XIX 粉 碎

編 集 田 中 達 夫*

粉碎といえば Rittinger と Kick という名の法則が思い出され、しかもそれらが実際の粉碎機にあまり関係がなく、経験のみ重視されて、科学にはもっとも縁のとおい単位操作の一つであると思われていた。

しかし 1950 年頃から、一方では物理的または物理化学的な破壊の機構が徐々に解明され、たとえば確率論の適用によって従来実験的な法則と考えられていた粒度分布則を証明することができ、また一方では、粉碎機構の解析により、異論まちまちであった粉碎エネルギーに関する古典法則の多重性を説明できることもわかってきた。

さらに粉碎の理論とはほとんど無関係に、独自のアイディアから生れ発展してきた各種の粉碎機に対しても、上述のような基礎的な解析が追々適用されようとしている。もちろん現段階では十分というにはほど遠いが、粉碎が“Art”から“Science”に基づいた単位操作に生れかわりつつあることの一端を、このレビューによって知っていただけたと思う。

各項目相互の間の若干の重複を承知の上で、むしろ文献の脱落を防いだつもりだが、それでも思わぬ見落としがあるかもしれない。それは“粉碎”がさらに広範囲の科学的な“目”を必要としている何よりの証拠といえるかもしれない。

XIX-I. 固 体 の 破 壊 現 象

XIX-I・1 物 性 論 的 研 究 を 中 心 に**

堀 素 夫***

ま え が き

粉碎とは要するに力学的な破壊現象を利用して固体を微細化する操作の総称であるから、粉碎理論は最終的には当然破壊の物性論と関連づけうるものでなければならない。固体材料の破壊現象はいうまでもなく材料力学のもっとも重要な対象であり、理論と応用の両面にわたって古くから数多くの研究が行なわれてきた。とくに最近では、いわゆる物性物理学（正確には固態物理学, solid-state physics）の著しい発展に伴い、物質の微視的構造に関する知識に基づいて、直接破壊現象の本質を理解しうる段階に達している。しかし、従来の大部分の粉碎理論においては、せいぜい巨視的な材料力学が形式的に適用された程度で、微視的な破壊機構が問題にされたこ

とは少なく、最近の破壊の物性論の成果を十分にとり入れているとはいえない。この解説では、粉碎の立場からみて重要と思われる破壊現象の物性論的研究の概要と、これらの破壊理論の粉碎への適用例を簡単に紹介することにしよう。

1. 破壊理論の現状

周知のように、固体材料の機械的破壊現象に関する問題は現代の固体物性論の中心的課題の一つになっている。これは、材料強度の実用上の重要性は別にしても、破壊現象が本来構造敏感（structure-sensitive）な欠陥物性（defect property）であって、物質の微視的挙動、たとえば転位、空孔、マイクロクラックのような微視的欠陥の分布状態や構成原子の熱揺動などを直接反映するため、物性論的にもとくに興味深いからである。実際、固体の機械的破壊を原子論的に扱った論文は非常に

* Tatuo Tanaka 北海道大学工学部

** 昭和 40 年 6 月 23 日 受理

*** Motoo Hori 小野田セメント(株)中央研究所

多く、今年からは破壊現象のみを対象とする専門雑誌 International Journal of Fracture Mechanics も刊行されるという。したがって、このように膨大な破壊の文献をすべて網羅して問題点を示すことは至難であって、浅学な筆者のとてもよくするところではない。ここでは、比較的最近のシンポジウム¹⁻⁶⁾、総合報告⁷⁻¹¹⁾、単行本¹²⁻¹⁶⁾の中から標準的なもの数編ずつを引用するだけに止めたい。

さて、機械的破壊現象の物性論的研究をその理論的形式に従って分類すると、確率統計理論 (statistical theory)、結晶転位理論 (dislocation theory)、Griffith クラック理論 (Griffith-crack theory)、速度過程理論 (rate-process theory) および核生成理論 (nucleation theory) などが考えられる。まず、破壊の確率統計理論^{12,14,15)}としては、最弱リンク理論 (weakest-link theory) のような静的確率理論と動的な確率過程理論 (stochastic-process theory) とがあり、各種材料の統計的な破壊特性をある程度統一的に説明することができる。また、金属結晶などの塑性破壊^{3,5,10,13,16)}に対しては結晶転位理論、ポリマーのような粘性破壊^{6,9)}に対しては速度過程理論、ガラス、セラミックスなどの脆性破壊^{2,4,7,8,11)}に対しては Griffith クラック理論もしくは核生成理論が主として適用されている。金属その他の塑性結晶の場合にはもちろん転位が主要な役割をはたすわけであるが、粉碎原料は通常はもろい脆性材料であるから、結晶転位理論の詳細に立ち入る必要はないと思う。今後は脆性破壊に関連した確率統計理論、Griffith クラック理論および速度過程理論のみについて述べる。

