

粉体、粒体の表面積測定

福田 義民・河添 邦太朗
趙 容 達

細かい粉末や多孔性の物体の表面積を精密に知りたいというような場合はしばしば起るが、殊に粉碎とか、固体表面の反応（接触反応、溶解、吸着等）とかを研究したり、その他粉体の物理的・化学的性質を問題にしたりする際には、どうしても表面積の知識が必要となってくる。現在のところ粉体の表面積測定に對し用いられる方法としては、篩分、重力沈降法（或いは遠心沈降法）、顕微鏡（限外顕微鏡及び電子顕微鏡を含む）等によつて粉大分布を測定してそれから表面積を算出する方法と、粉体の懸濁液の光の分散、吸収、偏光等の光学的性質を利用する光学的な方法、粉体の充填層を通る流体の透過率から計算する透過法、粉体の表面に吸着される気体の量を測定する吸着法等が主なもので、その外溶解速度法、吸着熱法、溶液吸着法等が使用されている。方法は試料によつて適当に選択されるが、対象が対象であるだけに何れも充分なものとはいひ難い。

1. 粒大分布の測定による方法

(1) 篩分及び顕微鏡による方法

メッシュ以上の粉体の粒大分布は篩分することによつて判る。メッシュ以下のものは顕微鏡（0.5 μ 以下は限外又は電子顕微鏡）によつて分布を測定する。

粉体が不規則な形状を有するため粒径のとり方は研究者によつていろいろと異なる。粒径の定義を分類すると10余種類にも及ぶが、顕微鏡によつて粒径を決める場合はASTMに採用された統計的径——顕微鏡視野内において一定方向の平行な二線で粒子を挟んだときの二線間の距離を径とするもの——で表わすのが時間的に有利である。

顕微鏡による場合は風篩等によつて予め粉体を幾つかの区間に級別し、おのおのの区間について測定を行う。測定に際し平面的によく分散された試料をうることに工夫を要するが、これにはキシロールとバルサム油を用いればよい。バルサム油と over glass との間にはクレゾールを用いる。対物レンズと対眼レンズの間には格子や同心円を刻んだ graticule を入れると粉体の断面積を直接比較するのに便利である。顕微鏡で粒大分布を決定するのに読むべき粒の数は、級別した区間の範囲が狭けれ

ばおのおの200個位で充分である。

粉体、粒体の比表面積を測定する方法として粒大分布の測定、turbidimeter、透過法、B.E.T. 吸着法等を解説し、それらの持つ特長や欠点、誤差の要因等を検討した。

(2) 沈降法

固体粒子が媒液（或いは空気）中を沈降する時、その粒径 d mm（球と見做した時の径）は Stokes の法則によつて

$$d = 0.175 \sqrt{\frac{\eta}{\rho - \rho_0}} \sqrt{\frac{L}{t}} = K \sqrt{\frac{L}{t}} \quad (1)$$

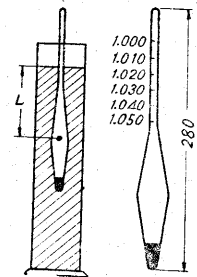
で表わされる。ここで η は媒体の粘性係数 (poise), ρ , ρ_0 はおのおの固体粒子及び媒体の密度 (gr/cm³), L は沈降距離 (cm), t は沈降時間 (min) を表わす。

各種粒径の固体粒子が一樣に液中に分散して同時に沈降し始めると、ある任意の径の粒子が存在する上限は時間の経過と共に下つてゆくが、その位置と時間の関係は(1)式で結ばれる。又その粒子は上限より下の部分では同じ濃度で存在し、何れの径の粒子についても同様のことがいえる。沈降法はこのことを原理としており、手段によつて分類して見ると、液中に装置したピペットの先端から一定量の懸濁液を吸い上げてその中の固体重量を秤量するピペット法、懸濁液中に比重計を差込んでその重心における比重を測る比重計法、懸濁液内に円筒形の受皿を置きその上に沈降する固体の重さを測る天秤法等がある。

ピペット法（第1図）では懸濁液の濃度を1%、吸上げた容積を10cc、その中の固体の重さを w gr とすれば $w \times 1000$ は粒径が(1)式で表わされる d より小さい粒子の重量 % を表わす。各種の時間について採取を行えば重量累積曲線が直ちに得られる。ピペット法は吸

