粉 体 工 学 実 験 法 (6) *

——液浸法による粉体の粒子密度測定——

Experimental Procedures for the Determination of
Particle Density by Liquid Immersion

三 輪 茂 雄 **
Shigeo Miwa

1. ま え が き

粉体工学において、粒度と並んで大切な特性値は、粒子密度 ρ_p である。粒度測定においても、顕微鏡法で個数分布を求める場合などのほかは、粒子密度が既知であることが前提となるから、その測定の正確さが粒度測定値に直接ひびいてくる。だから、粒度測定をやるつもりなら、まず粒子密度の測定法を確立しておく必要があるわけである。

またアルキメデスが金の密度測定法を風呂に入って考えたように ρ_p 自身が大切な特性値となる場合も多い。たとえば JIS R-6125 "人造研削材の比重試験方法" には、研削材の ρ_p 測定方法が規定されているが、これは ρ_p が研削材の品位や、結晶構造から来る重要な特性値で、品質管理のポイントの一つになっているためである。JIS R-6125の方法は県チョウ法と呼ばれる一種の浮力法であるが、あるとき、この JIS の由来をたどってみたことがあった。古い書類を調べていったら、第二次大戦中の海軍の規格がもとになっていることが分った。当時の事情を知っている人に聞いたところ、その基礎実験は、昭和電工塩尻工場にいた若い大学出の人がやったのだというので、かれのレポートを見せてもらうことができた。確かに県チョウ法独特の容器の図があり、データが並んでいた。さらにその方法を選んだいきさつや、県吊法という名づけ親を聞こうとしたところ、そのレポートを書いた人は、まもなく菊池 寛の娘さんと結婚して、会社をやめたから、そういうことなら菊池 寛に聞いてみろということになった。以来、それからさきの由来を聞こうとしても、たどるすべのないときは、"菊池 寛に聞け" ということにしている。

話が横道にそれたが、以下では粒子密度の測定法のうち、液浸法とくに、ピクノメータ法と県チョウ法を中心にのべる。適当な液体が見つからない場合や、液浸できないものでは、空気式や密度勾配法など他の方法が行なわれるが、それについては別の機会に譲ることにする。

2. 粒子密度の定義

粒子密度 (density of particles) ρ_p というのは、嵩密度 (bulk density) ρ_B とともに、粉体工学でいつも出て来るのであるが、このほかに、真密度 (true density) や、見掛け密度 (apparent density) というのが使われるので、混乱をさけるため、多少説明しておく必要がある。

嵩密度というのは、沢山の粒子が堆積状態にある場合、粒子間の空間も含めた粉体の単位体積当りの質量である。(嵩密度のことを、見掛け密度ということがまれにあるようであるが、混乱を招くので避けるべきである)。

粉体の粒子がすべて、図 1 (a) のように中身が充実していて、表面に比較的浅い凹みや溝がある程度で、内部に空洞や気泡のようなものを全く含んでいなければ、これらの粒子の単位体積 (粒子間の空間を含まない固体のみ) の当りの質量は、粒子密度であり、また真密度に等しい。

ところが図 1 (b), (c) のように表面に比較的深い裂け目や割れ目、洞穴などがあり、さらに表面に連結しない閉

図 1 粒子の表面の状態と粒子体積の定義

* 昭和43年12月23日受理

**同志社大学工学部粉体工学研究室 (京都市上京区今出川通烏丸)
TEL 075-211-2311 内線 392

じた空洞がある場合には、どこまでを粒子の表面と考えるかで粒子密度が変ってくる。この場合には粒子を充分細かく(緻密にはその限度はきめにくい)砕いて、その碎片には、もはや閉じた空洞がないようにして粒子体積を測定し、真密度を求めるのが普通である。粒子を粉碎せず、与えられたままの粒子(閉じた空洞を含んでいる)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、単位体積当りの質量を求めたものを粒子密度とする。以下本文でいう粒子密度はこれである。そして粒子表面と親和性のある(表面をぬらしやすい)液体を浸込まして体積を測定する場合には、親液粒子密度ということにする。

