研 究

イオン結晶粉体の圧縮成形体における強度への影響因子*

千野 耕一**, 松田 将省**, 工藤 一彦***

Kooichi Chino, Masami Matsuda and Kazuhiko Kudo: Factors Affecting Compression Strength of Ionic Crystal Powder Compact.

The factors affecting powder compact strength were investigated using potassium chloride and sodium chloride powders. These ionic crystals were studied in order to avoid the effect of impurity layer often formed on the surface of metal particle. The powders were sieved to 6 particle size ranges (25–550 μm) and compacted (0–500 MPa). The following results were obtained:

- 1) Maximum compression strength of ionic powder compacts was approximately equal to that of a single crystal.
- 2) For the powders having the same particle size, compression strength was proportional to interparticle contact area which was calculated from powder compact density.
- 3) For the powder compacts having the same density, compression strength was inversely proportional to the square root of the particle size.

(Received January 11, 1982)

I 緒 言

粉体の冷間圧縮成形は、焼結の前工程あるいは医薬品用錠剤を得るためなどに利用される。これにより得られた圧縮成形体[†]は、後工程での破損防止などを目的として、通常は一定の強度が要求される。従来、成形体の強度は、主に金属粉体^{1–3)}を用いて研究されており、成形体強度への影響因子としては、次のものがあると言われている。

- (i) 粉体の種類 (ii) 粉体の粒径 (iii) 粉体粒子^{††}間の接触面積 (iv) 成形圧力 (v) 成形体の密度 (vi) 不純物の存在

このうち成形圧力と成形体密度の2因子は、粉体の種類と粒径が定まれば、粒子間の接触面積と一義的な関係にあると考えられる^{2,4)}。したがって、不純物を含まない純粋な粉体の成形体強度は、上記(i)・(ii)・(iii)の3つにより定まることになる。

しかし、従来の金属粉体を用いた実験では、粒子表面に酸化膜などの未知の不純物層が形成されており、この影響で上述の影響因子を定量的に把握できなかった¹⁾。今回、粒子表面の不純物層の影響が小さいと考えられるイオン結晶粉体2種類を用いることにより、粉体の粒径および粒子間の接触面積が成形体強度に及ぼす影響を、

定量的に検討した。

II 試料および実験方法

II-1 試 料

試料粉体には、塩化カリウム (KCl) と塩化ナトリウム (NaCl) の2種類を用い、ふるいにより各々を Table 1 に示す5種類の粒径にふるい分けた。さらに、水分を除去するため、120°C で約2時間加熱乾燥し、デシケータ中で冷却した後、実験に供した。なお Table 1 には、実験に供した試料の粉体物性値である見掛け密度とタップ密度を、粉体の真密度に対する相対値(相対密度)で示した。

II-2 実験方法

前節に記した試料粉体を、内径13mmの円筒金型に充填し、室温にて $0.5 \sim 5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 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節した。その後、成形体を金型から取り出し、密度および圧縮強度を測定した。ここで圧縮強度は、円柱形成体の軸方向(粉体圧縮成形時に成形圧力を加える方向)に荷重を加えて測定した⁵⁾。以上により、成形圧力と密度の関係および成形圧力と圧縮強度の関係が求ま

* 昭和57年1月11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

† 以下、混乱を生じない場合には成形体と略す。

†† 以下、混乱を生じない場合には粒子と略す。

Fig. 1 Changes in (a) relative density and (b) compression strength as a function of compacting pressure for various particle size KCl.

○ $-840+420 \mu\text{m}$, ● $-210+105 \mu\text{m}$, □ $-53+0 \mu\text{m}$.

Table 1 Powder characteristics used in present work.

