金属仕上面の表層電気抵抗(第2報)**

(主としてクローム鍍金面及びアルミニウム面について)

正会員 松 永 正 久***

Electrical Resistance of Surface Layers of Finished Metals

Masahisa MATSUNAGA

It was reported in the previous paper that the surface layer had been proved to have high electrical resistance if it is free from breakdown and coherer effect at the oxide film (Rev. Sci. Insts. 25, 1954, 1221). In general, the conditions to obtain high resistance are as follows: (1) The surface is smooth, (2) The electrical conductivity of the oxide is low, (3) The film is considerably thick, (4) The oxide film and the underlying metal are amorphous, (5) The hardness of both metal and oxide are high. The paper describes further experiments. The circuit is shown in figure 2, contact part is bonded graphite with round tip ($r=2.5\text{mm}$), the load on graphite is 110 g., and voltage used is 20 mV. The electrical contact resistance are 1~100 k Ω , in the case of steel (Fig. 3) or specimen plated with chromium when they are finely finished by mechanical methods. On the contrary, the values for copper under the same conditions are smaller than 2 Ω . It is found by electron diffraction that the high resistance of the finished surface of the specimen plated with chromium is due to its oxide film.

The contact resistance of an aluminum surface mechanically finished is not high (usually smaller than 8 Ω). The resistance values of the surface, however, becomes rather high as shown in the last column of the figure 3 when it is elaborately polished. The electron micrograph of the film detached from the surface is shown in figure 5, and it shows embedding of abrasives and other materials under the aluminum surface. The high resistance of aluminum surfaces are attributed to the complexity of the mechanically finished surface.

I 緒 言

金属仕上面には貴金属を除いては一般に酸化層があり酸化物の比抵抗は金属自身の比抵抗に比較すると遙かに大きいので、金属仕上面間の接触電気抵抗は変質層のない金属同志の接触電気抵抗に比して遙かに大きくなることが期待される。R. Holm* は精密な測定の結果清浄な金属は空気中に出すだけで生成する数十Å程度の厚さの酸化被膜が存在しても、その接触抵抗は大きくなることを報告している。しかし一般の金属仕上面は種々の加工の影響及び化学変化を受けて所謂変質層を生成しているにも拘らず、金属仕上面間の接触電気抵抗は一般にそれほど大きくならない(荷重 5kg に於て $10^{-3}\sim 10^{-4}\Omega$

のオーダー)。

これには3つの原因が考えられ、1つは被膜の機械的破壊であり、他は coherer effect 及びトンネル効果である。金属が摺動するときは被膜を破壊して金属間に凝着作用が起り、これが摩擦の本性となつてゐることは F. P. Bowden ら¹⁾ による広汎な研究があり、摺動時に於て被膜が破壊することを示している。またトンネル効果は被膜の固有の性質であるので除去できないが、他の2つの影響を除いただけでも、金属表層の電気抵抗は大きくなる。M. Cocks²⁾ は金属間接触に於て両者の影響を除去して大きな被膜抵抗を得ることに成功しているが、その値は数 Ω の程度であり、しかもその方法は細心の注意を必要とし工業的には利用できない。山崎* は被膜を破壊させぬ材料として黒鉛を使用すれば或程度目的を達することを見出した。

筆者は前報のこの方面の研究結果と且つ金属間接触の場合の接触電気抵抗に関する過去の実験結果とを考慮し

** 第1報は Surface Quality Meter の原理[本誌20 (1954) 376] とする。

*** 東大生産技研

* 第1報に於て引用されている文献は * 印を附して特に本報に於ては記載しない。

て、接触電気抵抗測定値が大きいためには次の条件が必要であることを見出した。

- (1) 表面が平滑であること。
- (2) 酸化物が割合厚く発達すること。
- (3) 酸化物の比抵抗が大きいこと。
- (4) 生ずる酸化物が無定形であること^{註1)}。
- (5) 下地及び酸化物の硬度が高いこと。