もし、粒子の外郭には達するが、狭い割れ目や洞穴のような粒子内の空間には入りにくい液体を使用する(たとえばある物質と水銀のように)と、粒子間の空間が粒子体積に含まれるので、求められた粒子密度は、より小さくなる。これも粒子密度の一種である。これを区別するため、仮りに疎液粒子密度と呼ぶことにする。このときの空間率をポロシティーということもある。

見掛け密度というのは、上記の粒子密度と同義に使われることが多いが、混乱を生じやすいので、使用しない方が望ましいのではなからうか。粒子密度というと、たとえば粉じん気流の単位体積中の粒子数のようにとられる危険があるという人もあるが、そういう特殊な場合(あまり使うことは少ないと思うが)には“粒子群密度”というように複数の語を使えばよいと考えられる。

要するに密度とは、単位体積の質量であり、その測定には質量と体積の測定が必要であるが、質量は文句なしに求められるから問題は、体積測定をどのように行なうかにある。粒子群の嵩体積から嵩密度、粒子の体積から

粒子密度、粒子を構成する物質の真の体積から真密度が求まると考えればわかりやすい(見掛け密度というと、粒子群の見掛け体積からか、粒子の見掛け体積からなのかわりにくい)。

なお、従来、多くの文献などで粒子密度のことを、便宜上嵩密度と対照させて真密度と称していることが多いが、これは粒子中の空洞がないものとして便宜的に用いられているものである。しかし、外国でも一般に density of particles という言葉が使われていることでもあり、今後は粒子密度 ρ_p というようにした方がよいと思う。

3. ピクノメータ法

3.1 準備すべき器具類

a) 特殊な器具、薬品類

1. 三方切り換えコック付粒子密度測定用脱気装置

図2、3に示す装置で、本研究会の木村さん¹⁾の考案にかかわるものである。コックの操作のみで容易に排気、浸液の供給などが行なえる便利な装置であるが、三方切り換えコックの構造と気密がむづかしいから、専門のガラス細工屋に依頼してつくる(筆者のは東京筒井理化学器械²⁾で、超音波発生器、マノメーター付、約50,000円であった)。

2. ピクノメータ：上記の装置のすり合せにきっちり合い、別にキャップがある25~30ccのもの数個

3. 真空ポンプ：100 [l/min]、 5×10^{-4} mmHg 程度
[備考1, 3参照のこと]

4. 浸液：測定対象の粉末によってちがうが、ふつうの鉱物質のものなら、キシロール(一級)、クロシンなど、粒子表面をぬらしやすく沸点がなるべく高い100℃以上のものがよい。

b) 一般器具類

1. 恒温水槽(常温程度で使用)

2. 鋭感水銀温度計($1/10^\circ\text{C}$ 目盛)1個

図2 三方切り換えコック付き粒子密度測定用脱気装置

図3 三方切り換えコック付き粒子密度測定用脱気装置
(筒井理化学器械製)

3. 普通のデシケータ(シリカゲル入り)(ピクノメーター放冷保管用)

4. 乾燥器(110℃): ガラス器具乾燥用

5. 精密天秤(感量0.1mg)

6. ガーゼ, アルミ箔 若干

7. 洗浄用重クロム酸混液および洗剤

8. ビーカー 100cc

9. 超音波分散(洗浄)器

10. 真空グリース

3.2 測定準備

1) ピクノメーターの洗浄と秤量: すり合せがよく合うことを確かめてからよく洗浄する。重クロム酸混液, 洗剤, 有機溶剤など適宜使用する。超音波洗浄も有効である。最後に蒸留水で洗い, よく水を切ってから乾燥器に入れる。乾燥したらデシケータに入れて放冷保管する。

2) ピクノメーターの内容積検定: ピクノメーターをキャップ付で秤量し, 質量 m_0 [g]を求める。次にキャップをとり蒸留水を満たし, 恒温水槽(常温+3℃くらい)にピクノメーターの首まで浸す。30分くらい保って恒温にしてから, キャップをはめる。この時キャップの細管を指先で押え, 液が充分ゆきわたるように注意しつつ徐々に行ない, ゆきわたったところで指先を細管から離して, きっちりすり合わせる。キャップの上端の水をガーゼで注意深く拭いとる(余分に拭わないこと)。次に恒温水槽からピクノメーターを取り出し直ちにガーゼですり合せ部の水を拭いとる。ついでピクノメーターの外側の付着水を完全に拭いとる(一度冷水に浸してから行なうと, あふれる心配がない)。精密天秤で精秤し, 質量 m_w [g]を得, $(m_w - m_0)/v$ を恒温水槽の温度における水の密度(本誌, 5, [2] p. 1061 (1968))で割って, ピクノメーターの体積 v [cm³]を決定する。

