4. 結 論

(1) 流動鋳込において使用する泥漿の粘度の値を吟味するために、一様なしかも再現性のあるデータの出し方についての考察を行った。

(2) 解膠処理を行った泥漿は、少なくともわれわれが観察した範囲では、明らかに thixotropy 的挙動を示す。一方、解膠処理を行わない泥漿においては、かかる挙動を示さず、shear hardening dispersion に相当するような挙動が示される。したがって、固型鋳込の目的に合致する泥漿は解膠処理を行ったものでなければならない。

(3) 鋳込後における泥漿の固化の模様は、静止後の時間対偏位の関係から一応推定することができるが、妥当な方法ではない。信頼しうる測定法、測定結果などについては後報に譲る。

(4) 結論(1)の方法から得た粘度の値は、今日までに発表された値に比べてかなり小さいが、動的測定によつて得た値と比べて妥当な値であると思われる。

この報文では、shearing 中における構造の変化については、thixotropy の場合も、shear hardening の場合についても考察は行わなかつた。

注：一

- 1) Guth, E., Kolloid-Z., 74, 147 (1936)
- 2) Krasney-Ergen, W., Kolloid-Z., 74, 172 (1936)
- 3) Guth, E. and Sihma, R., Kolloid-Z., 74, 266 (1936)
- 4) Sihma, R., J. Appl. Phys., 23, 1020 (1952)
- 5) Riseman, J. and Ulmann, R., J. Chem. Phys., 19, 578 (1951)
- 6) Brickman, H.C., J. Chem. Phys., 20, 571 (1952)
- 7) Vand, V., J. Phys. & Colloid Chem., 52, 277 (1948)

- 8) Smolchowski, Bull. Acad. de Sci. de Coracovie, No. 1 A (1911)
- 9) De Bruin, H., Rec. trav. chim., 61, 863 (1942)
- 10) Mooney, M., J. Colloid. Sci., 6, 162 (1951)
- 11) Mooney, M., J. Colloid. Sci., 1, 195 (1946)
- 12) Goodeve, C.F. and Whitfield, G.W., Trans. Fared. Soc., 34, 511, (1938)
- 13) Norton, F. H., Johnson, A. L. and Lawreuce, W. G., J. Am. Cer. Soc., 27, 149 (1944)
- 14) Pryce-Jones, J., J. Oil & Colour Chemists' Assoc., 19, 295 (1936)
- 15) Green, H. and Weltman, R.N., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 201 (1943)
- 16) Green, H. and Weltman, R.N., Ind. Eng. Chem. Aual. Ed., 18, 169 (1946)
- 17) Green, H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 576 (1942)
- 18) Lindquist, C.G. and Sierichs, W.C., J. Colloid Sci., 6, 33 (1951)
- 19) Krieger, I.M. and Maron, S.H., J. Appl. Phys., 23, 147 (1952)
- Krieger, I.M. and Elrod, H., J. Appl. Phys., 24, 134 (1953)
- Krieger, I.M. and Maron, S.H., J. Appl. Phys., 25, 72 (1954)
- 20) Mooney and Ewart, Physics, 5, 350 (1934)
- 21) Weltmann, R.N. and Kuhns, P.W., J. Colloid. Sci., 7, 218 (1952)
- 22) Lower, G., Walker, W. and Zettlemeyer, A., J. Colloid. Sci., 8, 116 (1953)
- 23) Sweeney, K.H. and Geckler, R.D., J. Appl. Phys., 25, 1135 (1954)
- 24) Sheely, M.L., Ind. Eng. Chem., 24, 1060 (1932)
- 25) Green, H., Industrial rheology and rheological structure, p. 147 (1949)
- 26) Pryce-Jones, J., Kolloid-Z., 129, 96 (1952)
- 27) Ferry, J.D. et. al., J. Appl. Phys., 20, 144 (1949)
- 28) 沢井, 梅屋, 西川, 川本, 材料試験 (投稿中)
- 29) 市川, 高分子, 3, 443 (1954)
- 30) 小野木, レオロジー討論会 (1955)
- 31) 市川, レオロジー討論会 (1955)

空気透過式粉末粒度測定について*

西 山 厚** 石 田 隆 一***

On the Air Permeability Method for Measuring Particle Size

Atsushi NISHIYAMA and Ryūichi ISHIDA

Comparing the several air permeability methods, i.e., the Lea Nurse, Sub Sieve Sizer and Blaine methods for measuring the particle size of the raw materials of cemented carbides, we recognized that the Blaine type are the most suitable and usefull one for routine testing.