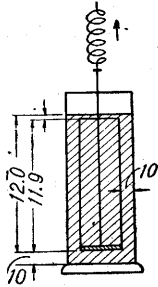


第1図 改良されたピペット法装置

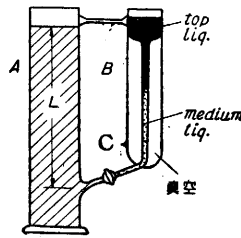


第2図 比重計法装置

上げた懸濁液を一々乾燥して精密に秤量せねばならないが、他面高度の再現性を有し最も広く用いられている方法である。比重計法(第2図)は液表面から比重計の重心までの距離 L がたえず変化し、又比重計の読みのメナスカスのための補正や、熱膨張による補正を必要とする等計算が面倒であるが、装置が簡単であるので大体の分布を得たい場合には便利である。天秤法(第3図)はスプリングを応用してその伸びを拡大して読めば相当な精度の連続的な点が得られる。以上の外に圧力法(第4図)も使用される。沈降筒 A の液表から L の所に A



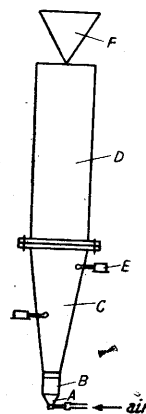
第3図 改良された
天秤法装置



第4図 改良された
圧力法装置

に用いた媒液を入れた分岐管 B を作り、 A に懸濁液を入れ、沈降し始めた瞬間にノック C を開けば、 A 中の固体粒子が沈降するに従つて B に示される圧力変る。いろいろの時間に対し測つて固体粒子の L 以下に沈降する量を求める方法である。マンオメーター B の上部を太くし比重が 0.90 位の油 (*top liq.*) を入れて、油と媒液の界面の移動を読めば目測でも相当な精度で読める。この方法も連続的な点が得られるが、周壁の影響をかなり受けるためであろうか、その測定結果は他の沈降法によるものと相当の差異が認められる。

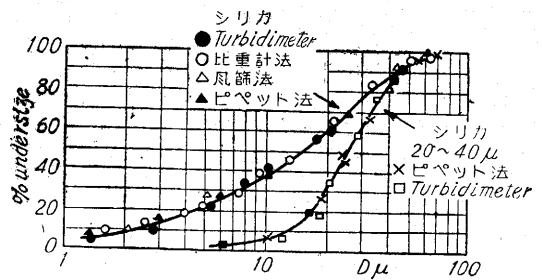
同様に Stokes の関係を原理とする方法として風篩 (*elutriator*) (第5図)がある。粉体に向つて乾燥空気を噴射せしめ風篩筒内に吹き上げ、流速によつて粒径の小なるものから幾つかの区間に級別する装置である。風篩では粉体が結着することなく自ら循環して何時も新しい表面を噴射気流にさらすよう種々工夫がなされている。粉体の円筒壁等の附着は接地、打敲等によつて防がねばならない。風篩によつても大凡 5μ 以下の粒子の分離は難かしい。風篩による粒大分布の測定は同時に粒子の級別ができるが、その級別された区間の粒子を更に顕微鏡やその他



A: コンテナー (container)
B: 接合用パイプ
C: 風篩筒下部
D: " 上部
E: 打敲用ベル
F: 気流反射円錐
第5図 風篩

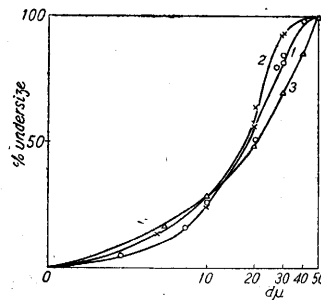
の沈降法で測定するのが望ましい。

以上の方法は第6図のようにかなり一致した結果を与える。(1) 然しながら次のような理由でいろいろ誤差を伴うものと考えられる。



第6図 各方法による粒大分布

沈降法においては固体粒子は媒液中に均一に分散され、いかなる部分も同じ濃度をもつという仮定が根本をなしているが、これは至難のことである。固体粒子の分散の均一度は沈降分析の結果を左右する最も重要な要素である。現在の所均一な分散をうるために攪拌する装置、方法、放置時間、分散剤等は研究者によつてまちまちであるが、筆者の研究によれば第7図のようにこれら