3) 浸液の密度の決定: 上記と同じ操作を浸液について行ない, 浸液を満したときの質量 m_l を測定し, $(m_l - m_0)/v$ により浸液の密度 ρ_l を決定する(3回くらい同じ測定を行なって平均をとる。温度をかえて曲線をつくっておくとよい。)

4) 試料粉末の調製: 試料は, 表面の微量な付着水分を除くため110℃に乾燥した後, シリカゲル入りのデシケータに入れて条件を整えておくことが必要である(110℃の加熱乾燥は, 場合によっては表面状態に微妙に影響するので注意のこと)。

5) 三方切り換えcock付粒子密度測定用脱気装置の調整: cockのグリースの過不足を点検し, 真空中に引いてからcock 5を閉じ, モレがないか確かめる。cock 4, 1を開き, 三方切り換えcockを図4(a)の位置にして,

浸液を15~25cc入れ, cock 1を閉じる(ピクノメーターのすり合せにはグリースはつけない)。

3.3 測定操作

1) ピクノメーターをキャップ付で精秤する。 m_0

2) ピクノメーターに試料を内容積の1/3程度とり, 精秤する(すり合せ部に試料が付着しないよう注意)。秤量値を m_s とする。

3) 試料の入ったピクノメーターを装置に装着する。

4) cock 1, 2, 3, 4は閉, cock 5を開, 三方切り換えcockは図4(a)にして真空ポンプを作動させると, ピクノメーターとcockの孔および浸液ダメが排気され, 浸液は発泡をはじめる。発泡がしばらくつづき, 発泡がほとんどなくなったら三方切り換えcockを図4(a')にし, 次に図4(b)にする。この状態では, ピクノメーターのみ排気されるので, 3 [mm Hg]以下の圧力に保ってこれを適当時間つづける[備考2]。

5) 排気中の真空度はcock 3を開にして読む(cockを開にしたとき, マノメーター内の空気のため多少真空度が下がり, ピクノメーター内の粉末が飛散することがあるから, 吸引はじめはときどきcock 3を開にする。(ただし測定後は必ず閉にしておくこと)[備考6]。

6) 充分排気できたら, cock 5を閉, cock 4を開にし, 真空ポンプを停止させる。次に三方切り換えcockを図4(c)にし, 浸液をピクノメーターに流入させる(流入しにくいときはcock 1をわずかに開く。実際には, cock 1を素速く半回転させるとよい)。

7) 液の流入が終わったらピクノメーターを少し振とうする(振とうは, 装置の台を少しもちあげて液の動きに調子を合せて動かす。超音波分散器も使える)。

図4 三方cockの操作

表1 ピクノメータ法粒子密度測定結果書込表

測定日：S 年 月 日

責任者：_____

測定者：_____

装置：三方切り換えコック付脱気装置

試料：_____ 浸液：_____

恒温水槽の温度	測定	$t^{\circ}\text{C}$			
ピクノメータの重さ	ク	$m_0'[\text{g}]$			
(水)+(ピクノメータ)の重さ	ク	$m_w[\text{g}]$			
$t^{\circ}\text{C}$ における水の密度	表より	$\rho_w[\text{g}/\text{cm}^3]$			
(浸液)+(ピクノメータ)の重さ	測定	m_l			
浸液の密度		$\rho_l = \frac{m_l - m_0'}{m_w - m_0'}$ ρ_w			

脱気の真空度：_____ [mmHg]

ピクノメータの重さ	測定	$m_0[\text{g}]$			
(ピクノメータ)+(試料)の重さ	ク	$m_s[\text{g}]$			
(ピクノメータ)+(試料)+(浸液)の重さ	ク	$m_{sl}[\text{g}]$			
粒子密度		$\rho_p = \frac{m_s - m_0}{m_l - (m_{sl} - m_s)}$ ρ_l