破壊理論の具体的な記述に入るまえに、破壊現象の一般的な特徴^{12,15)}を列挙しておこう。(1) 破壊現象は弾性などの平衡現象とは異なって本質的に非線型 (non-linear) であり、必ず不可逆的 (irreversible) かつ非回復性 (irrecoverable) の変化を伴う。(2) 破壊現象は破壊クラックの発生、生長、伝播から最終的な破断にいたる高速の過渡現象であって、時間とともに自動的に拡大進行する過程を含む。さらに、破壊強度自体も荷重時間 (速度) に依存する動的 (dynamic) な物理量と考えなければならない。(3) 破壊現象は物質固有の性質のみによって規定されるものではなく、試料の形状寸法や実験方法のほか、温度、湿度、媒質などの環境条件の影響を強くうける。(4) 破壊現象に関するかぎり、物質を構成する各成分要素の寄与は決して加算的 (additive) ではないから、系全体の強度を支配するものは各構成要素の平均値よりはむしろそれらの最小値である。これはまた上記の形状効果、寸法効果の原因ともなっている。(5) 破壊現象に対しては、欠陥とか不純物のような異常部分のきき方が正常部分のきき方に比べてはるかに大きいので、ごく少量の異常部分のみによって全体の性質が

完全に決定されてしまう。構造敏感性あるいは欠陥物性と称せられるゆえんである。(6) 破壊現象に関連した破壊強度、破壊時間、耐久限度などの物理量は、巨視的にはほぼ一定と考えられる測定条件のもとでも、単なる実験誤差以上の著しい変動を伴う。すなわち、破壊現象は本質的に統計的な物理現象であって、確率論的考察を無視してこれを論ずることはできない。

2. Griffith クラックの理論

材料が完全に均一でまったく欠陥を含まない場合の破壊強度、いわゆる理想的破壊強度は微視的には原子間結合合力にひとしいはずであり、巨視的には破面を形成するために必要な表面エネルギーの関数として表わされるであろう。Polanyi¹⁷⁾ 以来の多数の理論的計算の結果¹⁸⁻²⁰⁾によれば、理想的破壊強度 S_m と比表面自由エネルギー σ との関係は、一般に

$$S_m \approx \sqrt{E\sigma/a} \quad (1)$$

のような近似式で与えられる。ここに E はヤング率、 a は原子間距離である。しかし、これらの理論式による理想的破壊強度の推定値はだいたいヤング率のオーダーであって、普通の材料では実測強度の 100~1,000 倍にも達する。Griffith の先在クラックの概念は、このような破壊強度の計算値と測定値との極端なく違いを解消する目的で導入されたものである。

Griffith^{21,22)} は、実際の固体材料の内部には必ず微小なクラック (Griffith クラックとよぶ) が存在するので実用強度程度の比較的低い外部応力に対しても、局部的には理想的破壊強度をこえる応力集中を生じうるものと考えた。長さ $2c$ の細長い先在クラックを含む試料の破壊強度 S は、クラックの拡大によって解放される弾性ひずみエネルギーとクラック壁の形成に必要な表面エネルギーとのかね合いから、

$$S \approx \sqrt{E\sigma/c} \quad (2)$$

この式は弾性体中のクラックが自動的に生長するための臨界エネルギー条件 (必要条件) であるが、もっともするどいクラック先端の応力集中係数が $q \approx \sqrt{c/a}$ で近似されるので、クラック付近の最大集中応力が実際に理想的破壊強度 S_m をこえるための十分条件とみなすこともできる²³⁾。この Griffith クラックの伝播条件は、弾性エネルギー、表面エネルギーのほか塑性エネルギー^{7,23,24)}や運動エネルギー²⁵⁻²⁷⁾を含めた形に拡張されている。

さて、Griffith の破壊理論は、本来破壊の瞬間まで弾性法則に従う完全な脆性物質について提案されたものであって、金属のように著しい塑性変形を伴う場合にはそのままでは適用しがたいはずである。事実、ガラスなどの脆性材料においては、式 (2) から期待される臨界ク

クラックの長さがほぼ妥当な数値であり、先在クラックの存在を支持する実験結果も少なくないが²⁸⁻³⁰⁾、塑性的な金属単結晶などでは、実際の強度を説明するのに必要なクラックの長さがあまりにも大きく (mm~cm の程度) なり、とうてい Griffith クラックが実在するとは考えられない。通常の金属結晶の破壊の原因は、みかけ上脆性破壊と称せられる場合でも、決して Griffith 的な先在クラックではなく、転位の集積によって発生したクラックである^{3,5,13,16,31-34)}。しかし、Griffith のエネルギー原理は、先在クラックの有無には関係なくクラックの伝播過程の微視的モデルとしてきわめて有効であり、すべての形式の破壊現象を通じての指導原理となっている。

