

微粉碎操作による物質の構造変化

高 橋 浩

粉碎操作は実験室や各種の工業において最も基本的な機械操作である。物質を微粉碎する際に、主としてズレ歪力のために構造が多少なりとも変化してこれに伴ってこれらの示す性質はかなり変わる。この構造変化は大別して四つの形に分類される。第 1 は徐々に構造が不整形化するもの、第 2 は表面に amorphous-layer または oxide-layer の形成されるもの、第 3 は構造の破壊するもの、第 4 は多形転移を起こすものである。また乾式、湿式の条件などによっても構造変化の仕方は著しく異なる。

1. ま え が き

粉碎操作は実験室や各種の工業において最も基本的な機械操作の一つである。一般に粉碎操作は物質粒子をただ単に細かくする操作であると考えられやすいが、これらの操作が物質の構造を多かれ少なかれ変えるという点についてはあまり注意が払われていない。粉碎操作とくに微粉碎操作が物質構造を変え原因となるのは主としてズレ歪力に由来する。粉碎、混合などに用いるいろいろな方法、たとえば乳鉢、ポット・ミル、ボール・ミル、振動ミル、ハンマー・ミルなどでは必ずズレ歪力すなわち磨砕を伴っていると考えられる。磨砕による物質構造の変化の仕方に与える要因はいくつか考えられるが、第 1 には粉碎、混合などの機械的方式であり、第 2 には処理の条件、すなわち乾式、湿式、雰囲気の違い、温度などである。また試料の量の少ないほど構造変化は著しい。しかしながら上の二つの要因にも増して最も主要な要因は、試料そのものの構造である。試料がどのような構造を持っているかということによって構造変化の仕方には大きな差異があるが、加えられる力がさほど大きなものではないと考えられるにもかかわらず、結晶構造が著しく変化するという事は注目すべきことである。

2. 微粉碎操作に伴う物質の構造変化の分類

乾いた状態における物質の構造変化の仕方は大別すると次のように分類される。第 1 は空气中で物質粒子の表面に、amorphous-layer または、oxide-layer の形成されるもので、この場合、とくに前者では磨砕の進むにしたがってこの層の厚さは増してゆく。この型に属するものは、石英 (SiO_2)^{12,22}、アルミニウム (Al)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi)³³、 α -酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)⁴³ など多くの例が知られている。第 2 は全体の構造が徐々に不整形化するもので、ほとんどあらゆる種類の粘土鉱物⁵¹、ロー石⁶¹、滑石⁷¹、黒鉛⁸¹、ジブサイト ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$)⁹¹、アスベスト¹⁰¹、酸化チタン (アナターゼ型およびルチル型 TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)¹¹¹ など多くの物質がこれに属する。とくに層状構造をもつ物質の場合にはズレ歪力のために劈開が起こってより結晶度の低い構造に変化するものが明瞭に確認されている。この第 2 の型に属する物質においては、さらに磨砕を続けてゆくと最終的には完全に

無定形の物質に変化する。この点は第 1 の場合と同様な結果となる。第 3 の型は、構造の不整形はさほど著しくなくてむしろ構造の破壊するもので、バイヤーライト ($\beta\text{-Al(OH)}_3$)¹⁰¹、 γ -三塩化チタン ($\gamma\text{-TiCl}_3$) などがこれに属する。第 4 の型は、多形転移を起こすもので、たとえば、炭酸カルシウム (CaCO_3) における calcite \rightarrow aragonite¹²¹、カルシウム・カーバイド (CaC_2) における III 型 \rightarrow II 型¹³¹、ヨード化銀 (AgI) における六方晶系 \rightarrow 等軸晶系¹⁴¹、このほか、ある種のアナターゼ型酸化チタンのルチル型への転移¹¹¹、一酸化鉛 (PbO) における転移¹⁵¹ など、この型の例は、 γ -酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、シリコン・カーバイド (SiC)、二酸化鉛 (PbO_2)、フッ化マンガン (MnF_2)、フッ化ベリリウム (BeF_2)、酸化アンチモン (Sb_2O_3)¹⁶¹、フタロシアニン¹⁷¹ において認められる。これらの転移は物質により極めて多種多様であって低温安定型に転移するもの、逆に高温安定型に転移するもの、高压下安定型に転移するもの、逆のもの、など各種の転移の起こることが知られている。

