

粉体の化学(3)粉体圧縮式の比較

KAWAKITA, Kimio / TSUTSUMI, Yuhbun / 津々見, 雄文 / 川北, 公夫

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部
研究集報

(巻 / Volume)

1

(開始ページ / Start Page)

36

(終了ページ / End Page)

47

(発行年 / Year)

1964-05

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004290>

粉 体 の 化 学

第 3 報 粉 体 圧 縮 式 の 比 較

教授 川 北 公 夫, 助 教 授 津 々 見 雄 文 (基礎学科)

Chemistry of Powders

[III] Comparison of Equations of State for Powder Compression

Kimio Kawakita, *Professor*Yūbun Tsutsumi, *Assistant Professor*

1. ま え が き

粉体の圧縮式は前報の川北式以外に、いくつかの式が報告され、またそれぞれの分野で使用されている。これらの式を互いに比較検討した報告は極めて少ない。したがって従来、粉体圧縮の状態を表わすには、いわば任意の式が適用されてきた感がある。著者等はこれらの式を比較してどの式が各種粉体の圧縮に際して最もよい適用性を示すかを検討した。

2. いろいろな粉体圧縮式

従来報告された粉体圧縮式を列挙すると次表のようになる。(37 頁)

3. Konopicky の式

表記の圧縮式のうち Balshin, Smith, Murray, Ballhausen, Konopicky の式については R. W. Heckel¹⁾ が実験値をもとにして比較検討している。彼の報告によれば、Balshin の式は実験値からかなりのずれがあり、またその式自体が高い圧力の領域において圧力の変化に鈍感であることからその有用性に疑問を懐いている。Smith の式は特に圧力の高い領域および低い領域において実験値からの著しい偏奇が見られる。Murray の式の場合に彼の実験値は全く成立しなかった。彼の実験によれば Konopicky の式が最もよく実験値に適合し、Ballhausen の式はそれよりも精度が落ちるといった結果がえられた。更に上記の Balshin や Smith の式はこのいずれよりも悪い結果を示したと報告している。

以上のように Heckel によって最もよい適用性を示すと報告された Konopicky の式は次のように書き換えることができる。(37 頁の表参照)

$$\log (1-D) = -KP + \log (1-D_0)$$

すなわち

$$(1-D) = (1-D_0) \cdot \exp (-KP) \quad (1)$$

Author	Equation	Remarks
Balshin*	$\log P = -LV_r + C$	P =pressure, V_r =specific volume, L, C =constants.
Smith*	$\rho - \rho_0 = C_f P^{1/3}$	ρ =density, ρ_0 =initial density, C_f =compressibility factor.
Murray*	$\log\left(\frac{1}{1-D_E}\right) = \frac{\sqrt{2\gamma n^{1/3}}}{\sigma_0} \cdot \left(\frac{D_E}{1-D_E}\right)^{1/3} \frac{4\pi^{1/3}}{3} + \frac{P}{\sqrt{2\sigma_0}}$	D_E =relative density at pressure P , γ =surface tension, n =number of pores in unit volume, σ_0 =yield strength at compressing temperature.
Ballhausen*	$\log\left(\frac{D}{1-D}\right) \propto P$	D =relative density.
Konopicky*	$\log\left(\frac{1}{1-D}\right) = KP + \log\left(\frac{1}{1-D_0}\right)$	D =relative density at pressure P , D_0 =relative density at zero pressure, K =constant.
Athy	$n = n_0 \exp(-\beta P)$	n =porosity, n_0 =initial porosity, β =constant.
Nutting	$\gamma = \phi^{-1} S^\beta t^\kappa$	γ =volumetric strain, t =time, S =compressive stress, ϕ, β, κ =constants.
Terzaghi	$e = -\alpha \log(P + P_c) - \beta(P + P_c) + \gamma$	e =ratio of porosity (voids-ratio), P_c =constant at initial packing, α, β, γ =constants.
Kawakita	$\frac{P}{C} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} P$	C =ratio of compressed volume, a, b =constants.

* 印の式は R. W. Heckel の文献 (1) より引用した。Athy の式, Nutting の式, Terzaghi の式はそれぞれ文献 (2), (3), (4) より引用した。

ここで $D = d/d_\infty$, $D_0 = d_0/d_\infty$ であるからそれぞれは次のようになる。

$$D = V_\infty/V, \quad D_0 = V_\infty/V_0$$

ただし d は密度で V は体積を表わす。また記号 0 と ∞ は粉体の初期状態と、空隙のない 1 個の個体の塊の状態とをそれぞれに表わす。

以上から式 (1) は次のように書ける。

$$\frac{V - V_\infty}{V} = \frac{V_0 - V_\infty}{V_0} \cdot \exp(-KP)$$

この式は Athy の式と全く同じ形である。換言すると、Konopicky の式は Athy の式と同一の式であることがわかった。

4. Athy の式と川北の式との関係

川北はさきに Athy の式が川北の式の特種な場合として包含されることを報告した⁵⁾。すなわち Athy の式は近似的に次の式となる。

$$n = n_0(1 - \beta P)$$

すなわち

$$\frac{V - V_\infty}{V} = \frac{V_0 - V_\infty}{V_0} \cdot (1 - \beta P) \quad (2)$$

