

屋外大気環境中における銅の微小腐食挙動

Minimal Corrosion Behavior of Copper
in Outdoor Environments

2015年2月

渡辺 正満
Masamitsu WATANABE

屋外大気環境中における銅の微小腐食挙動

Minimal Corrosion Behavior of Copper
in Outdoor Environments

2015年2月

早稲田大学大学院 基幹理工学研究科

渡辺 正満

Masamitsu WATANABE

目次

第1章 序論

1. 1	本研究の背景と目的	1
1. 2	銅の物性と用途	2
1. 3	本論文の概要	5
1. 4	引用文献	8

第2章 大気腐食に関する従来知見と課題

2. 1	大気腐食の特徴	9
2. 2	大気腐食に影響する因子	11
2. 3	炭素鋼の大気腐食	17
2. 4	亜鉛の大気腐食	20
2. 5	銅の大気腐食	25
2. 6	小括	35
2. 7	引用文献	37

第3章 微小腐食における生成物の同定・化学状態・表面形態

3. 1	緒言	40
3. 2	暴露実験方法	40
3. 3	大気環境分類について	41
3. 4	腐食生成物の同定	43
3. 5	暴露後表面における元素の化学状態分析	62
3. 6	腐食生成物の表面形態	85
3. 7	暴露銅板上の硫黄付着量及び塩化物付着量の解析	101

3. 8	腐食生成物の生成条件の熱力学的解析	112
3. 9	小括	126
3. 10	引用文献	128
第4章 微小腐食における生成物中の腐食促進元素の深さ方向解析		
4. 1	緒言	133
4. 2	オージェ電子分光法による元素の深さ方向解析	134
4. 3	グロー放電発光分光法による元素の深さ方向解析	148
4. 4	小括	159
4. 5	引用文献	160
第5章 腐食生成物の形成に対する硫黄化合物及び塩化物の影響		
5. 1	緒言	161
5. 2	硫黄化合物（酸化硫黄及び還元硫黄）の影響	161
5. 3	塩化物の影響	204
5. 4	小括	213
5. 5	引用文献	215
第6章 銅の微小腐食メカニズム		
6. 1	緒言	218
6. 2	各環境における微小腐食メカニズム	218
6. 3	小括	221

第7章	長期暴露との関係	
7. 1	緒言	223
7. 2	都市部における暴露実験	223
7. 3	微小腐食と長期暴露との関係	238
7. 4	小括	248
7. 5	引用文献	249
第8章	通信装置の腐食対策	
8. 1	緒言	251
8. 2	金属板暴露自動化装置（環境レコーダ）の開発	252
8. 3	屋外設置ボックスの塩害対策	263
8. 4	硫黄泉地域における通信装置の故障対策	272
8. 5	小括	276
8. 6	引用文献	277
第9章	結論	
9. 1	本論文の結論	278
9. 2	今後の課題と展望	280
Appendix	表面解析手法の原理	
Appendix 1	X線回折法	1
Appendix 2	蛍光X線分析	4
Appendix 3	X線光電子分光法	7
Appendix 4	走査電子顕微鏡	14
Appendix 5	オージェ電子分光法	18

Appendix 6 グロー放電発光分光法

..... 22

謝辞

研究業績

第1章 序論

1. 1 本研究の背景と目的

情報通信企業は情報通信サービスを提供するため膨大な量の通信設備を保有している。通信設備を構成する材料は通信ケーブル外被などに用いられている有機材料（プラスチック）、土木設備などに用いられているコンクリート、鋼管柱やケーブルつり線をはじめとした金属材料に大別できる。通信設備は多種多様な屋外及び屋内環境中に設置されており、金属材料の場合には腐食が主な劣化原因となる^{1,2)}。通信機械室（屋内環境）に設置されている電子交換機や伝送装置、IP（Internet Protocol）ネットワークを構成するサーバーなどは多くの電子部品・電子デバイスから構成されており、大気腐食によって装置故障を引き起こす^{3,4)}。さらに、近年の通信の光化や携帯電話を代表例とするモバイル通信の普及に伴い、従来は屋内環境に置かれていた通信装置が屋外の簡易ボックス内に收容されるなど設置環境が変化し、腐食の観点からより過酷な環境へと変化している。このような状況下で情報通信サービスの信頼性を確保するためには、通信装置の維持や管理の高度化が不可欠であり、腐食対策は最優先の課題の1つである。

銅は耐食性が高い金属であると共に高い導電性を有するため、通信装置を構成する電子部品・電子デバイス中のスイッチ・リレー・コネクタなどのばね・接点や集積回路・半導体素子のリード・インターコネクション材料として広範に用いられている主要な金属材料である⁵⁾。従来のLSIの配線材料であるアルミニウムに比べて銅の抵抗率は低く、信号の遅延を減らして高速化を図ることができる。そのため、1990年代後半から銅が代替配線材料として利用され、銅の重要性は増加してきている。しかしながら、近年の電子部品・電子デバイスにおいては高速化・高密度化の進展に伴って小型化・微細化が進んでおり、使用

される大気環境中における微小な腐食であっても部品・デバイスの信頼性に致命的な影響を与えることが知られている⁶⁻⁹⁾。したがって、銅の大気環境中における微小腐食挙動を知ることが重要である。

銅は屋根をはじめとする建築材として古くから使用されてきた金属材料である。建築材としての銅の大気腐食研究は数年～数10年の屋外暴露による腐食速度の決定と腐食生成物の同定が主である。一方、電子部品に銅が広く用いられてくるようになると、長期信頼性を確認するための加速試験が盛んに行われるようになった。銅の腐食に対して腐食性ガス種、ガス濃度、温度、相対湿度の影響を把握し、効率的な加速試験の確立に主眼が置かれている。しかしながら、加速試験における銅の腐食挙動は実環境中とは異なることが指摘されている。実環境における銅の微小腐食の挙動を考察する場合には従来研究の知見のみでは不十分であり、さらに踏み込んだ研究が必要である。

本研究では、屋外大気環境中における銅の微小腐食の挙動を明らかにすることを目的とする。腐食の進行は腐食生成物の保護性に左右される。すなわち、生成物が保護性を有している場合には腐食は抑制される。屋外大気環境中に存在する硫黄化合物及び塩化物は銅に作用して多種多様な生成物を形成するため、それらが腐食に及ぼす影響に着眼する。実環境で生成した微小腐食の生成物の物理分析法による解析によりその特徴を把握し、腐食生成物の形成条件の熱力学的解析から硫黄化合物及び塩化物が及ぼす影響を考察する。それらを踏まえて、銅の微小腐食メカニズムを提案する。また、通信装置の維持管理を行ううえで重要な腐食の促進因子を明確にし、腐食対策に反映する。

1. 2 銅の物性と用途^{10,11)}

銅の発見は紀元前 8000 年頃と言われており、非常に古くから使用されてきた金属である。発見以降、銅の1つの特性である展延性を利用して、生活用具や

武器などとして使用されるようになってきた。2009年の日本の銅地金消費は98万トンであり、64%が電線向け、35%が伸銅向けとして消費されている¹²⁾。消費の約6割を占める電線は、電力用、通信用、巻線用、特殊機器用、複合ケーブル用に大別される。表1-1に銅（純銅）の物性値をまとめて示す。

表 1-1 銅(純銅)の物性値¹¹⁾

性質	数値ほか
結晶構造	面心立方晶
格子定数 (nm)	0.36148
原子容 (nm ³ /atm)	0.01181
モル原子容 (10 ⁻⁶ m ³ /mol)	7.111
原子量 (g/mol)	63.546
密度 (10 ³ kg/m ³)	
計算値 (293K)	8.936
実測値 (293K)	8.89~8.95
融点 (K)	1356.45±0.1
沸点 (K)	2855
蒸気圧p(Pa), T(K)	Log(p) = -17.650T ⁻¹ +11.265-12.73log(T)
熱膨張係数 (1/K)	
線 (293~373K)	17.1×10 ⁻⁶
比熱 (J/K/kg) : 固体(298K)	384.8
比抵抗温度係数 (nΩ・m/K)	0.068 (293K)
ヤング率 (GPa)	128
剛性率 (GPa)	46.8
ポアソン比	0.37

銅及び銅合金は以下に示すような優れた特性を持っているため、多種多様な用途に使用される¹²⁾。

- (1) 導電率が高い
- (2) 熱伝導度が高い
- (3) 伸延性に富む

- (4) 切削加工性が良い
- (5) 熱間加工性が良い
- (6) ばね特性が良好
- (7) 低温脆性がない
- (8) 磁性がない
- (9) 耐食性が良好
- (10) 色沢が美しい
- (11) めっき及びはんだ付けが容易

金属の中で銅は常温では銀に続いて 2 番目の電気の良導体であり、電動機、配電盤、IC リードフレーム、その他多くの配線などの電気機器部品として広範に使用されている。導電率とも呼ばれる慣用単位 IACS(International Annealed Copper Standard)%は、1913 年に世界の産銅国が焼きなました銅の測定値を持ち寄り、20℃ (293K) での抵抗率 ρ の平均値 17.241 (n Ω ・m) を 100%とすることに取り決めたもので、

$$\rho = 1724.1/\text{IACS}\% = 1/\sigma \quad (1-1)$$

の関係がある (σ は電気伝導率)。理想的な純銅では 103 IACS%に相当する ρ を持つとされている。

また銅は銀に続いて 2 番目に熱伝導度が高く、化学工業の熱交換器、蒸留釜、クーラーの熱交換器、家庭用風呂釜などに使用される。

銅の標準電極電位は水素の標準電極電位よりも貴であり、水素イオンをカソードとしては腐食しない。しかしながら、大気中の酸素や硫化水素などの成分により影響を受け、亜酸化銅 (Cu₂O) や緑青 (塩基性硫酸銅、塩基性炭酸銅、塩基性塩化銅) を生成する。これらの皮膜は、腐食の進行を抑制する方向に働き、緑青が生成することにより色彩が美しくなることから、屋根をはじめとす

る建築材料として用いられる。また、淡水中での長期暴露後には、銅の表面は亜酸化銅を主体とする皮膜を内層、塩基性炭酸銅を外層とする皮膜で被われるようになる。

1. 3 本論文の概要

本論文は9章で構成され、以下に各章の概要を示す。各章の関係を図 1-1 に示す。

第1章「序論」では、本研究の背景と目的、研究対象である銅の特性と用途、また本論文の概要を述べる。

第2章「大気腐食に関する従来知見と課題」では、大気腐食の原理、及び各種金属（炭素鋼・耐食性鋼、亜鉛、銅）の大気腐食に関する従来知見を、温度、相対湿度、二酸化硫黄、海塩粒子（塩化物イオン）の影響に着眼してまとめ、課題を示す。

第3章「微小腐食における生成物の同定・化学状態・表面形態」では、従来研究で十分に解明されていない銅の微小腐食における生成物に含まれる結晶性化合物、表面化学状態及び表面形態に関する知見をまとめる。また、硫黄及び塩素を含む腐食生成物の生成条件を熱力学的に解析し、微小腐食生成物の安定性を考察する。

第4章「微小腐食における生成物中の腐食促進元素の深さ方向解析」では、生成物中の元素の深さ方向分布に関する知見をまとめる。特に、腐食促進元素である硫黄及び塩素の微小腐食生成物中における分布の特徴を明らかにする。

第5章「腐食生成物の形成に対する硫黄化合物及び塩化物の影響」では、硫黄化合物である硫黄酸化物（二酸化硫黄、エアロゾル中の硫酸イオン）及び還元硫黄（硫化水素）及び塩化物（塩化物イオン）が銅の微小腐食において果たす役割を熱力学的解析により考察する。

第6章「銅の微小腐食メカニズム」では、第3章及び第4章で得られた微小腐食における生成物の特徴と第5章で得られた硫黄化合物及び塩化物の影響を踏まえて、微小腐食メカニズムを提案する。

第7章「長期暴露との関係」では、微小腐食と従来から知見の得られている長期暴露との関係を腐食生成物及び腐食速度の観点から明らかにする。

第8章「通信装置の腐食対策」では、腐食促進因子である塩化物及び還元硫黄（硫化水素）の影響する環境における通信装置の腐食対策についてまとめる。

第9章「結論」では、各章で述べた結果を包括し、本論文の結論及び今後の課題と展望を述べる。

また、本研究で微小腐食生成物の分析のために用いた表面解析手法（分析手法）の原理及び各手法により得られる知見をまとめ、巻末に APPENDIX として添付する。

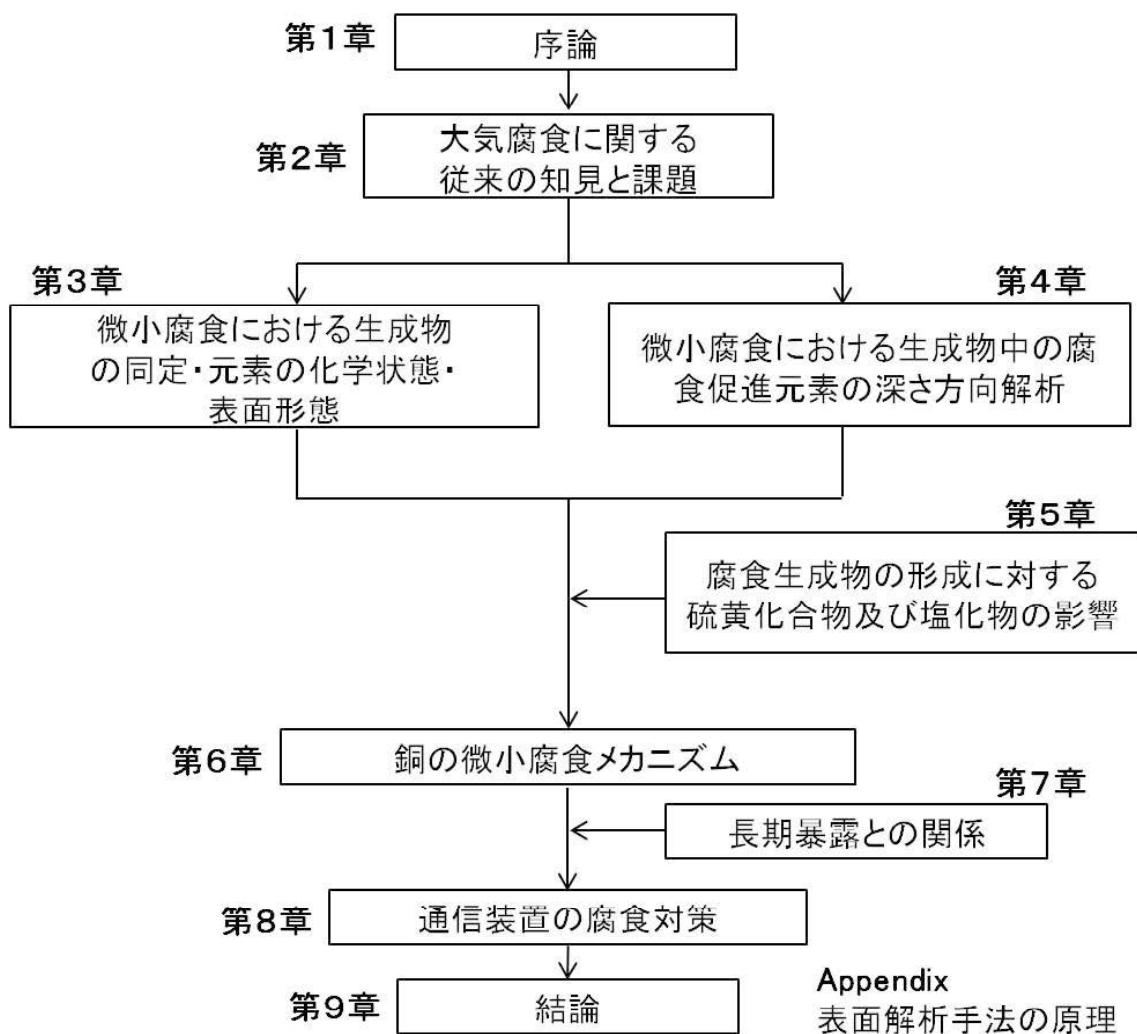


図 1-1 本論文の構成

1. 4 引用文献

- 1) 半田隆夫、宮田恵守：材料と環境、49、649 (2000).
- 2) 「最新 腐食事例解析と腐食診断法」、石原只雄監修、p.686、テクノシステム (2008).
- 3) 池田幸介、渡辺正満：大気環境学会誌、35、310 (2000).
- 4) M. Watanabe, H. Hirota, T. Handa, N. Kuwaki, and J. Sakai: Paper 2648 presented at 17th International Corrosion Congress, Las Vegas, USA (2008).
- 5) 「材料環境学入門」、腐食防食協会編、p.112、丸善 (1993).
- 6) 尾崎敏範、石川雄一：材料と環境、49、641 (2000).
- 7) Y. Ishikawa and T. Ozaki: Corrosion and Reliability of Electronic Materials and Devices, PV 99-29, p.59, The Electrochemical Society (1999).
- 8) R. E. Lobnig, R. P. Frankenthal, C. A. Jankoski, D. J. Siconolfi, J. D. Sinclair, M. Unger, and M. Stratmann: Corrosion and Reliability of Electronic Materials and Devices, PV 99-29, p.97, The Electrochemical Society (1999).
- 9) R. B. Comizzoli, R. P. Frankenthal, P. C. Milner, and J. D. Sinclair: Science, 234, 340 (1986).
- 10) 「銅のおはなし」、仲田進一、日本規格協会 (2000).
- 11) 「金属便覧 (改訂 6 版)」、日本金属学会編、丸善 (2000).
- 12) 日本伸銅協会公表データ

第2章 大気腐食に関する従来知見と課題

2.1 大気腐食の特徴¹⁾

表面を磨いた金属（鉄など）を大気中に置くと、時間経過と共に表面は金属光沢を失ってくもりはじめ、さらに長時間経つと錆を生じるようになる。この現象が大気腐食である。くもりは大気腐食の始まりを示すと共に、金属製品の見栄えを悪くする。大気腐食は屋内でも屋外でも起こり、特に風雨にさらされる屋外では激しく、屋外の橋や道路などの土木構造物などでは重要な問題である。

金属の大気腐食には水と酸素が必要である。大気中では酸素は十分に存在するため、水さえあれば腐食は起こる。金属面に水の付着していないときの大気による金属の腐食は、酸化皮膜の形成である。しかしながら、その厚さは10～40Å程度で止まってしまうため肉眼的には見分けられない。このような腐食を「乾き大気腐食」と呼ぶ。金属面に大気中の水蒸気が凝縮して水膜を作ると腐食が始まる。これを「しめり大気腐食」と呼ぶ。付着水が増して水滴となり、さらに全面がぬれて水膜が肉眼でも認められるようになったときを「ぬれ大気腐食」と呼び、それ以上、水が多くなれば浸漬状態での腐食になる。

上記のように、大気腐食は水膜による腐食であるということに特徴があり、水膜の厚さが腐食速度に影響する。Tomashovが示した水膜の厚さと腐食速度との関係の概念図を図2-1に示す²⁾。図2-1で、Ⅰの領域での腐食は主として酸素による酸化膜の形成だけであり、水が付着するとしても物理吸着の程度で、電解質としては働かないため、腐食はわずかである。水膜の厚さがⅡの領域になると、次第に電解質として作用するようになり、湿食が起こり始め、厚さが増すとともに腐食速度も増加する。さらに水膜の厚さが増して1μmを超えると酸素拡散が遅くなるため腐食速度は低下する（Ⅲの領域）。水膜が1mm以上にな

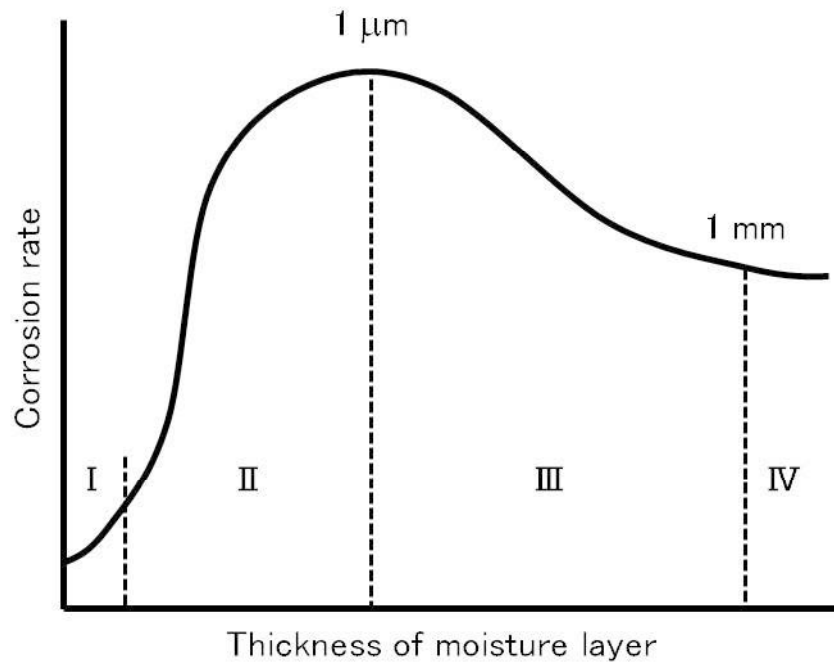


図 2-1 金属表面の水膜の厚さと腐食速度との関係を示す概念図²⁾

る領域IVでは浸漬腐食と同じ状態になる。

大気腐食でのカソード反応は主として溶存酸素の還元反応である。薄い水膜下での腐食は浸漬腐食に比べて酸素拡散が速い。Rosenfel'd³⁾は、銅表面上の塩化ナトリウム水溶液 (0.1 N) の液膜厚さと酸素還元反応速度との関係を調べた。図 2-2 に液膜厚さと酸素還元反応速度との関係を示す。図 2-2 は水膜の厚さが減少するにつれて酸素還元反応速度が増加することを示している。図 2-2 には酸素拡散層の厚さの計算結果も併せて示した (鎖線)。水膜厚さが減少するにつれてその中で酸素拡散層が占める割合は増加し、10 μm 以下では酸素拡散層と水膜厚さとはほぼ同じ厚さになる。

ぬれ大気腐食 (図 2-1 における III の領域) ではカソード支配である。しめり大気腐食 (図 2-1 における II の領域) ではカソード反応は促進されるのに対して、アノードでは金属イオンの水和反応に要する水分の欠乏から反応速度が遅くなり、アノード支配になる。

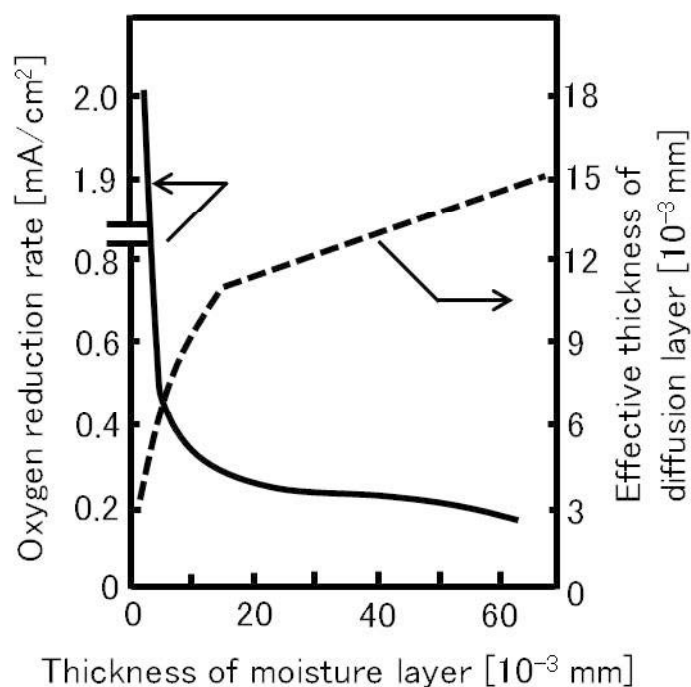


図 2-2 銅表面上の 0.1 N 塩化ナトリウム水溶液膜の厚さと酸素還元反応速度との関係³⁾

2. 2 大気腐食に影響する因子

2. 1 に示した大気腐食の特徴から、大気中の湿分（相対湿度）が大気腐食に影響することは明らかであり、それ以外にも降水、大気汚染物質、温度が影響する。本節では、大気腐食に影響する因子についてまとめる。

2. 2. 1 相対湿度¹⁾

降雨がなくても大気中の湿分が金属表面で凝結して水になれば腐食は起こる。屋内では降雨の影響はなく、大気腐食は凝結水によって起こる。したがって、相対湿度が重要な因子となる。水分の凝結は相対湿度が 100% にならない限り起こらないはずであるが、Vernon が報告しているように相対湿度が約 60% 以上になると急に腐食速度は増加する（図 2-3）⁴⁾。腐食速度が急に増加する相対湿度

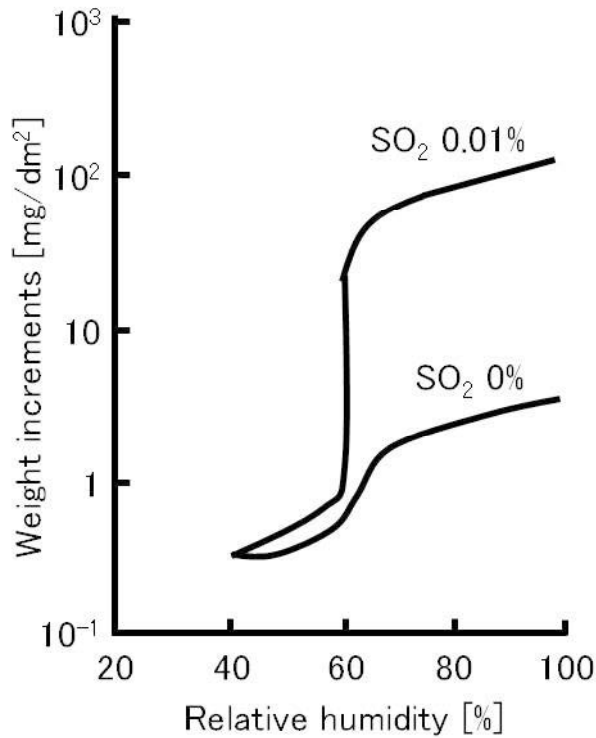


図 2-3 相対湿度と鉄の腐食量との関係⁴⁾

は、鉄、銅、ニッケル及び亜鉛について 50～70%とされている。

相対湿度 100%以下でも腐食が起こる理由の 1 つとして、温度変動が挙げられる。気温が 20℃で相対湿度が 80%であるとき水蒸気圧は 18.7 hPa である。この水蒸気圧が飽和水蒸気圧となる(相対湿度が 100%となる)温度は 16.5℃である。したがって、温度が 16.5℃まで下がると結露が始まる。金属面への結露はわずかに数度の温度差で起こる。

第二の理由は、金属表面に生じた錆や付着した粉じんあるいは塩などが吸湿することである。一般に、平らな水面に比べて、凸の水面では蒸気圧が高くなり、凹の水面では逆に低くなる。平らな水面上の蒸気圧を p_0 、水及び水蒸気の密度を ρ 、 σ とし、曲面の曲率半径を r 、水の表面張力を T とすれば、曲面上の蒸気圧 p は凸面では、

$$p = p_0 + (\sigma/\rho - \sigma)(2T/r) \quad (2-1)$$

凹面のときは

$$p = p_0 - (\sigma/\rho\sigma)(2T/r) \quad (2-2)$$

で表わされる。すなわち、凹面では曲率半径 r に反比例して蒸気圧は小さくなる。(2-2)式に示したように、 p と $1/r$ はほぼ比例する。蒸気圧の小さいことは同圧で凝結がより高温で起こることを示唆する。この現象を毛細管凝結と呼ぶ。表面のさびや粉じんが形成するすき間は水を呼び込み、Tomashov のデータから、相対湿度 70%でも 10^{-6} cm のすき間では結露が発生する⁵⁾。

2. 2. 2 降水¹⁾

屋外の腐食では降水の影響が大きい。雨水は金属表面を濡らして腐食を促進するが、その一方で表面の汚れを洗い流すので腐食速度を低下させる。Dearden は屋外での鋼の腐食量の約半分が雨水による腐食であることを報告している⁶⁾。降水時間は全腐食時間の 4.5%であったことから、降水時の腐食速度は平均腐食速度の 10 倍近くになる。残りの半分は結露による腐食に由来し、特に露は洗い流し効果がないために腐食が激しい。

大気暴露した金属板の裏側は表側よりも腐食量が多い。Larrabee によれば、30°傾けて暴露した鋼の裏側の腐食量は表側の約 40~60 倍である⁷⁾。大気汚染物質の影響があるときには特に結露による腐食が激しく、大気腐食との相関は降雨時間よりも結露時間やぬれ回数の方が大きいという報告もある⁸⁾。

2. 2. 3 二酸化硫黄¹⁾

二酸化硫黄 (SO₂) は典型的な大気汚染物質であり、硫黄を含む石炭・石油等燃料の燃焼により発生する。その発生源は、工場、発電所及び自動車をはじめとする人為源、火山ガスなどの自然源がある。

図 2-4 に示したように、SO₂ の量に比例して大気腐食速度は増加する⁹⁾。

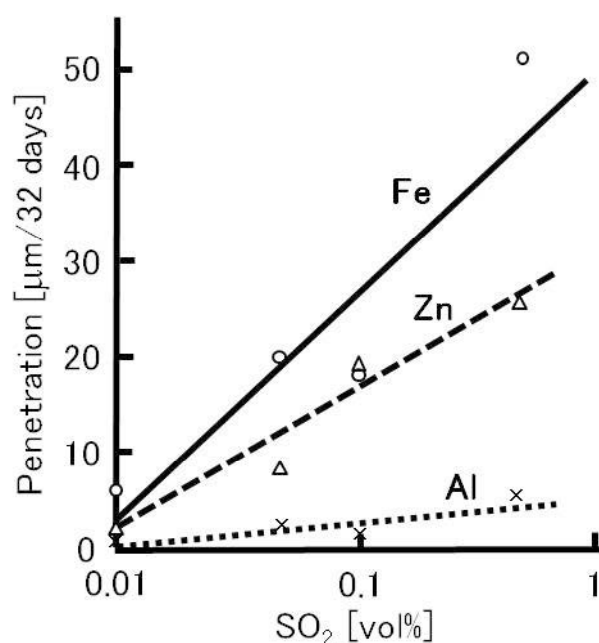
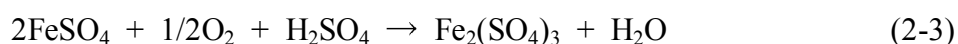
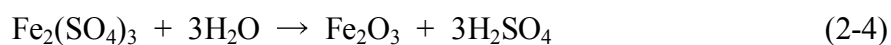


図 2-4 鉄、亜鉛、アルミニウムの大気腐食に対する SO₂ の影響⁹⁾

図 2-4 は、SO₂ の影響が鉄の腐食速度に対しては大きく、アルミニウムの腐食速度に対しては小さいことを示している。大気中の SO₂ の一部は湿度の高いときには酸化されて SO₃ になり、鉄は FeSO₄ になるが、さらに酸化されて、



となる。(2-3)式の Fe₂(SO₄)₃ は加水分解して



となるため、この H₂SO₄ が繰り返して腐食の原因になる。

Rosenfel'd によると、SO₂ の存在は鉄、アルミニウム、銅などの表面での酸素還元反応を促進する³⁾。SO₂ の水への溶解度は酸素の 1300 倍であるので、分圧としては小さくても水中への溶解量が大きく、金属腐食に影響する。

2. 2. 4 海塩粒子¹⁾

SO₂ と共に腐食に影響する大気汚染物質は海塩粒子である。海塩粒子の主成分

は塩化ナトリウム (NaCl) であり約 75%を占めるが、他に塩化マグネシウムや塩化カルシウムも含んでいる¹⁰⁾。海塩粒子は海水が波によってとび散って大気中に混入し、全世界で大気中に送りこまれる Cl の量は年間 5×10^9 トンになると言われている。その大部分は再び海面に沈降するが、一部は風により内陸に運ばれて、金属表面に付着すると腐食を加速する。内陸に運ばれる海塩粒子の量は、図 2-5 に示したように海岸からの距離が増すと共に急減するので、腐食量もそれに伴い減少する¹¹⁾。

しかしながら、内陸に運ばれる海塩粒子量は海塩粒子の発生しやすさ、風向、風速などに依存するため、単純に海岸からの距離に依存しないことに注意が必要である。

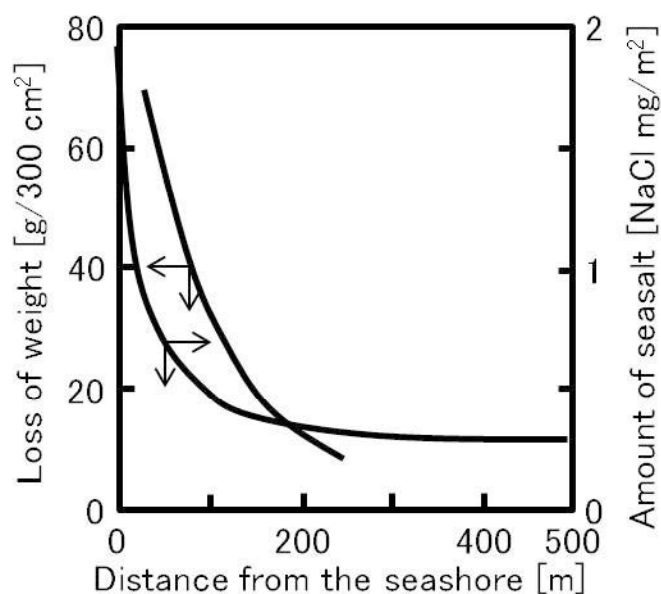


図 2-5 海塩粒子量と腐食量の海岸からの距離との関係¹¹⁾

上述のように海塩粒子は主として塩化物から構成されるが、塩化物塩の潮解する相対湿度 (臨界湿度) は塩化ナトリウムが 76%、塩化マグネシウムが 34%、塩化カルシウムが 32%であり、金属表面に付着した場合、比較的低い相対湿度

から吸湿が始まる（化学凝縮）ことが大きな特徴である¹⁰⁾。特に、雨水などによる洗い流しの期待できない場所では、相対湿度と併せて大気腐食に強く影響する因子となる。

2. 2. 5 温度

一般的に暴露場所の年平均気温が高いほど腐食速度は増すとされている¹²⁾。温度の上昇は化学反応、電気化学反応、拡散などの様々な化学的あるいは物理的プロセスの速度を加速する一方で、表面水膜の脱離速度が早くなるために表面の濡れ時間を短くし、ガスの溶解度（例えば酸素）も低くするというマイナスの効果もあるため、大気腐食に対する温度の影響は単純ではない¹³⁾。

ヨーロッパの39カ所の地点で数年間に渡り実施された暴露実験における各種金属の腐食速度への温度の影響（概念図）を図2-6に示す¹⁴⁾。金属の種類によらず、腐食速度の極大は9~11℃に位置している。腐食速度が極大を迎える前の低温領域（図2-6におけるaの部分）では、腐食速度は表面の濡れ時間（温度が0℃より高く、かつ相対湿度が80%以上である時間）に比例する。一方、腐食速度が極大となった後（図2-6におけるbの部分）は、温度の上昇に伴い表面水膜が蒸発しやすくなることにより腐食速度が低下する¹⁴⁾。

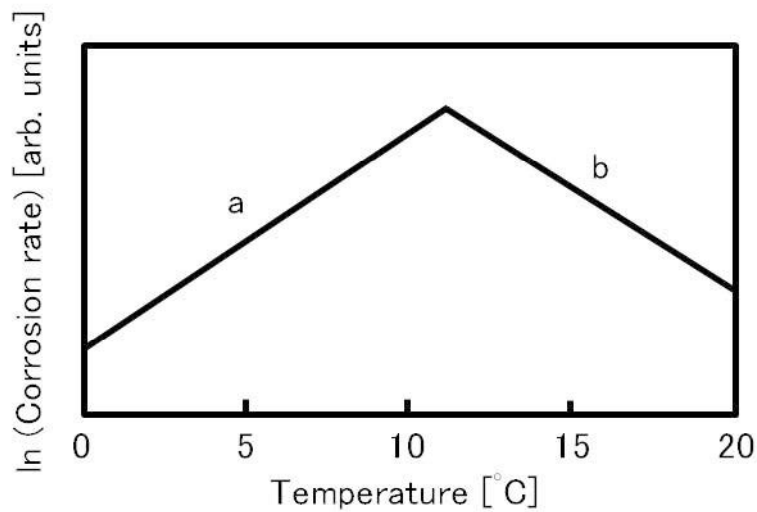


図 2-6 各種金属の腐食速度への温度の影響¹⁴⁾

2. 3 炭素鋼の大気腐食

各種環境における炭素鋼の腐食速度を表 2-1 にまとめて示す¹⁵⁾。

表 2-1 各種環境における炭素鋼の腐食速度¹⁵⁾

Category	Corrosion rate ($\mu\text{m}/\text{y}$)
Rural	4~65
Urban	23~71
Industrial	26~175
Marine	26~104

最も腐食速度が大きくなるのは工業地域であり、2.2.3 に示した SO_2 の影響が強いことを示唆している。

炭素鋼の錆層の構造は一般的に 2 つの領域から構成されることが知られている。内層は緻密な結晶性 Fe_3O_4 を含むアモルファス水酸化鉄 (FeOOH) であり、外層は緻密でない結晶性の $\alpha\text{-FeOOH}$ 及び $\gamma\text{-FeOOH}$ である¹⁶⁾。

炭素鋼の腐食に伴う侵食深さと暴露時間との関係を図 2-7 に示す¹⁷⁾。

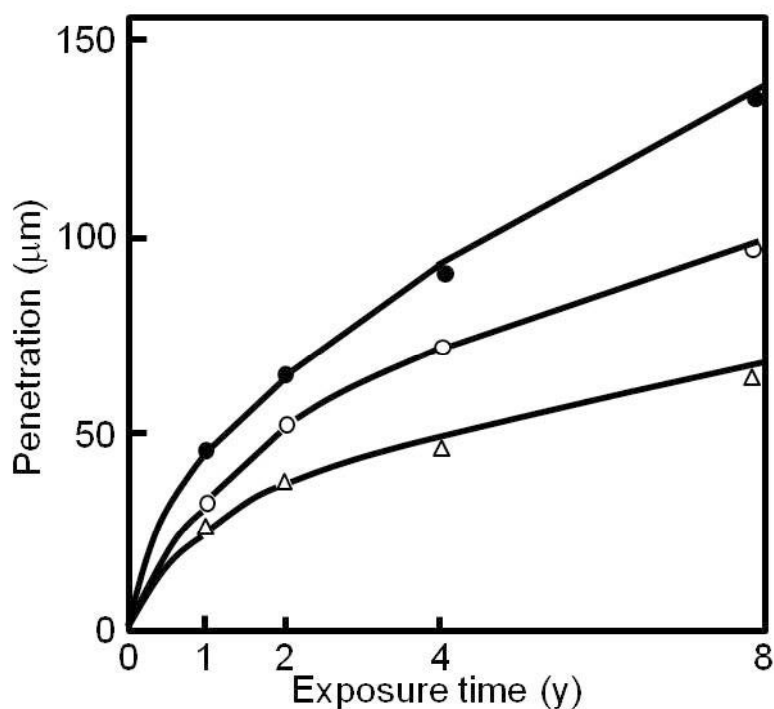


図 2-7 炭素鋼の侵食深さと暴露時間との関係¹⁷⁾

(●は工業地域、○は海岸地域、△は田園地域)

侵食深さ p (μm) と暴露時間 t (year) との関係は、 k 及び n を定数とした場合、次式の放物線則で表わされる。

$$p = kt^n \quad (2-5)$$

(2-5)式で腐食速度が表現できることは、保護性の鍍層を通した反応物の輸送(拡散)が腐食プロセスの速度を決定していることを示唆する。

鉄や炭素鋼の大気腐食に対する相対湿度の影響は、Vernon⁴⁾や Sydbarger ら¹⁸⁾により報告されている。図 2-3 に示したように、 SO_2 が 0% の場合でも腐食速度が急増する相対湿度前後で腐食速度は 1 桁程度異なり、大きく影響する。

炭素鋼の大気腐食に対する SO_2 の影響については、Schikorr が 3 段階のステップを提案している^{19, 20)}。はじめに、濡れた鍍に SO_2 が吸着し、次に鉄及び SO_2 の酸化により FeSO_4 を形成する。その後、 FeSO_4 のさらなる酸化により鍍(酸化

物または水酸化物)を形成して、 SO_4^{2-} を放出し、その SO_4^{2-} が再び FeSO_4 を形成する。このサイクルは2.2.3に示した(2-3)及び(2-4)式のように進行していくものと考えられる。

炭素鋼の腐食速度への海塩粒子の影響は一義的に海塩粒子濃度に依存するという結果が報告されている²¹⁾。回帰式は、

$$\log Y = 1.45 \log X + 1.42 \quad (2-6)$$

で与えられる。(2-6)式において、Yは腐食速度 ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$ [mdd])、Xは海塩粒子濃度をX (mdd)である。

また、陸上鉄骨構造物防食研究会は国内45カ所での暴露試験データをまとめて、炭素鋼の腐食速度と各種環境因子との重相関関係を求め、腐食回帰式を提案している²²⁾。Tを気温($^{\circ}\text{C}$)、RHを相対湿度(%)、Rainを降水量($\text{mm}/\text{月}$)、SSを海塩粒子濃度(mdd)、 SO_2 を二酸化硫黄濃度(mdd)として、内陸地域及び工業地域においては、

$$Y = 4.15 + 0.88T - 0.73RH - 0.032\text{Rain} + 2.913\text{SS} + 4.921\text{SO}_2 \quad (2-7)$$

という腐食回帰式を、海岸地域では、

$$Y = 5.61 + 2.754\text{SS} + 6.155\text{SO}_2 \quad (2-8)$$

という腐食回帰式を示している。

以上、炭素鋼の大気腐食についての知見をまとめると、

- 1) 炭素鋼の大気腐食における腐食速度は数 $\mu\text{m}/\text{y}$ ～数100 $\mu\text{m}/\text{y}$ である。
 - 2) 腐食速度は一般的に放物線則で表現できる。
 - 3) 腐食速度には相対湿度、海塩粒子濃度、二酸化硫黄濃度及び降水量が影響し、その中でも二酸化硫黄濃度の影響が強い。
- となる。

2. 4 亜鉛の大気腐食

各種環境における亜鉛の腐食速度を表 2-2 にまとめて示す¹⁵⁾。

表 2-2 各種環境における亜鉛の腐食速度¹⁵⁾

Category	Corrosion rate ($\mu\text{m}/\text{y}$)
Rural	0.2~3
Urban	2~16
Industrial	2~16
Marine	0.5~8

炭素鋼の腐食速度（表 2-1）と比較して亜鉛の腐食速度は 1~2 桁小さく、耐食性を有する。また、犠牲防食効果も有することから、亜鉛めっき鋼板は屋外で広範に用いられる。

一般的に亜鉛の侵食深さと暴露時間の関係は田園地域及び都市部ではほぼ線形の関係にあることが報告されている²³⁾。しかしながら、図 2-8 に示したように、Legault らは都市部に暴露した亜鉛めっき鋼板の表側（空に向いている側）だけが線形であることを指摘している²⁴⁾。都市部に暴露した亜鉛めっき鋼板の裏側、海岸地域に暴露した亜鉛めっき鋼板の表側及び裏側は(2-5)式で示す放物線則に従っており、非線形な関係を示す。この関係は腐食生成物として生成した不溶性の塩基性炭酸亜鉛の保護性に起因する。また、表側では二酸化硫黄などの大気汚染物質や海塩粒子の付着により、塩基性炭酸亜鉛が溶解しやすい塩基性硫酸亜鉛や塩基性塩化亜鉛に変化し、それが降雨で洗い流されるため直線的な挙動を示すものと考えられる。

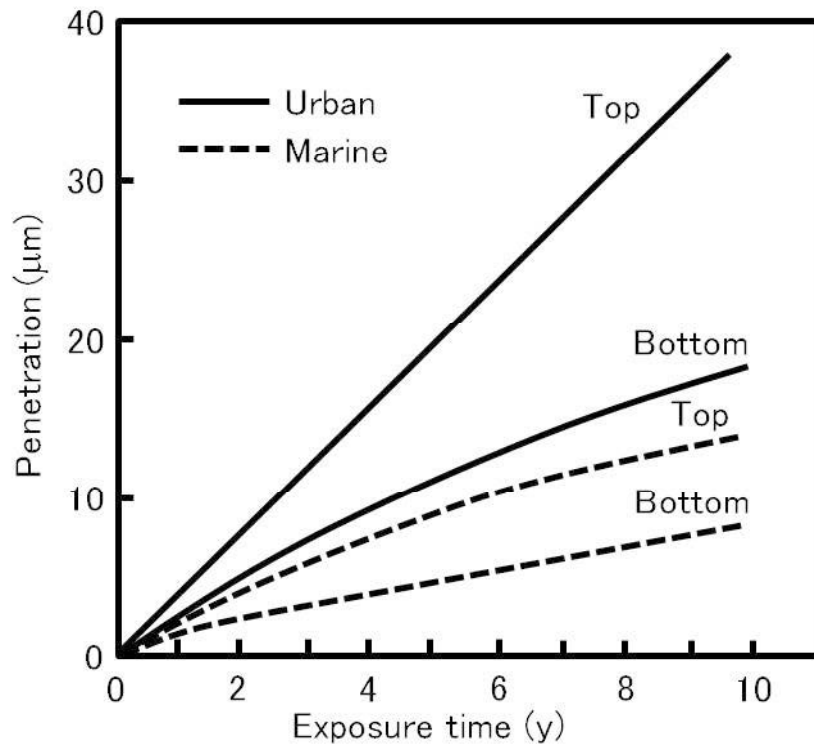


図 2-8 亜鉛めっき鋼板の侵食深さと暴露期間との関係²⁴⁾(実線:都市部、点線:海岸地域)

Haynie らは亜鉛の大気腐食挙動の差異の主要因が SO_2 であることを報告している²⁵⁾。彼らはアメリカの都市部 8 カ所における暴露実験結果より、以下に示す腐食速度(Y [$\mu\text{m}/\text{y}$])と平均相対湿度(RH [%])及び平均 SO_2 濃度(SO_2 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$])の相関式を示した。

$$Y = 0.001028 (\text{RH}-48.8) \text{SO}_2 \quad (2-9)$$

(2-9)式より、腐食速度は SO_2 濃度に比例する。 SO_2 は保護性の炭酸塩 (炭酸亜鉛) を硫酸塩に変化させ、硫酸塩は水溶性であるため、降水等により洗い流されて腐食が進行する。また、腐食速度は平均相対湿度にも依存するものの、48.8%以下においては表面全体を覆う濡れが期待できないと指摘している²⁵⁾。

Benarie らは、亜鉛の腐食速度(M [g/m^2])が A 及び b を定数、 t を暴露時間(年)、

t_w を表面の濡れ時間（平均気温 0°C 以上の降水日数、単位は年）としたとき、

$$M = A (t_w/t)^b \quad (2-10)$$

で表現できることを報告している²⁶⁾。(2-10)式の定数 A は SO_2 の表面沈着速度 (SO_2 [$\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$])、塩化物イオンの表面沈着速度 (Cl [$\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$]) に関連する定数であり、

$$A = 4.8 + 0.53 (\text{SO}_2 + \text{Cl}) \quad (2-11)$$

で表わされること、定数 b は降水の pH に関連する定数であり、

$$b = 1.55 - 0.142 \text{ pH} \quad (2-12)$$

で表わされることも示した。(2-10)式より、亜鉛の腐食速度は、表面の濡れ時間が長いほど、 SO_2 及び塩化物イオンの表面沈着速度が速いほど、さらに降水の pH が低いほど速くなることが示唆される。

ヨーロッパの 39 カ所の地点で 8 年間に渡り実施された暴露実験から導き出された亜鉛の腐食速度と環境因子との関係 (Dose-response function) は、質量減 (g/m^2) を ML 、 SO_2 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を $[\text{SO}_2]$ 、相対湿度 (%) を Rh 、温度関数を $f(T)$ 、暴露時間 (年) を t 、降水量 (mm) を $Rain$ 、降水中の水素イオン濃度 (mg/l) を $[\text{H}^+]$ として、

$$ML = 1.4 [\text{SO}_2]^{0.22} \exp(0.018Rh + f(T)) t^{0.85} + 0.029 \text{ Rain} [\text{H}^+] t \quad (2-13)$$

の形で表現できることが報告されている¹⁴⁾。(2-13)式における $f(T)$ は図 2-6 に示した温度依存性を示しており、亜鉛の場合には、温度 ($^{\circ}\text{C}$) を T として、 T が 10°C 以下の場合、

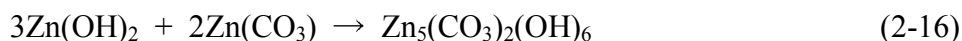
$$f(T) = 0.062(T-10) \quad (2-14)$$

T が 10°C を超える場合、

$$f(T) = -0.021(T-10) \quad (2-15)$$

で表わされる。(2-13)式は、(2-9)式や(2-10)式と比較して多くの環境因子を含み複雑な関数となっている。(2-13)式に塩化物イオンの項が入っていないが、これは、暴露実験が比較的内陸で実施されていることによるものと考えられる。

大気腐食における亜鉛の腐食生成物は SO_2 や塩化物イオンの作用により経時変化をしていくことが Leygraf らにより指摘されている²⁷⁾。亜鉛の表面は大気に触れてすぐに数 nm 程度の厚さの酸化亜鉛 (ZnO) に覆われる。大気中の湿分により、 ZnO の上に水酸化亜鉛 (Zn(OH)_2) が生成する。 Zn(OH)_2 の生成速度は非常に早いことが知られている。 Zn(OH)_2 は暴露された場所で亜鉛表面に形成される水膜の pH により、非晶質や結晶性などいくつかの形態をとる。大気汚染物質などが影響しないマイルドな環境であっても、暴露数時間後には、上記の ZnO 及び Zn(OH)_2 は大気中の二酸化炭素と反応し、炭酸亜鉛 (ZnCO_3) を経由して、塩基性炭酸亜鉛 (Hydrozincite: $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) に変化する。Graedel は塩基性炭酸亜鉛の生成反応として以下の式を提案している²⁸⁾。



塩基性炭酸亜鉛の生成までは環境に依存しないプロセスであり、その後は硫酸イオンの作用が支配的となる場合と塩化物イオンの作用が支配的となる場合とで、腐食生成物が異なる。降雨の影響を受けない条件で亜鉛を屋外暴露した場合の腐食生成物の生成シーケンスを図 2-9 にまとめて示す²⁷⁾。

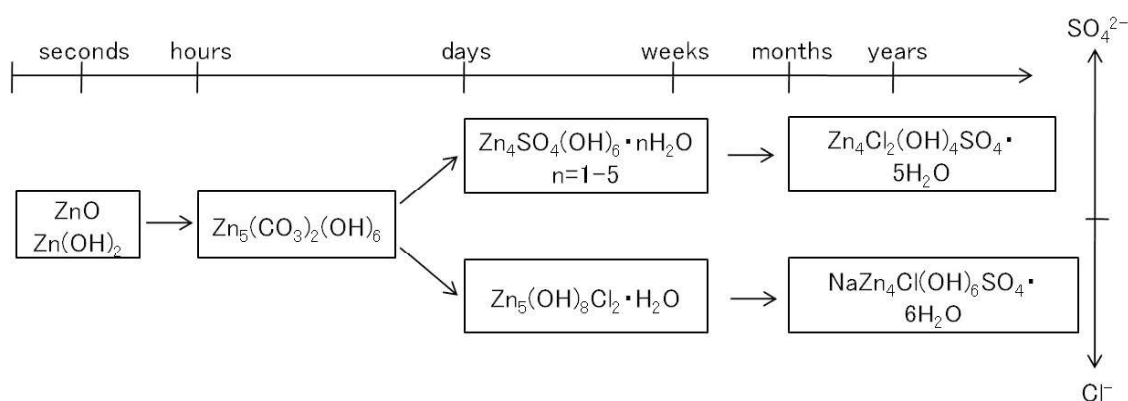


図 2-9 亜鉛の腐食生成物の生成シーケンス(降雨の影響を受けない屋外)²⁷⁾

硫酸イオンの作用が支配的な場合（都市部など）には、図 2-9 の上段のシーケンスとなる。硫酸イオンの作用により、塩基性炭酸亜鉛の炭酸イオン及び水酸化物イオンの置換は比較的早く起こるものの、結晶性の塩基性硫酸亜鉛（ $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$ ）の生成速度が遅いため、数日を要する。海岸地域を除くほとんどの環境ではこの塩基性硫酸亜鉛が最終の腐食生成物となると言われている。硫酸イオンに加えて塩化物イオンの影響もある環境では、 $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$ なる腐食生成物も生成することが報告されている。

一方、塩化物イオンの作用が支配的である場合（海岸地域）には、図 2-9 の下段のシーケンスとなる。塩化物イオンの作用により、塩基性炭酸亜鉛の炭酸イオン及び水酸化物イオンの置換が比較的早く起こるものの、結晶性の塩基性塩化亜鉛（ $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ）の生成速度が遅いため、数日を要する。塩基性塩化亜鉛はさらにナトリウムイオンや硫酸イオンと反応し、 $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ なる腐食生成物も生成することが報告されている。

以上、亜鉛の大気腐食についての知見をまとめると、

- 1) 亜鉛の大気腐食における腐食速度はサブ $\mu\text{m}/\text{y}$ ～ $16 \mu\text{m}/\text{y}$ である。
 - 2) 腐食生成物の保護性により直線則、放物線則が決まる。
 - 3) 腐食速度には相対湿度、海塩粒子濃度、二酸化硫黄濃度及び降水量が影響する。しかしながら、海塩粒子濃度と二酸化硫黄濃度の影響度合いについて明確な見解は得られていない。
- となる。

2. 5 銅の大気腐食

各種環境における銅の腐食速度を表 2-3 にまとめて示す¹⁵⁾。

表 2-3 各種環境における銅の腐食速度¹⁵⁾

Category	Corrosion rate ($\mu\text{m}/\text{y}$)
Rural	~0.5
Urban	1~2
Marine	~1

表 2-3 に示したように、大気中の銅の腐食速度は小さく、保護性の腐食生成物の生成により、暴露後数年で腐食速度は低下する。この良好な耐食性を利用して、銅は古くから屋根材などの建築材料として用いられてきた。

長期間大気中に暴露した銅の腐食生成物の構造は Franey らによるアメリカの自由の女神像の表面（銅及び真鍮）と AT&T の Bell 研究所の銅屋根から採取した試料の表面・断面観察により明らかにされた²⁹⁾。銅の腐食生成物の構造を図 2-10 に示す。

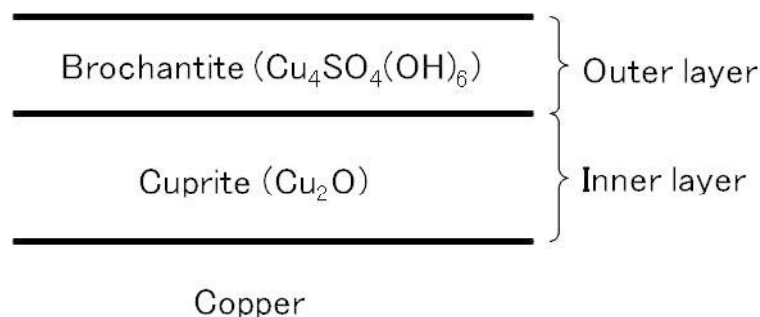


図 2-10 銅の腐食生成物の構造²⁹⁾

図 2-10 に示したように、腐食生成物の外層は塩基性硫酸銅 brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$)であり、内層は亜酸化銅という 2 層構造を有している。Franey ら

は、外層である塩基性硫酸銅は多くの欠陥（ボイド）を有し、その欠陥が腐食生成物の生成を促すことも示唆した²⁹⁾。長期使用した銅屋根が緑色に変化するのは緑青の生成に起因するが、その主成分が brochantite であることを明らかにしたのは Vernon と Whitby である³⁰⁾。Vernon らは都市部、海岸地域にある建築後 13～300 年の建物の銅屋根や教会の尖塔（銅製）の腐食生成物を化学分析することにより、その成分を特定した。その当時、緑青の主成分は塩基性炭酸銅 ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) と考えるのが常識であり、Vernon らの報告以降は塩基性塩化銅の生成する純粋な海岸地域を除いては brochantite であるというのが共通した見解となった。

銅の腐食速度と暴露時間の関係は、(2-5)式で示した放物線則に従うことが報告されている³¹⁻³⁴⁾。Atrens らは建築して長期間が経過した銅屋根等（オーストラリア、デンマーク、アメリカ、スウェーデン）から採取した試料の腐食層厚さを測定し、腐食速度が時間と共に低下することを示した。Atrens らが報告している腐食層厚さと暴露時間との関係を図 2-11 に示す³²⁾。

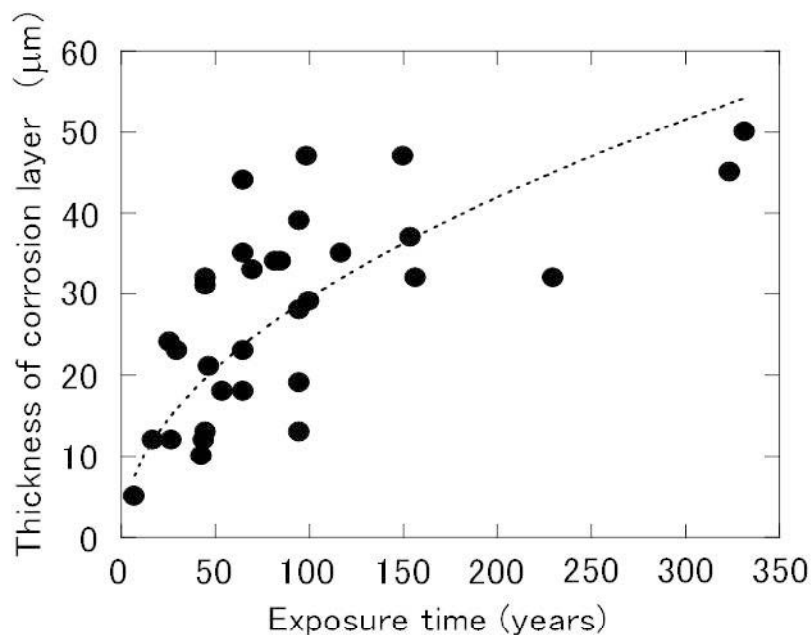


図 2-11 腐食層厚さと暴露時間との関係³²⁾

図 2-11 中の点線は累乗式のフィッティング曲線を示す。フィッティング曲線は時間に対して 0.5 乗の関係を示し、Corvo らによる熱帯海岸地域での暴露試験結果³³⁾や Fonseca らによる都市部及び海岸地域での暴露試験結果³⁴⁾でも時間に対して 0.4~0.6 乗の関係が得られている。

銅の大気腐食に対する相対湿度の影響は、Vernon の行った SO₂ ガス中での腐食試験³⁵⁾や Rice らによる混合ガス中での腐食試験^{36,37)}などにより明らかにされている。Rice らは混合ガス腐食試験 (Mixed Flowing Gas Corrosion Test: MFG Test) 装置を構築し、電子材料である銅、銀、ニッケル、コバルト及び鉄の腐食挙動を報告している³⁶⁾。温度 25°C の試験槽内に、SO₂、二酸化窒素(NO₂)、オゾン(O₃)、塩素ガス(Cl₂)及び硫化水素(H₂S)の混合ガスを導入した条件での銅の腐食速度の

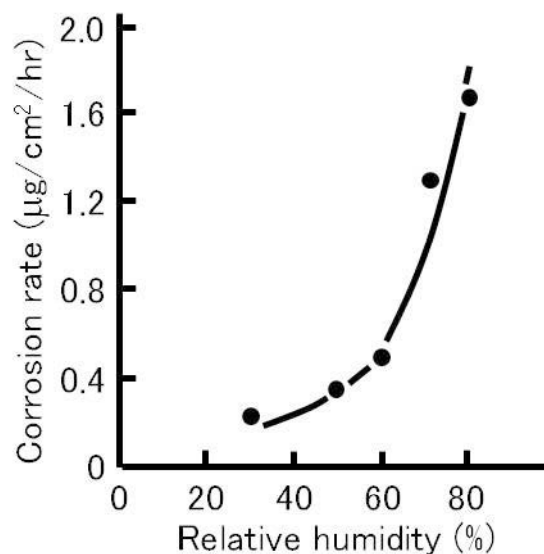


図 2-12 混合ガス中での銅の腐食速度の相対湿度依存性³⁷⁾

[混合ガス組成: SO₂ 810 µg/m³+NO₂ 940 µg/m³+O₃ 334 µg/m³+Cl₂ 8.6 µg/m³
+H₂S 21 µg/m³+air]

相対湿度依存性³⁷⁾を図 2-12 に示す。銅の腐食速度は顕著な相対湿度依存性を示し、金属表面の吸着水分量が増加するほど腐食速度も増す。

銅の大気腐食に及ぼす SO₂ の影響は、Vernon³⁵⁾や Rice ら³⁷⁾により報告されている。Vernon は 0.01~10% という高濃度の SO₂ 中での銅の腐食を調べている³⁵⁾。図 2-13 に温度 25°C、相対湿度 75%、30 日間暴露後の重量増加の SO₂ 濃度依存性を示す³⁵⁾。

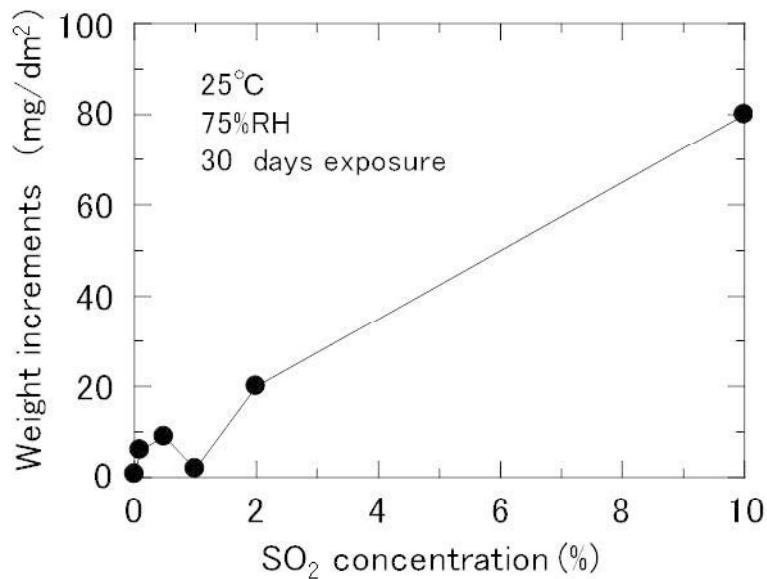


図 2-13 銅の重量増加の SO₂ 濃度依存性(温度 25°C、相対湿度 75%、30 日暴露)³⁵⁾

図 2-13 は SO₂ 濃度が高くなるにつれて、重量増加も大きくなることを示しているが、SO₂ 濃度 1%では 0.5%の時よりも減少している。この傾向は他の相対湿度においても観察されている。Vernon は SO₂ 濃度が 1%未満では塩基性の硫酸銅が生成するのに対して、1%以上では硫酸銅及び硫酸が生成し、腐食生成物の差異が重量増加の減少の理由であると考察した³⁵⁾。

Rice らは、温度 25°C、相対湿度 70%の条件で、SO₂ 濃度を 50、152、299 μg/m³ とした場合の重量増加から算出した腐食速度が、腐食速度(μg/cm²/hr)を r 、SO₂ 濃度(μg/m³)を C としたとき、

$$r = 0.001C^{0.33} \quad (2-17)$$

で表わされることを報告している³⁷⁾。Rice らが実験に用いた SO₂ 濃度は換算す

ると約 20～110 ppb に相当し、実環境に近い条件での銅の大気腐食に対する SO₂ の影響を表しているものと考えられる。

近年になって、SO₂による銅の大気腐食に対する共存ガスの影響を調べる研究が行われるようになった。以下では、共存ガスとして NO₂、O₃ に関する報告をまとめる。Eriksson らは、温度 22℃、相対湿度 70 及び 90%、SO₂濃度 0.5 ppm 中における銅の腐食に対する NO₂ の影響 (NO₂濃度 0.5 ppm) を調べた³⁸⁾。相対湿度 90%の場合、SO₂ 単独の場合では 4 週後の質量増加は 0.043 mg/cm² であるのに対し、NO₂ を添加すると 4 週間後の質量増加は 0.18 mg/cm² となり、腐食速度が約 4.2 倍となることを示した。また、NO₂ による腐食の加速は、



という反応により、SO₂ の酸化を促進するためであることを提案している。

一方、O₃ の影響は Zakipour ら³⁹⁾、Strandberg ら⁴⁰⁾により報告されている。Zakipour らは、温度 25℃、相対湿度 70%、SO₂濃度 112 ppb 中における銅の腐食に対する O₃ の影響を調べた³⁹⁾。250 ppb の O₃ を添加した場合、同じ濃度の NO₂ を添加した場合と比較して、腐食が顕著に加速される (6～7 倍) ことを示した³⁹⁾。また、Strandberg らは、温度 22℃、相対湿度 70 及び 90%、SO₂濃度 69 及び 476 ppb 中での銅の腐食に対する O₃ の影響を調べた⁴⁰⁾。O₃濃度を 90 及び 500ppb としている。相対湿度 90%、SO₂濃度 69 ppb の条件における 4 週間後の質量減少が 209 µg/cm² であるのに対し、同条件で O₃ を 500 ppb 添加した場合の質量減少は 742 µg/cm² であり、O₃ が顕著に腐食を加速する要因となることを示した。O₃ による腐食の加速は、



なる反応により SO₂ の酸化を促進することを示唆した。

銅の大気腐食に対しては SO₂ 以外にも H₂S や硫化カルボニル(COS)などの還元硫黄が影響することが報告されている。Sharma は、相対湿度 0%及び 80%の 5 ppm

H₂S 中における銅の腐食挙動を調べ、X 線光電子分光法(XPS)により腐食生成物として硫化銅(Cu₂S)が生成することを報告している⁴¹⁾。また、Sharma は相対湿度 0%では銅と H₂S との直接の反応による硫化銅の生成が起こること、相対湿度が 80%では、H₂S が表面水膜に溶解し溶存酸素により酸化されて元素状硫黄(S)となり、高湿度により生成した亜酸化銅と反応して硫化銅を生成することを示唆した。Franey らは、8~3712 ppb の H₂S 中における銅の腐食挙動を調べ、硫化銅の成長速度（腐食速度）は温度及び相対湿度の影響を受けることを報告している⁴²⁾。温度 22°C、相対湿度 85%における硫化銅膜の厚さを τ (nm)、H₂S ガス濃度と暴露時間の積を ξ (ppb・hour)としたとき、

$$\tau = 0.00232\xi \quad (2-20)$$

という関係があることを示している。ただし、(2-20)式に従って ξ に対して線形的に t が成長するのは硫化銅膜の厚さが 150 nm までであり、その後は放物線則に従うことを示した。線形則から放物線則への変化は、反応の律則段階が銅表面への H₂S の流束が反応を支配する過程から硫化銅中の銅イオン(Cu⁺)の拡散が支配する過程に変化するためであることを提案した。

Graedel らは、銅や銀を硫化する可能性のあるガスとして COS の存在を指摘し⁴³⁾、H₂S、COS、SO₂ 及び二硫化炭素(CS₂)による銅の硫化速度を比較した⁴⁴⁾。表 2-4 に前記 4 種の硫黄系ガス中での銅の硫化速度を示す。

表 2-4 各種硫黄系ガス(H₂S、COS、SO₂及びCS₂)による銅の硫化速度⁴⁴⁾

Sulfurous gas	Rate constants (nm/(ppb-hr))
H ₂ S	$(4 \pm 1) \times 10^{-3}$
COS	$(9 \pm 3) \times 10^{-3}$
SO ₂	$\sim 2 \times 10^{-6}$
CS ₂	$\ll 1 \times 10^{-6}$

表 2-4 は、COS による銅の硫化速度が H₂S による硫化速度とほぼ同等であること、また COS や H₂S と比較して SO₂ 及び CS₂ による銅の硫化速度は著しく遅いことを示している。COS による銅の硫化については、次式に従い COS が H₂S となり、



さらに H₂S の電離により硫化水素イオン(HS⁻)となって、銅と反応するというメカニズムが提案された⁴⁵⁾。Graedel らにより明らかにされた COS による銅や銀の硫化現象は、H₂S の影響を受けない地域で硫化する理由を合理的に説明できる。

銅の大気腐食に対する海塩粒子の主成分である塩化ナトリウムの影響は Strandberg ら⁴⁶⁾、Chen ら⁴⁷⁾により報告されている。Strandberg らは、純空気中、O₃ 中、SO₂ 中、SO₂+O₃ 中での塩化ナトリウム付着量の影響を系統的に調べている。銅板上に塩化ナトリウムを付着させ、純空気中、温度 22°C、相対湿度 70 及び 90%において 4 週間暴露した後に生成した亜酸化銅及び酸化銅量（計算値）と塩化ナトリウム量との関係を図 2-14 に示す⁴⁶⁾。

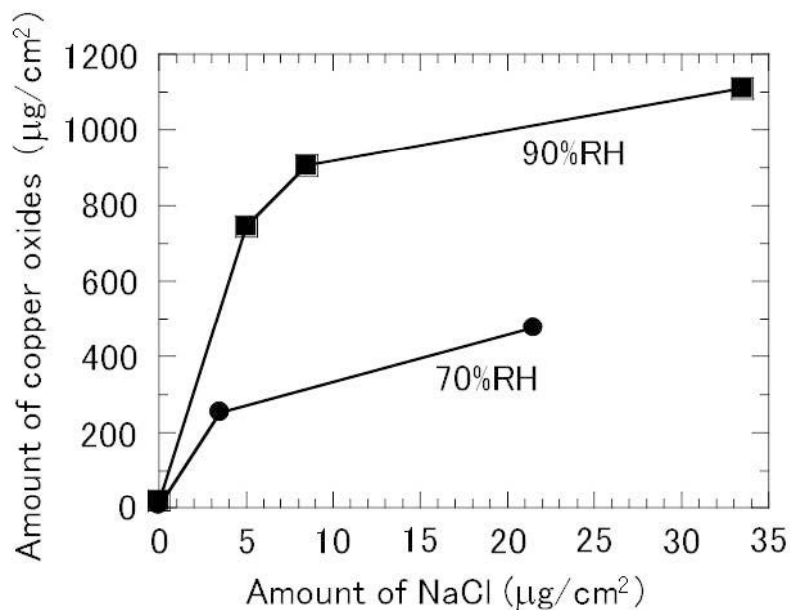


図2-14 純空気中において生成した亜酸化銅及び酸化銅量への塩化ナトリウム量の影響⁴⁶⁾

図2-14は表面に付着する塩化ナトリウム量が多いほど、また相対湿度が高いほど生成する亜酸化銅及び酸化銅の量が増加する、すなわち、腐食が促進されることを示している。塩化ナトリウムの臨界湿度は75%であるが、Strandbergらは70%でも表面水膜に溶解することにより、表面水膜の導電度を向上させ、腐食が開始することを示唆した⁴⁶⁾。Chenらは、付着するNaCl量を0、2及び4 µg/cm²として、純空気中、O₃中、NO₂中、SO₂中、SO₂+NO₂中、SO₂+O₃中における銅の腐食挙動を報告している⁴⁷⁾。温度25°C、相対湿度75%において10日間暴露後の質量増はNaCl量0 µg/cm²の場合にはほとんど0であるのに対し、2 µg/cm²の場合には約10 µg/cm²、4 µg/cm²の場合には約24 µg/cm²となることを示した。

ヨーロッパの39カ所の地点で8年間に渡り実施された暴露実験から導き出された銅の腐食速度と環境因子との関係(Dose-response function)は、質量減(g/m²)をML、SO₂濃度(µg/m³)を[SO₂]、オゾン濃度(µg/m³)を[O₃]、相対湿度(%)をRh、

温度関数を $f(T)$ 、暴露時間(年)を t 、降水量(mm)を $Rain$ 、降水中の水素イオン濃度(mg/l)を $[H^+]$ として、

$$ML = 0.0027 [SO_2]^{0.32} [O_3]^{0.79} Rh \cdot \exp(f(T))t^{0.78} + 0.050Rain[H^+]t^{0.89} \quad (2-22)$$

の形で表現できることが報告されている¹⁴⁾。(2-22)式における $f(T)$ は銅の場合には、温度($^{\circ}C$)を T として、 T が $10^{\circ}C$ 以下の場合、

$$f(T) = 0.083(T-10) \quad (2-23)$$

T が $10^{\circ}C$ を超える場合、

$$f(T) = -0.032(T-10) \quad (2-24)$$

で与えられる。(2-22)式は亜鉛の場合と同様に、環境因子の複雑な関数となっており、銅の場合にはオゾンの項が追加されていることが特徴であると言える。塩化物イオンの項が入っていないのは、暴露実験が比較的内陸で実施されていることによるものと考えられる。

屋外で生成する銅腐食生成物の経時変化を最初に指摘したのは Nassau らである⁴⁸⁾。Nassau らは、アメリカの自由の女神像の表面(銅及び真鍮)と AT&T の Bell 研究所の銅屋根から採取した試料を X 線回折(XRD)により分析し、亜酸化銅の他に、腐食生成物として 3 種類の塩基性硫酸銅 [brochantite ($Cu_4SO_4(OH)_6$)、antlerite ($Cu_3SO_4(OH)_4$)及び posnjakite ($Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot H_2O$)] 及び塩基性塩化銅 [atacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$)] を含むことを報告した。塩基性硫酸銅の 1 種である posnjakite については、X 線回折パターンにおいて暴露 1 年の試料で最もピークの相対強度が強く、暴露期間が長くなると減少し、brochantite の前駆体として働くことを示唆した。

その後、Laygraf らは、ヨーロッパの 39 カ所の地点で 8 年間に渡り実施された暴露プログラムから得られた定量 X 線回折の結果を報告している⁴⁹⁾。また、その結果を踏まえて、銅腐食生成物の生成シーケンスを提案した。図 2-15 に降雨の影響を受けない条件での銅腐食生成物の生成シーケンスを示す⁵⁰⁾。

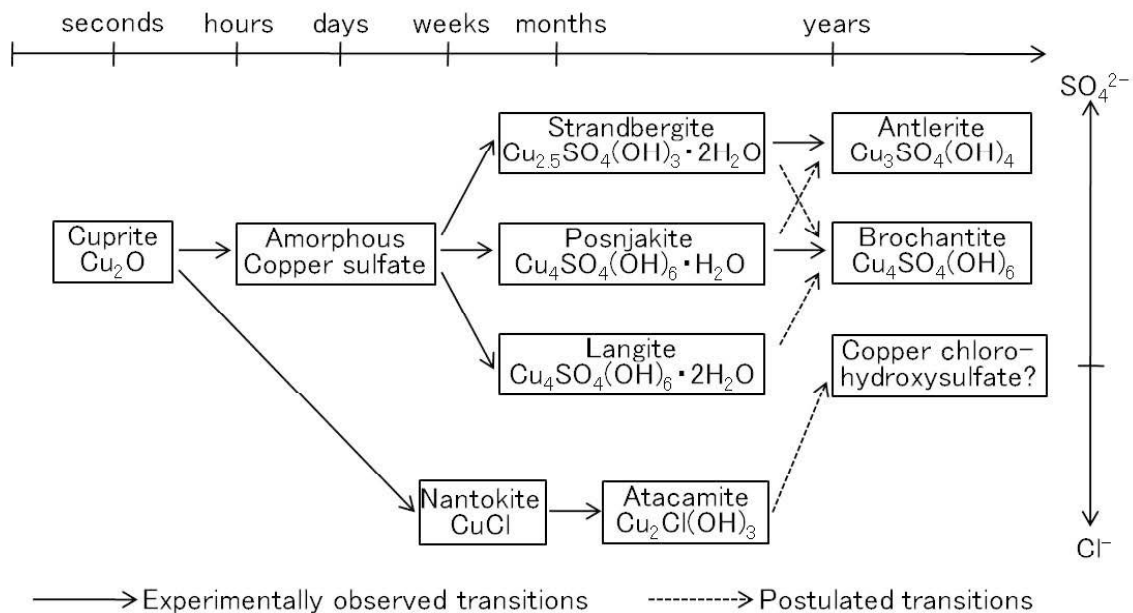


図 2-15 降雨の影響を受けない条件での銅腐食生成物の生成シーケンス⁵⁰⁾

図 2-15 において腐食生成物間の実線の矢印は暴露実験等において観測された相変化、点線の矢印は予想される相変化である。

塩化物イオンが作用する場合、亜酸化銅→塩化銅(CuCl)→塩基性塩化銅(Cu₂Cl(OH)₃)という生成シーケンスが示されている。CuClはCu₂Oの溶解により生成した1価の銅イオン(Cu⁺)と塩化物イオンとの反応により生成する。CuClが生成すると、Cu₂Cl(OH)₃の生成のための種結晶として働くと言われている。図 2-15 には塩基性クロロ硫酸銅が書かれているが、亜鉛と異なり実際の結晶相としては現時点で確認されていない。

硫酸イオンが作用する場合は塩化物イオンの作用する場合と比較して複雑な生成シーケンスとなる。銅を大気に暴露してすぐに亜酸化銅が生成し、その亜酸化銅に硫酸イオンが作用すると数日から数週間で非晶質の硫酸銅が形成される。非晶質の硫酸銅は Odnevall らによる田園地域での暴露実験により、posnjakite が生成する前の中間体として初めて見出された⁵⁰⁾。その後、数カ月して posnjakite

が生成し、最終的に brochantite が生成するというのが 1 つのシーケンスである。より酸性度が高い (SO₂ 濃度が高い) 条件では、strandbergite が生成し、それが前駆体となって antlerite が生成する。Posnjakite と共に検出される langite は比較的大気汚染物質の少ない場所で、かつ相対湿度の高い条件で生成すると言われている。

以上、銅の大気腐食についての知見をまとめると、

- 1) 銅の大気腐食における腐食速度はサブ $\mu\text{m}/\text{y}$ ～数 $\mu\text{m}/\text{y}$ であり、実用金属である炭素鋼や亜鉛と比較して小さい。
 - 2) 長期暴露における銅の大気腐食挙動は放物線則に従う。
 - 3) 腐食速度には相対湿度、海塩粒子濃度、二酸化硫黄濃度、オゾン濃度、降水量及び還元硫黄ガス濃度 (硫化水素及び硫化カルボニル) が影響する。相対湿度、海塩粒子濃度、二酸化硫黄濃度、還元硫黄ガス濃度の影響についてはラボ実験により把握されているが、実環境での微小腐食への影響は明らかでない。
 - 4) 銅の大気腐食により生ずる腐食生成物には多くの種類があり、塩基性硫酸銅及び塩化銅についてはその生成シーケンスまで理解されている。
- となる。

2. 6 小括

本章では大気腐食の特徴、大気腐食に影響する因子、実用金属である炭素鋼及び亜鉛の大気腐食に関する従来知見、及び本研究の対象である銅の大気腐食に関する従来知見についてまとめた。本章を総括すると、以下の通りである。

- 1) 金属の大気腐食は表面に存在する水膜の厚さに大きく影響される。従って、金属が暴露される大気環境中の相対湿度が大きな役割を果たす。

- 2) 金属の大気環境に影響する因子として相対湿度の他に降水、温度、二酸化硫黄、海塩粒子がある。
- 3) 炭素鋼の大気腐食における腐食速度は数 $\mu\text{m}/\text{y}$ ～数 100 $\mu\text{m}/\text{y}$ であり、長期暴露における腐食挙動は一般的に放物線則で表現できる。腐食速度に強く影響する因子は二酸化硫黄濃度である。
- 4) 亜鉛の大気腐食における腐食速度はサブ $\mu\text{m}/\text{y}$ ～16 $\mu\text{m}/\text{y}$ であり、長期暴露における腐食挙動は腐食生成物の保護性により変化する。また、腐食速度に影響する因子である海塩粒子濃度と二酸化硫黄濃度の影響度合いについて明確な見解は得られていない。
- 5) 本研究の対象である銅の大気腐食における腐食速度はサブ $\mu\text{m}/\text{y}$ ～数 $\mu\text{m}/\text{y}$ である。また、長期暴露における銅の大気腐食挙動は放物線則に従う。腐食速度に影響する因子である相対湿度、海塩粒子、二酸化硫黄、還元硫黄の影響についてはラボ実験により把握されているものの、腐食因子が共存する実環境での微小腐食への影響は明らかでない。

2. 7 引用文献

- 1) 「改訂 腐食科学と防食技術(標準金属工学講座 16)」、伊藤伍郎著、p. 296-306、コロナ社 (1969)。
- 2) N. D. Tomashov, CORROSION, 20, 7 (1964).
- 3) I. L. Rosenfel'd, Metallic Corrosion, p. 234, Butterworths, London (1961).
- 4) W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc., 23, 113 (1927).
- 5) N. D. Tomashov, Theory of Corrosion and Protection of Metals, p. 371, Macmillan, N.Y. (1966).
- 6) J. Dearden, J. Iron and Steel Inst., 159, 241 (1948).
- 7) C. P. Larrabee, Trans. Electrochem. Soc., 85, 297 (1944).
- 8) 平井陽一、表面処理ジャーナル、6、17 (1973)。
- 9) K. Barton and E. Besank, Werkst. Korr., 10, No.6 (1959).
- 10) 「材料環境学入門」、腐食防食協会編、p.157、丸善 (1993)。
- 11) C. P. Larrabee, CORROSION, 15, 526t, 529t (1959).
- 12) Y. Fukuda, T. Fukushima, A. Sulaiman, I. Musalam, L. C. Yap, L. Chotimongkol, S. Judabong, A. Potjanart, O. Keowkangwal, K. Yoshihara and M. Tosa, J. Electrochem. Soc., 138, 1238 (1991).
- 13) C. Leygraf and T. E. Graedel, Atmospheric Corrosion, p. 99, The Electrochemical Society Series, Wiley Interscience, New York (2000).
- 14) J. Tidblad, V. Kucera, A. A. Mikhailov, J. Henriksen, K. Kreislova, T. Yates, B. Stockle and M. Schreiner, Water, Air, and Soil Pollution, 130, 1457 (2001).
- 15) E. Mattsson, Chemtech, 15, 234 (1985).
- 16) I. Suzuki, Y. Hisamatsu and N. Masuko, J. Electrochem. Soc., 127, 2210 (1980).
- 17) G. Burgmann and D. Grimme, Stahl Eisen, 100, 641 (1980).
- 18) T. Sydberger and R. Ericsson, Werkst. Korr., 28, 154 (1977).

- 19) G. Schikorr, *Werkst. Korros.*, 14, 69 (1963).
- 20) G. Schikorr, *Werkst. Korros.*, 15, 457 (1964).
- 21) 石川雄一、第 16 回工業材料利用技術シンポジウム資料、「金属の腐食寿命予測—確率統計的手法の適用の現状」、日本能率協会、p.2-1 (1985).
- 22) 陸上鉄骨構造物防蝕研究会、*防蝕技術*、22、106 (1973).
- 23) C. J. Slunder and W. K. Boyd, *Zinc: Its Corrosion Resistance*, Zinc Institute Inc., New York (1971).
- 24) R. A. Regault and V. P. Pearson, *ASTM STP 646*, p.83 (1978).
- 25) F. H. Haynie and J. B. Upham, *Mater. Perf.*, 9, 35 (1970).
- 26) M. Benarie and F. L. Lipfert, *Atmos. Environ.*, 20, 1947 (1986).
- 27) C. Leygraf and T. E. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, p. 129, *The Electrochemical Society Series*, Wiley Interscience, New York (2000).
- 28) T. E. Graedel, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 193C (1989).
- 29) J. P. Franey and M. E. Davis, *Corros. Sci.*, 27, 659 (1987).
- 30) W. H. J. Vernon and L. Whitby, *J. Inst. Metals*, 42, 181 (1929).
- 31) T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, 27, 741 (1987).
- 32) A. Atrens, J. Nairn, H. Fernee, K. FitzGerald, G. Skennerton and A. Olofinjana, *Materials Forum*, 21, 57 (1997).
- 33) F. Corvo, T. Perez, L. R. Dzib, Y. Martin, A. Castaneda, E. Gonzalez and J. Perez, *Corros. Sci.*, 50, 220 (2008).
- 34) I. T. E. Fonseca, R. Picciochi, M. H. Mendonca and A. C. Ramos, *Corros. Sci.*, 46, 547 (2004).
- 35) W. H. J. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, 27, 255 (1931).
- 36) D. W. Rice, R. J. Cappell, P. B. P. Phipps and P. Peterson, *Atmospheric Corrosion*, W. H. Ailor, Editor, Chap. 46 (1982).

