研 究

銅の大気暴露生成物の解析

鈴木 正文*・小山 齊*

Analysis of Atmospheric Corrosion Products of Copper

Masafumi SUZUKI and Hitoshi KOYAMA

Atmospheric corrosion products of copper were identified by scanning electron microscopy, X-ray microanalyzer, X-ray diffraction, and electron diffraction. The samples were exposed to the air for periods of 1/2, 1, 3, and 6 months. The results obtained were as follows: (1) The corrosion products were composed of chlorides, sulfur compounds, and oxides. Among them, the constituents identified were Cu_2O , CuCl , $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$, and Cu_2S . (2) In conclusion, it is very defective to make analysis of the corrosion products only by X-ray diffraction and electron diffraction with simple results of measurements. Therefore, the analysis must be made with comprehensive knowledge by using other various techniques as possible.

1. 緒 言

銅は建築材、電気材料をはじめ装飾、工芸品に数多く使用されてきた。しかし近年、大気汚染が激しく、これらの保守、保存に新たな手段を打たなければならない状態になっている。このような背景から、いままでに大気汚染と銅の変色腐食については、多くの研究がなされている^{1)~4)}。

本研究は走査電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー、X線回折、電子線回折により、銅の大気汚染による腐食生成物の同定を総合的行なったものである。

2. 実験方法

実験に用いた銅板は1mmの厚サの無酸素銅で、これを10mm×50mm（走査電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー、電子線回折用試料）、20mm×20mm（X線回折用試料）、80mm×80mm（肉眼観察用試料）、の3種類に切断し1000番エメリーペーパーで乾式研磨した。試料は木製のワクを用いて垂直に懸垂し、屋外に暴露した。試料の設置場所は表1に示すとおりである。

暴露期間はそれぞれ昭和45年7月から0.5カ月、1カ月、3カ月、6カ月とし、試料の回収は暴露地以外の大気の影響をさけるため、小型特殊容器に入れて行なった。

3. 実験結果および考察

3-1 走査電子顕微鏡による表面観察

採取した試料は真空中で表面に金蒸着をし、走査電子顕微鏡（SSM-2型日立製）で観察した。写真1に各設置場所に6カ月間屋外暴露した試料の表面状態を示した。

試料Aの場合、1カ月目では表面に微細な付着物と微少な割れが観察できた。この割れは酸化皮膜が温度変化により割れたものである。3カ月、6カ月と暴露期間が長くなるにつれ割れが進行し写真1aのように花模様の腐食生成物が割れからふき出してくる。割れ以外の部分は、かなり平たんでジンアイによる大きな付着物は観察できない。

試料Bの場合、1カ月目ですでに大きな割れが入りハ

表1 試料の暴露場所

試 料	設 置 場 所	備 考
A	栃木県日光市 清滝町	山 岳 地 域
B	千葉県市原市 八幡海岸通り	工 業 地 域
C	東京都品川区 大井町	大気汚染地域
D	兵庫県尼崎市 道意町	工 業 地 域

* 古河電気工業株式会社中央研究所（東京都品川区二葉2—9—15） Furukawa Electric Co., Ltd. Central Research Laboratory

図1 表面生成物の推移

ク離しそうな部分も見られた。また付着物もかなり観察できる。6カ月目では写真1bのように、腐食生成物が多量にふき出している。また内部からもりあがったと思われる凸起も見える。

試料Cの場合、1カ月目から平たん部はなく非常に複雑な表面形状をなしている。これは腐食の進行が激しく、そのうえジンアイが多量に付着したためと考える。3カ月以上では写真1cのように、腐食生成物と付着物でその表面はあたかもサンゴ礁のように凹凸の激しい状態となる。

試料Dの場合、1カ月目で試料Bと同様に割レが入り、ハク離しそうな部分も見られ、割レは他のいずれの試料より深く入っている。3カ月以上では写真1dのように割レの内部から腐食生成物が出ている。また表面全体が付着物による凸起とは異なり、内部からふくれてもりあがったと思われる凸起が観察できる。その一部に空洞であることを示すものも見える。

このように走査電子顕微鏡で観察してみると、銅の大気暴露試料は温度、湿度、大気中のガ

図2 6カ月間大気暴露した銅試料表面腐食生成物のX線回折図

スなどによって表面から酸化腐食が進行し、皮膜が形成されると同時に皮膜に割レが入り、割レ目から新たな腐食が進行していくものと思われる。この4試料を表面状態から分類してみると、試料Aのように花模様の腐食生成物が観察できるが、割レも浅く、付着物のないもの、試料B、試料Dのように割レが深く、花模様の腐食生成物だけでなく割レ目以外の部分でも腐食が進行