つぎに、上記の破壊理論に現われる比表面自由エネルギー σ の物理的意義を検討してみよう。破壊や劈開によって実験的に求めた表面エネルギー (いわゆる fracture surface energy) はあくまでも 1 種の有効表面エネルギーであって、当然塑性変形などのエネルギー損失を含んでいる^{3,35,36)}。実際、塑性仕事の寄与が圧倒的な金属やポリマーはもちろん、ほとんど塑性変形を示さないガラスでさえも、破壊表面エネルギーは熱力学的な真の表面エネルギーよりもかなり大きいという報告³⁷⁾がある。そのほか、表面エネルギーの関与するもっとも重要な現象として、破壊強度が雰囲気ないし媒質の性質に非常に敏感なことを挙げなければならない。一般に固体材料の破壊現象が雰囲気の湿度とか媒質の種類に依存することはよく知られているが、これは主として異種分子の吸着に基づく表面エネルギーの減少に帰着すべきものと思われる。この種の媒質効果は Rebinder の発見³⁸⁾以来ガラス、金属、多孔質など各種の材料の破壊について確認済みで³⁷⁻⁶¹⁾、とくに水中や表面活性な媒質中では著しい強度低下が観測されている。ただ、媒質との化学反応 (腐蝕、溶解、化合) によるクラックの拡大が強度変化の原因となる場合も考えられる⁶¹⁻⁶⁵⁾。

3. 破壊の速度過程理論

破壊の速度過程理論は、Griffith クラックの存在を仮定するかわりに、応力と熱揺動との協同作用によってクラックが発生成長すると考え、絶対反応速度論を適用したものである。Griffith クラックの理論が時間的要因を無視した静的な破壊理論であるのに反して、速度過程理論は破壊現象の時間依存性を容易に理解しうる点がすぐれており、ポリマーのクリープ破壊やガラスのおくれ破壊 (静疲労) の解析に利用されている⁶⁶⁻⁸¹⁾。いま、破壊クラックの発生速度、あるいは破壊時間の逆数 $\mu=1/t$ を速度論的に表現すれば、

$$\mu \simeq A \exp\{-F(S)/RT\} \quad (3)$$

ただし、 A は定数、 $F(S)$ は応力 S による破壊の活性化

自由エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。破壊過程に対するみかけの活性化自由エネルギー $F(S)$ は、もちろん原子移動のための真の活性化自由エネルギー (原子結合エネルギー) Q と密接な関係をもつ。1 次関数式 $F(S)=Q-\alpha S$ が成り立つ簡単な場合には、

$$\mu \simeq A \exp\{-(Q-\alpha S)/RT\} \quad (4)$$

応力および温度の範囲があまり広くないかぎり、実際には第 1 近似式 (4) で十分なことが多い。

破壊の速度論の最大の利点は、破壊強度の特徴的な時間依存性と温度依存性とを同時に説明しうることであろう。速度式 (3)、(4) の示すところによれば、一定応力のもとにおける破壊時間、もしくは一定の荷重速度に対する破壊強度は、温度の上昇とともに急激に減少するに相違ない。さらに Smith⁸²⁾ は、ゴムの引張り強度の測定値にいわゆる換算変数法 (method of reduced variables) を適用し、時間と温度との等価性を実験的に証明した。すなわち、固体の破壊現象を問題にする場合には、試料の温度を上げることは荷重時間をのばすかひずみ速度をおとすこととまったく同等である。なお、温度特性とならんで重要な吸着効果は表面的には速度式に現われていないが、活性化エネルギー Q が表面エネルギーに相当する量であるから、実は間接的に媒質の影響を表わしているのである。

4. 破壊の確率統計理論

破壊の確率統計理論に静的確率理論と確率過程理論の 2 種類があることはすでに 1. で述べた。静的確率理論の立場は、構造敏感性の結果としての破壊強度の空間的不均一性を考慮して、材料内部の個々の構成要素の強度分布 (たとえば Griffith クラックの分布) から材料全体の強度分布を求めようというものである。そのさい、試料全体の破壊強度と各構成部分の破壊強度との間の結合法則を与えるために、weakest-link⁸³⁻⁹⁸⁾、bundle-of-fibers⁹⁹⁻¹⁰¹⁾、dispersed-fracture¹⁰²⁾ などの各種のモデルが提出された。とくに最弱リンク仮説は、試料全体の破壊強度がそのもっとも弱い部分の破壊強度に支配されることを主張するもので、脆性破壊に対してはほぼ妥当なモデルといえる。この最弱リンク理論によれば、多数の構成要素からなる巨視的試料の破壊強度の頻度分布は極値理論における漸近最小値分布^{103,104)}にはかならない。また、体積加算性の成り立つ risk of rupture なる概念を導入して、寸法効果や不均一応力の影響を定量的に表現することもできる。

