



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



シリカおよび塩化物イオンを含む人工淡水中における銅の皮膜形成挙動

メタデータ	言語: jpn 出版者: 腐食防食協会 公開日: 2013-12-12 キーワード (Ja): 銅, シリカ, 塩化物イオン, 淡水, 酸化皮膜, カソード還元法 キーワード (En): FT-IR, copper, silica, chloride ion, freshwater, oxide film, FT-IR, cathodic reduction 作成者: 境, 昌宏, 荒谷, 心太 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2772

シリカおよび塩化物イオンを含む人工淡水中における銅の皮膜形成挙動

その他（別言語等） のタイトル	Film Formation Behavior of Copper in Synthetic Freshwater Containing Silica and Chloride Ion
著者	境 昌宏, 荒谷 心太
雑誌名	材料と環境
巻	62
号	3
ページ	107-110
発行年	2013-10-16
URL	http://hdl.handle.net/10258/2772

doi: info:doi/10.3323/jcorr.62.107

シリカおよび塩化物イオンを含む人工淡水中に
おける銅の皮膜形成挙動*

境 昌宏**, 荒谷 心太***,

**室蘭工業大学 もの創造系領域

***室蘭工業大学 航空宇宙システム工学専攻

Film Formation Behavior of Copper in Synthetic
Freshwater Containing Silica and Chloride Ion*

Masahiro Sakai ** and Shinta Araya***

**College of Design and Manufacturing
Technology, Muroran Institute of Technology

***Division of Aerospace Engineering, Muroran
Institute of Technology

*第 59 回材料と環境討論会（2012 年，旭川）で
発表

, * 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1（27-1
Mizumoto, Muroran, 050-8585 Japan）

1. 緒言

日本の河川水中のシリカ濃度は諸外国に比べ高いことが知られている。北野の報告によれば、日本の河川水の平均シリカ濃度が 26.84mg/L であるのに対し、世界の河川水の平均シリカ濃度は 11.67mg/L であり¹⁾、日本の河川水のシリカ濃度は、世界の河川水のシリカ濃度の倍以上の値を示す。このため、我が国では河川水を取水源とする上水や工業用水などの淡水中のシリカ濃度が必然的に高くなる。水中のシリカが金属材料腐食に及ぼす影響については依然不明な点が多いが、一般に水中のシリカは金属材料表面でスケール化することから防食側に寄与するといわれる。金属材料の防食にシリカスケールを積極的に利用した例として、ケイ酸塩を鉄管や亜鉛メッキ鋼管、銅管腐食のインヒビターとして用いた研究もこれまでに報告されている²⁾⁻⁴⁾。このように一般には防食側に寄与するとみなされるシリカであるが、著者らの研究によれば、水中のシリカが原因で発生したと思われる腐食現象も確認されている。それが銅管の「マウンドレス型孔食」である⁵⁾。マウンドレス型孔食は、通常の銅の I 型や II 型孔食と異なり、孔食上部に緑青の盛り上がり（マウンド）がなく、その代わりに孔食上部が薄膜で覆われている。さらに孔食周囲にガラス状の緑青スケールが存在しており、独特の形態を有する。この孔食上部の薄膜や周囲のガラス状スケールからはケイ素 Si が検出される⁶⁾。このことから水中のシリカがマウンドレス型孔食の発生および進展に何らかの関与をしていることは間違いないと思われるが、その具体的な作用については分かって

いない．そこで本研究では，銅のマウンドレス型孔食メカニズム解明の一助となることを期待し，シリカを含む人工淡水中における銅の皮膜形成挙動に着目して調べた．著者らは過去の研究において，銅のマウンドレス型孔食は水中に銅を浸漬した際に形成される初期酸化皮膜が重要な役割を果たすことを明らかにしている⁷⁾．そこで今回は，シリカを含む人工淡水中に銅を浸漬し，その際に形成される皮膜の形態や成分，厚さなどを SEM 観察，FT-IR，EPMA 分析，電気化学的測定により詳細に調べ，シリカを含む試験水中で形成される銅の皮膜について考察した．

2．実験方法

2．1 皮膜生成方法

試験片には無酸素銅板(99.96% Cu, w10×L10×t1mm)を用いた．500mL ポリプロピレン製ふた付容器に試験液 100mL を入れ，容器の底にアセトン脱脂した銅板を 3 枚浸漬した．試験液はシリカのみを含む溶液(1)xppmSiO₂，およびシリカと塩化物イオンを含む溶液(2)xppmSiO₂+20ppmCl⁻を用いた．溶液(1)，(2)の SiO₂ 濃度 x は 0, 20, 50, 100 の 4 水準とした．なお，溶液(1)の x=0 はイオン交換水，溶液(2)の x=0 は塩化物イオン単味水となる．SiO₂ は非晶質二酸化ケイ素(関東化学(株)製，純度>99.9%)を既報の方法⁷⁾でイオン交換水中に溶解させた．所定の濃度に調整した SiO₂ 溶液に Cl⁻を塩化ナトリウム(NaCl, 和光純薬(株)製)により添加し，溶液(2)を調整した．試験片の浸漬条件は室温(23℃)下，液静止とした．試験液 1