(1 a)

(1 b)

(1 c)

(1 d)

10μ

(1. a) 試料 A
(1. c) 試料 C
写真1 6カ月間大気暴露した銅板表面の走査電子顕微鏡像

しているものと、試料Cのように腐食生成物と付着物が判別できない複雑な形状を示すものの3種類に分けられる。これはまた、山岳地域、工業地域、大気汚染地域という3分類と一致している。

3-2 X線マイクロアナライザーによる表面生成物の解析

大気中に銅板を暴露した場合に生ずる表面生成物は、大気汚染のはげしい現在では、以前のように比較的単純な生成物が形成されることはなく、暴露地帯のふん囲気により S, Cl, Si, Fe, Al, F などさまざまな元素が複雑な形で表面生成物中に存在すると考えなければならない。そこでX線回折試験、電子線回折試験を行なう前にX線マイクロアナライザー (EMX-2型島津製) で表面生成物の定性分析を行なった結果、Cu, O, Cl, S, Si, Fe, Al, Na が検出された。つぎに酸化物、硫化物、塩化物として銅と化合物を作る O, S, Cl について定量分析を行なった。定量といっても各試料が表面形状を異にしているため単純な比較にとどめ、比較標準試料として、純銅、アルミナ、岩塩、硫化銀を用いた。結果を図1に示す。横軸は暴露期間、縦軸は定量値で、暴露

場所を記号で示した。いずれの暴露場所においても、Cu, O, S, Cl の含有量は0.5カ月、1カ月までは急速にその値を変えるが、一部の例外をのぞけば1カ月をすぎると変化が小さくなり、各試料、各元素ごとに平衡状態を示す傾向がある。X線マイクロアナライザーによる測定は、表面状態により複雑なX線の効果を受けやすいため、写真1に見るように、表面に複雑な形状の腐食物が生成したり、ジンアイの付着した状態では正確な定量値を得ることは困難である。得られた結果から暴露場所による違いについて見てみると、いずれも酸化物を作っているためOが検出されている。試料AはS, Cl ともに一番少なく、Oが多く検出されている。試料CはClの多いのが目だつ。試料Dは初期にSを多く検出し、塩素もかなり多く検出されるのが目だった傾向である。

つぎに走査電子顕微鏡で観察した表面をX線マイクロアナライザーで面分析し、生成物の形状と各元素のむすびつきを調べた。写真2に試料Aの6カ月目のものを示した。この試料は割れ目より腐食生成物がふき出している。これは面分析の結果、Sを多く含む化合物であることがわかった。また、塩素は平たんな面より検出され、

走査電顕像

Cu α 特性X線像

S α 特性X線像

Cl α 特性X線像

Fe α 特性X線像

Si α 特性X線像

Al α 特性X線像

写真2 試料(A)の6カ月目の走査電顕像とEPMAによる面分析結果

10 μ

Fe, Si, Al がところどころ検出された。写真3に試料Bの6カ月目のものを示した。試料Aと同様に割れ目にはSを多く含む化合物が認められる。写真4に試料Cの6カ月目のものを示した。平たん部からClが多く検出される。また、ジンアイと思われるFe, Si, Alが多く検出された。写真6に試料Dの6カ月目のものを示した。全面からS, Clが多く検出され、Fe, Si, Alもところどころ検出された。

この結果、試料A、試料Bのように表面の割れ目からSを多く含む花模様の腐食生成物が明確に認められるもの、試料CのようにClが多く、また、Fe, Si, Alなどジンアイが多く付着しているもの、試料Dのように表面全体にSとClが多く、他の試料と同様に花模様の生成物ができているが、他の腐食生成物や付着物によりおおわれてしまうものの3種類に分類できる。都市部に暴露した試料C、試料Dの表面生成物から塩素が多く検出されるのは、海が近いための海水の飛まつによるよりも、自動車用ガソリンに含まれている塩化エチレンが大きな要因の一つとも考えられる。

3-3 X線回折, 電子線回折による表面生成物の解析

X線マイクロアナライザーにより検出された各元素がいかなる組成で存在するか、X線ディフラクトメーターを用いて解析してみた。その結果を図2に示す。この結果を総合してみると、同定できた化合物は亜酸化銅、塩化第一銅、塩基性塩化銅である。その他の回折線から想定される塩化物、硫化物を調べたが、回折強度が弱い上に回折線の本数が少なく、同定するには不十分であった。X線マイクロアナライザーで検出できたSの化合物が同定できなかったもので、一つの試みとして試料Aや試料Bの6カ月目の試料の表面をナイフでこすり、花模様の腐食生成物を落とし、これを強力X線発生装置とデバイセラーカメラを用いて長時間露出で写真5の回折環を得た。解析結果は銅と亜酸化銅と硫化銅(Cu_2S)の回折環であった。このことから走査電子顕微鏡、X線マイクロアナライザーで認められた割れ目からふき出しているSを多く含んだ腐食生成物は硫化銅(Cu_2S)であることが確認された。試料Dについても同様の同定を行った結果、銅、亜酸化銅、塩基性塩化銅を得たが、硫化銅、硫酸銅は得られなかった。もちろん走査電子顕微鏡

