

## 大気中に暴露した銅板の高感度反射・フーリエ変換赤外分光法による表面分析

村田勝夫<sup>®</sup>, 山下伸典<sup>\*</sup>, 平林千里, 盛田正治<sup>\*\*</sup>

(1991年5月18日受理)

海洋性気候と内陸性気候の影響下で進行する金属の腐食性を比較するため、徳島県と長野県の数か所の観測点において、銅板を大気中に暴露し、定期的に試料の回収を行い、それらの腐食表面の分析を行った。銅板の表面分析には、主として FT-IR 法を用いた。その結果、両方の県の試料から、その腐食表面にニトラト、スルファト、ヒドロキソ錯体などの生成物と、 $\text{Cu}_2\text{O}$  や  $\text{CuO}$  などの表面酸化物の生成も認められた。又、いずれの試料においても、春から夏にかけて腐食反応の著しい増大が見られた。長野県の松本盆地の試料に見られる臨海型の腐食性について、風向と地形図からも検討を行ってみた。

### 1 緒言

銅板を大気中に暴露すると、その表面の金属光沢はしだいに消滅し、2~3週間で銅の金属色が、金色、紫色、褐色と変化し、腐食が始まる。この腐食表面の分析には、種々の方法の適用が考えられる<sup>1)</sup>。その中で、予備実験の結果、腐食の初期状態を追跡するには、フーリエ変換赤外分光法の高感度反射法 (reflection absorption spectroscopy, IR-RAS 法) が極めて有効であることが認められた。近年の IR-RAS 法による研究には、表面又は表面吸着物に関する基礎的な研究が多かったが<sup>2)~15)</sup>、金属や合金の酸化被膜<sup>16)17)</sup>、chemical vapor deposition による薄膜の成長<sup>18)~20)</sup>、電極の表面<sup>21)22)</sup>への応用例も見られる。又実利的な応用例として、ガラスの研磨層<sup>23)</sup>、ポリエステルフィルム<sup>24)</sup>、鉄鋼の保護膜分解の解析<sup>25)</sup>などに用いられてきている。その中で、著者らは IR-RAS 法の環境試料への適用を試みた<sup>26)</sup>。その結果、銅板の腐食表面に、ニトラト、スルファト、ヒドロキソ錯体と  $\text{Cu}_2\text{O}$  や  $\text{CuO}$  の酸化物などの化学種を見いだすことができた。又試料の多くの赤外スペクトルから、特徴あるスペクトルのパターンとして、定性的に臨海型、市街型、農村型、山間型の四つに分けることができた。これにより、この方法による大気環境のモニタリングの可能性も開かれた。

この成果に基づき、本研究では内陸性気候と海洋性気候の影響下で進行する金属板の腐食変化を比較検討するため、その典型的な観測点として長野県と徳島県内に数地点設け、そこに銅板試料を設置し、定期的な試料回収の後に IR-RAS 法による分析を行った。

### 2 実験

市販の銅板 (三津和化学製 99.9%; 0.5 mm×70 mm×150 mm) をアセトンにより洗浄し、百葉箱もしくは軒下などの雨のかからない所につるし、大気中に暴露した。定期的に試料を回収し、その腐食表面を主として IR-RAS 法にて分析を行った。FT-IR スペクトルは、島津 4300 型フーリエ変換赤外分光計に高感度反射法の付属装置を取り付け、測定を行った。入射角は 70° で、参照試料として大気中に暴露する前の銅板を用いた。

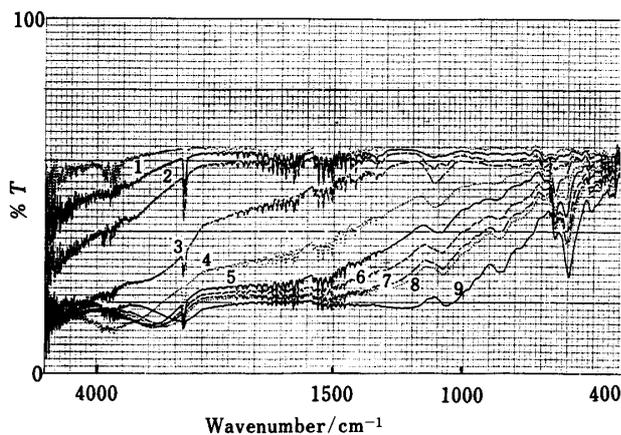
一部の試料については、日本電子製 JXA-733 の X 線マイクロアナライザーにより、S, Cl, N の元素別に二次 X 線の二次元像の分布を調べた。

