窯業原料の粒径分布決定法の再検討

原著……レ イ マ ー*

加州ロスアンジュルス, シエラ・タルクアンドクレイ会社

井 上 正 昭**(訳)

要 旨

粒径分布(Particle size distribution)と比表面(Specific surface)とは、種々の窯業原料のもつ幾つかの性質、ならびに窯業混合物中におけるそれらの行動を支配している。このような理由で、窯業家は粒径測定法のいくつかを理解し、かつこれら種々の方法の限界と適合性を承知していることが好ましい。こゝに粒径分布および比表面決定方法の幾通りかについて概括的な検討を加え、実験室操作、固有誤差、各種の方法によって測定可能な粒径の範囲などについて論議をする。

I. 序 言

窯業者は原料の細かさ、または粒度分布の重要なこと、そして原料のこれらの特性がどのように窯業混合物を造つたり灼いたりするうえに影響を与えるかということに非常に鋭い注意を払っている。粘土の可塑性はある程度分布によつて支配されるし、また影響を受ける。焼成する際の滑動粘性は非可塑性成分ならびに可塑性成分の粒径と形態に影響される。圧縮性や腫出性も同じ因子に影響される。ガラス化温度や灼熱温度範囲と同様に、反応の速度もまた、原料の細かさに影響される。収縮や灼きの度合は粒径によつて限界以内に制限することができる。実際に窯処理のすべての局面は原料の粒度分布に影響される^{1)~10)}。これらの理由で、窯業家が粒径測定法の幾つかを理解し、かつこれら種々の方法の限界と適否を認識することは結構なことなのである。

II. 適切な方法の選択

ある特定の粒径分布を測定するために適切な方法を選ぶには、いろいろの因子が伴なっている。これら因子は下記の項目を含んでいる。

- (1) 測定される試料の性質
- (2) 目標となる粒径の範囲

* R. S. Lamar: A Review of Methods for Determining Particle Size Distribution of Ceramic Raw Materials "American Ceramic Society Bulletin, Vol. 31, No. 8, 1952, pp. 23-288.
(Sierra Talc and Clay Co., Los Angeles, Calif.)

** 工業技術院地質調査所
地学雑誌, Vol. 65, No. 4 (702), 1956

- (3) 要求される精度および速度
- (4) 必要なデータ(数値の桁等)
- (5) 行う測定の回数

粒度分布のデータは色々の目的に用いられる。ある方法は利用されても他の方法は無価値のこともある。例えば、篩分析は比較的粗い窯業原料の混合物の粒域を決めるのには充分であるが、この方法も細粒の粘土の粒度分布の決定には役に立たないか、または限られた意味しかもたないだろう。用途によつては、粒径の全域にわたつて正確に測定する必要がないことがある。またある場合には、一つの物が他のものより細かいということだけを知ればよいことがあつて、それには相対的な粒径を与える簡単な早い方法を用いればよい。あるいは試料の最大粒径を決めるだけだとか、平均の粒径を決めるだけといった他の用途に使われることもある。平均の粒径は数多くの因子、例えば粒子の表面積・重さ・容積、または他の指標のようなものの函数であろう。平均粒径はしばしば分布曲線(加積曲線)の50%のところの意味であるとされている。しかし平均粒径が同値であつても同じ点を通る曲線は無数にある筈であつて、それぞれの混合物の性質に応じて違った形をとることがある。すなわち注意しないと平均粒径が同じだから同じ性質のものだと誤読しやすい。Dalla Valle¹¹⁾はこれを“Median size”(中央径)と命名した。窯業家は1 cmかそれ以上の桁からミクロン(μ)の桁の試料まで取扱う。このように、粒径の開きの大きいことは、各粒径決定に対する適切な方法の選択がいかに重要であるかを強張するものである。

III. 測定法の分類

Schweger と Work¹²⁾は粒径決定の種々の方法を下記の通り分類した。

- I 篩分析
- II 顕微鏡分析
 - A 簡易顕微鏡法
 - B 超顕微鏡法
- III 沈降分析
 - A 増加法
 - 1 ピペット法

- 2 浮秤法
- 3 圧力法
- 4 写真法
- B 累積法
 - 1 天秤法
 - 2 圧力法
- IV 遠心分析
 - A 普通遠心分析
 - B 超遠心分析
 - C 極超遠心分析
- V 水簾法
 - A 空気水簾
 - B 液体水簾
- VI 濁濁度法
 - A 包括法
 - B 粒径分布法
- VII その他の方法
 - A 透過率法
 - B 色素吸着法

