研究報告

光学的沈降粒度測定法による螢光体の粒度分布測定

Photo-Sedimentation Measurement of Particle Size Distribution of Phosphors

上原保彦* 牟田明德**
Yasuhiko Uehara Akinori Muta

1. 緒言

通常の重力場での光学的沈降粒度測定法は、均一にかくはんした懸濁液中の粒子が沈降し粒子濃度に変化を生ずるのを光学的に検出して粒度分布を測定する方法で、測定が簡便であるため最近では広く使用されている。

米国においては1933年にWagnerのTurbidimeterがセメントの米国規格ASTM-C115にとり入れられ、その後MusgraveとHarner¹⁾はWagnerの方法を改良して顔料工業に使用している。英国においても古くからHeywood, Lichardson²⁾などによって測定が行われてきたが、主としてRose³⁻⁶⁾によって測定装置および測定理論が研究され、この装置は工業的に広く使用されている。最近Allen^{7,8)}により、吸光係数の点を考慮し、分散光を使用したwide angle photo-sedimentometerが開発され市販された。わが国においても数種の装置が市場に出ている。なお、遠心力場による測定装置としては、Kayeら⁹⁾によって開発されたtwo layer methodの装置が市販されている。

筆者らは光学的沈降粒度測定法の一つとして光走査方式沈降粒度測定法を考案し¹⁰⁾、その装置はPSA-2形日立光走査迅速粒度分布測定装置として市販されている^{11,12)}。本報告では、螢光体試料を使用し、各種の光学的沈降粒度測定法、すなわち光走査法、光透過法、大光束光透過法、光束移動法などの測定法を比較した結果を中心に述べ、また、従来の光透過法の粒度分布計算に対して導いた計算式、およびPSA-2形日立光走査迅速粒度分布測定装置で得られた沈降曲線をミニコンピュータで処理して粒度分布を得る方法などについても述べた。

2. 測定装置および沈降曲線の解析

液体中に粒子を懸濁させ、これをかくはんして粒子を均一に分散させ放置すると、時間 t の経過とともに粒子はStokesの式

$$r = \sqrt{\frac{9\eta h}{2g(\rho_d - \rho_m)t}} \quad \dots\dots(1)$$

r : 試料粒子と等しい速度で沈降する等密度の球形粒子の半径

η : 液体の粘性係数

h : 沈降距離

g : 重力の加速度

ρ_d, ρ_m : 粒子および液体の比重

にしたがって沈降する。光学的沈降粒度測定法は、沈降によって生じた粒子濃度分布変化あるいは粒子濃度の時間的変化を光学的に検出し、得られた沈降曲線を解析して粒度分布を求めるものであり、その方法は光走査法、光透過法、大光束光透過法、光束移動法の4種類に分類することができる。各測定法の装置を試作し、螢光体の粒度分布を測定した。

2.1 光走査法

光走査法は一定時間 t 後に液の深さ方向に細い光束で

Fig. 1 ($I \sim h$) 曲線

昭和47年10月24日受理

* 日立製作所電子管事業部 (〒297 茂原市早野3300)
TEL 04752-3-1111

** 日立製作所中央研究所 (〒185 国分寺市東窓ケ窪1-280)
TEL 0423-23-1111

Fig. 4 ($I \sim t$) 曲線

が重量百分率 W_m になる。それぞれの粒子半径につきこの計算を行えば重量 histogram 式粒度分布が得られる。

2.2 光透過法

光透過法は液面から一定の深さ h の位置に細い光束を透過させ、図 4 に示す時間 t と透過光強度 I の ($I \sim t$) 曲線を得る。測定は図 2 の装置を用い、光束を液面から一定の深さ h に止め、($I \sim t$) 曲線を得た。この実験では $h = 2, 3, 4, 5\text{ cm}$ と変えて測定した。

