メカノケミストリーとその工学的応用

森 誠 之*

1. はじめに

金属やセラミックスなどの固体の化学的性質に影響を与える要因は数多くあるが、機械的作用もその1つである。固体に対して機械エネルギーを加えることにより、固体の構造、物性が変化し、様々の特異な反応が起こることが知られている。このような化学の分野をメカノケミストリー (mechanochemistry) と呼んでいる^{†1}。

メカノケミストリーの研究が活発に行われ始めたのは1960年代であり^{†2}、酸化および還元、合成および分解あるいは無機および有機反応など、ほとんどあらゆる反応種についてメカノケミカル反応が報告されている⁽¹⁾。しかし、容易に想像できるように、機械的作用下での反応は非常に複雑であるため、学術的な深い取り組みが困難であった。そのため、数多くの興味深いメカノケミカル反応も、個別的な現象の説明にとどまることが多かった。一方、技術的観点に立てば、金属などの素材は圧延、切削あるいは粉砕などの機械加工をうけており、そのような工程において、素材はメカノケミカルな変性をうけていると考えねばならない。応力腐食割れにおいて機械的ひずみが1つの因子になっているように、素材の利用に際して、メカノケミカル効果はますます重要になるものと思われる。さらに、メカノケミカル反応の特異性を積極的に利用したプロセスも考えられよう。

メカノケミストリーについては多くの分野から興味を持たれており、応力腐食割れ⁽²⁾、表面改質⁽³⁾、複合材料⁽⁴⁾、粉体⁽⁵⁾⁽⁶⁾、あるいは潤滑⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾、に関連した解説がある。また、メカノケミストリーを応用する立場からの解説⁽¹⁰⁾や成書⁽¹⁾⁽¹¹⁾も出ているので参考にして頂きたい。すでに本誌には久保による解説⁽¹²⁾があるが、ここでは、できるだけ金属および金属酸化物を対象として、

化学的立場からメカノケミストリーを整理し、さらにその応用性について言及したい。

2. 反応の特異性

メカノケミカル反応においては機械エネルギーが関与するため、通常の熱反応とは異なった、様々の特異な反応が知られている。その特異性について、平衡論的および速度論的立場から概観する。

平衡論的には、自由エネルギー変化 (ΔG) が正である反応は、熱化学的には進行し難い。しかし、機械エネルギーが関与することにより反応が可能になる。たとえば、式(1)に示した反応の ΔG° は 377 kJ/mol であるが、

金を二酸化炭素ふん囲気下で粉砕したところ反応が進行した⁽¹³⁾。この反応の 2000 K における ΔG は 615 kJ/mol であるので、粉砕時の熱により反応したのではなく、機械エネルギーの効果であると理解される。このほかに、 ΔG が正でもメカノケミカルに反応する例が多数知られている^{†3}。このように、熱的過程では得がたい化合物あるいは不安定な固体状態がメカノケミカルな過程により容易に得られるのである。これは、特殊な化合物や特異な物性を持つ固体の合成に、メカノケミカルな手法が応用できることを示している。

速度論的には、機械的作用により反応速度定数あるいは活性化エネルギーの異常が観察される。多くの場合、メカノケミカルに活性化することにより、活性化エネルギーが低下する。たとえば、金属ニッケルを触媒として、ベンゼンを水素化しシクロヘキサンを得る場合、(式(2))、

* 岩手大学助教授；工学部
Mechanochemistry and Its Applications to Technology ;
Shigeyuki Mori (Faculty of Eng. Iwate Univ. Morioka)
Keywords: mechanochemistry, mechanochemical activation,
lattice defect, mechano-radical exoelectron, nascent surface,
triboplasma
1985年2月4日受理

†1 液体あるいは溶液のメカノケミカル反応もあるが、ここではふれない。

†2 日本化学会でも1968年に工業化学雑誌にメカノケミストリーを特集している(工業化学雑誌71巻9号)。

†3 文献(1)、(11)にまとめられている。

通常の熱反応の活性化エネルギーは 42 kJ/mol 以上である。これに対し、あらかじめ粉碎しておいたニッケル粉を用いると 33 kJ/mol に低下した。さらに、ニッケルを持続的に粉碎しながら触媒反応を行うと、活性化エネルギーは 26 kJ/mol にまで低下した⁽¹⁴⁾。すなわち、この反応では前処理として機械加工をうけたニッケルもメカノケミカル活性を持つが、機械加工下でのニッケルはさらに高い活性を示した。

