

メカノケミストリー概論

久保輝一郎著

CH
EMI
STR
Y

現代化学シリーズ 52

東京化学同人

現代化学
シリーズ

江苏工业学院图书馆
藏书章

メカノケミストリー概論

久保輝一郎 著

東京化学同人

く ぼ て る い ち ろ う
久 保 輝 一 郎

1907年 群馬県に生まれる
1935年 東京工業大学 卒
東京工業大学名誉教授
現 武蔵工業大学 教授
専攻 無機工業化学, 固体化学
工学博士

第1版第1刷 1971年5月25日 発行

メ
カ
ノ
ケ
ミ
ス
ト
リ
ー
概
論

八
五
〇
円

著 者 久 保 輝 一 郎

© 1971

発 行 者 植 木 厚

東京都文京区千石3丁目36-7

印 刷 者 林 清 市

東京都新宿区新小川町1の6



株 式 会 社

東 京 化 学 同 人

東京都文京区千石3丁目36-7 電話(946)5311(代表) 振替 東京84301

印 刷 中央印刷株式会社 製 本 株式会社松岳社

3343-105200-5113

序

メカノケミストリー (mechanochemistry) という言葉については、まだ適当な日本語訳が決定していないが、それに包括される分野すなわち機械的エネルギーが加わることによっておこる化学的現象は、無機物、有機物、金属などについて非常に広く観察されていることである。いままで説明のつかないままに不問に付されていたそれらの現象が、メカノケミカルな考え方によってたとえ定性的にもせよ一応の理由がつけられる例は非常に多い。

したがってメカノケミストリーの立場から、現象を系統的にとらえることが必要であるが、それらの解説を行なっている書物が国内にも国外にもきわめて少ない。ただ有機ポリマーについては“Mechanochemistry of Polymers”, Ed. W.F. Watson, (1964) があるが、無機物、金属などについては、筆者をふくめ数名の人々による総説が二、三の学会誌に発表されている以外に、比較的まとまったものでは、工業化学雑誌 (日本化学会) で昭和 43 年にシンポジウム“メカノケミストリー”を編集しているが、これは世界の学会にさきがけた企画である。

それらの不足を補うために本書の執筆を思い立ったのであるが、メカノケミストリーに関する諸研究は、定量的には無論のこと、定性的にも緒についたばかりである。したがって、研究の量も質も非常に不足しているので、体系化された理論に基づいて整然とした記述を行なうことは、非常に困難である。しかしこれは今後のメカノケミストリーの進展に伴ってさらに筆を加えたいと考えている。したがって本書の内容・配列・記述の方式などについても、種々の論議があると思われ、メカノケミストリーの今後の発展の様相によっては、まったく別の立場から行なわれることが要求されるようになるかも知れない。

それらは今後の改訂の時期にまつこととし、諸氏の批判と示唆をお願い

したい。

最後に、本書の執筆に際して、内外のメカノケミストリーに関係する研究者諸氏から寄せられた多くの資料は本書の骨子をなすものであり、それらの御厚志に対して深く謝意を表したい。

1971 年 5 月

久保輝一郎

目 次

1. 緒 論	1
2. 固体の活性	3
3. 固体の活性の基となる諸因子	5
3・1 格子欠陥	5
3・2 格子不整（格子ひずみ）	9
3・3 比表面積	12
3・4 表面エネルギー	12
3・5 エキソエレクトロン（exo-electron）放射	20
4. 固体の破壊と表面エネルギー	22
4・1 吸着・ぬれによる表面エネルギーの低下と破壊応力	22
4・2 Rehbinder 効果	27
5. 破碎と粉体表面の構造変化	30
5・1 単一破碎	30
5・2 くり返し破碎	36
5・3 くり返し破碎と粒子表面層の構造変化	37
5・4 メカノケミカル現象と破碎の効率	45
5・5 破碎と塩基交換能	48
6. 破碎における温度上昇，せん断力・圧力の作用	51
6・1 粉体の局所的な温度上昇	51