種類につき上記ポリプロピレン容器を二つ用意し、一つの容器からは浸漬開始 3, 5, 7 日後に、もう一つの容器からは 14, 28, 60 日後に銅板を取り出し、2. 2 に示す皮膜観察・分析に用いた。

2. 2 皮膜観察・分析方法

2. 1 より銅板表面に生成した皮膜の観察・分析を FT-IR, SEM, EPMA, カソード還元により行った。FT-IR 分析にはフーリエ変換赤外分光分析装置(日本分光(株)製, FT/IR-4100)を用いた。銅板上に生成した皮膜を ATR 法により分析し、サンプルの赤外吸収スペクトルを得た。その後、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製, JCM-5000)により、銅板表面の観察を行った。さらに X 線マイクロプローブアナライザー(日本電子(株)製, JXA-8900R)を用いて皮膜構成元素を特定し、その分布状態を調べた。カソード還元は以下のように行った。2. 1 の方法で皮膜を形成した銅板試料を別の純銅板(Cu:99.90%, w15×L100×t1mm)にカーボンドータイトにより接着後、試料および端子接続部を残し、それ以外の部分をシリコン樹脂で被覆した。カソード還元の電解液には 0.1M KCl 溶液を用いた。また、参照電極には飽和 KCl 中の Ag/AgCl 電極を、対極には白金を用いた。カソード還元実施中は高純度窒素により脱気を行い、液はスターラーにより弱攪拌状態にした。カソード還元は室温(23℃)下で行った。ガルバノスタットにより電流密度 $-500 \mu \text{A}/\text{cm}^2$ を印加し、水素発生電位に到達するまでカソード還元を実施した。

3. 実験結果および考察

3. 1 FT-IR 分析結果

2.1 に示す溶液(1)に 3, 14, 60 日間浸漬した試料表面の赤外吸収スペクトルを Fig.1 に示す. Fig.1(a),(b)より, イオン交換水と 20ppmSiO₂ 溶液に浸漬した銅板試料からはいずれの浸漬日数においてもピークは検出されなかった. Fig.1(c),(d)より, 50, 100ppmSiO₂ 溶液に 14, 60 日浸漬した試料から, 800, 1020cm⁻¹ 付近にピークが検出された. データベースとの照合により, これらピークはシロキサン結合(Si-O-Si 基)と帰属された. このことより 50ppm 以上のシリカ単味水中に銅板を 14 日間以上浸漬すると, その表面にはシロキサン結合を含むケイ素の酸化物からなる皮膜が形成されることが示唆された.



Fig.1

2.1 に示す溶液(2)に 3, 14, 60 日間浸漬した試料表面の赤外吸収スペクトルを Fig.2 に示す. Fig. 2(a)より, 20ppmCl⁻のみを含む溶液に 14, 60 日間浸漬した試料からは, 600cm⁻¹ 付近に強い吸収スペクトルピークが検出された. Poling の報告によれば, 酸化銅(I) (Cu₂O) の赤外吸収スペクトルは 620cm⁻¹ 付近にピークを持つ⁸⁾. 今回検出されたピークは Poling が報告した Cu₂O のピークに近いことから, 20ppmCl⁻溶液に浸漬した銅板には Cu₂O 皮膜が形成されたものと推察される. Fig. 2(b),(c),(d)は, Fig.2(a)の 20ppmCl⁻溶液に SiO₂ がそれぞれ 20, 50, 100ppm 入った溶液である. これら溶液に 14 日間浸漬した試料からは, Fig.2(a)と同様に 600cm⁻¹ 付近にピークが見られた. 浸漬日数 60 日の試料では, Fig2(b)の 20ppmSiO₂ +20ppmCl⁻では際だったピークは観察されなかった. これ



Fig.2

に対し， Fig.2(c),(d)の $50\text{ppmSiO}_2 + 20\text{ppmCl}^-$ および $100\text{ppmSiO}_2 + 20\text{ppmCl}^-$ では， 14 日浸漬試料で見られていた 600cm^{-1} のピークが弱まり， Fig.1(c),(d)で見られた $800, 1020\text{cm}^{-1}$ 付近のピークが顕著に現れた． 以上より， 50ppm 以上のシリカと 20ppm 塩化物イオンが共存する溶液中に浸漬した銅板表面には， Cu_2O 皮膜が形成された後に， シロキサン結合を含むケイ素の酸化物が形成されるものと推察された．