### 3 結果と考察

既報で述べたように<sup>26)</sup>、大気中に暴露され、腐食し始めた銅板の表面分析に IR-RAS 法は極めて有効である。Fig. 1 は、四国の北東端の臨海部に位置する鳴門教育大学の百葉箱にて、1990年5月より10週間にわたり観測された腐食銅板の赤外スペクトルである。春から夏にかけて、例年どおり腐食速度が大きく、1週間目で既にニトラト ( $1420, 1340 \text{ cm}^{-1}$ )、スルファト

\* 鳴門教育大学: 772 徳島県鳴門市鳴門町高島

\*\* 松本歯科大学歯学部: 399-07 長野県塩尻市広丘郷原 1780

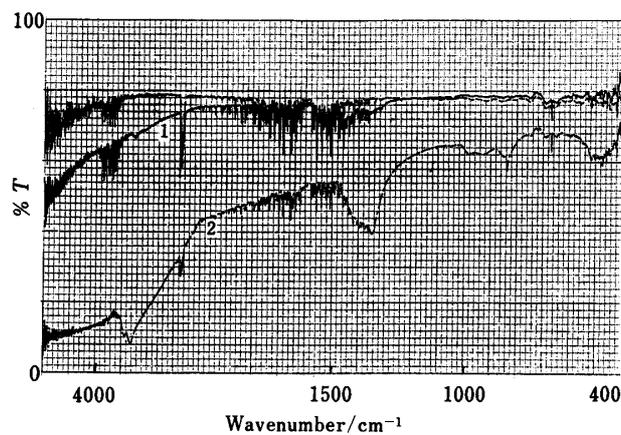


**Fig. 1** FT-IR spectra of the copper plate exposed to ambient an atmosphere in the campus at Naruto University of Education from May to July of 1990 for different period of time

1) 1 week; 2) 2 weeks; 3) 3 weeks; 4) 4 weeks; 5) 5 weeks; 6) 6 weeks; 7) 7 weeks; 8) 8 weeks; 9) 10 weeks

(1120, 1070  $\text{cm}^{-1}$ ) 錯体の生成に基づくピークが観察される。各ピークは、日数と共にその強度が増大し、次第にヒドロキソ錯体 (900~750  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (640  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CuO}$  (520  $\text{cm}^{-1}$ ) などの化学種の生成も顕著になってくる。各ピークの帰属については、既報において詳述した<sup>26)</sup>。又  $\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{CuO}$  の酸化物のピークの帰属に当たっては、二、三の報告も参照した<sup>27)~29)</sup>。測定された赤外スペクトルでは、第3週以後からベースラインの高波数への斜傾が著しくなる。これは臨海部特有の現象で、海塩粒子中の  $\text{NaCl}$  付着の影響が現れたものと考えられる。このことは次のような実験室的な試みから支持される。銅板を、2.8% の  $\text{NaCl}$  を含む2% の各種電解質の溶液に浸漬したとき、腐食表面の赤外スペクトルは、常に斜傾したベースラインを示すが、 $\text{NaCl}$  を含まない電解質溶液に浸漬した場合、平坦なベースラインを示す。その一例として、 $\text{NaCl}$  を含む場合と含まない場合の2.0%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  水溶液で処理した銅板表面の赤外スペクトルを Fig. 2 に示した。このベースラインの傾斜は、 $\text{NaCl}$  の付着により表面の荒れによる乱反射の増加や、吸湿性の  $\text{NaCl}$  に伴う表面への吸着水の増加などにより、高波数領域にかけての吸収の大きな増大が見られたものと解釈される。

臨海部における銅板の腐食のもう一つの特徴は、スルファト錯体の顕著な生成である。既報でも明らかにしたように<sup>26)</sup>、これは海風にのった風送塩中の硫酸塩の影響が強くと現れたものである。これは次に示す X 線マイ



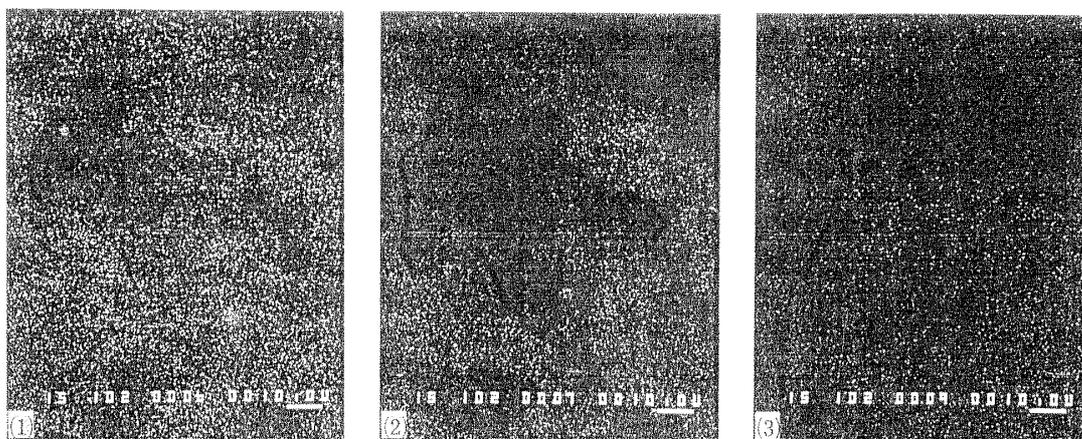
**Fig. 2** FT-IR spectra of the copper plates treated with the aqueous solutions