しかし、破壊強度の静的な分布特性のみを問題とするかぎりでは、最弱リンク理論などによっても一応の説明が与えられるが、時間的変化をも含めた動的な統計挙動を理解するためには、確率過程理論によるほかはない。

この破壊の確率過程理論は、はじめ平田ら^{105,106)}によってガラスのおくれ破壊に適用され、引き続き横堀¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾、Coleman¹¹⁰⁻¹¹²⁾、堀¹¹³⁾、角谷¹¹⁴⁾らによって金属、繊維、コンクリート、木材などの場合に拡張されている。確率過程理論の基礎となる経験的事実は次のようである。巨視的にはまったく同等な多数の試料に一定の応力を加えたとしても、各試料は決して同時には破壊せず、破壊時間の測定値は特徴的な頻度分布に従って著しい変動を示す。それゆえ、固体の破壊現象は載荷後一定の時間を経過すれば必然的に起こるわけではなく、むしろ任意の時刻に確率的に生じうるものと考えなければならない。これは数学的には破壊過程を1種の確率過程とみなすことを意味する。

いま、もっとも簡単な場合を例にとり、 N 個の試料が t 時間後に $n(t)$ 個に減少したとすれば、時刻 t までに破壊しない確率は $P(t) \approx n(t)/N$ と書けるから、

$$-dP(t)/P(t) = \lambda(t)dt \quad (5)$$

$P(0)=1$ として積分すると、

$$P(t) = \exp \left[- \int_0^t \lambda(t)dt \right] \quad (6)$$

ここに、 $\lambda(t)$ は破壊の推移確率速度または相対的破壊速度を表わし、微視的な物理量としては破壊クラックの発生速度 μ に相当するもので、式(3)、(4)と類似の応力、温度、媒質依存性を示す。すなわち、破壊の確率過程理論は3.の速度過程理論を確率論的に解釈しなおしたものとみられる。とくに、一定荷重下のガラスの脆性破壊のように理想的な場合には、破壊時間の分布はみかけ上単純な指数分布 $P(t) = \exp(-\lambda t)$ となり、相対的破壊速度 $\lambda(t)$ は時間 t に無関係に一定である。

5. 破壊理論の粉砕への応用例

最後に、以上のような破壊の物性論が粉砕過程にいかに応用されるかを、2, 3の実例をあげて説明しよう。破壊理論に基づいて粉砕機構を論ずるさいに注意すべき問題の一つは、単一破壊(single fracture)と繰返し破壊(repeated fracture)との区別である¹¹⁵⁻¹¹⁹⁾。通常の粉砕操作においては、1回のsingle fractureで所要の微粉体が得られるわけではなく、時間の経過とともに無数の破壊現象がrandomにくり返される。したがって、単に粉砕といえば繰返し破壊をさすことが多い

が、単一破壊も繰返し破壊の基礎として重要な意味をもっている。最近 Gilvarry ら¹¹⁵⁻¹¹⁷⁾は、Griffith クラックの分布に関する簡単な仮定から出発して、脆性的な単一破壊による碎片の粒度分布を求め、近似的に Rosin-Rammler 分布に従うことを示した。

一方、繰返し破壊としての普通の粉砕過程に対しては、確率過程理論による取扱^{120,121)}が非常に有効である。確率過程の基礎方程式(5)を繰返し破壊に適用すれば、

$$-dR(t)/R(t) = \lambda(t)dt \quad (7)$$

ただし、 $R(t)$ は粉砕開始後 t 時間以内に破壊をうけない粒子(実験上ではある粒径よりも大きい粒子)の割合を体積ないし重量基準で表わしたものである。粉砕量の時間的变化を主な対象とする粉砕の動力学(kinetics)の分野においては、実際に式(7)と類似の速度式がしばしば現われる¹²²⁻¹³³⁾。さらに、粒度分布を考慮した一般の場合には、式(7)のかわりに Volterra 型の微積分方程式を解かなければならない。これらの問題については最近 Austin らによって活発な研究^{120,121,134-136)}が行なわれており、Kolmogorov らの粉砕の確率論¹³⁷⁻¹⁴⁰⁾もその特別な場合とみられる。とくに、同一の基礎方程式の漸近解として対数正規分布と Rosin-Rammler 分布(一般には抜山、棚沢のガンマ分布)とを同時にみちびきうることは興味深い結果といえよう¹²¹⁾。

