研 究

粉体圧縮過程における成形圧力と成形体密度の関係*

千 野 耕 一**, 松 田 将 省**
工 藤 一 彦***, 堀 内 進****

Koichi Chino, Masami Matsuda, Kazuhiko Kudo and Susumu Horiuchi: Relationship between Pellet Density and Compacting Pressure in Pelletizing Process.

Compaction mechanism in pelletizing process was studied, and following results were obtained.

- (1) A relationship between pellet density and compacting pressure was derived from a model based on powder particle deformation during the compacting.
- (2) The model validity was confirmed experimentally using ionic and metallic crystal powders.
- (3) It was found that deformation coefficient, the only empirical constant in the model, is determined by shear modulus of the powder particle for ionic crystal powders.

From these results, it was concluded that the relationship between the pellet density and the compacting pressure can be estimated analytically from the shear modulus for ionic crystal powders.

(Received April 6, 1981)

I 緒 言

粉体を圧縮して成形体を得る過程において、最も基本的な関係は、成形圧力と成形体密度の関係である。この関係については多くの実験がなされており、実験式も種々提案されている。¹⁻⁴⁾ 現在一般に用いられている実験式としては(1)式がある。^{1,2)}

$$\ln \{1/(1-D)\} = AP + B \quad (1)$$

D : 充填率 P : 成形圧力 A, B : 実験定数

ここで、充填率 D は成形体密度と粉体の真密度との比で定義される。また、実験定数 A は粉体を構成する物質の降伏応力および Meyer Index に、実験定数 B は圧縮以前における粉体粒子（以下粒子と略す。）の形状および配置に依存すると言われている。^{3,5)} しかし粉体圧縮過程は複雑なため、従来これら実験定数の予測が困難であった。これを解決するためには、個々の粒子の圧縮過程における挙動のモデル化を通じて、唯一確実な値である粒子の物性値から粉体圧縮時の特性を導出する必要がある。

粉体圧縮過程では成形圧力印加に伴う粒子間の変形が最も重要であることが、Fischmeister ら⁶⁾による球形の青銅粉体を用いた圧縮実験と、得られた成形体断面の電子顕微鏡による観察から示された。また Kakar ら^{7,8)}による、粒子変形の結果生じる粒子間の接触面積（以下接触面積と略す。）と成形体密度上昇の幾何学的考察

により、粒子レベルの変形挙動から成形体密度を説明することが可能になった。しかし成形圧力と成形体密度の関係を理論的に導き、その妥当性を実験的に確認した例は知見しない。

そこで今回、Kakar らのモデルをもとに、接触面積と成形圧力の関係を新たに導入することにより、成形圧力と成形体密度の関係を導いた。また実験結果と解析結果の比較によりモデルの妥当性を確認すると共に、モデル中の定数と粒子の物性値の関係を調べた。

II 粉体圧縮過程のモデル化

粉体圧縮過程で起きる現象には、主として次の2つがある。^{9,10)}

- (1) 圧縮初期から最密充填に至るまでの、粒子間のすべりによる粒子再配置。
- (2) 成形圧力の増加による粒子接触部での粒子の変形と、これに伴う接触面積の増大。

粉体を圧縮して成形体にする場合のような、成形圧力の大きい範囲での成形圧力と成形体密度の関係は、主に(2)により規定されると考えられる。また、得られた成形体

* 昭和56年5月本協会春季大会にて発表、昭和56年4月6日受理

** 日立製作所エネルギー研究所、〒316 日立市森山町1168

*** 現在、北海道大学工学部、〒060 札幌市北区北13条西8丁目

**** 日立製作所日立工場、〒316 日立市幸町3-1-1

Fig. 1 Geometrical relationship of present model.

- (a) Configuration of face-centered cubic structure.
 (b) Deformation of powder particle.
 (c) Projection of deformed powder particle on x-y plane.