- 37) D. W. Rice, P. Peterson, E. G. Rigby, P. B. P. Phipps, R. J. Cappell and R. Tremoureaux, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 275 (1981).
- 38) P. Eriksson, L. –G. Johansson and H. Strandberg, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 53 (1993).
- 39) S. Zakipour, J. Tidblad and C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 757 (1995).
- 40) H. Strandberg and L. –G. Johansson, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2334 (1997).
- 41) S. P. Sharma, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 21 (1980).
- 42) J. P. Franey, T. E. Graedel and G. W. Kammlott, *Atmospheric Corrosion*, W. H. Ailor, Editor, Chap. 25 (1982).
- 43) T. E. Graedel, G. W. Kammlott and J. P. Franey, *Science*, 212, 663 (1981).
- 44) T. E. Graedel, J. P. Franey and G. W. Kammlott, *Corros. Sci.*, 23, 1141 (1983).
- 45) T. E. Graedel, J. P. Franey, G. J. Gualtieri, G. W. Kammlott and D. L. Malm, *Corros. Sci.*, 25, 1163 (1985).
- 46) H. Strandberg and L. –G. Johansson, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1093 (1998).
- 47) Z. Y. Chen, S. Zakipour, D. Persson and C. Leygraf, *CORROSION*, 61, 1022 (2005).
- 48) K. Nassau, P. K. Gallagher, A. E. Muller and T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, 27, 695 (1987).
- 49) A. Kratschmer, I. Odnevall Wallinder and C. Leygraf, *Corros. Sci.*, 44, 425 (2002).
- 50) I. Odnevall and C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3682 (1995).

第3章 微小腐食における生成物の同定・化学状態・表面形態

3. 1 緒言

屋外大気環境において銅を暴露した場合、最初に生成する腐食生成物は亜酸化銅であり、その後、腐食性ガスやエアロゾルに含まれる腐食性イオンとの反応及び暴露環境における乾湿繰り返しにより緑青（塩基性硫酸銅等）が生成することが知られている。従来のフィールド暴露研究においては、銅屋根をはじめとする建築資材としての銅の腐食挙動に主眼が置かれ、暴露期間も数年～数100年という長期に渡っている¹⁻⁵⁾。長期暴露に関しては多くの知見が存在するものの、電子部品や電子デバイスで問題となる微小腐食については十分に解明されていないのが現状である。微小腐食段階の大気腐食機構を検討するうえで、大気環境への暴露に伴い生成する生成物の同定、暴露後表面の元素の化学状態を把握することは重要である。また、腐食生成物の表面形態については長期の銅の大気暴露においても知見が十分ではないものの、腐食の進行を左右する腐食生成物の保護性を考えるうえでは重要であると考えられる。

そこで本章では、大気環境に1ヶ月間暴露して生成した微小腐食生成物の同定、暴露後表面の元素の化学状態及び腐食生成物の表面形態の特徴を明らかにする。また、生成物の生成条件を熱力学的解析により明らかにする。

3. 2 暴露実験方法

銅板試験片を大気環境に暴露することにより得られた生成物を本章及び次章（第4章）で分析する。暴露試験に用いた試験片は、JIS H 3100のC1020に定められた無酸素銅であり、純度は99.9%、形状は42×25×0.2 mmである。試験片の表面は、脱脂、水洗、硝酸による酸洗浄、水洗、エタノール洗浄、乾燥という手順で実施した。

暴露は通信ビルの軒下等、雨水がかからない場所に垂直に暴露することにより行った。暴露期間を1ヵ月とした。

3. 3 大気環境分類について

銅板試験片を暴露した大気環境を表 3-1 にまとめて示す。また、表 3-1 には各地点における二酸化硫黄（SO₂）濃度、飛来塩分量及び硫化水素（H₂S）濃度を示した。

表 3-1 銅板試験片を暴露した大気環境の詳細

環境分類	地域	SO ₂ (ppb)	飛来塩分量(mdd)	H ₂ S(ppb)	暴露時期
環境 A	都市部(東京)	7	0.029	<0.2	1996.6~1996.7
	都市部(東京)	6	0.021	<0.2	1996.6~1996.7
	都市部(東京)	9	0.027	<0.2	1996.7~1996.8
	都市部(埼玉)	6	0.009	<0.2	1996.8~1996.9
	都市部(埼玉)	6	0.011	<0.2	1996.7~1996.8
	田園地域(茨城)	4	0.015	<0.2	1994.7~1994.8
環境 B	硫黄泉地域(栃木)	4	0.004	13	1996.7~1996.8
	硫黄泉地域(北海道)	1	0.027	1100	2007.3~2007.4
環境 C	海岸地域(茨城)	4	0.076	<0.2	1994.6~1994.7
環境 D	火山地域(三宅島)	275	0.156	37	2004.9~2004.10

mdd: mg/dm²/day

表 3-1 に示した大気環境を二酸化硫黄濃度、飛来塩分量及び硫化水素濃度で整理し、4つの分類とした。

環境 A は低 SO₂ 濃度、低飛来塩分量かつ H₂S が検出限界未満の地域であり、都市部や田園地域が該当する。

環境 B は還元硫黄である H₂S が検出される地域（中濃度～高濃度）であり、硫黄泉地域が該当する。

環境 C は低 SO₂ 濃度、高飛来塩分量かつ H₂S が検出限界未満の地域であり、海岸地域が該当する。

環境 D は高 SO₂ 濃度、高飛来塩分量かつ中濃度の H₂S が複合して作用する地域であり、火山地域が該当する。

なお、表 3-2 に暴露実験中の平均温度及び平均相対湿度を示す。硫黄泉地域を除き、平均温度は 25℃付近であった。

表 3-2 暴露実験中の平均温度及び平均相対湿度

環境分類	地域	平均温度(°C)	平均相対湿度(%)	暴露時期
環境 A	都市部(東京)	27.6	65	1996.6～1996.7
	都市部(東京)	24.4	65	1996.6～1996.7
	都市部(東京)	28.7	62	1996.7～1996.8
	都市部(埼玉)	27.2	58	1996.8～1996.9
	都市部(埼玉)	28.6	57	1996.7～1996.8
	田園地域(茨城)	26.2	84	1994.7～1994.8
環境 B	硫黄泉地域(栃木)	16.9	88	1996.7～1996.8
	硫黄泉地域(北海道)	2.3	74	2007.3～2007.4
環境 C	海岸地域(茨城)	22.8	85	1994.6～1994.7
環境 D	火山地域(三宅島)	23.2	81	2004.9～2004.10

3. 4 腐食生成物の同定

本節では、表 3-1 に示した大気環境中に銅板試験片を 1 ヶ月間暴露して生成した生成物に含まれる結晶相を X 線回折法 (XRD) により同定した結果を示す。なお、XRD の原理を Appendix 1 に示す。

3. 4. 1 分析試料

XRD により分析した暴露銅板試料を表 3-3 にまとめて示す。

表 3-3 XRD 分析に供した暴露銅板試料

環境分類	試料名	環境条件	暴露地点
環境 A	A-1	都市部	東京都渋谷区
	A-2	都市部	東京都文京区
	A-3	都市部	東京都墨田区
	A-4	都市部	埼玉県川越市
	A-5	都市部	埼玉県浦和市
	A-6	田園地域	茨城県瓜連町
環境 B	B-1	硫黄泉地域	栃木県奥日光
	B-2	硫黄泉地域	北海道登別市
環境 C	C-1	海岸地域	茨城県阿字ヶ浦
環境 D	D-1	火山地域	東京都三宅村

3. 4. 2 分析条件

表 3-3 に示した試料 A-1 から A-6、B-1 及び C-1 の分析にはリガク製 RU 300 ディフラクトメータを用いた。入射 X 線として Cu-K α 線を用い、グラファイトのモノクロメータで蛍光 X 線を除去して試料に入射角 1° で照射した。X 線源の管電圧及び管電流をそれぞれ 50 kV、300 mA とし、スキャン角を 10~90° として XRD パターンを得た⁶⁾。

表 3-3 に示した試料 B-2 及び D-1 の分析にはリガク製 RU 200 ディフラクトメータを用いた。入射 X 線は Cu-K α 線とした。X 線源の管電圧及び管電流をそれぞれ 50 kV、200 mA とし、スキャン角を 10 \sim 90 $^\circ$ として XRD パターンを得た^{7,8)}。

表 3-3 における試料 B-1 については、XRD に加え、微小部の構造の知見を得るために透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) による観察及び分析を行った⁹⁾。試料表面の腐食生成物をダイヤモンドナイフにより剥離し、Ni メッシュ上のマイクログリッド (炭素製) に載せ、TEM の試料ステージに入れ観察等を行った。TEM 観察及び電子線回折法 (Electron Diffraction: ED) には日立製 H-9000 及び HF-2000 透過電子顕微鏡を用いた。電子線の加速電圧は H-9000 の場合 300 kV、HF-2000 の場合 200 kV とした。HF-2000 は H-9000 と比較して微小部分析が可能であると共にエネルギー分散型 X 線分光器 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDX) が付属しており、EDX により微小部の組成分析を行った。

3. 4. 3 微小腐食生成物の同定結果

図 3-1 に試料 A-1 の XRD パターンを示す。試料 A-1 の XRD パターンには複数の回折ピークが検出されており、図 3-1 に示したように、それぞれのピークは銅、亜酸化銅、posnjakite ($\text{CuSO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) に帰属できる。生成物としては亜酸化銅と塩基性硫酸銅の 1 種である posnjakite が生成していた。

環境 A の他の暴露地点 (A-2 \sim A-6) において暴露した銅板試料についても、図 3-1 と同様の XRD パターンが得られており、環境 A における生成物が亜酸化銅及び posnjakite であるという共通の特徴が明らかとなった。また、XRD パターンには塩化物を含む腐食生成物は検出されなかった。

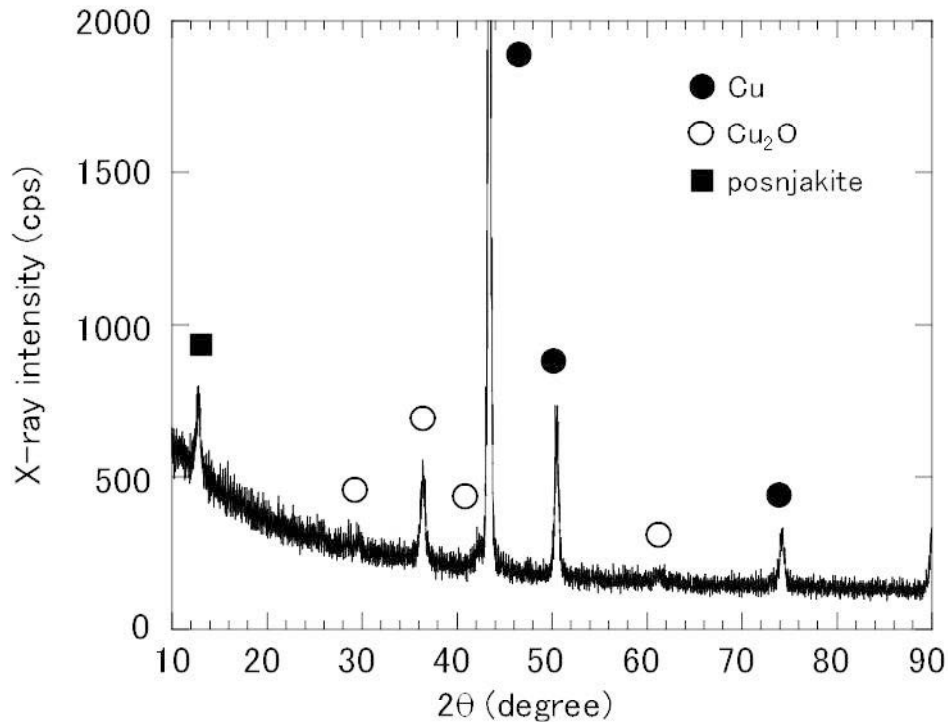


図 3-1 試料 A-1 の XRD パターン

図 3-2 に試料 B-1 の XRD パターンを示す。暴露場所の平均の硫化水素 (H_2S) 濃度は 13 ppb であり、硫化銅の生成が期待される環境である。XRD パターンに検出された生成物は亜酸化銅のみであった。環境 A と異なり、posnjakite の生成は確認されなかった。

図 3-3 に試料 B-2 の XRD パターンを示す。暴露地点は北海道登別温泉にある通信ビル屋外である。暴露地点の H_2S 濃度は試料 B-1 の暴露地点と比較して高く、1 ppm 前後であった⁸⁾。XRD パターンは、試料 B-2 に 4 種類の生成物、亜酸化銅、硫化銅 (Cu_2S)、posnjakite 及び brochantite ($\text{CuSO}_4(\text{OH})_6$) が生成したことを示した。ピーク強度から判断すると、亜酸化銅及び硫化銅が主な腐食生成物であると考えられる。

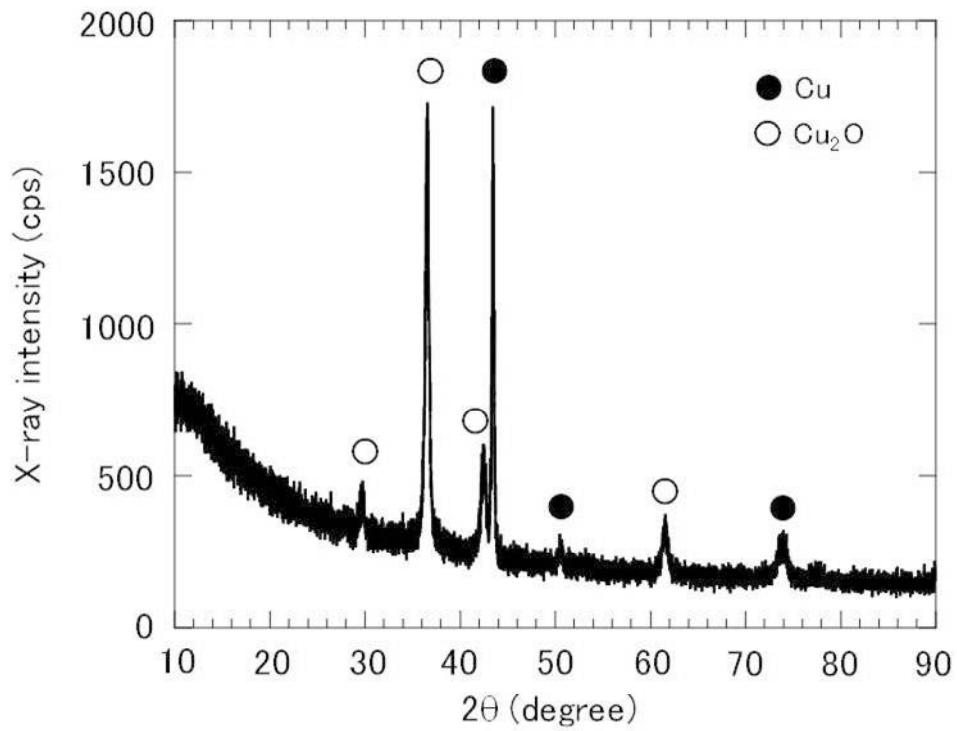


図 3-2 試料 B-1 の XRD パターン

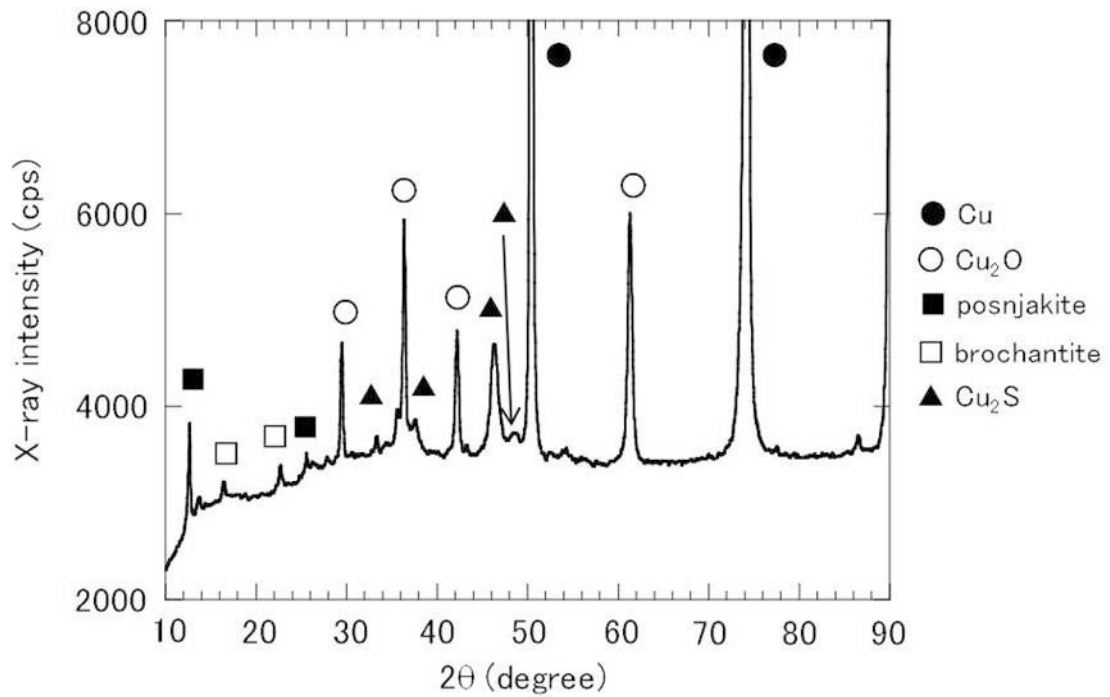


図 3-3 試料 B-2 の XRD パターン

図3-4に試料C-1のXRDパターンを示す。環境Aと同様に1ヶ月暴露により、環境Cにおいても亜酸化銅及び posnjakite が生成したことを示していた。また、XRDパターンには塩化物を含む腐食生成物は検出されなかった。

図3-5に試料D-1のXRDパターンを示す。試料D-1の暴露地点は東京都三宅島にある通信ビル屋外であり、雄山噴火（2000年7月）から4年後の2004年9月から10月にかけて22日間暴露した銅板である。試料D-1には腐食生成物として亜酸化銅及び posnjakite が検出され、環境A及び環境Cに暴露した銅板と同様であった。

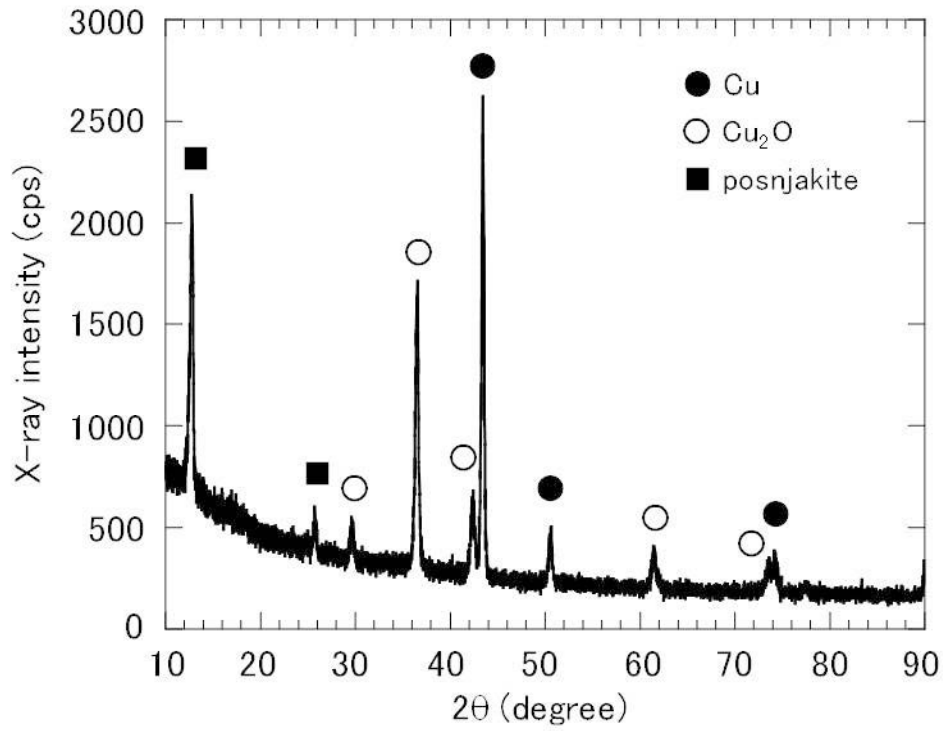


図 3-4 試料 C-1 の XRD パターン

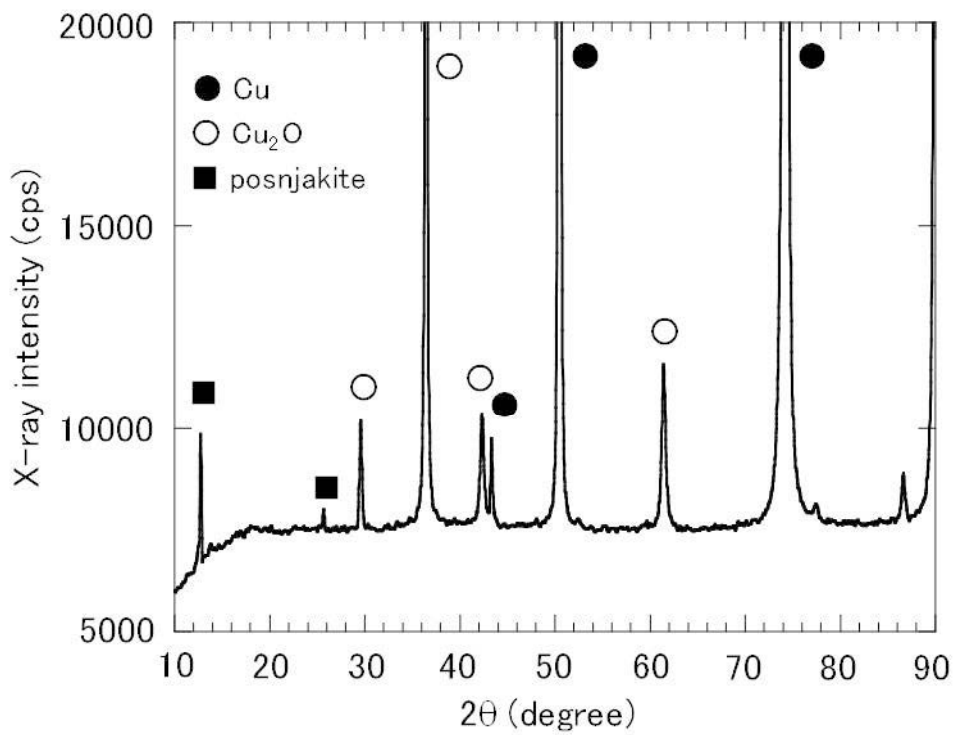


図 3-5 試料 D-1 の XRD パターン

以上の XRD による微小腐食生成物の同定結果を表 3-4 にまとめて示す。

表 3-4 XRD による微小腐食生成物の同定結果

環境分類	同定された微小腐食生成物
環境 A	亜酸化銅 + posnjakite
環境 B (中濃度 H ₂ S)	亜酸化銅
環境 B (高濃度 H ₂ S)	亜酸化銅(主成分) + 硫化銅(主成分) + posnjakite + brochantite
環境 C	亜酸化銅 + posnjakite
環境 D	亜酸化銅 + posnjakite

3. 4. 4 中濃度 H₂S 環境で生成した腐食生成物の詳細解析結果⁹⁾

中濃度の H₂S が存在する環境 B において暴露した試料 B-1 の微小腐食生成物を XRD により同定した結果、亜酸化銅のみであった。しかしながら、硫化水素濃度が高い登別温泉で暴露した銅板には硫化銅が検出されたこと、蛍光 X 線分析により分析した結果、15.46 μg/cm² の硫黄付着量であり都市部や海岸地域等と比較して 1 桁多い量であったことから、腐食生成物内に含まれている硫黄についての知見を得ることを目的として詳細解析を実施した。詳細解析には透過型電子顕微鏡 (TEM) 及びエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を適用した。

図 3-6 に透過型電子顕微鏡(日立製 H-9000)により撮影した腐食生成物の TEM 写真を、図 3-7 にその腐食生成物からの電子線回折パターン(制限視野電子線回折パターン)を示す。図 3-7 の電子線回折パターンを得るのに用いた制限視野は直径約 900 nm である。多結晶に由来するリングパターンが観測された。電子線回折パターンに観測されたスポットの解析の結果、全てが亜酸化銅に由来する回折スポットであり、カソード還元により検出された硫化銅⁹⁾に由来するリングは存在しなかった。試料 B-1 から採取したいくつかのサンプルの電子線回折パターンを取得及び解析した結果、図 3-7 に示した電子線回折パターンと同様であり、制限視野を約 900 nm とした場合には硫黄を含む相の情報は得られなかった。

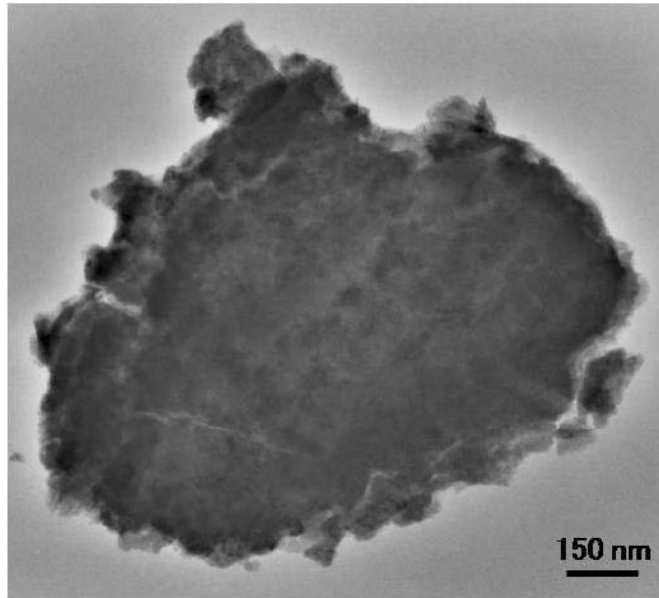


図 3-6 試料 B-1 の表面から採取した腐食生成物の透過電子顕微鏡写真

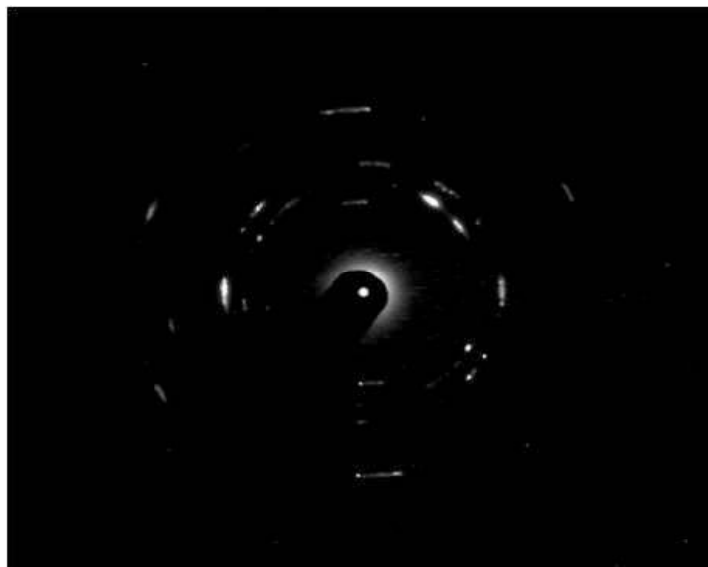


図 3-7 試料 B-1 の表面から採取した腐食生成物からの電子線回折パターン

そこで、微小分析が可能な透過電子顕微鏡（日立製 HF-2000）により詳細分析した結果、腐食生成物中に2つの領域が存在することを明らかにした。1つは硫黄量の少ない領域（以下、領域 A とする）であり、もう1つは硫黄量の多い領域（以下、領域 B とする）である。はじめに領域 A の分析結果の一例を示す。図 3-8 は腐食生成物の TEM 写真であり、写真中の白丸の領域から得られた EDS スペクトルを図 3-9 に、マイクロ電子線回折パターンを図 3-10 に示す。EDS スペクトルには銅、酸素、硫黄、炭素、ニッケルが検出された。炭素及びニッケルは、それぞれ電子線照射によるコンタミネーション及びマイクログリッド（ニッケル製）に由来する。従って、この領域を構成する元素は、銅、酸素及び硫黄である。図 3-10 に示したように、マイクロ電子線回折パターンはネットパターンであり、これは回折スポットが同じ結晶に由来することを示唆しており、回折スポットの解析の結果、これらは亜酸化銅に由来することが明らかとなった。無水硫酸銅（ CuSO_4 、純度>98%）を標準物質として領域 A における銅、酸素及び硫黄の比を求めた結果、30:20:1 であり、主成分は亜酸化銅であることが判明した。

領域 B の分析結果の一例として、図 3-11 に腐食生成物の TEM 写真を、図 3-12 に写真中の白丸の領域から得られた EDS スペクトルを、図 3-13 にマイクロ電子線回折パターンを示す。領域 A の EDS スペクトルと比較して、領域 B の EDS スペクトルにおける硫黄のピーク強度は強く、この領域において硫黄リッチな相が形成されていることを示唆していた。また、図 3-13 に示したマイクロ電子線回折パターンは領域 A の回折パターンと異なり、ディフューズパターンにリングパターンが重畳したパターンであった。解析の結果、リングパターンは亜酸化銅由来であった。ディフューズパターンは一般的に結晶性が悪い、または微結晶であることに由来し、亜酸化銅以外の結晶相は検出されていないこと、EDS スペクトルには硫黄が検出されていることから、領域 B は硫黄を含む相を

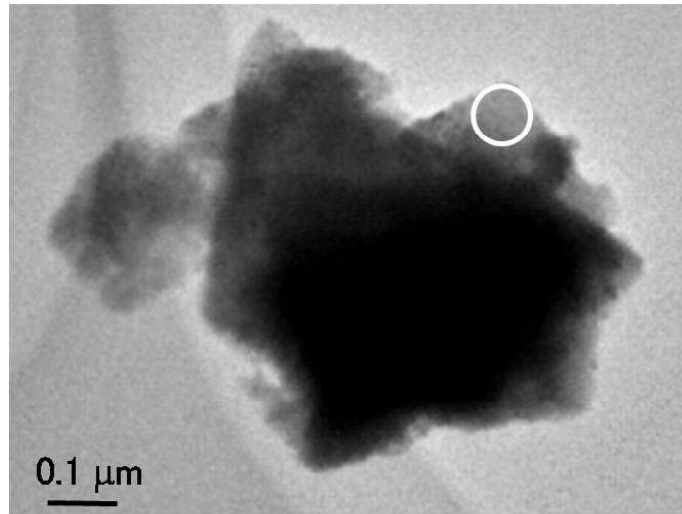


図 3-8 試料 B-1 の領域 A の透過電子顕微鏡写真

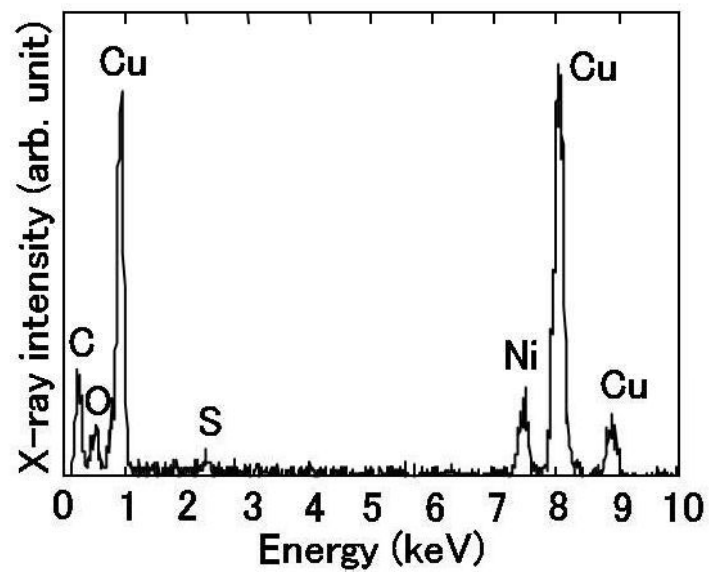


図 3-9 試料 B-1 の領域 A の EDS スペクトル
(図 3-8 における円の領域)

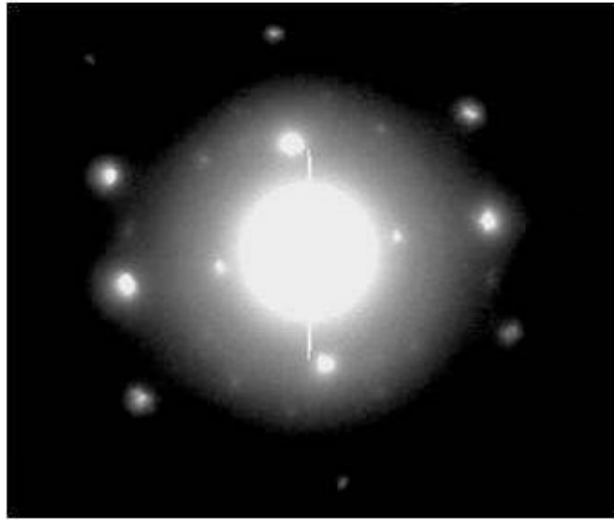


図 3-10 試料 B-1 の領域 A のマイクロ電子線回折パターン
(図 3-8 における円の領域)

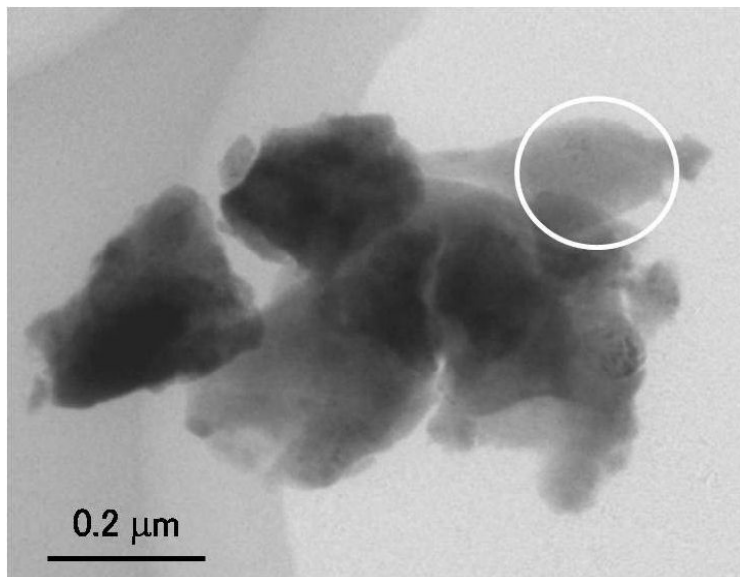


図 3-11 試料 B-1 の領域 B の透過電子顕微鏡写真

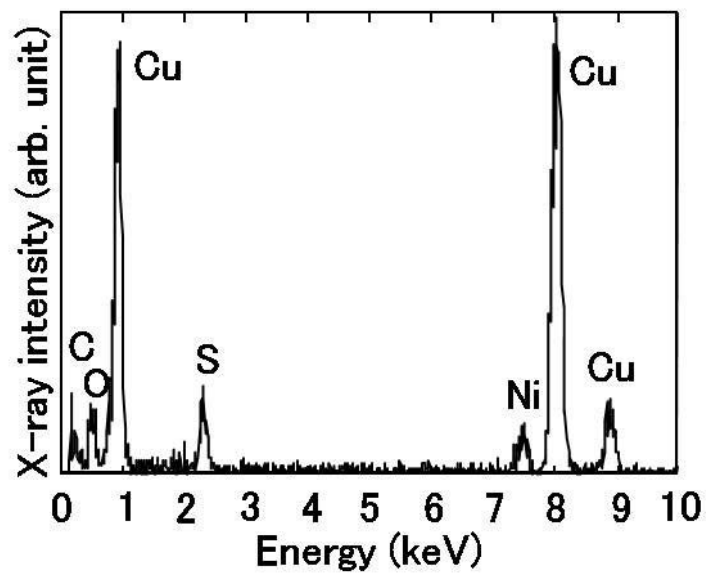


図 3-12 試料 B-1 の領域 B の EDS スペクトル
 (図 3-11 における円の領域)

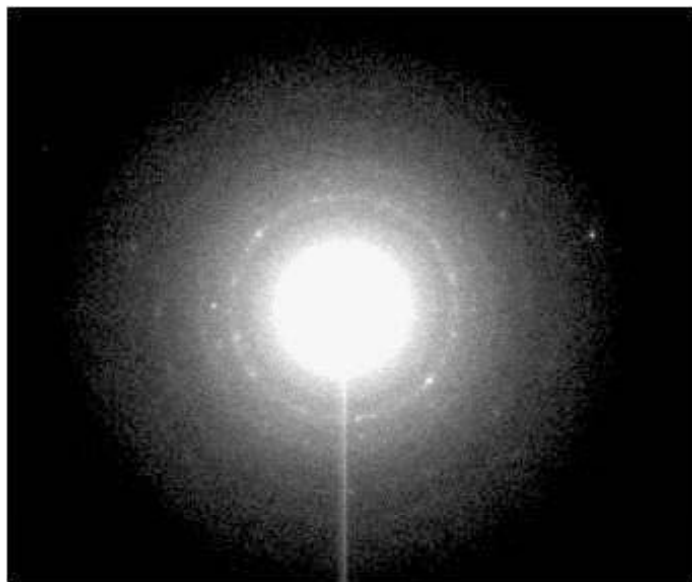


図 3-13 試料 B-1 の領域 B のマイクロ電子線回折パターン
 (図 3-16 における円の領域)

含んでいると考えられる。また、領域 B に該当する他の場所では電子線回折パターンがディフューズパターンのみを示す場合もあった。領域 A と同様に、無水硫酸銅 (CuSO₄、純度>98%) を標準物質として領域 B における銅、酸素及び硫黄の比を求めると 5:4:1 であった。

以上の詳細分析の結果を表 3-5 にまとめて示す。

表 3-5 試料 B-1 の詳細解析の結果

領域	構成相	化学組成比(銅:酸素:硫黄)
A	亜酸化銅	30:20:1
B	亜酸化銅+硫化銅*	5:4:1

*結晶性が悪いまたは微結晶

試料 B-1 の腐食生成物中には 2 つの領域が存在しており、1 つは亜酸化銅を主体として少量の硫黄を含む領域であり、もう 1 つは硫黄を含む相 (結晶性が悪いまたは微結晶) と亜酸化銅の混合相であった。後者の硫黄を含む相は後述する化学状態を考慮すると硫化銅であると考えられる。

3. 4. 5 生成物の同定についての考察

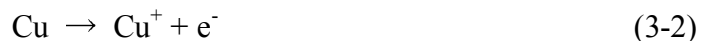
本項では微小腐食における生成物の同定に関して得られた実験事実について考察する。はじめに環境 A、環境 C 及び環境 D における夏季の暴露において検出された亜酸化銅及び posnjakite の生成に関して考察する。

亜酸化銅は銅の大気腐食の初期段階で生成する腐食生成物として知られており¹⁰⁾、水には解けないが、酸中でわずかに溶解するという特性を有する。亜酸化銅は銅を清浄大気（室温）に暴露した場合でも銅と酸素との直接反応により生成する。



(3-1)式に従い形成される亜酸化銅皮膜（自然酸化膜）は 5 nm 程度であり、この皮膜の形成により銅表面の変色は見られないものの、保護膜として機能することが指摘されている¹¹⁾。上記の数 nm の亜酸化銅皮膜を XRD によって分析することは困難である。

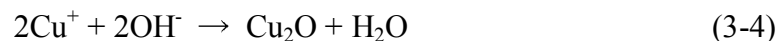
屋外暴露で生成する亜酸化銅は、表面水膜中におけるアノード反応



により生成した銅イオン（ Cu^+ ）と、表面水膜に含まれる溶存酸素の還元（カソード反応）



により生成した水酸化物イオン（ OH^- ）との反応により、主として電気化学的に生成するものと考えられる。



一方、posnjakite は、Nassau ら¹²⁾、Nairn ら¹³⁾、Odnevall ら¹⁴⁾により、数ヶ月から数年の銅の屋外暴露で生成することが報告されている。最も短期間で posnjakite の生成を確認したのは Odnevall ら¹⁴⁾であり、スウェーデンの田園地域での暴露実験において 65 日間後に posnjakite の生成を確認した。都市部、田園

地域及び海岸地域という SO₂ 濃度及び硫酸イオンを含むエアロゾル濃度が低い環境（マイルドな環境）において夏季の 1 ヶ月暴露で生成することはこれまでに報告がなく、筆者らの新たな知見である⁶⁾。また、環境 D（三宅島）においても posnjakite が生成したことを確認した。三宅島においては 2000 年の噴火以降、高い SO₂ 濃度が観測されており、暴露実験を行った 2004 年においても平均 SO₂ 濃度が数 100 ppb となる月もあった⁷⁾。

Posnjakite は Komlov らにより初めて報告された鉱物であり、その名前は CuO-SO₃-H₂O 系の研究で著名な E. W. Posnjak に由来する。Posnjakite は Langite (Cu₄SO₄(OH)₆ · 2H₂O) の同形体であり、単斜晶系の結晶（空間群 C2/c）である。格子定数は、a=14.236 Å、b=6.340 Å、c=10.571 Å 及びβ=102° 55' である。また、色は淡青色であり、硬さは 2-3、密度は 3.35 g/cm³ である¹²⁾。Posnjakite は表面水膜中における溶解-析出反応により生成することが提案されている。¹⁵⁾

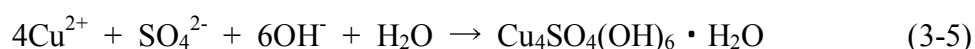


表 3-1 に示した暴露地点における暴露実験の結果、塩化物イオンを含む結晶相は検出されなかった。その理由として、①結晶相の生成量が XRD の検出限界未満であった、②結晶相の生成速度が遅く 1 ヶ月間の暴露ではその生成に至らない、③塩素付着量が結晶相の生成に必要な量に達していない、ことが考えられる。Nassau ら¹²⁾は、ニューヨークの自由の女神像表面から採取した銅試料で 19 年暴露後に初めて塩基性塩化銅 (atacamite) が検出されたことを報告している。自由の女神が建っている場所は Liberty 島であり、海塩粒子の影響を顕著に受ける場所であるにもかかわらず、塩基性塩化銅を含む銅の塩化物が生成しないことを考えると、結晶相の生成速度が遅いことが示唆される。

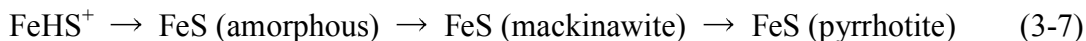
次に還元硫黄 (H₂S) が作用する環境 B における腐食生成物の生成について考察する。H₂S 中に銅を暴露した場合に生ずる腐食生成物については、数 10 ppb ~ 数 ppm レベルの H₂S を用いて試験槽内で腐食挙動を調べた報告がある¹⁶⁻¹⁸⁾。

Sharma は、相対湿度の低い場合には、



という直接反応により硫化銅が生成し、相対湿度の高い場合には、湿分により生成した亜酸化銅と H_2S とが反応するメカニズムを提案している¹⁶⁾。Graedel らは Sharma の提案した(3-6)式に基づく直接反応と、表面水膜中に H_2S が溶解して生成する硫化水素イオン (HS^-) とアノード反応で生成した銅イオンとの反応で生成する二つの反応ルートの両方が起こることを示唆した¹⁷⁾。また、Rickett らの実験室での暴露実験においては、50 ppb の H_2S を含む相対湿度 70% の大気中を用いており、腐食生成物が亜酸化銅と硫化銅の混合膜であることを示している¹⁸⁾。従って、 H_2S が存在し、相対湿度が高い環境において生成が期待される腐食生成物は亜酸化銅と硫化銅であり、試料 B-2 の XRD パターンにおいては主な腐食生成物として検出された。一方、平均 H_2S 濃度の低い日光湯元温泉で暴露した銅板（試料 B-1）の XRD パターンには結晶性の硫化銅が検出されなかったものの、筆者らは透過電子顕微鏡を用いた詳細解析により硫黄を含む相（結晶性が悪いまたは微結晶）の存在を初めて明らかにした⁹⁾。

硫化銅が結晶性の悪い相を経て結晶相となるシーケンスについてはこれまでに報告がないものの、硫化水素（イオン）を含む水溶液中において生成する鉄の硫化物については以下のような形成シーケンスが報告されている^{19,20)}。



銅の場合、1 価及び 2 価のイオンが存在しているため、硫化物は、腐食生成物として検出された Cu_2S (chalcocite) 以外にも、 Cu_8S_5 (geerite) などの多くの形態を有することが知られている。そのため鉄の硫化物の場合と同様に、熱力学的に安定な Cu_2S に至る前に、過渡的な状態として非晶質の形態をとる可能性は十分にあると考えられる。

平均 H_2S 濃度の高い登別温泉で暴露した銅板（試料 B-2）の XRD パターンに

においては亜酸化銅及び硫化銅の生成と共に、塩基性硫酸銅である posnjakite 及び brochantite が検出された。この理由として、①温泉ガスに含まれる SO_2 により生成した可能性、②硫化銅に含まれる硫化物イオン (S^{2-}) の酸化により硫酸イオン (SO_4^{2-}) が生じ、溶解－析出反応により生成した可能性の2つが考えられる。

3. 4. 6 生成物の同定まとめ

微小腐食における生成物の同定結果をまとめると以下のとおりである。

- 1) 硫黄酸化物が作用する環境 A、C 及び D で生成する生成物は共通して亜酸化銅 (Cu_2O) と posnjakite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) であることを見出した。
- 2) 還元硫黄が作用する環境 B で生成する生成物は亜酸化銅と硫化銅 (Cu_2S) である。硫化水素が低濃度 (10 ppb レベル) の場合、硫化銅は結晶性の悪いまたは微結晶相として存在することを初めて明らかにし、結晶性の硫化銅に至る前の過渡的な形態である可能性を指摘した。

3. 5 暴露後表面における元素の表面化学状態分析

本節では、大気環境中に 1 ヶ月間暴露した後の表面に存在する元素の表面化学状態を X 線光電子分光法 (XPS) により分析した結果を示す。微小腐食段階では腐食生成物が XRD で検出可能な量に達していない可能性や結晶化していない可能性が懸念されること、また腐食反応が起こる最表面の分析を行うために XPS を適用した。XPS の原理を Appendix 3 に示す。

3. 5. 1 分析試料

XPS により分析した銅板暴露試料を表 3-6 にまとめて示す。

表 3-6 XPS により分析した暴露銅板試料

環境分類	試料名	環境条件	暴露地点
環境 A	A-1	都市部	東京都渋谷区
	A-2	都市部	東京都文京区
	A-3	都市部	東京都墨田区
環境 B	B-1	硫黄泉地域	栃木県奥日光
	B-2	硫黄泉地域	北海道登別市
環境 C	C-1	海岸地域	茨城県阿字ヶ浦
環境 D	D-1	火山地域	東京都三宅村

3. 5. 2 分析条件

XPS 分析に使用した装置は Physical Electronics (PHI) 社製の XPS 5700 である。X 線源として 1486.6 eV の特性エネルギーを有する Al-K α を用い、モノクロメータにより単色光とした。X 線源の使用電力は 200 W とした。分析面積は直径 800 μm の領域とし、分光器の光電子の取り込み角度を 45° とした。最初に 0~1400 eV の結合エネルギー領域でのスペクトル測定（サーベイスキャン）を行った後に、Cu 2p、Cu LMM オージェ遷移、O 1s、S 2p、Cl 2p、N 1s 及び C 1s 領域での詳細なスペクトル測定を 0.1 eV ステップで実施した。暴露後の試料表面は微小腐食生成物の生成やガス状及び粒子状物質の汚染のため絶縁性を示し、その結果、表面がプラスに帯電する懸念がある。そのため補正が必要であり、C 1s 由来のピークを 284.6 eV とすることにより結合エネルギーを補正した。前処理による化学状態の変化を避けるため、暴露後の試料表面は前処理せずに分析に供し、表 3-6 に示した全ての試料について同一条件とした。

3. 5. 3 暴露後表面の元素の表面化学状態分析結果

本項では Cu 2p、Cu LMM オージェ遷移、O 1s、S 2p、Cl 2p、N 1s 領域でのスペクトルから表面における各元素の化学状態を示す。暴露地点間や暴露時期による差異と共に、未暴露の銅板表面における各元素の化学状態と比較して示す。

図 3-14 に未暴露銅板の Cu 2p 領域における XPS スペクトルを示す。シャープな 2 本のピーク（Cu 2p_{1/2}、Cu 2p_{3/2} ピーク）が検出されており、低結合エネルギー側の Cu 2p_{3/2} ピークの結合エネルギーは 932.6 eV であった（図中の赤点線）。このピークは金属銅（932.6 eV²¹⁾）または亜酸化銅（932.5 eV²¹⁾）に由来するものと考えられる。両物質の Cu 2p_{3/2} ピークの結合エネルギーが非常に近いため、Cu 2p スペクトルからその由来を判定することは困難である。

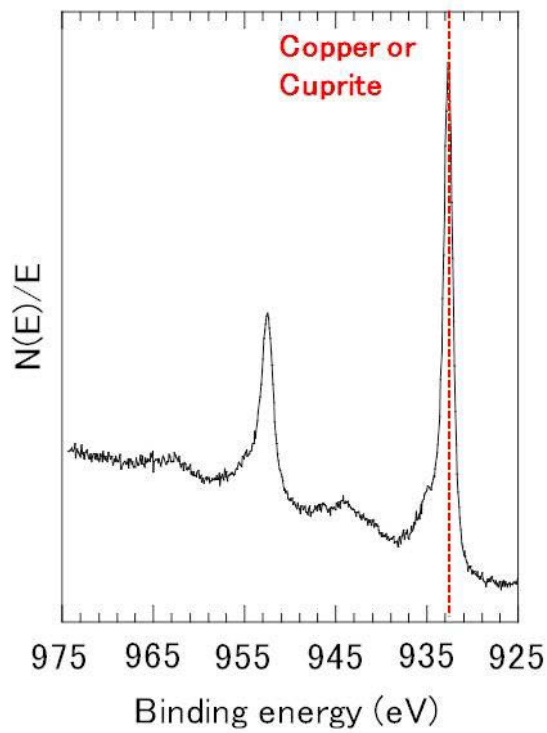


図 3-14 未暴露銅板の Cu 2p 領域における XPS スペクトル

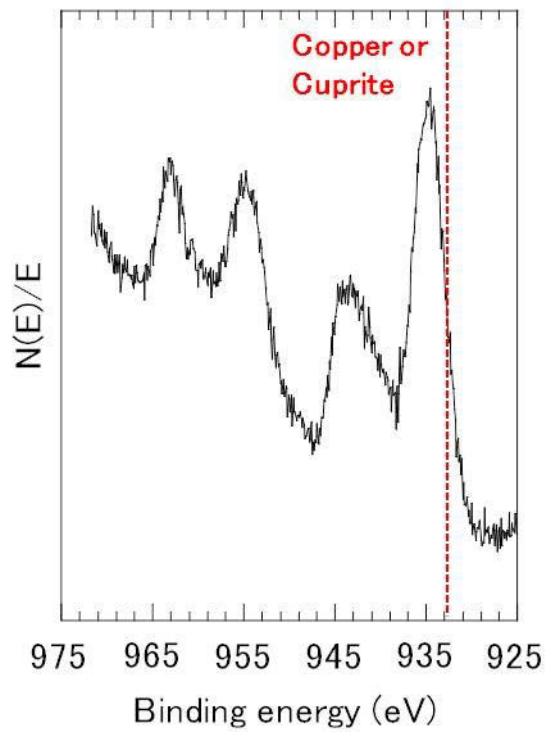


図 3-15 試料 A-1 の Cu 2p 領域における XPS スペクトル

図 3-15 に試料 A-1 の Cu 2p 領域における XPS スペクトルを示す。図中の赤点線は金属銅あるいは亜酸化銅に由来する Cu 2p_{3/2} ピークの位置を示している。未暴露銅板表面と比較して、Cu 2p_{1/2} 及び Cu 2p_{3/2} ピークの幅が広がりピークセンタが高結合エネルギー側にシフトすると共にそれぞれのピークの高エネルギー側に新しいピーク（サテライトピーク）が出現した。サテライトピークについては 3. 5. 4 で述べる。

図 3-15 の Cu 2p_{3/2} ピーク付近の拡大図を図 3-16 に示す。図中の赤点線及び青点線はそれぞれ金属銅あるいは亜酸化銅及び posnjakite に由来する Cu 2p_{3/2} ピークの位置である。Posnjakite に由来する成分が支配的であることを示している。

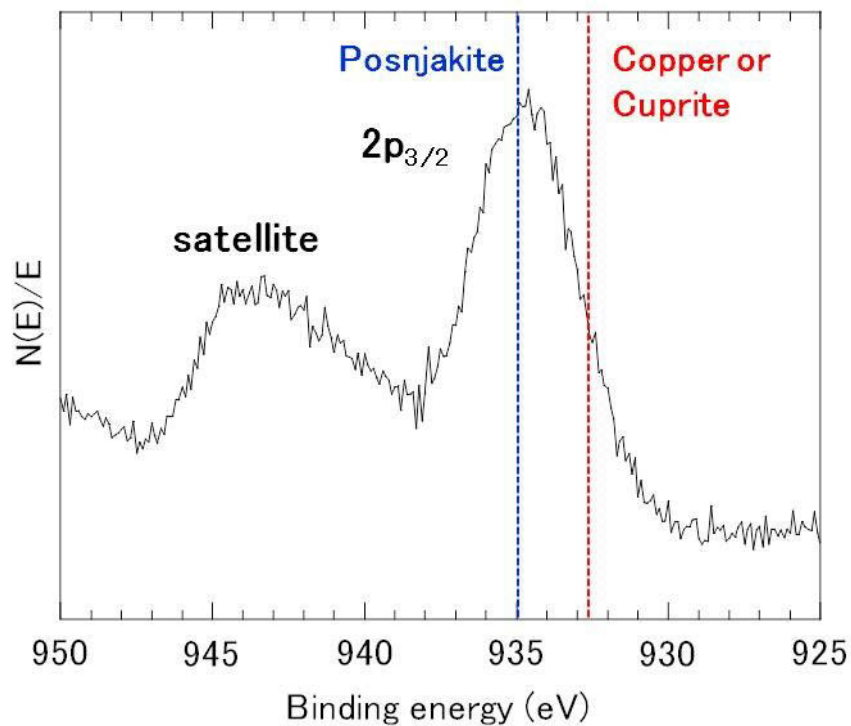


図 3-16 試料 A-1 の Cu 2p 領域における XPS スペクトル(2p_{3/2} ピーク付近の拡大)

表 3-6 における暴露銅板のうち、試料 B-2 を除いて Cu 2p 領域における XPS スペクトルはピークの結合エネルギーは異なるものの試料 A-1 と同様の形状を示した。表 3-7 に Cu 2p_{3/2} ピークの結合エネルギーをまとめて示す。

表 3-7 各試料における Cu 2p_{3/2} ピークの結合エネルギー

試料名	結合エネルギー(eV)
A-1	934.8
A-2	934.3
A-3	934.2
B-1	934.0
B-2	932.3
C-1	934.3
D-1	934.5
未暴露銅板	932.7

図 3-17 に高濃度の硫化水素濃度が存在する環境で暴露した試料 B-2 の Cu 2p_{3/2} ピーク付近の XPS スペクトルを示す。他の試料と異なり、Cu 2p_{3/2} ピークは低結合エネルギー側のシャープな成分と高結合エネルギー側のブロードな成分から構成されていた。

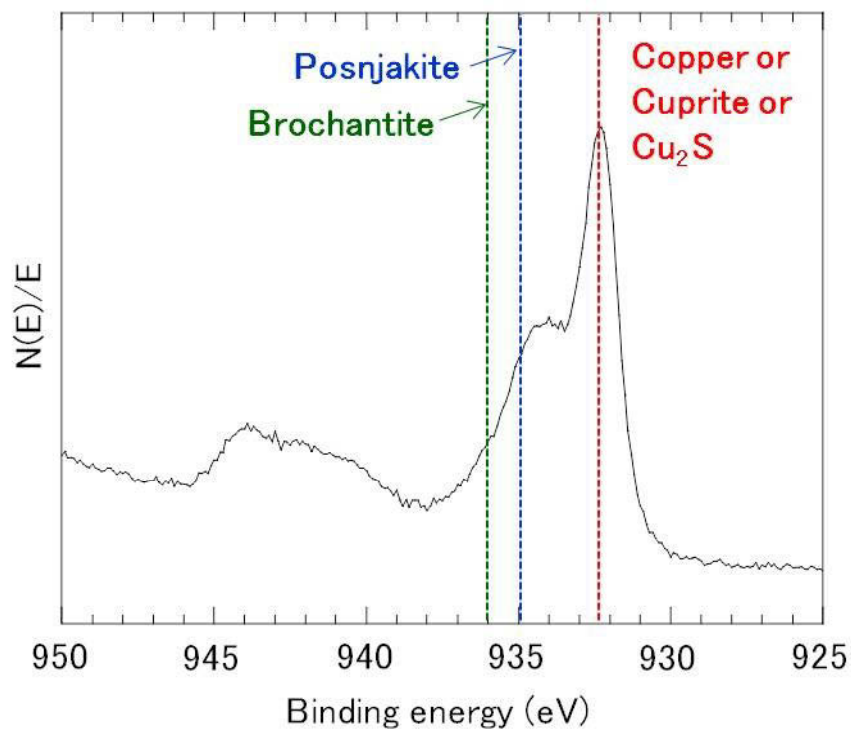


図 3-17 試料 B-2 の Cu 2p 領域における XPS スペクトル($2p_{3/2}$ ピーク付近の拡大)

図 3-18 に未暴露銅板の Cu LMM オーজে遷移領域における XPS スペクトルを示す（横軸は運動エネルギーで記述）。スペクトルには運動エネルギー 918.4 及び 916.8 eV にピークが観測された。918.4 eV のピークは金属銅に、916.8 eV のピークは亜酸化銅に由来するものと考えられる²¹⁾。

図 3-19 に試料 A-1 の Cu LMM オーজে遷移領域における XPS スペクトルを示す。暴露に伴いスペクトル形状が半値幅の広い形状に変化した。他の試料においても試料 B-2 を除いて同様であった。

試料 B-2 の Cu LMM オーজে遷移領域における XPS スペクトルを図 3-20 に示す。図 3-19 に示した試料 A-1 のスペクトルと比較してシャープなスペクトル形状を示した。

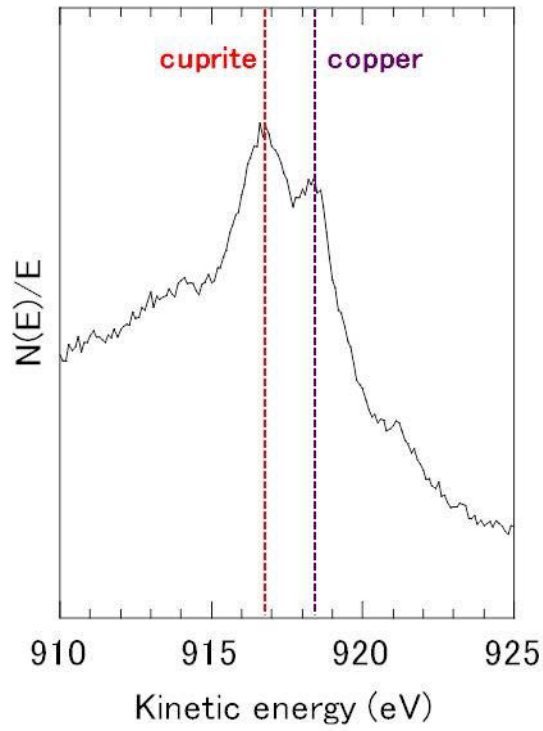


図 3-18 未暴露銅板の Cu LMM Auger スペクトル

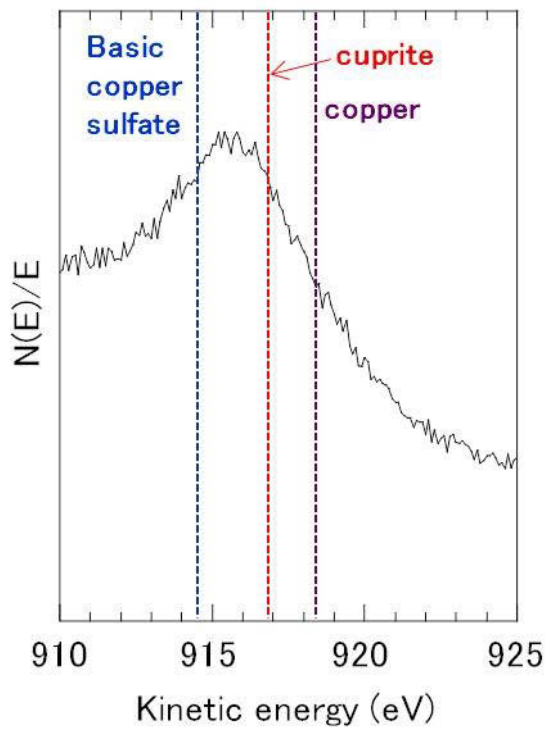


図 3-19 試料 A-1 の Cu LMM Auger スペクトル

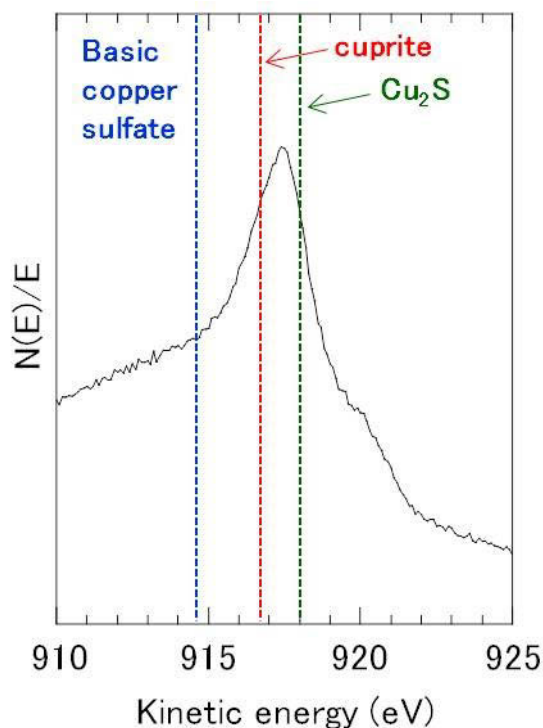


図 3-20 試料 B-2 の Cu LMM Auger スペクトル

図 3-21 に未暴露銅板の O 1s 領域における XPS スペクトルを示す。スペクトルは 531 eV にピークを有し、幅が広いピーク形状（半値幅 2.4 eV）であった。銅表面における O 1s スペクトルは、亜酸化銅中の酸素由来のピーク（ピークの結合エネルギー：530.4 eV）、水酸化物イオン（水酸化銅）の酸素由来のピーク（ピークの結合エネルギー：531.4 eV）及び表面吸着水の酸素由来のピーク（ピークの結合エネルギー：532.4 eV）という 3 種類の成分から構成されることが報告されている^{22,23)}。図 3-21 中にはそれぞれのピークセンタを点線で示した。

図 3-22 に試料 A-1 の O 1s 領域における XPS スペクトルを示す。未暴露銅板と比較して O 1s ピークセンタが高エネルギー側にシフトすると共にピークの半値幅の広がり観測された。

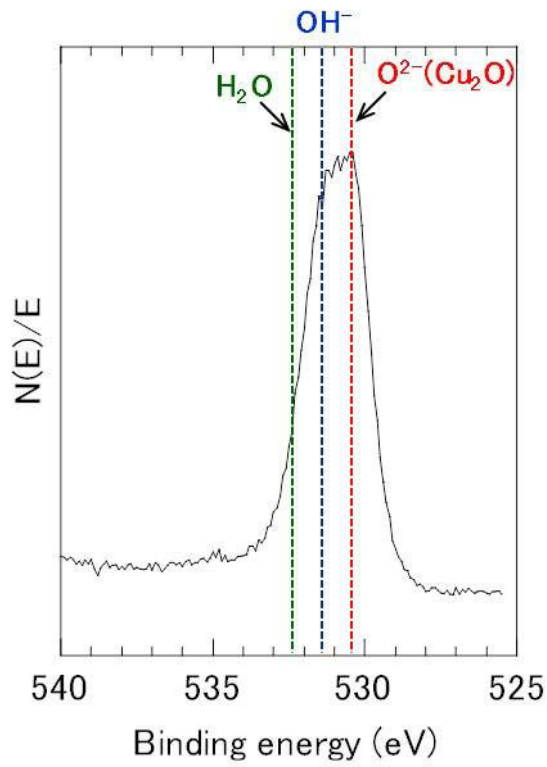


図 3-21 未暴露銅板の O 1s 領域における XPS スペクトル

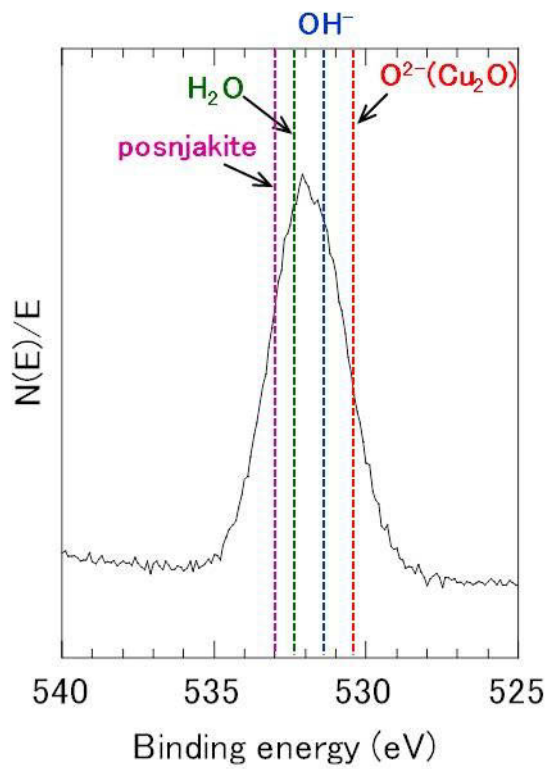


図 3-22 試料 A-1 の O 1s 領域における XPS スペクトル

表 3-8 に各試料及び未暴露銅板の O 1s ピークの結合エネルギー及びピークの半値幅を示す。

表 3-8 各試料における O 1s ピークの結合エネルギー及び半値幅

試料名	結合エネルギー(eV)	半値幅(eV)
A-1	532.0	2.8
A-1	531.7	2.3
A-3	531.6	2.2
B-1	531.3	2.3
B-2	531.3	1.7
C-1	531.5	2.7
D-1	531.4	2.1
未暴露銅板	531.1	2.4

未暴露銅板の S 2p 領域における XPS スペクトルにはピークが検出されなかった。これは、未暴露銅板表面の硫黄の量が XPS の検出限界未満であることに起因する。図 3-23 に試料 A-1 の S 2p 領域における XPS スペクトルを示す。168 eV 付近にピークが観測された。S 2p スペクトルは $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ に由来するピークから構成され（面積比は 2:1）、 $2p_{3/2}$ 由来のピークに支配される。ピークの結合エネルギーは硫酸塩（sulfate）の位置（図 3-23 中に青色の領域で示した）にあり、化学形態としては SO_4^{2-} であると考えられる。試料 B-1 及び B-2 を除く他の試料も試料 A-1 と同様に硫黄の化学形態は SO_4^{2-} であった。

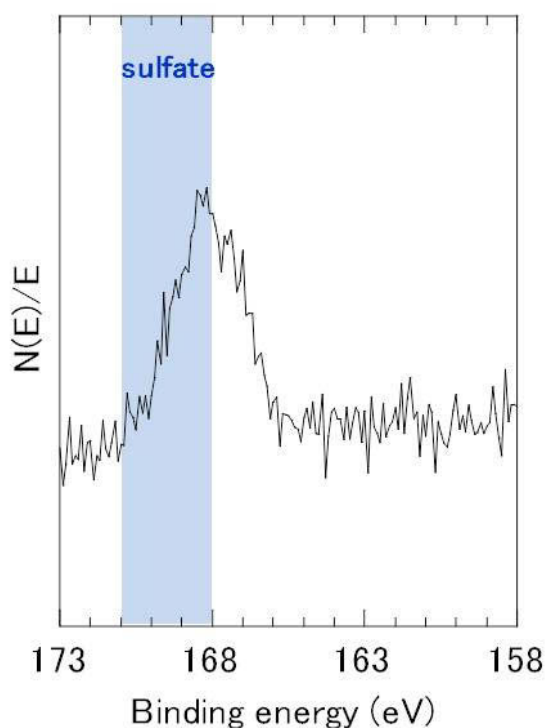


図 3-23 試料 A-1 の S 2p 領域における XPS スペクトル

還元硫黄が作用する環境 B に暴露した試料 B-1 及び B-2 の S 2p 領域における XPS スペクトルを図 3-24 及び図 3-25 に示す。いずれのスペクトルにも 2 つのピークが観測され、2 つの異なる化学状態が混在することを示唆した。

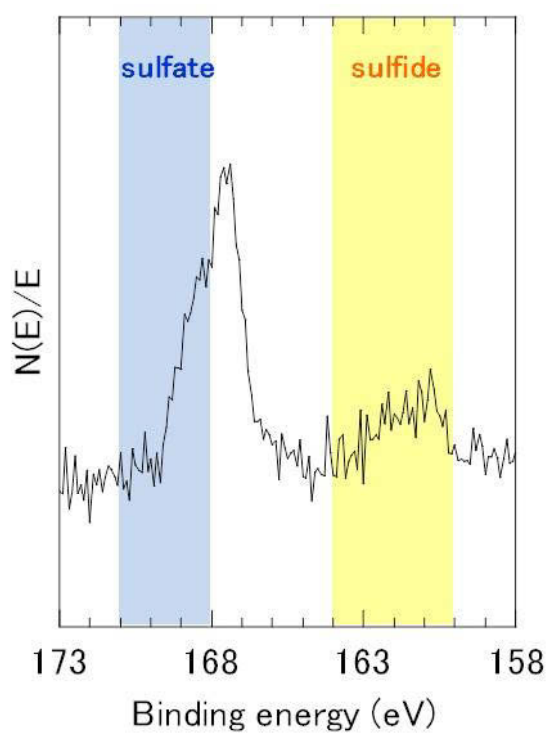


図 3-24 試料 B-1 の S 2p 領域における XPS スペクトル

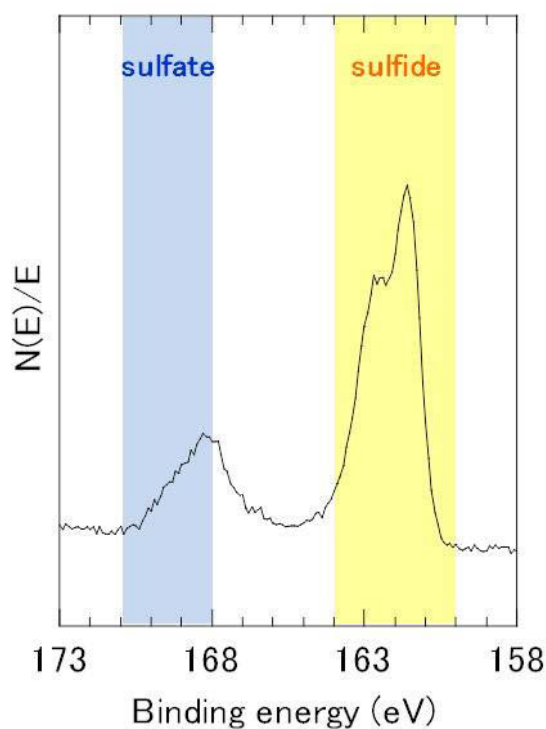


図 3-25 試料 B-2 の S 2p 領域における XPS スペクトル

未暴露銅板の Cl 2p 領域における XPS スペクトルはピークを示さず、未暴露銅板表面の塩素の量が XPS の検出限界未満であると考えられる。図 3-26 に一例として試料 A-1 の Cl 2p 領域の XPS スペクトルを示す。各暴露試料において表面の Cl 2p スペクトルはピーク強度は異なるものの、198.3～198.9 eV の範囲にピークを有するスペクトルであった。なお、試料 B-2 については未暴露銅板と同様にピークは検出されなかった。

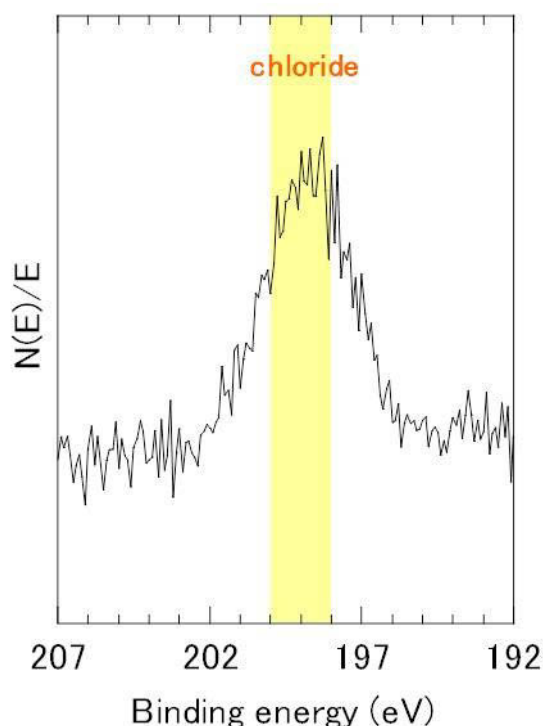


図 3-26 試料 A-1 の Cl 2p 領域における XPS スペクトル

図 3-27 に未暴露銅板の N 1s 領域における XPS スペクトルを示す。398.3 eV にピークを有するスペクトルが観測された。ピークの結合エネルギーからアンモニア (NH₃) に由来するものと推定される。表面洗浄を実施した実験室内大気中のアンモニアが表面吸着した可能性が考えられる。

図 3-28 に試料 A-1 の N 1s 領域における XPS スペクトルを示す。未暴露銅板で観測されたピークは高結合エネルギー側にシフトしており、化学状態の違いを示唆していた。このピークは他の暴露銅板試料にも観測された。また、407 eV 付近に新たなピークが観測された。ピークの結合エネルギーから硝酸塩 (NO₃⁻) に由来するものと推定される (図 3-28 に青色領域で示す)。このピークは幾つかの暴露銅板で観測された。

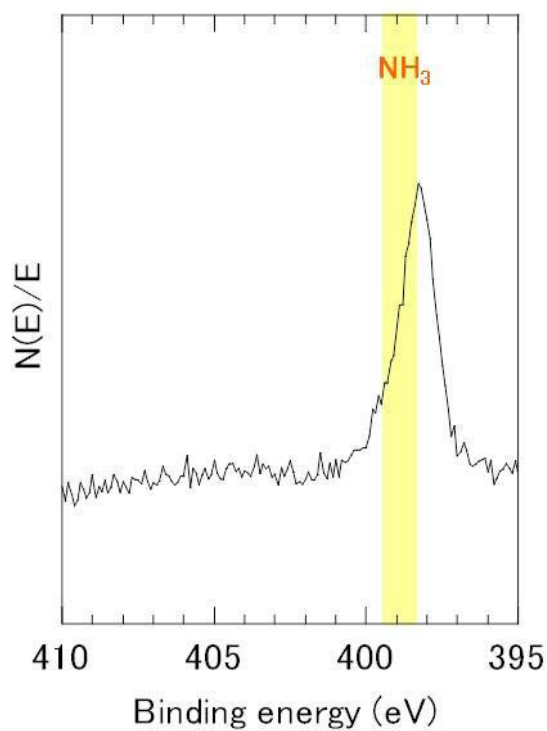


図 3-27 未暴露銅板の N 1s 領域における XPS スペクトル

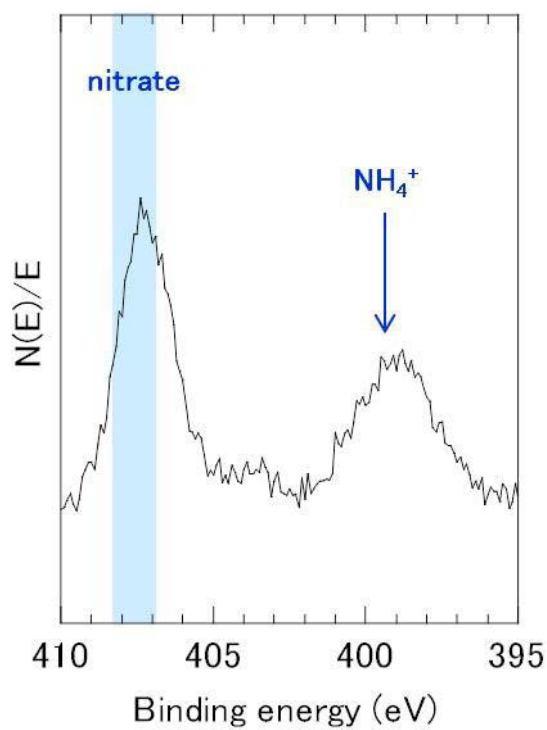


図 3-28 試料 A-1 の N 1s 領域における XPS スペクトル

表 3-9 に各試料及び未暴露銅板の N 1s ピークの結合エネルギーをまとめて示す。

表 3-9 各試料における N 1s ピークの結合エネルギー

試料名	結合エネルギー(eV)
A-1	399.1, 407.2
A-2	398.9, 403.2, 406.7
A-3	398.8, 406.6
B-1	398.7
B-2	399.1
C-1	398.9
D-1	398.7
未暴露銅板	398.3

3. 5. 4 表面化学状態に関する考察

本項では各元素の表面化学状態について考察する。

3. 5. 4. 1 銅の表面化学状態

暴露に伴い Cu 2p 領域の XPS スペクトルは $2p_{3/2}$ 及び $2p_{1/2}$ ピーク（メインピーク）の幅の広がりが見測されると共にそれぞれのピークの高エネルギー側に新たなピークが出現した。ピーク幅の広がりには腐食に伴い生成する 2 価の銅イオンを含む化合物に由来する²⁴⁾。図 3-14 に示した未暴露銅板における $2p_{3/2}$ ピーク（金属銅あるいは亜酸化銅に由来）の結合エネルギーは 932.6 eV、半値幅は 1.2 eV 程度であるのに対し、試料 A-1 の XRD パターンで検出された塩基性硫酸銅 posnjakite に由来する $2p_{3/2}$ ピークの結合エネルギーは 934.9 eV²⁵⁾、半値幅は 3.1 eV³³⁾であることが報告されている。実際のスペクトルは両方のピークが重なったものと解釈されるが、後者の成分が主となっていると考えられる。図 3-16 に示したように試料 A-1 の Cu $2p_{3/2}$ ピークは posnjakite に由来するピーク位置に一致し、上記の解釈が合理的であると考えられる。

一方、図 3-15 の 944 eV 及び 963 eV 付近に検出された新しいピークはサテライトピークと呼ばれる。これは銅の 2 価イオンを含む化合物の基底状態が 2 種類存在することに起因する。1 つは $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ （1s, 2s, 2p, 3s 及び 3p 軌道は電子で埋まっており、3d 軌道に電子が 9 個占めている状態）、もう 1 つは $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} L$ （1s, 2s, 2p, 3s 及び 3p 軌道は電子で埋まっており、3d 軌道も 10 個の電子で埋まっているが、酸素などの配位子に正孔が存在する状態）である。X 線照射により 2p 軌道の電子が光電子として放出される（2p のイオン化という）と、終状態も 2 種類存在し、前者の基底状態に対応する終状態（ $1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 3p^6 3d^9$ ）が 944 eV 付近のサテライトピークとなって出現する。なお、後者の基底状態に対応する終状態（ $1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 3p^6 3d^{10} L$ ）はメインピークと

して出現する。

posnjakite が検出された他の試料（試料 A-2、A-3、C-1 及び D-1）の Cu 2p 領域のスペクトルも試料 A-1 と同様の考えで解釈可能である。試料 B-2 から posnjakite が検出されたが、その Cu 2p_{3/2} ピークの解釈は後述する。試料 B-1 の Cu 2p 領域のスペクトルも試料 A-1 と同様の特徴を有していたものの、posnjakite を含めて 2 価の銅イオン化合物は XRD パターンにおいて検出されなかった。これは他の 2 価の銅化合物、例えば Cu(OH)₂ (934.6 eV²¹) に由来するものと推定される。

試料 B-2 の XRD パターンには銅以外に亜酸化銅、硫化銅 (Cu₂S)、posnjakite 及び brochantite が検出されており、亜酸化銅及び硫化銅が主であった。金属銅 (932.6 eV²¹)、亜酸化銅 (932.5 eV²¹)、硫化銅 (932.6 eV²¹) の Cu 2p_{3/2} ピークの結合エネルギーははいずれもほぼ同じであり、図 3-17 中に赤点線で示したように低結合エネルギー側のシャープな成分は上記の金属銅あるいは銅化合物（亜酸化銅及び硫化銅）に由来するものと考えられる。高結合エネルギーの成分のピーク位置は図 3-17 中に青点線で示した posnjakite 由来のピークとは一致しないが、XRD パターンにおいて検出されていることから、低結合エネルギー側のピークとの重なりによりその中心が低エネルギー側にシフトした可能性がある。なお、brochantite に由来する 2p_{3/2} ピークの結合エネルギーは 936.0 eV²⁵ と posnjakite よりも 1.1 eV 高結合エネルギー側にあるため、その成分の寄与はわずかであると推定できる。

未暴露銅板表面の Cu 2p 領域の XPS スペクトル（図 3-14）ではピークの結合エネルギーから金属銅と亜酸化銅とを判別困難であったが、図 3-18 に示した Cu LMM Auger スペクトルは未暴露銅板の表面に亜酸化銅が存在していることを示唆している。

暴露に伴い Cu LMM Auger スペクトルはブロードな形状に変化する。その理

由はCu 2p領域のスペクトルと同様に2価の銅イオン化合物が生成したためと考えられる。亜酸化銅由来のピーク(916.8 eV、図 3-19における赤点線)と posnjakite 由来のピーク (914.5 eV²⁵⁾、図 3-19における青点線)、さらに金属銅由来のピーク (918.4 eV、図 3-19における緑点線)の重なったピークであると考えられる。ただし、金属銅由来のピークは腐食の進行による亜酸化銅及び posnjakite の形成によりほとんど寄与していないものと推定される。posnjakite が検出された他の試料(試料 A-2、A-3、C-1 及び D-1)のスペクトルについても同様な解釈が可能である。

試料 B-2 の Cu LMM Auger スペクトル(図 3-20)は、Cu₂S のスペクトル形状²²⁾に酷似していることから、主として Cu₂S 由来のピークであると考えられる。

3. 5. 4. 2 酸素の表面化学状態

未暴露銅板の O 1s スペクトル(図 3-21)は、主に亜酸化銅中の酸素由来の成分と水酸化物イオンの酸素由来の成分から構成され、表面吸着水の成分はほとんど寄与していないことを示した。水酸化物イオン由来のピークは、表面吸着水の一部が電離して生成し、銅(または亜酸化銅)表面に吸着した水酸化物イオンであると考えられる。金属表面への水の吸着及び最表面の水酸化物イオンによる終端は大気への暴露により瞬間的に起こることが知られており²⁶⁾、上記の O 1s スペクトルはそれを反映したものと考えられる。

図 3-22 に示した試料 A-1 の O 1s スペクトルは、上述した3つの O 1s ピーク成分及び posnjakite に由来するピーク(ピークの結合エネルギー: 533 eV²⁵⁾)成分から構成される。未暴露銅板と比較した場合のピークセンタのシフトは O 1s スペクトルを構成する成分が変化したことにより起因すると考えられる。すなわち、亜酸化銅由来の成分が減少し、残りの3つの成分(水酸化物イオン、表面吸着水及び posnjakite 由来の成分)から主として構成されている。他の試料につ

いてもピークセンタが高結合エネルギー側にシフトする傾向が認められており、上記と同様の理由が考えられる。しかしながら、表 3-8 に示したようにピークの半値幅については必ずしも未暴露銅板と比較して大きくはなかった。各ピーク成分の重なり合いが異なることに起因するものと考えられる。

試料 B-2 の O1s スペクトルは posnjakite が生成していたものの posnjakite 由来の成分の寄与はほとんど認められなかった。これは硫化銅及び亜酸化銅が主な腐食生成物であることに起因するものと考えられる。

3. 5. 4. 3 硫黄の表面化学状態

図 3-23 に示した試料 A-1 を含め、posnjakite の生成が XRD パターンで確認された暴露試料 (A-2、A-2、C-1 及び D-1) には硫酸塩由来のピークが観測され、その起源は posnjakite と考えられる。

還元硫黄が作用する環境 B で暴露した試料 B-1 及び試料 B-2 の S 2p スペクトルには硫化物の結合エネルギー (黄色領域で示した 160~164 eV の間²⁷⁾) 領域及び硫酸塩の領域にもピークが観測され、硫黄の化学状態としては S²⁻及び SO₄²⁻であると考えられる。試料 B-1 に関しては、硫化物の領域に観察されたピーク (161.2 eV) は硫化水素と銅との反応により生成した硫化銅 (Cu₂S) に由来すると考えられる。報告されている Cu₂S 標準物質の S 2p ピークの結合エネルギーである 161.8 eV²¹⁾より低結合エネルギー側にあった。3. 4. 4 に示したように試料 B-1 の硫化銅は結晶性が悪い、もしくは微結晶であり、そのことが要因であると推定する。一方、硫酸塩の領域に見られたピークは、硫化銅の表面が酸化され、一部の S²⁻が SO₄²⁻に変化した可能性がある。図 3-29 に Chawla により報告された硫黄を含む銅化合物の S 2p 領域における XPS スペクトルを示す²¹⁾。硫化銅のスペクトルに硫酸塩に由来するピーク (図 3-29 における矢印) が観測されており、硫化銅の表面が大気暴露により容易に酸化することを示唆している。