6・2	粉碎において発生するせん断力	56
6・3	粉碎・爆轟衝撃における圧力	58
7.	粉碎・爆轟衝撃と粒子の大きさ（比表面積）・粒度分布	63
7・1	粉碎理論とメカノケミストリー	63
7・2	メカノケミカルにみた粉碎現象の特異性	65
7・3	粉碎と粒度分布	69
7・4	爆轟衝撃と粒径の変化	73
8.	粉碎平衡とメカノケミカル効果の平衡	75
8・1	粉碎平衡	75
8・2	メカノケミカル反応と平衡	77
9.	粉碎の条件とメカノケミカル効果	82
9・1	摩砕と衝撃粉碎	82
9・2	ミルの種類と焼結強度・構造変化	83
9・3	粉碎機材の影響・不純物の混入	87
10.	粉碎と媒体・粉碎助剤	91
10・1	粉碎と活性媒体	91
10・2	粉碎と液体媒体の量	99
10・3	粉碎粒子の凝集と分散	102
11.	粉碎と結晶構造の変化	107
11・1	結晶格子の不整化と無定形化	107
11・2	微結晶の大きさと格子不整の変化	112
11・3	摩砕試料の熱処理と格子不整の回復・粒子成長	115
11・4	結晶学的転移	118
11・5	摩砕による結晶水の離脱	126
11・6	粉碎と熱含量の変化	129

11・7 層状構造物質の構造変化	133
11・8 長鎖状および環状化合物の構造変化	135
12. メカノケミカルな活性化に伴う諸現象	139
12・1 固体と気体との反応	139
12・2 固体と液体との反応	144
12・3 固体と固体との反応	152
12・4 金属の応力腐食・腐食疲労など	157
12・5 焼結性	158
12・6 熱分解反応	165
12・7 摩砕による固体の呈色現象	167
12・8 機械的変形・粉碎と触媒活性	168
12・9 電子放射と化学反応	171
索 引	177

緒 論

メカノケミストリーという言葉は、古くは生化学における筋収縮の現象などにみられる化学的エネルギーの運動エネルギーへの転換というような、生理機能に関連した事柄を表現するのに用いられていた。

ところが最近になって、まったく同じ言葉であるが異なった意味にわかれるようになった。それは固体あるいは液体物質に、種々の形式——たとえば圧縮・せん断・摩擦・延伸・曲げ・衝撃その他——で加えられた機械的エネルギーが、それらの物質の物理化学的性質の変化を誘起するか、固体の場合にはさらにそれを取りまく液体や気体に化学的変化を起こさせるなどの一連の化学的現象をさしている。

このような現象の起こる物質の種類は、無機物・有機物および金属などの広い分野にわたっており、研究の数もわが国や諸外国でその数が増加しつつある。

本書では主として固体物質が摩砕・摩擦・延伸・せん断・衝撃などの手段で加えられた機械的エネルギーの一部を、種々の形式で固体構造の内部に保有することによって、その熱力学的性質・結晶学的性質・化学的性質などに変化を起こす現象とその機構・応用などについてのべる。

メカノケミカルな現象として古くから認められている例としては、摩砕による $\text{HgCl}_2 \longrightarrow \text{Hg}$ および、ハロゲン化銀 $\longrightarrow$ 銀などの分解反応、

$\text{HgCl}_2 + 2\text{KI} \longrightarrow \text{HgI}_2 + 2\text{KCl}$ の固相交換反応, アシド類・ NI_3 ・重金属アセチリドなどの爆発反応, 金属・グラファイトの酸化反応などがあるが, この種の反応をメカノケミカル反応として考察する考え方は, きわめて最近のことである.

メカノケミカルな現象としてあらわれる物質の諸性質の変化の度合は, 機械的エネルギーの加わる方式, 物質の化学結合の様式, 結晶構造の完全性, 物質の状態変化の程度, 雰囲気の種類などによって著しく異なる. また機械的エネルギーを与えた結果, 活性を発生する原因についても, 結晶格子のひずみや無定形化・表面における格子欠陥や活性点の発生・局所的に起こる高温高圧状態・固体表面からのエキソエレクトロンの触媒効果・高いポテンシャル場をもつ新鮮断面の生成など種々の場合が考えられる.

