粉　体　の　圧　縮*

(I) 圧縮式の検討およびペレット法における赤外吸収の異常性

川　北　公　夫**

Kimio Kawakita: Compression of Powders (I) The Compression Equation and the Anomaly of Infrared Spectra of Pellet Method. When powders are compressed statically by the piston compression the porosity decreases. The typical example of the process of powder compression indicates the various forms according to the nature of powder as shown in Fig. 1. In the previous reports[15~20] the author already confirmed that the relationship between ratio of compressed volume $C=(V_0-V)/V_0$ and pressure P is represented in the following equation:

$$C=(V_0-V)/V_0=ab\,P/(1+b\,P),$$

where V_0= initial volume of powder, V= volume of powder under static load P, a and b are the characteristic constants of powder.

"a" corresponds to the limiting value of ratio of compressed volume C_∞, that is the initial porosity. "b" corresponds to the coefficient of compression and has the meaning related to the rheological behavior of powders. In the case of ordinary powders "a" indicates the value 30 to 80% (Table 1).

From the above equation we get

$$P/C=1/ab+1/a\,P.$$

The plot of P/C against P from this equation will give a straight line of positive slope 1/a, with an intercept 1/ab. It is as shown in Fig. 2. The applicability of this equation is of a wide range of compression process. This equation comprises the Athy's equation[4,5] and also the applicability is better than the equations of Balshin and Nutting as shown in Fig. 4. When compressed powders became free from load, the volume expansion took place as shown in Table 1.

Concerning the relation between the porosity and the shape of particles of powders the author examined the difference of spherical and non-spherical powders as shown in Table 2.

In the case of tapping compression, if we take the tapping number instead of P, the good applicability of its process was observed as shown in Fig. 5.

Besides these, in relation to the anomaly in the infrared spectra, the author observed that the double decomposition reaction between oxalic acid or some oxalates and alkali halide took place by the powder compression (Table 4, Fig. 6, 7, 8.). In this case it was confirmed that the presence of water vapor played an important part in these reactions.

(Received Oct., 31, 1963)

I　緒　　言

いかなる微粉体でも大小の差こそあれ必らず「ふわふわ」したり「さらさら」したりする性質がある．すなわち粉体のレオロジー的性格がある．

粉体の圧縮には従来大別して二つの方法がある．その一つは衝撃圧縮で，他は非衝撃圧縮（静的圧縮）である．衝撃圧縮の極端なものは爆発圧縮などが研究され[1]，又圧が均等にかかる isostatic pressure の研究分野も開拓されつつある[2)3]．本論文では粉体をピストン圧縮した場合その圧縮模様がどうなるか，又二種の粉体を混合した場合圧縮された粉体はあるときは反応するという二

* この報告を粉体に関する物理化学的研究第1報第2報とする．

** 近畿大学　布施市小若江　　法政大学　東京都港区麻布新堀町7

つの点に焦点を合せて著者の行なった研究を中心に報告する．

いま粉体を圧縮すると空隙は減少し，したがって粉体の占める容積は減少する．圧縮されてゆく状態は粉体によってそれぞれ異った様式を示し，粉体としての流動的性質が種類によって異なることが観察される．従来この種の研究には Athy[4] その他[5)~10)] があり，また土質力学においても重要な問題[11)~14)]であるが，純粋粉体について「かさべり度（粉体容積減少度）」と圧力との関係についての理論的な研究はあまり見当らない．

著者は「ふわふわ度」にはある程度空隙率が関係すると考えて，各種の粉体につきピストン圧縮を行なって「かさべり度」と圧力との関係を測定した[15)~20)]．

II 実験方法

目盛付鋼鉄製丸棒（底面積 2cm²）を鋼鉄製肉厚円筒内にある粉体（200メッシュ附近）上に挿入し（丸棒と肉厚円筒との間隙は約 1/100～2/100mm），丸棒の上部を油圧機にて圧縮し，油圧機の圧を逐次上昇し丸棒の底すなわち粉体上部にかかる圧を最高 10136kg まで粉体を圧縮し，粉体の容積変化を測定した．圧力—容積曲線は粉体の種類によりさまざまの異なった様子を示し，一見似たような粉体でも異なった曲線を描くことが判った．(Fig. 1 参照)，粉体資料はそれぞれ十分乾燥したもの 5g を使用した．

III 粉体と空隙率

(1) 「かさべり度」と圧力との関係

各種の粉体についてのかさべり度 C(%) と圧力 P との関係はその代表的なもの 10種について図示すると Fig. 1 のようになり，これらの関係を式で表わすと

$$C=\frac{V_0-V}{V_0}=\frac{abP}{1+bP} \qquad (1)$$

となる．a および b は定数，V_0 および V は加圧しないときと加圧したときの粉体容積である．

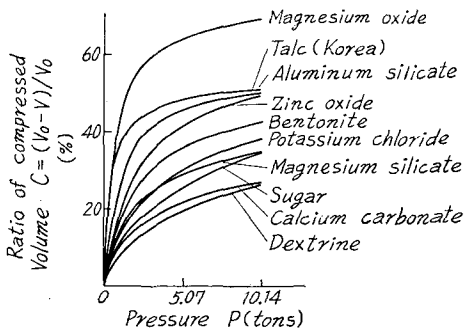


Fig. 1 Relation between ratio of compressed volume and pressure.
(Compression area 2 cm², dry sample, 200 mesh, room temperature 25°C.)

