

アノード溶解による銅単結晶ひずみ電極の応力低下現象

佐藤 進* 正木彰樹** 春山志郎***

Susumu Sato, Shōju Masaki and Shiro Haruyama: The Stress Reduction of Straining Copper Single Crystal due to Anodic Dissolution. The stress of a straining copper single crystal in an acidic sulphate solution was found to be reduced by the application of anodic current and to be restored by the cessation of the current. A similar effect was observed by I.R.Kramer on straining single crystals and attributed to the removal of the high dislocation density layer (debris layer) which was formed on the surface as a result of plastic deformation. The stress reduction due to anodic current increased with decreasing strain rate and was greatly exaggerated under the cessation of straining. It was also observed that the magnitude of the stress reduction was proportional to the square of current density and decreased by stirring of solution. Furthermore, the stress reduction effect was also observed by the application of cathodic current. The present results strongly indicate that the stress reduction of straining metal due to anodic dissolution is attributed to the thermal expansion of the specimen by Joule's heat evolved at the specimen/solution interface.

(Received June 17, 1977)

I. 緒 言

金属の塑性変形初期における表面あるいは環境の役割については種々の議論および実験が行われて来たが、その本質については未知の点が多い⁽¹⁾。近時、応力腐食割れ現象についての関心が高まるにつれ、塑性変形に伴うアノード加速溶解現象について多くの研究が行なわれた^{(2)~(5)}。それと並んで、電解研磨、酸化、不働態化あるいは電析などの表面の化学変化が金属の機械的性質に及ぼす効果(環境脆化現象)についてさまざまな興味深い結果が報告されている。Kramer⁽⁶⁾⁽⁷⁾はアルミニウム単結晶を電解研磨しながら引張るとステージ I, II の傾きは減少、その長さは増大し、さらに金単結晶、亜鉛単結晶、アルミ合金多結晶を定速引張変形中、電解研磨を開始させると応力-ひずみ曲線に落ちこみが生ずることを示した。Kramer⁽⁶⁾はこれを塑性変形初期に転位が結晶から抜け出る時、これらの一部が表面領域でとらえられ、固着され転位密度の高い層を形成し、それが転位運動の障害になるという、いわゆる debris layer model を考え、電解研磨による表面層除去によって、このバリアーからの転位運動に対する back stress を減ずるといふことで、この現象を説明した。また Latanision および Staehle⁽⁸⁾は、ニッケル単結晶を定電位で溶解させながら定速引張試験を行うと、空中酸化皮膜の存在するものにくらべ臨界せん断応力 τ_0 は低下し、ステージ I, II の傾きは減少し、その長さが増大すると報告した。Worzala および Robinson⁽⁹⁾は銀単結晶について電

解研磨と定速引張変形を交互に加えると、ステージ I の長さはほとんど 2 倍になるが、応力ひずみ曲線の傾きは電解研磨を加えないものとほとんど一致していると述べている。またステージ II については電解研磨の影響はないとしている。これらの研究、とくに Kramer の研究は、アノード溶解による脆化現象として応力腐食割れとの関連で興味深い。しかしながら、これらの研究はいずれもデータは少なく、条件設定も必ずしも明確でない。そしてその後の確認実験もあまり行なわれていない。

本実験では銅の単結晶を用い、Kramer⁽⁶⁾らの実験をふまえて定速引張変形中、および応力緩和で電解研磨、およびカソード分極を行い、その応力に及ぼす影響を調べてみた。

II. 実験方法

試料は純度 99.999% の無酸素銅からブリッジマン法により作成した平板状単結晶をステージ I が最も長く出る方位に電解切断し、チャック部を銅メッキにより肉付け補強した 2 mm 角、長さ約 30 mm のものを作成使用した。実験装置は Fig. 1 に示すように、定速引張試験装置(テンシロン)の試料取り付け部分をシリコンゴム系接着剤およびエポキシ樹脂で絶縁し、それにパイレックス製の電解セルを取りつけてある。また電解研磨中、試料周辺の溶液をかくはんできるように試料の直下にグラスウールをつめたガラス管を導きチッ素ガスをバブリングできるようにした。溶

* 東京工業大学工学部、現在：日本鋼管株式会社 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Present address: Nippon Kokan Co., Ltd., Kawasaki)

** 東京工業大学工学部、現在：石川島播磨重工業株式会社 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Present address: Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., Tokyo)

*** 東京工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

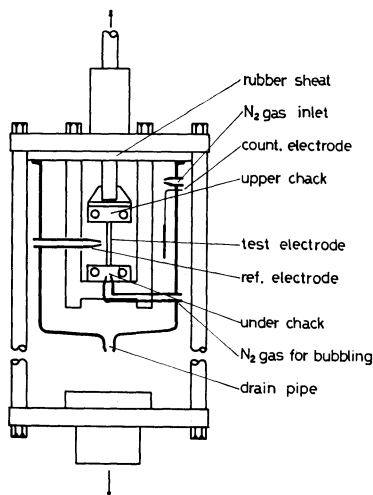


Fig.1 Experimental apparatus.