の機械的強度も接触面積と共に増加すると考えられるので、(2)の過程を定量的に把握することが重要である。

(2)の過程をモデル化し、成形圧力と成形体密度の関係を導くため、最初に接触面積と成形体密度の関係を求めた Kakar らのモデルを説明する。⁷⁾ 彼らは次のような仮定を設けた。

- (1) 粒子は半径の等しい球である。
- (2) 粒子は規則的に配列され、圧縮過程ですべりは生じない。
- (3) 成形圧力および粒子変形は等方的である。
- (4) 粒子変形は塑性変形のみである。

粉体圧縮過程では、前述のように圧縮初期を除くと粒子は最密充填されていると考えてよい。したがって、仮定(2)の粒子配置として Fig. 1 (a) に示す面心立方型を考える。仮定(3)より、粒子変形は球形粒子が隣接粒子と接触し合う12ヶ所の接触点のみで起こる。そして、変形後の粒子間の接触面は平らな円になるが、この円の半径を r 、もとの粒子の半径を R_0 とする。仮定(4)より塑性変形のみを考えるため、変形の前後で粒子の体積は一定でなければならない。このため、 r の増加と共に粒子の半径 R も増加すると考える。(Fig. 1 (b) 参照) ここで、 r は粒子変形の大きさを示すと考えられ、成形体の充填率 D は(2)式で表されることが幾何学的考察から導かれる。

$$D = \pi \{3(2+a^2)(1-a^2)^{1/2} - 5\} / 3\sqrt{2} (1-a^2)^{3/2} \quad (2)$$

但し、(2)式中の a は(3)式で定義される。

$$a \equiv r/R \quad (0 \leq a \leq 0.5) \quad (3)$$

(2)式と(3)式より、接触面積すなわち a の増加と共に充填率 D も増加するが、 a が0.5以上になると、Fig. 1 (b) に示す円形接触面どうしが接触し合うため、本解析は適用できない。なお、 $a=0.5$ における充填率 D は96.4%である。

以上が Kakar らのモデルであり、彼らは鉛などの球形粒子を用いて実験を行い、モデルの妥当性を示している。しかし、(2)式では粒子の変形量と充填率の関係はわかるが、成形圧力と充填率の関係は求められない。

そこで、円形接触面における粒子間の接触荷重 F と接触面積の間には、(4)式に示す比例関係が成立すると仮定する。

$$F = K \cdot \pi r^2 \quad (4)$$

ここで比例定数 K は、粒子に固有な硬さを示す物理量であり、粒子の変形抵抗に相当する。すなわち、 K の大きい粒子に対しては、同一の変形 r を生じるに必要な接触荷重 F の値も大きくなる。以下、比例定数 K を変形係数と呼ぶ。(4)式はボールベアリングの塑性変形に対し、Stribeck^{11,12)}により実験的に確かめられている。以下、(2)式と(4)式を用いて成形圧力と成形体密度の関係を導く。

1個の粒子に着目し、その中心を原点にとる。粒子間の接触面は粒子1個当り12ヶ所あるが Fig. 1 (c) に示すように、原点からの距離はすべて等しく(5)式で表される。

$$\sqrt{R^2 - r^2} \quad (5)$$

したがって、円形接触面中心の位置ベクトルは、結晶学の教えるところにより(6)式となる。¹³⁾

$$\begin{aligned} & \sqrt{(R^2 - r^2)/2} \quad (\pm \vec{i} \pm \vec{j}) \\ & \sqrt{(R^2 - r^2)/2} \quad (\pm \vec{j} \pm \vec{k}) \\ & \sqrt{(R^2 - r^2)/2} \quad (\pm \vec{k} \pm \vec{i}) \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ は各々 x, y, z 軸に平行な単位ベクトルを示し、複号は任意である。円形接触面に加わる接触荷重 F は、Kakar らの仮定(3)より接触面に垂直であり、かつ接触荷重 F の絶対値はすべて等しい。すなわち、接触荷重の方向は(6)式と平行である。ゆえに、1個の粒子に加わる12個の接触荷重のうち、 $+z$ 方向の荷重成分を持つものは次の4つのみである。

$$\begin{aligned} & F(\vec{k} \pm \vec{i}) / \sqrt{2} \\ & F(\vec{k} \pm \vec{j}) / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (7)$$

したがって、 $+z$ 方向の荷重成分の合計は(8)式で表される。

$$F \cos(\pi/4) \times 4 \quad (8)$$

一方、1個の粒子に加わる $+z$ 方向の荷重成分は、成形圧力を P とすると、(5)式と Fig. 1 (c) より(9)式となる。

Fig. 2 Calculated relationship between density and pressure for various deformation coefficient K .