3. 2 SEM 観察および EPMA 分析結果

シリカを含む溶液中で銅上に形成された皮膜を SEM により観察した． 先ずシリカ単味溶液で形成された皮膜について述べる． Fig.3 に一例として 100ppmSiO_2 溶液に浸漬した銅板試料表面の SEM 観察結果を示す． Fig.3 より， 浸漬期間が長くなるにつれて， 試料表面に粒状のスケールが凝集・堆積していくのが分かる． 浸漬 7 日後まではスケールの大きさも小さく， まばらに点在しているが， 浸漬 14 日後では試料表面に多数のスケールが存在し， 観察エリアほぼ全面がスケールで覆われている． 28, 60 日と日数が経つにつれて， より多くのスケールが試料表面を覆い， スケールどうしが凝集してより大きなスケールとなっている箇所も観察される． この粒状スケールに含まれる元素を特定するために， 100ppmSiO_2 溶液に 14 日間浸漬した試料表面の EPMA 分析を行った． その結果を Fig.4 に示す． Fig.4 より粒状スケールの箇所では， Cu の検出が弱く， Si と O が強く検出されることが分かる． このことから， Fig.3 に示す粒状スケールはケイ素の酸化物であると推察された． この結果は



Fig.3



Fig.4

Fig.2 に示す FT-IR 分析結果において，100ppmSiO₂ 溶液に浸漬した試料表面から，シロキサン結合，すなわちケイ素 Si と酸素 O との結合が検出された事実とも矛盾しない．

Fig.5

Fig.5 に 20ppmCl⁻溶液ならびに 50ppmSiO₂ + 20ppmCl⁻溶液に 60 日間浸漬した試料表面の SEM 観察結果を示す．20ppmCl⁻溶液に浸漬した銅板表面には，きれいなファセット面を持つ大きさ数 μm の角張ったスケールが凝集して多数存在した．一方，50ppmSiO₂+20ppmCl⁻溶液に浸漬した銅板表面には，20ppmCl⁻溶液のときと同じ角張ったスケールも一部観察されるが，スケールの大部分は，丸みを帯びた大きさ 1μm より小さな粒状のものであり，それが表面に凝集，堆積していた．Fig.2 の FT-IR 分析結果より，20ppmCl⁻溶液中に 14, 60 日間浸漬した銅板表面からはいずれも Cu₂O の存在を示唆するピークが強く現れた．また，50ppmSiO₂+20ppmCl⁻溶液中に 14, 60 日間浸漬した銅板表面からはそれぞれ Cu₂O, Si の酸化物の存在を示唆するピークが検出された．以上の結果より，Fig.5 に示す 20ppmCl⁻溶液中で形成された角張ったスケールは Cu₂O であると推察される．一方，50ppmSiO₂+20ppmCl⁻溶液中に浸漬した銅板表面には，浸漬 14 日程度までの比較的初期の段階では主として Cu₂O の皮膜が形成されるが，さらに浸漬期間が経過すると，ケイ素の酸化物を主成分とする粒状スケールが銅板表面に凝集，堆積することが分かった．

3. 3 カソード還元曲線

Fig.6

Fig.6 に 2.1 に示す溶液(2)に 14 日間浸漬した

銅板試料のカソード還元曲線を示す。いずれの溶液に浸漬した試料においても $-0.75 \sim -0.8\text{V}$ 付近でプラトーが出現した。著者らの過去の研究⁹⁾によれば、このプラトー電位は Cu_2O の還元電位と比較的よく一致する。このことから、溶液(2)に14日間浸漬した銅板表面には Cu_2O 皮膜が存在することが示唆された。この結果は3.1で述べた FT-IR の結果とも一致する。プラトー長さは試験液中のシリカ濃度が増加するにつれて減少する傾向があり、特に $100\text{ppmSiO}_2 + 20\text{ppmCl}^-$ の場合に著しく減少した。これは溶液中の SiO_2 濃度が高いために、 Cu_2O に加えシリカの酸化物が多く銅表面上に形成され、 Cu_2O 皮膜が還元されにくくなったためと考えられる。

4. 結言

銅板試料を塩化物イオンおよびシリカを含む人工淡水中に浸漬することで形成される皮膜について、FT-IR, SEM 観察, EPMA 分析およびカソード還元法により、その形態、成分、厚さを調べた。以下に本研究で得られた結果を示す。