走査電顕像

$\text{CuK}\alpha$ 特性X線像

$\text{SK}\alpha$ 特性X線像

$\text{ClK}\alpha$ 特性X線像

$\text{FeK}\alpha$ 特性X線像

$\text{SiK}\alpha$ 特性X線像

$\text{AlK}\alpha$ 特性X線像

写真3 試料(B)の6カ月目の走査電顕像とEPMAによる面分析結果

10μ

で花模様の腐食生成物が観察できたので、硫化銅が含まれていることはまちがいないが、少量のため検出できなかったのであろう。電子線回折は大気暴露によってできた表面生成物が複雑なため、皮膜をハク離し透過法で行なうことは危険である。なぜならば、ハク離過程で生成物に変化することが考えられる。そこで今回は反射法で行なってみた。しかし反射法でも本実験試料のようにジンアイが表面に付着したり、生成物の形状が複雑などのことから、0.5カ月程度では同定できても、それ以上になると明解な回折環が得られなくなる。今回の測定では0.5カ月で亜酸化銅の回折環を得るのみにとどまった。

測定結果を基に大気暴露した銅板に生成する生成物を推定すると、まず亜酸化銅が生成される。もちろん、暴露場所により種々のジンアイも付着する。つぎに大気汚染物質であるCl, S, Fの単体ガスまたはこれらを含む化合物や炭酸ガスなどが水分と温度との相互作用により反応をはじめる。塩素は試料A, B, C, Dに見られるように、銅板表面全体に存在するところから亜酸化銅皮膜が存在しても反応し、塩化第一銅(CuCl)または塩基性塩化銅($3\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCl}_2$)となるのに対し、Sは試料A, Bに

よく見られるような亜酸化銅の割れ目内の銅と直接反応して硫化銅(Cu_2S)を作るのと、試料Dのように表面全体にSが存在するものとの2種類の型が認められた。前者が硫化物型なのに対し、後者は硫酸塩型と推定できる。

4. 結 論

大気中に暴露した銅板表面について、走査電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー、X線回折装置、電子線回折装置を用いて測定を行なった結果、得られた知見はつぎのとおりである。

(1) 腐食生成物の中から塩素化合物、イオウ化合物と酸化物を認めた。そのうち確認できたものは、亜酸化銅、塩化第一銅、塩基性塩化銅と硫化銅であった。塩基性硫酸銅は確認することができなかった。

(2) 腐食生成物の解析は単にX線回折、電子線回折による分析など単一の測定結果をもって判断するのは危険である。とくに大気暴露の場合は大気汚染の状態により非常に複雑な腐食形態になるため、X線回折や電子線回折では解析不可能な場合も多く、またあやまった判定をくだす危険も多い。走査電子顕微鏡による腐食生成物の

走査電顕像

CuKa 特性X線像

SKa 特性X線像

ClKa 特性X線像

FeKa 特性X線像

SiKa 特性X線像

AlKa 特性X線像

写真4 試料(C)の6カ月目の走査電顕像とEPMAによる面分析結果

10μ

写真5 試料Aの6ヵ月間大気暴露した表面から得たCuとCu₂OとCu₂Sの回折環

観察, X線マイクロアナライザーによる定性, 定量分析
や両装置による同一個所の分析などをX線, 電子線回折
と合わせ駆使し, 多角的知見のうえにたって慎重に判断
しなければならない。(1973—6—21 受理)

文 献

- 1) 江本義理, 門倉武夫, 保存科学, [3], 1~22 (1967)
- 2) 門井守夫, 防錆管理, 12, 195~200 (1968)
- 3) 山本洋一, 門井守夫, 銅と技術, 6, [1], 42~49 (1970)
- 4) 江本義理, 保存科学, [8], 29~38 (1972)

走査電顕像

CuKα 特性X線像

SKα 特性X線像

ClKα 特性X線像

FeKα 特性X線像

SiKα 特性X線像

AlKα 特性X線像

写真6 試料(D)の6ヵ月目の走査電顕像とEPMAによる面分析結果

10μ