滑石粉
1. 振盪だけ (○)
2. 攪拌3時間 (×)
3. 攪拌2時間後、放置18時間更に攪拌5時間 (△)
(分散剤を用いず)

第7図 分散時間の粒大分布
に及ぼす影響

の分散に対する影響は複雑である。今後研究を要する点である。又粒子が多数同時に沈降していると、相互に干渉を起すがこれを防止するにはなるべく濃度を小さくするより他に方法がない。測定の可能限界も考慮に入れると 1% (重量) が適当であろう。

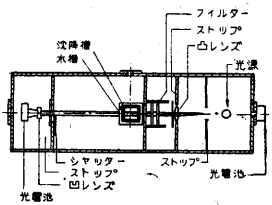
攪拌或いは振盪直後の攪乱状態において時間の始点をどこにとるかも問題である。これにより粗い粒子の分布は非常に影響をうける。

以上のようにして統計的径乃至はストークス径がえられれば適当な形状係数を用いて比表面積が得られる。

2. 光学的方法

この方法の代表的なものは Wagner⁽²⁾ による *turbidimeter* である。これも沈降法の一つで沈降液に光線をあて透過光の強さを光電池で読んでその濃度を測定する装置である(第8図)。光源は $3\sim 6$ 燭光の標準ランプを用い光源からの光はフィルターをへて単色光になり、又水槽によつて輻射熱が除去される。沈降槽は直方体で

上下に移動して順次光線の通る位置をかえて測定できるようになっている。光電池は直接マイクロアンペアメータ(0~50 μ A, 内部抵抗 50~150 Ω)に連結している。



第8図 改良された turbidimeter

Stokes の法則から算出される粒径 d より小さい粒子の総表面積 S_a は $S_a = C(\log I_0 - \log I_a) = C(2 - \log I_a)$ で表わされる。ここで C は観測される物質に関する常数, I_0 は入射光の強さ, I_a は透過光の強さで径 d 以下の粒子のみ存在する沈降液を通して伝導される光の強さである。

今既知試料の表面積を S_{a0} 透過光の強さを I_{a0} とすれば

$$\frac{S_a}{S_{a0}} = \frac{2 - \log I_a}{2 - \log I_{a0}}$$

ここで常数 C は両物質に対し同じと仮定している。Wagner の方法はこのように相対的表面積を測るのに用いられる。試料が少量ですむこと、操作が比較的簡便で測定時間が短い等の利点があるが、いろいろの原因から余り精確にゆかない。セメント等の特殊な物質以外には満足な結果が得られていない。その原因の最たるものとして沈降物質の色や表面の性質の外に、粒度による光学の性質の相違があげられる。

光学的方法では光線として単色光を使用せねばならないが、単色光もその色すなわち波長によつて結果が異なり、たとえば黄色光や赤色光などの時は白色光のときに余り変らないが緑色光の場合は変つてくる。⁽³⁾ これは沈降液が短い波長の光を吸収するからであつて、この現象は沈降液の濃度が低い程激しく、特に着色した粒子において顕著である。

3. 透過法

粉体の充填層に気体や液体を透過させてその透過率から Kozeny 式を使つて比表面積を算出する方法は, Carman⁽⁴⁾ を始めとし多くの研究者により発展してきた。殊に Carman は最近の報文において, slip flow に対する補正を Kozeny 式に導入すれば径 0.1 μ 以下に及ぶ極く微細な粒子の場合も, 電子顕微鏡や B.E.T. 法の結果と良く一致することを述べている。

Carman によると微粉体の比表面積 S_0 (単位容積当りの表面積) は⁽⁵⁾

$$\frac{QLp}{tA\Delta p} = \frac{p}{5\eta S_0^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} + \frac{0.96}{S_0} \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

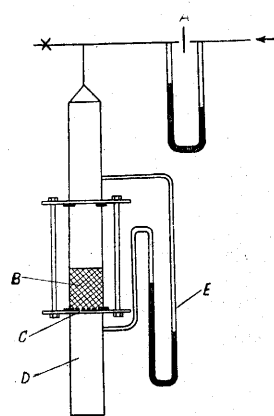
から求まる。ここで Q は時間 t の間の流量, p は圧

力, Δp は圧力降下, A は充填層の断面積, L は充填層の長さ, η は気体の粘性係数, ε は空間率, R は気体常数, T は絶対温度, M は気体の分子量である。

