ブレーション空気透過装置による各種粉末の 比表面積測定について*

On the Specific Surface Measurement of Various Powders
by the Blaine Air Permeability Apparatus

本 間 栄 五 郎**
Eigoro Honma

1. ま え が き

空気透過法による粉末の比表面積測定方法が開発されるまでのセメントの細かさの管理は主として88 μ または74 μ の網フルイ残分によって行なわれて来たが、1939年の Lea-Nurse 法¹⁾あるいは1943年の Blaine 法²⁾の考案によって、これらの装置による比表面積値がフルイ残分と併用されるようになり、近年では規格の中から網フルイ残分を廃止して比表面積値のみを規定する国が増えて来ている。

現在、空気透過法によるセメントの比表面積測定は、イギリスのみが規格として Lea-Nurse 法 (B. S. : 12) によっているほかは、アメリカ (ASTM C-204)、ドイツ (DIN 1164)、フランス (NF P15-353) など主要なセメント生産国が何れも Blaine 法を採用しており、わが国においても1953年以降 Blaine 法が JIS R-5201 (セメントの物理試験方法) において規格化されていることは衆知の通りである。

この規格はセメントのみを測定対象として厳密にその測定方法を規定しているので、Blaine 装置をセメントに限って使用する範囲においては問題なく測定が行なわれているが、この装置は Lea-Nurse 装置のように補助装置を必要とせず、またその操作はきわめて簡易であるために、特に取り決めも設けずに種々の粉末の比表面積測定のために使用され混乱を起こすことがしばしばある。

現在、この装置がセメント以外の粉末の比表面積測定用の装置として規格に採用されている例としては、モルタルまたはコンクリートの混和材料として用いるフライアッシュに対する JIS A6201, ASTM C350-65T, B. S.

3892 (Lea-Nurse 法) あるいはフランスにおける石膏粉末の比表面積測定への応用の試みなどがあるが³⁾、これにおいても再現性のよい試験方法とするためにはなお検討の余地が残されている状態にある。

Blaine 装置をセメント以外の粉末の比表面積測定用の装置として使用した場合に起こる疑問または問題点としては次の2点があげられる。すなわち、

1) Blaine 法では測定に先立って、比表面積既知のセメント標準試料 (JIS の場合はセメント協会製 101 系ら列, ASTM の場合は NBS 製 114 系列, その他各国においてそれぞれ標準試料を作製している。) によって装置常数を求めるので、あるセメントについて測定した比表面積はあくまでもこの標準試料に対する相対的な値である。

したがって、セメント標準試料と著しく粒径分布や粒子形状の異なる粉末に対しては Blaine 装置を使用することができないのではないかと？

2) 空気透過法による比表面積測定において一般に認められる現象であって必ずしも Blaine 法に特有の現象ではないが、Kozeny-Carman 式 (以下では K-C 式と略す。) による限り測定したベッドのポロシティーによってその比表面積が異なる。

したがって、ある粉末の比表面積を適当なポロシティーで測定してみてもほとんど意味をなさないことになる。

これら2項目のうち1)項については次節以下で検討することとし、2)項につき補足すれば次のようである。

図1は筆者らが今までに測定した粉末の中から代表的なものを選んでそのポロシティーの変化に対する K-C 式で計算した比表面積の変化を図示したものである。

同図において明らかなように、各粉末ともベッドのポロシティーが大きくなるにしたがって比表面積が小さくなることおよびその変化の仕方は粉末の種類とその細かさによって著しく異なり、ポルトランドセメント、フライ

* 昭和43年12月18日受理

** 日本セメント(株)研究所 (東京都江東区栗川藩町 1-8)

TEL 03-642-7171

図1 ポロシティーと比表面積との関係の一例

1. 仮焼ボーキサイト 110分粉砕品, 2. 仮焼ボーキサイト 50分粉砕品, 3. 仮焼ボーキサイト 34分粉砕品, 4. 石灰石 70分粉砕品, 5. 石灰石 50分粉砕品, 6. 石灰石 20分粉砕品, 7. フライアッシュ, 8. セメント標準試料 101 P, 9. セメント標準試料 101 L, 10. タングステン (共通試料), 11. 普通セメントリーナス法 (ASTM 粉末度委員会 1942年), 12. 101 P, タングステン混合品 (容積割合 50 : 50)

