

多孔質粉粒体の粒子密度測定と表層効果

その他（別言語等） のタイトル	Density Measurement of Porous Small Particle by Mercury Porosimeter
著者	向井田 健一
雑誌名	室蘭工業大学研究報告．理工編
巻	8
号	2
ページ	495-502
発行年	1974-10-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3608

多孔質粉粒体の粒子密度測定と表層効果*

向井田 健一

Density Measurement of Porous Small Particle by Mercury Porosimeter

Ken-ichi Mukaida

Abstract

Densities of several different sized and porous particles ranging from 5.0 to 0.06 mm in diameter were measured by a mercury porosimeter (AMINCO-60,000 P.S.I.).

The results obtained were as follows:

- 1) By this method the author could measure the density of such small particles as were unmeasurable using several conventional methods.
- 2) The particle density of porous material possessing relatively large pores in the external surface was changed with a mercury intrusion pressure.

1. 緒 言

粉粒体の粒子密度は、触媒や吸着媒などの多孔質物質では、その細孔構造を表現したり解析する一物性であり、また一般の粒子としては、主として流体中の粒子運動速度の決定に不可欠な物性であり、正確な測定が要求される。比較的大きな粒径（たとえば直径数ミリメートル以上の粒径）では、多くの粒子密度測定法が考案され実用されている¹⁾。しかし、粒子径が小さくなるにつれて測定が困難になり、既存の測定法は上記の目的には供しえなくなる。本報告では多孔質粉粒体の粒子密度を水銀ポロシメータによって測定し、この方法の測定粒径範囲ならびに付随して起こる問題を検討した。一般に水銀を液体媒体として用いる方法は、水銀が有毒であり、取り扱いがやっかいであり、また高価でもあることに起因して、実測結果の報告や議論があまりなされていない。ここでは、本法により、細粒域にまで、精度よく粒子密度が測定できたこと、および多孔質粒体特有の粒子表層部の粗面形状が粒子密度値に与える影響をも検討した。

* 化学関係学協会連合東北地方大会研究発表講演済（昭和48年10月1日、弘前大学）

2. 多孔質粉粒体の粒子密度の定義

多孔質粉粒体とは、単位粒子(その粉体を構成する最小単位の粒子)が凝集または凝結した粒子であり、単位粒子が数十オングストロームから数十ミクロンにわたる比較的安定な物質でいろいろな形状をもつことから、その凝結粒子である多孔質粒子は広範な細孔構造をとりうる。本研究に用いたシリカやアルミナなどのゲル物質は典型的な多孔質物質であり、調製過程の条件や調製後の熱処理などによってその細孔構造は変化する。熱処理によって単位粒子が溶融する場合は内部に閉じられた穴が生じることがあるが、それより低温処理の場合、細孔は殆ど全部外部と連結しているとみてよい。

一方、密度は単位体積あたりの質量であるが、粒子密度とは粒子としてのそれである。三輪²⁾によれば、粒子密度を“任意の粒子につき、裂け目や割れ目、洞穴などは空間として粒子の体積から除外し、一方閉じた空洞は粒子体積に含めて単位体積あたりの質量を求めたもの”としている。そしてこのような粒子密度を親和性液体に含浸させて測り、これを親液粒子密度と称している。これに対して、水銀などのように非親和性液体を用いて計測した粒子密度を疎液粒子密度と呼んでいる。

多孔質粉粒体の親液粒子密度は、外表面から内部につづいた粒内空孔体積の大部分が粒子体積から除外されてしまうため、結局、真密度(単位粒子の密度)を測定したことになる。

ここに粒子としての体積の定義が問題となるが、著者は、粒子表面の狭い割れ目や洞穴などの体積も含めた粒子外郭体積が、粒子体積としてふさわしいものとの立場をとる。そして、その場合、粒子外面形状によってその凹部の曲率半径値に対応した粒子容積を知ることができれば、粒子容積を莫然としたものでなく定量的に把握したことになる。水銀圧入法では、圧入圧力、すなわち凹部曲率半径の大きさに対応した粒子体積を測定できるのでつぎにその原理および方法を述べる。

