(昭和48年9月10日受理)

ガラス併用熔融紡糸した銅繊維の加熱 における発熱について

名古屋工業大学繊維高分子工学科 後藤 共子・長野正満*・結城康夫
故小田 隆・高井博和

EXOTHERMIC BEHAVIOR ON HEATING OF COPPER FIBER MANUFACTURED BY THE METHOD OF GLASS CONJUGATED MELT SPINNING

By Tomoko Goto, Masamitsu Nagano, Yasuo Yuki,
the late Takashi Oda and Hirokazu Takai

(Nagoya Institute of Technology, Department of Fiber and Polymer Technology,
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Japan)

The thermal analysis of copper fiber, which was manufactured by the method of glass conjugated melt spinning in changing the winding speed and cooling treatment and removed the glass in dissolving into alkali solution, have been studied in the temperature from 20 °C to 450 °C.

The exothermic change of the heat capacity at 250 °C–350 °C was found in differential scanning calorimetry. The value of differential power output (ΔJ) and starting change temperature (T_i) depended on the heating rate (ϕ). ΔJ and T_i were increased by increasing the heating rate. This change was considered as the release of stored energy in spinning. The relationship between the ϕ and T_i was represented $\ln(\phi/T_i) = C - E/RT_i$, where E is the apparent activation energy, R the gas constant and C constant.

Activation energy was obtained to be 14.0 Kcal/mol and gave reasonable agreement with that of self-diffusion of of copper.

Tensile strength decreased and elongation increased on heating at 370 °C for 5 min.

(Received September 10, 1973)

1. 緒 言

近年めざましい複合材料の発展、エレクトロニクスの小型化による金属繊維の必要性が増している。著者らは現在工業的に多量生産方式の確立されている高分子の熔融紡糸法を利用して金属の熔融紡糸を行なった¹⁾。従来繊維科学においては材料として高分子を対象としてきたがそれに比較し化学的にも物理的にも簡単な構造から成り古くから研究がなされている金属が高分子と同様な加工処理を受けて繊維状となった場合の諸物性は基礎的な問題として非常に重要なものである。本研究はその一部としてH.Wagnerのソ連特許によるガラスの曳糸性を利用して紡糸した銅繊維の室温から450℃までの加熱によ

る発熱側への熱容量の変化について検討した。

2. 実 験

2.1 実験試料

主要部を図1に示す紡糸装置により前報¹⁾と同様に紡糸した2系列の銅繊維を試料とした。すなわち直径8 mmのバイレックス・ガラス管内に銅片約1 grを入れ、これを高周波誘導加熱熔融しその先端を他のガラスで溶接しガラス管とともに引き出し巻取機で巻取る。使用した高周波発振器は日本高周波株式会社製YK-8-C型誘導加熱装置、周波数1 MHz、出力5 kWである。加熱コイルは2巻きで内径約10 mmのものである。巻取装置として日東紡株式会社製可変巻取型の特殊装置を使用した。

巻取速度137 m/minで紡糸口から0 cm~6 cmの各位置で氷水を噴水し、冷却効果の異なる銅繊維を作製した。これを試料1とする。さらに氷水で冷却せずに室温20℃で巻取速度を48 m/minから137 m/minまで変

present address: Kagacho-1-18-1, Itabashi
-Ku, Tokyo, Japan.

*東京家政大学 College of Tokyo Kasei 東京都
板橋区加賀町1-18-1

Fig. 1 Schematic drawing of an automatic micro-wire machine

化させて作製した試料を試料2とした。原材料として使用した銅片は試薬1級の純度99.9%と試薬特級99.999%の分析用銅片との2種類を用いたが以下に述べる諸物性はまったく同じであり、本実験においては市販試薬1級品を原材料とした。溶解時に帯熔融精製効果が生じ紡糸した銅繊維の純度は原材料よりも高くなると考えられる。ガラス被覆された銅繊維を300℃に加熱した水酸化ナトリウム熔融液中に1min間浸漬して水洗し表面ガラスを除去した。

以下の実験に使用した銅繊維の繊維直径と製造条件を表1に示す。繊維直径は光学顕微鏡観察から求めた。

Table 1 Copper fiber made by the method of glass conjugated spinning

Sample number	Winding speed (m/min)	Cooling distance* (cm)	Diameter (μ)	Orientation at (200) plane (%)
1-1	137	0	13.2	86.2
1-2	137	2	9.6	90.5
1-3	137	4	6.7	90.1
1-4	137	6	6.0	91.7
2-1	137	—	2.8	92.4
2-2	108	—	5.8	92.0
2-3	73.2	—	8.5	91.8
2-4	50	—	10.0	92.2

* see in Fig. 1.