式(2)は次の形に書きなおすことができる。

$$C = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{\left(\frac{V_0 - V_\infty}{V_\infty}\right)\beta P}{1 + \left(\frac{V_0 - V_\infty}{V_\infty}\right)\beta P} = \frac{kP}{1 + kP} \quad (3)$$

ただし k は定数を表わす。

式(3)は川北の式における ab の値と a の値が等しい場合に相当し、結局 Athy の式は、川北の式における特別な場合を表わす式であることになる。

5. Balshin および Nutting の式と川北の式との比較

実際の粉体圧縮に際してしばしば使われている Balshin の式、Nutting の式、川北の式に対して、そのうちのいずれが最も優れた適用性をもっているかを知るために、いろいろな粉体の圧縮に関する報告に基づいてその実験値を適用してみた。

これらの式はそれぞれに表現が異なるので、比較のために表現を統一すると次のようになる。

$$\text{Balshin:} \quad \log P = -c_1 \frac{V}{V_\infty} + c_2 \quad (4)$$

$$\text{Nutting:} \quad \frac{V_0 - V}{V_0} = c_3 P^{c_4} \quad (5)$$

$$\text{Kawakita:} \quad \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{V_0 - V_\infty}{V_0} \frac{c_5 P}{1 + c_5 P} \quad (6)$$

ただし V_0 は粉体の初期体積、 V は圧力 P のもとにおける体積、 V_∞ は粉体の実質部分の体積、 $c_1 \sim c_5$ は定数である。なお Nutting の式は時間依存の項を含んでいるが比較のために測定時間を一定として定数の中に含めた。

得られた結果を図示すると Fig. 1~4 の如くなる。図示するに当たってとられた措置は以下の通りである。

5-1) 金属粉体 (Fig. 1)

小川⁹⁾ は粉体圧縮の過程を論じているが、そこで示した各種金属粉末の圧縮実験値は Balshin の式 (Fig. 1-A) に適用するために求めたのであるから、圧力 P と $V_r (= V/V_\infty)$ の値しか示されていない。この実験値を使って Nutting の式と川北の式に適用するためには V/V_0 の値が求められねばならない。

V_r^* および V^* をそれぞれ、データに示された最低圧における V_r および V の値とする。 $V^*/V_0 = m^*$ とすれば $V_\infty = V^*/V_r^*$ 、 $V_0 = V^*/m^*$ であるから、 $V/V_0 = m^* \cdot V_r/V_r^*$ となる。計算に際しては $m^* = 0.8$ と仮定した。すなわちこの仮定はデータ中の最低圧 (0.11~0.5 ton/cm²) が加圧されるまでに、最初の体積の 80% まで体積減少があったとみなすということである。この仮定のもとに Nutting の式に適用したのが Fig. 1-B、川北の式に適用したのが Fig. 1-C で

