— 論 文 —

(日本化学会誌, 1982, (9), p.1435~1442)

© 1982 The Chemical Society of Japan

摩砕砂粒（アルミノケイ酸塩）の熱刺激エキソエレクトロン放射と極性有機物蒸気の吸着との関連

(1982 年 1 月 23 日 受理)

百瀬 義広*・宮田 和俊

摩砕された砂粒の熱刺激エキソエレクトロン放射 (TSEE) グロー曲線を一種のガイガーカウンターを用いて測定した。TSEE 曲線の測定で計数された電子数 (総計数値) は摩砕砂粒の粒径が小さくなると増大したが、微細化されすぎると減少した。TSEE 曲線はカウンターガスに含まれる有機物蒸気によって大きく異なり、脱気下で摩砕された砂粒の総計数値はつぎの順序で減少した。

カウンターガス中の有機物と同じ種類の有機物蒸気中で摩砕された砂粒に対しても同様の順序が得られた。この順序は有機物の官能基のプロトン親和力のそれとよく対応し、エキソエレクトロン放射 (EEE) は有機物の官能基と損傷を受けた砂粒の表面ヒドロキシル基との間の水素結合の形成に起因すると考えられる。 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ と $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ の摩砕雰囲気は脱気下で摩砕された場合とほとんど等しいか、あるいはもっと大きな総計数値を与えた。摩砕後砂粒を空气中に放置すると少しずつ形の異なるグロー曲線が得られた。カウンターガス中で摩砕中の砂粒を加熱冷却したときには低温でのみ非常に強い EEE が観測された。これはカウンターガス中の有機物の吸着が EEE に重要な役割を演ずることを強く示唆する。

1 緒 言

エキソエレクトロン放射 (以下 EEE と略記する) は機械加工などの処理を受けた固体表面から一時的に低温において観測される一種の電子あるいは負イオンの放射現象である。サンドブラスト鋼表面からは EEE が観測されるが、この EEE は鋼表面にブラストによって埋藏された砂粒に起因することが見いだされている¹⁾。また、鋼板のエキソエレクトロン活性度と塗膜の接着性²⁾および防錆性³⁾あるいはリン酸塩皮膜の結晶密度⁴⁾との間により相関関係が見いだされている。EEE は、しばしば固体表面のガス吸着のような化学的相互作用によって非常に影響されることが知られている^{5,6)}。ここでは、摩砕された砂粒の EEE 現象についてさらに知見を得るために、摩砕装置を取り付けた EEE 測定装置を作製し、(1) 摩砕速度や摩砕時間の影響、(2) 摩砕中あるいは摩砕後の砂粒への極性有機物蒸気や水蒸気の吸着の影響、(3) 摩砕中に観測される EEE 挙動、などを調べた。固体や粉

体を微粉化したり、接触摩擦するときに粉体粒子表面に電荷が発生することは古くから認められているが、この摩擦帯電現象を解明する一手段としてこのような EEE 測定は役立つと考えられる。

2 実 験

2.1 物 質

砂粒として、セメント試験用として用いられる山口県の豊浦標準砂 (化学成分: SiO_2 92.4%, Al_2O_3 4.1%, Fe_2O_3 0.7%, CaO 0.4%, MgO 0.2%; 48~115 メッシュ) を用い、使用前に通常乾燥空気 (P_2O_5 のデシケーター) 中に 1 日以上放置した。吸着ガスとして市販の特級試薬 ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, CH_3OH , $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, C_6H_6 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CH_3CN , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (以上和光純薬製), $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ (東京化成製)) の蒸気と再蒸留水蒸気を用いた。EEE 測定に用いられるカウンターガスとしてアルゴン (99.99% 以上) と上記の有機物蒸気との混合ガスを用いた。

2.2 摩砕方法と EEE 測定

図 1 は実験装置を示す。これは上部の EEE 計数部 (一種のガイガーカウンター) と下部の摩砕加工室から構成されていて、いずれも同一雰囲気中にある。摩砕加工室のステンレススチール容器 (内径 29.4 mm, 深さ 13 mm) の下には試料を加熱するためのヒーターが内蔵されている。摩砕は、砂粒 (0.50 g) を軟鋼棒 (直径 3.8 mm, 長さ 23.4 mm) とともにステンレススチー

茨城大学工学部工業化学科, 316 日立市中成沢町

- 1) Y. Tamai, Y. Momose, *J. Appl. Phys.*, 39, 5329(1968).
- 2) 玉井康勝, 百瀬義広, 山本郁雄, 秋庭徹郎, 工化, 71, 1423(1968).
- 3) 玉井康勝, 佐藤 靖, 百瀬義広, 桐村勝也, 防蝕技術, 22, 99(1973).
- 4) 玉井康勝, 森 誠之, 金属表面技術, 31, 482(1980).
- 5) 百瀬義広, 表面, 15, 1(1977).
- 6) Y. Momose, *Z. Phys.*, 250, 198(1972).

