

日本海側地域における腐食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^①, 山下伸典^{*1}, 小川信明^{*2}, 早川和一^{*3}, 谷口博士^{*4}

(1993年9月14日受理)

銅板の日本海型腐食を調べるため、秋田県、石川県、鳥取県の3県に数ヶ所の観測点を設け、定期的に試料を回収して、その表面を高感度反射・フーリエ変換赤外分光法を用いて分析した。その結果、腐食生成物に関して新奇な化学種の生成は見られなかつたが、表面の酸化物やスルファト錯体の生成の面で、冬季に著しい腐食反応の進行が見られた。この点は、瀬戸内海側や太平洋側での観測結果と非常に異なる特徴を示している。又臨海部の試料に特徴的な赤外スペクトルにおけるベースラインの高波数領域への斜傾化は、エメリーペーパーによる試料表面の研磨による検討から、表面の物理的荒れ現象であることが判明した。

1 緒 言

著者らは、フーリエ変換赤外分光法の高感度反射法 (reflection absorption spectroscopy, IR-RAS 法) の環境試料への適用を試みた結果、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 Cu₂O や CuO の酸化物などの化学種を見いだし、それらの IR-RAS スペクトルを定性的に臨海型、市街型、農村型、山間型の四つのパターンに分けることができた¹⁾。この成果にもとづき、内陸性気候下にある長野県において銅板の腐食を観測した結果、長野県の松本盆地においても臨海型の腐食が進行するのが見いだされ、これを季節の風向と地形から考察を行った²⁾。松本盆地では、当初海とは無縁の腐食が期待されたが、実際は臨海部に位置する鳴門教育大学と同様に、春から夏にかけて腐食が進行し、秋から冬にかけて腐食が緩慢となる形態、つまり瀬戸内海側や太平洋側の臨海型の腐食が観察された。

そこで今回は、冬季に日本海からの季節風が強い秋田県、石川県、鳥取県の数ヶ所に観測点を設け、銅板腐食の観測を行い、日本海型の腐食の特徴を調べようとした。また銅板表面を研磨し、IR-RAS 法により表面の物

理的荒れの現象の検討も行った。

2 実 験

銅板試料の調製や IR-RAS 法による銅表面の測定については、すでに既報で報告を行つた^{1,2)}。

観測点としては、秋田県天王町 (1ヶ所)、秋田市 (2ヶ所)、金沢市 (3ヶ所)、鳥取県 (千代川沿いに岡山県境までに 4ヶ所: 賀露港、河原町、用瀬町、智頭町) そして参照の観測点として鳴門市 (鳴門教育大学) に 1ヶ所設置した。秋田県、金沢市、鳴門教育大学の試料については、主に 1991 年 10 月から 1992 年 5 月まで暴露したものを、鳥取県の試料は 1992 年 12 月から 1993 年 4 月まで暴露したものを測定した。なお鳥取地域の参照試料として、同時期に鳴門教育大学においても、銅板試料の観測を行つた。

又銅板表面の物理的な研磨については、エメリーペーパー 1000 番を用い、縦方向と横方向に複数回研磨し、そのつどその表面の IR-RAS スペクトルを測定した。

3 結果と考察

内陸性気候下にある松本盆地では、春から夏にかけて腐食が進行する太平洋側の臨海型腐食を示したが、北アルプスの飛騨山脈などの地形の影響によるものか、冬季の腐食は緩慢であった。そこで今回は、日本海の影響が強く現れる地域、北から秋田県、石川県、鳥取県の 3 県を対象に、銅板腐食の観測を行い、日本海型の腐食の特徴を調べた。Fig. 1 は、秋田市の代表例として柳田の