これを顕著な表層抵抗を得るための 5 原則ということにする。

5 原則を満足する金属としては鉄、銅及び不銹鋼、クローム、マンガン等が代表的なものであり、アルミニウム、ニッケル、銅、亜鉛、銀、カドミウム、金等はどれか 1 つ又はそれ以上の条件を満足しない。前者のグループに属する金属は空気中で機械的に仕上げた面は仕上程度が良好であれば $1 \sim 100k\Omega$ の抵抗を与える面を得ることが出来る。しかしこれらの金属合金であつても表面の粗い場合又は生ずる酸化物が結晶性の場合等 1 つの条件を満足しないときは抵抗値は低くなる可能性があり、後者のグループに属する金属にあつても、比抵抗の大きい化合物被膜が顕著に生成すれば（この例としてはアルマイト面が最も顕著であり、その他にアルミニウムの電解研磨面も条件によつては大きな抵抗値を与える）表層抵抗は勿論大きくなる。

鉄、銅、不銹鋼については前報で報告したので、今回は補足的に数万オームの抵抗を得た例を述べるに留め、こゝには主としてクローム鍍金面、アルミニウム面等に関する結果を述べる。

II 表層電気抵抗の意義と測定法

表層電気抵抗という言葉は筆者の創案であり、一般的な定義は決定されていない。こゝでは加工によつて表面に生成する所謂変質層の電気抵抗値を比較して表面構造の差異を求めようとするもので、厳密には図 1 の如く単

図 1 表層抵抗の説明図

位面積当りの抵抗値 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ で表わすことが出来れば一番合理的である。しかし図の如く表面を平坦にすることも表面と接触子を完全に密着させることも困難であり、

註1) (4)、(5)は酸化物と下地との固着性の良いことであり、これを分けて考えればこの 2 つの条件となる。

図 2 装置及び回路

且つ被膜の厚さも均一とは考えられないので、こゝでは図 2 の如く一定形状の接触子を表面に一定荷重で密着させたときの金属と接触子との間の抵抗値を以て示した。この抵抗には金属と接触子自身の固有抵抗、金属及び接触子の接触部分に於ける集中抵抗、金属と接触子及び測定電線との間の接触抵抗等も含んでいるが、黒鉛を接触子として測定するときはこれらの抵抗は被膜自体の抵抗に比して無視し得るほど小さいことが多いので測定は非常に容易になる。

測定方法としては SQ 方式が最も簡単であるので、各所にこれを使用した。本報告に於て測定値を明示せず、単に何 Ω 附近と記入してあるものはこの方法によつたものである。また厳密に測定する場合には図 2 の如くカーボンブラシの先端を球状 ($r=2.5\text{mm}$) にして試片と接触させ、同図の如き回路によつて抵抗を求めた。この場合測定電圧は 20mV を採用し、電流の測定には測定すべき抵抗値によつて、ガルバノメータ、 μA メータ、 mA メータ及び A の部に挿入した抵抗による電位差を測定する方法等を採用した。このようにうすい被膜であり、且つ高抵抗の半導体は電圧を高めると、varistor 作用、coherer 作用等を起すが、実験によると 30mV 附近までは抵抗値に大差はないようである。またこの場合の抵抗値はすべて実測値を全部示し、測定値の範囲を明示している。これは測定誤差ではなくて、表面の不均一性によるものである。

黒鉛に加える荷重としては 110g を採用した。 110g をとつたことは特別に意味はないが、前報の報告がすべて 110g であり、この附近の荷重によるときは種々の試料に対して測定値に大きな差が出て比較し易いためである。また SQ 方式と図 2 の方法との差については接触面の形状が異なるにも拘らず測定値は特別な場合を除いては大差はないようである。これは F.P.Bowden¹⁾ の説、すなわち真実接触面積は接触面の形状によらずそれに加わる荷重とその材料の硬度によるという考えよりみれば妥当