Fig. 1 Geiger counter fitted up with grinding device for measuring thermally stimulated exoelectron emission from ground sand

ル容器に入れ、15 分間脱気後、外部に置かれたマグネチックスターラーによって軟鋼棒を回転して通常 15 分間行なった。回転速度（以後摩砕速度と呼ぶ）は通常 275 rpm に設定した。摩砕雰囲気として上記の有機物蒸気、水蒸気、脱気中および真空中（これは、摩砕前の 15 分間脱気後何も導入しないでガイガーカウンターと排気装置との間の真空コックを閉じた状態を意味する）を用いた。

EEE 測定は、摩砕後摩砕雰囲気として用いたガスを排気し、有機物蒸気 (2600 Pa) とアルゴン (11200 Pa) の混合ガス（ただし、例外として $C_6H_5CH_3$ (1300 Pa) と Ar (12500 Pa), ($n-C_3H_7$)₂NH (1600 Pa) と Ar (12200 Pa) をカウンターガス⁷⁾として導入し、摩砕後 7 分で所定のアノード電圧をかけて開始した。有機物蒸気中で摩砕したときにはカウンターガス中の有機物として同種類のものを用いた。水蒸気中摩砕では C_2H_5OH -Ar と $n-C_3H_7NH_2$ -Ar のカウンターガスを用いた。最初の 1 分間は 25°C で、その後 16°C/min の昇温速度で 194°C まで加熱して測定した。放射強度と温度との関係を示す曲線は TSEE グロー曲線と呼ばれている。試料の入っているステンレス鋼容器が負の電位になるように、ステンレス鋼容器とグリッドとの間に 94 V の加速電圧 (AV) を印加した。摩砕中砂粒の EEE 測定は 25°C で、カウンターガス中で摩砕開始と同時に進んだ。摩砕中砂粒のグロー曲線は砂粒の摩砕開始後 1 分間は 25°C で、その後 16°C/min の昇温速度で 194°C まで加熱し、その後 25°C まで自然冷却して測定した。

3 結 果

3.1 熱刺激エキソエレクトロン放射(以下 TSEE と略記する) グロー曲線

図 2 は脱気中、真空中、 C_2H_5OH 蒸気中で摩砕された砂粒の代表的グロー曲線を示す。EEE は温度上昇とともに増大し、50°C 付近で極大放射を示し、これ以後次第に減少した。摩砕雰囲気およびカウンターガス用として用いた他の有機物の場合にも同様に 40~60°C 付近に極大放射が観測された。ただし、 $CH_3COOC_2H_5$ の場合には先端が二つに分離した極大放射が観測されることもあった。また、 $n-C_3H_7NH_2$ の場合には極大放射が 40°C 付近に一

Fig. 2 Representative TSEE glow curves for ground sand

Counter gas : C_2H_5OH -Ar, Grinding time : 15min
Grinding environment :

- 1 ; During evacuation (474000)
- 2 ; In vacuo after evacuation (28300)
- 3 ; In the presence of C_2H_5OH 1300 Pa (16300)

The sand was usually outgassed for 15 min by evacuation before grinding.

The numerical values in parentheses are total counts of electrons emitted from 25 to 194°C.

Fig. 3 A plot of total count for TSEE glow curves vs. grinding velocity

Counter gas : C_2H_5OH -Ar, Grinding time : 15min

Grinding environment : During evacuation

The symbol (⊕) represents the median value and deviation range of observed values (O).

つ現われる場合以外に、30°C と 70°C 付近に二つ現われる場合あった。

3.2 摩砕速度および摩砕時間の影響

図 3 は摩砕速度と EEE 総計数値（グロー曲線の全温度領域で計数された放射電子数）との関係を示す。総計数値は摩砕速度とともに増加し、300 rpm 付近以上ではほとんど変わらなくなった。摩砕後の砂粒の粒度を調べる (JIS 規格のふるいを使用) と、

7) 百瀬義広, 茨城大学工学部研究集報, 20, 231(1972).

