

## 銅の腐食のおはなし

京 良彦\*, 大谷 良行\*, 小山 高弘\*, 児島 洋一\*

### The Fundamentals of Corrosion of Copper

Yoshihiko Kyo\*, Yoshiyuki Oya\*, Takahiro Koyama\*, Yoichi Kojima\*

**Keywords:** copper, formicary corrosion, ants' nest corrosion, formic acid

#### 1. はじめに

先日のこと、上野の東京国立博物館に立ち寄ってみると、見事な緑青色の銅製の杯がガラスケースの中に鎮座していた。年代モノの金属製品に接した際、「何年暴露品だろう」と考えてしまう性癖は腐食屋の職業病である。すかさず説明板の文章を追うと、今から4500年以上前のシュメール初期王朝時代の出土品で、人類史における銅利用の歴史は、例えば西アジアにおいては1万年もの歴史<sup>1)</sup>があるという。こうした極めて長い使用実績から、銅は数千年単位の長期的な環境劣化挙動が判明している数少ない金属の一つとして、また非常に耐食性に優れた金属として言及される。

銅合金は、現代においても電気・電子部品、電線、屋根葺きおよび熱交換器用の配管など極めて多岐にわたった用途があり、生活に欠かすことのできない実用金属である。一方で、使用環境の多様化にともなって、銅の腐食事例も様々なものが報告されており、そのメカニズムに未解明点が残されているのも事実である。こうした事例に「蟻の巣状腐食」と呼ばれる現象がある。当初は特異な腐食現象として1977年にEdwardsらによって報告<sup>2)</sup>され、後に主に日本で集中的に研究された。蟻の巣状腐食に関してはこれまで多くの報告<sup>3)~11)</sup>があるが、いまだに不明な点が多い。本稿では、最近の研究成果を盛り込みつつ、未解明点を整理することで、今後の研究に資することを目的とする。

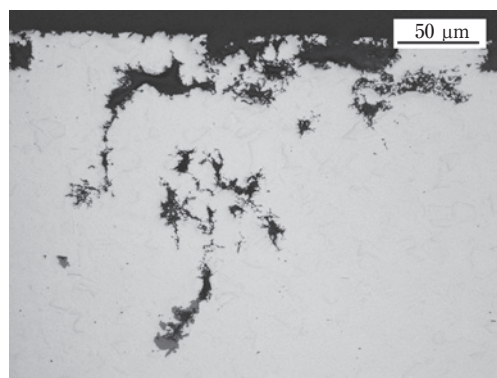
#### 2. 蟻の巣状腐食

##### 2.1 浸食形状

蟻の巣状腐食は空調機器の配管などにみられる銅の局部腐食の一種である。通常の孔食とは異なり、**Fig. 1**のような複雑に入り組んだ浸食形状をとることが特徴である。蟻の巣状腐食という名前は、その断面形状があたかも蟻の巣のように見えることから名付けられたもの<sup>12)</sup>で、英語ではformicary corrosionやants' nest corrosionなどと呼ばれる。腐食口は数 $\mu\text{m}$ ~数十 $\mu\text{m}$ と非常に微小なため、肉眼で発見することは困難である上に、深さ方向への進行が速い。また腐食部の周囲は灰紫色の亜酸化銅で覆われていることが多い。

##### 2.2 再現試験

蟻の巣状腐食の再現試験法としては、能登谷<sup>13)</sup>らによって見出された気相暴露試験法が標準的な方法とされている。これは**Fig. 2**に示すように、容器の底部に



**Fig. 1** Cross sectional image of typical formicary corrosion.

\* (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部  
No. 2 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

試験溶液を入れ、供試材が溶液に直接触れないように支持した状態で、所定の期間保持するものである。能登谷らは試験管に供試材を入れて容器内の内壁にもたれかける方法を用いているが、他にも糸で吊るす方法、内壁に引っ掛ける方法や、供試材をゴム栓に通してから容器の穴に取り付ける方法などの報告がある。このとき、ゴム栓や容器の材質が試験結果に影響を及ぼす場合があることを磯部<sup>42)</sup>が報告しており、注意が必要である。