アッシュあるいはタングステン粉末は、ポロシティーの変化に対してその変化が比較的小さいのに対し、石灰石および仮焼ボーキサイトは比較的大きく、またこれらの粉末は、微粉砕するにしたがってポロシティー依存性が顕著となる傾向が認められる。特に仮焼ボーキサイトは同じ粉末でありながら測定する時のベッドのポロシティーの取り方によって 2 倍以上の異なった比表面積を示す。

この現象を取り除くために、現在まで理論的、実験的に種々の角度から K-C 式が検討されてきているが、以下に紹介するものは、1942年に ASTM のセメント粉末度委員会がセメントについて数多くの実験に基づいて提案した K-C 式の修正方法⁵⁾ とこの方法の各種粉末の比表面積測定方法としての適用の可能性についての試験報告である。

2. Blaine 装置における装置常数について

2.1 Blaine 法の測定原理

Blaine 法はベッドに空気を透過させ、その透過性から粉末の比表面積を測定する方法で、その原理は次のようである。

Carman は“球形粒子よりなる粉末のベッドにおいて、その中の空隙を気体が通る経路の全内面積は粉末の全表

図2 プレーン空気透過装置説明図

面積に等しく、また通路の全容積はベッドの空隙容積に等しい。”という仮定のもとに、比表面積 S を有する粉末をポロシティー e に圧縮した断面積 A 、高さ L のベッドの中に、粘性係数 n の空気を V だけ T なる時間通ずるために、空気に P の圧力を加える必要があったとすればこれら諸量の間には次の Kozeny-Carman の式が成り立つことを明らかにした⁶⁾。

$$S_w = \frac{14}{\rho(1-e)} \sqrt{\frac{e^3 T A}{n V L}} P \quad \dots\dots(1)$$

S_w : 粉末の比表面積 $[\text{cm}^2/\text{g}]$

e : ベッドのポロシティー

ρ : 粉末の密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$

A : ベッドの断面積 $[\text{cm}^2]$

L : ベッドの高さ $[\text{cm}]$

n : 空気の粘性係数 $[\text{poise}]$

V : 透過空気量 $[\text{cm}^3]$

T : 空気の透過時間 $[\text{sec}]$

P : 空気の圧力差 $[\text{g}/\text{cm}^2]$

Blaine 法においては、(1)式中の圧力差 P は一定ではなく、徐々に低下するので平均圧力 $\bar{P}$ を用いれば

$$S_w = \frac{14}{\rho(1-e)} \sqrt{\frac{e^3 T A}{n V L}} \bar{P} \quad \dots\dots(2)$$

ところが、平均圧力 $\bar{P}$ は次の(3)式で表わされるので(図2参照)、Blaine 装置に対するK-C式は(4)式のようになる。

$$\bar{P} = \frac{2h_1\sigma}{\log_e(1+2h_1/h_2)} = \frac{0.8686h_1\sigma}{\log_{10}(1+2h_1/h_2)} \dots\dots(3)$$

$$S_w = \frac{14}{\rho(1-e)} \sqrt{\frac{e^3 T A 0.8686 h_1 \sigma}{n V L \log_{10}(1+2h_1/h_2)}} \dots\dots(4)$$

σ : マノメーター液の比重

(4)式のうち、 $V, A, L, h_1, h_2, \sigma$ は装置に固有のものであるし、測定時にポロシチー e を一定に選び、粉末の比重 ρ を一定とし、空気の粘性係数 n が一定であるような条件(セメントの場合20℃の恒温室で測定する。)で測定を行なえば、(4)式は(5)式のように透過時間 T のみの関数となる。

$$S_w = K_1 \sqrt{T} \dots\dots(5)$$

Blaine 法では(5)式中の常数 K_1 を計算では求めないで、比表面積 S_0 既知の標準試料セメントを用いて決定する。

$$K_1 = S_0 / \sqrt{T_0} \dots\dots(6)$$

以上は、Blaine 法の測定原理に関して以下の説明に必要な部分のみを紹介したものであるが、さらに詳しくは文献を参照願いたい^{2,7)}。

2.2 セメント標準試料より求めた常数 K_1

前節で述べたように、Blaine 法においては標準試料を用いることによってその測定操作がきわめて簡易になるわけであるが、いま現在市販しているセメント標準試料101P($S_0=3,300\text{cm}^2/\text{g}$)につきポロシチー $e=0.500$ (標準試料は $e=0.500$ における比表面積が標準値となっている。)比重 $\rho=3.15$ とし20℃の恒温室において筆者らの使用しているBlaine装置の K_1 を求めると次のようになる。