*¹ 鳴門教育大学学校教育学部: 772 徳島県鳴門市鳴門町高島

*² 秋田大学教育学部: 010 秋田県秋田市手形学園町 1-1

*³ 金沢大学薬学部: 920 石川県金沢市宝町 13-1

*⁴ 鳥取県立鳥取西高等学校: 680 鳥取県鳥取市東町 2-112

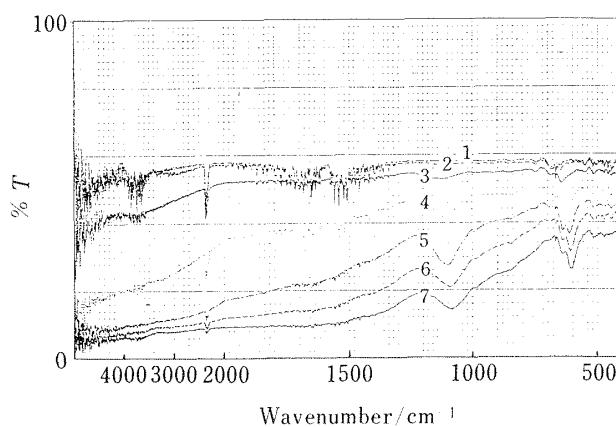


Fig. 1 FT-IR spectra of the copper plate exposed to ambient atmosphere at Yanagida in Akita from October of 1991 to April of 1992 for different period of time

1) 0; 2) 2 weeks; 3) 1 month; 4) 1.5 months; 5) 4.5 months; 6) 5.5 months; 7) 6.5 months

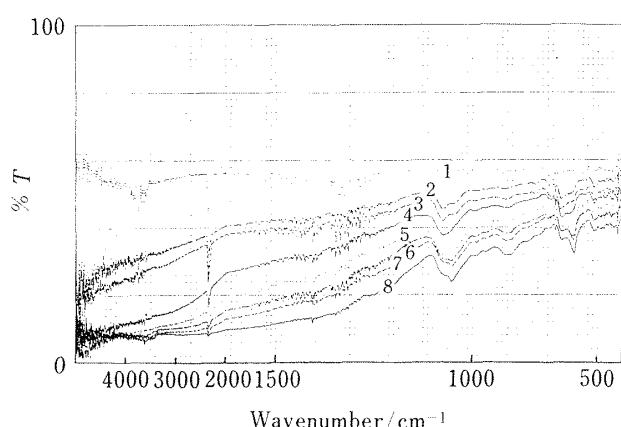


Fig. 2 FT-IR spectra of the copper plate exposed to ambient atmosphere at Honda-machi in Kanazawa from October of 1991 to May of 1992 for different period of time

1) 0; 2) 1 month; 3) 2 months; 4) 3 months; 5) 4 months; 6) 5 months; 7) 6 months; 8) 7.5 months

観測点（海岸より 5 km）において 1991 年 10 月から 1992 年 4 月にかけて測定した腐食銅板の IR-RAS スペクトルである。すでに既報で¹⁾帰属されたスルファト錯体が、1100 cm⁻¹付近に見いだされ、冬季においても、その生成速度が極めて大きく、日本海側特有の冬の強い季節風の影響が現れているものと思われる。

次に石川県の代表例として、Fig. 2 に、同時期の 1991 年 10 月より 1992 年 5 月にかけて、金沢市の本多町の観測点（海岸より 10 km）において測定された試料の IR-RAS スペクトルを示した。Fig. 1 と同様に 1100

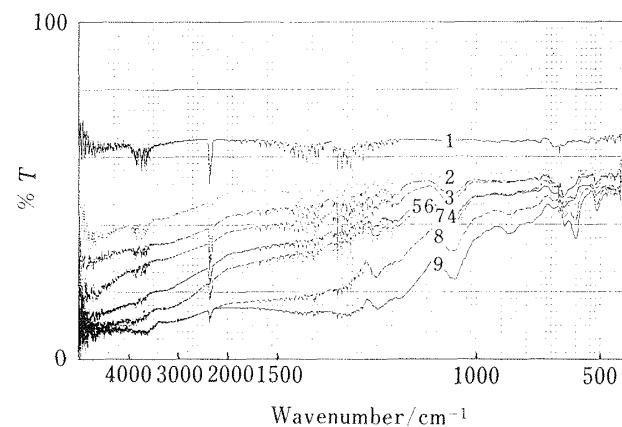


Fig. 3 FT-IR spectra of the copper plate exposed to ambient atmosphere in the campus at Naruto University of Education from October of 1991 to May of 1992 for different period of time

1) 0; 2) 1 week; 3) 2 weeks; 4) 1 month; 5) 2 months; 6) 3 months; 7) 4 months; 8) 6 months; 9) 7 months