能登谷らは室温で試験を行ったが、腐食促進を目的として温度サイクルを付与する方法も現在では広く用いられている。サイクルパターンも何通りか報告されているが、例えば宮らの方法<sup>43)</sup>では、 $40^{\circ}\text{C} \times 22 \text{ h} \rightarrow$  室温  $\times 2 \text{ h}$  とし、室温時に容器内に酸素を一定量吹き込むことを提案している。また、液相中に供試材を直接浸漬させた場合でも蟻の巣状腐食が発生することが境ら<sup>23), 30), 44)</sup>によって報告されている。ここでは1/4分割した銅管を液面から15 mmの深さに寝かせて設置させた。

腐食試験後の供試材は希硫酸で腐食生成物を除去した後に、断面観察される。観察部位の選定は表面の顕微鏡観察によるほか、染色浸透探傷液による方法<sup>42), 45)</sup>も用いられる。染色法では、腐食が深い部分がより強く染色されるという利点がある。

### 3. 腐食因子

#### 3.1 腐食誘起物質

蟻の巣状腐食の原因物質については能登谷らによって精力的に研究され、ギ酸や酢酸などのカルボン酸と判明した<sup>13)</sup>。銅管の脱脂工程で用いられていた1,1,1-トリクロロエタン<sup>12), 14)</sup>、揮発性潤滑油<sup>15)~19)</sup>およびろう付け用の酸化防止剤(特にアルコールを含有するもの)<sup>20)</sup>

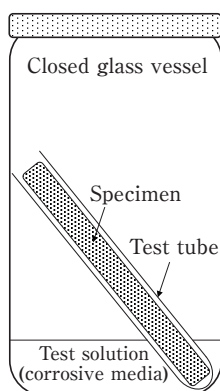


Fig. 2 Schematic illustration of the typical experimental set-up for formicary corrosion.

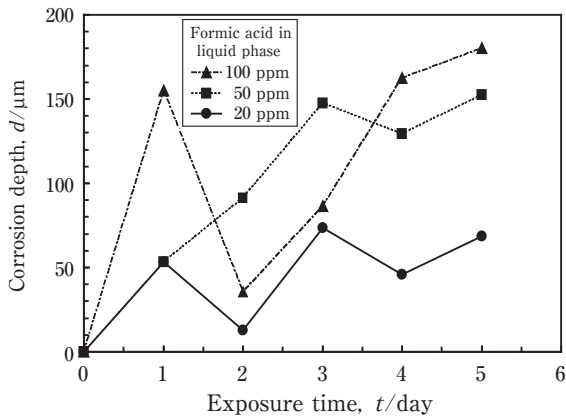
などは分解生成物に多量のカルボン酸が含まれ、蟻の巣状腐食を引き起こすことが判明している。日常の環境としては、酢を常用する寿司店での事例がある他<sup>13)</sup>、木粉<sup>39)</sup>、銀杏<sup>40)</sup>、調味料<sup>41)</sup>あるいは蟻<sup>4)</sup>を用いた再現試験例がある。

単味のカルボン酸環境での腐食試験では、カルボン酸の中でも炭素数が少ないものほど蟻の巣状腐食になりやすく、酸解離定数との関連が指摘されている<sup>13)</sup>。解離定数の大きいギ酸の腐食形態がもっとも蟻の巣状になりやすく、より小さい酢酸やプロピオン酸では、半球状や微細な孔食状となる傾向がある<sup>21), 22)</sup>。一方、カルボン酸でも2価のシュウ酸、フマル酸などでは、蟻の巣状腐食はほとんど生じないとされている<sup>21)</sup>。アルデヒド類も蟻の巣状腐食の原因となり<sup>13), 23)~27)</sup>、これはアルデヒド類が酸化されるとカルボン酸が生じるためである<sup>25)</sup>。無機酸の場合、塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸では蟻の巣状腐食は生じない<sup>28)</sup>。フッ酸蒸気に短時間暴露後、湿潤雰囲気中に保持すると蟻の巣状腐食形態が生じるが<sup>28)</sup>、そのメカニズムの検討例は見当たらない。