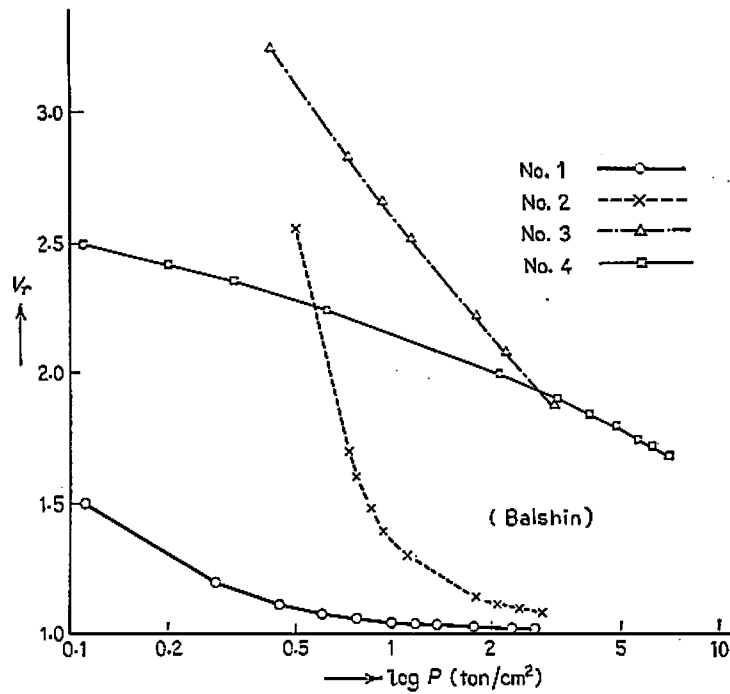


Fig. 1-A

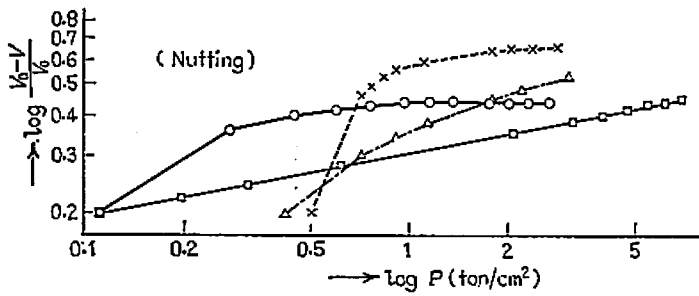


Fig. 1-B

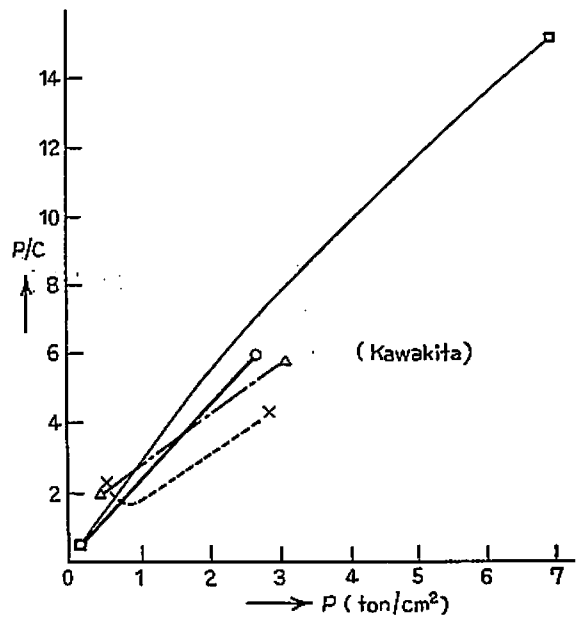


Fig. 1-C

Fig. 1-A, B, C. Metal powders.

- No. 1: coarse lead powder. 3.98 g/cc.
- No. 2: fine electrolytic tin powder. 1.10 g/cc.
- No. 3: fine reduced iron powder. 0.57 g/cc.
- No. 4: reduced tungsten powder. 4.18 g/cc.

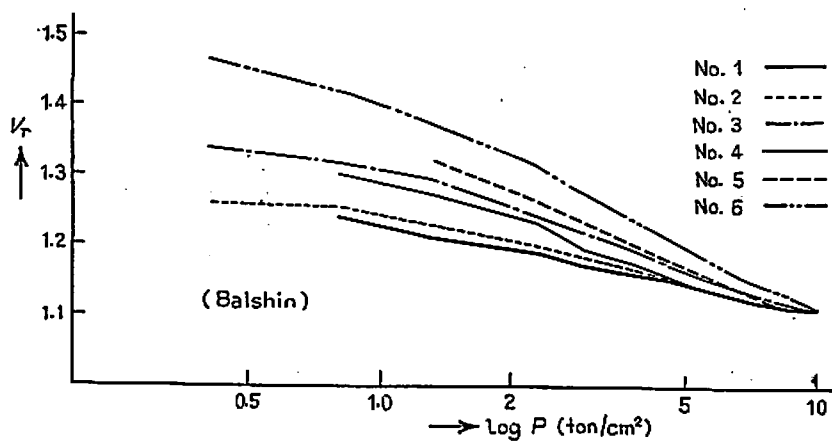


Fig. 2-A

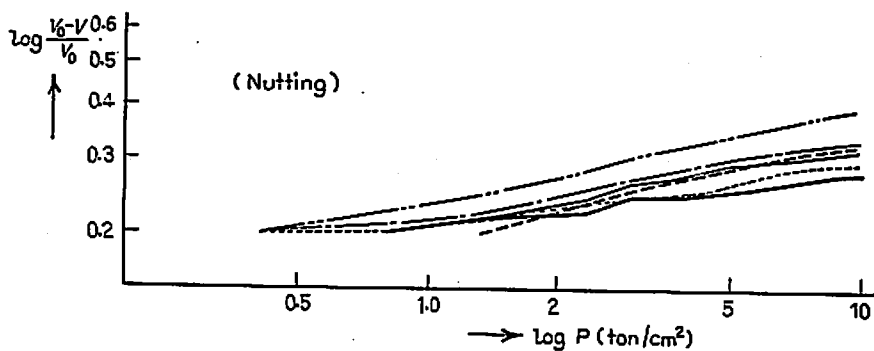


Fig. 2-B

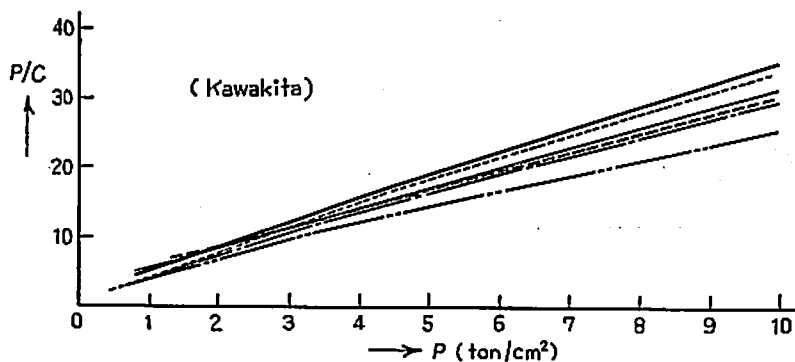


Fig. 2-C

Fig. 2-A, B, C. Ni·Zn-Ferrite powders.