$$4P(R^2 - r^2) \quad (9)$$

(8)式と(9)式を等置することにより、成形圧力と接触荷重の関係が(10)式のように定まる。

$$F = \sqrt{2} P(R^2 - r^2) \quad (10)$$

(3)式で定義した a を用いると、(4)式と(10)式より成形圧力と円形接触面の半径の間には(11)式が成り立つ。

$$P = K \cdot \pi a^2 / \sqrt{2} (1 - a^2) \quad (11)$$

以上の結果を用いると、成形圧力 P と充填率 D の関係が求まる。すなわち、成形圧力が与えられると(11)式より a が定まり、その値を(2)式に代入することにより充填率が求まる。また、成形体密度を求めるには、充填率に粉体の真密度を掛ければよい。

Fig. 2 は変形係数 K の値をパラメータとして、成形圧力と充填率の関係の解析結果を示したものであり、粉体の粒径には依存しない。本モデルでは、球の最密充填率である 74.05% よりスタートし、成形圧力の増加と共に充填率は高くなり、ついには Fig. 1 (b) に示す円形接触面どうしが接触する 96.4% に達する。これ以上圧縮すると、円形接触面どうしの干渉により塑性変形が阻害されるため、実効的に変形係数 K が急激に増加したと同じ効果が表れるはずであるが、これは本解析の範囲外である。

III 実験方法

前章のモデルの妥当性確認と、変形係数と粉体物性の関係を調べるため、脆性材料としてイオン結晶粉体を、また延性材料として金属粉体を用いて圧縮成形実験を行った。Table 1 に実験に用いた試料粉体の物性値を示す。なお金属粉体はいずれも粒径 500 μm の球形粒子を、イオン結晶粉体は目開き 420 μm のふるいを通過した粒子を用いた。これらの原料粉体を内径 13mm の円筒形金型に

Table 1 Compaction parameters for powders studied in present investigation.

	Powder	Density ρ_0 (g/cm ³)	Shear modulus G (ton/cm ²)	Deformation coefficient K (ton/cm ²)
Ionic crystal	KI	3.12	6.8×10^1	0.91
	NH ₄ Cl	1.53	1.0×10^2	1.56
	KCl	1.99	1.1×10^2	1.63
	NaCl	2.16	1.5×10^2	2.66
	NaNO ₃	2.26	1.7×10^2	2.87
	NH ₄ H ₂ PO ₄	1.80	1.7×10^2	3.91
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	2.32	2.7×10^2	9.35
	Na ₂ SO ₄	2.70	2.8×10^2	10.4
	NaF	2.68	3.1×10^2	12.0
Metal	Zn	7.14	3.0×10^2	5.14
	Cu	8.93	4.7×10^2	11.4
	Fe*	7.86	8.3×10^2	17.0

* After Hewitt et al. (ref. 15).

充填し、常温にて油圧機により 0.5~7.0 ton/cm² の成形圧力で片押し法により圧縮成形した。この時、各成形圧力において得られた成形体の高さがほぼ 13mm になるよう粉体量を調整した。

成形体密度には、成形圧力を加えた状態（以下加圧時と略す。）での密度と、成形後に圧力を除去した状態（以下除圧後と略す。）の密度との 2 種類がある。両者を測定するため、加圧時の成形体密度を油圧機のピストンの移動量から求めた後、成形体を金型から取り出し、その寸法測定を行うことにより除圧後の成形体密度を求めた。

IV 結果および検討

Fig. 2 に示した解析結果と、実験結果の比較により、モデル中の変形係数 K を決めることができる。ここで、粉体圧縮過程では粒子変形と共に粒子のすべりも生じるが、これは成形圧力の小さいところで起きる。本モデルは、すべりのない成形圧力の高い領域を対象としているので、実験結果と解析結果の比較により変形係数を求めるためには、できるだけ高い成形圧力で両者を比較するのがよい。本モデルでの充填率は最高 96.4% であることから、加圧時の成形体充填率が 96.4% になる点で変形係数を定め、Table 1 にまとめた。また、成形体密度の実験値より充填率を求めるには、成形体密度が充填率と粉体の真密度の積で与えられることを用いる必要があるが、加圧時には粒子は弾性変形するため、粉体の真密度の成形圧力依存性を知る必要があり、その検討を行った。（付録参照）

IV-1 モデルの妥当性

最初に、粉体圧縮過程において粒子が隣接粒子との接触点で局所的な塑性変形を起こすとする II 章のモデルの考え方が妥当であることを確認した。Photo. 1 は、塩化ナ

(a) 0 ton/cm²

(b) 1 ton/cm²

(c) 2 ton/cm²

Photo. 1 SEM photographs, showing changes in NaCl particle morphology as a function of compacting pressure.