すなわち、上記の条件において空気透過時間は $T_0=89.4\text{ sec}$ であったので(6)式に代入すれば

$$K_1 = S_0 / \sqrt{T_0} = 3,300 / 9.46 = 348.8 \dots\dots(7)$$

2.3 理論式より求めた常数 K_1

Blaine 装置に対するK-C式は(4)式で示されたので、常数 K_1 は(8)式の右辺となる。

$$K_1 = \frac{S_w}{\sqrt{T}} = \frac{14}{\rho(1-e)} \sqrt{\frac{e^3 A 0.8686 h_1 \sigma}{n V L \log_{10}(1+2h_1/h_2)}} \dots\dots(8)$$

したがって(8)式中の装置に固有の常数である V, A, L, h_1, h_2 および σ を測定し、 $e=0.500$, $\rho=3.15$, $n=1.808 \times 10^{-4}$ として K_1 を求めると

$$K_1 = 350.0 \dots\dots(8)$$

以上のように、セメント標準試料から K_1 を求めても、また、まったく理論式にしたがって常数 K_1 を求めてもその結果にほとんど差がない。

すなわち、Blaine 空気透過法は、セメント標準試料を使用することによって測定操作を簡便にはしているが、対象粉末は必ずしもセメント粉末のみに限定されるものではなく、広く一般の粉末の比表面積測定用の装置として使用できるものであるといえよう。

3. ASTM セメント粉末度委員会法によるK-C式の修正式について

3.1 ASTM セメント粉末度委員会法(1942年)

1938年にCarmanが液体透過法によって粉末の比表面積を測定した翌年、すなわち1939年にLeaおよびNurseは空気透過法によって比表面積を測定し、この装置と測定方法の一部が修正されて1947年に英国規格のポルトランドセメントの細かさ測定方法に採用され現在に至っている。

当時、すでにK-C式による比表面積がポロシチーによって異なった値を示すことが知られており、Carmanによる流体の不動態層を考慮に入れたK-C式の修正式の提案があったが⁸⁾、ASTMのセメント粉末度委員会は、1942年にLea-Nurse法により8種類のセメントと1種類のセメント原料につき20箇所の研究所でK-C式による比表面積のポロシチー依存性その他3項目に関し共通試験を行なった結果を報告した⁹⁾。また、この報告書に対するRigdenおよびLeaのDiscussion Paperが1943年に報告されている⁹⁾。

この共通試験においてもセメントの比表面積のポロシチー依存性が認められたが、同委員会は次のような考えのもとに以下に示すようなK-C式の修正式を提案した。

Lea-Nurse装置に対するK-C式は下記(10)式のようになるが、同委員会はこの式を"異なるポロシチーで測定したときのベッドの単位体積当りの比表面積($14\sqrt{e^3 Ah_1/CLh_2}$)をそのポロシチーに対して図示した

図3 ポロシティーと $14\sqrt{e^3 A h_1 / CL h_2}$ との関係

場合、ポロシティーが1.00のときに比表面積が0の直線となることを示し、また、この直線がポロシティー0の直線と交わる点は、その粉末の単位体積当りの比表面積で、これをその粉末の比重で除したものが単位重量当りの比表面積である。”と解し、共通試験の結果を図3のように示した。

$$S_w = \frac{14}{\rho(1-e)} \sqrt{\frac{e^3 A h_1}{CL h_2}} \quad \dots\dots(10)$$

C : 流速計常数
 h_1 : 圧力計の読み
 h_2 : 流速計の読み

図3によれば、各測定点は一直線上にあるが、 $e=1.00$ を通らず、この場合セメントの種類によらず $e=0.850$ に収れんした。(この値のパラッキは130個の測定値につき0.840から0.860の間にあった。)すなわち、この結果はK-C式に従っていないことを示しているので、上記(10)式を(11)式のように修正し、式中の修正係数 α に対して、セメントの場合は0.850を用いることを提案した。すなわちK-C式をこのように修正することによって、そのポロシティー依存性をなくしたのである。筆者らは本法による比表面積を“ポロシティーに依存しない比表面積(S_x)”と名付けている。

$$S_x = \frac{14x}{\rho(x-e)} \sqrt{\frac{e^3 A h_1}{CL h_2}} \quad \dots\dots(11)$$