The values obtained by this method showed fair coincidence with the electron microscope observations for W, WC powders, but for oxides, i.e., WO_3 , TiO_2 etc. coarser. The method have the tendency to give the size of aggregated powders. Mr. Rose introduced the new correction method for revising the defects of Carman equation, but from our experiments it is suggested that the corrected values obtained by his method for the fine powders are too small.

* 原稿受付 昭和30年6月28日
** 正員 住友電気工業株式会社
*** 住友電気工業株式会社

1. 緒 言

粉体, 特に粉末合金材料のように細かい粉末の粒度

を測定することは、なかなか容易でない。顕微鏡による観察、Stokes の法則を使つた沈降法など種々の方法が行われるが、その内で、気体などの透過による粉末の平均粒度測定は、装置簡単、操作容易である。本報では、これについて検討を加えた。

2. 測定 の 基 礎

空気透過法の原理は、要するに微粉末を一定有孔度を持つ圧縮体に成型し、これを空気が通過する場合の抵抗の程度によつて比表面積を決定するものである。空気透過法の基礎となつているのは Carman の式で、

$$S_V = \rho S_W = \frac{\sqrt{\varepsilon^3}}{(1-\varepsilon)} \times \sqrt{\frac{g p}{5 \eta v L}} = f(\varepsilon) \times \sqrt{\frac{g p}{5 \eta v L}} \quad (1)$$

である。ただし、

S_V, S_W ; 粉末の単位容積および質量当りの表面積 (cm^2/cm^3 および cm^2/gr)

ρ ; 粉末密度 (gr/cm^3) M ; 試料の質量

$f(\varepsilon)$; 有孔度函数

ε ; 圧縮体の有孔度 $= 1 - \frac{M/\rho}{(\text{圧縮体の体積})}$

η, g ; 空気の運動学的粘性 (cm^2/sec) および重力の加速度

v ; 透過係数 $= \frac{V}{AT}$

V ; 圧縮体を通過した空気量 (cc)

A, L ; 圧縮体の断面積 (cm^2) および高さ (cm)

T ; V_{cc} の空気が通過するに要する時間 (sec)

p ; 空気が圧縮体を通過する時の圧力降下 (gr/cm^2)

(1) Lea-Nurse 法 (LN 法と略記) LN 法では、(1)式で p を一定として v を測定し、粉末の比表面積を算出する。Fig. 1 に LN 法の説明図を示す。

Fig. 1. Lea-nurse.

S_V については、

$$S_V(\text{LN}) = \rho S_W(\text{LN}) = K(\text{LN}) \sqrt{h_1/h_2} \quad (2)$$

の関係があり、 $K(\text{LN})$ を定めておくと、 h_1, h_2 を測つて比表面積が求められることになる。今後、粉末を同

一球とし、平均粒子直径 d_m を

$$d_m = 6 \times 10^4 / S_V \quad (3)$$

と定義すれば、 d_m も求められる (μ 単位)。

(2) Sub Sieve Sizer (SSS 法と略記) SSS 法は LN 法を若干改良し、計算を要せず、直接 d_m が読み取れるようにしてある。Fig. 2, Photo. 1 に説明図、外観を示す。

Fig. 2. Sub sieve sizer.

Photo. 1. Sub Sieve Sizer.