このほか、表面エネルギーによる媒質効果や時間と温度の等価性なども、破壊理論で導入された概念をそのまま粉砕に適用できる例である。まず表面エネルギーに対しては、粉砕の有効表面エネルギーが熱力学的な表面エネルギーよりも桁違いに大きい¹⁴¹⁻¹⁴⁴⁾ことはよく知られているが、理論的には粉砕エネルギーと比較すべきものは破壊表面エネルギーであろう。また、吸着による表面エネルギー低下を粉砕効率の向上に利用しようという考えは、破壊強度の媒質依存性からの当然の帰結であり事実両者ともに Rebinder の発見^{38,145)}とされている。(詳細については神保氏の解説を参照されたい)。さらに破壊の速度過程理論を粉砕の場合に拡張適用して、粉砕速度の温度依存性を調べた研究もある^{130,146,147)}。現在まだ完全に確認されたわけではないにせよ、粉砕速度が一般に Arrhenius 型の温度依存性を示し¹³⁰⁾粉砕温度の上昇が粉砕時間の短縮と同等の効果をもつとすれば、実用的な意義は少なくないと思われる。

文 献

- 1) 日本学術振興会、日本機械学会、日本金属学会、日本材料学会、日本鉄鋼協会共催：材料の強度と疲労総合シンポジウム予稿集、第1回(1956)～第10回(1965)
- 2) Walton, W. H. (Ed.): Mechanical Properties of Non-Metallic Brittle Materials, Butterworths Scientific Publications, London (1958)
- 3) Averbach, B. L., D. K. Felbeck, G. T. Hahn and D. A.

Thomas (Eds.): Fracture, John Wiley and Sons, New York (1959)

- 4) Symposium sur la Résistance Mécanique du Verre et les Moyens de l'Améliorer, Florence, 1961, Union Scientifique Continentale du Verre, Charlois (1962)
- 5) Drucker, D. C. and J. J. Gilman (Eds.): Fracture of Solids, John Wiley and Sons, New York (1963)