(11)式において、 $1/x=a$ とすれば

$$S_x = \frac{14}{\rho(1-ae)} \sqrt{\frac{e^3 A h_1}{CL h_2}} \quad \dots\dots(12)$$

この委員会提案に関する Discussion Paper において、Rigden および Lea は何れもK-C式による比表面積のポロシティー依存性はK-C式そのものに原因があるのではなく、ベッド内におけるポロシティーの分布が様でないためであるとしている。この解決方法として、Rigden はベッド作成の方法として“Step method (数mmづつ充填する方法)”を採用すれば、channelling も bridging もなくなり、均一なベッドが作成されるのでポロシティー依存性がなくなると述べており、また Lea は、ベッドの厚み $L=1.88\text{cm}$ が厚すぎるためにポロシティーの分布が不均一になるのであって、 $L=1.00\text{cm}$ (現行規格) とすればポロシティー依存性がなくなると述べている (ただし、1947年に発表した報文中では、ベッド内ポロシティーの不均一性が Primary Cause ではないと訂正した)。さらに、Lea は上記(11)式はK-C式中のポロシティー関数を部分的に修正するための実験式にすぎないと述べ、またさきに述べた Carman の提案した流体の不動層を考慮に入れた提案式を上記共通試験結果によって検討し、この提案式も厳密には成り立たないと報告している (この流体の不動層を考慮に入れた修正式は、その後1946年に Keyes によって別の形で提案された¹⁰⁾)

3.2 Alexander, K. M. の試験結果 (1955年)

Alexander は¹¹⁾、粉碎したボゾラン質原料*の比表面積と反応性に関する研究において、Blaine 装置によって通常の方法で数千から数万にわたる比表面積を測定し、その反応性との関係を調べた結果、その比表面積の測定方法に問題があることに気づき、前節でのべた ASTM 粉末度委員会の提案式(Blaine 装置に対しては(13)式のような)を採用することとし、対象試験として、K-C式に分子流の項を加味した Carman-Malherbe の式および装置¹²⁾によって測定を行ない次のような結果を得た。

$$S_x = \frac{14x}{\rho(x-e)} \sqrt{\frac{e^3 AT}{nVL} P} \quad \dots\dots(13)$$

* ボゾラン質原料とは、石灰あるいはセメントに混合して水で練った場合、 CaO と反応して水硬性の化合物を生成する原料で、天然原料としては、火山灰、たん白石、粘土および頁岩の600~1000°Cで仮焼したものなどがあり、人工原料としては、フライアッシュが代表的なものである。

表1 ポロシチーに依存しない比表面積測定結果

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫
試料名	e	$\rho(1-e)$	w	T	T/L	$\sqrt{T/L}$	$\sqrt{e^3}$	$\sqrt{e^3 T/L}$ =⑦×⑧	$14\left(\sqrt{\frac{AP}{Vn}}\right) \times \left(\sqrt{e^3 \frac{T}{L}}\right)$ =1905×⑨	S_w =⑩ ③	S_x $\frac{x}{\rho(x-e)} \times ⑩$
—	—	—	[g]	[sec]	$\left[\frac{\text{sec}}{\text{cm}}\right]$	$\left[\frac{\text{sec}}{\text{cm}}\right]^{1/2}$	[e] ^{3/2}	—	—	—	—
セメント標準	0.425	1.811	3.4392	206.4	137.6	11.73	0.2771	3.250	6191	3419	3660
試料 101P	0.450	1.733	3.2911	155.5	103.7	10.18	0.3019	3.070	5848	3374	3642
(比重 3.15)	0.475	1.654	3.1410	118.0	78.7	8.87	0.3274	2.904	5524	3340	3635
	0.500	1.575	2.9910	89.4	59.6	7.72	0.3535	2.729	5201	3302	3626
	0.525	1.496	2.8410	69.3	46.2	6.80	0.3804	2.587	4934	3298	3659
	0.550	1.418	2.6929	49.9	33.3	5.77	0.4079	2.354	4477	3157	3545
タングステン	0.700	5.790	10.9952	492.7	328.5	18.12	0.5857	10.615	20222	3493	3805
粉末 (共通試	0.725	5.308	10.0789	369.5	246.3	15.69	0.6173	9.685	18450	3476	3832
料)	0.750	4.825	9.1627	272.7	181.8	13.48	0.6495	8.755	16678	3457	3865
(比重 19.30)	0.775	4.343	8.2464	188.1	125.4	11.20	0.6823	7.642	14560	3353	3824
	0.800	3.860	7.3301	130.9	87.2	9.34	0.7155	6.683	12731	3298	3839
	0.825	3.378	6.4139	85.7	57.1	7.56	0.7493	5.665	10792	3195	3881