#### 3.2 腐食誘起物質の濃度

雰囲気中のギ酸を高濃度にすると腐食形態は全面腐食となり、蟻の巣状腐食にならない。気相暴露試験では液相部のギ酸10%以上<sup>35)</sup>、溶液への浸漬試験では5000~10000 mass ppm以上で全面腐食となる<sup>30), 36)</sup>。一方で、蟻の巣状腐食を引き起こす物質の下限濃度は明らかになっていない。蟻の巣状腐食試験で用いられる気相暴露法では、気相中や試料表面結露水中の有機酸濃度が測定困難であることが理由の一つと考えられる。また温度条件が異なると、蒸気圧が変化するため、各報告例間の比較が難しくなる。

下限濃度については、リン脱酸銅管を用いた室温(15~20 $^{\circ}\text{C}$ )での気相暴露試験法において、液相部のギ酸濃度が1 mass ppmの場合、4ヶ月暴露後も蟻の巣状腐食は発生していない<sup>13)</sup>という報告がある。また、Fig. 3は液相部のギ酸濃度を20~100 mass ppmとし、温度サイクル(40 $^{\circ}\text{C} \times 8 \text{ h} \rightarrow 20^{\circ}\text{C} \times 16 \text{ h}$ )を与えた場合の、リン脱酸銅管の腐食深さである<sup>29)</sup>。この条件下では、20 mass ppmでも10日間で蟻の巣状腐食が発生している。さらに、溶液への浸漬試験の場合では、25 $^{\circ}\text{C}$ の1 mass ppmのギ酸水溶液中においても蟻の巣状腐食が発生すると報告されている<sup>30)</sup>。気相暴露試験法で気体中の有機酸濃度について、直接測定した事例は見当たらない。Babaらはアルカリろ紙法を用い、気相中の酸濃度が液相中の濃度に比例することを確かめている<sup>31)</sup>。



**Fig. 3** Changes in formicary corrosion depth of phosphorous deoxidized copper tube exposed to formic acid vapour under temperature cycle. 20, 50, 100 mass ppm of formic acid was used for the test solution <sup>29)</sup>.

Lopezらはこの比例関係が成立する仮定のもとで、液相酸濃度と平衡する気相酸濃度を計算により求め<sup>32)~34)</sup>、ギ酸に関して式(1)を得た。

$$G = \frac{0.8C}{P} \quad (1)$$

ここで、 $G$ は液相中のギ酸濃度 ( $\text{g dm}^{-3}$ )、 $C$ は気相中のギ酸濃度 (mass ppm)、 $P$ はある温度におけるギ酸の蒸気圧 (mmHg)である。なお、温度 $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ )における $P$ の値は式(2) (Antoine式)から求められる<sup>82)</sup>。

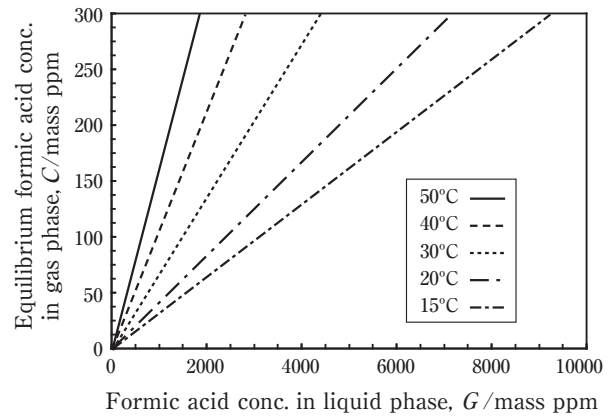
$$\log(P) = 7.3779 - \frac{1563.28}{247.06 + T} \quad (2)$$

式(1)および式(2)を用いて計算した、各温度における $G$ と $C$ の関係をFig. 4に示す。たとえば $40^{\circ}\text{C}$ における気相中の平衡ギ酸濃度は、液相濃度のおよそ $1/9 \sim 1/10$ であると推定される。

カルボン酸は環境中においても一定量存在し、ギ酸の場合通常は大気中で $4 \sim 15 \text{ vol ppb}$ <sup>37)</sup>、家屋の中で $20 \text{ vol ppb}$ <sup>38)</sup>程度である。上述の報告例から、日常環境では蟻の巣状腐食が問題になる濃度にはならないと推測される。事実として銅の使用量に対して蟻の巣状腐食の発生頻度は非常に少ない。