- 6) Rosen, B. (Ed.): *Fracture of Polymeric Solids*, Interscience Publishers, New York (1964)
- 7) Irwin, G. R.: *Handbuch der Physik*, Vol. 6, Ed. by S. Flügge, Springer-Verlag, Berlin, 551 (1958)
- 8) Charles, R. J.: *Progr. Ceram. Sci.*, 1, 1 (1961)
- 9) Berry, J. P.: *Modern Aspects of the Vitreous State*, Vol. 2, Ed. by J. D. Mackenzie, Butterworths Scientific Publications, London, 114 (1962)
- 10) Low, Jr., J. R.: *Progr. Mater. Sci.*, 12, 1 (1963)
- 11) Gilman, J. J.: *The Physics and Chemistry of Ceramics*, Ed. by C. Klingsberg, Gordon and Breach, New York, 240 (1963)
- 12) 横畑武夫: 材料強度学 (強度, 破壊および疲労), 技報堂 (1955); *Strength, Fracture and Fatigue of Materials* (English Translation), P. Noordhoff, Groningen (1965)
- 13) 日本金属学会金属結晶分科会編: 転位論の金属学への応用, 丸善 (1957)
- 14) Volkov, S. D.: *Statisticheskaya Teoriya Prochnosti, Uralo-Sibirsk. Otd. Mashgiz, Sverdlovsk* (1960); *Statistical Strength Theory* (English Translation), Gordon and Breach, New York (1962)
- 15) 横畑武夫: 材料強度学, 岩波全書 (1964)
- 16) 日本金属学会強度委員会編: 金属材料の強度と破壊, 丸善 (1964)
- 17) Polanyi, M.: *Z. Physik*, 1, 323 (1921)
- 18) Seitz, F. and T. A. Read: *J. Appl. Phys.*, 12, 470 (1941)
- 19) Orowan, E.: *Trans. Inst. Engrs. Shipbuilders Scot.*, 89, 165 (1946)
- 20) Petch, N. J.: *Progr. Metal Phys.*, 5, 1 (1954)
- 21) Griffith, A. A.: *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, A 221, 163 (1920)
- 22) Griffith, A. A.: *Proc. Intern. Congr. Appl. Mech., 1st, Delft*, 1924, 55 (1925)
- 23) Orowan, E.: *Welding J. Res. Suppl.*, 34, 157s (1955)
- 24) Orowan, E.: *Rept. Progr. Phys.*, 12, 185 (1948)
- 25) Mott, N. F.: *Engineering*, 165, 16 (1948)
- 26) Roberts, D. K. and A. A. Wells: *ibid.*, 178, 820 (1954)
- 27) Craggs, J. W.: *J. Mech. Phys. Solids*, 8, 66 (1960)
- 28) 兵藤中一: 応用物理, 29, 739, 809 (1960)
- 29) Hillig, W. B.: *Modern Aspects of the Vitreous State*, Vol. 2, Ed. by J. D. Mackenzie, Butterworths Scientific Publications, London, 152 (1962)
- 30) Ernsberger, F. M.: *Progr. Ceram. Sci.*, 3, 57 (1963)
- 31) Cottrell, A. H.: *Trans. AIME*, 212, 192 (1958)
- 32) Gilman, J. J.: *ibid.*, 212, 783 (1958)
- 33) Hull, D.: *Phil. Mag.*, 3, 1468 (1958)
- 34) 鈴木 平, 小島日出夫: 日本金属学会会報, 3, 230 (1964)
- 35) Gilman, J. J.: *J. Appl. Phys.*, 31, 2208 (1960)
- 36) Berry, J. P.: *ibid.*, 34, 62 (1963)
- 37) Culf, C. J.: *J. Soc. Glass Technol.*, 41, 157T (1957)
- 38) Rehbinder, P.: *Z. Physik*, 12, 191 (1931)
- 39) Shurkow, S.: *Physik. Z. Sowjetunion*, 1, 123 (1932)
- 40) Berdnikow, W. P.: *ibid.*, 4, 397 (1933)
- 41) Orowan, E.: *Nature*, 154, 341 (1944)
- 42) Baker, T. C. and F. W. Preston: *J. Appl. Phys.*, 17, 179 (1946)
- 43) Gurney, C. and S. Pearson: *Proc. Phys. Soc. (London)*, 62B, 469 (1949)
- 44) Benedicks, C.: *Compt. Rend.*, 232, 2435 (1951); 233, 409 (1951)
- 45) Petch, N. J. and P. Stables: *Nature*, 168, 842 (1952)
- 46) Terao, N.: *J. Phys. Soc. Japan*, 8, 550 (1953)
- 47) Aslanova, M. S.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 85, 1215 (1954)
- 48) Likhtman, V. I., P. A. Rehbinder and G. V. Karpenko: *Vliyaniye Poverkhnostnoaktivnoi Sredy na Protsessy Deformatsii Metallov*, Izdatel. Akad. Nauk SSSR, Moscow (1954); *Effect of a Surface Active Medium on the Deformation of Metals* (English Translation), Her Majesty's Stationary Office, London (1958)
- 49) Sato, M.: *Proc. Japan Acad.*, 30, 193, 369 (1954)
- 50) Moorhuy, V. K. and F. V. Tooley: *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 215 (1956)
- 51) Rehbinder, P. and V. Lichtman: *Præ. Intern. Congr. Surface Activity, 2nd, London*, 1957, 3, 563 (1957)
- 52) Dollimore, D. and S. J. Gregg: *Research* (London), 11, 180 (1958)
- 53) Schoening, F. R. L.: *J. Appl. Phys.*, 31, 1779 (1960)
- 54) Likhtman, V. I. and E. D. Shchukin: *Usp. Khim.*, 29, 1260 (1960)
- 55) Mould, R. E.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 481 (1961)
- 56) Kramer, I. and L. J. Demer: *Progr. Mater. Sci.*, 9, 133 (1961)
- 57) 堀 素夫: 窯業協会誌, 70, C 268 (1962)
- 58) Panasiuk, V. V. and S. E. Kovchik: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 146, 82 (1962)
- 59) Kusnezow, W. P.: *Einfluss der Oberflächenenergie auf das Verhalten fester Körper*, Akademie-Verlag, Berlin (1961)
- 60) Hiller, K. H.: *J. Appl. Phys.*, 35, 1622 (1964)
- 61) 木島茂: 日本金属学会会報, 3, 552 (1964)
- 62) Joffé, A., M. W. Kirpitschewa and M. A. Lewitsky: *Z. Physik*, 22, 286 (1924)
- 63) Elliott, H. A.: *J. Appl. Phys.*, 29, 224 (1958)
- 64) Charles, R. J.: *ibid.*, 29, 1549 (1958)
- 65) Rodin, T. N. (Ed.): *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Interscience Publishers, New York (1959)
- 66) Tobolsky, A. and H. Eyring: *J. Chem. Phys.*, 11, 125 (1943)
- 67) Taylor, N. W.: *J. Appl. Phys.*, 18, 943 (1947)
- 68) Cox, S. M.: *J. Soc. Glass Technol.*, 32, 127 T (1948)
- 69) Fisher, J. C.: *J. Appl. Phys.*, 18, 1062 (1948)
- 70) Poncelet, E. F.: *Fracturing of Metals*, Amer. Soc. Metals, Cleveland, 201 (1948)
- 71) Gibbs, P. and I. B. Cutler: *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, 200 (1951)
- 72) Stuart, D. A. and O. L. Anderson: *ibid.*, 36, 416 (1953)
- 73) Zhurkov, S. N. and B. N. Narzullaev: *Zh. Tekh. Fiz.*, 23, 1677 (1953)
- 74) Bueche, F.: *J. Appl. Phys.*, 26, 1133 (1955); 28, 784 (1957)
- 75) Coleman, B. D.: *J. Polymer Sci.*, 20, 447 (1956)
- 76) Lyons, W. J.: *Textile Res. J.*, 28, 127 (1958)
- 77) Shurkow, S. N.: *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 213, 183 (1960)
- 78) Zhurkov, S. N. and T. P. Sanfirova: *Fiz. Tverd. Tela*, 2, 1033 (1960)
- 79) Gurevich, L. E. and V. I. Vladimirov: *ibid.*, 2, 1783 (1960)
- 80) Prevorsek, D. and W. J. Lyons: *J. Appl. Phys.*, 35, 3152 (1964)
- 81) Halpin, J. C.: *ibid.*, 35, 3133 (1964)
- 82) Smith, T. L.: *J. Polymer Sci.*, 32, 99 (1958); A 1, 3597 (1963)
- 83) Peirce, F. T.: *J. Textile Inst.*, 17, T355 (1926)
- 84) Weibull, W.: *Ing. Vetenskaps Akad. Handl.*, No. 151, No. 153 (1939)
- 85) Kontorova, T. A.: *Zh. Tekh. Fiz.*, 10, 886 (1940)
- 86) Kontorova, T. A. and Ya. I. Frenkel': *ibid.*, 11, 173 (1941)
- 87) Fisher, J. C. and J. H. Hollomon: *Trans. AIME*, 171, 546 (1947)
- 88) Epstein, B.: *J. Appl. Phys.*, 19, 140 (1948)
- 89) Weibull, W.: *J. Appl. Mech.*, 18, 293 (1951)
- 90) Volkov, S. D.: *Zh. Tekh. Fiz.*, 23, 2025, 2250 (1953)
- 91) Kase, S.: *J. Polymer Sci.*, 11, 425 (1953); 14, 497, 579 (1954)
- 92) Chechulin, B. B.: *Zh. Tekh. Fiz.*, 24, 292 (1954); 25, 125 (1955)
- 93) Greene, C. H.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 66 (1956)
- 94) Gumbel, E. J.: *Bull. Intern. Statist. Inst.*, 38 III, 375, (1961)
- 95) Strunin, B. M.: *Fiz. Metal. i Metalloved.*, 13, 33 (1962)
- 96) Weibull, W.: *Acta Met.*, 11, 745 (1963)
- 97) Niezgodzinski: *Freiberger Forschungsh.*, B76, 155 (1963)
- 98) Weil, N. A. and I. M. Daniel: *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 268 (1964)
- 99) Daniels, H. E.: *Proc. Roy. Soc. (London)*, A183, 405 (1945)
- 100) Jellinek, H. H. G.: *Proc. Phys. Soc. (London)*, 71, 797