図3-25に示した試料B-2のS 2pスペクトルの場合、硫化物領域のピーク(161.6 eV)はXRDパターンでも明確に検出された硫化銅に由来するものと考えられ、報告されているCu₂S標準物質のS 2pピークの結合エネルギーである161.8 eV²¹⁾にはほぼ一致する。一方、硫酸塩領域のピークは試料B-1と同様に硫化銅の表面酸化により生成したSO₄²⁻及びXRDパターンで検出されたposnjakite由来のSO₄²⁻の両方に由来する。

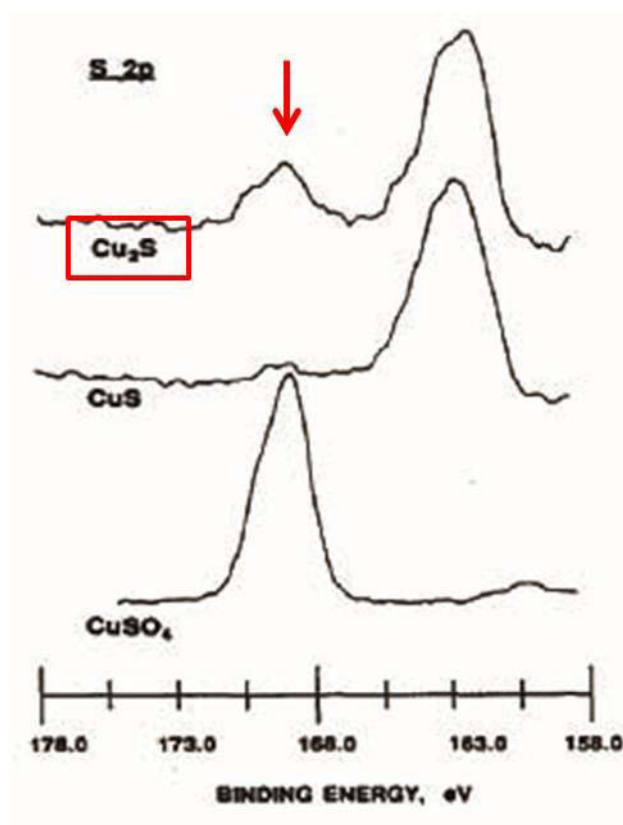


図 3-29 硫黄を含む銅化合物の S 2p 領域における XPS スペクトル²¹⁾

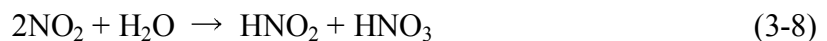
3. 5. 4. 4 塩素の表面化学状態

暴露銅板における Cl 2p スペクトルのピークは塩化物 (198~200 eV²⁷⁾) の領域にあり、塩素の化学形態は塩化物 (塩化物イオン、Cl⁻) であると考えられる。

3. 5. 4. 5 窒素の表面化学状態

Forslund らは N 1s スペクトルにおける 399.4 eV のピークがアンモニウムイオン (NH₄⁺) 由来であることを報告²⁸⁾しており、暴露銅板の N 1s スペクトルに観測された 399 eV 付近のピークはアンモニウムイオンに由来するものと推定される。

環境 A (都市部) で暴露した銅板の表面には硝酸塩由来のピークが観測され、試料 A-2 においてはそれに加えて 403.2 eV にもピークが観測された。このピークは亜硝酸塩 (NO₂⁻) 由来²⁷⁾と推定される。硝酸イオン及び亜硝酸イオンの起源として大気中の一酸化窒素 (NO) 及び二酸化窒素 (NO₂) が考えられる。都市部では自動車に由来する NO 及び NO₂ (いわゆる NO_x) による大気汚染が問題となっている。大気中の NO₂ が銅板表面にある表面吸着水に溶解する場合、以下のような反応が起こる。



従って、NO₂ の溶解に伴い NO₂⁻ 及び NO₃⁻ が生成するが、NO₂ は大気中に含まれる酸化剤 (例えば過酸化水素など) により容易に酸化されて NO₃⁻ となる。その結果、都市部で暴露したほとんどの銅板試料に NO₃⁻ 由来のピークが観測されたものと考えられる。NO については表面吸着水中で酸化されて NO₂ となり、NO₂ が溶解した場合と同様のルートをたどって NO₃⁻ となる。なお、硝酸イオン由来のピークは NO_x による大気汚染が見られない環境 B、環境 C 及び環境 D においては検出されなかった。この結果は銅板表面が環境を反映する指標となりうることを示唆する。

窒素酸化物の銅の大気腐食に対する影響については、Dante らは NO₂ が共存することにより 2 価の銅イオンの生成が促進され、またその促進は相対湿度が高い場合に著しいことを報告している²⁹⁾。このことは、表面に存在する硝酸イオンが高相対湿度の夏季において 2 価の銅イオンの生成を促進すること、またその結果、posnjakite の生成を促進することを示唆する。

3. 5. 5 各元素の表面化学状態のまとめ

以上、XPS により得られた各元素の表面化学状態についてまとめる。

- 1) Cu 2p スペクトル及び Cu LMM Auger スペクトルから得られた銅の化学状態は暴露に伴い 2 価 (Cu²⁺) に変化する。この結果は化合物の形成の有無によらず、表面での銅の酸化を示唆する。
- 2) 環境 A、環境 C 及び環境 D で暴露した銅板表面における硫黄の化学状態は硫酸塩 (SO₄²⁻) である。この硫酸のピークは posnjakite の生成に由来する。
- 3) 環境 B で暴露した銅板表面における硫黄の化学状態は硫化物及び硫酸塩であった。硫酸塩は硫化物 (硫化銅) の表面酸化に主として由来すると考えられる。
- 4) 暴露銅板表面における塩素の化学状態は塩化物である。
- 5) 環境 A (都市部) で暴露した銅板表面の N 1s スペクトルには硝酸イオン由来の成分が観測され、窒素酸化物濃度の高い都市部の汚染状況を反映しているものと考えられる。この結果は、銅板表面が環境を反映する指標として活用可能であることを示唆する。

3. 6 腐食生成物の表面形態

本節では、大気環境に 1 ヶ月間暴露して生成した微小腐食における生成物の表面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した結果を示す。

3. 6. 1 分析試料

SEM により観察した暴露銅板試料を表 3-10 に示す。

表 3-10 SEM により観察した暴露銅板試料

環境分類	試料名	環境条件	暴露地点
環境 A	A-1	都市部	東京都渋谷区
	A-2	都市部	東京都文京区
	A-3	都市部	東京都墨田区
環境 B	B-1	硫黄泉地域	栃木県奥日光
	B-2	硫黄泉地域	北海道登別市
環境 C	C-1	海岸地域	茨城県阿字ヶ浦
環境 D	D-1	火山地域	東京都三宅村

3. 6. 2 分析条件

表 3-10 の B-2 を除く全ての暴露試料の表面観察は日本電子製 JSM-890 により行った。電子線の加速電圧を 3 kV とし、試料表面はチャージアップ防止のため白金 (Pt) をコートした。コート厚さは 4 nm とした。なお、試料 B-2 については日本電子製 JSM-6380-LA により行い、電子線の加速電圧を 15 kV とした。

3. 6. 3 微小腐食生成物の表面形態観察結果

本項では生成物の表面形態観察結果を示す。

図 3-30 に都市部で夏季に暴露した試料 A-2 の低倍率 (500 倍) の SEM 像を示す。コントラストの異なる部分もなく、非常に均一な構造を示していた。より詳細に生成物の情報を得るために高倍率 (30,000 倍) で観察した SEM 像を図 3-31 に示す。表面にはサイズが $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の球状腐食生成物及びサブミクロンサイズの板状腐食生成物が観察された。また、図 3-31 中に青線の囲みで示したように、生成物の表面には空隙が存在し、それを介して腐食性イオンが内層に移動する可能性を示唆するものと考えられる。

なお、環境 A の他の地点 (試料 A-1 及び試料 A-3) においても試料 A-2 と類似した SEM 像が得られた。

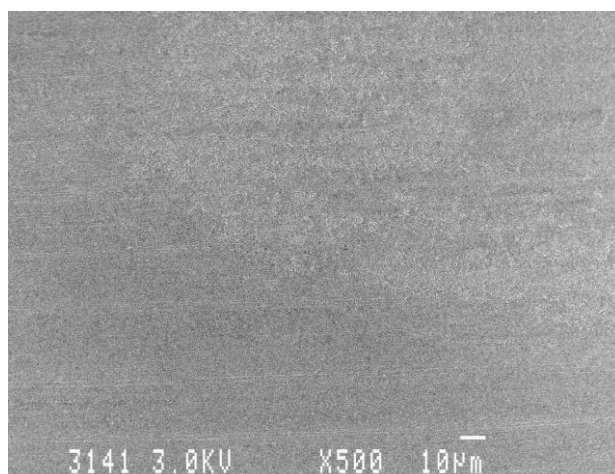


図 3-30 試料 A-2 の SEM 像(500 倍)

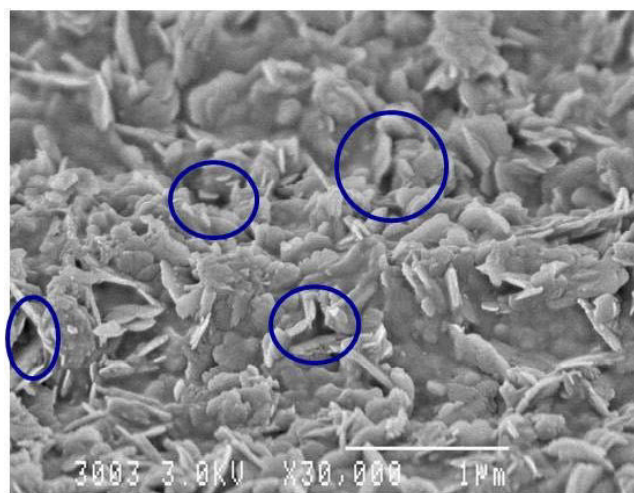


図 3-31 試料 A-2 の高倍率 SEM 像(30,000 倍)

環境 C において暴露した試料 C-1 の低倍率 (500 倍) の SEM 像を図 3-32 に示す。異なるコントラストを呈する 3 つの領域が観察され (図中に示した領域 A、領域 B 及び領域 C)、環境 A に暴露した銅板とは異なり、不均一な構造であった。図 3-32 における領域 A、B 及び C の高倍率像 (30,000 倍) をそれぞれ図 3-33、3-34 及び 3-35 に示す。図 3-33 に示したように、領域 A においては、球状の腐食生成物及びその凝集した塊、それに加えて板状の腐食生成物 (図中の赤矢印) が観察された。また、図 3-33 中に青線の囲みで示したように、生成物の表面には空隙が存在し、それを介して腐食性イオンが内層に移動する可能性を示唆するものと考えられる。領域 B については領域 A と比較して、腐食生成物が明確な形状を示していないものの、球状の腐食生成物と凝集した腐食生成物が観察された。領域 C の SEM 像は領域 A 及び B と大きく異なり、表面は微小な球状腐食生成物 (数 10 nm サイズ) で覆われていた。

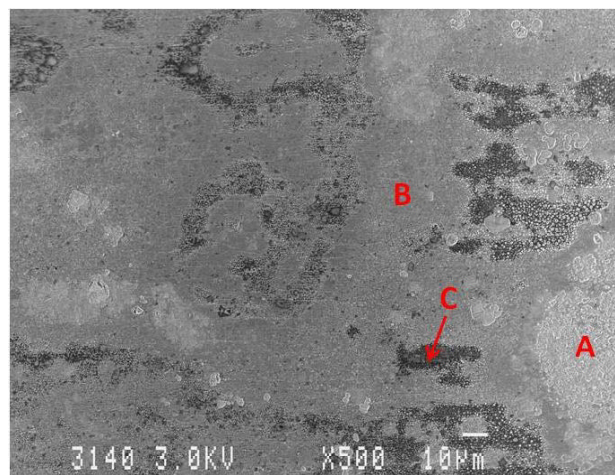


図 3-32 試料 C-1 の SEM 像(500 倍)

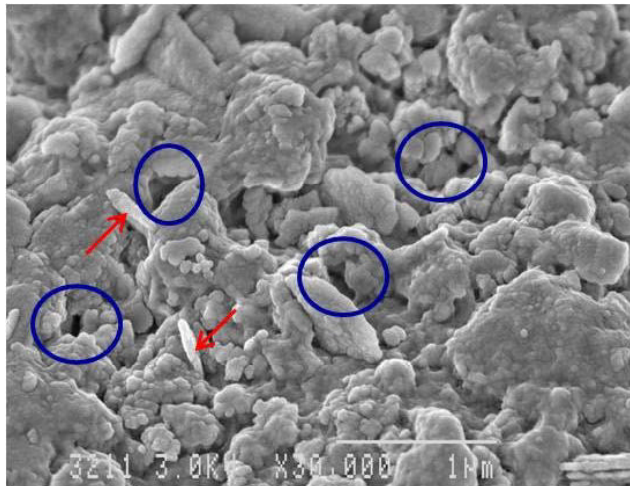


図 3-33 試料 C-1 の領域 A の高倍率 SEM 像(30,000 倍)

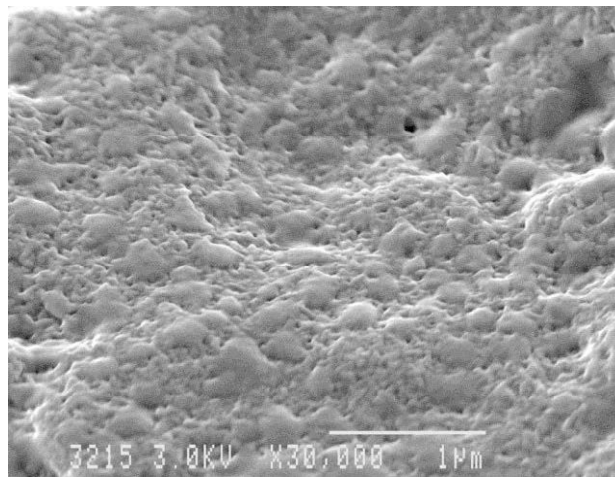


図 3-34 試料 C-1 の領域 B の高倍率 SEM 像(30,000 倍)

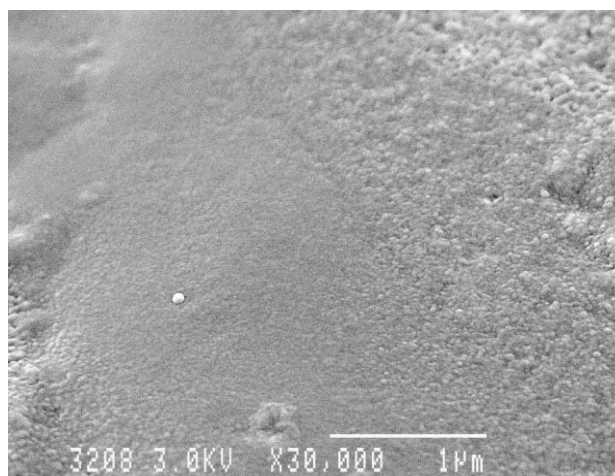


図 3-35 試料 C-1 の領域 C の高倍率 SEM 像(30,000 倍)

環境 B で暴露した試料 B-1 の低倍率 (500 倍) の SEM 像を図 3-36 に示す。コントラストの異なる 2 つの領域 (図中の領域 D 及び E) が観察された。また、図中に示したように領域 E にはクラックが観察されており、領域 D は腐食生成物が剥離した後の表面である可能性を示唆した。図 3-36 における領域 D 及び E の高倍率 (30,000 倍) の SEM 像をそれぞれ図 3-37 及び 3-38 に示す。領域 D の SEM 像にはサイズが $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の球状の腐食生成物が観察された。一方、領域 E の SEM 像にはサイズが $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ の球状腐食生成物が観察され、それらは小さな山を形成していた。

硫化水素が高濃度の硫黄泉地域で暴露した試料 B-2 の低倍率 (100 倍) の SEM 像を図 3-39 に示す。試料 B-1 と同様に表面にクラックが観察されると共に、腐食生成物の剥離が著しく発生していた。高倍率 (10,000 倍) の SEM 像を図 3-40 に示す。腐食生成物は球状であり、そのサイズは $1\sim 2\ \mu\text{m}$ であった。

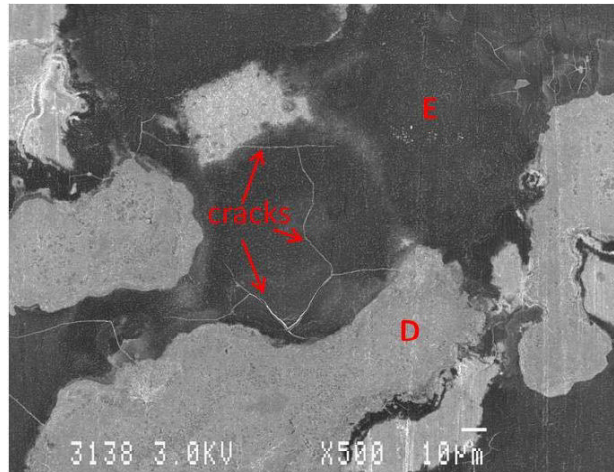


図 3-36 試料 B-1 の SEM 像(500 倍)

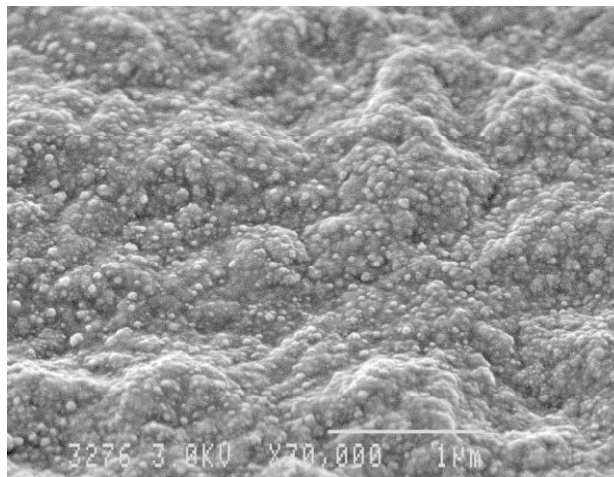


図 3-37 試料 B-1 の領域 D の高倍率 SEM 像(30,000 倍)

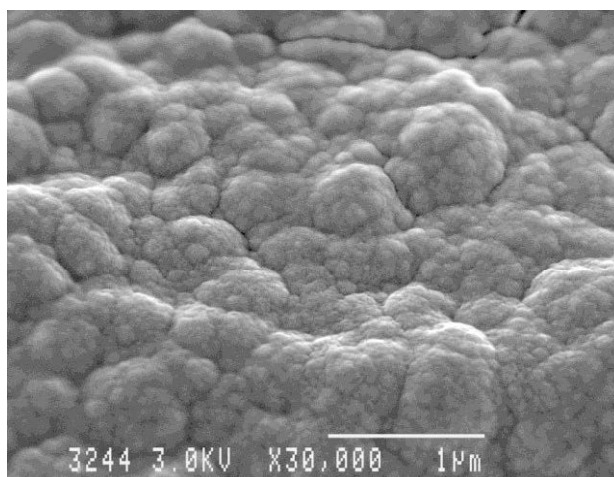


図 3-38 試料 B-1 の領域 E の高倍率 SEM 像(30,000 倍)

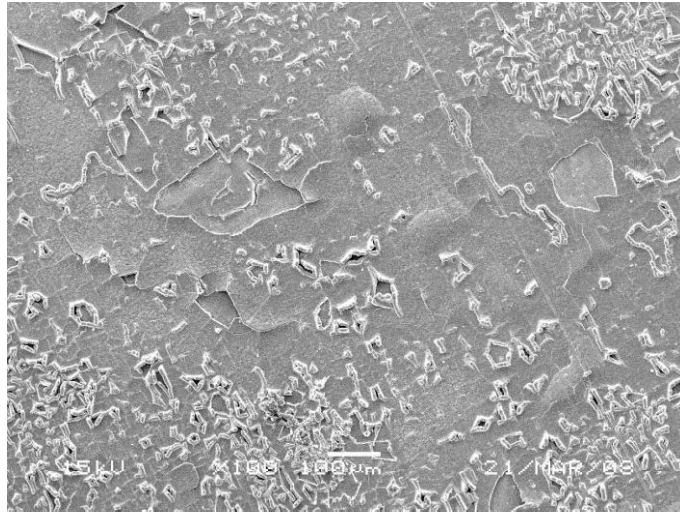


図 3-39 試料 B-2 の SEM 像(100 倍)

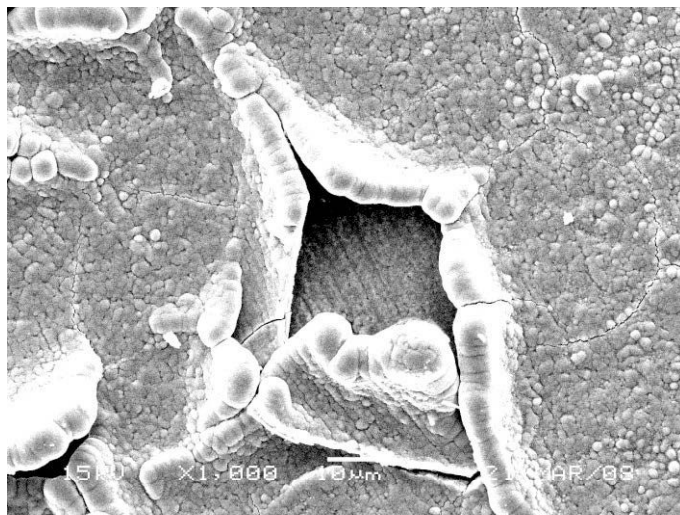


図 3-40 試料 B-2 の高倍率 SEM 像(10,000 倍)

環境 D（三宅島）で暴露した試料 D-1 の低倍率（500 倍）の SEM 像を図 3-41 に示す。環境 A で暴露した試料 A-2 の SEM 像（図 3-30）と同様に、非常にスムーズな表面であり、均一な構造を呈していた。試料 D-1 の高倍率（30,000 倍）の SEM 像を図 3-42 に示す。サブミクロンサイズの球状の腐食生成物が観察され、試料 C-1 における領域 B と類似の形態であった。また、図 3-42 中に青線の囲みで示したように、生成物の表面には空隙が存在し、それを介して腐食性イオンが内層に移動する可能性を示唆するものと考えられる。

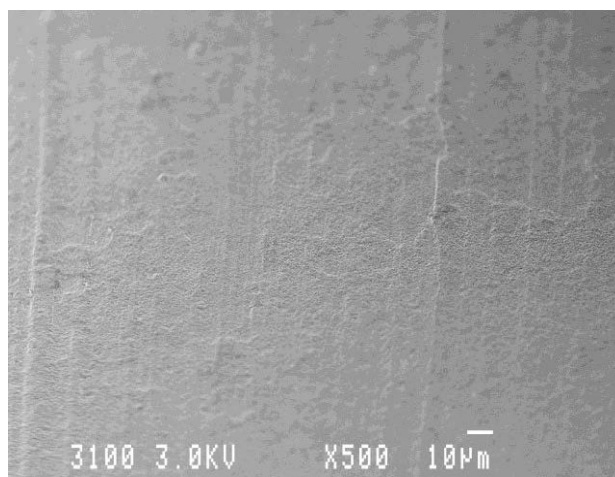


図 3-41 試料 D-1 の SEM 像(500 倍)

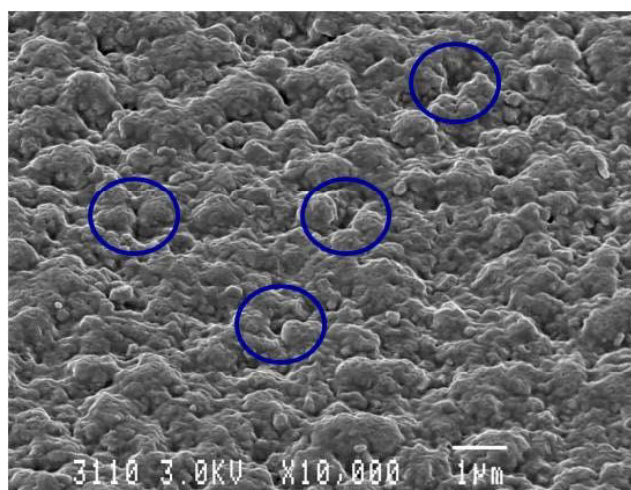


図 3-42 試料 D-1 の高倍率 SEM 像(10,000 倍)

3. 6. 4 微小腐食生成物の表面形態に関する考察

本項では微小腐食生成物に表面形態について考察する。

環境 A において暴露した銅板表面の SEM 像には球状及び板状の腐食生成物が共通して観察された。いずれの試料の XRD パターンにも亜酸化銅及び posnjakite が検出されており、球状及び板状腐食生成物はそれぞれに対応するものと推定される。

屋外暴露後及び実験室内での腐食試験後の銅板の表面形態については幾つかの報告がある^{14,15,30-32)}。Jouen らは、SEM 像における白色の麵状の腐食生成物が posnjakite に帰属できること³⁰⁾、また Comizzoli らも前記の麵状の腐食生成物を観測し、それらを brochantite に帰属した³¹⁾。Lobnig らはサブミクロンサイズの硫酸アンモニウム粒子の銅の腐食への影響を調べ、brochantite が板状構造を示すことを SEM 観察から明らかにした¹⁵⁾。Odnevall らは針状及び板状結晶から成る樹枝状の腐食生成物を報告しており^{14,32)}、その腐食生成物が posnjakite の前駆体に対応することを示した。Posnjakite と brochantite はいずれも単斜晶系に属しており、上記で示した塩基性硫酸銅の形態の特徴から、板状腐食生成物は posnjakite であると考えられる。一方、Aastrup らは原子間力顕微鏡 (AFM) による観察の結果、亜酸化銅が球状の腐食生成物であることを報告している³³⁾。その知見と XRD パターンで検出された posnjakite 以外の結晶相が亜酸化銅であることを考慮すると、球状の腐食生成物は亜酸化銅に帰属できると考えられる。

環境 A における微小腐食生成物の成長は最初に亜酸化銅が生成し、その上に posnjakite が生成するというシーケンスとなると考えられる。

環境 C で暴露した銅板表面は不均一な表面形態を示した。図 3-33 に示した領域 A においては、球状の腐食生成物及び板状の腐食生成物が観察され、都市部で暴露した銅板と同様に亜酸化銅及び posnjakite であると考えられる。図 3-34 に示した領域 B においては、球状の腐食生成物は領域 A と同様に亜酸化銅であ

ると考えられる。一方、凝集した腐食生成物は表面水膜中で溶解-析出反応により生成した *posnjakite* が板状結晶を形成する前の段階である可能性がある。

図 3-35 に示した領域 C は他の 2 つの領域と全く異なる表面形態を示しており、化学組成が異なる可能性を示唆しているものと考えられる。

環境 B で暴露した銅板表面（試料 B-1 及び B-2）にはクラックの生成及び腐食生成物の剥離という共通の特徴が観察された。試料 B-1 の腐食生成物は亜酸化銅と硫化銅の混合物であり、試料 B-2 の腐食生成物は主として亜酸化銅と硫化銅であった。腐食生成物にクラックが発生した原因を、高温における腐食生成物（金属酸化物）の保護性の指標である Pilling-Bedworth 比³⁴⁾（以下、PB 比とする）から考察する。PB 比は酸化物の体積と下地の金属の体積との比（モル当たり）で定義され、以下の式で算出する。

$$\text{PB 比} = V_{\text{oxide}}/V_{\text{metal}} = M_{\text{oxide}} \cdot \rho_{\text{metal}} / (n \cdot M_{\text{metal}} \cdot \rho_{\text{oxide}}) \quad (3-9)$$

(3-9)式において、 V_{oxide} は酸化物の体積、 V_{metal} は金属の体積、 M_{oxide} は酸化物の分子量、 M_{metal} は金属の原子量、 ρ_{oxide} は酸化物の密度、 ρ_{metal} は金属の密度、 n は 1 モルの酸化物に含まれる金属元素の数である。PB 比が 2 を超える場合、酸化物は剥離し、保護性を有しないとされており、PB 比が 1~2 の場合にはそれ以上の酸化に耐え、保護性を有すると言われている。PB 比が大きくなりすぎる、すなわち酸化物の体積が下地の金属の体積の 2 倍より大きくなる場合には、酸化物（腐食生成物）内に圧縮応力が働く結果、剥離が起こる。

亜酸化銅及び硫化銅 (Cu_2S) の PB 比を算出すると、それぞれ 1.6 及び 1.9 であった。硫化銅の PB 比は保護性を有しない 2 に近く、その生成により腐食生成物内に圧縮応力が発生し、腐食生成物にクラックや剥離を生じさせたものと考えられる。

次に腐食生成物の形態について考察する。Graedel らは 3.5 ppm の硫化水素を含む空気に暴露した銅の表面形態を報告しており、硫化銅に由来する球状腐食

生成物が小さな山を形成し、暴露期間を長くするにつれてその腐食生成物は大きくなると共に面的に拡大することを示した³⁵⁾。試料 B-1 の領域 E の高倍率 SEM 像 (図 3-38) と Graedel らの報告した表面形態とを比較すると類似しており、Graedel らの腐食生成物が硫化銅であるのに対し、筆者らの場合には亜酸化銅と硫化銅の混合物である点が異なる。SEM 像から相の特定は困難であるものの、いずれの相も球状の腐食生成物を形成することが判明した。試料 B-1 の領域 D に関しては、最表面にサイズが 0.1 μm 以下の腐食生成物が観察されたが、その下地部分に着目すると領域 E と同程度の大きさの腐食生成物である。このことから、亜酸化銅と硫化銅からなる腐食生成物が剥離した後、剥離後の表面での腐食が始まり、新たな腐食生成物が生成している途中の状態を表しているものと考えられる。

なお、試料 B-2 の球状腐食生成物のサイズが試料 B-1 と比較して大きかった原因は硫化水素濃度が高濃度であったことが考えられる。また、腐食生成物から生成物が剥離してできたエッジ部にはサイズが 5~10 μm の球状腐食生成物が観察された。エッジ部という特異な場所で、さらに硫化銅の成長が促進された可能性を示唆する。

環境 B において生成する腐食生成物 (亜酸化銅及び硫化銅) は内部応力の発生により剥離し、下地を露出させることにより、非保護性となり、腐食を加速する可能性を明らかにした。

環境 D で暴露した銅板表面はスムーズな表面形態を示していた。環境 C で暴露した銅板の特定の領域に観察された SEM 像と同様、凝集した腐食生成物は表面水膜中で溶解-析出反応により生成した posnjakite が板状結晶を形成する前の段階である可能性がある。

微小腐食生成物の表面形態における結晶の形について以下に考察する。結晶の形は主として晶癖と平衡から決定されることが知られている³⁶⁾。晶癖とは、

その結晶の属する晶族のもつ対称及び単位格子に支配された特徴的な形をとることを指す用語である。例を挙げると、単位格子の3軸が等しい場合には等方的な形（四面体や八面体）の結晶となる。一方、平衡の考えに従えば、熱力学的に平衡状態に達した場合にとる形は球状である。従って、球状は表面積と表面自由エネルギーの総和が極小となる状態である。

全ての暴露銅板で観察される亜酸化銅は球状結晶であった。亜酸化銅は図3-43に示すように赤銅鉱型構造（立方晶系）をとり、格子定数 a は 4.27 \AA である。晶癖の観点からは等方的結晶となり、平衡の観点からは球状結晶となる。球状は等方的な形状であるため、両者は矛盾しない。以上から、亜酸化銅が呈する球状結晶は晶癖または平衡から説明できる。

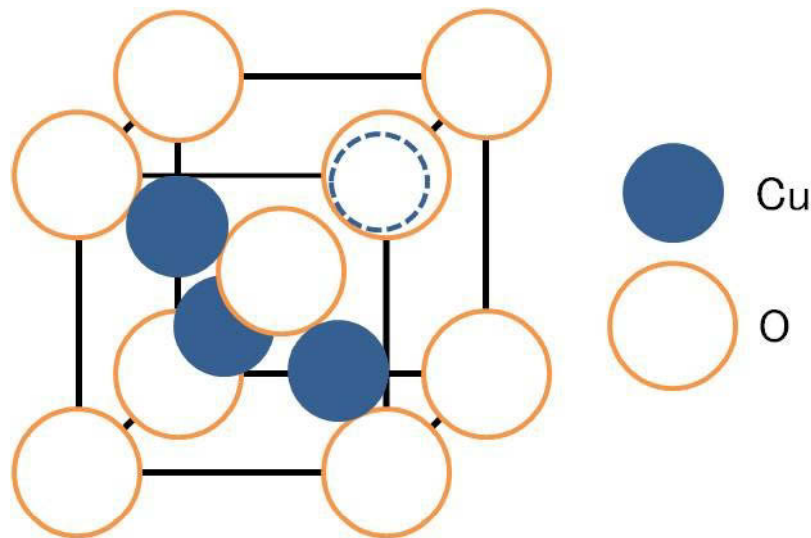


図 3-43 亜酸化銅の単位格子

塩基性硫酸銅である posnjakite は都市部で夏季に暴露した銅板では板状結晶を呈していた。Posnjakite は図3-44に示すように単斜晶系に属し、格子定数は $a=14.2 \text{ \AA}$ 、 $b=6.3 \text{ \AA}$ 、 $c=10.6 \text{ \AA}$ であり、 a 軸と c 軸のなす角 β は 102.9° である。格子定数から b 軸が a 及び c 軸よりも短く、単位格子の形状そのものが板状である。従っ

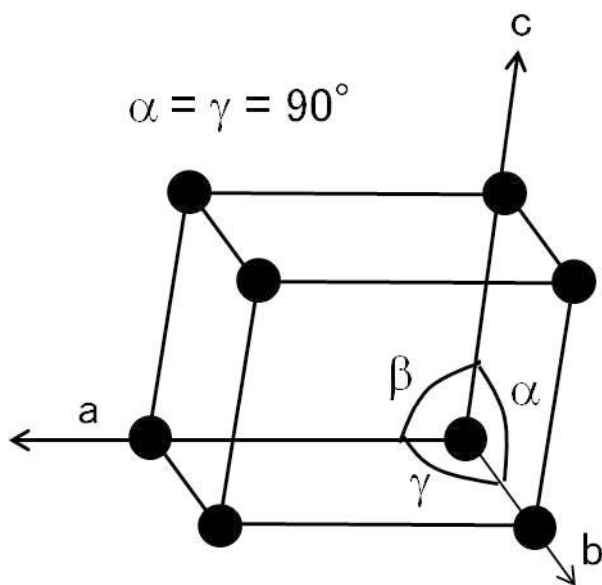


図 3-44 posnjakite の単位格子

て、posnjakite が呈する板状結晶は晶癖から説明できる。

環境 B の生成物で観察された硫化銅は亜酸化銅と同様に球状結晶を呈しているものと考えられた。硫化銅は図 3-45 に示すように単斜晶系に属し、格子定数は $a=11.9\text{Å}$ 、 $b=27.3\text{Å}$ 、 $c=13.5\text{Å}$ であり、 a 軸と c 軸のなす角 β は 116.4° である。単位格子から予想できる結晶の形状は板状結晶である。しかしながら、実際に観察された形状が球状であることは平衡に支配されていることを示唆する。

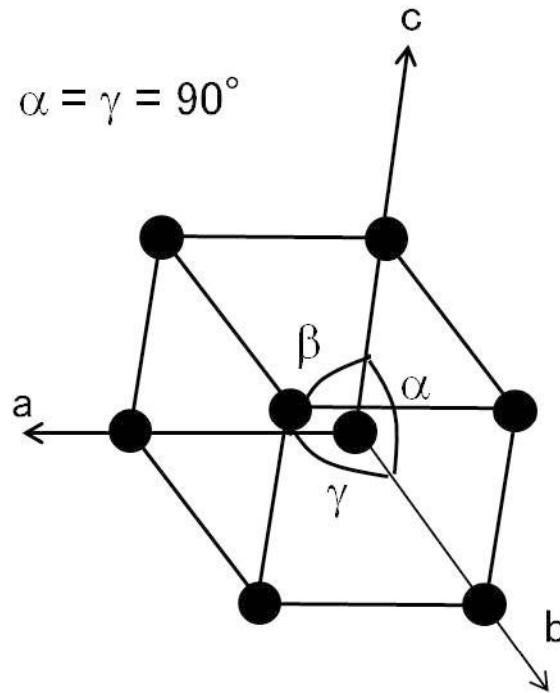


図 3-45 硫化銅の単位格子

3. 6. 5 表面形態のまとめ

以上、表面観察により得られた知見をまとめる。

- 1) 環境 A で暴露した銅板表面には球状及び板状の腐食生成物が観察され、球状腐食生成物は亜酸化銅に、板状腐食生成物は posnjakite に由来する。
- 2) 環境 A、環境 C 及び環境 D において生成した posnjakite は板状結晶を示す場合と形状の不明確な塊状を示す場合とが存在する。塊状は板状結晶となる前の段階であると推定される。
- 3) 環境 A、環境 C 及び環境 D においては生成物の表面に空隙が観察され、その空隙は腐食性イオンを生成物が内層に移動する経路となりうることを示唆していた。

4) 環境 B で生成した生成物には共通してクラックの発生や腐食生成物の剥離が観察された。これらの現象は硫化銅の生成に伴う内部応力の発生が原因であり、Pilling-Bedworth 比 (PB 比) により説明可能である。生成物の剥離は下地を露出させ、生成物は非保護性となり、腐食を加速する。

3. 7 暴露銅板上の硫黄付着量及び塩素付着量の解析

硫黄を含む腐食生成物や塩素を含む錯イオン及び腐食生成物の生成条件の熱力学的解析において、表面の硫酸イオン量や塩化物イオン量が必要となるが、参照可能なデータは存在しない。そこで、本節では微小腐食生成物における硫黄付着量及び塩素付着量を環境A、環境B及び環境Cで計測した結果を示す⁴⁴⁾。また、銅板表面に付着した硫黄及び塩素について、その起源を考察する。

3. 7. 1 銅板暴露実験

環境A、環境B及び環境Cにおける硫黄付着量及び塩素付着量を計測するために、暴露期間を1ヵ月として連続1年間の銅板暴露試験を実施した（1ヵ月毎に銅板を交換）。暴露は通信ビルの庇の下（降雨の影響を受けない）で実施した。暴露地点、暴露時期及び環境条件を表3-11にまとめて示す。なお、暴露地点については表3-11に示した地点略称で示す。また、暴露した銅板の近傍の温度及び相対湿度を温湿度記録計により測定した。

表 3-11 銅板の暴露実験場所の環境条件、暴露地点及び暴露時期

地点略称	環境条件	暴露地点	暴露時期
A1	都市部	東京都渋谷区	1995.10～1996.10
A2	都市部	東京都文京区	1995.10～1996.10
A3	都市部	東京都墨田区	1995.10～1996.10
A4	都市部	埼玉県川越市	1995.11～1996.11
A5	都市部	埼玉県浦和市	1995.11～1996.11
A6	田園地域	茨城県瓜連町	1995.1～1996.1
B1	硫黄泉地域	栃木県奥日光	1996.1～1997.1
C1	海岸地域	茨城県阿字ヶ浦	1995.1～1996.1

暴露後の銅板上の硫黄付着量及び塩素付着量は蛍光 X 線分析により評価した。蛍光 X 線分析の原理を Appendix 2 に示す。使用した装置はリガク製 3063P であり、管電圧及び管電流をそれぞれ 50 kV、30 mA、分析面積を直径 20 mm、積算時間を 20 秒とした。また、硫黄及び塩素の定量を行うために薄膜の標準試料（硫黄の場合には CuS、塩素の場合には KCl、共にゼネラルサイエンスコーポレーション製）を用いた。定量した硫黄及び塩素は単位面積当たりの質量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) であり、それらを硫黄付着量及び塩素付着量と定義する。上記の分析条件での検出限界は硫黄付着量、塩素付着量共に $0.02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ である。

3. 7. 2 銅板上の硫黄付着量及び塩素付着量

全ての暴露地点における銅板上硫黄付着量は対数正規分布に従っていた（回帰直線の相関係数は 0.96 以上）。Rice らは銅、銀、ニッケル、コバルト、鉄の腐食速度が正規分布に従うことを報告しており³⁸⁾、多くの自然現象は対数正規分布に従うことが知られている。

図 3-46 に銅板上の硫黄付着量をまとめて示す。環境 A における硫黄付着量の平均値はほぼ同じレベルであった。環境 C では、環境 A と比較して硫黄付着量が多く、海塩粒子起源の硫酸イオンの付着の影響を受けたものと考えられる。また、硫黄付着量は環境 B において最も多く、平均で約 $9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。従って、硫黄付着量の序列は環境 B > 環境 C > 環境 A の序列であった。また、個々の暴露地点では年間ではほぼ 1 桁程度の変動があり、全ての暴露地点を併せて考えると、銅板の硫黄付着量は 3 桁の変動を示すことが判明した。

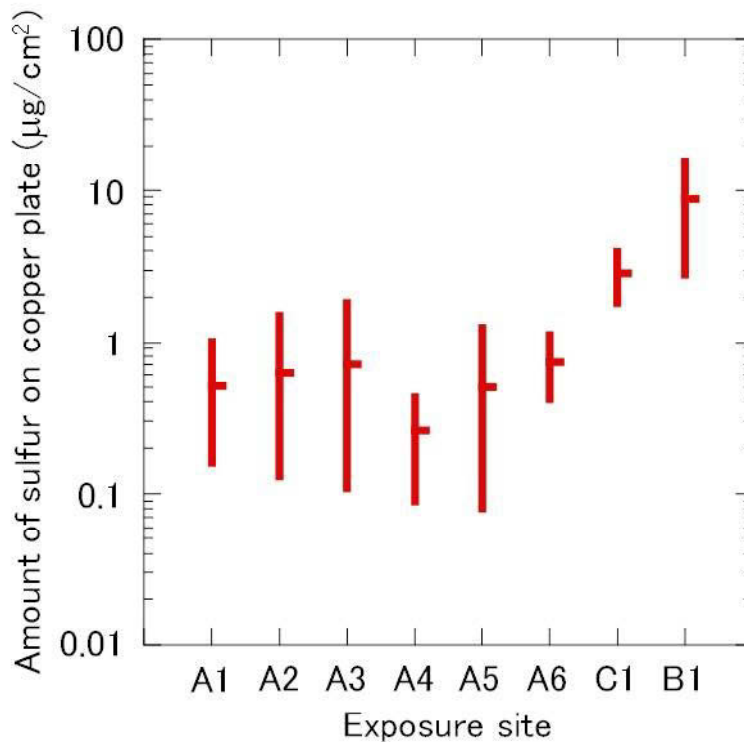


図 3-46 各種環境における銅板上硫黄付着量

硫黄付着量と同様に、各地点の塩素付着量も対数正規分布に従っていた。対数正規分布に従う理由については硫黄付着量と同様である。

図 3-47 に銅板上の塩素付着量をまとめて示す。環境 A における塩素付着量の平均値は 2~3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ とほぼ同じレベルにあった。環境 C では環境 A と比較して平均値が約 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と多いことがわかった。一方、環境 B の塩素付着量は海岸から 100 km の内陸地域を反映し、他の地域と比較して 1 桁低かった。従って、塩素付着量の序列は環境 C > 環境 A > 環境 B であった。また、塩素付着量についても硫黄付着量と同様に個々の暴露地点において年間ではほぼ 1 桁程度の変動があり、全ての暴露環境を総合して考えると、銅板の塩素付着量は 2 桁の変動を示すことが判明した。

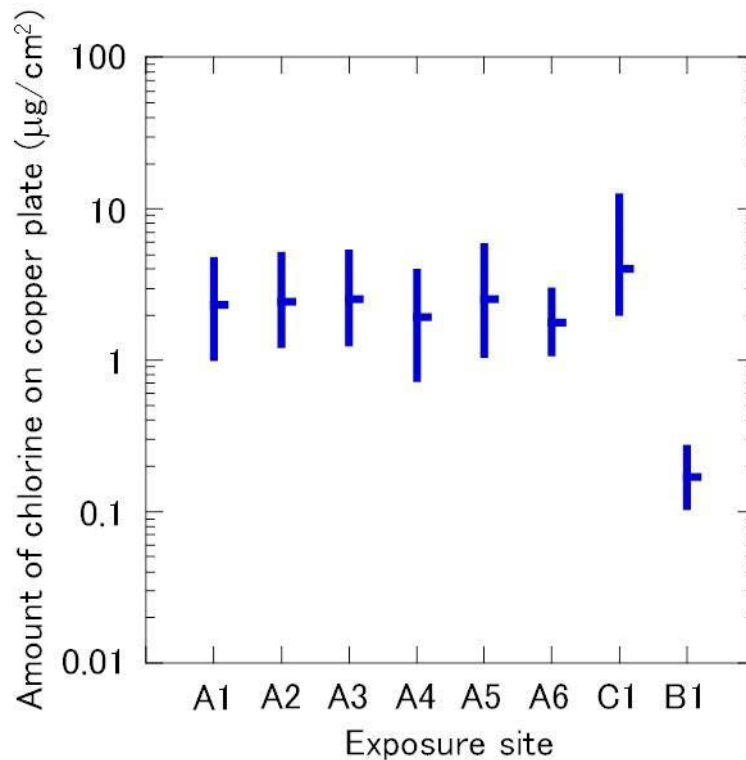


図 3-47 における銅板上塩素付着量

3. 7. 3 銅板上の硫黄及び塩素の起源に関する考察

最初に銅板上に検出される硫黄の起源について考察する。最も多い硫黄付着量を示した環境 B については、硫化水素がその起源である。一方、環境 A 及び環境 C においては、二酸化硫黄 (SO₂) や大気中の浮遊粒子状物質 (Suspended Particulate Matter, 以下 SPM と記す) に含まれる硫酸イオン (海塩粒子及び非海塩粒子) がその起源と考えられる。

図 3-48 に A2 (環境 A) における硫黄付着量の年間の変動を示す。夏季に硫黄付着量が多く、冬季に少ないという季節変動を示しており、都市部及び田園地域では同様の季節変動を示すことが明らかとなった。後述するように海塩粒子濃度の季節変動も観察されることから、海塩粒由来の硫酸イオンの可能性もある。そのため、硫黄付着量に占める海塩粒子起源の硫酸イオン由来の硫黄量

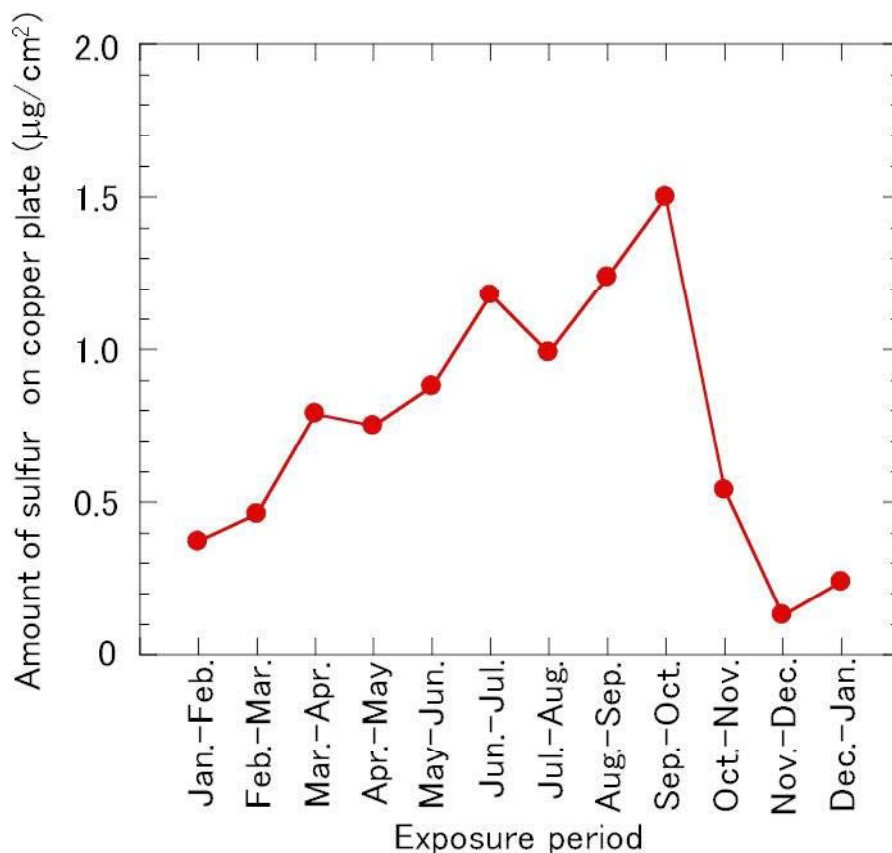


図 3-48 環境 A(A2)における硫黄付着量の年間の変動

の分離を試みた。銅板上の塩素付着量が全て海塩粒子起源であり、海塩粒子が海水の組成（塩化物イオンが 19.353 g/kg³⁹⁾、硫酸イオンが 2.708 g/kg³⁹⁾）を反映すると仮定し、海塩粒子起源の硫酸イオンの割合を求めた。その結果、少なくとも 60%以上の硫黄が非海塩起源であることが判明した³⁷⁾。従って、環境 A における硫黄付着量の季節変動は SO₂ や非海塩粒子起源の硫酸イオンによりもたらされたものと考えられる。

以下では、SO₂ 及び硫酸イオンの濃度変動について検討する。大気中の SO₂ 濃度は、国立環境研究所の一般環境測定局における SO₂ データ⁴⁰⁾を参考にした。一般環境測定局における SO₂ 測定には紫外線蛍光方式の連続測定装置が利用さ

れている⁴¹⁾。表 3-12 に 5 ヶ所の都市部の暴露地点 (A1~A5) の最寄りの一般環境測定局における SO₂ の月平均値をまとめて示す。

表 3-12 暴露地点の最寄りの一般環境測定局における SO₂ の月平均値⁴⁰⁾
(期間 1995.10~1996.11)

Site	SO ₂ 濃度(ppb)													
	Oct	Nov	Dec	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov
A1	7	8	8	7	9	7	8	7	7	6	5	6	7	6
A2	7	7	7	6	8	6	7	6	5	6	4	5	7	7
A3	10	10	10	8	11	8	9	9	8	8	6	7	9	9
A4	6	7	6	5	7	5	7	8	6	7	6	6	7	6
A5	6	6	6	6	8	6	6	6	5	6	4	4	4	6

表 3-12 に示したように一般環境測定局における SO₂ 濃度は 4~11 ppb であり、平均値では 6~9 ppb であった。また、年間の変動はほとんどないことが明らかとなり、詳細にデータを確認すると、A1、A2 及び A3 の最寄りの一般環境測定局での SO₂ 濃度データはむしろ夏季に濃度が低下していた。従って、SO₂ 濃度の変化から、銅板上の硫黄付着量を説明することは困難である。

一方、非海塩粒子起源の硫酸イオンは SPM に含まれており、報告されている SPM 中の硫酸イオン濃度^{42,43)}を表 3-13 に示す。データとして東京の 2 地点と埼玉の 3 地点のデータを微小粒子(粒子径 2 μm 以下)と粗大粒子(粒子径 2~11 μm)とに分けて示した。表 3-13 は捕集場所及び季節(冬季、夏季)に限らず微小粒子中の硫酸イオン濃度が主として自然源からの粒子を反映する粗大粒子中の硫酸イオン濃度よりも高いこと、また、微小粒子中の硫酸イオン濃度は夏季に高

表 3-13 SPM に含まれる硫酸イオン濃度(東京及び埼玉)^{42,43)}

SPM 捕集場所	硫酸イオン濃度(μg/m ³)					
	1995 年 12 月(冬季)			1996 年 8 月(夏季)		
	微小粒子	粗大粒子	合計	微小粒子	粗大粒子	合計
江東[東京]	2.03	0.32	2.35	2.63	0.62	3.25
多摩[東京]	1.76	0.28	2.04	3.23	0.57	3.80
戸田[埼玉]	2.22	0.37	2.59	3.29	0.71	4.00
浦和[埼玉]	1.96	0.36	2.32	3.16	0.60	3.76
寄居[埼玉]	1.72	0.26	1.96	2.80	0.50	3.30

く、冬季に低い傾向があることを示している。自然源由来の粗大粒子における硫酸イオン濃度も同様の傾向を示すが、微小粒子中の硫酸イオン濃度は粗大粒子中の硫酸イオン濃度の 4.2~6.6 倍であり、微小粒子中の硫酸イオンが支配的であると考えられる。

微小粒子は光化学反応等によりガス状物質が粒子化して形成されるものであり、人為的汚染の指標となるものである⁴⁴⁾。夏季は高温かつ紫外線強度が強いことから、ガス状物質の SO₂ が粒子状の SO₄²⁻ となる光化学反応が促進される⁴⁵⁾ ことが知られている。表 3-12 に示した夏季の SO₂ 濃度の低下は上記の光化学反応の促進に起因する可能性が示唆される。

なお、SPM の微小粒子中の硫酸イオンは熱的に安定な硫酸アンモニウム ((NH₄)₂SO₄) 及び硫酸水素アンモニウム (NH₄HSO₄) として存在することが報告されている⁴⁶⁾。

以上をまとめると、環境 A における銅板上の硫黄付着量の季節変動は微小粒子中の硫酸イオン濃度の変動に起因するものと考えられる。

次に銅板上に検出される塩素の起源について考察する。環境 A の 5 地点 (A1

～A5) は海岸から 5～30 km の範囲に位置しており、銅板上の塩素の起源を海塩粒子と考えると内陸側で塩素付着量が減少することが期待される。海から飛来する海塩粒子の量は一般的に海岸から 1 km 以内で急激に減少することが知られている (第 2 章、図 2-5) が⁴⁷⁾、その後、海塩粒子量がほぼ一定の領域になることが示されている。銅板上に検出された塩素付着量が海岸からの距離依存性を示さないことは前記の海塩粒子量の一定領域にあることを示しているものと考えられる。環境 C (C1) は海岸から約 1 km に位置しており、海塩粒子の影響を他の地点よりも強く受けたものと考えられる。また、環境 B (B1) においては他と比較して最も低い塩素付着量を示し、これは海岸から 100 km の距離にある内陸地域であることに起因する。

銅板上に検出される塩素の起源について考えると、海塩粒子由来と考えられるが、起源となりうるガス状物質として、無機系のガスである塩化水素ガス (HCl) 及び塩素ガス (Cl₂) が考えられる。Rice らは、アメリカの屋外における HCl の平均濃度が 1 ppb であることを示した⁴⁸⁾。また、Cl₂ の濃度が HCl の 2 桁下 (10 ppt レベル) であることを報告している⁴⁸⁾。大気腐食への影響を考えるうえでは、ガス濃度及びそのガスの金属表面に存在する表面水膜への溶解が重要である。HCl 及び Cl₂ の溶解度 (ヘンリー定数) は室温において 20 及び 6.2×10^{-2} M/atm である⁴⁹⁾。従って、Cl₂ についてはその影響は無視できるものと考えられる。表 3-11 に示した銅板の暴露地点とは異なるが、東京都武蔵野市においてパッシブサンプラーを用いて毎月の平均 HCl 濃度を 1 年間モニタリングした結果、HCl 濃度はほとんどの月で検出限界未満 (<0.2 ppb) であることが判明した⁵⁰⁾。同様の結果は神奈川県厚木市における同時期の測定においても明らかとなっている。以上の議論から、銅板上の塩素の起源は主として海塩粒子であると考えられる。

図 3-49 に A2 における塩素付着量の年間の変動を示す。夏季に多く冬季に少

ないという季節変動を示しており、環境 A の 5 地点 (A1~A5) では同様の季節変動を示すことが明らかとなった。東京や埼玉を含む関東平野の気象から考えると、夏季は太平洋上の高気圧の影響で南風が卓越し、冬季はその逆の北風が卓越する。その結果、東京湾や太平洋から飛来する海塩粒子の量が増加して、銅板上の塩素付着量が増加するものと推定される。

報告されている SPM 中の塩化物イオン (Cl⁻) 及びナトリウムイオン (Na⁺) 濃度^{42,43)}の和を海塩粒子濃度として表 3-14 に示す。硫酸イオン濃度の場合と同様に、東京の 2 地点と埼玉の 3 地点のデータを示した。表 3-14 は冬季に比較して夏季の海塩粒子濃度が高く (夏季が冬季の 3.2~4.4 倍)、その傾向は銅板上塩素付着量に一致する。

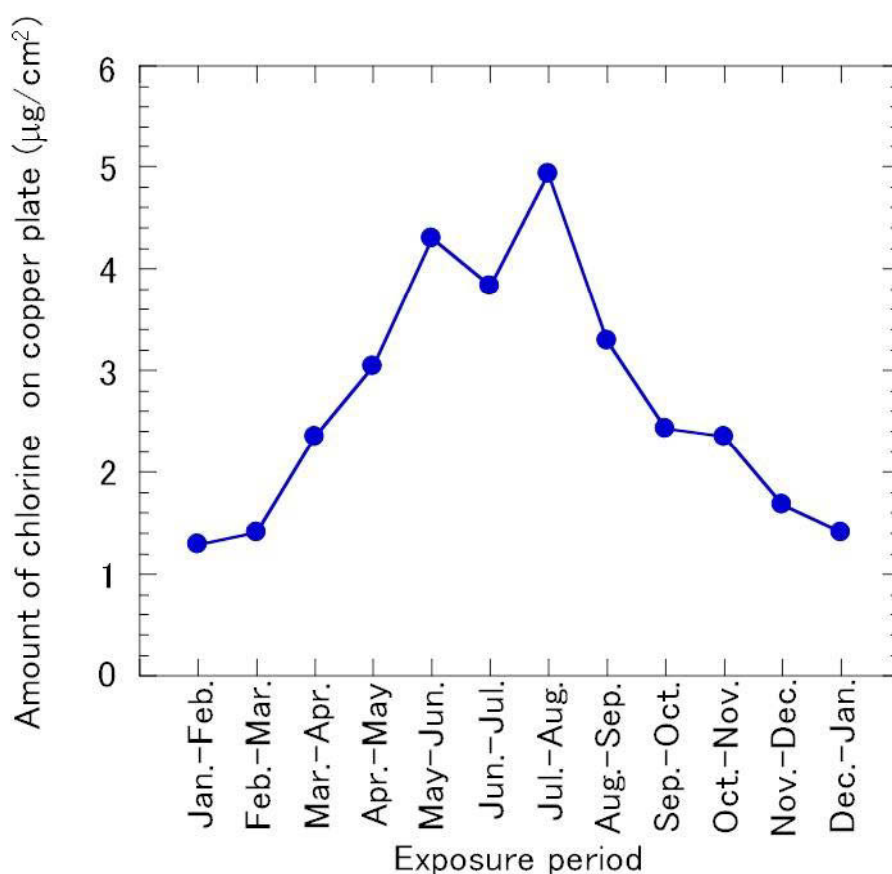


図 3-49 環境 A(A2)における塩素付着量の年間の変動

表 3-14 SPMに含まれる海塩粒子濃度(東京及び埼玉)^{42,43)}

SPM 捕集場所	海塩粒子濃度(μg/m ³)					
	1995年12月(冬季)			1996年8月(夏季)		
	Cl ⁻	Na ⁺	合計	Cl ⁻	Na ⁺	合計
江東[東京]	0.49	0.24	0.73	1.35	1.39	2.74
多摩[東京]	0.48	0.18	0.66	1.11	0.99	2.10
戸田[埼玉]	0.50	0.16	0.66	1.42	1.14	2.56
浦和[埼玉]	0.47	0.14	0.61	1.26	1.38	2.64
寄居[埼玉]	0.29	0.11	0.40	0.86	0.90	1.76

環境 A の 5 地点において銅板上に検出された塩素付着量が海岸からの距離依存性を示さない結果を示した。そのことは表 3-14 に示した SPM 中の塩化物イオン及びナトリウムイオン濃度にも認められており、海塩粒子濃度と海岸からの距離との関係において距離に依存しない一定領域にあるという仮説を支持するものと考えられる。

以上をまとめると、暴露銅板上の塩素の起源が主として海塩粒子由来であること、また都市部における塩素付着量の季節変動が海塩粒子濃度の変動に起因することを明らかにした。

3. 7. 4 銅板上の硫黄付着量及び塩素付着量のまとめ

本節では、暴露銅板上の硫黄付着量及び塩素付着量を計測した結果を示すと共に、銅板表面に付着した硫黄及び塩素の起源及び季節変動の要因を考察した。得られた知見をまとめると以下のようなになる。

1) 年間を通じた環境 A、環境 B 及び環境 C での銅板の経月暴露試験の結果、

硫黄付着量の序列は環境 B>環境 C>環境 A であること、塩素付着量の序列は環境 C>環境 A>環境 B であることを見出した。

- 2) 環境 A におけるの銅板上硫黄付着量は夏季に多く冬に少ないという季節変動を示し、この季節変動が二酸化硫黄濃度ではなく、微小粒子中の硫酸イオン濃度の変化に対応することを明らかにした。
- 3) 環境 A の銅板上の塩素付着量も硫黄付着量と同様の季節変動を示し、この季節変動が卓越する風向の変化に伴う海塩粒子濃度の変化に対応することを明らかにした。

3. 8 腐食生成物の生成条件の熱力学的解析

3. 8. 1 塩基性硫酸銅の生成条件

本項では、環境 A、環境 C 及び環境 D で共通して生成した posnjakite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の生成条件を検討する。他の塩基性硫酸銅として brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) や antlerite ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$) が知られており、それらは主に年単位の長期暴露後に生成する^{5,12)}。また、大気腐食における塩基性硫酸銅の生成メカニズムは表面水膜中における溶解析出反応であることが提案されている⁵¹⁾。以下では、塩基性硫酸銅の生成条件を 298K における熱力学データ (Gibbs の生成標準自由エネルギー) により解析した結果を示す⁵²⁾。なお、表 3-2 に示したように暴露実験中の平均温度は硫黄泉地域を除いて 25°C 付近にあることから、熱力学的解析においては 298K の熱力学データを使用した。

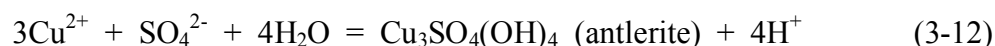
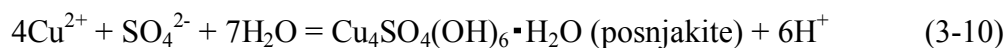
塩基性硫酸銅のうち、brochantite や antlerite については Gibbs の標準生成自由エネルギーのデータ (ΔG_f^0) がいくつか報告されている⁵³⁻⁵⁵⁾。Brochantite 及び antlerite の ΔG_f^0 は文献 53 ではそれぞれ -1815.4 kJ/mol 及び -1444.6 kJ/mol、文献 54 ではそれぞれ -1816.2 kJ/mol 及び -1445.4 kJ/mol、文献 55 では brochantite のみ -1817.9 kJ/mol が報告されており、ほとんど差異はない。一方、posnjakite に関しては明確に提示された ΔG_f^0 が存在しない。Mirani ら⁵⁶⁾は、posnjakite がその発見以前にその同形体である langite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と区別することが困難であったと指摘している。また、Alwan らの報告⁵⁷⁾には langite の ΔG_f^0 が示されているが、その分子式 ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) は現在の posnjakite である。文献 60 にも $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が langite として記載され、その ΔG_f^0 が示されている。そのため、この ΔG_f^0 を posnjakite の ΔG_f^0 として採用した。なお、文献 53 及び文献 57 に示されている ΔG_f^0 は -2041.5 kJ/mol 及び -2096.7 kJ/mol であり、前述の brochantite や antlerite の ΔG_f^0 と比較して差異が認められるものの、大きな違いではないと考えられる。今回の数値解析においては、対象とする化合物の全て網

羅している文献 53 の熱力学データを採用することとした。数値解析に使用した 298K における ΔG_f^0 を表 3-15 に示す。

表 3-15 計算に用いた Gibbs の標準生成自由エネルギー (ΔG_f^0)⁵³⁾

Ions or compounds	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Cu ⁺	50.6
Cu ²⁺	65.6
H ₂ O	-237.0
H ⁺	0
SO ₄ ²⁻	-743.9
Posnjakite (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·H ₂ O)	-2041.5
Brochantite (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆)	-1815.4
Antlerite (Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄)	-1444.6

各塩基性硫酸銅の生成式は Bustorff ら⁵⁸⁾が Cu-H₂SO₄-H₂O 系の E-pH 図を作図する際に用いた式を参考にした。



銅の大気腐食において塩基性硫酸銅は溶解-析出反応により生成することが提案されている⁵¹⁾。posnjakite を例にするとその反応式は



となり、(3-13)式と(3-10)式は等価である。

具体的な生成条件の数値解析手順を *posnjakite* を例として以下に示す。*Posnjakite* が生成するためには(3-10)式において右辺に反応が進行する必要がある。そのためには Gibbs の自由エネルギーの変化（以下、 ΔG と示す）が負である必要がある。 ΔG は Gibbs の標準自由エネルギー ΔG^0 （標準状態 [25°C、1 atm] において、物質 1 mol がその成分元素の単体から等温的に生成する反応に伴う Gibbs の自由エネルギー変化）と反応の平衡定数 K により、

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (3-14)$$

と表わされる。すなわち、自発的に *posnjakite* が生成するためには $\Delta G < 0$ である必要がある。化学反応が平衡にある場合は $\Delta G = 0$ であり、平衡は自発的な生成とその逆反応 [(3-10)式において反応が左辺に進行する] との境にあるため、以下では $\Delta G = 0$ となる条件を計算する。そのとき、(3-14)式は、

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (3-15)$$

となる。(3-15)式において、 R は気体定数 (8.31 JK⁻¹mol⁻¹)、 T は絶対温度（今回の計算では 298K）である。(3-10)式における ΔG^0 は生成系の Gibbs の標準自由エネルギーと原系の Gibbs の標準自由エネルギーの差であるので、それを書き出すと、

$$\Delta G^0 = \Delta G^0(\text{posnjakite}) + 6\Delta G^0(\text{H}^+) - [4\Delta G^0(\text{Cu}^{2+}) + \Delta G^0(\text{SO}_4^{2-}) + 7\Delta G^0(\text{H}_2\text{O})] \quad (3-16)$$

となる。表 3-15 に示した各物質についての ΔG^0 を代入すると(3-10)式における ΔG^0 は 84,195 J と算出できる。

一方、(3-15)式における平衡定数 K は、各物質の活量（濃度）を[]で示すと、

$$K = [\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]^6 / [\text{Cu}^{2+}]^4 [\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}_2\text{O}]^7 \quad (3-17)$$

と表される。本計算では理想溶液を仮定し、活量係数を 1 とした。すなわち、上記の[]は各物質の濃度となる。上記で算出した ΔG^0 と(3-17)式の K を(3-15)式

に代入し、変形すると、(3-10)式の平衡条件は、

$$\log [\text{Cu}^{2+}] = 3.7 - 1.5\text{pH} - 0.25\log[\text{SO}_4^{2-}] \quad (3-18)$$

と記述できる。(3-18)式は posnjakite の生成が、2 価の銅イオン濃度 $[\text{Cu}^{2+}]$ 、pH 及び硫酸イオン濃度 $[\text{SO}_4^{2-}]$ に依存することを意味する。

同様に、(3-11)式及び(3-12)式における平衡条件は、それぞれ

$$\log [\text{Cu}^{2+}] = 3.9 - 1.5\text{pH} - 0.25\log[\text{SO}_4^{2-}] \quad (3-19)$$

$$\log [\text{Cu}^{2+}] = 2.9 - 1.33\text{pH} - 0.33\log[\text{SO}_4^{2-}] \quad (3-20)$$

となる。

図 3-50 に(3-18)式において、二価の銅イオン濃度 $[\text{Cu}^{2+}]$ を 10^{-2} 、 10^{-4} 及び 10^{-6} M とした時の pH と $[\text{SO}_4^{2-}]$ との関係を示す。図中の直線が平衡条件に相当し、直線より上側で posnjakite が生成する。同一 pH のとき、 $[\text{Cu}^{2+}]$ が増加するにつれて

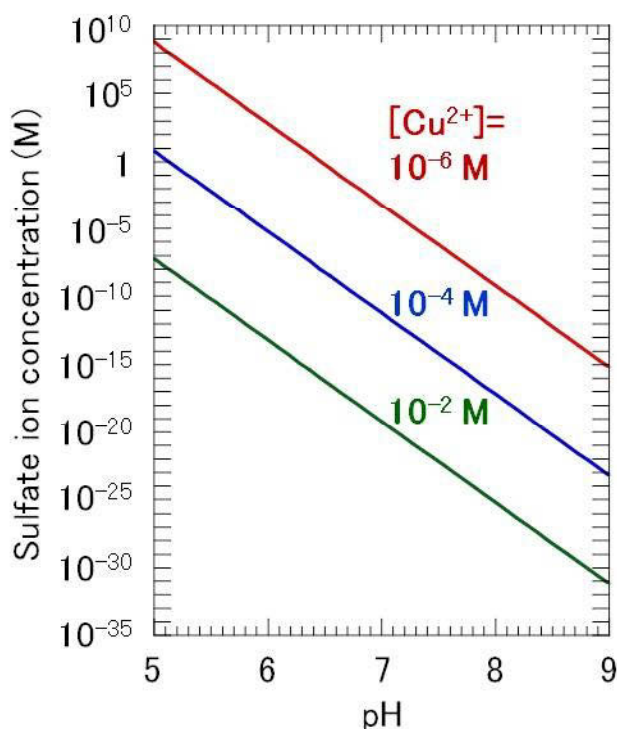


図 3-50 異なる二価の銅イオン濃度 $[\text{Cu}^{2+}]$ における pH と $[\text{SO}_4^{2-}]$ との関係

posnjakite が生成するために必要な $[\text{SO}_4^{2-}]$ は低くなること、また $[\text{Cu}^{2+}]$ が一定のとき、posnjakite が生成するために必要な $[\text{SO}_4^{2-}]$ は pH に依存することを示している。

大気腐食のプロセスでは、暴露直後に表面に水膜が形成され、アノード反応により Cu^+ が生成し、 Cu^+ の酸化により Cu^{2+} が生成する。暴露直後の表面水膜中においていずれの銅イオン濃度も 0 と仮定すると、 $[\text{Cu}^{2+}]$ は塩基性硫酸銅を形成して消費されるまでは単調増加すると考えられる。Posnjakite の析出が希薄な $[\text{Cu}^{2+}]$ において生じるものと仮定し、その濃度を 10^{-6} M とする。次に必要になるのは表面水膜の pH の情報である。環境 A (東京都) で 1 ヶ月暴露して生成した生成物表面の pH を光走査型化学顕微鏡⁵⁹⁾で測定した一例を図 3-51 に示す。図 3-51 (a) は夏季 (6~7 月) に、図 3-51 (b) は冬季 (1~2 月) に暴露した銅板表面の pH の度数分布である⁶⁰⁾。夏季及び冬季に暴露した銅板表面の pH の平均値はそれぞれ 7.0、6.5 であった。他の環境 A の 2 地点において暴露した銅板表面の pH 平均値は夏季と冬季で差異が認められず、 $\text{pH}=6.7$ であった。従って、暴露銅板表面の pH は中性領域にあると考えられるので、以下の計算においては、7 とする。(3-18)式より、 $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ 、 $\text{pH}=7$ の条件において posnjakite が生成する $[\text{SO}_4^{2-}]$ は $6.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ と求められる。すなわち、上記の条件において、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ が $6.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ 以上で posnjakite が生成する。

図 3-52 に $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ における各塩基性硫酸銅 (posnjakite、brochantite 及び antlerite) の生成条件を示す。それぞれの塩基性硫酸銅はこの直線の上側で生成する。3 種の塩基性硫酸銅を比較すると、 $\text{pH}=7$ 付近においては、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ の増加に伴い最初に posnjakite の平衡条件に達する。すなわち、初期生成相が posnjakite であることを熱力学的解析により明らかにした。この結果により、腐食生成物の同定における posnjakite の生成を合理的に説明可能である。

Brochantite の場合には、 $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ 、 $\text{pH}=7$ の条件で $4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上の $[\text{SO}_4^{2-}]$ が必要であり、posnjakite と比較すると、より高い $[\text{SO}_4^{2-}]$ が必要となる。

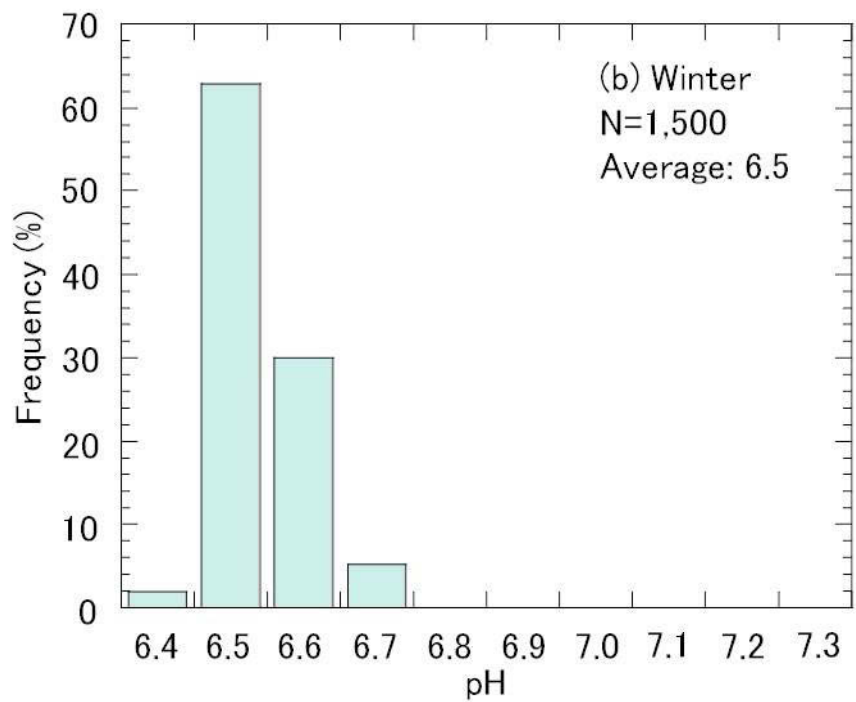
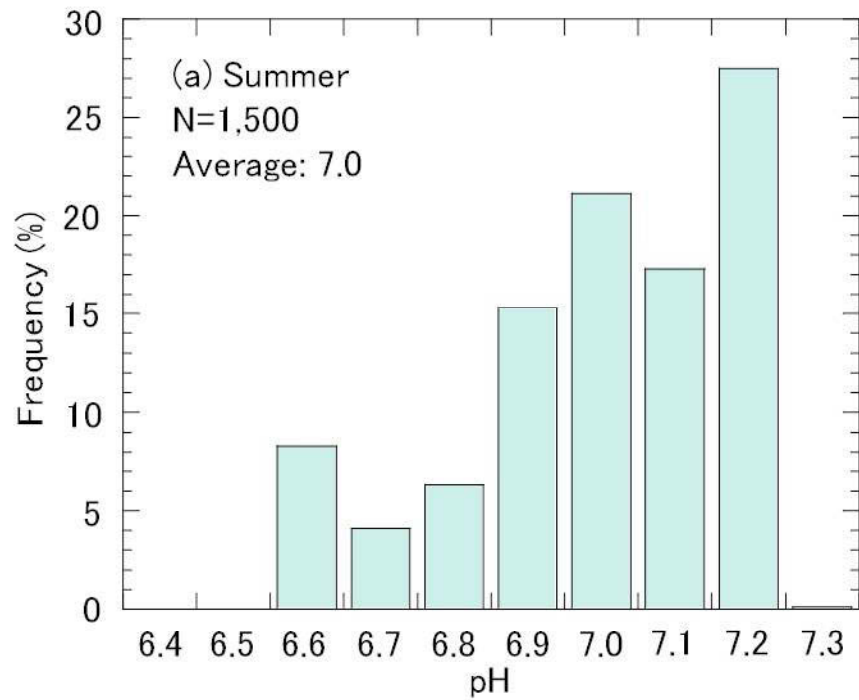


図 3-51 環境 A(東京都)で夏季及び冬季に1ヵ月暴露した後の銅板表面の pH 分布

(a) 夏季(6~7月)、(b) 冬季(1~2月)

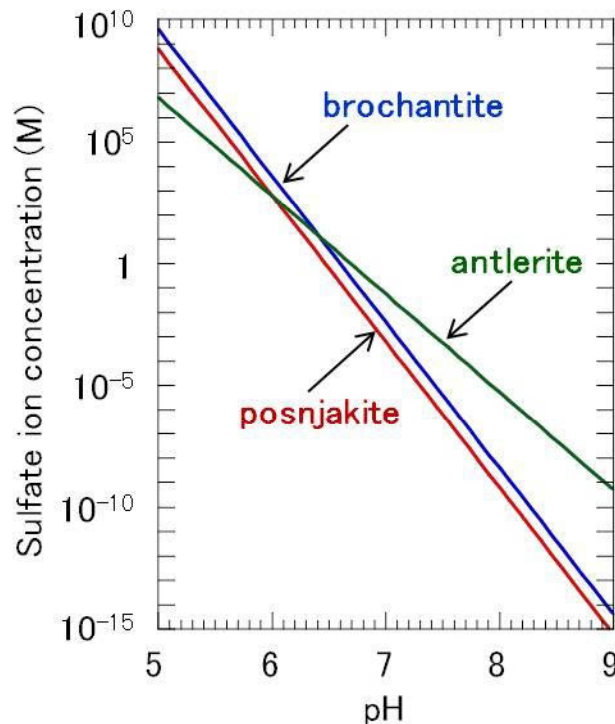


図 3-52 $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ における各塩基性硫酸銅の生成条件

一方、antlerite については、図 3-52 から明らかなように、その平衡条件が前記の二種の塩基性硫酸銅と交差していた。このことは交差した点より低い pH においては antlerite が最初に生成することを示唆する。 $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ の条件で、posnjakite と antlerite の平衡条件が交差する pH は 6.1 であった。Antlerite が低 pH 側かつ $[\text{SO}_4^{2-}]$ が高い側での安定相であることは Graedel が示唆しており¹⁰⁾、計算結果もそれに一致していた。Antlerite は SO_2 濃度が高い（大気汚染の激しい）環境で生成することが報告されており⁵⁾、それは図 3-52 により説明できる。また、筆者らによる環境 D（ SO_2 濃度の最高値が 1 ppm を超える）における暴露実験でも約 7 ヶ月後に antlerite の生成を確認しており、計算結果と実際の相形成挙動は一致する^{7,61)}。

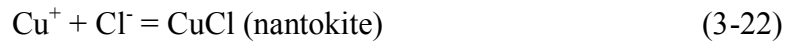
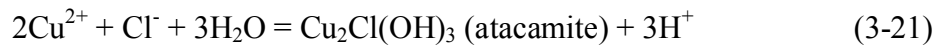
3. 8. 2 塩化物イオンを含む銅化合物の生成条件

微小腐食生成物の XRD パターンにおいて塩化物イオンを含む銅化合物の生成は確認されなかったものの、年単位の長期暴露後においては塩基性塩化銅である atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) や塩化銅である nantokite (CuCl) が生成することが知られている^{5,12)}。それらの生成メカニズムも塩基性硫酸銅と同様に表面水膜中における溶解析出反応であることが提案されている⁵¹⁾。前項に示した塩基性硫酸銅の場合と同様、本項においては atacamite 及び nantokite の生成条件を 298K における Gibbs の標準生成自由エネルギー (ΔG_f^0) により数値解析する⁵²⁾。計算に使用した 298K における ΔG_f^0 を表 3-16 にまとめて示す。なお、塩基性硫酸銅の生成条件の計算と同様、本計算においても理想溶液を仮定した (活量係数 = 1)。

表 3-16 298K における Gibbs の標準生成自由エネルギー (ΔG_f^0)⁵³⁾

Ions or compounds	$\Delta G_f^0(\text{kJ/mol})$
Cu^+	50.6
Cu^{2+}	65.6
H_2O	-237.0
H^+	0
Cl^-	-131.1
Atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$)	-668.4
Nantokite (CuCl)	-119.5

Atacamite 及び nantokite の生成式は以下の通りである。



(3-15)式に従って計算すると、(3-21)式及び(3-22)式の平衡条件は、

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = 3.7 - 1.5\text{pH} - 0.5\log[\text{Cl}^-] \quad (3-23)$$

$$\log[\text{Cu}^+] = -6.8 - \log[\text{Cl}^-] \quad (3-24)$$

となる。

(3-23)式及び(3-24)式において銅イオン濃度 ($[\text{Cu}^{2+}]$ 及び $[\text{Cu}^+]$) を 10^{-6} M とした時の pH と塩化物イオン濃度 $[\text{Cl}^-]$ との関係を図 3-53 及び図 3-54 に示す。Atacamite の生成は図 3-53 における直線より上側である。塩基性硫酸銅の場合と同様に表面水膜の pH を 7 仮定すると、atacamite が生成するのに必要な $[\text{Cl}^-]$ は 2.5×10^{-2} M と求められる。同条件で posnjakite が生成するのに必要な $[\text{SO}_4^{2-}]$ は 6.3×10^{-4} M であることから、atacamite の生成にはその約 40 倍の塩化物イオンが必要である。

一方、図 3-54 に示したように nantokite の生成条件は pH に依存しない。このことは(3-22)式において水素イオンが入っていないことから明らかである。Nantokite が生成するのに必要な $[\text{Cl}^-]$ は 1.6×10^{-1} M と求められた。Atacamite は 2 価の銅イオン化合物、nantokite は 1 価の銅イオン化合物であり、イオンの価数は異なるが、相の生成に必要な $[\text{Cl}^-]$ は nantokite の方が高い。酸性溶液中における急速な Cu^+ から Cu^{2+} への酸化が指摘されており⁶²⁾、上記の議論において仮定した中性の表面水膜中においても Cu^{2+} が主な溶解種であるものと推定される。実際に、微小腐食生成物として 2 価の銅イオン化合物である posnjakite が生成することはその推定を裏付けるものである。このことは、1 価の銅イオン化合物である nantokite の生成が表面水膜中で起こりにくく、1 価の銅イオンが安定に供給される亜酸化銅と表面水膜の界面などの場所においてしか生成しない可能性

を示唆する。

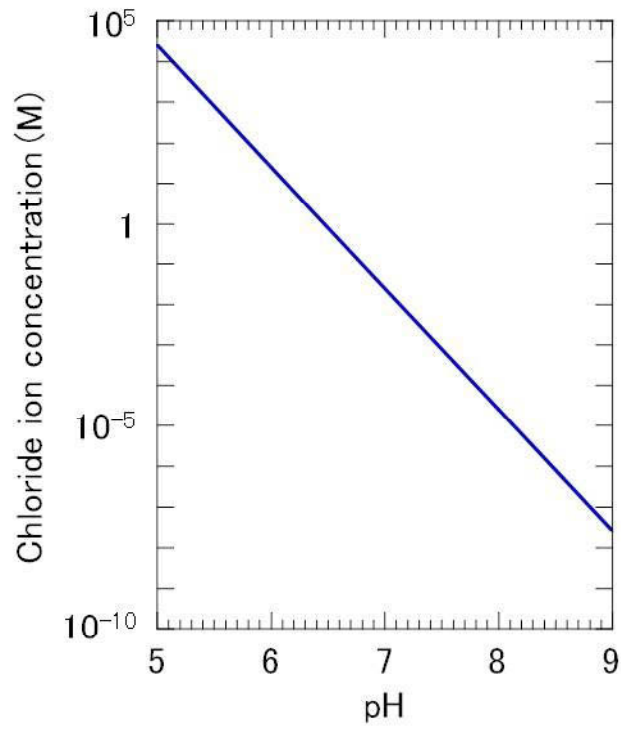


図 3-53 $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6}$ M における atacamite の生成条件

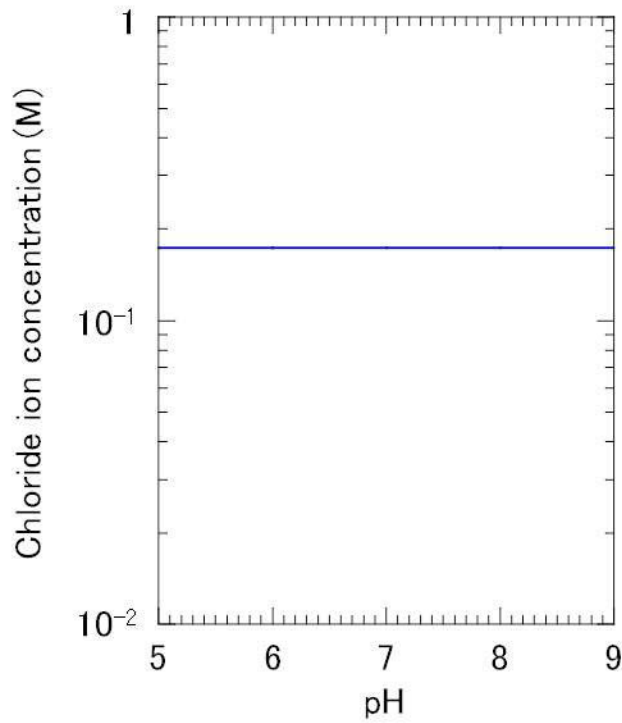


図 3-54 $[\text{Cu}^+] = 10^{-6}$ M における nantokite の生成条件

3. 8. 3 銅板上の硫酸イオン及び塩化物イオン濃度と生成条件の比較

本項では、3. 8. 1 及び 3. 8. 2 で示した腐食生成物の生成条件と暴露銅板上の硫酸イオン及び塩化物イオン濃度とを比較する。硫酸及び塩化物イオン濃度は、それぞれのイオン量と表面水膜量（体積）が必要であり、前者は 3. 7 で示した硫黄付着量及び塩素付着量を利用する。後者については、金属表面の水分量と相対湿度とが指数関数で表現できることが報告されている^{48,49)}ので、その関係を利用する。Graedel が示した水の蒸気圧比と表面水膜量との関係⁴⁹⁾から、表面水膜量を V (L/cm²)、水の蒸気圧比を X として、

$$V = 1.37 \times 10^{-11} \exp(2.73X) \quad (3-25)$$

という関係が得られる。(3-25)式を用いて表面水膜量を決定した。

表 3-11 における環境 A の 5 地点 (A1~A5) について、夏季の 1 ヶ月間の硫酸イオン濃度を求めた。環境 A で暴露した銅板表面の硫黄の化学状態は XPS の結果から硫酸塩 (SO₄²⁻) であるため、1 ヶ月後の硫黄付着量を硫酸イオン量に換算した。また、屋外環境においては周期的な相対湿度の変動が観測されるため、1 ヶ月間の相対湿度の最高値（表面水膜量の最も多い状態）と相対湿度の最低値（表面水膜量の最も少ない状態）から、硫酸イオン濃度の最低値と最高値をそれぞれ計算した。計算結果を表 3-17 に示す。表 3-17 は硫酸イオン濃度が最低でも 10M レベルと非常に高濃度であり、posnjakite の生成する硫酸イオン濃度 6.3×10^{-4} M ($[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6}$ M、pH = 7) と比較しても著しく高く、posnjakite の生成条件を満たすことを示している。また、表 3-17 はどの暴露地点においても夏季、冬季に関わらず硫酸イオン濃度の最低値と最高値は 1 桁異なり、これは相対湿度の周期的な変動に、起因するものと考えられる。

表 3-17 に示した硫酸イオン濃度は非常に高濃度であることから、溶解度と比較して考える必要がある。硫酸イオンが硫酸アンモニウムの溶解に由来すると仮定すると、その溶解度は 20°C において水 100g に対して 75.0g⁶³⁾であり、硫酸

イオン濃度に換算すると、5.7 M となる。溶解度から見積もられる硫酸イオン濃度よりも 4 桁低い濃度で posnjakite の析出が始まることを考えると、表 3-17 に示した硫酸イオンは夏季の場合には塩基性硫酸銅である posnjakite として存在するものと考えられる。

表 3-17 夏季に環境 A に暴露した銅板表面の硫酸イオン濃度

地点略称	暴露地点	硫酸イオン濃度 (M)	
		最低値	最高値
A1	東京都渋谷区	1.4×10^2	1.0×10^3
A2	東京都文京区	2.0×10^2	1.4×10^3
A3	東京都墨田区	1.5×10^2	1.5×10^3
A4	埼玉県川越市	9.4×10^1	5.4×10^2
A5	埼玉県浦和市	2.2×10^2	1.4×10^3

3. 7 において示した銅板上の塩素付着量が全て海塩粒子由来の塩化物イオンと仮定して、(3-25)式から計算される表面水膜量と塩化物イオン量から表面水膜中の塩化物イオン濃度を見積もる。硫酸イオン濃度と同様にして算出した結果を表 3-18 に示す。最低の塩化物イオン濃度は 10^2 M オーダであり、atacamite 及び nantokite の生成に必要な塩化物イオン濃度（それぞれ 2.5×10^{-2} M、 1.6×10^{-1} M）よりも 3 桁高く、相の生成条件を満たしていることが判明した。

表 3-18 夏季に環境 A に暴露した銅板表面の塩化物イオン濃度

地点略称	暴露地点	塩化物イオン濃度 (M)	
		最低値	最高値
A1	東京都渋谷区	5.8×10^2	4.2×10^3
A2	東京都文京区	5.7×10^2	4.1×10^3
A3	東京都墨田区	5.2×10^2	5.3×10^3
A4	埼玉県川越市	5.9×10^2	3.4×10^3
A5	埼玉県浦和市	9.9×10^2	6.3×10^3

塩化ナトリウムの溶解度は 25°C において水 100g に対して 35.9g⁶⁴⁾であり、塩化物イオン濃度に換算すると 6.1 M となる。また、上述したように塩化物イオンを含む銅化合物の生成は 10^{-2} M オーダで起こる。塩化物イオンを含む銅化合物の生成が確認されない理由として、①結晶相の生成量が XRD の検出限界未満であった、②結晶相の生成速度が遅く 1 ヶ月間の暴露ではその生成に至らない、③塩素付着量が結晶相の生成に必要な量に達していない、ことを示した。表 3-18 に示した計算結果は、①及び③の可能性を棄却し、②である可能性を示唆する。

3. 8. 4 熱力学的解析のまとめ

本節では、環境 A、環境 C 及び環境 D への暴露により生成した posnjakite を含む塩基性硫酸銅、また長期間の暴露で検出される塩化物イオンを含む銅化合物である atacamite 及び nantokite の生成条件を熱力学的に解析すると共に、環境 A に暴露した銅板上の硫酸イオン濃度及び塩化物イオン濃度と比較した。得られた知見をまとめると以下のようなになる。

- 1) 298Kにおける熱力学データを利用して3種類の塩基性硫酸銅の生成条件を熱力学的に解析した結果、posnjakite が中性 pH 領域において最初に生成する相であることを明らかにした。環境 A に暴露した銅板上の硫酸イオン濃度は生成条件を満たし、posnjakite の生成の合理性を実証した。
- 2) 298Kにおける熱力学データを利用して塩化物イオンを含む銅化合物であるatacamite 及びnantokite の生成条件を熱力学的に解析した結果、相の生成に必要な塩化物イオンが 10^{-2} M オーダであることを示した。また、環境 A に暴露した銅板表面の塩化物イオン濃度は生成条件を満たしていた。それにもかかわらず、塩化物イオンを含む銅化合物が生成しない理由として、遅い生成速度が示唆された。

3. 9 小括

本章では、大気環境に銅板を1ヶ月間暴露して生成した微小腐食生成物の同定、化学状態及び表面形態を明らかにすると共に、硫酸イオン及び塩化物イオンを含む塩基性硫酸銅等の銅化合物の生成条件を熱力学的に解析した。本章を小括すると以下のようなになる。

- 1) 微小腐食における生成物は硫黄の化学状態に左右される。硫黄酸化物が作用する環境 A、環境 C 及び環境 D で生成する生成物は亜酸化銅 (Cu_2O) と posnjakite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) であり、還元硫黄が作用する環境 B において生成する微小腐食生成物は亜酸化銅と硫化銅 (Cu_2S) であることを見出した。
- 2) 微小腐食段階では、いずれの環境においても塩化物イオンを含む生成物は

形成しないという特徴を明らかにした。

- 3) 硫黄酸化物が作用する環境で暴露した銅板表面における硫黄の化学状態は硫酸塩 (SO_4^{2-}) であり、posnjakite に由来する。一方、還元硫黄が作用する環境で暴露した銅板表面における硫黄の化学状態は硫化物と硫酸塩であることを見出した。硫酸塩は硫化物 (硫化銅) の表面酸化に由来するものと考えられる。
- 4) 暴露銅板表面における塩素の化学状態は塩化物であり、化学状態は暴露環境に依存しない。
- 5) 硫黄酸化物の作用する環境で生成した生成物には表面に空隙が観察され、その空隙は腐食性イオンを生成物が内層に移動する経路となりうることを示唆した。
- 6) 還元硫黄の作用する環境で生成した生成物には共通してクラックの発生や腐食生成物の剥離が観察された。これらの現象は硫化銅の生成に伴う内部応力の発生が原因であり、Pilling-Bedworth 比 (PB 比) により説明できる。腐食生成物の剥離は下地を露出させ、非保護性となるため、腐食を大きく加速する。
- 7) 298K における熱力学的解析の結果、posnjakite が中性 pH 領域において最初に生成する相であること、暴露した銅板表面の硫酸イオン濃度は posnjakite の生成条件を満たすことを明らかにした。

8) 298Kにおける熱力学的解析の結果と暴露した銅板表面の塩化物イオン濃度から、塩化物イオン濃度は塩化物イオンを含む銅化合物の生成条件を満たすことを示した。生成条件を満たすにもかかわらず、相形成しない理由として、遅い生成速度が示唆された。

3. 10 引用文献

- 1) W. H. J. Vernon and L. Whitby, *J. Inst. Metals*, 42, 181 (1929).
- 2) E. Mattsson and R. Holm, *ASTM STP 435*, 187 (1968).
- 3) T. E. Graedel, K. Nassau and J. P. Franey, *Corros. Sci.*, 27, 639 (1987).
- 4) A. Atrens, J. Nairn, H. Fernee, K. FitzGerald, G. Skennerton and A. Olofinjana, *Materials Forum*, 21, 57 (1997).
- 5) A. Kratschmer, I. Odnevall Wallinder and C. Leygraf, *Corros. Sci.*, 44, 425 (2002).
- 6) M. Watanabe, M. Tomita and T. Ichino, *J. Electrochem. Soc.*, 148, B522 (2001).
- 7) M. Watanabe, T. Handa, T. Ichino and N. Kuwaki, *ECS Trans.*, 3(43), 27 (2008).
- 8) M. Watanabe, H. Hirota, T. Handa, N. Kuwaki, J. Sakai, Paper 2648 presented at 17th International Corrosion Congress, Las Vegas, USA (2008).
- 9) M. Watanabe, M. Tomita, T. Ichino, *J. Electrochem. Soc.*, 149, B97 (2002).
- 10) T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, 27, 721 (1987).
- 11) E. Mattsson and R. Holm, *Atmospheric Corrosion*, W. H. Ailor, Editor, Chap. 24 (1982).
- 12) K. Nassau, P. K. Gallagher, A. E. Muller and T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, 27, 669 (1987).
- 13) J. Nairn, K. FitzGerald and A. Atrens, *International Conference on Metals Conservation, Metal-95*, p. 86-88, Seminar en Auxois, France (1995).
- 14) I. Odnevall and C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3682 (1995).

