エヤー・ピクノメータ法による粒子密度の測定*

三 輪 茂 雄** 田 坂 和 彦***

Determination of Particle Density Using Air Pycnometer

by

Shigeo MIWA and Kadzuhiko TASAKA

(Faculty of Engineering, Doshisha University, Kyoto)

For the measurement of particle density, many types of devices have hitherto been proposed. Among them the air pycnometer method is found superior to the immersion-into-liquid method in that the measurement technique by the former is simpler, and in that it is applicable to soluble powders. There is drawback, however, in that it does not yield exact duplicate value.

The air pycnometer method can be classified into four types, *i. e.* there can be twofold classification into the constant volume method and the variable volume method, of twofold classification into the compressing method and the expansion method, as follows:

The constant volume method of the compressing method

The variable volume method of the compressing method

The constant volume method of the expansion method

The variable volume method of the expansion method

These four types of methods were applied to the measurement of several kinds of samples of powdered materials, in which newly designed apparatuses were used, and the results were compared with the measurement made with the immersion-into-liquid method.

It is concluded that the compressing method of constant volume has been found most preferable as possible of being easily constructed, and as yielding duplicate value, if measurement is made of the material at larger ratio of its sample volume to its total volume.

(Received Mar. 22, 1971)

1 緒 言

粒子密度 (Particle density) は、粒度、空隙率など他の粉体物性測定の基本となる重要な値で、その測定には十分な精度が要求される。従来、一般に広く使用されている液浸法^{1)~3)}は高い精度が期待できるものとされているが、操作上めんどろなことが多く、また、浸液として、粒子表面をよくぬらし、かつ、粒子を溶解しないものを選ばねばならないことなど、原理的な問題を持っている。

その点、エヤー・ピクノメータを用いる空気置換法 (エヤー・ピクノメータ法) は、操作がきわめて簡単で、また試料を全くいためないなどの長所を有している。しかし、装置の形態と、測定値の精度に問題⁴⁾があり、従来、種々の装置が提案されている。

そこで、従来のエヤー・ピクノメータ法の装置の形態を分類整理し、それを基礎として、新たに設計した装置による測定結果を、液浸法の結果と比較検討した。その結果、設計上 2~3 の点に注意すれば良好な結果が得られることが明らかになったので報告する。

2 エヤー・ピクノメータ法の原理

従来のエヤー・ピクノメータ法の装置の形態を分類すると、Table I のようになる。

Table I. Types of air pycnometers.

Principle	Operation	Literature
Boyle's law	Constant volume compressing	Mular ⁵⁾ , Juda ⁶⁾ ,
	Constant volume expansion	Neumann ⁷⁾ , Poisson ⁸⁾ ,
	Unfixed volume compressing	Бобыренко ⁹⁾
	Unfixed volume expansion	Scheve ¹⁰⁾ , Rennhack ¹¹⁾ , Keng ¹²⁾
Air comparison pycnometer		Joyce ¹³⁾

* 原稿受理 昭和46年3月22日

** 正 会 員 同志社大学工学部 京都市上京区今出川烏丸

*** 同志社大学工学部 京都市上京区今出川烏丸

2・1 定容積法

気密容器中で、気体を一定容積だけ圧縮（定容積圧縮法）あるいは、膨張（定容積膨張法）させ、その時の容器中の圧力変化を測定することによって、容器中の試料の固体体積が求まる。

定容積圧縮法の場合、Fig. 1 のような理想系を考える。位置-Aから、位置-Bまで一定容積： v だけ圧縮した時、ボイルの法則が成立つとすると、容器中に固体体積： V_s の試料が入っているならば、

Fig. 1. Model of method of constant volume compressing.

$$P_a(V + v - V_s) = (P_a + \Delta P) \cdot (V - V_s) \quad (1)$$

よって、

$$V_s = V - \frac{P_a}{\Delta P} \cdot v \quad (2)$$

ここで、 P_a : 大気圧 ΔP : 系の圧力変化

V : 試料容器の空容積

したがって、 m : 試料質量 とすると、

粒子密度: $\rho_p = m/V_s$

であるから、 V , v が既知であれば、 P_a , ΔP を測定することにより、(2)式から V_s が求まり、 ρ_p が決定できる。

$$\rho_p = \frac{m}{V - \frac{P_a}{\Delta P} \cdot v} \quad (3)$$

定容積膨張法の場合は、反対に、位置-Bから位置-Aに一定容積： v だけ膨張させ、同様にして次式を得る。

$$V_s = V - \left(\frac{P_a - \Delta P}{\Delta P} \right) \cdot v \quad (4)$$

2・2 不定容積法

気密系に外部から一定の力をかけ、容器中の気体の圧力変化および、圧縮容積（不定容積圧縮法）あるいは、膨張容積（不定容積膨張法）を測定することによって、容器中の試料の固体体積が求まる。

