

土粒子の幾何学的表面

(第一報) 空気透過法適用上の諸問題

小林 哲 夫[※]

Tetsuo KOBAYASHI

Geometric Surface of Soil Particles

(1) Problems in the Application of Air-Permeability Method

土の概念という問題に深入りするとなかなか先へは進めなくなる。ここでは「地殻の岩石の風化物としての鉱物粒子および多少の有機物よりなり、その自然状態においては水と気体の双方を含んでいる」という機械的な概念を採ることとする。そして土粒子とはその固体成分の中の鉱物粒子だけをさすものとする。

土粒子はおおざっぱに二つのグループに分けることができると思われる。すなわち一般的な物理的風化作用によって生ずる下限の大きさといわれる $1-2\mu$ を境にして、それより「粗いグループ」と「細かいグループ」である。一般的に言って前者の鉱物は母岩と同じであるのに対し、後者のそれは母岩とは異なる結晶構造を持つ粘土鉱物であり、化学的風化作用によって生成されるものである。その物理的挙動については「粗いグループ」においては体積力が支配的であり、「細かいグループ」では表面・粒子間力が重要になるといわれている。

土質力学の初期の段階においては、多くの人々は土粒子の寸法(粒径)が土の最も重要な性質になるであろうと考えたが、その後の研究はこれを実証することに失敗している²⁾。しかし現在においても日常的な試験としてほとんど全ての土に対して粒度分析が行なわれているのは、一方には塑性があり、また一方には粗粒土に対してはかなり有用であるということがあるためと思われる。特に「細かいグループ」を多量に含む細粒土を分類する場合には、粒度組成に加えて土粒子の形、鉱物の種類、有機物含有量、そして構造などを加味する必要がある、現在はアッターベルグ限界などを用いる分類法に進む傾向がある。

比表面積は物質の単位重量あるいは単位体積当りの表

面積で定義される量で、粒子の寸法や形の影響を敏感に受ける。この点で土粒子の比表面積は粗粒土においては粒度組成にまさる指標にもなりうるであろうし、表面・粒子間力が重要になる細粒土においても良好な指標となり得ることは容易に想像できる。すでに土のある種の物理的あるいは化学的性質が比表面積と良い相関をなすことがいくつか報告されている³⁾。ことに流体の透過性との関係は、土に限らず多くの粉粒体について興味深い研究がなされており、ここで取り上げる透過法はその上に成立させようとするものである。

土粒子の表面積を測定できる方法も数多く発表されているが、各方法が同一試料土に対しておおよそ同じ結果を与えるかというところは限らない⁴⁾。土粒子の表面はおおざっぱに見て三種類に分けることができる。すなわち内部表面(internal surface)、外部表面(external surface)、そして幾何学的表面(geometric surface)である。これらを厳密に定義づけることはむずかしいが、露出している表面を外部表面、露出していない、たとえば粘土鉱物の各シート間に内包されているような表面を内部表面とよい。また我々が日常生活の中で表面といっているのは大方幾何学的表面であると考えてよく、たとえば半径 a のガラス球の表面積を $4\pi a^2$ という時、分子大のラフネスを無視した幾何学的表面積をいっている。そこで測定法や測定される物質によっては外部表面に加えて内部表面の一部が測定されたり、あるいは外部表面積と幾何学的表面積の中間の値が与えられたりというようなことが起りうるのである。しかし我々は必ずしも絶対的な意味での表面積を求める必要はなく、目的などにより適当な選択がなされてよいのは当然である。

※ 農地工学研究室

ここでは幾何学的表面がじゅうぶん意味を持つものと思われる土粒子の「粗いグループ」のうち、特に肉眼ではその個々の粒子を見分けることのできなくなる数十μ以下の領域（シルトと呼ばれる領域とほぼ一致する）に注目して、その不規則形のゆえにまだ確立していない簡易迅速性と経済性を兼備した合理的な土粒子の幾何学的表面積測定法を空気透過法と顕微鏡法の中に求め、そのうちシルトの諸性質における幾何学的表面の役割を検討する。

