ノート

変色した銅板の表面分析

諸橋　春夫* 渋谷　恵太* 天城　裕子*

Surface Analysis of Tarnished Copper Plate

MOROHASHI Haruo*, SHIBUYA Keita* and AMAKI Yuko*

1. 緒　　言

銅は，耐食性が良く電気伝導性や熱伝導性にも優れるため，広く工業製品に用いられているが，それらに変色が生じて商品価値が低下することがある。そのため変色を防止する必要があり，生じた変色の原因追及が強く求められている。銅の変色については，酸化膜に起因することが報告[1),2)]されているが，本研究では，湿式酸化および高温酸化による変色について，各種分析によって表面状態を調べ，変色との相関関係について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

実験に供した試験片は，20×20×0.5mm のりん青銅（C1220）である。これを 20vol%H_2SO_4 水溶液（液温 30℃）に 10 分間浸漬して酸化皮膜を除去（サンプル A）後，恒温恒湿器を用いた湿式酸化および電気炉を用いた高温酸化を行った。恒温恒湿器では，温度 60℃，湿度 90% RH にて 24 時間静置（サンプル B）と試験片 2 枚を重ねて 144 時間静置（サンプル C）した。電気炉では 200℃（サンプル D），300℃（サンプル E），400℃（サンプル F）で 10 分間の処理を行った。

2.2 表面分析

上記の 6 試料について，X 線光電子分光（XPS）分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 K-Alpha）とレーザラマン分光光度計（日本分光（株）製 NSR-3100）を用いて，その表面状態を調べた。

XPS 分析では，各サンプルについて，Cu2p，CuLMM オージェ電子，O1s スペクトルを測定した。これらの測定では，X 線源は単色 Al Kα 線，照射径は 400μm とし，中和銃を使用した。また，スキャンは，パスエネルギー50eV，エネルギーステップ 0.1eV とした。

ラマン分光分析は，励起波長 532nm のグリーンレーザーで測定した。

3. 結果および考察

3.1 湿式酸化および高温酸化による変色

サンプル A～F の写真を図 1 に示す。B は本来の銅（A）と同じ色調であった。C は斑があるが橙色となり，D は全面が一様に橙色になった。E は金属光沢が抑えられた茶色であり，F は黒色で皮膜の一部がはがれていた。

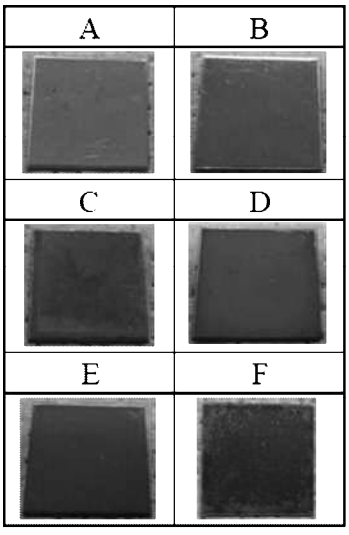

図 1　サンプル

* 下越技術支援センター

なお，C における変色は銅板同士が接している面でのみで生じ，接していない面では生じなかった。恒温恒湿器では結露が生じないので大気に曝されている面では湿式酸化が進行しにくく変色しなかったが，銅板同士の接触面では，その隙間に水膜が存在し，湿式酸化による変色が起こったと考えられる。加熱による変色では 200℃付近で Cu_2O が発生する [1] ことから D は Cu_2O 皮膜の光の干渉による発色と考えられる。E はこげ茶色，F は黒色であることから CuO が生成していると推定できる。

3.2 XPS 分析

XPS 分析の測定結果を図 2～4 に示す。図 2 の Cu2p スペクトルで見られる 933eV 付近のピークは Cu（932.6eV），Cu_2O（932.7eV），CuO（933.1eV）に由来するものであるが，各々が近い位置にあるのでこのピークで結合状態を判断することは困難である。これ以外のピークとして A，D では 943～948eV 付近に Cu_2O に由来するサテライトピークがある。C，E，F では 940～945eV 付近に CuO に由来するサテライトピークが強く出ている。B では Cu_2O と CuO のサテライトピークが微かに確認された。