トリウム粉体を圧縮成形した時の成形体断面を調べた電子顕微鏡写真である。Photo. 1 より、延性の大きい金属粉体同様⁶⁾、脆性の大きいイオン結晶粉体でも、成形圧力の増加と共に粒子の局所的な塑性変形の起こっていることがわかる。

次に、実験結果とⅡ章に示した計算結果との比較を行った。Fig. 3 は、加圧時の成形圧力と充填率の関係について、実験結果を破線で、計算結果を実線で示したものである。これより、粉体の種類により多少のばらつきはあるが、成形圧力 1 ton/cm² 以下の範囲を除くと、実験と解析はよく一致している。他の粉体についても同様の結果を得ており、これより粉体圧縮過程における粒子変形に注目して成形圧力と充填率の関係を導いた本モデルは妥当であると考ええる。また成形圧力の低い範囲で、実験値が解析に比べ小さな値となっているが、これは本モデルでは圧縮初期から粒子が最密充填していると考え、粒子のすべりを無視したことに起因する。

なおⅡ章で説明したモデルでは、等方的な圧縮成形を

Fig. 3 Relationship between density and pressure for NaCl, Zn, CaSO₄·2H₂O, and NaF.

仮定することにより成形圧力と成形体密度の関係を導いた。一方今回の実験では、金型による一軸圧縮成形を行いモデルの検証を行っているが、厳密には解析結果は等方的な圧縮実験の結果と比較すべきである。しかし、同一成形圧力における等方圧縮と一軸圧縮を比較した場合、前者は後者に比べ充填率が1～3%増加するのみであることが知られている^{6,9)}。この値は、Fig. 3 から明らかに、粉体の種類が異なることにより生じる圧縮特性の変化に比べ無視し得るものである。そこで、今回は実験の容易な金型による圧縮成形実験を行い、モデルとの比較を行った。

以上より、変形係数が定まれば任意の粉体に対する成形圧力と成形体密度の関係を解析により求められることがわかった。

Ⅳ-2 変形係数と物性値の関係

Ⅱ章では(4)式に関連して、変形係数 K が塑性変形時の粒子の硬さを示す物理量であることを述べた。物質の硬さを示す物性値としては、弾性変形に対しては剛性率などの弾性定数が、塑性変形に対しては降伏応力やブリネル硬さなどがある。このうち、降伏応力やブリネル硬さはイオン結晶に対する実測値が少ないため、これを硬さの指標とし、変形係数 K との関連を調べるのは適当でない。一方剛性率 G は、イオン結晶・金属を含め多くの結晶に対してその値が求められており¹⁰⁾、また後述の理由で粉体圧縮過程における粒子の硬さに関係があると考えられる。そこで、実験により定めた変形係数 K と粉体粒子を構成する物質の結晶の剛性率 G との関係を調べることにした。

Fig. 4は、Table 1をもとに、各種粉体の変形係数 K と剛性率 G の関係を両対数方眼紙にプロットしたものである。Fig. 4より、実験に供試したイオン結晶粉体(白丸

Fig. 4 Relationship between deformation coefficient K and shear modulus G for ionic crystals and metals.

で示す) に対しては(13)式が成り立つことを見出した。(ただし、変形係数 K と剛性率 G の単位はいずれも ton/cm^2 である)。

$$K = 4.3 \times 10^{-4} \times G^{1.8} \quad (13)$$

しかし、成形圧力と成形体密度の関係すなわち変形係数の値は、同一種類の粉体であっても粒径により変化する可能性がある。そこで平均粒径 $580\mu\text{m}$ と $25\mu\text{m}$ の2種類の塩化ナトリウム粉体について変形係数を求めたところ、各々 2.39ton/cm^2 , 2.85ton/cm^2 となった。(ただし、Table 1 に示した塩化ナトリウム粉体の平均粒径は $160\mu\text{m}$ である。) これより、粉体の粒径が約20倍変化した時、変形係数の値は約20%変化する。一方 Table 1 に示すように、例えば塩化ナトリウムとフッ化ナトリウムの変形係数の値は約500%の違いがある。すなわち、粒径による変形係数の変化は、粉体の種類が異なることによる変形係数の変化に比べ、十分小さいことがわかる。したがって、粉体の種類が変化した時の変形係数 K と剛性率 G の関係を示した(13)式に対する粒径の影響は、無視し得るものと考ええる。