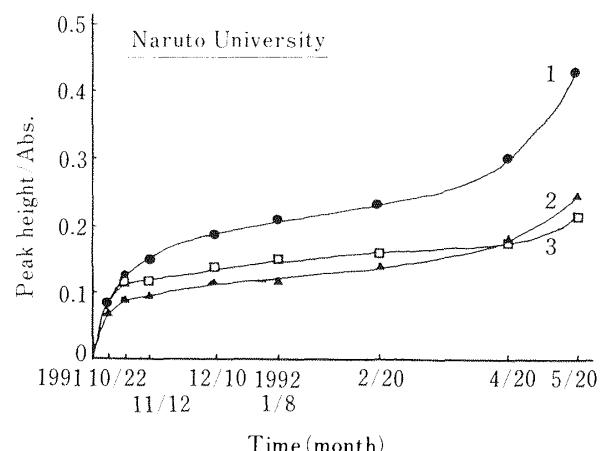


Fig. 4 Formation curves of three chemical species on the copper plate for different period of time

1) sulfato; 2) hydroxy; 3) Cu₂O species

cm⁻¹付近にスルファト錯体の生成を示すピークが見られる。Fig. 3 は、鳴門教育大学において 1991 年 10 月から 1992 年 5 月にかけて暴露した銅板の IR-RAS スペクトルである。スルファト、ヒドロキソ錯体と Cu₂O の生成物のピークの高さに対して、その暴露期間をプロットしたのが Fig. 4 である。Fig. 4 から明らかなように、各化学種の生成速度はかなり緩慢である。これに対して、秋田市の柳田、天王町の観測点及び金沢市の本多町、泉野の観測点における、暴露期間に対する各化学種の増大をそれぞれ Fig. 5 と Fig. 6 に示した。Fig. 5, 6

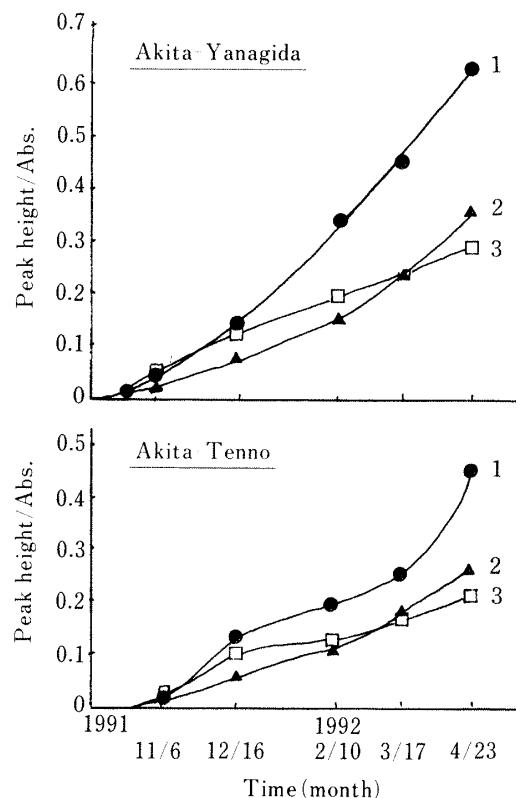


Fig. 5 Formation curves of three chemical species on the copper plate at Yanagida and Tenno-cho in Akita for different period of time

1) sulfato; 2) hydroxy; 3) Cu₂O species

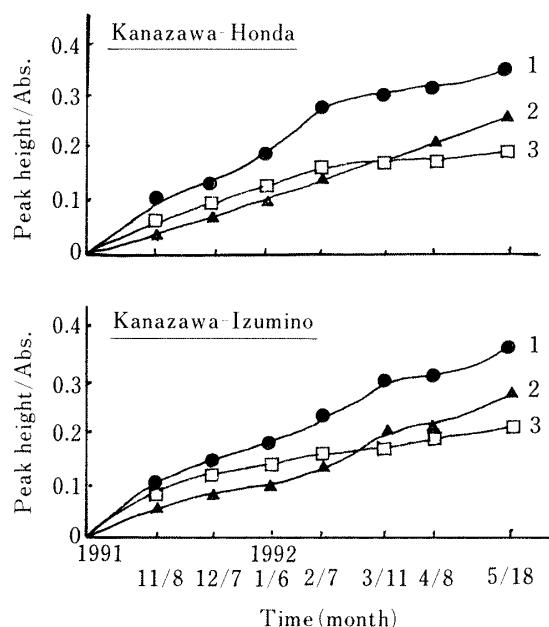


Fig. 6 Formation curves of three chemical species on the copper plate at Honda-machi and Izumino in Kanazawa for different period of time