3. 水銀ポロシメータによる粒子密度測定法

Fig. 1では、任意形状の粒子のある断面について、粒子容積のとり方を点線で示した。多孔質粒子は、このように単純ではないが、概念は同じである。従来から実用されている水銀中に試料を県テョウさせる方法では、どの程度の粒子外郭容積を測定したのか不明である。水銀県テョウ法による粒子密度がバラツキをもつのはこのためであろう。

水銀ポロシメータによる試料測定の場合は、試料を充分脱気した後、水銀に包まれた試料は圧力 P によって、その試料外表面凹部に水銀が喰い入る曲率半径 r が反比例することを利用する。**Fig. 2**は多孔質粒子表層部における P と r の関係を示したものであり、定量的関係は、

Washburn³⁾により(1)式で示された。

$$rP = -2\phi \cos \theta \tag{1}$$

θ および ϕ の値については多くの研究がなされたが⁴⁾、ここでは θ を 130 度、 ϕ を 485 (dyne/cm) として、 r (micron)、 P (P.S.I.) で表わすと、(2)式となる。

$$rP = 90 \tag{2}$$

r (micron)、 P (kg/cm²) で表わすと次式となる。

$$rP = 6.33 \tag{3}$$

これらの関係式により、 P を r に換算することができるので、つぎに P 値に対応する粒子体積を求める

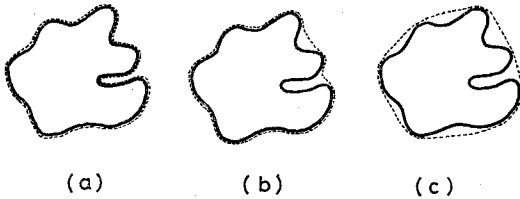


Fig. 1. Difference between a true density (ρ_t) and an apparent particle density (ρ_p). (a) gives a ρ_t and (b) or (c) gives ρ_p , where ρ_p in (b) is larger than in (c). Solid line and dotted one, respectively, show a surface of a particle and that of mercury.

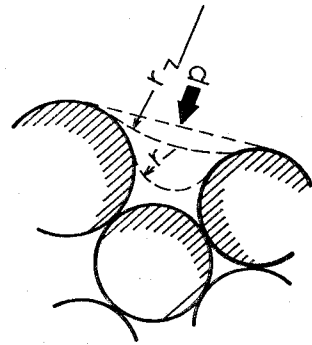


Fig. 2. Mercury intrusion into inner part of a porous matter, $rp = 90$ where r is a curvature radius in micron and p is an intrusion pressure in Lb/in^2 .

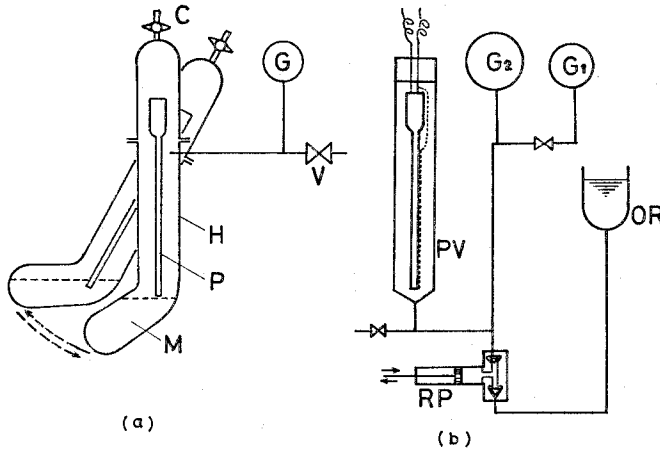


Fig. 3. Schematic diagrams of mercury porosimeter measuring for a hypobaric pressure (a) and for a hyperbaric pressure (b).