Sample	Particle size (μm)	Mean particle size (μm)	Relative apparent density (%)	Relative tap density (%)
KCl	$-840+420$	580	46	55
	$-420+210$	320	51	59
	$-210+105$	160	48	59
	$-105+53$	60	41	56
	$-53+0$	25	26	38
NaCl	$-840+420$	550	49	54
	$-420+210$	340	54	59
	$-210+105$	140	52	61
	$-105+53$	65	44	57
	$-53+0$	25	26	46

る。

さらに、粉体の圧縮成形体と比較することを目的に、直径・高さ共に 13mm の円柱形の巨大単結晶 (KCl および NaCl) を供試し、その圧縮強度も測定した。なお、粉体の圧縮成形および圧縮強度の測定には、最大荷重 $2.5 \times 10^5 \text{ N}$ の引張り圧縮試験機 (新興通信工業製 TCM-25000) を用いた。

III 実験結果および検討

III-1 実験結果

粒径を変化させた場合の、成形圧力と相対密度の関係および成形圧力と圧縮強度の関係を、Fig. 1 には KCl, Fig. 2 には NaCl について示す。ここで、成形体の相対密度は(1)式で与えられる。

$$\text{相対密度} = \frac{\text{成形体密度}}{\text{粉体の真密度}} \times 100(\%) \quad (1)$$

また、粉体の圧縮成形体と比較するために行った単結晶の圧縮強度は、KCl では $(5.0 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ Pa}$, NaCl では $(6.6 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ Pa}$ であった。ここで、今回用いた

単結晶の場合、塩化ナトリウム型結晶のすべり面である (1, 0, 0) 面は、圧縮方向と 45° の角度をなす。これは、圧縮強度測定時に最大せん断応力のかかる方向であるから、単結晶は最小の圧縮力で破壊されることになる。

III-2 結果の検討

III-2-1 成形圧力と圧縮強度の関係

Fig. 1 と Fig. 2 より、成形圧力の増加と共に、成形体の相対密度と圧縮強度が、いずれも増加していることがわかる。一方従来は、圧縮成形体の強度は、亜鉛¹⁾・アルミニウム²⁾・鉄³⁾などの金属を用いて調べられてきた。比較のため、Fig. 3 には James¹⁾ の亜鉛粉体に対する実験結果を示す。

今回実験を行ったイオン結晶粉体と、金属粉体の結果を比較すると、次の 3 つの特徴がある*。

- (1) III-1 節で示したように、イオン結晶粉体では、圧縮成形体 (powder compact) の強度の最大値は、空孔を持たない単結晶 (crystal) の強度とほぼ一致している。これに対し Table 2 に示すように金属では、圧縮成形体の強度の最大値は、空孔を持たない結晶の強度に比べ、 $1/2 \sim 1/10$ にすぎない^{1-3,6)}。
- (2) KCl では成形圧力 $2 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上で、NaCl では $4 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上で相対密度が一定となり、これと共に圧縮強度も一定になる。これに対し、Fig. 3 から明らかなように、金属では相対密度が一定となった後にも、強度は成形圧力と共に増加し続ける。

* 圧縮成形体の強度を、本実験では圧縮強度により、従来の金属粉体を用いた実験¹⁻³⁾では引張り強度により評価している。同一材料に対する圧縮強度と引張り強度は必ずしも一致しないが、いずれも材料の静的な強度を示している。したがって、空孔を持たない結晶と圧縮成形体の強度を相対比較するにはいずれを用いても良いと考えられる。そこで本実験では、実験の容易な圧縮強度により成形体強度を測定・検討した。

Fig. 2 Changes in (a) relative density and (b) compression strength as a function of compacting pressure for various particle size NaCl.

○ $-840 + 420 \mu\text{m}$, ● $-210 + 105 \mu\text{m}$, □ $-53 + 0 \mu\text{m}$.

