- (15) W.Gattow and A.Schneider : *Angew.Chem.*, **71** (1959), 189.
- (16) R.E.Machol and E.F.Westrum, Jr. : *J.Amer. Chem.Soc.*, **80** (1958), 2950.
- (17) K.C.Mills : *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, Butterworths, London, (1974), 569.
- (18) J.Berkowitz and W.A.Chupka : *J.Chem. Phys.*, **45** (1966), 4289 ; **48** (1968), 5743.
- (19) H.Fujisaki, J.B.Westmore and A.W.Tickner : *Can. J.Chem.*, **44** (1966), 3063.
- (20) B.E.Knox : *Mater. Res. Bull.*, **3** (1968), 329.
- (21) R. Yamdagni and R.F.Porter : *J.Electrochem. Soc.*, **115** (1968), 601.
- (22) D.Detry : *Ind. Chim. Belge.*, **28** (1963), 752.
- (23) Y.Waseda, K.Yokoyama and K.Suzuki : *Phys. cond. Matter*, **18** (1974), 293.
- (24) R.Cooper and J.V.Culka : *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **31** (1969), 685.
- (25) R.F.Porter and C.W.Spencer : *J.Chem. Phys.*, **32** (1960), 943.
- (26) G.R.Belton and R.J.Fruehan : *J. Phys. Chem.*, **71** (1967), 1403.
- (27) F.L.Konopelko, Yu.N.Sueshnikov and D.K. Belashchenko : *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.*, **9** (1973), 935 ; *C.A.*, **79** (1973), 119025 h.
- (28) T.Maekawa, J.Yokokawa and K. Niwa : *Bull. Chem.Soc. Japan*, **46** (1973), 761.
- (29) E.F.Seymour and D.Brown : *Proceedings of The Second International Conference on the Properties of Liquid Metals*, Tokyo, Japan, September, (1972), 339.
- (30) B.Cabane and J.Friedel : *J. Phys.*, (Paris), **32** (1971), 73.
- (31) Y.Waseda and S.Tamaki : *Z.Naturforsch.*, **30 A** (1975), No.12.
- (32) 岡部俠児, 高田至康, 角戸三男, 槌谷暢男 : 学振製銃第54委員会報告(昭和51年1月21日).

疲労過程における金属表面よりの自然電子放射

駒 井 謙 治 郎*

Kenjiro Komai : Exo-electron Emissions from Metal Surfaces with the Progress of Fatigue Damage. The exo-electron emissions from metal surfaces subjected to repetitive stresses have been studied using an electron-multiplier counting system, and the environmental effects on fatigue strength are discussed from the viewpoint of the exo-electron emissions.

The exo-electrons from metal surfaces are extraordinarily increased by repetitive stresses and take a maximum value at a fixed number of cycles (N_{emax}). Thereafter the number of emitted electrons gradually decreases and becomes almost constant. The decay of emission rate after the release of stress repetitions is very fast, its half time being shorter than 1 sec. The decay behaviors at cycle numbers before and after N_{emax} are different; the decay is remarkably fast at the beginning of fatigue cycles. The decay of the emission rate from the surfaces subjected to fatigue damages is, however, smaller than that from the mechanically processed surfaces, which shows the more persistent emission characteristics caused by the former than by the latter. The pulse height distribution of emitted electrons is hardly affected by the progress of fatigue damage. However, sufficient allowances should be made for the role of exo-electrons in the environmental effects on fatigue strength, in view of the energy height of exo-electrons. The number of exo-electrons per cycle increases drastically with increasing stress cycle frequency.

