粉 体 の 圧 縮 状 態 式*

川 北 公 夫**

State Equation of Powders Compressed

by

Kimio KAWAKITA

(Faculty of Technology, University of Hosei, Tokyo)

When powders are compressed statically by piston compression the porosity decreases. The process of powder compression indicates various forms as shown in Fig. 1.

As the author maintained in his previous reports^{16~20)} the relationship between the ratio of the compressed volume $C=(V_0-V)/V_0$ and the pressure P is represented in the following equation

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

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

The a corresponds to the maximum ratio of compressed volume C_{∞} , that is the initial porosity. The b corresponds to the coefficient of compression and has the meaning related to the rheological behavior of the powders. In the case of ordinary powders the a indicates the value 30 to 80 %.

From the above equation we get

$$P/C=1/ab+1/a \times P$$

The plot of P/C against P from this equation will give a straight line of positive slope $1/a$, with an intercept $1/ab$ as is shown in Fig. 3. The applicability of this equation is a very wide range of compression process.

It has been proved that the above equation is applicable to a wide variety of powders and compresses the equation put forward by Athy⁴⁾. Moreover this equation is better applicable than the equations given by Balshin and Nutting as is shown in Fig. 5.

In the case of tapping compression, if we take the tapping number instead of P , we can find the good applicability of its process as shown in Fig. 6. (Received Oct. 22, 1963)

1 ま え が き

いかなる微粉体でも大小の差こそあれ必ず「ふわふわ」したり「さらさら」したりする性質がある。すなわち粉体には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^{1,2)}、又圧が均等にかかる^{3,4)} Isostatic pressure の研究分野も開拓されつつある。本資料では粉体をピストン圧縮した場合その圧縮の模様が如何なるかという点に焦点を合せて著者の行なった研究を中心に報告したい。

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。圧縮されていく状態は粉体によってそれぞれ異なった様式を示し、粉体としての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 Athy⁵⁾その他^{6)~11)}があり、また、土質力学においても重要な問題であるが、純粋粉体について^{12)~16)}「かさばり度（粉体体積減少度）」と圧力との関係についての理論的な研究はあまり見当たらない。^{17)~22)}著者は「ふわふわ度」にはある程度空隙率が関係する^{17)~22)}と考えて、各種の薬品粉体につきピストン圧縮を行なって「かさばり度」と圧力との関係を測定した。

2 実 験 方 法

試料としてはあらかじめデシケータ中に入れ乾燥させたもの3~5g（約200メッシュ付近）をとり Fig. 1に

* 原稿受理 昭和38年10月22日

** 正員 法政大学工学部 東京都小金井市緑町

Fig.1. Apparatus for measurement of volume change of powder under pressure.

示すような装置でピストン圧縮を行なった。目盛付鋼鉄製丸棒（底面積 2cm^2 ）を鋼鉄製肉厚円筒内にある粉体上に挿入し（丸棒と肉厚円筒との間隙は約 $1/100\text{mm}$ ）油圧機にて最高 10.136t での圧力で粉体を圧縮しその容積変化を測定した。

3 粉体の空隙率

3・1 「かさぶり度」と圧力との関係

各種の粉体についてのかさぶり度 $C(\%)$ と圧力 P との関係はFig. 2のようになり、これらの関係を式で表わすと

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

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。

(1)式を変形すると

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

となり P/C と P とは直線関係になるはずである。Fig. 2に示した実験値を P/C と P について図示した

Table I. Values of a and b .