(1)式を変形すると

$$\frac{P}{C}=\frac{1}{ab}+\frac{1}{a}P \qquad (2)$$

となり P/C と P とは直線関係になるはずである．Fig. 1 に示した実験値を P/C と P について図示したのが Fig. 2 である．Fig. 2 より a および b の値が求まる．定数 a は(1)式において P が無限に大なるときの値，すなわち C_∞ に等しい

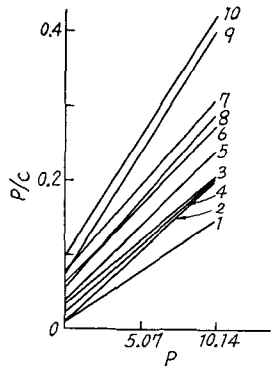


Fig. 2 Relation between P/C and P.

$$C_\infty=\frac{V_0-V_\infty}{V_0}=a \quad \text{（極限かさべり度）} \qquad (3)$$

各種粉体について求めた a の値を Table 1 に示す．a の値は30～80%にわたっていろいろな値になる．求められた a および b の値を粉体の圧縮式(1)の式にいれることによって，粉体の種類を決めればその粉体を或る圧縮容積にするにはどの程度の圧を加えればよいかがわかる．尚 Table 1 における E について一言すると圧縮された粉体は圧をぬくと膨脹するので，圧縮測定中の最大膨脹率 E を求めた．タルクの如きは相当膨脹率が大きい．

(2) 圧縮理論および状態式

Athy[4] は堆積岩あるいは粘土の空隙率と圧力との関係について研究し，(4)式に示すような関係を見出した．

$$n=n_0 \exp(-\beta P) \qquad (4)$$

Table 1 Maximum volume expansion and a(=C∞) viz. initial porosity.

No.	Powder	E Expansion	a (=C∞)
1	Magnesium oxide	1.21%	74.07%
2	Talc	9.09	53.48
3	Aluminum silicate	2.06	66.66
4	Zinc oxide	1.31	55.59
5	Bentonite	3.95	50.00
6	Potassium chloride	0.76	51.81
7	Magnesium silicate	2.58	47.17
8	Sugar	0.53	41.49
9	Calcium carbonate	2.44	35.71
10	Dextrine	4.35	38.76

ここに n_0 は圧のないときの空隙率，　n は圧力Pのときの空隙率，β は圧縮係数である．

$$n_0=\frac{V_0-V_\infty}{V_0},\quad n=\frac{V-V_\infty}{V} \tag{5}$$

であるから，(4)式を展開して近似的に第2項までとると

$$\frac{V-V_\infty}{V}=\frac{V_0-V_\infty}{V_0}(1-\beta P) \tag{6}$$

となる．(6)式を使ってかさべり度Cを表わすと(7)式になる．

$$C=\frac{V_0-V}{V_0}=\frac{\left(\frac{V_0-V_\infty}{V_\infty}\right)\beta P}{1+\left(\frac{V_0-V_\infty}{V_\infty}\right)\beta P} \tag{7}$$

(7)式は(1)の式における $a\to1$ の場合すなわち $V_0\gg V_\infty$ の場合を表わすものであり，

$$b=\left(\frac{V_0-V_\infty}{V_\infty}\right)\beta\simeq\frac{V_0}{V_\infty}\beta \tag{8}$$

すなわちbとβは比例することを意味する．換言するとAthy の式は著者の提出した(1)式において $V_0\gg V_\infty$ のごとき特殊な場合に相当する式であることがわかった．

いま粉体圧縮の過程においてその状態方程式として(9)式が成立するものと仮定する．

$$(P+p_0)(V-v_0)=K \tag{9}$$

ここにPは外圧，Vは外圧Pのときの粉体の占める容積，p_0 は外圧のない自然状態において粉体に働いていると考えられる有効内部力たとえば粉体の凝集力その他，v_0 は粉体の真の容積，　すなわち $P\to\infty$ のときの容積 V_∞ に等しい．Kは定数である．(9)式を変形すると

$$P=\frac{K}{V-v_0}-p_0 \tag{10}$$

となる．

(3)式より得られた

$$V_\infty=v_0=V_0(1-a) \tag{11}$$

を(10)式に入れると(12)式になる．

$$P=\frac{K}{V-V_0(1-a)}-p_0 \tag{12}$$

(12)式が実測値に一致するかどうかを調べるために，Pと $1/\{V-v_0(1-a)\}$ との関係について測定値を入れて図示してみると，一般に Fig. 3 のごとく直線関係が得られ，(12)式すなわち(9)式は粉体の性質をよく表わしていることがわかった．

(9)式から

$$V=\frac{K}{p_0+P}+v_0 \tag{13}$$

であり，また外圧が0のときは

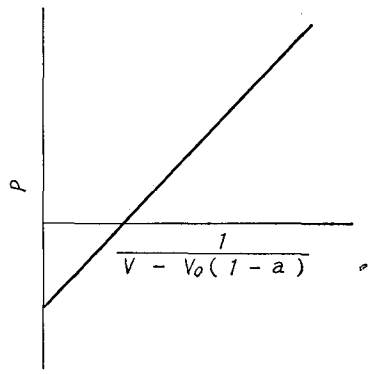


Fig. 3

$$V_0=\frac{K}{p_0}+v_0 \tag{14}$$

であるから，かさべり度Cは

$$C=\frac{V_0-V}{V_0}=\frac{V_0-v_0}{V_0}\cdot\frac{\frac{1}{p_0}P}{1+\frac{1}{p_0}P} \tag{15}$$

となる．(15)式はまったく(1)式と同型であり，(1)式における定数 a, b はそれぞれ

$$a=\frac{V_0-v_0}{V_0},\quad b=\frac{1}{p_0}$$

を意味する定数であることを示している．

以上要するに，粉体を圧縮する場合かさべり度Cと圧力Pとの関係は $C=abP/(1+bP)$ なる式で表わされることを確認した．なおこの式はピストン圧縮以外のタッピング圧縮にも広く適用できることが観察されている[21]．aの値は各種粉体についての実測値によると大体 30～80% にわたる種々の値を示しているが，　文献によれば 80% 以上のものも相当報告されている[22]．(Table 2B 参照)

著者の提出した(1)式は広範囲に適用され，Athy の式をも広く包含するものである．また(9)式はちようど実在気体の状態式に相似しており，従って実在粉体の状態式とみなしうるものである．この式で

$$p_0\to0,\qquad v_0\to0$$

の場合は理想粉体に相当するものであり，いいかえれば $a\to1$ の場合に相当する．　これに最も近い状態のものはコロイド粉体，すなわち煙霧体，粉塵などのエロゾル粉体が考えられる．