H: penrometer holder, C: cock, M: mercury, V: valve, G, G₁, G₂: pressure gauge, PV: pressure vessel, OR: oil reservoir, RP: reciprocal pump, P: penrometer

必要がある。これはピクノメータ法と同じ原理である。以下、測定ならびに計算手順を述べる。**Fig. 3**は水銀ポロシメータのフローシートである。図中ペネトロメータは、**Fig. 4**に示すように成形体用と粉末用があり、いずれも最小目盛0.002 mlで0.2 mlまでの目盛付でガラス製である。

ペネトロメータ (その質量を m_s (g) とする) に試料 (質量 m_1 (g)) を入れ、ペネトロメータホルダーにセットし、 50×10^{-3} mmHg まで真空脱気し、全体を30度傾けるとペネトロメータ下端が水銀中に没する。バルブ V を閉じ、コック C から徐々に空気を導入し、ペネトロメータを垂直にしたとき水銀柱が示す静圧値になるよう加圧しておき、全体を垂直にもどす。このとき水銀はペネトロメータ内に充満しているが、試料表面には全外圧はかからない。また水銀柱下端はペネトロメータ下端面にあるが、更に C よりの加圧によって、水銀が試料粒子外表面から内部へ浸入した分だけペネトロメータの目盛で直読できる ($4v$)。大気圧に至ったら、ホルダーからペネトロメータを取り出して計量する (m_3 (g))。さらに加圧を要する場合は、このペネトロメータを加圧装置にセットして、さらに圧力と水銀柱変化を測定するが、今回の報告では、この加圧領域は行なわない。また別に同じペネトロメータに水銀だけを充満したときの質量 m_2 (g) を測定しておく。これらのことから、ペネトロメータ内容積 V_p (cm³)、水銀密度 (温度により変化) ρ_m (g/cm³) として、つぎの関係がえられ、粒子密度 ρ_p (g/cm³) が求められる。

$$m_1 = v\rho_p \quad (4)$$

$$m_2 = m_s + V_p\rho_m \quad (5)$$

$$P = P_a - P_s \quad (6)$$

$$m_3 = m_s + m_1 + (V_p - v)\rho_m \quad (7)$$

$$\therefore v = (m_1 + m_2 - m_3) / \rho_m \quad (8)$$

この v は (6) 式の P が 0 のときの粒子全容積 (m_1 の) であり、 P_a (外圧) が上昇し、その結果ペネトロメータ水銀柱が $4v$ (cm³) だけ短くなったときの水銀柱静圧 P_s との差 P における粒子全容積 v' は

$$v' = v - 4v \quad (9)$$

として表わされるから、粒子密度は

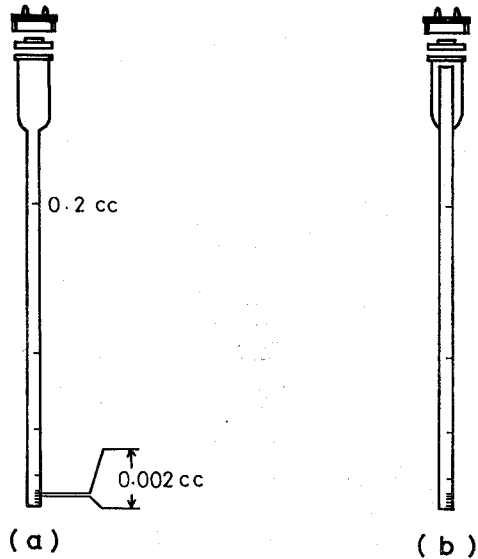


Fig. 4. Penetrometer for granule (a) and for powder (b).

$$\rho_p = \frac{m_1}{v - \Delta v} \tag{10}$$

となる。 $P=0$ で $\Delta v=0$ なら (10) 式は (4) 式と一致する。

このように、コック C より空気を導入し P_a を増加させ、 Δv を読みとり、 Δv 値を静圧 P_s に換算して、 P を知り、(2) 式または (3) 式により r を求め、 m_1 , m_2 , m_3 を計量することによって、 r と ρ_p の関係を求めることが可能である。