次に(13)式、すなわち塑性変形時の硬さを示す変形係数 K が、弾性変形時の硬さを示す剛性率 G により定まる理由を考える。一般に粉体圧縮過程では、粉体粒子は粒子間の接触部で大きな塑性変形を受け加工硬化を起こすことが知られている³⁾。(実際、II章に示した解析で粒子間の接触面にかかる応力を計算すると、Table 1 に示した変形係数 K に等しくなり、降伏応力よりはるかに大きな応力がかかっている。) このような加工硬化を伴った塑性変形に対する硬さとしては、通常ブリネル硬さなどが用いられる。Gilman¹⁶⁾は、塩化ナトリウムなど12種類のイオン結晶について、ブリネル硬さと弾性コンプライ

アンス定数 S_{11} との関係調べている。その結果、ブリネル硬さは S_{11} の逆数の約2乗に比例することを実験的に示している。一方剛性率 G は弾性コンプライアンス定数から求まり¹⁷⁾、ブリネル硬さが剛性率 G の約2乗に比例することも容易に示される。すなわち Gilman の実験は、加工硬化を伴ったイオン結晶性物質の硬さと剛性率の間には相関があることを示している。一方上述したように、変形係数も加工硬化時の粒子の硬さに関係した物理量である。このため、(13)式に示す変形係数 K と剛性率 G の関係が得られたものと考えられる。

なお Fig. 4 には、イオン結晶粉体と共に、金属粉体の結果を黒丸で示してある。金属粉体に対しては実験点が3点と少ないため明確ではないが、金属とイオン結晶を比べた場合、同一の剛性率であっても金属粉体の方が小さい変形係数を持つことがわかる。これは、脆性の大きいイオン結晶と、延性の大きい金属とでは粉体圧縮過程における塑性変形のメカニズムが異なることに原因すると考えられる。しかし、同一の結晶構造を持つ純粋金属に対しても、ブリネル硬さは剛性率に依存することが報告されている¹⁶⁾。したがって、イオン結晶粉体だけでなく金属粉体に対しても、(13)式と同じような関係式が得られるのではないかと考えられる。

以上本実験の範囲では、イオン結晶粉体に対しては、物性値の1つである剛性率からモデル中の唯一のパラメータである変形係数が定まり、その結果、成形圧力と成形体密度の関係も解析のみにより求められることがわかった。

V 結 言

1. 粉体圧縮過程における粒子変形に注目したモデルを用い、成形圧力と成形体密度の関係を導いた。
2. イオン結晶粉体および金属粉体を用いて圧縮成形実験を行い、モデルの妥当性を確認した。
3. モデル中の定数である変形係数は、イオン結晶粉体に対しては粉体粒子を構成する物質の結晶の剛性率と一定の関係にあることを見出した。これにより、イオン結晶粉体に対しては、剛性率より成形圧力と成形体密度の関係が解析的に求められるようになった。

付 録

II章では、粒子は塑性変形のみを起こすとして成形圧力と充填率の関係を求め、成形体密度は充填率と粉体の真密度の積で与えられることを述べた。しかし加圧時には粒子は弾塑性変形を受けているため、粉体の真密度を求めるは弾塑性変形の影響を考慮しなければならない。弾性変形に対しては Herz の理論があるが、解析を容易にするため次のように考える。本モデルでは粉体圧縮過程において、粒子は接触面ですべて等しい接触荷重を受けると考えた。面心立方型粒子配置では接触面が12ヶ所と多いため、近似的に粒子は成形圧力に等しい静水圧を受け弾性変形すると考える。この時には粒子は等方的に圧縮されるた

Fig. A-1 Relationship between density and pressure during compacting and after pressure relief for NaNO_3 .