- 15) R. E. Lobnig, R. P. Frankenthal, D. J. Siconolfi and J. D. Sinclair, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1902 (1993).
- 16) S. P. Sharma, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 21 (1980).
- 17) T. E. Graedel, J. P. Franey, G. J. Gualtieri, G. W. Kammlott and D. L. Malm, *Corros. Sci.*, 25, 1163 (1985).
- 18) B. I. Rickett and J. H. Payer, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3723 (1995).
- 19) M. A. A. Schoonen and H. L. Banes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1495 (1991).
- 20) D. T. Rickard, *Stockholm Contrib. Geol.*, 20, 67 (1969).
- 21) S. K. Chawla, N. Sankarraman, and J. H. Payer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 61, 1 (1992).
- 22) T. Robert, M. Bartell, and G. Offergeld, *Surf. Sci.*, 33, 123 (1972).
- 23) S. K. Chawla, B. I. Rickett, N. Sankarraman, and J. H. Payer, *Corros. Sci.*, 33, 1617 (1992).
- 24) B. I. Rickett and J. H. Payer, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3713 (1995).
- 25) R. E. Lobnig, J. D. Sinclair, M. Unger, and M. Stratmann, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A835 (2003).
- 26) C. Leygraf and T. E. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, p. 10, *The Electrochemical Society Series*, Wiley Interscience, New York (2000).
- 27) J. P. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (1992).
- 28) M. Forslund and C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 113 (1997).
- 29) J. F. Dante and R. G. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1890 (1993).
- 30) S. Jouen, M. Jean, and B. Hannyoy, *Surf. Interface Anal.*, 30, 145 (2000).

- 31) R. B. Comizzoli, R. P. Frankenthal, R. E. Lobnig, G. A. Peins, L. A. Psota-Kelty, D. J. Siconolfi, and J. D. Sinclair, *Electrochem. Soc. Interface*, 2(3), 26 (1993).
- 32) I. Odnevall and C. Leygraf, Paper 040 presented at 13th International Corrosion Congress, Melbourne, Australia (1996).
- 33) T. Aastrup, M. Wadsak, M. Schreiner and C. Leygraf, *Corros. Sci.*, 42, 957 (2000).
- 34) N. B. Pilling and R. E. Bedworth, *J. Inst. Met.*, 29, 529 (1923).
- 35) T. E. Graedel, J. P. Franey, and G. W. Kammlott, *Corros. Sci.*, 23, 1141 (1983).
- 36) 「結晶 成長、形、完全性」、砂川一郎、p. 12~63、共立出版 (2003)。
- 37) 渡辺正満、市野敏弘、*材料と環境*、51、17 (2002)。
- 38) D. W. Rice, R. J. Cappell, W. Kinsolving, and J. J. Laskowski, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 891 (1980).
- 39) 「環境化学」、西村雅吉、p. 33、裳華房 (1995)。
- 40) 「大気環境月間値・年間値データファイル」、国立環境研究所環境データベース
- 41) 渡辺正満、池田幸介、*大気環境学会誌*、31、158 (1996)。
- 42) 「平成7年度関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書」、一都三県公害防止協議会 (1997)。
- 43) 「平成8年度関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書」、一都三県公害防止協議会 (1998)。
- 44) C. Leygraf and T. E. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, p.55, The Electrochemical Society Series, Wiley Interscience, New York (2000).
- 45) 高橋克行、皆川直人、小木曾毅、國見均、第39回大気環境学会年会講演要旨集、p. 384 (1998)。
- 46) J. D. Sinclair, L. A. Psota-Kelty, C. J. Weschler, H. C. Shields, *Atmos. Environ.*, 24A, 627 (1990).

- 47) C. P. Larrabee, CORROSION, 15, 526t, 529t (1959).
- 48) D. W. Rice, R. J. Cappel, P. B. P. Phipps, and P. Peterson, Atmospheric Corrosion, p.651, W. H. Ailor (ed.), Wiley-Interscience (1982).
- 49) T. E. Graedel, J. Electrochem. Soc., 139, 1963 (1992).
- 50) M. Watanabe, E. Toyoda, T. Handa, T. Ichino, N. Kuwaki, Y. Higashi, and T. Tanaka, Corros. Sci., 49, 766 (2007).
- 51) L. Veleva, P. Quintana, R. Ramanauskas, R. Pomes, and L. Maldonado, Electrochim. Acta, 41, 1641 (1996).
- 52) 渡辺正満、松本守彦、桑木伸夫、酒井潤一、材料と環境、58、328 (2009)。
- 53) P. Doby, The Thermodynamic Properties of Aqueous Inorganic Copper Systems, p. 39~49, INCRA MONOGRAPH IV (1977).
- 54) O. J. Kwok and R. G. Robins, International Symposium on Hydrometallurgy, Chapter 39, Chicago, Illinois, USA (1973).
- 55) R. L. Frost, Spectrochim. Acta, Part A, 59, 1195 (2003).
- 56) D. Mirani, J. Patterson, and P. R. Anderson, Wat. Res., 29, 1317 (1995).
- 57) A. K. Alwan and P. A. Williams, Transition Met. Chem., 4, 319 (1979).
- 58) A. Bustorff and J. V. Muylder, Electrochim. Acta, 9, 607 (1964).
- 59) S. Nomura, M. Nakao, T. Nakanishi, S. Takamatsu, and K. Tomita, Anal. Chem., 69, 977 (1997).
- 60) 渡辺正満、市野敏弘、第 48 回材料と環境討論会講演集、A-202、p.55 (2001)。
- 61) M. Watanabe, A. Hokazono, T. Handa, T. Ichino, and N. Kuwaki, Corros. Sci., 48, 3759 (2006).
- 62) T. E. Graedel, Corros. Sci., 27, 741 (1987).
- 63) 「理化学辞典 第 4 版」、久保亮五、長倉三郎、井口洋夫、江沢洋編、p. 1366、岩波書店 (1987)。

64) 「理化学辞典 第4版」、久保亮五、長倉三郎、井口洋夫、江沢洋編、p. 156、岩波書店 (1987)。

第4章 微小腐食における生成物中の腐食促進元素の深さ方向解析

4.1 緒言

大気環境中で生成する微小腐食生成物は大気中の湿分と環境中のガス状及び粒子状物質との相互作用で生成する。微小腐食メカニズムを検討するうえで、第3章で述べた結晶性腐食生成物、化学状態及び表面形態の情報に加え、元素の深さ分布が重要である。外因性の腐食促進元素として、二酸化硫黄や硫化水素に含まれる硫黄及び海塩粒子の主成分である塩化ナトリウムに含まれる塩化物が重要であると考えられる。

従来の銅の腐食生成物の深さ方向分布に関する知見として、典型的な分析法であるオージェ電子分光法を銅の腐食生成物の分析に適用した幾つかの報告があり^{1,4)}、屋外で生成した銅腐食生成物に関する報告は1報に限定される²⁾。さらに、その1報で分析した暴露試料は屋外に1年以上暴露して生成した銅腐食生成物である。従って、微小腐食における生成物に含まれる元素の深さ方向分布に関する理解は十分でない。

そこで本章では、大気環境において生成した微小腐食の生成物に含まれる元素の深さ方向分布を明らかにする。特に腐食の加速因子である硫黄及び塩化物に着眼して解析する。

表面形態観察においてコントラストの異なる領域が観察された生成物が存在することから、微小部領域における元素の深さ方向分布の分析が可能なオージェ電子分光法を適用した^{5,6)}。また、オージェ電子分光法と比較してマクロな元素の深さ方向分布の情報が得られるグロー放電発光分光法を適用した^{7,8)}。オージェ電子分光法及びグロー放電発光分光法の原理を Appendix 5 及び 6 に示す。

4. 2 オージェ電子分光法による元素の深さ方向解析

本節では環境 A、環境 B 及び環境 C に銅板を 1 ヶ月間暴露して生成した微小腐食における生成物中の元素の深さ方向分布をオージェ電子分光法により解析した結果を示す。

4. 2. 1 分析試料

オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy, AES) により分析した暴露銅板試料を表 4-1 にまとめて示す。

表 4-1 AES により分析した暴露銅板試料

環境分類	試料名	環境条件	暴露地点
環境 A	A-1	都市部	東京都渋谷区
	A-2	都市部	東京都文京区
	A-3	都市部	東京都墨田区
環境 B	B-1	硫黄泉地域	栃木県奥日光
環境 C	C-1	海岸地域	茨城県阿字ヶ浦

4. 2. 2 分析条件

AES 分析に使用した装置は Physical Electronics(PHI)社製の PHI model 660 system である。電子線加速電圧を 5 kV とした。深さ方向分析のため、Ar イオンスパッタリングを用い、Ar イオンビームの加速電圧を 1 kV、分析面積を 10 μm \times 10 μm とした。また、SiO₂ 標準試料を用いてスパッタ時間を深さに変換に変換した。上記の Ar イオンビームの照射条件におけるスパッタ速度は 8 nm/min. である。元素の濃度は PHI 社から提供されている感度係数を用いて換算した。

4. 2. 3 AES による生成物の元素の深さ方向解析結果

本項では AES スペクトルで検出された元素のうち、腐食生成物を構成する主要元素である銅、酸素及び腐食促進元素である硫黄及び塩化物の深さ方向解析を行った結果を示す。環境 B 及び環境 C で暴露した銅板試料（試料 B-1 及び試料 C-1）については第 3 章に示したように表面形態にコントラストの異なる領域が観察されたため、各領域での深さ方向解析結果を示す。

試料 A-1 の銅及び酸素の深さ方向プロファイル、硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイルをそれぞれ図 4-1、図 4-2 に示す。図 4-1 に示したように、酸素濃度は銅濃度の増加と共に減少した。最表面近傍では銅、酸素共に濃度変化が見られ、その後、銅と酸素の比がほぼ 2:1 となるところでプロファイルの変化は緩やかになり、表面から 0.3 μm を過ぎるとまた大きな変化を示した。

硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイルは図 4-2 に示したように異なっていることが判明した。すなわち、酸素の深さ方向プロファイルと比較して、硫黄は外層に存在し、塩化物は外層にも内層にも存在していた。特に塩化物は内層において極大を示すプロファイルを示した。環境 A で暴露した他の銅板試料（試料 A-2 及び A-3）の銅、酸素、硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイルは試料 A-1 と同じ特徴を有していた。

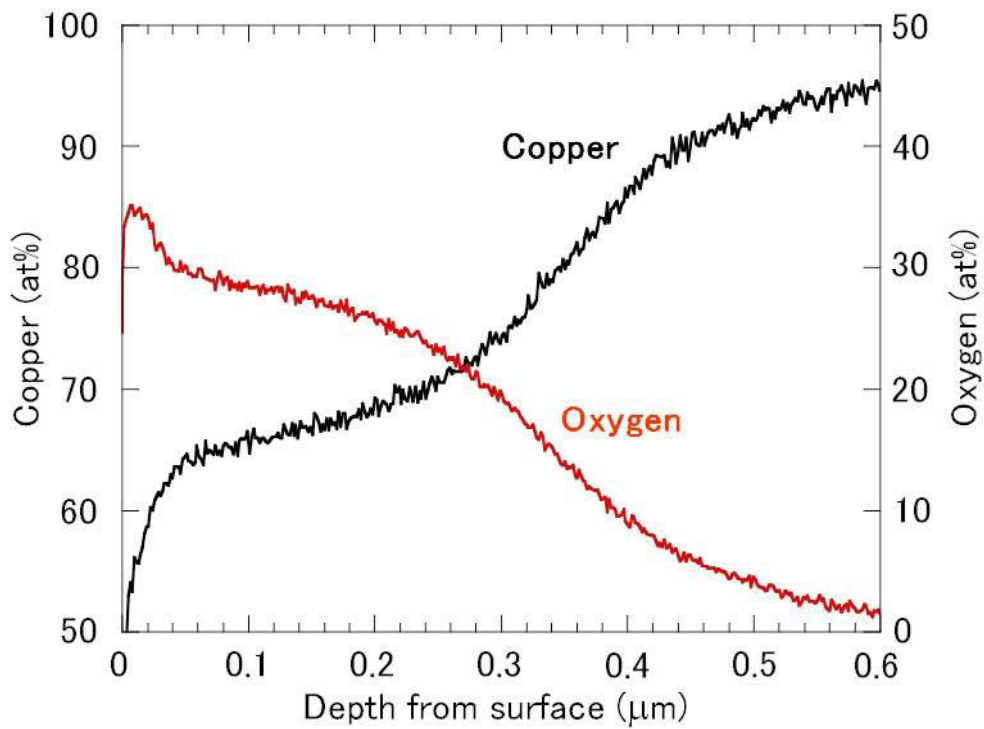


図 4-1 試料 A-1 の銅及び酸素の深さ方向プロファイル

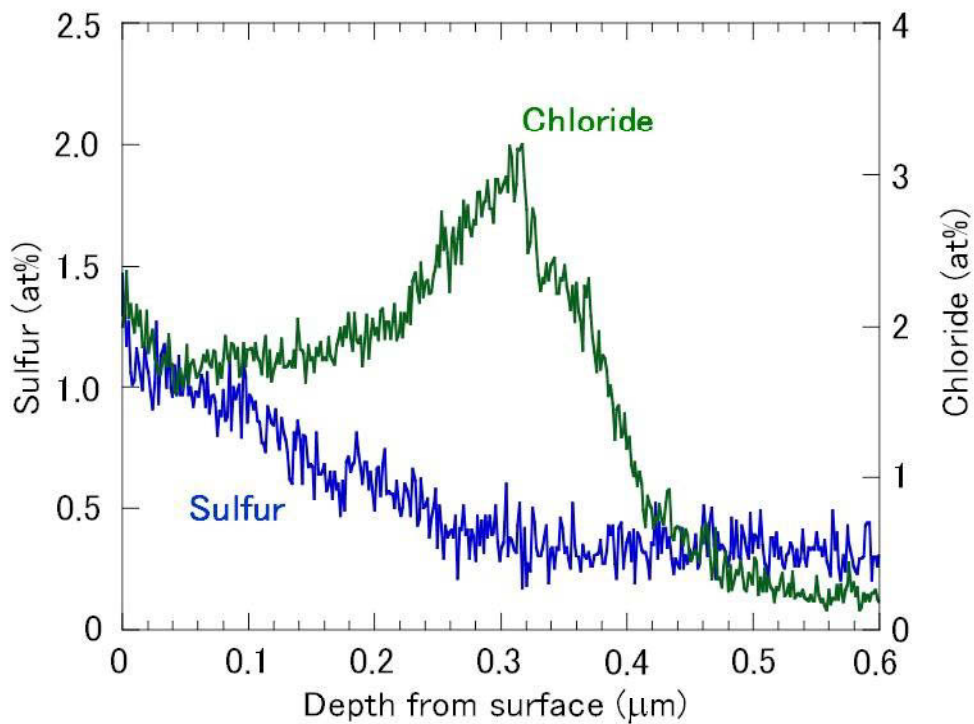


図 4-2 試料 A-1 の硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイル

還元硫黄が作用する環境 B で夏季に暴露した銅板試料 (試料 B-1) の表面の低倍率 SEM 像を図 4-3 に再掲した。図 4-3 から明らかなようにコントラストの異なる 2 つの領域が観察されており、それぞれの領域 (以下、領域 1 及び 2) の元素の深さ方向プロファイルを示す。

試料 B-1 の領域 1 における銅及び酸素の深さ方向プロファイル、硫黄及び塩素の深さ方向プロファイルをそれぞれ図 4-4、図 4-5 に示す。酸素の深さ方向プロファイルは表面から $0.5\ \mu\text{m}$ の位置まで ほぼ一定の濃度 (25 at%) を示すが、その後、単調に減少して表面から $1.5\ \mu\text{m}$ でバックグラウンド濃度に達する。最表面付近の濃度の変動は Ar^+ スパッタリングにおいて生じた表面粗さの変動に由来するものと推定される。図 4-5 に示したように塩化物は表面に微量検出されているがその量は極めて少ない。一方、硫黄は表面からおよそ $0.2\ \mu\text{m}$ の位置で極大 (6 at%) となり、その後、速やかに減少し、表面から $0.7\ \mu\text{m}$ でバックグラウンド濃度に達した。

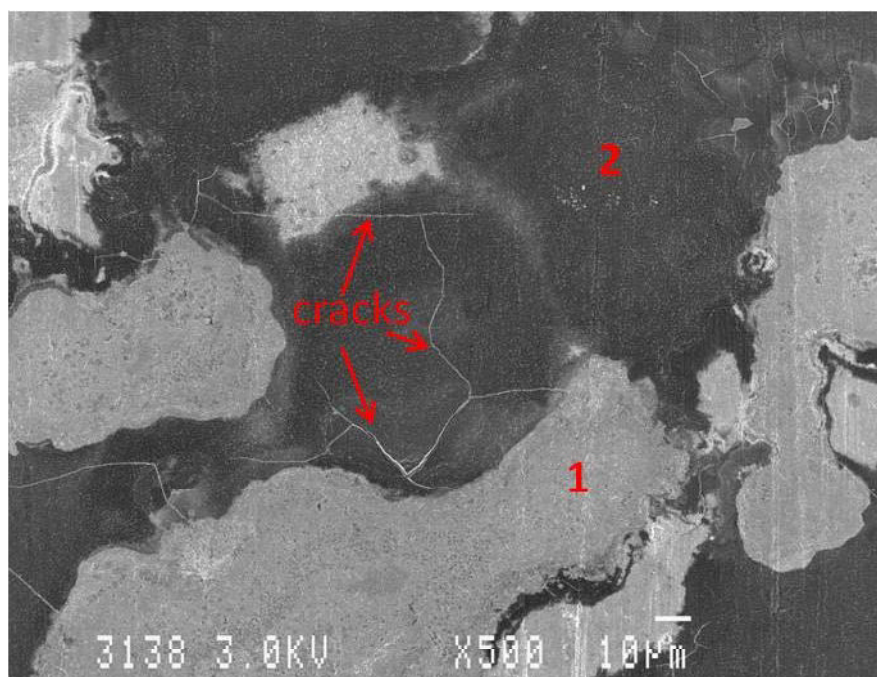


図 4-3 試料 B-1 の低倍率 SEM 像 (500 倍、再掲)

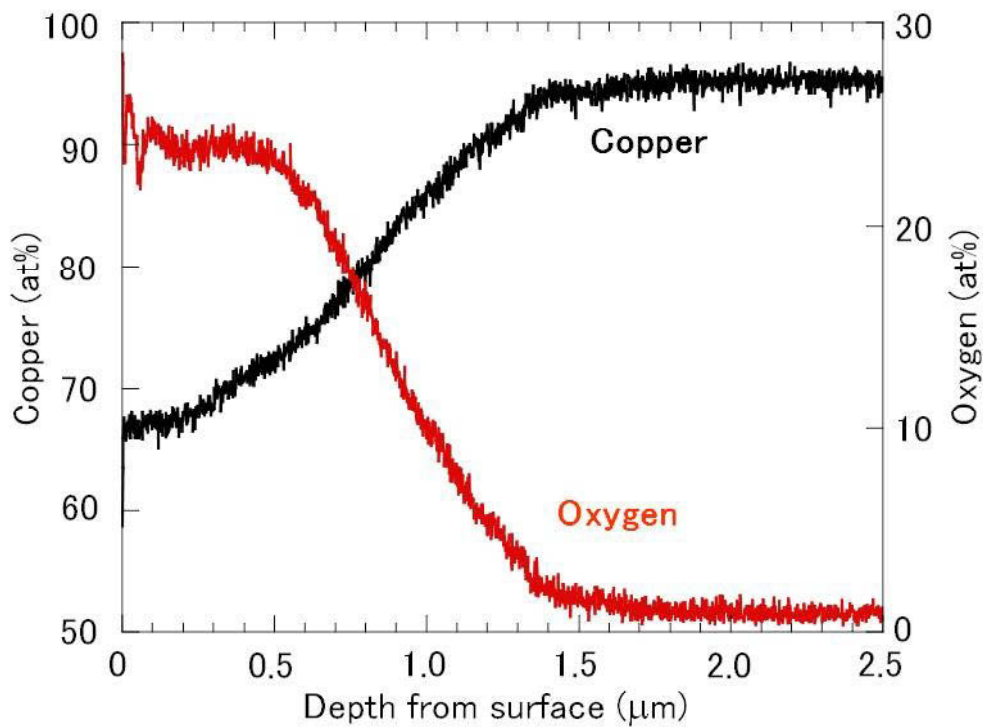


図 4-4 試料 B-1 の領域1における銅及び酸素の深さ方向プロファイル

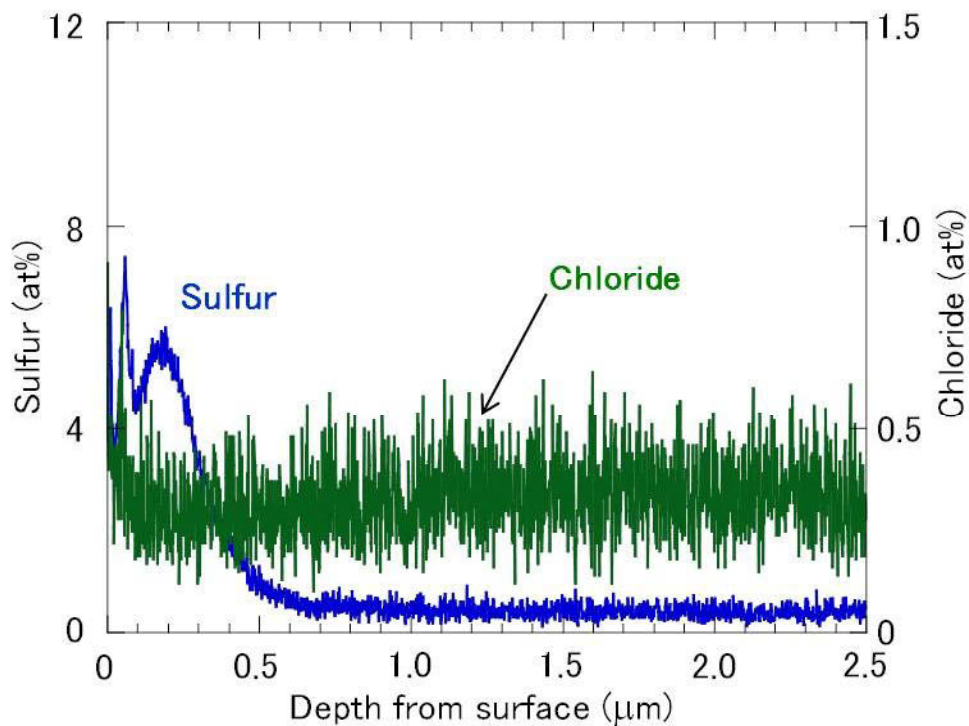


図 4-5 試料 B-1 の領域1における硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイル

試料 B-1 の領域 2 における銅及び酸素の深さ方向プロファイル、硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイルをそれぞれ図 4-6、図 4-7 に示す。銅、酸素及び硫黄の深さ方向プロファイルにおいて表面から 0.4 μm の位置から 0.8 μm の位置まではプロファイルに大きな変動が観察されており、これは Ar^+ スパッタリングにおいて生じた表面粗さの変動に由来するものと推定される。その変動を除き、酸素濃度は表面から 1 μm 程度まではほぼ一定 (20~25 at%) であり、その後単調に減少した。しかしながら、表面から 2.5 μm の位置においても酸素濃度は約 7 at% であり、バックグラウンド濃度には至らなかった。

図 4-7 に示したように、塩化物はバックグラウンド濃度にあったが、硫黄は表面から 0.1 μm 付近で極大 (約 12 at%) をとり、その後減少するものの、銅や酸素と同様に表面から 1 μm 程度まではほぼ一定 (6 at%) の濃度を示した。

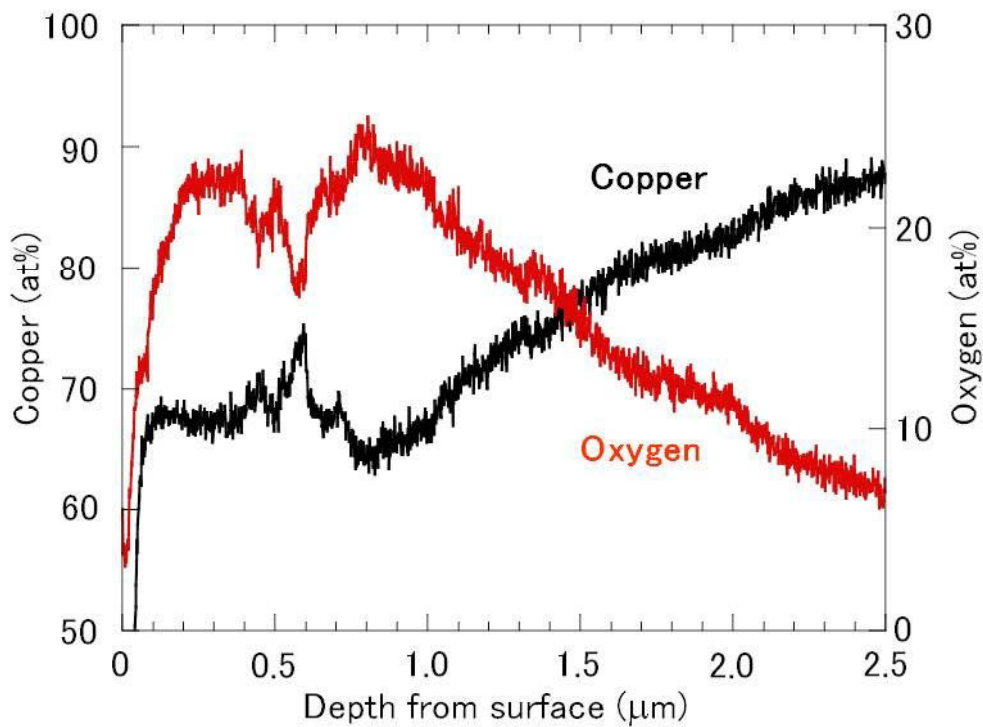


図 4-6 試料 B-1 の領域 2 における銅及び酸素の深さ方向プロファイル

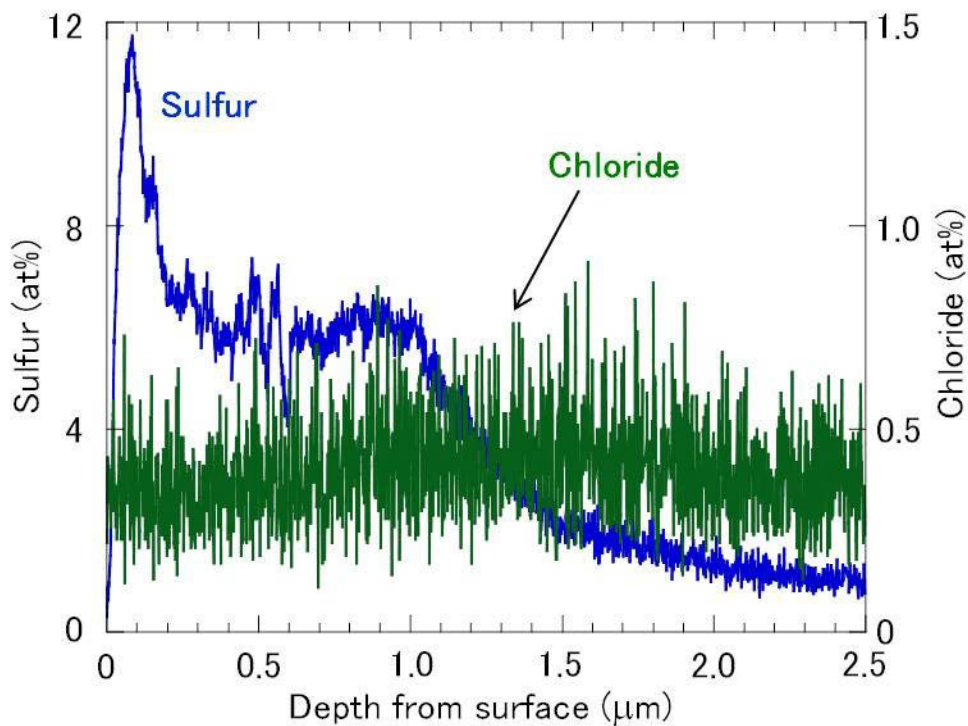


図 4-7 試料 B-1 の領域 2 における硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイル

環境 C において暴露した銅板試料 (試料 C-1) の表面の低倍率 SEM 像を図 4-8 に再掲した。図 4-8 から明らかなようにコントラストの異なる 3 つの領域が観察されており、それぞれの領域 (以下、領域 3、4 及び 5) の元素の深さ方向プロファイルを示す。

試料 C-S の領域 3 における銅及び酸素の深さ方向プロファイル、硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイルをそれぞれ図 4-9、図 4-10 に示す。図 4-9 に示したように、酸素濃度は表面から徐々に減少したが、表面から 2.5 μm の位置でもバックグラウンド濃度に達しなかった。一方、硫黄と塩化物については図 4-10 に示したように環境 A で暴露した銅板とは深さ方向プロファイルの形が異なっていた。硫黄濃度は表面から 1.2 μm まで 1.5 at% とほぼ一定であり、それ以降は減少したが、より深い位置まで存在していた。塩化物については表面からおよそ 1.6 μm の位置で極大を迎え、その後、減少した。

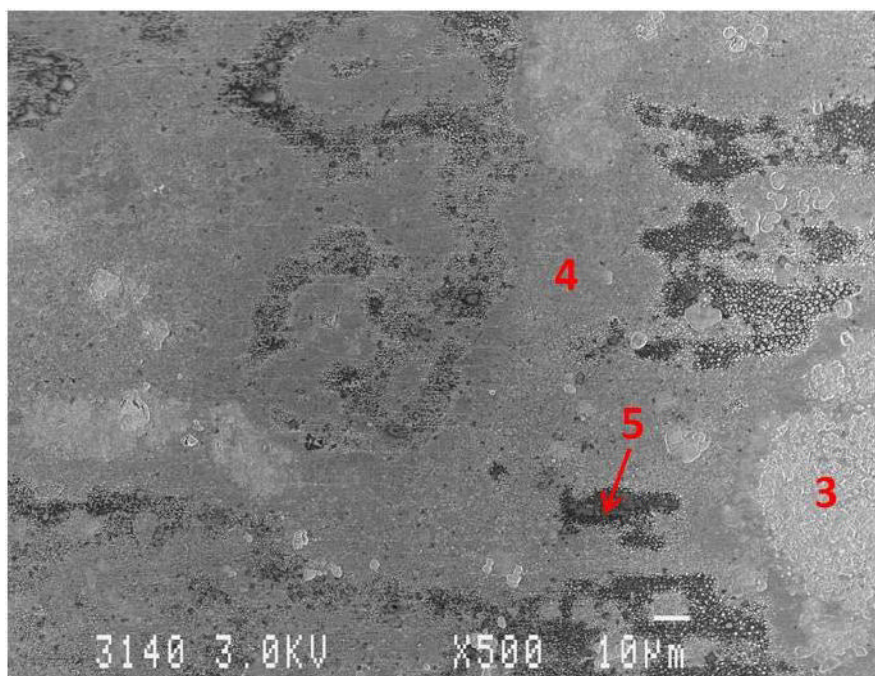


図 4-8 試料 C-1 の低倍率 SEM 像(500 倍、再掲)

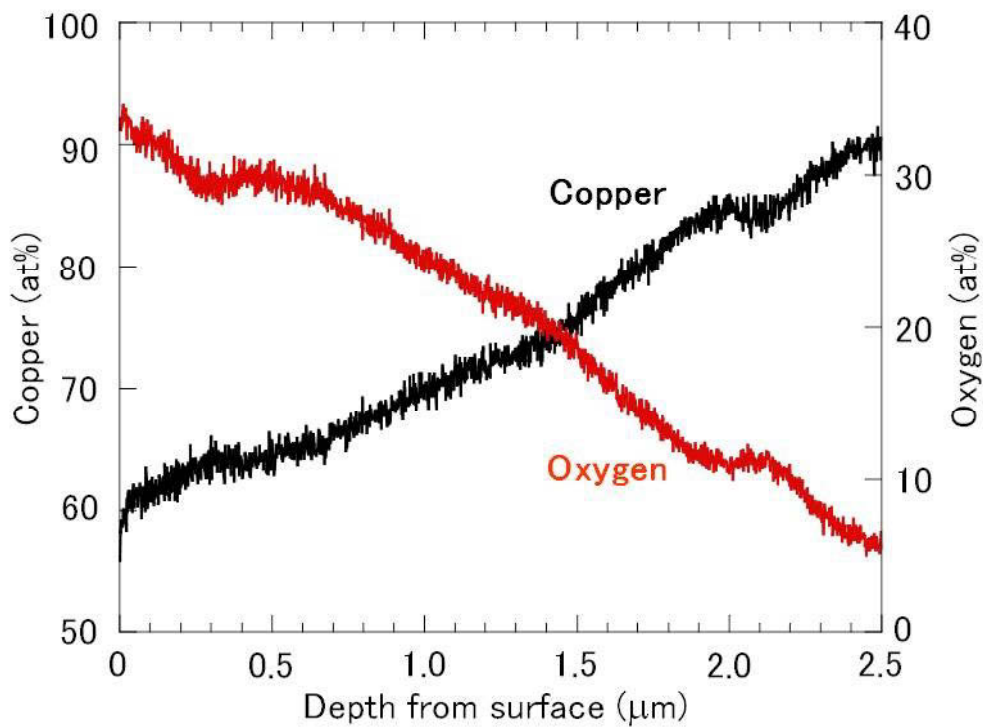


図 4-9 試料 C-1 の領域 3 における銅及び酸素の深さ方向プロファイル

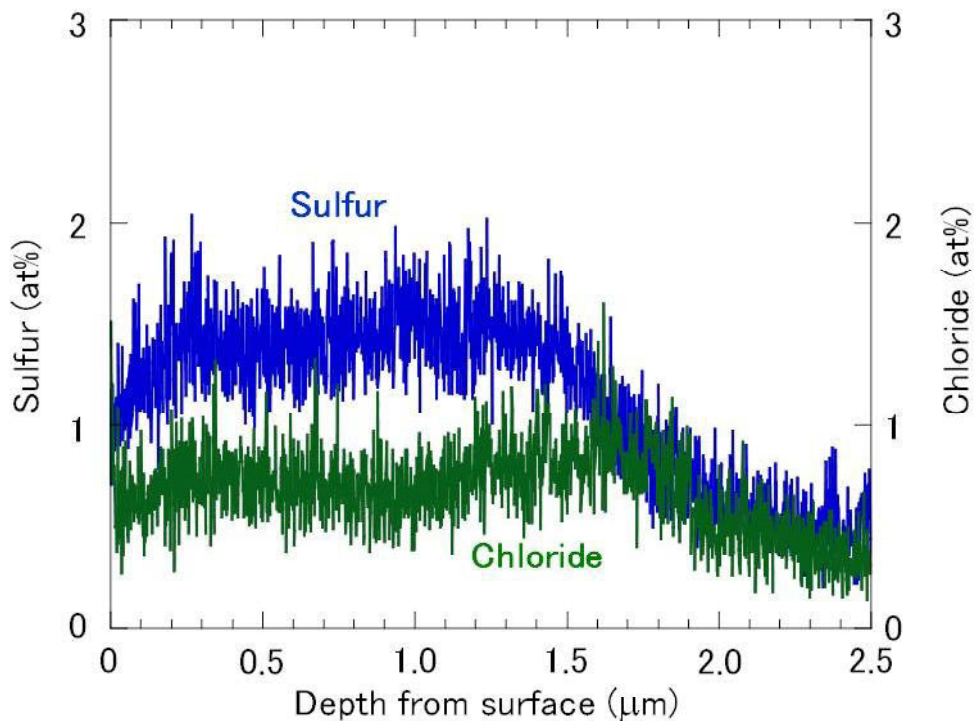


図 4-10 試料 C-1 の領域 3 における硫黄及び塩素の深さ方向プロファイル

試料 C-1 の領域 4 における銅及び酸素の深さ方向プロファイル、硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイルをそれぞれ図 4-11、図 4-12 に示す。酸素の深さ方向プロファイルは領域 3 とは異なり、表面から 2.3 μm の位置でバックグラウンドレベルに達していた。

図 4-12 に示したように、硫黄と塩化物の深さ方向プロファイルは形状が明確であり、硫黄濃度は表面から 0.5 μm で極大を示して単調減少するのに対し、塩素濃度は表面から 1.5 μm で極大を持ち、その後単調減少した。

試料 C-1 の領域 5 における銅及び酸素の深さ方向プロファイル、硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイルをそれぞれ図 4-13、図 4-14 に示す。図 4-13 の酸素の深さ方向プロファイルに見られるように、領域 5 においては、表面より 0.5 μm の位置までは濃度がほぼ 25 at% で一定であるが、急に減少し、表面より 2.0 μm でほぼバックグラウンド濃度に達した。硫黄と塩化物の深さ方向プロファイル（図 4-14）も領域 3 及び 4 とは大きく異なり、また両元素の濃度も著しく少なかった。

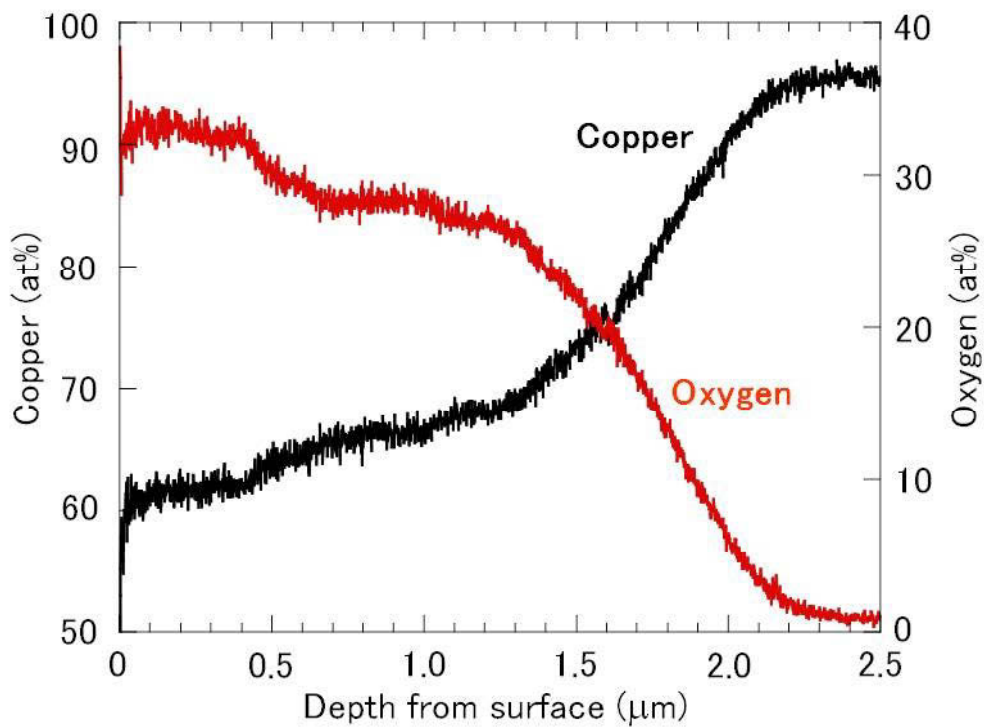


図 4-11 試料 C-1 の領域 4 における銅及び酸素の深さ方向プロファイル

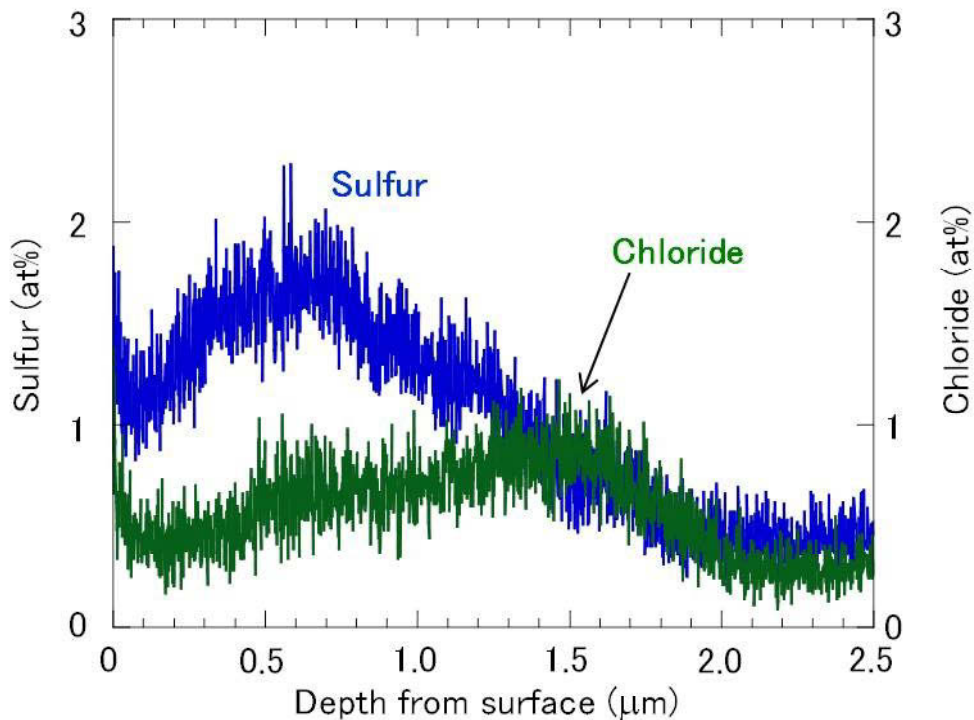


図 4-12 試料 C-1 の領域 4 における硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイル

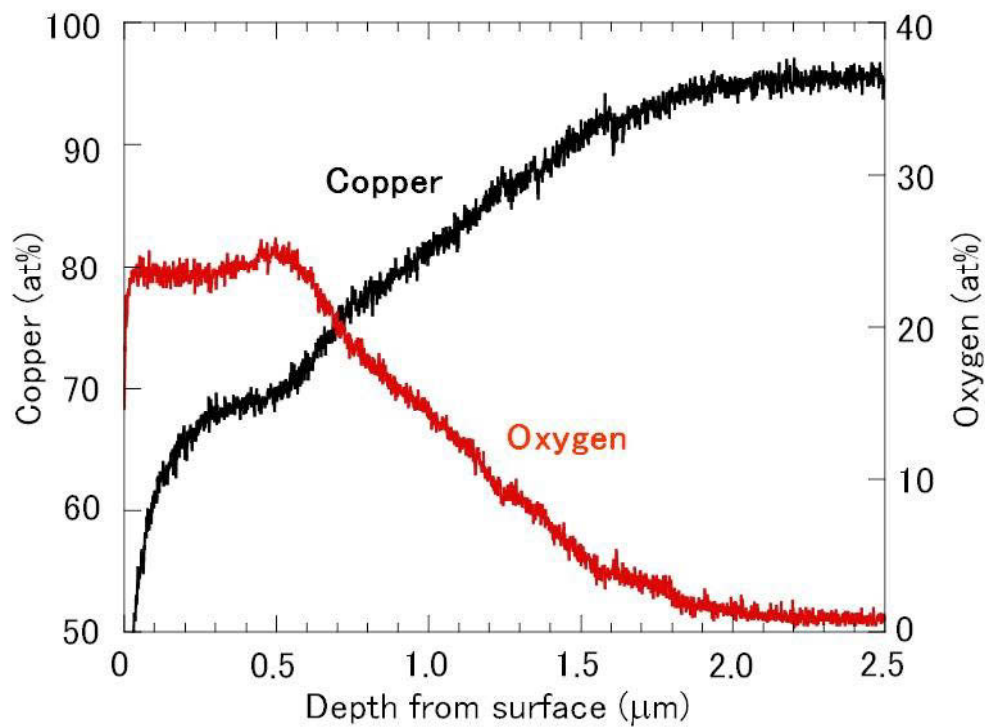


図 4-13 試料 C-1 の領域 5 における銅及び酸素の深さ方向プロファイル

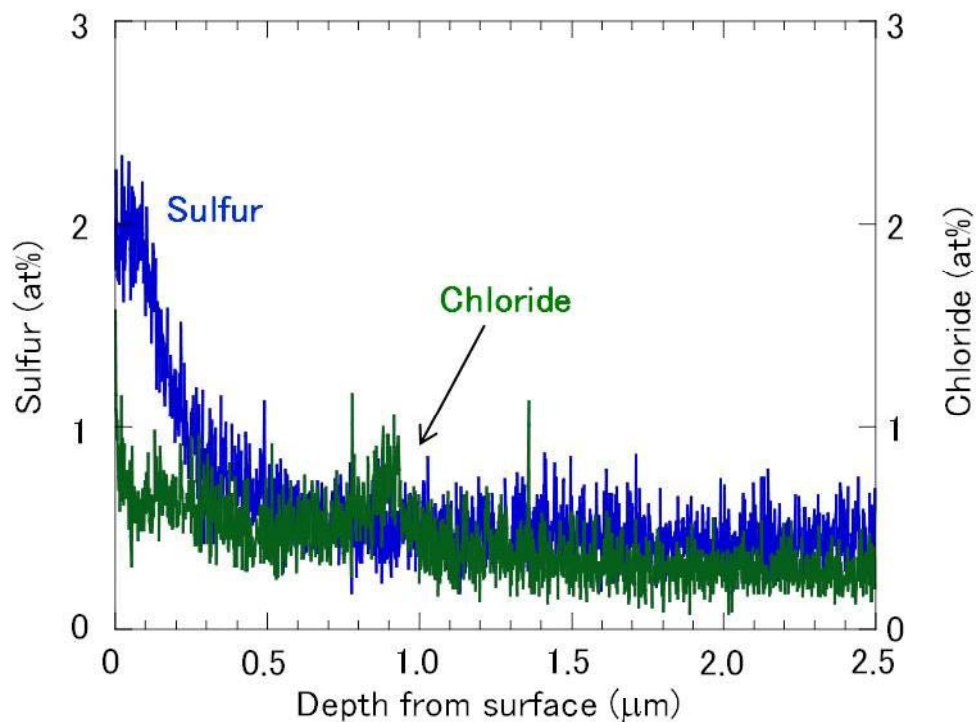


図 4-14 試料 C-1 の領域 5 における硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイル

4. 2. 4 オージェ電子分光法により得られた元素の深さ方向分布に関する考察

本項ではオージェ電子分光法により得られた元素の深さ方向分布に関して考察する。

環境 A で暴露した銅板（試料 A-1）の深さ方向プロファイル（図 4-1 及び図 4-2）から、酸素及び硫黄濃度がバググランドレベルに達するのは 0.6 及び 0.3 μm 以降であると考えられ、硫黄は生成物の上部（外層）に主として存在することが明らかとなった。この結果は、posnjakite が表面水膜中で析出して表面に生成することに対応するものと考えられる。

また、環境 A で生成した生成物における硫黄と塩化物の深さ方向プロファイルが異なる、すなわち、硫黄が外層に、塩化物が外層及び内層に存在するという共有の特徴を見出した。

屋外で長期暴露した銅板において硫黄と塩化物の深さ方向プロファイルに差異が生ずる理由を Opila ら²⁾は塩化物イオン (Cl^-) と硫酸イオン (SO_4^{2-}) とのイオン半径の差異により説明した (Cl^- 及び SO_4^{2-} のイオン半径はそれぞれ 1.8 及び 2.3 \AA ⁹⁾)。微小腐食における生成物である試料 A-1 の XRD パターンには亜酸化銅及び posnjakite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) が検出され、SEM 像には posnjakite 特有の板状結晶が観察されたことから、硫黄の深さ方向プロファイルは posnjakite の生成によりもたらされたものと考えられる。塩化物については相形成に至らないこと、及び生成物の表面に空隙が観察されたことから、イオンとして存在し、そのイオンは空隙を通過して内層に移動して、図 4-2 のようなプロファイル形状となるものと考えられる。

環境 B で暴露した試料 B-1 の領域 1 及び 2 における硫黄及び酸素の深さ方向プロファイルと比較すると、硫黄は酸素よりも外層側に存在していることが判明した。このことは、酸化層（亜酸化銅層）が最初に生成し、その後に酸化物及び硫化物の混合相が形成することを示唆する。生成物の剥離が生じていない領域 2 においては、硫黄は生成物内部まで存在しており、酸化と硫化が並行して進んでいるものと考えられる。

表面に発生したクラックから判断し、領域 1 は領域 2 の腐食生成物が剥離した後の表面で腐食が進行したものと考えられ、AES による深さ方向プロファイルがそれを支持する結果となった。湿潤環境での硫化水素の銅への作用は非保護性の硫化銅及び亜酸化銅の混合膜を形成して、腐食を著しく加速する効果があると考えられる。

環境 C で暴露した試料 C-1 の領域 3 及び 4 における銅及び酸素の深さ方向プロファイルは表面近傍における銅及び酸素濃度の原子比が約 2:1 であることを示しており、亜酸化銅の存在を示唆していた。また、領域 3 及び 4 における腐食層は環境 A に暴露した銅板試料と比較して厚く、環境 C における腐食の進行が早いことを示唆していた。

一方、試料 C-1 の領域 5 においては、領域 3 及び 4 と比較して腐食層の厚さが薄かった。領域 5 では最表面で高い炭素濃度が検出されたことから、有機成分が吸着した結果、腐食の進行が妨げられたと考えられる。

4. 3 グロー放電発光分光法による元素の深さ方向解析

本節では環境 A、環境 B、環境 C 及び環境 D に銅板を暴露して生成した生成物中の元素の深さ方向分布をグロー放電発光分光法により解析した結果を示す。

4. 3. 1 分析試料

グロー放電発光分光法（Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOES）により分析した銅板試料を表 4-2 にまとめて示す。

表 4-2 GDOES により分析した暴露銅板試料

環境分類	試料名	環境条件	暴露地点
環境 A	A-1	都市部	東京都渋谷区
	A-2	都市部	東京都文京区
	A-3	都市部	東京都墨田区
環境 B	B-1	硫黄泉地域	栃木県奥日光
	B-2	硫黄泉地域	北海道登別市
環境 C	C-1	海岸地域	茨城県阿字ヶ浦
環境 D	D-1	火山地域	東京都三宅村

4. 3. 2 分析条件

GDOES 分析に使用した装置は Jobin Yvon 社製の N-5000RF である。本装置は高周波グロー放電型の GDOES であり、絶縁性の試料の分析にも適用できる。定電力を 40 W、Ar 圧を 75 Pa、分析面積を直径 4 mm（φ4 mm）とした。分析対象元素は最表面の発光スペクトルにより決定した。なお、スパッタリング速度が一定と仮定して GDOES 分析により生じたクレータの深さを測定することにより、スパッタリング時間から深さに変換した。

4. 3. 3 GDOES による生成物の元素の深さ方向解析結果

環境 A で暴露した試料 A-2 の銅及び酸素の深さ方向プロファイル、硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイルをそれぞれ図 4-15、図 4-16 に示す。酸素の深さ方向プロファイルは最表面から急激に増加し、表面から 0.06 μm の位置で極大を取り、0.1 μm までほぼ一定の強度を示した。その後、強度は減少して表面から約 0.4 μm でほぼバックグラウンドレベルになる。一方、銅の深さ方向プロファイルは表面から増加し、酸素と同様に表面から約 0.4 μm で一定値に達する。この位置でバルクの金属銅に達していることが示唆される。

硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイルは図 4-16 に示したようにその深さ方向プロファイルに明確な違いが認められ、その結果は AES による深さ方向分析から得られた知見と一致した。硫黄については最表面から強度が急激に立ち上がり、その後減少し、表面から約 0.3 μm でバックグラウンドレベルに達した。最表面で観察された急激な濃度の立ち上がりは上述した酸素と同様に炭素がスパッタリングにより除去されたことに起因すると考えられる。一方、塩化物については表面から徐々にその強度が増加し、表面から 0.16 μm 付近で極大値を取り、その後減少した。

環境 A で暴露した他の銅板試料（試料 A-1 及び A-3）の銅、酸素、硫黄及び塩素の深さ方向プロファイルは試料 A-2 とその特徴は同じであった。

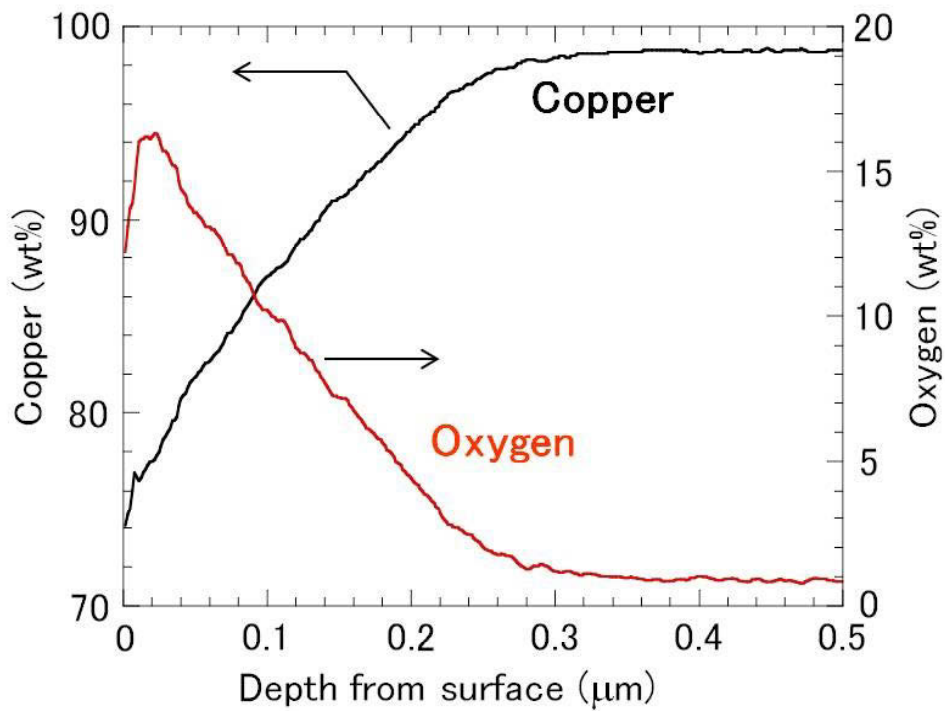


図 4-15 試料 A-2 の銅及び酸素の深さ方向プロファイル

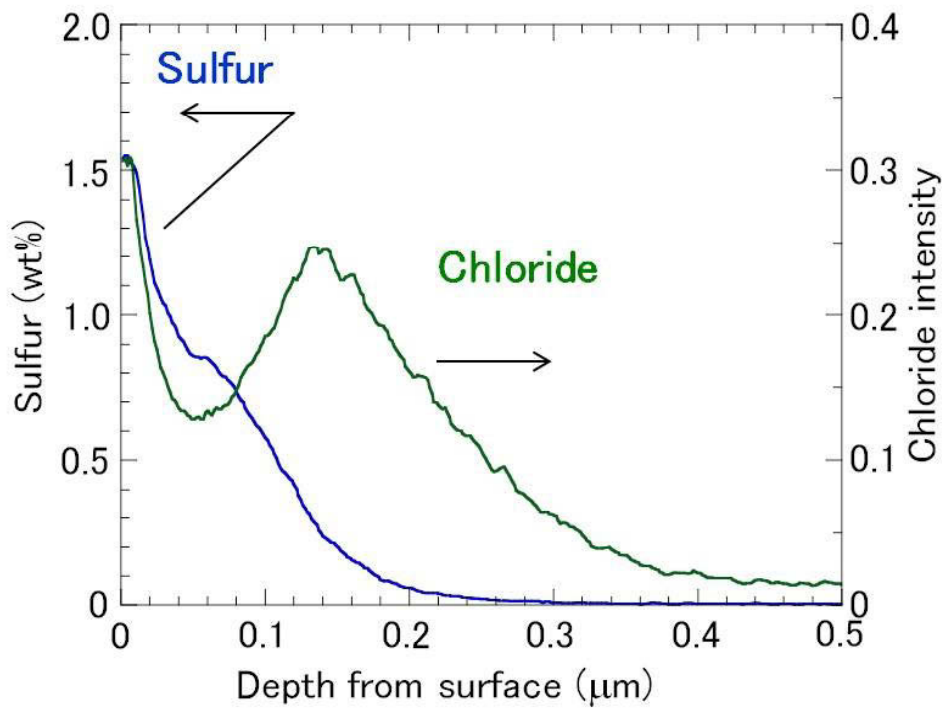


図 4-16 試料 A-2 の硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイル

環境 B で暴露した銅板試料(試料 B-1)の銅及び酸素の深さ方向プロファイル、硫黄及び塩素の深さ方向プロファイルをそれぞれ図 4-17、図 4-18 に示す。酸素の深さ方向プロファイルは表面から 5 μm の位置でもバックグラウンドレベルには至らなかった。このことは環境 A で暴露した銅板と比較して皮膜厚さが厚いことを示唆する。

硫黄の深さ方向プロファイルと酸素の深さ方向プロファイルと比較すると硫黄は外層側に存在していると判断できる。試料 B-1 においては腐食生成物にクラックが生じ、また腐食生成物の剥離も観察された。AES 分析を行った領域 1 (図 4-5) 及び領域 2 (図 4-7) の硫黄の深さ方向プロファイルを重ね合わせたプロファイルが GDOES による硫黄の深さ方向プロファイルになるものと推定される。GDOES 分析で得られた硫黄の深さ方向プロファイルにおける硫黄リッチな領域は図 4-5 及び図 4-7 における硫黄リッチな領域に相当するものと考えられる。一方、塩化物に関しては、最表面近傍のみに存在し、表面から 0.5 μm でほぼバックグラウンドレベルに達した。

環境 B で暴露した銅板試料(試料 B-2)の銅及び酸素の深さ方向プロファイル、硫黄の深さ方向プロファイルをそれぞれ図 4-19、図 4-20 に示す。酸素の深さ方向プロファイルは表面から 0.3 μm で極大を示して急激に減少した後、1~4 μm ではほぼ強度が変化せず、その後徐々に減少した。また酸素の強度がバックグラウンドレベルに達するのは表面からおよそ 9 μm の位置であり、表 4-2 に示した試料の中では最も厚い皮膜厚さを有していた。硫黄の深さ方向プロファイルは酸素の深さ方向プロファイルとほぼ同じの形状を示し、XRD パターンで検出された亜酸化銅と硫化銅の混合膜であることを示唆した。なお、試料 B-2 においては GDOES 分析で塩素は検出限界未満であった。

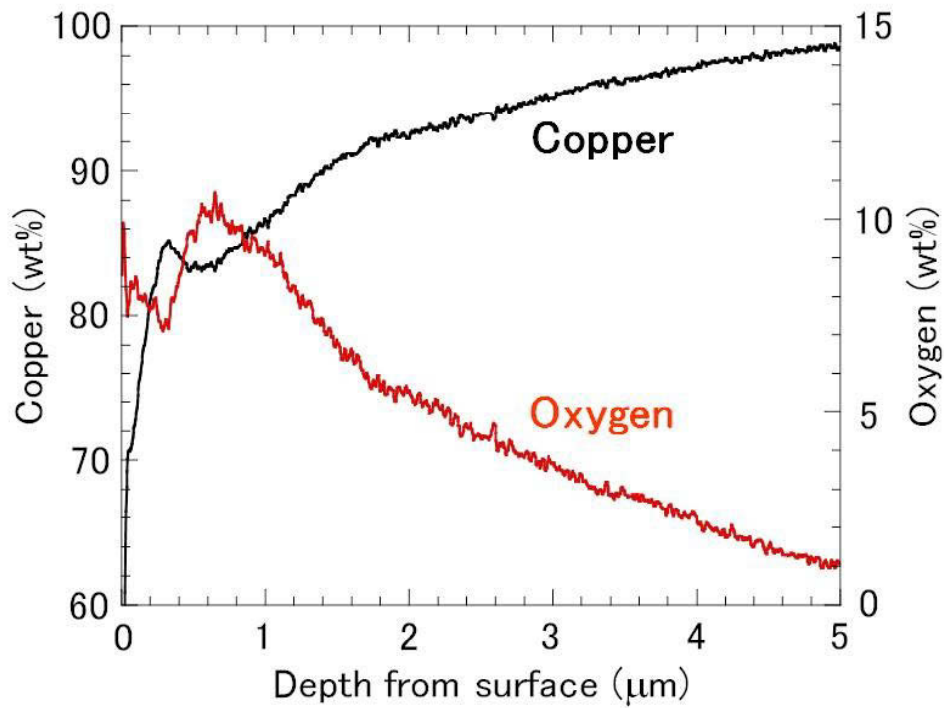


図 4-17 試料 B-1 の銅及び酸素の深さ方向プロファイル

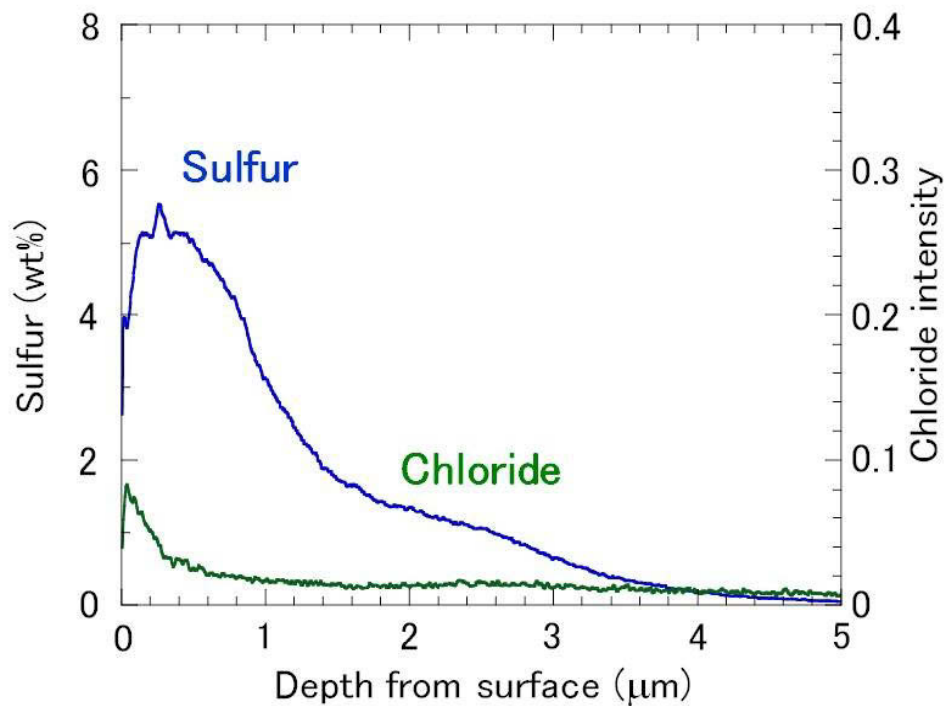


図 4-18 試料 B-1 の硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイル

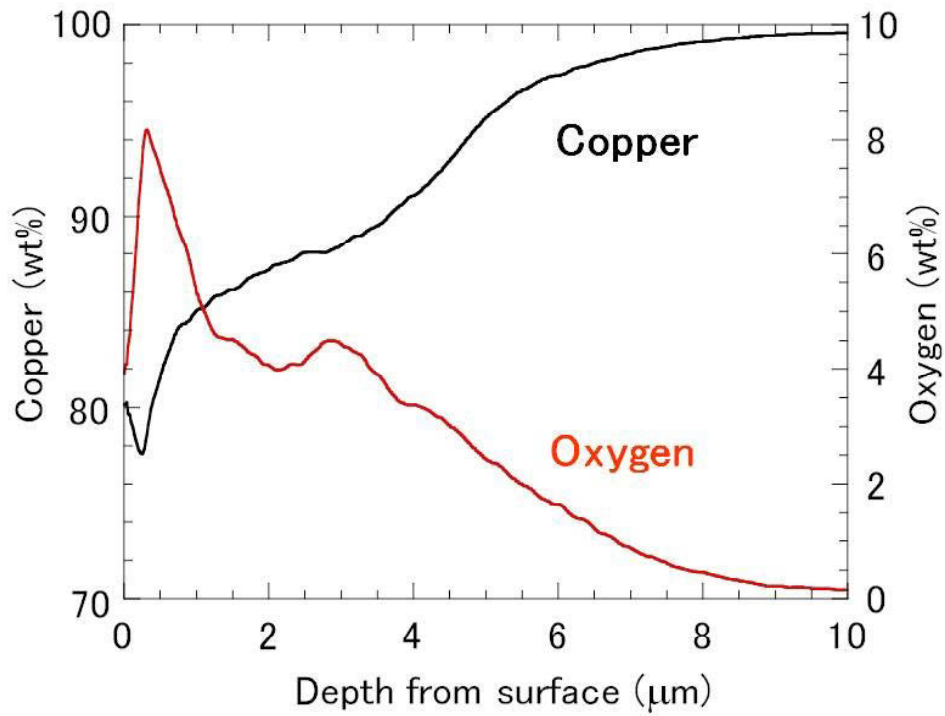


図 4-19 試料 B-2 の銅及び酸素の深さ方向プロファイル

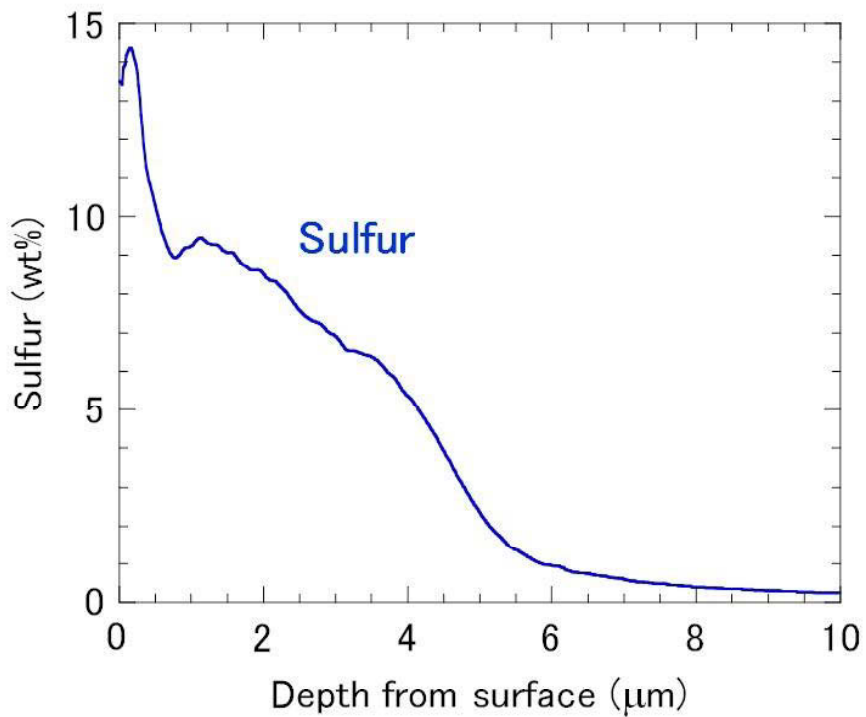


図 4-20 試料 B-2 の硫黄の深さ方向プロファイル

環境 C で暴露した銅板試料(試料 C-1)の銅及び酸素の深さ方向プロファイル、硫黄及び塩素の深さ方向プロファイルをそれぞれ図 4-21、図 4-22 に示す。酸素濃度は図 4-21 に示したように最表面から直線的に増加し、表面から 0.3~0.4 μm 付近で極大を示して、その後急激に減少した。都市部で夏季に暴露した銅板試料と比較して深さ方向プロファイルはブロードであり、厚い皮膜の存在を示唆した。銅の深さ方向プロファイルは強度が表面から 0.1 μm まで増加し、一旦減少した後、表面から 0.3 μm 以降再び増加するという挙動を示した。表面付近の銅濃度の挙動には、試料 C-1 の表面に存在する炭素を含む層が影響しているものと推定される。

図 4-22 に示したように、硫黄の深さ方向プロファイルは強度が 0.1~0.2 μm 付近で極大を示し、その後減少した。またプロファイルはブロードな形状を示した。一方、塩素の深さ方向プロファイルは試料 A-2 と異なり、内部で極大を示さず、最表面付近で強度が最大であり、その後、除々に減少した。

酸素、硫黄及び塩化物の深さ方向分布から、環境 C においても環境 A と同様に硫黄は外層側に存在し、塩化物は外層だけでなく内層にも存在するという特徴が明らかとなった。

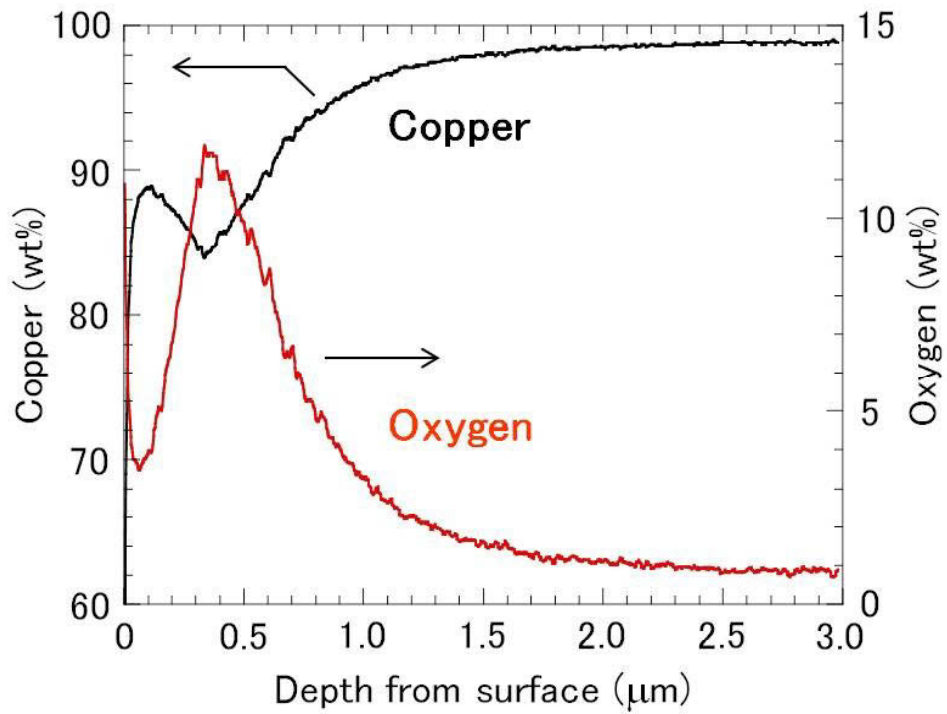


図 4-21 試料 C-1 の銅及び酸素の深さ方向プロファイル

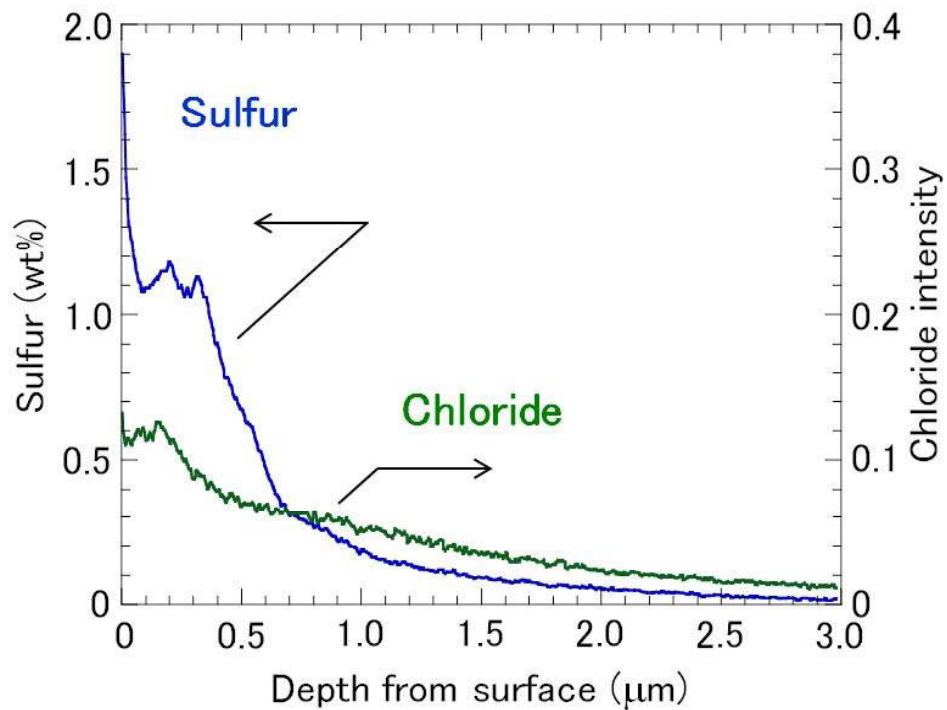


図 4-22 試料 C-1 の硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイル

環境 D で暴露した銅板試料（試料 D-1）の銅及び酸素の深さ方向プロファイル、硫黄の深さ方向プロファイルをそれぞれ図 4-23、図 4-24 に示す。酸素濃度は図 4-23 に示したように表面から 0.1 μm で極大を示し、その後徐々に減少し、環境 C よりも厚い皮膜の存在を示唆した。

硫黄の深さ方向プロファイルは図 4-24 に示したように 2 つのピークを有するプロファイルを示した。一方、塩化物の深さ方向プロファイルは、塩素の強度が最表面から急激に減少し、表面から約 0.7 μm の位置で極大を示してゆっくり減少した。

硫黄及び塩化物の深さ方向分布から、硫黄は外層側に塩化物は外層だけでなく内層にも存在するという特徴が明らかとなった。

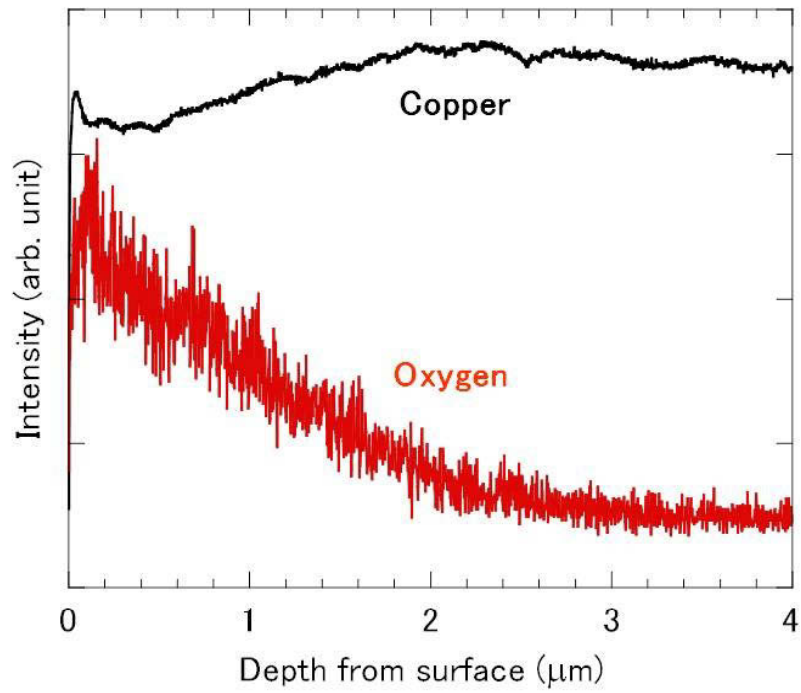


図 4-23 試料 D-1 の銅及び酸素の深さ方向プロファイル

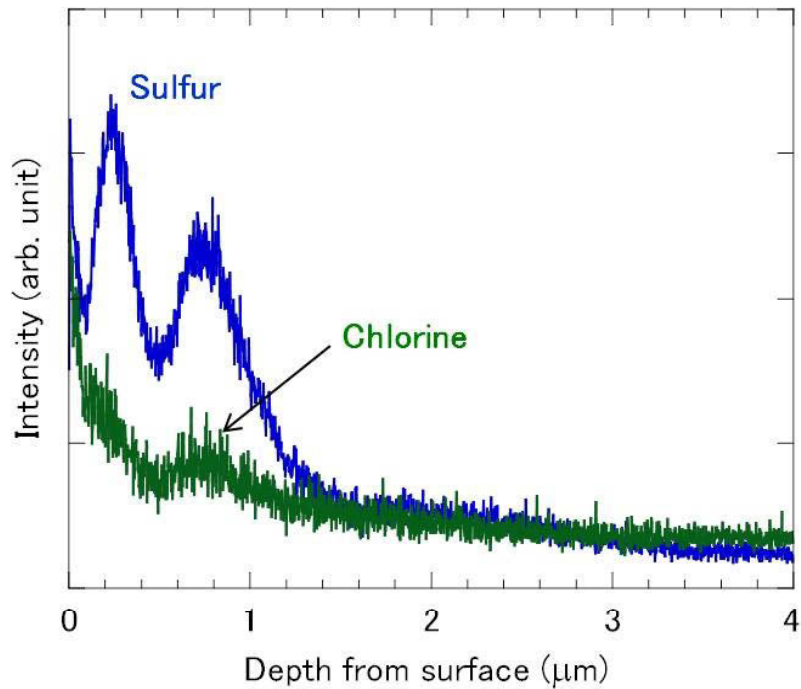


図 4-24 試料 D-1 の硫黄及び塩化物の深さ方向プロファイル

4. 3. 4 GDOES により得られた元素の深さ方向分布に関する考察

本項ではグロー放電発光分光法により得られた元素の深さ方向分布に関して考察する。

環境 A に暴露した銅板試料の GDOES による元素の深さ方向分布は AES による深さ方向分布と同様の深さ方向プロファイルが得られ、硫黄と塩素の深さ方向プロファイルから、硫黄が外層に、塩化物が内層及び外層に存在しているという共通の特徴が明らかとなった。

環境 B に暴露した銅板試料 B-1 及び試料 B-2 の酸素及び硫黄の深さ方向プロファイルは厚い腐食層の存在を示した。酸素及び硫黄は腐食生成物として亜酸化銅及び硫化銅 (Cu_2S) を反映しているものと考えられ、酸化と硫化が並行して生成物が形成されることを示唆する。また、硫黄濃度は試料 B-2 の方が試料 B-1 よりも濃度が高く、硫化水素濃度が高い場合には硫化銅の占める割合が高くなることが判明した。このことは、硫化水素濃度が高濃度の場合、低濃度の場合と比較して PB 比の大きい硫化銅の生成量が多く、クラックの発生や腐食生成物の剥離が発生しやすいこと、すなわち、腐食速度が速くなることを示唆する。

環境 C で暴露した試料 C-1 に関しては、コントラストの異なる 3 つの領域で構成されており、GDOES 分析による深さ方向プロファイルはそれら全ての情報を含むものと推定される。酸素の深さ方向プロファイルと比較して、硫黄は外層側に、塩素は環境 A で暴露した銅板試料のように内層でピークは示さないものの、外層及び内層に存在していた。

環境 D で暴露した試料 D-1 の酸素の深さ方向プロファイルから推定できる皮膜厚さは、環境 A や環境 C で暴露した銅板試料よりも厚いものであった。試料 D-1 の暴露地点は二酸化硫黄及び硫化水素の影響を受け、また海岸から 300 m に位置することから海塩粒子の付着の影響も受けることにあり、内層に存在する硫黄化合物だけでなく塩化物の影響も受けた結果と考えられる。

4. 4 小括

本章では、微小腐食の生成物に含まれる腐食促進元素の深さ方向分布をオージェ電子分光法及びグロー放電発光分光法により明らかにした。本章を小括すると以下のようなになる。

- 1) 硫黄酸化物が作用する環境 A、環境 C 及び環境 D で暴露した生成物の深さ方向解析の結果、硫黄は生成物の外層に存在し、塩化物は外層及び内層に存在するという特徴を明らかにした。
- 2) 還元硫黄が作用する環境 B で暴露した生成物の深さ方向解析の結果、酸素と硫黄のプロファイルはほぼ一致し、酸化物及び硫化物の混合膜であることを示唆した。また、硫化水素濃度が高い場合には硫化銅の占める割合が高くなることが判明した。このことは、硫化水素濃度が高濃度の場合、低濃度の場合と比較して PB 比の大きい硫化銅の生成量が多く、クラックの発生や腐食生成物の剥離が発生しやすいこと、すなわち、腐食速度が速くなることを示唆する。

4. 5 引用文献

- 1) R. Schubert, B. Meagher, and C. C. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3157 (1995).
- 2) R. L. Opila, *Corros. Sci.*, *Corros. Sci.*, 27, 685 (1987).
- 3) S. K. Chawla and J. H. Payer, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 60 (1990).
- 4) S. P. Sharma, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 21 (1980).
- 5) M. Watanabe, Y. Higashi, and T. Ichino, *J. Electrochem. Soc.*, 150, B37 (2003).
- 6) M. Watanabe, Y. Higashi, and T. Tanaka, *Corros. Sci.*, 45, 1439 (2003).
- 7) E. Toyoda, M. Watanabe, Y. Higashi, T. Tanaka, Y. Miyata, and T. Ichino, *CORROSION*, 60, 729 (2004).
- 8) M. Watanabe, T. Handa, T. Ichino, N. Kuwaki, and J. Sakai, *Zairyo-to-Kankyo*, 58, 143 (2009).
- 9) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, B26, 176 (1970).