SSS 法では、通常

$$M/\rho = 1 (\text{cm}^3) \quad (4)$$

とし、(1)より

$$d_m = \frac{K(\text{SSS})L}{(AL-1)^{3/2}} \sqrt{\frac{h_2}{h_1-h_2}} (\mu) \quad (5)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{AL} \quad (6)$$

となるが、これを図式に解いて ε, d_m を読むのである (変数は L, h_2)。

(4) の試料重量では多すぎて測定不可能の時は (微細粉末)。

$$M/\rho=1/2 \quad (4')$$

とし、(1)より

$$d_m = \frac{K_{(SSS)}L}{2(AL-1/2)^{3/2}} \sqrt{\frac{h_2}{h_1-h_2}} \quad (\mu) \quad (5')$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{2AL} \quad (6')$$

の関係による（以下この場合の測定値には*を附し区別する）。

(3) **Blaine 法** (B 法と略記) B 法では、(1)式で p , V を一定にし（この場合の p は平均有効圧力を意味する）、 p_1-p_2 の圧力変化時間 T を実測する。Fig. 3 に説明図を示す。

Fig. 3. Blaine.

$$S_F(B) = \rho S_W K_{(B)} \sqrt{T} \quad (7)$$

となる。

日本セメント技術協会粉末度測定法委員会の標準セメント試料を使用して $K_{(B)}$ を出す。

(4) **有孔度函数** 測定装置、条件によつて有孔度 ε は変化するが、Carman の式に有孔度函数 $f(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon^3/(1-\varepsilon)}$ の形で入っている関係は、一般には正しくはなく、この点相当の疑問が生じてくる。実際に比表面積が ε によつて相当の変化を生ずるのは、このためである。Rose はこの解決策とし、Carman の式から出る S_F とそのときの ε から、 $S_F(B)$ を図表より算出することを提案した。これから得られる平均直径を d_R とする。Rose の考えの基礎は複雑であつて、半実験

的のものかと考えられる。

3. 実験

(1) **実験装置および方法** 手製の LN 法および B 法装置、鈴木製作所の Blaine 空気透過粉末度測定器、およびアメリカ Fisher Co. 製 Sub Sieve Sizer 装置を使つた。LN 装置では、ノズル係数の正確な測定は困難であつて、本実験は $S_W = 15 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$ あたりのタングステン粉末によつて、沈降法比表面積に合せて行つた。

B 法においては、共に標準セメント試料により補正した。SSS 法では補正の必要はない。

各種装置の透過セルは Table 1 の寸法である。なお、実験に供した粉末の比重は Table 2 の値を使つた。

Table 1.

Method	LN	SSS	B	Suzuki
A (cm ²)	1.77	1.27	1.35	1.26

Table 2.

Powder	W	WC	WO ₃	TiO ₂	Co ₂ O ₃
Sp. gravity (g/cc)	19.2	16.0	7.2	4.2	6.2

(2) **Lea-Nurse 法と Blaine 法の比較** 手製 LN 法と鈴木製作所 B 法装置を使い、タングステン粉末について行つたが、粉末によつて ε を変更する必要があると認められた (Table 3)。

Table 3.

Powder	I coarse powder	II fine powder
Method		
LN	$M=4.8 \quad \varepsilon=0.77$	$M=4.8 \quad \varepsilon=0.86$
B	$M=9.0 \quad \varepsilon=0.76$	$M=5.0 \quad \varepsilon=0.88$

測定結果を Table 4 に示す。一部粉末については、沈降法による比表面積をも測定比較した。

また、 ε の変化による比表面積の変化については、Table 5 のような結果が得られた。この ε の S_W に及ぼす影響を実験的に一応解決するため、 ε の 0.1 の増

Table 4.

$S_W(LN)$	15×10^3 (I)	8.5 (I)	22 (I)	18 (I)	22 (I)	27 (II)	26 (II)	34 (II)
$S_W(B)$	24 (I)	12 (II)	25 (I)	23 (II)	29 (II)	30 (II)	34 (II)	43 (II)
$S_W(S)$	13	3.6	24	—	—	—	—	—

Table 5.

ε	0.761	0.767	0.771	0.858	0.86	0.863	0.825	0.811	0.784
$S_W(B)$	15.7×10^3	15.4	15.1	26.4	25.6	25.5	10.4	10.7	11.0

Table 6.