- No. 1: calcined at 1200°C, ball-milled for 5 h.
 - No. 2: calcined at 1200°C, ball-milled for 15 h.
 - No. 3: calcined at 1200°C, ball-milled for 55 h.
 - No. 4: calcined at 900°C, ball-milled for 15 h.
 - No. 5: calcined at 700°C, ball-milled for 15 h.
 - No. 6: before calcination.
- (Charged volume=40 cc).

ある。

5-2) フェライト粉末 (Fig. 2) および粉体食品 (Fig. 3)

山口⁷⁾ はフェライト粉末の性質を, 種谷と高田⁸⁾ は粉体食品の圧縮性をそれぞれ実験しているが, いずれも圧力 P と充填密度 d との関係を求めている。したがってこの密度の値から V/V_0 の値を求めなければならない。

d^* を実験値に示された最低圧における d の値とすると, 前と同じ記号を使って $d \cdot V = d^* \cdot V^*$ であり, $V_0 = V^*/m^*$ であるから $V/V_0 = m^* \cdot d^*/d$ がえられる。ここで前と同じく $m^* = 0.8$ と仮定して Nutting の式に適用したのが Fig. 2-B と Fig. 3-B であり, 川北の式に適用したのが Fig. 2-C と Fig. 3-C である。

Balshin の式に適用するためには次の措置が必要である。 V^{**} および d^{**} をそれぞれ実験値に示された最高圧における体積 V と密度 d の値とし, また $V_\infty/V^{**} = n^{**}$ とすると, $d \cdot V = d^{**} \cdot V^{**}$ であるから $V_r = V/V_\infty = d^{**}/dn^{**}$ がえられる。ここにおいて $n^{**} = 0.9$ と仮定する。ということはデータに示された最高圧の体積の 90% が粉体の実質体積であるとみなすことであ