したがって粉体に機械的なエネルギーを加えることによって起こるプロセスは, 単に機械的あるいは統計的な問題としてとりあげられるだけでなく, 化学的な結合強度・結晶構造に関係する問題であって, 動力学的および熱力学的方法によって同時に研究されるべきものである.

メカノケミカルな現象が関係する問題としては, 化学反応性 (酸化・還元・分解・重合・腐食・触媒性能など), 潤滑, 摩耗, 吸着, ぬれ, 浮選, 焼結, 金属や非金属の機械的性質などがあげられ, きわめて広い分野にわたっている.

固体の活性

固体が分散度を増大して微粉やゲルになるとか、それがさらに開放性の空孔や組織をもつ状態になると、その活性が著しく増大する。また一方では結晶格子の攪乱が起こっても増大し、化学反応の平衡は熱力学的に不安定な状態をとり、そのため状態と活性化エネルギーなどの変化が起こる。活性化のもととなる機構については、それが発現するそれぞれの場合に異なるものである。たとえば拡散工程をふくむ固相反応においては、粉体中にふくまれる欠陥構造が著しい活性化のもととなるが、接触反応を行なう粉体ではさらに電子欠陥や電子の濃度が大きな役割を果たす。

本書ではメカノケミカルな現象に関連する粉体の活性について以下の各章でのべるが、そのような意味で考えられる粉体の活性を向上させる諸因子としては一般的につぎのものが考えられる。

表 2・1 固体の活性を向上させる諸因子

- | |
|----------------------|
| 1. 格子欠陥（点欠陥・線欠陥・面欠陥） |
| 2. 格子不整・無定形構造 |
| 3. 比表面積 |
| 4. 表面エネルギー |

これらのほか、熱・放射線・超音波・雰囲気・磁気的および電気的狀態なども活性向上の因子と考えられる。また過冷却・過飽和溶液に加えた結

晶核に機械力によってつくられたらせん転位などの格子欠陥の結晶成長への影響、上記の液中で固体を破壊するとか機械的衝撃を与えると成核して結晶化が促進されるというような事項もメカノケミカルな現象であるが、ここではふれないことにする¹⁾。

1~4の諸因子の影響は、粉体の調製過程で相伴って起こることが多く、個々の効果を抽出して論ずることは困難であるが、一般に扱われる粉体は粉碎あるいは摩砕などの工程でつくられるものが多いので、1~4の諸因子が総括的に影響している。すなわち1, 2は理想的な結晶において熱力学的に許容される格子欠陥以外に粉碎工程で起こる結晶格子の攪乱された状態であり、3, 4は生成した微粒子に付随した性状変化で、一次粒子の凝集様式・構造などにも関係する。

これらの諸因子については、それぞれを3章でくわしのべる。

1) これらについてはつぎの総説参照、菟原逸朗、工化、71, 1319 (1968)。

固体の活性の基となる諸因子

3・1 格子欠陥

一般に格子欠陥といわれるものには、つぎのものがある。

- 1) 点欠陥：空孔，置換，介入
- 2) 線欠陥：転位 (dislocation)
- 3) 面欠陥：積層欠陥 (stacking fault)

これらは結晶が生成する過程で発生するが、一度生長した結晶に外部から機械的な力が加わった場合にもできやすいものもあり、メカノケミカルな現象の起こる一つの原因として注目すべきことがらである。

1) は点状の孤立した欠陥であり、その中には、格子点の原子やイオンが抜けたもの（空格子点，vacancy）と、それらが異種のもので置き換えられたもの（置換，substitution）と、格子間の位置に介入した原子やイオン（interstitial atom or ion）をもつものの三種がある。

2) は結晶を曲げたり，摩擦力を加えたりすると，結晶の中にすべりが起こり，原子またはイオン配列にくいちがいができる現象であり，これは点欠陥が線状に配列したもので，その周囲にはひずみがかかっている。これが転位である。