Sample	B method			SSS method			reference
	ϵ	$S_{\mu}(B)$ (cm ² /g)	d_R (μ)	ϵ	d_m (μ)	d_R (μ)	
W	0.70	8.8×10 ²	0.86	{ 0.69	4.7	1.2	Photo. 2
				* 0.69	5.8	1.4	"
	0.75	10.2	0.53	0.75	3.6	0.63	"
	0.73	19.4	0.32	0.73	1.9	0.36	—
	0.84	40	0.080	0.84	0.95	0.10	Photo. 3
	0.88	79	0.032	* 0.88	0.44	0.034	" 4
WC	0.59	8.7	2.1	{ 0.58	4.4	2.3	" 5
				* 0.58	4.8	2.5	"
	0.61	15.7	1.1	0.61	2.7	1.2	"
	0.69	37	0.26	* 0.69	1.7	0.43	" 6
WO ₃ -1	0.63	8.5	3.9	0.63	11.6	4.8	" 7
-2	0.73	38	0.44	0.73	3.1	0.61	" 8
-3	0.73	32	0.52	0.73	2.9	0.57	" 9
-4	0.76	80.0	0.17	0.76	1.3	0.21	" 10
TiO ₂	0.75	98.2	0.25	0.75	1.9	0.32	" 11
	0.73	185	0.15	0.73	1.2	0.24	" 13
Co ₃ O ₄	0.70	86	0.33	0.70	1.9	0.46	" 13
	0.79	105	0.13	0.79	1.2	0.17	" 14

加により S_{μ} が 400 減少すると仮定する。セメントについても、このくらいであり、また、WC でも大体同じであつた。それゆゑ、 ϵ の狭い範囲内の相違の場合には、 ϵ の一定値に換算して考えることにすれば、実用上充分であらう。

LN 法、B 法両者には、おのおのの特長があるが、装置の簡便さの点から B 法が優れていて、これで十分である。

(3) Blaine 法と Sub Sieve Sizer 法の比較
手製 B 法、SSS 法装置を使い、両者の適用範囲を確めるために、できるだけ各種、各粒度粉末を用いた。SSS 装置においても、測定時の ϵ によつて値が変わるが、 ϵ を適確に規定する手段がなく、この点は短所となつてゐる。このために、B 法、SSS 法で ϵ の近い条件について測定し、なお B 法ではすべて $L=4.8\text{ mm}$

Fig. 4. Blaine-Sub Sieve Sizer correlation (corrected according to Rose's method).

Table 7.

* W	ϵ	0.80	0.84	0.87		
	d_m (μ)	0.80	0.95	1.35		
	d_R (μ)	0.09	0.10	0.12		
WC	ϵ	0.56	0.57	0.60	0.65	
	d_m (μ)	4.05	4.05	4.25	4.5	
	d_R (μ)	2.3	2.3	1.9	1.6	
WO ₃	ϵ	0.71	0.72	0.73	0.76	0.80
	d_m (μ)	2.4	2.8	3.1	4.3	6.4
	d_R (μ)	0.45	0.60	0.61	0.72	0.82
TiO ₂	ϵ	0.71	0.72	0.75	0.78	
	d_m (μ)	1.4	1.5	1.9	2.2	
	d_R (μ)	0.31	0.31	0.32	0.32	
Co ₃ O ₄	ϵ	0.77	0.78	0.79	0.80	
	d_m (μ)	1.0	1.0	1.2	1.4	
	d_R (μ)	0.15	0.15	0.17	0.17	

に一定にした。両者を比較するに便するため、Rose の図を使い、 d_R をも出して Table 6 のような結果を得た。

SSS 法、B 法の d_R の比較を Fig. 4 に示す。SSS 法の方が少し大きい平均直径として測定されることが判る。次に、 ε の影響を見るため、SSS 法により各種試料につき調べた。Table 7 に示す。

ε の増加に従い d_m も増大するが、 d_R を出してみると、この傾向は一般に緩和される。しかしながら、 d_m に比し d_R は極度に小さくなることがあるので、実際の粉末が d_m 、 d_R いずれに近い大きさが問題となる。

(4) 電子顕微鏡による粒度試験との比較 電子顕微鏡で観察する場合、粉末試料の調整法には非常に多くの方法があるが、なお研究の余地が多い。

最も簡単に毛筆で分散する方法 各種液体を使用して粉末の沈降速度を利用する法および超音波を併用した分散法などを検討した。いずれの方法が最も適当かは問題であるが、なるべく分散した状態において、電子顕微鏡にて観測される粉末の大きさを、空気透過法 (SSS) で得られる大きさと比較した。Photos. 2~14 には W, WC, WO_3 , TiO_2 , 酸化コバルトの電子顕微鏡写真を示す。

Photo. 4. W.

