

# クラマー効果に関する研究 第1報

Study on Kramer Effect, 1st Report

## —機械加工面からの熱刺激電子放射(1)—

—Heat-stimulated Exoelectron Emission from Mechanically Worked Surfaces (1)—

内 藤 豊\*

Yutaka NAITO

### 1. クラマー効果

「クラマー効果」(または「エグゾ電子放射」<sup>1)</sup>)を一口でいえば、機械加工等を受けてできた金属新生面が見掛上外からのエネルギーを受けることなく電子を放射する現象である<sup>2)</sup>。一例をあげると、鉄片をエメリー紙で研磨した後GM管の中に入れば、ルミネセンスにおけるグロー曲線のような温度に対する電子放射曲線が得られ、この温度が通常の熱電子放射温度とは比べものにならない

程低いのである。これはまた光電効果における限界波長が長波長側へ大きく移動することとしても観察される。この現象は研磨面の他にも切削面、合金の凝固中、放射線を受けた金属ならびにイオン結晶、塑性変形による亀裂部、結晶のへき開面、等において観察されている<sup>3)</sup>。

エグゾ電子放射は、電流としての価値はほとんど無い程少量であるが、固体表面の研究には大きい興味を与える。すなわち、半導体、ルミネセンス、化学吸着、触媒、研削、塗装、等の研究に応用できることが考えられており、微量物質 ( $10^{-12}$  g) の検出に応用した例もある。しかしエグゾ電子放射の明確な機構はまだわかっていない。

本報では、クラマー効果のいろいろな局面中、機械加工を受けた金属表面を加熱するときのエグゾ電子放射に関する実験結果を報告し、若干の考察を加える。機械加工は特にエメリー紙研磨ならびに各種研磨材によるサンドブラストが行なわれた。サンドブラスト加工面からのエグゾ電子放射については玉井<sup>4)</sup>の報告があるが、本報ではさらに新しい観測を行なっている。

### 2. 実験装置ならびに実験方法

エグゾ電子の検出ならびに計数に従来用いられてきた装置をふん囲気によって大別すると、(1)大気中で測定するもの、(2)計測ガス中で測定するもの、(3)真空中で測定するもの、の3種になる。この中最も多く用いられているのは(2)であって、これはGMカウンターの一種と考えてよい。エグゾ電子のエネルギーは小さい(1 eV 程度と言われている)ので、いずれの場合も試料表面が測定空間に開放されていることが必要である。試料からの電子放射を刺激する方法として加熱と照射とがあり、これらの手段ならびにその他の付属手段を持つ装置が開発されてきている。

図2 改良2 $\pi$ 型カウンターのプラトー特性

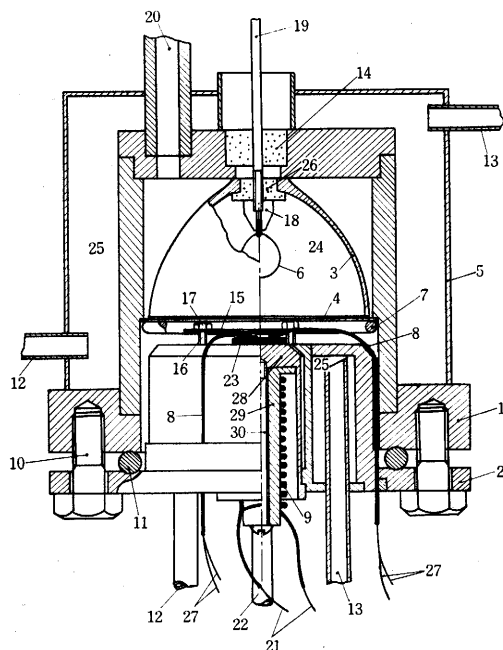


図1 改良2 $\pi$ 型カウンタ断面図

1. 本体上部 2. 本体下部 3. 半球屋根(アルミニウム製) 4. 環状隔板(ステンレス鋼製) 5. 外覆 6. 白金陽極線輪 7. ばねリング 8. 熱電対 9. 加熱抵抗線 10. ボルト 11. Oリング 12. 冷却水入口 13. 冷却水出口 14. テフロン 15. 熱電対押え(環状) 16. 植込ボルト 17. 六角ナット 18. 陽極継手 19. 陽極端子 20. 排気口およびガス給入口 21. 加熱器端子 22. リーク口(本体下部を貫通している) 24. 測定室(計測ガス充滿) 25. 冷却水 26. テフロン 27. 熱電対端子 28. 試料台 29. 加熱体 30. 小ねじ

