

水銀ポロシメータによる細孔分布の測定

福田義民・河添邦太郎・池田憲治

各種材料の微細構造については、単に有孔率によって表わすことが多かったが、最近では材料組織の本体をなす孔の大きさとその分布によって微細構造を明らかにすることが望まれるようになってきた。水銀ポロシメータによる細孔分布の測定法に関し、その原理と装置について概説するとともに、二三の炭素材料の測定結果から推定される微細構造について述べた。

1. は し が き

近来多孔性物質は化学工業、原子力工業その他において、いろいろな目的の下に使用されるようになってきている。その場合、それら多孔性物質内の物質移動の速度とか隔膜法における拡散分離の分離効率あるいは透過の問題など、その微細構造、端的にいえば細孔孔径分布によって決まることからは多い。そのため細孔分布の測定は不可欠のものとなりつつある。しかしながら一般に、多孔性物質は毛細管や細隙の多数集合したもので、種々の大きさ、形状および方向をもった不規則な孔からできているから、細孔分布といっても、あいまいなものとならざるを得ない。

細孔分布測定法の代表的なものは高圧水銀法と吸着法であるが、普通、孔半径 100 \AA 以上のマクロ孔は高圧水銀法により、孔半径 100 \AA 以下のマイクロ孔は吸着法によって測定することが多い。しかし、活性炭の細孔分布を窒素吸着の吸着等温線および高圧水銀法の両方法により同一範囲について求め、両者が良く一致することを認めた報告もあるように^{1),2)}、孔半径 100 \AA が両測定法の適用限界孔半径ではない。細孔が大きくなると毛管凝縮がおこらないので吸着法は適用不能になるし、孔半径が $10 \sim 50 \text{ \AA}$ 程度に小さい細孔分布の測定に対しては、高圧水銀法では非常な高圧を必要とする難点をもっているので、一応孔半径 100 \AA ぐらいのところに境界を設けているのである。

1945年、Ritter と Drake³⁾ によって開発された高圧水銀法による多孔性物質の細孔分布測定法は、操作が迅速で正確な情報が得られるために、従来から触媒担体⁴⁾、吸着剤^{5),6)}、建築材⁷⁾ および母材⁸⁾ などの細孔分布測定に適用されている。筆者らは高圧水銀ポロシメータを試作し、吸着剤や炭素材料の微細構造の研究を行なっているので、測定方法の概要と測定結果の一例を概説したいと思う。

2. 測 定 原 理

液体中に毛細管を立てた場合壁を濡らす液体は毛管内

を上昇し、反対に濡らさない液体は降下する。この毛管現象はいうまでもなくメニスカスのところで表面張力により圧力が働くため、水銀のように通常の物質に対し濡れないものは、圧力を加えなくては毛管内に入らない。水銀ポロシメータはこれを利用するもので、水銀を細孔に圧入せしめて、必要な圧力から細孔の径を、圧入量から細孔容積を求めるものである。

細孔の断面が円形であれば、細孔に水銀を圧入するために必要な圧力 P と半径 r との間には

$$P = -2\sigma \cdot \cos \theta / r \quad (1)$$

の関係がある。 σ は水銀の表面張力、 θ は接触角である。細孔の断面が円形でない場合には r は細孔の動水半径の2倍の値を意味すると考えて良い。

従来文献値⁹⁾ から筆者らは $\sigma = 480 \text{ dyne/cm}$ 、 $\theta = 140^\circ$ の値を採用しているが、その場合 $P(\text{kg/cm}^2)$ と $r(\text{cm})$ の関係は

$$Pr = (7.5)(10^{-4}) \quad (2)$$

となる。これより半径 1μ の細孔に水銀を入れるためには 7.5 kg/cm^2 の圧力が必要になることがわかる。

通常多孔性物質は種々の大きさの細孔を有しているから、真空脱気した試料を水銀に漬し水銀上への圧力を増すと、水銀はその圧力に応じて逐次細かい孔に侵入し、圧入水銀量の増加からそのときの細孔半径に対する細孔容積が求められる。

この場合水銀への圧力を増せばいくらかでも小さい孔まで測定できることになるが、液体分子の数が少なくなるに従い表面張力の値は小さくなり、ついには表面張力は消失すると考えられるので、当然測定限界が存在するはずである。水銀原子の直径は 3.25 \AA であるが、その約10倍の孔径 35 \AA まで測定した例はある³⁾。