(3)　圧縮式の吟味

従来よく引用される粉体圧縮の実験式には次の表のようなものがある[23]．

これらの式はそれぞれ表現が異なっている．いま圧縮量その他の表現を統一してみると次の如くなる．

No.	Formula	Reporter	Remarks
(I)	$\log P = LVr + C$	Balshin	P : pressure, Vr : specific volume, L, C : constants.
(II)	$\frac{P}{C^*} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}P$	Kawakita	C*: degree of volume change (ratio of compressed volume), a, b: constants.
(III)	$n = n_0 \exp(-\beta P)$	Athy	n : porosity, n_0: porosity ot zero load, β: constant.
(IV)	$e = -\alpha \log(P+P_c) - \beta(P+P_c) + \gamma$	Terzughi	e : ratio of porosity(voido-ratio), α, β, γ : constants, P_c: constant at initiai packing.
(V)	$\gamma = \phi^{-1} S \beta t^{\kappa}$	Nutting	γ: volumetric strain, S : compressive stress, t : time, ϕ, β, κ : constants.

$$(\mathrm{I}') \quad \log P = C_1 \frac{V}{V_\infty} + C_2 \quad (C_1 < 0)$$

$$(\mathrm{II}') \quad \frac{V_0}{V_0 - V} P = \frac{V_0}{V_0 - V_\infty} \left(\frac{1}{C_3} + P \right)$$

$$(\mathrm{III}') \quad \frac{V - V_\infty}{V} = \frac{V_0 - V_\infty}{V_0} \exp(-C_4 P)$$

$$(\mathrm{IV}') \quad \frac{V - V_\infty}{V_\infty} = -C_5 \log(P + C_6) - C_7(P + C_8) + C_9$$

$$(\mathrm{V}') \quad \frac{V_0 - V}{V_0} = C_{10} P^{C_{11}}$$

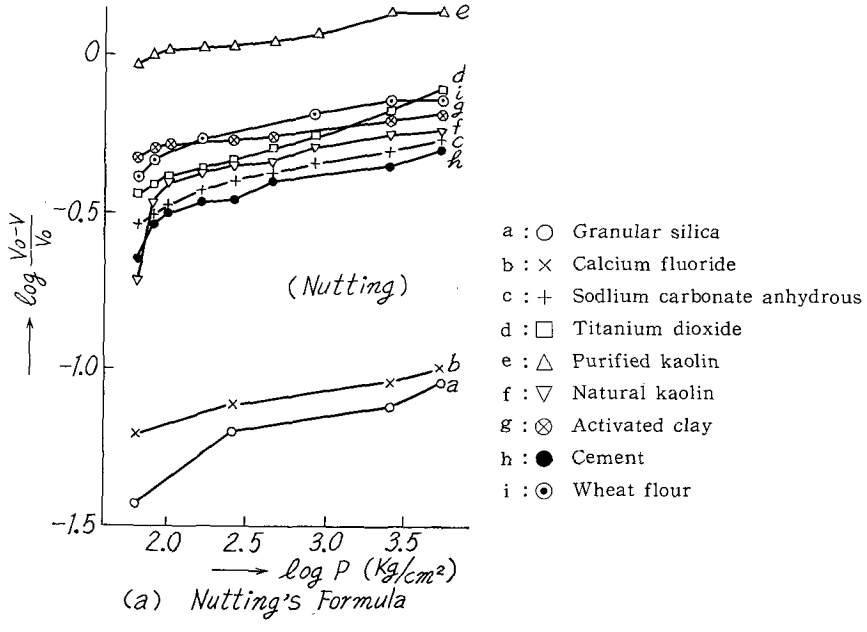
ここに V_0 は粉体の最初の体積，Vは圧力Pのときの体積，V_∞ は粉体の実質部分の体積 (net volume)，$C_1 \sim C_{11}$ は定数である．また Nutting の式において測定時間は一定とした．

Athy の式と著者の式との比較については前述したが，Balshin の式および Nutting の式との比較については Fig. 4 のごとくなる．Fig. 4 は各種粉体についての測定値[24]をそれぞれの式に適用したものである．

各図のうち最も直線性を示す川北の式が最も適用性があるといえる．なお Terzaghi の式は土質力学における土圧の問題について適用できるものであり，著者の単一乾燥粉体についての実験とは別に論じられるべきものと思う．なお圧縮実験式の詳細な検討は若林[23]が行なっている．

(4) 空隙率と粒子形態

粉体粒子がもし球に近い形態をしているとすれば，これを球とみなして，球の中心の配置は配位数8に近いであろう．これは鉛散弾の実験からも認められている．配位数8であればその空隙率は理論上 39.54% である．実測される空隙率 (Pobs.) で配位数8のときの空隙率 (Ps≒40%) を割ったものは，もし粒子が球に近ければ1に近いはずである．これらにつき従来測定されたもの[22]と川北の結果を表示すると Table 2 のごとくなる．この表から明らかなように，一般的には粒子が球状に近



