

学 位 論 文 題 名

亜硫酸ガス含有湿潤空気中における銅の初期腐食の定量的解析

学位論文内容の要旨

銅ならびに銅合金は、建築材料および電子機器材料として古くからいろいろな用途で用いられており、その腐食も多く研究者によって調べられてきている。近年の電子機器および電気機器に用いられる電子部品などの小型化が進むにつれ、その中に使われる材料のわずかな腐食が性能の劣化および故障の原因となってきた。そのような僅かな腐食を防ぐためには、そのメカニズムを明らかにすることが重要である。これまでの研究は比較的腐食量が多い場合に関するものが多く、微量の腐食が研究の対象にされ始めたのは十年ほど前からである。しかし、微量な腐食生成物を同定し、その生成量を定量的に求めた報告は非常に少ない。そこで、本論文の目的は亜硫酸ガス含有湿潤空気中における銅の初期腐食で生成する腐食生成物を同定し、その生成量を定量的に求めることである。

本研究では、銅の微量腐食を調べるために、次の二つの手法を適用した：高感度反射吸収赤外分光法（IR-RAS）ならびに水晶微量天秤法（QCM）。二次元解析赤外分光法（2D-IR）および IR-RAS と QCM の併用により、IR-RAS スペクトルから腐食生成物の同定および生成量の決定を可能にする手法を開発した。その手法を用いて、材料側および環境側の両方に注目し、それぞれの因子について初期腐食に与える影響を明らかにした。

本論文は以上の内容を含む全 7 章から構成されている。以下に本論文の内容をまとめと以下のようになる。

第 1 章では、気相腐食の概論、銅の気相腐食に関するこれまでの研究、これまでの問題点を示し、本論文の目的および構成について述べた。

第 2 章では、IR-RAS・QCM その場同時測定装置の構築および気相腐食への応用の可能性について調べ以下の知見を得た。

・IR-RAS・QCM その場同時測定が充分 nm オーダー厚さの腐食生成物に適用可能であることを、湿潤窒素中で金表面に吸着する水の挙動を調べることで確かめた。

・亜硫酸ガス含有湿潤空気中における銅の初期腐食挙動の測定への応用の可能性を 11ppm SO₂、80% RH の空気環境で調べた結果、湿潤窒素ガス中同様、亜硫酸ガス含有空気中でも装置は正常に機能し、腐食挙動の測定に使用できることを確かめた。

第3章および第4章では、腐食生成物を測定した IR-RAS スペクトルの解析における問題点を解決し、以下の知見を得た。

・IR-RAS スペクトルに現れるピークシフト量を、腐食生成物として考えられる硫酸塩、亜硫酸塩について光学物理モデル計算を行った。赤外反射吸収ピークが通常の透過吸収ピークと比較して高波数側にシフトし、誤った解析を行わないためにはこのピークシフト量を考慮することが重要である。

腐食生成物のバンドが重なり合って現れるスペクトルに対して 2D-IR を適用して、吸収バンドの帰属ならびに成長性を明らかにした。その結果をもとにピーク分離を行い、亜硫酸ガス含有湿潤空气中(1~20ppm SO₂, 60~90% RH)で銅表面に形成する腐食生成物を Chevreul 塩 (CuSO₃Cu₂SO₃·2H₂O) および硫酸銅 5 水和物 (CuSO₄·5H₂O) と同定した。

・IR-RAS と QCM の結果を比較し、IR-RAS スペクトルに現れるバンド強度と質量変化の関係から、バンド強度のみから CuSO₃Cu₂SO₃·2H₂O と CuSO₄·5H₂O それぞれの生成量および水膜を形成している水の量の決定を可能にした。

第5章および第6章では、第4章までで確立した測定手法および解析手法を用いて、亜硫酸ガス含有湿潤空气中における銅の初期腐食について調べ以下の知見を得た。

・初期段階の腐食速度は腐食試験開始時に表面に存在する酸化物の量および性質に大きく影響される。試片準備段階で表面に形成される酸化物は2種類あるがいずれも1価の銅の酸化物である。1つは長時間の大気との接触により形成した化学量論組成の酸化物 (Cu₂O)、もう一方は短時間の大気暴露あるいは短時間の水との接触で形成される非化学量論組成の酸化物 (Cu_{2-y}O) である。いずれの酸化物も亜硫酸塩、硫酸塩の形成を遅らせるが、特に前者はその効果が著しい。

・腐食生成物である亜硫酸塩および硫酸塩は主に局部アノードサイトからの溶解で生成した銅イオンと、気相中の亜硫酸ガスが水膜中に溶解することで生成した酸性亜硫酸イオンあるいは酸性硫酸イオンとの反応により形成する。

・相対湿度の増加により腐食速度が増加するのは、反応場である表面の水膜が厚くなり、水膜内でのイオンの移動が容易になるためである。

・亜硫酸ガス濃度が高くなると腐食速度が増加するのは、亜硫酸ガスの水膜内への溶解量の増加により表面水膜の pH が低下することならびに酸性亜硫酸イオン濃度が増加するためである。