(Received March 29, 1976)

I. 緒 言

金属新生面は見かけ上、外部よりエネルギーを与えられることなしに電子を放射し、これは自然電子放射(クラマ効果⁽¹⁾)と呼ばれている。この種の自然電子放射現象は機械加工面⁽²⁾や、相変態⁽¹⁾、化学反応などに付随して生起することが観察されているが、金属表面よりの自然電子放射が摩擦、摩耗などの表面損傷や、疲労、遅れ破壊にいかなる影響を及ぼすかについては、まだほとんど言及されていない。

電子放射の機構に関しては不明の点が多いが、金属表面よりの電子放射挙動は、金属表面の欠陥密度やひずみの大きさ、酸化の程度などに支配されるから、クラマ効果は疲労被害の進行にともなう金属表面の性状変化を探る有力な手がかりとなる可能性がある。また、放射された電子は周囲環境と化学反応をおこすことが知られており、たとえば Grunberg⁽³⁾は水中で種々の金属を切削したとき放射される電子が、周囲の水と酸素から過酸化水素を生成することを報告している。また、Grosskreutz⁽⁴⁾も多結晶純 Al に繰返し引張り圧縮を与えて後、自動放射線写真をとり、疲

* 京都大学工学部(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

勞によって生じたすべり帯が極めて明瞭にラッセル効果として写真に現われたことを報告しており、自然電子放射は疲労に及ぼす環境効果を論ずる上からも無視できない現象と考えられる。

ここでは、繰返し応力を受ける金属表面よりの電子放射を電子増倍管を用いた計数機構により計測し、疲労過程における電子放射特性を明らかにするとともに、疲労強度に及ぼす環境効果を電子放射挙動から考察してみた。

II. 実験方法

用いた材料は耐食 Al 合金でその化学成分を Table 1 に示す。平滑試験片の形状を Fig.1 に示す。試験片は機械加工後 2000 番エメリー紙まで研摩し、380°C で 1.5 hr 保持の真空焼鈍を行い、さらに疲労試験直前に電解研摩を行ってのち直ちに試験に供している。

疲労試験機は共振型の板曲げ疲労試験機で、装置の概要を Fig.2 に示す。電磁石の吸引力と反発力を利用して、試験片への繰返し応力の負荷を無接触で行うもので、負荷ロッド上のひずみゲージにより検出される共振周波数を同期発振器にフィードバックし、試験片の共振周波数の変化を自動的に追尾することにより、繰返し応力を安定して負

Table 1 Chemical compositions of test materials. (%)

Mg	Mn	Cr	Cu	Si	Fe	Zn	Al
5.25	0.11	0.10	0.01	0.07	0.11	0.02	bal

Fig.1 Shape and dimensions of test specimens.

Fig.2 Testing apparatus.

荷しうる。本疲労試験機の応力繰返し速度は、応力繰返しとともに若干減少するが、13.9~14.5 Hz の範囲にある。応力繰返し速度の影響を見るため、低速域 (2.3~30 cycle/min) においても繰返し応力を与えたが、この場合には高真空用駆動力導入端子を用いて外部から強制的に駆動した。

放射電子計数機構のブロック線図を Fig.2 に合わせて示す。試験片表面より放射された自由電子は、試験片に近接しておかれた電子増倍管でまず捕集、増幅され、さらに Fig.2 の回路により増幅、波高値弁別、デジタル計数される。用いた電子増倍管は box and grid 型電極構造 (ダイノード段数 20 段) を有し、第 1 ダイノード-陽極間の印加電圧 4 kV において 1×10^9 以上の利得を有するものである。本実験においては試験片を接地し、第 1 ダイノード (投影面積 12×10 mm) が試験片最小断面部、試験片表面から 10 mm の位置にくるよう増倍管を装着し、第 1 ダイノード-試験片間に 1 kV、第 1 ダイノード-陽極間に 4 kV を印加し、試験片表面よりの放射電子を計数した。パルスハイトアナライザによってある値以上の波高をもつパルスのみが波形整形されてカウンタに入りデジタル計数されるが、本実験ではこのベースラインとしては 10 mV と 45 mV (増倍管出力点) の 2 段階を用い、ベースライン以上の放射電子の波高分布を求めるときのウィンドウ幅としては 20 mV のステップを用いた。なお、ベースライン 10 mV 以下の出力パルスには雑音成分が混入してくるので、ここでは 10 mV 以上のパルスを有効パルスとした。