(a) Nutting's Formula

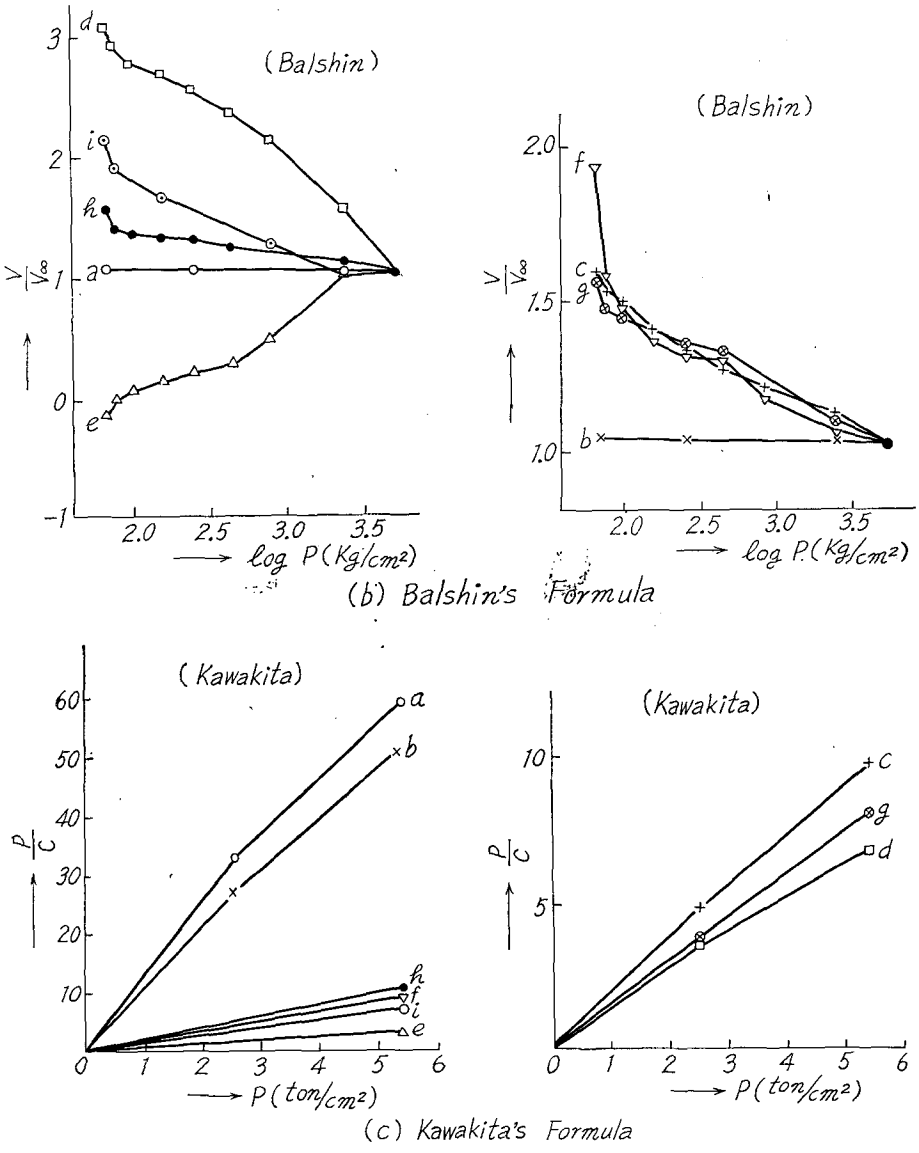


Fig. 4 Comparison of applicability of compression formulas.

い場合には1に近く，球からへだたるに従ってだんだん1より小となっている[25)~28)].

(5) タッピング圧縮

森岡，池上，中島[21)]は一般に医薬品の賦形薬として使用される粉体について，タッピングを与え，見掛け密度の変化を測定し，測定で得た値を川北の粉体圧縮式にあてはめ，タッピング回数を圧力の代りにとりこれに対する粉体の容積変化の様子を調べた．その結果は Fig. 5 のごとくきわめてよい一致を示した．すなわち川北の式を用いると，数点での容積を測定すればその条件での最終の充塡率を求めることができる．

粉体の充塡層にとにかく外力を加えた場合，充塡層の空隙率の相違によって粉体の流動は二つに分類されるであろう．その一つはゆるい充塡にみられる粘性的流動，他の一つは密充塡の場合に生ずる剛体的性質を特に示す弾性的変形である．しかしこれらの性質は極端な場合であって，自然に堆積された粉体は中間的性質を示すであろう．いずれにせよ粉体の流動については空隙率が大きな要因をなしている．最もゆるい充塡の空隙率の範囲においては特に粉体固有の力学的挙動が現われ，粉体粒子の表面構造から生じる〝からみあい〟，あるいは粒子相互の接触点，界面に関係する附着力，また粒子の摩擦機構に関する帯電現象，その他粒子の化学的性質などによって複雑な粉体固有の力学的挙動が現われるのであろう．

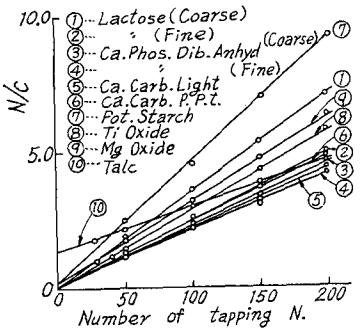
種谷，曽根[29)]は多くの食品粉体を用い，ずり変形によ

Table 2 (A) Porosity of spherical or nearly spherical powders.

Material	Mean diameter μ	Shape	Porosity	Ps/Pobs. Ps≒40%	Observer
Glass	400	Sphere	39.0	1.02	Mecke (1953)
Glass	57	Sphere	46.1	0.87	Hayakawa, Hayashi (1951)
Metacryl resin	356	Sphere	39.6	1.01	
Metacryl resin	235	Sphere	38.8	1.03	
Pb	18-35 mesh	Sphere	40.6	0.99	Graton, Fraser (1953)
S			43.4	0.92	
Polyvinyl alcohol (low polymer)	15	Sphere	33.3	1.20	Kawakita (1956)
Sugar	120 mesh		34.8	1.15	
Dextrine	23	Sphere	36.3	1.10	
Starch	18	Sphere	44.6	0.90	
Calcite	18-35 mesh	Polyhedron	50.5	0.79	Graton, Fraser (1953)
Quartz			48.1	0.83	
Sand	26	Polyhedron	53.7	0.75	Makishima (1949)
Pb glass	96		63.0	0.64	

Table 2 (B) Porosity of non-spherical powders.

