ボルタンメトリーによる緑青を含む腐食生成物の化学状態分析*

中山茂吉**, 能登谷武紀***, 大堺利行†

** 住友電気工業株式会社 解析技術研究センター

*** 一般社団法人日本伸銅協会

† 神戸大学大学院 理学研究科

Chemical State Analysis of Copper Corrosion Products Including Patina by Voltammetry*

Shigeyoshi Nakayama**, Takenori Notoya*** and Toshiyuki Osakai†

** Analysis Technology Research Center, Sumitomo Electric Industries, Ltd.

*** General incorporated association Japan Copper and Brass Association.

† Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University.

The previously developed voltammetric method using a strongly alkaline electrolyte (6 M KOH + 1 M LiOH) as the supporting electrolyte was applied for simultaneous determination of copper corrosion products, including the oxides and patinas. The reduction peaks of these chemical species could be separated in the electrolyte. When the method was applied to samples with patina, the fast exchange reaction presumably occurred between SO_4^{2-} or CO_3^{2-} ions in patinas and OH^- ions in the electrolyte, so that the reduction peak of patina could be observed at potentials close to that of $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Key words: voltammetry, 6 M KOH + 1 M LiOH, patina, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, copper oxides

1. 緒 言

銅及び銅合金の表面は、常に様々な腐食生成物で覆われている¹⁾。代表的な化学種は銅酸化物であり、大気中の腐食性ガス、浮遊粒子、湿度などの影響によって時間とともに成長し、最終的には安定な緑青の形態となる。銅は電気伝導性及び熱伝導性に優れるため、工業製品などに広く利用されているが、腐食生成物は銅製品の機能を悪化させる恐れがある。また酸化皮膜の厚みに応じて色調が変化²⁾するので、商品価値の低下につながる場合がある。不具合の事例としては、ワイヤボンディング性の低下³⁾、応力腐食割れ⁴⁾、コネクタの接触抵抗に対する影響⁵⁾などが報告されている。一方、各種材料との密着性向上⁶⁾、太陽電池⁷⁾、電子部品実装のシーリング⁸⁾、ジュメット線⁹⁾などでは、銅の酸化皮膜が積極的に活用されている。銅化合物の種類ごとに性質が異なるので、腐食解析や管理分析のためには、定量的な状態分析法の重要性が高い。

銅表面の腐食生成物を定性的に評価する目的で、X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)^{10)–13)}、X-ray diffraction (XRD)^{10), 14)}などの分光的手法がよく用いられているが、これらの手法は定量性に乏しい。主に銅酸化物(酸化第一銅 Cu_2O と酸化第二銅 CuO)を定量するために、0.1 M

($=\text{mol dm}^{-3}$) KCl や 0.1 M Na_2CO_3 などの中性～弱アルカリ性の電解液を用いたクロノポテンシオメトリー (CP; chronopotentiometry) やボルタンメトリー (voltammetry) などの電気化学的手法が古くから適用されてきた。しかしながら計測過程における Cu_2O と CuO の還元順番が統一されておらず、長年二つの説が並存したままになっていた^{15)–16)}。電気化学的な銅酸化物の評価手法に関わる初出と思われる論文¹⁷⁾中では、 Cu_2O が先に還元されると述べられている。我々は、電解液として Li^+ イオンを含む強アルカリ性水溶液 (6 M KOH + 1 M LiOH; 以下“高アルカリ液”と呼ぶ) を電解液として Cu_2O と CuO を定量的に評価するボルタンメトリー (開発法) を提案し¹⁸⁾、0.1 M KCl 中でも高アルカリ液中でも、計測過程で CuO が先に還元されることを証明した¹⁹⁾。高アルカリ液を用いた CP でも同様の知見が得られた¹⁹⁾。