1) 2.0%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; 2) 2.0%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  + 2.8%  $\text{NaCl}$

クロアナライザーによる分析の結果からも支持される。

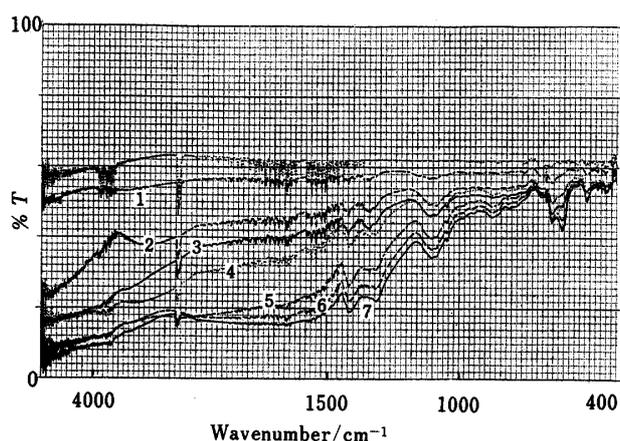
Fig. 3 は、臨海部において腐食した銅板の一部を、X線マイクロアナライザーにて分析した元素別の二次 X線の二次元像である。腐食表面の同一個所の  $\text{Cl}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{N}$  の分布を調べたところ、 $\text{Cl}$  と  $\text{S}$  の分布はよく似ているが、 $\text{N}$  の分布は他のものと異なっていた。つまり、 $\text{SO}_4^{2-}$  は  $\text{Cl}^-$  と同じ起源を持ち、風送挙動が似ているものと思われる。

つぎに比較的海洋からの影響が少ないと思われる長野県の試料について検討を行った。Fig. 4 は、塩尻市にある松本歯科大学において、1989年3月~11月にかけて大気に暴露された銅板の FT-IR スペクトルである。Fig. 1 の臨海部で暴露された試料と同じ化学種の生成が見られ、それらは時間と共に増大している。ベースラインの斜傾化は臨海部の試料に比べて遅いものの、2か月目を過ぎると斜傾化が見られ、スルファト錯体もどんどん生長している。これらの特徴は、臨海部で見られる腐食挙動の特徴とよく似ている。しかし典型的な臨海部の試料と異なって、この試料ではニトрат錯体の生成が顕著である。これは交通量の多い国道付近で見られる現象であり<sup>26)</sup>、実際に南北に走っている国道19号線の影響が現れているものと思われる。Fig. 4 の赤外スペクトルでは、スペクトル強度に粗密のパターンが現れ、季節による腐食速度の違いが見られる。Fig. 5 では、試料の暴露期間に対して、各化学種に基づくピークの高さをプロットした図を示した。春から夏にかけて腐食速度は大きい、秋から冬にかけて、その速度は緩慢になる。IR-RAS 法において、膜厚が大きくなるとピーク高さが必ずしもそれに比例しないことが知られている。例えば



**Fig. 3** Two dimensional analysis of the secondary X-ray to each element for the corrosive copper plate

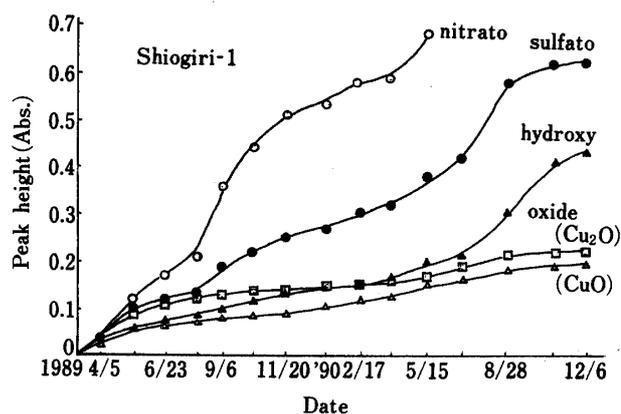
1) Cl; 2) S; 3) N



**Fig. 4** FT-IR spectra of the copper plate exposed to ambient atmosphere in the campus at Matsumoto Dental College from March to November of 1989 for different period of time