液は 0.05 mol/l K_2SO_4 + 0.05 mol/l H_2SO_4 , pH 2.70 をチッ素ガスで脱気して使用した。対極には無酸素銅板を用い、定電流回路により分極を行った。またその時の試料電極の過電圧は、ルギン管、塩橋を用い飽和カロメル電極を参照極として高入力インピーダンス ($>10^9 \Omega$) の前置増幅器を経てペン書き記録計により測定した。以上の装置により定速引張変形中、および適当な引張変形後の応力緩和中の銅単結晶試料をアノードあるいはカソード分極させた時の応力変化、電位変化を記録した。

III. 結果および考察

1. 定速引張実験

Fig.2 は、銅単結晶をひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 2.2 \times 10^{-4} s^{-1}$ で定速引張中、ステージIIの直線硬化領域の失印で示したところで 0.39, 0.46, 0.53, 0.57 A/cm² の電流密度のアノード電流を各 24 s 間流した時の応力-ひずみ曲線である(応力は公称応力)。Fig.2 に示すようにアノード電流を流すと応力は低下し、

① 電流密度が増すにつれて応力低下量も増加する。

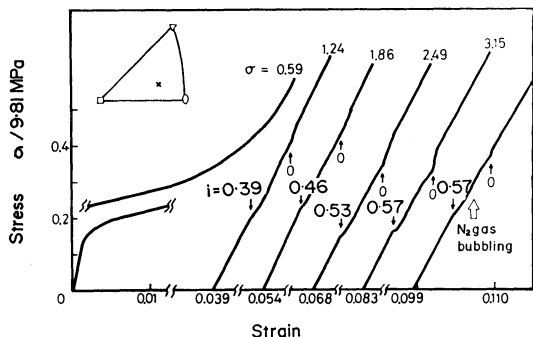


Fig.2 Effect of anodic current on the stress-strain characteristic. Numbers indicate current density (A/cm²) applied at the directed points.

② 低下した応力は電流を切ると電流を流さなかった時に予想されるカーブにはほぼ回復する。

ということがわかる。この結果は Kramer が金、亜鉛単結晶、アルミ合金について示した挙動と類似している。ここで電流を流す前のステージIIの傾きを延長した応力と、電流を切る直前での実際の応力との差を応力低下量と定義し、それを電流密度に対してまとめたものを Table 1 に示した。また 0.57 A/cm² のアノード電流を流すと同時に試料直下でチッ素ガスをバブリングし溶液をかくはんすると応力低下量はガスを流さないものにくらべ 1/2 程度に減少した。その様子は Fig.2 および Table 1 に示してある。さらに Fig.1 には示してないが同じ電流密度のカソード電流(水素発生電流)を流した時の応力-ひずみ曲線も、わずかに応力低下を示した。

Table 1 Surface removal rate and stress-drop at various current densities.

Current density A/cm ²	Surface removal rate 10 ⁻⁵ m/min	Drop of stress 0.0981 MPa
0.39	0.86	0.7
0.46	1.02	1.4
0.53	1.18	2.8
0.57	1.28	2.8
0.57 (N ₂)	1.28	1.4

一般にアノード電流によって応力低下を生ずる原因としては、

- ① 表面の除去による効果(Kramer らの debris layer model)
 - ② 試料電位変化による電極溶液界面エネルギー変化の効果
 - ③ 通電時の界面における熱発生による熱膨張の効果
- などが考えられる。しかしながら Fig.2 の結果において、アノード電流通電中、チッ素ガスをバブリングすることによって応力低下量が減少することは、①の表面除去の効果からは非常に考えにくいことが分る。

2. 応力緩和状態下での実験

上に述べた応力低下量は、ひずみ速度を下げると増大し、その極限の場合として応力緩和状態で最大になる。そこでアノード、カソード電流の応力に及ぼす影響をさらに詳しく調べるため上と同様の実験を応力緩和状態のもとで行った。Fig.3 は定速引張変形をステージIIの中間($\dot{\epsilon} = 0.080$)で止め、5 min 間応力緩和させた後 0.17, 0.27, 0.30 A/cm² の各電流密度で 2 min 間、アノード電流を流した時の応力変化と過電圧変化を示したものである。図に示すように、