(1) シリカを含む人工淡水中に銅板を浸漬すると、その表面には Si の酸化物スケールが形成される。スケールの形状は粒状であり、その大きさ、数は浸漬日数の増加とともに増大する。

(2) 塩化物イオンのみを含む溶液中に浸漬した銅板上に形成されるスケールは酸化銅(I)であり、その形状はファセット面を持つ角張った形状である。

(3) シリカ濃度が比較的高濃度の溶液中では、酸化銅(I)よりも Si の酸化物の方が優先して形成される傾向にある。

参考文献

- 1) 北野康, 「科学の目でみる地球の環境－空・水・土－」, 裳華房, p.47 (1992).
- 2) L. Lehrman and H. L. Shuldener, *Industrial and Engineering Chemistry*, **44**, 1765(1952).
- 3) R.W. Lane, T. E. Larson, C. H. Neff and S.W. Schilsky, *Materials Protection and Performance*, **12**, No.4, 32(1973).
- 4) E.P. Katsanis, W.B. Esmonde and R.W. Spencer, *Materials Performance*, **25** [5] 19(1986).
- 5) M.Sakai and O.Seri, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, 172(2008).
- 6) M.Sakai, N. Yamagishi, S. Araya, Y. Miura and A.Tachikawa, *Journal of Japan Institute of Copper*, **51**, 181(2012).
- 7) M.Sakai and O.Seri, *Zairyo-to-Kankyo*, **58**, 434(2009).
- 8) G.W. Poling, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 958(1969).
- 9) M. Sakai and A. Yamashita, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **61**, 285(2010).

Fig.1 FT-IR spectra of the film formed on copper plate immersed in xppm SiO₂ solutions for 3, 14 and 60 days; (a)x=0(ion-exchange water), (b)x=20, (c)x=50 and (d)x=100.

Fig 2 FT-IR spectra of the film formed on copper plate immersed in xppm SiO₂ + 20ppm Cl⁻ solutions for 3, 14 and 60 days; (a)x=0, (b)x=20, (c)x=50 and (d)x=100.

Fig.3 SEM micrographs of the film formed on copper plates immersed in 100ppm SiO₂ solution for 3, 5, 7, 14, 28 and 60 days.

Fig.4 SEM image and EPMA mapping of Cu, Si and O at the film on copper plates immersed in 100ppm SiO₂ solution for 14 days.

Fig.5 SEM micrographs of the film formed on copper plates immersed in 20ppmCl⁻ (left) and 50ppmSiO₂+20ppmCl⁻ (right) solutions for 60 days.

Fig.6 Cathodic reduction curves of the film formed on copper plates immersed in xppmSiO₂+20ppmCl⁻ solutions for 14 days(x=0,20,50,100).

A film formed on copper plates immersed in the synthetic freshwater containing silica and chloride ion has been assessed using FT-IR, SEM, EPMA and cathodic reduction. The scale formed on copper plates immersed in 20ppm Cl^- solution without silica composed mainly cuprous oxide (Cu_2O) and its morphology was angular shape with facet faces. Granular scales aggregated and deposited on copper plates immersed in the solution containing silica and increased in size and number with immersion period. The composition of the scale was found to be a silicon oxide containing siloxane bonds by FT-IR analysis.

Key words : copper, silica, chloride ion, freshwater, oxide film, FT-IR, cathodic reduction

要旨

シリカと塩化物イオンを含む人工淡水中に浸漬した銅板上に形成される皮膜を FT-IR, SEM, EPMA, カソード還元により調査した。シリカを含まない 20ppmCl⁻溶液中に浸漬した銅板上に形成されたスケールは主として Cu₂O から成り、その形状はファセット面を持つ角張ったものであった。一方、シリカを含む溶液中で形成されるスケールは粒状をしており、浸漬日数が増加するにつれてその大きさ、数ともに増大し、銅板上に凝集・堆積する。FT-IR により、その成分はシロキサン結合を含むケイ素の酸化物であることが明らかとなった。