不定容積膨張法の場合、Fig. 2 のような理想系を考える。ピストンに一定の力をかけることによって、気体を等温膨張させる。固体体積： V_s の試料を入れて

Fig. 2. Model of method of unfixed volume expansion.

いる時、位置-Aから、位置-Bまで容積： v^* だけ膨張したとすると

$$P_a(V - V_s) = (P_a - \Delta P) \cdot (V + v^* - V_s) \quad (5)$$

よって

$$V_s = V - \left(\frac{P_a - \Delta P}{\Delta P} \right) \cdot v^* \quad (6)$$

となり、定容積膨張法の場合の(4)式と同型になる。しかし不定容積膨張法では、 v^* が V_s によって変化するので、 v^* , P_a , ΔP を測定しなければならない。

$$\rho_p = \frac{m}{V - \left(\frac{P_a - \Delta P}{\Delta P} \right) \cdot v^*} \quad (7)$$

不定容積圧縮法の場合は、反対に位置-Bから一定の力をかけて系を圧縮し、その時の圧縮容積が v^* であったとすると、同様に考えて、

$$V_s = V - \frac{P_a}{\Delta P} \cdot v^* \quad (8)$$

これは、定容積圧縮法の場合と同型の式である。

エヤー・ピクノメータ法の従来の装置の大部分は、上述の定容積法および不定容積法の原理に基づいたものであるが、装置設計に際して必ずしも充分な配慮が行なわれておらず、設計寸法などの決定は、深い根拠なしに行なわれているのが実状である。

そこで、このことを考慮しつつ、定容積圧縮法と、不定容積膨張法の装置を新たに設計し、数種の試料粉体について、粒子密度を測定した。

3 装置および測定方法

3・1 定容積圧縮法

Fig. 3 に示すような装置を設計した。右端の水銀ダメを上げることによって、位置-Aから、位置-Bに一定容積： v だけ系内を圧縮し、その時の系内圧力変化： ΔP をマノメータによって読み、(3)式を用いて粒子密度を求めるものである。

この場合、 V と v の寸法は、次のように決定した。(2)式を変形すると、

$$\frac{\Delta P}{P_a} = \frac{v}{V} \cdot \frac{1}{\{1 - (V_s/V)\}} \quad (9)$$

Fig. 3. Experimental apparatus of method of constant volume compressing.

Fig. 4. Relationship between sample volume and pressure difference.

となる. この式において, $(\Delta P/P_a) < 1$ の範囲で, $\Delta P/P_a$ と V_s/V との関係を v/V をパラメータとして図示すると, Fig. 4 のようになる. $\Delta P/P_a$ は, 圧縮後の系内の圧力増加の割合を示し, 横軸の V_s/V は, 測定試料の固体充てん率を示すことになる. 装置は, できるだけコンパクトなものにしたいから, $(\Delta P/P_a) < 1$ で測定が行なえるよう設計を行なうものとする. Fig. 4 から明らかなように, 圧力測定による誤差を小にするためには, 圧縮後 $\Delta P/P_a$ の値が, できるだけ大になるようにすればよく, したがって, v/V をできるだけ大にとればよいことになるが, v/V を大にし

ざると, V_s/V の非常に小さいところで測定を行なうことになり, 他の誤差が入り込む余地を与えてしまう. また, 試料容器に粉体を入れた時の空隙率を考慮すると, V_s/V の値が, 0.5 を越えることはないと考えてよい. したがって, 一応, $0.7 > (v/V) > 0.3$ の間で, v , V の寸法を定めればよいと考えられ, 以下のように寸法を決定した.

