

銅の冷間線引による極電位の変化ならびに
電解研磨による伸率の変化について

Change of Electrode Potential of Copper by cold
drawing and of Elongation by Electro-polishing.

木内 俊二 (Shunji Kiuchi)

布施 弘 (Hiroshi Fuse)

ABSTRACT— We determined Electrode potentials of hard drawn copper wires whose mechanical properties were ranged from that of the annealed one to the hardest drawn one. These samples with various strength were produced by the draw bench with atmost care lest some undesirable effects should happen. By our results obtained here, Electrode potential showed lower (electrolytic solutional tension showed larger) as reduction progressed, which, generally speaking, agreed with our expectation. As for elongation of Cu wires, electro-polishing seemed to have a good effect although by only a very slight degree.

1. 緒言。金属材料が冷間加工によって電溶圧を増加する事はよく知られた事柄であって、電溶圧大なる冷間加工材が焼鈍材よりも速かに腐蝕されることも亦各々のしばしば経験するところである。この電溶圧の変化は冷間加工材の硬度、抗張力の増加及び延伸率、絞りの減少の如きに比すれば、その変化量に於いて到底及ばぬものであるが、その本質の重要性に於いて比重、電気抵抗の変化と共に見逃し難い現象である。然るにかいほらず比重、電気抵抗に於いては極めて詳細に研究が行はれ来たのに対し、電溶圧については文献が極めて乏しいのである。これには種々実験遂行上不利な原因がつきまとつてゐるわけであるが、著者等は比較的簡単に実験し得る鈍金属について、冷間加工度と電溶圧(極電位)との関係を実験しつゝあるが、目下完了した銅についての結果について述べてみたい。

2. 実験。試料は電気伝導率 102% (万国標準軟銅を 100% とす) を有する市場の純銅線で、これに冷間線引を行って種々の加工度の試料を準備し、カルメル電極と組合せてその極電位をポテンシオメーターにより測定した。最も苦心を払ったのは試料の調整であって、試験時の形状を一定とするために種々のサイズの軟銅線をつくり、これから全部直径 2 mm におとした。市販の硬銅線はこれを硝酸等でエッチして直径を細くして行くと腐蝕の進行につれて断面円形なる最初の形状が歪んで来て円形でなくなるものである。この理由の一つは内部に於ける硬化が一樣に行はれていないためと考えられる。よって我々は通常の單式トラム式線引機をきけて、Draw bench により細心の注意をもって真直に線引を行った。線引速度は 1.5 m/min であって、商用速度に比して著しく低いものであるが、機械的性質は一般に低いほど良好であって、これは実験上何等妨げとならない。ダイスとの摩擦熱による焼鈍効果は速度の小さいほど少ないことが期待されるからこの場合むしろ好ましいのである。線引の過程は第 1 表の如し。