図5 県チョウ法用比重ビンおよびスタンド

8) 液が粉末に充分ゆきわたったら、コック1をゆっくり開けピクノメータを取り外す。コック5を開く(このときコック3は必ず閉のこ)。

9) 取り外したピクノメータの液面が、すり合せの上部まで来るように浸液を追加してから、ピクノメータの口にアルミ箔で覆いをし、ピクノメータの首がつかる程度に恒温水槽に入れる。前記1の操作の要領で恒温にし、キャップをはめ、ピクノメータのキャップ上端の液をガーゼで拭い、ピクノメータを恒温水槽から取り出し、外側の付着水を完全に拭いとってから、精秤する。この値は(ピクノメータ)+(試料)+(浸液)の質量 m_{sl} である。

10) 以上の測定値を書込表(表1)に書き入れ ρ_p を計算する。

4. 県チョウ法

4.1 準備すべき器具類

1) 県チョウ法用比重ビンおよびスタンド：図5のよ

図6 真空デシケータ脱気装置

うな薄手のガラス管で作った底の平らな容器で、簡単に試験管から自製してもよい。

2) 毛髪：上記比重ビンをつり下げるのに用いる。女性の髪の毛がよいそうである(?)。洗剤で油気をよく除いておく。

3) 真空デシケータ：図6のように側方から引くような型式の使いやすい。水銀真空計付属。

4) トールピーカー：高さ200mm, 500cc 用

三方切り換えコック付脱気装置と、ピクノメータは不要であるほか、あとは前記のピクノメータ法と同じものをそれぞれ準備する。天秤は普通の精密天秤をつかうが、モールの比重天秤も利用できる。

4.2 測定準備

1) 浸液の密度決定：前述3.2節の3)に準じて求めておく。

2) 比重ビンは使用に先立って十分に洗浄しておく。重クロム酸混液、水道水、蒸留水の順に洗い、水をきり乾燥してから、シリカゲル入りのデシケータに入れて保存する。それぞれ重量(m_0)を精秤しておく。

- 3) 試料粉末の調整：前述 3.2 節の 4) に準ずる。
- 4) 真空デシケータのふたは、ワセリンですり合わせを気密にし、その他の気密にも注意して 3 mmHg 以下の圧力に保ちうるようにする。
- 5) 浸液は 1 回分約 350 cc をトルビーカーにとり、真空デシケータに入れて脱気しておく。別に 100 cc くらいのビーカーにも浸液を入れて脱気しておく。3 mmHg に約 1 時間保つ。

4.3 測定操作

- 1) 試料を約 1～2 cc 程度を比重ビンにとり、精秤し、 m_s とする。
- 2) 試料を入れた比重ビンをスタンドに立て脱気した浸液を、比重ビンの半分ないし 7 分目くらい入れ、少し振って気泡を追出す（液を比重ビンに注ぐとき、器壁に付着している粒子を洗い落とす）。
- 3) 比重ビンはスタンドに立てたまま、浸液の入ったトルビーカーと並べて、真空デシケータに入れる。
- 4) デシケータのふたを閉じ、真空ポンプを回転し、図 6 のコック②を調節しながら徐々に吸引をはじめる（急激に吸引すると突沸するから注意のこと。たとえば 5 分かかって 20mmHg, 10 分間で 10mmHg, 20 分間

図 7 県チョウ操作

で 5 mmHg, 40 分で 3 mmHg というように、発泡状況をみながら行なう)。

5) 約 3 mmHg に約 1 時間くらい保ち、ときどきデシケータを外から軽くたたいてみて、発泡が完全かどうかを確認める（微粉末では、とくに飛散しやすいので注意のこと）。

6) 気泡が完全に除かれたら、コック②を閉じ①を静かに開いて、デシケータ内を常圧にもどし、真空ポンプを止める。

7) デシケータから比重ビンを取り出し、比重ビンの浸液の減量の程度によりビーカーから補充し、8 分目くらいまで満たす。そのまま静置して室温になるのを待つ。

8) トルビーカーを天秤の所定の位置（図 7）に置き、温度計を液中につす。次に比重ビンの毛髪の輪を天秤のかぎにかけ、比重ビンを静かに液中につす（微粉のときは、液中で飛散しやすいので注意）。