① アノード電流を流すと応力は急激に低下し、ある定常値に達し、電流を切ると応力はほとんど元に戻り回復する。たとえば、はじめに 1.82 MPa を示していた応力が 0.27 A/cm² のアノード電流を流すことによってそ

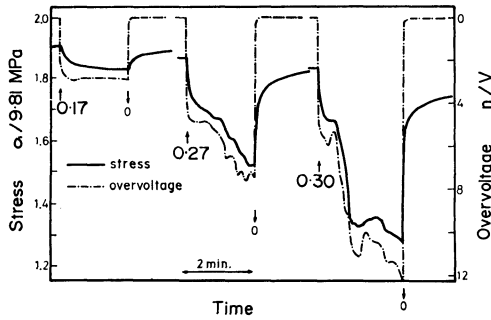


Fig.3 Effect of anodic current on the stress under stress relaxation. (at stage II, $\epsilon=0.080$)

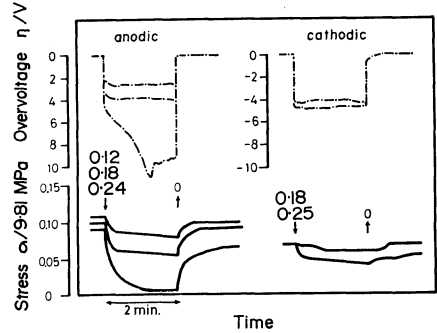


Fig.5 Effect of anodic and cathodic current on the stress under stress relaxation. (at stage I, $\epsilon=0.011$)

の 81.8% まで低下し、電流を切ると 98.4% まで回復を示している。

② その時の応力変化と過電圧変化は非常によく似た対応を示す。電流密度が 0.17 A/cm^2 以下の場合、過電圧は一定値を示し、応力も定常値を示すが、電流密度がそれより大きくなると、過電圧ははげしく上下する。この時電極は黒くなり、またその脱落が見られることから観測される電位の振動は酸化皮膜が生成、はく離をくりかえすためと考えられるが、応力変化はこの過電圧の動揺と類似した対応を示す。

③ その応力の低下量は定速引張中にアノード電流を流した Fig.2 の場合にくらべて非常に大きい。

次に同じ応力緩和条件の試料を $0.17, 0.24, 0.30 \text{ A/cm}^2$ の電流密度でカソード分極(水素発生)させた結果を Fig.4 に示した。これから

④ カソード電流によっても応力は低下を示し、電流を切ると応力は回復を示す。そしてその時の応力低下量はアノード電流の時の $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ 程度である。

Fig.5 は同じ実験を異ったひずみ量、ステージ I の中間 ($\epsilon=0.011$) の応力緩和下で行った結果を示している。やはりステージ II での時と同様の挙動を示しているが、特に 0.24 A/cm^2 のアノード電流密度では応力はほとんど 0 まで低下し、電流を切ると回復している。

以上の実験結果より、応力緩和下でのアノード電流によ

る応力低下は表面除去の効果からだけでは考えにくいことがわかる。すなわち応力緩和中に debris layer を電解研磨して除去すると転位運動に対する障害がなくなり、応力緩和が早まることは一応考えられる。しかし、たとえば Fig.3 で示したように、初めの応力の 81.8% に低下した応力が、電流を切ることによって応力緩和状態で 98.4% まで回復することは debris layer モデルからは説明できない。

そこでこれらの結果を電極-溶液界面における通電によるジュール熱発生という観点から考えてみることにする。ステージ I, II の中間での応力緩和時に流したアノード電流密度に対し、その時の応力低下量(通電前の応力と最も低下した時の応力との差)および過電圧をプロットしたものを Fig.6 に示す。これをみると過電圧は電流密度に対して直線的に比例し、応力低下量は放物線的に増加していることがわかる。さらに応力の低下量を電流密度の 2 乗に対してプロットしたものを Fig.7 に示した。応力の低下現象は試料の熱膨張によるものと考えることが可能である。界面の発熱は、過電圧×電流で表わされるので、定電流では Fig.3 に示すように応力低下曲線が、過電圧変化に対応することになる。

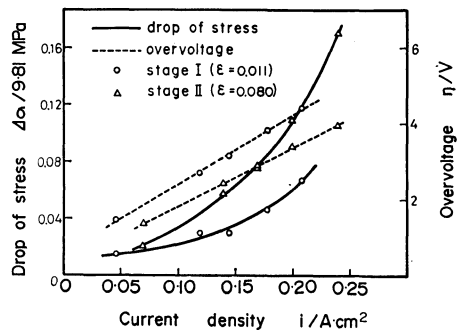


Fig.6 Relationship between stress-drop $\Delta\sigma$, overpotential and current density.