1) sulfato; 2) hydroxy; 3) Cu₂O species

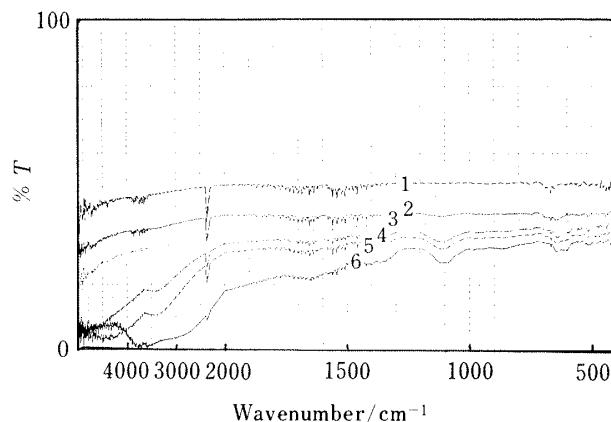


Fig. 7 FT-IR spectra of the copper plate exposed to ambient atmosphere at Kawahara-cho in Tottori from December of 1992 to April of 1993 for different period of time

1) 0; 2) 1 month; 3) 2 months; 4) 3 months; 5) 4 months; 6) 5 months

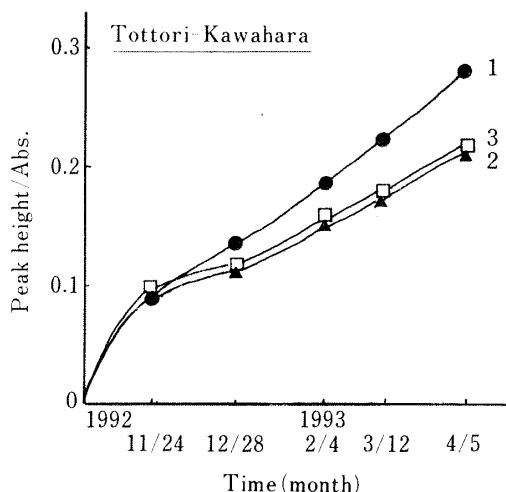


Fig. 8 Formation curves of three chemical species on the copper plate at Kawahara-cho point in Tottori for different period of time

1) sulfato; 2) hydroxy; 3) Cu₂O species

から明らかなように、金沢市の試料の腐食速度は秋田地域の試料の腐食速度ほど大きくはないにしても、秋田地域や金沢市の観測点では、鳴門市とは異なり、冬季においていざれの化学種もその生成速度は極めて高くなっている。この点が従来の測定試料には見られなかった大きな特徴である。秋田や石川県で得られたこの銅板腐食の特徴を更に確かめるために、1992年12月から1993年4月にかけて、鳥取県で銅板腐食の測定を行った。この間、鳥取県賀露港での測定では、腐食による表面の荒れ

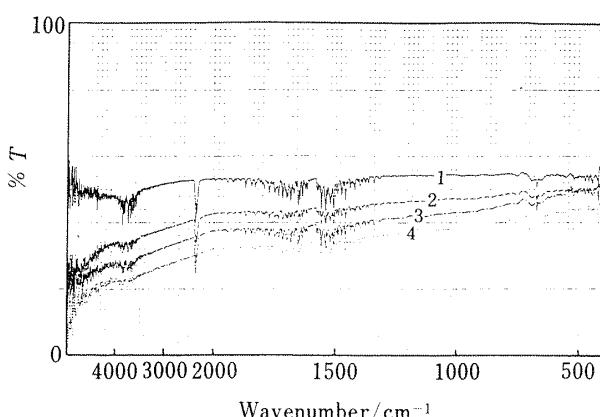


Fig. 9 FT-IR spectra of the copper plate polished with an emery paper several times