Material	No.	a	b
Cement	1	31.75	0.079
Calcium carbonate	2	32.26	0.060
Milk sugar	3	33.22	0.060
Polyvinyl alcohol (500%)	4	33.33	0.081
Sugar	5	34.84	0.080
Ni	6	35.71	0.164
Dextrine	7	36.36	0.034
Urea	8	37.04	0.112
Titanium oxide	9	37.06	0.072
Dried-yeast powder	10	39.06	0.051
Polyethylene glycol	11	40.65	0.123
Sugar powder	12	43.48	0.121
Calcium stearate	13	43.48	0.144
Starch	14	44.64	0.028
Magnesium silicate	15	44.64	0.044
Talc (Japan)	16	46.73	0.214
Magnesium stearate	17	47.62	0.697
Polyvinyl alcohol (1100%)	18	48.58	0.137
Talc (Korea)	19	50.00	0.200
Bentonite	20	50.00	0.064
Fe	21	52.63	0.079
KCl	22	52.63	0.040
Amberlite XE-58	23	52.63	0.068
Soluble starch	24	53.48	0.089
Talc	25	53.48	0.267
Polyvinyl alcohol (1500%)	26	53.76	0.266
Zinc white	27	55.59	0.124
Methyl cellulose (c.p. 100)	28	57.14	0.146
Ca β -aminosalicylate	29	57.47	0.087
Chloramphenicol	30	57.80	0.039
Powdered germ	31	58.82	0.114
Cu coarse powder	32	58.82	0.171
Carboxymethyl cellulose	33	58.82	0.122
"	34	58.82	0.085
Chloramphenicol palmitate	35	58.82	0.095
Corn starch	36	58.82	0.020
Methyl cellulose (c.p. 400)	37	60.24	0.166
Sn	38	61.35	0.096
Gultein	39	62.50	0.200
Milk casein	40	62.50	0.073
Cu (fine powder)	41	65.36	0.153
Aluminium silicate	42	66.66	0.053
Calcium phosphate	43	68.49	0.073
Cascin	44	71.43	0.070
Polyvinyl butyral resin	45	71.43	0.174
α -Starch	46	72.99	0.137
MgO	47	73.07	0.228
Penicillin G	48	76.92	0.030
Silicone dioxide	49	79.37	0.252

Fig. 2. Relationship between ratio of compressed volume (C) and pressure (P).
 Compression area : 2cm^2 , Dry samples, Room temperature.
 Each number of the curves is illustrated in Table I.

Fig. 3. Relationship between P/C and P .

のがFig. 3である。Fig. 3より a および b の値が求まる。定数 a は式(1)において P が無限に大きくなる時の値、すなわち C_∞ に等しい

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

各種粉体について求めた a の値を Table I 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)に入れることによって、粉体の種類を決めればその粉体をある圧縮容積にするにはどの程度の圧を加えればよいかわかる。

3・2 圧縮理論および状態式

Athy⁵⁾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、式(4)に示すような関係を見出した。

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

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。

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

であるから、式(4)を展開して近似的に第2項までとると

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

となる。式(6)を使ってかさべり度 C を表わすと式(7)になる。

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

式(7)は(1)の式における $a \rightarrow 1$ の場合、すなわち、 $V_0 \gg V_\infty$ の場合を表わすものであり、

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

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式(1)において、 $V_0 \gg V_\infty$ のような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式(9)が成立するものと仮定する。

$$(P + P_0)(V - v_0) = K \quad (9)$$

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 $P \rightarrow \infty$ のときの容積 V_∞ に等しい。 K は定数である。式(9)を変形すると

$$P = \frac{K}{V - v_0} - P_0 \quad (10)$$

となる。

式(3)より得られた

$$V_\infty = v_0 = V_0(1 - a) \quad (11)$$

を式(10)に入れると式(12)になる。

$$P = \frac{K}{V - V_0(1 - a)} - P_0 \quad (12)$$

式(12)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. 4 のように直線関係が得られ、式(12)すなわち式(9)は粉体の性質をよく表わしていることがわかった。

Fig. 4. Relationship between pressure P and $1/\{V - V_0(1 - a)\}$.

式(9)から

$$V = \frac{K}{P_0 + P} + v_0 \quad (13)$$

であり、また外圧が零のときは

$$V_0 = \frac{K}{P_0} + v_0 \quad (14)$$

であるから、かさぶり度 C は

$$C = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{V_0 - v_0}{V_0} \cdot \frac{\frac{1}{P_0}P}{1 + \frac{1}{P_0}P} \quad (15)$$

となる。式(15)はまったく式(1)と同型であり、式(1)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ぶり度 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。 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 (Table II (b) 参照)。

著者の提出した式(1)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、式(9)は丁度実在気体の状態式に相似しており、したがって、実在粉体の状態式とみなしうるものである。この式で

$$P_0 \rightarrow 0, \quad v_0 \rightarrow 0$$

の場合は理想粉体に相当するものであり、いいかえれば $a \rightarrow 1$ 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・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別表のようなものがある。

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ようになる。

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

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

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

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

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

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

別 表

No.	Equations	Reporters	Remarks
(I)	$\log P = LV_r + C$	Balshin	P : Pressure, V_r : Specific Volume. L, C : constant.
(II)	$\frac{P}{C^*} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}P$	Kawakita	C^* : Degree of volume change (ratio of compressed volume). a, b : Constant.
(III)	$n = n_0 \exp(\beta P)$	Athy	n : Porosity, n_0 : Porosity at zero load. β : Constant.
(IV)	$\epsilon = -\alpha \log(P + P_c) - \beta(P + P_c) + \gamma$	Terzaghi	ϵ : Ratio of porosity, α, β, γ : Constant. P_c : Constant at initial packing.
(V)	$\gamma = \phi^{-1} S \beta t^\epsilon$	Nutting	γ : Volumetric strain, S : Compressive stress. t : Time, ϕ, β, ϵ : Constant.

