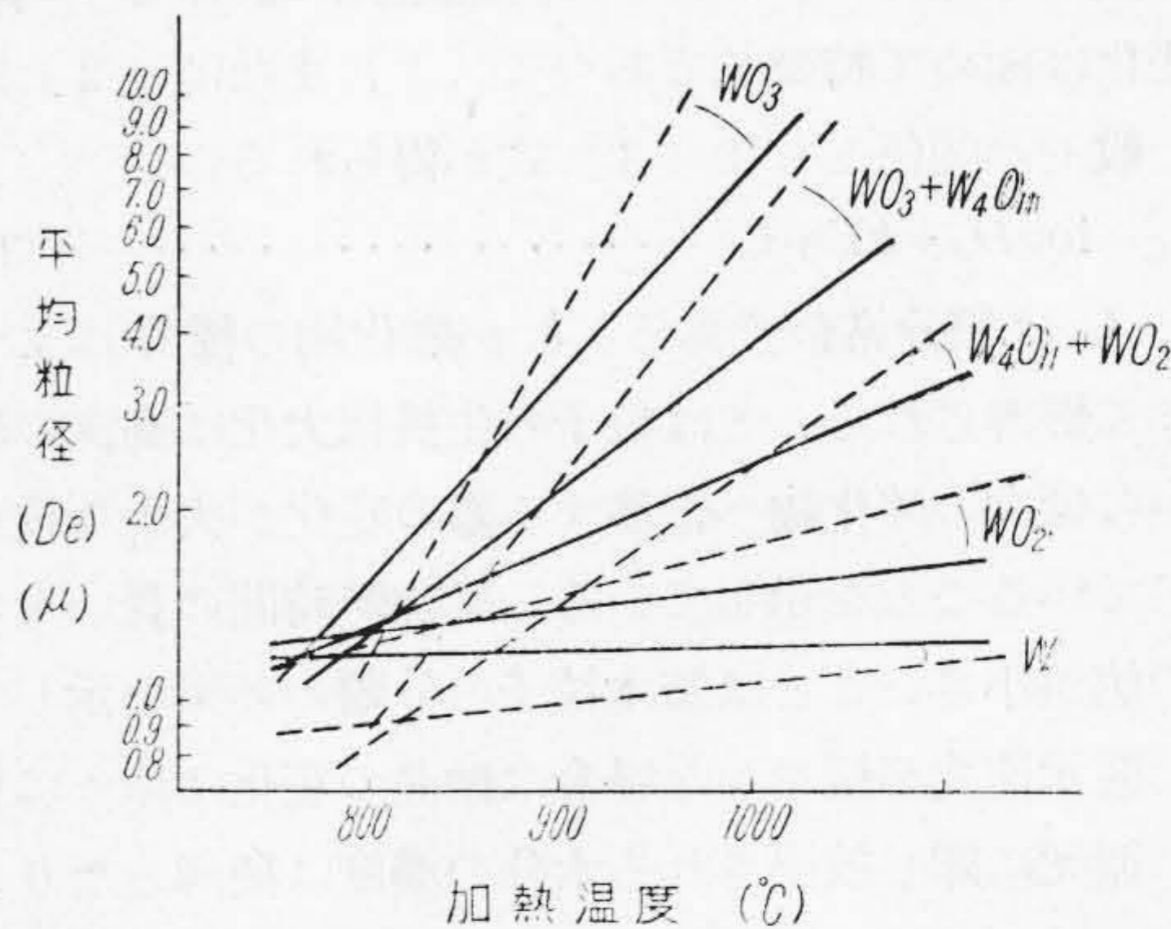
り高次の酸化物程 k の値は大である。金属粉末の場合は k の値は極めて小さい。

(3) 同一種類の酸化物の加熱時間の長短による k の値の差は比較的少く、酸化物の種類による差が大きい。

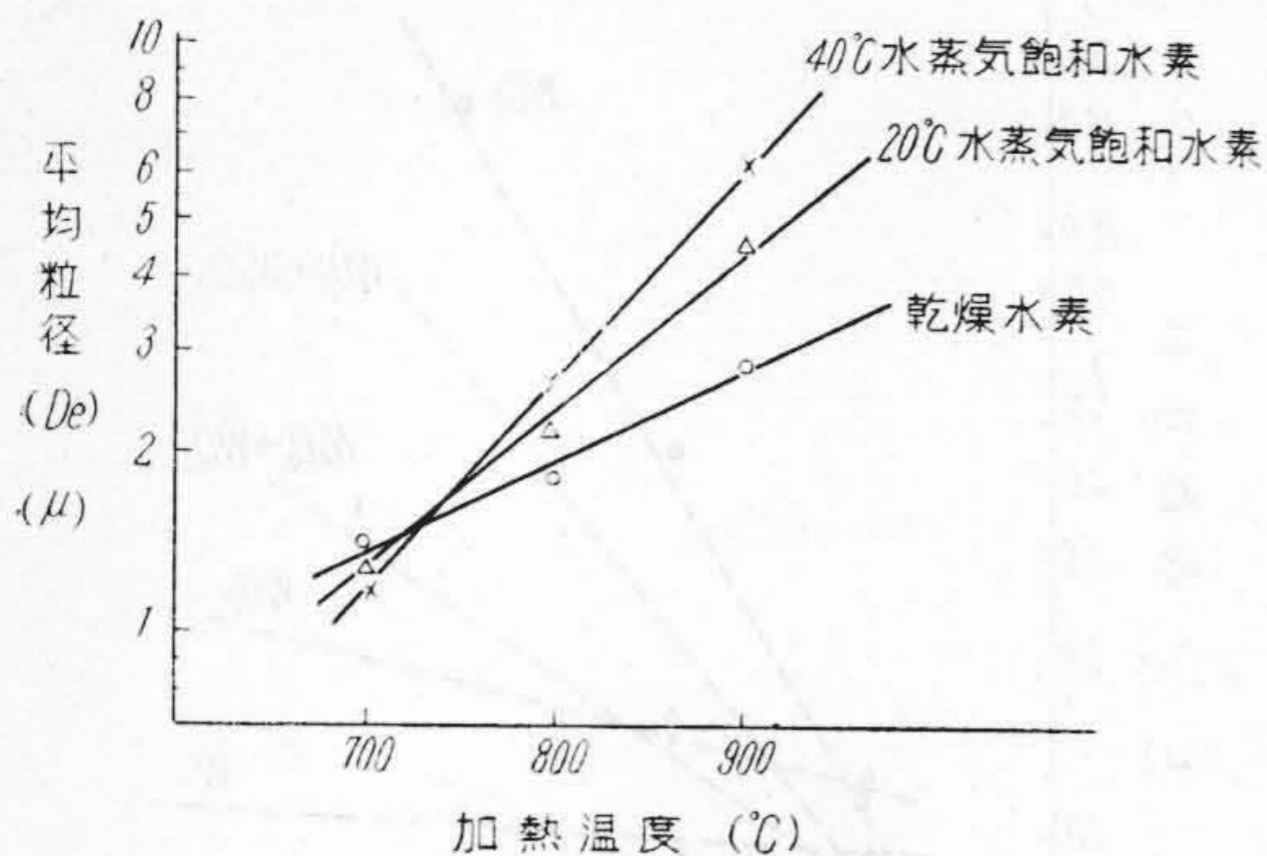
(4) 平均粒径 D_e は k の大なるものが必しも大であるとは限らず低温加熱では寧ろ小さい場合がある。

(C) 水素中の水分による平均粒径の変化

前項(B)の実験に於て乾燥水素の代りに 27°C の飽和水蒸気を含ませた湿潤水素を用いた場合の結果を第12図に示した。第13図は第11図と第12図の比較である。水素中の水蒸気圧の変化した場合の平均粒径の変化を第14図に示した。但しこの場合は酸化物としてパラ



第13図 第11図及び第12図の比較
Fig. 13. Comparison between Fig. 11. and Fig. 12.