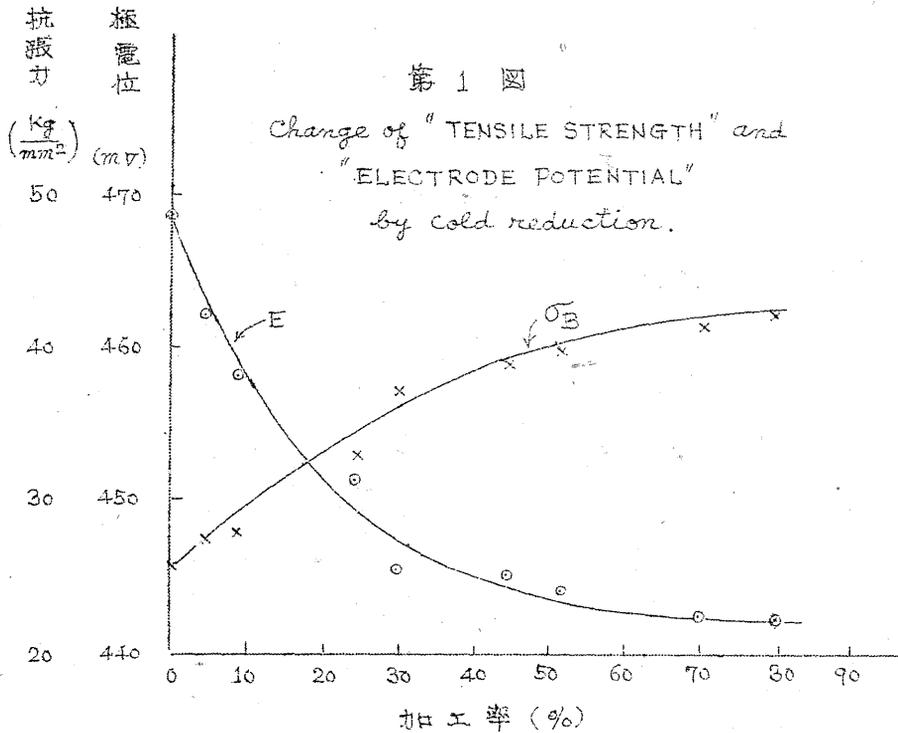
第 1 表

試料番号	線 引 過 程 (ϕ . m. m.)	加工度 (%)
No. 1	2.00 → 2.00	0
No. 2	2.05 → 2.00	4.7
No. 3	2.11 → 2.00	9.1
No. 4	2.31 → 2.2 → 2.1 → 2.00	24.3
No. 5	2.40 → 2.3 → 2.2 → 2.1 → 2.00	30.0
No. 6	2.68 → 2.4 → 2.3 → 2.2 → 2.1 → 2.00	44.5
No. 7	2.88 → 2.7 → 2.4 → 2.3 → 2.2 → 2.1 → 2.00	51.6
No. 8	3.65 → 3.4 → 3.0 → 2.7 → 2.4 → 2.3 → 2.2 → 2.1 → 2.00	69.8
No. 9	4.47 → 4.3 → 4.0 → 3.7 → 3.4 → 3.0 → 2.7 → 2.4 → 2.3 → 2.2 → 2.1 → 2.00	80.0

かくの如き試料から長さ 50 mm の試片を切りとり、切断箇所は切断による冷間加工を受けてゐるおそれあるにより、この部分を除外するためにパラフィンを塗布しておいた。又極電位は表面に関するものであるから、これに接すべき溶液は表面に酸化物を生ぜざる種類のものを選定せねばならぬ。文献によれば $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液が酸

化物を生じないことが記されてゐる。これに従つて $(NH_4)_2SO_4$ の10%水溶液を用ひ、試料は予め酸化物及び微細なキツを除く意味で陽極酸化をおこすことなき條件のもとに電解研磨を行った。

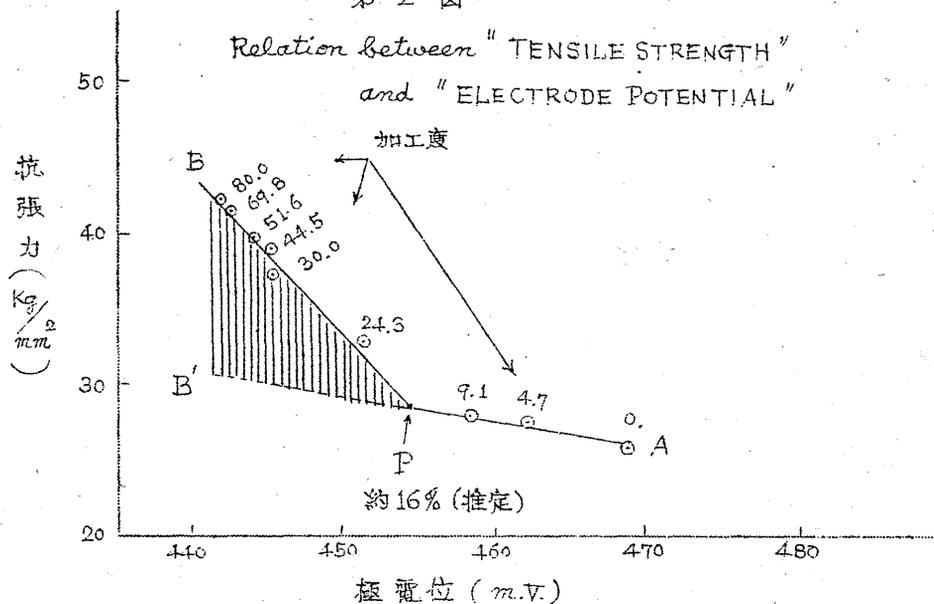
上のようにして得た結果は第1圖に示す通りである。カルメル電極が $(+)$ 、試料は $(-)$ となり、加工が進むと益々電位が降すから極電位は低下して行くのである。圖には抗張力も一緒に記載してある、電位の低下の有様は抗張力とほぼ逆行してゐるものであるが、詳細に眺めれば抗張力が未だ直線的に進行してゐる範囲(加工度40%以下)の20%附近から変化が小さくなってゐるのである。即ち表面を示す電位と全体を示す抗張力とは曲線の姿勢を變ずる處が約20%異つてゐることになる。