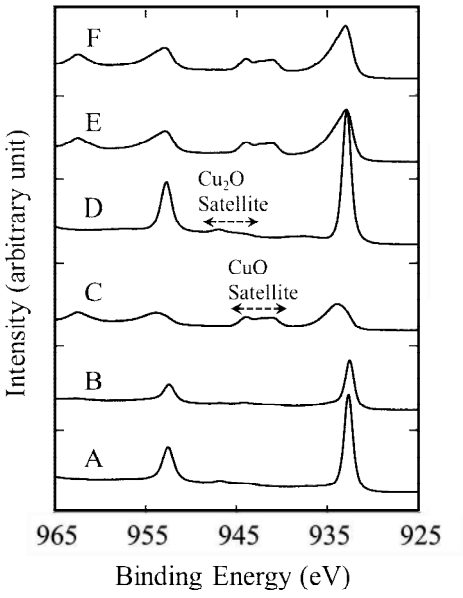

図 2　XPS 分析の測定結果（Cu2p スペクトル）

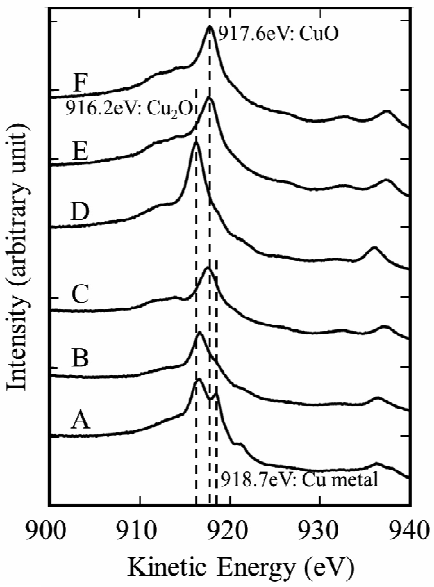

図 3　XPS 分析の測定結果（CuLMM オージェ電子スペクトル）

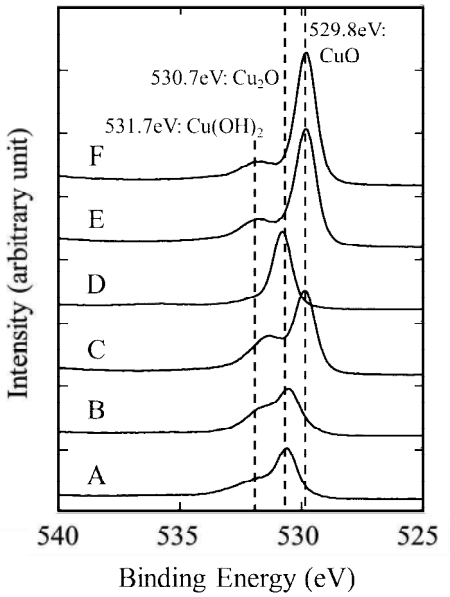

図 4　XPS 分析の測定結果（O1s スペクトル）

図 3 の CuLMM オージェ電子スペクトルでは，A は Cu（918.7eV）と Cu_2O（916.2eV）に由来するピークが出ており，B，D では Cu_2O に由来のピークのみ確認された。C，E，F では CuO（917.6eV）に由来のピークが見られた。

図 4 の O1s スペクトルでは，A，B，D は Cu_2O 由来のピーク（530.7eV），C，E，F は CuO 由来のピーク（529.8eV）が確認された。

これらは CuLMM オージェ電子スペクトルの傾向と一致した。そして，D 以外のサンプルにおいては $Cu(OH)_2$ 由来のピーク（531.7eV）も確認された。

上記のピーク検出から，A は Cu，Cu_2O，$Cu(OH)_2$ が存在していることがわかる。B は CuLMM オージェ電子スペクトルで Cu_2O のピークのみであったが，Cu2p スペクトルでは弱いながらも Cu_2O のサテライトピークと CuO のサテライトピークがあり， Cu_2O，CuO，$Cu(OH)_2$ が存在していると考えられる。C，E，F は CuO，$Cu(OH)_2$，D は Cu_2O のみ存在していることがわかる。

