銅の電気化学的溶解におよぼす塑性変形の影響

浅 和 悟* 春 山 志 郎** 長 崎 久 弥**

Satoru Asawa, Shiro Haruyama and Kyuya Nagasaki : Effects of Plastic Deformation on the Electrochemical Dissolution of Copper. The effect of plastic deformation on the electrochemical behavior of copper was investigated in copper sulfate solution and in sulfuric acid solution.

The electrode potential was restrained to either the reversible potential or the corrosion potential by an electronic potentiostat. The electrode was elongated at a constant strain rate with an Instron type testing machine.

It was found that the electrode yielded anodic current during the plastic deformation. There was no appreciable slip lines after the deformation of specimen in solution, whereas the distinct slip lines were visible after the deformation in air.

The behaviors were explained in terms of the anodic dissolution of an active slip zone formed by plastic deformation.

(Received January 10, 1972)

I. 緒 言

金属の腐食速度あるいは陽極溶解速度が塑性変形により増大することは古くから知られており、とくに応力腐食割れ現象と関連して多くの研究が行なわれてきた^{(1)~(6)}。しかしながら、その本質については、ほとんど未知である。その理由としては、実験的には測定の実現性が悪いことがあげられ、理論的には(1)電極の機械的因子と電極反応因子の相関について未知であること、(2)溶液中、変形を受けている電極面と溶液の相互作用がわかっていないこと、(3)取り扱いの上で、平衡論と速度論が交絡していること、(4)溶解の促進が恐らく局所的であること、などがあげられる。

これまでの研究の多くは^{(2)~(6)}、分極中の試料(主とし

て鉄あるいは鉄合金)に塑性変形を与え、電流増加を記録する方法をとっている。全面溶解と塑性変形による恐らくは局所的な溶解が区別できず、また速度論的なものと平衡論的なものが交絡する一因となっている。著者は、さらに、電子式ポテンシオスタットにより平衡電位に拘束した Cu/Cu⁺⁺ 系について、電極に塑性変形を与えると陽極電流が流れ、流れた電気量は変形量に比例するが、電気二重層の充電に必要な電気量の 1000 倍以上大きいことを示した⁽⁷⁾。

本報告においては、顕微鏡観察により塑性変形による表面状態の変化と、上に述べた陽極溶解現象との関連について考察する。

- * 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
- ** 東京工業大学工学部 (Faculty of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
- (1) H. Gerischer and H. Rickert : Z. Metallk., **46** (1955), 681.
- (2) T. P. Hoar and J. M. West : Proc. Roy. Soc., **A 286** (1962), 304.

- (3) T. P. Hoar and J. C. Scully : J. Electrochem. Soc., **111** (1964), 348.
- (4) R. G. Raicheff, A. Damjanovic and J. O'M. Bockris : J. Chem. Phys., **47** (1967), 2198.
- (5) A. R. Despic, R. G. Raicheff and J. O'M. Bockris : J. Chem. Phys., **49** (1968), 926.
- (6) T. P. Hoar and J. R. Galvele : Corrosion Sci., **10** (1970), 10.
- (7) S. Haruyama : S. Asawa and K. Nagasaki : Denki Kagaku, **39** (1971), 564.

II. 実験方法

(1) 無酸素銅板(Cu: 99.99%以上)を Fig.1 のように切出し、試料とした。それを 400°C, 2 時間真空中で加熱し、その後炉冷したものである。Fig.1 の斜線部分をセロテープで被覆し、平行部をリン酸溶液中で電解研磨し、表面を平滑にした。電解研磨後ただちに蒸留水で洗滌した。

破断後の検鏡面は破断面から約 10 mm はなれたところとした。

(2) 溶液は 0.1 MH_2SO_4 , 0.1 $\text{MH}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{MCuSO}_4$ の 2 種類とした。これらの溶液は実験に先だって、貯液ソウ中で、活性銅塔(200°C)を通した窒素により脱酸素されている。

(3) 測定装置の概略を Fig.2 に示す。測定ソウは内容積約 50 mL のシリンダー状のガラス製容器であり、その上下をシリコンゴム栓で閉じてある。対極には焼鈍した純銅板を用いた。電位設定にはポテンシオスタット(日亜計器 NP 250)を使用した。電流の経時変化曲線の測定には、分極回路に 100 オームの標準抵抗を接続し、両端の電位差を記録計で記録した。付加応力はインストロン型引張り試験