これら数多の方法の相対的な長所や、窯業原料への適応度は以下の章で論議する。

IV. 方法の説明と検討

IV. 1 篩分析 (Sieve Analysis)

篩分析は簡単に直接的、かつ正確な試料分割の手段である。篩は実際に 325メッシュ (44 μ の目間隔) より小さいものを作ることができないから、したがって粗い粒径の決定に限って使用される。この方法では、試料を寸法が既知の網、または金網の上に乗せ、そして篩の目より小さい径の粒子が下におち、大きいものが残るように揺り動かすか、または震動する。その結果 2つの部分に分かれ、一方は最大の粒径が使った篩の目より小さく他の一方は最小粒径が篩の目より大きいものとなる。

湿式法がしばしば用いられるが、この操作では、試料は水または適当な液体で洗われて篩の目を通る。凝固を起す傾向のある物にとつては湿式法がもつとも好ましい。特殊な場合には水洗を始める前に篩の上の試料をアルコールの細かい噴霧で洗ってから実験を始めることも必要であろう。試験は水で洗い、乾かし、毛細径のものが目を通過しなくなるまで固い表面の上で叩いて完全に終了させる。普通に用いられる篩とそれぞれに相当する目の径 (μ : ミクロン) を第 1 表に示す。

IV. 2 顕微鏡法 (Microscopic Analysis)

粒径分析の顕微鏡法は、一定の粒径範囲に対してはもつとも直接的な方法の一つであり、またもつとも簡単な方法の一つでもある。試料をスライド上に載せ、Green¹³⁾

第 1 表 標準篩とその番号
相当の篩目径

篩の大きさ	目の径 (μ)*
3.5	5660
4	4760
5	4000
6	3360
7	2830
8	2380
9	2000
10	1680
12	1410
14	1190
16	1000
20	840
24	710
28	590
32	500
35	420
42	350
48	297
60	250
65	210
80	177
100	149
115	125
150	105
170	88
200	74
250	62
270	53
325	44

* 1 ミクロン (μ) = $3,937 \times 10^{-5}$ in : 25,410 μ = 1 in

が進歩させた操作によつて分散させる。この段階での適切な操作は、試料を分散させること、および計数測定の実現の場所をあたえるのに重要である。習慣的に用いられている操作は、粒子の配列 (Orientation) を無視して直線にそつて手あたり次第に粒子を測定することである。大きな粒子については両脚規か物差によるが、小さい粒子に対しては縦線式測微尺を備えた顕微鏡を用いることが望ましい。光学的測微尺は標準接眼鏡内に造りこまれた可動のクロスヘア (十字線) からなっている。このクロスヘアは測定調整を終った鏡筒によつて連動する。使用に当つては、このクロスヘアをまず測定しようとする粒子の一端に接するように合わせる。そして測微尺鏡筒の読みを記録する。次にクロスヘアをその粒子の反対側の同じ位置にまで動かす。そしてこのときの測微尺鏡筒の読みと、前の読みとの差が測った粒子の径である。この操作では、もし粒径の範囲が広ければ少なくとも 200 から 1,000 の粒子を直接測定することになる。この方法は極端にあきあきするほど暇がかかるし、かなりの目の疲れをきたし、その他多くの制限を受ける。

この方法によつて決定される下限の粒径は照明に用いる光源と薄片固定の方法のいかんによる。この方法の下限は Svedberg¹⁴⁾ により定義されている。彼は 0.5 μ

の波長下で、顕微鏡の分解の限界として下の値を与えた。

固 定 法	下 限 (μ)
乾 燥	0.26
水	0.20
セダーオイル	0.18

小さな粒子を過大に計測する心理的傾向があるし、それによって大きな粒子に余分の強調を与える。大多数の粒子の径が 1.0μ 以下の場合には上述の傾向は憂慮すべき程度の比率となることを覚悟しなければならない。したがって普通の顕微鏡でしかも白色光下での測定はほとんど無価値に等しい。そして粒径が小さくなるに従って、統計的な粒径計算に必要な基礎的な粒径実測の価値も低下する。この種の方法では、紫外線をもつてする実測か、もしくは写真法によって初めて実用性が拡大される。Svedberg は石英の光学系で 0.275μ の波長の紫外線に対する判別の限界として 0.11μ を与えた。Gehman と Morris¹⁵⁾ は写真法の限界は多色光で 0.2μ 、紫外線で 0.1μ であると述べている。電子顕微鏡はこの方法で決定されうる粒径の範囲を大に広げた。Gardner と Sward¹⁶⁾ はこの器械の判別の下限が普通の顕微鏡の50倍以上だろうと述べている。これは電子顕微鏡で決めうる最下限の粒径、すなわち 0.002μ という値に相当するだろうし、この値は、通例窯業原料で遭遇する最も小さな粒径より小さい値であろう。その他の顕微鏡法の重大な限界は薄片上で粒子を完全に分離するのに困難があることである。また計測において非常に小さい試料が試験された場合、これが全体の代表であるかどうかはなほ疑問である。顕微鏡計測による粒径分布の決定に関しては一般に信じられているよりもさらに多くの不明因子が内在している。もし実験者が優れた技術を発達させなければ、精密な成果をうることは困難である。