以上のことから D の変色は Cu_2O 膜の光の干渉による発色であり，E，F は黒色である CuO の存在による変色であることが確認できた。

また，恒温恒湿処理サンプル（B，C）については，通常の大気環境下では Cu_2O の膜厚があるレベルを超えた後に CuO の生成が開始する [3] ことから A で見られなかった CuO が恒温恒湿処理によって生成したものと考えられる。同じ橙色になった C，D は，その構造が異なっており，変色部に CuO が存在すれば湿式酸化，Cu_2O のみが存在すれば 200℃付近の高温酸化が原因であると推定できることがわかった。そして，200℃での高温酸化では $Cu(OH)_2$ が生じないこともわかった。

なお，同じ高温酸化である 300，400℃において $Cu(OH)_2$ が検出されているが，これは生成した CuO と大気中の水分子が反応（$CuO + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)_2$）して $Cu(OH)_2$ が生成したためと考えられる。

3.3 ラマン分光分析

ラマン分光分析の結果（ラマンスペクトル）を図 5 に示す。A，B，C，D ではピークは得られなかった。これはこれらの酸化膜が E，F に比べ薄いためと考えられる。

E，F では XPS 分析で検出されなかった Cu_2O のピーク（図 5 中▼：212，413 cm^{-1}）が検出された。

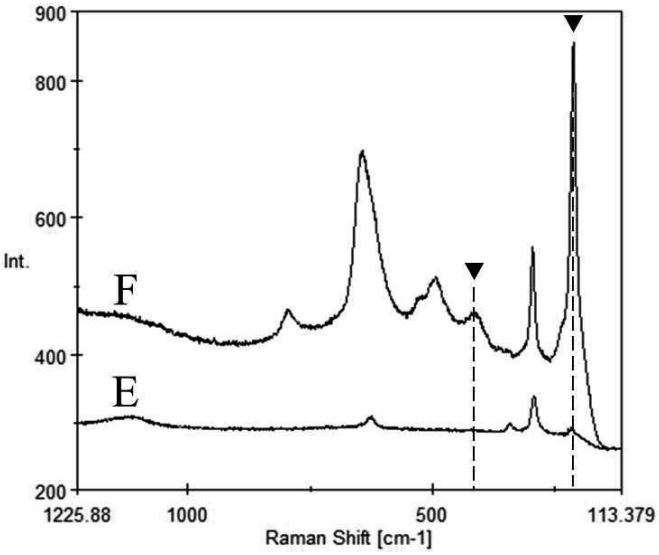

図 5　ラマン分光分析結果

これはラマン分光分析の分析深さが XPS 分析よりも深いので，最表面の CuO 膜の下に存在している Cu_2O を検出したためと考えられる。

また，加熱温度が高い F では，212 cm^{-1} のピークの高さが左隣の 295cm^{-1} のピーク高さよりも小さくなっており，413cm^{-1} のピークは無くなっている。このことから，F では E よりも CuO の存在が多くなっていることが推定できる。

4. 結　　言

(1) 銅酸化膜の光の干渉による変色では，湿式酸化では CuO が存在し，200℃の高温酸化では Cu_2O のみが存在する。

(2) 200℃の高温酸化では，他の処理で確認されている $Cu(OH)_2$ が存在しない。

(3) 300，400℃加熱処理サンプルでは，表面に CuO，その下に Cu_2O が存在している。

参考文献

1) 仲田進一，“銅および銅合金の変色について”，防蝕技術，8 巻，7 号，1959，pp. 291-297.

2) 配島雄樹，松村綾香，杉山武晴，朝長咲子，土橋誠，小岩一郎，“変色した銅箔表面の解析”，表面技術，Vol.59，No.12，2008，

pp.920-924.
3) S. Nakayama, T. Notoya, and T. Osakai, “A Mechanism for the Atmospheric Corrosion of Copper Determined by Voltammetry with a Strongly Alkaline Electrolyte” J. Electrochem. Soc., Vol.157, No.9, 2010, C289-C294.