Fig.1 Test piece for tensile test

Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus

- 1: Potentiostat
- 2: Calomel half cell
- 3: Specimen
- 4: Tensometer chuck
- 5: Counter electrode
- 6: Electrolytic cell
- 7: Reservoir
- 8: Recorder
- 9: Active Cu bed
- 10: N_2 gas bomb

機を用い、そのひずみ速度を 35%/min, 70%/min の 2 種類とした。測定の前処理として、電極は測定ソウ中で数秒間 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ でアノード分極し、続いて 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で数秒間カソード分極した後、実験に供した。

測定温度はすべて室温 ($20^\circ \pm 2^\circ\text{C}$) である。

III. 実験結果

1. 平衡電位系における測定

光学顕微鏡による観察においては、Photo.1 (a), (b) は試験片を大気中、常温において、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_1 (=70\%/ \text{min})$, $\dot{\epsilon}_2 (=35\%/ \text{min})$ で引張り試験を行ない、破断後ただちに検鏡したものである。Photo.1 (a), (b) にみられるように、どちらの場合も、すべり線が明瞭に見えるが、この程度のひずみ速度のちがいで、すべり線の間隔に変化はみられない。Photo.2 は $\dot{\epsilon}_1$ で常温、大気中で引張り試験を行ない、破断後、試験片を 0.1 $\text{MCuSO}_4/0.1 \text{MH}_2\text{SO}_4$ 溶液中に浸漬した試料の表面顕微鏡写真である。Photo.3 は 0.1 $\text{MCuSO}_4/0.1 \text{MH}_2\text{SO}_4$ 溶液中にあらかじめ試験片を浸漬しておき、これを $\dot{\epsilon}_2$ で引張り試験を行なったものである。この場合、試験片の電位は、変形が起きている間は、平衡電位からアノード側にずれ、破断するとその平衡電位にもどる。Photo.2 と Photo.3 を比較すると、前者では、すべり線が明瞭に残っているが、後者では、それが不明瞭になっている。すなわち、あらかじめ硫酸銅溶液中に試験片を浸漬しておき、これに引張り変形を行なったものと、引張り破断後に硫酸銅溶液中に浸漬したものの相違がはっきりしている。

次にポテンシオスタットにより強制的に電極電位を平衡状態に保った系に引張り変形を与えた場合、測定はまず、ポテンシオスタットにより Cu/Cu^{++} の可逆電位を測定し、その電位にポテンシオスタットの設定電位を合わせ、次に分極回路を閉じた後、電流感度を上げ、正確に電流が 0 になるように設定電位を調整した。この電位は Nernst の可逆電位の式に従うことが確認された。Fig.3 は 0.1 $\text{MCuSO}_4/0.1 \text{MH}_2\text{SO}_4$ 溶液中において $\dot{\epsilon}_1$ で電極を引張り変形したときの電流-時間曲線である。電流は初め 0 になっているが、引張り変形が開始されると、電流は時間とともに増加し、次第にその増加率は減少し、ついには一定値となるが、破断寸前で急激に減少し、破断して 0 になる。破断した後の試験片表面の顕微鏡写真を Photo.4 に示す。表面は比較的なめらかで、すべり線はみえない。

2. 腐食電位系における測定

0.1 MH_2SO_4 溶液中における測定を 1. の場合と同様に行なった。Photo.5 は $\dot{\epsilon}_1$ で大気中で引張り試験を行なった後の 0.1 MH_2SO_4 溶液中へ浸漬し、その後検鏡したものである。この結果から容易にすべり線を観察することができる。しかし、0.1 MH_2SO_4 溶液中に試験片を浸漬してお

Photo.1 Optical microscopic observation of slip traces formed by tensile deformation of electropolished polycrystalline pure Cu in air

- (a) $\dot{\epsilon}_1$: strain rate 70%/min ($=11.6 \times 10^{-3}/\text{sec}$)
 (b) $\dot{\epsilon}_2$: strain rate 35%/min ($=5.8 \times 10^{-3}/\text{sec}$)

Photo.2 Optical microscopic observation of Cu surface immersed in 0.1 M CuSO_4 solution after tensile deformation with strain rate $\dot{\epsilon}_1$ in air