第 14 図 平均粒度に及ぼす水素中の水分の影響
 Fig. 14. Effect of Heating Temperature on Average Particle Diameter, Changing the Wetness of Reducing Hydrogen

タングステン酸アモニウムを使用し水素流量は 2 倍の 300 l/hr である。

水素中水分の影響として次の条項が挙げられる。

- (1) 水素中に水分を添加すると還元が遅れる。従つて完全に還元を終了する温度は上昇する。
- (2) 加熱温度が低いときには粒子は乾燥水素を用いたときよりも微細である。しかるに高温に於ては逆に粒子は粗大化する。
- (3) 平均粒径 D_e と加熱温度 T との関係は (1) 式と同様に次式が成立する。

$$\frac{d \log D_e}{dT} = k' \dots \dots \dots (2)$$

上式の k' の値は酸化物の種類によつて異なるが同一酸化物では湿潤水素の場合の k' は乾燥水素の場合の k より常に大である。

$$k' > k$$

- (4) k' は高次の酸化物を用いる程大であるが同一酸化物では水素中の水分が増加する程大きくなる。

以上の如くタングステンの急速還元における平均粒径の変化は極めて特徴的であつて (1) または (2) 式から一般的の関係として (3) 式が得られる。

$$\log D_e = kT + C \dots \dots \dots (3)$$

但し C は積分常数である。 k が酸化物の種類によつて大きく影響されることは粒子の生長粗大化は高次の酸化物から低次の酸化物へ転移する際の変化が大きな役割を演じていることを示している。又加熱時間の長いものが k の値が小さいことは基本粒子の分離の効果を示している。還元速度が緩やかな場合は結晶の変化は徐々に行われ、還元の際に放出される水分の濃度は稀薄となり。又加熱による基本粒子の分離は完全に行われ還元粉末は微細である。この状況を第 11 図について説明すると例えば炉中に装入する酸化物が高次のものであつても (例え

ば WO_3) 実質的には急速還元にて低次の WO_2 を還元する場合と同様の効果があると考えられる。

[IV] タングステン粉末の粒度分布形

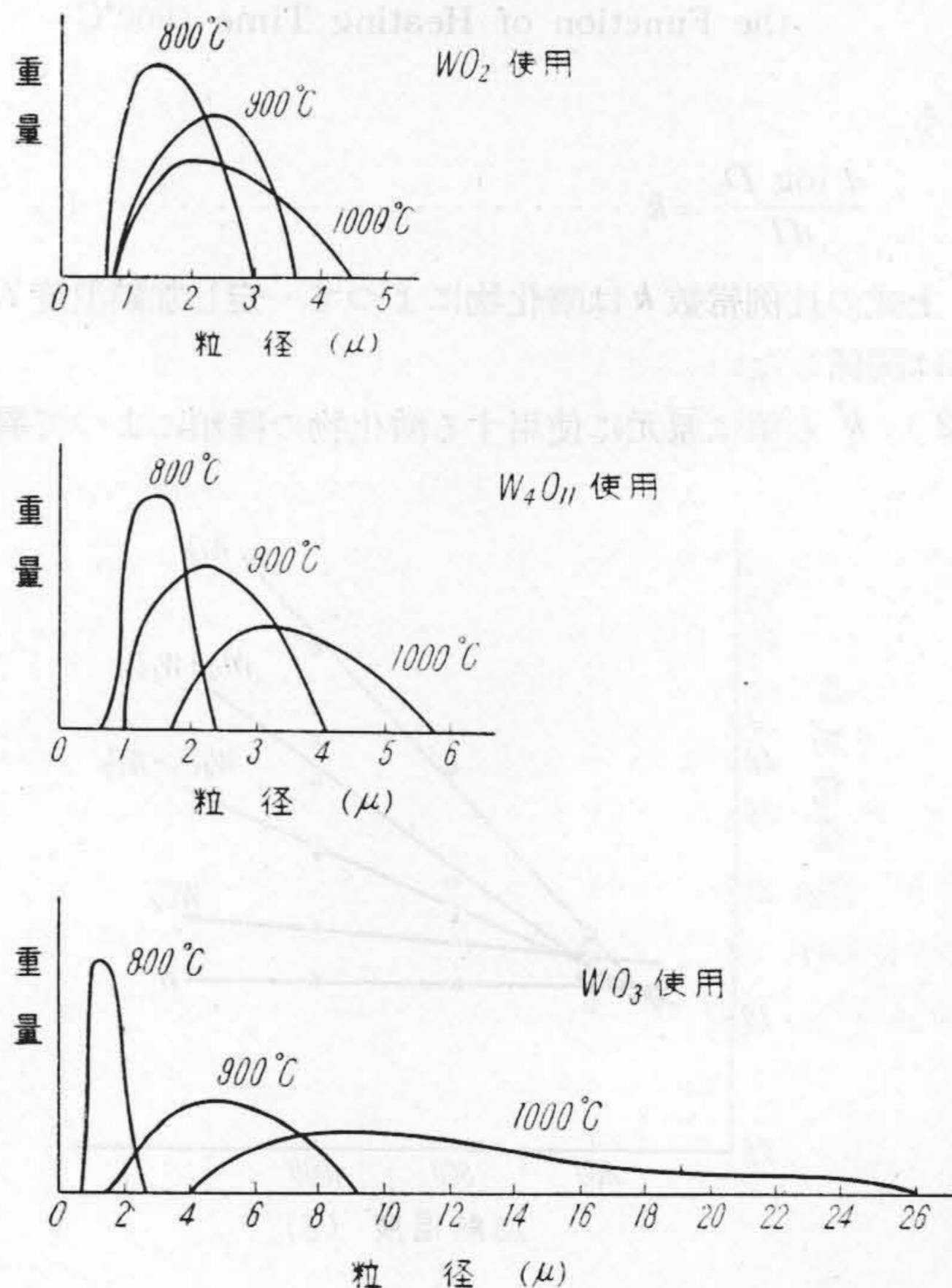
自然界に存在する粉末の粒度分布形が或一定の姿をとる傾向にあることは早くから知られているので之に関する表現にも種々の方法が試みられている。度数分布については粒子の大きさを x としその数を n とし分布函数を $f(x)$ とすると次の如き実験式がよく適用出来ると称せられている⁽⁵⁾。

$$dn = f(x)dx$$

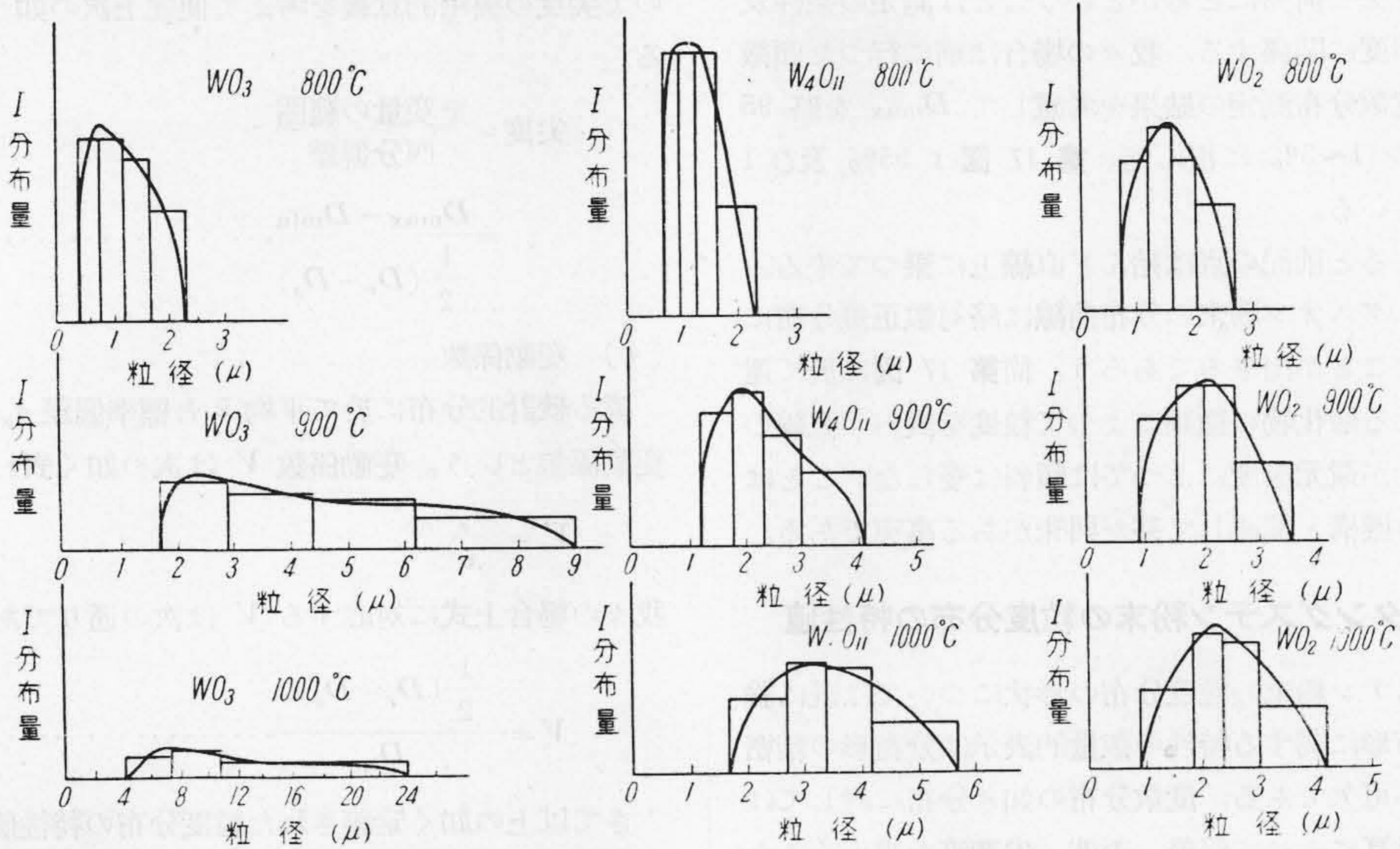
$$f(x) = ax^p e^{-bx^q} \dots \dots \dots (4)$$