前述した例のように、あらかじめ固体に付与したメカノケミカル活性は、機械加工の終了後も固体上に保持されている。いくつかの反応について、メカノケミカル活性の持続性を図 1 に示した⁽¹⁵⁾。一般に、機械加工の終了と同時にメカノケミカル活性は減衰する。反応の種類によって減衰速度が異なることが明らかである。すなわち、固体が触媒的に関与する場合、活性は機械加工終了後も長い間保持されている。これに対し、固体自身が反応によって消費される場合、活性は激減している。固体が関与する反応において、メカノケミカル効果を期待するためには、つぎの 2 つの点に注意する必要がある。

- (1) 固体が消費される反応は機械加工下で行うとよい。
- (2) 機械加工後の固体はできるだけ早く反応に供することが望ましい。

図 1 メカノケミカル活性の持続性。

1. $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{C}_6\text{H}_{12}$ (触媒反応)
2. $\text{Ni} + 4\text{CO} \longrightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$ ($\text{Ni}(\text{CO})_4$ 生成反応)
3. $\text{SiC} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Si}$ (メタン生成反応)

3. メカノケミカル活性の要因

機械加工時に生じる変化を化学的立場からみると、2 つに大別できる。1 つは、温度・圧力といった反応条件の変化であり、他方は、固体の構造や物性の変化である。これらの変化によってメカノケミカル活性が発現する。

機械加工によって固体の平均温度が上昇するが、機械的接触の局部では、さらに高温になる。たとえば、鉄をサファイアで摩擦すると表面の平均温度は 403 K (130°C) 程度になるが、局部的には 773 K (500°C) 以上になることがミリ秒のオーダーで観察される⁽¹⁶⁾。一方、機械的接触部の圧力は 1 万気圧 (1 GPa) 以上になると言われている⁽¹⁷⁾。このような高温・高圧下では固体の構造変化や化学反応が促進される。たとえば、アンモニアの合成反応は通常高温高圧下で行われるが、鉄触媒を窒素と水素の混合ふん囲気中で機械加工すれば、常温常圧下でも合成が可能である⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。さらに、Thiessen は、固体の機械的接触部では局部的プラズマ (Triboplasma) が発生するとしている⁽²⁰⁾。プラズマ状態の中では、前述した金の酸化反応のような、 ΔG が正の反応も起こるのであろう。

機械加工をうけた固体がその構造を変えることにより、固体の表面および内部に様々な形でエネルギーが蓄えられる。この過剰なエネルギーが、メカノケミカル活性の原因になっている。粉碎を例にして、活性化現象を巨視的にみると、粉碎時間とともに比表面積^{†4}、表面自由エネルギーあるいは熱含量が変化する。一方、微視的には様々な構造変化が観察される。いま便宜的に固体の構造を結晶構造、化学構造および電子構造に分けると、メカノケミカル活性に関係する因子は表 1 のように分類できる。たとえば、格子欠陥は結晶構造の変化にともなう活性因子であり、電子構造の変化によりエキソ電子が放射する。また、格子欠陥は固体の内部および表面のいずれにおいても活性因子となり得るが、エキソ電子は表面近傍においてのみ重要な因子である。これらの因子のうち、特に金属および金属酸化物の化学活性と関係の深い、格子欠陥、清浄表面、ラジカルおよびエキソ電子について、メカノケミカル活性との関係を述べる。

表 1 構造変化に起因するメカノケミカル活性因子の分類。

固体の構造	構造変化に起因する活性因子
結晶構造	格子欠陥, kink・step
化学構造	結晶水, 固体酸・塩基 ラジカル, 清浄表面
電子構造	F 中心, エキソ電子

(1) 格子欠陥

機械加工により固体の格子欠陥濃度が増加するが、それはいくつかの方法で知ることができる。たとえば、X 線回折法ではその半値幅^{†5}から格子歪⁽²¹⁾が、また、強度

†4 単位質量当りの表面積, m^2/g

†5 X 線回折図の半値幅は、結晶子径が小さいほど、また格子歪が大きいほど大きくなる。Hall の方法により、半値幅から結晶子径と格子歪を分離して求めることができる。