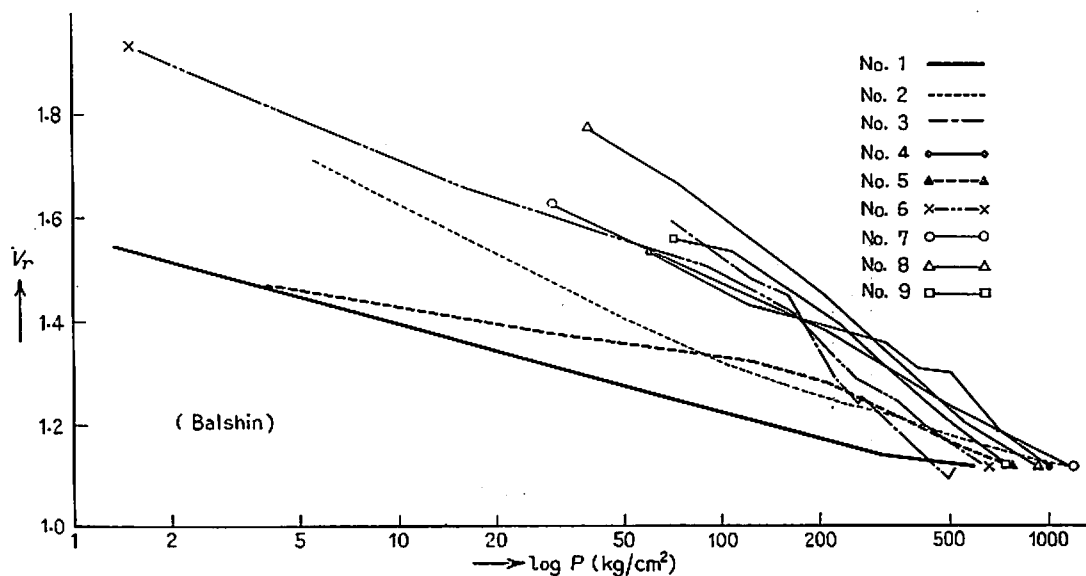


Fig. 3-A

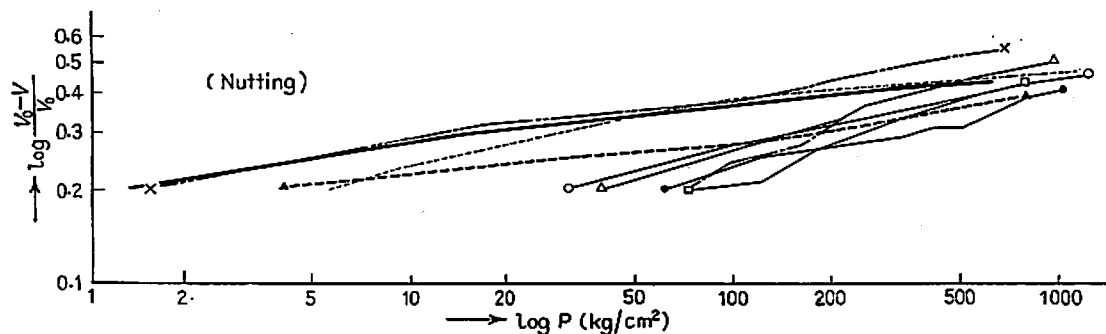


Fig. 3-B

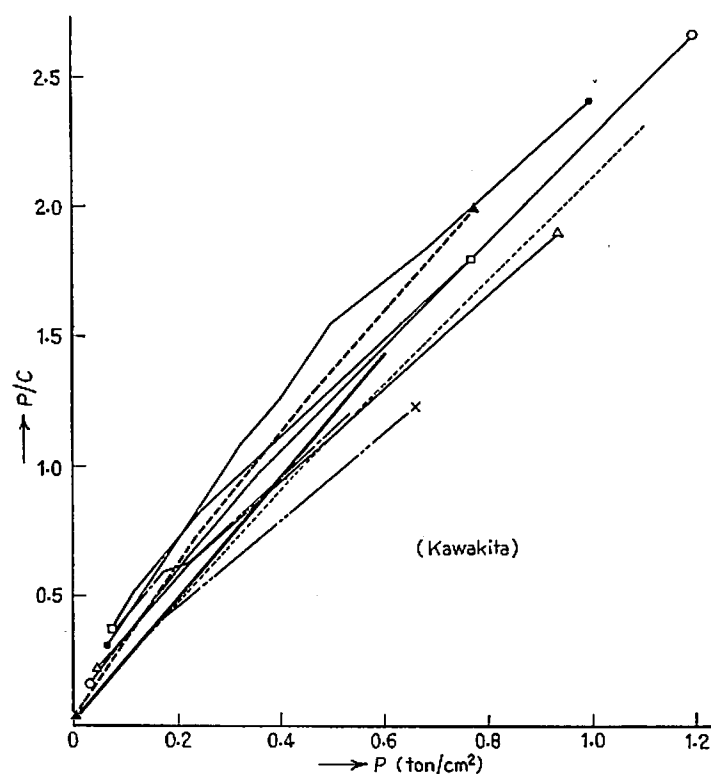


Fig. 3-C

Fig. 3-A, B, C. Foodstuff powders.

- No. 1: sugar.
- No. 2: pure cocoa.
- No. 3: whole milk powder.
- No. 4: skim milk powder.
- No. 5: suger, pure cocoa (1:1).
- No. 6: suger, whole milk powder (1:3).
- No. 7: skim milk powder, pure cocoa (2:1).
- No. 8: skim milk powder, particle size 44~74 μ .
- No. 9: skim milk powder, particle size more than 74 μ .

る。かくして得られる Balshin の式への適用が Fig. 2-A, Fig. 3-A である。

5-3) 各種の粉体 (Fig. 4)

Neumann⁹⁾ は各種の粉体の圧縮実験値を Nutting の式 (Fig. 4-B) に適用している。数値としては圧力 P と圧縮歪 $(V_0 - V)/V_0$ が得られているから、この値はそのまま川北の式に適用しうる (Fig. 4-C)。

Balshin の式に適用するために、データに示された最高圧 (5.4 ton/cm²) における体積が実質に等しいと仮定した。すなわち前述の n^{**} の値を 1 と仮定した。得られた結果を Fig. 4-A に示す。