前報で紡糸銅繊維は繊維軸に対して<100>に優先方位を持つことが示された。

2.2 熱処理

各試料の熱処理を次のように行なった。銅繊維を窒素ガス中昇温速度20℃/minで370℃まで上昇させ、この温度で5min間保持し、室温まで冷却した。

2.3 示差走査熱量計(以下DSCと略記する)による熱測定

理学電機製示差走査熱量計DSC8085型で試料約10mgを窒素ガス中、2.5℃/min、5℃/min、10℃/min、20℃/minの加熱速度で室温から450℃まで加熱し熱容量の変化量を測定した。5回の平均値を実験値とした。

2.4 引張試験

東洋ボールドウィン製Model UTM-II型テンション引張試験機で試料長10mm、引張り速度2mm/min、最大荷重10gで20本以上の引張り試験を行ないその平均値から引張り強さと伸びを求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 銅繊維の熱分析

著者らはさきに空气中でDSCを用いて銅繊維の熱分析を行ない、210℃において発熱側への熱容量の変化が、306℃から吸熱側への熱容量の変化が観察されたことを報告したが¹⁾、空气中では銅繊維が酸化し、正確な熱的挙動を表わしていない。正確な熱分析を行なうため、窒素ガス中酸化のおきない条件のもとで銅繊維を室温から450℃の範囲で2.5℃/min、5℃/min、10℃/min、20℃/minの各昇温速度で加熱して熱容量の変化量を測定した。

各昇温速度で測定した試料2-1の熱分析曲線を図2に示す。図において300℃附近に発熱側への熱容量の変化がみられる。変化開始温度 T_i を図のように決め、熱量変化速度の変化量をジャンプ値 ΔJ とする。 T_i は昇温速度の増大とともに高温側に移動し ΔJ は大きくなる。発熱側への変化を示した試料を冷却し、再度熱分析を行な

Fig. 2 Differential scanning calorimetric curve of copper fiber Sample 2-1

った結果は 250℃～350℃ における発熱側への変化はみられずこの変化は 1 回の加熱で終了していることを示している。

L.M. Clarcbrough, M.E. Hargreaves と G.W. West は引抜き加工した 99.98% の純銅の熱量測定で 250℃～350℃ に発熱量を測定したこの温度で電気抵抗、硬度の急激な減少を観察し、この加工によって生じた貯蔵エネルギーの開放は再結晶に対応しエネルギーはひずみの一次関数となることを報告している。そしてこれは変形によって増大した転位の消滅によるものと結論している⁶⁾。

ガラス併用熔融紡糸した銅繊維の熱測定において観察される発熱変化も紡糸時に生成した冷間加工組織の解消によるものと考えられる。

金属の加工組織の回復に対する熱測定の詳細な研究は古くからなされている⁷⁾ が微量の試料で比較的簡単に測定できる DSC を適用させてガラス併用熔融紡糸した銅繊維の熱分析を高分子のガラス転移と同様な解析の方法⁸⁾ で検討した。

冷間加工した銅の高温での回復または再結晶は加工によって導入された転位の再配列や消滅が重要な因子となり、再結晶化等エネルギーの解放の様子は相当複雑であるが^{6,7)}、この過程が生じる速度は加工によって導入された欠陥の濃度に比例し、その速度定数は温度によってアレニウス型の変化をすると仮定すると、近似的に

$$\ln(\phi/T_f) = C - E/RT_f$$

となる。ここで ϕ は昇温速度、 T_f は変化開始温度、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 C は定数である。 $\ln(\phi/T_f)$ と $1/T_f$ とは直線関係を示し、その傾きから E が算出される。

冷却効果を変えて紡糸した銅繊維の熱分析から求めた ϕ と T_f を使って $\ln(\phi/T_f)$ と $1/T_f$ との関係を図 3 に示す。また、巻取速度を変えて紡糸した銅繊維に適用した結果を図 4 に示す。全試料において $\ln(\phi/T_f)$ と $1/T_f$ はほぼ直線となり傾きから活性化エネルギーを求めると表 2 のようになる。

各試料間による活性化エネルギーの差はほとんどなく約 14.0 kcal/mol となる。実測値に比較するといちじるしく小さい。

紡糸銅繊維の熱分析で得られた発熱側への熱容量の変化は加工によって導入された欠陥の移動によって現われたものでガラス併用熔融紡糸法で製造した銅繊維にも引抜き加工と同様に冷間加工によるひずみエネルギーが生じている。

試料 2-1 について図 2 に示したジャンプ値 ΔJ と昇温速度 ϕ との関係を図 5 に示す。昇温速度とともに熱容量の変化はほぼ直線的に増加する。前述の変化開始温度の

Fig. 3 Relation between $\ln(\phi/T)$ and $1/T$
Sample 1

Fig. 4 Relation between $\ln(\phi/T)$ and $1/T$
Sample 2

Table 2 Apparent activation energy resulted from the plot of $\ln(\phi/T_f)$ versus $1/T_f$

Sample number	Activation energy (Kcal/mol)	Sample number	Activation energy (Kcal/mol)
1-1	13.6	2-1	14.8
1-2	14.8	2-2	14.6
1-3	13.2	2-3	13.6
1-4	14.0	2-4	14.8

Fig. 5 Relation between ΔJ as represented in Fig. 2 and heating rate ϕ
Sample 2-1

バラツキは約2%以内の誤差内にあるが ΔJ のバラツキはそれに比較してたいへん大きく、そのバラツキを図5に矢印で図示する。これは測定中の試料のつめ方、完全にはDSCの原理を実現されえない装置上の問題⁹⁾を含んでいるためであることなどによるものである。