比から格子かく乱 (Gitterstörung) ⁽²²⁾ を求めることができる。また、金属の硬度や熱起電力に対しても、格子欠陥が影響する ⁽²³⁾。

格子欠陥の増加により固体内の拡散が容易になるため、固相反応が容易に起こるようになる。たとえば、固体を粉碎前処理しておくことによって、焼結や酸化物の還元反応をより低温で行うことができるようになる ⁽²⁴⁾。

また、格子欠陥の増加は表面の化学的性質にも影響を与えるため、触媒活性とのよい相関が見出されている。たとえば、ベンゼンの水素添加反応において、コバルト触媒の格子欠陥が粉碎時間とともに増加するのに対応して、反応の活性化エネルギーが低下している (図 2) ⁽²⁵⁾。また、冷間圧延した金の触媒活性も格子欠陥濃度と密接な関係にある ⁽²³⁾。一方、触媒活性が格子歪と負の相関にある反応もあるので、注意が必要である。酸化亜鉛の

図 2 コバルト粉碎にともなう格子欠陥の増加と活性化エネルギーの低下。

図 3 格子不整と触媒活性の負の相関性。
触媒: 粉碎した酸化亜鉛
反応: 過酸化水素の分解

格子歪^{†6}は粉碎により増加するが、過酸化水素の分解反応の触媒活性は低下した (図 3) ⁽²⁶⁾。これは、格子歪により、酸化物表面が触媒反応に適さない電子状態になったためと考えられている。

表面の構造に着目すれば、機械加工により kink や step の濃度が増加するであろう。kink や step は高い活性を有する^{†7}ことが知られており、メカノケミカル活性の因子になっているものと思われる。しかし、その定量的測定が困難であるため、詳細は不明である。

(2) 清浄表面

固体の実在表面は様々なかたちで化学的に安定化されている。たとえば図 4 に示すように、金属表面は金属酸化物、吸着水あるいは油脂類などの有機物で被覆されている。また、金属酸化物の表面も表面水酸基、吸着水あるいは有機物で保護されている。これらの保護膜が機械加工により除去されると、未飽和の結合が露出するため、高い活性を示すようになる。たとえば、切削により金属清浄面が作られるが、大気中では酸素と反応し 10^{-6} s 程度で酸化物被膜が生成する。

図 4 実在表面と機械加工によって生じる清浄表面のモデル。

有機化合物中でマグネシウムを切削すると、容易に有機金属化合物が生成した⁽²⁷⁾。水中で亜鉛を切削すると過酸化水素が生成した⁽²⁸⁾。ステアリン酸セッケンを潤滑剤として軟鋼の線引き加工を行うと、ステアリン酸の炭素-炭素結合が切断した⁽²⁹⁾。これらの反応の活性は、機械加工時に生成した金属清浄面によると考えられた。金属清浄面が高活性を有することは、高真空下で作られた金属蒸着膜を用いた研究で確認された。たとえば、アルミニウム蒸着膜上にはエチレンが化学吸着する⁽³⁰⁾。また、ロジウム⁽³¹⁾や鉄⁽³²⁾などの遷移金属の蒸着膜上では、炭素-炭素結合が容易に切断された。

最近われわれは、金属切削面の吸着活性を調べ、金属清浄面の活性について検討した⁽³³⁾。 10^{-5} Pa に排気した

†7 単結晶を用いて kink, step の化学活性に関する研究が行われている。G.A.Somorjai: *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, (1981)。

†6 Hall の方法によって求めた格子歪であり、相対値として得られる。

表 2 切削により生成した鋼清浄表面の吸着活性.