### 3.3 その他の環境因子

気相暴露試験において、保持温度の高温化およびサイクル付与が蟻の巣状腐食を促進させる<sup>35)</sup>ことがわかっている。ヒートサイクルは材料表面の結露を促進さ



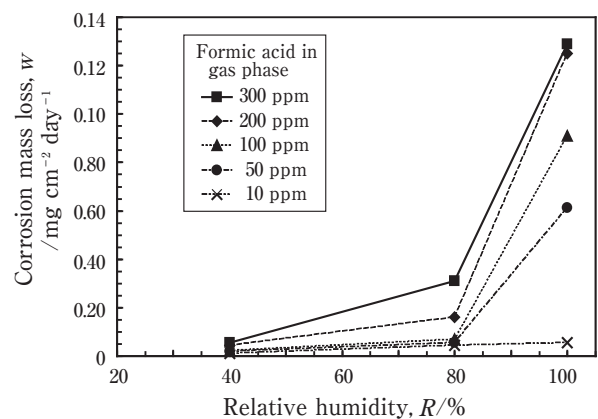
**Fig. 4** Calculated formic acid concentration in gas phase equilibrated with liquid phase.

せる。結露しやすい環境中では蟻の巣状腐食は促進される<sup>42)・45)</sup>が、湿度と蟻の巣状腐食との関係を定量的に調べた報告はない。Canoらはカルボン酸の気相暴露試験を各湿度において実施し、腐食減量および腐食生成物の生成挙動について報告している<sup>46)~48)</sup>。ギ酸雰囲気中における、腐食減量に与える湿度の影響をFig. 5に示す<sup>46)</sup>。腐食減量は湿度が $100\%$ に近づくにつれて急増することが示されており、定性的には他の結果<sup>42)・45)</sup>と一致している。しかし、同試験においては断面観察を実施しておらず、蟻の巣状腐食発生の有無については不明なのが残念である。

雰囲気中の酸素は蟻の巣状腐食に必須とみなされている<sup>35)</sup>。例えば、雰囲気中の酸素濃度を低下させることで、腐食量が顕著に減少することがわかっている<sup>58)</sup>。

### 3.4 材料因子

蟻の巣状腐食は無酸素銅でも発生する<sup>43)・49)~51)</sup>が、リン脱酸銅はより感受性が高い<sup>43)・49)</sup>。リンの影響とし



**Fig. 5** Corrosion weight loss of phosphorous deoxidized copper under RH-controlled formic acid contained air after 21 days exposure at  $30^{\circ}\text{C}$  <sup>46)</sup>.

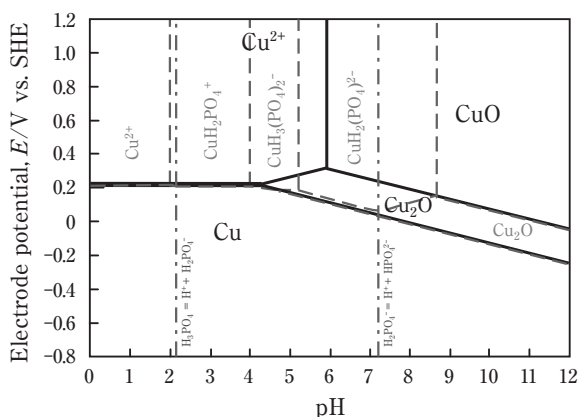
ては、銅中のリンがリン酸として溶解して食孔内のpHを低下させ、また銅とリン酸錯体を形成することで銅の溶解挙動に影響を与える<sup>49), 52), 53)</sup>と考えられている。Aksuはリン酸水溶液中における銅の電位-pH図<sup>54)</sup>を報告している。Cuイオン濃度を $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、リン酸濃度を $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ とした場合をFig. 6に点線で示した。CuOおよびCu<sub>2</sub>O領域の一部に、リン酸錯体の領域が現れることがわかる。