さらに上記の実験でアノード溶解中に試料直下でチッ素ガスをバブリングすることによって溶液のかくはんを行った。その結果を Fig.8 に示す。チッ素ガスを流した効果は著しく、チッ素ガスを流さない場合に比べて応力の低下

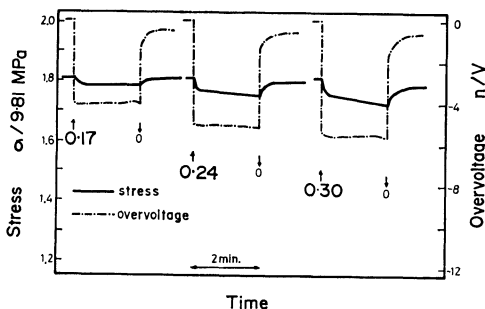


Fig.4 Effect of cathodic current on the stress under stress relaxation. (at stage II, $\epsilon=0.080$)

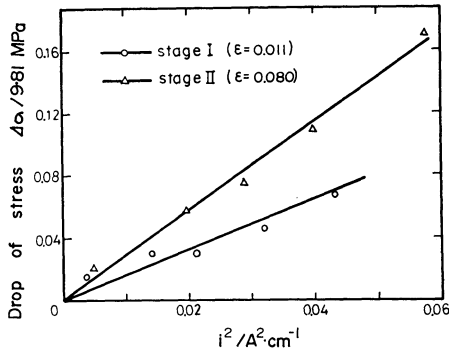


Fig. 7 Relationship between stress-drop $\Delta\sigma$ and square of current density.

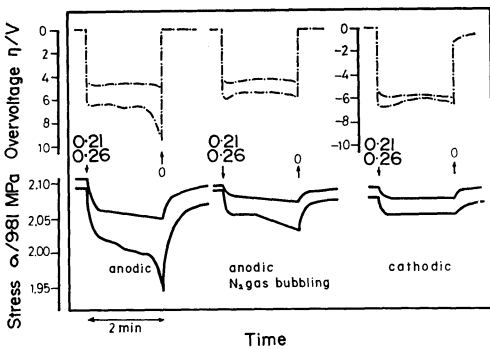


Fig. 8 Effect of anodic and cathodic current and N_2 gas bubbling on the stress under stress relaxation. (at stage II, $\epsilon=0.080$)

はずっと小さくなっており、さらにその低下量は同じ電流密度のカソード電流(水素発生電流)を流した時の応力低下量とはほぼ同じくらいになっている。これらの事実はチッ素ガスによる溶液かくはんの冷却効果のためであると考えられる。また Fig. 4 でカソード側の応力低下がアノード側のそれにくらべて小さいのは水素発生による溶液かくはんの冷却効果のためと考えられる。

これらの結果から応力緩和下でのアノードあるいはカソード電流による応力低下は通電による発熱作用、つまり電極-溶液界面でのジュール熱による試料の熱膨張のためと考えるのが妥当であろう。

この試料の温度上昇と熱膨張は概算によって求めることができる。今、 0.27 A/cm^2 のアノード電流で過電圧が 3.41 V 、これを 24 s 間流した時のジュール熱が全部この試験片のみにたくわえられ、その結果温度上昇したとすると、銅の比熱 $0.38 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ と体積から計算して 59.6 K の温度上昇となる。しかし、実際にはジュール熱は溶液の温度上昇および試験片からチャック部への熱伝導などによって散逸してしまうのでこれほどの温度上昇はない。また逆に応力緩和時の試料を完全な剛体とみて、その応力変化が熱膨張による熱応力であると仮定してみると、応力変化 $\Delta\sigma$ は

$$\Delta\sigma = E \cdot \Delta l_T / l_0, \Delta l_T = l_0 \alpha \Delta T$$

と表現できる。ここで、 Δl_T : 熱による試料の伸び、 l_0 : もとの試料長、 E : 銅のヤング率 $12.98 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ 、 α : 銅の線膨張率 (16.7×10^{-6})、 ΔT : 温度変化、である。先の 0.27 A/cm^2 の時の応力低下が 2.94 MPa だったことから、この式を使って ΔT を求めてみると $\Delta T = 1.50 \text{ K}$ となる。1.50 K 程度の温度変化は先に求めたジュール熱による温度上昇からみても十分考えられることであり妥当な数値といえる。Kramer⁽⁶⁾は、通電中に試料表面に熱伝対をあて温度上昇がほとんどないことから応力低下が熱応力によるものでないとしているが、このような測定法で上に述べた程度の界面温度上昇は測定できないと考えられる。