IV. 3 沈降分析 (Sedimentation Analysis)

沈降法による粒径分布の決定法は、篩の使用が不可能な粒径に対してもつとも広く用いられている方法である。この方法には多くの修正法 (修正型) があるが、いずれも、溶媒中における球型粒子の落下速度の計測に関して有効な Stokes' の法則¹⁷⁾に基づいている。Stokes' の法則は下に示す通りである。

$$d = \sqrt{\frac{18\eta v \cdot 10^8}{(D_s - D_l) \cdot g}} \quad (1)$$

η = 粘性 (poise)

v = 終速度 (h/t)

h = t 秒間の落下距離 (cm)

D_s = 粒子 (>) の密度 (gm/cc)

D_l = 液体の密度 (gm/cc)

d = 粒径 (ミクロン)

g = 重力の加速度

不規則な形をした粒子の場合に、 d とはそれら不整粒子と同じ速度で落下するような球の径を意味する。例えば自然界に存在するとしても非常にまれにしか起らない仮定、すなわちすべての粒子が球であるという仮定が成り立たねばならぬから、この仮定の下に成り立っている沈降法は多年批判をうけているわけである。しかしこのことによってこの方法の価値は失われるものではない。というのは、この位の粒径の中では不規則な形の粒子も球同様に行動することが証明されてきたからである。Roller¹⁸⁾ は、ある種の窯業用滑石中にみられる透角閃石 (Tremolite) の細長い針状粒子が完全によく Stokes' の法則を満足することを明らかにした。

ある試料が2つの異なった粒径の粒子から成り立っている時には、沈降分析には次の2つの異なった面が存在する。すなわち、

- 1) Stokes' の法則から計算された粒径の決定。
- 2) その粒径より大きいまたは小さい物質の量の決定。

この2番目の面の存在が粒径分布を決定するために用いられる色々の沈降法の間の本質的な相違の原因になっている。Andreasen のピペット法 (Pipette method¹⁹⁾)、Bouyoucos^{20) 21)} の浮秤法 (Hydrometer method)、各種の秤量法²²⁾ (Balance method)、Dotts²³⁾・Goodhue・Smith²⁴⁾ の圧力変化法 (Pressure change method) 等はすべて各粒度範囲ごとの物質の量を決定するための色々な型の方法である。

試料はある適当な溶液に分散され、これらの色々な方法によって重力の下で沈降させられる。ほとんどの窯業原料にとつて水は (もちろん物質が水溶性の場合をのぞいて) 理想的な溶媒である。イソプロピルアルコール・チレン・鉱物油・エチルグリコールはそれぞれみな色々な研究家によって使われてきた。実際的には窯業用粘土・滑石・長石・燧石・その他の非金属物質に対して、水は沈降媒質として使われうる。正確な定量に先立つて、試料を沈降溶媒中に分散し、完全に解膠することは絶対に必須な条件である。沈降による粒度決定のこの局面に対してはあまりにも注意が払われなさすぎたといえる。もし試験に先だつて試料が完全に解膠していなければ、実際の測定は、分散状態にある粒子よりも大きな粒子として行動する絮状凝結物について行われることになるから、終局の結果は完全に誤まったものになるだろう。だから粒子の解膠を助けるために、なにか分散促進

剤を用いることが必須となる²⁵⁾。分散剤はそれ自身が分解を進めるのではなく、単に物質が再凝結するのを防ぐだけである。集合体を分けるのに活潑な機械的な震動の形の力を用いることが必要である。水に不溶性の物質に対する優れた処置は、蒸留水 500 ml 中に 10gm の Daxad No. 23 をとかし、これに試料 15gm を加えることである。そして少なくとも 30 分、麦芽用ミルクミキサー (Malted milk mixer) で攪拌する。分散のわるい試料に対しては、30 分以上の震動時間が必要である。適切にして、かつ完全な分散の重要性はいくら強調しても強調しすぎることはない。

粒度分布決定に関する Andreasen 等の修正ピペット法はもつとも直接的である。この方法によれば、水平下の一定の水準における懸濁試料の吸取・乾燥・秤量によって、ある特定の粒径の上下の物質の正確な量が決定される。パーセンテージは懸濁物の最初の濃度から計算される。そして試料が吸い取られた時の粒径は Stokes' の法則から計算される。