と考えられる。

III 焼入鋼の表層電気抵抗

焼入鋼の乾式ラッピング面の表層電気抵抗は非常に大きいことは前報に報告した。この場合は5条件をことごとく満足しているからであり、更に表面の仕上条件さえ良ければ、図3の如く $10,000\Omega$ 以上の抵抗値も得られる。この場合は接触子を摺動させると抵抗値は稍低くなる傾向がある。これは被膜の機械的破壊によるものである。

図3 表層抵抗の比較

同図に於ては乾式ラッピング面の座標は $k\Omega$ の単位で表わし、其他は Ω の単位で表わしてあり、この間に三桁の相違がある。また同図に示したアルミニウムバフ仕上面はV項に相当するものである。銅に於ては如何に精密に仕上げてても 2Ω 以下であるので、このように大きな抵抗が表面に附着した異物によるものでないことは明かである。またこれらの場合に於て電流方向による差の殆んど認められないのは既報の通りである。

IV クローム鍍金面の表層電気抵抗

クローム鍍金面を機械仕上した面の表層抵抗の大きいことは山崎³⁾によつて報告されている。この実験に於て氏は鍍金層自身に大きな抵抗値を有する可能性を指摘し

次の点をあげている。

(1) クローム鍍金面は表面が平滑であれば、鍍金したまゝで酸化を出来るだけ防いで水中で表層抵抗を測定しても割合大きな表層抵抗値 (100Ω 程度) が得られる。

(2) 同一条件でクローム鍍金を施した場合、鍍金の厚さが厚いほど表層抵抗値が大きい。

筆者はこれらの点について検討を試みた結果、クローム鍍金面の表層電気抵抗はやはり酸化物によるものと考えた。その理由は

(1) クローム鍍金面の結晶構造については非常に多くの研究が発表されている⁴⁾が、体心立方格子のクローム及び稠密六方格子のクローム以外特異な構造は知られていない。しかし塩酸にてエッチした面は何れの場合に於ても表層抵抗値は小さく $1\sim 2\Omega$ である。これをバフ仕上すると大きな抵抗値 (数 $k\Omega$) となる。もし鍍金層自身が大きな抵抗を有するとすれば、エッチした面に於ても大きな抵抗を有していなければならない。

(2) 鍍金液より取出してなるべく空気にふれないようにして測定して大きな抵抗を有することについては、鍍金液に酸化性があるので、鍍金液より取り出して洗滌するまでの間に酸化することが考えられる。光沢ある鍍金面そのまゝの反射廻折線はハローであり、結晶構造は解析し難いので、これを証明するためにクロームの真空蒸着膜を用いた。蒸着膜がクロームであることを確め、鍍金液に浸漬し洗滌して透過廻折像をとると図4の如く、クロームとは異つた廻折像が得られる^{註2)}。この解析結果は表1に示す如くであり、結晶が不完全なため解析し難いが Cr_2O_3 よりむしろ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に類似している。さらに真空蒸着膜を低真空中で加熱しても^{註3)}、また低真空中でCrを蒸着しても全く同一の廻折像が得られ、鍍金液中の異成分の析出でないことは明である。 $d=1.43$ の廻折環については、Crの(200)の廻折環に相当するが、Crの場合には $d=1.17$ に相当する(211)の廻折環より強度が弱いのであるが、鍍金液に浸漬した場合は図に示す如くそれより遙かに強い強度となる。Crの γ 型の酸化物については三宅⁵⁾によつて報告されており、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と類似し $a=8.30$ の値が与えられている。この最高の強度を示す廻折環は(311)でその $d=2.50$ 、次の強度のものは

註2) このような結果の得られるのは、蒸着膜の薄い場合であり、厚いと廻折像は変化しない。また図4は加熱した試料による廻折像の方が鮮明であるのでこれを示してあるが、鍍金液に浸漬した場合の廻折像も略同様である。