Table 1 Distribution (wt %) of particle size of sand ground at various velocities^{a)}

Grinding velocity (rpm)	Particle size (mesh ^{b)})		
	60>	60 to 100	>100
0	13.4	82.6	4.0
160	5.9	86.8	7.3
200	4.3	83.3	12.3
275	3.9	75.5	20.6

a) The data is from Fig. 3.

b) The opening of each sieve is 0.25(60 mesh), 0.20(average) (60 to 100 mesh), and 0.149 mm (100 mesh).

表1に示されているように、摩砕速度が大きくなると60メッシュ以下の砂粒の割合が減少し、100メッシュ以上の割合が増加した。また、総計数値は摩砕時間を長くしたときにも増加し、そして一定に近づく傾向が見られた。

3.3 摩砕雰囲気およびカウンターガス中の有機物蒸気の吸着の影響

図4は摩砕雰囲気およびカウンターガスと総計数値との関係を示す。ここでプロットされている値は同一実験条件下で得られた3～5回の測定値の中央値である($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ に関しては一つの極大放射を示したときの値をプロットしてある。二つの極大放射が現われる場合の挙動については3.4節で述べる)。横軸の値は摩砕雰囲気として用いられた有機物蒸気の圧力を示す。脱気中(A)および真空中(B)摩砕に対する総計数値はカウンターガス用に用いた各有機物蒸気に対するものである。 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ と $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ の場合を除いて、有機物蒸気中摩砕の総計数値は摩砕雰囲気(A)および(B)のそれにくらべてずっと小さかった。有機物の摩砕雰囲気ではその蒸気圧が高くなるにつれて、総計数値は減少して、ある圧力以上ではほぼ一定になる傾向を示した。 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ と $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ の蒸気中摩砕に対する総計数値は摩砕雰囲気(A)および(B)のそれにくらべてほぼ等しいかやや大きくなった。 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ 中摩砕では1300 Paの蒸気圧でもっとも大きな値が得られ、これ以上の圧力では次第に減少した。脱気中(A)摩砕について述べると、総計数値はカウンターガス中の有機物によって大きく異なり、

の順序に減少した。真空中(B)および有機物蒸気中摩砕の場合にもほぼ同様の順序が得られた。極大放射強度と摩砕雰囲気との関係も図4におけると同様であった。つぎに図4で用いたグロー曲線の極大放射強度を調べると、カウンターガス用の有機物蒸気が同種類のとき摩砕雰囲気によって差は認められなかったが、有機物が異なると図5に示すように約20°Cの範囲内で少しずつ異なった。

水蒸気(蒸気圧、800および1600 Pa)中摩砕に対する総計数値は脱気中(A)摩砕のそれにくらべてずっと小さかった。摩砕前の砂粒の湿気の程度の効果を、摩砕雰囲気として $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ および $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ を用いて調べると、総計数値は、アルゴン(13300 Pa)中200°Cまで加熱された砂粒 $\geq$ 乾燥空気中放置された砂粒 $>$ 水蒸気飽和空気中1日以上放置された砂粒の順序に

Fig. 4 Plots of total count for TSEE glow curves vs. grinding environments

Grinding time: 15 min

Grinding environment:

(A); During evacuation

(B); In vacuo after evacuation

(C); In the presence of organic vapors at various pressures

Organic vapors used as counter gases and grinding environments:

1; $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, 2; $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, 3; $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 4; CH_3OH , 5; $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 6; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 7; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 8; $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 9; C_6H_6 , 10; CH_3CN , 11; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$

In the case of organic grinding environments the organic vapors in the counter gases were the same kind as the environments.

The total count for $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ vapor was obtained from glow curves with one emission peak.