Material	Mean diameter or method of preparation	Shape	Porosity	Ps/Pobs. Ps≒40%	Observer
Crushed quartz	350μ		39.0	1.02	Mecke (1953)
	120μ		35.0	1.14	
	54μ		40.0	1.00	
	22μ		43.0	0.93	
	4.5μ		52.0	0.77	
$Al(OH)_3$	Rapid precipitation		84.3	0.47	Makishima, Kuno, Hayakawa, etc.
$Al(OH)_3$	Slow precipitation by Bayer's method		62.0	0.64	
Carbon soot	40Å		98.1	0.41	
Carbon soot	100-300Å		69.5	0.58	
ZnO	Decomposition of $ZnCO_3$ at 300°C		96.3	0.42	
ZnO	Decomposition of $ZnCO_3$ at 800°C		90.0	0.44	
CdS	Precipitation from 4N acid		78.8	0.51	
CdS	Precipitation from 8N acid		71.2	0.56	
KCl	15μ	Cube	52.6	0.76	Kawakita (1956)
ZnO	1μ		55.6	0.72	
p-Aminosalicylic acid Ca	Width 1μ Length 12μ	Needle	57.5	0.69	
Ca phosphate	6μ	Plate	68.5	0.58	
Penicillin G	100 mesh	Rod	76.9	0.52	
Si dioxide (Aerosil)			79.4	0.50	



$$\frac{P}{C}=\frac{1}{ab}+\frac{1}{a}P \cdots\cdots\cdots (1)$$

$$\frac{N}{C}=\frac{1}{ab}+\frac{1}{a}N \cdots\cdots\cdots (2)$$

$$C=\frac{V_0-V_N}{V_0}$$

V_0: Initial volume
V_N: Volume at N times of tapping

Fig. 5 Applicability of Kawakita's equation of powder compression in the case of tapping.

る内部摩擦，衝撃によるタッピング特性等を測定してそれらの相互関係を明らかにしている．

タッピング特性については川北の圧縮式を応用し

$$\gamma=ab\frac{N}{1+bN} \qquad (16)$$

につき検討を行なっている．γはひずみ度であり川北の式のかさべり度に相当する．Nはタッピング回数，a, b

Table 3 Internal friction and tapping property in various powders. (Sone, Taneya)

Sample	a-value Cal.	a-value Meas.	$1/N_\tau$	tan α (Internal friction)
	$\times10^{-1}$	$\times10^{-1}$	$\times10^{-1}$	
Lactose	3.3	2.8	3.7	0.46
Starch	2.9	2.9	3.9	0.40
Cocoa	2.6	2.5	3.2	—
Sugar	2.6	2.5	2.3	0.60
Ice cream powder	2.2	2.1	6.0	0.65
Skim milk powder	2.2	2.1	6.2	0.70
Whole milk powder	2.1	1.7	4.8	0.58
Starch (soluble)	1.6	1.6	8.3	—
Whey powder	1.1	1.0	9.6	—
Flour	2.5	2.0	3.4	0.46
Green tea powder	3.2	2.7	2.9	—
Cream powder	2.7	2.3	6.8	—
Instant cocoa	2.2	1.4	9.1	—
Instant milk powder	1.3	0.9	17.5	—
Bean-flour	2.5	2.0	2.3	—
Instant juice	1.8	1.6	4.9	—
Instant coffee	1.6	1.6	6.0	—
Salt	1.9	0.8	5.2	—
Starch (potato)	0.9	0.9	11.4	—
Butter milk powder	—	—	—	0.23

は物質定数である．N→∞ とすれば $\gamma\to a$ になり，N→∞ のときの粉体層の容積を V_∞ とすれば，前述と全く同様に $a=(V_0-V_\infty)/V_0$ (V_0は最初の粉体層の容積) になり，この関係を(16)式に用いると

$$b=\frac{V_0-V}{N(V-V_\infty)} \qquad (17)$$

となる．$V_0-V=V-V_\infty$ が成立するとき，すなわち無限値に達するひずみの丁度半分になるタッピング回数を N_τ とすれば $b=1/N_\tau$ となる．bは粉体の流動性をあらわす定数である．いまa（タッピング極限ひずみ度），$1/N_\tau$, tan α (αは内部摩擦角）につき数値を示すとTable 3 のごとくなる．

Ⅳ 加圧粉体間におこる反応，特に錠剤法におけるスペクトルの異常性

最後に加圧粉体間におこる反応につき一言したい．

川北，伊藤，甘粕[30]はシュウ酸およびシュウ酸塩のハロゲン化アルカリ錠剤法における赤外吸収スペクトル異常性は，空気中の水分により

$$XR+NaCl \rightarrow NaR+XCl$$

の如き複分解反応がおこることによるものであることを観察した[27)31)]．（XRは有機酸或いはその塩）

Table 4 はこれらの結果を示したものであり，赤外吸収の1，2の例を示すと Fig. 6, 7, 8 のごとくなる．

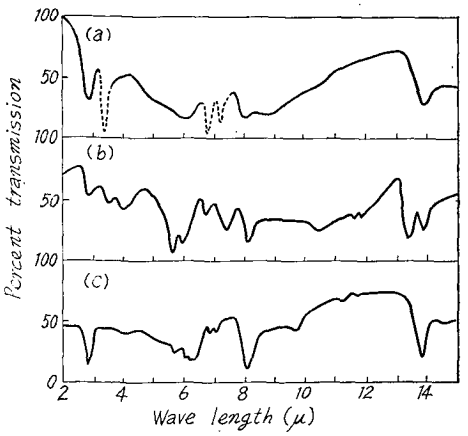
Table 4 Double decomposition reaction between oxalic acid or some oxalates and alkali halides by the pellet method.

Sample \ Alkali halide	NaCl	NaBr	KCl	KBr	KI
$H_2C_2O_4\cdot2H_2O$	○	○	□	△	△
KHC_2O_4	○	○	×	×	×
$K_2C_2O_4\cdot H_2O$	⊙	⊙	×	×	×
Py-Oxalate	○	○	□	○	○
$NH_4HC_2O_4\cdot1/2H_2O$	○	○	□	○	○
$(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$	○	○	●	●	●

Notes: Py: Pyridine, ○: Completely reacted, ●: Partially reacted, ×: No reaction, △: Almost no reaction (Similar to the absorption of $KH_3(C_2O_4)_2\cdot2H_2O$), ⊙: Not same to the absorption of NaCl pellet of $Na_2C_2O_4$, □: Absorption of $KH_3(C_2O_4)_2\cdot2H_2O$ appeared (In the case of Py-oxalate and $NH_4HC_2O_4\cdot1/2H_2O$, absorption of Py-HCl and NH_4Cl were observed additively), Absorption of KHC_2O_4 appeared after 1 hr heating at 80°C and 24 hrs drying in P_2O_5 desiccator.