1) 1 month; 2) 2 months; 3) 2.5 months; 4) 4 months; 5) 5 months; 6) 6 months; 7) 8 months

ケイ皮酸やポリメタクリル酸メチルでは 2~50 nm, ポリスチレンでは 10~100 nm まで定量性が認められているが<sup>30)</sup>銅の酸化物では 4200 Å 以上の膜厚においてピーク高さの減少とサテライトピークの出現が報告されている<sup>27)</sup>。従って Fig. 5 において, 1990 年の 2 回目の夏と冬も, 1989 年の 1 回目と同様に, 腐食速度の増大と緩慢が現れていることは, 20 か月程度の暴露ではピーク高さに大きく影響を与えるほどの腐食被膜にはなっていないものと思われる。この同一観測点において, 半年, 測定開始を遅らせて得られたデータをプロットしたもの



**Fig. 5** Formation curves of some chemical species on the copper plate from March to next December of 1990 at Matsumoto Dental College

が Fig. 6 である。Fig. 6 では, 初期, すなわち秋から冬にかけて, やはり各化学種の生成は緩慢であるが, 春から夏にかけて速くなるのが見られる。この季節による腐食速度の変化は, 気温の違いも考えられるが, 地形と風向が大きく関与するものと考えられる。本観測点は松本盆地の中に位置し, 南北アルプスなどの高い山々に囲まれているものの, 例年春から夏にかけて吹く南南東よりの風が<sup>31)</sup>, 天竜川や大井川を伝い, 伊那盆地や甲府盆地を通して, 松本盆地に風送塩をもたらす可能性は十分考えられる。

長野県の第二の観測点, 松本市近郊(北 3 km)においても, その試料の腐食表面には, スルファート, ニトラト, ヒドロキソ錯体と銅の酸化物の生成が見られ, ほぼ

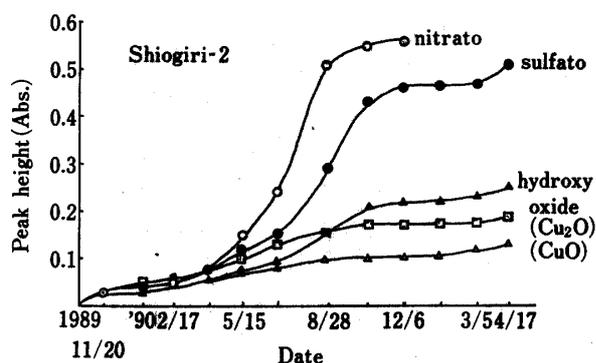


Fig. 6 Formation curves of some chemical species on the copper plate from October to next April of 1990 at Matsumoto Dental College

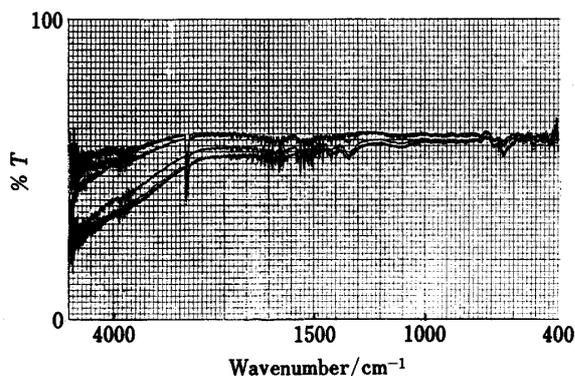


Fig. 7 FT-IR spectra of the copper plate exposed to ambient atmosphere in the mountainous station of Yamaguchi from January of 1990 to January of 1991

同様な経時変化を示した。つまりベースラインの斜傾化とニتراتとスルファト錯体の生成が顕著であった。

しかし第三の観測点、山口（塩尻市の南南西 20 km の山間部）では、Fig. 7 に示すように、その試料にはスルファト錯体の生成がほとんど見られず、長期間の暴露ではじめてニترات錯体の生長が見られる。このことは、松本盆地では交通運輸による影響と海洋からの風送塩の影響が現れているが、山間部ではほとんど風送塩の影響を受けていないことを示している。

(1989年10月、日本分析化学会第38年会並びに1991年5月、第52回分析化学討論会にて一部発表)