ここで a, b, p, q は夫々粉末によつて定る常数である。重量分布に関しては指数法則⁽⁶⁾というのがある。粉末重量を 100% とし之を或粒子径 x を限界として大粒小粒の二粒子群に分離した場合その小なる粒子より成る粒群の重量割合を累積量 $D(x)$ と云い大なる粒子より成る粒群の重量割合を残滓量 $R(x)$ という。セメント粉末については

$$R(x) = 100e^{-kx^n} \dots \dots \dots (5)$$



第 15 図 正規解析による還元タングステン粉末の重量分布曲線(第 8 図左側の酸化物使用)
 Fig. 15. Weight Distribution Curves of Reduced W Powders, Obtained by Regular Analysis of $\alpha-t$ Curves



第 16 図 近似的解法による還元タングステン粉末の I 分布曲線 (第 15 図と同一試料)
 Fig. 16. I Distribution Curves of Reduced W Powder, Obtained by Conventionally
 Analyzing Method from the α -t Curves

の関係があると云われる⁽⁸⁾。但し k , n は粉末に固有な値をとるが特に n は 1 に近いといわれる。

以上の実験は主として破碎粉末について行つたものでタングステン粒子の如く接着によつて生長する粉末の粒度分布に関しては必しも明らかにされてはいない。依つて前節の実験に於いて得られた粉末の一部についてその粒度分布形を検討して見ることにする。

(A) 正規の解析による重量分布曲線

第 1 報に於て述べた α -t 曲線の正規解析法に⁽⁸⁾従つて求めた還元粉末の重量分布の一例を第 15 図に示した。

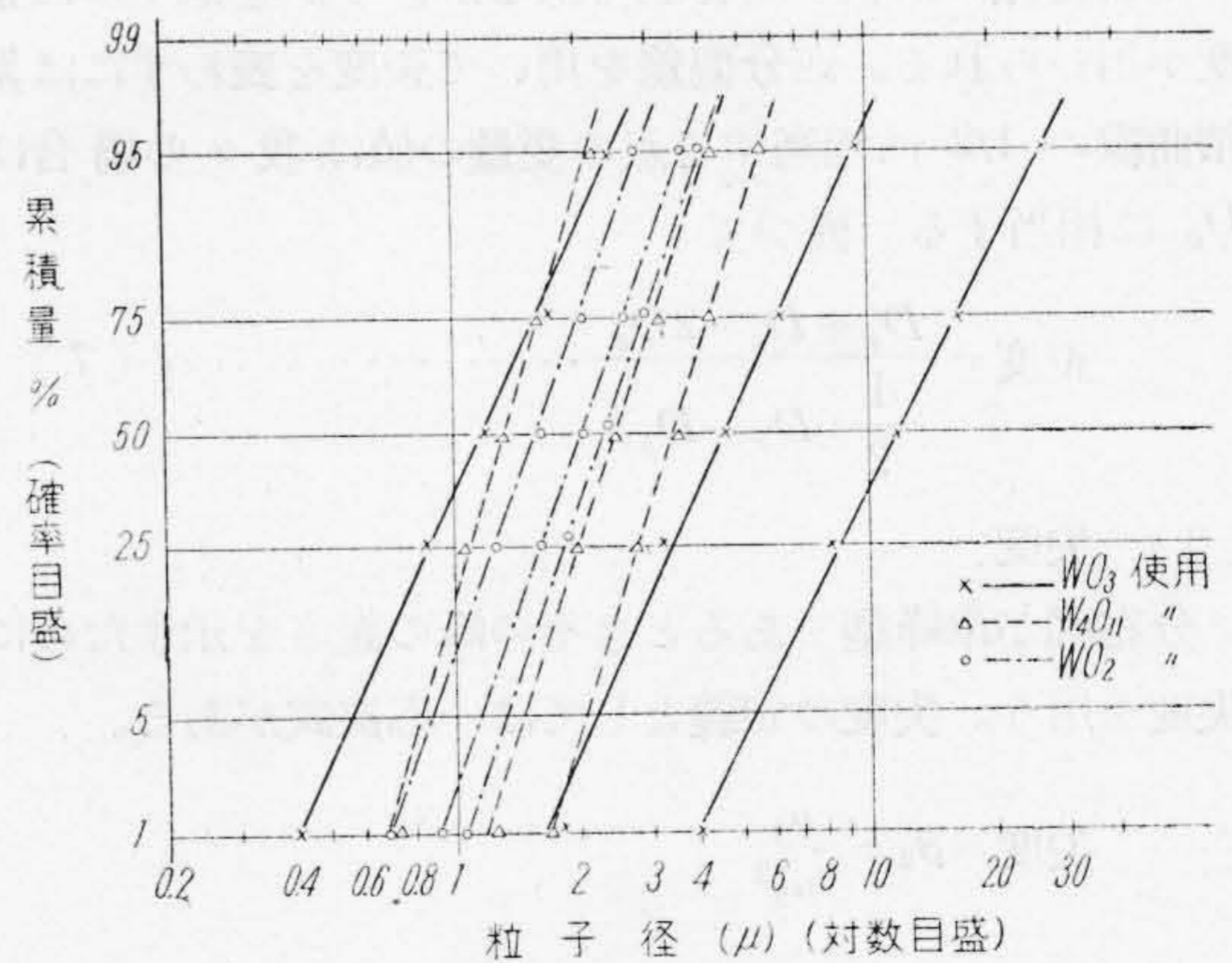
(B) 近似的解法による I 分布曲線

同じく第 1 報に於て「面積分布曲線の近似的解法」⁽⁹⁾として述べた面積分布或いは重量分布曲線に近似する仮想的分布曲線を以つて (A) 項と同一試料を表わしたものが第 16 図である。この仮想的分布曲線について若干補足説明するとこれは α -t 曲線から作図によつて得られる粒径 D_{min} , D_s , D_e , D_r , D_{max} に関し D_s , D_e , D_r が夫々四分分割点であると定義されるが如き仮想的な分布を指している。この分布量は従来の概念になかつたものであるからこゝでは簡便のため仮りに I 分布量と仮称しておく。最も一般的な粉末について云うと I 分布曲線は面積分布曲線と重量分布曲線の略中間に位置して居り光電的粒度測定に特有な分布量である。