(3) イオン結晶粉体でも、亜鉛粉体¹⁾と同様、同一成形圧力では、試料粉体の粒径減少に伴い圧縮強度は増加する。

上記(3)、すなわち粒径の影響については、Ⅲ-2-3項で考察する。上記(1)・(2)で示した金属粉体に対する結果は、次のように定性的に説明されてきた¹⁾。すなわち、金属粉体はその表面に酸化膜などの不純物層が容易に形成される。この不純物層が粉体粒子表面に存在するため、圧縮成形時の粒子間の結合力を低下させる。その結果、空孔を持たない結晶に比べ、圧縮成形体の最大強度は低い値となる(上記(1)参照)。また、成形圧力の増加に伴いこの不純物層の一部が破壊され、粒子間の結合力が増加すると考えられる。このため金属粉体の場合には、成形体密度が一定となった後も成形圧力を増加させると強度も増加する(上記(2)参照)。

このような性質を持つ金属粉体に対し、今回実験を行

った KCl や NaCl などのイオン結晶粉体は、粒子表面に酸化膜などの不純物層はほとんど形成されないと考えられる。このため、圧縮成形体の最大強度は空孔を持たない単結晶の強度とほぼ等しく(上記(1)参照)、かつ成形圧力を増加しても、成形体密度が一定となった後は強度が増加しない(上記(2)参照)と考えられる。

以上示したように、圧縮成形体の強度は、粉体粒子の表面状態に大きく依存する。したがって、成形体強度の基本的な影響因子を把握するには、イオン結晶粉体のように粒子表面の不純物層の影響が少ない材料を用いることが望ましい。今回、イオン結晶粉体として KCl と NaCl を用いることにより、金属粉体では得られなかった以下の知見を得た。

- (1) 圧縮成形体の最大強度は、空孔を持たない単結晶の強度とほぼ一致する。
- (2) 圧縮成形体の強度と成形体密度の間には、一義的な関係が成り立つ。

以下では、さらに次のような定量的検討を行う。すなわち、Ⅲ-2-2項では成形体強度と粒子間の接触面積との関係を調べる。また、Ⅲ-2-3項では成形体強度と粉体の粒

Fig. 3 Changes in relative density and tensile strength as a function of compacting pressure for zinc powder (after P. J. James, ref. 1).

Table 2 Strength comparison between powder compact and crystal.

Sample	Strength ($\times 10^7 \text{ Pa}$)*	
	Powder compact**	Crystal
KCl	3.4-6.6	5.0
NaCl	5.3-13	6.6
Zn	5-8 ¹⁾	11-15 ⁶⁾
Al	1 ²⁾	9-15 ⁶⁾
Fe	6 ³⁾	10-23 ⁶⁾

* compression strength for KCl and NaCl.
tensile strength for Zn, Al and Fe.

** observed maximum value for various particle size.

Fig. 4 Changes in compression strength as a function of calculated contact area ratio for various particle size KCl and NaCl.

○ $-840+420 \mu\text{m}$, ● $-210+105 \mu\text{m}$, □ $-53+0 \mu\text{m}$.

径との関係を調べる。

Ⅲ-2-2 接触面積と圧縮強度の関係

前項で、成形体強度は成形圧力と共に増加することを述べた。この理由については、従来から次のような定性的説明がなされてきた。すなわち、成形圧力増加に伴い成形体密度は上昇し、これと共に粉体粒子の接触し合う部分で塑性変形が起こり、粒子間の接触面積も増加する⁴⁷⁾。一方、粒子の接触面では、粒子間にファンデルワールス力・静電力などの結合力が作用する⁸⁾。したがって、成形圧力が増加して粉体粒子間の接触面積が増加すると、粒子間の結合力も増え、その結果として成形体強度も上昇する。すなわち、成形体強度は粒子間の接触面積に依存する。そこで、粒子間の接触面積と圧縮強度の関係を調べることにした。