3. 装置および測定方法

以上の測定原理からわかるように、圧力の変化による水銀容積の変化を測定することが、測定装置の一番大切な問題である。筆者らは Ritter & Drake³⁾、Burdine⁹⁾、Watson⁷⁾、Purcell¹⁰⁾、および Butterworth¹¹⁾ らの研究を参考にして、測定精度をあげるために液膨張計(デイ

ラトメータ)のように試料および水銀を入れる硝子容器は上部の径を細くし、そこに0.025 mmφの白金-イリジウム線を張り、水銀の侵入による容積の変化すなわち水銀のメニスカスの位置の変化が白金-イリジウム線の電気抵抗の変化から測定できるようにした。装置の概要は写真1、第1図および第2図の通りで、第1図のポロシメータではパイプ状測定試料のためのデイトメータが示されている。また抵抗測定にはホィートストブリッジもしくはポテンシオメータを使用している。

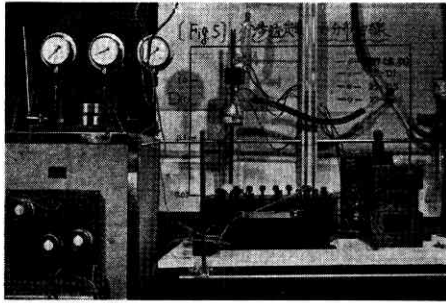
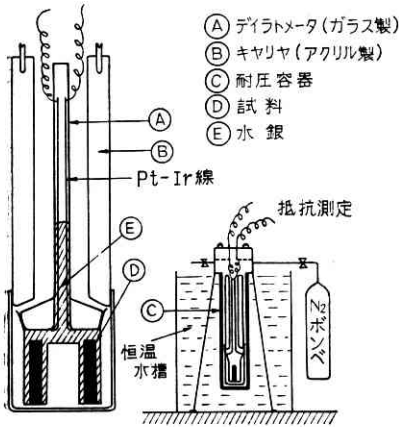
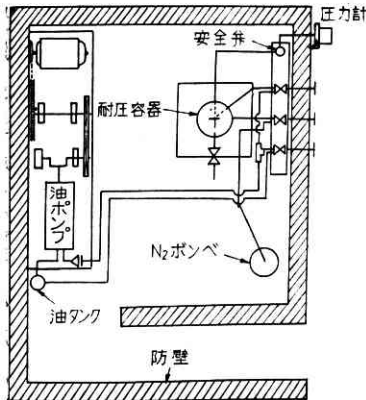


写真1 ポロシメータの外観



第1図 常用 150 kg/cm² のポロシメータ

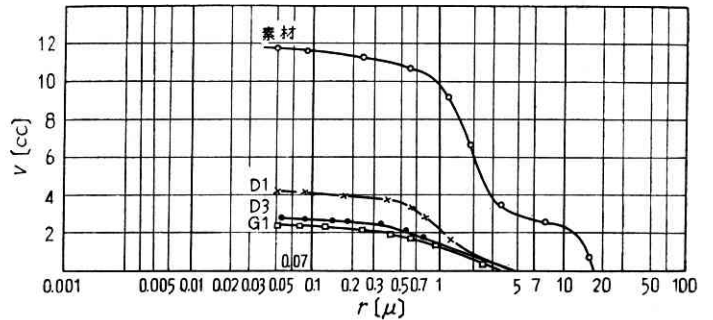


第2図 常用 1,500 kg/cm² のポロシメータのフローシート

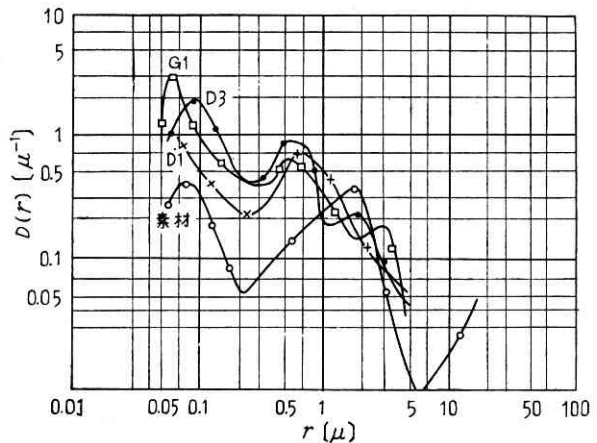
図のようにデイトメータAの下部に試料を入れ、アクリル製キャリヤBで保護し、真空排気した後、デイトメータ毛管部の一定の高さまで水銀を加え、ついで、大気圧まで圧力を上げ、その間の試料内部への水銀の侵入量を読み、さらに耐圧容器Cに入れて窒素ガスにより加圧を行なう。100kg/cm²までは窒素ポンベにより、それ以上は油圧ポンプ(第2図)によって加圧した。耐圧容器内に圧力を加えると試料の細孔や細隙に水銀が侵入してその結果デイトメータ毛管部に張った白金-イリジウム線の電気抵抗が増加するから、この抵抗変化を圧力の微小変化ごとに測定し、あらかじめ検定したデイトメータ内の水銀容積と電気抵抗の関係図より、侵入した水銀の容積(細孔や細隙の容積にひとしい)を求め、一方そのとき水銀の侵入する細孔や細隙の半径は圧力Pから算出(細孔内は真空と見なして)される。