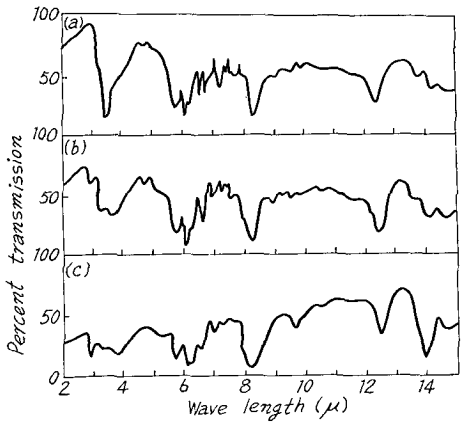
Ⅴ 総 括

(1) 粉体を圧縮する場合圧縮される容積の割合と圧力との間には $C=\frac{V_0-V}{V_0}=\frac{abP}{1+bP}$ が広く適用出来る．



(a): Nujol mull method (Dotted line: Absorption of Nujol)
(b): NaCl pellet method (Mixed in dry box)
(c): Pellet (b) remained at 20°C under the condition of relative humidity 84%. Absorption of $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$ appeared.

Fig. 6 Infrared absorption of $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.



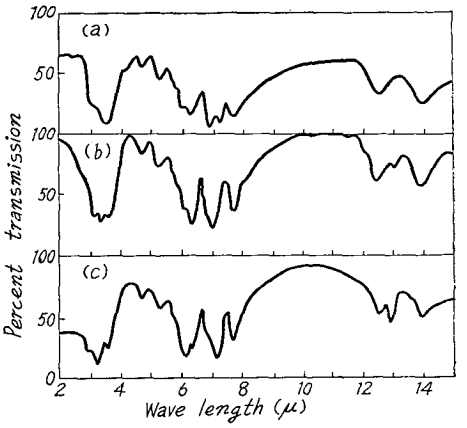
(a): Nujol mull method
(b): NaCl pellet method (Mixed in dry box)
(c): Pellet (b) remained at 25°C under the condition of relative humidity 40%. Absorption of ($NaHC_2O_4 \cdot H_2O$ +γ-Pic-HCl) appeard. (Pic: Picoline)

Fig. 7 Infrared absorption of γ-Picoline oxalate.

(2) 粉体定数aは $C_\infty = \frac{V_0 - V_\infty}{V_0} = a$ に示す関係にありPを無限大にしたときの C_∞ に相当する.

(3) 粉体常数bは粉体の流動性或はレオロジー的因子を包含している.

(4) 従来圧縮式として発表されているBalshin, Athy, Nutting および Terzaghi らの式と比較検討した結果著者の式が広範囲に適用される.



(a): Nujol mull method
(b): KBr pellet method (Mixed in dry box)
(c): Pellet (b) remained at 20°C under the condition of relative humidity 84%.

Fig. 8 Infrared absorption of $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$.

(5) タッピング圧縮については著者の圧縮式のPの代りにタッピング回数をおきかえるときわめてよく適用される.

(6) 赤外吸収スペクトルの異常性から混合粉体を加圧するとある場合空気中の水分によって反応がおこる. シュウ酸およびシュウ酸塩とハロゲン化アルカリについては複分解反応がおこる.

文　　献

1) W. T. Montgomery and H. Thomas: Powder Met., 6 (1960), 125
野村羊観他：工業火薬協会誌, 22 (1961), 321, 327 : 24 (1963), 26, 30, 86
木村康之：粉体および粉末冶金, 8 (1961), 16 : J. Appl., Phys. Japan, 2 (1963), 312
2) 河嶋千尋, 斉藤進六: 粉体および粉末冶金, 5 (1958), 18
3) 河嶋千尋：化学と工業, 13 (1960), 1070
4) L. F. Athy: Bull. Am. Assoc. Petroleum Geol., 14 (1930), 1
5) J. M. Dulluvalle: "Micromeritics" (Pitman Publishing Corp.) (1943).
6) H. D. Hedbery: Bull. Am. Assoc. Petroleum Geol., 10 (1925), 1035
7) 添谷晃子：科学, 19 No. 9
8) T. Higuchi: J. Amer, Pharm. Assoc., 42 (1953), 194
9) E. Nelson: J. Amer. Pharm. Assoc., 43 (1954), 596
10) 西原利夫, 郡利矩：日本機械学会誌, 14, No. 48 (1948), 94
11) 応力測定技術研究会編; 応力測定法, 朝倉書店刊, (1958)
12) 応用力学講座12, 土質力学, 共立出版社刊, (1957)
13) 石井訳：チェボタリオフの土質工学, 技報堂刊 (1958)
14) テルツァギ・ペック：土質力学, 丸善刊 (1956)
最上武雄：土質力学, 岩波全書, 148 (1958)
15) 川北公夫：科学, 26, No. 3 (1956), 149
16) 川北公夫：高峰研究所年報, 8 (1956), 83