粒子間の接触面積を求める方法には、Kakar ら⁷⁾の理論がある。付録で示すように、この理論を用いると、成形体密度から接触面積を求めることができる。

Fig. 4 は、Fig. 1 および Fig. 2 の結果をもとに、Kakar らの方法を用いて成形体密度より求めた接触面積割合 (contact area ratio) と圧縮強度の関係を示したものである。ここで、接触面積割合とは、1 個の粒子の全表面積のうち、隣接する粒子と接触し合う部分が占める面積の和との割合をいう。Fig. 4 から明らかなように、粉体の種類および粒径の違いによりその傾きは異なるが、接触面積割合の小さい範囲を除き圧縮強度は接触面積割合に比例して増加することがわかる。これは、圧縮強度測定時における成形体の破壊は、粒子が接触し合っている粒界部分で起こり、かつ粒界部分の結合力が接触面積に比例していることに起因すると考えられる。また Fig. 4 で省略した、粒径 $-420+210 \mu\text{m}$ および $-105+53 \mu\text{m}$ の粉体でも、圧縮強度は接触面積割合に比例して増加し

た。なお Fig. 4 で、接触面積割合が、20%以下の範囲では直線性からのずれが見られるが、この原因については次のように考えられる。すなわち、付録で示すように、Kakar らの方法では、粉体圧縮過程における粒子のすべりによる粒子再配置を無視して接触面積割合を求めている。このため、粒子のすべりを無視できない圧縮初期、すなわち接触面積割合の小さい範囲では、接触面積割合を正確に評価できていないと考えられる。

以上本項で示したように、イオン結晶粉体のように粒子表面における不純物層の影響が小さい粉体では、成形体強度は接触面積割合に比例して増加することがわかった。

Ⅲ-2-3 粒径と圧縮強度の関係

Fig. 4 より、KCl と NaCl 共に、同一の成形体密度では粒径の小さい粉体ほど圧縮強度は大きいことがわかる。このような傾向は、James¹⁾による亜鉛粉体を用いた実験でも報告されているが、それを定量的に評価するには至っていない。本項では、粉体の粒径と圧縮強度の関係について定量的考察を試みる。

Fig. 5 は、KCl と NaCl の各々について、Table 1 に示した粉体の平均粒径の平方根の逆数を横軸に、各粒径での成形体強度を縦軸にとったものである。ただし、図中の白丸と黒丸は、各々成形体密度が96.5%と90%の時の結果を示す。(これはまた、Kakar らの方法により求めた接触面積割合80%と50%に対応する。) Fig. 5 より、成形体の圧縮強度 S は、粉体の平均粒径 d を用いると、次式で与えられることがわかる。

$$S = S_0 + A/\sqrt{d} \quad (2)$$

ここで、 S_0 および A は粉体の種類と成形体密度により定まる定数である。(2)式および Fig. 5 より、粉体の平均粒径の減少と共に成形体強度は増加し、平均粒径の平方根の逆数と成形体強度の間には直線関係が成り立つ。

(2)式は、粉体の圧縮成形体ではなく、空孔を持たない多結晶合金の降伏点と結晶粒の大きさの関係を表す

Fig. 5 Changes in compression strength as a function of mean particle size for various density powder compact of KCl and NaCl.

○ 96.5%, ● 90%.

Petch の関係式⁹⁻¹¹⁾と同じである。これは、粉体の圧縮成形体も多結晶合金同様、その強度は粒界部での結合力により定まるとを示していると考えられ、前項の結果と矛盾しない。また、粒子表面の不純物層が成形体強度に影響する金属粉体では、(2)式のような粒径と強度の関係は成立しない¹⁾。その理由は、Ⅲ-2-1 項で述べたように、金属粉体の成形体強度が、粉体の粒径のみでなく粒子の表面状態にも依存することによる。

以上本項で示したように、圧縮成形体の強度は粉体の粒径減少に伴い増加する。この時、イオン結晶のように粒子表面の不純物層の影響が小さいと考えられる粉体では、粒径の平方根の逆数と成形体強度の間には直線関係が成り立つことを示した。

