混合粉による圧縮成形体の密度と強度*

高 橋 実** 鈴 木 傑**
小 林 種 雄** 荒 木 規***

Density and Strength of Pressed Powder-Mixtures

by

Minoru TAKAHASHI, Suguru SUZUKI, Taneo KOBAYASHI
and Tadashi ARAKI

(Ceramic Engineering Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Tajimi)

The porosity ϵ and radial compression strength St of uniaxial dry-pressed powders were examined in several mixtures which are composed of alumina fine particles (AFF or AFC), coarse (ACF or ACC), talc fine (TF) and coarse (TC). It should be noted that the shape of talc particles is flaky while that of alumina is blocky. Flaky particles easily orientate at right angles to the compression direction. The relations among ϵ , St and compression force P were represented by Eq. 1, 2 and 3 in all the mixtures examined.

The packing efficiency was improved by mixing two components in AFF-ACC system, but deteriorated in AFC-TF, ACF-TC and TF-TC. This is because small particles can enter into the inter-spaces of large particles in the case of mixture of blocky-shape powders. On the other hand, particles with blocky shape may disturb the orientated layer structure of flaky ones in the case of mixtures containing both blocky and flaky particles. It was shown that a logarithmic mixture rule for St under the same porosity is approximately valid in AFF-ACC, AFC-TC and TF-TC.

(Received Feb. 12, 1982)

キー・ワード：圧縮成形体，混合粉末，粒子形状，粒子配向

1 緒 言

珪酸塩を主成分とする陶磁器や耐火物などの伝統的セラミックスでは、一般に複数の鉱物と粒度の異なる原料を配合し製造素地を得る。一方、原料粉の物理・化学的特徴の細かな制御に基づき、近年有用なセラミックスが次々に開発されている。これらの材料素地は微量添加物を除くと、単一粉体種よりなるものが多い。しかし、複数種の原料配合による材料開発や、不定形耐火物のように粉末状態での複合材の使用も、今後進むと考えられる。

このような混合粉体系の力学特性の把握は、製造プロセスのいくつかの操作や製品としての利用に際して重要である。われわれは乾粉の圧縮成形に関わる問題として、混合粉の圧縮特性と圧縮により得られた成形体強度について、実験的検討を行った。なお、同一物質の異粒度混合系や形状の似た異成分混合系を対象とした^{1)~3)}、理論的あるいは実験的検討はいくつかみられる。

しかし、実際には形状を著しく異にする異成分混合系も問題となる。そこで、このようなモデル系としてアルミナ-タルク混合系を選んだ。併せて、この混合系とアルミナあるいはタルクだけによる異粒度混合系との特性の差を明らかにすることを試みた。

2 実 験

2.1 出発試料

焼結アルミナ（瀬戸市，A社，-325 mesh）とタルク（和光1級試薬）を出発物質とした。アルミナの化学純度は98~99%以上である。^{*1}

2.2 粉砕と混合

アルミナは湿式で、タルクは乾式で、10日までの適当な時間ボール・ミル（アルミナ製，アルミナ・ボール）で粉砕をした。粉砕試料の粒径は電顕観察によると1 μ m以下の粒子がかなりを占める。このような微粉の粒度分布測定の困難さに加えて、アルミナとタル

* 原稿受理 昭和57年2月12日

** 正 会 員 名古屋工業大学工学部 多治見市旭ヶ丘

*** 名古屋工業大学工学部 多治見市旭ヶ丘

*1 予備実験として、工業的に良く利用される無機粉末を硬度別に適当に選んだ。一般に硬度の低い物質は板状あるいは柱状であり、圧縮特性と強度特性は球状に近い硬度の高いグループとかなり異なる⁴⁾。

クの形状の差異を考慮し吸着法による比表面積測定をした。この報告では、粒度の異なる系は比表面積の異なる系を意味する。なお、粉碎試料に凝集塊が見られたため、全試料とも乳鉢で砕碎し 100 mesh ふるいを通した。