従来法で用いる中性付近の電解液中では Cu_2O と CuO の還元電位の差が小さいために、両酸化物の分離が不十分との根本的な問題点があった¹⁹⁾。我々は電解液の最適化を試み、高アルカリ液中では Cu_2O の還元電位が著しく低電位側にシフトして、 CuO と十分分離するとの現象を見出した¹⁸⁾。高アルカリ液は高濃度の電解質を含み液性に変化しにくいので、測定の際電解液を交換する必要はなく、計測対象領域が浸漬できる液量があれば良い。ただし長い時間銅の試料を浸漬させると腐食生成物が化学的に変化する場合があるので、浸漬後は直ちに計測を開始することが望ましい²⁰⁾。このように、開発法は操作手順的に簡便である。さらに、還元ピークの面積 (電気量) から精度良く銅酸化物を定量できることを標準試料で検証した²¹⁾。当該の標準試料は $1\ \mu\text{m}$ 程度の酸化皮膜を有し、例えば高アルカリ液中 $-1\ \text{mA cm}^{-2}$ の電流密度で CP 測定した場合には、溶存酸素の除去操作の有無

* 第 61 回材料と環境討論会 (米子, 2014 年) で発表

** 〒554-0024 大阪市此花区島屋 1-1-3 (1-1-3, Shimaya, Konohana-ku, Osaka, 554-0024 Japan)

*** 110-0005 東京都台東区上野 1-10-10 (1-10-10, Ueno, Taitou-ku, Tokyo, 110-0005 Japan)

† 657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1 (1-1, Rokkoudai-cho, Nada-ku, Kobe, 657-8501 Japan)

で定量値が実際に変わらない。

従来法の CP²⁾は、銅硫化物(Cu₂S)の評価にも使われている。開発法では、Cu₂Sに加えて Cu₉S₅ のピークも分離して得られる²²⁾。銅酸化物や銅硫化物以外の代表的な腐食生成物としては緑青が良く知られている。これまで評価対象とされて来なかったが、最近、塩基性塩化銅(paratacamite: Cu₂(OH)₃Cl)を CP で計測した事例が報告されている²³⁾。電解液として 0.1 M KCl を用いると Cu₂O との分離が不明瞭なのに対して、0.1 M Na₂CO₃ 中では分離して計測できるとの見解が示されている。開発法で緑青(塩基性硫酸銅 antlerite または塩基性炭酸銅 malachite)を計測すると、銅酸化物とは分離して Cu(OH)₂ の位置に還元ピークが現れることを既に報告している²⁴⁾。緑青は総称であり、代表的な化学種としては塩基性硫酸銅、塩基性炭酸銅、および塩基性塩化銅が知られており、それぞれで数種類の形態が存在する²⁵⁾。本報には、開発法を用いた緑青の計測過程における反応機構を示す。併せて、実環境下にさらされた銅の実試料を対象に、緑青を含めて腐食生成物を評価した結果を示す。

2. 実 験

2.1 測定用の試料

和光純薬製の粉末試料 Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂, CuCl, 塩基性硫酸銅の antlerite(Cu₃(SO₄)(OH)₄), 含量は Cu として 49~53%, 塩基性炭酸銅の malachite(Cu₂(CO₃)(OH)₂), 含量は Cu として 48~56% を用いた。塩基性塩化銅は市販されていないため、純銅板(ニラコ製 CU-113421, 純度 99.96%)を室温下で 1 M NH₄Cl + 0.1 M LiCl 水溶液に 1 h 浸漬させた後、表面が溶液で濡れた状態で恒温恒湿槽に入れ、80℃ + RH 90% で二日間加熱して調製した。そして、銅板の表面に生成した緑青を剥ぎ取って粉末試料とした。また実試料として、地中ケーブルで用いられた銅テープ(約 0.5 mm 厚の薄板)および中部電力(株)管内で長期間(20~30 年)架線されていた銅電線(JIS C 3101, 5 mmφ の硬銅線)の撤去品を用いた。

粉末試料の測定に先立って、各粉末とビー・エー・エス製のカーボンペーストを重量比率 1:5 で十分混合し、グラッシーカーボン円盤電極(3 mmφ)の上に 0.5 mg 程度付着させて計測用の作用電極とした²⁶⁾。銅電線の撤去品の計測は、銅電線の長さ約 2 cm の変色領域を対象に行った。