吸 着 質	吸着活性 (相対値)
酸 素	1.00
水	0.07
n-ヘキサン	0
ノ-ヘキセン	0.22
シクロヘキセン	0.63
ベンゼン	0.79
二硫化ジエチル	0.22
プロピオン酸	0.01
プロピルアミン	0.01
リン酸トリメチル	0.01
プロピオン酸メチル	0.17
トリエチルアミン	0.09
亜リン酸トリメチル	0.04

真空容器中に 10^{-4} Pa 程度の反応性気体を導入し、そのふん囲気下で金属を切削した。鋼切削面に対する各種化合物の吸着活性を、酸素を基準とした相対値で表 2 に示した⁽³⁴⁾。吸着質の分子構造が吸着活性に強く影響していることがわかる。無機化合物気体では、酸素の吸着活性が大きいのに対し、水は切削面に吸着しにくいことがわかった。炭化水素化合物では、オレフィンやベンゼンのような不飽和結合を有する化合物が吸着しやすく、飽和炭化水素の吸着は認められなかった。有機化合物の官能基の種類で比較すると、硫化物が吸着しやすく、カルボン酸あるいはアミンが吸着しにくいことがわかる。この結果は金属酸化物表面の活性とは逆転している。ステンレス鋼切削面においても類似の結果が得られている。これらの結果から、金属切削面が、分子内に動きやすい電子^{†8}を有する化合物に対して、より高い活性を示すことがわかった。これは、カルボン酸がエステルに、一級アミンが三級アミンに、またリン酸エステルが亜リン酸エステルになると、吸着しやすくなることから明らかである。

(3) ラジカル^{†9}

機械加工により、固体の化学構造が変化する。たとえば、含水シリカを粉碎すると結晶水が脱離する⁽³⁵⁾。また、固体の破壊にともない化学結合が切断される。もし、結合の共有結合性が強ければ、結合の切断によりラジカルが生成する。たとえば、有機高分子を粉碎すると、炭素-炭素結合の切断によりラジカルが生成し、このラジカルは様々な反応の活性種になることが知られている⁽³⁶⁾。石英(SiO_2)のような酸化物においても、粉碎によってラジカルが生成することが、ESR(電子スピン共鳴)の測定により示された。100 h(360 ks)粉碎後の石英に含まれるラジカルの濃度は、 3×10^{18} spins/g と見積

†8 不飽和結合の π 電子や硫化物のイオウ上の電子。

†9 不対電子を持つ化学種で、多くの場合きわめて化学的活性に富む。

られた⁽³⁷⁾。このラジカルはアルゴンなどの不活性気体中では安定であるが、酸素ふん囲気中では式(4)にしたがって過酸化ラジカルになる⁽³⁸⁾。

これは、各種の酸化反応の活性種になると考えられている。二酸炭素ふん囲気中で石英を粉碎すると、 CO_2^- や CO_3^- のような化学種が生成すると報告されている⁽³⁹⁾。

一方、イオン性の結合が切断された時に生ずるのは、イオン性の活性種であり、それらは固体酸や固体塩基^{†10}として働くものと予想される。筆者らの最近の研究によれば、アルミナ、クロミアおよびチタニアの破壊によって、その表面上に強い固体酸点が出現した⁽⁴⁰⁾。n-ヘキサンのような比較的安定な化合物さえも吸着できるほど、強い酸点であった。これは、酸化物の結合が切断されることによって生じた、アルミニウムイオンなどがルイス酸点として作用したものと考えられる。

(4) エキソ電子

機械加工をうけた金属や金属酸化物などの表面からは、一過性の電子が放射する。この電子をエキソ電子(exoelectron)と呼んでいる^{†11(41)-(43)}。エキソ電子は常温・常圧下でも放射するが、固体を 323~473 K (50~200°C) に加熱したり、可視光を照射することにより、その放射強度が増加する。エキソ電子は 1 eV^{†12} 程度のエネルギーを持っているため、化学反応を開始する能力がある。実際に、固体の関与する反応の活性とエキソ電子の放射強度の間により相関性が見出されている。

たとえば、金属の表面処理反応におけるメカノケミカル活性は、エキソ電子の放射強度とよく相関した⁽⁴⁴⁾⁻⁽⁴⁶⁾。サンドブラスト^{†13}加工した鋼板からはエキソ電子が放射するが、その放射強度と試片温度の関係は、図 5 のようにグロー曲線で示される⁽⁴⁴⁾。加工直後(試片 1)は放射強度が大であるが、加工後 1 日空气中に放置すると(試片 2)、放射強度は減衰した。さらに、加工後アルゴン中で焼鈍すると(試片 3)、エキソ電子は全く放射しなくなった。試片 1~3 に塗料を塗付し、その接着力を測定したところ、図 6 に示すように、接着力はエキソ電子が多数放射する試片で大きかった⁽⁴⁴⁾。また、塗膜の防食性もエキソ電子放射強度との相関性がよかった⁽⁴⁵⁾。