\* 東京大学生産技術研究所 第2部

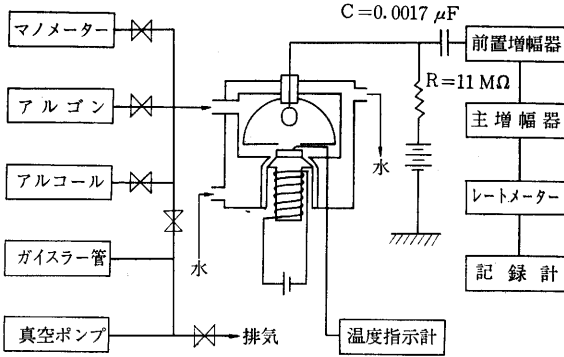


図3 エグゾ電子放射測定方式

測定装置は、上記(2)の形式のもので、その構造は図1に示されているような改良された $2\pi$ 型カウンタである。試料の加工は装置の外で行ない、刺激は加熱によって行なった。計測ガスはアルゴン(36mmHg)とエチルアルコール(4mmHg)との混合ガスで、これによる代表的なプラトーは図2に示されている。

この測定装置を組み込んだ全体の測定系は図3に示されている。レートメータは放射線測定用の市販のものであって、GM管のための高電圧源ならびに主増幅器を内蔵している(神戸工業製RM-3型。レンジは最高3000cpsまで5段切換)。測定系の操作は次のとおりである。

- (1) 試料装填: 直径14mm, 厚さ約1mmの表面加工された円板試料を試料台上に置き、その上表面に熱電対の先端を接触させて、その上から固定する。
- (2) 排気: 本体上部と本体下部との間のOリングによって測定空間は密封され、油回転ポンプによってこれを排気する。排気は通常5分間程度で $10^{-3}$ mmHg位に達する。
- (3) ガス流入: コックの調節によってアルゴンとアルコールとの混合ガス(通常9:1の割合)を40mmHgの圧力に流入する。この際空気の混入を最大限避けることが大切である。
- (4) 陽極電圧決定: ガスの条件が実験ごとに微妙に変化するので、陽極電圧は原則として各実験の初めに $Co^{60}$ 放射線源を参照して決定した。
- (5) 試料の加熱および試表面温度ならびに電子放射の測定: 冷却水を流しながらヒータの電圧を徐々に上げ、試料表面温度がで

表1 研摩材の成分

研摩材	成分
エメリー紙	$Al_2O_3(81.8\%)$ , $SiO_2(10.3\%)$ , $Fe_2O_3(6.8\%)$
酸化アルミニウム(A)	$Al_2O_3(97.0\%)$ , $SiO_2(0.5\%)$ , $Fe_2O_3(0.05\%)$ , $TiO_2(2.3\%)$
酸化アルミニウム(WA)	$Al_2O_3(99.7\%)$ , $SiO_2(0.01\%)$ , $Fe_2O_3(0.03\%)$ , $TiO_2(微量)$
スチールショット	主としてFe
ガラスビーズ	主として $SiO_2$ , Pbはなし
炭化ケイ素	$SiC(98.5\%)$ , $FeC(0.2\%)$ , $Fe(0.001\%)$

きただけ等速上昇するように努める。加熱速度は10deg/分を多く使い、最高温度はヒータならびに計測ガスからの制限を受けて通常400°Cである。

本実験に用いた試料は主としてアルミニウムと鉄とであり、アルミニウムは商品純度、鉄の不純物はC(0.022%), Mn(0.239%), Si(微量)である。試料の加工は前記のとおりエメリー紙研摩ならびにサンドブラストであるが、研摩材の成分は表1のとおりである。エメリー紙研摩はエメリー紙の上に試料を置き、手で押えて往復運動を10~100回行なうものであって、加工条件は一定とはいえない。サンドブラストは乾式で、空気圧は約4気圧(ゲージ圧)、ノズル内径は約5mm、ノズル先端と試料表面との距離は約70mm、加工時間は15~60秒である。

なお、試料を加熱すると当然計測ガスの温度が上昇してその特性が変化する。したがって、これを調節するために $Co^{60}$ による陽極電圧の加減が随時必要となる。これは本測定装置の大きい欠陥の一つである。

### 3. 実験結果

#### (1) 素材からの電子放射

ここにいる素材とは、エメリー紙研摩またはサンドブラストの「意図された加工」を受けて

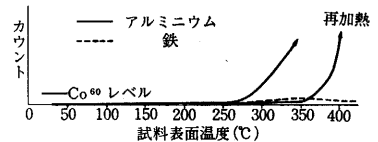


図4 素材からの電子放射

いない試料のことである。この測定によって、試料をあらかじめ焼鈍する必要がないことがわかった。代表的な結果は図4に示されている。アルミニウムの場合、300°C付近からのカウント上昇が見られ、加熱冷却後直ちに再加熱するとこの上昇開始温度が少し高くなるが、再加熱までかなりの時間を置くと元の曲線を再現するようである。鉄の場合はほとんど放射しないといえる。