2.2 測定方法

2.2.1 電気化学測定法

北斗電工製のポテンシヨ/ガルバノスタット HZ-5000 を用いて LSV(linear sweep voltammetry)測定を行った。基準電極にビー・エー・エス製の Ag/AgCl(3 M NaCl)を、対極に Pt 網電極を用いた。支持電解質溶液(約 20 mL)として、高アルカリ液または 0.1 M KCl 水溶液を使用した。特に溶存酸素の除去は行わずに、室温下、静止状態で計測した。各試薬は和光純薬製の特級品を用いた。

LSV 測定時の掃引速度は 1 mV/s または 10 mV/s とし、浸漬電位から水素発生電位まで計測した。

2.2.2 XRD

広角測定($\theta - 2\theta$)に用いた装置はリガク製の X 線回折

装置 SmartLab である。Cu 管球の電圧は 45 kV, 電流は 200 mA とし、0.3 mm-φ のコリメーターを使用した微小部光学系の検出器 PILATUS 100K で計測を行った。

2.2.3 断面観察

銅電線の断面観察を行うにあたっては、JEOL 製のクロスセクションポリッシャ装置 SM-09020CP を用いて断面を出し、ZEISS 製の低加速 SEM(ULTRA55)で観察を行った。加速電圧は 2 kV とした。

3. 結果と考察

3.1 銅の化学種のピークおよび電解液依存性

粉末の標準試料などを対象に、高アルカリ液中で LSV 計測を行った結果を Fig. 1 に示す。上段(a)は Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂, CuCl の電流-電位曲線を重ね合わせた結果であり、Cu₂O と CuO のピークが十分分離している。またブロードな形状となる理由は明白でないが、Cu(OH)₂ は CuO よりもやや高電位側にピークとして現れている。さらに -0.5 V 付近には、やや不明瞭ながら CuCl の還元ピークが検出されている。下段(b)に示したのは 3 種類の緑青の粉末試料(調製した塩基性塩化銅は Cu₂Cl(OH)₃ と表記)の電流-電位曲線で、Cu(OH)₂ とほぼ同じ電位にピークが現れており、3 種類で明瞭な差異はなかった。作製した塩基性塩化銅の試料を XRD で計測した結果では、Cu₂Cl(OH)₃(botallackite および clinoatacamite)の回折ピークが強く現れ、さらに微弱な Cu₂O のピークも検出された。この粉末試料を調製するのに LiCl も用いたが、銅板を 1 M NH₄Cl の単独溶液に浸漬させた場合には緑青が剥がれやすく、また生成量が少ない傾向にあった。ただし作製した塩基性塩化銅を 0.1 M KCl や 0.1 M Na₂CO₃ 電解液として LSV 測定を行っても、Cu₂O よりも高電位側にピークが現れることはなく、CP による評価結果²³⁾と対応しなかった。

Fig. 2 は、地中ケーブル中で使用されていた銅テープの計測結果の一例であり、2 種類の電解液でデータを比較した。Fig. 2(a)で示した高アルカリ液中における電流-電位曲線の形状は、CuCl を除いて Fig. 1(a)と類似し

Fig. 1 Current-potential curves recorded by LSV for standard powder samples of (a) Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂ and CuCl, and (b) antlerite, malachite and synthesized Cu₂Cl(OH)₃. Electrolyte solution: 6 M KOH + 1 M LiOH. Scan rate: 10 mV s⁻¹.

Fig. 2 Current-potential curves recorded by LSV for a copper tape used in a ground cable. Electrolyte solutions: (a) 6 M KOH + 1 M LiOH and (b) 0.1 M KCl. Scan rate: 10 mV s⁻¹.

ており、3種類の皮膜(Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂または緑青)の存在が推定された。銅板表面のCu(OH)₂はあまり成長しないとの知見²⁷⁾を踏まえると、高電位側のピークは緑青の存在を示唆する。腐食した銅の実試料を計測した場合、このような形状を呈するデータがよく得られている。Fig. 1(b)で示したように、高アルカリ液を用いても緑青の種類までは特定できず、XRDでの評価が必要となる。しかし、電解液として0.1 M KClを用いた場合(Fig. 2(b))には、銅化合物の大まかな分類すらできない。