($I \sim t$) 曲線から粒度分布を求めるには、それを ($\log I \sim r$) 曲線に変換し、図 3 と同様に図解解析を行えばよい。なお筆者らは、光透過法に対しても直接計算法で粒度分布を求め得ることを明らかにした。この場合、重量分布関数 $W(r)$ は次式で表わされる。

$$W(r) = K_1 \cdot \frac{dI}{dt} \cdot \frac{t}{I} \quad \dots\dots(9)$$

$$= K_2 \cdot \frac{dI}{dr} \cdot \frac{r}{I} \quad \dots\dots(10)$$

$$= K_1 \cdot \frac{d(\log I)}{dt} \cdot t \quad \dots\dots(11)$$

$$= K_2 \cdot \frac{d(\log I)}{dr} \cdot r \quad \dots\dots(12)$$

$$\text{ただし } K_1 = \frac{8\rho_d}{3l}, K_2 = \frac{4\rho_d}{3l}$$

したがって ($I \sim t$) 曲線を ($\frac{dI}{dt} \cdot \frac{t}{I} \sim r$), ($\frac{dI}{dr} \cdot \frac{r}{I}$)

Fig. 5 大光束光透過法の装置の概略図

$\sim r$), ($\frac{d(\log I)}{dt} \cdot t \sim r$), ($\frac{d(\log I)}{dr} \cdot r \sim r$) 曲線のいずれかに変換すれば重量分布が得られる。

2.3 大光束光透過法^{13,14)}

光透過法が液面から一定の深さ h の位置に細い光束を透過させるのに対し、大光束光透過法は図 5 に示すように液面から一定の深さ h まで光を透過させ、時間 t と透過光強度 I の ($I \sim t$) 曲線を得る。測定においては h を 14.4 mm とした。

重量分布関数 $\Phi(D)$ は次式で表わされる。

$$\Phi(D) = K \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial^2(\log \alpha)}{\partial t \partial D} \quad \dots\dots(13)$$

D : 深さ h において時間 t に消え去る粒子の直径

$$(D = 2r = \sqrt{\frac{18\gamma h}{g(\rho_d - \rho_m)t}})$$

$$K: \text{定数} \left(= \frac{2\delta ch}{3kM_0} \right)$$

$$\alpha: \text{光透過率} \left(= \frac{I}{I_0} \right)$$

測定で得られた ($I \sim t$) 曲線より、($\alpha \sim t$) $\rightarrow$ ($\log \alpha \sim t$) $\rightarrow$ ($\frac{\partial \log \alpha}{\partial t} \sim t$) $\rightarrow$ ($\frac{\partial \log \alpha}{\partial t} \sim D$) $\rightarrow$ ($\frac{\partial^2 \log \alpha}{\partial t \partial D} \sim D$) $\rightarrow$ ($\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial^2 \log \alpha}{\partial t \partial D} \sim D$) とすることにより重量分布を得ることができる。解析が面倒であるため簡便法も提案されている。

Fig. 6 ($I \sim t, h$) 曲線

Fig. 7 光束移動法の装置の概略図

2.4 光束移動法

一定の深さ h から一定速度で細い光束を液面に向かって移動させ、図 6 に示す沈降曲線を得る。この場合、沈降セルを移動する方法¹⁵⁾と光束を移動する方法¹⁶⁾とがある。筆者らは Talvitie ら¹⁵⁾の装置と同様に沈降セルを上下方向に等速移動する装置(図 7)を試作して測定を行なった。沈降セルのホルダーはスクリュージヤによって下方向に移動するが、その移動速度はスクリュージヤと直結するギヤの組合せを種々変えて調節した。この実験においては最適沈降曲線を得るために移動速度は 1 cm/20sec とした。そして沈降セルの移動距離は 6 cm とした。

測定で得られる沈降曲線の横軸の h , t の値を Stokes の沈降式(1)に入れると粒子半径 r が得られるので、($I \sim h, t$) 曲線は ($\log I \sim r$) 曲線に変換することができ、光走査法での図解析法(図 3)と同様に粒度分布を得ることができる。

3. 試料および分散方法

試料は平均粒子径 8.7 μ (島津製恒圧通気式比表面積測定装置による)の螢光体粉末を使用した。分散剤はヘキサメタリン酸ソーダを使用し、その濃度範囲が 0.0001 ~ 0.05% において螢光体が自由沈降することを確認した。分散方法は試料 2 g をヘキサメタリン酸ソーダ 0.005% 水溶液 100 ml に入れて 2 分間超音波分散した。この母懸濁液をヘキサメタリン酸ソーダ 0.005% 水溶液を入れた沈降セルの中に適当量 ($I/I_0 = 0.2 \sim 0.3$ の範囲) 入れ、さらに液面を沈降セルの基準線と合わせた後、均一にかくはんして測定を開始した。