- (1958)
- 101) Coleman, B. D.: *J. Mech. Phys. Solids*, **7**, 60 (1958)
 - 102) Gücer, D. E. and J. Gurland: *ibid.*, **10**, 365 (1962)
 - 103) 加瀬滋男: 応用物理, **26**, 179 (1957)
 - 104) Gumbel, E. J.: *Statistics of Extremes*, Columbia University Press, New York (1958)
 - 105) 平田森三: 統計数理研究, **3**, 57 (1949)
 - 106) 平田森三, 寺尾宣三: 応用物理, **20**, 234 (1951)
 - 107) Yokobori, T.: *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 78 (1951); **7**, 44 (1952); **8**, 104 (1953)
 - 108) Yokobori, T. and H. Ohara: *ibid.*, **13**, 305 (1958)
 - 109) Yokobori, T.: *Kolloid-Z.*, **166**, 20 (1959)
 - 110) Coleman, B. D.: *J. Appl. Phys.*, **27**, 862 (1956); **28**, 1058 (1957); **29**, 968 (1958); **30**, 720 (1959)
 - 111) Coleman, B. D.: *Trans. Soc. Rheol.*, **1**, 153 (1957); **2**, 195 (1958)
 - 112) Prevorsek, D. C. and J. C. Withwell: *Kolloid-Z.*, **201**, 27 (1965)
 - 113) Hori, M.: *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 1444 (1959); **17**, 228 (1962)
 - 114) 角谷和男: 材料, **11**, 44 (1962); **12**, 718 (1963)
 - 115) Gilvarry, J. J.: *J. Appl. Phys.*, **32**, 391 (1961); **33**, 3214 (1962)
 - 116) Gilvarry, J. J. and B. H. Bergstrom: *ibid.*, **32**, 400 (1961); **33**, 3211 (1962); **35**, 1644 (1964)
 - 117) Gilvarry, J. J. and B. H. Bergstrom: *Trans. AIME*, **220**, 380 (1961); **223**, 412 (1962)
 - 118) Gaudin, A. M. and T. P. Meloy: *ibid.*, **223**, 40, 43 (1962)
 - 119) Rumpf, H.: *Chem.-Ing.-Tech.*, **37**, 187 (1965)
 - 120) Filippov, A. F.: *Teoriya Veroyatnostei i ee Primeneniya*, **6**, 299 (1961)
 - 121) 堀素夫: 材料, **14**, No. 9 (1965) その他に発表の予定
 - 122) Gunderman, J.: *Kolloid-Z.*, **98**, 142 (1942)
 - 123) Theimer, O.: *ibid.*, **128**, 1 (1952); **132**, 134 (1953); **133**, 44 (1953)
 - 124) Theimer, O. and F. Moser: *ibid.*, **128**, 68 (1952)
 - 125) Hüttig, G. F.: *Z. Elektrochem.*, **57**, 534 (1953)
 - 126) Hüttig, G. F.: *Monatsh. Chem.*, **84**, 272 (1953)
 - 127) Hüttig, G. F., H. Sales and O. Staufenberg: *ibid.*, **85**, 588 (1954)
 - 128) Hüttig, G. F., W. Simm and G. Glawitsch: *ibid.*, **85**, 1124 (1954)
 - 129) Andreev, S. E., V. V. Tovarov and V. A. Perov: *Zakonomernosti Izmel'cheniya i Ischislenie Kharakteristik Granulometricheskogo Sostava, Gosudarst. Nauch.-Tekh. Izdatel. Lit. po Chernoi i Tsvetnoi Met., Moscow* (1959)
 - 130) Patat, F. and H. Langemann: *Chem.-Ing.-Tech.*, **31**, 561 (1959); **34**, 15 (1962)
 - 131) Khodakov, G. S.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **134**, 574 (1960)
 - 132) Rehbinder, P. A. and G. S. Chodakow: *Silikat Tech.*, **13**, 200 (1962)
 - 133) Maier, H.: *Aufbereitungs-Tech.*, **6**, 1 (1965)
 - 134) Bass, L.: *Z. Angew. Math. Phys.*, **5**, 283 (1954)
 - 135) Gardner, R. P. and L. G. Austin: *Symposium Zerkleinern*, Ed. by H. Rumpf, Verlag Chemie, Weinheim, 217 (1962)
 - 136) Austin, L. G. and R. R. Klimpel: *Ind. Eng. Chem.*, **56**, No. 11, 18 (1964)
 - 137) Kolmogorov, A. N.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **31**, 99 (1941)
 - 138) Halmos, P. R.: *Ann. Math. Statist.*, **15**, 182 (1944)
 - 139) Epstein, B.: *J. Franklin Inst.*, **244**, 471 (1947)
 - 140) Rényi, A.: *Epitöanyag*, **2**, 177 (1950)
 - 141) Axelson, J. W. and E. L. Piret: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 665 (1950)
 - 142) Schellinger, A. K.: *Science*, **111**, 693 (1950)
 - 143) Schellinger, A. K.: *Trans. AIME*, **193**, 369 (1952)
 - 144) Zeleny, R. A. and E. L. Piret: *Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop.*, **1**, 37 (1962)
 - 145) Rehbinder, P. and N. Kalinowskaja: *Physik. Z. Sowjetunion*, **4**, 365 (1933)
 - 146) Poncelet, E. F.: *Trans. AIME*, **188**, 37 (1946)
 - 147) Simmonds, W. H. C.: *Chem. Eng. Progr.*, **52**, 139 (1956)