き、電位が定常状態になった後、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_1$ で引張り試験を行なった場合の表面 **Photo.6** においては、すべり線は不明瞭であった。さらに腐食電位に電極電位を拘束した系での測定について、測定はまず、電極を電解セル中に設定し、電極の両端をインストロン型引張り試験機のチャックの部分に固定する。次に活性銅塔を通過した窒素により十分脱酸素された 0.1 M H_2SO_4 溶液を貯液ソウより窒素加圧によってセル中に流し込んだ。この状態で電位が定常状態になるまで数 10 分を要するので、引張り試験は試料浸漬後 1 時間経過してから開始した。電位設定は可逆電位系における場合と同様、腐食電位にポテンシオスタットの設定電位を合わせ、次に分極回路を閉じた後引張り変形を与え、試料破断後検鏡した。これは **Photo.7** に示す。この結果は 1. で観察したときと同様、すべり線はみられなかった。

Photo.3 Optical microscopic observation of Cu after tensile deformation (strain rate $\dot{\epsilon}_2$) in 0.1 M CuSO_4 solution

Fig.3 The transient current passed by tensile deformation of the copper electrode restrained to the reversible potential. Strain rate 70%/min (at 20°C)

Photo.4 Optical microscopic observation of Cu after tensile deformation (strain rate $\dot{\epsilon}_1$) in 0.1 M CuSO_4 solution, restrained to the reversible potential by electronic potentiostat

Photo.5 Optical microscopic observation of Cu immersed in 0.1 M H_2SO_4 solution after tensile deformation (strain rate $\dot{\epsilon}_t$) in air

Photo.6 Optical microscopic observation of Cu after tensile deformation (strain rate $\dot{\epsilon}_t$) in 0.1 M H_2SO_4 solution

IV. 考 察

溶液中に浸漬された試験片に引張り変形を与える場合、まず硫酸銅溶液中にある電極は電気化学的平衡が成立している。Fig.4に模式的に可逆電位系の部分分極曲線を示す。この状態(試料の電極電位は E_r である)で電極に引張り変形を与えた場合、電極表面にはアノード的に活性部分が出現し、この図の点線で示すように、アノード分極曲線は変化すると考えられる。この場合外部電流が0であるから電気的中性条件により、電極電位は一時的に混成電位 E_M に移動する。ここで活性部分は溶解し、不活性部分への析出が起こり最終的には、元の可逆電位にもどる。これと類似の考えが Clarke⁽⁸⁾ によって提案されている。この

Photo.7 Optical microscopic observation of Cu after tensile deformation (strain rate $\dot{\epsilon}_t$) in 0.1 M CuSO_4 solution, restrained to the mixed potential by electronic potentiostat

一時的混成電位における溶解電流によって Photo.3 はすべり線が不明瞭になるものと考えられる。

次にポテンシオスタットを用いて定電位(可逆電位 E_r)に設定された電極に塑性変形が与えられた時は i_a^0 のアノード電流が流れ、一方カソード電流は i_c^0 であり、この際測定される外部電流が Fig.3 のアノード電流であり、Fig.5 における i_{pl} である。その結果 Photo.4 に示すように、すべり線のまったく見られないものが得られる。

腐食電位系における観察にしても同様に考えることができる。すなわち、腐食電位にある電極に引張り変形が与えられると、電位は一時的に負の側に移動するが最終的には元の腐食電位にもどる。腐食電位に電位を拘束した場合には活性部分が溶解するまで大きい電流が流れ、活性部分の溶解消失とともに元の定常状態にもどるものと考えられる。

Fig.4 Schematic diagram of partial polarization curve of reversible electrode

(8) M. Clarke : Corr. Sci., 10 (1970), 671.

Fig. 5 Model of dissolution of one slip zone under plastic deformation

これまでの研究は、そのほとんどは混成電位系における測定であるが、いずれの場合も塑性変形によって金属の溶解が促進されることが報告されている^{(1)~(6)}。すなわち硝酸塩溶液中における軟鋼のアノード溶解の研究において Hoar ら⁽⁶⁾ は、定電位で軟鋼を分極し、降伏変形を与えるとアノード電流が増大することを示した。このことを降伏変形によって表面にあらわれた場所 (active sites) の溶解であるとした。また、Bockris らは⁽⁵⁾、鉄、ニッケル、モリブデンなどの金属を定電位陽分極し、定ひずみ速度で変形を与えることにより電流が増加することを認め、次のように説明した。すなわち、すべりによって表面にあらわれた高指数面の陽極溶解速度が大きいため陽極電流は増加する。それ故、銅、ニッケルのような、すべりが低指数面でしか起こらないような金属では、その溶解電流は非常に小さいものとした。前報⁽⁸⁾において著者は、平衡電位にある Cu 電極に急激な塑性変形を加え、そのときの過渡電流を測定した。その結果、通過した全電気量は塑性変形による表面積の増加に比例することを見出し、このことを塑性変形によって形成された表面活性点の溶解電流として取り扱った。しかし、ここで、活性点とは一体どこであるのかについては、Hoar の説によると非常にあいまいである。また、Bockris による高指数面の溶解とすれば Photo. 3, 4, 6, 7 における比較的平板状をした表面を説明することはできない。さらに本実験におけるような平衡電位における溶解現象を説明することはできない。以上のことから、この塑性変形による溶解は、すべり線近傍部分でおこるものとして、すべり線のモデルをも併用して溶解量の推算を試みた。この推算に当っては、すべり線は表面に様に分布しているものとする。