次に、前記の各種の微粉碎操作を行なう道具、たとえば各種のミル内に 2 種類以上の物質を投入して微粉碎化する場合に、予想されるよりはるかに簡単に反応が起こることも注意すべきことである。石英と方解石を混合して同時に粉碎すると、珪酸カルシウムが生成すること¹⁸¹、また、セメント原料をミルに入れて粉碎すると高温の加熱処理を行なわないにもかかわらずセメントができること、さらに、金属水酸化物と、 $\alpha\text{-FeOOH}$ を磨砕するとふつう水熱的にできると同じく、スピネルが生成する。また、 Fe^{3+} と Ni^{2+} イオンを含む混合水溶液からの沈殿を磨砕すると、ニッケル・フェライトとなることなども知られている¹⁹¹。

このような現象から考えられる一つの基本的な考え方は、従来割合にかんたんに微粉碎、混合などの道具と考えられている各種のミル、ミキサ、乳鉢などは実はたんなる物理的な変化を起こさせる道具ではなくて、一種の化学反応を起こさせる、反応器であるということである。

次に、微粉碎化による構造変化と物性その他の関連についての二三の具体的な事例について述べる。

3. 粒径と物性

粒径とある種の物性の相関性について調べた最初の研究は、Rao によるものである³⁾。Rao は、Sb, Bi, 黒鉛などの微粉砕化過程において、粒径と反磁性磁化率の関係をしらべた。Sb および Bi についての測定値は、第1表のごとくである。

第1表 Sb, Bi における粒径と磁化率

Sb		Bi		
粒径 (μ)	磁化率 (-x) (×10 ⁴)	粒径 (μ)	磁化率 (-x · 10 ⁴)	
			空气中	真空中
0.2	0.112	0.15	0.158	0.160
1.6	0.237	0.5	0.236	0.230
3.8	0.454	1.2	0.585	0.592
8.8	0.659	7.0	1.119	1.120
		10.0	1.202	1.202

Sb, Bi の場合、微粉砕化によって表面に oxide-layer が形成されるために、磁化率が減少するのであろうという考えから Rao は酒石酸で表面の酸化物を溶かして磁化率を測定した。この場合の測定値は第2表に示す。

第2表 Bi における酸化物を除去したときの粒径と磁化率の関係

粒径(μ)	磁化率(-x)(×10 ⁴)	粒径(μ)	磁化率(-x)(×10 ⁴)
0.15	0.58	1.0	1.15
0.3	0.90	5.0	1.2

第2表から明らかなように磁化率の減少は、ただだんに表面に酸化物が形成されるためではなくて大部分は本質的なものである。すなわち微粉砕操作による結晶の完全性の低下、一不整化—に対応している。その後、Bhatnagar, Prasad らは、Sb, Bi, Se, Te, Cu, Zn などについて同種の実験を行なって、Te では oxide-layer が形成されるが、内部の不整化は起こらないこと、また Cu, Zn, Se では変化しないことを報告している²⁰⁾²¹⁾ (この結果にはやや疑問がある)。

4. 微粉砕操作による多形転移と活性

Clark と Rowan は、活性—酸化鉛を作る目的で黄色—酸化鉛をボール・ミルで微粉砕化する過程で多形転移が起こって赤色に変化することを見出した¹⁵⁾。そして転移の起こるところで活性が最大になることを認めた。この結果を第3表に示す。この多形転移は下の式のごとくである。



結晶の転移状態において活性が極大になる現象は、Hüttig, Fricke によって見出された $\text{BaO} + \text{AgI} \rightarrow \text{BaI}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$ における加熱温度—反応率の関係と似ている。²²⁾

第3表 PbO におけるボール・ミル処理時間、H₂O₂ 分解率、構造の関係

ボール・ミル処理時間	H ₂ O ₂ 分解率 (放出酸素(sec. cc 当たり))	構造
1/2	平均値 1.02cc	orthorhombic
1	1.5	"
3	1.8	tetragonal (ortho.)
10	2.0	tetragonal
30	1.7	"
60	1.65	"
(original)	(0.16)	(orthorhombic)