5-4) 考 察

以上の作図に際して仮定を導入したのは次の二点である。

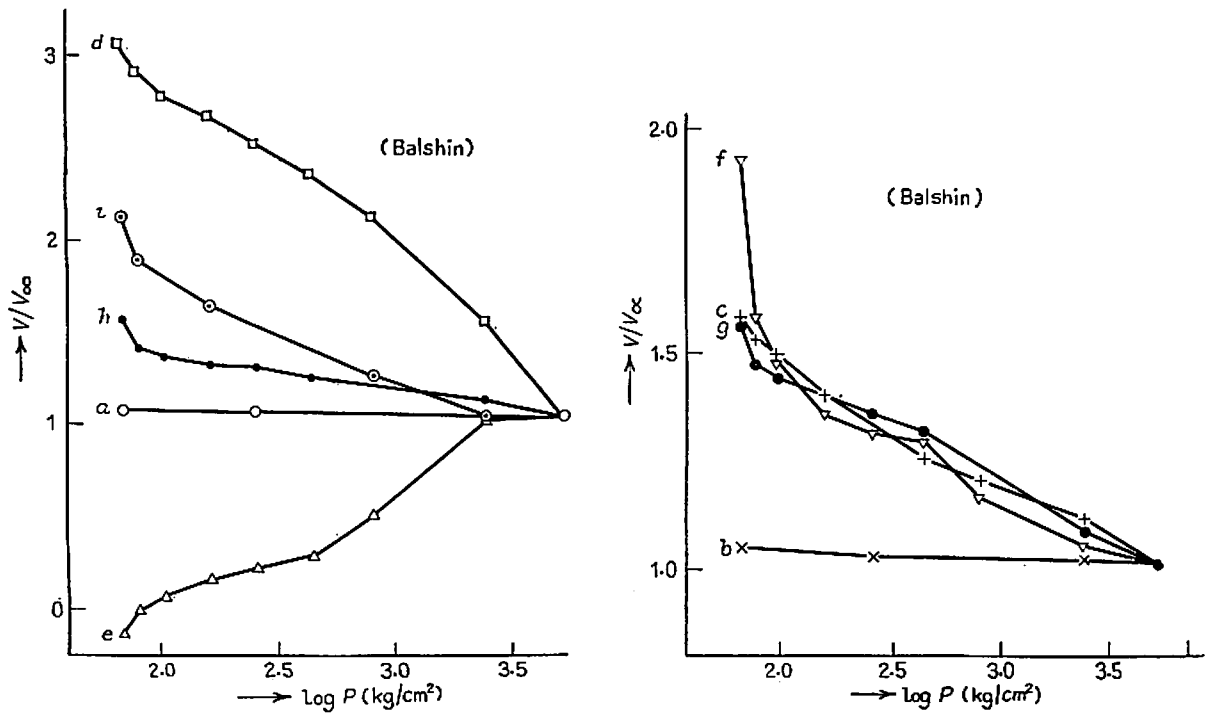


Fig. 4 (A) Balshin's equation

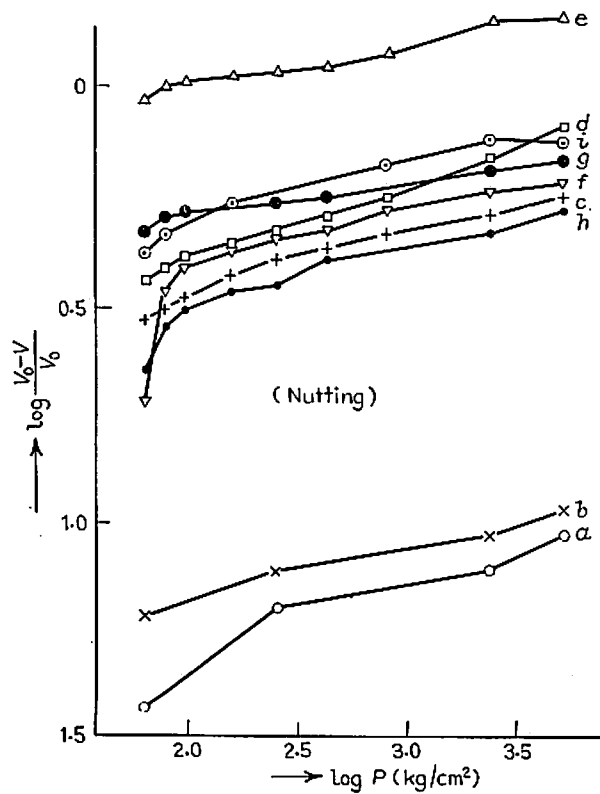


Fig. 4 (B) Nutting's equation

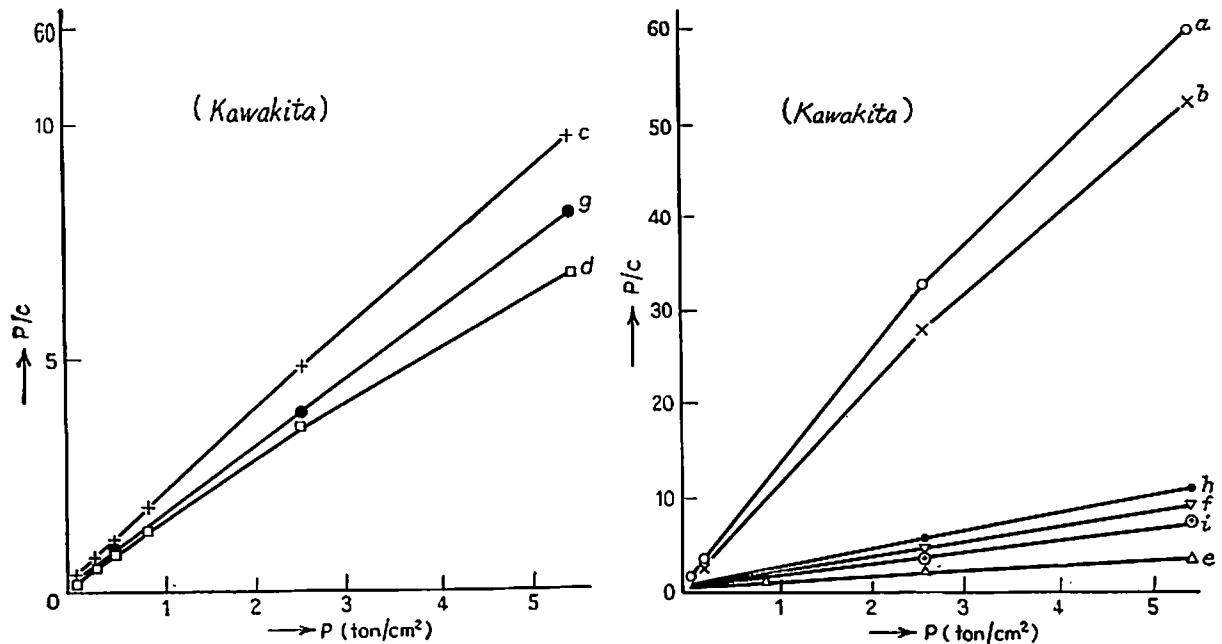


Fig. 4 (C) Kawakita's equation

Fig. 4-A, B, C. Various sorts of powder.

- a : granular silica.
- b : calcium fluoride.
- c : sodium carbonate anhydrous.
- d : titanium dioxide.
- e : purified kaolin.
- f : natural kaolin.
- g : activated clay.
- h : cement.
- i : wheat flour.

一つは粉体の実質体積と実験値に示された最高圧における体積との比率 (n^{**}) である。粉体に平方センチ当り数トンの圧力を加えた場合の粉体体積は実質体積に近いものになっているであろうから、上記の比率は 1 に近いものであると考えられる。従って n^* の値を 1 または 0.9 と仮定しても矛盾はない。また n^{**} の値がこの程度の範囲ならば数値を多少変えても Balshin の式に適用した場合の曲線の形は殆んど変わらない。

他の一つの点は実験値に示された最低圧における体積と、加圧前の初期体積との比率 (m^*) である。一般に粉体を加圧した場合に、特に加圧の初期段階において体積減少が顕著であることが観察されており、しかも実験値に示された最低圧というのは粉体食品において数 kg/cm^2 、他の粉体では数十ないし数百 kg/cm^2 の加圧であるから、それまでにはかなりの体積減少があると考えられる。従って m^* の値を 0.8 と仮定したことに矛盾はない。

この比率 m^* は Nutting の式と川北の式に適用する場合に導入する必要があったのであるが、いずれの式においても m^* を 1 と仮定することは式の形からいってできない。またもし m^* を 1 にきわめて近いもの仮定した場合には両者とも特に低圧部においてかなり彎曲した線がえがか

れる。しかし m^* の値が 0.9 ないし 0.8 以下になれば川北の場合に急速に直線性がえられ、Nutting の式においては曲線の形が差程に変わらない。

Balshin の式の図示は $\log P$ に対する V_r を, Nutting の式の図示は $\log P$ に対する $\log(V_0 - V)/V_0$ を, 川北の式の図示は P に対する $PV_0/(V_0 - V)$ を座標軸にとっているのであるから, これらの式が実験値を完全に表現するならば, いずれにしても描かれた線は直線になる筈である。

以上によって川北の式が最もよく各種粉体の圧縮状態を表わすということができる。