真空槽は全 18-8 ステンレス鋼製で、放射電子の計数にあたっては増倍管の第 1 ダイノードに光が入射しないよう観察窓は全て遮光し、液体 N_2 トラップ付の高真空排気系と組合わせることにより、真空度を $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ mmHg に保って応力繰返しにともなう電子放射を計測した。

III. 実験結果ならびに考察

1. 応力繰返しにともなう電子放射

種々の応力振幅の下における応力繰返しにともなう放射電子数の変化を Figs.3~5 に示す。計数のベースラインとしては前述のごとく 10 mV と 45 mV の 2 段階をとっている。ベースラインを 10 mV にとった場合、繰返し応力を受ける前の電解研摩面よりの放射電子数は毎秒数カウント以下であるのに対し、疲労試験開始とともに放射電子数は激増し、ある繰返し数で最高値をとって後は漸減し、ほぼ一定値におちつく傾向が見られる。Fig.5 においては試験片は約 9×10^6 回の応力繰返しをうけても破壊していないが、この場合にも Figs.3, 4 におけると同様、放射電子数が最大となる繰返し数が存在する。この放射電子数が最大となる繰返し数 (N_{emax}) と破壊寿命 (N_f) との関係を Fig.6 に示すように、高応力で短寿命になるほど破壊寿命 N_f に占める N_{emax} の割合は大きくなるようである。

Fig.3 Variation of count rate per sec with progress of stress cycles ($\sigma_0 = 20.1$ kg/mm²).

Fig.4 Variation of count rate per sec with progress of stress cycles ($\sigma_0 = 17.4$ kg/mm²).

Fig.5 Variation of count rate per sec with progress of stress cycles ($\sigma_0 = 14.3$ kg/mm²).

2. 電子放射の減衰

疲労試験の途中で試験機を停止させて後の電子放射の減衰曲線を **Figs. 7, 8** に示す。縦軸は停止直前の放射電子率を 1 としてそれに対する割合を、また横軸は試験機停止後の経過時間を両対数尺でとっている。電子放射率の減衰は

Fig.6 Relation between number of cycles to failure, N_f , and number of cycles of maximum count rate, N_{max} .

Fig.7 Decay curve of exo-electrons ($\sigma_0 = 20.1$ kg/mm²).

Fig.8 Decay curve of exo-electrons ($\sigma_0 = 20.6$ kg/mm²).

とくに初期に極めて速く、図からもわかるように、その半減期は 1 sec 以下である。電子放射の減衰が極めて速い事実、繰返し応力により活性化した表面が極めて短時間のうちに、初期の活性度を失うことを示しており、これは、たとえば腐食疲労被害に対する腐食と繰返し応力の同時作用の重要性と関連しているものと考えられる。また、疲労初期と放射電子数最大となる繰返し数 (N_{max}) 以後とは、減衰は疲労初期においてとくに著しいこと、経過時間 $> 10 \sim 20$ sec 以後は両対数上で直線的な減衰挙動を示し、疲労のごく初期 (Fig. 8 の $n = 2.7 \times 10^4$) をのぞくと一定の勾配 (-0.33) をとることがわかる。とくに Fig. 7 の $n = 24.9 \times 10^4$ における減衰曲線と Fig. 8 の $n = 20.0 \times 10^4$ に

おける減衰曲線がほとんど重なることは、同一条件下での電子放射挙動の再現性の良さを示すものである。

電子放射の経時変化に対しては真空度やふん囲気の残留ガス組成が影響することが知られているが、本実験におけるのと同様な条件で電子増倍管を用いて測定した、ワイヤブランによる Al 摩擦面からの摩擦後の放射減衰⁽²⁾や、エメリ紙研摩金属面からの放射減衰の勾配⁽⁵⁾-1 とくらべると、Figs.7, 8 で得られる勾配 -0.33 は相当に小さい。すなわち、疲労被害を受けた金属表面は機械加工面に比べると電子放射の減衰が小さく、電子放射能は時間的により残存しやすいといえる。