†10 固体状態で酸塩基性を示す物質で、アルミナやシリカなどの酸化物や塩類が知られている。その酸塩基性度は熱や圧縮などの履歴の影響をうける。圧縮効果については荻野の総説がある。荻野義定：表面，11(1973)，321。

†11 その一般的性質、測定法については文献⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴³⁾を参照。

†12 1 eV $\approx 1.6 \times 10^{-19}$ J。

†13 鋼板表面の油脂やサビを除去するなどの目的で、砂粒を圧縮空気で吹きつける加工法。

図5 エキソ電子放射のグロー曲線。
1. サンドブラスト直後
2. サンドブラスト後1日空气中放置
3. サンドブラスト後アルゴン中焼鈍

図6 エキソ電子放射量と塗膜 (25 mm² 当り) の接着力。

図7 エキソ電子放射強度とリン酸亜鉛結晶の表面密度の相関。
I: 表面処理温度におけるエキソ電子放射強度

表3 エキソ電子と関連するメカノケミカル反応。

固 体	加工法	反 応	文 献
Zn など	切 削	過酸化水素生成	(28)
Cu など	"	金属セッケン生成	(47)
Al	"	潤滑剤のモデル反応	(48)
Al など	粉 砕	ビニルモノマーの重合	(49)
Al	"	有機アルミニウム合成	(50)
軟 鋼	サンドブラスト	塗膜の接着性・防食性	(44), (45)
軟 鋼	"	リン酸亜鉛被膜処理	(46)

同様な結果は、鋼板のリン酸亜鉛被膜処理においても見出されている⁽⁴⁶⁾。ここでは、サンドブラスト加工後、2 min (120 s), 60 min (3.6 ks) および 1 d (86.4 ks) 放置および焼鈍した鋼板を用いている。単位面積当りのリン酸亜鉛結晶数すなわち結晶の表面密度で、被膜を評価した。その結果は図7に示すように、エキソ電子の放射強度が大であるほど、表面密度も大になり良好な被膜が形成されることがわかった。

エキソ電子が関連するメカノケミカル反応の例を表3にまとめて示した。これらの反応のほとんどは一電子移行型の反応であり、反応へのエキソ電子の寄与が十分期待される。

(5) 活性因子の特徴

ここにあげた因子はそれぞれが相互に関連し合っており、独立な因子ではない。また、実際の機械加工下では、これらの因子の複数が発現し、その結果メカノケミカル反応が生じている。これらが、メカノケミカル反応を複雑にしている原因である。しかし、見方を変えれば、これらの因子はいくつの特徴を持っている。

たとえば、高温・高圧は粉碎などの過酷な機械加工時に発生し、また、それは短時間で消失する。格子欠陥は機械加工によって必ず作られ、加工終了後も長時間にわたって固体内に保存される。固体内の拡散が支配する反応、固体自身が消費される反応あるいは触媒反応など、ほとんどあらゆる反応において格子欠陥は重要なメカノケミカル因子になっている。ラジカルや固体酸点などは、セラミックスのメカノケミカル反応において重要な因子になるであろう。エキソ電子は表面近傍の反応に関係し、その強度が加工終了後減衰するという特徴がある。要約すれば、固体種、反応種、加工方法あるいは活性の持続性などによって、活性因子を整理することができる。したがって、メカノケミカル反応の応用を試みるとき注意しなければならないことは、目的とする反応に必要な活性因子が発現するよう、加工法などを制御することである。

4. メカノケミストリーの応用

メカノケミストリーを、応用する立場から特徴づけられ

ば、つぎの2点になる。1つは、機械加工による固体の活性化であり、もう1つは、固体の物性変化および化学反応の特異性である。一方、固体を原料と製品に大別して、固体に対するメカノケミカル効果を考えれば、それぞれに対して著しく異なった結果をもたらす。たとえば、原料である鉄鉱石は反応性が高い方が好ましく、メカノケミカルな活性化は好結果につながるであろう。これに対し、製品である鉄鋼材料は腐食反応に対して不活性な方が望ましい。したがって、応力腐食割れにおけるようなメカノケミカルな活性化は、材料にとって好ましくない。また、特異性の観点からは、原料をメカノケミカルに改質し、特異な物性を持つ素材を得ることが可能になるであろう。したがって、原料に対しては、積極的にメカノケミカル効果を活用することができる。これに対して、機械的作用で素材が使用される場合、応力腐食割れのようなメカノケミカル上の問題が、多数発生している。その解決に当っては、メカノケミカルの考察を欠かすことができない。

