研究

Hg-porosimeter によるタングステンおよび 炭化タングステン粉末中の気孔分布

鈴木 国 雄*

Kunio Suzuki: Determination of Pore Distributions in Tungsten and Tungsten Carbide Powders by Mercury-Porosimeter.

Distributions of pore sizes greater than $100\text{\AA}$ in tungsten and tungsten carbide powders have been determined by a Hg-porosimeter, (with the Hg-pressure up to about 1000 kg/cm^2).

Pore sizes were corrected, assuming that the total surface area of pores calculated from the pore distribution curves is consistent with that by BET method.

Following results are obtained;

(1) Relations between mean particle size obtained by permeability method (Fisher Sub-Sieve Sizer) and mean pore size determined by a Hg-porosimeter have been recognized.

(2) Ratio of mean particle size to mean pore size was about 1.0 for tungsten and about 0.5 for tungsten carbide powders. The discrepancy would be probably due to differences in pore shape between the powders.

(3) Pore distribution curves of each sample are characteristic of its shape. In almost all samples, one peak of maxima was present, but in exceptional case, in one of the tungsten powders, two peaks were observed.

(Received May 22, 1970)

I 結 言

粉体の平均粒子径の測定法は種々あるが、工業的には操作の簡便なものと迅速性で優れているので空気透過法が最も広く利用されている。実用されている空気透過法の装置は Fisher 社の Sub-Sieve Sizer (以下 F-SSS と称す)、Blaine, Rigden, 水渡-荒川式などであるがこれらはいずれもまず粉体充填層の気孔率を求めこれと空気透過中の粉体層両端の圧力差から Kozeny-Carman の式により比表面積を求めて粒径を算出している。しかし空気の透過性と関連が深いと考えられる粉体層中の気孔分布と、得られた粒径との関係についての検討はほとんど行われていないように思われる。本報告は Hg-porosimeter を用いてタングステンおよび炭化タングステン粉末中の気孔分布を調べ、得られた結果について空気透過法 (F-SSS) で求めた平均粒子径との関係をも検討したものである。

II 試料ならびに測定方法

II-1 試 料

気孔分布を測定した試料は、タングステン粉末 4 種と炭化タングステン粉末 3 種で、これら粉末の諸性質は Table 1 のようである。ここで平均粒径 D_{F-SSS} は試料粉末を最密充填したときの F-SSS による値である。

II-2 Hg-porosimeter による気孔分布の測定

圧力 p で水銀を圧入しうる最小気孔半径 r は Washburn¹⁾ により (1) 式のように与えられている。

$$r = 2\sigma \cos \theta / kp \quad (1)$$

r 気孔半径 (μ)

σ 水銀の表面張力 480 dyn/cm

θ 水銀の粉体に対する接触角

k 補正定数

p 圧力 (kg/cm^2)

* 日本新金属株式会社 大阪府豊中市千成町1-6-6

Table 1 Properties of sample.

Specimen	Mean Particle Size D_{F-SSS} (μ)	Porosity ε_{F-SSS}	Apparent Density AD (Carney) ¹⁾ (g/cm ³)
W-a	0.54	0.796	1.44
W-b	0.45	0.800	0.98
W-c	0.35	0.815	2.20
W-d	0.52	0.794	2.85
WC-a	0.95	0.609	2.09
WC-b	1.97	0.580	2.60
WC-c	3.02	0.611	—

Table 2 Properties of pore in sample determined by Hg-porosimeter.

Specimen	Pore Volume V_p (cm ³ /g)	Porosity ε_p	Density D_p (g/cm ³)	$\varepsilon_p/\varepsilon_{F-SSS}$
W-a	0.2347	0.819	3.49	1.03
W-b	0.2884	0.848	2.94	1.06
W-c	0.2728	0.840	3.08	1.03
W-d	0.2488	0.828	3.33	1.07
WC-a	0.1237	0.657	5.31	1.01
WC-b	0.1032	0.615	5.96	0.95
WC-c	0.1032	0.615	5.96	1.00

θ を 141.3° ²⁾, 気孔形状を円筒形と仮定 ($k=1$) すると次式をうる.

$$r = 7.5/p \quad (2)$$

したがって圧力の増加に伴う水銀の圧入量を記録することにより気孔半径に対する気孔容積の累積分布曲線が得られる. 測定に使用した装置は Carlo Erba 社製の Hg-porosimeter AG-65 型で, 試料粉末 1~2g を球形に近いガラス製容器に入れ, 真空脱ガス後水銀を注入し試料を水銀でパックしたのち $1\sim 1000\text{kg/cm}^2$ の圧力で試料中の気孔に水銀を圧入, 圧力の増加に対応して圧入された水銀量を記録して, (2) 式によって圧力に対応した気孔半径に対する気孔容積の累積分布曲線を求めた.