第5章 腐食生成物の形成に対する硫黄化合物及び塩化物の影響

5.1 緒言

第3章及び第4章において銅の微小腐食における生成物中に含まれる結晶相、元素の表面化学状態、表面形態及び元素の深さ方向分布からその特徴を明らかにした。外因性の硫黄酸化物及び還元硫黄（硫黄化合物）及び塩化物はガス状または粒子状物質として存在し、銅の微小腐食メカニズムを考えるうえでは、それらが銅表面にどのように作用するかを考察する必要がある。

そこで、本章では、表面水膜への硫黄化合物及び塩化物の溶解、電離して生成するイオンの銅表面への作用について熱力学、化学平衡及び反応速度の観点から解析し、硫黄化合物及び塩化物が銅の微小腐食に与える影響を考察する。なお、本章における熱力学的解析においては、暴露実験中の平均温度が硫黄泉地域を除いて25°C付近にあることから（表3-2）、298Kの熱力学データを使用した。

5.2 硫黄化合物の影響

銅の微小腐食に影響する硫黄化合物として、硫黄酸化物である二酸化硫黄及びエアロゾル中の硫酸イオン、還元硫黄である硫化水素の影響を検討する。

5.2.1 二酸化硫黄の影響

本項においては二酸化硫黄が銅の腐食に及ぼす影響について考察する。

大気中の二酸化硫黄が銅上の表面水膜に溶解、電離する模式図を図5-1に示す。図5-1において銅表面には亜酸化銅が形成されていることを示しているが、これは未暴露銅板のXPSスペクトルにおいて亜酸化銅の存在が示唆されたことによる。以下では、①二酸化硫黄の表面水膜への溶解、②溶解後の電離について検

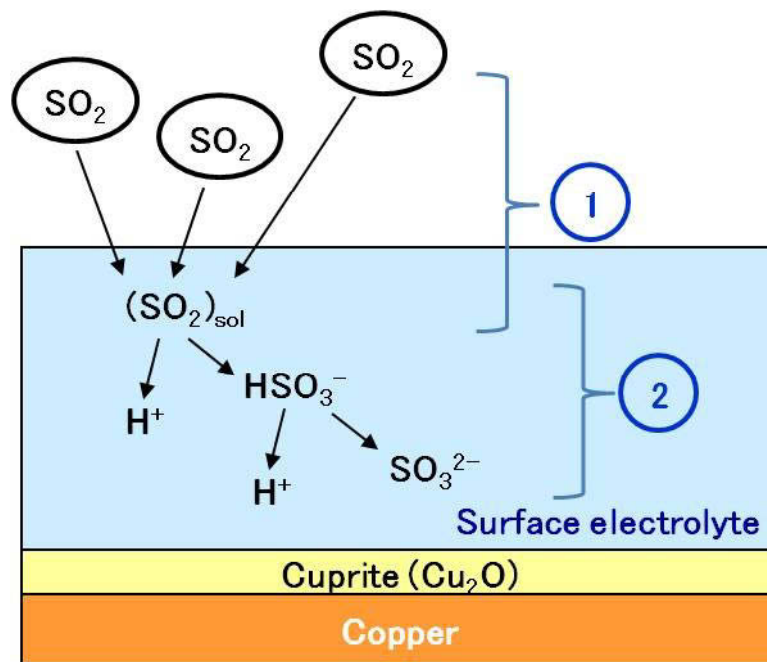


図 5-1 銅上の表面水膜への二酸化硫黄(SO₂)の溶解と電離(①溶解、②電離)

討する¹⁾。

二酸化硫黄の表面水膜への溶解を検討するうえで、表面水膜が十分な厚さを有すると仮定する。Sharma は水晶振動子マイクロバランス法 (Quartz Crystal Microbalance, QCM) により相対湿度を変化させた場合の銅表面の水膜の量を決定し²⁾、温度 25°C、相対湿度 50%においておよそ 9 単分子層、相対湿度 80%において 14 単分子層の表面水膜が存在することを示した。なお、表面水膜がバルクの水と同様に振る舞うのに必要な表面水膜は 2 モノレイヤ程度であることが指摘されている³⁾。

二酸化硫黄の表面水膜への溶解平衡は以下の式で表される。

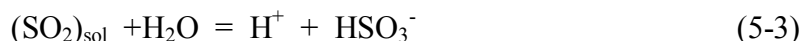
$$(\text{SO}_2)_{\text{gas}} = (\text{SO}_2)_{\text{sol}} \quad (5-1)$$

(5-1)式において(SO₂)_{gas}は気相中の二酸化硫黄、(SO₂)_{sol}は表面水膜に溶解した二酸化硫黄である。ガスの表面水膜への溶解量はヘンリーの法則に従い、二酸化硫黄のヘンリー定数を K_Hとすると、ガスの溶解量とガス分圧(濃度)との間に

は以下の関係がある。

$$[(\text{SO}_2)_{\text{sol}}] = K_{\text{H}} \cdot P_{\text{SO}_2} \quad (5-2)$$

(5-2)式において、 $[(\text{SO}_2)_{\text{sol}}]$ は二酸化硫黄の溶解量、 P_{SO_2} は二酸化硫黄の分圧 (atm) である。溶解後の電離は次式のように進行する。



(5-3)及び(5-4)式における解離定数をそれぞれ $K_1(\text{SO}_2)$ 、 $K_2(\text{SO}_2)$ とすると、

$$K_1(\text{SO}_2) = [\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]/[(\text{SO}_2)_{\text{sol}}] \quad (5-5)$$

$$K_2(\text{SO}_2) = [\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]/[\text{HSO}_3^-] \quad (5-6)$$

となる。(5-2)、(5-5)及び(5-6)式における K_{H} 、 $K_1(\text{SO}_2)$ 及び $K_2(\text{SO}_2)$ を表 5-1 に示す⁴⁾。

表 5-1 298K における二酸化硫黄のヘンリー定数及び解離定数⁴⁾

Constant	Value
Henry's law constant(K_{H})	1.3 M/atm
1 st dissociation constant($K_1(\text{SO}_2)$)	1.2×10^{-2}
2 nd dissociation constant($K_2(\text{SO}_2)$)	5.6×10^{-8}

(5-5)及び(5-6)式から算出される表面水膜の pH と溶解種との関係を図 5-2 に示す。

図 5-2 は pH が中性～アルカリ性では亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) が安定であり、それより酸性側では亜硫酸水素イオン (HSO_3^-) が安定なイオン種であることを示している。さらに pH が低下するとイオンの状態よりも溶解した二酸化硫黄の状態 ($(\text{SO}_2)_{\text{sol}}$) が安定である。

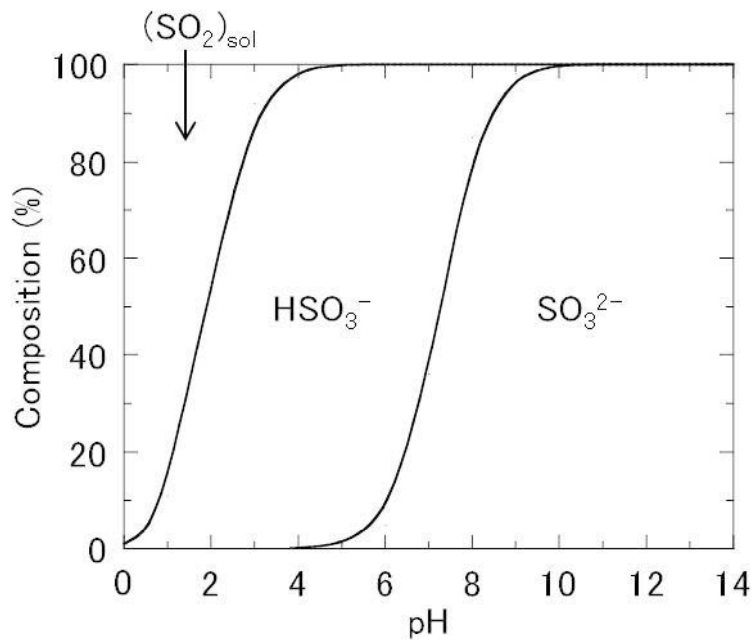


図 5-2 二酸化硫黄の溶解種と pH との関係

ガスチャンバー内で空気希釈した二酸化硫黄（温度 26°C、相対湿度 44%、濃度 18 ppb 及び 148 ppb）中に銅板を 1 時間暴露した後に表面の硫黄を X 線光電子分光（XPS）により分析した結果を図 5-3 に示す⁵⁾。XPS スペクトルには $2p_{1/2}$ 及び $2p_{3/2}$ に由来するピークが観測され、二酸化硫黄濃度による差異は認められなかった。 $2p_{3/2}$ に由来するピークの結合エネルギーの位置を図中に青点線で示した（いずれの濃度においても 166.5 eV）。 NaSO_3 及び NaHSO_3 の S 2p 領域の XPS スペクトルにおける $2p_{3/2}$ ピークの結合エネルギーはそれぞれ 166.5 eV⁶⁾ 及び 166.7 eV⁷⁾ と報告されており、 SO_3^{2-} と HSO_3^- の分離は困難であるものの、図 5-3 に示した XPS スペクトルは前記のイオン種に起因することを明確に示していた。

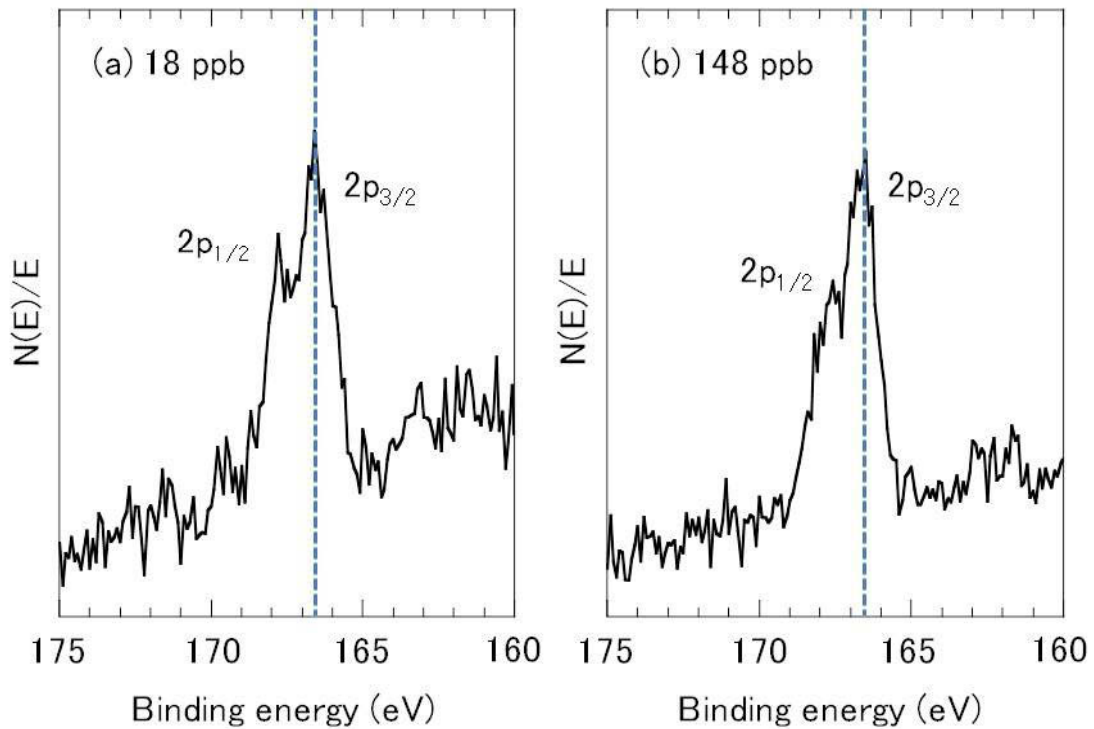
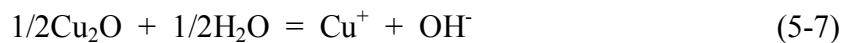


図 5-3 二酸化硫黄に暴露した銅表面の S 2p 領域における XPS スペクトル⁵⁾

[(a)18 ppb SO₂ in air、(b)148 ppb SO₂ in air]

図 5-1 に示した表面水膜中の溶解種に加え、亜酸化銅の溶解を考慮して、二酸化硫黄の溶解に伴う pH 変化を計算する。亜酸化銅の溶解は以下の式で表される。



$$K_0 = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.4 \times 10^{-15} \quad (298\text{K}) \quad (5-8)$$

(5-8)式は 298K における Cu₂O の溶解度積⁴⁾である。電荷中性条件は以下のようになる。

$$[\text{H}^+] + [\text{Cu}^+] = [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (5-9)$$

(5-2)~(5-9)式より、水素イオン濃度[H⁺]と二酸化硫黄分圧 P_{SO₂} は次式により表わされる。

$$[\text{H}^+](1+K_0/K_w) = K_H \cdot P_{\text{SO}_2} \cdot (K_1(\text{SO}_2)/[\text{H}^+] + 2K_1(\text{SO}_2) \cdot K_2(\text{SO}_2)/[\text{H}^+]^2) + K_w/[\text{H}^+] \quad (5-10)$$

(5-10)式において K_w は水の解離定数 ($[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$) であり、 1×10^{-14} である。以上の計算から求めた二酸化硫黄分圧と表面水膜の pH との関係を図 5-4 に示す。

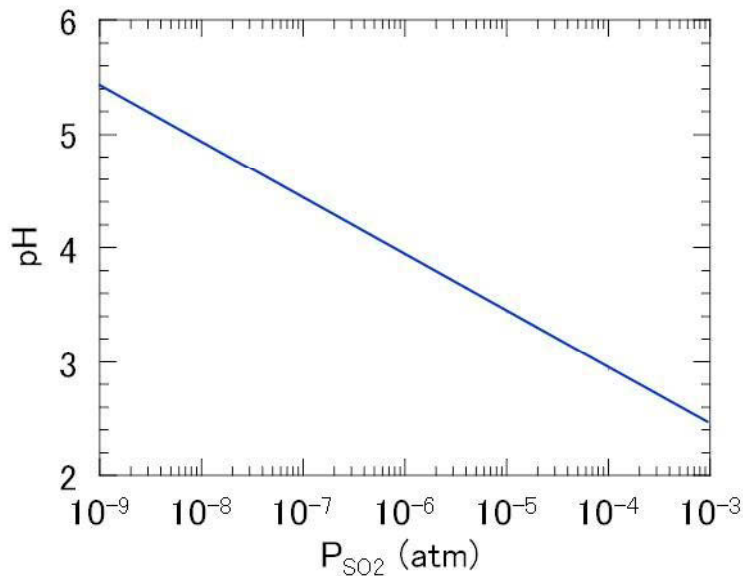


図 5-4 二酸化硫黄分圧と表面水膜の pH との関係

二酸化硫黄の分圧 10^{-9} atm は濃度 1 ppb に相当し、図 5-4 より二酸化硫黄が 1 ppb の場合の表面水膜の pH は 5.4 となる。一方、1000 ppm (分圧 10^{-3} atm) では表面水膜の pH は 2.4 まで低下する。算出した pH 範囲 (2.4~5.4) を図 5-2 に当てはめると、溶解種としては HSO_3^- が支配的であることが示された。なお、表面水膜の pH には大気中に存在する二酸化炭素の溶解も考慮する必要がある。二酸化炭素濃度を 400 ppm として、その溶解を考慮して計算した結果、二酸化硫黄の分圧が 10^{-9} atm では二酸化炭素の溶解を考慮すると pH は 5.2 となるものの、分圧が 10^{-6} atm 以上では 計算結果は図 5-4 と一致しており、その影響はほとんどないことを確認した。

(5-9)式において示した電荷中性条件から、ある二酸化硫黄分圧における各イオン濃度を決定することができる。その計算結果を図 5-5 に示す。図 5-5 は二酸化硫黄の分圧 (濃度) の上昇に伴い水素イオン (H^+) と亜硫酸水素イオン (HSO_3^-) が単調増加すると共に、その濃度はほぼ等しいことを示している。また、 Cu_2O の溶解に伴う 1 価の銅イオン (Cu^+) 濃度も二酸化硫黄の分圧の上昇に伴い単調

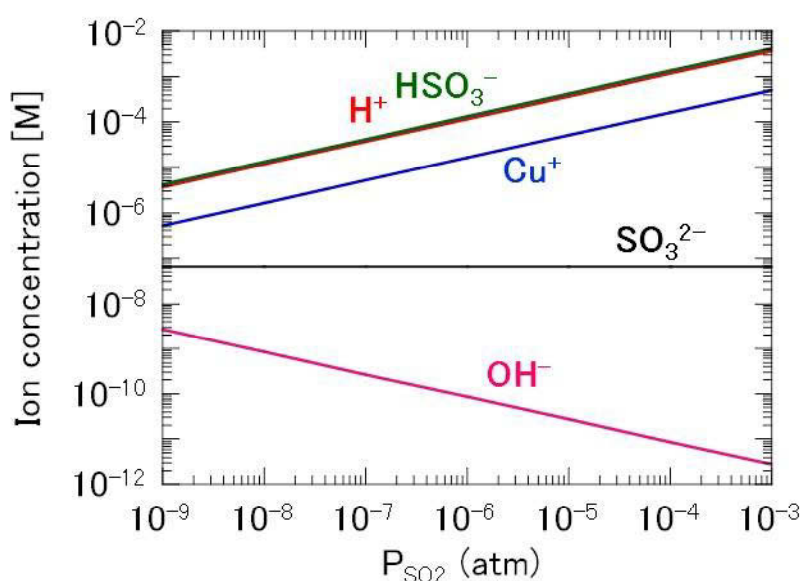


図 5-5 二酸化硫黄分圧と各イオン濃度との関係

増加し、その濃度は水素イオン及び亜硫酸水素イオンの 1 桁下にあることを示している。

銅のイオン化反応の標準電極電位 E^0 は $25^\circ C$ において $0.34 V$ (vs SHE) であり、水素よりも貴であるため、水素イオンを酸化剤としては腐食しない金属である⁸⁾。従って、二酸化硫黄の溶解に伴う水素イオンの放出により金属銅として腐食することは考え難い。しかしながら、その表面には酸素との直接反応により生成した亜酸化銅皮膜が存在しており、亜酸化銅が(5-7)式に従い溶解する。近年の表面解析技術の進展及び高度なシミュレーションにより、亜酸化銅の溶解における律速段階は、銅の亜酸化銅への酸化あるいは表面水膜中の溶存酸素の還

元ではなく、表面における錯体の分離(脱離)であることが指摘されている⁹⁻¹¹⁾。これらのベースとなる考え方は Stumm¹²⁾により提案されたものであり、それぞれ proton-induced dissolution 及び ligand-induced dissolution) と呼ばれる。proton-induced dissolution 及び ligand-induced dissolution の概念図を図5-6に示す。図5-6(a)に示したように、大気腐食の初期段階では表面は水酸基により終端されている。この水酸基は非常に高いイオン交換機能を有し、容易に表面水膜中の

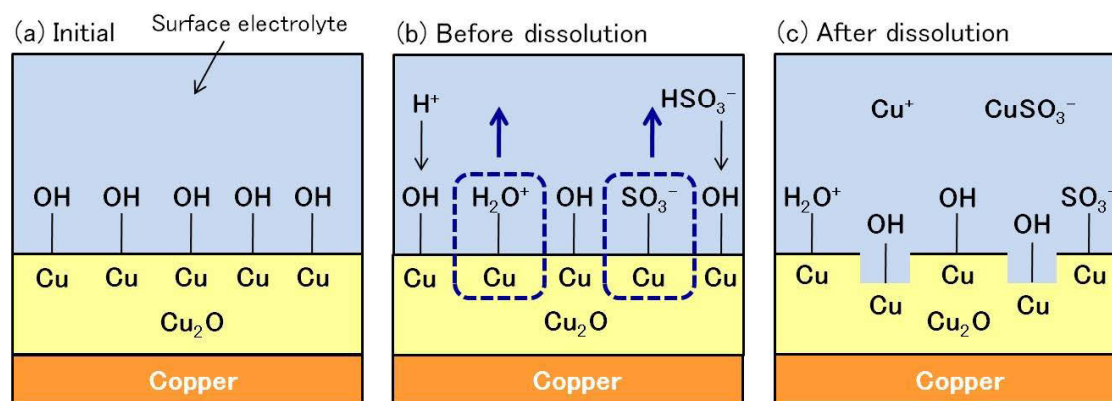


図 5-6 水素イオン誘起溶解及び配位子誘起溶解の概念図²⁵⁾

イオンに置き換わる。図5-6(b)は表面水膜中に二酸化硫黄の溶解及び電離が起こり、水素イオン (H⁺) 及び亜硫酸水素イオン (HSO₃⁻) が発生し、水素イオンの場合には水酸基と結合して H₂O⁺として、亜硫酸水素イオンの場合には水酸基と結合後に脱水して SO₃⁻として存在する状態を示している。上記のようなイオン交換が起こると、表面の銅原子とその近傍の原子との間の結合(金属結合)が弱められ、その結果、銅原子の溶解が促進される。図5-6(c)は溶解後の状態を示しており、水素イオンの場合には Cu⁺ (Cu⁺は本来 Cu-H₂O⁺という錯イオンである)、亜硫酸水素イオンの場合には CuSO₃⁻として溶解する。上記において水素イオンの作用による溶解が水素イオン誘起溶解、亜硫酸水素イオンによる溶解が

配位子誘起溶解である。なお、溶解後の図 5-6(c)に示したように、溶解後の表面は速やかに水酸基により終端され、上述のプロセスによる溶解が繰り返される。

次に二酸化硫黄との反応により生成する腐食生成物を考える。Persson らは赤外線反射吸収分光法 (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, IRAS) を用いて、二酸化硫黄濃度 0.21 ppm、相対湿度 80%の大気中における銅の初期腐食挙動を *in situ* で解析し、暴露開始 9 分後から銅の亜硫酸塩が形成していることを示唆した¹³⁾。亜硫酸塩として Chevreul 塩 ($\text{Cu}_2\text{SO}_3\text{CuSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) が推定された。同様の結果は、Itoh らによる二酸化硫黄濃度 10 ppm、相対湿度 80%の大気中での実験でも確認されており、それに加えて亜酸化銅や微量の硫酸塩の存在が示唆された¹⁴⁾。また、Strandberg らは 4~69 ppb という実環境に近い二酸化硫黄濃度でのチャンバー暴露実験を実施した結果を報告しており、亜酸化銅の他に X 線光電子分光による表面分析の結果から亜硫酸塩と硫酸塩の存在を示した⁶⁾。以上の研究結果から考えると、大気腐食において二酸化硫黄と銅が反応した結果生成する腐食生成物として亜硫酸銅が期待されるが、実環境において亜硫酸銅が検出されたという報告は皆無であり、塩基性硫酸銅が検出されている^{15,16)}。第 3 章に示した XPS による微小腐食生成物表面の硫黄の化学状態分析においても亜硫酸由来の成分が検出された試料はなく、都市部、海岸地域の場合における硫黄は硫酸塩として存在する。塩基性硫酸銅が形成されるという事実は、亜硫酸水素イオンまたは亜硫酸イオンが表面水膜中で酸化され、その結果として硫酸イオンが生成することを示唆している。



大気腐食における(5-11)式に示す酸化は、大気中に二酸化硫黄と共存する二酸化窒素 (NO_2)¹⁰⁾、オゾン (O_3)^{10,17)}、過酸化水素 (H_2O_2)¹⁸⁾や粒子状物質中に存在する鉄イオンやマンガンイオンなどの遷移金属イオン¹⁸⁾の作用であることが指摘されている。それらに加えて、溶存酸素による酸化も考えられる^{6,19)}。

二酸化硫黄の溶解に伴い生成した亜硫酸水素イオンが速やかに酸化されて硫酸イオンになると仮定（亜硫酸水素イオンを硫酸イオン濃度とみなす）し、3.6.1において示した塩基性硫酸銅の生成条件と比較する。図5-4に示したように、二酸化硫黄分圧が $10^{-9} \sim 10^{-3}$ atm（1 ppb \sim 1000 ppm）における表面水膜のpHは5.4 \sim 2.4の範囲にあり、この範囲は図3-52の左端近辺からさらに低pH側である。このpH範囲において優先的に生成する相はantlerite（ $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ）である。表面水膜のpHが2 \sim 6におけるantleriteを含む塩基性硫酸銅の生成条件を図5-7に示す（ $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6}$ M）。各相は図5-7の直線の右上で生成するが、antleriteの生成には少なくとも 10^5 M（pH=5.4）の硫酸イオン濃度が必要であることを示している。二酸化硫黄の溶解に伴う亜硫酸水素イオン濃度とそのpHにおいてantleriteの生成に必要な硫酸イオン濃度との関係を図5-8に示す。図5-8から明らかかなように両者の間には著しい差が存在し（ 10^{11} M）、この結果は二酸化硫黄の溶解・電離により生成した亜硫酸水素イオンが硫酸イオンに酸化されたと考えてもantleriteを形成する濃度には至らないことを示唆する。

実環境中の二酸化硫黄濃度は表3-11に示したように10 ppb未満である。10 ppbの二酸化硫黄濃度（分圧 10^{-8} atm）において溶解に伴い生成する亜硫酸水素イオン濃度は 1.3×10^{-5} Mであり、それが硫酸イオンに酸化されたと仮定してantleriteが生成するのに必要な2価の銅イオン濃度を(3-20)式に従って算出すると、 8.9×10^{-3} Mとなる。この濃度は図5-5に示した亜酸化銅の溶解に伴う1価の銅イオン濃度 1.6×10^{-6} Mよりも3桁高く、二酸化硫黄以外のガス状あるいは粒子状物質による亜酸化銅の溶解を考えない限りはantleriteの生成に至らないことが判明した。

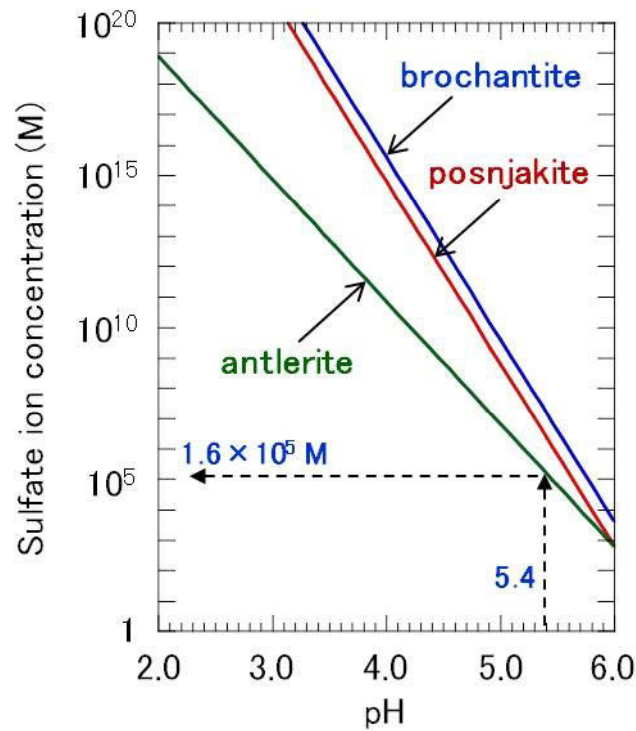


図 5-7 表面水膜の pH と各塩基性硫酸銅の生成条件 ($[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6}$ M)

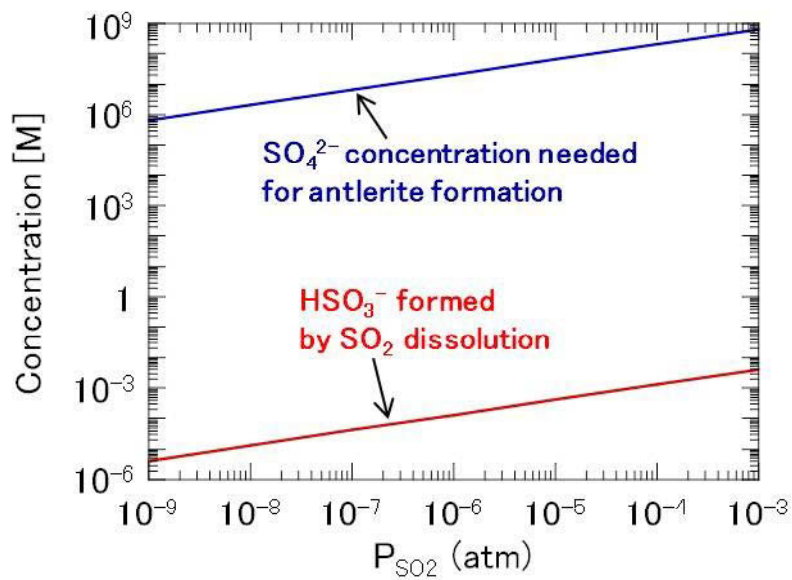


図 5-8 二酸化硫黄の溶解に伴う亜硫酸水素イオン濃度と antlerite の生成に必要な硫酸イオン濃度との関係

上記の考察においては、二酸化硫黄の溶解に伴い水素イオンを放出することにより表面水膜の pH が低下するというモデルに従っている。図 3-51 に示したように微小腐食生成物が生成した暴露銅板表面の pH は中性領域にあり、両者には矛盾する。実際の銅表面で起こっている表面水膜の中性領域の pH をもたらす要因として、大気中に共存するアンモニア (NH₃) の溶解が考えられる。アンモニアは以下に示すように溶解及び電離して水酸化物イオンを生成する。

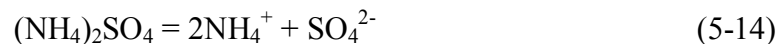


(5-12)式により溶解するアンモニアのヘンリー一定数は 10 M/atm²⁰⁾であり、また (5-13)式の解離定数(塩基解離定数)は 2.2×10^{-5} である²¹⁾。東京都武蔵野市の NTT 武蔵野研究開発センタ屋外において大気中におけるアンモニア濃度をパッシブ サンプラーにより測定した結果、2 ppb (月平均値) が得られた。その濃度を用いて、溶解及び電離して生成される水酸化物イオン量を計算すると、 6.1×10^{-7} M となった。この水酸化物イオン量を二酸化硫黄濃度が 10 ppb の場合の表面水膜の pH 計算に加えると pH は 7.8 となり、大気中のアンモニアの溶解により中性領域まで戻されることが判明した。pH が中性領域の場合、図 3-52 に示したように生成する塩基性硫酸銅は posnjakite となる。図 3-51(a)に示した実際の銅表面の pH を 7 と仮定し、 $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6}$ M の場合、posnjakite の生成する $[\text{SO}_4^{2-}]$ は 6.3×10^{-4} M である。一方、二酸化硫黄濃度が 10 ppb の時に生成する亜硫酸水素イオン濃度 1.3×10^{-5} M であり、それを下回る。このことは、ヘンリーの法則に従い二酸化硫黄が表面水膜に溶解するという前提では posnjakite の生成には至らないことを示唆する。

5. 2. 2 エアロゾル中の硫酸イオン成分の影響

ガス状物質である二酸化硫黄に加えて、表面水膜への硫酸イオンの供給源としてエアロゾルに含まれる硫酸イオン成分がある。エアロゾルには微小粒子及び粗大粒子があり、微小粒子中の硫酸イオンは硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及び硫酸水素アンモニウム $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)$ として存在する。いずれの硫酸塩も吸湿性を有し、300 Kにおける臨界湿度は硫酸アンモニウムでは81%²²⁾、硫酸水素アンモニウムでは39.5%²³⁾であると報告されている。Lobnigらは硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムによる銅の腐食をそれぞれの硫酸塩の臨界湿度及びその上下で調べて報告しており^{22,23)}、温度300 K、臨界湿度以上の条件で硫酸水素アンモニウムが銅に作用して生成する腐食生成物が混合アンモニウム硫酸銅 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び亜酸化銅であることを示した²³⁾。混合アンモニウム硫酸銅は屋外における銅の腐食生成物として検出されないことから、銅の腐食生成物として検出される塩基性硫酸銅の生成には寄与しないことを示唆しているものと考えられる。一方、表3-12に示したように粗大粒子中にも硫酸イオンが含まれており、それらの起源は海塩粒子を構成する硫酸カリウム等と考えられる。以下の議論においては、エアロゾル中の硫酸イオンの作用について述べる。

大気中の微小粒子に含まれる硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が表面水膜に溶解すると、以下のように電離してアンモニウムイオンと硫酸イオンとなる。



一方、粗大粒子中の硫酸イオンの形態が硫酸カリウム (K_2SO_4) と仮定すると、それが表面水膜に溶解すると、



のようにカリウムイオン及び硫酸イオンとなる。

実環境における暴露において posnjakite が生成する硫酸イオン濃度 $(6.3 \times 10^{-4} \text{ M})$ 、

[Cu²⁺] = 10⁻⁶ M 及び pH = 7 の条件) に達するまでの時間の見積もりを行う。硫酸イオンの供給源として微小粒子と粗大粒子の両方を想定し、表 3-12 における 5 地点での SPM 中の硫酸イオン濃度データ^{24,25)}の幾何平均値を濃度とし、微小粒子及び粗大粒子の沈着速度をそれぞれ 0.017 及び 0.1 cm/sec²⁶⁾として濃度と沈着速度の積から硫酸イオンのフラックスを決定した。さらに、表 3-16 において計算に用いた最低相対湿度及び最高相対湿度における単位体積当たりの表面水膜の体積から硫酸イオン濃度を決定した。表面水膜中の硫酸イオン濃度の時間変化を図 5-9 に示す。Posnjakite の生成する硫酸イオン濃度に達する時間は、夏季では最低湿度 (14%) で 78 秒、最高湿度 (99%) で 810 秒、一方、冬季では最低湿度 (7%) で 112 秒、最高湿度 (99%) で 1,400 秒と見積もられた。沈着する硫酸イオン量の多い夏季の場合、冬季と比較してより早く到達するが、冬季の遅い場合でも 24 分以内には到達することが明らかとなった。これらの時間は 1 ヶ月という暴露期間と比較して短く、早い段階で posnjakite の生成に必要な硫酸イオン濃度に達することを示す結果である。

環境 A に暴露した銅板の表面水膜中における硫酸イオン濃度及び posnjakite の生成する硫酸イオン濃度への到達時間の計算結果から、微小腐食生成物における posnjakite の生成の合理性が検証できた。

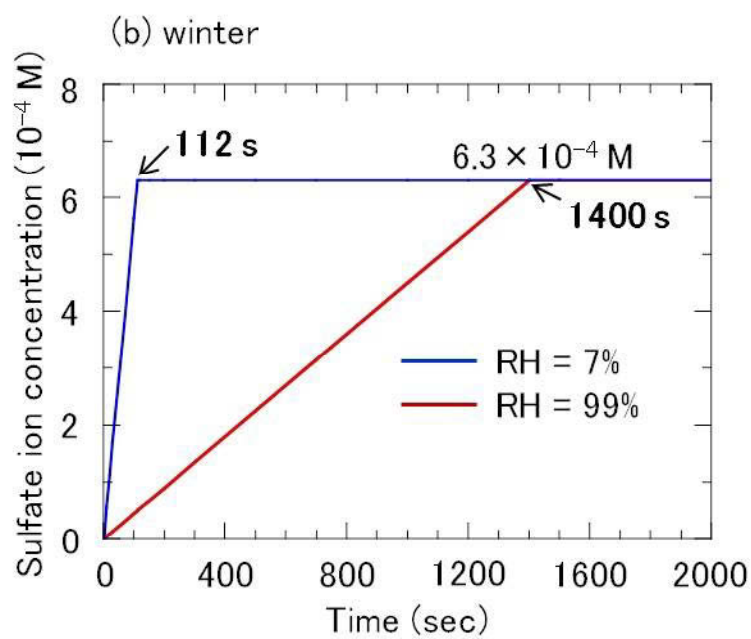
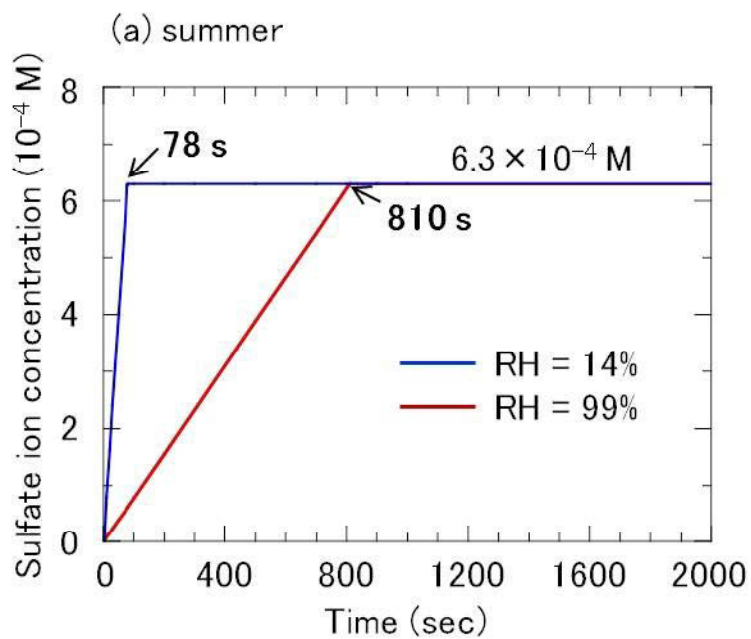
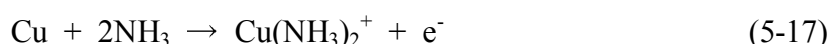
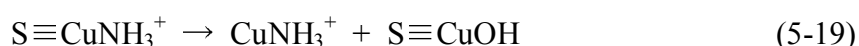
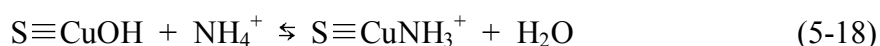


図 5-9 表面水膜中の硫酸イオン濃度の時間変化
 (a) 夏季(6~7月)、(b) 冬季(1~2月)

次にエアロゾル中の硫酸イオン成分の銅の溶解への影響を考察する。粗大粒子の溶解に伴い放出される陽イオンは K^+ であり、カリウムイオンが直接的に銅の溶解に寄与するとは考えにくい。一方、微小粒子に含まれる硫酸アンモニウムの電離で生じたアンモニウムイオン濃度が高い条件では以下に示すように銅-アンモニア錯体として溶解することが知られている²²⁾。



なお、硫酸アンモニウムの電離により生じたアンモニウムイオン濃度は(5-14)式に従い硫酸イオン濃度の2倍となる。従って、posnjakiteの生成に必要な濃度に達した場合においては $1.2 \times 10^{-3} M$ となることから、十分に高濃度であると考えられる。(5-17)式で与えられる銅の溶解は図 5-6 で示した ligand-induced dissolution に相当する。すなわち、アンモニウムイオンの作用により銅は銅-アンモニア錯体として溶解する(以下、ammonium ion-induced dissolution と記載する)。その溶解モデルを図 5-10 に示す。図 5-10 に示したように、この溶解は2つのステップから構成され、はじめに表面の OH 基と NH_4^+ イオンの交換により $Cu-NH_3^+$ という表面種となり(図 5-10 (a))、さらに $CuNH_3^+$ (銅-アンモニア錯体)の表面からの脱離が起こる(図 5-10 (b))。なお、図 5-10 (b)に示したように、 $CuNH_3^+$ の脱離後の表面は速やかに OH 基により終端される。Tidblad らの表記¹⁰⁾に従い、OH 基が終端した表面種を $S \equiv CuOH$ 、アンモニアイオンと OH 基の交換により生成した銅-アンモニア錯体(図 5-10 (a))の状態を $S \equiv CuNH_3^+$ と記載すると、ammonium ion-induced dissolution は以下のように表現できる。



(5-17)式における $Cu(NH_3)_2^+$ は(5-19)式で生成した $CuNH_3^+$ に溶存しているアンモニアが作用して生成する。

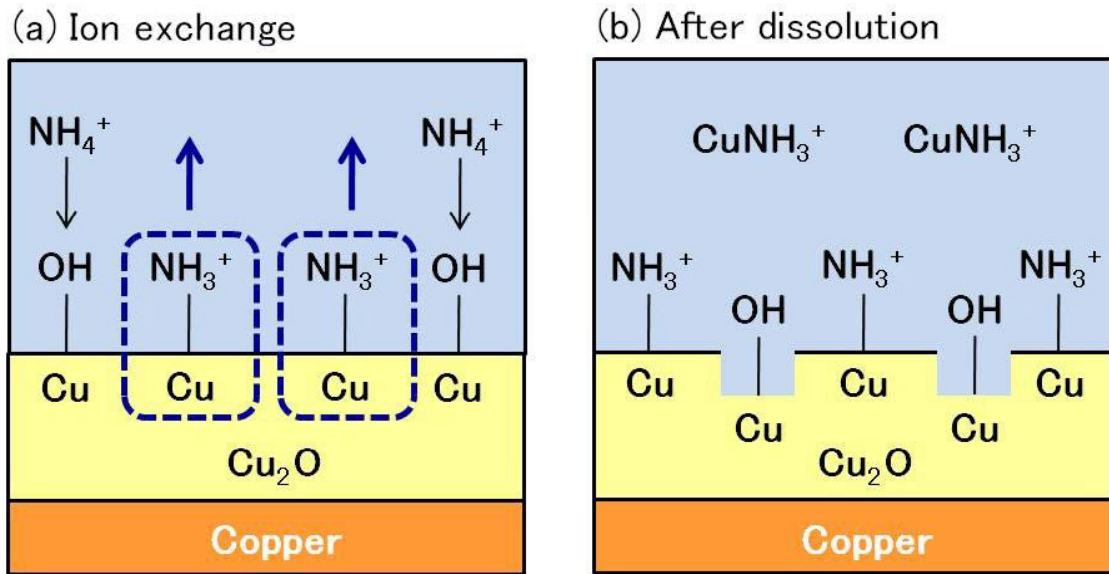
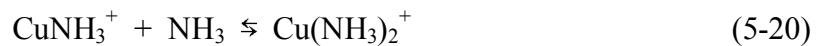
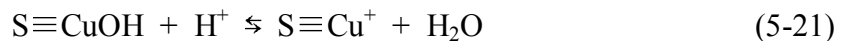


図 5-10 Ammonium ion-induced dissolution のモデル図



硫酸アンモニウムの高濃度水溶液においては、銅は主として $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ の形で溶解することが報告されている²²⁾。

図 5-6 に示したように二酸化硫黄の作用は proton-induced dissolution 及び ligand-induced dissolution により説明できるが、水素イオンの役割が極めて重要であることが指摘されている²⁷⁾。従って、二酸化硫黄による銅の溶解を proton-induced dissolution と考えた場合、以下のように表現できる。



5. 2. 3 硫黄酸化物（二酸化硫黄及び硫酸イオン）の作用のまとめ

5. 2. 1 及び 5. 2. 2 において議論した硫黄酸化物（二酸化硫黄と微小エアロゾルに含まれる硫酸イオン）による銅への作用を図 5-11 にまとめて示す。

図 5-11 において点線で囲ったプロセスは、

- A : 二酸化硫黄の溶解及び電離（亜硫酸水素イオンの硫酸イオンへの酸化）
- B : 硫酸アンモニウムの溶解
- C : 酸素の溶解及び電気化学反応による水酸化物イオンの生成
- D : 二酸化硫黄の溶解に由来する水素イオンが誘起する亜酸化銅の溶解
- E : 硫酸アンモニウムの溶解に由来するアンモニウムイオンが誘起する亜酸化銅の溶解

F : D のプロセスで生じた 1 価の銅イオンの酸化（2 価の銅イオンの生成）

G : E のプロセスで生じた銅-アンモニア錯体の酸化（2 価の銅イオンの生成）

であり、最終的に *posnjakite* の生成に至るものと考えられる。以下、個々のプロセスについて説明する。

プロセス A の二酸化硫黄の溶解及び電離に関しては、5. 2. 1 に示した計算により、安定な溶解種は亜硫酸水素イオン (HSO_3^-) であり、ヘンリー定数及び解離定数から決定される平衡イオン濃度では仮に酸化反応が生じたとしても塩基性硫酸銅である *posnjakite* の生成には至らないと結論した。しかしながら、一旦、亜硫酸イオンが酸化され熱力学的に安定な硫酸イオン (SO_4^{2-}) に変化すれば、気相-液相界面の平衡には制約されることなく表面水膜中の硫酸イオン濃度を増加させるものと考えた。亜硫酸水素イオンの酸化は 5. 2. 1 に示したように、大気中に二酸化硫黄と共存するオゾン^{10,17)}、二酸化窒素¹⁰⁾、過酸化水素¹⁸⁾、酸素（溶存酸素）^{6,19)} など酸化作用を及ぼすガス状物質及び粒子状物質に含まれる鉄やマンガンなどの遷移金属イオン¹⁸⁾ の作用による。

(5-1)式に示した二酸化硫黄の表面水膜への溶解、(5-3)式に示した電離は非常

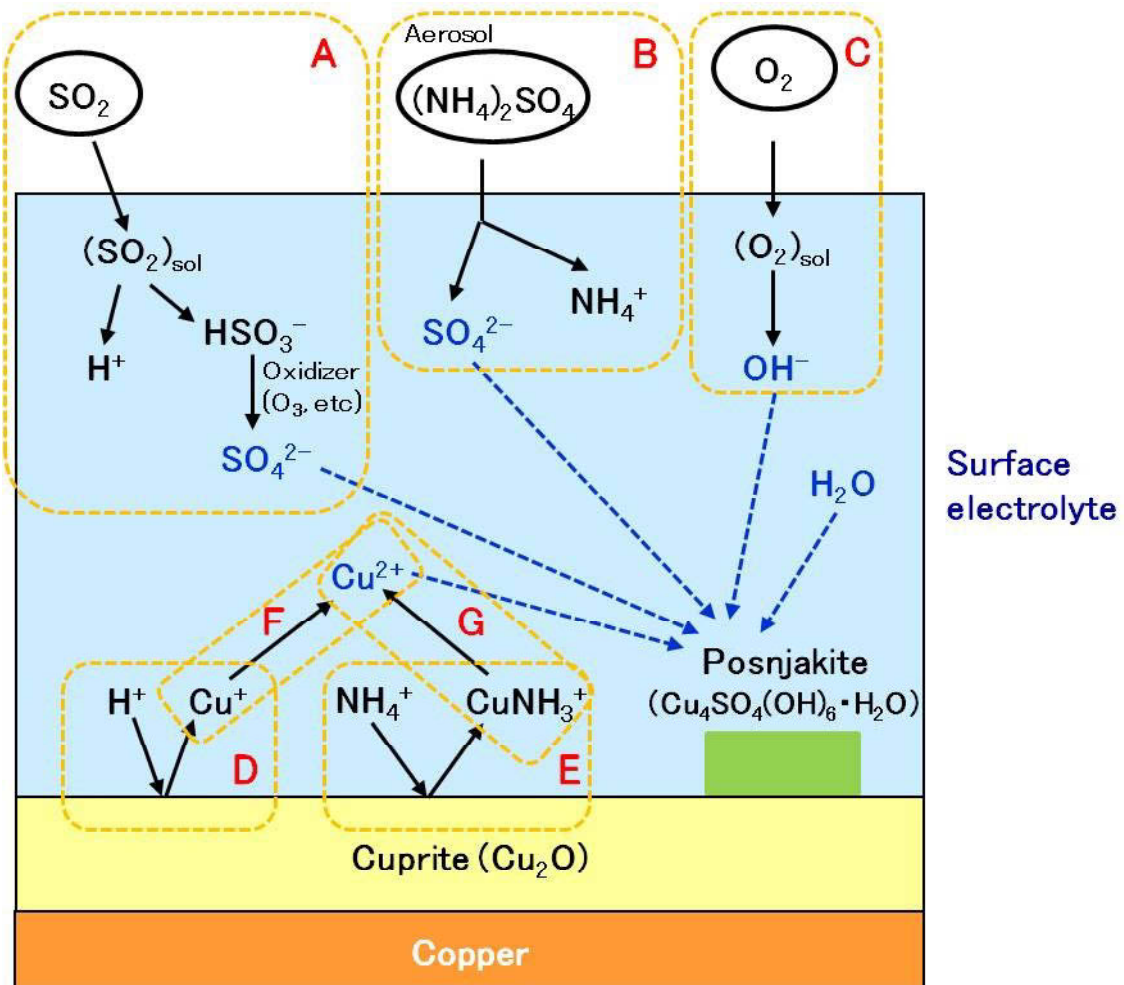


図 5-11 硫酸化物の銅表面への作用

に速い反応であり、その反応速度定数はそれぞれ $9.0 \times 10^{-3} \text{ Matm}^{-1} \text{cms}^{-1}$ 、 $2.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であることが報告されている⁹⁾。表面水膜への溶解反応に関しては実環境での二酸化硫黄濃度を 10 ppb、表面水膜の厚さを 5 nm と仮定すると $1.8 \times 10^{-4} \text{ Ms}^{-1}$ となる。また、亜酸化水素イオンの酸化について Tidblad らは、二酸化窒素による酸化反応の反応速度定数が $2 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、オゾンによる酸化反応の反応速度定数は $3.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と報告しており、それらも速い反応である。

プロセス B の硫酸アンモニウムの溶解は(5-14)式に示したように進行し、図 5-9 に示した時間スケール、すなわち、遅くとも 24 分以内には posnjakite の生成

する硫酸イオンに達する。硫酸アンモニウムの溶解度が大きい（20°Cの水 100g に対して 75g）ことから考えて、表面水膜に沈着した硫酸アンモニウムの溶解も早く進行するものと考えられる。

実環境においては、二酸化硫黄とエアロゾルが共存する。しかしながら、プロセスAとプロセスBのいずれが優位なのかは不明である。そこで、表面水膜中に硫酸イオンを供給する上記の2つのプロセスの優位性を比較する。硫酸アンモニウムに関しては図 5-9 に示した通りであるが、二酸化硫黄に関しては、大気中の濃度を 10 ppb、沈着速度を $0.5 \text{ cm/s}^{28)}$ としてフラックスを計算すると、 $1.35 \times 10^{-2} \text{ ngcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となる。このフラックスは図 5-9 に示した計算に用いたエアロゾルのフラックス（夏季において $1.11 \times 10^{-4} \text{ ngcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、冬季において $6.43 \times 10^{-5} \text{ ngcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ）と比較して 2~3 桁速いことが判明した。二酸化硫黄及び硫酸アンモニウム（エアロゾル）による表面水膜中の硫酸イオン濃度の時間変化（夏季）を図 5-12 に示す。表面水膜量については図 5-9 の計算に用いたものと同様である。図 5-12 は、暴露開始から 10 秒以内という速い時間で硫酸イオン濃度は posnjakite の生成が可能となる濃度に到達すること、また全体の硫酸イオン濃度の増加はほとんどが二酸化硫黄の溶解に起因することを示している。なお、冬季においても二酸化硫黄濃度を一定と仮定しているため全体の濃度増加は影響を受けず、図 5-12 に示した夏季の場合と同じ時間スケールになる。優れた脱硫技術により燃料中の硫黄分は著しく低下し、日本における二酸化硫黄の濃度は低下している。2010 年の東京都の平均二酸化硫黄濃度である 2 ppb を用いてフラックスを計算すると $2.7 \times 10^{-3} \text{ ngcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となり、エアロゾルの沈着速度を上回る。したがって、実環境中に銅板を暴露した場合、その表面水膜中への硫酸イオンの供給は大気中の二酸化硫黄が支配的な役割を果たすものと考えられる。

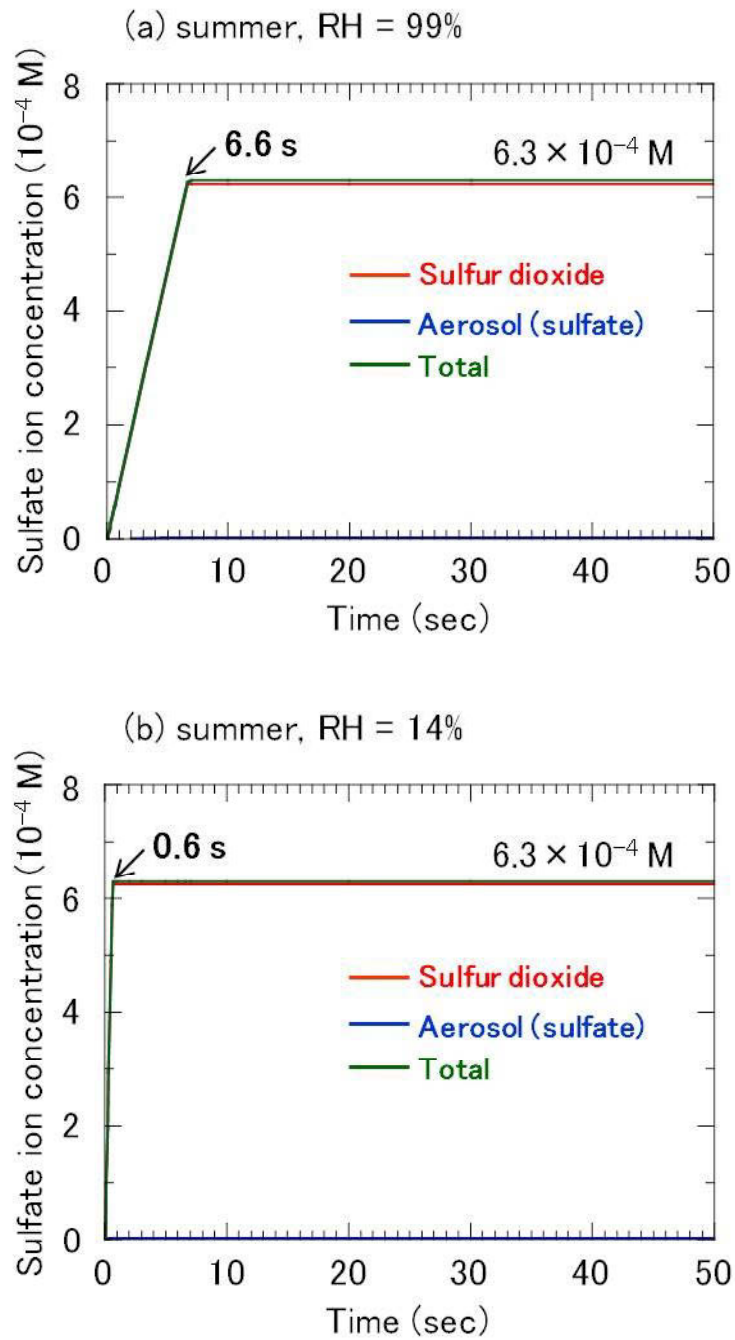


図 5-12 表面水膜中の硫酸イオン濃度の時間変化

(a)夏季の最高相対湿度時(99%)、(b)夏季の最低相対湿度時(14%)

図 5-11 におけるプロセス C は大気中の酸素の溶解及び溶存酸素の還元に伴う水酸化物イオンの生成であり、以下の式により表される。



大気中の酸素濃度は 21% であり、それに平衡する溶存酸素濃度は 0.36 mM である。(5-23) 式より、溶存酸素 1 モルから水酸化物イオンが 4 モル生成することになるので、平衡する水酸化物イオン濃度は 1.44 mM となる。この水酸化物イオン濃度は、posnjakite の生成に必要な硫酸イオン濃度である 6.3×10^{-4} M 及び posnjakite の生成式である



から考えた場合、硫酸イオン濃度の 6 倍が必要 (3.78 mM) であるから、その 38% 程度である。表面水膜において水酸化物イオンを生成させる物質として過酸化水素があるが、酸素と比して濃度が低いため、ほとんど考慮する必要はない。以上のことは、(5-24) 式により posnjakite が生成する場合には溶存酸素の還元により生成する水酸化物イオン濃度の上限値によっても制限されることを示唆する。

プロセス D 及び E については、それぞれ二酸化硫黄の溶解により生成した水素イオンによる亜酸化銅の溶解 (proton-induced dissolution) 及び硫酸アンモニウムの溶解に由来するアンモニウムイオンによる亜酸化銅の溶解 (ammonium ion-induced dissolution) であり、それらの概念図は図 5-6 及び図 5-10 に示した通りである。なお、亜硫酸イオンによる ligand-induced dissolution (図 5-6) はプロセス A に示したように亜硫酸イオンが硫酸イオンに酸化されてしまうと、そのメカニズムによる銅の溶解は起こらないものと考えられる。

プロセス A とプロセス B の比較と同様に、以下では、硫酸アンモニウムによる ammonium ion-induced dissolution と二酸化硫黄による proton-induced dissolution の速度を実環境条件において比較する。二酸化硫黄濃度を 10 ppb と仮

定すると二酸化硫黄の溶解に伴い生ずる水素イオン濃度は 1.2×10^{-5} M である。また、アンモニウムイオン濃度は posnjakite の生成する硫酸イオン濃度のとき 1.2×10^{-3} M であると仮定する。また、(5-18)、(5-19)、(5-21)及び(5-22)式の正反応速度定数については Tidblad らの報告^{9,10}から引用し、それらをまとめて表 5-2 に示す。なお、正反応速度定数 k_f は以下の反応



において反応定数 R と

$$R = k_f \cdot [r_1] \cdot [r_2] \quad (5-26)$$

なる関係がある。

表 5-2 計算に用いた正反応速度定数 k_f ^{9,10}

Reaction	Eq. No.	k_f	Unit
$S \equiv CuOH + NH_4^+ \rightleftharpoons S \equiv CuNH_3^+ + H_2O$	(5-18)	4.0×10^1	$cm \ s^{-1}$
$S \equiv CuNH_3^+ \rightarrow CuNH_3^+ + S \equiv CuOH$	(5-19)	1.5×10^{-7}	$M \ cm \ s^{-1}$
$S \equiv CuOH + H^+ \rightleftharpoons S \equiv Cu^+ + H_2O$	(5-21)	1.0×10^4	$cm \ s^{-1}$
$S \equiv Cu^+ \rightarrow Cu^+ + S \equiv CuOH$	(5-22)	1.0×10^{-8}	$M \ cm \ s^{-1}$

上記の仮定及び表 5-2 の定数を用いて、(5-18)式の反応速度 R_1 を求めると、

$$R_1 = k_f \cdot [S \equiv CuOH] \cdot [NH_4^+] = 4.8 \times 10^{-2} [S \equiv CuOH] \quad (5-27)$$

同様に、(5-21)式の反応速度 R_2 を求めると

$$R_2 = k_f \cdot [S \equiv CuOH] \cdot [H^+] = 1.2 \times 10^{-1} [S \equiv CuOH] \quad (5-28)$$

OH 基が終端した表面種の濃度 $[S \equiv CuOH]$ はいずれの条件においても同一と考えられると、イオン交換反応の速度は水素イオンの場合が 2.5 倍早い。一方で、イオンの脱離反応の速度は表 5-2 に示したようにアンモニアイオン誘起溶解の方が水

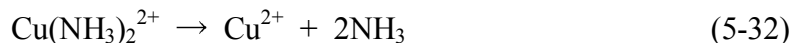
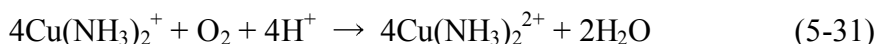
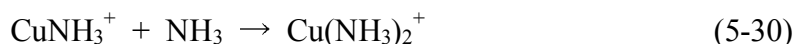
素誘起溶解よりも 15 倍早く進行する。2つのプロセスを併せて考えると、実環境条件においてはアンモニア誘起溶解の方が早く進行する。

また、水素イオン濃度の低下は大気中のアンモニアにより緩衝されることを考えると、その濃度レベル (pH=7 において 1×10^{-7} M) は硫酸アンモニウムの溶解に伴い生成するアンモニウムイオンの 1/10,000 程度である。従って、プロセスDとEはいずれも起こりうるものの、プロセスEが全体を支配するものと考えられる。

プロセスF及びGはいずれも 2 価の銅イオンの生成 (1 価の銅イオンの酸化) であり、プロセスFの場合には



で表される。プロセスGの場合には以下のように幾つかの反応が関与することが知られている。



(5-31)式は銅-アンモニア錯体の溶存酸素による酸化²²⁾を、(5-32)式は表面水膜からのアンモニアの蒸発に伴う 2 価の銅-アンモニア錯体 ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$) の分解²²⁾を示している。

以上のプロセスから生じた硫酸イオン、2 価の銅イオン、水酸化物イオン及び周囲に存在する水分子から *posnjakite* の生成が起こり、その生成条件は 3. 6. 1 に示した通りである。

5. 2. 4 還元硫黄（硫化水素）の影響

本項においては硫化水素が銅の大気腐食に及ぼす影響について表面水膜への溶解、表面水膜における電気化学反応及び生成する安定相の観点から考察する。

大気中の硫化水素が銅上の表面水膜に溶解、電離する模式図を図 5-13 に示す。

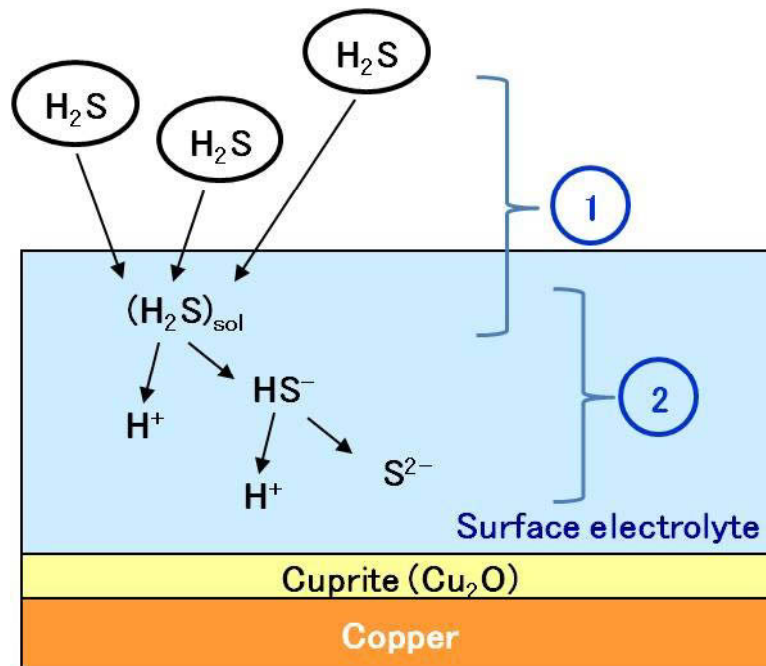


図 5-13 銅上の表面水膜への硫化水素(H₂S)の溶解と電離(①溶解、②電離)

以下では2つのプロセス、すなわち、①硫化水素の表面水膜への溶解、②溶解後の電離について検討する¹⁾。

硫化水素の表面水膜への溶解平衡は以下の式で表される。



(5-33)式において $(H_2S)_{\text{gas}}$ は気相中の硫化水素、 $(H_2S)_{\text{sol}}$ は表面水膜に溶解した硫化水素である。ガスの表面水膜への溶解量はヘンリーの法則に従い、硫化水素のヘンリー定数を K_{H} とすると、ガスの溶解量とガス分圧（濃度）との間には以下の関係がある。

$$[(\text{H}_2\text{S})_{\text{sol}}] = K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} \quad (5-34)$$

(5-34)式において、 $[(\text{H}_2\text{S})_{\text{sol}}]$ は硫化水素の溶解量、 $P_{\text{H}_2\text{S}}$ は硫化水素の分圧 (atm) である。溶解後の電離は次式のように進行する。



(5-35)及び(5-36)式における解離定数をそれぞれ $K_1(\text{H}_2\text{S})$ 、 $K_2(\text{H}_2\text{S})$ とすると、

$$K_1(\text{H}_2\text{S}) = [\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]/[(\text{H}_2\text{S})_{\text{sol}}] \quad (5-37)$$

$$K_2(\text{H}_2\text{S}) = [\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-] \quad (5-38)$$

となる。(5-34)、(5-37)及び(5-38)式における $K_{\text{H}_2\text{S}}$ 、 $K_1(\text{H}_2\text{S})$ 及び $K_2(\text{H}_2\text{S})$ を表 5-3 に示す^{20,29)}。

表 5-3 298K における硫化水素のヘンリー定数及び解離定数^{30,31)}

Constant	Value
Henry's law constant($K_{\text{H}_2\text{S}}$) ³⁴⁾	1.5×10^{-1} M/atm
1 st dissociation constant($K_1(\text{H}_2\text{S})$) ⁴⁶⁾	1.0×10^{-7}
2 nd dissociation constant($K_2(\text{H}_2\text{S})$) ⁴⁶⁾	6.4×10^{-16}

(5-37)及び(5-38)式から算出される表面水膜の pH と溶解種との関係を図 5-14 に示す。

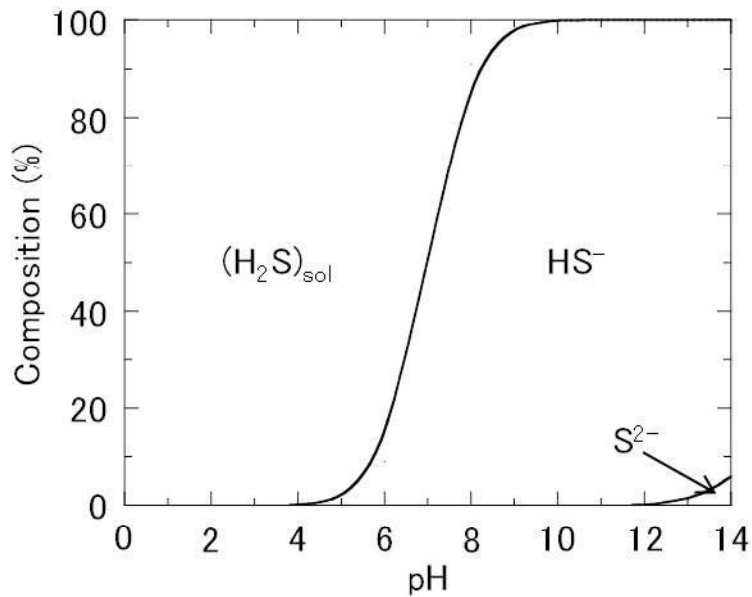


図 5-14 硫化水素の溶解種と pH との関係

図 5-14 は、硫化物イオン (S^{2-}) が安定な pH 領域は強アルカリ領域にあること、アルカリ側から中性領域にかけては硫化水素イオン (HS^-) が安定な溶解種であることを示している。また、pH が 7 を下回るとイオンよりも溶解した硫化水素 ($(H_2S)_{sol}$) の状態の方が安定となる。

上記の計算における溶解種に加え、亜酸化銅の溶解を考慮して、硫化水素の溶解に伴う pH 変化を計算する。亜酸化銅の溶解については(5-7)式に示した通りである。電荷中性条件は以下のようなになる。

$$[H^+] + [Cu^+] = [HS^-] + 2[S^{2-}] + [OH^-] \quad (5-39)$$

以上の計算より、水素イオン濃度 $[H^+]$ と硫化水素分圧 P_{H_2S} は次式により表わされる。

$$[H^+](1+K_0/K_w) = K_{H^+} \cdot P_{H_2S} \cdot (K_1(H_2S)/[H^+] + 2K_1(H_2S) \cdot K_2(H_2S)/[H^+]^2) + K_w/[H^+] \quad (5-40)$$

(5-40)式より決定される表面水膜の pH と硫化水素濃度分圧との関係を図 5-15 に示す。

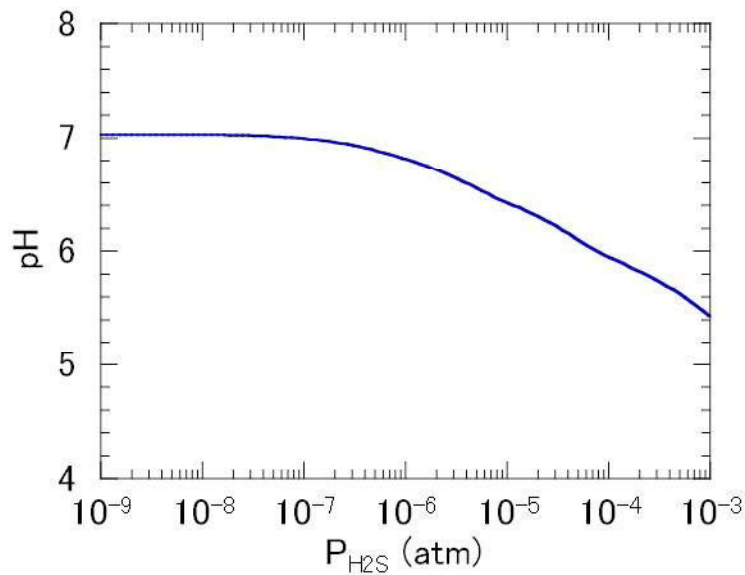


図 5-15 硫化水素分圧と表面水膜の pH との関係

図 5-15 は硫化水素の分圧（濃度）が 10^{-7} atm（100 ppb）までは表面水膜の pH が 7 付近にあり、それより高くなると pH が低下することを示している。すなわち、二酸化硫黄の場合と比較して表面水膜の酸性化挙動は大きく異なっていた。図 5-14 と図 5-15 から、硫化水素分圧が低い場合（ $\sim 10^{-7}$ atm）において安定な溶解種は硫化水素イオン（ HS^- ）及び溶存硫化水素（ $(\text{H}_2\text{S})_{\text{sol}}$ ）が安定である（両者は pH=7 において、1:1 で存在）。硫化水素イオンは非常に活性なイオン種であり、銅との反応により硫化銅（ Cu_2S ）を形成する。硫化水素濃度が高くなると安定な溶解種は溶存硫化水素となり、その場合には直接反応の可能性はある。

(5-39)式において示した電荷中性条件から、ある硫化水素分圧における各イオン濃度を決定でき、その結果を図 5-16 に示す。図 5-16 は硫化水素の分圧（濃度）が低い（ $\sim 10^{-7}$ atm）、すなわち低濃度では水素イオン濃度、水酸化物イオン濃度及び 1 価の銅イオン濃度が一定であり、分圧が 10^{-6} atm（濃度 1 ppm）以上になると水素イオン濃度及び 1 価の銅イオン濃度が増加し始めることを示している。硫化水素イオン（ HS^- ）は分圧の上昇と共に増加し、硫化水素分圧が 10^{-6} atm 付

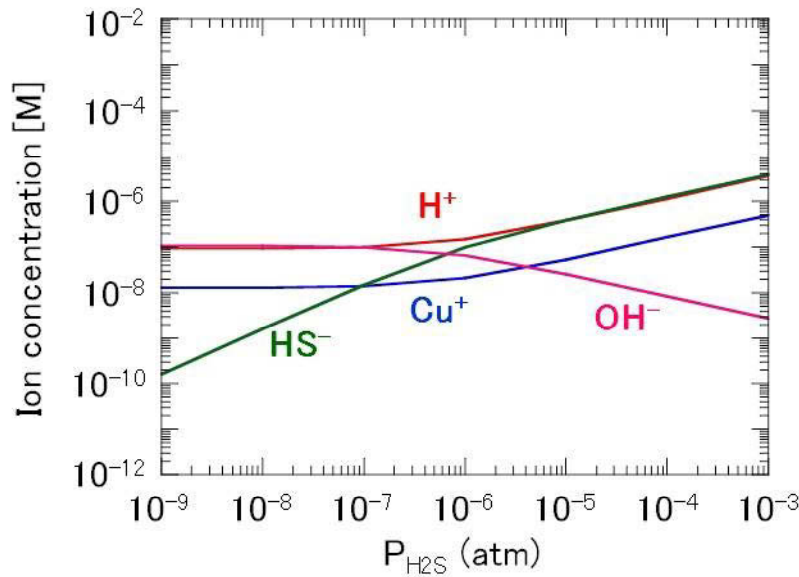


図 5-16 硫化水素分圧と各イオン濃度との関係

近からその増加は鈍化する。これは(5-39)式の左辺の水素イオン濃度とのバランスの影響を受けるためである。なお、(5-39)式には硫化物イオン濃度 ($[S^{2-}]$) の項が存在するが、最高濃度でも 7×10^{-16} M (硫化水素分圧が 10^{-3} atm のとき) であり、無視できる濃度である。

硫化水素濃度の異なる環境 B で暴露した銅板試料の腐食生成物は亜酸化銅と硫化銅の混合被膜であった。中硫化水素濃度及び高硫化水素濃度の環境 B で生成した腐食生成物の特徴を図 5-17 に示す。試料 B-1 の暴露期間における平均硫化水素濃度は 13 ppb であり、図 5-17(a) に示したように腐食生成物は結晶性の亜酸化銅及び結晶性が悪いまたは微結晶の硫化銅から構成されていた。腐食生成物における硫黄と酸素の比 (S/O) は 0.24 であり、酸化物 (亜酸化銅) リッチであった。一方、試料 B-2 の暴露期間における平均硫化水素濃度は 1.1 ppm であり、図 5-17(b) に示したように腐食生成物は結晶性の亜酸化銅及び結晶性の硫化銅から構成されていた。腐食生成物における硫黄と酸素の比 (S/O) は 1.29 であり、硫化物 (硫化銅) リッチであった。上記の硫化水素濃度における各イオン濃度

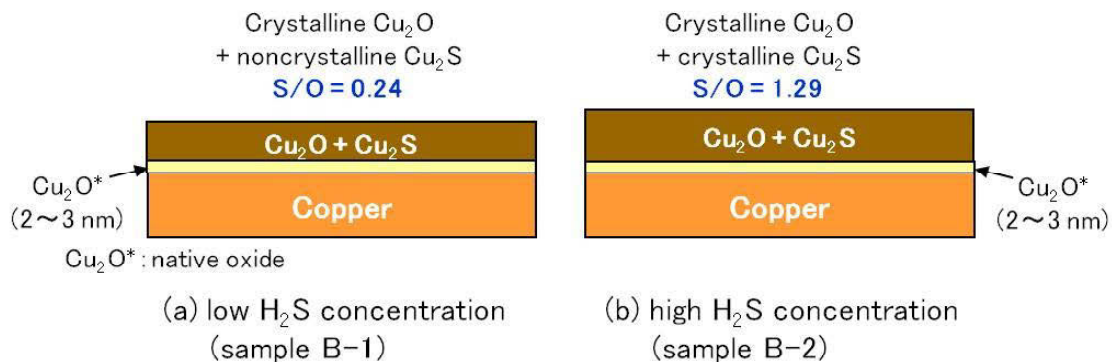
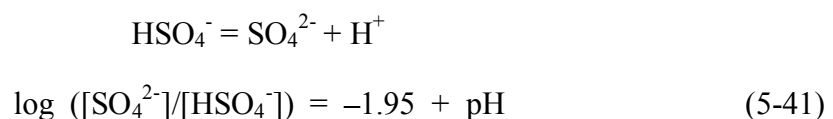
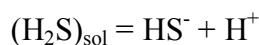


図 5-17 中硫化水素濃度及び高硫化水素濃度の硫黄泉地域で生成した腐食生成物の特徴

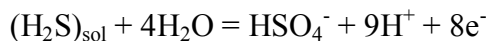
(図 5-16) から濃度 10 ppb (分圧 10^{-8} atm) では水酸化物イオン濃度は硫化水素イオン濃度よりもおよそ 2 桁高く、一方、濃度 1 ppm (分圧 10^{-6} atm) では両者の濃度はほぼ拮抗する。従って、上記の腐食生成物の比率を定性的に説明できる。

X 線回折及び電子線回折により、硫化水素が銅と反応して生成する腐食生成物が硫化銅 (Cu_2S) であることを確認した。以下では、その妥当性を 298K における電位-pH 図から検証する。銅、硫黄及び水の 3 元系の電位-pH 図を作図する前に硫黄-水の二元系の電位-pH 図を作成する。硫化水素の溶解及び電離により、(5-35)及び(5-36)式に示した溶解種に加え、貴電位側では硫酸水素イオン (HSO_4^-) 及び硫酸イオン (SO_4^{2-}) を考慮する必要がある。硫黄-水の二元系の電位-pH 図に用いた反応式を以下に示す。また、298K における Gibbs の標準生成自由エネルギー³⁰⁾を表 5-4 に示す。なお、電位 (V) は水素標準電極基準 (Standard Hydrogen Electrode, SHE) とした。

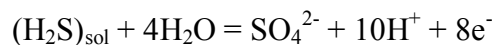




$$\log ([\text{HS}^-]/[(\text{H}_2\text{S})_{\text{sol}}]) = -7 + \text{pH} \quad (5-42)$$



$$E (\text{V}) = 2.85 \times 10^{-1} + 7.39 \times 10^{-3} \log[\text{HSO}_4^-] - 7.39 \times 10^{-3} \log[(\text{H}_2\text{S})_{\text{sol}}] - 6.6 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-43)$$



$$E (\text{V}) = 3.00 \times 10^{-1} + 7.39 \times 10^{-3} \log[\text{SO}_4^{2-}] - 7.39 \times 10^{-3} \log[(\text{H}_2\text{S})_{\text{sol}}] - 7.4 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-44)$$



$$E (\text{V}) = 2.49 \times 10^{-1} + 7.39 \times 10^{-3} \log[\text{SO}_4^{2-}] - 7.39 \times 10^{-3} \log[\text{HS}^-] - 6.6 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-45)$$

上記の反応式により作図した硫黄－水系の電位－pH 図を図 5-18 に示す。なお、図中の点線のうち貴電位側は溶存酸素の還元反応を示し、卑電位側は水素の還元反応を示しており、この点線に挟まれた領域が水の安定領域である。

表 5-4 298K における Gibbs の標準生成自由エネルギー (ΔG_f^0)³⁰⁾

Ions or compounds	$\Delta G_f^0(\text{kJ/mol})$
HS^-	12.0
$(\text{H}_2\text{S})_{\text{sol}}$	-27.8
SO_4^{2-}	-743.9
HSO_4^-	-755.3
H_2O	-237.0
H^+	0

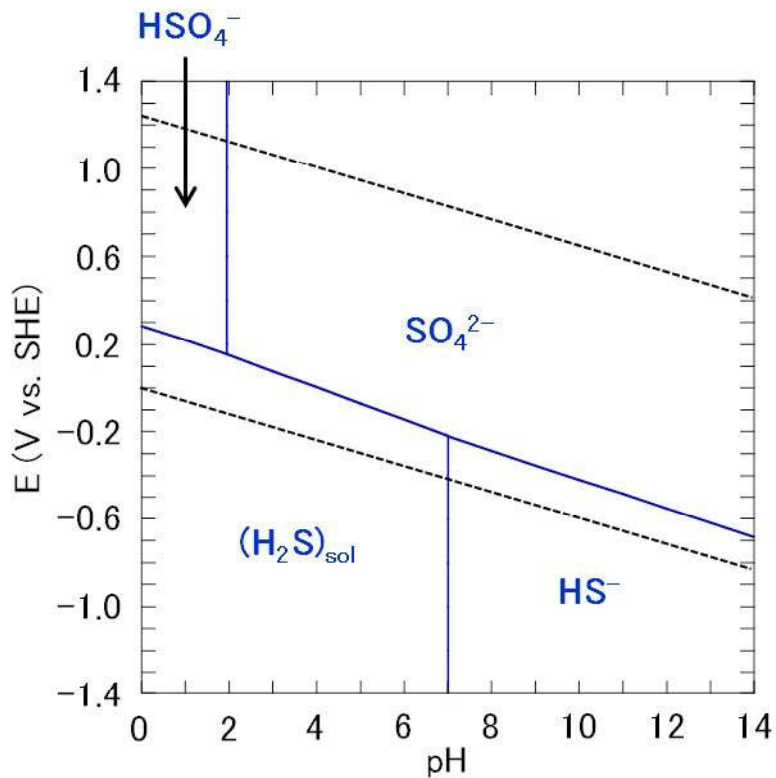


図 5-18 硫黄－水系電位-pH 図(298K)