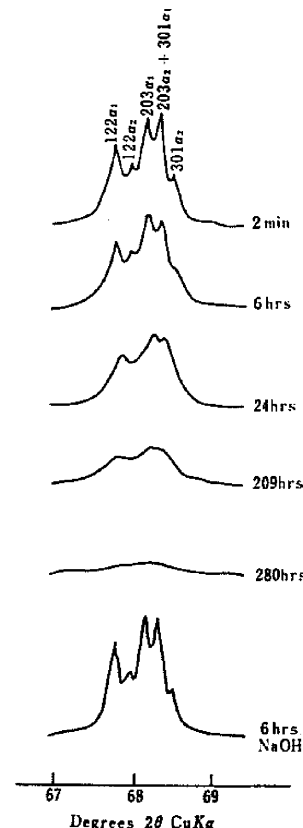
第4表 石英における粉砕時間、粒径、石英含量および、比重の関係

粉砕時間	平均粒径 (空気透過法による)	石英含量 (α→β 転移熱による)	比重
0 hr	250μ	100%	2.664
2	2.4	67.3	
4	2.2	65.5	
7	1.9	62.5	
17	1.3	49.5	2.606

5. 微粉砕操作による構造変化の例

a. α-石英 (α-SiO₂)

石英は工学的な粉砕実験に、良く用いられる。結晶として良質のものが得られる点、ふつうの意味では不活性



第1図 石英の磨砕過程におけるX線回折像の変化 (图中 209 hrsは、200 hrsの誤り)

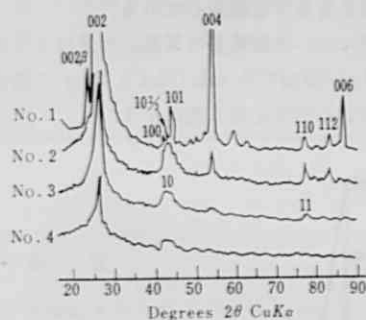
であることなど、標準物質として非常にすぐれている。しかしながら、非常に安定と考えられる石英の微粉砕操作によって、かなり構造が変化する。第4表には、Dempster らによる、粉砕時間、平均粒径、石英含量 (結晶性の)、比重の測定値を示す²³⁾。この表から明らかなように、平均粒径の減少に伴って、石英含量が減少する、すなわち無定形になるという点は注目すべきことである。

また、石英を乳鉢により磨砕したときのX線回折図形の変化を第1図に示す。ここに示される回折線は石英五重線と呼ばれる部分であるが、磨砕を続けるにしたがって、各回折

線の強度が減少し、分離が悪くなり、最後にはほとんど回折線が消失する、すなわち結晶性部分が無くてすべて無定形になることを示す。磨砕の途中で取り出した試料の無定形部分を、NaOHで溶出せしめ、残った部分のX線回折図形は、第1図からも明らかなように、完全に結晶度の高いもとの石英の回折線とまったく同様となる。このことは、無定形部分は結晶表面に形成されること、また、機械的歪力は結晶内部には及ばないで内部は完全なまま保たれることを示している¹⁾。また磨砕試料の赤外線吸収測定の結果から、石英表面にできる amorphous-layer には、Si-OH (silanol) 基が形成されることが確かめられた²⁾。

b. 黒鉛

黒鉛は炭素の六角網状平面の積み重なりから成る層状構造物質であって、層構造から成る他の多くの物質と同じく3次元格子を持つ結晶度の高い種から完全に無定形構造をもつ種に至るまでに多くの構造の変態がある。完全な3次元結晶である黒鉛を各種の方法によって磨砕すると構造は著しく変化する。初めボール・ミル磨砕による構造変化を取り扱ったのは Bacon であり、おもにX線回折法によってその変化を追跡し、黒鉛結晶が2次元の構造のものに変わることを見出した³⁾。Walker および Seeley は、黒鉛の磨砕によって粒径が小さくなると同時に表面積が初めの $11 \text{ m}^2/\text{g}$ から最大 $699 \text{ m}^2/\text{g}$ になること、層間隔が 3.354 \AA から 3.44 \AA に伸びること、結晶子の大きさが初めの $1/100$ 程度にまで小さくなることを認めた⁴⁾。機械乳鉢による磨砕によっても黒鉛構造は徐々に不整化する。この変化過程におけるX線回折図形の1例を第2図に示す。また、このX線回折図形