いま立方晶系の結晶について説明すると，図3・1 (a) のように外部から力を加えて，AD に垂直の方向に格子面のすべりを起こさせると，格子

にくいちがいができる。すなわち原子面 ABCD を 1 枚余分に上半分の結晶に刃物のように押しこんだ刃先の位置の構造 (b) に同じであるから、

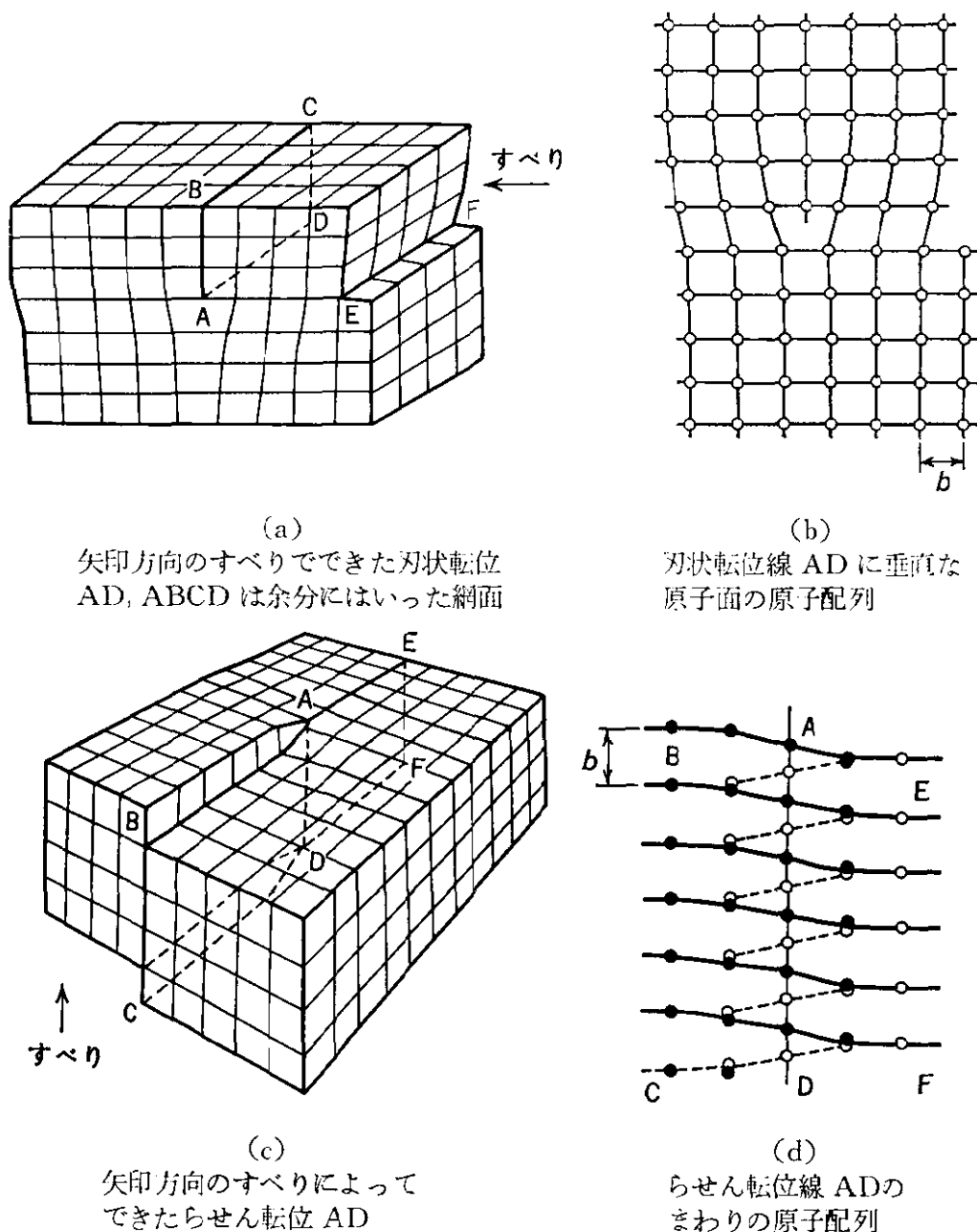


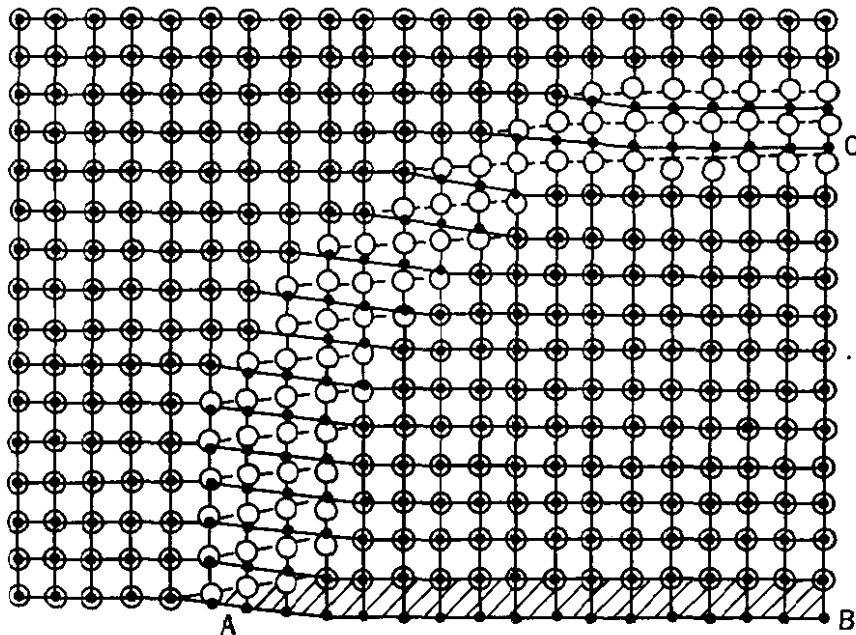
図 3・1 立方晶系結晶の転位 (Read)

この転位を刃状転位 (edge dislocation) という。

転位のも一つの例は、らせん転位 (screw dislocation) である。これは転位線とすべり方向は平行で (c), 原子面にそって転位線 AD のまわりを一回転するたびに、一原子面間距離だけもちあがって、つぎつぎと原子面がらせん状につながっている (d)。そのためこれをらせん転位と呼ぶ。

このように、刃状転位とらせん転位との相異は、すべり面における格子

の移動方向が、転位線 AD と垂直か平行かの点にある。また結晶にすべりがおきたとき、転位は直線的でないことが多く、一つの転位線についても、ある部分は刃状転位で、他の部分はらせん転位であるという場合が多い。このような転位を混合転位と呼ぶことがある（図 3・2）。