が, Balshin の式および Nutting の式との比較については Fig. 5 のようになる。Fig.5 は各種粉体についての測定値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

Fig.5(a). Nutting's equation.

Fig.5(b). Balshin's equation.

Fig.5(c). Kawakita's equation.

Fig.5. Application of third-party experimental data to various equations.

- 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.

In application to Balshin's equation, the assumption was made that V_∞ is equal to the volume when the highest pressure (5.4 t/cm²) is loaded. Deviation introduced from this assumption should not effect so large to the type of the curves.

あると言える。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, 著者ら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。

3・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

Table II (a). Porosities of spherical or nearly spherical powders.

Material	Average particle diameter	Particle form	Porosity	$\frac{P_s}{P_{obs}}$ ($P_s=40\%$)	Author
Glass	400 μ	Spherical	39.0	1.02	Mecke (1953)
"	57 μ	"	46.1	0.87	Hayakawa, Hayashi (1951)
Methacryl resin	356 μ	"	39.6	1.01	"
"	235 μ	"	38.8	1.03	"
Lead pellet	18-35 mesh	"	40.6	0.99	Graton, Fraser (1953)
		"	43.4	0.92	
Polyvinyl alcohol (low grade polymer)	15 mesh	"	33.3	1.20	Kawakita (1956)
Sugar	120 "	"	34.8	1.15	
Dextrin	23 "	"	36.3	1.10	
Starch	18 "	"	44.6	0.92	
Calcite	18-35 mesh	Crushed,	50.5	0.79	Graton, Fraser (1953)
Quartz crystal			48.1	0.83	
Sand	26 μ	Polyhedron	53.7	0.75	Makishima (1949)
Lead glass	96 μ		63.0	0.64	

Table II (b). Porosity of non-spherical powder.

Material	Average particle diameter or preparation	Particle form	Porosity	$\frac{P_s}{P_{obs}}$ ($P_s=40\%$)	Author
Crushed quartz	350 μ		39	1.02	Mecke (1953)
	120 μ		35	1.14	
	54 μ		40	1.00	
	22 μ		43	0.93	
	4.5 μ		52	0.77	
Al(OH) ₃	Precipitated rapidly		84.3	0.47	Makishima, Kuno, Hayakawa etc.
"	Precipitated slowly by Bayer method		62	0.64	
Carbon soot	40 $\text{\AA}$		98.1	0.41	
"	100-300 $\text{\AA}$		69.5	0.58	
ZnO	Decomposition of ZnCO ₃ at 300°C		96.3	0.42	
"	Decomposition of ZnCO ₃ at 800°C		90.0	0.44	
CdS	Precipitated from 4N acidic soln.		78.8	0.51	
"	Precipitated from 8N acidic soln.		71.2	0.56	
KCl	15 μ	Cube	52.6	0.76	Kawakita (1956)
ZnO	1 μ		55.6	0.72	
Ca-p-aminosalicylate	1 μ width, 12 μ length	Needle	57.5	0.69	
Ca-phosphate	6 μ	Plate	68.5	0.58	
Penicillin G	Above 100 mesh	Stick	76.9	0.52	
Silica (aerosil)			79.4	0.50	

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(P_{obs})で配位数8のときの空隙率($P_8=40\%$)を割ったものは、もし粒子が球に近いければ1に近いはずである。これらにつき従来測定されたものと川北の結果を表示すると Table II のようになる。

この表から明らかなように、一般には粒子が球状に近い場合は1に近く、球からへだたるにつれてだんだん1より小となっていることがわかる。

3・5 タッピング圧縮

森岡、池上、中島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. 6 のように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てん率を求めることができる。

粉体の充てん層にとにかく外力を加えた場合、充てん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てんにみられる粘性的流動、他の一つは密充てんの場合に生ずる特に剛体的性質を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原因をなしている。最もゆるい充てん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表われ、粉体粒子の表面構造から生じる“からみあい”、あるいは、粒子相互の接点、界面に関係する付着力、また、粒子の摩擦機構に関する帯電現象、その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表われるのであろう。

種谷、曾根は多くの食品粉体を用い、ずり変形による内部摩擦、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、

$$\gamma = ab \frac{N}{1 + bN} \quad (10)$$

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ばり度に相当する。 N はタッピング回数、 a, b は物質定数である。 $N \rightarrow \infty$ とすれば $\gamma \rightarrow a$ になり、 $N \rightarrow \infty$ 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

Fig. 6. Applicability of Kawakita's equation of powder compression to the case of tapping (taking n instead of p in the equation).

$$\frac{P}{C} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}P \dots \text{Compression equation.}$$

$$\frac{n}{C} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}n \dots \text{Tapping equation.}$$

$$\left(C = \frac{V_0 - V_n}{V_0} \right)$$

V_0 : Initial volume.
 V_n : Volume at n times of tapping.