減少した。

3.4 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ の摩砕雰囲気における二つの極大放射

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ の摩砕雰囲気では二つの極大放射がかなりの頻度で観測された。図6は水蒸気飽和空気中放置の砂粒に対する二つの極大放射をもつ代表的グロー曲線を示す。温度上昇とともに30°C付近に鋭い極大放射と約70°Cにより幅の広い極大放射が現われ、この後放射強度は急激に小さくなった。二つの極大放射をもつグロー曲線は、アルゴン中で加熱処理された砂粒や乾燥空気中放置された砂粒に対しても観測された。一般に二つの極大放射をもつときの総計数値は一つの極大放射をもつ場合にくらべてずっと大きかった。

図7は砂粒の摩砕前処理と二つの極大放射温度との関係を示す。二つの極大温度の差はアルゴン中加熱処理された砂粒の場合にもっとも大きく、砂粒の湿気の程度が大きくなるにつれて温度

Fig. 5 Peak temperatures in TSEE glow curves for vapors used as counter gases and grinding environments

This data was obtained from the same glow curves as in Fig. 4.

The symbol (|—o—|) represents the median value and deviation range of the temperatures.

Fig. 6 A glow curve with two emission peaks for sand ground in $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ vapor

Counter gas : $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{—Ar}$, Grinding time : 15 min

Grinding environment : $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ 13300 Pa

The sand was stored in air saturated with water vapor more than 1 day before grinding.

The value of total count was 1548000.

差が小さくなり、とくに高温部での極大温度が低くなった。この二つの極大放射に関連して、テスラコイルで数 10 秒間空气中放電処理された砂粒の EEE を $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{—Ar}$ のカウンターガスを用いて調べると、30~45°C および 60~70°C に二つの極大放射が現われ、しかも総計数値も非常に大きいことがわかった。これは、放電処理や摩砕によって砂粒が非常に強く帯電したときに二つの極大放射が現われやすいことを示唆する。

Fig. 7 Relationship between temperatures of two emission peaks for $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ grinding environment and pretreatments of sand before grinding

Counter gas : $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{—Ar}$, Grinding time : 15 min

Grinding environment : $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ 13300 Pa

Pretreatment :

A ; Heated in Ar (13300 Pa) up to 200°C and then kept at this temperature for 10 min

B ; Heated in Ar (13300 Pa) up to 200°C

C ; Stored in air dried with P_2O_5 more than 1 day

D ; Stored in air of 62% relative humidity more than 1 day

E ; Stored in air saturated with water vapor more than 1 day

The symbols (|—| and |—|) represent the median value and deviation range of the higher and lower temperatures ($\circ$ and $\triangle$), respectively.

Fig. 8 EEE from sand during grinding at 25°C in $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{—Ar}$ counter gas

I : During grinding (290 rpm)

II and III : After cessation of grinding

Accelerating voltage (AV) :

I and II ; 93.0 V, III ; off

The measurement of EEE was started at the same time as the grinding.

3.5 摩砕中の観測される EEE 挙動

図 8 は、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{—Ar}$ のカウンターガス中で摩砕（摩砕速度 290 rpm）されているときの放射強度と時間との関係を示す。

Fig. 9 TSEE glow curves for sand during grinding (290 rpm) in $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{-Ar}$ counter gas

—: During heating and then ---: during cooling spontaneously

The measurement of TSEE was started 1 min after the commencement of grinding.

摩砕を開始すると、EEE はすぐに約 800 count/s になり、その後時間とともに増大し、極大を通過してやや減少したのち、さらにまた徐々に増大した(I)。EEE は摩砕を停止しても減少しないで、そのまま徐々に増大した(II)。加速電圧 (AV) を切ると、EEE は急激に減少し、2 分後にはほとんど観測されなくなった(III)。C₂H₅OH-Ar のカウンターガスの場合にも同様の挙動が観測されたが、EEE の立ち上がりより遅く起こり、極大の現われる時間も遅かった。CH₃COOC₂H₅-Ar のカウンターガスを用いてスターラーを短時間ずつ間欠的に回転させたときの EEE を調べた。放射強度は 2 秒間で 300 count/s、5 秒間で 700 count/s、10 秒間で 700 count/s になったが、スターラーの回転を停止するといずれの場合にも放射は観測されなくなった。しかしこの後 16 秒間だけ回転させると放射強度は急激に増大し、回転を停止しても放射が起こりつづけ約 8000 count/s になった。

図 9 は $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{-Ar}$ のカウンターガス中で摩砕 (摩砕速度 290 rpm) されている砂粒を加熱および冷却したときの EEE 挙動を示す。加熱中の EEE は温度上昇とともに急激に大きくなり、30°C 付近に極大放射を示し、これ以後は次第に減少した。冷却中の EEE は 52°C 付近までは小さかったが、この温度以下になると急激に立ち上がった。C₂H₅OH-Ar および CH₃COOC₂H₅-Ar のカウンターガスの場合にも図 9 と同様の挙動が観測されたが、冷却過程における EEE の立ち上がり温度は前者では 44°C、後者では 85°C であった。