紙面がすべり面で、○ はすべり面より上の原子、• は下の原子を示す。結晶がすべった部分は ABC 面で、A の付近はらせん転位、C の付近は刃状転位、中間は混合転位 (Read)

図 3・2 混 合 転 位

3) には積層欠陥、結晶粒界、傾角境界などがあるが、まず面心立方結晶の積層欠陥の例をのべることにしよう。結晶は同じ構造の原子面を、定まった順序で積み重ねたものと考えることができる。たとえば面心立方結晶の (111) 面内では（図 3・3）、原子（球 A）は一平面内でもっとも密にならべたときと同じ配列をしている。つぎの原子面内では原子は B の位置に、さらにそのつぎの原子面内では C の位置をとるように原子面が積み重なっている。そのつぎにはふたたび A の位置にもどり、(111) 面では ABCABCABC…… の様式で積み重なっている。しかし球の積み重ねの場合に、A 層のつぎは B 層でも C 層でもよい。面心立方金属の場合は、上述の順序に積み重なると、エネルギーがもっとも低い状態になるが、かりにまちがって ABCA|CABCA…… になってもエネルギーは大差がないの

で、この様式がしばしば起こる。この種の面の積み重なるの不整が積層欠陥である。また六方最密格子では、積み重ねが $ABABAB\cdots$ となっているが、これが $ABAB|CBC\cdots$ となると積層欠陥になる。他の結晶系の場合でも同様な積層欠陥ができる。