(C) 確率紙による I 分布累積曲線

粉末粒度を確率紙に記載する方法があるが之は正規分布からの偏倚度を検定するに利用されることが多い。正

規の解析によつて得た重量分布曲線から逆に累積量を算出することは容易でないが I 分布曲線ならば D_s , D_e , D_r 夫々四分分割点であるから各々 25%, 50%, 75% の累積量を表わすことになりこの表示にも適して来る。第 17 図は之を用いた粒度表示法であるが横軸には粒径の対数を取り縦軸の累積量は確率目盛で表わしている。 D_{max} 及び D_{min} の累積量は理論上夫々 100% 及び 0% であるべき筈であるが実際測定した D_{max} は 100% より若干小であり D_{min} は 0% より大である。 D_{max} 及び D_{min}



第 17 図 確率紙で表わした I 分布累積曲線 (第 15 図の試料と同じ)

Fig. 17. Cumulative Curves of I Distribution of Reduced W Powder, Expressed by the Scale of Probability Paper

の累積量を夫々何%にとるかということは測定の条件及び測定の精度に関係する。我々の場合は別に行つた顕微鏡による度数分布測定の結果を考慮して D_{max} を略 95% D_{min} を 1~5% に扱んだ。第 17 図は 95% 及び 1% を採つている。

これによると前記の点は殆んど直線上に乗つて来る。従つてタングステン粉末の分布曲線は略対数正規分布に近いと云うことが出来るであろう。尙第 17 図に於て還元使用する酸化物の種類によつて粒度を表わす直線の傾斜は異なるが還元温度によつては傾斜は変わらないことは粒子生長の機構と関連して甚だ興味がある事実である。

[V] タングステン粉末の粒度分布の特性値

タングステン粉末の粒度分布の形状については既に論じたが分布形に関する特性の数量的表示は分布形の精密解析には不可欠である。度数分布の如き分布に対してはモメント計算によつて偏差、歪度、尖度等を求めることも出来るが、一般にかくの如き手法は簡単ではない。よつて今後の使用の便宜のため筆者の I 分布曲線について之等特性値の算出の方法を規定することにしたい。

(1) 偏差

従来からの慣習で最も簡単な表現は四分偏差 Q である。定義⁽¹⁰⁾から

$$Q = \frac{D_r - D_s}{2} \dots\dots\dots(6)$$

正規分布に於ては四分偏差 Q と標準偏差 σ との間には次の関係がある。

$$Q = 0.6745 \sigma$$

(2) 歪度

分布曲線の形状が対称的であるかどうかを示すのに歪度が用いられる。四分偏差を用いて歪度を表わすには累積曲線の 1/2 に相当する点の変量の値は我々の場合は D_e に相当する。従つて

$$\text{歪度} = \frac{D_r + D_s - 2D_e}{\frac{1}{2}(D_r - D_s)} \dots\dots\dots(7)$$

(3) 尖度

分布図が単峰型であるときその峰の鋭さを示すために尖度を用う。尖度の定義としては一応次式がある。

$$\begin{aligned} \text{尖度} &= \beta_2 = \frac{\mu_4}{\mu_2^2} \\ &= \frac{1}{M} \sum_i \phi(D) \left[\frac{D_i - \bar{D}}{\sigma} \right]^4 \end{aligned}$$

但し μ_4 及び μ_2 は原点に対する四次及び二次のモメントで M は全重量、 $\phi(D)$ は重量分布、 \bar{D} は平均粒径である。しかしながら我々の場合かかる計算は困難である

ので尖度の実用的意義を考へて便宜上次の如く規定する。

$$\begin{aligned} \text{尖度} &= \frac{\text{全変量の範囲}}{\text{四分偏差}} \\ &= \frac{D_{max} - D_{min}}{\frac{1}{2}(D_r - D_s)} \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

(4) 変動係数

或る統計的分布に於て平均 \bar{x} と標準偏差 σ_x との比を変動係数という。変動係数 V は次の如く表わされる。

$$V = \frac{\sigma_x}{\bar{x}}$$

我々の場合上式に対応する V は次の通りである。

$$V = \frac{\frac{1}{2}(D_r - D_s)}{D_e} \dots\dots\dots(9)$$

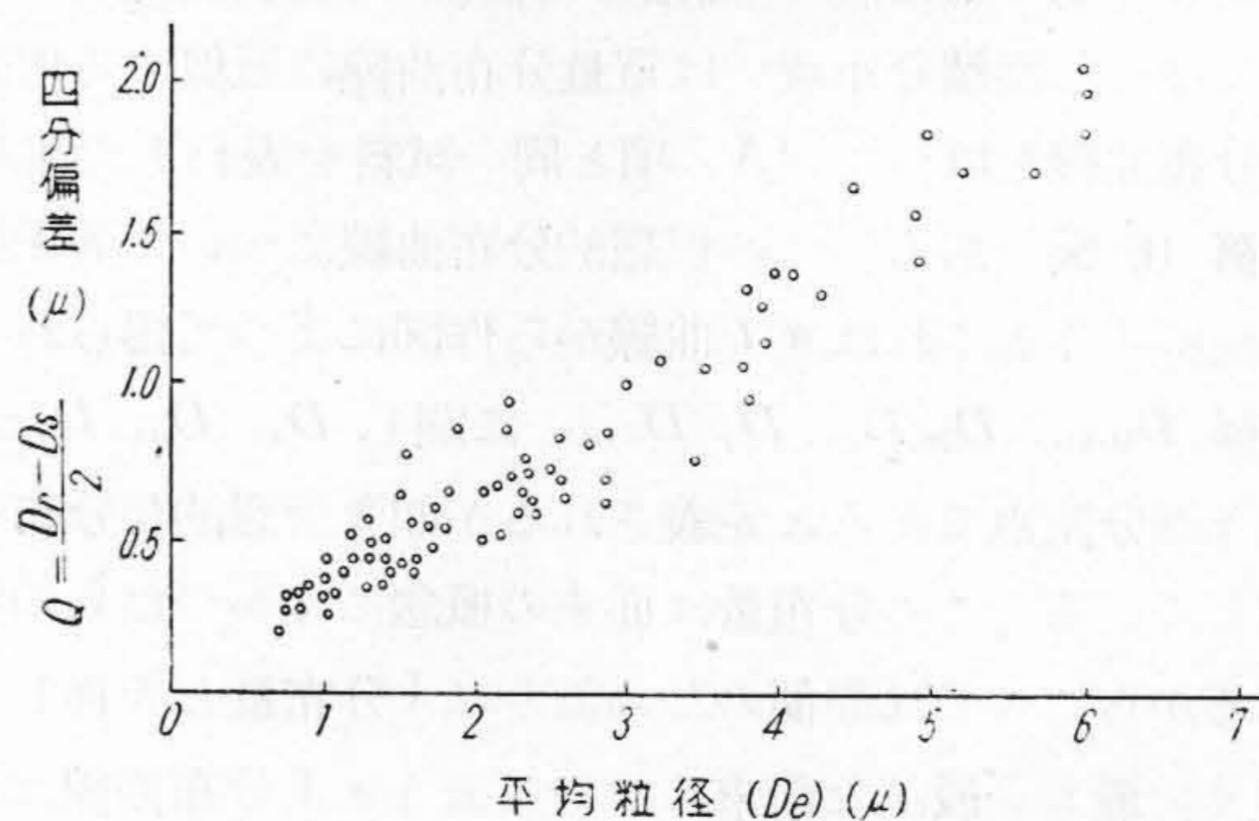
さて以上の如く定義された粒度分布の特性値を現実の粉末について求め平均粒径との関係を検討して見ることにする。試料としては第 3 節の実験に於て生成したものを用い、各特性値は $\alpha-t$ 曲線から作図によつて得た D_{min} , D_s , D_e , D_r 及び D_{max} を用いて計算した。