本報はその第一報で、空気透過法を適用する上での問題点をあげ解決の方向を探る。

透過法の古典的な理論

CARMAN (1937⁵⁾) は粉粒体層を通る流体の流れに関する諸家の研究を集大成し、後にKOZENY-CARMAN (あるいはBLAKE-KOZENY) の式と呼ばれる粘性流(層流)域を対象とする透過式を理論的に表わした。この式には後述するようにKOZENYの平均水力半径(mean hydraulic radius)の概念が取り入れられており、必然的に透過度と比表面積との関係が求まる。彼はこの点を指摘して新しい表面積測定法として透過法を紹介した。これを古典的な理論と呼ぶのは、その後透過法に関する画期的な新理論が確立したという意味ではなく、透過法を考える際問題をかかえながら必ず立ち返って吟味される模範となる理論であるという意味を持っている。

D'ARCYが砂層などを通る水の流れに関する実験結果より、みかけの流速が層の両端間の圧力傾度と正比例関係にあり、その比例定数(透水係数、透過度などと呼ばれる)は砂層と水の双方の性質に依存するという事実を発見したのは19世紀の中頃のことである。これが透過式の基本となるD'ARCYの法則である。その後D'ARCYの法則を理論的に解明しようとする試みが多く、研究者によってなされたがたいした成功はおさめられず、むしろ半経験的な方法、特にBLAKE (1922⁵⁾)による無次元グループ $\frac{\Delta P \cdot g \cdot \epsilon^3}{L \cdot \rho \cdot u^2 \cdot S}$ と $\frac{\rho \cdot u}{\eta \cdot S}$ のプロットの導入により大きな成功が得られている。粘性流域(およそ $\frac{\rho \cdot u}{\eta \cdot S} < 2.0$) に関してBLAKEの方法を適用すると、D'ARCYの法則は次のように書ける。

$$\frac{\Delta P \cdot g \cdot \epsilon^3}{L \cdot \rho \cdot u^2 \cdot S} \cdot \frac{\rho \cdot u}{\eta \cdot S} = \frac{\Delta P \cdot g \cdot \epsilon^3}{L \cdot u \cdot \eta \cdot S^2} = k \quad (1)$$

あるいは

$$u = \frac{\epsilon^3}{k \cdot \eta \cdot S^2} \cdot \frac{\Delta P \cdot g}{L} \quad (1')$$

この式が後にKOZENYおよびCARMANによって理

論的根拠を与えられる透過式である。

* 記号の説明は最終頁に掲げる。

KOZENY (1927⁵⁾) は粒状層が、全内表面積と全内体積がそれぞれ層内の粒子の表面積および間隙体積に等しくなるような、平行で同種の管からなる管束に等価であると仮定し、さらに層内の流れの曲がりくねった性質より管長 l は層厚 L より大きいことを指摘した。毛細円管(半径 r , 管長 l) を通る流体の等温層流を考える際、両端の圧力差が小さければ管内の平均速度 u_0 は

$$u_0 = \frac{r^2}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P \cdot g}{l} \quad (2)$$

となることが知られている。KOZENYのモデルにおける管は円管ではないと考えるべきであり、このような場合に(2)は平均水力半径(=断面積/周長) m の概念と断面形状因子 k_0 を導入して、

$$u_0 = \frac{m^2}{k_0 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta P \cdot g}{l} \quad (3)$$

と書いてさしつかえないことが確かめられている。(円管の場合 $k_0 = 2.0$) KOZENYのモデルにおいては明らかに

$$m = \frac{\epsilon}{S} \quad (4)$$

となる。KOZENYはみかけの流速 u と真の流速 u_0 との関係についてはDupuitの仮定 $u_0 = u/\epsilon$ を採用したが、CARMAN (1937⁵⁾) はDUPUITの仮定を修正し、 u と u_0 の真の関係は

$$u_0 = \frac{u}{\epsilon} \cdot \frac{l}{L} \quad (5)$$

となるべきことを指摘した。そして(4)、(5)を(3)に代入することにより(1')を得ることを示した。ここで

$$k = k_0 \left(\frac{l}{L} \right)^2 \quad (6)$$

なる関係があり、 k は間隙の状況に依存する因子であることが理解できる。

さて(1')に $S = S_w(1-\epsilon)\rho$ なる関係を代入すると

$$u = \frac{\epsilon^3}{k \cdot \eta \cdot S_w^2 (1-\epsilon)^2 \rho^2} \cdot \frac{\Delta P \cdot g}{L} \quad (7)$$

あるいは

$$S_w = \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{\Delta P \cdot g}{\eta \cdot u \cdot L} \cdot \frac{\epsilon^3}{k(1-\epsilon)^2}} \quad (7')$$