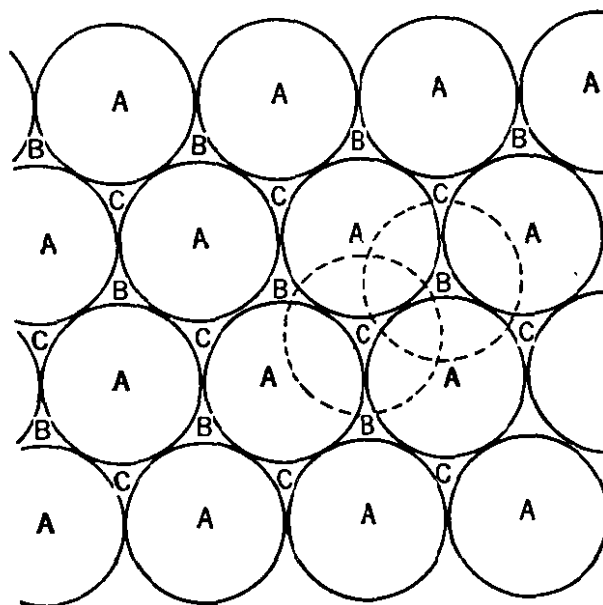
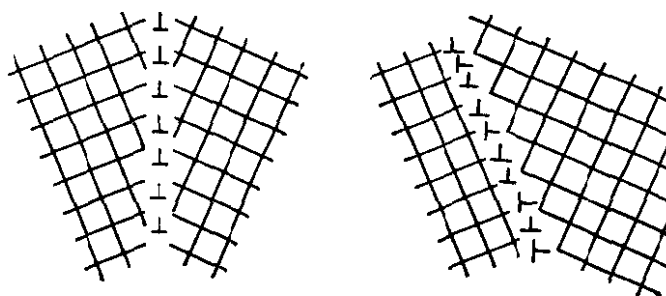


図 3・3 面心立方結晶における原子面の積み重なるの様式

単結晶を外力によってわずかに曲げると刃状転位が発生する。これを熱すると、転位が集合して結晶の粒界ができる (図 3・4)。このとき刃状転位の方法が一定の場合 (a) と不定の場合 (b) とがあり、これらも面欠陥の一種である。



(a) 対称粒界

(b) 非対称粒界

図 3・4 刃状転位が集まった結晶粒界

また傾角 (双晶) 境界の場合は刃状転位が存在しないで、二つの結晶の原子配列が双晶境界に対して幾何学的にきまった関係を満足して接合している境界面である。

これらの各種の様式の欠陥のまわりの場は、ストレスのかかった弾性的性質のもので、いずれも新表面ができ、表面自由エネルギーが増大して、固体の物理化学的な反応性に寄与することが考えられる。しかし現在ではそれらの間の定量的な研究は行なわれていない。

また格子欠陥ではないが、粉碎などによってできた粉体結晶の表面はまったく平滑ではなく凹凸があり、また完全な同一種の面でなく、他の面の混入も起きる、さらに格子平面だけでなく、表面の穴・吸着・階段の端(step)・階段のずれ(kink)・稜・隅などの存在が考えられ、これらの部分は平滑な面に比べてエネルギーが異なっている。

このように不完全結晶の表面は種々の形式の不完全性が混在しているため、表面エネルギーの評価を完全に行なうことはきわめてむずかしいが、その値は完全結晶の表面より大きな値をとることが推定できる。

3・2 格子不整（格子ひずみ）

結晶の格子エネルギーは、Madelung-Bornの式によって原子間距離の関数として求められるが、原子間距離の平衡値からの変化による増加エネルギーによって、格子不整の大きさは推定される。したがって格子不整は熱含量の増加から評価できるが、実験的には、定量的に対応する値としては溶解熱の測定、半定量的にはX線回折図形などから求められる。

格子不整には、つぎの様式のものが考えられる。

表 3・1 格子不整の様式

- | |
|--------------------------------|
| 1. 面間隔の変化（格子膨張・格子収縮） |
| 2. 面間隔の変動（一結晶内の変動・格子ブロックごとの変動） |
| 3. 完全な無定形構造（液体状） |
| 4. X線的に認められる無定形構造 |
| 5. 層状格子に特有な不整構造 |

いま種々の物質について製法をかえ、それらの熱含量に対応する値として溶解熱を測定し、活性と不活性の状態のものの差を求め、同時にX線的に測定した結果とを対比してみると表3・2のようになる。