17) 川北公夫：高峰研究所年報，8 (1956)，87
18) 川北公夫：高峰研究所年報，8 (1956)，92
19) 川北公夫：高峰研究所年報，10 (1958)，93
20) 川北公夫：粉体および粉末冶金，10，(2) (1963)，71
21) 森岡正，池上佳，中島栄一：薬剤学，19 No. 2，(119) (1959)，41
22) 牧島象二：科学，24 (1954)，452
23) 若林隆夫：粉体および粉末冶金，10 No. 3 (1963)，252
24) 後藤廉平他："レオロジーとその応用" 共立出版社刊，(1962)，252
尚詳細は川北公夫，津々見雄文：Japan. J. Appl. Phys. に投稿中.
25) 水渡英二：化学工学，18 (1954)，556
26) H. Takahashi : Proc. 6th Nat. Conf. on Clay and Clay Minerals, (1957)
27) H. Takahashi : Bull. Chem. Soc. Japan, 32 (1959), 235, 245, 252
28) 電子顕微鏡写真集（化学編），日本電子光学研究所 (1960)
29) 種谷，曽根：材料試験，11 No. 104 (1962)，289
30) 川北公夫，伊藤光黄，甘粕治：日本化学雑誌，83 No. 3，(1962)，271
31) 川北公夫：粉体および粉末冶金，10 (2) (1963)，74

(II) 圧 縮 理 論

Compression of Powders. (II) Theory of Compression. In the previous papers[1~6] the author proposed the simple experimental compression formula :

$$C=(V_0-V)/V_0=abP/(1+bP), \qquad (1)$$

where C= ratio of compressed volume, P= applied load, V_0= initial apparent volume, V= apparent volume under pressure P, a and b are characteristic constants of powder. It was confirmed to be applicable to many kinds of powders in the case of static compression.

Besides this, it was observed to be applicable to the tapping compression.

In the present paper, considering the model of compression process, the above equation was derived theoretically on the basis of some simple assumption.

Then we assume the following as the model case :

Pressure of each part of layers $=P+P_0$, where P_0= internal force of powder ;

Total load of each layer $=(P+P_0)S_0$, where S_0= area of cross section of layer ;

Number of particles in the case of completely closed packing $=n_\infty$

$$n_\infty=S_0/s_0, \qquad (2)$$

where s_0= mean area of cross section of each particle ;

Probability of porosity contiguous to a particle $=w=(n_\infty-n)/n_\infty$, where n= number of particles existing in each layer ;

Load supporting with each part of layers $=\pi s_0 n/w$, where π= yield value of powder.

We get the following equations at stationary state of compression

$$(P+P_0)S_0=\pi s_0 n n_\infty/(n_\infty-n); \qquad (3)$$

$$ns_0/S_0=V_\infty/V, \qquad (4)$$

where V_∞ is net volume of powder.

From (2), (3) and (4), we get

$$(P+P_0)(V-V_\infty)=\pi V_\infty=\text{const.} \qquad (5)$$

In the case of P=0, $V=V_0$, then P_0 is expressed

$$P_0=\pi V_\infty/(V_0-V_\infty). \qquad (6)$$

From (5) and (6), we get the equation similar to (1),

$$\frac{V_0-V}{V_0}=\frac{V_0-V_\infty}{V_0}\cdot\frac{\frac{1}{P_0}P}{1+\frac{1}{P_0}P}. \qquad (7)$$

In this case,

$$a=(V_0-V)/V_0; \qquad (8)$$

$$b=1/P_0=(V_0-V_\infty)/(\pi V_\infty). \qquad (9)$$

From (8) and (9), we get

$$\pi=\frac{a}{b(1-a)}. \qquad (10)$$

I　緒　　言

粉体のレオロジーはレオロジーの中でも実用価値の多い部門であるから，今まで多くの研究がなされている．しかしこれらの多くはおのおのの実用目的に応じた経験的なものであって，統一ある理論はない．それ程粉体のレオロジーは複雑な内容を含んでいるのであって，たとえば圧縮の問題を考えても，その過程は摩擦，変形，破壊などのきわめて解析の困難な要素を含んでいる．

著者はさきに粉体を圧縮した場合，見掛け容積の荷重による変化について，きわめて簡単な実験式を示して，これが多くの粉体に対してよく適用されることを報告した[1~6]．

$$C=(V_0-V)/V_0=abP/(1+bP) \qquad (1)$$

ここに，Cはかさべり度，Pは荷重，V_0 および V は加圧しないときおよび加圧したときの見掛け容積で，a および b は粉体特有の定数である．

この実験式は粉体の性質を知る上にあたかも気体における状態方程式に似た意味をもっていると思われる．したがってこの式の意味をもう少し詳細に検討することによって，粉体のレオロジーに関する基礎的な知見が得られる望みがあるように思われる．

II　粉体の圧縮過程の模型

粉体が外圧によって圧縮される過程をつぎのようにモデル化して考える．

1　粉体層内の各点の圧力はすべて等しい．これは実際の粉体層ではしばしば問題になるところであるが，層の厚みが小さい場合や加圧にある程度時間をかけている場合などは，近似的に成立していると考えられる．

2　粉体層内の各点の圧力は，外力と粉体に固有な内部圧の和である．この内部圧の原因は明確ではないが，たとえば粉体の凝集力或は付着力に基く場合も考えられる．また後述するように粉体粒子の降伏値と密接な関係がある．

3　粉体層の各断面積にかかる外圧は，各面に存在する粉体粒子の実断面積の総和によってささえられて平衡を保っている．外圧が増加すると粉体層は圧縮され，粉体層の各断面に存在する粒子数，したがって，粒子の実断面積の総和が増加し，これによってふたたび平衡が達せられる．

4　1個の粉体粒子はその粉体に固有の降伏値だけの荷重をささえる能力がある．

5　粉体の圧縮に際して各粒子が位置を移動し得る確率(w)は隣接する空隙の大きさに比例する．空隙がなければ外圧がいかに大きくかかっても圧縮は起こらないと考える．したがって粉体層はきわめて大きな荷重をささえ得る．粉体層がささえ得る荷重の大きさはこのwに逆比例すると考える．

III　圧縮過程の理論的考察

上述の5つの仮定にしたがって圧縮過程を考察してみる．圧力のない場合および外圧Pがかかった場合の粉体の容積を V_0, V とする．上述1および2により粉体層各部にかかる圧力は粉体固有の内部圧を P_0 とすると，$P+P_0$ である．したがって粉体層の断面積（圧縮ピストンの底面積）を S_0 とすると各層にかかる全荷重は $(P+P_0)S_0$ となる．