3. 定速引張時と応力緩和時、両者の差異

以上のことから応力緩和状態でのアノード溶解電流による応力低下は、ジュール熱による試料の熱膨張と考えるのが妥当であり、また定速引張中のアノード溶解電流による応力低下も表面除去のためと考えるより熱膨張のためと考える方が考えやすい。しかしこの両者では、その応力低下量が大きく異なることについて、多少の疑問が残る。そこで銅の多結晶引張試験片 ($1 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 断面、 25 mm 長さ) を使って、定速引張中、および応力緩和状態で試験片に一定条件の熱風をふきつけることで熱膨張の影響を調べてみた。Fig. 9 がその結果で図の下向矢印の所で熱風を

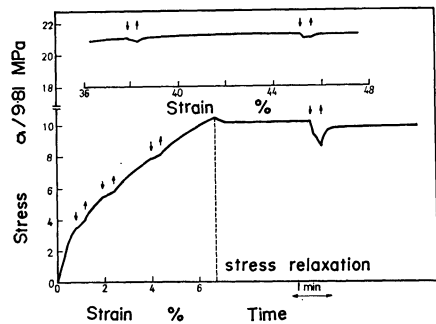


Fig. 9 Effect of thermal expansion on the stress-strain characteristic of polycrystalline copper. (as blown by hot air)

吹きつけ、上向矢印のところで熱風をとめた。これからわかるように、引張変形中と応力緩和下のときの応力低下量は明らかに異なり、同条件の熱膨張に対して応力緩和状態の時の方が10倍程度も大きいことがわかる。このように電気化学的分極による応力低下現象は、恐らく発熱によるものと考えられるが、応力低下量がひずみ速度を下げると増大し、応力緩和状態で最大になることについては、まだ明らかでない。恐らく、引張り試験機のチャック接合部、ストレイン・ゲージのヤング率を考慮した解析が必要であろう。

IV. 結 言

銅単結晶引張試験片を使って定速引張中、および応力緩

和状態において、大きなアノード溶解電流を流した時、応力に及ぼす影響を調べた。その結果、次のことがわかった。

定速引張試験中、大きなアノード電流による応力低下現象は、Kramer らのいう debris layer 除去の効果と考えるより、通電による発熱による試験片の熱膨張の効果であると考えの方が妥当である。その応力低下量はひずみ速度を下げると増大し、応力緩和状態で最大になる。

したがって、ひずみ電極実験など、一般に環境ぜい化現象の研究において、定ひずみ速度で実験を行う場合、試験片に高電流密度の電流を流す場合には、試験片の形状、寸法の問題も含まれるが、その発熱による応力への影響は無視できないほど大きく、十分な配慮が必要であるといえる。

文 献

- (1) R. M. Latanision and A. R. C. Westwood: *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol.1, ed. by M. G. Fontana, R. W. Staehle, Plenum Press, New York, (1970), 51.
- (2) R. G. Raicheff, A. Damjanovic and J. O'M. Bockris: *J. Chem. Phys.*, **47** (1967), 2198.
- (3) M. A. V. Devanathan and M. J. Fernando: *Electrochim Acta*, **15** (1970), 1623, 1637.
- (4) S. Haruyama and S. Asawa: *Corros. Sci.*, **13** (1973), 395.
- (5) 大谷南海男: 金属の塑性と腐食反応, 産業図書, (1972), 77.
- (6) I. R. Kramer, L. J. Demer: *Trans. Met. Soc. AIME*, **221** (1961), 780.
- (7) I. R. Kramer: *Trans. Met. Soc. AIME*, **227** (1963), 1003; *ibid.*, **230** (1964), 991.
- (8) R. M. Latanision and R. W. Staehle: *Acta Met.*, **17** (1969), 307.
- (9) F. J. Worzala and W. H. Robinson: *Phil. Mag.*, **15** (1967), 939.

正 誤 表

光電子分光法による珪酸塩中の O^0 , O^- および O^{2-} イオンの定量分析のための基礎的研究

金子 泰 成 杉之原 幸 夫

(日本金属学会誌第 41 巻第 4 号 375 頁掲載)

頁	欄	誤		正	
377	Table 3 第 2 列	B_2O_3	532.3 eV	B_2O_3	533.0 eV