第2図 黒鉛の磨砕過程におけるX線回折像の変化

から測定した結晶子の大きさ (c 軸方向の大きさ L_c , a 軸方向の大きさ L_a)、黒鉛化度 p を第5表に示す¹⁰⁾。この表には、揮発分をあわせ示してある。

この表で、 p は次式により求めた値である。

$$d = 3.44 - 0.086(1 - p^2)$$

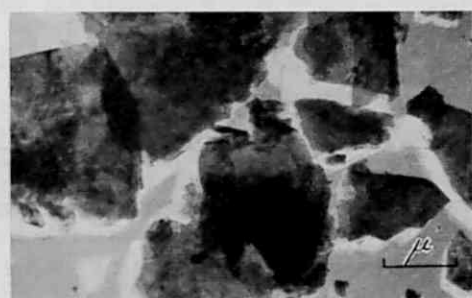
(ここで d は層間隔の実測値)

また、 L_c は (002) 回折線の半価幅から、Bragg の式により、No. 3, 4 の L_a は (110) または (10) 回折線の

第5表 磨砕過程における黒鉛結晶子の大きさ
黒鉛化度および揮発分

試料番号 (X線回折 図形番号と 同じ)	処 理 条 件	p	結晶子の大きさ		揮発分
			L_c	L_a	
No. 1	原試料	0.25	300Å	600Å	0.63%
No. 2	ポットミル 240 時間	0.35	200	300	7.20
No. 3	No. 2 試料の 100 時間磨砕	1.00	40	50	—
No. 4	No. 2 試料の 360 時間磨砕	1.00	20	30~40	16.3

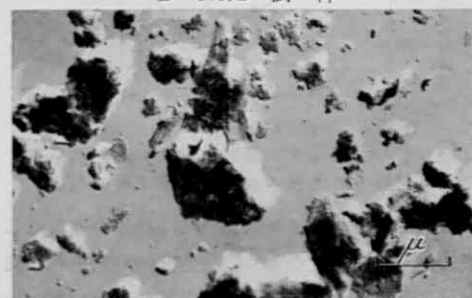
半価幅から、Warren の式により求めた。(No. 1, 2 試料の L_a は Bragg の式による) さらに、写真1に No. 1, No. 2 および No. 4 試料の電子顕微鏡写真を示してある。磨砕が非常に進んだ場合、極めて微細な粒子になることを示している。上の結果からも明らかなように、磨砕がある程度進んだ試料は、もはや黒鉛のもつ性質はまったく示さなくなる。



A No.1 試料



B No.2 試料



C No.4 試料

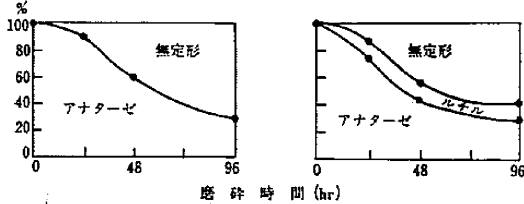
写真1 黒鉛の磨砕過程における電子顕微鏡写真

c. 酸化チタン (TiO_2)