この粉碎試料を用いて、アルミナ細-粗系 (AFF-ACC), タルク細-粗系 (TF-TC), アルミナ細-タルク粗系 (AFC-TC) ならびにアルミナ粗-タルク粗系 (ACF-TC) を調製した。Table I に混合用試料の特性を示す。混合比は、各成分の体積比で 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 にとり、V 型混合機を用いて 10 分間混合した。混合後、110℃で 4 日間乾燥しデシケータに 4 日以上放置し最終試料とした。なお、混合試料 200 g 中から 1~2 g 採集し、B・E・T 比表面積測定をし混合状態のチェックを行った。(Fig. 1)

Fig. 1. Change of specific surface area with volume mixing ratio in each mixture.

2・3 圧縮成形と強度試験

既報と同様に、円筒金型 (20 mmφ) に成形体の高さ/径比がほぼ 1/2 になるように適量の粉体を充てんする。一定条件で圧縮した後、金型より抜き出した成形体の重量を再秤量し、マイクロメータで寸法を読み成形体密度を求めた。

強度試験として、円板成形体の圧裂引張試験を行い、圧裂引張強度 (S_t) を求めた。

成形と強度試験は 25℃, 40% R. H の恒温・恒湿室で行われた。

2・4 顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡により粉末試料の観察を行った。その形態の特徴を Table I に示す。なお、TF は明りょうな像が得られなかったが、基本的には片状でありその扁平度は TC に比し低下する傾向がある。成形体については、加圧方向に対し平行ならびに直角方向から観察した。また、実体顕微鏡を用いて強度試験によ

*2 混合度の評価は圧縮粉体層について本来検討されるべきである。その際、適当なサンプリングの大きさや方法は充てんや破壊の機構と強く関連すると考えられる。しかし現段階ではこれらの知見に乏しい。この理由により、上記の方法により最低限の混合度のチェックを行った。

Table I. Properties of powders used as starting components in the mixtures.

Symbol	Component	S_w (m²/g)	ρ (g/cm³)	Shape
TC	Talc coarse	2.37	2.83	Flaky
TF	Talc fine	42.11	2.83	Flaky
ACC	Alumina coarse	1.55	3.95	Blocky
ACF	Alumina coarse	1.86	3.95	Blocky
AFC	Alumina fine	17.65	3.95	Blocky
AFF	Alumina fine	18.85	3.95	Blocky

り生じたマクロな破面観察をした。

3 結果と考察

3・1 混合粉による成形体の空げき率

アルミナ-タルク混合系の空げき率 ε は、混合比 β と両成分の真密度とから混合系のマクロな真密度を求めて計算した。各混合系の ε と成形圧 P の関係は、(1) 式で良く整理された。

$$\varepsilon = -a_1 \ln P + b_1 \quad (a_1, b_1 > 0) \quad (1)$$

Fig. 2 に AFF-ACC の例を示す。この図を注意深く見ると、直線は P が約 200 kg/cm² で折点をもつ。この P は粗成分が多くなるとやや高圧側に移動する。このような折点は凝集粒子の破壊と関連して説明される。^{6,7)} しかしタルクの混入する系では見かけ上この折点現象は消失する。ところで、上杵加圧力の下杵への伝達比を測定した結果、片状粒子やこれを含む系は粒状の粒子系に比してかなり大きい。さらに粒状粒子系では比表面積が大きくなると伝達比は低下する。⁴⁾ これは片状粒子が加圧力に対して直角に配向するため、壁面への垂直応力が著しく低下することによる。なお、タルクのみならずタルク-アルミナ混合系でも、タルクは配向する傾向にあることが顕微鏡観察により確認された。粒状粒子については、比表面積増加につれ内部摩擦や壁面摩擦も増すと考えられる。つぎにこの折点以上で成形した試験体は破壊時にコーン型の破面を呈する。これは成形体内でコーン型の密度分布があることに他ならない。したがって、凝集粒子の影響はあるにせよ、現象的にはこの折点は成形体内部における異常な密度分布の形成が顕在化する点と考えるのが妥当である。