4 考 察

4.1 EEE と摩砕砂粒の粒度

図 10 は、図 3 と表 1 の結果から得られた砂粒の粒度率と総計数値との関係を示す。砂粒の粒度率 (S) はつぎのように定義した。

$$S = (ax + by + cz)/100$$

ここで、a, b, c は表 1 における各ふるい目の大きさを表わし、

Fig. 10 Relationship between TSEE total count and degree of particle size of ground sand

This data is from both Fig. 3 and Table 1.

The degree of particle size is defined as $S = (ax + by + cz)/100$, where a, b, and c are 0.25, 0.20, and 0.149 mm in Table 1, respectively, and x, y, and z are the weight % for 60>, 60 to 100, and >100 mesh, respectively.

Fig. 11 Dependence of glow curves on particle size of ground sand

1: 65 mesh > (202000), 2: without sieving (169000), 3: >100 mesh (132000)

The numerical values in parentheses are total counts.

The sand (40 g) was ground for 30 min in vacuo after evacuation and then sieved.

The glow curve for the ground sand (1g) was measured from 25 to 280°C by using another Geiger counter with $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{-Ar}$ counter gas.

おのおの 0.25, 0.20, 0.149 mm であり、x, y, z はおのおの 60 メッシュ以下、60~100 メッシュ、100 メッシュ以上の摩砕砂粒の重量パーセントである。

図 10 から粒度率が小さくなるにつれて総計数値が増加することが明らかである。これは摩砕によって砂粒が微細化され、その粒子表面に電子捕獲中心が蓄積されたことを意味する。しかし、Hoenig⁸⁾ は 40 メッシュの石英砂を摩砕していったとき、EEE は砂の粒度が約 80 メッシュ (タイラー、ふるい目の開きは 0.175 mm) になるまで増大しつづけるが、それ以上細かくなると次第に減少し一定になることを見だしている。したがって、図 10

8) S. A. Hoenig, *Mining Congr. J.*, 58, 34(1972).

における実験では摩砕の程度が EEE の増大する段階にあると考えられる。

さらに砂粒の粒度と EEE に関連した実験結果を二つ挙げる。砂粒をふるいわけ後摩砕したときの総計数値を比較すると、48～60 メッシュの砂粒に対する値は、ふるいわけしない砂粒 (48～115 メッシュ) の場合とほとんど等しかったが、100～115 メッシュの砂粒に対する値は約 2/3 であった。後者の砂粒には鉄分が多く含まれていることが磁石によって確認されたので、小さな総計数値は EEE 活性の小さな鉄分の存在にも関係すると考えられる。

摩砕加工室をつけていない別のガイガーカウンターを用いた実験で、摩砕後ふるいわけられた砂粒のグロー曲線の比較が行なわれた。

図 11 は、15 分間脱気後 30 分間真空中摩砕された砂粒 (40 g) をふるいわけし、このふるいわけられた砂粒 (1 g) (この砂粒からは鉄分が除去された) のグロー曲線を示す。これは摩砕後 11 分から 17 分間空气中 (28°C, 約 70% 相対湿度) に放置後、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{-Ar}$ のカウンターガスを用いて 25°C から 280°C までの温度領域で測定された (加速電圧は 97 V にした)。48～65 メッシュの砂粒の放射強度は 100 メッシュ以上の砂粒の場合にくらべて低温領域ではほとんど同じであるが、高温領域ではずっと大きいことが明らかである。この摩砕砂粒の粒度は 48 メッシュから約 250 メッシュまで広がっていて、未摩砕の砂粒にくらべて大きな粒子の割合が減少していた。以上の二つの実験結果は大きな砂粒の方が機械的損傷を受けやすく、電子捕獲中心も生成されやすいことを示唆する。