第7章は本論文で得られた結果の総括である。

学位論文審査の要旨

主査	教授	大塚俊明
副査	教授	大澤雅俊(触媒化学研究センター)
副査	教授	尾瀬眞浩
副査	教授	高橋英明
副査	助教授	佐々木 健

学位論文題名

亜硫酸ガス含有湿潤空気中における銅の初期腐食の定量的解析

銅ならびに銅合金は、建築材料および電子機器材料として古くからいろいろな用途で用いられており、その腐食も多く研究者によって調べられてきている。近年の電子機器および電気機器に用いられる電子部品などの小型化が進むにつれ、その中に使われる材料のわずかな腐食が性能の劣化および故障の原因となってきた。そのような僅かな腐食を防ぐためには、そのメカニズムを明らかにすることが重要である。これまでの銅腐食に関する研究は比較的腐食量が多い場合に関するものが多く、微量の腐食が研究の対象にされ始めたのは十年ほど前からである。しかし、微量な腐食生成物を同定し、その生成量を定量的に求めた報告は非常に少ない。そこで、本論文の目的は亜硫酸ガス含有湿潤空気における銅の初期腐食で生成する腐食生成物を同定し、その生成量を定量的に求めることである。

本研究では、銅の微量腐食を調べるために、次の二つの手法を適用している：高感度反射吸収赤外分光法 (IR-RAS) ならびに水晶微量天秤法(QCM)。二次元解析赤外分光法(2D-IR) および IR-RAS と QCM の併用により、IR-RAS スペクトルから腐食生成物の同定および生成量の決定を可能にする手法を開発した。その手法を用いて、材料側および環境側の両方に注目し、それぞれの因子について初期腐食に与える影響を明らかにしている。

本論文は以上の内容を含む全7章から構成されている。

第1章では、気相腐食の概論、銅の気相腐食に関するこれまでの研究、これまでの問題点を示し、本論文の目的および構成について述べている。

第2章では、IR-RAS・QCM その場同時測定装置の構築および気相腐食への応用の可能性について調べ以下の知見を得ている。

・IR-RAS・QCM その場同時測定が充分 nm オーダー厚さの腐食生成物に適用可能である。

・亜硫酸ガス含有湿潤空気中における銅の初期腐食挙動の測定への応用の可能性を 11ppm

SO₂、80% RH の空気環境で調べた結果、湿潤窒素ガス中同様、亜硫酸ガス含有空気中でも装置は正常に機能し、腐食挙動の測定に使用できる。

第3章および第4章では、腐食生成物を測定した IR-RAS スペクトルの解析における問題点を解決し、以下の知見を得ている。

・IR-RAS スペクトルに現れるピークシフト量を、腐食生成物として考えられる硫酸塩、亜硫酸塩について光学物理モデル計算を行った。赤外反射吸収ピークが通常の透過吸収ピークと比較して高波数側にシフトし、誤った解析を行わないためにはこのピークシフト量を考慮することが重要であるとの結論を示している。

・腐食生成物のバンドが重なり合って現れるスペクトルに対して 2D-IR を適用して、吸収バンドの帰属ならびに成長性を明らかにした。その結果をもとにピーク分離を行い、亜硫酸ガス含有湿潤空気中(1~20ppm SO₂, 60~90% RH)で銅表面に形成する腐食生成物が Chevreul 塩 (CuSO₃Cu₂SO₃·2H₂O) および硫酸銅 5 水和物 (CuSO₄·5H₂O) からなることを明らかにしている。

・IR-RAS と QCM の結果を比較し、CuSO₃Cu₂SO₃·2H₂O と CuSO₄·5H₂O それぞれの生成量および水膜を形成している水の量を定量的に求める手法を開発している。

第5章および第6章では、第4章までで確立した測定手法および解析手法を用いて、亜硫酸ガス含有湿潤空気中における銅の初期腐食について調べ以下の知見を得ている。

・初期段階の腐食速度は腐食試験開始時に表面に存在する酸化物 (Cu₂O) の量および性質に大きく影響される。

・腐食生成物である亜硫酸塩および硫酸塩は主に局部アノードサイトからの溶解で生成した銅イオンと、気相中の亜硫酸ガスが水膜中に溶解することで生成した酸性亜硫酸イオンあるいは酸性硫酸イオンとの反応により形成する。

・相対湿度の増加により腐食速度が増加するのは、反応場である表面の水膜が厚くなり、水膜内でのイオンの移動が容易になるためである。

・亜硫酸ガス濃度が高くなると腐食速度が増加するのは、亜硫酸ガスの水膜内への溶解量の増加により表面水膜の pH が低下することならびに酸性亜硫酸イオン濃度が増加するためである。

第7章は本論文で得られた結果の総括である。

これを要するに、著者は金属表面／大気界面で進行する微量な腐食反応を解析するために IR-RAS ならびに QCM を併用した新しい手法を開発するとともに、その手法により亜硫酸ガス含有湿潤空気中で起こる銅の腐食反応と詳細なメカニズムを明らかにしたものであり、腐食防食工学の分野に貢献するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。