4. 実験結果と考察

4-1 本法の再現性

本測定法によってえられるデータの再現性を明らかにするために、同一試料の繰り返し測定を行なった。試料には複雑な影響を避けるために、直径 11.2 mm のガラス球を用いた。その結果を **Table 1** に示す。標準偏差が 0.0110 で、相対誤差が 0.437% であり良好といえた。ただし、この試料については、圧力 P の影響は認められず、いずれも、 $P=0.664$ (kg/cm²) すなわち、コック C は開放にして、 P_a を大気圧とし、 $\Delta v=0$ のときの P として求めた。同一測定者で、室温、大気圧の変化などが測定に影響していると考えられる。

Table 1. Reproducibility of the data
— Particle density of glass bead
11.2 mm ϕ —

2.5222	2.5321	2.5082
2.5238	2.5250	2.4999
mean value M.		2.5185
standard deviation S.D.		0.0110
error (100×S.D./M.)		0.435%

4-2 多孔質粒子の粒径の粒子密度値 に与える影響

つぎに多孔質粒子として、シリカ、アルミナ (いずれも水沢化学工業 (株) 提供、シルビード N およびネオビード C) および XIS シリカアルミナ触媒 (丸善石油 (株) 提供) の 3 種を用いた。い

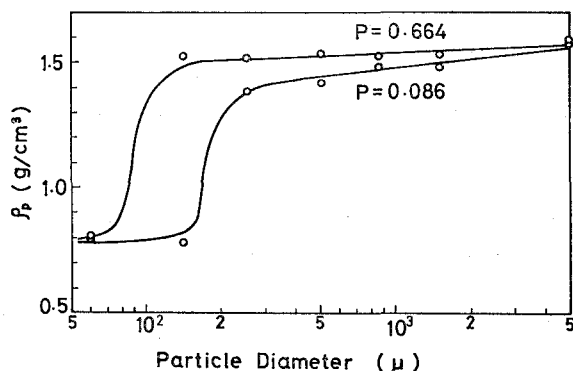


Fig. 5. Variation of particle density for silica gel (Silbead N) with its diameter at constant intrusion pressure.

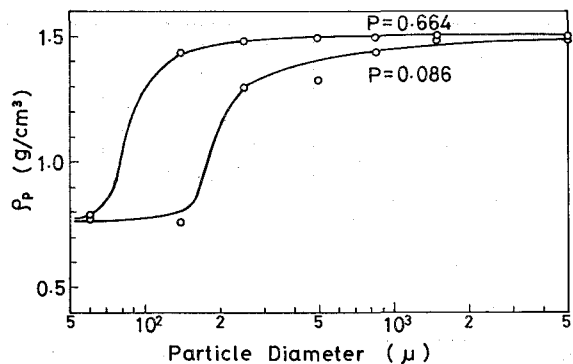


Fig. 6. Variation of particle density for alumina gel (Neobead C) with its diameter at constant intrusion pressure.

ずれも 5 mm 径の成形品であるので、破碎、分級して 8 個の粒度にそろえた。Fig. 5~7 に、3 試料に対する粒子密度の粒子径による影響を示した。図中 2 本の曲線は、水銀押し込み圧 P (Kg/cm²) の違いを表わしており、粒子径が小さいほど、また圧力 P が低いほど、粒子密度値は急に小さくなることがわかる。これは粒子径が小さくなると、(1) 式の関係からわかるように水銀が、粒子間空隙にも微圧では浸入できず、試

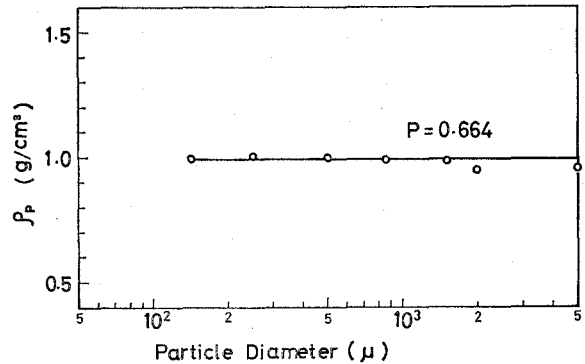


Fig. 7. Variation of particle density for silica alumina catalyst (XIS) with its diameter at constant intrusion pressure.