4.2 摩砕後の EEE と吸着

4.2.1 極性有機物の吸着：機械的損傷を受けた砂や石英は強い EEE を引き起こすことがずっと以前から知られている⁹⁾。この実験で用いられた砂粒の主成分は SiO_2 であるので、 SiO_2 表面について考える。この砂粒は厳密には脱水されていないので、表面ヒドロキシル基および物理吸着水が存在すると考えられる。久保¹⁰⁾によると振動ボールミルで石英を破砕すると、石英中の Si-O-Si の結合が切断されてラジカルの生成¹¹⁾と同時に荷電をもつ破断面が生ずる。EEE は後者に関連して起こると考えられるが、この破断面面上の片側は O^{2-} イオンが過剰で負に帯電し、もう一方は O^{2-} が不足し正荷電が過剰で正に帯電する。したがって、この実験においても摩砕砂粒の割れ目には正と負の電荷分離が起こっていて、強い電場が存在すると考えられる。

Krylova¹²⁾によると電子の捕獲中心は着色中心のような格子欠陥あるいは吸着層における O_2^- , O^- , OH^- などのイオンによってつくられる。この実験においても破断面や割れ目にこのような電子捕獲中心が形成されていると考えられる。Hair と Hertl¹⁴⁾によるとシリカ表面の孤立状ヒドロキシル基が大部分の吸着質に

対してもっとも強い表面吸着席となり、低圧で起こる吸着の主要部分はこの吸着席への吸着によって占められる。

図 9 から摩砕されている砂粒を加熱後冷却したときに、冷却過程に起こる EEE がある温度で突然大きくなることが明らかである。これはこの温度でカウンターガス中の有機物が吸着し始め、EEE を増大させたと考えられる (4.3 節参照)。これは有機物の吸着が EEE に対して非常に重要な役割を果たすことを示唆する。すなわち有機物が孤立状表面ヒドロキシル基に吸着することによって電子捕獲中心まで影響をおよぼすと考えられる。

図 4 から脱気中 (A) および真空中 (B) 摩砕後の EEE はカウンターガス中の有機物の種類にいちじるしく依存することが明らかである。Kaelble¹⁵⁾によると有機物の官能基のプロトン親和力はつぎの順序で減少する。

アミン>ヒドロキシル基>ケトン>エステル>ニトリル>
塩化物

このプロトン親和力の順序は脱気中 (A) および真空中 (B) 摩砕後の EEE のそれとよく一致している。したがって、EEE は有機物の官能基と表面ヒドロキシル基 (あるいは物理吸着水) との間に形成される水素結合の強さに密接に関係すると考えられる⁹⁾。たとえばアミン類は非常に強いプロトン親和力をもつ (RNH_3^+ , R_2NH_2^+ , R_3NH^+ の pK_a は約 10 である¹⁷⁾) ので、この水素結合では、アミンの窒素は表面ヒドロキシル基から水素イオンをとって陽イオンとなり、ヒドロキシル基の酸素は水素イオンを失って負電荷を帯びている状態あるいはこれに近い状態になっていると考えられる。この吸着様式は、捕獲中心からの電子放射に対する表面ポテンシャル障壁を低下させ、EEE を増大させると考えられる。

図 4 から脱気中 (A) 摩砕の総計数値を T_d 、有機物蒸気 (2600 Pa) 中摩砕のそれを T_0 として

$$(T_d - T_0) \times 100 / T_d (\%)$$

の値を求めると、この値は $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ と $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ を除いて各有機物についてあまり変わらず約 70% となる。有機物蒸気中摩砕の場合の減少の原因として、有機物と砂粒とのメカノケミカル反応¹⁸⁾や破断面に生成された正と負の電荷が有機物の吸着によって中和されやすくなることなどが考えられる。 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ および $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ 蒸気中摩砕に対する総計数値が脱気中 (A) および真空中 (B) 摩砕のそれにくらべてほとんど等しいかあるいは少し大きかったことは、これらのアミンが非常に強いプロトン親和力をもっているにもかかわらず、その誘電率 (ϵ_r) が小さい ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ では 5.3, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ では 3.068) ことに関係していると考えられる。

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ の吸着に関連して別の実験で得られた結果を図 12 に示す。この図は、砂粒 (40 g) を 15 分間脱気後まづ真空中で

9) J. Kramer, *Z. Phys.*, 128, 538 (1950).

10) 久保輝一郎, “メカノケミストリー概論”, 第 2 版, 東京化学同人 (1978) p. 57.

11) 清山哲郎, “金属酸化物とその触媒作用”, 講談社 (1978) p. 126.

12) I. V. Krylova, *Phys. Status. Solidi A*, 7, 359 (1971).