6. Terzaghi の式

Terzaghi の式は任意の定数を多く含んでいるため実際の粉体圧縮にはやや使いにくい。この式は土質力学において一般に使われるもので, その対象は通常の場合, 水を含んだ状態における粘土や砂の層の圧縮状態を取り扱うものであるから, 他の式の場合のように乾燥した単一粉体の圧縮とは区別して扱われるべきものと考えられる。

7. タッピング圧縮

川北の式は以上述べたピストン圧縮の場合に限らず, タッピング圧縮の場合にも極めてよく適用されることが報告されている。

森岡, 池上, 中島¹⁰⁾はタッピング圧縮による粉体容積の変化を表わす式をいくつか示し, それらのうちで最もよく実測値に合致する式を求めている。すなわち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, その測定値を久野のタッピング圧縮式, 栗田の凝集沈降式, および川北のタッピング圧縮式(前述の圧縮式において圧力の代わりにタッピング回数をおいた式)に当てはめた。これらの式は次のとおりである。

$$\text{久野の式: } \rho_f - \rho = Ae^{k^n}$$

ρ_f =final apparent density, ρ_n =apparent density at n times of tapping, A, k =constants.

$$\text{栗田の式: } y = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \exp [B (\log x - c)^2]$$

$y = H_t - H_u/H_0 - H_u$, $x = t_n/t$, H_t =sedimentation volume at t times of tapping, H_u =volume at infinite time, H_0 =initial volume of suspension, t_n =number of times of tapping, A, B, C =constants.

$$\text{川北の式: } \frac{N}{C} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}N$$

$C = (V_0 - V_N)/V_0$, V_0 =initial volume, V_N =volume at N times of tapping, a, b =constants.

結果は, 川北の式に相当した場合に Fig. 5 のごとくきわめてよい実測値との一致を示し, 他の式よりも適用性がすぐれていることを報告している。

曾根, 種谷¹¹⁾は多くの食品粉体についてタッピング特性を測定して, 次の式を提出している。

$$r = ab \frac{N}{1 + bN}$$

ただし γ はひずみ度であり, N はタッピング回数, a, b は物質定数である. この式は川北のタッピング圧縮式に相当するものであり, 川北の式のかさべり度 C の代りにひずみ度 γ を用いて表わしたものに他ならない. C と γ とはその内容は同一である.