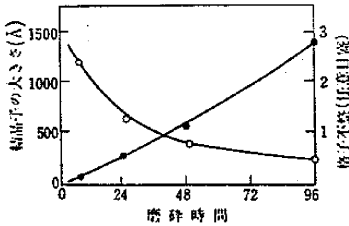
久保らは酸化チタンなどを機械乳鉢によって磨砕した

ときの構造変化を主として X 線回折法によって追跡した¹¹⁾。

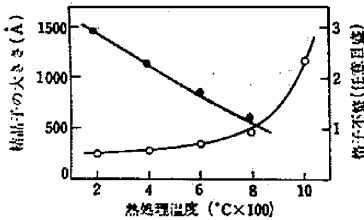
アナターゼ型酸化チタンについて、通常の硫酸チタンの加熱処理によって作った試料と四塩化チタンの加水分解によって作った試料の磨砕による構造変化について比較する。磨砕過程のアナターゼ型などの相の定量を行った結果を第3図に示す。この図において注目すべきことは、もとのアナターゼ型酸化チタンは徐々に構造が無定形化すると同時に、四塩化チタンの加水分解によって作った酸化チタンでは一部、前記の第4の型、すなわち多形転移を起こしてルチル型に変わることである。試料作成の方法は異なるとはいえ、同じ構造の酸化チタンにおいても磨砕によって構造変化が異なることは極めて興味深い。また磨砕をつづけると、アナターゼ型→ルチル型の転移温度が著しく低下する。たとえば、もとの試料で、約 1100°C であるものが、96 時間磨砕すると約 750 °C となる。



第3図 アナターゼ型酸化チタンの磨砕による構造変化



第4図 ルチル型酸化チタンの磨砕による結晶子の大きさおよび格子不整の変化



第5図 磨砕したルチル型酸化チタンの加熱処理による結晶子の大きさおよび格子不整の回復

次にルチル型酸化チタンにおいては磨砕の進むにしたがって X 線回折図形上のとくに高角度側の回折線の幅の増大が目立ち、格子不整の著しくなることを示す。ルチル型酸化チタン粒子の大きさは磨砕前後においてほとんど変化なく、BET 法による比表面積の変化もさほど著しくない。X 線回折図形から、回折線の幅を測定しこの値を基にして結晶の格子不整と結晶子の大きさを分離し

て求めると第4図の関係がえられる。

また、96時間磨砕試料を加熱処理してその過程の結晶子の大きさおよび格子不整の回復を調べると、第5図のような関係が得られる。この図から明らかのように、格子不整の回復はかなり低温から起こること、これに対して結晶子の大きさの回復、すなわち結晶子の成長は、900 °C 以上の高温で著しい。

d. 銅フタロシアニン

磨砕による構造変化について無機物の場合はかなりの例が知られているが有機物の場合は、いまだほとんど研究されていない。ここに有機物の磨砕による多形転移の例を述べる。

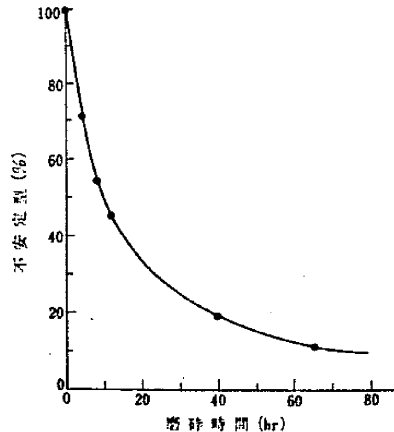
銅フタロシアニンは、代表的なシアニン系顔料として有名であるが、これには不安定型と安定型と呼ばれる二つの多形が存在する。この二つの多形の間での転移はいろいろの条件によって起こるが、磨砕によっても安定型から不安定型に転移する。磨砕操作として工業的に用いられる salt-milling によって安定型から不安定型への転移について Lubs は、第6表のような結果を得た。

第6表 salt-milling による多形転移

磨砕時間	結晶型
0 hr	安定型
2	"
4	安定型+不安定型
16	不安定型

番匠らはこの事実を詳細に研究した¹⁷⁾。それによると、salt-milling において用いられる salt の硬度によって転移速度が変わること、磨砕による転移反応が2次反応であることなどを結論している。

磨砕反応において転移量は X 線回折法によって求めるが、試料 5g、添加した salt (NaCl) 30g の場合の転移量と磨砕時間の関係を第6図に示す。



第6図 銅フタロシアニンの磨砕による不安定型から安定型への転移 (試料 5g NaCl 30g)

salt を加えない実験, 各種の salt を加えた実験から, この反応が, $t-x/a(a-x)$ の直線にのることが判り, したがって見かけ上 2 次反応として進行する. なぜこの反応が 2 次反応であるか, その機構はいまだ明らかでない.