XIX-I・2 物理化学的研究を中心に*

神 保 元 二**

1. 粉碎の化学的側面

粉碎という操作はいうまでもなく機械的単位操作であって、現象としても純粹に物理的なものとして考えられてきた。ところが最近になって次第に微粉碎ないし超微粉碎が問題となるに従い、粉碎を物理的な形体に関する現象としてだけでなく、むしろ表面に関する現象としてとり扱っていかうとする傾向が強くなってきている¹⁶⁾。これはたとえば Rittinger の法則をはじめとして、粉碎速度を固体表面の増加速度で表現しようとする考えにも現われているが、そのほか固体表面が関与していると考えざるをえない諸現象が次第に明らかになるに従って、

ますますその傾向を強めているのである。

そのような表面が関与する物理化学的現象としてどのようなものが考えられるかを、以下に基礎的な研究対象、実用的な操作方法の別なく、一応列挙してみると次のようになる。

- (1) 磨砕による固体の結晶構造の変化、およびその他の物性の変化。
- (2) 粉碎における雰囲気および粉碎助剤(微量の化学成分)の作用。
- (3) 粉碎による反応活性の変化と触媒作用の発生。

しかし粉碎は非常に複雑な現象であって、機械的、熱的、化学的な諸因子がいりまじっているので、物理化学的变化と考えられている現象も多くはまだ広く確認されたものではない。しかもこのような観点からの研究はま

* 昭和40年6月19日 受理

** Genji Jimbo 東京大学工学部化学工学科