キーワード 銅, シリカ, 塩化物イオン, 淡水, 酸化皮膜, FT-IR, カソード還元法

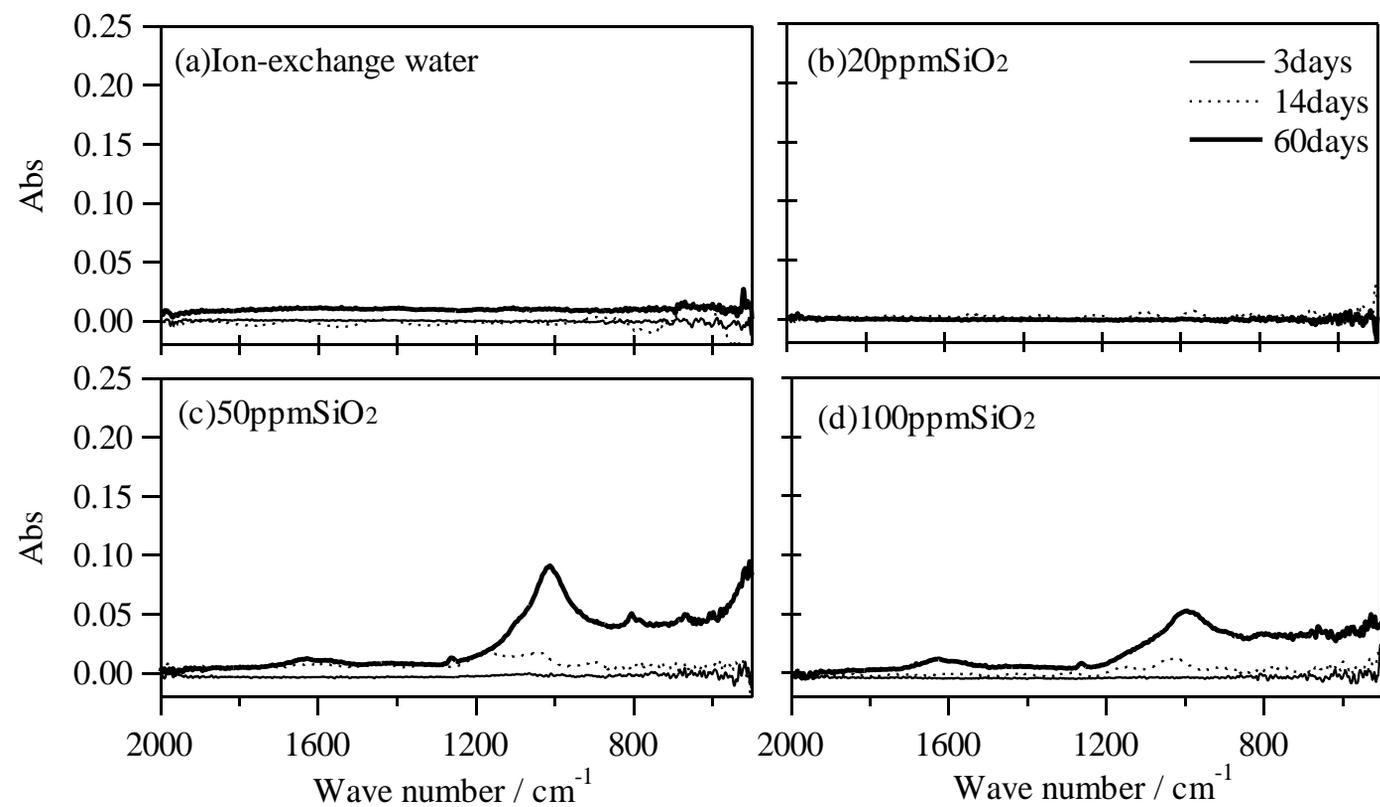


Fig.1 FT-IR spectra of the film formed on copper plate immersed in xppm SiO₂ solutions for 3, 14 and 60 days; (a)x=0(ion-exchange water), (b)x=20, (c)x=50 and (d)x=100.