を得る。(7')の右辺は k を除いて全て測定可能な量か

らなっており、 k の値が定まれば比表面積 S_w が求まることになる。

空気透過法適用上の諸問題

CARMAN (1937⁵⁾, 1938⁶⁾, 1939⁷⁾ は球形粒子に関する各種の実験結果より

$$k = 5.0$$

とした。彼自身この値については、特に不規則形粒子に関して疑問を持っており、間隙率の関数となる可能性を指摘しながらそれらが実験誤差のオーダーにとどまるものと考えた。そして透過流体として液体を用い各種の粉粒体について(7')を系統的に検討して、平均粒径にして2-3 μ 程度まで $\pm 5\%$ の精度で成立すること、そしてこの精度は粒子形や粒径分布に関係ないことを主張した。

LEA and NURSE (1939⁹⁾) は主にセメントについて実験を行ない透過流体として空気を用いた。これが空気透過法の起源であり、後にその簡易迅速性のゆえに広く用いられるようになる。彼等は比表面積が1000cm²/gを越える時、液体を用いる液体透過法と空気透過法は一致した値を与えなくなることを指摘した。そして空気透過法による値が4000cm²/g程度まで沈降法による値と良く一致することから、その原因を液体透過法に求め、主に粒子の表面に吸着される液体の不動層による透過度の減少が原因になるものと考えた。

RIGDEN (1946⁹⁾, 1947¹⁰⁾ はその不一致の主なる原因を空気透過法の側に求め、間隙壁面における気体のすべりを無視している点にあることを指摘し(1')の補正式を提案した。間隙の大きさが気体の平均自由行路に匹敵するようになると (*Knudsen number = mean free path/pore radius* > 0.1¹¹⁾) 間隙壁面における気体の速度はゼロとは考えられず、したがって粘性流を想定する場合よりも透過度は大きくなり、みかけの比表面積は減少するという考え方である。ちなみに標準状態における空気の平均自由行路はおよそ0.1 μ である。

その後「すべり流、あるいは「拡散流、を考慮した(1')の補正式がいくつか発表されているが¹²⁾、補正が必要となるのは平均粒径でおおよそ数 μ 以下といわれており¹¹⁾、ここではいわゆる土粒子の「粗いグループ」を対象にしているので一応その必要はないものとする。

さて、たとえ粘性流が保たれていると考えられる場合においても(7')は問題をかかえている。従来多くの報告が指摘しているように、 ϵ の S_w に対する影響は、特に細かい粒子に関しては間隙率関数と呼ばれる $\epsilon^3/(1-\epsilon)^2$ で十分に表現することはできず、 ϵ が減少すると

みかけの S_w は増加する。その原因としては当初から①試料層の不均一なパッキング、②粒子表面への吸着による不動層の形成などが考えられていたが、KEYES (1946¹³⁾) は特に空気透過法に関しては②は除かれるべきであるとし、球形粒子に影響が少なく角張った粒子に多いことから、③粒子背後の流れのよどみによる不動層の形成にあるものと考えた。CARMAN and MALHERBE(1950¹⁴⁾) は①に加えて④粒子の破壊、⑤粒子の変形などを考え検討を行なっているが明白な結論を得るには至っていない。

k の物理的な概念を示す(6)を見ても粒子形や ϵ が k に影響することは容易に予想される。SULLIVAN and HERTEL(1940¹⁵⁾)はFOWLER and HERTEL(1940¹⁶⁾)の理論的研究に基づいて k に関する実験的研究を行ない、露出表面の配向(orientation)により k も異なる値をとることを確かめ、その配向がデタラメ(at random)の場合には $k = 4.50 \pm 0.02$ になることを主張した。またSULLIVAN (1941¹⁷⁾)は円筒を平行に並べた束に対する垂直の流れにおける k と ϵ の関係を求め、 k が ϵ の関数となることを確かめた。 ϵ の影響を排除して高い再現性を得るために、従来主に用いられているのは次の三つの方法であり、 k に対する ϵ の影響を考慮する方法は、簡易迅速性という空気透過法の利点を失わせるという理由であまり採用されない。

1. 測定を行なう ϵ の値域を限定する方法

この例としてはCARMAN and MALHERBE (1950¹⁴⁾)やALLEN and HAIGH (1954¹⁸⁾)などをあげることができる。粒子形などにより試料層に均一の間隙分布をもたらす ϵ の「標準値域、があるというのが本法の基本的な考え方である。