ある硫化水素分圧（濃度）における各溶解種の濃度の合計は表 5-3 におけるヘンリー一定数で決まる。各溶解種の濃度の合計を溶解硫黄量とし、硫化水素分圧との関係を図 5-19 に示す。環境 B の暴露期間における平均硫化水素濃度（13 ppb 及び 1100 ppb）を 10 ppb 及び 1 ppm と近似して図中に示す。それぞれの濃度における溶解硫黄量は 1.5×10^{-9} M、 1.5×10^{-7} M となる。

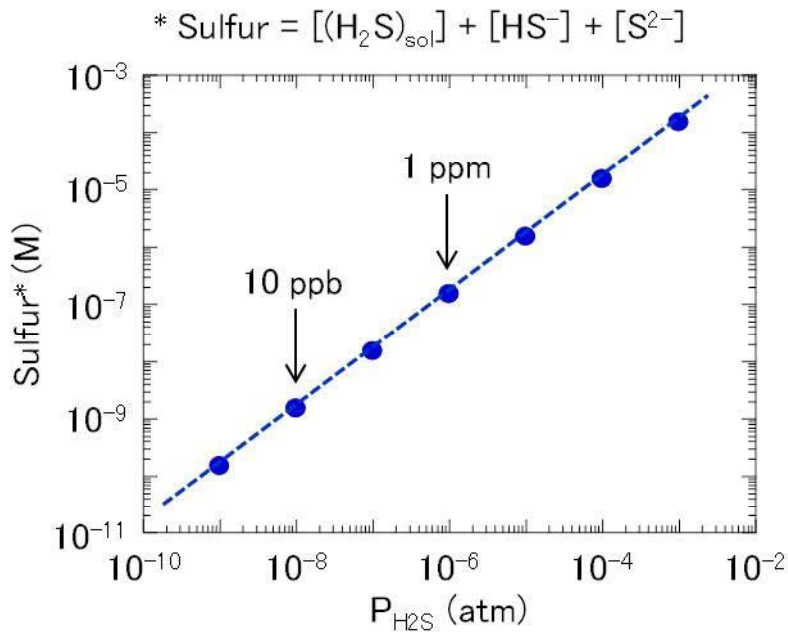
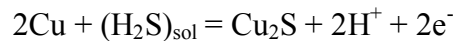


図 5-19 硫化水素分圧と溶解硫黄量との関係

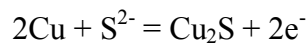
銅、硫黄及び水の 3 元系の電位-pH 図を上記の溶解硫黄濃度において作成するために用いた反応式を以下に示す。また、298K における Gibbs の標準生成自由エネルギー³⁰⁾を表 5-5 に示す。



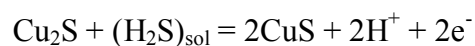
$$E (\text{V}) = 3.1 \times 10^{-1} - 3.0 \times 10^{-2} \log[(\text{H}_2\text{S})_{\text{sol}}] - 5.9 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-46)$$



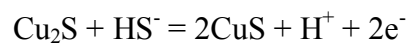
$$E (\text{V}) = -5.2 \times 10^{-1} - 3.0 \times 10^{-2} \log[\text{HS}^-] - 3.0 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-47)$$



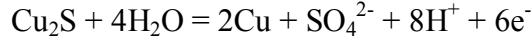
$$E (\text{V}) = -8.9 \times 10^{-1} - 3.0 \times 10^{-2} \log[\text{S}^{2-}] \quad (5-48)$$



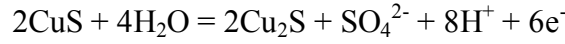
$$E (\text{V}) = 4.7 \times 10^{-2} - 3.0 \times 10^{-2} \log[(\text{H}_2\text{S})_{\text{sol}}] - 5.9 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-49)$$



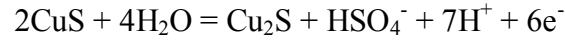
$$E (\text{V}) = -1.6 \times 10^{-1} - 3.0 \times 10^{-2} \log[\text{HS}^-] - 3.0 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-50)$$



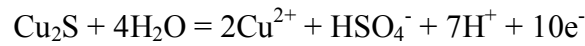
$$E (\text{V}) = 5.0 \times 10^{-1} + 9.9 \times 10^{-3} \log[\text{SO}_4^{2-}] - 7.9 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-51)$$



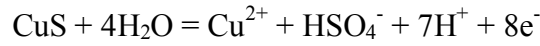
$$E (\text{V}) = 3.9 \times 10^{-1} + 9.9 \times 10^{-3} \log[\text{SO}_4^{2-}] - 7.9 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-52)$$



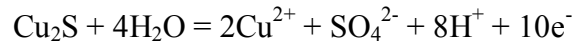
$$E (\text{V}) = 3.7 \times 10^{-1} + 9.9 \times 10^{-3} \log[\text{HSO}_4^-] - 6.9 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-53)$$



$$E (\text{V}) = 4.3 \times 10^{-1} + 1.2 \times 10^{-2} \log[\text{Cu}^{2+}] + 5.9 \times 10^{-3} \log[\text{HSO}_4^-] - 4.1 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-54)$$



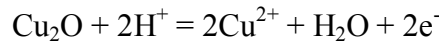
$$E (\text{V}) = 4.0 \times 10^{-1} + 7.4 \times 10^{-3} \log[\text{Cu}^{2+}] + 7.4 \times 10^{-3} \log[\text{HSO}_4^-] - 5.2 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-55)$$



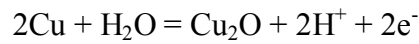
$$E (\text{V}) = 4.4 \times 10^{-1} + 1.2 \times 10^{-2} \log[\text{Cu}^{2+}] + 5.9 \times 10^{-3} \log[\text{SO}_4^{2-}] - 4.7 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-56)$$



$$E (\text{V}) = 3.4 \times 10^{-1} + 3.0 \times 10^{-2} \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (5-57)$$



$$E (\text{V}) = 2.2 \times 10^{-1} + 5.9 \times 10^{-2} \log[\text{Cu}^{2+}] + 5.9 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-58)$$



$$E (\text{V}) = 4.6 \times 10^{-1} - 5.9 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-59)$$



$$E (\text{V}) = 6.7 \times 10^{-1} - 5.9 \times 10^{-2} \text{pH} \quad (5-60)$$

表 5-5 298K における Gibbs の標準生成自由エネルギー (ΔG_f^0)³⁰⁾

Ions or compounds	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Cu	0
Cu ²⁺	65.6
Cu ₂ O	-147.8
CuO	-127.8
Cu ₂ S	-87.4
CuS	-53.1

2 価の銅イオン濃度[Cu²⁺]を 1×10^{-6} M、溶解硫黄量 1.5×10^{-9} M（硫化水素濃度 10 ppb 相当）及び 1.5×10^{-7} M（硫化水素濃度 1 ppm 相当）として作成した電位-pH 図を図 5-20 及び 5-21 に示す。図 5-20 は硫化水素濃度が低い場合であっても硫化銅（Cu₂S）の安定領域が大きく、広い pH 範囲で硫化銅が安定であることを示している。また、硫化水素濃度が 1 ppm の場合（図 5-21）は硫化銅の安定領域は広がるものの、電位-pH 図が大きく変化することはないことも明らかになった。なお、図 5-21 の場合、銅の形式価数が 2 価の硫化銅（CuS）の安定領域が出現するが、この相は pH が 4 より低い酸性条件のみで安定である。実際にフィールド暴露においてその生成が確認された例はない。

図 5-15 に示したように、硫化水素濃度が 10 ppb、1 ppm いずれの場合においても、推定される表面水膜の pH は 7 付近にあり、試料 B-1 の表面電位を走査型ケルビンプローブ³¹⁾により測定した結果、-0.19 V(vs. SHE)であった。pH=7、E=-0.19V のポイントを図 5-20 中に星印で示した。図から明らかなように硫化銅の安定領域にあり、微小腐食における生成相と一致した。試料 B-2 における表面電位は計測していないものの、試料 B-1 の表面電位と同様に硫化銅が安定となる電位領域に存在することが推定される。

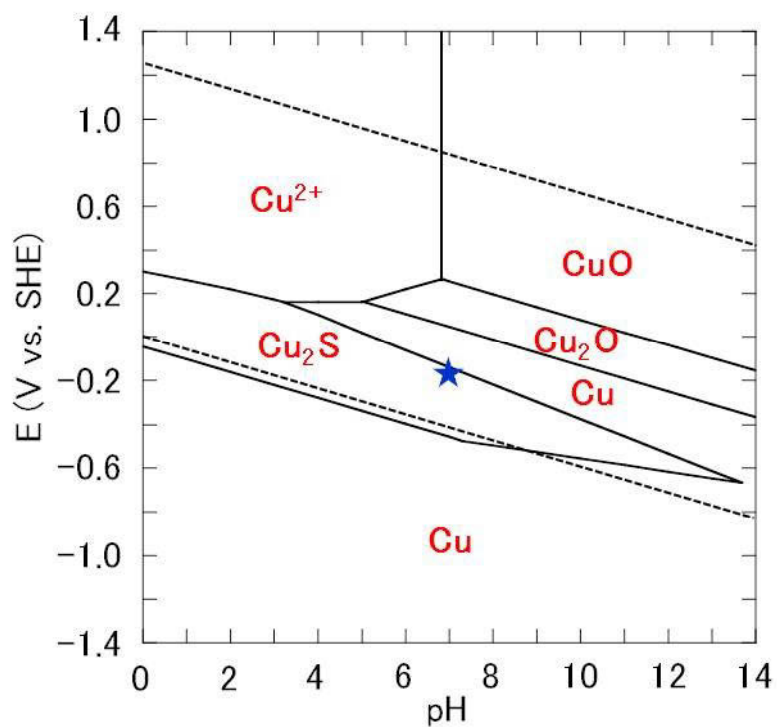


図 5-20 銅-硫黄-水系の電位-pH 図 ($[Cu^{2+}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[S] = 1.5 \times 10^{-9} \text{ M}$, 298K)

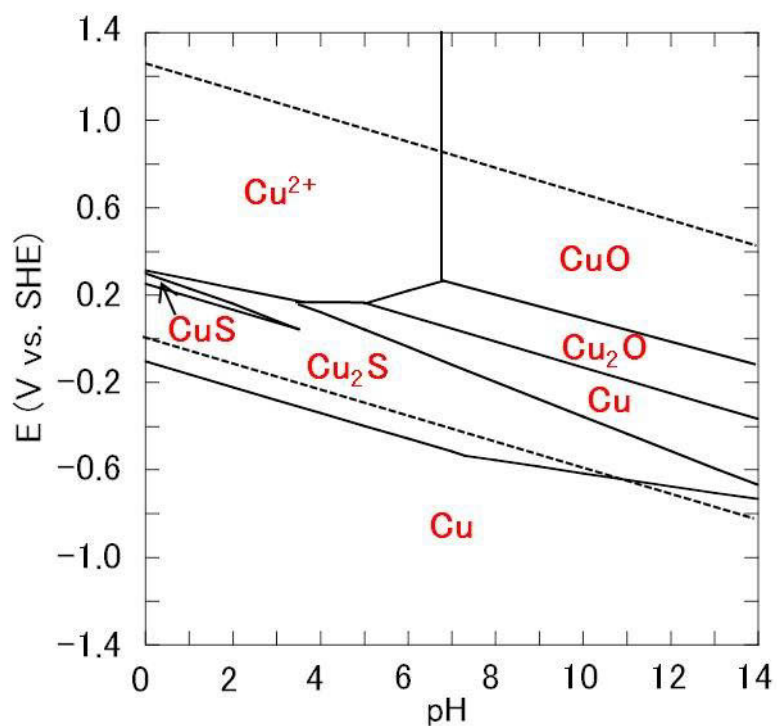


図 5-21 銅-硫黄-水系の電位-pH 図 ($[Cu^{2+}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[S] = 1.5 \times 10^{-7} \text{ M}$, 298K)

銅－硫黄－水系の電位－pH 図におけるもう 1 つのパラメータである 2 価の銅イオン濃度の影響を確認するために、 $[\text{Cu}^{2+}]$ を $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、 $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ として電位－pH 図を作成した。それらをそれぞれ図 5-22 及び 5-23 に示す。図 5-20 と比較して、硫化銅の安定領域の変化はほとんどないことが確認できた。

次に反応速度の観点からの考察を行う。Franey らは温度 22°C 、相対湿度 85%、8、234 及び 3,725 ppb の硫化水素濃度環境に銅板を暴露し、硫化挙動を調べた結果、暴露時間に対して硫化が放物線則に従い成長することを示した³²⁾。初期段階では直線的であるのに対し、腐食生成物の厚さが 150 nm を超えると腐食生成物の成長が銅イオンの拡散に律速されるため、硫化速度が著しく低下することを示した。初期段階における硫化水素濃度と時間の積 ξ (total exposure, ppb×hr) と腐食生成物の厚さ τ (nm) の間に以下の関係を見出している。

$$\tau = 0.00232\xi \quad (5-61)$$

Graedel らも硫化水素、硫化カルボニル、二酸化硫黄及び二硫化炭素を用いて、硫黄を含む腐食生成物の生成速度とガス濃度との間の速度定数を報告しており、硫化水素の場合には $4 \pm 1 \times 10^{-3} \text{ nm}/(\text{ppb} \times \text{hr})$ と報告している³³⁾。Graedel らの報告は Franey らの報告の約 2 倍の硫化速度であるが、腐食生成物の厚さが 150 nm を超えると硫化速度が著しく低下するという見解は同じであり、その厚さまで到達しうる濃度と時間の積は 64,655 ppb×hr 及び 37,500 ppb×hr である。試料 B-1 の暴露地点では平均硫化水素濃度が 13 ppb であり、30 日間 (720 時間) の暴露を行っていることから、9,360 ppb×hr、一方、試料 B-2 の暴露地点では平均硫化水素濃度が 1.1 ppm (1,100 ppb)、暴露期間が 720 時間であるから、792,000 ppb×hr である。試料 B-2 の場合は、報告されている硫化速度で腐食生成物の厚さが 150 nm を超える濃度と暴露時間の積を超えているものの、腐食生成物の厚さは 7.9 μm であった。一方、試料 B-1 に関しては上記の通り、150 nm を超える濃度と暴露時間の少なくとも 1/4 程度であるにもかかわらず、腐食生成物の厚さは 6.1

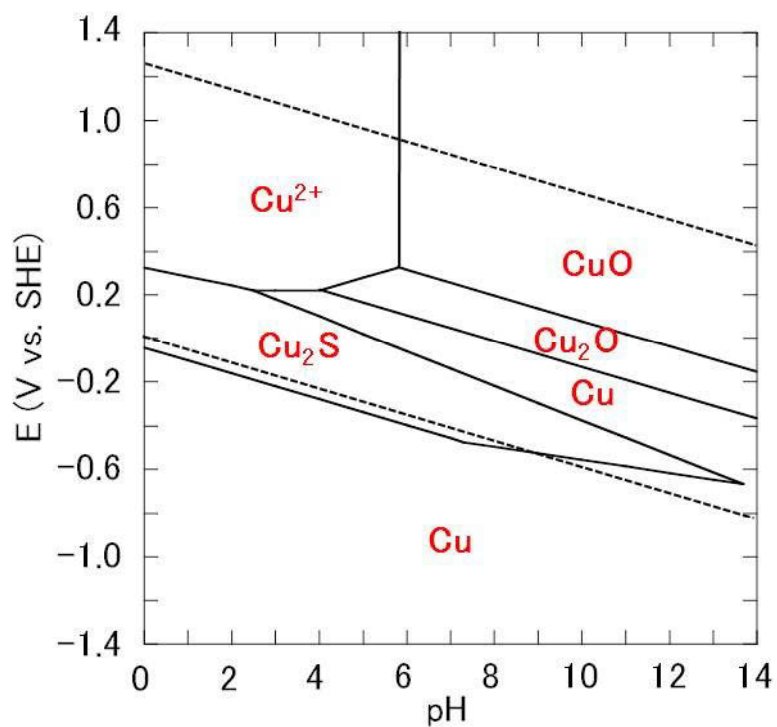


図 5-22 銅-硫黄-水系の電位-pH 図 ($[\text{Cu}^{2+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{S}] = 1.5 \times 10^{-9} \text{ M}$, 298K)

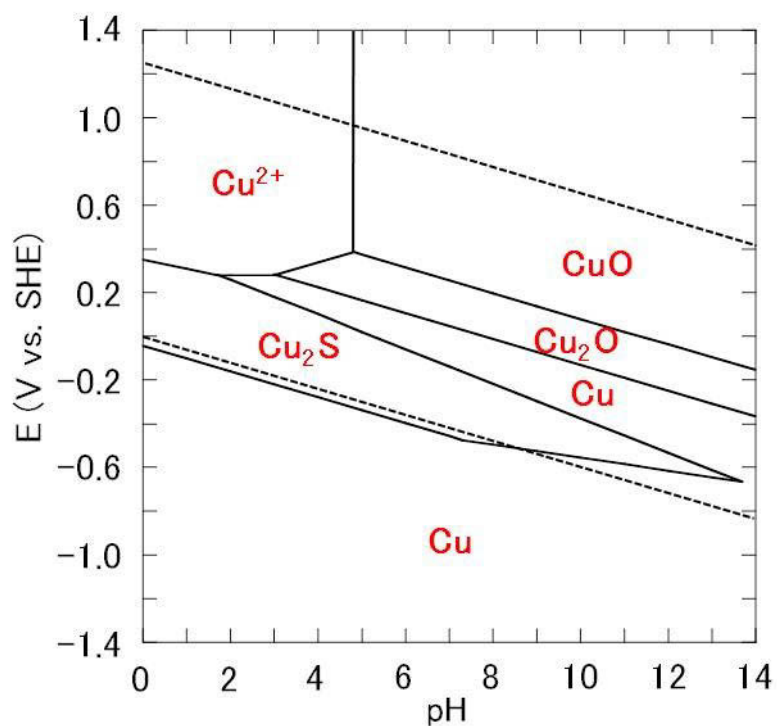


図 5-23 銅-硫黄-水系の電位-pH 図 ($[\text{Cu}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{S}] = 1.5 \times 10^{-9} \text{ M}$, 298K)

μm であった。このことは実環境における暴露試験では硫化水素及び湿分の作用は報告されている腐食試験結果から予測される硫化速度よりも著しく大きいことを示唆している。また、既存の実験室内（チャンバ内）における腐食試験結果を実環境に適用することの困難さも示唆していると考えられる。

環境 B における銅の暴露試験において、亜酸化銅と硫化銅が主な腐食生成物であり、硫化銅が Pilling-Bedworth 比が大きいため腐食生成物内に圧縮応力が作用した結果としてクラックや腐食生成物の剥離を生じさせていることを明らかにした。腐食生成物の急速な成長はクラックの発生や腐食生成物の剥離を暴露期間の早期段階で発生させ、腐食を著しく促進するものと考えられる。

5. 2. 5 硫化水素（還元硫黄）の作用のまとめ

5. 2. 4において議論した硫化水素の銅への作用をまとめ、図 5-24 に示す。

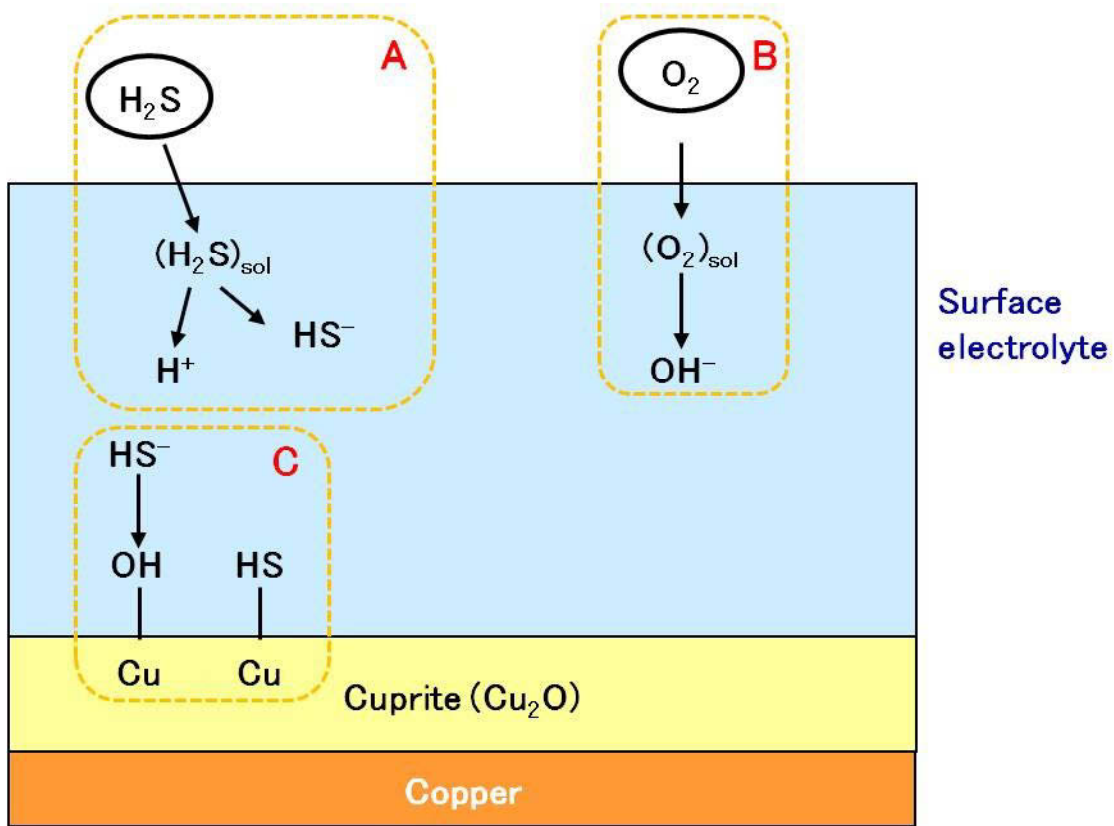


図 5-24 硫化水素による銅の微小腐食メカニズム

にまとめて示す。図 5-24 において点線で囲ったプロセスは、

A：硫化水素の溶解及び電離

B：酸素の溶解及び電気化学反応による水酸化物イオンの生成

C：銅表面におけるイオン交換（水酸化物イオンと硫化水素イオン）

である。以下、個々のプロセスについて説明する。

プロセス A に示した硫化水素の溶解及び電離に関しては、5. 2. 4 に示したように、安定な溶解種は硫化水素イオン (HS^-) 及び溶存硫化水素 ($(\text{H}_2\text{S})_{\text{sol}}$) である。硫化水素イオンは活性であることから、硫化水素イオンが硫化銅の形

成に寄与するものと考えられる。図 5-15 に示したように硫化水素の溶解及び電離に伴う表面水膜の pH 変化は低濃度ではほとんどなく、実環境で観測された 1 ppm レベルでもわずかに酸性化するのに留まる (1 ppm における pH は 6.8)。従って、二酸化硫黄の場合のように proton-induced dissolution による亜酸化銅の溶解は起こらないものと推定される。

プロセス B に示した溶存酸素の還元による水酸化物イオンの生成については、銅表面を終端している水酸基を提供する役割を果たすものと考えられる。前記の水酸基は水の電離によっても生じるものの、大気に接している表面水膜中での溶存酸素の還元による水酸化物イオンも寄与することを棄却できないためである。銅については実験事実が報告されていないが、銅と同様に貴金属である銀については、Payer らが空気希釈及び窒素希釈の硫化水素環境における暴露実験の結果、窒素希釈では硫化が起こらないことを報告している³⁴⁾。このことは、銀の硫化反応に酸素が重要な役割を果たしていることを示唆する。

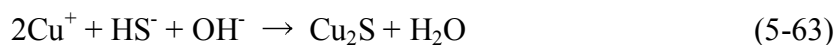
また、X 線回折及びグロー放電発光分光による微小腐食生成物分析の結果から、腐食生成物は亜酸化銅と硫化銅の混合膜であることが判明しており、亜酸化銅の形成には上記の溶存酸素の還元に伴う水酸化物イオンが表面を終端し、次式のような反応により亜酸化銅が生成しているものと考えられる。



プロセス C は銅表面におけるイオン交換 (水酸化物イオンと硫化水素イオンとの交換) である。Schwabe は硫化水素イオンが非常に強く化学吸着することを示している³⁵⁾。その強さは表面を終端している水酸基よりも強いため³⁵⁾、イオン交換が生じ、CuHS という中間体の生成に至っている可能性が高いものと考えられる。

硫化銅 (Cu₂S) の生成における上記の中間体 (CuHS) の存在を明らかにした報告は存在しないが、CuHS が最終的には硫化銅に変化するものと考えられる。

上記の中間体を経由しない反応としては、



が考えられる¹⁹⁾。

硫化水素による銅の微小腐食において生成する腐食生成物（亜酸化銅及び硫化銅）の成長シーケンスを図 5-25 に示す。まず、亜酸化銅と硫化銅の混合膜が生成する [図 5-25 (a)]。なお、亜酸化銅と硫化銅の比は、図 5-16 に示した水酸化物イオンと硫化水素イオン濃度から決定されるものと考えられる。SEM による観察の結果、表面にはクラックや腐食生成物の剥離が生じており、このことは腐食生成物内において内部応力が発生したことを示唆する。従って、次のステップはクラックの発生であると考えられる [図 5-25 (b)]。金属の高温腐食分野において金属酸化物の保護性の指標として Pilling-Bedworth 比 (PB 比)³⁰⁾があ

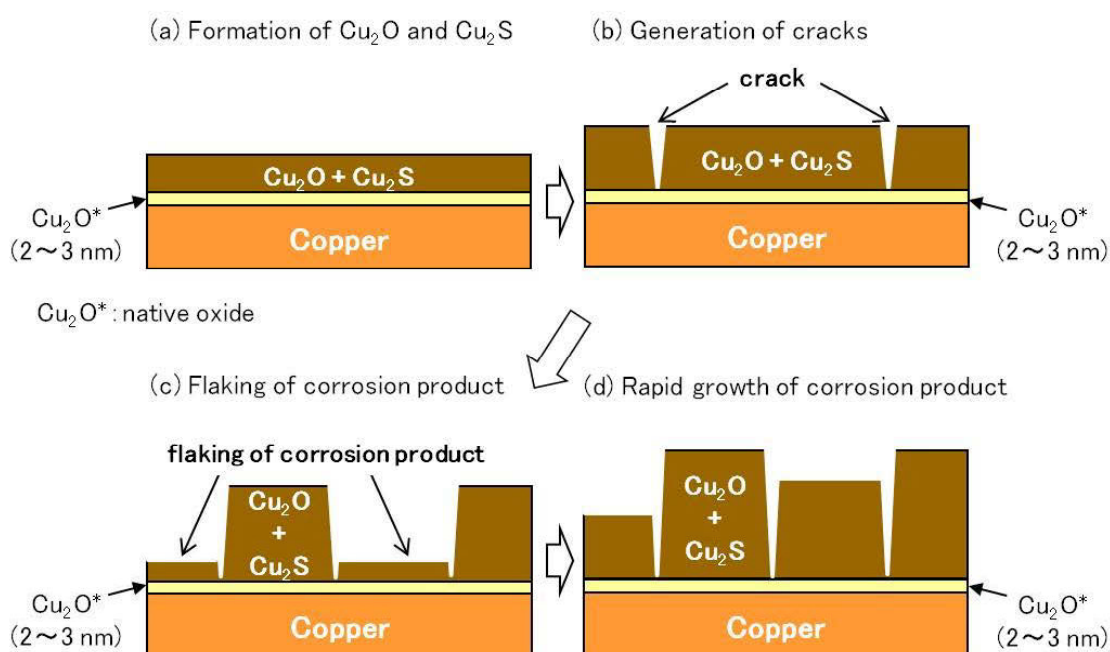


図 5-25 硫化水素による微小腐食生成物の成長シーケンス

る。PB比は金属酸化物と金属の体積比であり、以下の式で定義される。

$$\text{PB比} = V_{\text{oxide}}/V_{\text{metal}} = M_{\text{oxide}} \cdot \rho_{\text{metal}} / (n \cdot M_{\text{metal}} \cdot \rho_{\text{oxide}}) \quad (5-64)$$

(5-64)式において、 V_{oxide} 及び V_{metal} は酸化物及び金属の体積、 M_{oxide} は酸化物の分子量、 M_{metal} は金属の原子量、 ρ_{oxide} 及び ρ_{metal} は酸化物及び金属の密度、 n は1モルの酸化物に含まれる金属元素の数である。PB比が1~2の場合、金属酸化物は保護性を有するが、2以上では酸化物内に圧縮応力が働き、クラックの発生や酸化物の剥離が起こると言われている³⁶⁾。今回、生成が確認された亜酸化銅と硫化銅について上記のPB比を計算すると、それぞれ1.64及び1.93と算出された。特に硫化銅については上記した保護性が消失する閾値である2に近いことが判明した。実際の腐食生成物は亜酸化銅と硫化銅の混合膜であるため、腐食生成物としてのPB比は1.64~1.93の間にあると考えられる。このことは混合膜における硫化銅の比率が高いほど、より早期にクラックの発生が生じることを示唆している。クラックが発生すると、そこに大気中の湿分が凝縮し、硫化水素イオンが腐食生成物と自然酸化膜(亜酸化銅)との界面に供給されるため、腐食はさらに加速されることになる。クラックが発生した後には腐食生成物の剥離が生じ [図 5-25 (c)]、一部の腐食生成物が剥離すると新たな表面(自然酸化膜)が発生し、上記のプロセスを繰り返すことにより、腐食生成物が時間に対して線形的に成長する [図 5-25 (d)]、すなわち腐食が急速に進行するものと考えられる。

5. 3 塩化物の影響

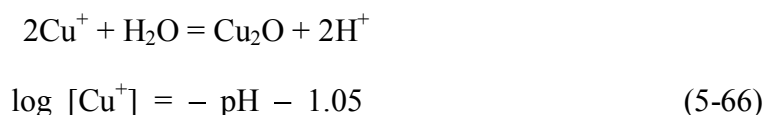
5. 3. 1 塩化物イオンの影響

3. 5において示したように塩化物イオンの起源としてのガス状物質（塩化水素及び塩素ガス）の寄与はほとんど考える必要がなく、塩化物イオンの供給源としては海塩粒子が主である。海塩粒子は塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸カリウム及びその他の成分から構成され³⁷⁾、全体の75%は塩化ナトリウムである。塩化ナトリウムは吸湿性を有し、23°Cにおける臨界湿度は81%である³⁸⁾。海塩粒子は主として粗大粒子（1次粒子）として大気中に存在し、表面水膜に溶解すると、以下のように電離してナトリウムイオンと塩化物イオンになる。



実環境における暴露において *atacamite* が生成する塩化物イオン濃度 (2.5×10^{-2} M、 $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6}$ M 及び pH=7 の条件) に達するまでの時間の見積もりを硫酸イオンの場合と同様の考え方で行くと、夏季においては最低湿度 (14%) で 17 分、最高湿度 (99%) で 2 時間 47 分、一方、冬季では最低湿度 (7%) で 22 分、最高湿度で 4 時間 38 分と算出された。*Posnjakite* が生成する硫酸イオン濃度に達するまでの時間 (最長でも 24 分以内) と比較して長い時間を要するものの、1 カ月という暴露期間と比較して短く、早い段階で表面水膜において *atacamite* の生成に必要な塩化物イオン濃度に達していることが判明した。

次に塩化物イオンの銅の溶解への影響を考察する。表面水膜と銅表面の界面においてアノード反応により銅が溶解し (1 価の銅イオン (Cu^+) が生じ)、そこに塩化物イオンが存在する環境を想定すると、以下の反応、すなわち、亜酸化銅の生成及び塩化銅 (*nantokite*) の生成が考えられる。





$$\log [\text{Cu}^+] = -6.8 - \log [\text{Cl}^-] \quad (5-67)$$



$$\log [\text{Cl}^-] - \text{pH} = -5.8 \quad (5-68)$$

(5-67)式は1価の銅イオンと塩化物イオンとの直接反応による nantokite の生成を表している。一方、(5-68)式は亜酸化銅と塩化物イオンとの反応による nantokite の生成を表している。上記の計算は 298 K における Gibbs の標準生成自由エネルギー (ΔG_f^0) を使用した (表 5-5 及び表 3-15)。上記の式を用いて、1 価の銅イオンが希薄な条件 ($[\text{Cu}^+] = 10^{-6} \text{ M}$) における pH-pCl 図を図 5-26 に示す。1 価の銅イオン及び亜酸化銅と nantokite の安定領域を示した。表面水膜の pH を 7 と考えた場合、暴露銅板表面の塩化物イオン濃度 (表 3-17) は全て nantokite の安定領域に入るが、実際には塩化物イオン濃度は塩化ナトリウムの溶解度が最高

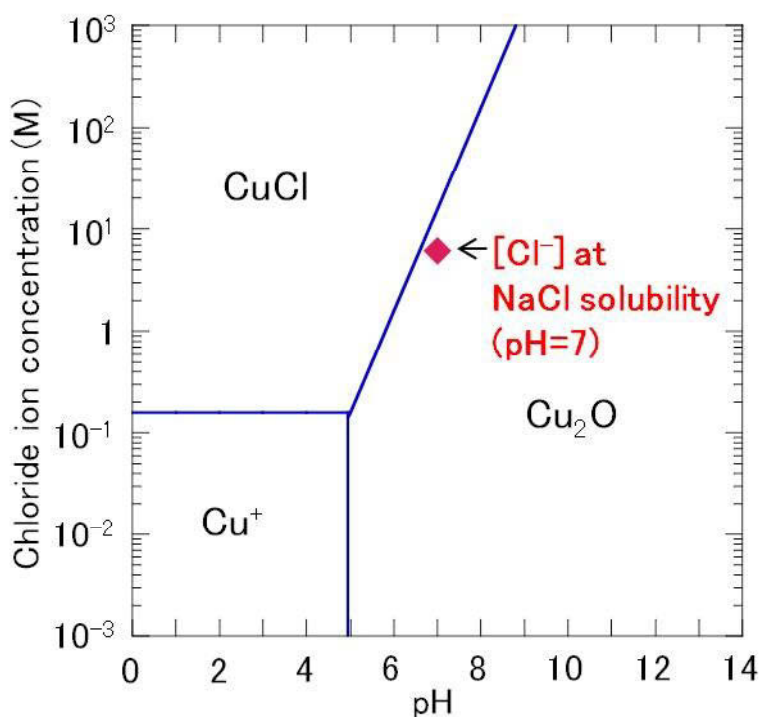


図 5-26 $[\text{Cu}^+] = 10^{-6} \text{ M}$ における pH-pCl 図

濃度となると考えられ、6.1 M である。その濃度を図 5-26 中に示した。その位置は(5-68)式で表される亜酸化銅の安定領域に存在していた。すなわち、熱力学的には nantokite よりも亜酸化銅が安定である。

以上の議論から、塩化物イオンが atacamite 及び nantokite の形成条件を満たすものの、大気腐食で想定される塩化物イオン濃度では nantokite は熱力学的な安定相でないことが明らかとなった。そこで、相形成をしない塩化物イオンの役割を考察する。

塩化物イオンは 1 価の銅イオンと錯イオンである CuCl_2^- を形成することが知られている^{39,40)}。



Braun らは 23°C における(5-69)式の平衡定数が 6.7×10^4 であることを報告⁴⁰⁾しており、それを採用して平衡条件を求めると、

$$\log [\text{CuCl}_2^-] - \log [\text{Cu}^+] - 2\log[\text{Cl}^-] = 4.8 \quad (5-70)$$

となる。(5-70)式において 1 価の銅イオン濃度を 10^{-6} 、 10^{-3} 及び 1 M とした場合の pCl-pCuCl_2^- 図を図 5-27 に示す。塩化物イオン濃度と共に CuCl_2^- 濃度も増加するが、1 価の銅イオン濃度が上限値（それ以上に反応できる銅イオンが存在しない）となるため、 CuCl_2^- 濃度は一定値となる。すなわち、塩化ナトリウムの溶解度での塩化物イオン濃度である 6.1 M においては、1 価の銅イオン濃度に依存せず、全て CuCl_2^- の形となることを示している。

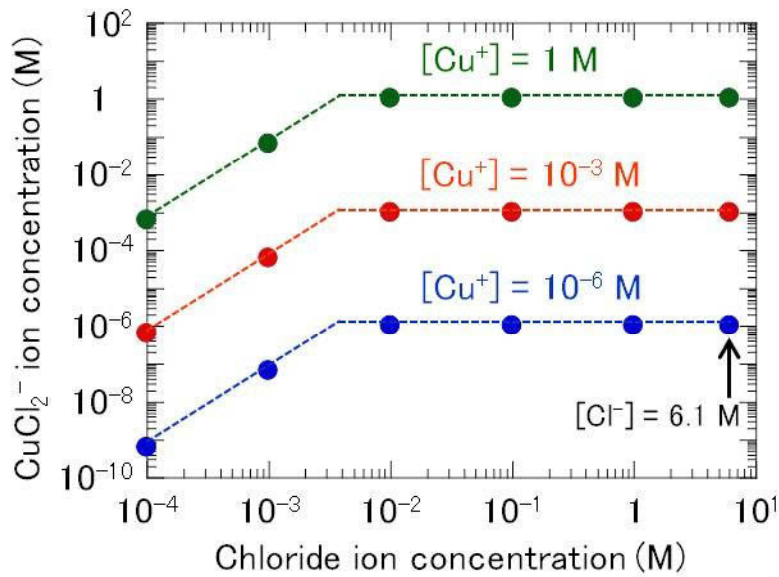
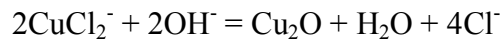


図 5-27 [Cu⁺]=10⁻⁶, 10⁻³ 及び 1 M における塩化物イオン濃度と CuCl₂⁻濃度との関係

塩化物イオンは表面水膜中で CuCl₂⁻として存在する。腐食が進むにつれて表面水膜中の 1 価の銅イオン濃度は上昇するので、CuCl₂⁻と亜酸化銅の平衡における安定性を以下の反応式から考察する。



$$2\log [\text{Cl}^-] - \log [\text{CuCl}_2^-] = -4 + \text{pH} \quad (5-71)$$

(5-71)式における CuCl₂⁻濃度を 10⁻⁶, 10⁻³ 及び 1 M とした場合の pH-pCl 図を図 5-28 に示す。図 5-28 は CuCl₂⁻濃度が増加すると CuCl₂⁻と亜酸化銅 (Cu₂O) の平衡の境界が図の左上方向に移動し、最終的には亜酸化銅が安定な領域となることを示している。このことは、CuCl₂⁻濃度の増加に伴い亜酸化銅の形成が促進されることを示唆している。

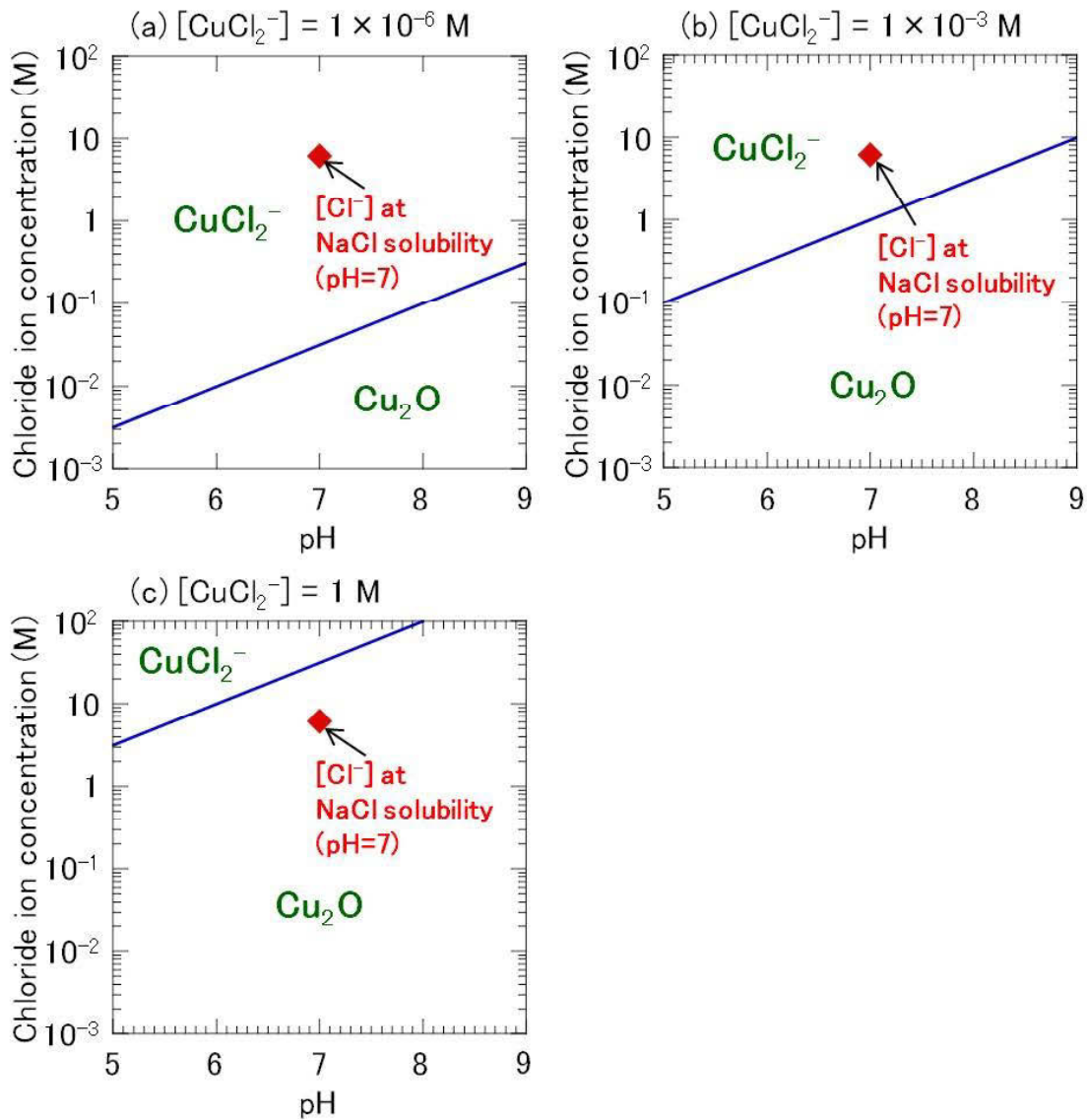


図 5-28 pH-pCl 図の Cu^+ 濃度依存性

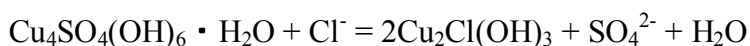
(a) $[\text{CuCl}_2^-] = 10^{-6} \text{ M}$, (b) $[\text{CuCl}_2^-] = 10^{-3} \text{ M}$, (c) $[\text{CuCl}_2^-] = 1 \text{ M}$

主として海塩粒子由来と考えられる塩化物イオンが微小腐食に与える影響をまとめると、塩化物イオンはアノード反応により生成された 1 価の銅イオンと錯イオン (CuCl_2^-) を形成し、さらに、その錯イオンの表面水膜中での増加は亜酸化銅の形成を促進する方向に作用する。なお、(5-71)式の進行により放出された塩化物イオンは(5-69)式で再び CuCl_2^- の生成に使われ、その繰り返しにより腐

食を促進するものと考えられる。なお、atacamite の生成については、次項に示すように posnjakite との競合を考慮する必要がある。

5. 3. 2 塩基性硫酸銅生成反応との競合

還元硫黄の影響を受けない環境においては、表面水膜中に硫酸イオンと塩化物イオンが共存する。それぞれのイオンを含む銅化合物の生成条件に加え、以下の式で表される相互の反応及び平衡条件を考慮する必要がある。



$$\log [\text{SO}_4^{2-}] - 2\log[\text{Cl}^-] = -0.09 \quad (5-72)$$

(5-72)式より、ある一組の硫酸イオン濃度及び塩化物イオン濃度における両相の安定性を判定できる。図 5-29 に $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ 、 $\text{pH} = 7$ における pCl-pSO_4^{2-} 図を示す。上記で議論してきたように、表面水膜中において取りうる硫酸イオン濃度及び塩化物イオン濃度は posnjakite の生成に必要な $6.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ 及び atacamite の生成に必要な $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ であるので、その組み合わせの点を●で示した。その点は posnjakite の安定領域に位置していた。このことは、実環境において posnjakite が微小腐食生成物として生成され、atacamite の検出が確認できないことが平衡論からも明らかである。

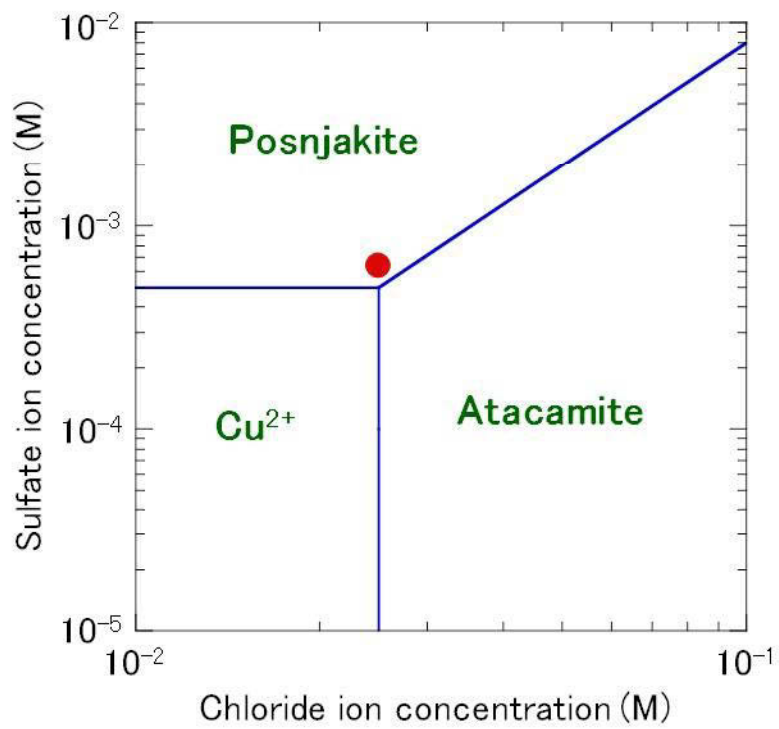


図 5-29 $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ 、 $\text{pH} = 7$ における pCl-pSO_4^{2-} 図

5. 3. 3 塩化物イオンの作用のまとめ

第3章及び第4章に示したように、塩化物イオンは相を形成せず、生成物の外層だけでなく内層に存在していた。また、塩化物イオンが内層に存在することが確認された生成物には表面に空隙が存在しており、腐食性イオンが内層に移動するための経路となりうることを示唆していた。すなわち、塩化物イオンが内層に移動して、銅イオン (Cu^+) との反応により錯イオン (CuCl_2^-) を形成し、錯イオン濃度が増加すると亜酸化銅を形成する。以上を総合して、塩化物イオンの作用シーケンスを考え、図 5-30 に示す。図 5-30 において点線で囲ったプロセスは、

A : 塩化ナトリウムの溶解及び電離

B : 酸素の溶解及び電気化学反応による水酸化物イオンの生成

C : 銅の溶解 (銅/亜酸化銅界面での銅のアノード反応)

D : 内層での錯イオン (CuCl_2^-) の生成

E : 錯イオンと水酸化物イオンとの反応による亜酸化銅の生成

である。以下、個々のプロセスについて説明する。

プロセスAに示した塩化ナトリウムの溶解に関しては、溶解度が大きい (25°C において水 100g に対して $35.9\text{g}^{41)}$) ことから、速やかに電離が進行するものと考えられる。

プロセスBは大気中の酸素の溶解及び溶存酸素の還元に伴う水酸化物イオンの生成である。

プロセスCは銅/亜酸化銅界面でのアノード反応による銅イオンの生成であり、塩化ナトリウムの溶解とは直接的に関係しない。しかしながら、塩化物イオンとの錯イオン形成やその後の亜酸化銅の生成のためには銅イオンの生成が必要であると考えられる。

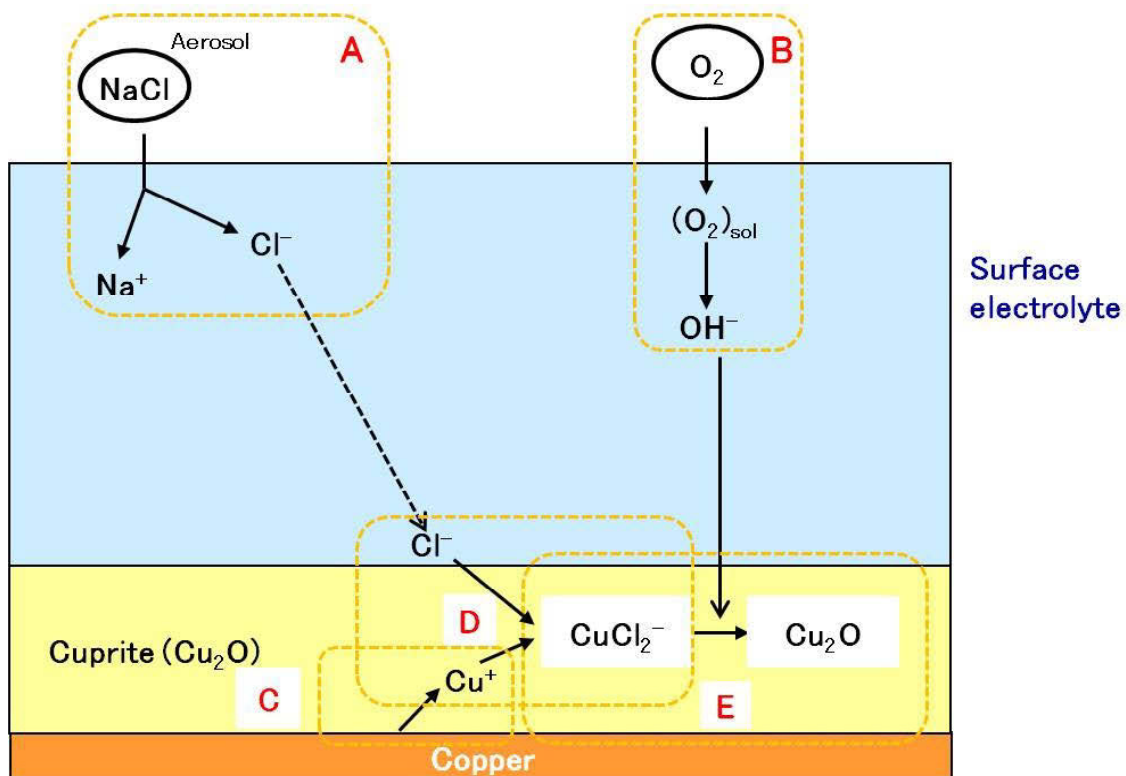


図 5-30 塩化物イオンの作用

プロセスDはプロセスCで生成した 1 価の銅イオンと内層に移動してきた塩化物イオンとの反応による CuCl_2^- (錯イオン) の生成である。図 5-27 に示したように、塩化物イオンは大気腐食において想定される塩化物イオン濃度では錯イオン (CuCl_2^-) として存在する (図 5-27)。

プロセスEは錯イオンと水酸化物イオンとの反応による亜酸化銅の生成である。このプロセスは(5-71)式に従い進行するが、このプロセスにおいて重要なのは錯イオン (CuCl_2^-) 濃度の増加である。図 5-28 に示したように錯イオン濃度が高濃度になると、(5-71)式により亜酸化銅が安定となり、塩化物イオンを放出する。この塩化物イオンはプロセスDの錯イオン形成に寄与することを通して腐食の進行に寄与するものと考えられる。

5. 4 小括

本章では、表面水膜への硫黄化合物及び塩化物の溶解、電離して生成するイオンの銅表面への作用について熱力学的解析等を行い、硫黄化合物及び塩化物が銅の微小腐食に与える影響を考察した。本章を小括すると以下の通りである。

- 1) 実環境条件における表面水膜への硫酸イオンの供給速度を二酸化硫黄とエアロゾルに含まれる硫酸イオンとで比較した結果、二酸化硫黄が硫酸イオンより早いことを明らかにした。すなわち、二酸化硫黄は *posnjakite* を生成するための硫酸イオンの供給の役割を果たす。
- 2) 実環境条件における *proton-induced dissolution* と *ammonium ion-induced dissolution* の速度を比較した結果、アンモニウムイオンが亜酸化銅の溶解の役割を果たすことを明らかにした。
- 3) 298 Kにおける銅-硫黄-水系の電位-pH図の作成により還元硫黄（硫化水素）の影響を検討した結果、安定相は硫化銅であることを明らかにした。この結果は、暴露実験で得られた知見と一致する。
- 4) 硫化水素が表面水膜に溶解して生ずる溶解種濃度から判断して、腐食生成物は亜酸化銅と硫化銅との混合膜となることが示唆された。硫化水素濃度の上昇は混合膜においてPB比の大きな硫化銅の比率を増加させるので、腐食を加速すると考えられる。
- 5) 塩化物イオンは内層においてアノード反応により生じた1価の銅イオンと反応して錯イオン (CuCl_2^-) を形成し、さらに、その錯イオンの表面水膜中

での増加は亜酸化銅の形成を促進する方向に作用する。一連の反応において塩化物イオンは触媒的作用により腐食を促進するものと考えられる。

5. 5 引用文献

- 1) 渡辺正満、松本守彦、酒井潤一、第 55 回材料と環境討論会講演集、C-108、p.221 (2008).
- 2) S. P. Sharma, *J. Vsc. Sci. Technol.*, 16, 1557 (1979).
- 3) E. McCafferty, U. Pravdic, and A. C. Zettlemoyer, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1720 (1970).
- 4) S. K. Chawla and J. H. Payer, *Corrosion*, 46, 860 (1990).
- 5) M. Watanabe, H. Ando, T. Handa, T. Ichino, and N. Kuwaki, *Zairyo-to-Kankyo*, 56, 10 (2007).
- 6) H. Strandberg and L. –G. Johansson, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 81 (1997).
- 7) B. I. Rickett and J. H. Payer, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3713 (1995).
- 8) 「材料環境学入門」、腐食防食協会編、p. 105、丸善 (1993).
- 9) J. Tidblad and T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, 38, 2201 (1996).
- 10) J. Tidblad and T. E. Graedel, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2666 (1997).
- 11) J. Tidblad, T. Aastrup, and C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, 152, B178 (2005).
- 12) W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1992).
- 13) D. Persson and C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1459 (1995).
- 14) J. Itoh, T. Sasaki, M. Seo, and T. Ishikawa, *Corros. Sci.*, 39, 193 (1997).
- 15) K. Nassau, P. K. Gallagher, A. E. Miller, and T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, 27, 669 (1987).
- 16) A. Kratschmer, I. Odnevall, and C. Leygraf, *Corros. Sci.*, 44, 425 (2002).
- 17) P. Eriksson, L. –G. Johansson, and H. Strandberg, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 53 (1993).
- 18) C. Leygraf and T. E. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, p. 277, The

- Electrochemical Society Series, Wiley Interscience, New York (2000).
- 19) M. Watanabe, T. Handa, T. Ichino, N. Kuwaki, and J. Sakai, *Zairyo-to-Kankyo*, 58, 143 (2009).
 - 20) T. E. Graedel, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1963 (1992).
 - 21) 「化学便覧基礎編 改訂 3 版」、日本化学会編、II-338、丸善 (1984)。
 - 22) R. E. Lobnig, R. P. Frankenthal, D. J. Siconolfi, J. D. Sinclair, and M. Stratmann, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2935 (1994).
 - 23) R. E. Lobnig and C. A. Jankoski, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 946 (1998).
 - 24) 「平成 7 年度関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書」、一都三県公害防止協議会 (1997)。
 - 25) 「平成 8 年度関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書」、一都三県公害防止協議会 (1998)。
 - 26) C. Leygraf and T. E. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, p. 66, The Electrochemical Society Series, Wiley Interscience, New York (2000).
 - 27) C. Leygraf and T. E. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, p. 17, The Electrochemical Society Series, Wiley Interscience, New York (2000).
 - 28) C. Leygraf and T. E. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, p. 52, The Electrochemical Society Series, Wiley Interscience, New York (2000).
 - 29) B. E. Roberts and P. Tremaine, *Can. J. Chem. Eng.*, 63, 194 (1985).
 - 30) P. Doby, *The Thermodynamic Properties of Aqueous Inorganic Copper Systems*, p. 39~49, INCRA MONOGRAPH IV (1977).
 - 31) S. Yee, R. A. Oriani, and M. Stratmann, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 55 (1991).
 - 32) J. P. Franey, T. E. Graedel, and G. W. Kammlott, *Atmospheric Corrosion*, W. H. Ailor, Editor, Chap. 25 (1982).
 - 33) T. E. Graedel, J. P. Franey, and G. W. Kammlott, *Corros. Sci.*, 23, 1141 (1983).

- 34) J. H. Payer, G. Ball, B. I. Rickett, and H. S. Kim, *Mater. Sci. Eng. A*, 198, 91 (1995).
- 35) K. Schwabe, *Corros. Sci.*, 4, 156 (1984).
- 36) N. B. Pilling and R. E. Bedworth, *J. Inst. Met.*, 29, 535 (1923).
- 37) 「最新・腐食事例解析と腐食診断法」、石原只雄監修、p. 634、株式会社テクノシステム (2008)。
- 38) D. W. Rice and P. Peterson, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1619 (1981).
- 39) G. Bianchi and P. Longhi, *Corros. Sci.*, 13, 853 (1973).
- 40) M. Braun and K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1666 (1979).
- 41) 「理化学辞典 第4版」、久保亮五、長倉三郎、井口洋夫、江沢洋編、p. 156、岩波書店 (1987)。

第6章 銅の微小腐食メカニズム

6.1 緒言

第3章及び第4章において微小腐食における生成物の特徴を明らかにし、第5章において硫黄酸化物（二酸化硫黄及びエアロゾル中の硫酸イオン）、還元硫黄（硫化水素）及び塩化物の個々の影響を熱力学的解析により明らかにした。以上の知見を総合し、実環境における銅の微小腐食メカニズムを検討した。

そこで、本章では、硫黄酸化物及び塩化物の影響の穏やかな環境（環境A）、還元硫黄の影響が顕著な環境（環境B）、硫黄酸化物の影響は穏やかで塩化物の影響が顕著な環境（環境C）及び硫黄酸化物、還元硫黄及び塩化物が複合して作用する環境（環境D）における銅の微小腐食メカニズムを提案する。

6.2 各環境における銅の微小腐食メカニズム

6.2.1 硫黄酸化物及び塩化物の影響の穏やかな環境（環境A）

環境Aにおける銅の微小腐食メカニズムを図6-1に示す。左側が硫黄酸化物、すなわち二酸化硫黄及びエアロゾル中の硫酸イオンによるメカニズムを示し、右側が塩化物によるメカニズムを示している。

表面水膜への硫酸イオンの供給は二酸化硫黄及びエアロゾル中の硫酸イオンの両方により行われる。第5章の解析結果から、二酸化硫黄が主として硫酸イオンの供給の役割を果たすと考えられる。

一方、Stummの提案したproton-induced dissolution及びammonium ion-induced dissolutionに基づき、二酸化硫黄の溶解により放出される水素イオン及びエアロゾル中のアンモニウムイオンが自然酸化膜である亜酸化銅を溶解する。第5章の解析結果から、アンモニウムイオンが主として亜酸化銅の溶解を担うと考えられる。亜酸化銅の溶解により生成した1価の銅イオンは表面水膜で酸化さ

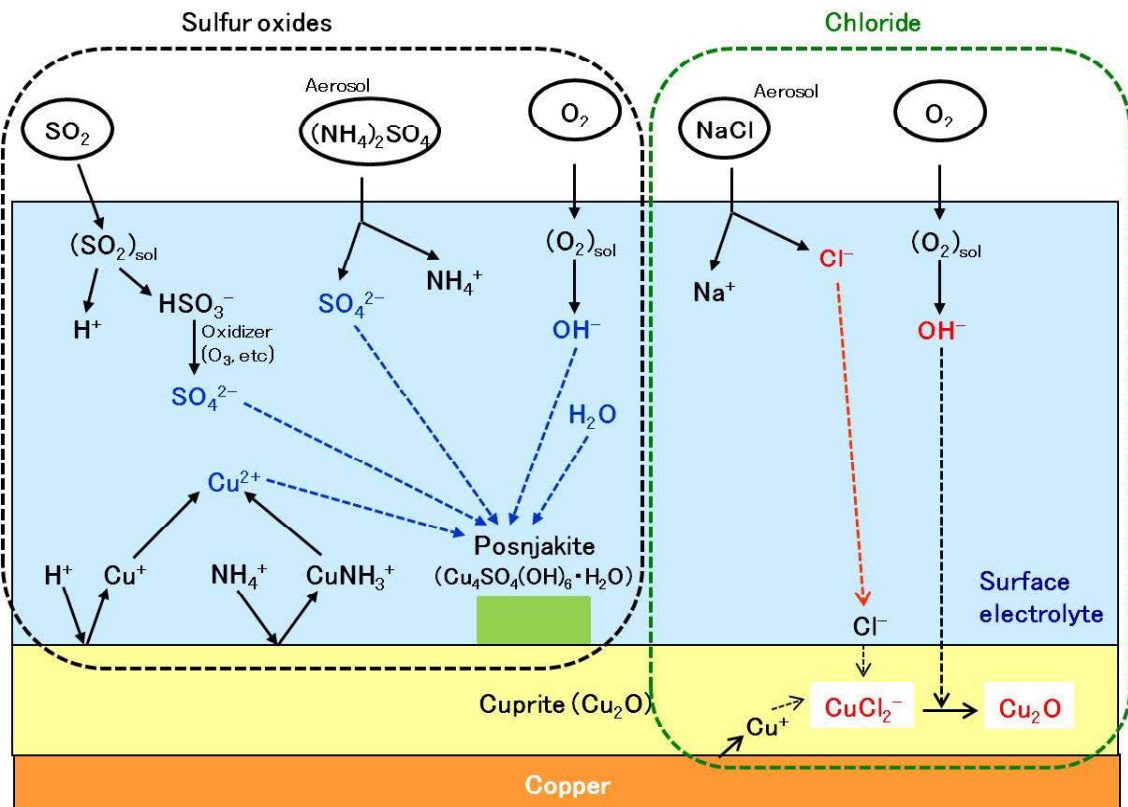


図 6-1 環境 A における銅の微小腐食メカニズム

れ 2 価の銅イオンとなる。硫酸イオン及び 2 価の銅イオン、溶存酸素の還元反応により生じた水酸化物イオン及び水分子から posnjakite が生成する。この反応は生成物表面で起こる。

一方、海塩粒子に主として由来すると考えられる塩化物イオンは亜酸化銅が空隙を有しているため、生成物の内層に移動し、錯イオン (CuCl₂⁻) を形成する。内層での錯イオン濃度が増加すると、亜酸化銅の生成が起こる。

以上示した硫黄酸化物及び塩化物によるメカニズムが並行して進行するものと考えられる。

6. 2. 2 還元硫黄の影響が顕著な環境（環境 B）

環境 B における銅の微小腐食メカニズムを図 6-2 に示す。還元硫黄の典型的なガスである硫化水素が表面水膜に電離して生じる硫化水素イオンが自然酸化膜表面の水酸基を交換し、中間体 (CuSH) を経由して硫化銅が形成する。一方、溶存酸素の還元により生じた水酸化物イオンにより自然酸化膜表面が終端されて亜酸化銅が形成する。すなわち、硫化と酸化が並行する。

還元硫黄が影響する場合には銅と比較して体積が大きい硫化銅が形成するため、内部応力の発生によるクラックの発生、さらに生成物の剥離により、生成物は非保護性となり、腐食が速く進行する。

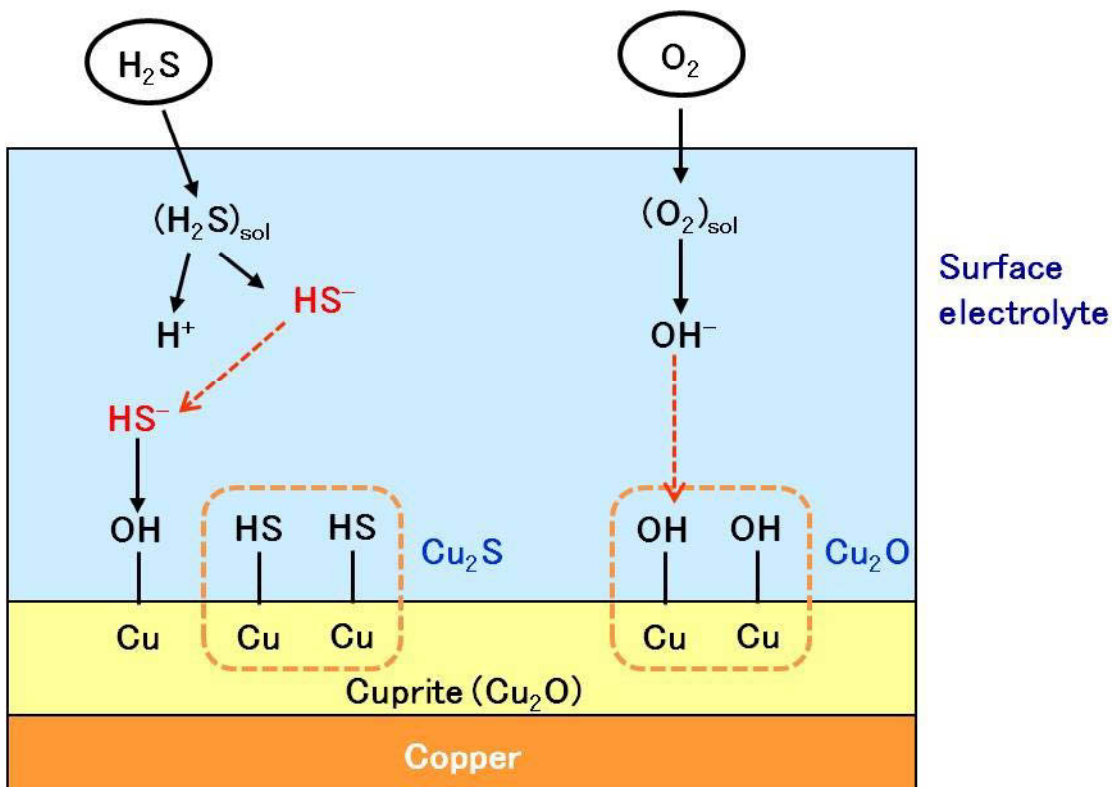


図 6-2 環境 B における銅の微小腐食メカニズム

6. 2. 3 硫黄酸化物の影響は穏やかで塩化物の影響が顕著な環境（環境 C）及び硫黄酸化物、還元硫黄及び塩化物が複合して作用する環境（環境 D）における銅の微小腐食メカニズム

環境 C 及び環境 D における銅の微小腐食メカニズムは図 6-1 に示した環境 A の腐食メカニズムと本質的に同一である。環境 C においては塩化物の影響が顕著であることから図 6-1 における右側の塩化物イオンによるメカニズムが促進されると考えられる。一方、環境 D においては硫黄酸化物、還元硫黄及び塩化物の影響が顕著な環境であるが、微小腐食の生成物には硫化銅は検出されなかった。環境 D における二酸化硫黄の濃度平均値は 275 ppb であり、二酸化硫黄の溶解に伴い表面水膜の pH は 4.2 となる。その pH における硫化水素の溶解種が硫化水素イオンではないために、硫化が進まなかったものと考えられる。

6. 3 小括

本章を小括すると以下の通りである。

- 1) 硫黄酸化物及び塩化物が作用する環境における微小腐食メカニズムは、硫黄酸化物による生成物外層での posnjakite の生成及び生成物内層での塩化物イオンによる錯イオン (CuCl_2) の形成とそれに引き続く亜酸化銅の形成の組み合わせで説明できる。
- 2) 還元硫黄が作用する環境における微小腐食メカニズムは、還元硫黄（硫化水素）の作用による硫化銅の生成と溶存酸素の還元に伴い生成する水酸化銅イオンによる亜酸化銅の生成の組み合わせで説明できる。

- 3) 塩化物の影響が顕著な環境における微小腐食メカニズムは高濃度塩化物により亜酸化銅の形成が促進されること、また、硫黄酸化物、還元硫黄及び塩化物が複合して作用する環境における微小腐食メカニズムは高濃度硫黄酸化物及び塩化物により *posnjakite* 及び亜酸化銅の形成が促進されることにより説明できる。

第7章 長期暴露との関係

7. 1 緒言

前章までに銅の微小腐食における生成物の特徴と共に、微小腐食における生成物の形成に対する硫黄化合物及び塩化物の影響を明らかにし、微小腐食メカニズムを提案した。屋外における銅の大気腐食に関する従来¹⁻⁶⁾の知見はそのほとんどが年単位の長期暴露に関するものである¹⁻⁶⁾。

そこで、本章では銅の微小腐食と長期暴露による腐食との関係を明らかにすることを目的とする。生成物の変化の様子を捉えるために、環境 A (都市部)において最長1年間の暴露実験を実施し⁷⁾、暴露後に銅表面に生成した生成物の同定、表面形態観察、生成物中の腐食促進元素の深さ方向分布を解析し、微小腐食と長期暴露による腐食を生成物の観点から考察する。

また、他の研究者により報告されている数ヵ月から数年の銅の暴露実験データ^{4,5)}や長期間経過した銅屋根等の腐食データ⁸⁾と本研究で得られた腐食速度データとの比較を行い、微小腐食と長期暴露による腐食を腐食速度の観点から考察する。

7. 2 都市部における暴露実験

7. 2. 1 暴露実験の概要

暴露実験に使用した銅板試験片は第3章と同様である。暴露実験は、東京都武蔵野市(都市部)にある NTT 武蔵野研究開発センタ敷地内において実施した。小型百葉箱を地上 1.5 m に設置し、その中に 15 枚の銅板を暴露した。暴露期間を 1, 2, 3, 6, 12 ヶ月 (2001.9.26~2002.9.25) とし、各暴露期間経過後に 3 枚ずつを回収した。暴露期間の小型百葉箱内の温度及び相対湿度を小型温湿度記録計によりモニタすると共に、ガス状物質である二酸化硫黄(SO₂)、二酸化窒素(NO₂)

及び塩化水素（HCl）をパッシブサンプラーにより捕集し、イオンクロマトグラフィにより分析してガス濃度を定量した。なお、パッシブサンプラーは1ヵ月毎に交換した。

表 7-1 に暴露期間中の平均温度及び平均相対湿度を、表 7-2 に暴露期間中の二酸化硫黄、二酸化窒素及び塩化水素濃度を示す。

表 7-1 暴露期間中の平均温度及び平均相対湿度

期間	開始	終了	平均温度(°C)	平均RH(%)
第1回	2001.9.26	2001.10.24	18.4	70
第2回	2001.10.24	2001.11.21	12.8	69
第3回	2001.11.21	2001.12.25	8.2	57
第4回	2001.12.25	2002.1.23	5.8	55
第5回	2002.1.23	2002.2.25	5.3	51
第6回	2002.2.25	2002.3.26	10.9	51
第7回	2002.3.26	2002.4.24	15.2	60
第8回	2002.4.24	2002.5.23	16.8	71
第9回	2002.5.23	2002.6.26	21.2	72
第10回	2002.6.26	2002.7.24	26.5	76
第11回	2002.7.24	2002.8.23	28.4	69
第12回	2002.8.23	2002.9.25	24.1	76

表 7-2 暴露期間中の二酸化硫黄、二酸化窒素及び塩化水素濃度

期間	平均ガス濃度(ppb)		
	SO ₂	NO ₂	HCl
第1回	0.2	12.0	<0.2
第2回	0.3	12.0	<0.2
第3回	0.3	13.4	<0.2
第4回	0.3	11.8	<0.2
第5回	1.1	12.9	<0.2
第6回	1.3	43.3	1.7
第7回	0.3	10.9	0.2
第8回	<0.2	9.8	<0.2
第9回	<0.2	9.7	<0.2
第10回	<0.2	8.9	<0.2
第11回	<0.2	8.3	0.2
第12回	0.3	8.6	<0.2

7. 2. 2 腐食生成物の分析方法及び分析条件

生成物に含まれる結晶相を同定するため、X線回折分析法を用いた。分析にはリガク製X線回折装置RU 200を用い、ターゲットを銅(Cu)とした。また、管電圧及び電流を50 kV及び200 mAとした。

生成物の表面形態観察には走査型電子顕微鏡を用いた。分析には日本電子製JSM-890を用い、電子線加速電圧を3 kVとした。試料表面のチャージアップを防ぐため、試料表面を白金(Pt)でコートした。

生成物に含まれる元素の深さ方向分析にはグロー放電発光分析法を用いた。分析にはJobin Yvon製N-5000RFを用い、印加周波数及び低電力をそれぞれ13.56 MHz、40 Wとした。またAr圧を775 Pa、分析面積を直径4 mmとした。

7. 2. 3 腐食生成物の分析結果

本項では腐食生成物の分析結果を示す。

X線回折分析により得られた腐食生成物中の結晶相を表 7-3 にまとめて示す。全ての暴露期間で共通して検出されたのは亜酸化銅 (Cu_2O) と posnjakite ($\text{CuSO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) であった。また、暴露期間 12 ヶ月では、前記の結晶相に加え、brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) と nantokite (CuCl) が検出された。

表 7-3 生成物中の結晶相の同定結果

Exposure period (months)	Crystalline phases
1	cuprite (Cu_2O), posnjakite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
2	cuprite (Cu_2O), posnjakite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
3	cuprite (Cu_2O), posnjakite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
6	cuprite (Cu_2O), posnjakite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
12	cuprite (Cu_2O), posnjakite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), nantokite (CuCl)

図 7-1 に銅板表面の高倍（10,000 倍）の SEM 像を示す。図 7-1 (a)及び(b)に示すように、直径数 μm 大の多くの塊状腐食生成物が観察された。また、図 7-1 (a)に示した 1 ヶ月暴露後の表面にはサブミクロンの大きさの球状の腐食生成物が観察された。

暴露 3 ヶ月後（図 7-1 (c)）には、塊状の腐食生成物が表面の電子顕微鏡写真で明確に観察された。また、小さな塊状の腐食生成物も確認できたことから、これらが成長したものと考えられる。すなわち、塊状腐食生成物は暴露期間の増加に伴い面的に成長する。暴露 3 ヶ月後に観察された大きな塊状腐食生成物の形態は、暴露 6 ヶ月後（図 7-1 (d)）では著しく変化する。図 7-1 (d)に観察されるように、フレーク状または板状の腐食生成物（以降、フレーク状腐食生成物と記す）が集合した形態に変化した。

図 7-1 (e)に示したように 12 ヶ月暴露後には、表面形態は再び変化した。表面にはサブミクロンの大きさのブロック状の腐食生成物が観察された。

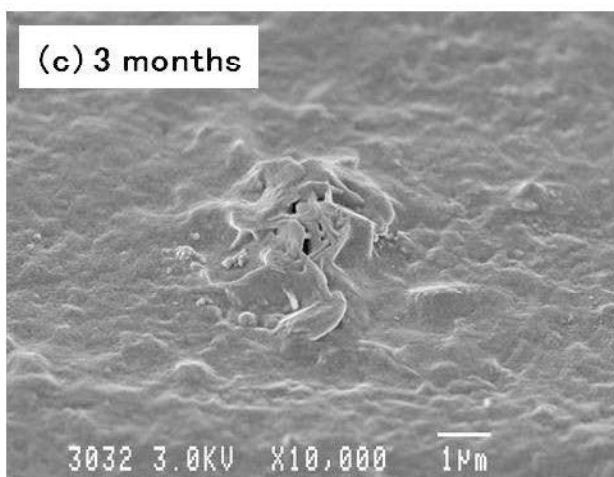
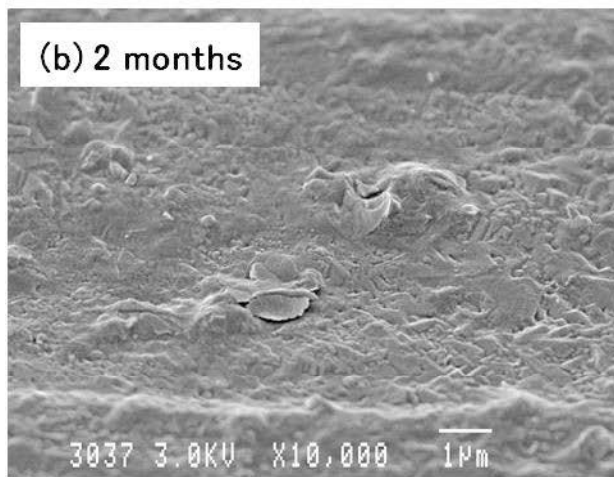
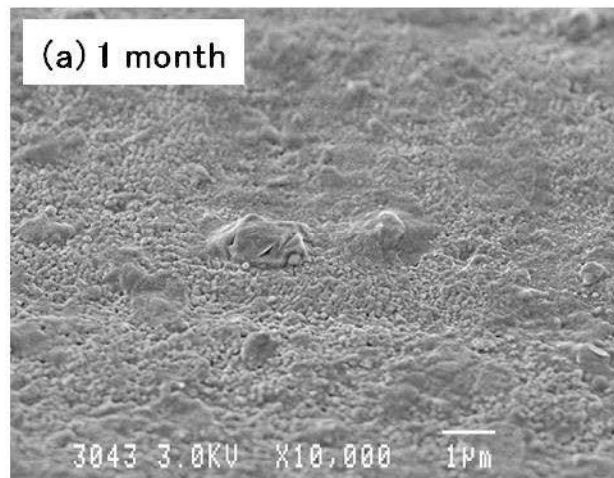


図 7-1 暴露銅板表面の SEM 像(10,000 倍);(a)暴露 1 カ月,(b)暴露 2 カ月,
(c)暴露 3 カ月,(d)暴露 6 カ月,(e)暴露 12 カ月

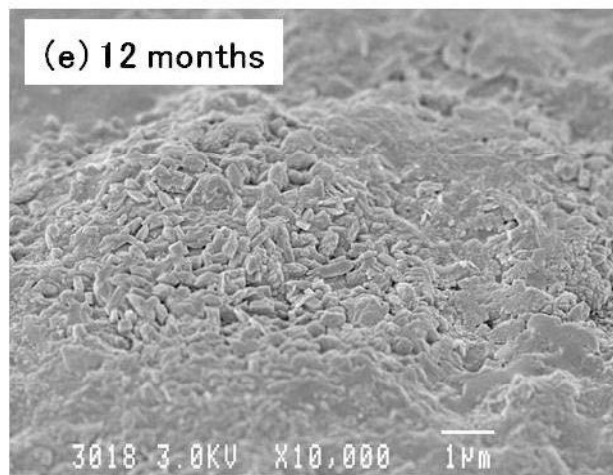
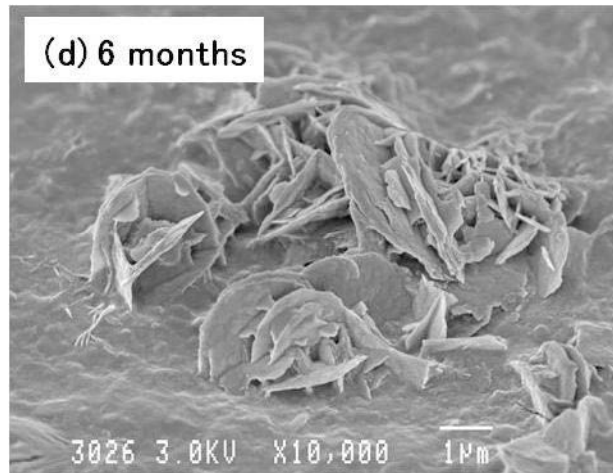


図 7-1 暴露銅板表面の SEM 像(高倍率);(a)暴露 1 カ月,(b)暴露 2 カ月,
(c)暴露 3 カ月,(d)暴露 6 カ月,(e)暴露 12 カ月

酸素の深さ方向分布の暴露期間による変化を図 7-2 に示す。暴露期間を長くすることにより、表面の酸素濃度及び酸素を含む層（酸化層）の厚さが増加しており、腐食の進行を示していた。

酸素の深さ方向分布より決定した酸化層厚さの暴露期間依存性を図 7-3 に示す。酸化層厚さは極大を過ぎた後のプロファイルを外挿することにより決定した。酸化層厚さは最初の 6 ヶ月まで放物線的な成長挙動を示した。

図 7-4 及び図 7-5 に硫黄及び塩化物の深さ方向分布の暴露期間による変化を示す。図 7-4 に示したように、硫黄濃度は表面で最も高く、腐食層の内側に行くにつれて急激に減少した。一方、図 7-5 に示すように、塩化物の深さ方向分布は暴露期間によりその形状が顕著に変化した。