#### (2) 酸化アルミニウムによる研摩面からの電子放射

まず、エメリー紙研摩面からの電子放射曲線は第5図に示されているように加熱後直ちに上昇して約90°C

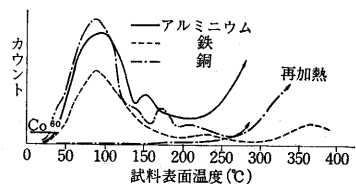


図5 エメリー紙研摩面からの電子放射

に山があり、それ以上の温度で再び低くなる。再加熱時の曲線は素材の場合と同様である。加工量に関しては20往復と100往復とで曲線はほとんど変わらない。

次に、酸化アルミニウムブラスト面からの電子放射は、エメリー紙研摩面の場合と似ている。 $Al_2O_3$ の純度が高

研究速報

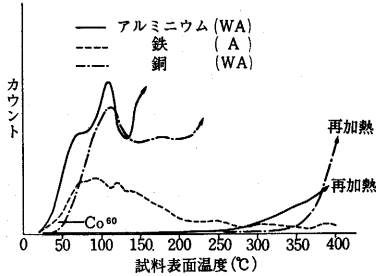


図6 酸化アルミニウムサンドブラスト面からの電子放射

おりである。純度が低い酸化アルミニウム(A)を用いた場合は、大体図5と同様の曲線を得る。

(3) 他の研摩材による研摩面からの電子放射

鉄の酸化アルミニウムプラスト面からの電子放射と同様の電子放射がアルミニウムのスチールショットプラ

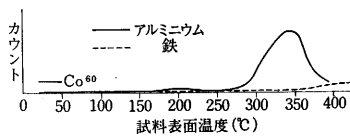


図7 スチールショットプラスト面からの電子放射

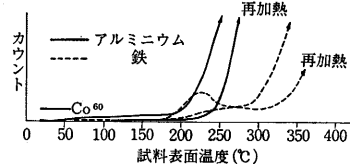


図8 ガラスビーズプラスト面からの電子放射

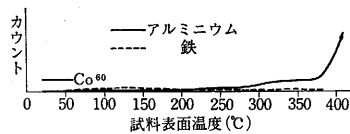


図9 炭化ケイ素プラスト面からの電子放射

面からの電子放射曲線は図8に示されているように、200°Cを越えた温度範囲で素材の場合より大きいカウントを示す。しかし、90°Cの近傍では素材と変わらない。

次に、炭化ケイ素プラスト面からの電子放射曲線は図9に示されているように、素材の場合とほとんど同様であるが、むしろ高温部において素材からの放射より少ない。

(4) 加工による試料の摩耗

最後に、加工による試料の質量変化を表2にまとめて

い酸化アルミニウム(WA)を用いた場合は放射量がきわめて多いが、再加熱の際は素材同様になる。これは

図6に示されているとおりである。純度が低い酸化アルミニウム(A)を用いた場合は、大体図5と同様の曲線を得る。なお、加工後長期間(たとえば5日間)空中に放置した後の試料では、90°Cの山が非常に低くなり、素材に近い曲線となる。

次に、ガラスビーズプラスト

面からの電子放射曲線は図8に示されているように、200°Cを越えた温度範囲で素材の場合より大きいカウントを示す。しかし、90°Cの近傍では素材と変わらない。

最後に、加工による試料の質量変化を表2にまとめて

表2 研摩による試料の質量減少量

試料	研摩材						
	エメリー紙(Ⅰ)	エメリー紙(Ⅱ)	酸化アルミニウム(A)	酸化アルミニウム(WA)	スチールショット	ガラスビーズ	炭化ケイ素
アルミニウム	8.8	2.5	5.0	12.6	3.4	0.1	5.9
鉄	12.6	4.1	4.4	17.1	8.6	0.1	13.4
銅	16.7	6.0	15.0	23.1	10.3	0.2	12.9

(注) エメリー紙(Ⅰ)は100往復、(Ⅱ)は20往復。サンドブラストは30秒。単位はmg

おく。これは加工の前後の重量変化であって、試料の摩耗と研摩材の埋込との代数和であろう。特徴としていえることは、試料に関してはアルミニウムの減少量が最も小さいことであり、研摩材に関してはガラスビーズの場合が特に小さく他は同程度であることである。前者は研摩材の埋込が多いためであろう。