- ・ 1 号装置: $v=21 \text{ cm}^3$, $V=30 \text{ cm}^3$, $(v/V=0.7)$
- ・ 2 号装置: $v=38.5 \text{ cm}^3$, $V=110 \text{ cm}^3$, $(v/V=0.35)$

3・2 不定容積膨張法

Rennhack¹⁾ の提案している傾斜マンメータ型の装置を参考にして改良を加え, Fig. 5 に示す装置を設計した. コック-2 を閉じたのち, 圧力調節ネジをまわして, 水銀ダメから水銀をマンメータ上端まで上げ, 次に, コック-1 を閉じたのち, コック-2 を開いて, 水銀ダメを大気に開放する. この時, 系内では膨張が起こり, 水銀はマンメータ中を途中までさがって平衡に達する. その時の負圧と膨張体積を測定して粒子密度を求めるものである.

Fig. 5. Experimental apparatus of method of unfixed volume expansion.

装置の寸法は, 次のようにして定めた. Fig. 5 より

$$\Delta P = \rho_{Hg} \cdot h \cdot g, \quad v^* = F \cdot (L-l),$$

ここで, ρ_{Hg} : 水銀の密度 g : 重力加速度

F : 傾斜マンメータの内断面積である.

したがって, (6)式は,

$$\frac{V - V_s}{F \cdot L} = \frac{P_a}{\rho_{Hg} \cdot H \cdot g} \cdot \frac{h}{H} \cdot \left(1 - \frac{l}{L}\right) \quad (10)$$

装置の幾何学的関係から, $h/H = l/L \equiv x$, $(V - V_s)/(F \cdot L) \equiv y$, $P_a/(\rho_{Hg} \cdot H \cdot g) \equiv z$ とおくと, (10)式は

$$y = \frac{z-x}{x} (1-x) \quad (11)$$

従って, x の誤差: δx によって生じる y の相対誤差: $\delta y/y$ は, 次式で示される.

$$\frac{\delta y}{y} = \frac{z-x^2}{z-x} \cdot \frac{\delta x}{x(1-x)} \quad (12)$$

$1 > x > 0$ であるから, $1/x(1-x) \geq 4$, ($x=0.5$ の時 $1/x(1-x)=4$), $(z-x^2)/(z-x) > 1$, ($z \gg x$ なら $(z-x^2)/(z-x)=1$), よって, y の誤差をできるだけ小さくするためには, $x=0.5$, $z \gg x$ とすればよいことになる. L の誤差は l の誤差: δl に比して無視できるくらい小であるとして, $\delta l = 0.025 \text{ cm}$ くらいとみつると,

$$\delta x = \delta l / L = 0.025 / L$$

これと(12)式より, $x=0.5$, $z \gg x$ の条件が満足された場合を考えると,

$$\frac{\delta y}{y} = 0.1 / L \quad (13)$$

となる. $\delta y/y=0.001$ くらいにとりたいから, (13)式より, $L=100$ cm とした. さらに, マノメータの傾斜を考慮に入れて, $H=10$ cm とした. これは通常, $z=7.6 \gg 0.5=x$ となり, 先の条件を満足する. 次に試料容器の空容積は, (11)式に上述の条件($z \gg x$, $x=0.5$)を入れて,

$$y \approx z = 7.6$$

$$V - V_s = 7.6 \cdot F \cdot L = 760 \cdot F \quad (14)$$

マノメータ管内径: 0.3 cm のものを使うとすると, $V - V_s \approx 54$ cm³ となる. 試料を入れた時の空隙率などを考慮に入れて, V_s を 90 cm³ くらいにとることにし, $V=140$ cm³ とした. 右側 (Fig. 5) の水銀ダマの内径は, 傾斜マノメータ内径に比して, 充分大きくとり, 相互の影響は無視した.

測定には, $\Delta P = \rho_{Hg} \cdot l \cdot (H/L) \cdot g$, $v^* = F \cdot (L-l)$ の関係を利用し, (7)式を用いて粒子密度を算出した.

4 測定結果および検討

数種の粉体を試料として, 上述の装置により測定を行なった. Fig. 6~8 は, 固体充てん率: V_s/V の変化に対する粒子密度測定値の変動を示したものである.

Fig. 6. Effect of V_s/V (Method of constant volume compressing $v/V=0.7$).

Fig. 7. Effect of V_s/V (Method of constant volume compressing $v/V=0.35$).

Fig. 8. Effect of V_s/V (Method of unfixed volume expansion).