め、粒子の真密度が成形圧力と共に増加するのみで、(2)式で定まる充填率は変化しない。成形圧力が0の時の粉体の真密度を ρ_0 、成形圧力 P を印加した時の値を $\rho(P)$ とすると、両者には次式が成り立つ。

$$\rho(P) = \rho_0 / (1 - P/B) \quad (\text{A.1})$$

B : 体積弾性率

したがって、成形圧力 P を与えた時に(2)、(1)式より定まる充填率 D に、 $\rho(P)$ を掛けたものが加圧時の成形体密度を与える。一方、除圧後も粒子に残っている変形は、残留応力を無視すると塑性変形のみである。ゆえに、充填率 D に ρ_0 を掛けた値が除圧後の成形体密度を与える。逆に、実験より求めた成形体密度から充填率を求めるには加圧時には $\rho(P)$ 、除圧後では ρ_0 により成形体密度を割れば良い。

Fig. A-1 には、硝酸ナトリウムに対する成形圧力と成形体密度の関係を、加圧時・除圧後の両方について示す。これより、加圧時に対しては解析と実験がほぼ一致しているが、除圧後に対しては両者の差の大きいことがわかる。すなわち、粒子の弾性回復に起因する除圧過程での密度減少を比較すると、解析結果に比べ実験結果は約3倍になっている。これは硝酸ナトリウムに限らず、実験を行ったすべての粉体に対し共通にみられた。また加圧時の成形体の充填率は、成形圧力の増加と共に100%に近づくが、除圧後の充填率は、粉体の種類により多少

の差はあるものの94~97%以上にはならなかった。これは、成形圧力除去による成形体の弾性回復が、粒子の等方的圧縮によるもののみでないことを示しており、その原因には次のことが考えられる。

- (1) 成形体内の孤立空隙(気泡)の影響
- (2) 粒子の非等方圧縮

最初に成形体内に孤立気泡が残った場合(1)を考える。大気圧に比べ成形圧力は十分に高いため、加圧時に孤立気泡の占める体積は小さい。しかし、除圧後にはボイルの法則により気泡体積が大きくなると考えられ、そのため成形体の弾性回復を生じる可能性がある。この影響を把握するには、金型内を脱気した状態で実験する必要がある。(2)に関しては、粒子の圧縮が12ヶ所の円形接触面でのみ行われ、厳密には静水圧による圧縮と異なり、静水圧的と考えた時より粒子の弾性変形が容易になっている。このため除圧後の弾性回復が解析結果より大きくなったと考えることができる。以上の理由から、本文中では弾性回復の影響のない加圧時の成形圧力と成形体密度の関係について考察した。

文 献

- 1) E. Arzt, H. Fischmeister: *Mémoires Scientifiques Revue Métallurgie*, **76** (1979), 573.
- 2) 中島栄一: *化学工業*, **28** (1964), 715.
- 3) P. J. James: *Powder Metall.*, **20** (1977), 199.
- 4) 川北公夫: *化学*, **26** (1956), 149.
- 5) R. W. Heckel: *Trans. Met. Soc. AIME*, **221** (1961), 1001.
- 6) H. F. Fischmeister, E. Arzt and L. R. Olsson: *Powder Metall.*, **21** (1978), 179.
- 7) A. K. Kakar, A. C. D. Chaklander: *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 3223.
- 8) A. K. Kakar, A. C. D. Chaklander: *Trans. Met. Soc. AIME*, **242** (1968), 1117.
- 9) P. J. James: *Powder Metall. Int.*, **4** (1972), 193.
- 10) M. J. Donachie Jr., M. F. Burr: *J. Metals*, **15** (1963), 849.
- 11) 吉田武男: *機械要素設計*, 裳華房 (1962), 220.
- 12) Stribeck: *V. D. I. Zeitschrift*, **45** (1901), 26.
- 13) C. Kittel: *固体物理学入門(上)*, 丸善 (1974).
- 14) Landolt-Bornstein Tabellen, New series III/1 (1966), 6.
- 15) R. L. Hewitt, W. Wallace, and M. C. de Malherbe: *Powder Metall.*, **17** (1974), 1.
- 16) J. J. Gilman: *Australian J. Phys.*, **13** (1960), 327.
- 17) 日本化学学会編: *化学便覧基礎編*, 丸善 (1975), 688.
- 18) J. S. Nadeau: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 1248.