注 1) S_w は, Kozeny-Carman 式による比表面積。

3) 使用した装置のベッドの高さ (L)=1.5m 容積 (V)=1.899 $\times$ m³

2) S_x はポロシチーに依存しない比表面積。

4) 装置常数 1905 は 101P (e =0.500 3300 $\times$ m²/g) より求めた。

たん白石粉砕物の比表面積を Carman-Malherbe 法によって37,500cm²/gと測定した試料を, Blaine 装置により⑬式の S_x を求めた結果は, $x=0.68$, $S_x=30,500 \pm 1,500$ cm²/gであった。さらに, この試料中の凝集をほぐした後に, 再度Blaine装置によって測定した結果は, $x=0.71$, $S_x=35,000 \pm 1,500$ cm²/g で, 上記 Carman-Malherbe 法ときわめて良い一致を示した。

この結果は, 分子流の補正も考慮しなければならないような微粉末でも, 測定前に凝集をよくほぐし⑬式を用いれば Blaine 装置でも測定できる可能性を示している。

3.3 Ober, S. S. and Frederick, K. J. の試験結果 (1958年)

Ober ら¹³⁾は, 2台の Blaine 装置により, 6種類の Procaine Penicillin G 粉末の比表面積を⑬式によって測定した結果, x は 0.960~0.974 の範囲内にあり, S_x は 5,200~64,300cm²/g の範囲にあったが, これらは対象試験として行なった BET法による N₂ 吸着比表面積と良い一致が認められたと報告している。

3.4 Chopra, S. K. and Narain, S. N. の試験結果 (1964年)

Chopraら¹⁴⁾は, 数種類のフライアッシュとその混合物の比表面積を Blaine 装置を用いて⑬式により $x=0.903$, $S_x=1,370\sim5,440$ cm²/g と求め, 対象試験として行な

* 濁度計法によるセメントの比表面積測定方法。1933年に Wagner が考案し, ASTM C-115 によって規格化されているが, 現在では, あまり使われていない。

った Wagner Turbidimeter 法* による比表面積に対して, 1.75倍から1.87倍の範囲内で略々一定の比率をもっていることを示した。

以上のように, 本方法には理論的裏付けはないが, この方法によって求めた比表面積は他の方法による比表面積とはほぼ一定の関係があるようであるし, また測定には比較的手数もかからないので, Blaine 装置をセメント以外の, 規格のない粉末の比表面積測定用として用いる際には利用できるのではないかと考えられる。

このために, 筆者らは現在まで種々の粉末について本方法による比表面積を測定し, 修正係数 x につき検討しているので以下に S_x の測定方法およびそれに関連する事項を紹介する。

4. ポロシチーに依存しない比表面積 (S_x) の測定方法及結果

表1は, 図1に示した試料 No. 8のセメント標準試料 101P および試料 No. 10の当研究会粒度測定グループ会臨時共通試料タングステン粉末 (0.81 μ) につき S_x を測定したときのデータを示したものである。以下本表によって S_x の測定手順と要点につき述べる。

②欄: ベッドは測定の都度作成するものとし, 測定は最小ポロシチーから0.025刻みに大きくして行くことが望ましい。この際, 最小ポロシチーは粉末の種類とその細かさによって当然異なるが, 0.025の倍数となるポロ

図4 ポロシティーと $\sqrt{T/L}$ との関係

シティーをとることに決めておけば、あらかじめ数値表を作成しておくことができるので、以下の諸計算に要する時間を短縮することができる。

⑤欄：空気透過時間の測定値のバラツキは、つぎに述べる方法によってチェックすることができるので、同じポロシティーで繰り返し測定する必要はない。

⑦欄：⑥欄の数値の平方根であるが、 $(1-e)/e^{3/2}$ とこの数値との関係は、もしK-C式が成り立つとすれば、②式から原点を通る直線となるはずであるが、実際には図4に見るように、直線関係は認められるが原点を通らない。なお、ベッドのポロシティーが極端に大きくなると(図において原点に近い方)この直線からズレることがあるが、これは、ベッド内のポロシティーが均一でなくなるために生ずる誤差であるから、これらの測定値については除外して考える必要がある。このように測定中に作図して行けば無駄な測定および計算を省くことができる。