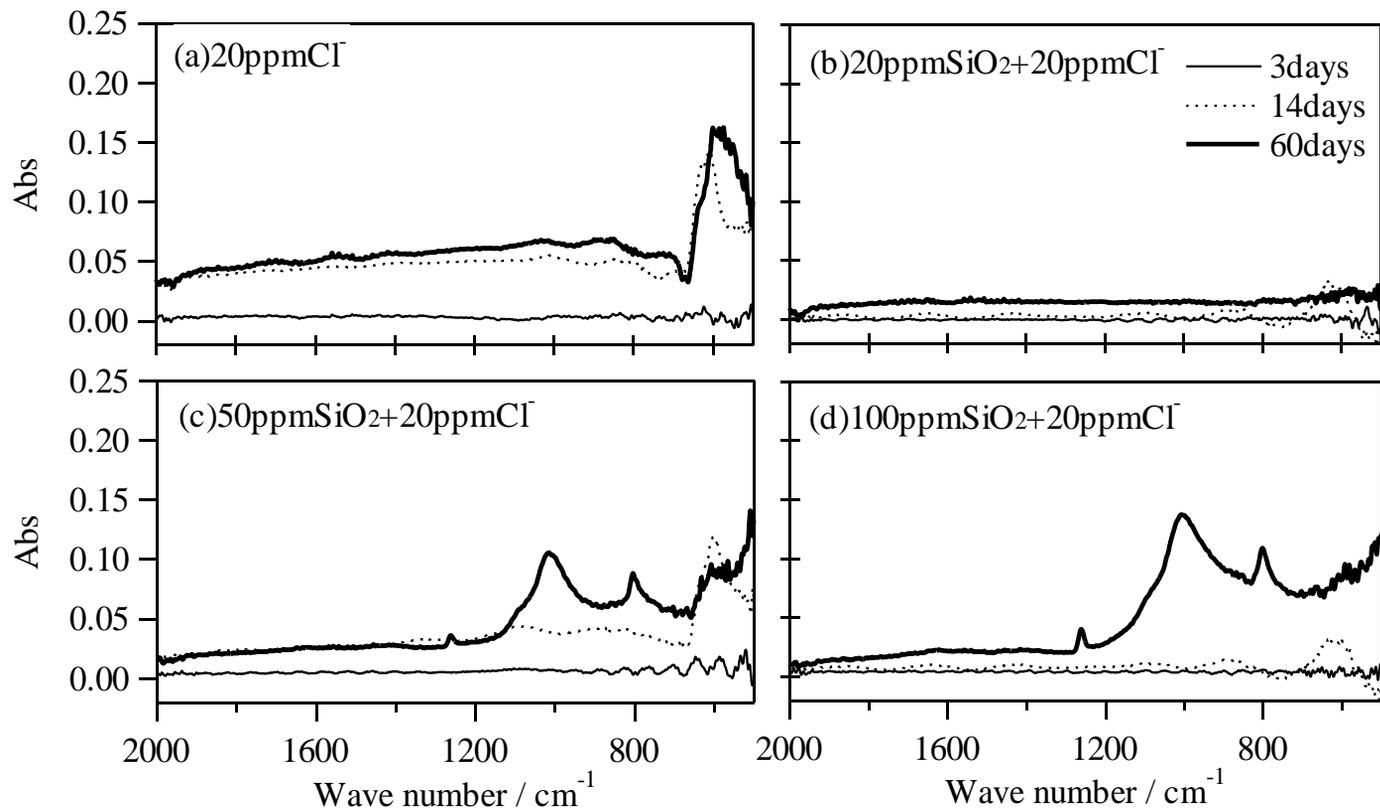


Fig.2 FT-IR spectra of the film formed on copper plate immersed in xppm SiO₂ + 20ppm Cl⁻ solutions for 3, 14 and 60 days; (a)x=0, (b)x=20, (c)x=50 and (d)x=100.