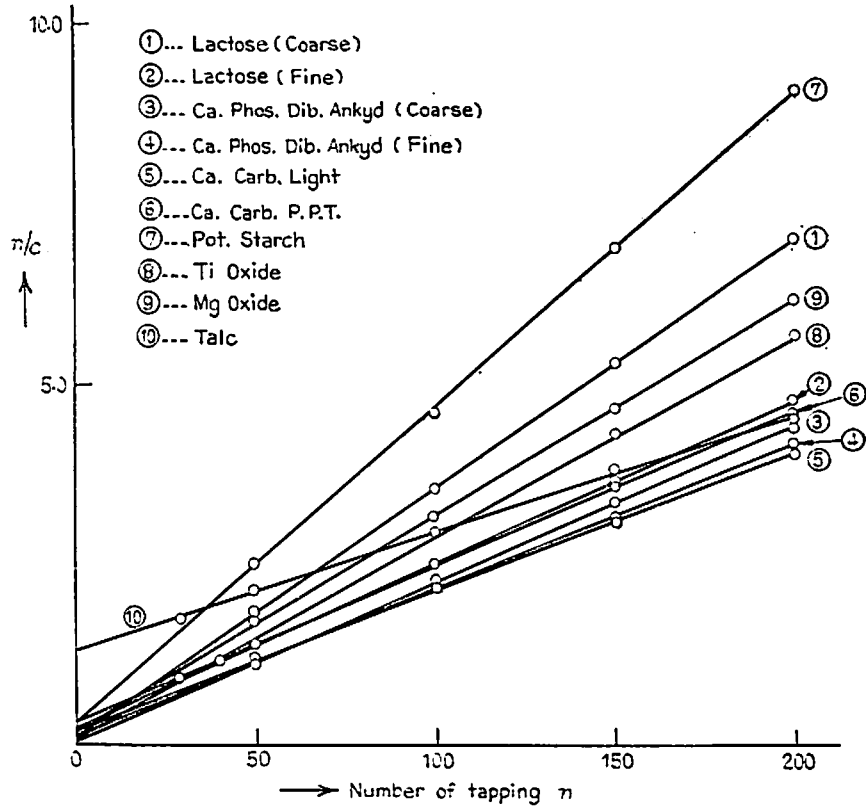


Fig. 5. Kawakita's equation of tapping compression

$$\frac{P}{C} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}P \quad \text{Kawakita's equation.}$$

$$\frac{n}{C} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}n \quad \text{tapping equation.}$$

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

V_0 : initial volume.

V_n : volume at n times of tapping.

8. 結 論

粉体の圧縮状態を示す式としていくつかの式が提出されている. それらを比較した結果次の結論を得た.

- (a) R. W. Heckel によっていくつかの式のうち最も適用性がよいと指摘された Konopicky の式は Athy の式と全く同一のものである.
- (b) Athy の式は川北の式の特別な場合に相当する式である.
- (c) Balshin の式と Nutting の式および川北の式とについて, 各種粉体の圧縮実験における第三者の測定値を適用した結果, 川北の式が最もよく実測値に合致することがわかった.

- (d) 以上の結果から乾燥粉体の静的圧縮における状態変化を最もよく表わしているのは川北の式であるといえる。
- (e) 川北の式において圧力の代わりにタッピング回数をおいた式は川北のタッピング圧縮式であるが、この式はタッピング圧縮の状態をよく表現する。

文 献

- 1) R. H. Heckel, Trans. Metallurg. Soc. AIME, vol. 221, No. 5 (1961) 1001.
- 2) L. F. Athy, Bull. Am. Assoc. Petroleum Geol., 14, (1930) 1.
- 3) G. W. Scott Blair, et al, J. Soc. Chem. Ind., 60, (1941) 190.
- 4) K. Terzaghi, R. B. Peck, "Soil mechanics" Chap. 2~13. John Wiley Inc. New York.
- 5) 川北公夫, 粉体および粉末冶金 10, No. 2 (1963) 71.
- 6) 小川和彦, 工業物理学講座 第13巻 日刊工業新聞刊.
- 7) 山口 喬, 粉体および粉末冶金 10, No. 1 (1963) 7.
- 8) 種谷慎一, 高田耕二, 粉体および粉末冶金 10, No. 1 (1963) 13.
- 9) 後藤廉平, 平井西夫, 花井哲也, "レオロジーとその応用" (1962) 252, 共立出版.
B. S. Neumann, "Flow Properties of Disperse System" edited by J. J. Hermans, (1953) p. 389.
- 10) 森岡 正, 池上佳彦, 中島栄一, 薬剤学, 19, No. 2 (1959) (119) 41.
- 11) 曾根敏磨, 種谷慎一, 材料試験 11, No. 104 (1962) 289.