Table II に各混合系の(1)式の a_1, b_1 を示す。この表で TC が他の試料に比し著しく大きいことが注目される。比較的疎な充てん状態ではタルクのような片状粒子はいわゆるカード・ハウス構造をとり、圧縮力により急な充てんが進む。しかし、 ε の測定は成形体について一すなわち、粉体層が金型なしで形を保持できる強度をもつ一行われたもので、粒子は既に大部分配向している。したがって、 a_1 が大きい理由は層状に配向した粒子間の凹凸の変形を含めた距離の変化や粒

Table II. Regression results of Eq. (1), (2) and (3) which show the relations among porosity, compression force and tensile strength.

Mixture	$a_1 \times 10^2$	$b_1 \times 10^1$	a_2	$b_2 \times 10^{-1}$	$a_3 \times 10^{-2}$	$b_3 \times 10^{-1}$
AFF-ACC						
10-0	3.14	7.11	0.866	0.429	2.72	1.509
8-2	3.13	6.70	0.930	0.485	2.67	1.356
6-4	3.11	6.44	0.839	0.501	2.33	1.043
4-6	2.98	6.12	0.744	0.530	2.34	0.915
2-8	2.51	5.64	0.570	0.541	2.16	0.689
0-10	1.96	5.32	0.420	0.528	2.02	0.557
AFC-TC						
10-0	2.94	6.96	0.859	0.436	2.91	1.587
8-2	3.73	6.98	1.098	0.640	2.95	1.422
6-4	4.48	7.04	1.237	0.779	2.69	1.134
4-6	5.81	7.36	1.451	0.916	2.39	0.870
2-8	7.00	7.54	1.524	0.973	2.11	0.637
0-10	8.44	7.46	1.247	0.800	1.53	0.321
ACF-TC						
10-0	2.05	5.57	0.578	0.531	2.07	0.687
8-2	2.71	5.82	0.728	0.713	2.79	0.895
6-4	4.17	6.36	1.318	0.967	2.91	0.935
4-6	6.63	7.32	1.832	1.163	2.41	0.717
2-8	7.71	7.64	1.414	0.909	2.04	0.551
0-10	8.44	7.46	1.247	0.800	1.53	0.321
TF-TC						
10-0	3.57	7.57	1.036	0.670	2.90	1.526
8-2	4.47	7.60	1.025	0.678	2.25	1.038
6-4	5.02	7.48	1.182	0.755	2.33	0.993
4-6	6.30	7.61	1.216	0.787	1.78	0.608
2-8	7.52	7.68	1.473	0.899	1.77	0.513
0-10	8.44	7.46	1.247	0.800	1.53	0.321

子の破壊によると考えられる。これはタルクの硬度が低いことと関連する。

タルクの場合比表面積が増すと a_1 は小さくなる。一方、アルミナは大きくなる。アルミナの場合は比表面積増加により付着力が増し、形成された凝集粒子が連続的に破壊されるため a_1 は増す。タルクの場合は凝集粒子の形成は同じでも、相対的に扁平度が低下し配向性も低下するため、 a_1 は減ると考えられる。

3・2 混合粉による成形体の強度

3・2・1 成形圧と強度の関係 圧縮成形の場合、装置の制約により成形圧を一定にすることが多い。しかし、成形圧を増すことにより、どの程度成形体強度が増すのかを知ることは重要である。圧裂引張強度 S_t と成形圧 P との関係は、(2)式でよく表された。

$$\ln S_t = a_2 \ln P - b_2 \quad (a_2, b_2 > 0) \quad (2)$$

3・1 節で触れたように、ある P を越えると破面は急に不規則になり、 S_t は(2)式の関係からはずれてくる。Fig. 3 は AFF-ACC の例である。この図でも、Fig. 2 と同様に粗粉が増すと(2)式を満たす P は増す。

Table II に各混合系の a_2 , b_2 を示す。この表で、アルミナに比しタルクの a_2 は大きい。アルミナの場合、比表面積が増すと a_2 は増すが、タルクの場合や

Fig. 2. Relation between porosity and compression force in AFF-ACC.