浮秤法はそれほど直截的ではなく、時間的間隔をおいて懸濁物の比重が変化することを測定することから成り立っている。この種の測定方法では、粒子がおのおの水準を通して沈降するにつれて、懸濁液の比重はそれぞれの水準において定常的に減少する。粒径測定における浮秤法の精度は、明らかにめじるしとしてとる読点を浮秤の桿にそつたある平均の距離のどこにするかによつて定まるものであり、粒子がこの点を通して沈降する時、それら粒子はもはや読んでいる浮秤の読みには影響を与えないと推定される。Dalle Valla²⁶⁾ はこの点を次ぎのように採るべきであるとした。

$$L = L_1 + \frac{1}{2} (L_2 - \frac{V_B}{A}) \quad (2)$$

L = 懸濁液表面から浮秤の容積中心までの距離 (有効深度)

L_1 = 懸濁液の頂上から浮桿の頂上までの距離

L_2 = 浮桿の長さ

V_B = 浮桿の容積

A = 懸濁物を入れているシリンダーの横断面積

浮秤法による粒度分布は次のような方程式によつて決定される。

$$r^2 = \frac{9}{2} \cdot \frac{nL}{(d_1 - d_2) 60gt} \quad (3)$$

$$W\% = \frac{d_1}{d_1 - 1} \cdot \frac{100}{C} \cdot (R - d_t) \cdot 10^3 \quad (4)$$

L = 浮秤の有効深度

r = 粒子の平均球半径 (相当半径)

n = 懸濁液の粘度

d_1 = 粒子の密度

d_2 = 懸濁溶媒の密度

g = 重力加速度

t = 沈降時間 (分)

$W = t$ における指定粒径より細かい部分の重量%

C = 懸濁液の濃度 (gm/l)

R = 浮秤の読み (時間 t における懸濁液の密度)

d_t = 温度変化の補正率

沈降法による粒度分析も顕微鏡法や篩法と同じく、適用される粒径範囲に限りがある。重力沈降法によつて決定できる粒径の下限は、Stokes' の法則の限度によつて、また粒子衝突の影響、すなわちブラウン運動によつて制約される。1.0 ~ 0.5 μ が普通多くの物質について下限として採られている。Svedberg と Rinde は金の水化ゾル (Hdrosol) の研究の際に、最も好都合な高密度の場合において、この下限を 0.1 μ まで拡張させたことがある。水を沈降溶媒とする 窯業原料に対しては、0.8 μ が絶対の下限としてとられるようだ。この粒径の下では、粒子衝突の影響は優勢になり、沈降時間は長引いて非実用的なものとなる。例えば、比較 2.76 の滑石の 0.48 μ 以下の粒径を決定するのに、Andreasen のピペットおよび水の溶媒を使つて 6 日の沈降時間を要する。また重力沈降法により決定されうる粒径の上限も制限される。粒子がその最終の速度 V に達するのに要する時間は無視してよいほど短い。Gessner²⁷⁾ は、この影響が極端に粗い粒子にたいしては意義をもつてくることを示した。この上限は水中での沈降には 30 μ に、エチレングリコール中での沈降には 100 μ に設定されてきた。

沈降溶媒中での試料の濃度は個々の粒子が隣接せる粒子に邪魔されることなく重力の影響の下に自由に沈積するように採るべきである。普通 2 ~ 5 % の濃度が使われる。高濃度は溶液の粘性を変えるし、必要な計算がいくらか複雑になる。

多くの方法のうちでは Andreasen ピペットがきわめて細かい精度をあげるので喜ばれる。この方法によれば、結果が誤差 1.0% 内外で得られる。Loomis²⁸⁾ は多くの窯業用粘土の粒度分布の検討に Andreasen ピペットを用いた。浮秤法は時々制限付の試験に用いられるし、また非常に沢山の試験をしなければならないときには都合がよい。同じ浮秤を使つて読む時間間隔を互違ひにすることによつて、同時に数個の決定をすることができ。私の実験では、圧力変化法は正確な仕事には望ましくなかつた。それはあまりにも温度変化に敏感であり、極度の操作技巧を要するからである。

IV. 4 遠心分析 (Centrifugal Analysis)

ピペット法や浮秤法が利用できない場合には、遠心力沈降法によつて行うことができる。0.5 μ は重力沈降法により実験的に決めうる下限の径であると考えられるが、遠心法によればさらに細かい部分にまで拡張でき