#### 文 献

- 1) 黒崎和夫：“表面・局所分析の実際”，(1984)，(講談社)。
- 2) D. M. Riffe, A. J. Sievers: *Surf. Sci.*, **210**, L215 (1989).
- 3) C. Carlsson, B. Liedberg: *Microchim. Acta* (Wien), **1988**, 149.
- 4) V. M. Bermudez, R. L. Rubinovitz, J. E. Butler: *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 717 (1988).
- 5) Y. Sakata, K. Domen, K. Maruya, T. Ohnishi: *Appl. Spectrosc.*, **42**, 442 (1988).
- 6) F. Kimura, T. Takeda, M. Takahashi, M. Ito: *Chem. Phys. Lett.*, **142**, 318 (1987).
- 7) K. J. Uram, L. Ng, J. T. Yates Jr.: *Surf. Sci.*, **177**, 253 (1986).
- 8) F. Kitamura, M. Takahashi, M. Ito: *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 181 (1986).
- 9) F. M. Hoffmann, N. J. Levinos, B. Perry, R. Rabinowitz: *Phys. Rev. B*, **33**, 4309 (1986).
- 10) B. Liedberg, B. Ivarsson, I. Lundstroem, W. Salaneck: *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **70**, 67 (1985).
- 11) W. G. Golden: *Polym. Prepr.*, **25**, 158 (1984).
- 12) M. K. Debe: *J. Appl. Phys.*, **55**, 3354 (1984).
- 13) W. G. Golden, D. Saperstein, M. Severson, J. Overend: *J. Phys. Chem.*, **88**, 574 (1984).
- 14) W. G. Golden, D. Saperstein: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **30**, 43 (1983).
- 15) A. Ortega, F. M. Hoffmann, A. M. Bradshaw: *Surf. Sci.*, **119**, 79 (1982).
- 16) D. K. Ottesen: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2250 (1985).
- 17) R. Jasinski, A. Lob: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 551 (1988).
- 18) Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda, K. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1540 (1990).
- 19) T. Wadayama, H. Kayama, A. Hatta: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1884 (1990).
- 20) K. B. Koller, W. A. Schmidt, J. E. Butler: *J. Appl. Phys.*, **64**, 4704 (1988).
- 21) S. Pons: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **150**, 495 (1983).
- 22) D. S. Corrigan, M. J. Weaver: *Langmuir*, **4**, 599 (1988).
- 23) B. Gruenler, H. Dunken: *Shilikatechnik*, **39**, 338 (1988).
- 24) D. S. Dunn, D. J. McClure: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 1327 (1987).
- 25) T. Nguyen, W. E. Byrd: *Proc. Int. Conf. Ogr. Coat. Sci. Technol. 11th*, 235 (1985).
- 26) 村田勝夫, 山下伸典: 日化, **1991**, 135.
- 27) R. G. Greenler, R. R. Rahn, J. P. Schwartz: *J. Catal.*, **23**, 42 (1971).
- 28) G. W. Polling: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 958 (1969).
- 29) F. J. Boerio, L. Armogan: *Appl. Spectrosc.*, **32**, 509 (1978).
- 30) 下村正樹, 松井とも子, 田中誠之: 分析化学, **29**, 565 (1980).
- 31) 日本気象協会：“松本空港気象調査報告書”，p. 29 (1986).



**Surface analysis of a copper plate exposed to the ambient atmosphere by FT-IR reflection absorption spectroscopy.** Katsuo MURATA, Shinsuke YAMASHITA\*, Chisato HIRABAYASHI and Masaharu MORITA\*\* (\* Department of Chemistry, Naruto University of Education, Takashima, Naruto-shi, Tokushima 772; \*\* School of Dentistry, Matsumoto Dental College, 1780 Hirookagoubara, Shiojiri-shi, Nagano 399-07)

Copper plates were exposed to the ambient atmosphere at different locations in order to compare the corrosion of metal plates under oceanic and inland climates. The Naruto district and the Matsumoto basin district were selected as seaside and inland areas. The plates were mainly analyzed by FT-IR reflection absorption spectroscopy. The formation of sulfato, nitrate and hydroxo species as well as oxides of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{CuO}$  was observed on the surface of the corroded plates in both areas. FT-IR spectra of the samples in the seaside almost show an oblique baseline and much formation of sulfato species. This is mainly attributable to sea spray influenced the samples of the Matsumoto basin district, even under an inland climate. It is possible that sea spray is transported from the Enshu-nada sea and Suruga bay through the Tenryu and Ohi rivers with a south-by-south-east wind.

(Received May 18, 1991)

***Keyword phrases***

FT-IR reflection absorption spectroscopy; copper plate; ambient atmosphere; corrosion.

---