各点は5回測定 averages を示す. 試料量がある量に達するまでは, 異常値が続出するようである. したがって, Fig. 6~8 をもとにして, 各試料について一定した ρ_p 値を示す V_s/V の限界を定め, これよりも大きい V_s/V の範囲で新たにランダムな順序で測定を行ない, その平均値を, その試料粉体の粒子密度測定値とした.

Fig. 9 は定容積圧縮法における亜鉛華 (ZnO) の V_s/V の変化に対する測定値の変動を示すものである. 亜鉛華のような微粉 ($D_p=0.5 \mu$) になると, 空隙率が大きくなるから, 固体充てん率をあまり高くすることはできない. したがって測定値の変動が大きく, このような微粉の測定は, エヤー・ピクノメータ法では

Fig. 9. Effect of V_g/V (Method of constant volume compressing sample; Zinc oxide).

Fig. 10. Effect of V_g/V (Sample; Silicon carbide).

難しいようである。

また、微粉になると、測定時の気体の粒子表面への吸着などが、測定値に影響を与えてくることも考えられる。Fig. 10は、SiCの各種粒度の試料についての測定結果である。粗粉に比して、比較的微粉のものは、いくぶん大きい測定値を示すようである。これらの傾向を除去する方法として、従来、空気の代わりに、ヘリウムガスを使用する方法が提案されている¹⁴⁾。Fig. 11は、定容積圧縮法の装置にヘリウムガスを装入し測定を行なった結果を、空気の場合と比較したものである。SiC #20 ($D_p=1000\mu$)、ガラス球 ($D_p=720\mu$) などの比較的粗いものは、空気、ヘリウムガスとも大差ないが、重質炭酸カルシウム ($D_p=6\mu$)、亜鉛華など微粉

Fig. 11. Comparison between air and helium (Method of constant volume compressing $v/V=0.35$).

になると、ヘリウムガスを使用の方が、いくぶん低い測定値を与える。

さらに、エヤー・ピクノメータ法と液浸法との測定結果の比較を行なうために、液浸法の内、液・ピクノメータ法とルシヤトリエ比重ビン法による測定を行なった。Table II, III に、これらの結果を示す。

Table IV は、各測定法の比較データである。試料粉体として、SiC #20、ガラス球のような、孔 (Pore) の状態が比較的シンプルであったり、孔が存在しないと考えられるもの、S.M. #12 ($D_p=1680\mu$) のような複雑な孔をもっていると考えられているもの (S.M. は、ボーキサイトの微粉砕物をペレット状に成形し、それを焼結したもので、研磨材の一種である。) および、微粉である重質炭酸カルシウム、亜鉛華を選んだ。エヤー・ピクノメータ法による測定は、固体充てん率の充

Table II. Results obtained by liquid pycnometer.

Sample	ρ_p (g/cm³)	Average	Standard deviation
Glass beads ($D_p=720\mu$)	2 49, 2 49, 2 49, 2 49, 2 49	2 490	—
Silicon carbide #20 ($D_p=1000\mu$)	3 21, 3 22, 3 22, 3 21, 3 22,	3.216	0.005
S.M. #12 (Sintered alundum) ($D_p=1680\mu$)	3.60, 3 62, 3.61, 3.57, 3 62, 3 61, 3 58, 3.63, 3 59,	3 603	0.019
Ground calcite ($D_p=6\mu$)	2.66, 2.69, 2.68, 2 68,	2 678	0.013
Zinc oxide ($D_p=0.5\mu$)	5 58, 5.68, 5.63, 5 67, 5.64, 5 67, 5 63, 5.65, 5 64, 5.67, 5.49, 5.58, 5 63, 5 61	5.626	0.050

Table III. Results obtained by Le Chatelier's bottle.

Sample	ρ_p (g/cm ³)	Average	Standard deviation
Glass beads ($D_p=720\mu$)	2 50, 2.55, 2 53, 2 43, 2.52, 2.52, 2.48, 2 53, 2.51, 2.47, 2 51, 2.48, 2.45, 2.53, 2 47,	2.499	0.034
Silicon carbide, #20 ($D_p=1000\mu$)	3.10, 3.23, 3.11, 3.25, 3.13, 3.21, 3.09, 3.19, 3.18, 3 18,	3.167	0.056
S. M. #12 (Sintered alundum) ($D_p=1680\mu$)	3.61, 3.61, 3 61, 3.60, 3.60	3.606	0.005
Ground calcite ($D_p=6\mu$)	2.80, 2 83, 2.78, 2.73, 2 79, 2 76	2.782	0.034