1) 0; 2) 5+5 times; 3) 20+20 times; 4) 30+30 times

が強く腐食生成物を追跡できないほど激しい腐食を示した。つまり腐食生成物が十分生長する前に、表面の荒れが進み、スペクトル強度が飽和してしまい、十分な情報を得られなかった。しかし千代川沿いの観測点では、通常の腐食観測をすることことができた。Fig. 7に一例として河原町の観測点（海岸より 15 km）における腐食銅板のIR-RAS スペクトルを示した。又暴露期間に伴う化学種の生成を Fig. 8 に示した。秋田市や金沢市と同様に鳥取県においても、冬季に腐食速度の増大が見られる。つまり日本海側では、3 県のいずれの県においても、冬季に季節風の影響と思われる腐食の進行が見られる。これは、冬季に腐食が緩慢となる瀬戸内海側や太平洋側の臨

海部の腐食と大きく異なるものである。このことは、盆地のような内陸部が、日本海型の腐食を受けるか、あるいは太平洋型の腐食を受けるかを識別する指標となる。

前報において、臨海部での銅板腐食の IR-RAS スペクトルが、暴露期間と共にベースラインが斜傾化すること、並びに 2.8% の NaCl を含む電解質溶液に銅板を浸漬してもベースラインの斜傾化が見られることを報告した²⁾。その際、ベースラインの斜傾化を NaCl の付着による表面の荒れと考えた。今回このことを実証する目的で、エメリーペーパー 1000 番を用い、銅板表面を縦横に複数回研磨し、そのつど IR-RAS スペクトルを測定した。その結果を Fig. 9 に示した。Fig. 9 から明らかなように、研磨回数を重ねるに従って、物理的な表面の荒れが増し、IR-RAS スペクトルの高波数領域にかけての散乱が増大し、ベースラインの斜傾化が見られる。これにより、腐食が激しく起こる環境、例えば臨海部では表面の荒れが起こり、ベースラインの斜傾化をもたらすものと考えられる。以上の検討により、海からの風送塩の影響を受ける試料では、IR-RAS スペクトルにベースラインの斜傾化とスルファト錯体の生成が常に特徴的に現れると言える。

(1992 年 6 月、第 53 回分析化学
(討論会において一部発表)

文 献

- 1) 村田勝夫, 山下伸典: 日化, **1991**, 491.
- 2) 村田勝夫, 山下伸典, 平林千里, 盛田正治: 分析化学, **40**, 599 (1991).



Surface analysis of copper plates exposed to the ambient atmosphere at different distances from the Sea of Japan coastline by FT-IR reflection absorption spectroscopy. Katsuo MURATA, Shinsuke YAMASHITA^{*1}, Nobuaki OGAWA^{*2}, Kazuichi HAYAKAWA^{*3} and Hiroshi TANIGUCHI^{*4} (^{*1}Department of Chemistry, Naruto University of Education, Takashima, Naruto-shi, Tokushima 772; ^{*2}Faculty of Education, Akita University, Tegatagakuen, Akita-shi, Akita 010; ^{*3}Faculty of Pharmacy, Kanazawa University, Takara-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920; ^{*4}Tottori Nishi Senior High School, Higashi-machi, Tottori-shi, Tottori 680)

Copper plates were exposed to the ambient atmosphere in locations at different distances from the Sea of Japan coastline in order to investigate metal corrosion characteristic of weathering in winter. The samples from along the Sea of Japan coastline at Akita, Kanazawa, and Tottori districts were compared with those of Naruto district. The samples were analyzed by FT-IR reflection absorption spectroscopy (RAS). The formation of sulfato complexes and hydroxy species as well as oxides of Cu₂O and CuO was

observed on the samples in all regions, but the formation rate of their species was different. The formation rate of the species from samples along the Sea of Japan coastline rapidly proceeds while that of the samples in Naruto district proceeds slowly in the winter season. Polishing the surface of the copper plate with emery paper revealed that an oblique baseline observed in the IR-RAS spectrum of the corroded samples is attributable to roughness on the surface of the copper plates which is mainly caused by weathering.

(Received September 14, 1993)

Keyword phrases

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