9) 粒子が恒温になるのを待ち液中に浸けてつるした状態で重量 m_{sl} を秤る。

10) 比重ビンを取り出し、内容物を捨て 100cc のビーカーの浸液を用いて、ビン中の試料を完全に洗い出す。再び比重ビンを液中につるして、重量 m_{ol} を秤る（注意： m_{sl} と m_{ol} は同一温度で測定することが必要で、要すれば恒温水槽を使う）。

11) 以上の測定値を書込表（表 2）に書き入れ ρ_p を計算する。

5. あとがき

ここでは、液浸法のうちでもっとも正確な方法として広く用いられるピクノメータ法と、県チョウ法とについて述べた。湯煎法【備考 4】も簡単な方法でよく使われるが、割合簡単なので省略した。

おわりにピクノメータ法については、鈴鹿工専の木村

表 2 県チョウ法、粒子密度測定結果書込表

測定日：S 年 月 日

責任者：_____

測定者：_____

装置：真空デシケータなど

試料：_____

浸液：_____, 浸液の密度 $\rho_l =$ [g/cm³]

脱気の真空度： [mmHg]

比重ビンの重さ	測 定	m_0 [g]					
(比重ビン)+(試料)の重さ	〃	m_s [g]					
(比重ビン)+(試料)の浸液中での重さ	〃	m_{sl} [g]					
(比重ビン)のみの浸液中での重さ	〃	m_{ol} [g]					
粒子密度 $\rho_p = \frac{m_s - m_0}{(m_s - m_0) - (m_{sl} - m_{ol}) \rho_l}$

図 8 減圧度が ρ_p の値におよぼす影響 (フライアッシュ)

さんから教えをうけ、また、県チョウ法については、昭和電工塩尻工場の方々に負うところが多い。付記して謝意を表します。また卒論研究で、猪狩英世君(金生興業)、小林昭一君(神奈川工試)、丹羽和彦君(東洋陶器)の諸君に手伝ってもらった。

〔備考 1〕

真空ポンプのオイルは、浸液の蒸気を吸収して増量してくるので、オイル・ゲージを点検して、ポンプ下部の排出口からとり出す。400 cc くらいを限度として、新しいオイルを交換すること。

〔備考 2〕 減圧度について

3 mmHg 以上の減圧度にするのが普通である。図 8, 9 はピクノメータ内の圧力をかえて、 ρ_p を求めてみたデータである。WA の場合は 1 mm 以下を必要とする。ピクノメータのすり合せ部にもれがあるときは、上からナイロンテープなどでシールする。

図 9 減圧度が ρ_p の値におよぼす影響(ホワイトモランダム)

〔備考 3〕 アスピレータの使用

真空ポンプがないときは、水流式アスピレータも使用できる。

〔備考 4〕 湯煎法について

試料がかなり多量あるときは、少し大きいピクノメータを使い、沸騰させて脱気することも行なわれる。粘土などの場合にはよく用いられている。湯煎の代りに表面活性剤を使うこともある。

〔備考 5〕

浸液としては鉱物質の場合、キシロールとクロシンがもっとも普通である。四塩化炭素は、 $\rho_p = 1.6$ 以上の粒子に使われ、方解石やセメントの場合、精度がよいといわれる⁵⁾。

〔備考 6〕

細かい粉末の場合は、脱気を完全にするためコック 5 を閉とし、ピクノメータに少し振動を与える操作を途中で行なうと有効な場合がある。

引 用 文 献

- 1) 木村典夫, 神村民雄, 井伊谷鋼一: 化学工学, 21, 178~179 (1957)
- 2) 粉体工学研究会編: “粉体粒度測定法” (1965) 養賢堂
- 3) JIS Z 8807-66 固体比重測定方法
- 4) JIS R 6125-61 人造研削材の比重試験方法
- 5) Aitcin, P. C. et al.: Rev. Mater. Construct, Trav. Publ., [624] 327~329 (1967) “静水力学的方法による粉体の密度測定法”
- 6) Overkott, E.: Tonind. Ztg. Keram. Rundschau, 91, [3] 88~92 (1967) “セラミック粉体の粒子密度の測定について”