一般的に、蟻の巣状腐食は粒界とは無関係に進行するとされる。能登谷<sup>27), 55)</sup>は熱処理によって結晶粒を粗大化させたリン脱酸銅管を用いて腐食試験を行い、粒径サイズは腐食形態に影響を与えず、また粒界の優先腐食も生じないとしている。粒界の影響を指摘した報告もあるが<sup>29), 56)</sup>、明確な粒界依存性がみられる事例は稀である。また、蟻の巣状腐食はキュプロニッケル(90/10 Cu-Ni合金)製の熱交換器用配管に発生した事例があり、銅のみではなく銅合金一般に発生する可能性が指摘されている<sup>57)</sup>。

## 4. 成長メカニズム

### 4.1 電気化学的検討

蟻の巣状腐食はこれまで気相暴露試験を主として検討されてきた。そのため電気化学的手法の適用例は、かつては食孔内部を模擬したモデルセルによる検討<sup>61)~63)</sup>など、わずかな報告にとどまっていた。しかし、溶液への浸漬試験によって蟻の巣状腐食が発生することが判明したことから、電気化学的測定によるメカニズム解明の進展が期待され、最近になっていくつかの検討結果が発表<sup>52), 53), 60), 64)</sup>されはじめている。定電位分極による蟻の巣状腐食の加速再現も試みられているが、100



**Fig. 6** Potential-pH diagram of copper in aqueous phosphoric acid at total dissolved Cu =  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  and P =  $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  at 25 °C<sup>54)</sup>.

mass ppmギ酸水溶液中において1.5 Vで24 h、および0.4 Vで72 h (ともに銀-塩化銀電極基準)保持した場合には、蟻の巣状腐食ではなく半球状の孔食が生じると報告されている<sup>65)</sup>。

### 4.2 推定メカニズム

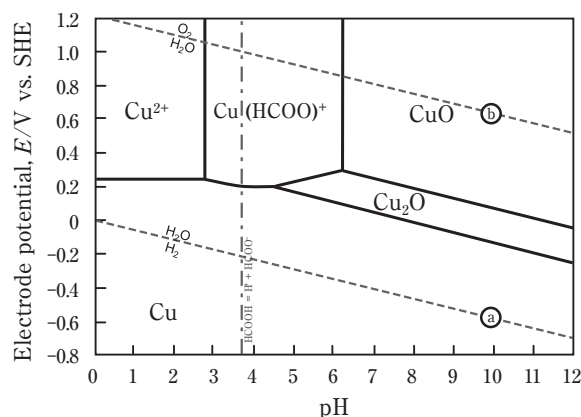
蟻の巣状腐食がなぜ入り組んだ断面形状をとるのかについては、さまざまな研究が行われているものの、いまだ見解の一致をみていない。以下に諸論を記す。

松岡らは毛細管現象の影響を指摘し、腐食孔周囲に生じた水膜による表面張力とのバランス関係の影響を考察した<sup>66)~67)</sup>。

能登谷らは、銅がカルボン酸とCu(I)およびCu(II)錯体を形成することで酸化還元反応のループが形成され、また食孔内の酸化銅に微小クラックが生成し、腐食成長の起点となるモデルを提案した<sup>13), 68)</sup>。またCorbettも類似のメカニズムを報告している<sup>29)</sup>。銅とカルボン酸との錯体形成については、Babaらがギ酸または酢酸との錯体を含む銅の電位-pH図を計算している<sup>31)</sup>。Cu(II)錯体のみを考慮し、銅イオン濃度を $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 、ギ酸濃度を $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ とした場合の計算結果をFig. 7に示した。Cu<sup>2+</sup>とCuOの間に錯体の領域が出現することがわかる。

宮らは食孔部の断面分析結果からはギ酸銅化合物は見つからず、酸化銅のみが存在していたと報告し、さらに腐食孔の底部に腐食生成物が多く存在することは毛管力モデルでは説明できないとした上で、ギ酸化合物を中間生成物とするモデルを提案した<sup>69), 70)</sup>。

世利らは従来提案されているメカニズムは熱力学的に無理な点があると指摘し、電気化学的測定を用いた考察を行い、ギ酸とホルムアルデヒドの再生循環反応



**Fig. 7** Potential-pH diagram of copper in aqueous formic acid at total dissolved Cu =  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  and formic acid =  $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  at 25 °C<sup>31)</sup>.