(1) メカノケミカル効果の活用

各種の粉体を粉砕することにより、メカノケミカルに活性化することは古くから行われてきた。たとえば、酸化タングステンの水素還元性およびタングステン粉末の焼結性の向上⁽²⁴⁾、鉄の酸に対する溶解性の向上⁽⁵¹⁾、あるいは有機金属合成反応における金属粉の活性化⁽²⁷⁾⁽⁵²⁾などが行われている。金属やセラミックスの焼結技術の発展にともない、原料粉体のメカノケミカルな活性化法が見直されようとしている⁽⁶⁾⁽⁵³⁾。

メカノケミカルな活性化法を利用する場合、この活性が減衰することに注意しなければならない。たとえば、図6および7に示したように、サンドブラスト加工によって鋼板に付与されたメカノケミカル活性は、放置時間とともに減衰した。したがって、表面処理反応は加工直後に行うことによって、高いメカノケミカル効果を期待することができる。

一方、メカノケミカル効果によって、特徴ある素材が作り出されている。たとえば、メカノケミカルに調製した、アルミナ担持白金触媒は、通常の含浸法で調製した触媒に比べ、活性の持続性がよい⁽⁵⁴⁾。また、無機高分子の1つであるポリチアジル $((\text{SN})_x)$ は、粉砕することにより、特異な電気的性質を持つ新しい相に転移した⁽⁵⁵⁾。

メカノケミカル効果の特異性を期待した、新しい製造プロセスも考えられる。Mechanical Alloying法⁽⁵⁶⁾もその1つである。熱力学的には混合が困難な金属を、混合粉砕することにより微視的な混合が可能になる。これにより、よい機械的特性を持った合金が作り出されている⁽⁵⁷⁾。また、この手法を利用して、表面性状の異なる金属とガラスを成分とする、複合材料の製造が試みられて

いる⁽⁵⁸⁾。水素貯蔵を目的としたマグネシウム合金においても、粉砕によりメカノケミカル効果が認められている⁽⁵⁹⁾。さらに、有機金属化合物の合成反応においても、メカノケミカルな活性化の有効性が示されている⁽⁶²⁾。

メカノケミカル効果を利用した、精密研磨法が開発されている⁽⁶⁰⁾。この方法では、加工物とメカノケミカル反応しやすい軟質粒子を用いて、研磨するのが特徴である。このため、平滑な面が得られる、加工変質層が小さい、形状精度が高いなどの長所があり、半導体材料⁽⁶¹⁾やセラミックス⁽⁶²⁾の研磨に応用されている。

(2) メカノケミカルに発生する技術的問題

応力腐食割れがそうであるように、材料が機械的作用下におかれることによってメカノケミカルに活性化され、様々な問題が生じている。これらの問題の解決に際しては、メカノケミカルな考え方の導入が欠かせない。

たとえば、金属を粉砕して微粒化するとき、粉砕助剤として有機化合物が加えられる。このため、粉砕中に金属粒子の表面には有機金属化合物などが生成し、焼結性に影響を与えている⁽⁶³⁾。また、電気接点の摩擦によって、空気中に浮遊する有機化合物が重合(frictional polymer)、沈着し、電気的導通性を悪くしている⁽⁶⁴⁾。これらは、メカノケミカルな活性化が原因になっている。

潤滑剤の作用機構、潤滑剤の劣化あるいは機械材料の摩耗などの潤滑現象も、メカノケミカルな考察の対象である。極圧潤滑^{†14}状態では、潤滑剤成分が金属表面で反応し、潤滑性の被膜を形成する。この表面反応にメカノケミカル効果が関与している⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁶⁾。潤滑油の酸化劣化反応において、エキソ電子が反応を開始するとの報告⁽⁶⁷⁾もある。今後、新しい潤滑剤を開発するに際して、メカノケミカルな考え方はますます重要になるものと思われる。