いますべり線の間隔を l とすると、単位長さ当りのすべり線の本数は $1/l$ である。この銅電極は最初の平行部の長さを L_0 、破断後 L になったとすると、引張り変形によって生成したすべり線の本数は、電極の両面にあることを考慮して

$$2/l(L-L_0) \quad (1)$$

となる。Fig. 5 にすべり線を模式的に示す。図におけるす

べり面 ABCD の点 A からすべり線の頂点 E をのぞむ角を θ とすると、すべりは全表面一様であるから

$$\sin \theta = L_0/L$$

それ故、すべり線 1 個当りの Fig. 5 における三角柱の部分 AGD-BHC の体積は、すべり線の長さを d とすると

$$\frac{1}{2} l \cos \theta \cdot l \sin \theta \cdot d \quad (2)$$

式 (1), (2) から、表面にすべり出た部分全体の体積 V は

$$V = 2/l(L-L_0) \cdot \frac{1}{2} l \cos \theta \cdot l \sin \theta \cdot d$$

$$= ld(L-L_0) \sin \theta \cdot \cos \theta \quad (3)$$

一方、純銅は面心立方構造を有し、その格子定数は a であり、単位格子当りの原子数を i とすると、単位体積当りの原子数 B は

$$B = i/a^3 \quad (4)$$

それ故、表面にすべり出た部分全体の原子数を P とすると式 (3) と (4) から

$$P = BV \quad (5)$$

今、電極表面では引張り変形中に溶解反応 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2e$ が起こっているものと考え、上記のすべりによって表面に出た部分の溶解に要する電気量 x は、

$$x = P/N \cdot F/Z \quad (6)$$

ここに N : アボガドロ数

F : ファラデー定数

Z : 原子価

ここで、実際のすべり線の間隔は Photo. 1 において約 1 mm につき 1 個観察されるから、写真の倍率を考慮して 1 cm 当り 36000 個のすべり線が存在することになる。また、Fig. 3 より破断後の平行部の長さ $(L-L_0)$ は 1.1 cm である。さらに、すべり線の長さ d は Fig. 1 において試料の (l_1+l_2) とおける。また、面心立方格子を有する銅は単位格子当り 4 個の銅原子を含み、その格子定数は $3.6 \text{ \AA}$ である。また、この銅の溶解に際しては原子価 2 価の原子として計算される。アボガドロ数 6.02×10^{23} 、ファラデーの定数 96500 クーロンであることから、求める x の値を計算すると、44.6 ミリクーロンとなり、実際に Fig. 3 の電流-時間曲線を図上積分して求めた値 (破断までに溶解に使われた電気量) 18 ミリクーロンと、良い対応を示した†。

V. 結 論

銅の電気化学的挙動におよぼす塑性変形の影響について測定した結果、以下のことを得た。

(1) 溶液中で引張り変形を行なうと、すべり線が不明瞭になる。またこのとき試験片の電位は変形の進行中はアノード側にずれ、破断するとともにもとの電位にもどる。

(2) 一方、引張り変形後、溶液中に浸漬した試料は、そのすべり線が明瞭に観察できる。

(3) ポテンシオスタットによって可逆電位に試料の電位を拘束して引張り変形を与えると電流が流れる。顕微鏡観察の結果、表面は比較的なめらかで、すべり線はまったく見られない。

(4) このことは塑性変形によって形成された活性なすべり帯のアノード溶解によるものと考えられる。

終りにのぞみ、本研究の装置作成にあたって御協力下さった本研究室小室 登氏に厚く感謝致します。

† 実験的には溶解電気量は、ひずみ速度に依存し、ひずみ速度を小さくすると溶解電気量は増加する。ここで推算した値は、溶解電気量の上限になっている。このことについては、後報で述べる。