Ⅲ 結果と考察

Ⅲ-1 気孔容積と気孔率

各試料粉末中に $1\sim 1000\text{kg/cm}^2$ で水銀を圧入したさい, タングステン粉末では約 500kg/cm^2 , 炭化タングステン粉末では約 200kg/cm^2 で試料中に入る水銀は飽和する.

飽和まで圧入した水銀量から算出した各試料の気孔容積, 気孔率および密度は Table 2 のようである.

Hg-porosimeter で得られた試料密度が, 見掛密度より高いのは試料を水銀でパックしたためであり, porosimeter で得られた気孔率と F-SSS 測定時の気孔率の比 $\varepsilon_p/\varepsilon_{F-SSS}$ の値が 1 に近いことから, 測定試料中の気孔は D_{F-SSS} 測定時の状態に近いものと考えられる.

Ⅲ-2 気孔分布

粉末試料中の気孔形状を円筒形と仮定し, 圧力の増加

に対応して試料中に圧入された水銀量から (2) 式によって求めたタングステンならびに炭化タングステン粉末の気孔半径と気孔容積の関係を Fig. 1 と Fig. 2 に, またこれらの曲線を微分してえられた気孔分布曲線を Fig. 3 と Fig. 4 に示した.

微細な粉末の場合, 粉末中の全気孔表面積は粉末粒子の全表面積とほぼ等しい^{3,4)} と考えられるので Fig. 1, Fig. 2 の気孔半径に対する累積気孔容積曲線から次式^{2,4,5)} によって粉末中の気孔表面積 S_p を算出し, BET 法で得られた粉末の表面積 S_{BET} と比較した結果は Table 3 のようである.

$$S_p = \sum \Delta S_i = \sum_{i=1}^{V_{\max}} 2\Delta v_i / \bar{r}_i \quad (3)$$

Δv_i は気孔半径 r_i と r_{i+1} の間の気孔容積変化, $\bar{r}_i$ は

Fig. 1 Cumulative pore-volume distribution curves for Tungsten powders, in which pore assumed cylindrical in shape.

Fig. 2 Cumulative pore-volume distribution curves for Tungsten Carbide powders, in which pore assumed cylindrical in shape.

Fig. 3 Pore distribution curves of Tungsten powders, which were derived from Fig. 1.

r_i と r_{i+1} の平均気孔半径, $4S_i$ は $4v_i$ に対応した気孔表面積変化である。

Table 3 には比較のため $S_{BET}/S_p = k$ の値を示してあるが, k の値はタングステン粉末では1.71~2.13, 炭化タングステン粉末では1.43~1.73であり, いずれの試料でも S_p と S_{BET} とは等しくない。後述するように

Fig. 4 Pore distribution curves of Tungsten Carbide powders, which were derived from Fig. 2.

これら試料粉末の粒形は複雑であり, 粉末中の気孔形状を円筒形と仮定するのは無理なのにもかかわらず, この仮定で気孔半径を算出したためと考えられる。

S_p と S_{BET} が等しいためには, (3)式中の気孔半径を(1)式で $k = S_{BET}/S_p$ として補正した値にとればよい。

タングステンおよび炭化タングステン粉末について, Table 3 に示した k を用いて補正した気孔半径に対する気孔容積の関係を Fig. 5 と Fig. 6 に, 補正後の気孔半径に対する気孔分布を Fig. 7 と Fig. 8 に示した。

ここで補正項 k の値は気孔分布曲線全般にわたって必ずしも一定でない可能性が考えられるがこれをチェックする適当な方法が見当たらないので, それぞれの気孔分布曲線で k は一定の値をとるものとした。

Fig. 7, Fig. 8 に見るように気孔分布曲線はそれぞれ粉末によって異っており, 気孔分布の極大値の気孔半径は粉末の粒度 D_{F-SSS} の大きなものほど大きい。これらの気孔分布曲線は粉末の粒形および粒度分布による粉末中の気孔形態の相違を示しているものと思われる。タングステン粉末は, 炭化タングステン粉末に比べて気孔分布範囲が広く分布曲線の形も複雑である。Fig. 5, Fig. 7 で, W-b と W-d の気孔分布曲線がきわめてよく似ていることから, 両粉末形態の類似が推定できる。また

Table 3 Total surface area of pores in sample determined by Hg-porosimeter and total surface area of powders obtained by BET method.