3.2 Cu(OH)₂と緑青のピークが似ている理由

Fig. 1に示したように、Cu(OH)₂と緑青の還元ピークはほぼ同じ電位で現れ、また3種類の緑青のデータ形状に顕著な差異は見られない。1 gのmalachiteの粉末を20 mLの各種溶液(0.1 M KCl, 1 M KOH, 4 M KOH, 6 M KOH + 1 M LiOH)に1 h浸漬させた後の写真をFig. 3に示す。0.1 M KClに浸漬させても目視上ほとんど変化がないのに対して、KOHの濃度を上げていくと、溶液が青変化しやすくなる傾向にあった。銅化学種中から銅イオンが溶出したと推定されるが、粉末を除いてから高アルカリ液中の銅イオンをICP発光分析法で定量したところ、当該の溶液中の銅イオンの濃度は100 ppm以下であり、malachite中に存在する銅量の0.5%以下に留まった。すなわち銅は僅かしか溶出していない。Fig. 4は、

Fig. 3 Photo of glass bottles, each containing 1 g of malachite powder immersed in 0.1 M KCl, 1 M KOH, 4 M KOH, or 6 M KOH + 1 M LiOH for an hour.

Fig. 4 XRD patterns for the powder samples of malachite which were immersed in 0.1 M KCl, 1 M KOH, 4 M KOH, and 6 M KOH + 1 M LiOH for an hour.

浸漬後の粉末試料をXRDで計測した結果である。未処理、0.1 M KCl中ではCu(OH)₂の回折ピークが検出されず、malachiteのピークのみが現れた。アルカリ性が増した4 M KOHや高アルカリ液中では、Cu(OH)₂のピークが増大する一方、malachiteのピーク強度が低下した。これらの結果から、高アルカリ液と緑青が反応してCu(OH)₂に変化するものと推測された。溶液を静止させて処理を行ったので、十分内部まで液が浸透しなかったために若干malachiteのピークが残ったのであろう。

緑青がCu(OH)₂へと変化するメカニズムは、以下のいずれかによるものと推測した。一つは、malachiteの化学式Cu₂(CO₃)(OH)₂をCu(OH)₂・CuCO₃とも記述できることから、CuCO₃の部分が溶解したという考え方、もう一つは、CO₃²⁻イオンと水溶液中のOH⁻イオンとの間で交換反応が起こり、全体がCu(OH)₂の状態に変化したとの考え方である。malachiteを浸漬させた高アルカリ液には銅イオンが僅かしか溶出しなかったため、後者のメカニズムの方が妥当と考えている。詳細に関しては引き続き検討中であるが、antleriteを用いて同様の試験を行った場合でも、高アルカリ液に浸漬すると直ちに溶液が青変化し、antleriteがCu(OH)₂へと変化するのをXRDで確認している。

Fig. 5はCu(OH)₂の粉末を対象に、前述した各種電解液中でLSV測定を行った結果である。0.1 M KCl, 1 M KOH中では、-1.4 V付近の低電位側で水素発生反応に隠れる形で電流が得られるに留まっている。しかし、アルカリ性が増すと、水素発生の電流に隠れていたピークが高電位側にシフトし、ブロードな形状ながらFig. 1に示したのと同様に、銅酸化物とは異なるCu(OH)₂と同等の電位でピークが得られた。そして、緑青と銅酸化物の割合なども視覚的に捉えられた。0.1 M KCl中でmalachiteをLSV計測した場合(※で示したデータ)には、低電位側でほとんど水素発生電流のみが検出されており、緑青の存在を推測できるピークは得られなかった。

3.3 銅電線の評価結果

銅電線は、古いものでは数十年も架線されている。通常銅電線表面は被覆材で覆われているが、雨水などを完

Fig. 5 Current-potential curves recorded by LSV for $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Electrolyte solutions: 0.1 M KCl, 1 M KOH, 4 M KOH and 6 M KOH + 1 M LiOH. Scan rate: 10 mV s^{-1} . The black line (shown by $*$) represents the current-potential curve obtained for a powder sample of malachite in 0.1 M KCl.