る。例えば、Norton と Speil²⁹⁾ は遠心法と浮秤法を用いて 0.05μ 以下までの窯業用粘土の粒度決定を行った。重力沈降法と遠心沈降法のおもな相違は力の重力場と遠心場の間の関係から明らかである。

$$\text{相対的遠心力} = \frac{\theta^2 X}{g} \quad (5)$$

$$\theta = \text{角速度} = \frac{2\pi N'}{60} \quad (N' = 1 \text{ 分間の回転数})$$

X = 回転軸の中心からの距離 (cm)

g = 重力の加速度

角速度を変化させることによって、実際の沈降粒子の径の幅を 2μ から 1μ までの広い範囲に決定しうる。Svedberg³⁰⁾ は Stokes' の沈降方程式を修正して、遠心力によって行動する球粒子の運動に適応できるように導いた。

$$D = \frac{6}{\theta} \sqrt{\frac{n \ln \frac{X_2}{X_1}}{2(Ds - D)t}} \quad (6)$$

X_1 と X_2 の値は回転の中心からの距離でその間を粒子が運動している。この式は Stokes' の式の遠心力的誘導形とみなされる。そしてすべての遠心処理に用いられる。Hauser と Reed は高度にコロイド化したベントナイトの粒度評価に遠心法を用いた。そして結果として粒径 $15 \sim 35\mu$ の間の群を得た³¹⁾。だからこの方法は窯業原料のうちで正規に計算されるもつとも小さい粒子の決定に適當である。

IV. 5 流速淘汰法(水簾法・ネコ流し法)

Elutriation Analysis

水簾法は流水中において、水の流れの浮揚力に対してきわめて小さな沈降力しかもたぬ粒子を、流水に浮揚せしめて運び去ることにより、試料を粒径の大小に従って区分するのに用いられる。それは沈降法と同じ法則に基づき、また同じ条件に影響される。水簾法では研究しようとする粒径範囲の試料を全体の試料から個々に分離することができる。この方法はとくに窯業の過程における粒径の実際的な影響についてしらべるのに有効である。この方法に用いられるおもな流体は空気と水である。これには2つの型、すなわち連続法と単独法とがある。連続法によれば、流体は直径の増大する特殊設計の一連の淘汰管(Chamber)の底を定まった容積の割合で通過する。流速は各淘汰管で連続的に減少し、そして最も細かい試料のみが淘汰系列中の最後の容器に運ばれる。単独法では、空気か水を満した1個の容器が用いられる。そしてこれによって試料を2つの懸濁分液に分ける。もしあふれた細粒物を貯えることができれば、流速を減少させることによって同一の容器でさらに分けることができる。顕微鏡測定法と水簾法を組合わせて各分液の生成物を計

測すれば、粒径測定の一つの正確な手段となる。しかし私の意見としては、この方法は便利とはいいがたく、沈降法でも同程度の精度をあげうる。淘汰法のおもな価値は試料を粒径に従って分離することであり、その分離生成物で他の物性を研究することでもできる。

IV. 6 濁度測定法 (Turbidimetric Methods)

濁度測定法は平均の粒径、または比表面 (Specific surface)³²⁾、ならびに粒径分布を測定するのに用いられてきた。この方法は径の異なる粒子の有する光線不透過率 (Light obscuring properties) の差に基づいている。この方法の多くは、試料の色の影響や屈折率を明らかに無視し、同様にまた粒子ならびに入射光の波長とによる拡散・偏光・反射・吸収等の影響も無視している。上述の各因子は懸濁物の光線透過度に影響することが知られている。Wagner の濁度計はすでに広くセメントの細かさを決めるに用いられてきた。この方法およびこれと同様の方法は今後窯業原料の細かさの定量に有効に用いられるだろうが、これには Andreasen ピベット法や浮秤法のように粒度決定に絶対的な力をもっている方法と較べることによって、濁度法を標準化することが必要である。この方法は速くまた便利であるが、絶対単位による精度は多くの理論的考察を要する点があり疑問である。この方法は Eagle-Picher 会社の研究室で Musgrave や Harner 等³³⁾ が発達させたもので、特記に値する。この方法によれば、結果をプロットするある独特の手順で分布曲線の両端を決めうる。いいかえれば現実の最大径と最小径の絶対の値を決めることができる。この点が物質によつては他の方法ではできない点である。私は沢山の吸着性粘土の粒度分布を決定するのにこの方法と Andreasen ピベット法とを較べてみたが、明らかに2つの方法の結果は一致した。ピベット法では試験を終えるのに7日を費やしたが、この方法では2時間足らずで完全な粒度決定ができた。