が関与する腐食機構を提案している<sup>52), 53), 59), 60)</sup>。

国外においては、カルボン酸雰囲気中における銅表面の腐食生成物の形成挙動が重点的に研究されている<sup>32) ~ 34), 71) ~ 75)</sup>。Fig. 8に気相中のギ酸1000 mass ppm, 湿度100%, 温度サイクル(40°C × 16 h → 25°C × 8 h)付与下において、リン脱酸銅の表面に形成された腐食生成物の時間変化を示す<sup>71)</sup>。初期においてはギ酸銅2水和物がほとんどの割合を占めているが、徐々に4水和物と亜酸化銅に変化するとしている。GilらはGILDESモデル<sup>76) ~ 78)</sup>を用いたシミュレーション結果と実験結果を元に、希薄なギ酸雰囲気中における腐食生成物の生成挙動を詳細に検討している<sup>79) ~ 81)</sup>。

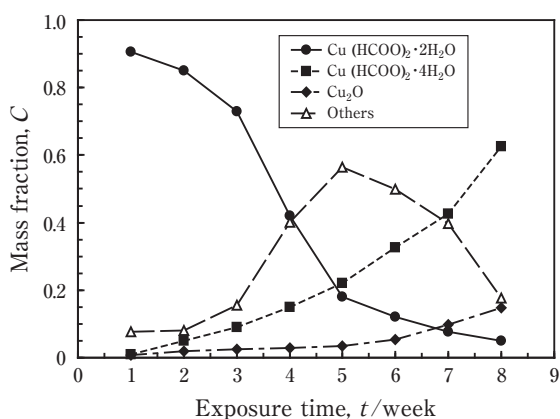


Fig. 8 Changes in mass fraction of copper corrosion products formed in 1000 mass ppm of formic acid air at 100% RH with temperature cycling<sup>71)</sup>.

## 5. おわりに

本稿は「銅の腐食のおはなし」と題して、これまで連載してきた「アルミニウムの腐食のおはなし」シリーズの姉妹編として執筆させていただいた。金属の局部腐食研究の難しさの一つに、腐食内部の環境を調べにくいことが挙げられる。アルミニウム合金やステンレス鋼に発生する孔食よりも、微細に入り組んだ形状をもつ蟻の巣状腐食では、それが特に際立っていると言える。「蟻の巣観察キット」のようなものがあればと考える日々である。本稿が「蟻」を捕まえる一助となることを願いつつ、各位のご指導、ご批判を頂ければ幸いである。