Fig. 3. Relation between tensile strength and compression force in AFF-ACC.

や減少する。アルミナとタルクの a_2 の差は、 a_1 を見るとわかるように基本的には充てん性の差による。ただし、充てん性の変化は成分組成の変化によるので、粉体層の強度は同じ空げき率でも変化する。したがって、 a_2 は a_1 と異り両端成分に関して単調な変化をせず、混合比のある値で極大値をとると考えられる。なお、タルクが混入する系とアルミナのみ系の破壊は、前者が延性的であるのに対して後者はぜい性的に生ずる。これは、前者が粒子配向をするため、カードが相互に滑るように破壊時に粒子が大きく移動するためである。実際、マクロな破断面の凹凸も非常に深くまた層状である。⁴⁾

3・2・2 空げき率と密度の関係 圧縮成形体を広い意味での多孔体とすれば、空げき率 (ε) と強度 (S_t) の関係について多くの式が提案されている。⁸⁾ 既報では空げき率関数を用いて整理したが、簡単な指数式である(3)式により整理した。⁹⁾ なおこの式は、(1), (2)式より P を消去して得られる。

$$\ln S_t = -a_3 \varepsilon + b_3 \quad (a_3, b_3 > 0) \quad (3)$$

$$(\text{ただし } a_3 = -a_2/a_1, b_3 = a_2 b_1/a_1 - b_2)$$

Fig. 4 (a)~(d)に各混合系の結果を示す。実測データの ε と S_t から求めた a_3 , b_3 を Table II に示す。

Fig. 4. Relation between tensile strength and porosity in each mixture.

この a_3 , b_3 は a_1 , b_1 , a_2 , b_2 から計算した値と良く一致する。Table II で a_1 , a_2 とは逆に、タルク粗 (TC) は他に比して小さい。この理由は、アルミナ系では ε の減少により粒子の接触配位数の増加や接触面での変形が保存され強度は増えるが、タルク粗の場合は層状構造のため実質的な配位数の増加が期待できないことと接触面の凸起が滑りやすいためと考えられる。しかし、アルミナ粒子やタルク細 (TF) が少しでも混入すると a_3 は大きくなる。このとき、混入粒子はタルクの層間を占め、混入粒子が粒子面に突き刺さる状態になることにより a_3 は増すと考えられる。

3・3 混合比と成形体の密度・強度

(1), (2), (3)式を利用し、各混合系における混合比 β の影響を検討する。

Fig. 5 に成形圧 P が同じときの ε と β の関係を示した。混合成分が完全な偏析を生じていれば、 ε は両端成分を直線で結んだものになる。この線を基準にすると、AFF-ACC は下に凸、また AFC-TC, ACF-TC, TF-TC は上に凸である。すなわち、前者の充てん性は良くなり後者は悪くなる。この理由は、AFF-ACC では粗粒子のつくる構造の間げきに細粒子は容易に入ることができるが、他の系では片状の層構造に球状に

近い粒子が入りこみ層間距離を広げるためである。

Fig. 6 に ε が一定のときの S_t と β の関係を示す。ACF-TC を除けばほぼ対数混合則が成立する。この変化は両端成分の線形変化よりもはるかに急激である。この理由は、本実験で使用した粗・細成分の大きさが極端に異なることにある。すなわち、細成分のみの系に粗粒子が混入すると、粗粒子が混入した体積 $\beta \cdot (1 - \varepsilon)$ の中には小粒子は入りこめない。仮に微粒子が均

Fig. 5. Change of porosity with volume mixing ratio in each mixture. (compression force = const.)

Fig. 6. Change of relative tensile strength with volume mixing ratio in each mixture. (porosity=const.)