透過度法 (Permeability method) は粒径分布のおのおの実測値をうるためには利用できない。むしろこの方法では試料の単位重量 (または容積) における粒子表面の性質に基づいた平均の粒径が得られる。だからこの方法は表面平均直径 (Surface mean diameter) を決定するのに用いられる。表面平均直径は下の方程式による比表面に関係する。

$$dm = \frac{6 \times 10^4}{pSw} = \frac{6 \times 10^4}{S_0} \quad (7)$$

$$\therefore Sw = \frac{6 \times 10^4}{dmp} \quad \therefore S_0 = \frac{6 \times 10^4}{dm}$$

dm = 表面平均直径 (μ)

Sw = 比表面 (cm^2/gm)

S_0 =比表面 (cm^2/cc)

p =粒の密度

透過度法では粒子表面の不規則性による表面積の増加は測定されないし、また活性炭素・ポーキサイト・吸着粘土のような物質内部の空隙表面も定量できない。けれども、目的によつてはこの結果で充分であつて完全な粒度分布曲線を必要としない。例えば、窯業の反応の速度は粒度分布よりもある程度比表面によつて支配されている。たゞし比表面は粒度分布と粒形の函数である。透過度法の原理は、液体は粗い粒子の層を通る方が他の点で同じ状態にある細かい粒子の層を通るよりも容易に流れるという事実に基づいている。この細粒子の層の粒形・見掛けの容積・空隙率が粗粒子の層と等しいとしても、その試料の一般的な粒度の粗さの相違、平均間隙の直径や総合的にみた間隙表面の違いによつて、透過度が違つてくる。液体やガスを以てする透過率法はすでに用いられている。すなわち Carman³⁴⁾ は液体を用い、Taxler と Baum³⁵⁾, Dall Valle³⁶⁾, そして Lea・Nurse³⁷⁾ らは空気を用いている。Gooden や Smith³⁸⁾ が発達させた空気の透過度を用いた方法は特に優れている。これは結果が 5 分で得られるし、誤差が 0.02μ におさえられる。この方法で求められる表面平均直径の範囲は 0.02μ から 50.0μ の間である。ただ 1.0μ 以下の測定の精度についてはいくらか疑問がある。Pechukas と Gage³⁹⁾ は Lea と Nurse の空気透過度法を改良して、平均直径が 0.1 から 1.0μ の間で測定できるようにした。また Lyons⁴⁰⁾, Pennington・Boley⁴¹⁾ は空気透過度法の有効範囲を比表面決定に対して $100\sim 200\text{ m}^2/\text{gm}$ 内にひろげた。かれらの仕事は原理的には Kozeny⁴²⁾ や Fair・Hatch⁴³⁾ の基本式の修正に関係している。すなわち試験層を通過する粘性ある流れ、もしくは滑り流を説明するために成果をプロットする特殊の方法により、その計算を修正している。この方法による結果は窒素の吸収による結果と $10\sim 20\%$ 以内で一致することが知られている。

IV. 7 吸着法 (Adsorption method)

吸着法は比表面を測定するのに用いられる。空隙のない固体に対しては比表面の data から平均粒径を計算することができる。吸着法はガスまたは染料や他の表面活性物の単分子層中の吸着に基づいている。ガス吸着も液体吸着も多くの人によつて行われた^{44) 45)}。もしガス分子または吸着剤の面積が知れていれば、吸着剤(媒)の単位重量中の表面積を計算することができる。窒素ガスが一般に吸着剤として用いられる。測定のための試料は特殊な試験球に入つていて、これを液体窒素の槽の中に浸ける。窒素分子の面積は、一般に液状において 16.2 a.

u.^2 、固体において 13.8 a. u.^2 を占める。そこで試験中にどの状態で存在するかが疑問となり、このことが絶対単位で表面を計算するうえに考慮を要する点になつていゝる。もしも試料の容積が $10,000\text{ cm}^3$ を超すような総合表面をもっている条件にあれば、吸着法は極細粒物に対して実用に適している。この方法でおもに不利な点は、費用がかゝり、必要な器具が複雑であつて、測定のたびにかなりの時間を要することである。

結 語

この報文は粒径決定をするうえに多くの考慮を要する因子のあることを示す目的で書いたものである。窯業家は個々の場合に則して要求されている粒径のデータの型をまず決定し、それから試験する材料に適した方法を選択しなければならない。粒度分析はよく理解して用いるならば、価値のある道具であり、また粒径分布はたしかに窯業原料にとつて考慮を要する重要な特性である。