5. おわりに

メカノケミストリーを応用する立場から、メカノケミカルな活性化現象を整理してきた。しかし、実際に応用するには、いくつかの問題点が残る。その第1は機械的エネルギーが高価なことである。したがって、付加価値の高い製品がメカノケミカルに作り出されねばならない。金属材料などの表面処理は、わずかの反応量で材料全体の性質が向上するので、メカノケミカルな活性化を応用するのに適している。また、熱的過程では得られないような、特異な物性を持った物質の合成も期待される。さらに、圧延、粉砕といった既存の機械加工工程の利用も考えられる。第2の問題は、メカノケミカル反応は複雑であるため、多数の副生成物が生成する。目的物

†14 摩擦面の接触圧力が高く、固体の直接接触が起こるような潤滑。

の選択性を向上させるためには、反応条件を最適に制御しなければならない。これらは今後の研究課題である。

既にみてきたように、メカノケミカルな現象は、機械加工という動的な条件下での現象である。そのため、現象が複雑になり、研究の対象からはずされることが多かった。しかし、今後技術が高度化するにともない、材料は極限の条件下で使われるようになるであろう。その場合、多数の技術的問題が発生し、メカノケミカルな現象もその1つになると思われる。そのような観点からも、メカノケミストリーに関する研究の発展が望まれている。