(A) 偏差と平均粒径

平均粒径が大になると偏差も大となる。両者は略直線的に比例する。第 18 図に示す。

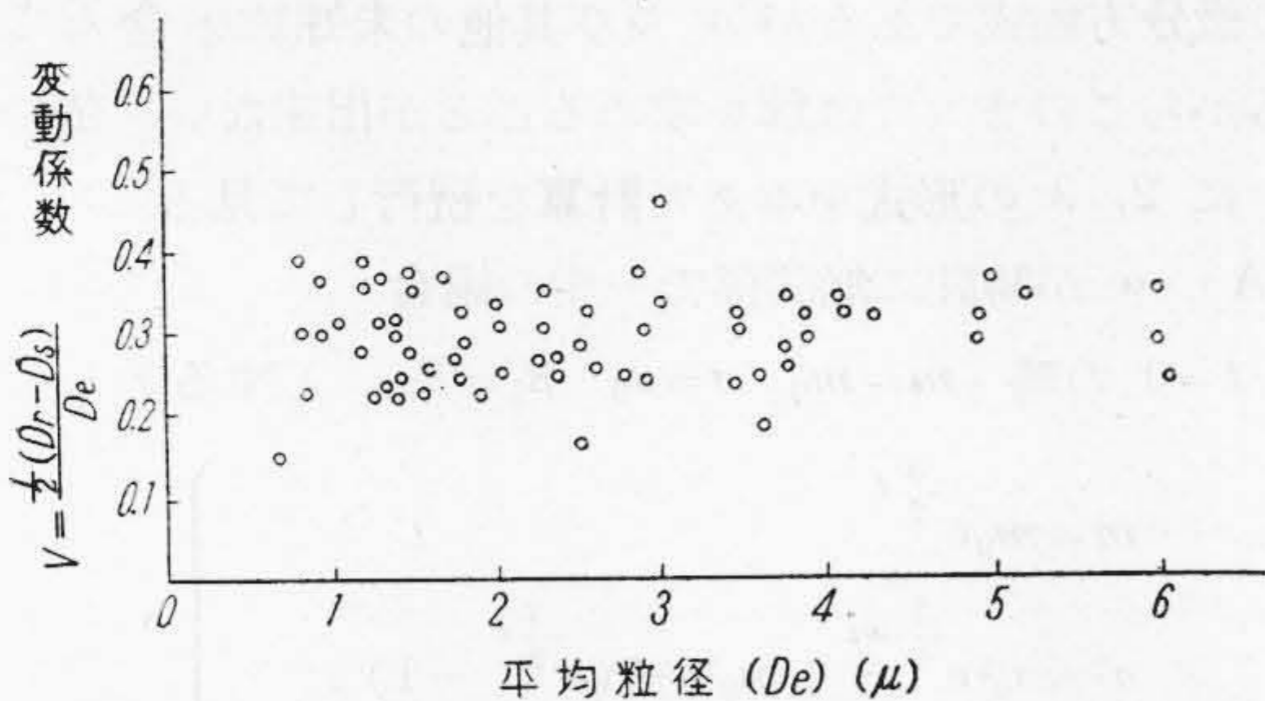
(B) 変動係数と平均粒径

偏差と平均粒径の関係を更にはつきりさせたものが変動係数と平均粒径である。第 19 図に示した。変動係数は同一粒径に対してもかなりの幅を持つているが全般的に見ると略一定であると思ふことが出来る。この条件は対数正規分布の一つの特徴に数えられているけれどもこの場合逆にタングステン粉末の I 分布曲線は前節に述べた如く対数正規分布をなすと云い切ることは出来ない。



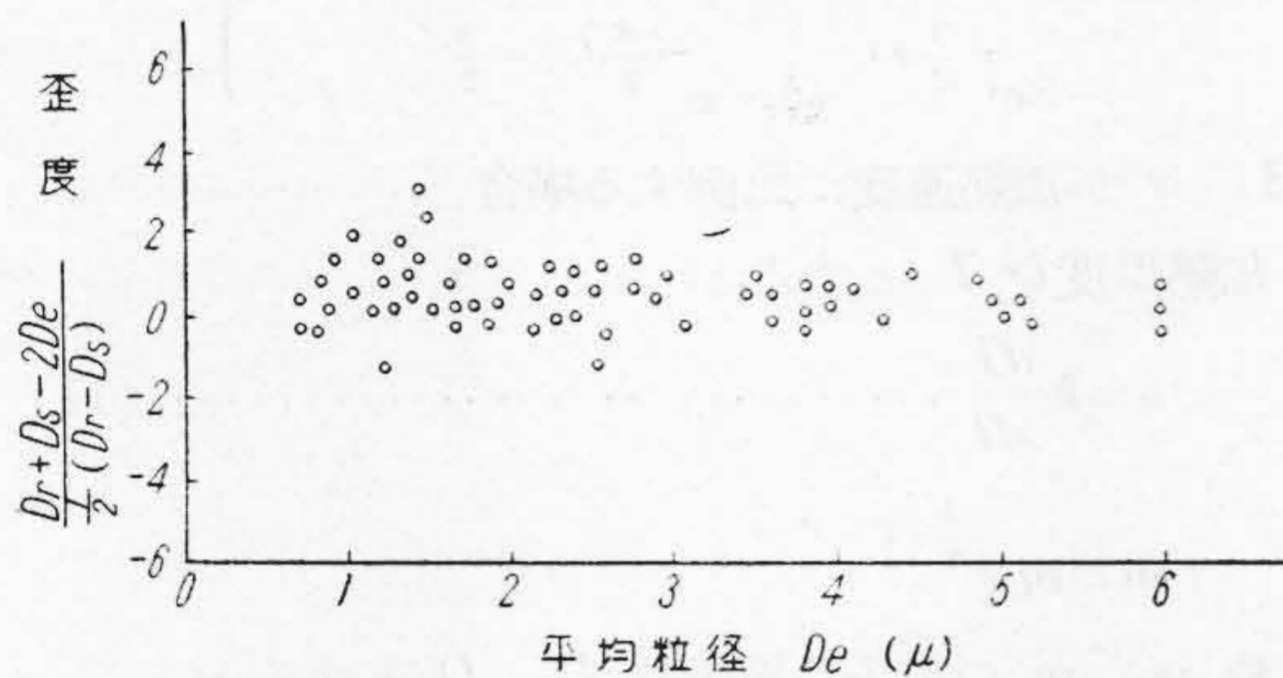
第 18 図 タングステン粉末の平均粒径 D_e と四分偏差との関係

Fig. 18. Relation between the Average Particle Diameter D_e and Quartile Deviation for Tungsten Powder



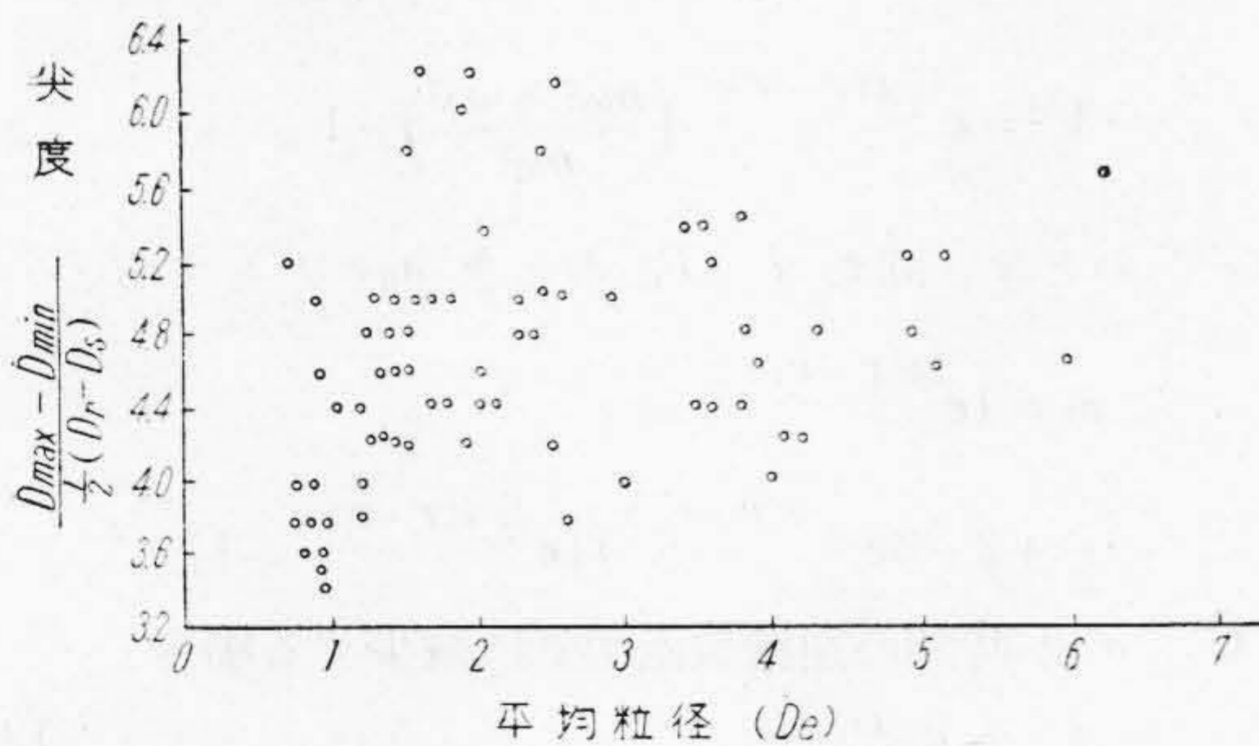
第 19 図 タングステン粉末の平均粒径と変動係数の関係

Fig. 19. Relation between the Average Particle Diameter and the Coefficient of Variation for Tungsten Powder