文 献

- 1) R. H. Bray: "The Significance of Particle Size within the Clay Fraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **20** (8), 257-61, 1937
- 2) L. W. Coughanour and F. H. Narton: "Fundamental Study of Clay, IX, Influence of Particle Shape on Properties of Suspensions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **32** (4), 129-32, 1949
- 3) W. R. Foster: "Contribution to the Interpretation of Phase Diagrams by Ceramists," *J. Am. Ceram. Soc.*, **34** (5), 151-60, 1951
- 4) C. G. Harman and Felix Fraulini: "Properties of Kaolinite as Function of Its Particle Size," *J. Am. Ceram. Soc.*, **23** (9), 252-59, 1940
- 5) J. H. Koenig: "Particle-Size Distribution of Ingredients Versus Body Properties," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **19** (11), 424-30, 1940
- 6) R. S. Lamar: "Particle Shape and Differential Shrinkage of Steatite Talc Bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **27** (11), 317-20, 1944
- 7) S. C. Sane and R. L. Cook: "Effect of Grinding and Firing Treatment on the Crystalline and Glass Content and the Physical Properties of Whiteware Bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **34** (5), 145-51, 1951
- 8) J. S. White: "Particle-Size Distribution of Steatite Talc," *J. Am. Ceram. Soc.*, **27** (11), 320-23, 1944

- 9) H. Whittaker: "Effect of Particle Size on Plasticity of Kaolinite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **22** (1), 16-23, 1939
- 10) W. W. Gaskins: "Relationship of Specific Surface Factor of Talcs to Slip Viscosity and Dry-Pressing Characteristics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **31** (3), 80-82, 1948
- 11) J. M. Dalla Valle: *Micromeritics, Technology of Fine Particles*, Pitman Publishing Corp., New York, 1943, 428 pp.; reviewed in *Ceram. Abstracts*, **22** (6), 106, 1943
- 12) H. E. Schweyer and L. T. Work: *Symposium on New Methods for Particle-Size Determination in Subsieve Range, Methods for Determining Particle Size Distribution*, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1941, 120 pp.; reviewed in *Ceram. Abstracts*, **21** (4), 92, 1942
- 13) Henry Green: "A Photographic Method for the Determination of Particle Size of Paint and Rubber Pigments," *J. Franklin Inst.*, **192**, 637, 1921
- 14) T. Svedberg and A. Tiselius: *Colloid Chemistry*, 2d. ed., Chemical Catalog Co., New York, 1928, 302 pp.; *Ceram. Abstracts*, **11**(11), 791, 1928
- 15) S. D. Gehman and T. C. Morris: "Measurement of Actual Particle Size of Fine Pigments," *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **4**, 157-62, 1932
- 16) H. A. Gardner and G. G. Sward: *Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors*, 10th ed., Bethesda, Md.: Inst. of Paint and Varnish Research, Henry A. Gardner Laboratory, 1946, 650 pp.
- 17) Hackh's Chemical Dictionary, 3d ed., The Blakiston Co., Philadelphia, p. 809
- 18) P. S. Roller: "Size Distribution of Ceramic Powders as Determined by Particle-Size Air Analyzer," *J. Am. Ceram. Soc.*, **20** (5), 167-74, 1937
- 19a) A. H. M. Andreasen: "Über die Gültigkeit des Stokes schen Gesetzes für nicht Kugelförmige Teilschen," *Kolloid-Zeitschr.*, **48**, 175, 1929
- 19b) A. H. M. Andreasen and J. J. V. Lundberg: "Apparat zur betriebsmassigen Feinheitsbestimmung der Mor-telstoffe und über einige damit angeführte Untersuchungen," *Zement*, **19**, 698, 1930
- 20) G. J. Bouyoucos: "Directions for Making Mechanical Analysis of Soils by the Hydrometer Method," *Soil Sci.*, **42**, 225-29, 1936
- 21) J. C. Reimers: "Application of the Hydrometer Method of Fineness Analysis to Porcelain Enamel Slips," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **18**(6), 195-200, 1939
- 22a) D. L. Bishop: "Sedimentation Method for Determining Particle Size of Finely Divided Materials," *J. Research Natl. Bur. Standards*, **12** (2), 173-83, 1934 *Ceram. Abstracts*, **17**(5), 131, 1934
- 22b) R. H. Muller and R. L. Garman: "Electronic Recording Analytical Balance," *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 436-40, 1936
- 22c) T. Svedberg and H. Rinde. *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 943, 1923
- 22d) J. R. H. Coutts and E. M. Crowthers: "A Source of Error in the Mechanical Analysis of Sediments by Continuous Weighing," Presented at Faraday Soc. Meeting, Nov. 16, *J. Soc. Chem. Ind.*, **44**, 1164, 1925
- 22e) J. H. Calbeck and H. R. Harner: *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 58, 1927
- 22f) R. D. McCarron and B. W. Rowland: *Paper Trade J.*, **96**, 272, 1933
- 22g) W. E. Hauth: Jr., "A Rapid Method for Determination of Particle Size Distribution in Clays," presented at the 53d Annual Meeting of the American Ceramic Society, April 25, 1951
- 23) W. M. Dotts: "Measuring Distribution of Particle Size in Dispersed Systems," *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18** (5), 326-28, 1946; *Ceram. Abstracts*, **1946**, Oct., p. 184
- 24) L. D. Goodhue and C. M. Smith: "The Particle Size of Insecticidal Dusts. A New Differential Manometer-Type Sedimentation Apparatus," *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 469-72, 1936
- 25) Dewey and Almy Chemical Co., Cambridge, Mass., "Unhooking Agglomerates."
- 26) Dalla Valle, *op. cit.*, 274-77; 11)
- 27) Hermann Gessner: *Elutriation Analysis*,