文 献

- (1) P. A. Thiessen, K. Meyer and G. Heinicke : *Grundlagen der Tribochemie*, Akademie-Verlag, Berlin, (1967) .
- (2) 大谷南海男 : 表面, **11** (1973), 24.
- (3) 小石眞純 : 表面の改質, 化学総説 No. 44, 西山誼行編, (1984), 41.
- (4) 荒井康夫 : 金属表面技術, **27** (1976), 426.
- (5) 久保輝一郎 : 表面, **13** (1975), 259.
- (6) 仙名 保 : 別冊化学工業, **28** (1984), 218.
- (7) 玉井康勝 : 潤滑, **28** (1983), 231.
- (8) 玉井康勝 : 日本機械学会誌, **80** (1977), 138.
- (9) 桜井俊男 : 潤滑, **24** (1979), 416.
- (10) I. J. Lin and S. Nadiv : *Mater. Sci. Eng.*, **39** (1979), 193.
- (11) 久保輝一郎 : メカノケミストリー第2版, 東京化学同人, (1978) .
- (12) 久保輝一郎 : 日本金属学会会報, **6** (1967), 139.
- (13) P. A. Thiessen, G. Heinicke and E. Schober : *Z. anorg. allg. Chem.*, **377** (1970), 20.
- (14) G. Heinicke and I. Lischke : *Z. Chem.*, **11** (1971), 332.
- (15) G. Heinicke : *Schmieretechnik*, **13** (1966), 81.
- (16) 笹田 直, 木村芳一 : 潤滑, **21** (1976), 461.
- (17) 桜井俊男 : 潤滑の物理化学, 幸書房, (1978), 68.
- (18) G. Heinicke, K. Meyer and U. Senzky : *Z. anorg. allg. Chem.*, **312** (1961), 180.
- (19) P. A. Thiessen, G. Heinicke and N. Bock : *Z. Chem.*, **14** (1974), 76.
- (20) P. A. Thiessen : *Z. Chem.*, **5** (1965), 162.
- (21) W. H. Hall : *Proc. Phys. Soc.*, **A62** (1949), 741.
- (22) R. Fricke and E. Gwinner : *Z. Phys. Chem.*, **A183** (1938), 165.
- (23) S. Kishimoto and M. Nishioka : *J. Phys. Chem.*, **76** (1972), 1907.
- (24) G. Naeser and W. Scholz : *Kolloid-Z.*, **156** (1958), 1.
- (25) R. Schrader, G. Tetzner and H. Grund : *Z. anorg. allg. Chem.*, **342** (1966), 212.
- (26) 高橋 浩, 堤 和男 : 工業化学雑誌, **71** (1968), 1345.
- (27) M. C. Shaw : *J. Appl. Mechanics*, **15** (1948), 37.
- (28) L. Grunberg : *Proc. Phys. Soc. (London)*, **66B** (1953), 153.
- (29) P. Funke, B. Werdelmann and W. Leug : *Stahl u. Eisen*, **80** (1960), 918.
- (30) L. E. St. Pierre and R. S. Owens : *Nature*, **202** (1964), 1204.
- (31) R. W. Roberts : *Trans. Faraday Soc.*, **58** (1962), 1159.
- (32) D. W. Morecroft : *Wear*, **18** (1971), 333.
- (33) S. Mori, M. Suginoia and Y. Tamai : *ASLE Trans.*, **25** (1982), 261.
- (34) 森 誠之, 杉本正明, 晴山 昭 : 表面科学, **5** (1984), 22.
- (35) 荒井康夫, 安江 任, 山口 勇, 杉野徹夫 : 日本化学会誌, **1974**, 49.
- (36) N. Kurokawa, M. Sakaguchi and J. Sohma : *Polymer J.*, **10** (1978), 93.
- (37) U. Voland, R. Schrader and H. Schneider : *Z. anorg. allg. Chem.*, **368** (1969), 317.
- (38) R. Schrader, R. Wissing and H. Kubsch : *ibid.*, **365** (1969), 191.
- (39) I. Ebert and H. -P. Hennig : *Z. Phys. Chem.*, **255** (1974), 812.
- (40) 森 誠之, 日渡功治 : 日本潤滑学会春季研究発表会講演予稿集, (1984), 245.
- (41) 玉井康勝, 森 誠之 : 粉体 改訂2版, 久保輝一郎ら編, 丸善, (1979), 195.
- (42) 百瀬義広 : 表面, **15** (1977), 1.
- (43) 駒井謙治郎 : 日本金属学会会報, **18** (1979), 342.
- (44) 玉井康勝, 百瀬義広, 山本郁雄, 秋庭徹郎 : 工業化学雑誌, **71** (1968), 1423.
- (45) 玉井康勝, 佐藤 靖, 百瀬義広, 桐村勝也 : 防食技術, **22** (1973), 99.
- (46) 玉井康勝, 森 誠之 : 金属表面技術, **31** (1980), 482.
- (47) H. A. Smith and R. M. McGill : *J. Phys. Chem.*, **61** (1957), 1025.
- (48) 井上主税, 水原和行, 臼井英治 : 潤滑, **18** (1973), 615.
- (49) Y. Tamai and S. Mori : *Z. anorg. allg. Chem.*, **476** (1981), 221.
- (50) S. Mori, O. Kuriyama, Y. Maki and Y. Tamai : *ibid.*, **492** (1982), 201.
- (51) G. Naeser, W. Scholz and A. Fiedler : *Arch. Eisenhüttenw.*, **34** (1963), 871.
- (52) R. Schrader and K. -H. Werner : *Chem. Techn.*, **27** (1975), 156.
- (53) 岩元哲志, 仙名 保 : 粉体工学会誌, **21** (1984), 774.
- (54) S. Yamaguchi : *J. Catal.*, **50** (1977), 541.
- (55) *Chem., Eng. News*, Sept. 13 (1976), 16.
- (56) 上田徹完, 國光誠司 : 日本金属学会会報, **17** (1978), 532.
- (57) J. S. Benjamin : *Met. Trans.*, **1** (1970), 2943.
- (58) K. U. Kainer, H. W. Bergmann and B. L. Mordike : *Powder Metall.*, **27** (1984), 30.
- (59) E. Ivanov, B. Darriet, A. Stepanov, K. Gerasimov, I. Kostanchuk and P. Hagenmuller : *Extended Abstracts, 10th Intern. Symp. React. Sol.*, Dijon, (1984), 334.
- (60) 今中 治, 安永暢男 : 生産研究, **36** (1984), 41.
- (61) 唐木俊郎 : 表面科学, **5** (1984), 313.
- (62) H. Vora, T. W. Orent and R. J. Stokes : *J. Amer. Ceram. Soc.*, **65** (1982), C140.
- (63) A. Arias : *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **15** (1976), 142.
- (64) H. W. Hermance and T. F. Egan : *Bell System J.*, **37** (1958), 739.
- (65) R. J. Bird and G. D. Galvin : *Wear*, **37** (1976), 143.
- (66) 森 誠之, 堀 恭平, 玉井康勝 : 潤滑, **27** (1982), 505.
- (67) I. L. Goldblatt : *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **10** (1971), 270.