第 20 図 タングステン粉末の平均粒径と歪度との関係

Fig. 20. Relation between the Average Particle Diameter and the Skewness of Particle Distribution for Tungsten Powder



第 21 図 タングステン粉末の平均粒径と尖度との関係

Fig. 21. Relation between the Average Particle Diameter and the Kurtosis of Particle Distribution for Tungsten Powder

(C) 歪度と平均粒径

この関係は第 20 図に図示した。平均粒径の増加にも拘らず歪度も略一定である。そして大部分の値は正の符号を有しているが、極めて僅か傾いているに過ぎない。これは度数分布曲線が大きな歪度を持っているのと相違する。

(D) 尖度と平均粒径

この関係は第 21 図に示したが同一粒径に対しても尖度の変動は甚しい。之は変動係数の幅がかなり広いことから予想されるがこの図からは何等の結論を引出し得ない。

以上の諸種の測定結果を総合するとタングステン粉末の I 分布曲線はその基本的構成に於ては対数正規分布に類似の形態を有しているが対数軸に対して分布量は正しい正規分布は示さず尖度が小である。而して最大径及び最小径は勿論有限である。

[VI] 凝着によつて生長する粉末の粒度分布の統計論的考察

タングステン粉末の還元加熱による粒子の生長の場合の如く粉碎の逆過程即ち隣接する粒子の接着合により粗大化する粉末の粒度分布に関し理論的考察を行つて見る。

今任意の粒子の質量を x_i とし x の集合によつて規定せられる或分布系を考える。或時間に於ける粒子の分布は質量の平均 m と分散 σ^2 で表わされるものとしてこの分布函数を $F(m, \sigma^2)$ とする。簡単のため粒子の接着はすべて 2 コづつ全く任意に行われると仮定する。即ち x_i と x_j の 2 つの粒子から $(x_i + x_j)$ の新粒子が生ずる。 $F(m, \sigma^2)$ の粒子から 2 コづつ接着した新粒子のみを注目するとこのものの分布は統計論に於ける定理によると $F(2m, 2\sigma^2)$ である。

次に単位時間中に接着する粒子の割合を $\alpha (\leq 1)$ とすると時間 dt の間に接着する粒子の割合は αdt になる。従つて次の如き関係が成立する。

$$\left. \begin{aligned}
 & \text{始めの分布函数} \dots\dots\dots F(m, \sigma^2) \\
 & \text{始めの粒子数(大きさの平均 } m) \dots\dots\dots 1 \\
 & \text{之から } \alpha dt \text{ が接着した残りの} \\
 & \text{粒子数} \dots\dots\dots 1 - \alpha dt \\
 & \text{接着した } \alpha dt \text{ 分の分布函数} \\
 & \dots\dots\dots F(2m, 2\sigma^2) \\
 & \text{接着した粒子の数(大きさの平均} \\
 & 2m) \dots\dots\dots \frac{1}{2} \alpha dt \\
 & \text{接着粒子を含む全粒子数} \\
 & \dots\dots\dots 1 - \alpha dt + \frac{1}{2} \alpha dt = 1 - \frac{1}{2} \alpha dt
 \end{aligned} \right\} \dots(10)$$

(1) 粒子の平均質量 m の時間的变化

dt 時間後の平均質量を $(m)_{dt}$ とすると

$$(m)_{dt} = \frac{m(1 - \alpha dt) + \frac{1}{2} \alpha dt \cdot 2m}{1 - \frac{\alpha}{2} dt}$$

$$= \frac{m}{1 - \frac{\alpha}{2} dt}$$

$$(m)_{dt \rightarrow 0} \doteq m \left(1 + \frac{\alpha}{2} dt \right) \dots \dots \dots (11)$$

dt 時間後の m の増加を dm とすると

$$dm = m \left(1 + \frac{\alpha}{2} dt \right) - m = \frac{m}{2} \alpha dt$$

$$\therefore \frac{dm}{dt} = \frac{1}{2} m \alpha \dots \dots \dots (12)$$

(2) 分散 σ^2 の時間的变化

(10) 及び (11) の関係から dt 時間後の変動 S は

$$S = \sum \left[\left\{ x_i - m \left(1 + \frac{\alpha}{2} dt \right) \right\}^2 (1 - \alpha dt) + \frac{1}{2} \alpha dt \left\{ 2 x_i - m \left(1 + \frac{\alpha}{2} dt \right) \right\}^2 \right]$$

但し $\sum (x_i - m) = 0$

$\sum (x_i - m)^2 = \sigma^2$

$$\therefore S = \left\{ \sigma^2 + \left(\frac{\alpha}{2} dt \right)^2 m^2 \right\} (1 - \alpha dt) + \left[4 \sigma^2 + m^2 \left\{ 1 - \alpha dt + \left(\frac{\alpha}{2} dt \right)^2 \right\} \right] \cdot \frac{1}{2} \alpha dt$$

$$\therefore \frac{d\sigma^2}{dt} = \frac{S}{1 - \frac{1}{2} \alpha dt}$$

dt は微少であるから S に於て (dt)² は棄てると

$$\frac{d\sigma^2}{dt} \doteq \sigma^2 + \left(\frac{m^2}{2} + \frac{3}{2} \sigma^2 \right) \alpha dt$$

$$\therefore \frac{d\sigma^2}{dt} = \frac{\alpha}{2} (m^2 + 3\sigma^2) \dots \dots \dots (13)$$

(3) 歪度の時間的变化

原点の周りの第 3 次モーメントを μ_3 とすると歪度 β_1 は定義から次式で表わされる。

$$\beta_1 = \frac{\mu_3}{\sigma^3}$$

しかるに前項 (2) の場合と類似の計算によつて

$$\frac{d\mu_3}{dt} = \frac{7}{2} \alpha \mu_3 + \frac{9}{2} \alpha m \sigma^2 + \frac{\alpha}{2} m^3$$

$$\therefore \frac{d\beta_1}{dt} = \alpha \left\{ \frac{5}{4} - \frac{3}{4} \left(\frac{m}{\sigma} \right)^2 \right\} \beta_1 = \left\{ \frac{9}{2} \frac{m}{\sigma} + \frac{1}{2} \left(\frac{m}{\sigma} \right)^3 \right\} \alpha \dots \dots \dots (14)$$

(4) 変動係数の時間的变化

変動係数 V は定義によつて次の如く表わされる。

$$V^2 = \frac{\sigma^2}{m^2}$$

$$\therefore \frac{dV^2}{dt} = \frac{\alpha}{2} (m^2 + 3\sigma^2) - V^2 \alpha \dots \dots \dots (15)$$

前述の (12), (13), (14) 及び (15) 式はいづれも一種

の微分方程式であるが α 及び他の未知数を含んでいるからこのまゝでは解を求めることが出来ない。依つて α に 2, 3 の形式を与えて計算を続行して見る。

(A) α が時間に無関係で一定の場合

t=0 の時 $m=m_0$ $\sigma=\sigma_0$ $\beta_1=\beta_{10}$ とすると

$$\left. \begin{aligned} m &= m_0 e^{\frac{\alpha}{2} t} \\ \sigma^2 &= \sigma_0^2 e^{\frac{3}{2} \alpha t} + m_0^2 e^{\alpha t} (e^{\frac{\alpha}{2} t} - 1) \\ V^2 &= \frac{\sigma^2}{m^2} = e^{\frac{1}{2} \alpha t} \left(\frac{\sigma_0^2 + m_0^2}{m_0^2} \right) - 1 \end{aligned} \right\} \dots (16)$$

t=0 のとき $\sigma_0=0$ の場合には

$$\beta_1 = e^{\frac{5}{4} \alpha t} (1 + 2e^{-\alpha t} - 3e^{-\frac{3}{2} \alpha t}) (1 - e^{-\frac{\alpha}{2} t})^{-\frac{3}{2}}$$