4. 測定結果

不透過炭素材 ピッチコークス粒をコールタールピッチで成型し、焼結した1"φ×100 mmのパイプ状炭素素材およびそれに合成樹脂を含浸、重合、焼成して製造した不透過炭素材を用いて細孔分布を測定した結果の一例を第3図に示す。semi-log紙にプロットしたもので、横軸は水銀圧入圧に相当する細孔半径r(μ)をとり、



第3図 不透過炭素材の細孔分布



第4図 不透過炭素材の細孔分布曲線

縦軸にはその r の値よりも大きい半径の細孔の容積 V [cc] をとった累積曲線で示した。図の試料番号 D1, D3, G1 は処理条件および回数を示すもので、不滲透処理によって細孔容積は減少するが、必ずしも小孔分布が増加するものではないことを示していて興味深い。第3図のような累積曲線でも分布は示されるが、一般的な分布函数の形で整理したのが第4図である。図の $D(r)$ は $(1/V_0)(-dV/dr)$ であって第4図は第3図の微分曲線である。

不滲透炭素材の細孔はすべて円筒状の孔より成り立っているという仮定をおいて、第4図のような高圧水銀法で求めた細孔分布からガス透過率を計算によって求め、その結果を実際に平均圧力 2.7 atm のもとに窒素ガスおよび水素ガスを透過させて求めたガス透過率と比較すると、第1表のようになる。

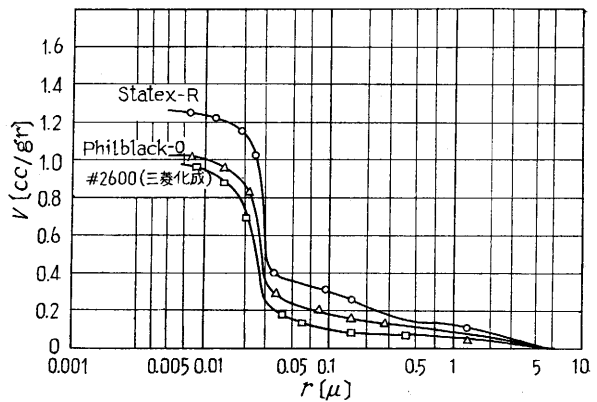
第1表 ガス透過法と高圧水銀法から求めた透過率の比較

試料	ガス透過法 [cm ²]	ポロシメータ法 [cm ²]
素材	(1.4) (10 ⁻¹¹)	(9.2) (10 ⁻⁹)
D 1	(7.8) (10 ⁻¹³)	(3.0) (10 ⁻¹⁰)
D 3	(3.0) (10 ⁻¹⁵)	(1.9) (10 ⁻¹⁰)
G 1	(1.0) (10 ⁻¹³)	(1.7) (10 ⁻¹⁰)

第1表からわかるとおり、ポロシメータ法から計算したガス透過率が相当大きな値を示すことは、ガス透過に関係のない孔が多数存在することを示している。すなわち、ガスの流動方向に垂直方向の孔や、入口のみあって出口のない孔などはガス透過には無関係であると考えられるから、これらの孔が多数存在していると推定される。