冷却効果の異なる試料に対する ΔJ と ϕ との関係を図6に示す。図中1は試料1-1、2は試料1-2、3は試料1-3、1-4である。測定値のバラツキはあるが冷却効果の小さい試料のほうが昇温速度の依存性は大きくなる傾向にある。

3.2 熱処理前後の銅繊維のX線回折写真の変化

試料2-1の紡糸のまま370°C、5min間熱処理前後のX線回折写真を図7に示す。写真はフィルム-試料間距離約3cm、CuK α を線源として透過法で写したものである。このピンホール写真の模式図を同図に示す。模式図に示すように α を測定し、 $\cos \rho = \cos \theta \cdot \cos \alpha$ の関係をを用いて ρ を求めると(111)における ρ は約58°であり、(200)

Fig. 6 Relation between ΔJ as represented in Fig. 2 and heating rate ϕ
1... Sample 1-1, 2... Sample 1-2, 3... Sample 1-3, 1-4

では90°である。ここで θ はブラッグ角、 α は図7に示される角度で ρ は面間角である。 $\langle 100 \rangle$ と $\langle 100 \rangle$ の ρ は90°であり $\langle 100 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ との面間角は54.7°である。

さらにディフラクト・メーター法によって熱処理前後の構造を調べた。CuK α を線源として入射光線に垂直に繊維を並べた時の結晶(200)面のブラッグ角 θ を表3に示す。

熱処理前のブラッグ角 θ は銅の格子定数から算出した(200)面の $2\theta = 50.5^\circ$ よりも少し歪んでいる。特に冷却位置を2cm、4cmの所で氷水を噴水した場合に低角側への歪みが観察される。定量的には詳細な補正項を考えなければならないが¹⁰⁾が定性的にはブラッグ角の低角例への移動は格子定数が大きくなっていると考えられる。これは紡糸時に周囲を急冷することによって金属の冷却速度が大きくなると、周囲のガラスが凝固しガラスの剪断力が増すことが考えられる。冷却速度が大きくな

7-1 as spinning

7-2 as heated at 370 °C for 5 min

7-3 schematic drawing

Fig. 7 X-ray diffraction photograph

Table 3 The change of Bragg angle of (200) plane of copper fiber on heating at 370 °C for 5min.
(± 0.005)

Sample number	as drawn 2 θ (°)	heat treatment 2 θ (°)
1-1	50.4	50.5
1-2	49.6	50.5
1-3	50.2	50.5
1-4	50.4	50.5
2-1	50.4	50.5
2-2	50.5	50.5
2-3	50.4	50.5
2-4	50.5	50.5

ると金属の液体状態により近い構造をとるため格子定数は固体で安定な格子定数よりも大きくなり、ガラス剪断力が増せば引っぱりにより結晶の横方向の収縮が考えられ、この二つが複雑に作用し合い、ちょうど冷却位置が2 cmくらいの所で歪みが最大となると考えられる。これらは熱処理により、より安定な格子定数へと移り50.5に近づく。

また繊維軸方向の(100)面の配向度は熱処理前後に差はみられなかった。

試料2-1の銅繊維の引張り試験を試料長10mm、引張り速度2mm/minで行なった結果、処理前においては引張り強さは130 kg/mm²、伸びは2.2%であったが処理後においては70 kg/mm²、3.2%となり、熱処理によって引張り強さは低下し伸びは増加した。C. Grandは線引き銅線について抗張力が42 kg/mm²から26 kg/mm²に低下し、伸びが2%から40%に変化すると報告している¹¹⁾が溶融紡糸した銅繊維においても引拔加工と同様な加工硬化が存在する。ここで銅繊維の場合引張り強さが大きいのは前報¹⁾で示したように繊維の直径が10 μ 以下になると直径の減少とともに引張り強さが増し、試料2-1は2.8 μ と非常に繊維が細いためである。

付記：本研究は昭和48年度文部省科学研究助成金によるもので本誌をもって深謝する。

文 献

- 1) 長野正満, 結城康夫, 後藤共子, 井山隆一; 織学誌., **29**, T-461(1973)
- 2) A. ギニエ, "X線結晶学の理論と実際", 386 (1967) 理学電機株式会社
- 3) L.K. Jettters, C. J. Mchargue, R.O. Willians; *J. Appl. phys.*, **27**, 368(1956)
- 4) A. Freda, B.D. Cullity; *Trans. AIME*, **215**, 530(1959)
- 5) 仁田 勇, "X線結晶学" 上, p. 600(1959) 丸善株式会社
- 6) L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, G. M. Wett; *Proc. Roy. Soc.*, **A-232**, 252 (1955)
- 7) 日本金属学会, "新版転位論—その金属学への応用—", **244**, 281(1971) 丸善株式会社
- 8) J. M. Barton; *Polymer*, **10**, 151(1969)
- 9) 高分子学会, "高分子測定法—構造と物性上" **142**, 181(1973)
- 10) 仁田 勇, "X線結晶学" 下, p. 69(1959) 丸善株式会社
- 11) C. Grand; *Rev. Met.*, **6**, 1109(1909)