⑩欄：ベッドの単位体積当りの比表面積で、⑨欄の数値に $14\sqrt{APVn}=1,905$ を乗じたものである。これを図3と同様に、ポロシティーに対して図示したものが図5で、これら両者間の関係は図に見るように直線となる。したがって、この直線を延長してe軸と交った点が⑬式中の x となり、縦軸との交点が、この粉末の単位容積当りの比表面積で、これをその粉末の比重で除したものがこの粉末のポロシティーに依存しない単位重量当りの比表面積(S_x)である。

⑪欄：K-C比による比表面積を各ポロシティーに対して求めたもので、これを図示したものがさきに示した図1である。

⑫欄：⑩欄で述べた方法により求めた修正係数 x を用いて⑬式による比表面積 S_x を各ポロシティーに対して求めたもので、この結果から測定したポロシティーに関係な

図5 ポロシティーと $14\sqrt{AP/Vn} \sqrt{e^3 T/L}$ との関係

くおおむね一定の比表面積を示していることが分る。

以上のようにしてセメント標準試料 101P およびタングステン粉末の S_x を求めた結果が図5中に示した表で、この表より、セメントとタングステン粉末の修正係数 x は、それぞれ0.918と0.966で、 S_x はそれぞれ3,660 cm^2/g と3,830 cm^2/g となり、したがって比表面積平均粒径はそれぞれ5.20 μ および0.81 μ となる。

5. 混合則について

一般に、比重、伝導率、透過率などの物理的特性には⑭式で示されるような混合則が成り立つので¹⁵⁾、分子流を考慮しなければならないような微粉末の比表面積をBlaine装置で測定したい場合には、セメント標準試料のような比表面積が既知で比較的粗い粉末を混合することによって測定することができるのではないかと考えられる。

$$S = \sum P_i S_i \quad \dots\dots(14)$$

P_i : 容積割合 ($\sum P_i = 1$)

S_i : 物理的特性

このような考え方に対して、Wielandは、Blaine装置

表2 混合粉末のポロシチーに依存しない比表面積測定結果

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫
試料名	e	$\rho(1-e)$	W	T	$\frac{T}{L}$	$\sqrt{\frac{T}{L}}$	$\sqrt{e^3}$	$\sqrt{e^3 \frac{T}{L}}$	$14\left(\sqrt{\frac{AP}{V_n}}\right) \times \left(\sqrt{e^3 \frac{T}{L}}\right)$ = ⑦ × ⑧ = 1,905 × ⑨	$\frac{S_w}{S_x} = \frac{⑩}{③} = \frac{x}{\rho(x-e)} \times ⑩$	S_x
—	—	—	[g]	sec	$\left[\frac{\text{sec}}{\text{cm}}\right]$	$\left[\frac{\text{sec}}{\text{cm}}\right]^{1/2}$	$[e]^{3/2}$	—	—	—	—
セメント標準試料	0.575	4.771	9.0594	612.9	403.6	20.21	0.4360	8.812	16787	3519	3789
タングステン粉末	0.600	4.490	8.5265	482.8	321.9	17.94	0.4648	8.338	15884	3538	3841
混合粉末	0.625	4.209	7.9937	371.7	247.8	15.74	0.4941	7.777	14815	3519	3858
(容積割合50:50)	0.650	3.929	7.4608	235.0	193.0	13.78	0.5240	7.221	13756	3491	3881
比重 (11.22)	0.675	3.648	6.9277	209.7	139.8	11.82	0.5545	6.554	12485	3422	3842
	0.700	3.368	6.3946	157.2	104.8	10.24	0.5857	5.998	11426	3393	3868
	0.725	3.087	5.8520	113.5	75.7	8.70	0.6172	5.371	10232	3315	3848
	0.750	2.805	5.3292	80.7	53.8	7.33	0.6495	4.761	4070	3232	3838