註3) このような化合物を生ずる条件は確実でなく、同時に作った試料のうちには明瞭な Cr_2O_3 の廻折環を示すものもある。

図4 クローム蒸着膜加熱又は鍍金液中に浸漬した場合の電子廻折像

(440)で、その $d=1.47$ であるので、図4に表われた廻折環は $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (又は Cr_3O_4)+Cr と考えれば一応の説明は出来る。しかしこの解析結果は廻折環の数が少ないので確実とは言い難く、むしろ加熱した蒸着膜に於ても同一の廻折環が得られることにより、クロームの或種の酸化物と考えてよいであろう。それ故クローム鍍金面は空気にふれないようにして鍍金液より直ちに水中又はベンゼン中に移して表層抵抗を測定しても酸化物が生成して表層抵抗が大きくなるものと推定する。この外にもクローム鍍金面が酸化する可能性があり、例えば電解槽中に置いたままスイッチを切れば逆起電力によつて表面は酸化作用を受ける。この場合は電流を通じたまま電解槽より取出したのでこの影響は一応除外する。

表1 図4の解析結果

d	Cr	extra rings
2.48 (VS)		2.48
2.00 (S)	2.03 (110)	
1.43 (S)	1.437 (200)	強度増加
1.17 (W)	1.174 (211)	

(3) 上記の試料を出来るだけ酸化を防ぐ目的でベンゼン中でバフ仕上してベンゼン中で測定すると初期には抵抗値は向上する(100Ω程度のものが400~700Ω程度となる)が次第に低下し、20~30Ωとなり、これを空気中で測定すると3~5kΩとなる。初期に抵抗値の向上するのは面が更に平坦化される割に酸化物の摩耗が少いために考えられる。

(4) 鍍金層のうすいほど表層抵抗値の小さいのは下地の影響と考えられ、特に表層抵抗の小きくなった場合には顕微鏡的には下地が認められないにも拘らず、電子廻

折像には下地の廻折環が混入している。

以上によつてクローム鍍金層の表層抵抗の大きいことは酸化被膜によることが推定されるが、この抵抗値が異常に大きいことは前記の5条件を満足しているからである。これについて2, 3の補足的説明を行つてみよう。

(1) 酸化物の比抵抗、クロームの酸化物は Cr_2O_3 であるが、この比抵抗の大きいことは R. Chaplin 等⁶⁾の研究がある。すなわち酸素中で測定した場合は150°Cに於て約 $10^6 \Omega \text{cm}$ の比抵抗を有し、真空中又は水素中で測定した場合はそれより遙かに比抵抗が大きい。その結果が常温まで外挿出来るとすれば、10°Cでは $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となり、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以上の比抵抗を有する。しかし前報に於て述べた如く加工によつて生じた如き不純物を含む可能性のある薄膜にこの結果がそのまま当嵌まると考えているわけではなく、大体の目安をつけるためである。

(2) 酸化物の無定形 クローム金属又はクローム鍍金面をバフ仕上した面の反射廻折像はハローであり、無定形層の生成を間接的に示している。更に三宅⁵⁾によればクローム面上に生成する酸化物は600°Cまでは微結晶質であることを報告している。

(3) 硬度 クローム鍍金面の硬度の高いときは所謂硬質クローム鍍金として知られ、且つ酸化物(Cr_2O_3)も研磨剤として使用せられ、その硬度は高い。

(4) 表面の平滑 条件さえ良ければ、鍍金面はそのままで鏡面が得られバフ仕上によつて更に優良な面とすることが出来る。

(5) 酸化物の厚さ 酸化物の厚さについては適当な研究が行えなかつた。チップの透過像をとるときはクローム酸化物は微結晶であるので廻折像に表われて来ない。しかし R. Wilson* によつて発表されている如く、クロームは金属同志でも、割合大きな荷重まで酸化物間接触であるので酸化物の厚さは割合厚いものと考えられる。