また一定量の添加剤 (salt) の存在の下での磨砕実験から転移反応速度定数 (k) と添加剤の間の関係について第 7 表の結果を得た.

第 7 表 添加した塩の硬度と転移反応速度定数 (k) の関係

添加した塩	硬 度			k
	Mohs	Ritzhärte	Brinell	
H ₂ BO ₃	1	1.0		0.033
KBr	2.5	1.8	5.40	0.087
NaCl	2.5~3	3.5	9~13.1	0.074
CuSO ₄ · 5H ₂ O	2~3	7.8~8.1		0.129

この結果から明らかなように, 硬度の低い添加剤においては反応速度は小さく, 硬度の高い添加剤は反応速度が大きいことを示している.

6. あとがき

物質の磨砕による構造変化の問題を, いくつかの例について記述したが, 比較的かんたんに考えられやすい磨砕という問題が実はかなり複雑なことであるということは間違いない事実である. 多くの工業で広く用いられる磨砕を伴う工程, たとえば微粉砕, 混合などの操作が, ある場合には物質の性質を, また, ある場合には, 構造を本質的に変えるという点は十分注意する必要がある. また逆に適当な条件をえらび, 工程を調整することによって新しい性格を持った工業材料を作り出すこともあながち夢ではないとさえ考えられる.

(1964 年 9 月 15 日受理)

文 献

- 1) S. Sakabe et al., Bull. Nat. Inst. Ind. Health, 4, 1 (1960)
- 2) R. Soda, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1491 (1961)
- 3) S. R. Rao, Ind. J. Phys., 6, 24 (1931)
- 4) 久保, 工化, 64, 15 (1961)
- 5) H. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 235, 245, 252 (1959)
- 6) H. Hayashi et al., Clay Sci., 1, 99~108 (1962)
- 7) H. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 381 (1959)
高橋, 粘土科学の進歩, 3, 37 (1961)
- 8) G. E. Bacon, Acta Cryst., 5, 392 (1952)
- 9) G. Yamaguchi & K. Sakamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1364 (1959)
- 10) 高橋, 粘土科学の進歩, 4, 25 (1962)
- 11) 久保他, 工化, 66, 318 (1962)
- 12) J. H. Burns & M. A. Bredig, J. Chem. Phys., 25, 1281 (1956) G. Hashizume, Gypsum & Lime, No. 55, 267 (1961)
- 13) M. A. Bredig, J. Phys. Chem., 46, 801 (1942)
- 14) N. N. Kolkmeijer & J. van Hengel, Z. Krist., 88, 317 (1934)
- 15) G. L. Clark & R. Rowan, J. Am. Chem. Soc., 63, 1302 (1941)
- 16) F. Dacheille & R. Roy, Nature, 186, 34 (1960)
- 17) 番匠ら, 工化, 67, 168 (1964)
- 18) R. Rasch, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 40, 635 (1963)
- 19) 桐山ら, 第 2 回窯業基礎討論会, 1964 年 2 月, 東京
- 20) S. S. Bhatnagar, Kolloid Z., 78, 9 (1937)
- 21) H. Prasad & S. S. Dharmatti, Ind. J. Phys., 11, 393 (1938)
- 22) 早川, 表面, 2, 42 (1964)
- 23) P. B. Dempster & P. D. Richie, Nature, 169, 538 (1962)
- 24) P. L. Walker & S. B. Seeley, Proc. 3rd Cont. on Carbon, p. 481 (1959)

次 号 予 告 (1 月 号)

巻 頭 言

年頭にあたりて.....岡 本 舜 三

研 究 解 説

圧電圧磁ジェイレータ.....尾 上 守 夫

パルス分配式多チャンネル波高分析器の試作.....森 脇 義 雄
高 嶽 禎 雄
生 沼 維 徳

二硫化モリブデンの異常電子回折像.....星 本 健 一

船舶における応力の頻度計測について.....高 橋 幸 伯

生 研 ニ ュ ー ス