各層に存在する粒子数を n，各粒子の平均断面積を s_0，粒子固有の降伏値を π とする．粉体が完全に充てんしたときのnの値すなわち n_∞ は

$$n_\infty=S_0/s_0 \qquad (2)$$

となり，1個の粒子に隣接する空隙の確率 $w=\dfrac{n_\infty-n}{n_\infty}$ であるから，粉体層の各部がささえ得る荷重はIIの3，4，5によって $\pi s_0 n/w$ である．

これは平衡状態では $(P+P_0)S_0$ に等しいから

$$(P+P_0)S_0=\pi s_0 n n_\infty/(n_\infty-n) \qquad (3)$$

となる．全粒子のそれ自体の実容積を V_∞ とすると幾何学的条件から

$$n s_0/S_0=V_\infty/V \qquad (4)$$

となる．(2)，(3)，(4)式よりただちに

$$(P+P_0)(V-V_\infty)=\pi V_\infty=\text{const.} \qquad (5)$$

なる関係が得られる．P=0 のとき $V=V_0$ であるから(5)式は，前報においてもすでに述べたが実在粉体の状態方程式に相当する．(5)式より，

$$P_0=\pi V_\infty/(V_0-V_\infty) \qquad (6)$$

となり，(6)式は粉体固有の内部圧 P_0 と粉体粒子の降伏値 π との関係を示している．

さらに(5)式を変形し，(6)式の関係を代入すると，

$$(V_0-V)/V_0=(V_0-V_\infty)/V_0\cdot\frac{\frac{1}{P_0}P}{1+\frac{1}{P_0}P} \qquad (7)$$

となり，これは著者が示した実験式(1)とまったく同じ形で，両者を比較すると

$$a=(V_0-V)/V_0 \qquad (8)$$

$$b=1/P_0=(V_0-V_\infty)/\pi V_\infty \qquad (9)$$

が得られる．(8)，(9)式からさらに

$$\pi=\frac{a}{b(1-a)} \qquad (10)$$

なる関係が得られる．π が粉体の性質と直接どのような関係をもつかは今のところ明確でない．次表に数種の物質の π の値を示しておく．

Table 1 Yield value calculated from Eq. (10).

Material	a	b	π (10.14/80・tons/2cm²)
Zinc white	0.5559	0.124	10.1
Talc (Japan)	0.4673	0.214	4.1
Bentonite	0.5000	0.064	15.6
Magnesium oxide	0.7307	0.228	11.9
Silicone dioxide	0.7937	0.252	15.3
Polyvinyl alcohol (1500%)	0.5376	0.266	4.2
α-Starch	0.7299	0.137	18.7

Ⅳ 結 論

著者はさきに粉体を圧縮した場合の見掛け容積の荷重による変化に関し，きわめて簡単な実験式を示し，これが多くの粉体に対してよく適用されることを報告した．

$$C=(V_0-V)/V_0=abP/(1+bP)$$

上式は粉体の圧縮過程の模型を考えることにより容易に理論的に導かれることを証明した．

参 考 文 献

1) 川北公夫：科学，26 No. 3 (1956)，149
2) 川北公夫：高峰研究所年報，8 (1956)，83
3) 川北公夫：高峰研究所年報，8 (1956)，87
4) 川北公夫：高峰研究所年報，8 (1956)，92
5) 川北公夫：高峰研究所年報，10 (1958)，93
6) 川北公夫：粉体および粉末冶金，10 (2) (1963)，71

会 告

お 願 い

本協会が発足して5年を経，順調な発展をして来ましたが今後，尚，一層の内容充実を期す為，総合報告，解説，研究論文等を御投稿下さい．

社団法人 粉末冶金技術協会誌投稿規定

1. 会員は粉末冶金技術協会誌に研究結果を投稿することができる．投稿者は会員に限るが，著者として会員外の共同研究者を含むことは差支えない．
2. 投稿論文は粉末冶金技術協会（京都市左京区吉田京都大学理学部金相学研究室内）到着日をもって受理の日とする．
3. 投稿論文は編集委員会の審査を経て修正を求められ，あるいは返却されることがある．修正を求められた場合は1カ月以内に返送しないと再受理になる．
4. 投稿論文は本誌に発表以前他の邦文および欧文雑誌に発表されないものに限る．
5. 投稿論文には会誌1/3頁以内の欧文概要を付し，全体で刷上り会誌4～8頁以内の欧文または和文とする．
6. 和文の投稿論文は口語体横書とし，外国語の単語には片仮名あるいは原語を用い，ローマ字の綴り方はヘボン式とする．（人名，固有名詞はこの限りでない）
7. 投稿論文は必ず本会指定の原稿用紙を用い．記載内容の表現様式は簡潔にし，図と表などは重複を避けいずれか一方とする．文献は通し番号の脚註とし，次の例に準じて著者名，雑誌名，巻（年），頁の順記にし，巻数はゴジック字体とする．著書名はイタリック字体とする．

〔例〕(1) 赤西：鉄と鋼，**37** (1951)，118；高橋，志賀：本誌，**B-41** (1953)，368
(2) A. Jedele : Z. Metallk., **30** (1938), 158
(3) E. C. Stoner : *Magnetism and Matter*, 2 nd Ed., London (1936), 100

外国雑誌の略し方は Chemical Abstract に準ずる．前出した脚註を再び同一論文に引用するときは番号だけを本文に肩書して脚註に再掲しない．

8. 図は丁寧に墨書し，図，写真および表中の説明を欧文とする．なお図の大きさは刷り上り横7cmを標準とし，原図を書く場合はなるべくこの標準の3倍を越えないようにする．顕微鏡写真は原寸掲載するため4×4cmを標準とする．図および写真の数は可及的最少限度に止める．なお，原稿中に図，写真，表の挿入場所を指定すること．
9. 各数は次のごとくアラビア数字を用い，括弧内の書き方は避ける．〔例〕78～85°C(摂氏七十八度乃至八十五度)，56,358t（五万六千三百五十八噸），1915年