第2圖は抗張力と電位の關係を示したものである。附記せる数字は冷間加工度である。これによつて見れば、抗張力と電位の關係は二つのAP, BPなる直線によつて表はされる、この二直線はP處に於いて交るが、この處は加工度からすると約16%と推定せられる。この16%を過ぎると今までの電位の低下と抗張力の増加の關係は破れて抗張

力が著しく増加しはじめることになる。即ち AP の延長 (図中真線で示す) と BP の間の影線部分はこの抗張力の異常増加にあたるわけである。而して P 点なるもの、性質は不明であるが、我々は一応次のよ

第 2 図



うに考えるがよからうと思ふ。冷間加工材は結晶格子が歪んでゐることは X 線によるデバイ輪のボヤケから明かである。加工度が増加すると繊維組織を呈する。これはデバイ輪の強さが次第に一樣でなくなり、遂に切れてくる事によって知られる。繊維組織の発生が何 % の加工度からおこるかについては未だ文献に接してゐないのであるが、10 % 程度では未だ繊維組織を呈するに至らないことが報せられてゐる。

しかしながら表面繊維組織を呈しないものも、これを酸等により腐蝕して直径を小さくして X 線写真を撮影すれば繊維組織を示すものであることは、これもまた周知の事実である。而して加工度 30 % に及べば表面は明かに繊維組織を呈するものである。従つて一応加工度 16 % なる P 点に於いて表面はともかく、内部に於いて繊維組織が表はれはじめたと考えることは必ずしも無理な推論と言えないのであつて AP は單なる *lattice distortion* によるもので、PB 間の影線部分は繊維組織の発生に基づくと思はれるのである。但しこゝに AP 線の延長たる真線の部分は大体の見当を示すに過ぎないのであつて、便宜

上延長したまでであることを断つておく^{*}と共に考察の正否については今後の実験に俟つことゝしたい。

3. 電解研磨による伸率の変化について。

種々の抗張力の純銅線について、研磨領域に於いて電解研磨を行い、その抗張力と伸率を測定した。電解研磨は微視的凹凸をなくするといふ通念に従えば、繰引により生じ得べき微細なクラックもこの処理により除き得るわけで、従つて多少機械的性質もよくなってよい筈である。たゞその程度が引張り試験機によつて認め得るか否かは極めて疑問であつたが測定の結果は表3の如くになった。但し試料は標尺距離 50 mm、直径 2 mm である。

試料	抗張力 (kg/mm ²)		破断応力 (kg/mm ²)		伸 (%)	
	研磨前	研磨後	研磨前	研磨後	研磨前	研磨後
1	29.8	29.6	28.2	28.9	25.0	27.0
2	31.5	31.8	30.3	30.3	10.0	14.4
3	34.0	34.0	32.9	33.0	4.0	6.1
4	36.5	37.1	34.5	35.4	4.0	4.2
5	42.0	43.2	—	—	2.0	2.1

第 3 表

これによれば抗張力には何等差は見られないが、伸には多少改良のあとがうかがわれる。その程度は軟銅線に於いて比較的大で、硬くなるにつれて減少する。これは硬いものはそれ自体伸が少いものであるから当然のことであらう。尚試片の伸び方は明かに二者に差があり、研磨せるものの方が広い範囲にわたつて伸びてゐることを認めた。

4. 結論

(1) 種々の加工度の銅線をつくり、その極電位を測定した。極電位は加工度の増加と共に低くなり電圧を増加する。その傾向は大體抗張力と逆行してゐるが、多少異なるのは電位が表面の関する性質たるに対し、抗張力は内部も影響する性質であるからと思はれる。抗張力と電位との関係は二つの直線にて表はされ、その交点は纖維組織が内

* X線によるデバイ輪は加工により最初ぼやけ、加工の進むにつれて方向性をとるものであるが、同時に最初のぼやけは消失してデバイ輪は再度鋭鋭となるものである。これが何を意味するかは未だ明かでない。従つて真線の動向も判然としないのである。

部に発生する真と想像せられる。又この真以上になると纖維組織発生のため抗張力の増加が特に著しくなったのではないかと考えられる。但しその決定は今後に残された問題で、目下実験中である。

(2) 電解研磨による伸率の変化については多少改良せらるゝ傾向あることを述べた。

本研究に対し文部省科学研究費の補助を受けたことを感謝すると共に実験上多大の便宜を与えられた日立製作所電線工場並びに研究所の各位に対し厚く御礼を申し上げます。