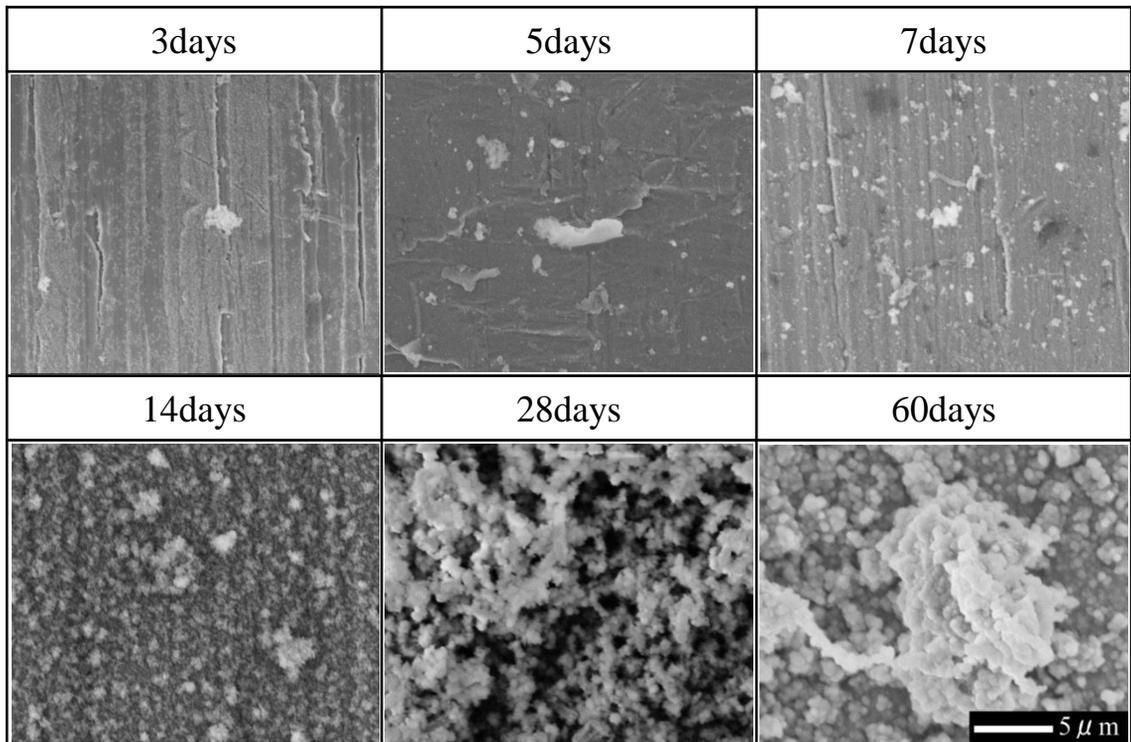


Fig 3 SEM micrographs of the film formed on copper plates immersed in 100ppm SiO₂ solution for 3, 5, 7, 14, 28 and 60 days.

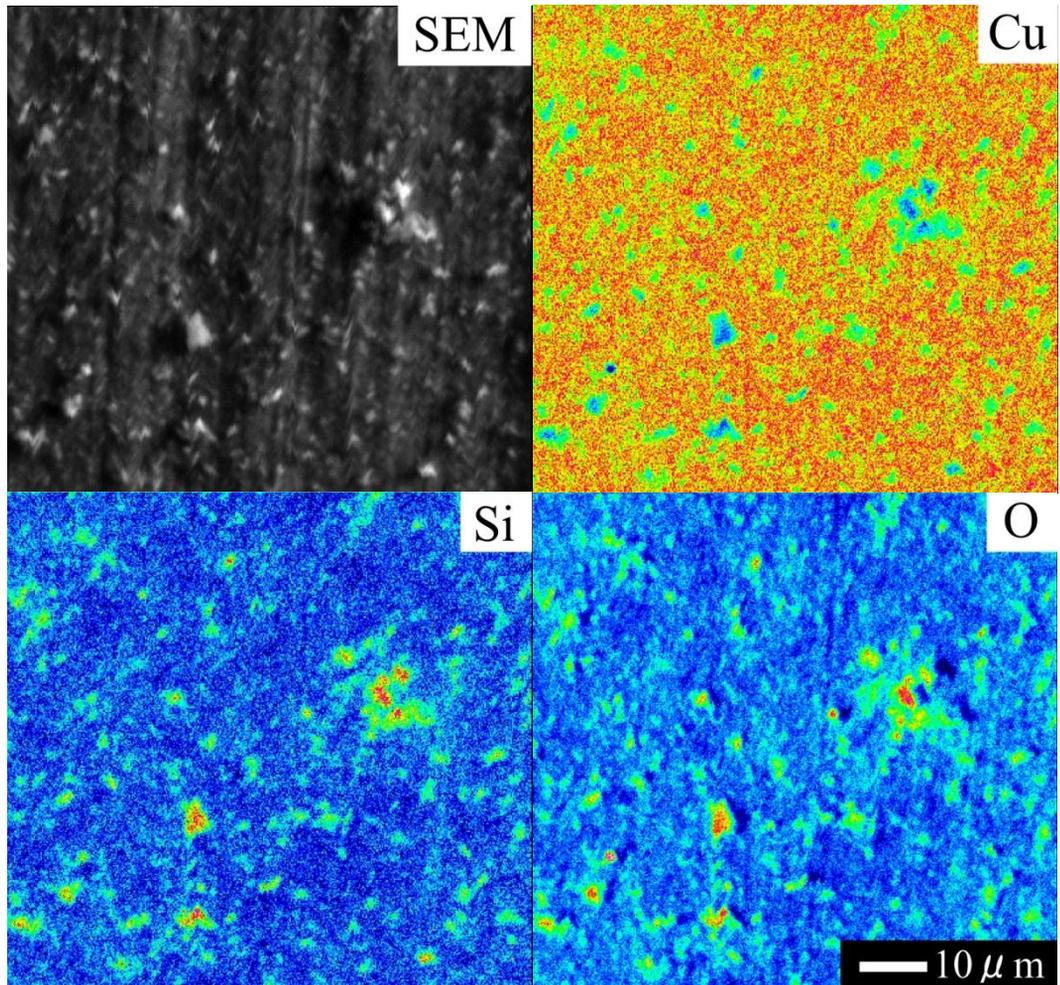


Fig 4 SEM image and EPMA mapping of Cu, Si and O at the film on copper plates immersed in 100ppm SiO₂ solution for 14 days.