(B) α が加熱速度に比例する場合

加熱温度を T とすると

$$\alpha = k \frac{dT}{dt} \dots \dots \dots (17)$$

$$m = m_0 e^{\frac{k}{2} (T - T_0)}$$

質量 m_0 , m の粒子の直径を D_0 , D とすると

$$\log D = \frac{k}{6} T - \left(\frac{k}{6} T_0 - \log D_0 \right) \dots \dots \dots (18)$$

$$\sigma^2 = m_0^2 e^{\frac{3}{2} k (T - T_0)} \left\{ 1 - e^{-\frac{1}{2} k (T - T_0)} \right\} + \sigma_0^2 e^{\frac{3}{2} k (T - T_0)}$$

$$V^2 = e^{\frac{1}{2} k (T - T_0)} \cdot \left(\frac{m_0^2 + \sigma_0^2}{m_0^2} \right) - 1$$

t=0 のとき、即ち T=T₀ のとき $\sigma_0=0$ とすると

$$\beta_1 = \left\{ e^{2k(T - T_0)} + 2 - 3e^{\frac{1}{2} k (T - T_0)} \right\} \left\{ e^{\frac{1}{2} k (T - T_0)} - 1 \right\}^{-\frac{3}{2}}$$

(C) α が時間の逆指数函数的に減少する場合

$$\alpha = \alpha_0 e^{-kt} \dots \dots \dots (19)$$

$$m = m_0 e^{\frac{\alpha_0}{2k} (1 - e^{-kt})} \dots \dots \dots (20)$$

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 e^{\frac{3}{2} \frac{\alpha_0}{k} (1 - e^{-kt})} + m_0^2 e^{\frac{\alpha_0}{k} (1 - e^{-kt})} \left\{ e^{\frac{1}{2} \frac{\alpha_0}{k} (1 - e^{-kt})} - 1 \right\}$$

$$V^2 = \frac{\sigma_0^2}{m_0} e^{\frac{1}{2} \frac{\alpha_0}{k} (1 - e^{-kt})} + \left\{ e^{\frac{1}{2} \frac{\alpha_0}{k} (1 - e^{-kt})} - 1 \right\}$$

こゝでは t が大になると上式の右辺は夫々一定値に近づくがその値は α_0 , k 及び m_0 , σ_0 によつて異なる。

以上 α の値に種々の場合を仮定して分布の特性値の変化を計算したが粉末の加熱還元条件によつて種々の

α が採用され得ると思う。例えば酸化物からの急速還元
の第 11 図、第 12 図及び第 14 図の場合の如きは(18)
式の型式が非常によく実験と一致し、金属粉末の長時間
加熱の第 10 図の如きは寧ろ (20) 式が適用されるので
はないかと考えられる。しかし何れの場合も共通して平均
粒径、偏差、変動係数及び歪度は益々生長に伴い増加
することが云われる。この関係は必しもすべてが前節の
実験結果の傾向と一致する訳ではないが本理論は簡単な
仮定から出発した理想的の場合であつて粒子の位置に関
する条件を考慮しないこと粒子の接着は必しも任意では
なく、隣接を必要とすること等に尙問題が残されている
ものと思われる。

[VII] 結 言

本報に於てはタングステン酸化物から金属粉末の生成
経過の観察と還元に伴う粒度分布の変化の測定を行つた。
タングステン粒子の大きさに最も著しい影響を及ぼす
素因の一つは酸化物が加熱還元される状態であり換言
すれば結晶形の変換に伴う結晶再配列に於ける基本粒子
間の関係位置である。而して他の一つは還元気中の水分
の量である。本実験に用いた急速還元には加熱温度
と平均粒径との間には極めて明確な関係があることが判
明し且この関係は使用する酸化物の種類状態によつて著
しく変ることが明らかにされた。一方自然に生成された
タングステン粉末の粒度分布は規則的であり一定の分布
形を有している。工業的には筆者の粒度測定法から誘導
せられる一種の仮想的分布を利用して粉末の分布特性を
比較するのが簡便である。之により分布の偏差変動係数
歪度等を計算し多数の実験値を例示した。この結果粉末
の分布に関する性質を従来より一層確実に把握すること
が可能となつた訳である。

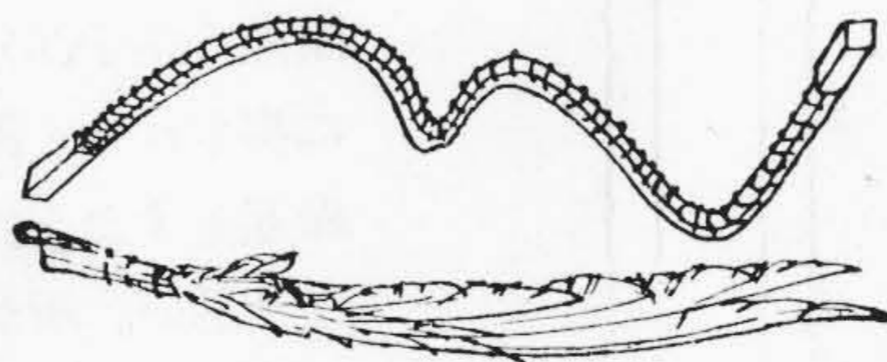
尙又理論的方面として接着によつて生長する粒子の粒
度分布形の変化について統計論的考察を試み分布形の変

化の傾向に一つの示唆を与えた。勿論理論式及び実験値
の分布の特性値の定義が相違すことは留意すべきである。
以上要するに本報は第 1 報に述べた粒度測定法の効果
を確認し、同時にタングステン粉末の基本的性質の一
班を明らかにしたものである。

本研究は村上武次郎先生並びに宮城精吉博士の御指導
により日立製作所茂原工場に於て行つたものである筆者
は懇切なる御教示御鞭撻を賜つた両方に厚く感謝の誠を
捧げる。尙実験測定には相沢四郎君及び平井英夫君の熱
心なる協力を得た。又電子顕微鏡写真の撮影は中央研究
所南波課長並びに前田五二氏の御尽力によるものである。
以上の方々に対して厚く感謝の辞を申述べたい。尙
本研究に対しては文部省試験研究費の補助が与えられ
た。附記して謝意を表する次第である。