全に遮断する構造とはなっておらず、大気腐食が起こりうる。また設置個所によっては、水分の溜まりやすさなども異なり、応力腐食割れにより断線が起こるケースもある。脆い酸化皮膜の破壊→下地の破壊→皮膜の再生→皮膜の生成の繰り返しが起こって割れが発生するとの報告⁴⁾があるが、銅酸化物の種類の影響は明確になっていない。また銅電線表面の腐食生成物を状態別に評価したとの事例も見られない。今回、各種評価用に中部電力(株)管内で架線されていた銅電線が撤去された。その中には目視で緑青が存在すると判断できるものが多かったので、緑青を含めた銅の腐食生成物の評価を行うことにした。銅電線の設置個所では、特に、線と線の接続部(“スリーブ部”と呼ぶ)および電柱の近傍(“クランプ部”と呼ぶ)に着目した。当該の銅電線の被覆度合から、前者は水に、後者は空気にさらされていたものと考えられる。

複数の銅電線の撤去品の計測を行った中、スリーブ部(sample A)およびクランプ部(sample B)の銅電線の電流-電位曲線の一例を Fig. 6 に示す。ほかの地域の撤去電

Fig. 6 Current-potential curves recorded by LSV for two different samples of electric copper cables: sample A, which was obtained from a “sleeve” part between cables; sample B, which was obtained from a “clamp” part connecting to an electrical pole. Electrolyte solutions: 6 M KOH + 1 M LiOH. Scan rate: 1 mV s^{-1} .

線でも、当該部位では類似した形状のデータが得られることが多かった。また XRD で検出された当該部位ごとの代表的な腐食生成物を Table 1 に示す。検出量が少ない傾向にあった化学種は()で括った。

スリーブ部では銅酸化物として Cu_2O と CuO が検出されたが、 Cu_2O のピークが現れずに CuO が主成分の銅電線(sample A)も散見された。実際に断線が起こった箇所の近傍では、 $1 \mu\text{m}$ 前後の CuO 皮膜を有するものもあった。ただしこの部位では、緑青に相当するピークは検出されても僅かにとどまった。一方クランプ部では、 Cu_2O と緑青に相当するピークが対で現れており、明瞭な CuO のピークはほとんど検出されなかった。

CuO は、銅の初期酸化過程において $\text{Cu}(\text{OH})_2$ からの脱水反応により生成する²⁷⁾と考えられるが、この過程では銅本体と CuO の間で均化反応²⁸⁾($\text{Cu} + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$)が進行して Cu_2O が生成するため、 CuO 皮膜の成長は起こりにくいと推測される。Fig. 6(sample A)の CuO のピーク面積(電気量)および理論密度を用いて算出した CuO の膜厚は $0.7 \mu\text{m}$ 程度と厚めのため、初期過程での生成物であるとは考えにくい。スリーブ部では水が滞留しやすく、水に溶解した銅イオンと OH^- イオンが濃縮して $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が生成しやすいことが、 CuO の成長を促したのであろう。一方、水が滞留しにくいクランプ部では、緑青と Cu_2O のピークが対で現れた。 Cu_2O は緑青生成の前駆体¹⁾と考えられ、 Cu_2O が生成した後、環境条件に応じて種類の異なる緑青が生成するとの報告²⁹⁾がある。クランプ部のほうがスリーブ部よりも腐食性ガス成分の影響を受けやすいことから、 Cu_2O が CuO に変化する反応よりも緑青の生成反応のほうが速かったものと思われる。銅の2箇の腐食生成物を比べてみると、スリーブ部では CuO が、クランプ部では緑青が主生成物であるケースが多かった。環境条件によって、どちらが生成しやすいかが決まるのであろう。

sample A と sample B の断面観察結果を Fig. 7 に示す。観察倍率は、それぞれ 5,000 倍と 1,000 倍である。観察エリア内で酸化膜厚が薄い箇所を矢印で示したが、エリア内での膜厚範囲は、sample A で $1.0 \sim 2.7 \mu\text{m}$ 、sample B で $29 \sim 53 \mu\text{m}$ と読み取れた。また Fig. 6 の各ピーク面積から計算で得られた酸化皮膜トータルの膜厚は、sample A で約 $1.6 \mu\text{m}$ 、sample B で約 $17 \mu\text{m}$ であった。緑青の密度は生成プロセスにより変動するため理論密度は不明であり、緑青部のピークは $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の還元ピークであると仮定した上で $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の密度(3.37 g/cm^3)を代用し、膜厚を計算した。sample A の酸化皮膜は比較的緻密に見え、膜厚の計算値と観測結果がおおむね一致した。一方 sample B のほうは、酸化皮膜がかなりポーラ