4. 測定結果

各測定法の測定時間を表 1 に示す。光走査法が最も短かい時間で測定できることがわかる。光走査法および光束移動法では、沈降によって適当な粒子濃度勾配が生じた過渡状態で測定できるために測定時間は短かいが、光透過法および大光束光透過法では全粒子が光束の部分に沈降し終るまで待たなければならないので測定時間が長い。

測定結果を図 8 に示す。光走査法、光透過法、光束移

Table 1 各測定法の測定時間

測定法	測定時間
光走査法	50 ~ 70 秒
光透過法	10 ~ 20 分
大光束光透過法	5 ~ 10 分
光束移動法	1 ~ 2 分

Fig. 8 各測定法で得られた粒度分布の比較

Fig. 9 各測定法で得られた粒度分布の比較

動法はほぼ同じ光学系の装置で測定し、図解析法で粒度分布を求めたせいもあり、ほぼ同じ結果が得られている。大光束光透過法では分布が粒子径の大きい方にずれている。この原因を検討した結果、照射光の強度分布が位置によって均一ではなく、中央部 ($h \approx 7$ mm) 付近が強いという光学系の欠陥によることがわかった。

次に同一の螢光体を顕微鏡法、沈降天秤法で測定し、光走査法の結果と比較した。顕微鏡法は光学顕微鏡写真の約 500 個の粒子につき定方等分径を求め重量分布を計算した。沈降天秤法は島津製沈降天秤 Sedimentograph を使用した。沈降天秤法では液面から試料受皿まで 100 mm とし、測定時間は 50 ~ 80 分を要した。図 9 に顕微鏡法、沈降天秤法、光走査法で得られた粒度分布を示す。沈降天秤法の粒度分布が粒径の大きい方にやや広がっていることを除けば、各測定結果はほぼ一致しているとみなしてよいであろう。この実験結果からわかるように、このような粒度、比重および形状の試料に対しては、光走査法では吸光係数の補正を行なう必要はないし、懸濁液のかく乱の影響もみられない。

5. 粒度分布の関数表示

粒度分布がある種の分布関数で表わされると便利ながことが多い。実用されている螢光体の粒度分布が対数正規分布で近似されているという報告もある^{17,18)}。本実験においても粒度分布の関数表示について検討を行なった。

Fig. 10 光走査法で得られた重量分布の Rosin-Rammler 曲線

Table 2 平均粒子径の比較

試料名	光走査法			空気透過法
	モード径 $d_{mod} (\mu)$	メジアン径 $d_{med} (\mu)$	体面積平均径 $d_{vs} (\mu)$	比表面積平均径 $d_{sp} (\mu)$
R7-1	1.5	2.1	1.7	4.2
R7-2	3.0	2.8	2.4	4.6
R7-3	9.0	10.2	6.8	10.2
R7-4	11.0	12.4	10.6	14.0
R8-4	6.0	5.6	4.6	6.2
R8-5(10)	4.6	5.4	4.6	5.8
R8-5(12)	5.2	5.4	4.2	6.4
R26	12.0	12.4	10.2	13.6
R9-23	7.0	8.2	7.0	8.0
R31-2	4.0	4.6	4.0	4.8
d_{sp} に対する比*	0.85	0.93	0.74	1.0

* 空気透過法の比表面積平均径 d_{sp} を 1.0 とした場合の各平均粒子径の比 (R7-1, R7-2 を除いた平均径)

試料として粒度の異なる 10 種の蛍光体を選び、光走査法で測定し、得られた粒度分布を Rosin-Rammler 目盛のグラフおよび対数確率目盛のグラフにプロットした。この場合、対数確率目盛のグラフでは直線にならなかったが、Rosin-Rammler 目盛のグラフでは図 10 に示すようにほぼ直線関係が得られ、粒度分布が Rosin-Rammler 分布関数で近似されるということがわかった。