一分散すると考えると、微粒子に着目した空げき率は(4)式により ε_s で与えられる。

$$\varepsilon_s = 1 - \frac{(1-\beta) \cdot (1-\varepsilon)}{1-\beta \cdot (1-\varepsilon)} = \varepsilon + \frac{(1-\varepsilon) \cdot \beta \varepsilon}{1-\beta \cdot (1-\varepsilon)} \geq \varepsilon \quad (4)$$

ε_s は β が増すと増加する。したがって β の小さい領域での S_t の急激な低下は強度を実質的に支配する細成分の構造の緩みで説明される。一方、粗成分のみの系に細粒子が混入してゆく過程では、粒子の充てん構造の骨格を支配するのは粗粒子である。このとき、細成分が混入してもその多くは残存する粗粒子の骨格中に入るため、破断が粗粒子同志の界面で生じるときは強度に大きな影響を与えない。ただし、粗粒子の表面を細粒子が一様に被覆する場合には、強度は本実験で得られた結果よりも大きくなると推定される。いずれにしても、粗成分の多い領域では混合度の評価に加え混合物の構造が影響すると思われる。タルクの混入する系ではアルミナのみの系に比し、やや強度の低下が大きい。これは一様な細成分構造のみの緩みの他に、片状粒子付近における局所的な緩みのためと考えられ

る。¹⁰⁾

成形圧が同じときの S_t に及ぼす β の影響を Fig. 4 (a)~(d)に破線で示した。この関係には上記の二つの効果が重なるため、説明が容易でない。ただ、現象的にはアルミナ粗-細系では S_t は極大値をとり、タルクの混入する系では極小値をとる。

3・4 まとめ

以上、片状と粒状粒子の混合系について、単軸圧縮した成形体の特性を明らかにした。強度試験として行った圧裂引張試験は、加圧成形方向に対して直角方向の引張力による破壊試験である。加圧方向と同方向の引張力による強度の絶対値や(3)あるいは(4)式の関係の検討は別の機会に触れたい。なお、単軸圧縮では片状粒子の配向は不可避であり、その傾向があまりないと考えられる静水圧成形による成形体の特性の検討は今後の課題である。

(昭和56年10月30日 第19回粉体に関する討論会にて講演)

参考文献

- 1) Kočova, S., and N. Pilpel, Powder Technol., **7**, 51 (1973).
- 2) Domsa, S.B., Powder Metall. Int., **8**, 179 (1976).
- 3) 安部英一, 広末英晴, 横田 章, 粉体工学会誌, **15**, 458 (1978).
- 4) 高橋 実, 鈴木 傑, 小林種雄, 荒木 規, 第19回粉体に関する討論会講演要旨集, p.155 (1981).
- 5) 高橋 実, 加藤昌宏, 鈴木 傑, 小林種雄, 材料, **28**, 819 (1979).
- 6) 荒川正文, 岡田隆夫, 水渡英二, 材料, **14**, 764 (1965).
- 7) 黒須一夫, 久野 洋, 仙名 保, 第14回粉体に関する討論会講演予稿集, p.101 (1976).
- 8) 久保輝一郎, 神保元二, 水渡英二, 高橋 浩, 早川宗八郎編, “粉体(理論と応用)”, p.378 (1979).
- 9) 大塚昭信, 壇上和美, 粉体工学会誌, **18**, 591 (1981).
- 10) 荒川正文, 材料, **29**, 881 (1980).

*3 β_1, β_2 に対する強度を S_t^1, S_t^2 とする。この二つの強度を算術平均, 対数平均した強度を S_t^a, S_t^l とする。

$$S_t^a = \frac{S_t^1 + S_t^2}{2}, \quad \ln S_t^l = \frac{\ln S_t^1 + \ln S_t^2}{2}$$

$$\therefore S_t^a \geq S_t^l = \sqrt{S_t^1 \cdot S_t^2}$$

この関係は一般に n 個の場合にも成立する。したがって対数則が成立する系で、強度のばらつきがサンプリングや破断層における混合比の誤差による場合は、算術平均は、ある空げき率 ε に対する組成比 $(\beta_1 + \beta_2)/2$ の強度を過大評価することになる。