右辺の第1項は粘性流動を表わす Kozeny 項であり, 第2項は迂り流動や分子流動に対する Kundsén 項である。粒子が余り細かくない場合は第1項だけを考へて

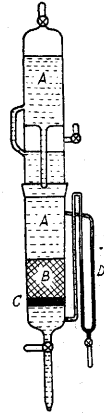
$$S_0 = 14 \sqrt{\frac{At\Delta p}{Q\eta L} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}} \quad (2)$$

の式から Δp と Q/t を読むことによつて S_0 を求める。(2) 式の $At\Delta p/Q\eta L$ は透過率の逆数を表わし $\varepsilon^3/(1-\varepsilon)^2$ は空間率に関する修正項である。第9図, 第10図に粉体の比表面積測定装置の要部を示した。試料の充



A: オリフィス流量計
B: 試料
C: 金網
D: 動圧を一定にするための管

第9図 空気透過率測定装置



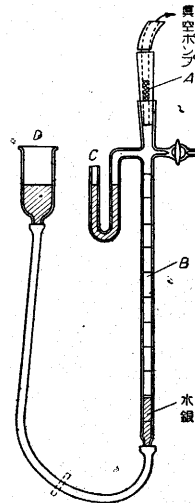
A: 測定液
B: 試料
C: 金網
D: 水銀マンメータ

第10図 水透過率測定装置

填が再現性に重要な関係を持つから空間率が一定になるようピストンを使用する。微細な粉体の場合は第11図の透過気体量(気体は He がよい)を水銀によつて読む

装置を用いる。透過法は装置が簡単に迅速に測定できる点非常に優れているがそれだけに多くの問題があるようである。

(2) 式の透過率と比表面積の関係の根拠は確たるものではない。しかし従来の研究や筆者ら

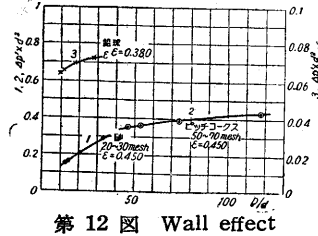


A: 試料
B: 気体の減つた量を直接読む
C: マノメータ
D: 水銀面を上下してCの両液柱を等しくする

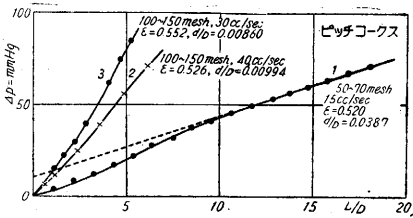
第11図 微細な粒子の表面積測定装置 (Carman の改良式)

の研究⁽⁶⁾によれば他の方法によつて得た結果と大きな差異は見られない。こゝではこの関係の妥当性には触れずに、透過率に及ぼす装置の形状並びに空間率の影響を検討して見る。

透過率に対する断面積 A の大きさの影響はいい換えれば周壁の影響 (wall effect) であつて、充填層径 D と粒径 d との比によつて決定される。第 12 図はこの関係を示し縦軸の $4p' \times d^2$ の項は透過率対比表面積の比に比例する項であるので、 D/d を相当大きくとる必要があることが判る。