料粒子が重なり合ったままの全体を取り囲み、嵩容積、嵩密度を測定しているにすぎない。したがって、このように細かい粉粒体の粒子密度を測定するには、粒子間隙に水銀が浸入できるだけのより高圧が必要となる。3つの試料は多孔質のゲル体でありながら、シリカおよびアルミナは、ヒドロゲルから自然に乾燥したもので、光沢をもつほど緻密でそろった細孔構造を有しており、シリカアルミナ触媒は実用触媒として通気性をよくするためかなりマクロな細孔をもちザラザラしている。試料による細孔組織の差異が、3試料の曲線の違いとなっているようであるが、粒径 150 ミクロンより粗い粒体ならば、大気圧での P_a で測定できることがわかる。

上記シリカおよびアルミナについて、細粒側、低圧ではかられた嵩密度は再現性があることがわかった。そこでその状態を解析してみた。Table 2 にその結果を示す。いずれも破碎粒子であり、粒子密度が近似しているにもかかわらず、表面の性質か、外形のちがいで粒子間空隙率に 10% の差異がみられるのは興味深い。

Table 2. Particle density and bulk density in the finer particle

Samples	true density ρ_t	particle density ρ_p	bulk density ρ_b^{**}	innerparticle porosity ϵ_1^*	total porosity ϵ_2^*	intraparticle porosity ϵ^{***}
Silica (Silbead-N)	2.20	1.50	0.90	0.318	0.590	0.399
Alumina (Neobead-C)	3.30	1.58	0.80	0.521	0.758	0.495

* $\epsilon_1 = 1 - \rho_p / \rho_t$, $\epsilon_2 = 1 - \rho_b / \rho_t$

** ρ measured in the lower pressure of the intrusion

*** $\epsilon = (\epsilon_2 - \epsilon_1) / (1 - \epsilon_1)$

4-3 ガラスビーズによる粒径の粒子密度に与える影響の検討

つぎに、球状ガラスビーズによって、粒子径の粒子密度に与える影響を多孔質試料と同様に検討してみた。試料は東芝ガラスビーズであり、水銀押し込み圧 P の値による変化もシリ

カ、アルミナ系と同様であった。Fig. 8にそれを示す。

4-4 表層効果

多孔質物質は微細な単位粒子の凝結物であり、とくに外表層部は内部より大きな空孔率をもっている。したがって、粒子密度測定の際、単位粒子の大きさによる表層部の容積をはかる境界に大きい影響を与え、押し込み圧 P によって粒子密度値に変動をもたらすことが考えられる。この効果を表層効果と仮称する。ここでは、熔融アルミナ2種についてこの効果が顕著であったので示す。Fig. 9において、粒子密度と押し込み圧力 P との関係を示す。試料1と2はノートン社のマクロポート (10 mm 径) で表面がザラザラしたものであり、これを1個ずつ測定すると、 P が 0.13 付近に粒子密度の急激な変化がみられ、これより外表面に露出していた凹部直径は 168 (μ) と見積られた。試料3は別種の熔融アルミナで直径 5 mm、外表面が前者より滑らかであった。同様に細孔径 25 (μ) がえられた。

このような表層効果は、表面の孔径が、比較的そろっていて、調製段階でよくコントロールされた場合と考えられる。4-2において述べた多孔質試料では、このような増加がみられなかったことは、単位粒子径がはるかに小さいために表面凹凸が、この程度の圧力領域では現われないからと考えられる。また、試料1, 2のようにマクロな細孔構造を有する場合の粒子密度は1個1個別々にはかれば、バラツキをもつことは、その充填構造が調製段階でいくらよくコントロールされていてもやむをえないであろう。