6. 平均粒子径の比較

粒度分布が測定されるとそれから平均粒子径を求めるにはいろいろの方法がある¹⁹⁾。前記10種の蛍光体について得られた粒度分布から種々の平均粒子径を計算した。実際に工場での粒度管理には粒度分布管理のほかに空気透過法による平均粒度管理も行なっているため、10種の蛍光体につき島津製恒圧通気式比表面積測定装置で比表面積平均径を求め、前記結果と合わせて表 2 に示した。

ここで用いた平均粒子径は、

- 1) d_{mod} : 粒度分布曲線の山の最高点を示すモード径
 - 2) d_{med} : 累積曲線の中央累積値 (50%) を示すメジアン径
 - 3) d_{vs} : 体面積平均径
 - 4) d_{sp} : 比表面積平均径 (空気透過法)
- である。3) の体面積平均径は

$$d_{vs} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

d_i : 粒径

n_i : 粒径 d_i の粒子の個数

で示され、光走査法の測定結果からは、

$$d_{vs} = \frac{\sum (\log I_i - \log I_{i+1}) d_{mi}}{\sum (\log I_i - \log I_{i+1})} \quad \dots\dots (15)$$

I_i : 光束中に粒径 $0 \sim d_i$ までのすべての粒子を含むときの透過光強度

$$d_{mi} = \frac{d_i + d_{i+1}}{2}$$

の関係から計算される。

表 2 において、比表面積平均径 d_{sp} を体面積平均径 d_{vs} 、モード径 d_{mod} 、メジアン径 d_{med} と比較すると、 d_{sp} に最も近いものが d_{mod} であることがわかる。

7. 沈降曲線の計算機による解析

光学的沈降粒度測定法は他の粒度測定法と比較して

- 1) 測定操作が簡単
- 2) 測定時間が短い
- 3) 試料量が少ない

などの長所がある。しかし測定によって得られた沈降曲線を $(\log I \sim r)$ 曲線または $(\log I \sim d)$ 曲線に変え、図解解析法によって粒度分布を得る操作は、測定者にとってわずらわしい作業である。この欠点を除くために、光走査方式沈降粒度測定装置とアナログ計算機とを組合わせて測定と同時に粒度分布曲線を直示する装置を試作し^{20,21)}、工場での製品化もほぼ完成し注文生産の段階にある。しかし簡単に現在市販されている P S A-2 形日立光走査迅速粒度測定装置を使用し、記録紙に得られた $(I \sim \sqrt{h})$ 曲線を小形電子計算機たとえば (HITAC10) で解析して粒度分布を求める一つの手法を確立し、実際に工場で蛍光体の粒度分布管理に適用しているのでここに紹介する。

Fig. 11 記録紙上に描かれた $(I \sim \sqrt{h})$ 曲線と21等分目盛スケールによる透過光強度の読み

PSA-2形日立光走査迅速粒度分布測定装置の光学系は図2と原理的に同じであるが、回転凹面鏡が二乗カムによって回転する構造になっているため（したがって回転凹面鏡は液の深さ h の二乗に比例する速度で回転する）、時間送りの記録紙上には図11に示すような $(I \sim \sqrt{h})$ 曲線が描かれる。この $(I \sim \sqrt{h})$ 曲線上に21本の等間隔目盛（目盛間隔7mm）の入った透明プラスチック板をのせ、図11に示したように $I_1, I_2, \dots, I_{21}$ をよみとる。つぎに文末の FORTRAN を用い、試料名 SAMP, 透過光強度 $I(X) = I_1, I_2, \dots, I_{21}$, 沈降時間 T , 液体の粘性係数 VIS , 液体の比重 ROL , 粉体の比重 LOP , 等分数 $N=21$ の数値を入れて計算機で処理すれば、各粒子径 D に対する重量パーセント、累積パーセントおよび平均粒子径が得られる。このようにして得られた重量パーセントから histogram 式重量分布のグラフを描くと図12のようになる。これはなにも蛍光体に限らず、粉体の比重、液体の比重と粘性係数などを入れれば一般の粉体に使用できるもので、現場の工程管理にも適用でき便利なものである。