13) I. V. Krylova, *Proc. Int. Symp. Exoelectron Emiss. Dosim.*, 4 th, 1973, 145 (1974).

14) M. L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, 73, 4269 (1969).

15) D. H. Kaelble, “Physical Chemistry of Adhesion”, Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto (1971) p. 81.

16) J. C. Bolger, A. S. Michaels, “Interface Conversion for Polymer Coatings”, (Ed. by P. Weiss and G. D. Cheever), American Elsevier, New York (1968) p. 3.

17) J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, “Organic Chemistry”, 3rd Ed., McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo (1970) p. 303.

18) 文献 10) の p. 176.

Fig. 12 Variation of glow curves for ground sand with time of exposure to air after grinding

Exposure time :

A 1; 10 min(374000), 2; 23 h(250000), 3; 70 h(266000), 4; 9 d 5 h(181000)

B 1; 10 min(167000), 2; 23 h(135000), 3; 67 h(125000), 4; 9 d 18 h(124000)

The numerical values in parentheses are total counts. The sand (40 g) was first ground for 30 min in vacuo after evacuation and then continuously in the presence of $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ vapor (the initial pressure, 21000 Pa) (A) or in vacuo (B) for 60 min.

After exposure to air (28°C, about 70% relative humidity) for various times after grinding, the glow curve for the ground sand (1 g) was measured by using another Geier counter with $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{—Ar}$ counter gas.

30 分間摩砕し、つづいて 60 分間 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ 蒸気中（初圧、約 21000 Pa）（図 12 A）あるいは真空中（図 12 B）で摩砕し、その後空気中（28°C、約 70% 相対湿度）に種々の時間放置したときの砂粒 1 g あたりのグロー曲線である（カウンターガスは $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{—Ar}$ 、加速電圧は 97 V）。両方の場合とも 170°C 付近を境目にして低温領域と高温領域（225°C 付近）に極大放射が観測された。放置時間が長くなると、低温領域の EEE は低温側から急速に減少し、高温領域の EEE は少しずつ増大し、脱気されただけの砂粒に対する放射強度（脱気された砂粒では 225°C 付近の極大だけが観測された）に近づいた。低温領域の EEE は多重に分布した浅い電子捕獲準位に、高温領域の EEE はより安定な単一の電子捕獲準位に関係していると考えられる¹⁹⁾。低温領域の EEE の放置時間による変化は図 12-B よりも図 12-A において大きい、これは図 12-A では電子捕獲中心の減少のみならず吸着されていた $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ の脱着も起こっていることを示唆する。

図 13 は、図 4 における脱気中（A）摩砕に対するグロー曲線から得られた、カウンターガス中の有機物蒸気に対する極大放射

Fig. 13 Relationship between intensity of peak emission and its temperature in glow curves for organic vapors contained in the counter gases

This data is from the same glow curves for the grinding during evacuation as in Fig. 4.

強度と極大放射温度との関係を示す。 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ および $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ に対する点はかなりずれているが、極大放射強度は極大温度が高くなると減少する傾向がある。表面ヒドロキシル基に対し強いプロトン親和力をもつ有機物はより多く吸着するとともに水素結合による吸着によって表面ポテンシャル障壁を大きく低下させるので、放射強度は大きくなり、同時に極大温度はより低温側に現われると考えられる¹⁹⁾。ここで、グロー曲線の測定中において吸着されていた有機物が温度上昇とともに少しずつ脱着することが考えられるが、もしこの脱着効果が大きいならば、弱いプロトン親和力をもつ有機物ではより低温側に極大放射が現われるであろう。実際はこれと異なるので、脱着効果は小さいと考えられる。

4.2.2 水蒸気の吸着：石英を摩砕するとき、水中での湿式摩砕の方が乾燥空気中摩砕にくらべて比表面積がいちじるしく増大すること²⁰⁾、また、研摩された石英の表面電気伝導度は雰囲気相対湿度が高くなると増大すること²¹⁾が知られている。したがって、水蒸気中摩砕によって EEE がいちじるしく減少したことは、砂粒が細かく摩砕され、その破砕断面上に生じた正負の電荷の中和が水の吸着によって容易になったことに関係していると考えられる。

4.3 摩砕中の EEE

非常に短い時間（数秒以下）だけ摩砕したときには、EEE は摩砕を停止すると観測されなくなるが、長時間（数 10 秒以上）摩砕では図 8 に見られるように、EEE は摩砕を停止しても少しずつ増大し、加速電圧を切ったときに初めて観測されなくなった。これは摩砕停止後でも砂粒の割れが進行し、それとともに正負の電荷分離ともなう電子捕獲中心の生成がつづくことを示唆する。加速電圧を切ると、加速電圧用の電池からの電子の供給がな

20) 文献 10) の p.131.