第 12 図 Wall effect

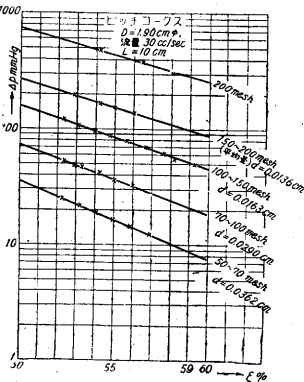


第 13 図 L/D と $4p$ との関係

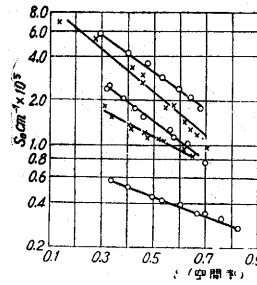
次に層の長さ L と圧力降下 $4p$ との関係について測定して見ると、第 13 図のように $4p$ が単純に L に比例するとはいえないことが認められた。空間率を一定に保ちながら L をかえて $4p$ を測定して見ると始めは一つの変曲点を有する曲線を示し、それから後直線となる。試料の種類や粒度、層径、流量等をかへても同様な結果が得られた。⁽⁷⁾ このようにある範囲内では L と $4p$ とが直線的でないというのは充填層内の流速が一律でないためであつて、充填層に送られる気体の速度分布や周壁の影響と関連をもつものである。事実充填層内に熱線(白金)を挿入して直接流速を測定して見ると、これを裏書するような分布が得られる。⁽⁸⁾ 流速分布は粒子の形状、粒度による

外空間率によつても相当変つてくる。

空間率 ϵ と圧力降下との関係は第 14 図のようで、粒度によつて影響の受け方が多少異なり又 ϵ の影響が (2) 式で与えられるのよりも大きい様である。第 15 図の微細な粒子に対する Carman の実験結果もこのことを示



第 14 図 空間率と圧力降下との関係



第 15 図 微細な粒子の比表面積の空間率による影響

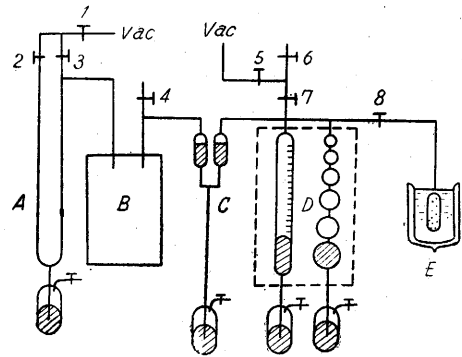
している。従つて $\sqrt{\epsilon^3/(1-\epsilon)^2}$ の項で一律に ϵ の影響を修正するのは適當でない。Carman も最近の報文で標準空間率の場合において (2) 式を使用すべきことを述べている。

4. 吸着法

吸着法を代表する所謂 B.E.T. 法は気体の物理吸着に対する多分子層吸着理論⁽⁹⁾ を基とするもので、試料の表面に吸着される気体の容積を直接測定して表面積を算定する方法である。圧力 p の下で吸着される気体の体積 (標準状態) を Q とし、浴の温度における気体の飽和蒸気圧を p_0 、粒子の全表面に単分子層を形成するのに必要な気体の体積 (標準状態) を Q_m とすると

$$\frac{p}{Q(p_0-p)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{(C-1)}{Q_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad C; \text{ 常数}$$

の関係がある。従つて色々の圧に対する吸着量を求め $p/Q(p_0-p)$ と p/p_0 との関係のプロットすればこれは直線であつて、その勾配及び $p/p_0=0$ との交点から Q_m が求まる。第 16 図は装置の概略であつて、吸着室 E 内



- A: Hg マノメーター (80 cm 以上)
- B: 圧力標準用タンク
- C: " 太管マノメーター
- D: 気体容積測定ビュレット (恒温)
- E: 吸着室及び浴
- 1~8: 真空コック

第 16 図 B.E.T. 吸着装置

の容積を予め測定した後真空にして N_2 を導入し、平衡後の圧力 p と試料に吸着された気体の体積を (点線で囲んだビュレット D によつて) 求める。

吸着分子 1 個が吸着面上で占める面積を σ (N_2 であれば 16.2 \AA^2) とすると求める表面積 Σ は

$$\Sigma = \frac{Q_m}{22400} N \sigma \quad [Q_m: \text{cc}]$$

但し N は Avogadro の恒数である。

(福田, 河添, 趙 4 頁に続く)