さらに前項および本項の結果を総合すると、イオン結晶粉体の成形体強度は、接触面積割合に比例し粉体の粒径には逆比例することがわかる。すなわち、KCl・NaCl 各々に対し、(3)式および(4)式が成り立つ。

$$S = (3.3 \times 10^7 + 2.6 \times 10^5 / \sqrt{d}) \cdot R \quad (3)$$

$$S = (4.0 \times 10^7 + 6.0 \times 10^5 / \sqrt{d}) \cdot R \quad (4)$$

ここで S は圧縮強度 (Pa), d は粉体の平均粒径 (m), R ($0 \leq R \leq 1$) は接触面積割合 (—) を示す。

Ⅳ 結 言

従来、粉体の圧縮成形体の強度に影響をおよぼす因子は、金属粉体を用いて調べられてきた。今回、粒子表面における不純物層の影響が小さいと考えられるイオン結晶粉体を用いて、成形体強度への影響因子を調べた。この結果、金属粉体では得られない以下の知見を得た。

- (1) 成形体の圧縮強度の最大値は、空孔を持たない単結晶の圧縮強度とほぼ等しい。
- (2) 成形体の圧縮強度は、粉体粒子間の接触面積に比例して増加する。
- (3) 同一の成形体密度では、粉体の粒径の減少と共に圧縮強度は増加する。この時、粒径の平方根の逆数と圧縮強度の間には直線関係が成り立つ。

付 録

Ⅲ-2-2 項では、Kakar らの理論に基づき、成形体密度から接触面積割合を求めた。ここでは、この理論の概略を説明する。

粉体圧縮過程で起きる現象には、主に次の 2 つがある。

- (1) 圧縮初期の状態から最密充填に至るまでの、粒子間のすべりによる粉体粒子の再配置。
- (2) 成形圧力増加による粒子接触部での粒子の塑性変形と、これに伴う接触面積の増大。

粉体を圧縮成形する場合のように、成形圧力の大きい時には、(2)の過程が重要であると考えられる。そこで Kakar らは、粒子の再配置を無視することにより、粒子間の接触面積と成形体密度の関係を幾何学的考察から導いている。すなわち、粉体圧縮過程では球形粒子が常に最密充填の状態にあり、粒子の塑性変形のみが起こると仮定すると、成形体の相対密度 D は (A.1) 式で与えられる。

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

ここで a ($0 \leq a \leq 0.5$) は、接触面積の大きさを示すパラメータである。また、1 個の粒子の全表面積のうち、隣接する粒子と接触し合う部分が占める面積の割合 (接触面積割合) R は、(A.2) 式で与えられる。

$$R = 3a^2 / \{ 3a^2 + 6(1-a^2)^{1/2} - 5 \} \quad (A.2)$$

したがって、実験により求めた相対密度 D を用いると、(A.1) 式よりパラメータ a が決まり、これを (A.2) 式に代入すれば、接触面積割合 R を求めることができる。

以上示した理論は球形の粉体粒子を仮定しているが、今回実験を行った KCl や NaCl などの粉体粒子は立方体に近い形状である。したがって、厳密には Kakar らの理論を適用できないが、近似的にはこの理論により接触面積割合を求められると考え、Ⅲ-2-2 項で用いた。しかしこの理論の適用範囲については、今後検討を要すると考える。

文 献

- 1) P. J. James: Powder Metal., **20** (1977), 21.
- 2) K. E. Easterling et al.: *ibid.*, **16** (1973), 155.
- 3) R. L. Hewitt et al.: *ibid.*, **17** (1974), 1.
- 4) H. F. Fischmeister et al.: *ibid.*, **21** (1978), 179.
- 5) ASTM E9-77.
- 6) 東京天文台編: 理科年表, 丸善 (1971), 物 25.
- 7) A. K. Kakar and A. C. D. Chaklader: J. Appl. Phys., **38** (1967), 3223.
- 8) P. J. James: Powder Metal. Int., **4** (1972), 82.
- 9) 日本金属学会編: 転位論, 丸善 (1971), 第 3 章.
- 10) D. McLean: 金属の機械的強度, 共立出版 (1967), 第 6 章.
- 11) F. P. Knudsen: J. Am. Ceram. Soc., **42** (1959), 376.