4. 考察

(1) 実験結果のまとめ

1. アルミニウム素材では300°C近傍から放射が増す。
2. 鉄素材では350°C近傍に低い山があるが、大体放射しないと見てよい。
3. 酸化アルミニウムによる研摩面では、約90°Cに放射の第1の山があり、200°C近傍に第2の山がある。
4. 酸化アルミニウムのみを加熱しても上記の山は現われない。
5. 上記の山は加工後の放置時間が長いと低くなる。
6. 上記の第1の山は再加熱でまったく見られず、第2の山も加熱を繰返す度に低くなる。
7. 上記の山は他の研摩材による研摩面では現われない。
8. スチールショットプラストまたは炭化ケイ素プラスト面では、素材の場合とほとんど変わらない。
9. ガラスビーズプラスト面では、200°C以上で大量の電子放射を示す。
10. アルミニウムと鉄とで、放射曲線の形は大きく変わらない。

(2) 素材からの放射について

アルミニウム素材が300°C近傍から大きい放射を示すこと、再加熱によって小さくなること、ならびに時間が経つと元にもどることはアルミニウム表面にある吸着ガス、酸化膜、または汚染によっていると考えられる。そしてこれらの現象は鉄よりもアルミニウムに独特のものであると考えると都合良い。しかしこれに関する真相はまだわからない。

(3) 酸化アルミニウムによる研摩面からの放射の山について

大橋ら<sup>5)</sup>によれば、エメリー紙研摩による鉄試料からの電子放射は140°Cに山を持つ。また前記玉井<sup>6)</sup>によれ

研 究 速 報

ば、サンドブラストによる鉄試料からの放射は大体 200 °C に山を持つ。ところで温度に関してはこれら両者とも試料と加熱体との間に熱電対を挿入して測定しているようであるから、本実験の場合より高い温度指示を得るはずである。また放射の山に相当する温度は加熱速度の影響を敏感に受けるものである。したがって玉井のサンドブラストが酸化アルミニウムを使用したものであれば、これら 2 つの結果ならびに本実験の結果は同一とみてよいであろう。

本報の主要結論の一つは本節 (2) の第 7 項である。これは酸化アルミニウム研摩による放射が単に機械加工にその原因を有するのではないことを示唆している点で重要である。酸化アルミニウム自体の加熱に際しては電子が放射されないのであるから、やはり酸化アルミニウムと試料金属との相互的 (機械的または化学的) 作用に原因があるのであろう。加工量を比べても (表 2) 酸化アルミニウムと他の研摩材との間に大差がある訳ではない

から、従来の説明のように金属に対する「任意の加工」によって電子放射源が生成すると考えるのは、今の場合不適當である。90°C の山の原因は破碎されて試料表面に埋め込まれた酸化アルミニウムにあるであろうという推測の下に追実験が行なわれつつある。これは Sujak<sup>6)</sup> が述べている、アルミニウム試料表面からの電子放射がその酸化膜の存在ならびに厚さに依存する、という結果と結びつくものである。 (1969年5月29日受理)

参 照 文 献

- 1) J. Kramer: Der metallische Zustand (Göttingen, Vandenhöck und Ruprecht, 1950)
- 2) 松永正久: 表面測定 (誠文堂新光社, 1962) p. 125
- 3) L. Grunberg: British J. Appl. Phys. 9(1958) p. 85
- 4) 玉井康勝: 金属表面技術, 18 (1967) p. 280
- 5) 大橋弘士, 佐藤教男, 岡本剛: 電気化学, 32 (1965) p. 908
- 6) B. Sujak: たとえば Acta Phys. Polon. 29 (1966) p. 275, p. 523, p. 533

次 月 予 告 (9 月 号)

研究解説

— 停年退官にあたって —

40年の研究生活をかえりみて..... 星 野 昌 一

海水の微量成分とくにウランの分離について..... 山 辺 武 郎  
高 井 信 治

耐熱性高分子材料..... 中 島 利 誠  
— ポリベンゾイミダゾールを中心として — 後 藤 信 行

研究速報

Turks Head による角線の引抜研究 ..... 鈴 木 弘  
— 第 4 報 引抜条件が引抜応力に及ぼす影響の実験的研究 — 荒 木 基 一郎

高速道路のサービスエリアにおける駐車実態調査とその解析 (その 4) ..... 川 浦 潔  
— 駐車容量の算定方法 —

非線型非対称横ゆれについての一計算..... 田 宮 真  
井 口 純 弘

金属結晶における高次の対応粒界..... 石 田 洋 一

Fe-Cr 合金定常クリープの応力依存性と Cr 炭化物の効果..... 宮 原 一 哉  
石 田 洋 一

二硫化モリブデンの摩擦に及ぼす各種雰囲気の影響..... 松 永 正  
星 深 田 健 和  
久 一 博

研究室紹介

亘理研究室..... 亘 理 厚