図6 各種粉末の粗度係数 (S_x/S_s) と $a(=1/x)$ との関係

による比表面積には混合則が成り立たないと述べ¹⁶⁾、ポロシチー依存性がなくかつ混合則が成り立つことを条件として Blaine 装置に対する新しい比表面積計算式を提案したが、混合則が成り立つか否かは非常に重要な意義を持っていると考えるので、表1のセメント標準試料とタングステン粉末を容積割合で50%ずつ混合した粉末の x と S_x につき検討した。測定結果は、表2および図4、図5中に試料 No. 12 として示す通りである。

この混合粉末に対して、上記(14)式で示される混合則が成り立つと仮定すれば、この粉末の比表面積 S_x は両者の算術平均値になるものと予想されるが、測定結果は図5中の表に見る通りおおむね予想される結果が得られた。

すなわち、実用的には比表面積既知の粉末を混合することによって、Blaine 装置では測定し難い細かすぎる粉末や粗すぎる粉末の比表面積を間接的に推定できるものと思われる。

6. 各種粉末の粗度係数と $a(=1/x)$ との関係

上述のように、ASTM セメント粉末度委員会法においては、(13)式中の x を決定すれば、任意のポロシチーで測定した結果からその粉末のポロシチーに依存しない比表面積を求めることができるので、この修正係数 x が粉末の性質とどのような関係にあるかを知ることは非常に重要である。

このためには、粉末の粒径分布、粒子形状、透過率、Kozeny 常数などの粉末の基本的特性との関連において考察することが必要であると考えるが、筆者らが過去に測定した諸粉末につき粗度係数との関係を一例として示せば図6の通りである。

同図において、粗度係数は S_x と粒子形状を球形と仮定して粒径分布から求めた比表面積 S_s との比で表わした。

この図によれば、修正係数 x の逆数 a は、その粉末の粗度係数とおおむね一定の関係があるようであるが、仮焼ボーキサイトのように著しく粗度係数の大きいものは予想される値よりはるかに小さい。したがって、 a を決定する要因は、粒子の形状のみではなく、その他の要因も関係しているものと推定される。目下、このような観点に立って過去のデータを解析しているので、それらについては後日改めて報告したい。

7. むすび

以上、1942年にASTMセメント粉末度委員会が提案した Kozeny-Carman 式の修正式につき紹介し、さらに当研究会粒度測定グループ会臨時共通試料タングステン粉末とセメント標準試料 101P およびそれらの混合粉末につき実験的に提案式を検討した結果、この提案式を利用することによって、Blaine装置によりセメント以外の規格のない粉末のポロシチーに依存しない比表面積を再現性よく測定することができる見透しを得た。ただし、この

修正式は元来実験式として提案されたものであるために
式中に入る修正係数 x についての理論的裏付けはない。

今後はこの修正係数 x の物理的意味の解明に努めたいと
考えている。

引用文献

- 1) Lea, F. M. and Nurse, R. W. : *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **58**, 277 (1939)
- 2) Blaine, R. L. : "ASTM Bull" No. 123, Aug. 51 (1943)
- 3) Chassevent, L. : "Revue des Matériaux de Construction" No. 565, 280 (1962)
- 4) 例えば "粉体工学研究会誌" **4**, 733~775 (1967)
- 5) "ASTM Bull" No. 118, Oct. 31 (1942)
- 6) Carman, P. C. : *Journ. Soc. Chem. Ind.* **57**, 225 (1938)
- 7) セメント協会編 "日本工業規格 JIS セメント解説", **29** p. 106 (1938)
- 8) Carman P. C. : *Journ. Agric. Science*, **29**, 262 (1939)
- 9) "ASTM Bull" No. 123, Aug. 49 (1943)
- 10) Keyes, W. F. : *Ind. End. Chem. Anal. ed.*, **18**, 33 (1946)
- 11) Alexander, K. M. : *Aust. J. of App. Science*, **6**, 316 (1955)
- 12) Carman, P. C. and Malherbe, P le R. : *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **69**, 134 (1950)
- 13) Ober, S. and Frederick, K. S. : "Symposium on Particle Size Measurement" ASTM. Spec. Tech. Publ. No. 234, 279 (1958)
- 14) Chopra, S. K. and Narain, S. N. : "ASTM. materials Res. & Stand." p. 487 (1964)
- 15) Zwikker, C. : *Physical Properties of Solid Materials* p. 49, Pergamon Press (1954)
- 16) Willand, W. : "Rock Products" Aug. 131 (1959)