Table 1 Corrosion products on electric copper cables detected by XRD.

part of cables	corrosion products
“sleeve”	$\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$ or CuO only, (patinas)
“clamp”	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{patinas}$, (CuCl)

Fig. 7 FIB/SIM images of the cross sections of electric copper cables of (a) sample A and (b) sample B.

スに見受けられ、実際の密度は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の理論密度よりもかなり低いために計算値との乖離が生じたものと推察された。このように、実環境に暴露された銅電線に対して、ボルタンメトリーのピーク面積から厳密には酸化膜厚を算出できないが、大小関係の判定には使える。また、緑青の存否の判定もできる。実際に断線した銅電線の断線近傍の酸化皮膜を観察すると比較的緻密な構造で、 CuO の生成量が多い傾向を確認しており、応力腐食割れ断線との関連性が示唆された。

ほかの地域で撤去されたクランプ部の銅電線で、目視上緑青の存在が明瞭であったサンプルの LSV 測定の結果を Fig. 8 に、XRD 測定の結果を Fig. 9 に示す。電流-電位曲線では、いずれも Cu_2O に加えて緑青に相当するブロードで大きなピークが現れている。XRD の結果から、sample C では塩基性塩化銅 (atacamite : $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$)

Fig. 8 Current-potential curves recorded by LSV for the samples of electric copper cables containing two different patinas, i.e., (a) atacamite (sample C) and (b) brochantite (sample D). Electrolyte solutions: 6 M KOH + 1 M LiOH. Scan rate: 1 mV s^{-1} .

Fig. 9 XRD patterns for electric copper cables of (a) sample C and (b) sample D.

が、sample D では塩基性硫酸銅 (brochantite : $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) が生成していることが分かる。 CuO は検出されていないが、sample C では塩化第一銅 (CuCl) も確認されている。Fig. 1(a) のデータとの比較から、Fig. 8(a) の $-0.4 \sim -0.5 \text{ V}$ に現れているのは CuCl の還元ピークと判断した。 CuCl は塩基性塩化銅の前駆体¹⁾であるが故に共存するのであろう。sample D は明瞭な緑色を呈していたが、高アルカリ液に浸漬させた瞬間に表面が青変化した。一方、中性～弱アルカリ性の電解液中に緑青が生成した銅電線を浸漬させても色調は変化しなかった。高アルカリ液を使った場合に限って直ちに $\text{Cu}(\text{OH})_2$ へと変化するといった特異的な性質により、開発法では緑青の評価が可能になったものと考えられる。従来法では緑青の存否の判定が困難である。

4. 結 言

銅の酸化皮膜や硫化皮膜を状態別に評価できる高アルカリ液を用いたボルタンメトリーは、緑青を計測した場合にも還元ピークが得られる。その理由を明らかにすべく検討を行った結果、緑青が高アルカリ液と接触すると、緑青中の SO_4^{2-} イオンや CO_3^{2-} イオンが電解液中の OH^- イオンと置換するため、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の還元ピークと同等の電位領域でピークが現れたものと推測された。銅表面を腐食させても $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が単調には成長しないことから、当該の位置に明瞭で大きなピークが得られた場合には、緑青の存在を判定している可能性が高い。0.1 M KCl に浸漬させた緑青を XRD で計測しても $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の回折ピークは検出されず、また LSV で測定しても還元ピークは確認されなかった。

分析用に撤去した銅電線の評価では、 Cu_2O 、 CuO 、緑青および CuCl の存在が確認された。水が滞留しやすい箇所では主に CuO が、滞留しにくい箇所では緑青が Cu_2O とともに検出される傾向を確認した。銅の 2 価の化学種である CuO と緑青の挙動を比較すると、いずれかのピークが優先して検出されることが多かった。