Photo. 5. WC.

Photo. 2. W.

Photo. 6. WC.

Photo. 3. W.

 Photo. 7. WO_3 .

Photo. 8. WO_3 . Photo. 12. TiO_2 . Photo. 9. WO_3 . Photo. 13. Co_3O_4 . Photo. 10. WO_3 . Photo. 14. Co_3O_4 . Photo. 11. TiO_2 .

W, WC では, d_m が写真の寸法と大小の順序がよく合い, 値も大差はない. ところが他の3種類の酸化物については桁違いであつて, 空気透過法では大きく測定されるが, これは粉末の集団よりなる大きな塊りを表わすものであると考える. W, WC では, この凝集性が小さいので, 実際の分散粉末の大きさに近い値が得られるのであろう.

WO_3 などについて, 乳鉢で軽く10分間粉碎してみると, 値が変わることは Table 8 の WO_3 の例でも判る. ただし, SSS 法 d_m にて示す.

各種粉末の ϵ と粉碎前後の SSS 法 d_m との関係を Fig. 5 に示す.

Table 8.

before crushing	after crushing
11.6×10 ⁶	5.0×10 ⁶
2.2	1.6

Fig. 5. Effects of porosity and crushing on powder size (sub sieve size).

粉砕前後における d_m の差は、 ϵ の大きい場合に顕著であつて、 ϵ の小さい場合には急激に減少する。これは測定の対象が必ずしも分散粒子ではなく、また、 ϵ によつて d_m の急激な変化を生ずるのも同様の根拠に基づく。 ϵ の小さいほど凝集体が測定の対象にされると考えられる。また、WC についてボールミル粉砕を行つた結果、 ϵ を一定にして、B 法にて Table 9 のような結果であつた。

Table 9.

Method of crushing	hand crushing	hand crush.-screening	ball-mill crushing for 1hr	crushing for 25hrs	crushing for 55hrs
$SW(B)$ cm ² /g	12.1×10 ²	12.3	12.7	15.2	16.6

WC の微細化というよりは、集合体の分散が示され

ているとみなすべきである。以上のことより、Rose の提案は Carman の有孔度函数の不備を若干補正する面はあるが、これによつては、実際の寸法に比しきわめて小さい平均直径となることがあり、正しくないものと考えられる。

4. 考察および結言

以上述べた事項以外に、断片的に経験したことをも含めて、筆者らの使用したタングステンなどの試料の粒度測定について、次の結論を得た。

(a) LN 型式は不便で、B 型式の方が簡便である。また、SSS 型式は B 型式と同等の簡便さであるが、若干装置が複雑になると、有孔度を押えるのに不便である。

(d) 有孔度の影響を正確に解決することは、現在のところできない状態にある。さし当りは 0.1 有孔度の増すにつれて、比表面積 (S_{sp}) が 400 cm²/gr 減少するなど、試料に応じて適当な実験的仮定を用いるの外のはない。

(c) SSS 法は B 法に比し若干大きな平均直径を示したが、適当に補正すれば同一結果になる。

(d) 空気以外に、水素、酸素を使つても透過法は可能であるが、特に長所も認められず、空気ですぐである。また、湿度などの影響もほとんど認められない。

(e) 凝集粉末の場合に正しい粒度が得られず、W、WC ではこの影響は少ないが、酸化物粉末では甚大である。この点に関しては、測定値の意味につき十分考慮を払う必要がある。

(f) 測定の再現性はきわめて良好であつて、日常試験に広範囲の試料に対し好適である。

本研究を行うに当り協力された西川武、長谷川功、木村せつ子の諸君に厚く感謝する。

注：—

- 1) E.L. Gooden & C.M. Smith, Ind. Eng. Chem., Vol. 12, No. 8, p. 479/82 (1940)
- 2) 中条外, 主に空気透過法(Lea-nurse, Blaine 法 など) に関する研究, 日本セメント社内報告
- 3) 中条外, Blaine 空気透過法の二三の検討について, 日本セメント社内報告
- 4) A.E. Rose, J. Appl. Chem., 2, Spet., p. 511/20 (1952)
- 5) A.E. Rose, The measurement of particle size in very fine powders, London (1953)