2. 経験的に間隙率関数を求める方法

この例もかなりあるが¹⁹⁾、最大の短所はあらゆる粉粒体に対して個々の間隙率関数を必要とする点である。

3. 間隙率関数を理論的に修正する方法

理論的に修正するといっても多くの例は²⁰⁾、間隙を流体の流れに有効な部分と無効な部分(不動層)に分離する手法を採っているにすぎない。しかし本法の長所は一つの間隙率関数がかんりの種類の粉粒体に対して適用できるという点にある。

ここでは空気透過法の対象となるのが不規則形をなす土粒子であること、また高い再現性に加えて幾何学的に意味のある表面積の測定を必要とすることを考えると、(7')における k と ϵ の項

$$\frac{1}{k} \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2}$$

の総合的な再検討が必要になるものと思われる。この種の研究においては試料の実際の幾何学的表面積が既知であることが前提であり、その点が土粒子のような不規則な粒子形を持つ物質に関する研究の障害となっている。ここでは、具体的な報告は次報以降に譲るが、顕微鏡写真を用いて個々の粒子に等高線を引くことによりおよその幾何学的表面積を得ることを試み、かなりの成果が得られることを確認している。

参 考 文 献

1. SCOTT, R. F. : Principles of Soil Mechanics, Addison-Wesley, London, 1965, p. 2.
2. LAMBE, T. W. : Soil Testing for Engineers, John Wiley & Sons, New York, 1967, p. 29.
3. たとえば, MORTLAND, M. M. : Soil Science **78**, 343-347, 1954. 葛上久ほか : 農土論集 No. **37**, 61-67, 1971.
4. PURI, B. R. and MARARI, K. : Soil Science **96**, 331-336, 1963.
5. CARMAN, P. C. : Trans. Inst. Chem. Eng. **15**, 150-166, 1937.
6. CARMAN, P. C. : J. Soc. Chem. Ind. (London) **57**, 225-234, 1938.
7. CARMAN, P. C. : J. Soc. Chem. Ind. (London) **58**, 1-7, 1939.
8. LEA, F. M. and NURSE, R. W. : J. Soc. Chem. Ind. (London) **58**, 277-283, 1939.
9. RIGDEN, P. J. : Nature **157**, 268, 1946.
10. RIGDEN, P. J. : J. Soc. Chem. Ind. (London) **66**, 130-136, 1947.
11. KAMACK, H. J. : Anal. Chem. **26**, 1623-1630, 1954.
12. たとえば, ARNELL, J. C. : Can J. Research **24A**, 103-116, 1946. CARMAN, P. C. and ARNELL, J. C. : Can. J. Research **26A**, 128-136, 1948.
13. KEYES, W. F. : Ind. Eng. Chem. **18**, 33-34, 1946.
14. CARMAN, P. C. and MALHERBE, P. leR. : J. Soc. Chem. Ind. (London) **69**, 134-143, 1950.
15. SULLIVAN, R. R. and HERTEL, K. L. : J. Appl. Phys. **11**, 761-765, 1940.
16. FOWLER, J. L. and HERTEL, K. L. : J. Appl. Phys. **11**, 496-502, 1940.
17. 牟田明徳ほか訳 : 粉体の測定, 産業図書, 東京, 1968, p. 104.
18. ALLEN, J. A. and HAIGH, C. J. : J. Chem. Educa. **31**, 354-356, 1954.
19. たとえば, 津村宗治 : 粉体工学研究会資料 No. 50, 1963.
20. たとえば, 大平治, 坂田佐恵子 : 粉体工学研究会誌 **4**, 735-747, 1967.

記 号

- ΔP : 試料層両端の圧力差 (g/cm^2)
 g : 重力加速度 (cm/sec^2)
 ϵ : 試料層の平均間隙率
 L : 試料層の厚さ (cm)
 l : 層厚が L の場合のチャネルの長さ (cm)
 ρ : 粒子の密度 (g/cm^3)
 u : 層内のみかけの流速 (cm/sec)
 u_0 : チャネル内の真の平均流速 (cm/sec)
 S : 試料層単位体積当りの粒子表面積 (cm^2/cm^3)
 S_w : 粒子の比表面積 (cm^2/g)
 η : 透過流体の粘性率 ($\text{g/cm}\cdot\text{sec}$)

Summary

The historical development of air-permeability method has been mentioned. Some problems in the application of the method to the determination of the geometric surface of irregularly shaped soil particles have also been discussed.