3. パルス波高分布

種々の応力繰返し数における放射電子のパルス波高分布を Fig.9 に示す。縦軸はベースライン 10 mV 以上の放射電子数を 100% としたときの、各ウィンドウ幅内に入るパルス数の割合をとり、横軸はウィンドウ幅を 20 mV にとったパルス波高をとっている。図からもわかるように、パルス波高分布に対しては疲労被害の程度は影響せず、応力繰返し数にかかわらずほぼ一定の波高分布曲線となるようである。

機械加工面からの自然電子放射による放出電子の有する平均の運動エネルギーは約 0.2~2 eV⁽⁵⁾といわれており、1 eV は 23 kcal/mol に相当するから、通常の化学反応をひきおこすに必要な活性化エネルギーと同程度になる。したがって疲労強度に及ぼす環境効果に関しても、繰返し応力による金属表面からの放射電子の効果を無視できない。疲労強度に及ぼす大気中の酸素と水蒸気の影響は一般に材料によって異なり、Al 合金、高力鋼に対しては大気中の水

蒸気による害作用が顕著で、その原因は水蒸気による水素脆性に求められることが多いが、その機構に関しては全く解明されていない。H-OH の結合エネルギーは 119.9 kcal/mol、O-H の結合エネルギーは 101.2 kcal/mol であり、上述の放射電子の有する平均のエネルギーと比較するとかなり大きい。疲労過程における放射電子の波高分布が Fig.9 に示したように相当の幅があることを考えると、放射電子のうち高エネルギーを有するものは、H-OH 結合ないしは O-H 結合の解離に必要なエネルギーを有しているものと考えられる。以上より、高力 Al 合金、高力鋼の疲労に水蒸気が影響を及ぼすメカニズムの一つとして、繰返し応力による金属表面よりの放射電子がふん囲気中に存在する水蒸気を解離し、原子状の水素が金属内に吸蔵されて、水素脆性割れをひきおこすという過程が考えられる。

これに関連して、Broom ら⁽⁶⁾は高力 Al 合金の疲労寿命に対しては極めて微量の水蒸気が大きく影響し、液体 N₂ トラップで乾燥した H₂, O₂ 等は逆に大気中より疲労寿命を増加させたことを報告している。自然電子放射に対しては O₂ の存在が不可欠であること⁽²⁾と、電子放射量は水蒸気分圧の増加とともに激増するという報告⁽⁷⁾を考え合わせると、Broom らによる乾燥 H₂ が疲労寿命に影響しなかったという事実も自然電子放射で説明できるようである。

4. 放射電子数と繰返し応力振幅の関係

Fig.3 において放射電子数がほぼ一定と見なせる $n=5.8 \times 10^5$ において、応力振幅を階段状に変化させたときの毎秒あたりの放射電子数と応力振幅の関係を Fig.10 に示す。毎秒の放射電子数を対数尺でとった場合、応力振幅との間にはほぼ直線関係が成立し、応力振幅の増加とともに放射電子数も激増することがわかる。 $\sigma_0=8 \text{ kg/mm}^2$ 以下の応力振幅は疲労試験機の共振特性の関係で負荷できなかったが、これに関して Hempel ら⁽⁸⁾は電子増倍管による計数機構により、引張り変形ならびに片振り引張り繰返し応力をうけた Al 試験片表面よりの自然電子放射を測定し、引張り変形では 1% のひずみ、繰返し応力では 2 kg/mm² (10⁷ 回疲労強度 4 kg/mm²) 以下では電子放射は見られなかったことを報告している。しかしながら、Hempel らは

Fig.9 Pulse height distribution of exo-electrons ($\sigma_0=20.1 \text{ kg/mm}^2$).

Fig.10 Relation between count rate per sec and applied stress amplitude.