計し、固体充てん率を充分大きくとって測定を行なえば、比較的粗粉に対しては、液浸法によるものに近い測定値が得られることが明らかになった。微粉体の測定は、固体充てん率を大きくとれないこともあり、難しい。しかし、空気の代わりにヘリウムガスを用いることにより、ある程度、液浸法に近いデータを得ることはできる。

試料を提供していただいた昭和電工株式会社ならびに、実験に協力された、田村能子、大野美代子の両君に、感謝いたします。

(昭和45年11月17日 第8回粉体に関する討論会にて講演)

Table IV. Comparison with each methods.

Sample	Air pycnometer			Liquid immersion method	
	Method of constant volume compressing		Unfixed volume expansion	Liquid pycnometer	Le Chatelier's bottle
	Air	Helium			
Silicon carbide, #20 ($D_p=1000\mu$)	3.205 (0.010)	3 226 (0.024)	3.49 (0.108)	3 216 (0.005)	3 167 (0.056)
Glass beads ($D_p=720\mu$)	2.506 (0.035)	2 512 (0 008)	2.54 (0.042)	2 490 (—)	2.499 (0.034)
S M. (Sintered alundum) ($D_p=1680\mu$)	3.582 (0.049)	3.644 (0.022)	3.78 (0 077)	3.603 (0.019)	3.606 (0.005)
Ground calcite ($D_p=6\mu$)	2.914 (0.026)	2.750 (0.017)	Abnormal values	2.678 (0 013)	2.782 (0.034)
Zinc oxide ($D_p=0.5\mu$)	>7.2	5 700 (0 241)	Abnormal values	5.626 (0.050)	—

Upper rank ; Average

Lower rank ; Standard deviation

分大きいところでランダムな順序で行ない、10回測定
の平均を示した。

エヤー・ピクノメータ法の内、定容積圧縮法に比して、不定容積膨張法の測定値は大きめの値を呈し、かつ、測定値のパラッキも大きいようである。これは、不定容積膨張法の場合、系内の圧力が大気圧と平衡に達した点の決定が難しいこと、マノメータ管の内径の不均一さが、そのまま膨張体積の誤差としてあらわれることなど、装置上の問題点によるものと考えられる。

SiC, ガラス球などにおいては、定容積圧縮法の測定値は、液浸法によるものに近い値を呈し、かつ、パラッキも小さい。重質炭酸カルシウム、亜鉛華などの微粉では、定容積圧縮法の測定値の内、ヘリウムガスによるものが、液浸法に近い値をとってきた。このような微粉においては、空気による測定は困難である。

5 結 論

エヤー・ピクノメータ法による粒子密度測定装置を新たに設計し、若干の試料粉体について測定を行なった結果、定容積圧縮法の装置は不定容積膨張法のものに比して、装置上の問題が少なく、注意深く装置を設

参 考 文 献

- 1) 木村典夫, 神村民雄, 井伊谷鋼一, 化学工学, **21**, 178 (1957).
- 2) 粉体工学研究会編, “粉体粒度測定法”, 第3章 (1965).
- 3) 三輪茂雄, 粉体工学研究会誌, **6**, 115 (1969).
- 4) 三輪茂雄, 材料, **19**, 476 (1970).
- 5) Mular, A. L., *et al.*, Trans. AIME. Mining Br., **226**, 404 (1963).
- 6) Juda, J., Staub, **26**, 5 (1966).
- 7) Neumann, B., *et al.*, Brennstoff-Chemie, **15**, 9, 161 (1934).
- 8) Poisson, R., Peintures-Pigment-Vernis, **42**, 10, 767 (1966).
- 9) Босыренко, ю. я., Заводская Лаор., **31**, 2, 243(1965).
- 10) Scheve, E., *et al.*, Chem. Techn., **12**, 1, 23 (1960).
- 11) Rennhack, R., Gas Wasserfach, **109**, 43, 1 209 (1968).
- 12) Kegn, E. Y. H., Powder Technol., **3**, 179 (1969/70).
- 13) Joyce, R. J., Proc. Instr. Soc. Am., **79-LA61**, 1 (1961).
- 14) Pruß, W., Brennstoff-Chem., **40**, 12, 392 (1959).