## 参考文献

- 1) 三宅裕: J. MMIJ., **124** (2008), 554-561.
- 2) J. O. Edwards, R. I. Hamilton and J. B. Gilmour: MP, **16** (1977), 18-20.
- 3) 能登谷武紀, 浜元隆夫, 河野浩三: Boshoku Gijutsu, **37** (1988), 110-111.
- 4) 能登谷武紀: 銅管の蟻の巣状腐食, 近代文芸社, (1994)
- 5) 能登谷武紀: Zairyo-to-Kankyo, **46** (1997), 281.
- 6) P. Elliott and R. A. Corbett: Corros. Rev., **19** (2001), 1-14.
- 7) 佐藤史郎: 伸銅月報, **52** (2001), 24-25.
- 8) D. M. Bastidas, I. Cayuela and J. M. Bastidas: Rev. Metal., **42** (2006), 367-381.
- 9) R. A. Corbett and P. Elliott: Corros. Rev., **20** (2002), 51-67.
- 10) T. Notoya: MP, **32** (1993), 53-57.
- 11) 能登谷武紀: Boshoku Gijutsu, **39** (1990), 315-320.
- 12) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史郎, 下野三樹雄: 伸銅技術研究会誌, **22** (1983), 132-140.
- 13) 能登谷武紀, 浜元隆夫, 河野浩三: 住友軽金属技報, **30** (1989), 123-128.
- 14) 浜元隆夫, 今井正也: 伸銅技術研究会誌, **30** (1991), 92-98.
- 15) 永田公二, 河野浩三: 住友軽金属技報, **35** (1994), 28-35.
- 16) 高橋務, 渡辺雅人, 斎藤豊, 小川弘晴: 腐食防食'91, (1991), 161-164.
- 17) 日置健太郎, 能登谷武紀, 大塚俊明: 電気化学会第69回大会講演要旨集, (2002), 336.
- 18) 上田健一郎, 磯部剛: 伸銅技術研究会誌, **38** (1999), 220-225
- 19) 高橋務, 白石好正, 斎藤豊, 小川弘晴, 渡辺雅人: 伸銅技術研究会誌, **31** (1992), 143-150.
- 20) 細木哲郎, 佐伯主税: 銅と銅合金, **43** (2004), 222-226
- 21) 白幡孝司, 境昌宏: 日本銅学会第54回講演大会講演概要集, (2014), 45-46.
- 22) 宮尾啓輔, 境昌宏: 材料と環境2015講演集, (2015), 171-172
- 23) 境昌宏, 松平博人, 世利修美, 天野猶太, 平松伸也, 小栗りえ, 原和彦: 第54回材料と環境討論会講演集, (2007), 437-440.
- 24) 能登谷武紀, 河野浩三, 安藤哲也: 伸銅技術研究会誌, **38** (1999), 30-37.
- 25) 長俊之, 滝沢与司夫, 白石好正, 渡辺雅人: 伸銅技術研究会誌, **34** (1995), 47-52.
- 26) 長俊之, 滝沢与司夫, 白石好正, 渡辺雅人: 腐食防食'94講演集, (1994), 251-254.
- 27) T. Notoya: J. Mat. Sci. Let., **16** (1997), 1406-1409.
- 28) 能登谷武紀: 腐食防食'90講演集, (1990), 259-262.
- 29) R. A. Corbett: Corrosion 2004, NACE International, (2004), No. 04321.
- 30) 境昌宏, 山口賢太郎, 亀田勇輔: Zairyo-to-Kankyo, **61** (2012), 389-391.
- 31) Haruo Baba and Toshiaki Kodama: Zairyo-to-Kankyo, **44** (1995), 233-239.
- 32) A. Lopez-Delgado, E. Cano, J. M. Bastidas and F. A. Lopez: J. Mat. Sci., **36** (2001), 5203-5211.
- 33) A. Lopez-Delgado, E. Cano, J. M. Bastidas and F. A. Lopez: J. Electrochem. Soc., **145** (1998), 4140-4147.
- 34) J. M. Bastidas, A. Lopez-Delgado, E. Cano, J. L. Polo and F. A. Lopez: J. Electrochem. Soc., **147** (2000), 999-1005.
- 35) 永田公二: 伸銅技術研究会誌, **31** (1992), 135-142.
- 36) 境昌宏, 亀田勇輔, 山口賢太郎: Zairyo-to-Kankyo, **62** (2013), 103-106.
- 37) C. Leygraf: Ch. 15 Atmospheric Corrosion, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice 3rd ed., Ed. P. Marcus, CRC Press, Boca Raton, Florida, (2011), 670-672.
- 38) T. E. Graedel: J. Electrochem. Sci., **139** (1992), 1963-1970
- 39) 能登谷武紀: 防錆管理, **44** (2000), 198-200.