Specimen	Surface Area of Pores S_p (m²/g)	Surface Area of Particles S_{BET} (m²/g)	Correction Factor $k = S_{BET}/S_p$
W-a	1.97	4.2	2.13
W-b	1.56	3.0	1.92
W-c	2.22	3.8	1.71
W-d	1.26	2.4	1.90
WC-a	0.597	0.95	1.59
WC-b	0.287	0.41	1.43
WC-c	0.156	0.27	1.73

Fig. 5 Cumulative pore-volume distribution curves for Tungsten powders, in which pore-radius have been corrected.

Fig. 6 Cumulative pore-volume distribution curves for Tungsten Carbide powders, in which pore radius have been corrected.

Fig. 7 で気孔分布の極大値は W-a, W-b, W-d では一つであるが W-c では二つあり、W-c の粒形および粒度分布は他とかなり相違しているものと思われる。

炭化タングステン粉末では、Fig. 6, Fig. 8 から WC-b, WC-c は気孔容積は等しく、気孔半径の大きな範囲での分布はほとんど同じであるが、気孔半径の小さな範囲での分布が異なっているのが見られる。また Fig. 8 で気孔分布の極大値は各試料とも一つであるが、粉末の粒度 (D_{F-SSS}) の大きなものほど極大値のピークの半価巾は増し、高さの減少する傾向が認められる。

気孔分布と粒度分布との関連に関しては、Mayer など⁶⁾ は粒形を球とした場合について、配列の仕方により気孔率が0.26~0.47と変化し、気孔内に圧入する水銀圧力と粒径の関係を理論的に求めており、Orr⁴⁾ はこの結果を用いて Hg-porosimeter で得られた気孔分布から粒度分布を求め、コルターカウンターで実測した値と一致したと報告している。しかし本実験に用いたタングステンおよび炭化タングステン粉末では粒形が複雑であり、気孔率は Table 2 に示したようにタングステン粉末で0.8以上、炭化タングステン粉末では0.6以上

Fig. 7 Pore distribution curves of Tungsten powders, which were derived from Fig. 5.

Fig. 8 Pore distribution curves of Tungsten Carbide powders, which were derived from Fig. 6.

と高いため Mayer 等の関係は適用できないが、気孔分布と粒度分布との間には相関があるものと思われる。

Ⅲ-3 空気透過法 (F-SSS) による平均粒子径と気孔分布

粉体層中の空気の透過性は気孔分布と深い関連がある

Table 4 Mean particle sizes and maximum distributed pore sizes of Tungsten powders as determined by permeability method and Hg-porosimeter.

Specimen	Mean Particle Size D_{F-SSS} (μ)	Pore Size at $(\Delta v/\Delta r)_{\max}$ $2r_p$ (no correct) (μ)	Pore Size at $(\Delta v/\Delta r)_{\max}$ $2r_p$ (corrected) (μ)	$2r_p(\text{corrected})/D_{F-SSS}$
W - a	0.54	1.20	0.60	1.1
W - b	0.45	0.96	0.50	1.1
W - c	0.35	0.9 & 0.32 (mean 0.61)	0.54 & 0.18 (mean 0.36)	1.5 & 0.5 (mean 1.0)
W - d	0.52	1.04	0.54	1.0

Table 5 Mean particle sizes and maximum distributed pore sizes of Tungsten Carbide powders as determined by permeability method and Hg-porosimeter.

Specimen	Mean Particle Size D_{F-SSS} (μ)	Pore Size at $(\Delta v/\Delta r)_{\max}$ $2r_p$ (no correct) (μ)	Pore Size at $(\Delta v/\Delta r)_{\max}$ $2r_p$ (corrected) (μ)	$2r_p(\text{corrected})/D_{F-SSS}$
WC - a	0.95	0.81	0.49	0.51
WC - b	1.97	1.58	1.06	0.53
WC - c	3.02	2.73	1.56	0.52

と考えられるので、空気透過法で求めた平均粒子径と気孔分布の関係を確かめる目的で以下の検討を行った。

粉体層中の空気透過性を支配するのは、気孔分布曲線の極大値付近の気孔が主であると思われる。またすでに述べたように Hg-porosimeter で測定したときの粉末中の気孔状態は、気孔率がほぼ等しいことから F-SSS 測定時の気孔状態に近いと見なされる。そこで F-SSS で測定した平均粒子径 D_{F-SSS} と Hg-porosimeter で得られた気孔分布曲線の極大値の気孔直径 $2r_p$ を比較した結果はタングステン粉末については Table 4, 炭化タングステン粉末については Table 5 のようである。