光照射下で測定しながら放射電子数のオーダが 10^4 カウント/min と極めて少なく、しかも暗雑音の多い条件下で測定しているため、必ずしも電子放射に下限応力(ひずみ)があるという証拠にはならないと考えられ、今後検討を要する問題と考えられる。

5. 応力繰返し速度の影響

Fig. 11 は種々の応力繰返し速度で、 $\sigma_0=18 \text{ kg/mm}^2$ の両振りの繰返し応力を与えたときの毎分の放射電子数(ベースライン 10 mV で自然計数量を差引いた値)を示したもので、片振り応力下における結果をも合わせて示してある。これらの結果から電子放射は繰返し速度に大きく依存していることが知られる。繰返し速度の増加とともに毎分の放射電子数は激増し、870 c/min (14.5 Hz) では 1.6×10^5 カウント/min にも達する。応力 1 サイクルあたりの放射電子数と繰返し速度との関係を Fig. 12 に示すように、1 サイクルあたりの電子数も繰返し速度が増加すると激増する。電子放射現象のみから疲労被害面の化学反応性を論議するには問題があるが、放射された電子が周囲環境と化学反応をひき起こすということから、電子放射能で疲労被害

Fig. 11 Relation between count rate per min and stress cycle frequency.

Fig. 12 Relation between count rate per cycle and stress cycle frequency ($\sigma_0=18 \text{ kg/mm}^2$).

面の化学反応性を評価すると、繰返し速度が大きいほうが 1 サイクルあたりの化学反応性は大きいといえる。

なお、Fig. 11 に片振り応力における結果を合わせて示すように、片振り引張り応力にくらべて片振り圧縮応力の方が電子放射を促進するようである。

IV. 結 言

繰返し応力をうける金属表面よりの自然電子放射を電子増倍管を用いた計数機構により計測し、疲労過程における電子放射特性を明らかにするとともに、疲労に及ぼす環境効果を電子放射挙動から考察した。得られた結果はつぎのとおりである。

(1) 繰返し応力をうける金属表面からは多量の自然電子が放射される。放射電子数は疲労試験開始とともに激増し、ある繰返し数で最高値を示して後は漸減し、ほぼ一定値におちつく。

(2) 繰返し応力の負荷を停止させて後の電子放射の減衰はとくに停止直後に著しく、その半減期は 1 sec 以下である。応力負荷停止 10 sec 以後の減衰挙動は、疲労初期と放射電子数最大を示す繰返し数以後とは、減衰は疲労初期においてとくに著しい。経過時間 10~20 sec 以後は両対数尺上で直線的な減衰挙動を示し、その勾配は -0.33 となるが、この値は機械加工面からの放射減衰の勾配 -1 とくらべると相当小さい。疲労被害を受けた金属表面は機械加工面にくらべると電子放射の減衰が小さく、電子放射能は時間的により残存しやすい。

(3) 電子放射の減衰挙動は応力繰返しにともなって特徴のある変化を示すが、放射電子のパルス波高分布に対しては疲労被害の程度は影響しない。しかし、放射される電子の有するエネルギーを考慮すると、疲労強度に及ぼす環境効果を論ずるにあたっては、金属表面よりの放射電子の影響を十分考慮する必要がある。

(4) 電子放射は応力繰返し速度に大きく依存し、繰返し速度の増加とともに放射電子数も激増する。放射電子が周囲環境と化学反応をひき起こすという観点から、電子放射能で疲労被害面の化学反応性を評価すれば、繰返し速度が大きい方が 1 サイクルあたりの化学反応性は大きい。

最後に、本研究を行うにあたりご助言、ご支援を賜った京都大学工学部遠藤吉郎教授に厚く御礼申し上げる。

文 献

- (1) J. Kramer : Z. Phys., **125** (1949), 739.
- (2) J. Lohff : Z. Phys., **146** (1956), 436.
- (3) L. Grunberg : Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. B, **66** (1953), 153.
- (4) J. C. Grosskreutz : J. Appl. Phys., **33** (1962), 2653.
- (5) 佐藤教男 : 金属学会会報, **7** (1968), 313.
- (6) T. Broom and A. Nicholson : J. Inst. Metals, **89** (1961), 183.
- (7) J. A. Ramsey : Surface Science, **8** (1967), 313.
- (8) M. Hempel, A. Kochendörfer und A. Tietze : Arch. Eisenhüttenw., **35** (1964), 465.