参 考 文 献

- 1) C. Leygraf and T. E. Graedel, Atmospheric Corrosion,

- p269, The Electrochemical Society Series, Wiley Interscience, New York (2000).
- 2) W. E. Campbell and U. B. Thomas, *Trans. Electrochem. Soc.*, **76**, 303 (1939).
 - 3) M. Soeda and R. Ozaki, *Shindo Gijutsu Kenkyukaishi*, **29**, 57 (1990).
 - 4) A. J. McEvily, Jr and A. P. Bond, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 131 (1965).
 - 5) H. Abbott, *Mater. Perform.*, **24**, 46 (1985).
 - 6) Y. Y. Su and R. M. Shemanski, *Appl. Surf. Sci.*, **161**, 355 (2000).
 - 7) T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, J. P. Chu, H. Moon and H. J. Kwon, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **17**, 519 (2006).
 - 8) M. Lebbai, J. K. Kim, W. K. Szeto, M. F. Yuen and P. Tong, *J. Electron. Mater.*, **32**, 558 (2003).
 - 9) JIS H 4541
 - 10) M. Watanabe, M. Tomita and T. Ichino, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B522 (2001).
 - 11) S. K. Chawla, N. Sankararaman and J. H. Payer, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **61**, 1 (1992).
 - 12) F. M. Al-Kharafi and B. G. Ateya, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, B206 (2002).
 - 13) T. T. M. Tran, C. Fiaud, E. M. M. Sutter and A. Villanova, *Corros. Sci.*, **45**, 2787 (2003).
 - 14) T. E. Graedel, J. P. Franey, G. W. Kammlot and J. M. Vandenberg, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1632 (1987).
 - 15) M. Watanabe, A. Sugimoto, M. Kodaira, S. Nakayama, M. Seo, Y. Ishikawa, A. Nishikata, T. Notoya, S. Furuya, R. Minamitani and Y. Miyata, *Zairyo-to-Kankyo*, **53**, 472 (2004).
 - 16) M. Seo, Y. Ishikawa, M. Kodaira, A. Sugimoto, S. Nakayama, M. Watanabe, S. Furuya, R. Minamitani, Y. Miyata, A. Nishikata and T. Notoya, *Corros. Sci.*, **47**, 2079 (2005).
 - 17) H. A. Miley, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2626 (1937).
 - 18) S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata and T. Osakai, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B467 (2001).
 - 19) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya and T. Osakai, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, C1 (2007).
 - 20) S. Nakayama, T. Notoya, and T. Osakai, *Journal of the JRICu*, **49**, 273 (2010).
 - 21) S. Nakayama, M. Shibata, T. Notoya, and T. Osakai, *Bunseki Kagaku*, **51**, 1145 (2002).
 - 22) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya, and T. Osakai, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, 327 (2008).
 - 23) H. Lin and G.S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, C336 (2013).
 - 24) S. Nakayama, T. Notoya, and T. Osakai, *Anal. Sci.*, **28**, 323 (2012).
 - 25) T. Notoya, *The Piping Engineering*, **46**, 1 (2004).
 - 26) S. Nakayama, M. Shibata, T. Osakai and T. Notoya, *Journal of the JRICu*, **43**, 235 (2004).
 - 27) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya and T. Osakai, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, C289 (2010).
 - 28) J. Kruger, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 503 (1961).
 - 29) T. E. Graedel, K. Nassau and J.P. Franey, *Corr. Sci.*, **27**, 639 (1987).

Manuscript received February 4, 2015 ;
in final form May 29, 2015)

要 旨

先に開発した Li^+ イオンを含む強アルカリ性の電解液を用いたボルタンメトリー法を、銅酸化物および緑青を含む銅の腐食生成物の同時定量に適用した。緑青を含む試料を計測すると、銅酸化物とは分離して緑青に相当するピークが得られる。当該の電解液中では、緑青中の SO_4^{2-} イオンや CO_3^{2-} イオンが OH^- イオンと速やかに交換することから、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と同等の電位領域に還元ピークが現れたものと考えられる。

キーワード ボルタンメトリー, 6 M KOH + 1 M LiOH, 緑青, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 銅酸化物