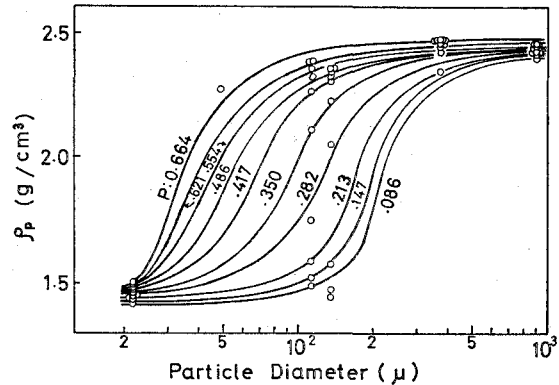


Fig. 8. Variation of particle density for glass bead (Toshiba) with its diameter at several intrusion pressures.

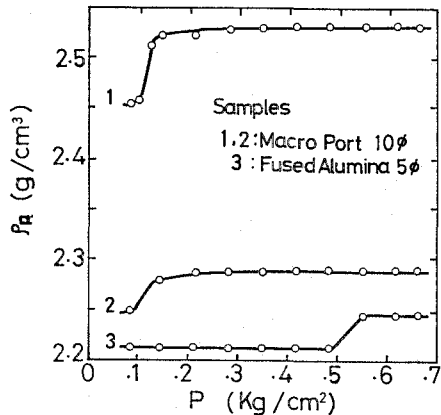


Fig. 9. Variations of particle densities against mercury intrusion pressure — in rough surface particles —

5. 結 論

水銀ポロシメータは、本来多孔質物体の細孔径分布を測定する装置であるが、本研究においては粒子密度の測定に應用して、従来測定困難であった粉状試料の測定を短時間 (計算を含

めて1試料1時間以内)で、精度よく達成できることがわかった。有毒の水銀を用いる点は、装置の完備と細心の注意によって事故防止する外はないが、本法の利点がこれをうわまわるものとする。また、外表面が粗い試料では、表層効果があらわれることもわかった。

本研究に際して、御助言いただいた渡辺治夫教授、小幡英二助手ならびに測定者の中村真人君に謝意を表します。また、試料を提供して下さった水沢化学工業株式会社、丸善石油株式会社、東京芝浦電気株式会社に謝意を表します。

使用記号

m_1 : 試料質量	[g]
m_2 : ペネトロメータに水銀だけを充満したときの質量, (5)式	[g]
m_3 : ペネトロメータに試料を入れ、水銀で充満したときの質量, (7)式	[g]
m_s : ペネトロメータ質量	[g]
P : 試料外表面にかかる水銀押し込み圧力 ($=P_a - P_s$)	[kg/cm ² , Lb/in ²]
P_a : 外 圧	[kg/cm ² , Lb/in ²]
P_s : 水銀柱静圧 (P_a とは逆向きに作用する)	[kg/cm ² , Lb/in ²]
r : 試料細孔または凹部への水銀浸入時の曲率半径 (細孔半径と等しい)	[μ]
v : 試料粒子質量 m_1 (g) あたりの $P=0$ における粒子全容積, (8)式	[cm ³]
v' : 加圧状態 ($P>0$) における $v (=v - \Delta v)$	[cm ³]
Δv : 加圧することによって、試料みかけ容積の減少量	[cm ³]
V_p : ペネトロメータの内容積	[cm ³]
θ : 水銀と試料表面との接触角	[deg]
ρ_m : 水銀の密度	[g/cm ³]
ρ_p : 粒子密度	[g/cm ³]
ϕ : 水銀の表面張力	[dyne/cm]

(昭和49年5月20日受理)

引用文献

- 1) 多孔材料 (技報堂, 1973).
問室 規: 粉体工学研究会誌, 5 (3), 1167 (1968).
- 2) 三輪茂雄: 粉体工学研究会誌, 6 (2), 115 (1969).
- 3) E. W. Washburn: Proc. Natl. Acad. Sci., 7, 115 (1921).
- 4) N. M. Winslow and J. J. Shapiro: ASTM Bul., 236-39-44 (Feb. 1959).
H. L. Ritter and L. C. Drake: I. E. C., Anal. Ed., 17, 782 (1945).