参 考 文 献

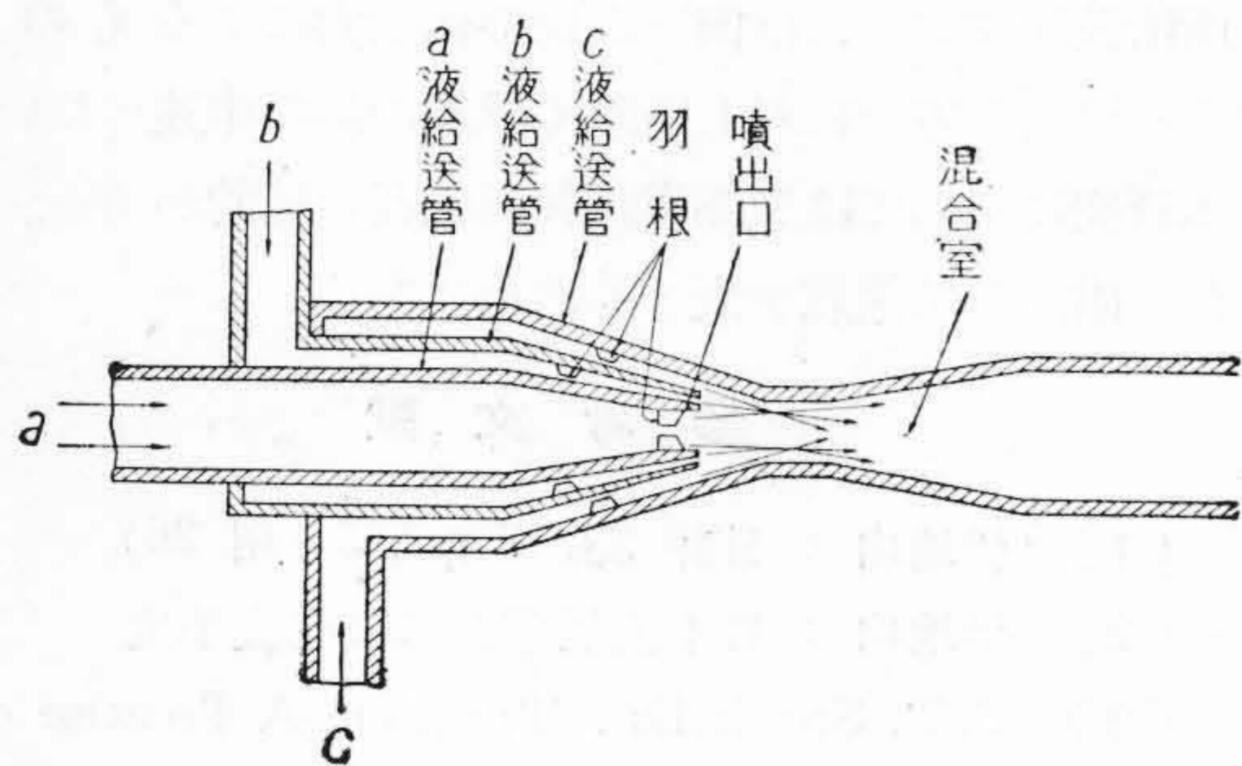
- (1) 伊地山：日評 33, 7 p. 585 (昭 26)
- (2) 伊地山：日本金属学会誌に発表予定
- (3) C. T. Smithells: Tungsten, A Treatise on its Metallurgy, Properties and Applications 1936
- (4) B. Kopelman A. I. M. E. Met. Tech. 13 T. P. (2100) Oct. 1946, 又は P. Schwarzkopf: Powder Metallurgy. Its Physics and Production 1947 p. 323
- (5) 棚沢泰：化学工学と化学機械第 7 卷 1949. p. 84. 化学機械協会編
- (6) 桑井源順：化学工学講義第 1 輯、化学機械協会編 p. 21~38
- (7) 中条金兵衛：化学工学と化学機械第 7 卷 1949 p. 1
- (8) 伊地山：第 1 報 日評 33. 7 1951 p. 587
- (9) 伊地山：第 1 報 日評 33. 7 1951 p. 589
- (10) 佐藤良一郎：推理統計学 昭 22 p. 18



特許第 193049 号

柴田万寿太郎・増田芳郎

液体混合装置



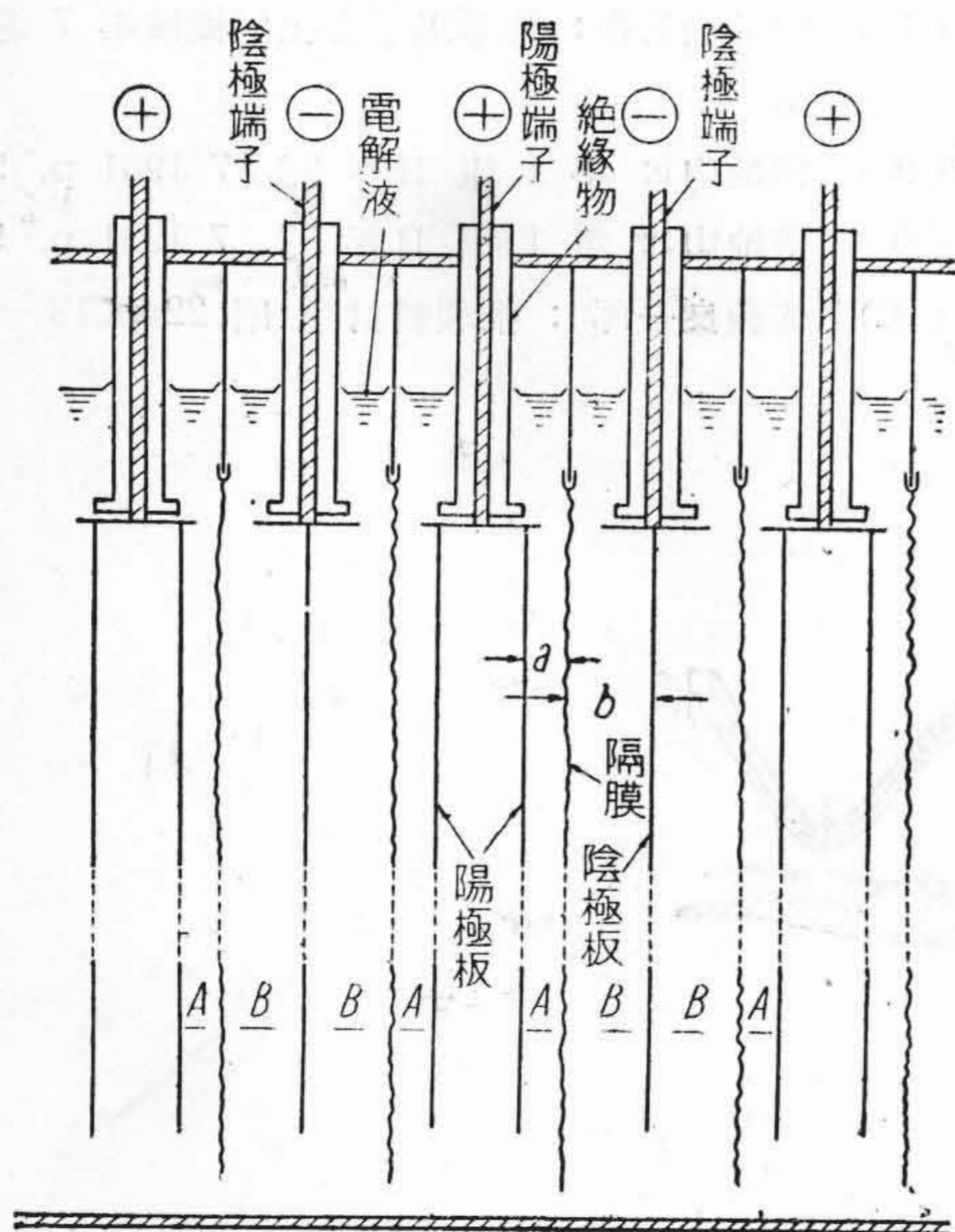
図のように比重が c, b, a の順に大きい各 a, b, c 液の給送管を同心的に且つ各管の噴出口を互いに近い位置に開口させ、各給送管の噴出口の内部に羽根を設けたもので、各噴出口から噴出せられた a, b, c 液は混合室で混合せられる。この発明によれば各給送管内の液は噴出口の手前で速度の最も大きい位置で羽根により強力な旋回作用を受けた後噴出せられ、遠心力により比重最大の a 液が中心から最も外側に向い、比重最小の C 液が最外側から中央に向うため各液が充分な攪拌混合作用を受けるのである。

(原 田)

特許第 188233 号

谷崎義一・川島夏樹

水電解槽



図の陽極室 A の幅 a と陰極室 B の幅 b との比を 1 : 2 としたものである。一般に陽極室に於いて発生する酸素ガスの容積と陰極室に於いて発生する水素ガスの容積とは理論上 1 対 2 であるから、陰極室の電解液の泡の含有量は陽極室の電解液の泡の含有量よりも上記の割合だけ多い。従つて両室の電解液の見掛けの比重は泡の含有率の差に応じて異なり、両室の容積が等しいとき陰極室の液面が陽極室の液面より高くなるため、隔膜は陰極室から陽極室に押される。水電解槽の構造上陽極及び陰極の端子部分の間隙は極めて狭いので、隔膜が陽極側に押されると陽極端子の支持部の角ばつた部分に接触を繰返すようになり、遂には摺り切れ事故を起すようになり易い。所がこの発明では陽極室 A と陰極室 B との容積の比を泡の発生量の比に対応させたため隔膜偏位の原因を抑え上記のような難点を解決し得たものである。

(原 田)