Table 4, Table 5 中には気孔分布の極大値の気孔直

径 $2r_p$ として、Fig. 3 および Fig. 4 から得られた補正しない値と、Table 3 の k を用いて補正した Fig. 7, Fig. 8 から得られた値を示してある。タングステン粉末の場合、補正しない気孔直径は D_{F-SSS} の約 2 倍であり明らかに矛盾している。しかし補正後の値と D_{F-SSS} の比はいずれの試料でも約 1.0 であり、気孔直径の値そのものにはなお問題はあると思われるが、ほぼ納得できる結果であり、 D_{F-SSS} と気孔分布の極大値の気孔直径との間には相関性があると考えられる。なお気孔分布の極大値が二つ認められる W-c では、二つの極大値の気孔直径の平均値が D_{F-SSS} と一致している。

炭化タングステン粉末では、気孔分布の極大値の補正

Fig. 9 Electron-Micrographs of as supplied Tungsten and Tungsten Carbide powders. ($\times 2400$)

後の気孔直径と D_{F-SSS} の比は約 0.5 と一定であり両者の間に相関性があると思われるが、その値はタングステン粉末と比較すると約 1/2 である。この原因は両者の粒子形態や粒度分布の違いに基づく気孔形態の相違によるものと考えられる。

III-4 電子顕微鏡観察

粒子形態と粒度分布を検討する目的で、超音波分散後カーボンレプリカした粉末試料について電子顕微鏡観察を行った結果は Fig. 9 のようである。

タングステン粉末は、酸化タングステンまたはパラタングステン酸アンモニウムを水素還元して造ったさい、還元されてきた個々の粒子は還元中に一部焼結し、これにくい複雑な形の二次粒子となっている^{7,8)}のに対して、炭化タングステン粉末は、タングステン粉末と炭素粉末を混合し、加熱炭化後粉碎したもので、粉碎過程中にかなりの凝集をおこしているのが認められ、両者の粒子形態の相違がわかる。電子顕微鏡による粒子形態の観察結果と、空気透過法や Hg-porosimeter で測定したさいの粉末の気孔形態との対応は明らかでないが、粒子の形態や分布の違いによって、気孔形態も異なっているものと思われる。

Fig. 7 のタングステン粉末の気孔分布曲線で、極大値の二つある W-c と、極大値が一つである W-a, W-b (W-d は W-b とほとんど同様) の電子顕微鏡写真を比較すると、前者の粒度分布が後者と著しく相違しているのが認められる。

また Fig. 6, Fig. 8 の炭化タングステン粉末の気孔分布曲線で WC-b と WC-c が気孔半径の大きい範囲の分布はほぼ等しく、気孔半径の小さい範囲の気孔容積分布が異なっている点について、両者の電子顕微鏡写真を比較すると、最大凝集粒子径は WC-b, WC-c とほとんど等しいようであるが、凝集粒子を構成している粒子の大きさが異なっており、凝集粒子の粒度分布も相

違っているように見られる。

IV 結 論

Hg-porosimeter を用いてタングステンおよび炭化タングステン粉末中の気孔分布を測定した。気孔半径は気孔分布曲線から得られる全気孔表面積と BET 法で求めた粉末の表面積が等しくなるように補正し、以下の結果を得た。

- 1) 気孔分布の極大値の気孔直径と空気透過法 (F-SSS) で得られた平均粒径との間には相関性がある。
- 2) F-SSS で求めた平均粒径と気孔分布の極大値の気孔直径の比はタングステン粉末では約 1.0, 炭化タングステン粉末では約 0.5 であった。この違いは両粉末の粒子形態の相違にも基づくものと考えられる。
- 3) 気孔分布曲線は粉末により特長があり、粒形や粒度分布の違いを表していると思われる。タングステンおよび炭化タングステン粉末の気孔分布曲線で極大値は一つのものが多かったが、タングステン粉末のうち極大値の二つあるものが認められた。

本研究の発表を許可せられた日本新金属株式会社吉田 励二常務取締役、電子顕微鏡写真の撮影を担当せられた森賢太郎氏に深謝します。

文 献

- 1) E.W. Washburn and E.N. Bunting: J. Amer. Cer. Soc., 4 (1922), 983
- 2) Carlo Erba Co. Ltd., Hg-porosimeter Instruction
- 3) L.G. Joyner, E.P. Barrett and R. Skold: J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951), 3155
- 4) C. Orr: Powder Technology, 3 (1969/70), 117
- 5) P. Zwietering and H.L.T. Koks: Nature 173 (1954), 683
- 6) R.P. Mayer and R.A. Stowe: J. of Colloid Sci., 20 (1965), 893
- 7) 佐々木, 上田: 粉体および粉末冶金, 3 (1949), 1
- 8) 佐々木, 上田: 日本金属学会誌 A15 (1951), 437