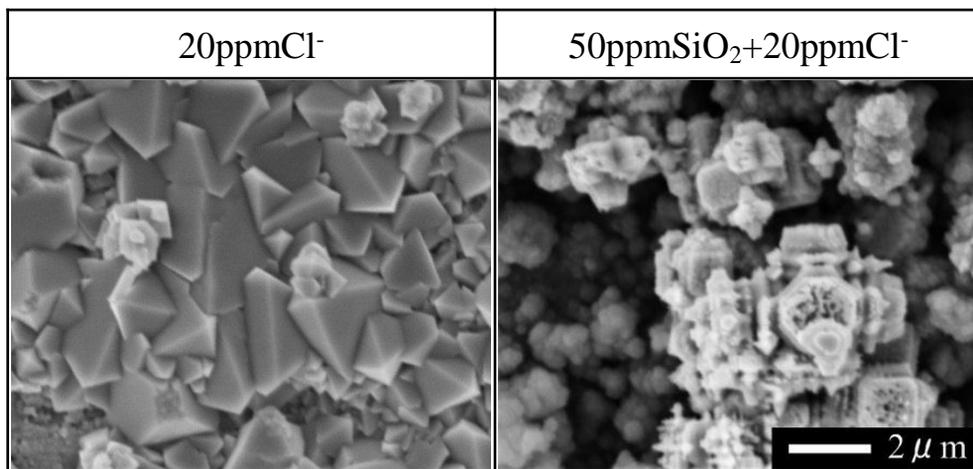


Fig.5 SEM micrographs of the film formed on copper plates immersed in 20ppmCl⁻ (left) and 50ppmSiO₂+20ppmCl⁻ (right) solutions for 60 days.

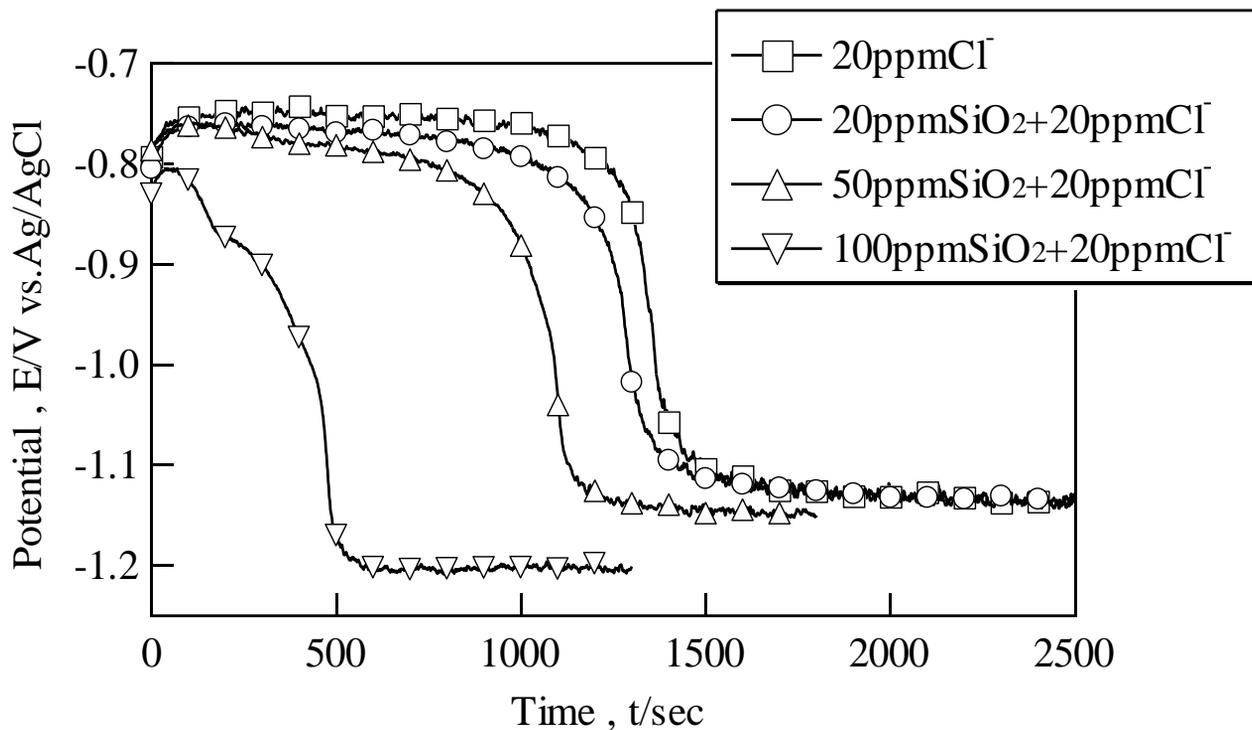


Fig.6 Cathodic reduction curves of the film formed on copper plates immersed in $x\text{ppmSiO}_2+20\text{ppmCl}^-$ solutions for 14 days($x=0,20,50,100$).