Table III. Internal friction and tapping properties in various powders.

Sample	a-value		1/Nr	tan α (Internal friction)
	Cal.	Meas.		
Lactose	$\times 10^{-1}$ 3.3	$\times 10^{-1}$ 2.8	$\times 10^{-1}$ 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

容積)になり、この関係を式(10)に用いると、

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

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_r とすれば $b = 1/N_r$ となる。 b は粉体の流動性を表わす定数である。いま α (タッピング極限ひずみ度)、 $1/N_r$ 、 $\tan \alpha$ (α は内部摩擦角) につき数値を示すと Table III のようになる。

4 ま と め

(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 $G = (V_0 - V)/V_0 = abP/(1 + bP)$ が広く適用できる。

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

(3) 粉体定数 b は粉体の流動性あるいはレオロジーの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。

(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。

(昭和38年10月7日、日本材料学会、第1回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Montgomery, W.T., and H. Thomas, Powder Met., **6**, 125 (1960).
- 2) 野村羊観ほか, 工業火薬協会誌, **22**, 321, 327 (1961); **24**, 30, 86 (1963).
- 3) 木村康之, 粉体および粉末冶金, **8**, 16 (1961). J. Appl. Phys. Japan, **2**, 312 (1963).
- 4) 河嶋千尋, 斉藤進六, 粉体および粉末冶金, **5**, 18 (1958).
- 5) 河嶋千尋, 化学と工業, **13**, 1070 (1960).
- 6) Athy, L.F., Bull. Am. Assoc. Petroleum Geol., **14**, 1 (1930).
- 7) Dallavalle, J.M., "Micromeritics" (Pitman Publishing Corp.) (1943).
- 8) Hedberg, H.D., Bull. Am. Assoc. Petroleum Geol., **10**, 1035, (1925).
- 9) 浅谷晃子, 科学, **19**, 417 (1949).
- 10) Higuchi, T. J., Am. Pharm. Assoc., **42**, 194, (1953).
- 11) Nelson, E. J., Am. Pharm. Assoc., **43**, 596 (1954).
- 12) 西原利夫, 郡利矩, 機械学会誌, **14**, 94 (1948).
- 13) 応力測定技術研究会編, "応力測定法", 第2～5章 (1958) 朝倉書店.
- 14) 応用力学講座 **12**, "土質力学", 第3章 (1957) 共立出版社.
- 15) 石井靖丸訳, "チェボタリオフの土質工学", 第6章 (1958) 技報堂.
- 16) テルツァギ・ベック, "土質力学" 第3章 (1956) 丸善.
- 17) 最上武雄, 土質力学, 148 (1958) 岩波全書.
- 18) 川北公夫, 科学, **26**, 149 (1956).
- 19) 川北公夫, 高峰研究所年報, **8**, 83 (1956).
- 20) 川北公夫, 高峰研究所年報, **8**, 87 (1956).
- 21) 川北公夫, 高峰研究所年報, **8**, 92 (1956).
- 22) 川北公夫, 高峰研究所年報, **10**, 93 (1958).
- 23) 川北公夫, 粉体および粉末冶金, **10**, 71 (1963).
- 24) 森岡正, 池上佳, 中島栄一, 薬剤学, **19**, No. 2, 41 (1959).
- 25) 牧島象二, 科学, **24**, 452 (1954).
- 26) 若林隆夫, 粉体および粉末冶金, **10**, 83, (1963).
- 27) 後藤康平ほか, "レオロジーとその応用", 252 (1962).
- 28) 水渡英二, 化学工学, **18**, 556 (1954).
- 29) Takahashi, H., Proc. 6th Nat. Conf. on Clay and Clay Minerals (1957).
- 30) Takahashi, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 235, (1959).
- 31) 電子顕微鏡写真集 (化学編), 日本電子光学研究所 (1960).
- 32) 種谷真一, 曽根敏磨, 材料試験, **11**, 289 (1962).