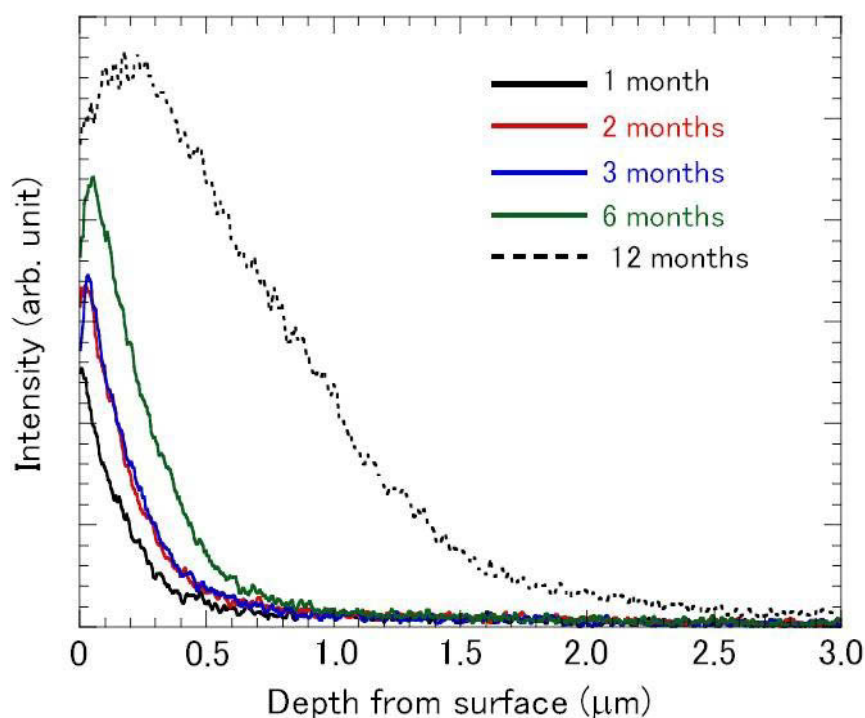


図 7-2 酸素の深さ方向分布の暴露期間による変化

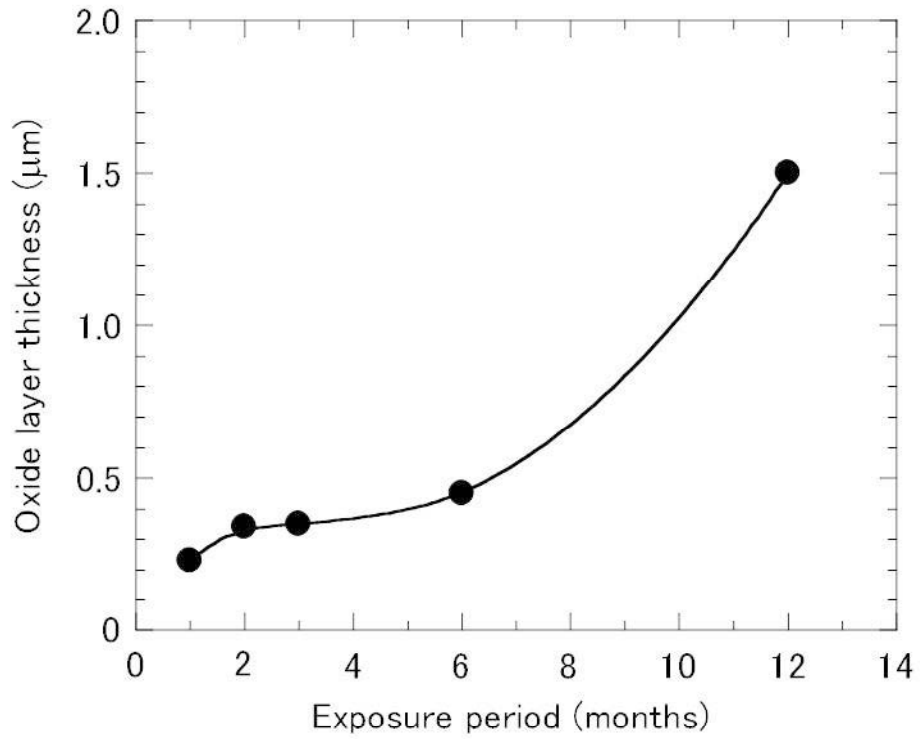


図 7-3 酸化層厚さの暴露期間による変化

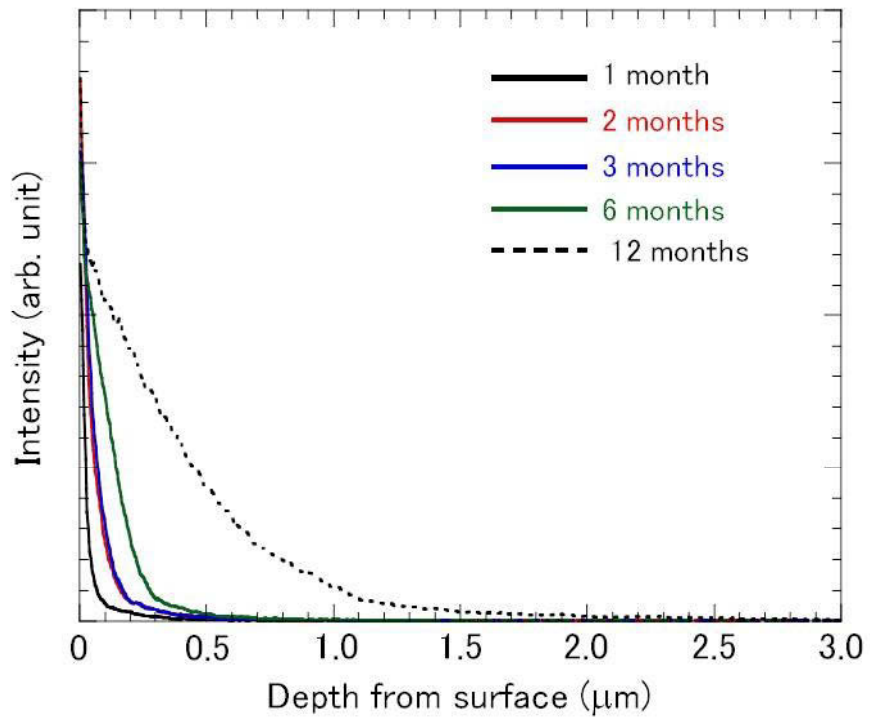


図 7-4 硫黄の深さ方向分布の暴露期間による変化

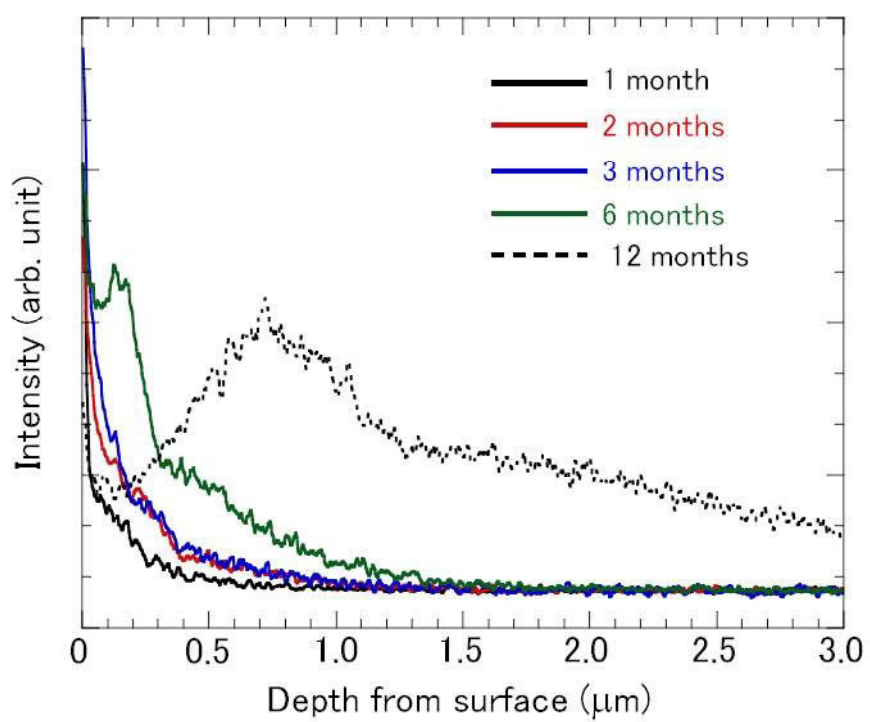


図 7-5 塩化物の深さ方向分布の暴露期間による変化

7. 2. 4 考察

表 7-3 に示した亜酸化銅及び posnjakite は暴露期間 1 ヶ月で検出されており、環境 A、環境 C 及び環境 D における微小腐食の生成物の知見と一致した。塩基性硫酸銅の 1 種である brochantite は 1 年以上の長期暴露で検出される典型的な腐食生成物である^{1,3,10)}。銅腐食生成物の発達における塩基性硫酸銅の相変化、すなわち、posnjakite から brochantite への変化については幾つかの報告がある^{1,3,10)}。Nassau らは、posnjakite が限られた pH 範囲で生成し、降雨の影響により消失すると報告している¹¹⁾。今回の実験では銅板を百葉箱の中で暴露しているため、銅板表面が直接、降雨にさらされることは考えにくい。Leygraf と Graedel は、銅、亜鉛、炭素鋼の腐食生成物の成長が暴露中の乾湿繰返しによりもたらされることを報告している¹²⁾。今回の暴露実験における腐食生成物の相変化も環境中の乾湿繰返しによるものと考えられる。

第 3 章に示した微小腐食の生成物の同定結果と同様に、暴露 1 ヶ月後では塩化物イオンを含む腐食生成物は検出されなかった。暴露 6 ヶ月後までは同様に検出されなかった。銅板表面への多量の高塩粒子の付着が期待される海岸地域での暴露実験では、比較的短時間で塩化物イオンを含む銅腐食生成物が生成することが知られており、Fonseca らは、海岸地域での暴露実験の結果、暴露 2 ヶ月で塩基性塩化銅の 1 種である paratacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) が生成したことを報告している⁴⁾。また、Veleva らは、海岸地域の 3 地点での暴露実験を行い、2 地点では暴露 1 ヶ月で paratacanite が生成されたことを報告している¹³⁾。今回の暴露実験は東京都武蔵野市で実施しており、東京湾からの距離はおよそ 20 km である。東京及び埼玉の高塩粒子濃度 (表 3-13) から、暴露地点の高塩粒子濃度は $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であることが推定され、濃度として高くないと考えられる。

一方、暴露 12 ヶ月後には、暴露に伴い蓄積した塩化物イオンが nantokite (CuCl) を形成していることが明らかとなった。塩化物イオンを含む腐食生成物として

nantokite が最初に生成することは Leygraf らにより指摘されており¹⁴⁾、今回の暴露実験の結果もそれと一致した。また、nantokite が塩基性塩化銅の 1 種である atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) の前駆体であることも示唆されている¹⁴⁾。しかしながら、後述するように nantokite は生成物の内層に存在しており、表面で相変化する塩基性硫酸銅とは状況が異なると考えられる。

図 7-1(a)に観察された塊状腐食生成物は posnjakite であると推定される。第 3 章に示したように posnjakite には明確な板状結晶を示す場合と形状の不明確な塊状を示す場合とが存在する。今回の場合は形状の不明な塊状に対応すると考えられる。銅腐食生成物の表面形態に関する報告から得られる知見は、表面形態はそれぞれに異なることを示している^{2, 15-21)}。なお、球状の腐食生成物は第 3 章に示したように亜酸化銅に対応するものと考えられる。

X 線回折分析の結果から判断して、図 7-1(d)に示したフレーク状の腐食生成物は posnjakite に由来するものであり、また図 7-1(c)及び図 7-1(d)から、この腐食生成物が塊状腐食生成物から形成されたと考えられる。フレーク状の腐食生成物は乾湿繰返しが行われる中で表面の吸着水膜における溶解析出反応により生成されたものであると推定される。図 7-1(d)に示した腐食生成物に類似した形態は Odnevall ら^{2, 20)}や FitzGerald ら²¹⁾により報告されている。Oodnevall らは、それらを亜酸化銅が posnjakite に変化する途中段階の中間層に由来するものであるとし²⁾、一方、FitzGerald らは brochantite に由来するものであると報告している²¹⁾。

表 7-3 に示したように、暴露 12 ヶ月後に生成した腐食生成物は 2 種類の塩基性硫酸銅 (posnjakite 及び brochantite) を含んでいた。図 7-1(e)に示したブロック状の腐食生成物は posnjakite の一部が乾湿繰返しの作用により brochantite に変化した表面を表しているものと考えられ、この表面形態の変化も表面吸着水中における溶解析出反応に起因するものと推定される。

図 7-2 に示した酸素の深さ方向分布の変化は、亜酸化銅や posnjakite を含む生

成物の成長を反映しているものと考えられる。上記のように暴露期間を長くすることにより酸化層が厚くなることは期待される挙動である。しかしながら、2 ヶ月暴露後と 3 ヶ月暴露後の試料の酸素の深さ方向分布はほとんど変化が見られなかった。この原因として表面の濡れ時間の影響が考えられる。温度が 0°C より高くかつ相対湿度が 80%以上となる時間を濡れ時間と定義すると、暴露開始 1 ヶ月目及び 1~2 ヶ月目では共に 0.40 であるのに対し、暴露 2~3 ヶ月目では 0.22 とおよそ半分に低下する。その結果、腐食速度が著しく低下したのと考えられる。

図 7-3 に示したように、酸化層厚さは最初の 6 ヶ月まで放物線的な成長挙動を示し、腐食生成物が保護層として機能することを示唆している。しかしながら、12 ヶ月暴露後には酸化層は著しく増加しており（約 1500 nm）、6 ヶ月暴露後の約 3 倍になっている。

銅の長期暴露における腐食層厚さと暴露期間の間には放物線則の関係があることが報告されており^{4,8,22,23)}、図 7-3 のように腐食層が著しく増加するような挙動は示さない。しかしながら、これまでの報告は年単位あるいはそれ以上の期間であり、数ヶ月という期間で腐食層の挙動を調べた場合には、今回の暴露実験で見られたような腐食層厚さの増加も観察される可能性がある。長期暴露では塩基性硫酸銅の 1 種である brochantite を外層、亜酸化銅を内層とする明確な二層構造が形成されることが Franey ら²⁴⁾により報告されている。この構造において、亜酸化銅が保護層の役割を果たし、拡散律速となることにより腐食速度が低下する。今回の暴露実験では最長で 1 年間の暴露期間であり、亜酸化銅層が保護層として機能する以前の段階であったことが考えられる。

第 4 章に示したように環境 A で生成した生成物の硫黄及び塩化物の深さ方向分布²⁵⁾は異なっていた。第 4 章では 1 ヶ月暴露後の銅板上の腐食生成物中の元素の深さ方向分布であるのに対し、図 7-4 及び図 7-5 は腐食生成物が発達する間

の硫黄及び塩化物の深さ方向分布である。

硫黄の深さ方向分布の変化は表 7-3 に示した塩基性硫酸塩である *posnjakite* や *brochantite* の表面での形成及び成長に起因するものと考えられる。*Brochantite* が 12 ヶ月暴露後に初めて検出されていることを考慮すると、硫黄を含む層（硫黄含有層）の厚さの増加は *posnjakite* の形成・成長を主として反映しているものと考えられる。図 7-2 に示した酸素の深さ方向分布に見られたのと同様に 6 ヶ月暴露後と 12 ヶ月暴露後で硫黄含有層の厚さは顕著に異なっていた。蛍光 X 線の分析結果、6 ヶ月及び 12 ヶ月暴露後の暴露銅板上の硫黄付着量はそれぞれ 1.34 及び 3.44 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、硫黄を含む層の厚さの増加は合理的であると言える。

1～3 ヶ月暴露後の腐食生成物中の塩化物の深さ方向分布は同一の形状を示し、表面での濃度が最も多く、内部では急激にその濃度が低下した。しかしながら、6 ヶ月暴露後では塩素の深さ方向分布は 2 つの成分を有していた。1 つは最表面から 0.3 μm までの成分ともう 1 つは 0.3 μm 以降の成分である。前者（最表面から 0.3 μm ）は表面の塩化物と考えられる。一方、0.3 μm 以降の成分については、表面の空隙を介した塩化物イオンの内層への移動に起因すると考えられる。

図 7-5 に示すように 12 ヶ月暴露では塩素の深さ方向分布はそれまでと大きく変化し、0.7 μm 付近に最大を示すようになった。上述したように 12 ヶ月暴露後では、硫黄を含む層の厚さも 6 ヶ月暴露後と比較して大幅に厚くなり、これは塩基性硫酸銅の成長に起因する。

Nantokite の生成は次式に従うと考えられる。



表 7-3 に示したように、12 ヶ月暴露後では腐食生成物に *nantokite* が含まれており、その生成条件を満たしていたと推定できる。

第 3 章に示した生成物の熱力学的解析の結果から、塩化銅 (*nantokite*) の生成

に必要な塩化物イオン濃度は表面水膜が中性 (pH=7)、Cu⁺濃度が 1×10^{-6} M の条件で 1.6×10^{-1} M である²⁶⁾。12 ヶ月暴露後の塩素量 $4.79 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と平均相対湿度 76% から塩化物イオン濃度を算出すると 1.5×10^{-1} M であり、nantokite の生成に必要な塩化物イオン濃度とほぼ同じ濃度であった。

7. 3 微小腐食と長期暴露との関係

7. 3. 1 腐食生成物の観点からの考察

硫黄酸化物及び塩化物が作用する環境（環境 A、環境 C 及び環境 D）における微小腐食の生成物は亜酸化銅と posnjakite である。7. 2 で示した環境 A での最長 1 年間の暴露実験では、1 年暴露後には亜酸化銅と posnjakite に加えて brochantite や nantokite が生成することが明らかとなった。提案されている長期暴露での銅腐食生成物のシーケンス（降雨の影響を受けない条件）³⁾を図 7-6 に示す。今回得られた結果は、従来から提案されているシーケンスと一致した。Nantokite に関しては、生成が遅いことを示唆する結果となった。

図 7-6 の太線で囲んだ腐食生成物は 7. 2 の暴露試験で確認できた結晶相である。微小腐食で確認された亜酸化銅と posnjakite のうち、亜酸化銅は銅板を洗浄した後に大気に短時間暴露されたただけであっても生成する。その事実は暴露銅板表面の XPS スペクトル（Cu LMM Auger スペクトル）が亜酸化銅の成分を

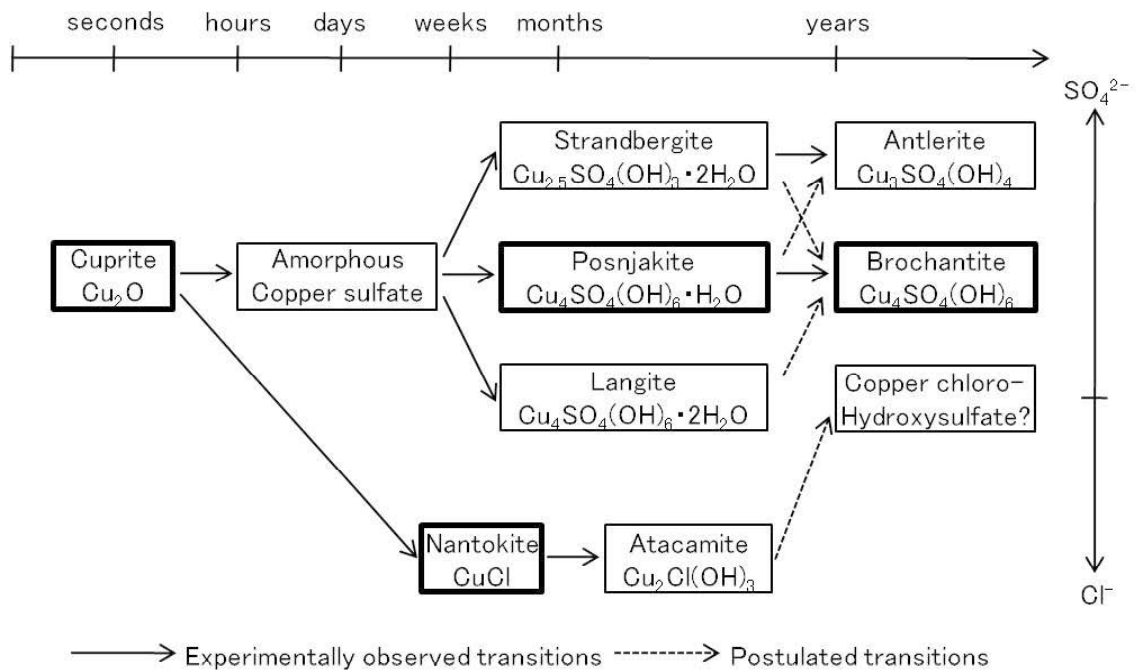


図 7-6 銅腐食生成物の生成シーケンス(降雨の影響を受けない条件)³⁾

有することにより明らかである⁹⁾。暴露に伴い、その厚みを増し、1ヵ月暴露後ではX線回折パターンで検出されるまでになる。長期暴露後の腐食生成物に亜酸化銅が含まれることについては多くの報告があり^{1,3,8,10,27)}、亜酸化銅の長期暴露における成長挙動についても報告されている。Atrensらの報告⁸⁾では最長154年まで暴露した銅板の分析の結果、亜酸化銅の成長挙動は放物線的挙動を示し、15年暴露以降では亜酸化銅の厚さは変わらないことを示している。Kratschmerらは8年間(1,2,4及び8年)の銅板暴露試験の結果をまとめており、亜酸化銅の量は暴露時間を長くするに伴い継続的に増加することを示している³⁾。その結果の一例として、SO₂及びNO₂濃度が高い地域(グループ1)及びSO₂及びNO₂濃度が低い地域(グループ4)の亜酸化銅量(平均値)の暴露時間依存性を図7-7に示す³⁾。

Kratschmerらが指摘したように、暴露時間の増加に伴い、亜酸化銅量は継続的

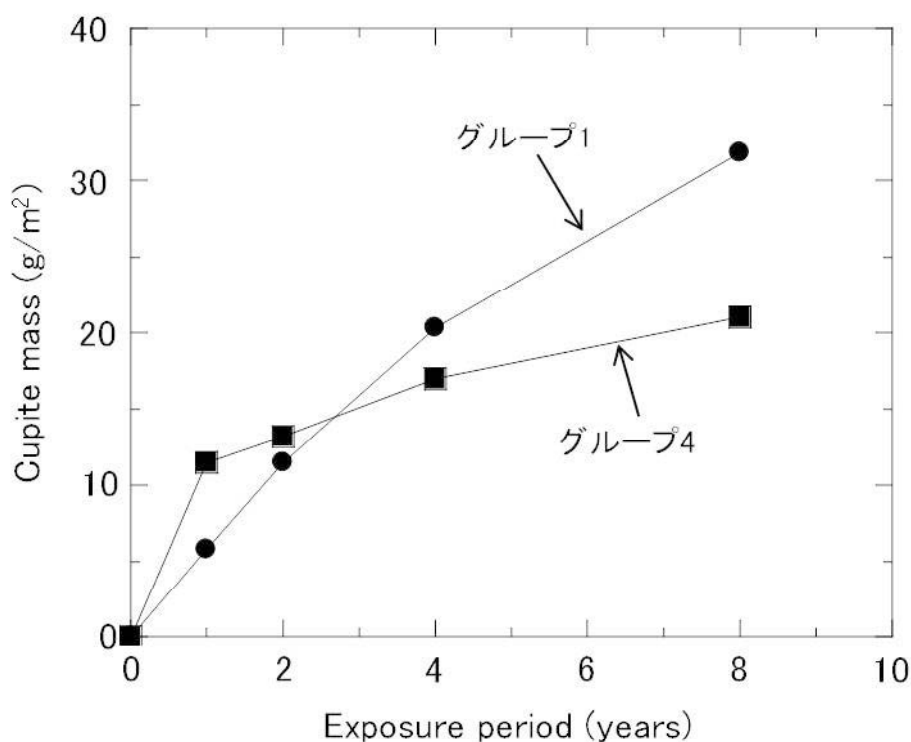


図 7-7 亜酸化銅量(平均値)の暴露時間による変化³⁾

に増加しているが、グループ 4 では 1 年暴露後という早い段階から放物線的挙動を示しており、グループ 1 においても 4 年及び 8 年暴露後には亜酸化銅量の増加に頭打ちの傾向が認められる。このことは前記の Atrens らの結果と一致し、亜酸化銅が厚くなると亜酸化銅中の銅イオン (Cu^+) の拡散が律速となるためにその成長速度は緩やかになると考えられる。

一方、亜酸化銅と共に検出される posnjakite に関しては最終的に brochantite に変化することが報告されている^{1,3,10}。7. 2 で示した環境 A での 1 年間の暴露実験においては、表 7-3 に示したように 12 ヶ月 (1 年) 暴露後で初めて brochantite が検出されていた。12 ヶ月暴露後までの posnjakite の成長挙動を図 7-8 に示す。図 7-8 の縦軸は X 線回折における posnjakite の(001)面の強度を銅(111)面で規格化した強度であり、その強度が posnjakite の量に比例すると仮定した。図 7-8 は posnjakite 量は暴露期間を長くするに伴い増加し、特に 6 ヶ月から 12 ヶ月暴

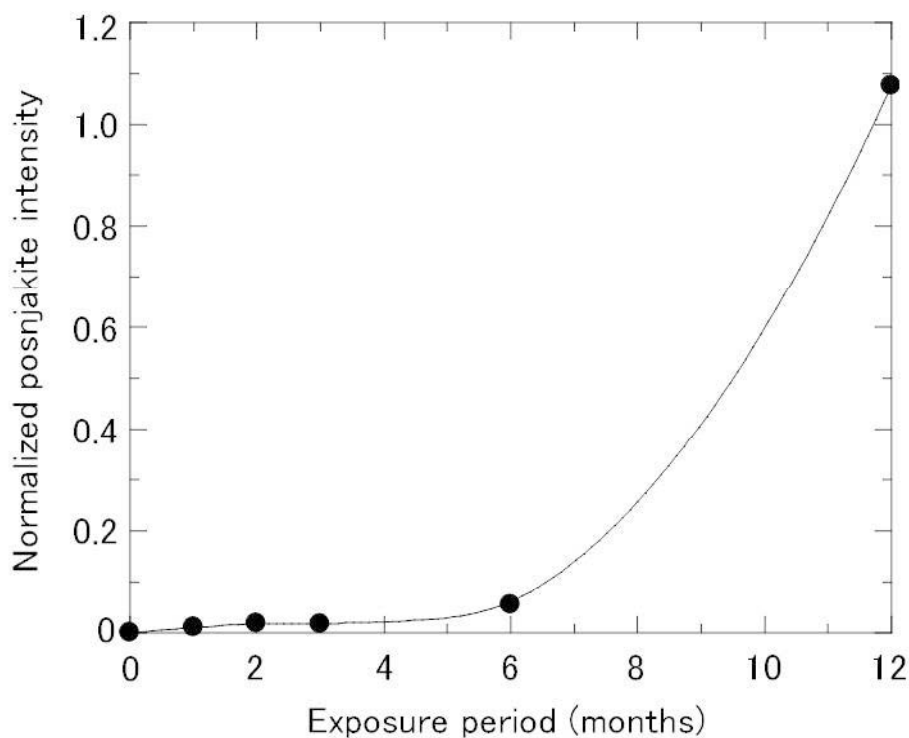


図 7-8 posnjakite 量の暴露時間による変化

露の間に著しく増加していることを示している。

Kratschmer らの報告³⁾では、図 7-7 に示した亜酸化銅と同様に、塩基性硫酸銅である posnjakite や brochantite の量も定量している。図 7-9 にイギリスの Wells 教会で暴露した銅板上の posnjakite 及び brochantite 量のデータを示す。図 7-9 より、posnjakite 量は 2 年暴露後で最も多くなり、その後減少するという傾向が、一方、brochantite は年々増加していく傾向が認められる。Nairn ら¹⁾、Nassau ら¹⁰⁾も Kratschmer らと同様の報告を行っており、数年以上の長期暴露においては posnjakite の brochantite への相変化が起こることが期待される。

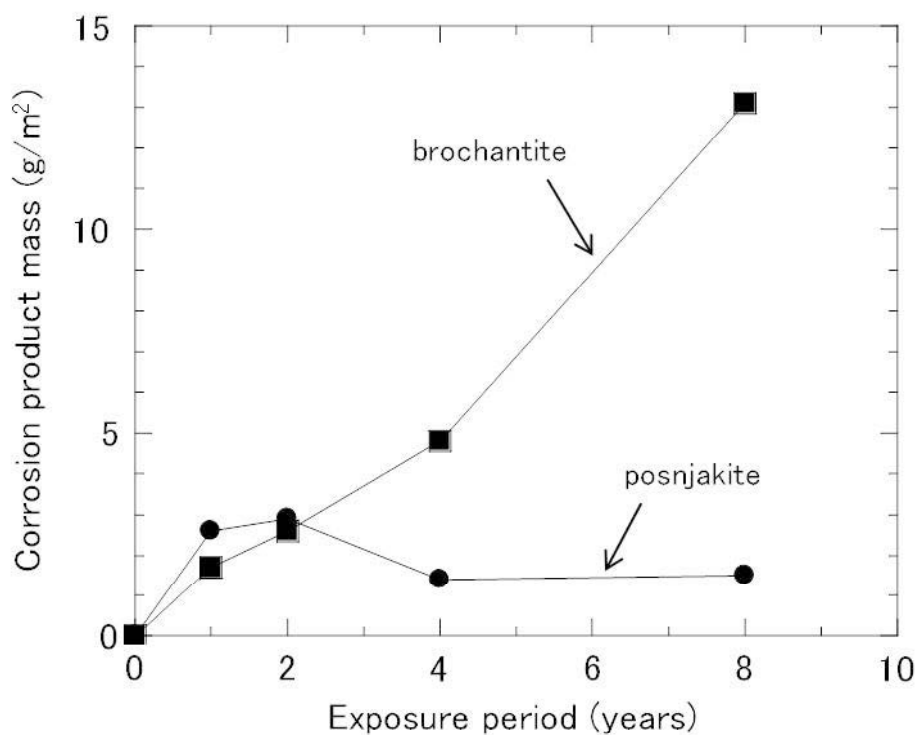


図 7-9 posnjakite 及び brochantite 量の暴露期間による変化
(Wells Cathedral, UK)³⁾

塩化物イオンを含む腐食生成物については、図 7-6 に示したシーケンスによれば *nantokite* (CuCl) が数週間から数ヵ月暴露により生成し、さらに *atacamite* ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) に変化する³⁾。環境 A での 1 年間の暴露実験では 12 ヶ月暴露後に *nantokite* が検出された。表面に短期間で塩化物イオンが蓄積する海岸地域で行われた暴露実験の結果、数ヵ月で塩基性塩化銅の 1 種である *paratacamite* ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) が形成されることが報告されているものの^{4,13)}、*nantokite* は検出されていない。一方、ヨーロッパの 39 ヶ所の暴露実験において 11 ヶ所では *nantokite* が検出されているものの³⁾、それが *atacamite* に変化するという傾向は認められなかった。*Nantokite* が *atacamite* に変化すること示唆したのは *Strandberg* ら²⁸⁾であるが、実環境暴露ではなく実験室レベルでの実験である。

以上のことから、現時点で *nantokite* から *atacamite* への変化を実環境暴露において実証したデータはないと考えられる。

長期暴露において塩化物イオンが表面に蓄積し、環境中の乾湿繰返しにより *nantokite* や *atacamite* が生成することが期待されるが、図 7-5 に示した腐食生成物中の塩素の深さ方向分布の暴露期間による変化から、*nantokite* は生成物の内層において生成するものと考えられる。

7. 3. 2 腐食速度の観点からの考察

ここでは微小腐食と長期暴露との関係を腐食速度の観点から検討する。Fonseca ら⁴⁾、Morcillo ら⁵⁾及び Atrens ら⁸⁾により報告されている長期暴露データをまとめて図 7-10 に示す。Fonseca らのデータはポルトガルの都市部及び海岸地域、Morcillo らのデータはメキシコ以南の南米（キューバを含む）、南極、スペイン及びポルトガルの田園地域及び海岸地域での暴露実験結果である。また、Atrens らのデータはオーストラリア、デンマーク、アメリカ、スウェーデンにある建築して長期間が経過した銅屋根等のデータである。

図 7-10 に示した文献データは暴露期間を長くするにつれて腐食速度が低下する傾向を示している。腐食生成物が厚くなると生成物中の銅イオンの拡散が律速（拡散律速）となり、腐食速度が低下する。Fonseca らのデータでは都市部より海岸地域の方が、Morcillo らのデータでは田園地域より海岸地域の方が速い腐食速度を示しており、海塩粒子（塩化物イオン）の付着による腐食の加速を示しているものと考えられる。

微小腐食における腐食生成物の厚さを決定するために第 4 章で示した GDOES による酸素の深さ方向プロファイルを用いる。厚さの決定は酸素の深さ方向プロファイルにおいて酸素濃度が減少する部分を外挿することにより求めた。図 7-11 には試料 A-1 の例を示した。上記の方法で外挿直線が強度 0（すなわち $y=0$ ）となる表面からの深さを腐食生成物層の厚さとした。図 7-11 の例では、 $0.36 \mu\text{m}$ となる。この厚さの妥当性を試料 A-1 の銅の深さ方向プロファイルから検証する。銅の深さ方向プロファイルを表面からの深さで微分したものを図 7-12 に示す。酸素の深さ方向プロファイルから求めた腐食生成物層の厚さの位置（図中に赤の点線で示す）は縦軸が 0、すなわち強度の変化が見られなくなる位置にほぼ一致している。このことは、上述の方法で腐食生成物層の厚さを決定することの妥当性を支持するものと考えられる。酸素の深さ方向プロファ

イルの外挿により決定した腐食生成物層の厚さとその厚さを換算して求めた腐食速度を表 7-4 にまとめて示す。なお、表 7-4 における試料名は第 4 章における表 4-2 の試料名に対応し、試料 A-4 は 7. 2 に示した 1 年間の暴露試験結果における暴露 1 ヶ月後の銅板試料である。

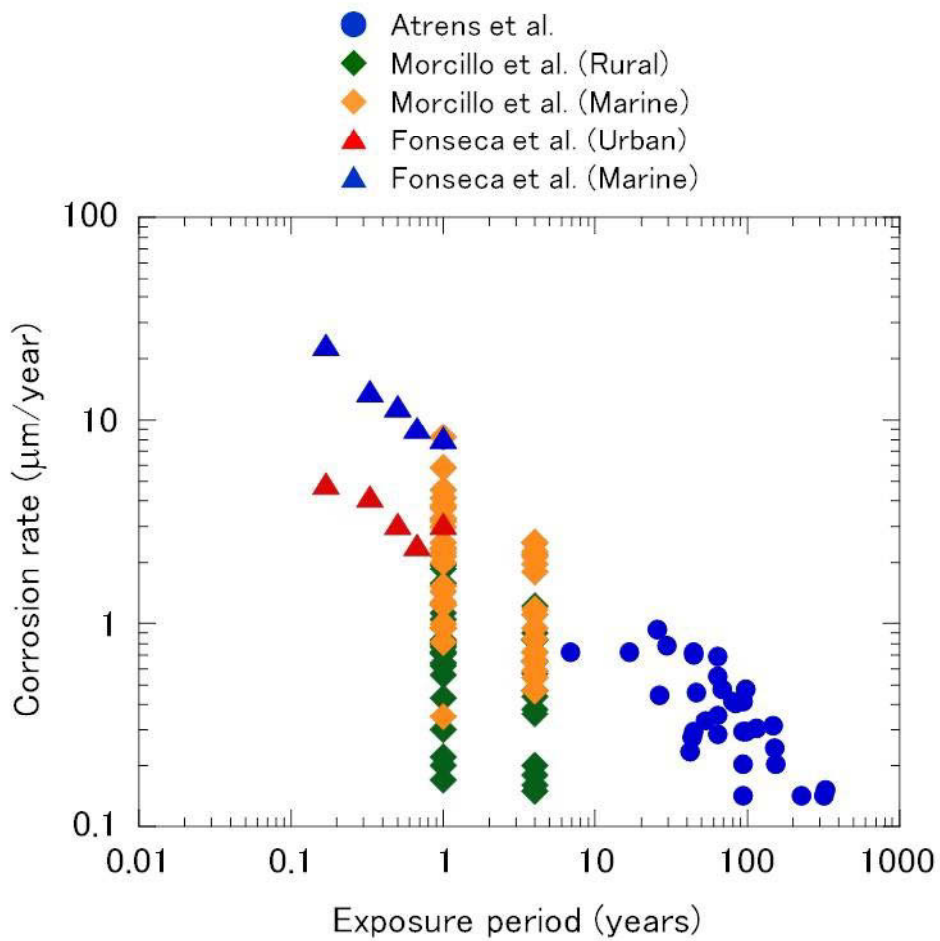


図 7-10 長期暴露における銅の腐食速度(文献値)^{4,5,8)}

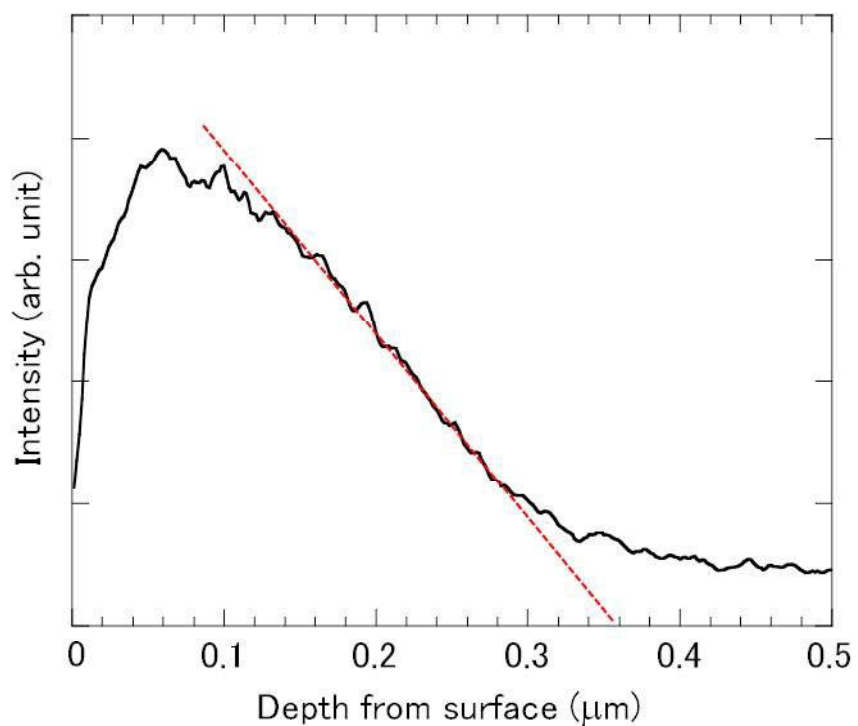


図 7-11 試料 A-1 の酸素の深さ方向プロファイル

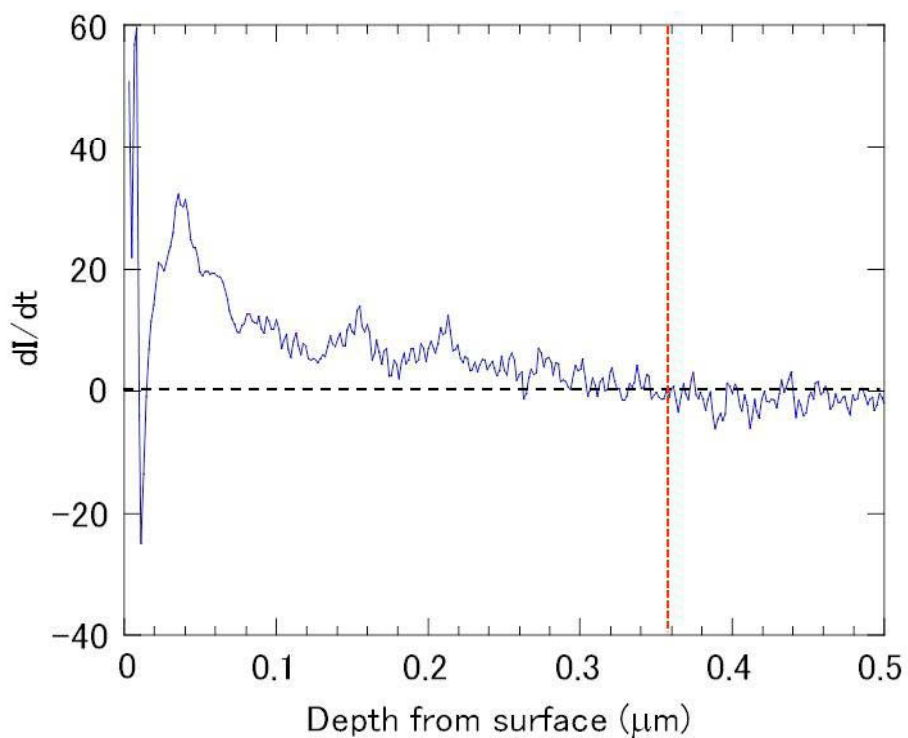


図 7-12 試料 A-1 の銅の微分強度と表面からの距離との関係

表 7-4 酸素の深さ方向プロファイルから求めた腐食生成物層の厚さと腐食速度

試料名	腐食生成物層の厚さ(μm)	腐食速度(μm/year)
A-1	0.4	4.3
A-2	0.3	3.7
A-3	0.4	4.6
A-4	0.3	3.0
B-1	6.1	73.2
B-2	7.9	94.8
C-1	1.1	13.2
D-1	2.9*	48.1

*暴露期間は 22 日間

図 7-10 の腐食速度データと微小腐食での腐食速度データを比較して図 7-13 に示す。他の研究者による腐食速度データ（図 7-10）は累乗式によりフィッティングして直線で示した。累乗式の傾きは-0.4 であり、生成物における銅イオンの拡散が律速となっていることを示していた。

図 7-13 に示したように、環境 A における微小腐食速度は長期暴露の腐食速度データのフィッティング直線を外挿することにより予想される腐食速度と一致していた。この理由として、長期暴露の腐食データが環境 A と類似の環境で取得されたためであると考えられる。図 7-13 の緑色のプロット（●）は 7. 2 で示した 1 年間の暴露試験の結果得られた腐食速度データであり、腐食速度が低下する傾向が確認できた。また、図 7-13 の青色のプロット（●）は Fonseca らにより報告されている海岸地域での腐食速度データ⁴⁾を示しており、環境 C と比較して速い腐食速度を示していた。これは暴露地点における飛来塩分量の違いを反映しているものと考えられる。暴露期間を長くするにつれて生成物中の

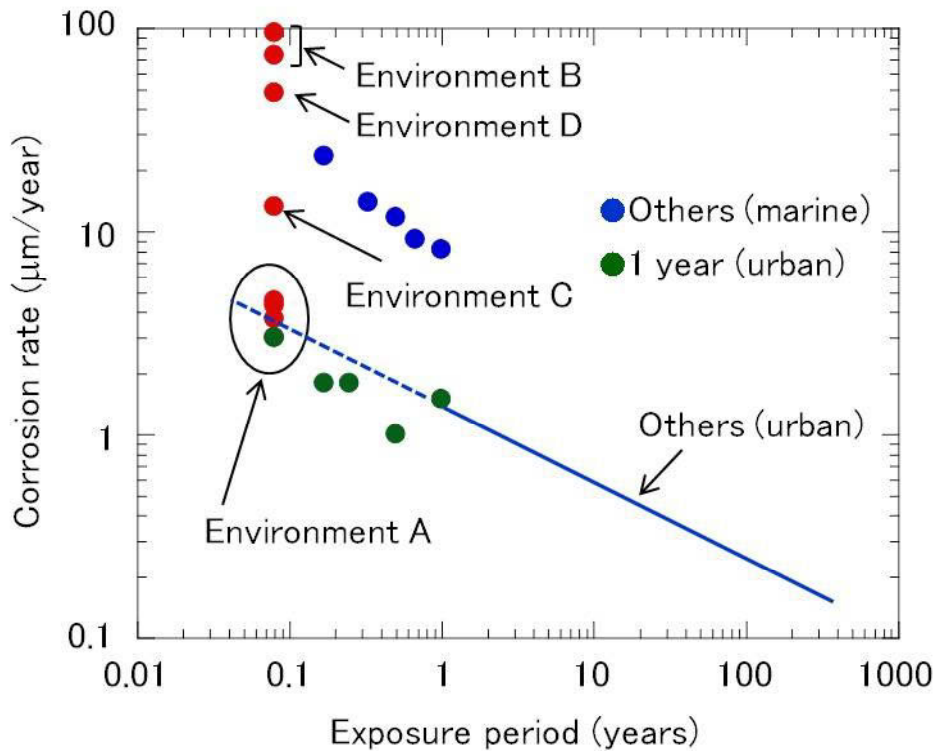


図 7-13 微小腐食と長期暴露の腐食速度との比較

銅イオンの拡散が律速となり、腐食速度が低下していた。微小腐食と長期暴露の違いは前者では表面反応が律速するのに対し、後者では腐食生成物中の銅イオンの拡散が律速となることである。

図 7-13 より、還元硫黄の影響が著しい環境（環境 B）、塩化物の影響が著しい環境（環境 C）及び硫酸化物、還元硫黄及び塩化物が複合して作用する環境（環境 D）では微小腐食における腐食速度が $10 \mu\text{m}/\text{year}$ を超えており、環境 A における腐食速度よりも 1 桁以上速いことが明らかとなった。この結果は、微小腐食において海塩粒子、硫酸化物及び硫化水素が腐食を促進する因子であり、促進因子は微小腐食においても変わらないことを示唆する。特に、還元硫黄は 10 ppb レベルでも腐食促進効果が大きいことが明らかとなった。

7. 4 小括

本章では、環境 A における最長 1 年間の暴露実験で生成した腐食生成物の発達に関して得られた知見と従来報告されている長期暴露による腐食の知見から、微小腐食と長期暴露による腐食との関係を腐食生成物と腐食速度の観点から考察した。本章を小括すると、以下のようなになる。

- 1) 環境 A での 1 年間の暴露試験で生成した生成物の成長挙動は従来から提案されている生成物の生成シーケンスと一致した。Nantokite に関しては、生成物の内層で形成され、また生成が遅いことを示唆した。
- 2) 長期暴露における銅の腐食速度データと微小腐食における腐食速度データとを比較した結果、環境 A の腐食速度は、類似の環境で取得され放物線則に従う長期暴露の腐食速度と一致した。
- 3) 還元硫黄の影響が著しい環境（環境 B）、塩化物の影響が著しい環境（環境 B）及び硫黄酸化物、還元硫黄及び塩化物が複合して作用する環境（環境 D）では微小腐食における腐食速度が $10 \mu\text{m}/\text{year}$ を超え、環境 A における腐食速度よりも 1 桁以上速いことを明らかにした。
- 4) 銅の微小腐食の加速因子は海塩粒子、硫黄酸化物及び硫化水素であり、特に硫化水素（還元硫黄）は 10 ppb レベルでも促進効果が大きく、その対策を優先する必要がある。

7. 5 引用文献

- 1) J. Nairn, K. FitzGerald, and A. Atrens, Proceedings of the Australasian Corrosion Association Conference, Adelaide, Australia, Paper 59, 1994.
- 2) I. Odnevall and C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3682 (1995).
- 3) A. Kratschmer, I. Odnevall Wallinder, and C. Leygraf, *Corros. Sci.*, 44, 425 (2002).
- 4) I. T. E. Fonseca, R. Picciochi, M. H. Mendonca, and A. C. Ramos, *Corros. Sci.*, 46, 547 (2004).
- 5) M. Morcillo, E. Almeida, M. Marrocos, and B. Rosales, *CORROSION*, 57, 967 (2001).
- 6) A. R. Mendoza, F. Corvo, A. Gomez, and J. Gomez, *Corros. Sci.*, 46, 1189 (2004).
- 7) M. Watanabe, E. Toyoda, T. Handa, T. Ichino, N. Kuwaki, Y. Higashi, and T. Tanaka, *Corros. Sci.*, 49, 766 (2007).
- 8) A. Atrens, J. Nairn, H. Fernee, K. FitzGerald, G. Skennerton, and A. Olofinjana, *Materials Forum*, 21, 57 (1997).
- 9) M. Watanabe, M. Tomita, and T. Ichino, *J. Electrochem. Soc.*, 148, B522 (2001).
- 10) K. Nassau, P. K. Gallagher, A. E. Miller, and T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, 27, 669 (1987).
- 11) K. Nassau, A. E. Miller, and T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, 27, 703 (1987).
- 12) C. Leygraf and T. E. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, p. 152, Wiley, New York, 2000.
- 13) L. Veleva, P. Quintana, R. Ramanayskas, R. Pomes, and L. Maldonado, *Electrochim. Acta*, 41, 1641 (1996).
- 14) C. Leygraf and T. E. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, p. 142, Wiley, New York, 2000.
- 15) M. Watanabe, Y. Higashi, and T. Ichino, *J. Electrochem. Soc.*, 150, B37 (2003).

- 16) S. Jouen, M. Jean, and B. Hannyer, *Surf. Interface Anal.*, 30, 145 (2001).
- 17) R. E. Lobnig, R. P. Frankenthal, D. J. Siconolfi, and J. D. Sinclair, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1902 (1993).
- 18) R. E. Lobnig, R. P. Frankenthal, D. J. Siconolfi, J. D. Sinclair, and M. Stratmann, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2935 (1994).
- 19) R. B. Comizzoli, R. P. Frankenthal, R. E. Lobnig, G. A. Peins, L. A. Psota-Kelty, D. J. Siconolfi, and J. D. Sinclair, *Electrochem. Soc. Interface*, 2, 26 (1993).
- 20) I. Odnevall and C. Leygraf, Paper 040 presented at 13th International Corrosion Congress, Melbourne, Australia, 1996.
- 21) K. P. FitzGerald, J. Nairn, and A. Atrens, *Corros. Sci.*, 40, 2029 (1998).
- 22) T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, 27, 741 (1987).
- 23) F. Corvo, T. Perez, L. R. Dzib, Y. Martin, A. Castaneda, E. Gonzalez and J. Perez, *Corros. Sci.*, 50, 220 (2008).
- 24) J. P. Franey and M. E. Davis, *Corros. Sci.*, 27, 659 (1987).
- 25) M. Watanabe, Y. Higashi, and T. Tanaka, *Corros. Sci.*, 45, 1439 (2003).
- 26) 渡辺正満、松本守彦、桑木伸夫、酒井潤一、*材料と環境*、58、328 (2009).
- 27) E. Mattsson and R. Holm, *ASTM STP*, 435, 187 (1968).
- 28) H. Strandberg and L-G. Johansson, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1093 (1998).

第8章 通信装置の腐食対策

8.1 緒言

情報通信サービスの提供のために情報通信企業は膨大な量の通信設備を保有している。サービス品質を維持していくためには通信設備の保守が不可欠であり、腐食対策は其中で重要な位置を占めている。屋外設置の通信設備（例えば鋼管注や鉄塔）の場合、熔融亜鉛めっきや塗装が防食方法として適用されている。一方、屋内設置の通信装置の腐食対策は温湿度の管理された通信機械室に設置され、通常は腐食を誘発する大気汚染物質濃度の低いマイルドな環境であることを前提としていることから、明確な指針を持たないのが現状である。屋内設置の通信装置の腐食対策を検討するにあたり、以下のような状況を考慮する必要がある。

- (1) 電子交換機や伝送装置、サーバーなどの通信装置は多数のユーザを収容しており、その故障による影響が甚大である。
- (2) 通信装置に使用される電子部品・デバイスの小型化・微細化の進展により、許容腐食量は小さくなっている。また、今後もその傾向が継続すると考えられる。
- (3) 近年の通信の光化やモバイル通信の進展により、従来、屋内環境に設置されていた通信装置が屋外の簡易ボックスに設置されるようになってきている。

本章では、通信装置の設置環境の腐食性調査方法の開発について紹介すると共に、微小腐食の加速因子である海塩粒子や還元硫黄への腐食対策の事例を示す。

8. 2 金属板暴露自動化装置（腐食環境レコーダ）の開発

8. 2. 1 開発の背景

通信装置が腐食により故障することを防止するためには設置環境が腐食を起こしうる環境か否かを判定する必要がある。しかしながら、実機の腐食状況を設置環境において計測することは困難であるため、その大気環境中で金属がどの程度腐食するのか（大気腐食性）を観測する手法が取られる。従来の大気腐食性を分類する方法として、屋外の場合には ISO9223¹⁾が、また電子機器が設置される屋内向けには ISA S71.04²⁾が存在する。

ISO9223¹⁾では屋外大気腐食性を炭素鋼、亜鉛、銅及びアルミニウムの腐食速度に応じて C₁～C₅（C₅が最も腐食性が厳しい）の5段階で分類する。また、金属の腐食速度そのものからの分類の他に、濡れ時間（1年のうち温度が0℃以上かつ相対湿度が80%以上であった時間の総和）、二酸化硫黄及び塩分量（海塩粒子量）という3つの環境因子により分類する方法も定めている。

一方、電子機器の使用される屋内環境の腐食性分類法としてアメリカ機器協会（ISA）の定めている規格が ISA S71.04²⁾である。銅クーポンを評価したい屋内環境中に30日間暴露し、暴露後にカソード還元法により腐食生成物の膜厚を求め、腐食速度（Å/30日）に換算する。求めた腐食速度から、G1、G2、G3、GXの4段階（GXが最も腐食性が厳しい）に分類する。それと併せて、ISA S71.04においては腐食性ガス濃度（H₂S、SO₂、Cl₂、NO_x、HF、NH₃、O₃）から大気腐食性を求める方法も定められている。

通信装置の設置環境を考えると、近年では屋外の簡易ボックスに収容される装置も増えてきているものの、原則的には屋内環境である。上記の大気腐食性を適用することを考えた場合、ISA S71.04が該当する。しかしながら、ISA S71.04ではカソード還元法による腐食膜厚の測定が必要であり、煩雑な化学的操作を要する。また、腐食膜厚が厚い場合には分析に長時間を要するという問

題点がある。

そのような状況を踏まえ、通信装置を構成する電子部品などに使用される銀及び銅（板状試料）を環境中に 1 ヶ月暴露し、腐食性ガスや腐食性粒子に含まれる元素である硫黄及び塩素を機器分析（蛍光 X 線分析）により評価する方法を検討し、通信機械室の腐食性評価に適用してきた³⁾。しかしながら、同一環境下での季節変動の把握や調査地点を拡大するためには人的稼働が著しく増えてしまうという課題があった。そのため、多地点の通信機械室の腐食性を低稼働で実現するために、金属板暴露を自動化した装置の開発に着手した。

8. 2. 2 金属板暴露自動化装置（腐食環境レコーダ）の開発^{4,7)}

金属板暴露を自動化するためには、複数の金属板の使用を考えた場合、暴露した時のみに腐食が発生し、暴露前後では腐食が発生しないことが必要になる。すなわち、暴露前までは清浄表面が保持され、暴露後には腐食量が保持される必要がある。このことを実現するための装置構成としては密閉構造を取ることが確実な方法であるが、装置の作製コストは高くなる。そのため、非密閉構造でも前記の状態を保持可能することが可能かどうかを検証した。

非密閉の構造での金属板の腐食状況及び保持状況を確認するための予備実験の模式図を図 8-1 に示す⁵⁾。200 mm 角の 2 枚の亚克力板に 4 枚の金属板を配置（固定）したものである（以下、亚克力板試料と記す）。金属板として酸洗浄及び脱脂をした銀板及び銅板（純度 99.9%、25 mm×25 mm×0.2 mm）を用いた。実験パラメータは、金属板中心と亚克力板開放端との距離（12.5 mm、37.5 mm、62.5 mm 及び 87.5 mm）〔以下、開放端からの距離と記す〕と 2 枚の亚克力板の間隔（0.6 mm、1.0 mm、2.0 mm 及び 3.0 mm）とした。前記のように準備した亚克力板試料を 3 ヶ月間、NTT 武蔵野研究開発センタの屋外（降雨の直接かからない場所）に暴露した。暴露実験後に金属板を回収し、銀板上の硫黄

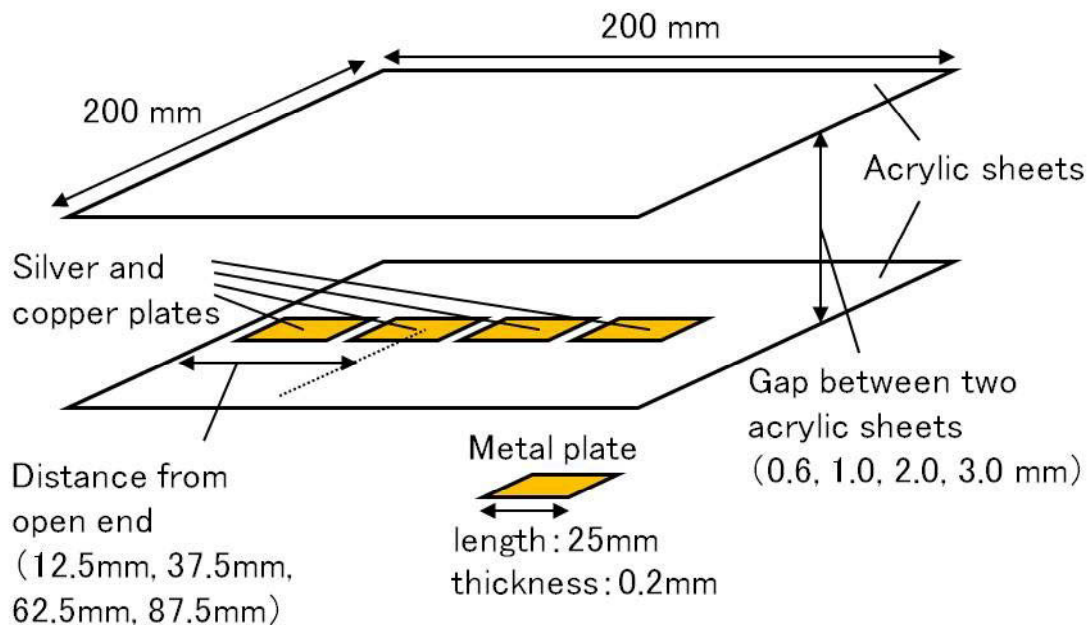


図 8-1 非密閉の構造での金属板の腐食状況及び保持状況を確認するための予備実験の模式図

付着量及び銅板上の塩素付着量を蛍光 X 線分析装置（リガク社製 3063P）にて分析した。管電圧及び管電流をそれぞれ 50 kV 及び 30 mA、分析面積を $\phi 20$ mm、積算時間を 20 秒として分析を実施した。硫黄付着量及び塩素付着量の定量には CuS 及び KCl の薄膜標準試料を用いた。上記の分析条件における硫黄付着量及び塩素付着量の検出限界は $0.02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ である。

銀板での実験結果を図 8-2 に、銅板での実験結果を図 8-3 に示す。いずれの場合も開放端からの距離が近いほど、またアクリル板間の距離が大きいほど銀板上の硫黄付着量及び銅板上の塩素付着量が大きくなる傾向を示していた。しかしながら、アクリル板間の距離が 0.6 mm かつ開放端からの距離が 37.5 mm の場合には、銀板上の硫黄付着量、銅板上の塩素付着量は共に増加せず、今回の蛍光 X 線分析の分析条件における検出限界 $0.02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であった。すなわち、

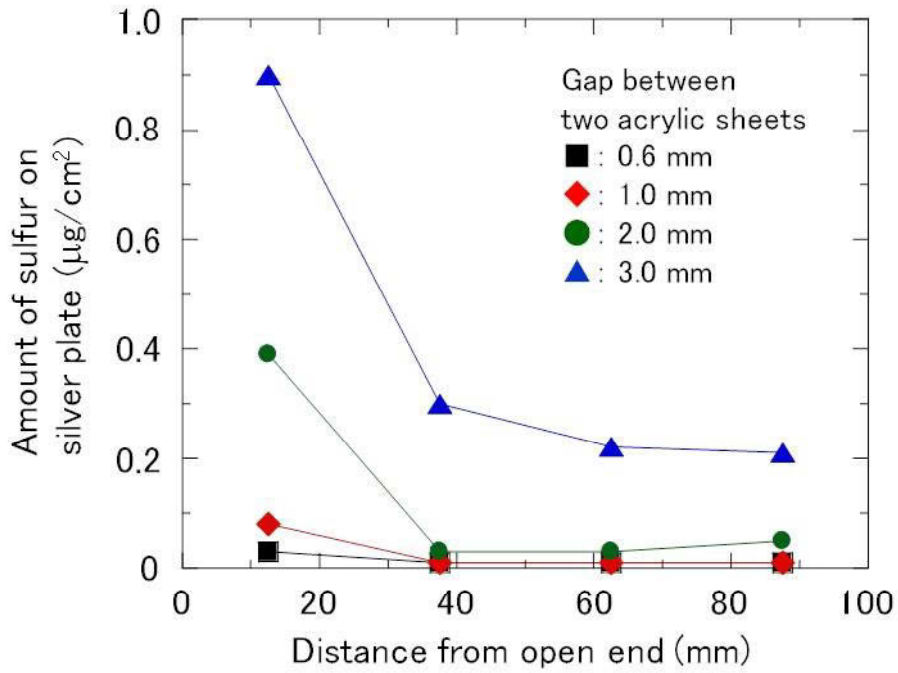


図 8-2 銀板上の硫黄付着量の開放端からの距離依存性

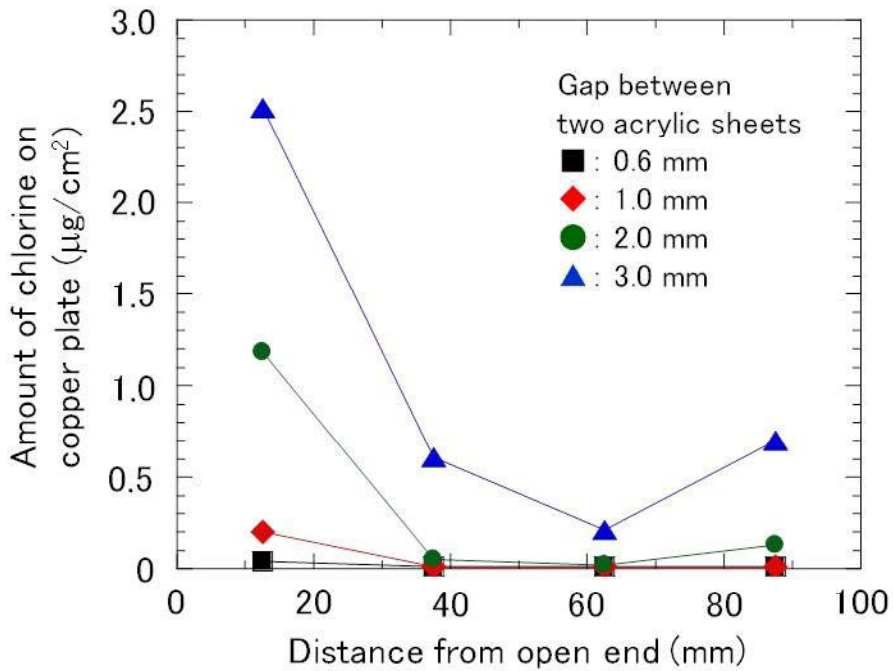


図 8-3 銅板上の塩素付着量の開放端からの距離依存性

非密閉構造でもほぼ清浄な表面の保持が可能である条件を見出した⁵⁾。

上記の予備実験により、非密閉構造でも銀板及び銅板の清浄な表面の保持が可能であることが判明した。この実験事実はまた、一度暴露され腐食した銀板及び銅板の硫黄及び塩素付着量が保持される可能性も示唆している。これらの基礎検討を基にして、金属板暴露の自動化装置を開発した⁷⁾。この装置は金属板が暴露された時の腐食状態を記録することが可能な装置であると考え、腐食環境レコーダと名付けた。図 8-4 に金属板暴露の自動化装置（腐食環境レコーダ）の外観を示す。

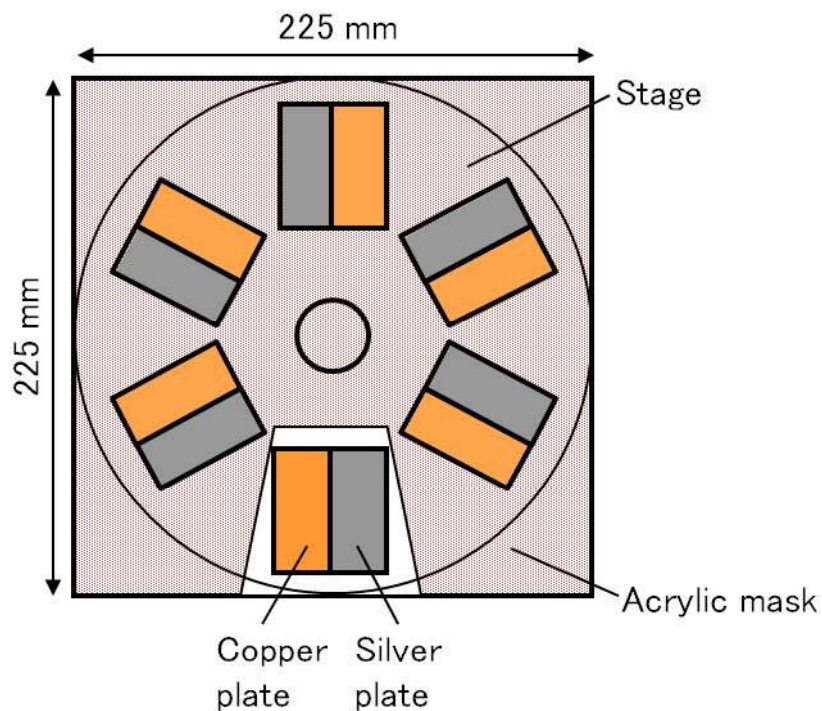


図 8-4 金属板暴露自動化装置(腐食環境レコーダ)の外観

金属板暴露自動化装置は 225 mm×225 mm×40 mm の大きさであり、ステージ上に 6 組の銀板・銅板を載せたものである。ステージは 28 日周期で 1/6 回転し、新たな銀板・銅板が暴露されるようになっている。予備実験で得られた知見を

基にマスクとステージとの間隔は 0.6 mm 以下、大気暴露部の端から最短距離にある金属板の中心までは 37.5 mm 以上となるよう設計されている。この金属板暴露自動化装置と従来の金属板暴露との相関を確認するための実験を行った。実験は NTT 武蔵野研究開発センターの 2 つの異なる実験室内で行い、それぞれの部屋に金属板暴露自動化装置を約 5 ヶ月間設置(ステージ移動周期 28 日)した。また金属板暴露自動化装置の近傍で 1 組の銀板・銅板も暴露し、28 日周期で新たな金属板に交換した。28 日周期で交換した(従来法による)銀板上の硫黄付着量と金属板暴露自動化装置の銀板上の硫黄付着量の相関を図 8-5 に示す。

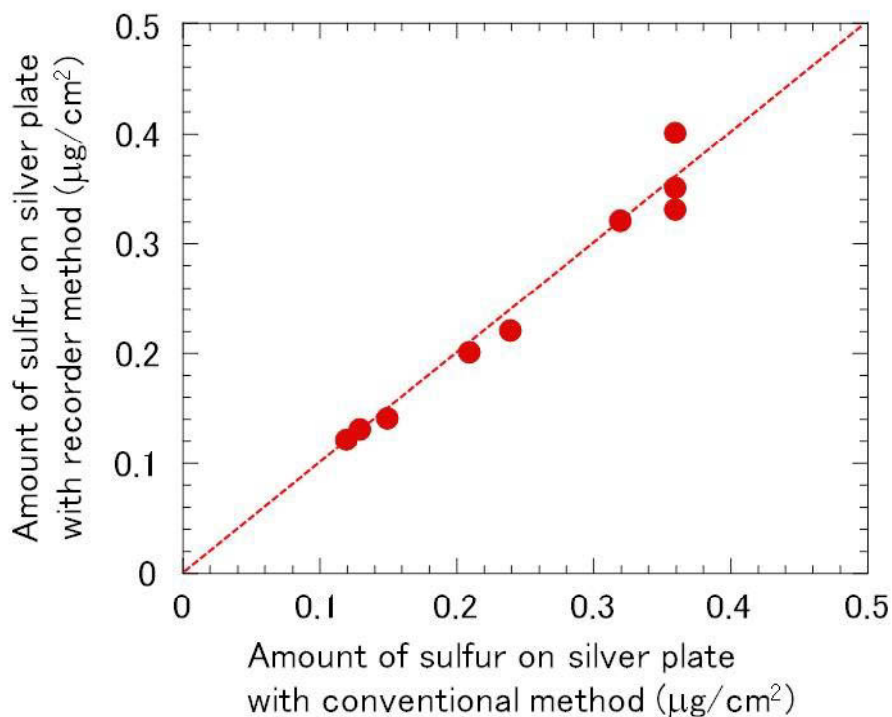


図 8-5 従来法と金属板暴露自動化装置による銀板上の硫黄付着量の相関

図 8-5 における点線は 1:1 の関係を示す直線である。相関係数は 0.98 であり、良好な相関が得られ、かつばらつきなく 1:1 の関係を示していた。また、銅板上の塩素付着量についても同様に金属板暴露自動化装置と従来の金属板暴露との間

に良好な相関関係が認められた。

8. 2. 3 小型腐食環境レコーダの開発⁸⁻¹⁰⁾

8. 2. 2に示した金属板暴露自動化装置（腐食環境レコーダ）の開発により、通信機械室において、通信装置架上などに設置し、毎月の金属板交換の稼働をかけることなく銀板及び銅板上の硫黄及び塩素付着量を半年間モニタリングすることを実現した。しかしながら、（1）人的稼働をかけて交換・回収を行う従来の金属板暴露による調査の場合と同様の金属板の数量を必要とする、（2）金属板の洗浄（前処理）に要する人的稼働や洗浄のための化学薬品（硝酸やアセトンなど）の使用量が従来法と同様である、（3）故障が実際に発生する通信装置内部への設置が困難である、という課題があった。特に（3）に関しては、通信装置以外の収容スペースの少ない屋外ボックス内の腐食性調査への適用を考えた場合には大きな課題であった。

上記の課題を解決する方法として、基板の上に銀などの金属材料を例えば真空蒸着ドット状に形成し、そのドット 1 つが一定期間暴露され、その期間の後に他のドットが暴露されるような機構を作り、ドットに付着した硫黄や塩素の分析を微小分析が可能な電子線プローブマイクロアナリシス法（EPMA）を用いて行う方法を考案した¹¹⁾。その後、さらなる検討を進めた結果、1枚の金属板（銀板及び銅板）の上に複数の暴露期間の硫黄及び塩素を付着させることが可能な装置とその金属板をEPMAにより分析する方法を考案した¹⁰⁾。前記の装置を小型腐食環境レコーダと名付けた。図8-6に小型腐食環境レコーダの構造を示す。図8-6に示したように、小型環境レコーダは腐食性ガスの捕集部とステージ制御部とバッテリー部から構成される。捕集部の大きさは15 cm×7 cm×0.8 cmであり、中には銀板及び銅板を載せたステージとその上にスリット付きのアクリルのマスク（スリットの部分が大気に暴露される）が配置されており、一定期間

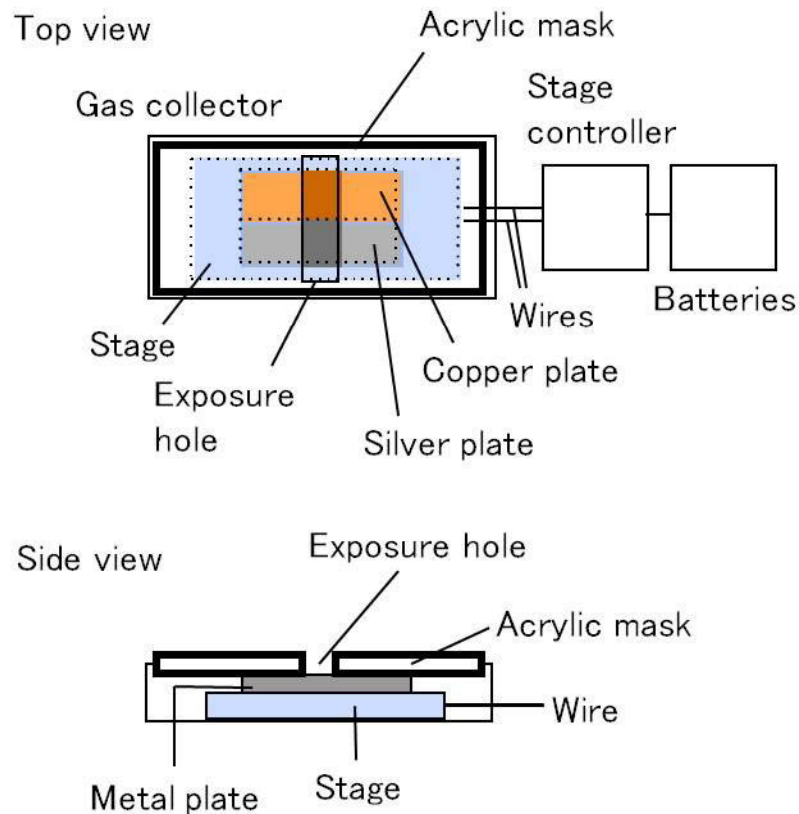


図 8-6 小型腐食環境レコーダの構造

毎にステージが駆動する機構を備えている。一定期間（例えば 4 週間）の腐食状態をスリットの下の大気暴露部に記録する。4 週間後にステージが移動して新たな暴露面となり、そこで 4 週間暴露する。それを繰り返して連続的に腐食状態を記録する。ステージ移動に伴う銀板及び銅板の腐食状態の記録の模式図を図 8-7 に示す。

上記のスリットの幅を決定するために、1~5 mm のスリット幅（1 mm 刻み）の小型環境レコーダを準備して実験室内で 4 週間暴露し、EPMA により硫黄を線分析した結果、2 mm 以上の場合には X 線強度の変動が少ないことが明らかとなったため⁹⁾、幅を 2 mm と決定した。

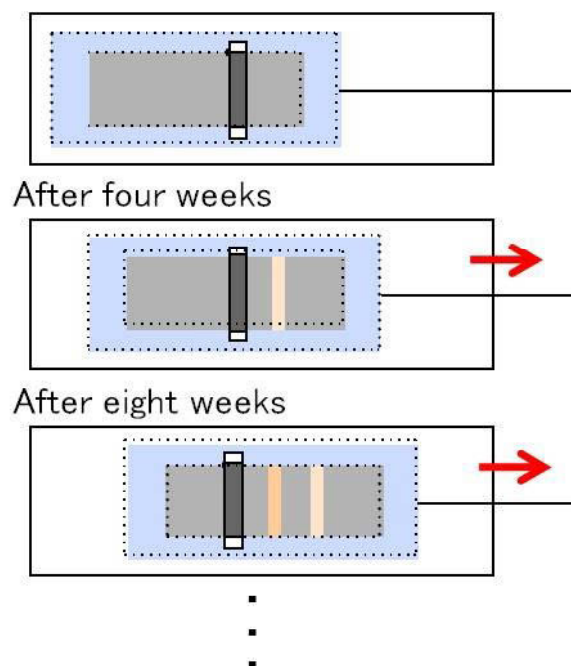


図 8-7 ステージ移動に伴う腐食状態の記録の模式図

上記のように設計した小型腐食環境レコーダを実験室内に 12 週間暴露する実験を行った。また、ステージ駆動を 4 週間周期、ステージ移動距離を 5 mm とし、3 暴露期間の記録を行った。回収後の銀板上に付着した硫黄及び銅板上に付着した塩素を EPMA により分析した。EPMA の分析条件は、電子線加速電圧を 15 kV、試料電流を 1 μ A とした。銀板上の硫黄の EPMA による線分析結果を図 8-8 に示す。図 8-8 において、硫黄の X 線強度 ($K\alpha$ 線) の強い部分は暴露された部分であり、それぞれの暴露期間に対応する。図 8-8 は、スリットの両端部分では硫黄 X 線強度は急激な立上り及び立下りを示すと共に、暴露されていない部分では硫黄の X 線強度はバックグラウンド強度 (暴露しない部分での硫黄 X 線強度) で安定していることを示している。このことは図 8-6 の装置構造と微小部分分析 (EPMA) の組み合わせで複数の暴露期間の銀板及び銅板の硫黄付着量及び塩素付着量を評価できることを示唆していると考えられる。

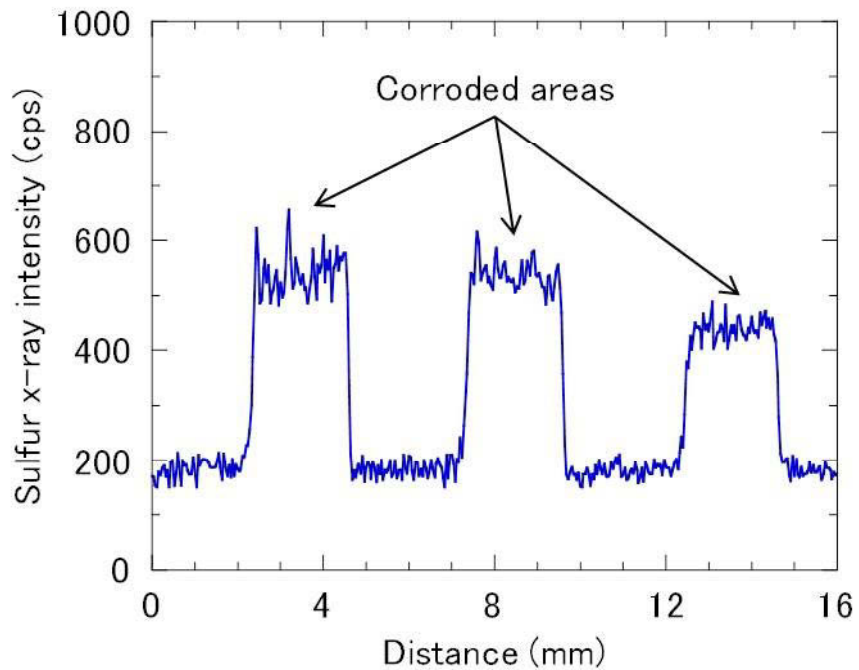


図 8-8 小型腐食環境レコーダの暴露実験後の銀板上の硫黄分析結果

腐食環境レコーダの場合と同様に、従来の金属板暴露法（従来法）と小型腐食環境レコーダ法との相関を確認した。実験は NTT 武蔵野研究開発センタの実験室内で行い、小型腐食環境レコーダを 24 週間設置（ステージ移動周期 4 週間）した。また金属板暴露自動化装置の近傍に 1 組の銀板・銅板も暴露し、4 週間周期で新たな金属板に交換した。従来法による銀板上の硫黄付着量と小型腐食環境レコーダの銀板上の硫黄付着量の相関を図 8-9 に示す。

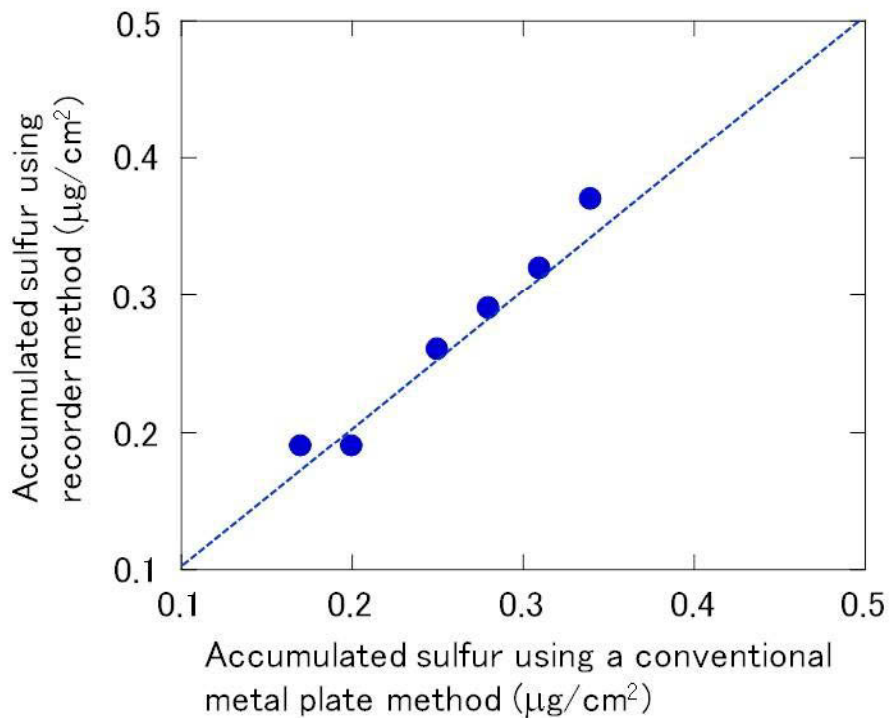


図 8-9 従来法と小型腐食レコーダ法による銀板上の硫黄付着量の相関

図 8-9 における点線は 1:1 の関係を示す直線である。両者のデータの相関係数は 0.98 であり、良好な相関を示していた。なお、銅板上の塩素付着量についても同様の良好な相関が得られた。

8. 2. 2 及び 8. 2. 3 に示した金属板暴露自動化装置（腐食環境レコーダ）及び小型環境レコーダを開発することにより、従来法による調査において課題であった稼働の効率化や低コスト化に寄与した。また、それらを通信機械室の大気腐食性調査に導入することにより、腐食対策の優先順位付けに大きく貢献すると共に、硫黄付着量及び塩素付着量のデータベース化にも寄与した。

8. 3 屋外収容ボックスの塩害対策

ユーザ数の少ない、いわゆるルーラルエリアにおいて情報通信サービスを提供する場合、通信装置は通信機械室のような建物ではなく、屋外の簡易収容ボックス（以下、屋外収容ボックスと記す）の中に設置される。屋外収容ボックスは海岸地域にも設置されることがあり、通信装置が塩害により故障する事例も発生している¹²⁾。南西諸島に導入されている屋外収容ボックス内の ADSL 用装置パッケージが塩害により故障する事象が発生し、それに伴い実施した銅板を用いた流入塩分調査及び塩害対策について紹介する。

故障は南西諸島に導入されている 2 ヶ所の屋外収容ボックスで発生した。図 8-10 に屋外収容ボックスの外観及び内部の通信装置の写真を示す。



図 8-10 屋外収容ボックスの外観及び内部の通信装置

屋外収容ボックスは図 8-10 の左の写真に示したボックスであり、その右側に通信装置が、その左側にバックアップのための蓄電池が収容されている。右の写真は通信装置パッケージの収容状況である。実際にはパッケージの前に扉がついており、屋外収容ボックスの前扉を開けても直接は外気に触れない構造になっている。今回通信装置の故障が発生した屋外収容ボックスは建設後約 3 年と

非常に短いが、屋外収容ボックス内の通信装置のフレーム（電気亜鉛めっきされた鋼材）は図 8-11 に示したように腐食しており、鋼材からの発錆も観察された。また、通信装置のフレームだけでなく、通信装置のパッケージにも腐食が観察された。その状況を図 8-12 に示す。



図 8-11 屋外収容ボックス内部の腐食状況

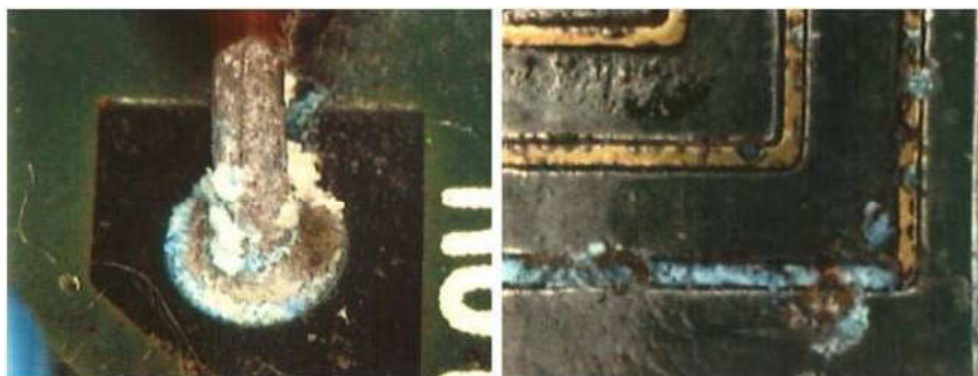


図 8-12 通信装置パッケージの腐食状況

パッケージに付着した海塩粒子に由来する塩化物イオンの作用により、腐食が進行し、一部では塩基性塩化銅（atacamite）も観察された。室温（298K）において、atacamite が生成するためには、銅イオン濃度（ $[\text{Cu}^{2+}]$ ）を 10^{-6} M、pH を 7 と仮定した場合、 2.5×10^{-2} M という高い塩化物イオン濃度が必要¹³⁾であり、

相当量の海塩粒子が付着した可能性を示唆している。

屋外収容ボックスへの海塩粒子流入状況を把握するために、30日間の銅板暴露実験を行った。また、銅板暴露位置近傍で温湿度モニタも実施した。2ヶ所の屋外収容ボックス（ボックスA及びボックスBと記す）への銅板及び温湿度計の取り付け位置を図8-13に示す。屋外収容ボックス内2ヶ所に加え、その近傍には簡易収容箱を設置し、その中に銅板及び温湿度計を配置した。調査状況写真を図8-14に示す。暴露期間終了後、銅板上の塩素付着量を蛍光X線分析により定量した。その結果を表8-1に示す。

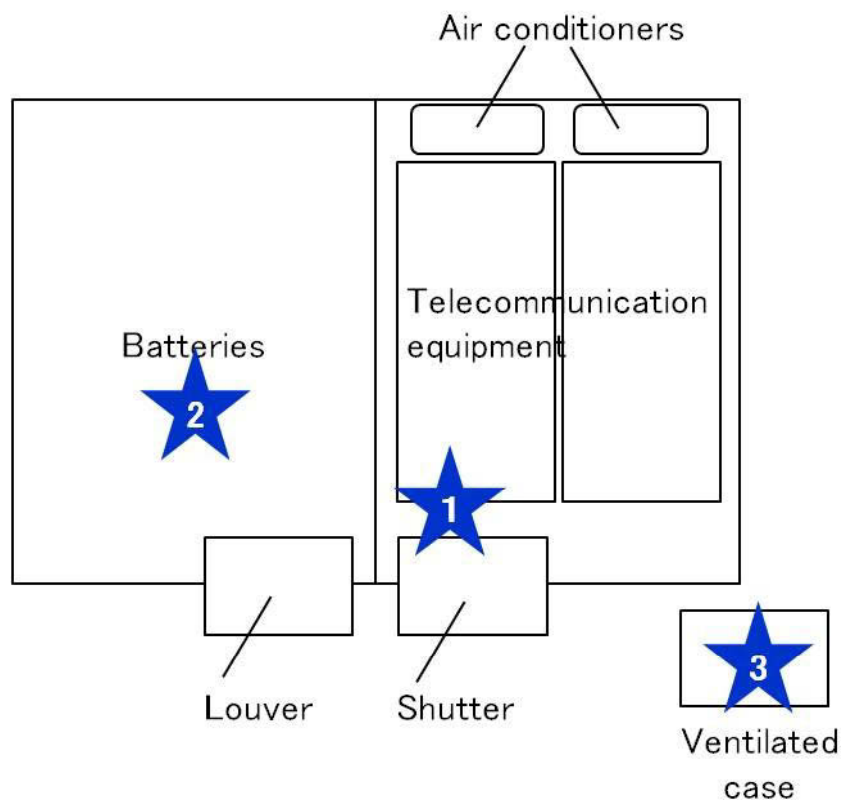


図 8-13 銅板暴露及び温湿度計取り付け位置



図 8-14 調査状況の写真

表 8-1 屋外収容ボックス A 及び B における銅板上塩素付着量

暴露場所	暴露位置	銅板上塩素付着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/30$ 日)
ボックス A	1(通信装置前)	0.15
	2(バッテリー室)	0.10
	3(百葉箱)	0.34
ボックス B	1(通信装置前)	0.12
	2(バッテリー室)	0.13
	3(百葉箱)	1.93

表 8-1 より、ボックス A 及び B の内部で暴露した銅板上の塩素付着量は 0.10～0.15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/30$ 日の範囲にあった。屋外収容ボックスの近傍に設置した百葉箱内の銅板上の塩素付着量と比較すると、ボックス B においては百葉箱内の 6%程度であるのに対し、ボックス A においては百葉箱内の 44%程度であり、ボックス

毎に海塩粒子の流入状況は異なることを示唆していた。ボックス内における銅板上の塩素付着量に関していえば、第3章で示したように、通信機械室内においては $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/30 \text{日}$ を超えることはないため、収容ボックス内部の塩分レベルは高いと考えられる。上記の収容ボックスの塩素付着量データの位置付けを明確にするために、これまでに得られている通信機械室及び屋外収容ボックスにおける銅板上の塩素付着量と平均相対湿度との関係を図 8-15 に示す。なお、図 8-15 には過去に塩害による装置故障が発生した場所も含めている。銅板上の塩素付着量が $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/30 \text{日}$ を超え、かつ平均相対湿度が 40% を超える場合には塩害したボックス A 及び B において通信機械室前に暴露した銅板の塩素付着量及び平均相対湿度も図 8-15 に重ねて示した。塩害による装置故障が発生する可能性が高い領域を黄色で示した。今回調査したボックス内の塩素付着量と平均相対湿度は装置故障が発生した領域に含まれていることが判明した。