V アルミニウムの加工面

アルミニウムのバフ仕上面は一般には表層抵抗は低い(8Ω附近以下)。しかし充分に加工すると数十Ωの抵抗を有することがある。図3は酸化クロームによりバフ仕上した試料のうちで特に抵抗の高い場合の表層抵抗値を示してある。

この表面層を昇汞によつて剝離し、塩酸及び蒸留水によつて洗滌した被膜の電子顕微鏡像は図5に示す如くであり、多くの異物が埋込まれて非常に複雑な面を形成している。この電子廻折像はハローであり解析は困難であ

図5 表層電気抵抗の大きいアルミニウム機械仕上面より剝離した表層被膜の電子顕微鏡像 ($\times 6,000$)

つた。またこの埋込物質は形状よりみて酸化クロームが多いようである。すなわちこのような場合は埋込物質によつて表層抵抗が向上するものと考えてる。このような例はエメリー紙の細いものでアルミニウムを研磨しても得られ、この場合の反射廻折像にはアルミニウムの他に異物質による廻折像が点在する。図6は比較のために電解研磨によつて生成した表面層の電子顕微鏡像を示し、両図を比較することにより電解研磨面に比べて機械加工面の複雑性が理解される。

図6 アルミニウム電解研磨面に生ずる酸化被膜の電子顕微鏡像(直接透過像) $\times 14,000$

VI 結 言

表層電気抵抗の測定と電子廻折像との関係を検討して次のことが明かになった。

(1) 鋼の乾式ラッピング面の表層電気抵抗は、試料面が良好であれば $1,000\Omega$ 以上で屢々 $10,000\Omega$ を越える。

(2) クローム鍍金面の表層電気抵抗の非常に大きいのは表面に生成した酸化物によるものである。

(3) アルミニウムのバフ仕上面は場合によつては数十 Ω の抵抗値が得られ、これは表皮下に埋込まれた異物によるものである。

(4) 機械加工面と電解研磨面とを比較して、前者の複雑性を電子顕微鏡像によつて示した。

(6) 表層電気抵抗値は電子廻折像と密接な関係があることを明かにした。

以上の2つの報告によつて黒鉛接触子による表層電気抵抗の測定は電子廻折像と密接な関係があり、表層電気抵抗の大きい仕上面の電子廻折反射像は、今までの実験の範囲ではすべてハローであることを明かにした。それ故この方法は工学的には鉄、鋼、不銹鋼、クローム鍍金面などの電子廻折像を推定し、実用面(腐蝕・摩耗・潤滑等)に於ける適応性を検討する手段となり得ると共に、物理的には電子廻折反射像に於けるハロー像を解釈する場合に於ける補助手段となり得ることを確信する。大久保・小川*もハロー像の解釈に対しては電子廻折法による以外の手段を併用することの必要性を説いている。

以上の研究を遂行するに当り種々御指導を賜わつた菅教授、大越教授に対し厚く感謝の意を表わすと共に、実験に協力された萩生田善明、鈴木登の両氏に対し感謝します。

(1955年3月5日)

文 献

- 1) F.P.Bowden and D.Tabor: Friction and Lubrication of Solids, Oxford (1950).
- 2) M.Cocks: Proc. Phys. Soc. (London) B. 67 (1954), 238.
- 3) 山崎正八郎: 精密機械 20(1954), 429. 21 (1955) 53.
- 4) 例えば
吉田進: 日本数物会誌 17 (昭18) 635.
吉田進: 日本物理学会誌 1 (昭21) 1.
上記論文には多くの研究が引用されている。
- 5) 三宅静雄: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 31 (1937) 161.
- 6) R.Chaplin, P.R.Chapman, and R.H.Griffith: Proc. Roy. Soc. A. 224 (1954), 412.