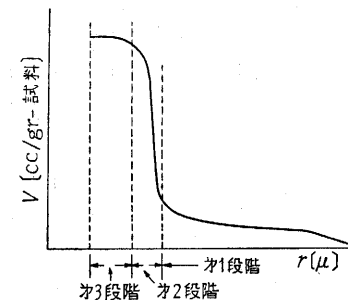
しかし、加圧実験終了後降圧するとき、少量の水銀が孔から流出するだけで、(すべての試料について圧入水銀量の約5%しか流出しない)加圧時における圧力と細孔容積の関係と一致せず、明確なヒステレシスを示すのは、孔が連結していて、圧力の増加につれて孔内の水銀メニスカスが消失するからで、入口のみで内部が閉じているような孔は比較的少ないことを示している。したがって、孔は均一な円筒状ではなくて、孔相互が互いに連結した網の目のような構造をしていると推定される。

カーボンブラックビード カーボンブラックを電子顕微鏡で見ると直径 30 μm ぐらいの球状粒子であって、さらにそれらの球状粒子の数個~数十個が鎖状に結合して団粒組織を形成しているのが特徴である。このようなゴム補強用のカーボンブラックは造粒して使用されているが、14~48 メッシュのカーボンブラックビードの一定量 (0.3 gr) を内容積 5 cc のデイトメータに入れ、不滲透炭素材と同じ方法で第2図に示したポロシメ



第5図 カーボンブラックビードの Void 容積分布

ータで最高圧 1,500 kg/cm² まで加圧したときの、細孔の半径 r [μ] と累積した細孔容積 V [cc/gr] の関係は第5図の通りである。



第6図

第5図の細孔容積分布曲線の特徴は、ある圧力までは比較的なだらかに容積が増加するが、ある圧力で急激に容積が増加し、次にある圧力でほとんど容積の増加がみられなくなることである。この点を第6図を参考にして考察してみると、

(第1段階)……ビード表面の凹凸に水銀が入る状態を示す。

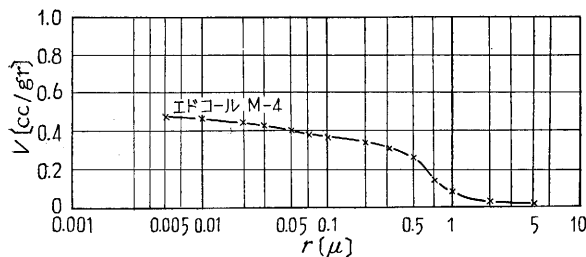
(第2段階)……圧力 190~380 kg/cm² (半径 0.04~0.02 μ) になると、水銀がビード内に侵入するので、急激に容積が増加する。このように急激な容積増加があるのは、ビード内においてカーボンブラック粒子が規則的な配列をしていることを示していると考えられる。

第2表 カーボンブラックの電子顕微鏡径

試料名	E.M径(μm)
#2600	21.8
Philblack-O	27.3
Statex-R	26.6

次に、モデルとして最密球充填を考えた場合、球間隙の相当径はいかなる球配列によっても球状粒子の径より小さいものであるが、第2表の電子顕微鏡径と第5図の容積が急激な増加を示す細孔径を比較すると、細孔径の方が大きい。これは、カーボンブラック粒子は相互の接触が点接触に近いルーズな配列をしていることを示す。

(第3段階)……圧力が 500 kg/cm^2 (半径 0.015μ) ぐらいになると、ビード内のカーボンブラック粒子間の間隙に水銀がゆきわたり、圧力の増加によって粒子と粒子の接触部分の間隙への水銀の侵入のみとなるので、容積の増加が緩慢になってくる。このような場合の圧力と間隙容積の間には水銀の表面張力によって一定の関係が存在する。そこで、カーボンブラック粒子を半径 $15 \text{ m}\mu$ の非孔質な球状粒子と仮定して、粒接触間隙に高圧下で水銀を圧入するときの圧力と間隙容積の変化について理論的に計算し、実験値と比較したところ、このようなモデルが適当であることがわかった。またこれらの理論値と実験値より、カーボンブラック粒子1個に接触する他の粒子の配位数を推定し、以上の結果からビード内においてカーボンブラック粒子の配列は点接触に近い規則性あるルーズな分布をしていることが結論された。



第7図 活性炭の細孔分布

活性炭 溶剤回収用の造粒活性炭エドコール M-4 (大日本活性炭 KK 製) の細孔分布は第7図のようで、 $0.01 \sim 1 \mu$ のマクロ孔の分布が示されている。

5. 実験上の諸問題

i) **表面張力 (σ) と接触角 (θ)** 水銀の σ は温度によって変化し、Kemball¹²⁾ によると 25°C で 484.2 、 50°C で 479.2 dyne/cm であるが、Ritter と Drake³⁾ が、 480 dyne/cm の値を採用して以来、各研究者は $0 \sim 40^\circ\text{C}$ の実験温度で 480 として計算している。Joyer²⁾ によると、 σ は孔の曲率半径の函数であるが、孔径が 33\AA 以下にならないと影響はないとした。