21) J. J. Bikerman, "Physical Surfaces", Academic Press, New York-London (1970) p.429.

19) 玉井康勝, 百瀬義広, 東北大学非水溶液化学研究所報告, 19, 93(1969).

くなると同時に、捕獲中心からの放射電子は割れ目に存在する強い電場に支配されて、表面の外側に飛び出ることができなくなったと考えられる。

図9におけるEEE挙動は摩砕効果と有機物蒸気の吸着の効果によって説明される。加熱過程では摩砕による電子捕獲中心の生成とともに、その捕獲中心近傍の表面ヒドロキシル基への $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ の吸着量が増加することによって、EEEは次第に増大する。しかし、温度上昇とともに吸着が困難になり、EEEにはすでに吸着されている $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ の近傍の電子捕獲中心だけが関係してくると考えらる。このようにして温度上昇過程における極大放射が起こる。また、冷却過程では低温になるにつれてEEEは50°C付近で急激に増大するが、これは、このEEEの立ち上がり温度が $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ の沸点(49.7°C)に近いことから推定して、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ の吸着量がこの温度付近になると突然増加することによって起因すると考えられる。すなわち摩砕によって表面に

蓄積されてきた捕獲電子がこの吸着によって一度に放射されると考えられる。

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{-Ar}$ のカウンターガスに対するEEEの立ち上がり温度(85°C)も $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ の沸点(77°C)に近い。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-Ar}$ の場合の立ち上がり温度(44°C)は $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の沸点(78.3°C)にくらべてかなり低いが、これは液体状のエタノール分子間に働く力と表面ヒドロキシル基-エタノール分子間に働く力の差に起因するかも知れない。図9において25°Cから194°Cまで温度を上げるのに約10分間かかるが、この温度上昇過程におけるEEEを図8のそれと比較すると、後者の方が圧倒的に大きいことがわかる。これは25°Cで摩砕中の砂粒表面に $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ の吸着が十分に起こっていることを示唆する。

終りに、本研究の実験に協力して下さいた前沢忠義君および菊池修一君に深く感謝いたします。また、本研究に関して励ましをいただいた東北大学玉井康勝教授に深く感謝いたします。

Thermally Stimulated Exoelectron Emission from Sand (Aluminosilicate) Subjected to Grinding and Its Relationship to Adsorption of Polar Organic Vapors

Yoshihiro MOMOSE* and Kazutoshi MIYATA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Ibaraki University; Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi 316 Japan

Thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) from mechanically damaged sand was measured by using a modified Geiger counter (Fig.1). The TSEE glow curves exhibited an emission peak at a certain temperature (Fig.2). The number of electrons counted in the TSEE measurement (termed "total count") increased with a decrease in particle size of the sand by grinding (Figs.3 and 10), but more finely ground sand gave a small value of total count (Fig.11). The TSEE curves widely varied with the organic vapors contained in the Geiger-counter gases, and the total count for the sand ground during evacuation decreased in the order :

A similar order was obtained when the grinding of the sand was performed in the same kind of organic vapors as organics in the counter gases (Fig.4). This order closely corresponded to that of the proton attracting power of functional group of the organics, and therefore the exoelectron emission (EEE) was attributable to the formation of hydrogen bonding between the functional group and surface-hydroxyl groups on the damaged sand. The peak temperatures were roughly correlated with the intensities of the peak emission (Figs.5 and 13). Grinding environments of $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ and $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ gave almost equal or greater values of total count compared with vacuum-grinding environments (Fig.4). In the case of $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ grinding environment sometimes two emission peaks were observed in the glow curves (Figs.6 and 7). Exposure of ground sand to air gave different glow curves (Fig.12). The EEE during grinding at 25°C in the $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{-Ar}$ counter gas was strong (Fig.8), but when the sand during grinding was heated and then cooled, a very strong emission occurred only in a lower temperature region (Fig.9). This result strongly suggested that the adsorption of organic vapor in the counter gas on the solid surface was a dominant factor in the EEE.