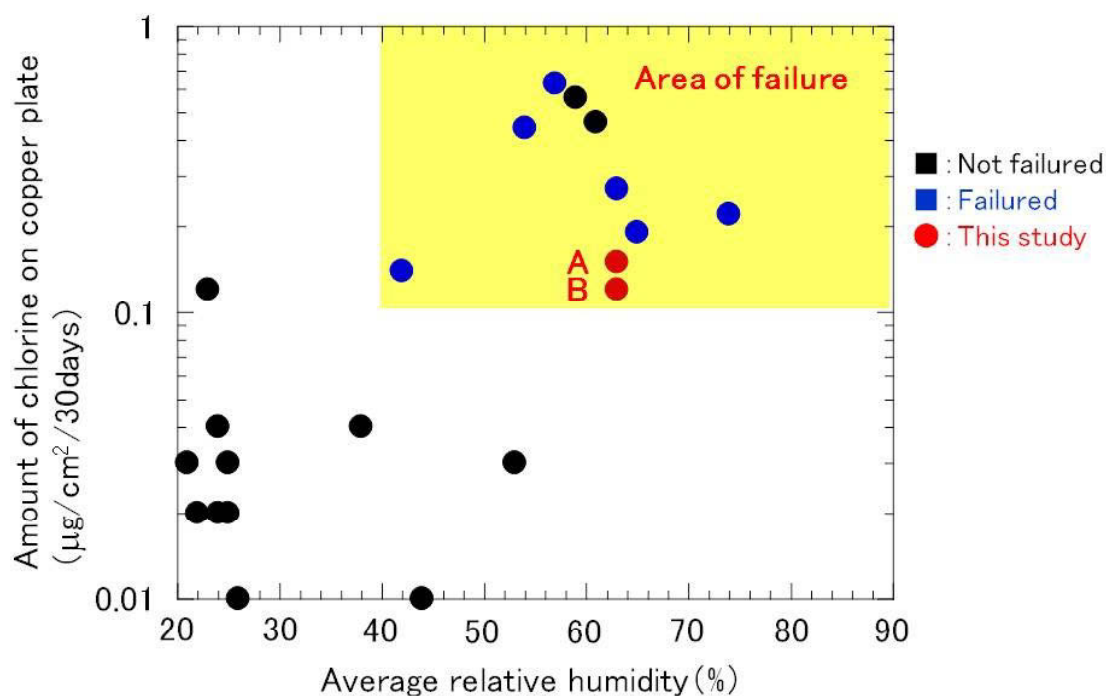


図 8-15 屋外収容ボックス内部の調査結果(対策前)

図 8-15 より、塩害による装置故障を低減させる方策として、銅板上の塩素付着量を低減させる、すなわち海塩粒子の流入を防止する、または屋外収容ボックス内の平均相対湿度を低下させることの 2 つが考えられる。それらの両方を実現することにより、塩害による装置故障リスクを大幅に下げることができる。ボックス内の平均相対湿度を下げる方法として除湿機能の高い空調機の導入を検討したものの、空調機の導入コストが高額であり、また空調機の導入による消費電力の増加が懸念されたため、今回は海塩粒子の流入を防止可能な塩害防止フィルタを設置することとした。塩害フィルタの仕様を表 8-2 に示す。

表 8-2 塩害フィルタの仕様

項目	仕様
構造	3 層構造 (第 1 層:粗塵除去、 第 2 層:海塩粒子吸収、 第 3 層:撥水層)
除塵率	90 %

海塩粒子のボックスへの流入ルートとして、図 8-13 における換気用シャッターや換気用ルーバが考えられたため、それらに塩害防止フィルタを取りつけることとした。ボックス内に流入した海塩粒子の通信装置への付着は空調からの冷風によっても加速されることから、通信装置の設置されている側にある空調からの吹き出し口にも塩害防止フィルタを設け、確実な塩害対策とした。設置した塩害フィルタの写真を図 8-16 に示す。図 8-16 の右側は換気用シャッターに取り付けた塩害フィルタ、左側は空調からの吹き出し口も取り付けした塩害フィルタである。



図 8-16 設置した塩害フィルタの写真

塩害対策を施した後、対策の効果確認を目的として 30 日間の銅板暴露実験を行った。調査は対策実施前の調査と同一条件で実施した。対策後の銅板上の塩素付着量を表 8-3 に示すと共に、銅板上の塩素付着量と平均相対湿度にプロットして図 8-17 に示す。

表 8-3 より明らかなように、ボックス A 及び B の内部で暴露した銅板上の塩素付着量は検出限界未満 ($<0.02 \mu\text{g}/\text{cm}^2/30 \text{ 日}$) となり、塩害防止フィルタの有効性を確認することができた。また、図 8-17 では検出限界未満のデータを $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2/30 \text{ 日}$ としてプロットし、対策前からの変化を点線で示した。対策前と比較して、ボックス B では平均相対湿度はほとんど変化しなかったものの、ボックス A では平均相対湿度でも 20% 上昇した。後になって判明したことであるが、ボックス A の空調動作開始温度を 2°C 高めたということであった。そのため、ボックス A の空調稼働時間がボックス B と比較して短くなり、相対湿度が上昇したものと推定される。

表 8-3 屋外収容ボックス A 及び B における銅板上塩素付着量(対策後)

暴露場所	暴露位置	銅板上塩素付着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/30\text{日}$)
ボックス A	1(通信装置前)	<0.02
	2(バッテリー室)	<0.02
	3(百葉箱)	1.19
ボックス B	1(通信装置前)	<0.02
	2(バッテリー室)	<0.02
	3(百葉箱)	4.67

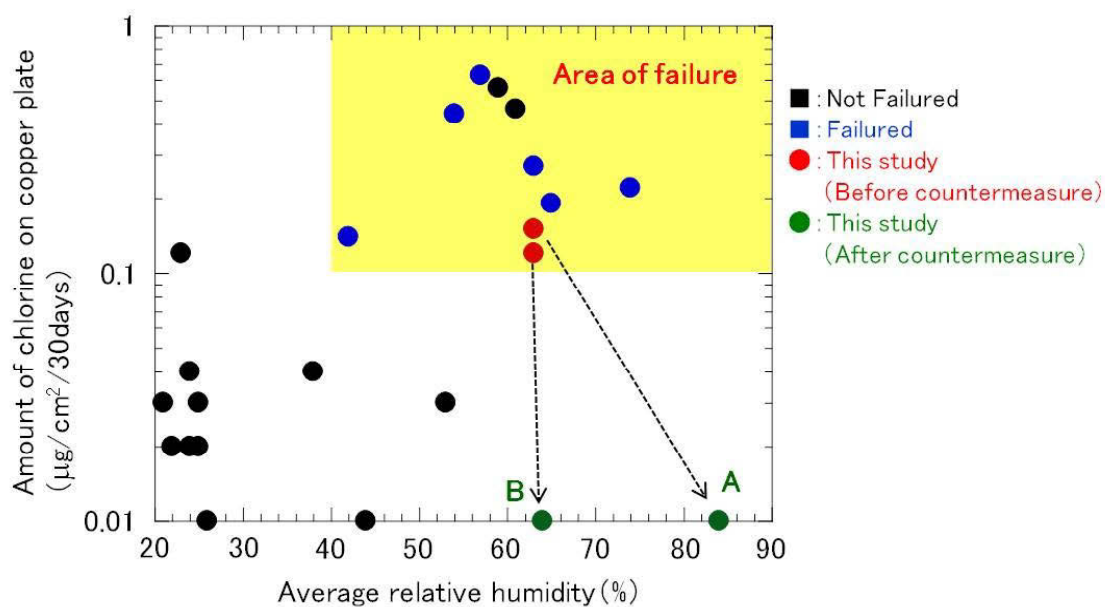


図 8-17 屋外設置ボックス内部の調査結果(対策後)

以上述べてきたように、屋外収容ボックスへの海塩粒子の流入状況を確認する方法として銅板を暴露し、塩素付着量を評価する方法は有効であること、また塩害防止フィルタの導入が装置の塩害故障を防止するうえで有効であることが実証できた。塩害防止フィルタを導入した屋外収容ボックスでは導入後数年が経過しているが、その後、塩害による故障は発生していない。また塩害防止フィルタの導入は他の塩害エリアにある屋外収容ボックスにも水平展開されており、故障の防止に役立てられている。

8. 4 硫黄泉地域における通信装置の故障対策¹⁴⁾

硫黄泉地域のユーザ宅に設置されている通信装置において故障が頻発するという事象が発生した。図 8-18 に故障の発生した通信装置内部の写真を示す。内部のプリント基板の配線部が腐食したことに起因する故障であった。

ユーザ宅内の硫化水素濃度を H₂S 分析計により測定した結果、0.05～0.45 ppm の範囲にあった。ISA S71.04²⁾における硫化水素濃度による分類では、0.05 ppm 以上が最も厳しいレベルである GX であり、設置環境は最も厳しいレベルであることが判明した。今回の場合、通信装置の設置環境は部屋ではなく開放されている場所であることから、脱硫装置の設置による環境改善が困難であった、さらに、硫化水素濃度が低い他の場所への移設も難しいことが判明したため、通信装置内のプリント基板へのコーティング材を検討することとした。



図 8-18 故障した通信装置内部の写真

コーティング材としては使用実績を考慮して、表 8-4 に示す 3 種を選定した。また、コーティング材の防食特性の確認のために、銅を電極材料とした楕型電極を作製し、その電極上にコーティング材を塗布した。その楕型電極を硫化水素ガス中に暴露して、暴露前後の楕型電極の絶縁抵抗を測定することにより、防食特性を評価した。また、コーティング材を塗布していない楕型電極の腐食への電圧印加の影響も確認することとした（50V の直流電圧を印加した場合、電圧印加なし）。硫化水素の濃度は 10 ppm、チャンバー内の温湿度をそれぞれ 40°C、70%とし、260 時間の暴露試験を行った。また、

表 8-4 検討したコーティング材の材質、使用実績など

コーティング材	材質	使用実績	塗布膜厚
A	ポリビニル系	電力計、信号機、車載基板、 客船内の電子機器の基板など	20～35 μm
B	フッ素樹脂	携帯電話など	60～150 μm
C	ポリウレタン	自動車の制御基板など	40～90 μm

コーティング材 A を塗布した楕型電極の硫化水素への暴露前後の外観観察の結果を図 8-19 に示す。暴露試験後に銅の電極に腐食は観察されず、良好な防食性能を有することが明らかとなった。他の 2 種（コーティング材 B 及びコーティング材 C）のコーティング材も同様であった。また、暴露前後のコーティング材を塗布した楕型電極の絶縁抵抗の変化を表 8-5 にまとめて示す。なお、表中における絶縁抵抗は 8 試料の平均値である。

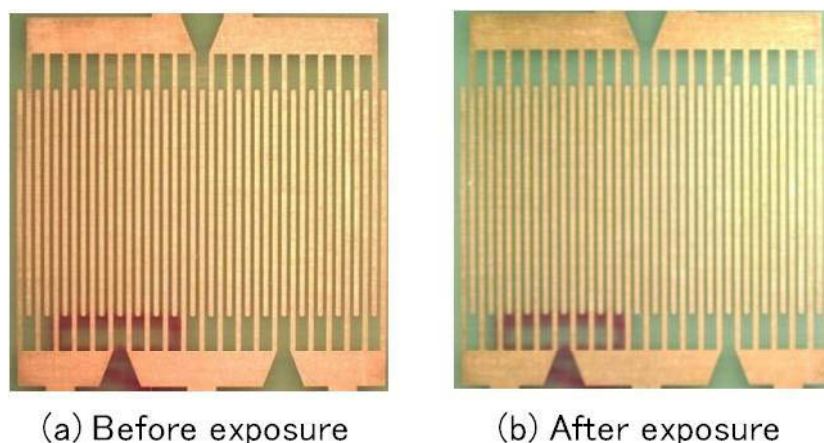


図 8-19 コーティング材 A を塗布した楯型電極の硫化水素暴露後の外観観察結果
 ((a)暴露前、(b)暴露後)

表 8-5 コーティング材を塗布した楯型電極の絶縁抵抗の変化(暴露前後)

コーティング材	暴露前の絶縁抵抗 [平均値](Ω)	暴露後の絶縁抵抗 [平均値](Ω)
A	2.5×10^{11}	2.6×10^{11}
B	4.5×10^{12}	2.6×10^{12}
C	3.3×10^{12}	1.6×10^{12}

暴露前後の絶縁抵抗の平均値は減少が認められる場合もあるが、8 試料のばらつきの範囲であり、変化していないものと考えられる。コーティング材を塗布していない楯型電極の腐食に対する電圧印加の影響については、電圧を印加した場合には半数の試料において絶縁抵抗の著しい低下が計測された。電極の観察の結果、エレクトロケミカルマイグレーションによる短絡であることが判明した。一方、電圧印加を行わない場合には、暴露により電極材料である銅の腐食は観察されたものの、エレクトロケミカルマイグレーションは起こらず、絶縁抵抗に変化は認められなかった。

硫化水素暴露試験の結果、3種のコーティング材はいずれも良好な防食性能を有し、硫化水素に対する腐食対策として有効であることを明らかにした。実際の通信装置の腐食対策には、プリント基板に実装されている電子部品及び電子デバイスの発熱による発火の可能性を考慮し、難燃性のUL規格を取得しているポリウレタン系のコーティング材Cを適用している。

8. 5 小括

本章では継続的な通信機械室等の大気の腐食性調査を安価に実現する金属板暴露自動化装置（腐食環境レコーダ）の開発及びその活用、次に屋外収容ボックスの塩害調査への銅板暴露法の適用及び塩害対策、最後に硫黄泉地域における通信装置の腐食対策を紹介した。本章を小括すると、以下のようになる。

- 1) 金属板暴露自動化装置（腐食環境レコーダ）及び小型環境レコーダを開発することにより、従来の通信機械室等の大気の腐食性調査における課題であった稼働の効率化及び低コスト化に寄与した。またそれらを通信機械室の調査に導入することにより、通信機械室の腐食対策の優先順位付けに大きく貢献すると共に、硫黄付着量及び塩素付着量のデータベース化にも寄与した。
- 2) 南西諸島において発生した屋外収容ボックス内の通信装置の塩害調査に銅板を暴露し、塩素付着量を評価する方法を適用し、3層構造を有する除塵率90%の塩害防止フィルタの導入が装置の塩害故障を防止するうえで有効であることが実証できた。
- 3) 硫黄泉地域における通信装置の腐食対策としてコーティング材を検討し、硫化水素（還元硫黄）を用いた加速試験において良好な防食性能を示すことが確認できた。その結果、コーティング材が硫化水素に対する腐食対策として有効であることを実証した。

8. 6 引用文献

- 1) ISO 9223:1992, Corrosion of Metals and Alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification.
- 2) ISA 71.04, Environmental Conditions for Process Measurement and Control Systems, Airborne Contaminants (1985).
- 3) 池田幸介、大気環境学会誌、35、301 (2000).
- 4) 池田幸介、渡辺正満、大気環境学会誌、36、352 (2001).
- 5) 渡辺正満、青木延枝、池田幸介、1998 機器分析東京討論会要旨集、p. 47 (1998).
- 6) 渡辺正満、青木延枝、池田幸介、第 60 回分析化学討論会講演要旨集、p. 156 (1999).
- 7) 特許第 3276134 号「腐食環境レコーダ」.
- 8) 渡辺正満、青木延枝、池田幸介、日本分析化学会第 48 年会講演要旨集、p. 1 (1999).
- 9) M. Watanabe, N. Aoki and K. Ikeda, Corrosion and Reliability of Electronic Materials and Devices (PV 99-29), The Electrochemical Society, p. 75 (1999).
- 10) 特許第 3402428 号「硫黄系ガス捕集装置」.
- 11) 特許第 3243739 号「腐食環境評価方法」.
- 12) 「塩害 (I)」、岸谷孝一、西澤紀昭他編、p. 5、技報堂出版 (1986).
- 13) 渡辺正満、「通信設備の電子部品・デバイス関連の腐食」日本材料学会腐食防食部門委員会資料、49、272、p. 11~18 (2010).
- 14) 渡辺正満、「海岸地域における鋼より線の腐食診断技術の開発と温泉地域における通信装置の腐食事例」、平成 23 年度ウェザリング技術研究成果発表会テキスト、日本ウェザリングテストセンター、p. 93~101 (2011).

第9章 結論

9.1 本論文の結論

本研究においては、屋外環境での微小腐食の生成物の特徴を把握すると共に、生成物の形成条件の熱力学的解析から硫黄化合物及び塩化物の影響を考察し、銅の微小腐食メカニズムを提案した。本研究で得られた結論を、以下の観点でまとめて示す。

- 1) 銅の微小腐食における生成物の特徴
- 2) 硫黄化合物及び塩化物の生成物形成に及ぼす影響
- 3) 微小腐食メカニズム

1) 銅の微小腐食における生成物の特徴

微小腐食の生成物は硫黄の化学状態（硫黄酸化物及び還元硫黄）が決定する。硫黄が硫黄酸化物（二酸化硫黄及び硫酸塩）として作用する環境においては、生成物は亜酸化銅及び塩基性硫酸銅の1種である *posnjakite* ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) から構成されるという共通の特徴を見出した。また、生成物の表面形態観察の結果、空隙を有する特徴を明らかにし、空隙を介して塩化物イオンが生成物の内層に移動する可能性を指摘した。さらに、298Kにおける熱力学データを利用した熱力学的解析の結果、*posnjakite* が初期析出相であることを明らかにした。

一方、硫黄が還元硫黄（硫化水素）として作用する環境においては、生成物は亜酸化銅及び硫化銅から構成されることを明らかにした。また、硫化水素が作用した場合の生成物の表面形態の特徴としてクラック及び表面剥離を見出し、これらの現象が金属銅に対する硫化銅の体積比（Pilling-Bedworth 比）により説明できることを示した。

塩化物イオンを含む生成物は微小腐食段階では相形成に至らないことを明ら

かにした。暴露銅板表面に形成される表面水膜中の塩化物イオン濃度は生成条件を満たしていることから、相形成に至らない理由は塩化物イオンを含む銅化合物の相形成速度が遅いためであると結論した。

微小腐食の生成物に含まれる腐食促進元素の深さ方向解析から、硫黄酸化物と塩化物が共存する環境での生成物では、posnjakite に由来する硫黄は外層に、塩素は外層及び内層に存在するという特徴を明らかにした。一方、還元硫黄が影響する環境での生成物では酸素及び硫黄が共存しており、そのことから銅の酸化と硫化が並行して生成物を形成することを明らかにした。

2) 硫黄化合物及び塩化物の生成物形成に及ぼす影響

硫黄酸化物（二酸化硫黄及び硫酸塩）は表面水膜に硫酸イオンを供給して posnjakite を生成すると共に、水素イオン及びアンモニウムイオンを供給して、水酸化物イオンで終端された亜酸化銅に作用し、溶解させる。実環境での二酸化硫黄とエアロゾル中の硫酸塩の濃度からそれぞれの寄与を比較し、二酸化硫黄の硫酸イオン供給速度が硫酸塩の供給速度よりも速いこと、また硫酸塩を構成するアンモニウムイオンによる亜酸化銅の溶解速度が二酸化硫黄による溶解速度よりも速いことを見出した。

還元硫黄は表面水膜に活性な硫化水素イオンを供給し、熱力学的に安定な硫化銅を形成する。

一方、塩化物イオンは生成物を形成せず、亜酸化銅が空隙を有し多孔性であるため、内層に移動する。内層でアノード反応により生成した銅イオンと反応して錯イオン (CuCl_2) を形成することを熱力学的解析から明らかにした。大気からの塩化物イオンの供給に伴う CuCl_2 濃度の増加は亜酸化銅の形成を促進し、一連の反応において塩化物イオンは触媒的作用により微小腐食を促進することを明らかにした。

3) 微小腐食メカニズム

生成物の特徴と硫黄化合物及び塩化物の生成物形成に及ぼす影響を踏まえ、屋外大気環境における銅の微小腐食メカニズムを提案した。

硫黄酸化物及び塩化物が作用する環境における微小腐食メカニズムは、硫黄酸化物による生成物外層での *posnjakite* の生成及び生成物内層での塩化物イオンによる錯イオン (CuCl_2^-) の形成とそれに引き続く亜酸化銅の形成の組み合わせで説明できる。

還元硫黄（硫化水素）が作用する環境における微小腐食メカニズムは、硫化銅の生成と溶存酸素の還元に伴い生成する水酸化物イオンによる亜酸化銅の生成の組み合わせで説明できる。

塩化物の影響が顕著な環境における微小腐食メカニズムは高濃度塩化物により亜酸化銅の形成が促進されること、また、硫黄酸化物、還元硫黄及び塩化物が複合して作用する環境における微小腐食メカニズムは高濃度硫黄酸化物及び塩化物により *posnjakite* 及び亜酸化銅の形成が促進されることにより説明できる。

本研究における銅の微小腐食メカニズムの提案は、電子部品・デバイスの小型化・微細化及び通信装置設置環境の過酷化傾向に対して、腐食因子の作用を明確にし、有効な対策指針の策定につながっている。

9. 2 今後の課題と展望

本研究の結果、銅の微小腐食の促進因子として硫黄酸化物、還元硫黄及び塩化物が重要であることを明らかにした。本節では、それらを踏まえて今後の課題と展望について述べる。

硫黄酸化物としての二酸化硫黄について考えると、日本を含めた先進国においてはその濃度が減少したものの、中国やインドをはじめとする開発途上国に

においては硫黄分を含む化石燃料の使用のため、二酸化硫黄濃度が増加していく可能性が指摘されている。二酸化硫黄濃度の上昇と電子部品・デバイスの小型化・微細化の進展は腐食リスクを増大する可能性が高く、そのことから世界的に二酸化硫黄濃度の高いエリアでの腐食対策が課題である。

一方、還元硫黄である硫化水素に関しては、近年の EU における RoHS 指令 (Restriction of Hazardous Substances) の施行による鉛の使用の制限に伴い、その代替材料として銀が使用され、銀と銅のガルバニック対と硫化水素環境を条件として発生する硫化物クリープが装置の故障要因として表面実装分野で再び着目されてきている。硫化物クリープは金めっきした銅において 40 年前に見られ、現象自体は知られているものの、その成長メカニズムは明らかとなっていないことが課題である。

海塩粒子については、銅に限らず多く金属の大気腐食に対して影響する。しかしながら、海塩粒子の金属表面への付着過程や付着過程に対する風、気温、相対湿度などの気象因子の影響については未だ明確に解明されていない。また、塩化物が影響する環境における腐食生成物の生成過程、すなわち *nantokite* や *atacamite* の生成過程を明らかにすることも課題である。四方を海に囲まれた日本に限らず、海岸地域を有し相対湿度も高いアジア地域などでは、今後、電気・電子機器の普及に伴い塩害の問題も顕在化することが十分に想定され、腐食対策を講ずる意義は大きい。

現在の通信装置や通信機器は電子機器であり、設置環境の多様化に伴い腐食リスクが増大している。すなわち、腐食の観点から厳しい環境で使用することも考慮する必要がある。そのような現状を踏まえ、今後、本研究の成果をきっかけとし通信装置における更なる有効な腐食対策を実現していきたい。

Appendix 表面解析手法の原理

Appendix 1 X線回折法

X線回折法は物質の構造解析法の1つであり、X線を試料に入射したときに起こる回折現象を利用する手法である。X線回折法の原理を以下に示す¹⁾。

物質に光子(X線など)が入射するとき、光子の電場と物質中の電子が相互作用して光子は散乱され、その散乱強度は電子密度に比例する。このとき光子が波動性を持つため、物質中の電子分布、すなわち原子位置に応じて散乱された光子が干渉し、強めあったり弱めあったりする。特に光子の波長が原子の大きさに近いX線では、この干渉が顕著になる。また、干渉したX線は強度だけでなく、方向によってX線の位相も変化する。散乱されたX線を全空間に渡ってその強度と位相を計測できれば、物質中の電子分布、従って原子配置を得ることができる。しかし、このような測定は現実的には困難である。なぜなら、物質が結晶(単位格子が繰り返された構造)の場合、単位格子で散乱されたX線が単位格子の空間配置に応じて特定の方向で強めあう回折現象が起こるためである。回折が起こる条件は、図1に示した散乱面の間隔 d と面に対する視斜角 θ によって生じる行路差 $2d\sin\theta$ (図1における $CB+BD$)が入射X線の波長 λ の整数倍となったとき、すなわち

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n \text{ は自然数}) \quad (1)$$

を満たす場合である。(1)式は、ブラッグ(Bragg)の反射式として知られている。

単結晶を用いるX線回折法では結晶にいろいろな方向からX線を照射して回折X線の強度を計測し、その強度から単位格子中の電子分布を求めていくという方法がとられるが、試料が多結晶の場合には粉末X線回折法が用いられる。多結晶試料では、結晶がまちまちの方向を向いているため、多数の結晶中には回折を起こす配置となっている結晶が必ず存在することになる。そこで、結

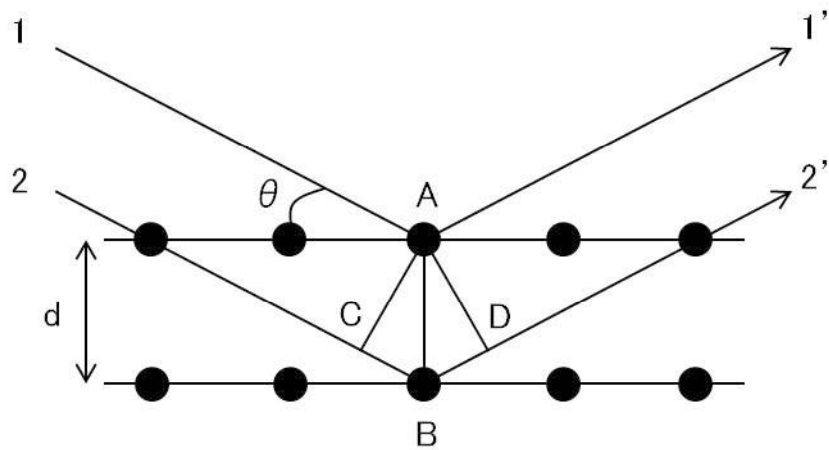


図1 結晶による X 線の回折

晶性の試料を微粉末にし、その粉末に対して図2のように角度 θ で X 線を入射し、同じく角度 θ 方向に回折する X 線を検出することにより、結晶構造に固有の X 線回折パターンを得ることができる。多くの物質についての測定結果が、Powder Diffraction File としてデータベース化されており、そのデータと比較することによって物質の構造を知ることができる。

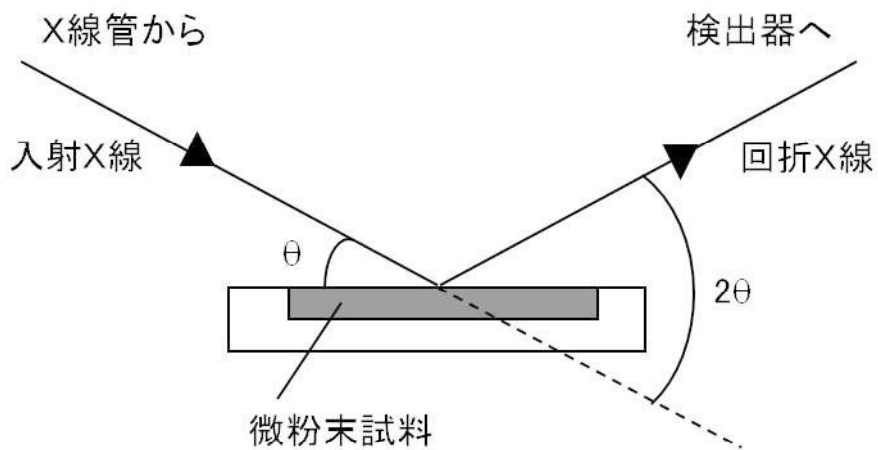


図2 粉末 X 線回折装置の原理

本研究においては腐食生成物が微量であるためにそれをサンプリングして粉末化することは困難であった。そこで、暴露後の銅板をそのまま X 線回折装置に入れて腐食生成物の X 線回折パターンを得た。また、表面の微量の腐食生成物の X 線回折パターンを得るために、視斜角入射 X 線回折法 (Grazing Incidence X-ray Diffraction Method, GIXD) を主として適用した²⁾。この方法は、試料に対して低角度で X 線を入射する方法である。利点として、基質 (マトリックス) からの散乱 X 線などを低減できるため、結果として表面感度を高くすることができる。GIXD は薄膜の構造決定に主として用いられる手法である。

[参考文献]

- 1) 「分析化学Ⅱ」、北森武彦、宮森和夫著、p. 161~176、丸善 (2002)。
- 2) M. Brunel and F. de Bergevin, *Acta Cryst.*, A42, 299 (1986)。

Appendix 2 蛍光 X 線分析

試料に X 線を照射すると、その試料中に含まれる元素に固有の波長をもった蛍光 X 線が放出される。Mosely はこの蛍光 X 線の波長と原子番号の間に次式の関係が成立し、各元素の蛍光 X 線の波長（エネルギー）と X 線強度を測定することにより元素の定性・定量分析が可能であることを見出した。

$$(1/\lambda)^{1/2} = k_1(Z - k_2) \quad (1)$$

(1)式において、 λ は蛍光 X 線の波長、 Z は原子番号、 k_1 及び k_2 は定数である。 Z に比べて k_2 の値は小さいことから、(1)式は

$$\lambda \propto 1/Z^2 \quad (2)$$

のように近似でき、この式は Mosely の法則として知られている。蛍光 X 線分析は、試料に X 線を照射したとき試料から放出される特性 X 線（蛍光 X 線）を検出することにより、試料中の元素の定性・定量分析を行う。

X 線スペクトルには他のスペクトルと同様、発光と吸収があり、蛍光 X 線スペクトルとは、原子の励起を X 線で行って X 線を発生させる場合をさす。蛍光 X 線の発生の模式図を図 1 に示す¹⁾。一次 X 線（励起 X 線ともいう）が原子にあたる場合、そのエネルギーが原子の内殻電子を光電子として放出するのに十分であれば内殻電子がはじき出されて空の軌道が生じ、そこにエネルギーのより高い外殻から電子が遷移する。その結果として、両軌道のエネルギー差に相当するエネルギーをもった蛍光 X 線が放出される。

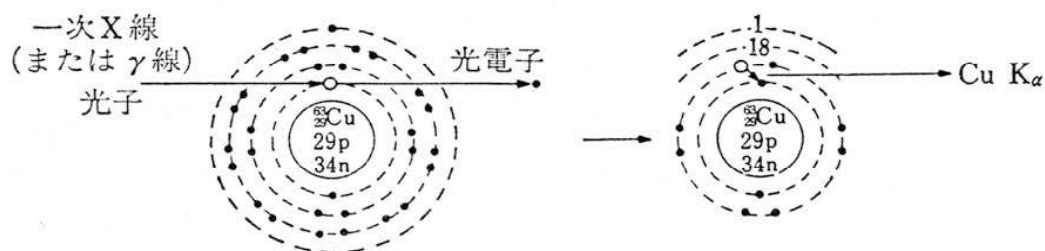


図 1 蛍光 X 線の発生¹⁾

つまり、各元素はその元素のエネルギーレベルに固有のエネルギー（波長）の X 線を発生する。この X 線は特性 X 線あるいは固有 X 線と呼ばれる。このような電子の遷移には選択律があり、 $\Delta n \neq 0$ 、 $\Delta l = \pm 1$ 、 $\Delta j = \pm 1$ または 0 (n は主量子数、 l は方位量子数、 j は磁気量子数) を満足する遷移のみ強く現れ、他は極めて弱いか認められない。許容遷移は多数存在するが、各遷移には $K_{\alpha 1}$ 、 $L_{\alpha 1}$ などの名前が付けられている。K、L、M などの大文字は、空孔の生じた軌道、すなわち電子の遷移した先の軌道を示す。ギリシャ文字 $\alpha 1$ は通常その系列 (K、L などの系列) の中で最も強度の大きい線であり、 α は $\Delta n = 1$ の遷移であることを示す。また、 β と γ は $\Delta n = 1$ または $\Delta n = 2$ である。蛍光 X 線分析に通常使用される X 線の相対強度を表 1 に示す。励起条件や各元素により、これらの相対強度は変化することに注意する必要がある。

表 1 各蛍光 X 線の相対強度 (各系列で最強のものを 100 とした値) ¹⁾

遷移	相対強度	遷移	相対強度	遷移	相対強度
$K_{\alpha 1}$	100	$L_{\alpha 1}$	100	$M_{\alpha 1}$	100
$K_{\alpha 2}$	50	$L_{\beta 1}$	7.5	$M_{\alpha 2}$	100
$K_{\beta 1}$	15	$L_{\beta 2}$	30	$M_{\beta 1}$	50
$K_{\beta 2}$	2	$L_{\gamma 1}$	10	$M_{\gamma 1}$	5
		$L_{\beta 3}$	5		
		$L_{\beta 4}$	3		
		L_{γ}	3		

蛍光 X 線分析法には検出系の異なる 2 つの方式がある ¹⁾。1 つは波長分散方式 (wavelength dispersive X-ray spectrometer, WDX) であり、試料から発生した蛍光 X 線を分光結晶によって分光し、これにゴニオメータを連動して計測するも

のである。分光結晶とゴニオメータを組合せた部分は分散系と呼ばれ、分散系の存在により装置は大型となる。もう1つはエネルギー分散方式（energy dispersive X-ray spectrometer, EDX）であり、半導体検出器を用いる方式である。検出器自体のエネルギー分解能が優れており入射 X 線が検出器自体で識別されるため、分散系が不要となる。エネルギー分散方式の特徴として、全体の X 線スペクトルが同時観測できること、検出感度を大きくできること、装置全体に可動部分がなく装置が小型であることを挙げる事ができる。両方式の機構の相違を図2に示す。

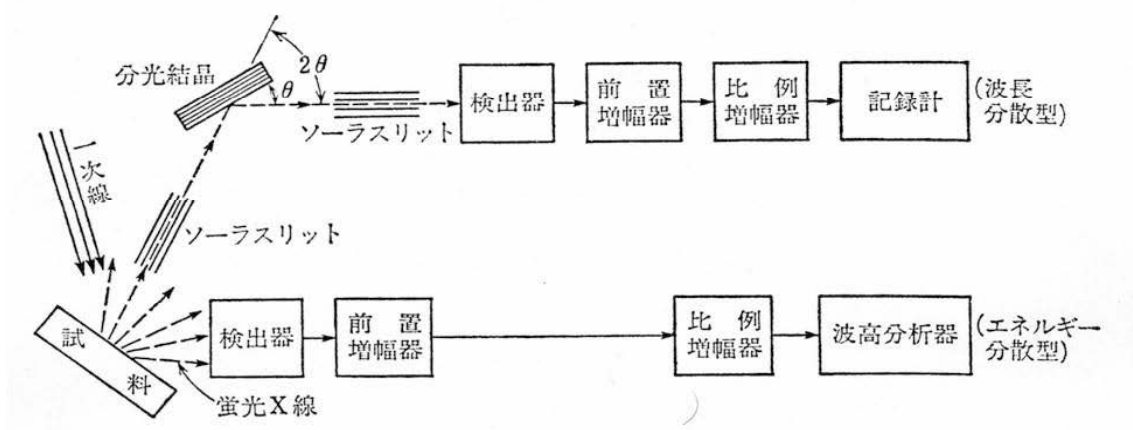


図2 波長分散型とエネルギー分散型との比較概念図¹⁾

近年の蛍光 X 線分析装置は小型のエネルギー分散型が主流であるが、本研究においては腐食生成物に含まれる微量の硫黄及び塩素量を分析するため高感度な波長分散型の蛍光 X 線分析装置を用いた。

[参考文献]

- 1) 「エネルギー分散型 X 線分析—半導体検出器の使い方（日本分光学会測定法シリーズ 18）」、合志陽一・佐藤公隆編、p. 3~4、p. 43~81、学会出版センター（1989）.

Appendix 3 X線光電子分光法

X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) による固体表面の研究は1960年代後半からさかんになり、これまでに膨大なデータの蓄積がある。XPS測定により得られるスペクトル中には、内殻電子レベルのイオン化によるスペクトルだけでなく、その他の物理過程による様々なピークが出現する。従って、これらのピークの起源を知っていれば、測定している試料の電子状態(化学結合状態)を推定することが可能である。元素は化学結合状態によって結合エネルギーが異なるため、ピークエネルギーのシフト量(化学シフト)を測定することにより、どのような化合物であるかを推定することができる。この特徴のためにXPSはESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも呼ばれる。以下にXPSの原理を示す¹⁾。

物質に光を照射するとその物質から電子が放出することは古くからよく知られた現象(光電効果)であり、放出された電子のことを特に光電子と呼んでいる。XPSではX線を物質に照射し、物質から放出された光電子の運動エネルギーを測定することによって、電子の結合エネルギー(束縛エネルギー)を知り、元素を同定し、その化学結合状態を推定する。XPSで発生する電子が検出される深さは、電子の減衰長さ λ_a に実際に電子が分光器に向かう方向を考慮したものである。電子の減衰長さ λ_a については、SeahとDenchにより図1に示すような膨大な実験データが集められ、元素に対しては、

$$\lambda_a = 538aE^{-2} + 0.41a^{3/2}E^{1/2} \text{ (nm)} \quad (1)$$

が、また化合物に対しては、

$$\lambda_a = 2170aE^{-2} + 0.72a^{3/2}E^{1/2} \text{ (nm)} \quad (2)$$

が一般式として導かれている²⁾。(1)式及び(2)式において、 a は単原子層の厚さであり、 E は電子のエネルギーである。両式及び図1から明らかなように、電子の検出深さは数Åから数nmの範囲(表面数原子層に相当)にあり、これがXPS

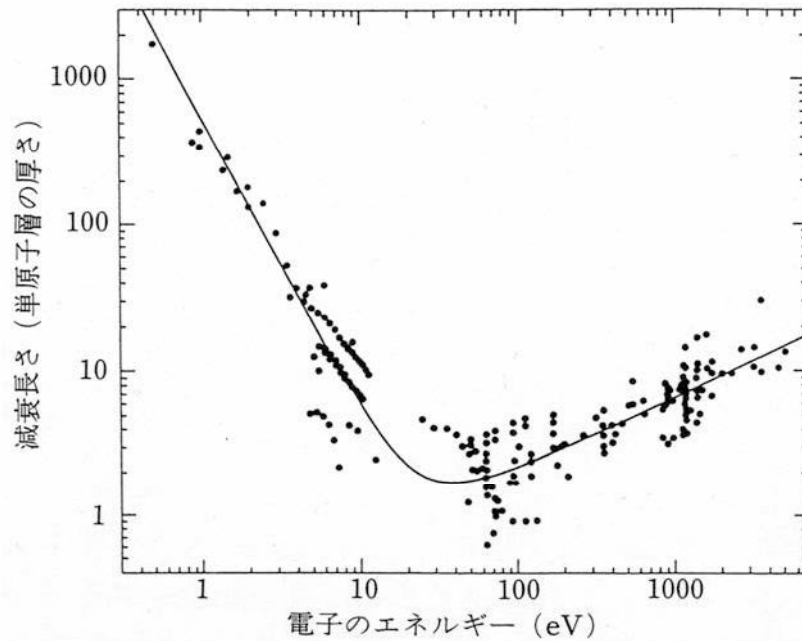


図1 いろいろな元素の中での電子の減衰長さ²⁾

が表面分析に適した分析法である理由である。

光電子放出の第1段階は光（電磁波）による電子の励起であり、電磁波（ベクトルポテンシャル \mathbf{A} ）と電子の相互作用 T は次式で表わされる。

$$T = 1/2 (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) \quad (3)$$

ここで、 \mathbf{p} は電子の運動量演算子、 $\mathbf{A} = \mathbf{a} \cos(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)$ 、 $\omega/\mathbf{q} = c$ 、 ω は波長、 \mathbf{q} は波長ベクトル、 \mathbf{r} は座標ベクトル、 t は時間である。放出される光電子量（XPS におけるピーク強度）は始状態 i （光電子が放出される前の状態）から終状態 f （光電子が放出された後の状態）への遷移確率 P_{if} に依存する。また、 P_{if} は行列要素 $M_{if} = \langle f | T | i \rangle^2$ に比例するので、

$$P_{if} = (4\pi^2 e^2 / h^2 m^2) \sum |M_{if}|^2 \delta(E_f - h\omega - E_i) \quad (4)$$

ここで、 e は電子の素電荷、 m は電子の質量、 h はプランク定数、 δ はデルタ関数、 E_f 及び E_i はそれぞれ終状態、始状態のエネルギーである。

XPS では主として光電子（X線による直接イオン化で生じた電子）とオーージ

エ電子が観測される。主量子数 n 、軌道角運動量の量子数 l 、スピン量子数 s 、 j 量子数($l+s$)で指定される X 線及び分光記号の表記法を表 1 に示す。また、電子軌道 ($s, p, d, f \dots$) ピークは量子数 j によりスピン-軌道分裂を起こし、2 本のピークに分かれる。これらの強度比はそれぞれの縮退度 ($2j+1$) の比により与えられ、表 2 に示す。

表 1 X 線準位と分光学的準位¹⁾

量子数			X線副次数	X線準位	分光学的準位
n	l	j			
1	0	1/2	1	K	$1s_{1/2}$
2	0	1/2	1	L_1	$2s_{1/2}$
2	1	1/2	2	L_2	$2p_{1/2}$
2	1	3/2	3	L_3	$2p_{3/2}$
3	0	1/2	1	M_1	$3s_{1/2}$
3	1	1/2	2	M_2	$3p_{1/2}$
3	1	3/2	3	M_3	$3p_{3/2}$
3	2	3/2	4	M_4	$3d_{3/2}$
3	2	5/2	5	M_5	$3d_{5/2}$
	など		など	など	など

表 2 各軌道におけるスピン-軌道分裂ピークの強度比 (面積比)¹⁾

軌道	j 値	面積比
s	1/2	—
p	1/2, 3/2	1:2
d	3/2, 5/2	2:3
f	5/2, 7/2	3:4

次に放出される光電子のエネルギーについて考える。原子（固体）内の電子は図 2 に示すように、それぞれの電子軌道に結合エネルギー E_B で束縛されている。そこに E_B より大きなエネルギーの X 線を照射すると、光電効果により E_k のエネルギーをもって光電子が放出される。この過程においてエネルギー保存の法則が成り立つ。

$$E_B = h\nu - E_k - \Phi \quad (5)$$

ここで、 $h\nu$ は入射 X 線のエネルギー（eV）を、 Φ は分光器の仕事関数を表す。

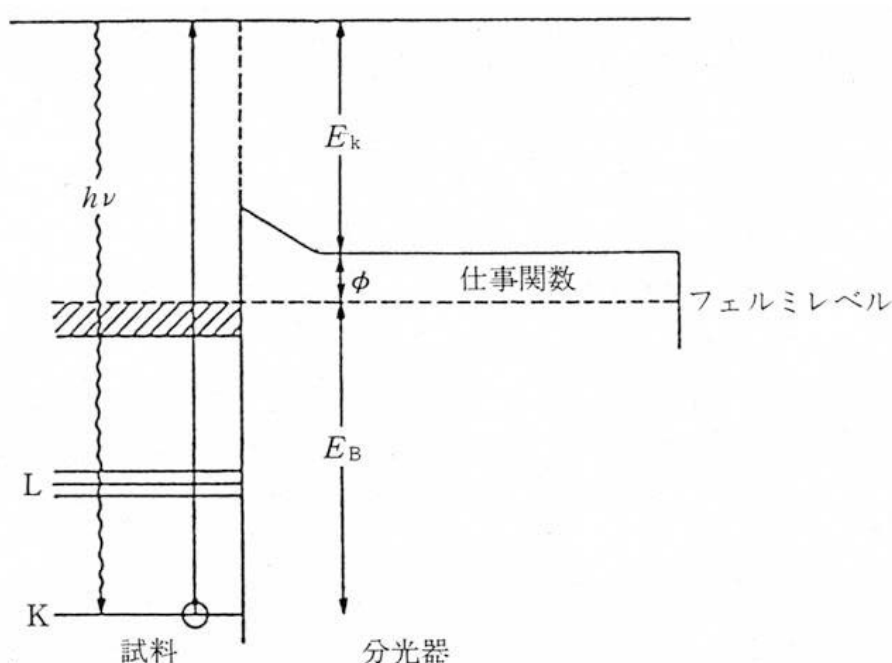


図 2 光電子の発生過程¹⁾

光電子スペクトルは注目している原子とその周囲の局所的な電子状態を反映しており、それを利用して表面に存在する元素の化学結合状態を推定できることは XPS の最も重要な特徴である³⁾。

化学シフトは単体元素の結合エネルギーを基準にした場合のその元素化合物の結合エネルギーのずれとして定義される。化学シフト (ΔE_B) は、基底状態に

おける一電子軌道エネルギー（内殻軌道エネルギー）の差（ $\Delta\varepsilon$ ）と光電子放出に伴う緩和エネルギーの差（ ΔE_R ）の和で表される。

$$\Delta E_B = -\Delta\varepsilon - \Delta E_R \quad (6)$$

一電子軌道エネルギーは注目している原子の核の正電荷による引力作用と他の全ての電子の負電荷による反発作用、さらに周囲の原子の作る静電ポテンシャルのバランスにより決まり、以下の式で表される。

$$-\Delta\varepsilon = k\Delta q + \Delta V \quad (7)$$

(7)式で q は注目原子の価電荷、 k は価電荷と内殻順位の軌道電子との相互作用係数である。右辺第1項は軌道エネルギーの差が価電荷（価数）の差に比例することを示している。 V はマーデルングポテンシャルであり、周囲の原子の価電荷が着目している原子の位置に及ぼす静電ポテンシャルの総和である。

化学シフトの実例³⁾を以下に示す。図3はLiの金属状態(a)と酸化物 Li_2O (b)における結合の様子を模式的に示したものである。金属状態では全てのLi原子が価電子（2s電子）を共有している。一方、 Li_2O において完全なイオン結合性を仮定すると、Liの価電子は酸素イオンに局在していてLiの周囲には存在しないものとみなすことができる。従って Li_2O のLiの内殻電子（1s電子）は周囲に価電子がなくなった分、原子核の正電荷を強く感じ、より強く原子核に束縛される。その結果、 Li_2O のLiの内殻準位は金属状態の場合よりも高い結合エネルギーを有することになる（図3(c)）。

上記の理由により、同一元素の内殻準位でも価数の高い酸化物ほど一般に高い結合エネルギーを有している。一例として鉄及び鉄の酸化物のFe 2pスペクトルを図4に示す。

化学シフトは(6)及び(7)式に示したように、着目している元素の価数の差以外にも影響を受ける（マーデルングポテンシャルや緩和エネルギー）ため、一般に価数を定量的に評価することは難しい。実際に行われている方法は化学シフ

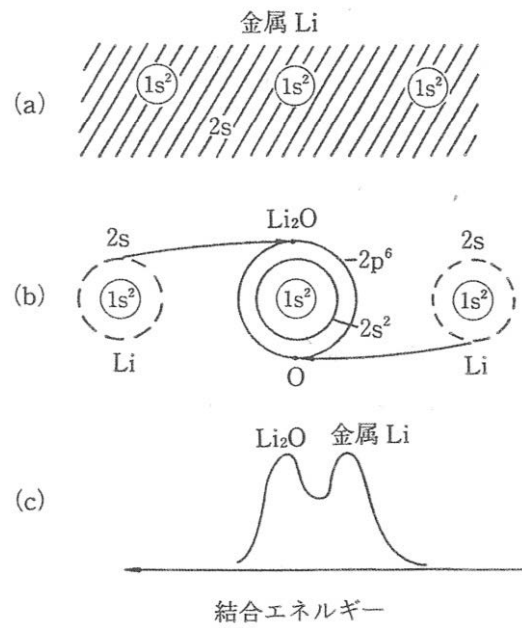


図3 金属 Li(a)と Li₂O(b)における結合の模式図およびそれぞれの状態に対応する内殻 (Li 1s) ピークの位置(c)³⁾

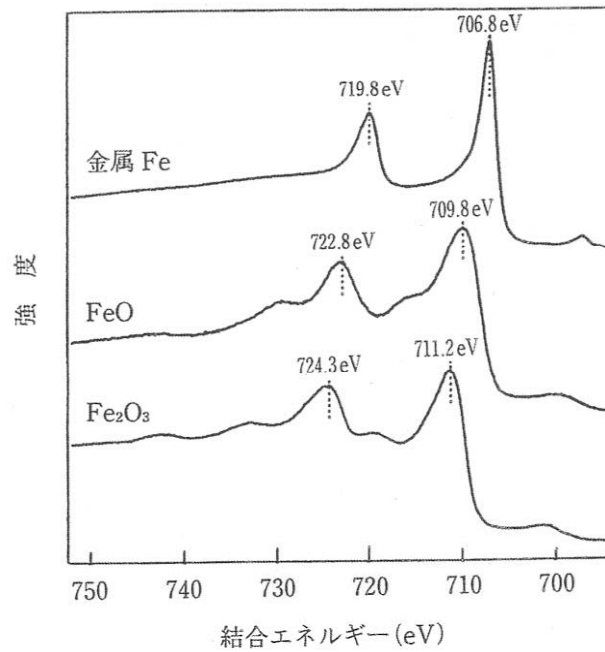


図4 金属 Fe と酸化物 (FeO 及び Fe₂O₃) の Fe 2p スペクトル³⁾

トを標準物質または他の試料のものと比較することである。したがって、XPSによる化学状態分析は推定であるといえる。

XPSにより、非破壊で表面から数 nm 程度の深さの組成分析（リチウムより原子番号の大きな元素）及び化学状態の推定が可能である。リチウムより原子番号の小さな水素及びヘリウムはイオン化エネルギーが小さいために XPS での分析は困難である。金属、半導体、セラミックス、有機物など適用試料範囲が広いことも特徴であり、分析に 10^{-8} Pa 程度の超高真空を必要とする。なお、検出感度は元素によって異なるが、検出限界はおよそ 0.1 at%程度である。

[参考文献]

- 1) 「固体表面分析 I」、大西孝治、堀池靖浩、吉原一紘編、p. 20～97、講談社サイエンティフィク（2000）。
- 2) K. Seah and W. Dench, Surf. Interface Anal., 1, 2 (1979).
- 3) 「X線光電子分光」、日本表面科学会編、p. 129～137、丸善（1988）。

Appendix 4 走査電子顕微鏡

走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) は、虫眼鏡で太陽の光を一点に集束するように、電子レンズを使って、光では不可能な微小径に電子ビームを集束し、このスポットビームをプローブ (探針) として試料に照射して、試料から得られる信号を使って像を形成する顕微鏡である¹⁾。

図1にSEMの動作原理を示す。電子源から放出された電子 (一次電子) ビームを陽極で加速したのち、電子レンズで試料上に微小径に集束させた電子プローブを二次元走査し、試料から放出される二次電子、反射電子 (後方散乱された一次電子) などの信号量の違いを基に拡大像を得る顕微鏡である。

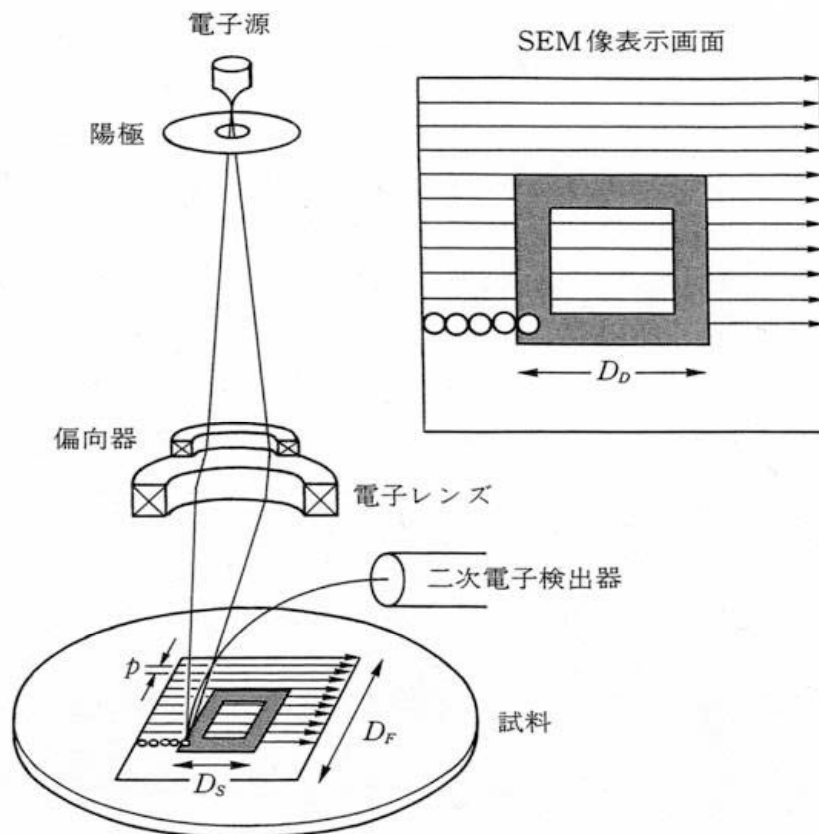


図1 SEMの動作原理¹⁾

電子ビームが固体試料に照射された場合、電子のエネルギーによって固体中を透過するが、その際、試料を構成する原子核や電子との相互作用によって弾性的な衝突、散乱（弾性散乱）やエネルギー損失を伴う非弾性散乱を起こす。

図 2 は電子が試料に照射された場合の電子と固体の相互作用を模式的に示したものである¹⁾。弾性散乱では、電子は大きく軌道を変えるがエネルギーの損失を伴わない。非弾性散乱した電子は軌道の変化は大きくないが、固体中の電子を励起したり、二次電子を放出することにより、それに相当するエネルギー損失を受ける。厚い試料に入射した一次電子は試料中で弾性散乱や非弾性散乱を繰り返し、大部分のエネルギーを失った一次電子は試料からアースに流れる吸収電子となる。一方、弾性散乱によって後方に散乱し、試料から再び放出された一次電子を反射電子と呼ぶ。また、励起された電子や後方散乱電子も二次電子を発生させる。これらの電子のうち、試料表面から脱出した電子が SEM で信号として利用する二次電子である。一次電子による電子の励起では、励起された電子の位置にエネルギーの高い電子が遷移し、そのエネルギー差に相当するオージェ電子と特性 X 線が放出される。一次電子の照射によって試料から放出される二次電子、オージェ電子、X 線や光は試料を構成する元素固有の特性を示すため試料の分析にとって重要な情報となる。SEM では、試料との相互作用によって試料表面から放出される二次電子、反射電子、カソードルミネッセンスや吸収電流などを信号として利用する。

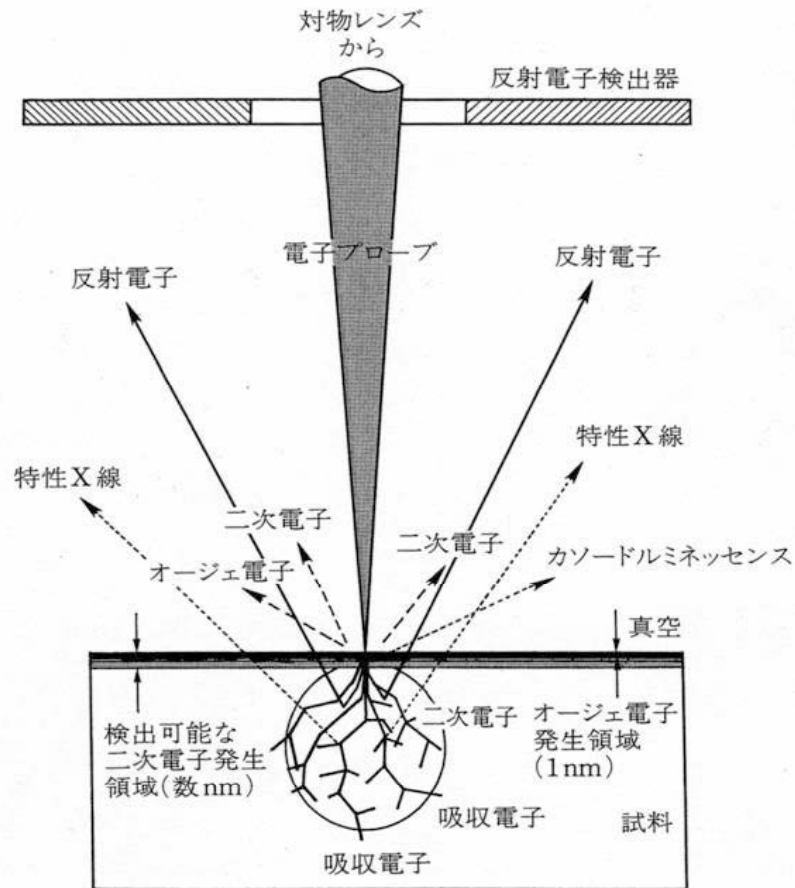


図 2 電子ビームを試料物質に照射したときの電子と試料との相互作用による信号発生（模式図）¹⁾

図 3 は試料から放出される電子のエネルギースペクトラムを表したものである。入射電子（一次電子）のエネルギーに近い領域Ⅲは弾性散乱電子であり、領域Ⅱの電子は入射電子が多重散乱して大きなエネルギー損失を受けた非弾性散乱電子である。領域Ⅰの数 eV～50 eV 程度までの電子が二次電子である。領域Ⅱの微細なピークがオージェ電子によるものである。エネルギーの低い二次電子は試料中での平均自由行程も小さいため、試料表面から数 nm の範囲のところで励起され、表面障壁を超えて真空中に放出されたものが試料から放出された二次電子である。

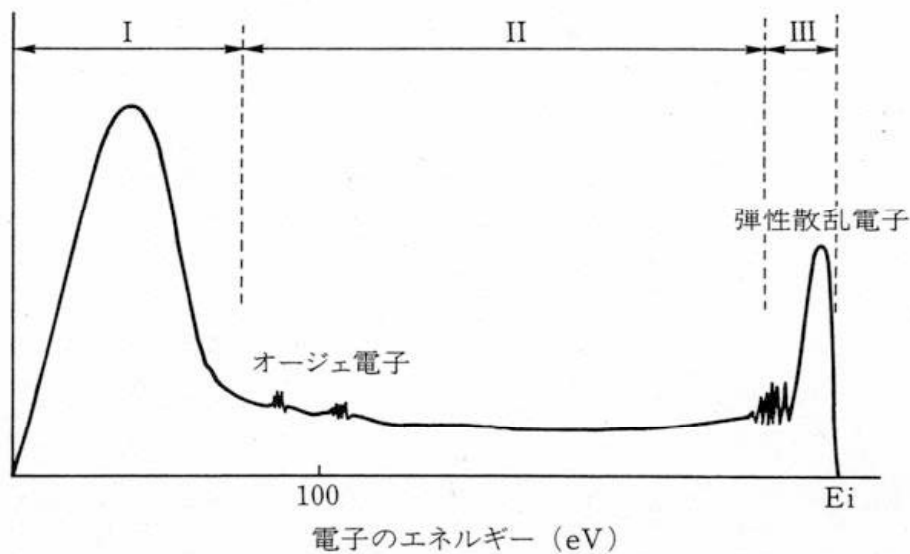


図3 試料から放出される電子のエネルギースペクトラム¹⁾

一次電子電流 I_p と二次電子電流 I_s の比 (I_s/I_p) を二次電子放出率といい、 δ で表わされる。 δ は一般に、試料表面の傾斜角及び電子の加速電圧（あるいは一次電子エネルギー）に依存する。また、物質によっても異なる値を示す。試料の凹凸形状に依存して二次電子信号が変化するため、二次電子信号を用いて像を形成することにより、試料表面の形状を実体と近い状態で観察することができる。

[参考文献]

- 1) 「走査電子顕微鏡」、日本電子顕微鏡学会関東支部編、p. 2~20、共立出版(2000)。

Appendix 5 オージェ電子分光法

試料に電子線を照射した場合、試料表面から二次電子、オージェ電子、X線などが放出される。オージェ電子分光法（Auger Electron Spectroscopy, AES）はオージェ電子を検出して試料表面の組成解析を行う分析法である。

オージェ電子の発生過程を図1に示す¹⁾。

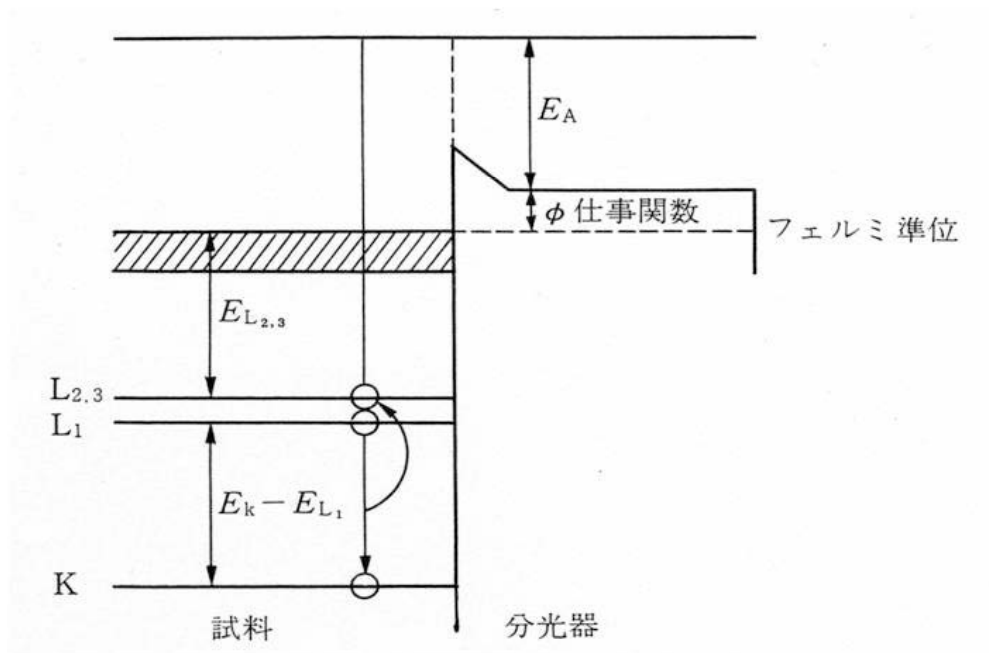


図1 オージェ電子の発生過程¹⁾

電子、光、イオンなどの粒子線が試料に当たった場合、図1に示すように試料の内殻準位（K殻）に空準位ができる。そしてこの空準位を埋めようとして、上のレベル（L殻）に存在する電子が遷移する。このレベル間のエネルギーは、特性X線として放出されるか、または他のL殻電子に与えられ、その電子がオージェ電子として原子外に放出されるか、のどちらかになる。すなわち、原子のある内殻準位に空孔が生じたとき、特性X線及びオージェ電子放出が起こる確率をそれぞれ ω_X 、 ω_A とすれば、 $\omega_X + \omega_A = 1$ となる。このオージェ電子が放出される過程をKLLオージェ遷移、放出された電子をKLLオージェ電子という。

このときのオージェ電子のエネルギー E_A はほぼ次式のように表わされる。

$$E_A = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} - \phi \quad (1)$$

(1)式で ϕ は分光器の仕事関数である。オージェ遷移にはこのほかに LMM、MNN などの遷移がある。

(1)式に含まれる束縛エネルギーの値 (E_K 、 E_{L1} 及び $E_{L2,3}$) は元素によって決まった値であるため、オージェ電子のエネルギー (E_A) も元素固有の値となる。したがって、試料から放出されるオージェ電子のエネルギー値を測定することにより、試料の構成元素を同定することができる。ただし、水素とヘリウム (共に K 殻のみ) からはオージェ電子が発生しないため分析することができない。

オージェ電子の検出深さも光電子の場合と同様であり、数 Å から数 nm の範囲 (表面数原子層に相当) である (Appendix3 図 1 参照)。従って、AES も XPS 同様、極表面の分析手法である。

上述したように、オージェ電子が放出される確率 (オージェ収率という) ω_A は特性 X 線が放出される確率 (蛍光収率という) ω_X と相反する関係にある。この収率は元素に依存し、 Z を原子番号として

$$\omega_A = 1 - \omega_X = 1 - 1/(1 + aZ^4) \quad (3-13)$$

と表すことができる。ここに a は空孔のできた殻ごとに異なる定数であり、

$$a_K = 1.12 \times 10^6 \quad (\text{K 殻励起に対して}) \quad (3-14)$$

$$a_L = 6.4 \times 10^7 \quad (\text{L 殻励起に対して; ただし } 40 < Z < 92) \quad (3-15)$$

である。図 2 にオージェ収率の原子番号依存性を示す。

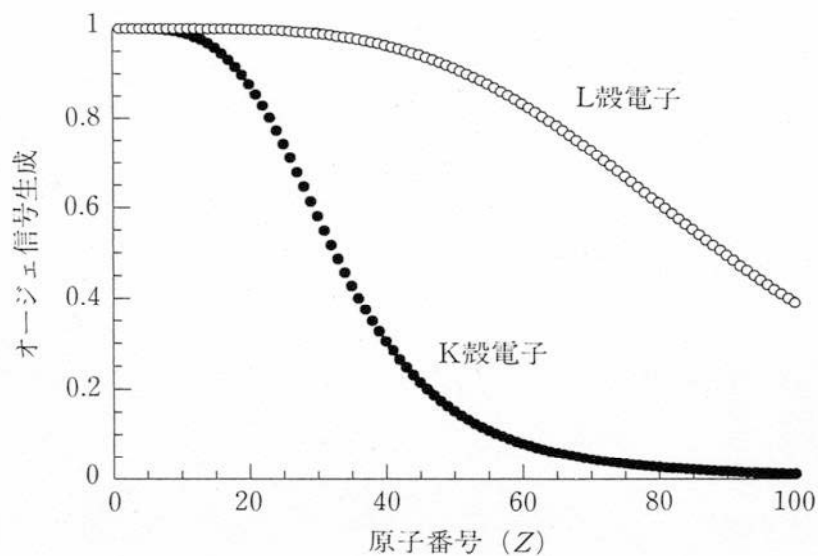


図2 K殻励起及びL殻励起に対するオージェ収率の原子番号依存性¹⁾

原子番号が大きくなるにしたがって、各内殻の始状態がオージェ遷移で緩和される割合が低くなる。しかし、K殻のオージェ収率が小さくなくても、より浅い殻(L殻)の励起に伴うオージェ収率は依然として大きい。AESでは、通常、エネルギーが2.5 keV以下のオージェ電子を検出対象とするので、原子番号の大きい元素に対しては、浅い殻を始状態とするオージェ電子しか検出していない。したがって、全ての元素に対して、高い収率で発生したオージェ電子を検出していると考えて良い。

AESはプローブとして電子線を用いているため、数10 nm程度の微小領域の組成分析が可能であるという利点を有し、またイオンスパッタリングと併用することで深さ方向の組成分布を求めることが可能である。ただし、電子線照射による試料損傷やチャージアップが問題となるため、電子線の照射により分解する有機物などへの適用は困難であり、絶縁体を分析する場合にはチャージアップ対策が必要である。また、検出感度は元素によって異なるが、AESの検出限界はおよそ0.1 at%程度である。

[参考文献]

- 1) 「固体表面分析 I」、大西孝治、堀池靖浩、吉原一紘編、p. 98～146、講談社サイエンティフィック (2000).

Appendix 6 グロー放電発光分光法

グロー放電 (glow discharge) とは、数 100 Pa (数 Torr) 程度の減圧雰囲気において、比較的低電力で生起する定常持続型の気体の絶縁破壊状態を総称したものである¹⁾。構成する気体粒子のごく一部が電離することにより導電性が維持されており、大部分の粒子は中性原子や分子の状態で存在する。このようなプラズマを特に弱電離気体と呼ぶ。

弱電離気体では、プラズマ状態を保持するために、ある程度の電子量を外界から供給する必要がある。グロー放電の場合には、気体イオンなどが陰極表面に衝突する際に発せられる電子放出 (γ 作用) によって電子供給が行われる。また、この放出電子がプラズマ内で加速され、気体粒子と電離衝突することによって電子数の増殖が行われる。このようなプラズマでは、陰極表面が加熱されることによって飛び出す熱電子の寄与が極めて小さいことが特徴である。これは、放電を維持する電子の大多数を熱電子によっているアーク放電プラズマとの基本的な相違点である。

一般的なグロー放電プラズマは、陽極から陰極にわたって明部と暗部が交互に現れる複雑な構造を呈する。このプラズマを発光分析用の励起源として考える場合には、陰極近傍部の構造が特に重要である。この部分の模式図¹⁾を図 1 に示す。

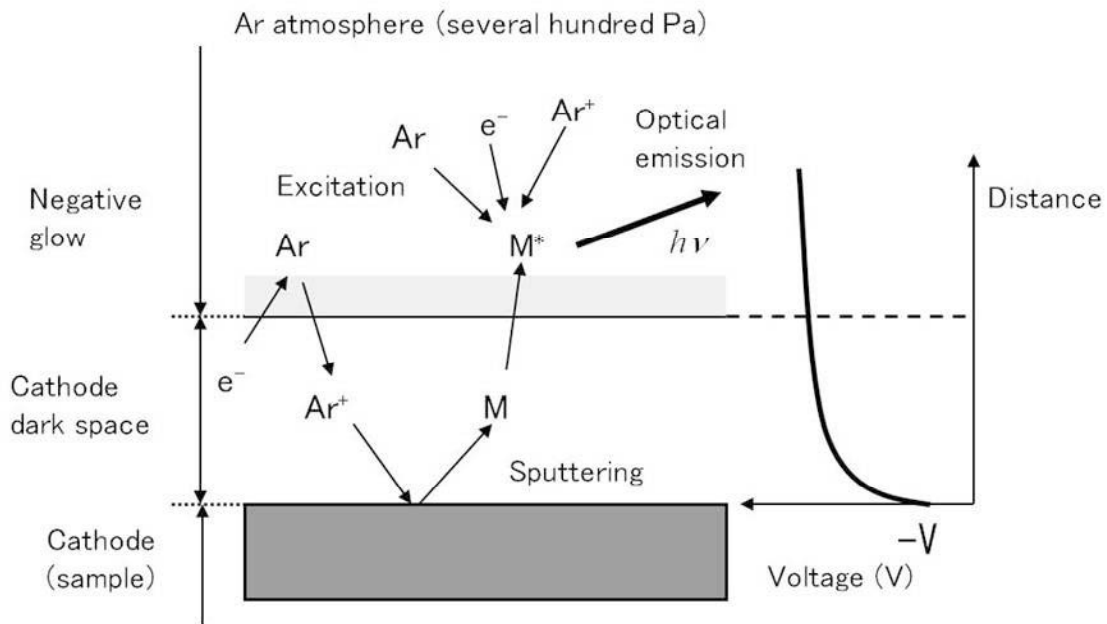


図1 グロー放電プラズマの構造模式図¹⁾

陰極表面に接する暗い部分（陰極暗部）と、その陽極側に存在する明るく発光している部分（負グロー部）が基本的な構造である。また、放電管の形状や放電気体の種類、圧力などにより、陰極暗部がさらに複雑な構造をとる場合がある。

放電管に印加された電圧は両電極間において一様に変化するものではない。図1に示すように負グロー部から陰極までのごく狭い範囲、すなわち陰極暗部に電圧の変化が局在している（陰極降下）。この部分では、大きなポテンシャル変化のために荷電粒子は急激に加速される。後述する陰極スパッタリングは、この電位差によって運動エネルギーを得た気体イオンが陰極表面に衝突することにより起こる現象である。また、電子も加速され、気体粒子と衝突して励起・電離反応を起こす。負グロー部はこのような反応が特に活発に起こる領域で、プラズマ中で正負の空間電荷密度が最も高い部分である。負グロー部では、気体の励起エネルギー程度の運動エネルギーをもつ電子の個数が飛躍的に増大す

るので、非常に強い発光が観察される。

スパッタリングによってプラズマ中に導入された試料原子は、気体粒子と同様、主に負グロー部で励起されて発光する。またその一部は電離衝突を受けてイオン化する。

グロー放電発光分光法（Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOES）は、測定したい試料を陰極としてグロー放電を発生させ、負グロー部における発光により目的元素のスペクトル線を測定するものである¹⁾。

試料表面よりプラズマ部への原子導入過程は、一般に陰極スパッタリングと呼ばれる。これはプラズマ部で生成した気体イオンなどが陰極降下による電場により加速されて試料表面に衝突し、その際に開放された運動エネルギーによって表面近傍の原子配列が乱され、最終的に最表面の原子が飛び出す現象である。

グロー放電の場合に、主にスパッタリングに関与する入射イオン（一次イオン）は、プラズマ内で電離した放電気体のイオン種である。GDOESではアルゴンが放電気体として広く用いられる。グロー放電管では一次イオンの加速電圧や照射イオン密度を直接制御できないが、かわりに放電管への印加電圧や放電気体圧力のような実験因子により間接的に変化させる。グロー放電プラズマでは、気体圧力が高いのでイオンの平均自由行程は小さく、他の粒子と数多く衝突を繰り返す。

グロー放電では一次イオン流を収束させることができないが、そのかわりに放電面全体にわたってほぼ均一にサンプリング可能という利点をもつ。放電終了後にできるスパッタリング痕の底面部は平坦である。また、一次イオンの照射量が大きいので、スパッタリング速度が著しく大きい。GDOESはこのような陰極スパッタリングの特性を利用して、深さ方向への元素分析、特に比較的厚い皮膜の迅速分析の手段として用いられている。GDOESを適用できる試料は電

気伝導性のある固体試料が一般的であるが、最近では高周波グロー放電の GDOES (rf-GDOES) 装置が普及しており、絶縁性の表面皮膜も分析可能である。検出感度は発光分析のため高く、元素によっては ppm レベルの検出感度がある。なお、試料サイズは直径 4~5 mm 以上が必要であるため、マクロな元素の深さ方向分析となる。

[参考文献]

- 1) 「固体表面分析 I」、大西孝治、堀池靖浩、吉原一紘編、p. 258~280、講談社サイエンティフィク (2000)。

謝辞

本論文をまとめるにあたり多大なるご指導・ご教示を賜りました、早稲田大学理工学術院・酒井潤一教授に厚く感謝の意を表します。また、早稲田大学理工学術院・増田千利教授、鈴木進補教授には、本論文をまとめるに際して有益なご助言とご尽力を頂き、心より感謝の意を表します。

本研究は、日本電信電話株式会社・NTT 生活環境研究所（現 NTT 環境エネルギー研究所）及び東日本電信電話株式会社・技術協力センタにおいて行われたものであり、研究の推進及び論文の執筆に際して貴重なご教示とご便宜を頂きました技術協力センタ・松本守彦所長、技術協力センタ・高谷雅昭担当部長、エヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー（株）・半田隆夫材料分析センタ長（前技術協力センタ所長）、（株）フジクラ開発管理部・桑木伸夫部長（元技術協力センタ所長）、NTT 環境エネルギー研究所・澤田孝主幹研究員には心より感謝致します。

エヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー（株）・市野敏弘主幹担当部長、エヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー（株）・田中融主幹担当部長、コーニングホールディングジャパン合同会社コーニング研究所・富田雅人主幹研究員（元 NTT 生活環境研究所主幹研究員）、NTT 環境エネルギー研究所・東康弘主任研究員には一部共同研究者として、研究推進にあたり全面的なご助言を頂き、心より感謝の意を表します。

入社以来、黒澤賢様（元エヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー（株）材料分析センタ長）、エヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー（株）・池田幸介主幹担当部長には材料分析技術に関して、NTT-AT アイピーエス（株）・高沢壽佳取締役（元技術協力センタ材料部門長）、沖縄高専・宮田恵守教授（元技術協力センタ担当部長）、東京電機大学・齋藤博之教授（元 NTT 環境エネルギー研究所主任研究員）には金属腐食技術に関して、長年にわたり基礎よりご指導及びご助言を頂くと共に、激励の言葉を賜り、厚く御礼申し上げます。また、日本伸銅協会・能登谷武紀工学博士（元北海道大学講師）、住友電気工業（株）解析技術研究センター・中山茂吉主幹には銅の大気腐食に関してご議論頂くと共に、貴重なご助言を頂き、心より感謝の意を表します。

技術協力センタ材料技術担当の各位、エヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー（株）材料分析センタの各位、早稲田大学酒井研究室・豊田悦子秘書並びに早稲田大学酒井研究室の各位のご協力、ご配慮に関して心より感謝致します。

最後に、長きに亘って心身両面から支えてくれた父・満、母・サク子、弟・明久、妻・紀代に心より感謝致します。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 渡辺 正満 印

(2014年10月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文 (査読有) ○	<p>1. M. Watanabe, M. Takaya, T. Handa, and J. Sakai, "Characterisation of corrosion products formed on copper exposed at indoor and outdoor sites with high H₂S concentrations", <i>Corrosion Engineering, Science and Technology</i>, 48, 418-425, 2013.</p> <p>2. 渡辺正満, 松本守彦, 桑木伸夫, 酒井潤一: 銅の大气腐食における塩基性硫酸銅及び塩化物の生成, <i>Zairyo-to-Kankyo</i>, 58, 328-334, 2009.</p> <p>3. M. Watanabe, T. Handa, T. Ichino, N. Kuwaki, and J. Sakai : Characterization of Patinas Formed on Copper Exposed in Different Environments for One Month, <i>Zairyo-to-Kankyo</i>, 58, 143-157, 2009.</p> <p>4. M. Watanabe, E. Toyoda, T. Handa, T. Ichino, N. Kuwaki, Y. Higashi, and T. Tanaka : Evolution of Patinas on Copper Exposed in a Suburban Area, <i>Corros. Sci.</i>, 49, 766-780, 2007.</p> <p>5. M. Watanabe, H. Ando, T. Handa, T. Ichino, and N. Kuwaki : Comparative XPS Study of Silver and Copper Surfaces Exposed to Flowing Air Containing Low Concentration of Sulfur Dioxide, <i>Zairyo-to-Kankyo</i>, 56, 10-15, 2007.</p> <p>6. M. Watanabe, A. Hokazono, T. Handa, T. Ichino, and N. Kuwaki : Corrosion of Copper and Silver Plates by Volcanic Gases, <i>Corros. Sci.</i>, 48, 3759-3766, 2006.</p> <p>7. M. Watanabe, T. Handa, T. Ichino, and N. Kuwaki : Surface Analysis of Copper Patinas Formed Outdoors by Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry, <i>Zairyo-to-Kankyo</i>, 55, 146-151, 2006.</p> <p>8. E. Toyoda, M. Watanabe, Y. Higashi, T. Tanaka, Y. Miyata, and T. Ichino, Depth Profiling Analysis of Tarnish Films on Copper Formed during Short-Term Outdoor Exposure by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, <i>Corrosion</i>, 60, 729-735, 2004.</p> <p>9. M. Watanabe, Y. Higashi, and T. Tanaka : Differences between Corrosion Products Formed on Copper Exposed in Tokyo in Summer and Winter, <i>Corros. Sci.</i>, 45, 1439-1453, 2003.</p> <p>10. M. Watanabe, Y. Higashi, and T. Ichino : Surface Observation and Depth Profiling Analysis of Corrosion Products on Copper Exposed Outdoors, <i>J. Electrochem. Soc.</i>, 150, B37-B44, 2003.</p> <p>11. M. Watanabe, Y. Higashi, M. Tomita, and T. Ichino : Microstructural Analysis of Artificially Formed Patinas on Copper, <i>Electrochem.Solid-State Lett.</i>, 5, B28-B31, 2002.</p> <p>12. M. Watanabe, M. Tomita, and T. Ichino : Analysis of Tarnish Films Formed on Copper Exposed in Hot Spring Area, <i>J. Electrochem. Soc.</i>, 149, B97-B102, 2002.</p> <p>13. 渡辺正満, 市野敏弘: 硫酸アンモニウム及び硫酸ナトリウム粒子による銅の腐食, <i>Zairyo-to-Kankyo</i>, 51, 60-66, 2002.</p>

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文 (査読有)	<p>○ 14. 渡辺正満, 市野敏弘 : 通信機械室内及びその屋外における銅の腐食, <i>Zairyo-to-Kankyo</i>, 51, 17-22, 2002.</p> <p>○ 15. M. Watanabe, M. Tomita, and T. Ichino : Characterization of Corrosion Products Formed on Copper Exposed in Urban, Rural/Coastal, and Hot Spring Areas, <i>J. Electrochem. Soc.</i>, 148, B522-B528, 2001.</p>
講演	<p>○ 1. Role of Sulfur Dioxide and Particulate Sulfate in Formation of Basic Copper Sulfate on Copper Exposed in Tokyo : Proceedings of 16th Asian Pacific Corrosion Control Conference, Paper 0171, 2012.10, M. Watanabe, M. Takaya, T. Handa, and J. Sakai.</p> <p>○ 2. Microstructure, Chemical State, and Chemical Composition of Corrosion Products on Copper Exposed at Hot Spring Sites : Proceedings of The 3rd Asian Materials Symposium, 263-264, 2012.4, M. Watanabe, T. Handa, and J. Sakai.</p> <p>○ 3. 銅の大気腐食における塩基性硫酸銅の析出に関する一考察 : 材料と環境 2009 講演集, 164-167, 2009.5, 渡辺正満, 松本守彦, 酒井潤一.</p> <p>○ 4. Atmospheric Corrosion of Copper in an Indoor Environment with a High H₂S Concentration : Proc. 17th International Corrosion Congress, Paper No. 2648, 2008.10, M. Watanabe, H. Hirota, T. Handa, N. Kuwaki, and J. Sakai.</p> <p>○ 5. 銅の大気腐食に対する二酸化硫黄と硫化水素の影響 : 第 55 回材料と環境討論会講演集, 221-224, 2008.9, 渡辺正満, 松本守彦, 酒井潤一.</p> <p>○ 6. 火山地域で生成した銀及び銅の腐食生成物中元素の深さ方向分布の特徴 : 材料と環境 2008 講演集, 379-382, 2008.5, 渡辺正満, 廣田栄伸, 半田隆夫.</p> <p>○ 7. 郊外地域に暴露した銅板上腐食生成物のキャラクターゼーション : 材料と環境 2007 講演集, 293-296, 2007.5, 渡辺正満, 半田隆夫.</p> <p>○ 8. Corrosion Products Formed on Silver and Copper Plates Exposed in a Volcanic Area : Extended Abstracts of 210th Meeting of The Electrochemical Society, Paper 804, 2006.10, M. Watanabe, T. Handa, T. Ichino, and N. Kuwaki.</p> <p>○ 9. 短期間暴露で生成した銅腐食生成物中元素の深さ方向分析 : 第 26 回防錆防食技術発表大会講演予稿集, 41-44, 2006.7, 渡辺正満, 豊田悦子, 半田隆夫.</p> <p>○ 10. 異なる硫酸塩粒子による銅の腐食過程の観察と腐食生成物の差異 : 第 52 回材料と環境討論会講演集, 69-72, 2005.9, 渡辺正満, 市野敏弘.</p>

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講 演	<p>○ 11. Atmospheric Corrosion of Copper in Urban Areas : Proc. 15th International Corrosion Congress, Paper No. 045, 2002.9, M. Watanabe, Y. Higashi, and T. Ichino.</p> <p>○ 12. 銅腐食生成物のキャラクターゼーション（2）：材料と環境 2002 講演集, 9-12, 2002.5, 渡辺正満, 市野敏弘.</p> <p>○ 13. 銅腐食生成物のキャラクターゼーション（1）：第 48 回材料と環境討論会講演集, 55-58, 2001.9, 渡辺正満, 市野敏弘.</p> <p>○ 14. 通信機械室内及び屋外における銅の腐食:材料と環境2001講演集, 355-358, 2001.5, 渡辺正満, 市野敏弘.</p> <p>○ 15. Simple Method for Evaluating the Corrosiveness of Indoor Environments Using a Metal Plate : Proc. 4th International Symposium on Corrosion and Reliability of Electronic Materials and Devices (196th Meeting of The Electrochemical Society), PV99-29, 75-85, 1999.10, M. Watanabe, N. Aoki, and K. Ikeda.</p>
その他 (論文)	<p>1. 渡辺正満, 松本守彦, 半田隆夫, 桑木伸夫: 屋内及び屋外における銀の硫化速度の比較, 材料試験技術, 53, 217-220, 2008.</p> <p>2. M. Watanabe, S. Shinozaki, E. Toyoda, K. Asakura, T. Ichino, N. Kuwaki, Y. Higashi, and T. Tanaka, Corrosion Products Formed on Silver after a One-month Exposure to Urban Atmospheres, <i>Corrosion</i>, 62, 243-250, 2006.</p>
(講演)	<p>1. 海岸地域における鋼より線の腐食診断技術の開発と温泉地域における通信装置の腐食事例：平成 23 年度ウェザリング技術研究成果発表会テキスト, 93-101, 2011.11, 渡辺正満.</p> <p>2. 通信設備の電子部品・デバイス関連の腐食：日本材料学会腐食防食部門委員会資料, Vol. 49, 272 Pt.1, 11-18, 2010.1, 渡辺正満.</p> <p>3. 銀板及び銅板暴露による腐食環境評価と初期腐食生成物のキャラクターゼーション：平成 19 年度ウェザリング技術研究成果発表会テキスト, 85-94, 2007.11, 渡辺正満.</p> <p>4. 銅腐食生成物上炭素含有層の TOF-SIMS 分析：第 54 回材料と環境討論会講演集, 465-468, 2007.11, 渡辺正満, 半田隆夫.</p> <p>5. 都市部大気に短期暴露した銀板上の腐食生成物評価:材料と環境 2006 講演集, 145-148, 2006.5, 渡辺正満, 半田隆夫.</p> <p>6. 通信機械室内及び屋外における銀の硫化腐食:第 47 回材料と環境討論会講演集, 57-60, 2000.10, 渡辺正満, 市野敏弘, 池田幸介.</p>