水銀の試料物質に対する接触角は、固体表面の性質および圧力によって変化するが、Drake³⁾ は広範囲の物質について $135 \sim 142^\circ$ の値を得、その平均値として 140° を採用している。水銀とガラス間の θ について Emmett¹³⁾ は 140° 、Washburn¹⁴⁾ は 112° としている。Grace⁹⁾ は水銀と珪材間の θ を測定するのに、水銀滴を $1.8 \sim 2.0 \text{ mm}$ の径にして珪材の上のせ水平面と 10° 傾斜させて写真撮影して測定し、綿、毛、ステンレス鋼のときは 140° 、ナイロンは 145° の結果を得ている。また Joyer²⁾ は活性炭について高圧水銀法と吸着法の両測定法による結果を比較検討して 130° の妥当性を主張

している。Ingles¹⁵⁾ は $500 \sim 900^\circ\text{C}$ の処理温度における石炭や木炭と水銀との θ を実験によって求め、処理温度が高温になるにつれて θ は増加し、 $106 \sim 125^\circ$ となるという結果を得ている。以上のように水銀と各種物質との接触角の値は研究者により相当のバラツキがあるが、筆者らは種々検討の結果 140° として計算を行なっている。

ii) **測定誤差** 測定に際し種々の仮定を行なっているので、得られたデータには誤差はさけられないが、誤差の原因と考えられるものは次のようなものである。

① σ が温度により変わるが実験温度を一定に保つことによってその誤差は無視できる。

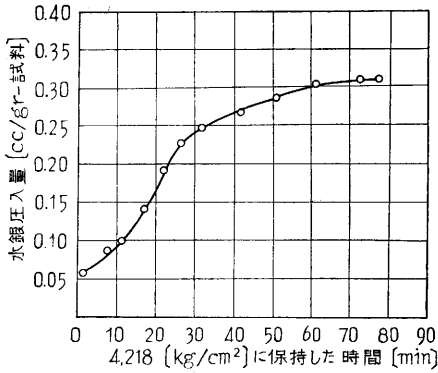
② θ は不正確なもので一定な接触角として計算すると当然誤差がある。eq. (1) を微分して P を除去すると $\Delta r/r = -\Delta\theta \tan\theta$ となる。これは θ 中の $\Delta\theta$ の誤差により細孔径におこる微小誤差を示している。 $\theta = 140^\circ$ 近くでは 1° の誤差に対する $\Delta r/r$ は約 1.5% にすぎない。

③ 高圧水銀法から求める細孔の大きさは孔の開口部の半径である。もしある圧で水銀が侵入しなければならぬ孔で、しかも内部にあってそれよりも小さい孔を通してでなくては外部と連絡していないために水銀が侵入できないような孔——インク壘型孔¹⁶⁾——があると、高圧水銀法で測定した孔径は実際よりも若干小さくでる。したがって細孔分布を統計的に取り扱う方法が研究されはじめ¹⁷⁾、Meyer¹⁸⁾ は円筒孔をインク壘型孔に訂正するため確率論を基礎にして理論的に考察して訂正式を導き、Burdine⁹⁾ の実験結果 (建築材) に適用している。

④ 高圧下で水銀が孔に侵入するとき細孔構造の破壊やその他物理的变化に関する問題も誤差の原因になると考えられるが、Juhola & Wiig¹⁹⁾ が木炭について3回の繰返し実験を行なった結果をみると、孔径分布曲線は変わらずよく一致している。また、Burdine⁹⁾ は petroleum reservoir rock について高圧水銀法の実験前後のガス透過率を測定し、ポロシメータ実験による微細構造の変化はないとしている。筆者らも樹脂処理による不透過炭素材についてこの点を検討してみたが、大きな誤差はない。

⑤ 水銀圧入速度は大きい孔では早く平衡に達するが、小さい孔になると時間がかかる。したがって圧力による電気抵抗の変化を測定するとき、抵抗の読みが一定になるまで $3 \sim 5$ 分おいて読むことが大切である。第8図は、シリカアルミナゲルを試料とした高圧下での水銀圧入速度の一例であるが²⁾、平衡になるまでに 70 分近くもかかっている。