- Akademische Verlagsges., Leipzig, 1931, 244 pp.; reviewed in *Ceram. Abstracts*, 14(10), 736, 1931
- 28) G. A. Loomis: "Grain Size of Whiteware Clays as Determined by the Andreasen Pipette," *J. Am. Ceram. Soc.*, 21(11), 393-99, 1938
- 29) F. H. Norton and S. Speil, "Measurement of Particle Sizes in Clays," *J. Am. Ceram. Soc.*, 21(3), 89-97, 1938
- 30) Svedberg and Tiselius, *op. cit.*, 148-49
- 31) E. A. Hauser and C. E. Reed: "Studies in Thixotropy: I, Development of a New Method for measuring Particle-Size Distribution in Colloidal Systems," *J. Phys. Chem.*, 40, 1169-82, 1936
- 32a) M. N. States: "Specific Surface and Particle-Size Distribution of Finely Divided Materials," *Am. Soc. Testing Materials*, 39, 795-807, 1939; *Ceram. Abstracts*, 19(8), 195, 1940
- 32b) L. A. Wagner: "A Rapid Method for the Determination the Specific Surface of Portland Cement," *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, 33(Pt. II), 553-70, 1933
- 33) J. R. Musgrave and H. R. Harner: "New Method for Particle Size Determination in the Subsieve Range," *Trans. Electrochem. Soc.*, 92, 579-84, 1947; *Ceram. Abstracts*, 1951, Feb, p. 35b.
- 34) P.C. Carman: Symposium on New Methods for Particle-Size Determination in the Subsieve Range: Shape and Surface of Fine Powders by Permeability Method, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1941, pp. 24-25, reviewed in *Ceram. Abstracts*, 21(4), 92, 1942
- 35) R. N. Traxler and L. A. H. Baum: "Permeability of Compacted Powders. Determination of Average Pore Size," *Physics*, 7(1), 9-14, 1936; *Ceram. Abstracts*, 15(8), 259, 1936
- 36) J. M. Dalla Valle, *Chem. & Met. Eng.*, 45, 688-91, 1938
- 37) F. M. Lea and R. W. Nurse: "The Specific Surface of Fine Powders," *J. Soc. Chem. Ind.*, 58, 277-83, 1939
- 38) E. L. Gooden and C. M. Smith: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12(8), 479-82, 1940; *Ceram. Abstracts*, 19(11), 261, 1940
- 39) Alphonse Pechukas and F.W. Gage: "Rapid Method for Determining Specific Surface of Fine Particles," *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18(6), 370-73, 1946; *Ceram. Abstracts*, 1946, Oct., p. 184
- 40) L. L. Lyons: "Special Report on Comparison of the Air Permeability and Nitrogen Adsorption Methods of Determining Surface Areas of Finely Divided Materials," University of Wichita Foundation for Industrial Research 1949
- 41) L. Lyon, N. Pennington, and A. Boley: "Specific Surface of Wheat Flours: I, Determination by Air Permeability Method," *Cereal Chem.*, 24, 394-407, 1947
- 42) J. Kozeny: *Berichte. Wien Akadernishe*. 136 a, 225T 1938, 58, 1T 1939
- 43) G. M. Fair and C. P. Hatch, *J. Am. Water Works Assoc.*, 25, 1551, 1933
- 44) P. H. Emmett: Symposium on New Methods for Particle-Size Determination in the Subsieve Range: A New Method for Measuring the Surface Areas of Finely Divided Materials and for Determining the Size of Particles, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1941, pp. 95-106.
- 45) W. W. Ewing: "Symposium on New Methods for Particle-Size Determination in the Subsieve Range: Specific Surface of Pigments by Adsorption from Solution," *ibid.*, p. 107-10