C; CALCULATION OF PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

DIMENSION X(50), S(50), D(50), W(50), R(50)

200; SS=0

READ(2, 100) M

100; FORMAT (I)

IF (M-1) 10, 300, 20

10; READ (2, 101) VIS, ROP, ROL

101; FORMAT (3E)

K=0

20; RERD (2, 102) SAMP, N, T

Fig. 12 粒度分布曲線

102; FORMAT (E, I, E)

DO 30 I=1, N

READ (2, 103) X(I)

103; FORMAT (E)

30; CONTINUE

NN=N-1

DMAX=SQRT(11.00*VIS/((ROP-ROL)*T))
*100.

DO 40 I=1, NN

D(I)=(FLOAT(I)-0.5)*DMAX/FLOAT(N-1)

S(I)=D(I)*(ALOG(X(I))-ALOG(X(I+1)))

SS=SS+S(I)

40; CONTINUE

W(1)=S(1)*100./SS

R(1)=W(1)

AD=W(1)*D(1)/100.

DO 50 I=2, NN

W(I)=S(I)*100./SS

R(I)=R(I-1)+W(I)

AD=AD+W(I)*D(I)/100.

50; CONTINUE

IF (K) 60, 60, 70

60; WRITE (6, 104) VIS, ROP, ROL

104; FORMAT (/ , / , / , / , 1H, " VISCOSITY=",
E13.4, "CP" / , "RHO(P)=", E 13.4, / , "RHO
(LIQ)=", E13.4)

70; K=K+1

WRITE (6, 105) SAMP, T

105; FORMAT (1HO, 6HSAMPLE, 2X, I4, 3X, 13H
CHINKO JIKAN, E13.4, 4H SEC)

WRITE (6, 106)

106; FORMAT (1HO, 7X, 16H DIAMETER (MIC
RON), 7X, 15H WEIGH T (PERCENT), 8X,
16H RUISEKI(PERCENT))

```

DO 80 I=1, NN
WRITE (6, 107) D(I), W(I), R(I)
107 ; FORMAT (1H, 3X, E17.4, 6X, E17.4, 6X, E
17.4)
80 ; CONTINUE
WRITE (6, 109) AD
109 ; FORMAAAT (1HO, "MEAN=", E13.4)
GO TO 200
300 ; STOP
END

```

8. 結 言

光学的沈降粒度測定法で螢光体の粒度分布を測定し、次の結果を得た。

1. 光走査法，光透過法，大光束光透過法，光束移動法の4種類の測定法を比較するために測定装置を試作

し，螢光体の粒度分布を測定した。測定時間は光走査法が最も短かく，光透過法が最も長かった。この螢光体試料では測定結果は大光束光透過法を除いてはほぼ一致し，また，沈降天秤法および顕微鏡法の結果ともほぼ一致することを確認した。

2. 光走査法で10試料の螢光体の粒度分布を測定した。得られた粒度分布は Rosin-Rammler 分布関数で近似された。その粒度分布からモード径，メジアン径，体面積平均径などの平均粒子径を計算し，空気透過法から得られた比表面積平均径と比較した。
3. 光透過法で得られる沈降曲線から粒度分布を求める一つの計算式を導いた。
4. P S A-2 形 日立光走査迅速粒度分布測定装置で得られる沈降曲線をミニコンピューターで計算して粒度分布を求める方法を確立し，螢光体の粒度分布管理に適用した。