- 40) T. Notoya: Zairyo-to-Kankyo, **51** (2002), 123-125.  
 41) 能登谷武紀：材料と環境'97講演集, (1997), 25-26.  
 42) 磯部剛：古河電工時報, **89** (1991), 96-103.  
 43) 宮一普：第58回材料と環境討論会講演集, (2011), 117-120.  
 44) 境昌宏, 松平博人, 世利修美, 天野猶太, 平松伸也, 小栗りえ, 原和彦：銅と銅合金, **46** (2007), 221-225.  
 45) 宮一普：第48回材料と環境討論会講演集, (2001), 157-160.  
 46) E. Cano and J. M. Bastidas: Can. Metall. Quart., **41** (2002), 327-336.  
 47) E. Cano, J. M. Bastidas, J. L. Polo and N. Mora: J. Electrochem. Soc., **148** (2001), B431-B437.  
 48) E. Cano, J. Simancas, J. L. Polo, C. L. Torres, J. M. Bastidas and J. Alcolea: Mat. Corros., **50** (1999), 103-110.  
 49) 宮一普：Zairyo-to-Kankyo, **61** (2012), 438-442.  
 50) 境昌宏, 白幡孝司：材料と環境2015講演集, (2015), 173-176.  
 51) 能登谷武紀：伸銅技術研究会誌, **30** (1991), 37-42.  
 52) 世利修美, 一宮洋風, 境昌宏：銅と銅合金, **53** (2014), 128-133.  
 53) 世利修美, 一宮洋風, 亀田勇輔, 境昌宏：銅と銅合金, **52** (2013), 172-176.  
 54) S. Aksu: J. Electrochem. Soc., **156** (2009), C387-C394.  
 55) 能登谷武紀, 石川達雄：第67回日本化学会講演予稿集, (1994), 616.  
 56) 中西弘士, 小林賢三：材料と環境'97講演集, (1997), 27-30.  
 57) A. Olszewski and R. Corbett: MP, **46** (2007), 52-54.  
 58) 境昌宏, 中川翔太：Zairyo-to-Kankyo, **63** (2014), 333-336.  
 59) 世利修美, 藤原賢彰, 水谷佳一, 山田豊：日本金属学会誌, **75** (2011), 75-81.  
 60) 世利修美, 一宮洋風, 境昌宏：材料と環境2015講演集, (2015), 61-64.  
 61) 小林賢三, 後藤琢也, 中西弘士, 清水健一：材料と環境'98講演集, (1998), 11-12.  
 62) 佐藤泰之, 川喜多仁, 小林賢三：表面技術協会第101回講演大会要旨集, (2000), 100-101.  
 63) 中西弘士, 後藤琢也, 小林賢三, 清水健一：表面技術協会第97回講演大会要旨集, (1998), 73-74.  
 64) 世利修美, 一宮洋風：日本銅学会第54回講演大会講演概要集, (2014), 41-42.  
 65) 境昌宏, 亀田勇輔, 世利修美：銅と銅合金, **51** (2012), 196-200.  
 66) 松岡宏昌, 松永義弘, 光本誠一, 関肇：Boshoku Gijutsu, **36** (1987), 696-701.  
 67) 松岡宏昌：材料, **45** (1996), 1172-1175.  
 68) 能登谷武紀, 河野浩三：伸銅技術研究会誌, **37** (1998), 27-33.  
 69) 宮一普, 瓦井久勝, 松岡宏昌：材料, **42** (1993), 917-922.  
 70) 宮一普, 瓦井久勝, 松岡宏昌：腐食防食'92講演集, (1992), 315-318.  
 71) D. M. Bastidas, V. M. La Iglesia, E. Cano, S. Fajardo and J. M. Bastidas: J. Electrochem. Soc., **155** (2008), C578-C582.  
 72) D. M. Bastidas, E. Cano, V. M. La Iglesia and J. M. Bastidas: ECS Trans., **15** (2008), 193-201.  
 73) E. Cano, E. M. Mora, H. Azcaray and J. M. Bastidas: J. Electrochem. Soc., **151** (2004), B207-B213.  
 74) A. Echavarria, A. Rueda, E. Cano, F. Echeverria, C. Arroyave and J. M. Bastidas: J. Electrochem. Soc., **150** (2003), B140-B145.  
 75) E. Cano, C. L. Torres and J. M. Bastidas: Mat. Corros., **52** (2001), 667-676.  
 76) T. E. Graedel: Corros. Sci., **38** (1996), 2153-2180.  
 77) L. A. Farrow, T. E. Graedel and C. Leygraf: Corros. Sci., **38** (1996), 2181-2199.  
 78) J. Tidblad and T. E. Graedel: Corros. Sci., **38** (1996), 2201-2224.  
 79) Harveth Gil and Christofer Leygraf and Johan Tidblad: J. Electrochem. Soc., **158** (2011), C429-C438.  
 80) Harveth Gil and Christofer Leygraf: J. Electrochem. Soc., **154** (2007), C611-C617.  
 81) Harveth Gil and Christofer Leygraf: J. Electrochem. Soc., **154** (2007), C272-C278.  
 82) 日本化学会：化学便覧 基礎編 改定5版, 丸善, (2004), II-177- II-184.



京 良彦 (Yoshihiko Kyo)  
 (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)  
 (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部



小山 高弘 (Takahiro Koyama)  
 (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)  
 (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部