の計測結果の一例を同図に示したが、応力は主として船底外板に流れていることがわかる。

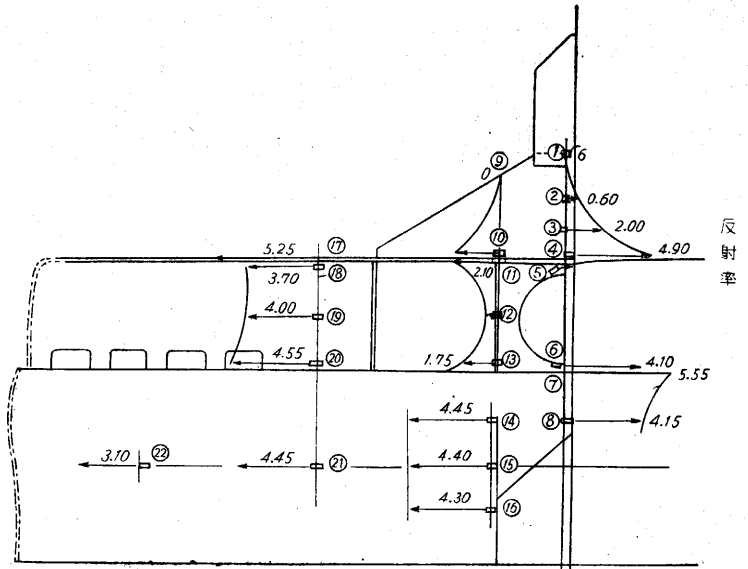
5. 結 語

進水という現象を一つの曲げ試験機と考えて船体応力分布を計測できることを紹介した。このようなやり方は日本が世界各国にさきがけて行つたもので、これによつて実船の応力分布を比較的簡単に測ることができ、造船学における諸問題の解決に役立つことと思う。

計測結果の結論は造船研究協会の委員会において出されることであろうから、本誌では概説のみに止める。

なお航行中の応力分布、外力等の計測についても目下準備を進めている。

(1953. 2. 25)



第5図 “Alliance” 進水時応力測定結果
(1952. 11. 19 午前9時川崎重工において)
応力分布図 (at max stress)

参考文献

- (1) 造船協会々誌第296号
- (2) 生産研究4巻6号

正誤表

第5巻 第2号 (1953年2月号)

頁	段	行	種別	正	誤
20	左		第1図	Al ₂ O ₃ 10%	Al ₂ O ₃ 15%
第5巻 第3号 (同, 3月号)					
8	右	8	次号予告	温度修正	温度習性
9	左	下6	本文	試作	誠作
"	"	下8	"	矩形波	矩形波
10	右	下3	註	距離	路雑
11	左	下4	本文	挿入すれば	挿入するば
13	"		第9図	右上電圧計の アースをやめ てE点をア ースする	
13	右		第10図 (説明)	整流器の電圧 —電流特性	電源器の電圧 —電流振性

次号予告 (5月号)

研究解説

- ポーラログラフ測定における溶存酸素の除去.....菊地 真一
本多 健一
- 尿素附加物による脂肪酸の分離.....浅原 照三
- 電子管式アナログ・コンピュータ.....野村 民也
- 二種の耐耐寒性可塑性の製造研究.....石井 義郎

研究速報

- 不凍液としてのレブリン酸ソーダの性能.....岡 宗次郎
武藤 義一
- コンソウイングの高速化.....荒井 宏
- 有機溶媒中の遊離硫黄のポーラログラム.....早瀬忠次郎
- ニュース, 部外活動, その他

福田, 河添, 趙 (8頁より続く)

吸着法によつて得られた粉体の表面積値は凹み, 細孔, 裂け目等の内部表面積を含むと考えられ, 一般に他の方法によるより大きい値を示す。B.E.T. 法が他の追隨を許さない点はこのにあるのであつて, 触媒の研究やその他の内部表面に関する研究には必要欠くべからざる手段となつている。(1953. 3. 11)

文 献

- (1) H. E. Schweyer: Ind. Eng. Chem. anal. ed., 14, 622 (1942)
- (2) L. A. Wagner: Proc. Am. Soc. Testing Material, 33, II, 553 (1933)

- (3) H. E. Schweyer: Ind. Eng. Chem. anal. ed., 9, 211 (1937)
- (4) P. C. Carman: J. Soc. Chem. Ind., 225 T (1938)
- (5) P. C. Carman and P. le R. Malherbe: J. Soc. Chem. Ind. 69, 134 (1950)
P. C. Carman et al: J. App. Chem., 1, 105 (1951)
- (6) 福田, 河添, 趙: 第2回土・粉体・粒体・連合講演会 (1952—2)
- (7) 河添, 趙: 第3回 同上 (1952—12)
- (8) 福田, 河添, 趙: 日本化学会 第6年会(1953—4)
- (9) Brunauer, Emmett and Teller: J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)