⑥ 圧力による水銀容積の変化 (Compressibility) に関しては測定前にあらかじめブランクテストを行なってデイルトメータの検定を行なう必要がある。そうしない



第 8 図 水銀圧入速度の一例 (シリカアルミナゲル, 4,218 kg/cm²)

と、試料重量が少なく、高圧をかけるときには、相当の誤差がおこる。700 kg/cm² までの圧力では無視できるという報文³⁾もあるが、たとえ低圧でもあらかじめブランクテストを行なうことがぜひ必要である。

⑦ 白金-イリジウム線の圧力による抵抗変化も水銀の Compressibility とともにあらかじめ検定しておくことが必要である。

⑧ その他、比較的大きい孔をもつ多孔性物質においては、実験中、最初の白金-イリジウム線の電気抵抗を測定するとき、デイトメータにできるだけ振動を与えないようにしないと、大きな誤差の原因となるようである。

6. む す び

多孔性物質の細孔分布を測定する高圧水銀法について、その原理、装置、測定結果および実験上の問題点等について概説した。測定原理からわかるように高圧水銀法は多孔性物質の開口部の径を表わすものであるから、多孔性物質が円筒状の細孔からできているときは問題ないとしても、不規則な内部構造をもつ一般の多孔性物質の微細構造を解明するためには、各種孔モデルにおける圧力と水銀侵入量の関係を確認し、ポロシメータの測定

値から多孔性物質の微細構造を簡単なモデルによって論ずることができるようにすることが、今後の研究課題であらう。

稿を終るにあたり、研究の実施に多大の協力をいただいた岡部敏君に深く謝意を表す。

(1961年6月13日受理)

(文 献)

- 1) Dubinin, M.M.: Quarterly Review., **9**, 101 (1945)
- 2) Joyer, L. G. et al: J. Am. Chem. Soc., **73**, 3155 (1951)
- 3) Drake, L.C & Ritter, H.L.: Ind. Eng. Chem. (Ana. Ed.), **17**, 782, 787 (1945), Ind. Eng. Chem., **41**, 780 (1949)
- 4) 内田, 栗田: 東工試報告., **46**, 27 (1951)
- 5) 鶴泉: 日化誌., **79**, 142, 266, 273 (1958)
- 6) Avgul, N.N. et al: Doklady Akad. Nauk (U.S.S.R.), **76**, 855 (1951)
- 7) Watson, A. et al: Trans. Brit. Ceram. Soc., **56**, 37 (1957)
- 8) Grace, H.P.: A.I. Ch.E.J., **2**, 307 (1956)
- 9) Burdine, N.T. et al: Pet. Trans., AIME., **189**, 195 (1950)
- 10) Purcell, W.R.: Pet. Trans. AIME., **186**, 39 (1949)
- 11) Butterworth, B.: Trans. 5th Int. Ceram. Congress., Vienna (1956) p. 185
- 12) Kembal, C.: Trans. Farad. Soc., **42**, 256 (1946)
- 13) Emmett, P.H.: Chem. Rev., **43**, 103 (1948)
- 14) Washburn, E.W.: Phys. Rev., **17**, 273 (1921)
- 15) Ingles, O.G.: Fuel., **36**, 252 (1947)
- 16) McBain, J.W.: J. Am. Chem. Soc., **57**, 649 (1935)
- 17) Childs, E. C. & Collis-George, N.: Proc. Roy. Soc., A **201**, 392 (1950)
- 18) Meyer, H.I.: J. App. Phys., **24**, 510 (1953)
- 19) Juhola, A. J. & Wiig, E.O.: J. Am. Chem. Soc., **71**, 2069, 2078 (1949)

正 誤 表 (6月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
8	右	4	本 文	C _s に	C _s , C _r
25		1	第 1 表 (数式右辺)	$\frac{2}{\sqrt{\pi}}$	$\frac{2}{\sqrt{z}}$
28	左	下より 13	本 文	1 ≥ t > 0	1 > t > 0
"	"	" 12	"	t ≥ 1	t > 1

次 号 予 告 (8 月 号)

研 究 解 説

アイソトープによる自動車エンジン摩耗測定	加 藤 正 夫
極圧添加剤について	松 永 正 久
球形ロケット	秋 葉 鎌 二 郎
高力アルミニウム合金製組立応急橋	福 田 武 雄 加 藤 正 夫

海 外 事 情

ヨーロッパ知識人エガート博士の見た日本	野 崎 弘
---------------------	-------