引 用 文 献

- 1) Musgrave, J. R. and Harner, H. R. : "Turbimetric Particle Size Analysis" The Engle-Picher Co., (1947)
- 2) Richardson, E. G. : *J. Agrc. Sci.*, **24**, 459 (1934); *Proc. Phys. Soc. (London)*, **55**, 48 (1943)
- 3) Rose, H. E. and Lloyd, H. B. : *J. Soc. Chem. Ind.*, **65**, 52, 65 (1946)
- 4) Rose, H. E. and French, C. C. J. : *J. Soc. Chem. Ind.*, **67**, 283 (1948)
- 5) Rose, H. E. : *Engineering*, **169**, 350, 405 (1950); *Nature*, **168**, 784 (1951)
- 6) Rose, H. E. : "The Measurement of Particle Size in Very Fine Powders" Constable London(1953)
- 7) Allen, T. : *Powder Technol.*, **2**, 133 (1969)
- 8) Allen, T. : *Powder Technol.*, **2**, 141 (1969)
- 9) Kaye, B. H., Jackson, M. R. and Kahrun, R. : *Powder Technol.*, **2**, 290 (1969)
- 10) Muta, A., Saito, N. and Uehara, Y. : Particle Size Analysis, Chap. 17 (1967) The Society for Analytical Chemistry
- 11) 牟田明徳，渡辺薫樹：粉体工学研究会誌，**6**，9 (1969)
- 12) 牟田明徳：粉体および粉末冶金，**17**，285 (1971)
- 13) 伊地山昇：日立評論，**33**，585 (1951)
- 14) Ichiyama, N. : Hitachi Rev., August, 1 (1953)
- 15) Talvitie, N. A. and Paulus, H. J. : *Rev. Sci. Instr.*, **27**, 763 (1956)
- 16) 小寺嘉秀，佐藤和男，宮山昭洋：材料，**13**，120(1964)
- 17) Bergin, M. J. and Bulter, K. H. : *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 149 (1954)
- 18) 坂本 麿：粉体工学，**1**，578 (1964)
- 19) 例えば久保輝一郎他：“粉体，理論と応用”P. 86, 丸善 (1962)
- 20) 牟田明徳，角田光雄，上原保彦，倉田 賢：日本化学会第18年会講演予稿集 (1965)
- 21) 牟田明徳，上原保彦，倉田 賢：特許 457598 号 Muta, A., Uehara, Y. and Kurata, M. : U. S. P. 3315066 他

Photo-Sedimentation Measurement of Particle Size Distribution of Phosphors

by

Yasuhiko UEHARA*, Akinori MUTA**

(*Electron Tube Division, Hitachi Ltd.
**Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

Photo-sedimentation measurement is classified into the following four methods; (1) photo-scanning method, (2) thin beam photoextinction method, (3) broad beam photoextinction method and (4) photo-progressing method. For comparing these four methods, we tentatively constructed the apparatuses and measured the particle size distribution of phosphors. The results obtained are as follows;

With the exception of the method (3), results obtained were in good agreement with each other, and these results also agreed with those obtained by the sedimentation balance method and the microscopic examination. The time required for the measuring was shortest in the method (1) and longest in the method (2). The measured distribution curves were approximately represented by a Rosin-Rammler distribution function. Also, in the method (2), a calculation formula was introduced to obtain the particle size distribution from the sedimentation curve.

Finally, a method was established for calculating the particle size distribution with the electric computer from the sedimentation curves of the Hitachi Photo-Scanning Particle Size Analyser, and we applied this method to a routine control of the powder process for manufacturing television tubes.

Fig. 1 ($I \sim h$) curve obtained by photo-scanning method.

Fig. 2 Schematic diagram of apparatus of photo-scanning method.

Fig. 3 ($\log I \sim r$) curve.

Fig. 4 ($I \sim t$) curve obtained by thin beam photoextinction method.

Fig. 5 Schematic diagram of apparatus of broad beam photoextinction method.

Fig. 6 ($I \sim t, h$) curve obtained by photo-progressing method.

Fig. 7 Schematic diagram of apparatus of photo-progressing method.

Fig. 8 Comparison of particle size distributions obtained by four different photo-sedimentation methods.

Fig. 9 Comparison of particle size distributions

obtained by photo-scanning method, sedimentation balance method and microscopic examination.

Fig. 10 Particle size distributions plotted on Rosin-Rammler paper.

Fig. 11 ($I \sim \sqrt{h}$) curve recorded on a chart of Hitachi Particle Size Analyser.

Fig. 12 Particle size distribution obtained from ($I \sim \sqrt{h}$) curve in Fig. 11.

Table 1 Comparison of measurement time required for each of four different photo-sedimentation methods.

Table 2 Average particle diameters calculated from the distributions in the Fig. 10 and obtained by air permeability measurement.