

変色した Pb 部材の表面分析

XPS (X線光電子分光法: X-ray Photoelectron Spectroscopy) は固体表面に軟 X線を照射したときに放出される光電子のエネルギーを測定する表面分析手法であり、物質表面の元素の定性・定量分析、化学結合状態分析ができます。XPSの分析深さは表面から約 10 nm とごく浅く、物質最表面の化学状態に関する情報を得ることができます。そのため、腐食や変色などの表面で起こる諸現象の分析において XPS は極めて有効な手法といえます。本報告では、白く変色した Pb 部材の表面で、Pb の化学状態にどのような変化が起きているか分析した例をご紹介します。

Y. Futamata

■ 分析試料

分析試料として、Pb 部材 (変色サンプル) と、ワニスクロスに接触させることで変色したもの (変色サンプル) を用意し、両者を比較することで表面の化学結合状態の変化を検証しました。図 1 に Pb 部材の光学像を示します。変色サンプルは表面が明らかに白濁し、凹凸が増えている様子が確認できます。同サンプルの白色成分は一部粉体状になり、表面から脱離することが確認されています。X線源には単色化 Al K α 線を使用しました。測定中は低エネルギー電子を用いた帯電中和を行いました。

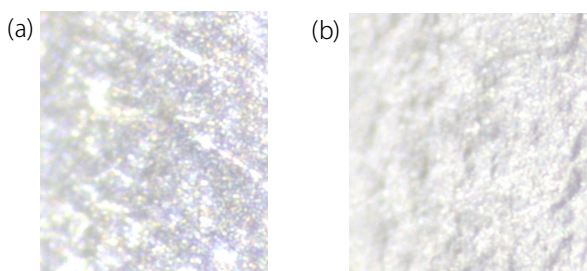


図 1 Pb 部材の光学像 (a) 非変色サンプル (b) 変色サンプル

■ 鉛部材のワイドスキャンの結果

図 2 に 700×300 μm の領域で測定したワイドスキャンの結果を示します。この結果より、元素は C、O、Pb、Ca、Na が検出されることがわかりました。非変色サンプルのみ僅かに Ca、Na のピークが見られていますが、これは試料表面に付着したコンタミ成分であると考えられます。変色サンプルのみに見られるピークはありませんでした。

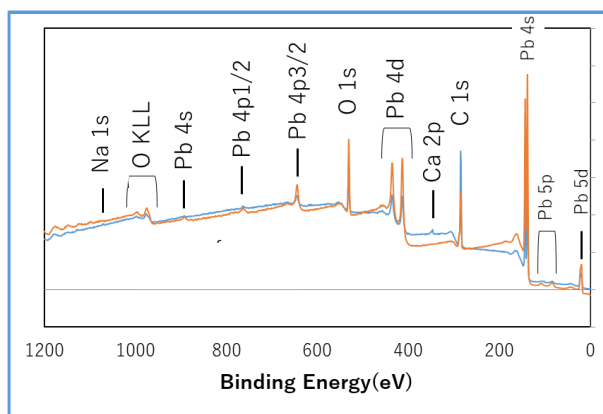


図 2 ワイドスキャン (青: 非変色サンプル 赤: 変色サンプル)

■ Pb 部材のナロースキャンの結果

表 1 に検出された元素の定量計算結果を示します。定量計算結果より、非変色サンプルの定量値は C が多いことが確認できました。一方で、変色サンプルは非変色サンプルと比較して顕著に Pb、O が増加していることがわかりました。

表 1 鉛の元素定量結果

	Atomic conc. [%]				
	Na 1s	O 1s	Ca 2p	C 1s	Pb 4f
reference	0.3	15.4	0.8	78.8	4.7
corroded lead	0.0	29.6	0.0	59.1	11.3

図 3、4 に非変色、変色サンプルの Pb 4f スペクトルの波形分離結果を示します。図 3、4 より両者を比べると、変色サンプルにおいて Pb の自然酸化膜より高結合エネルギー側の 139.9 eV 付近に新たなピークが出現していることが確認できます。これより、変色サンプル表面には非変色サンプルと異なる状態の Pb の化合物が存在することがわかりました。高結合エネルギー側のピークに関して、酸化鉛 (II)、(IV) はこのピークと一致しません。変色サンプルからは Pb、C、O のみ検出されていたことから、高結合エネルギー側のピークは $\text{Pb}_x\text{C}_y\text{O}_z$ のような有機系の化合物を反映していると推測されます。

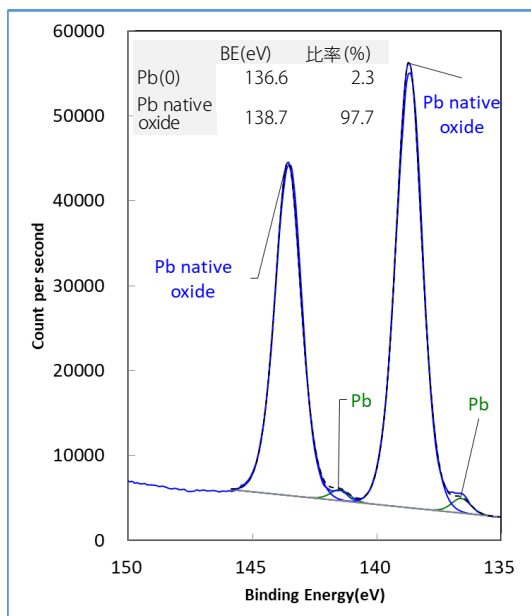


図3 Pb 4f 波形分離結果 (非変色サンプル)

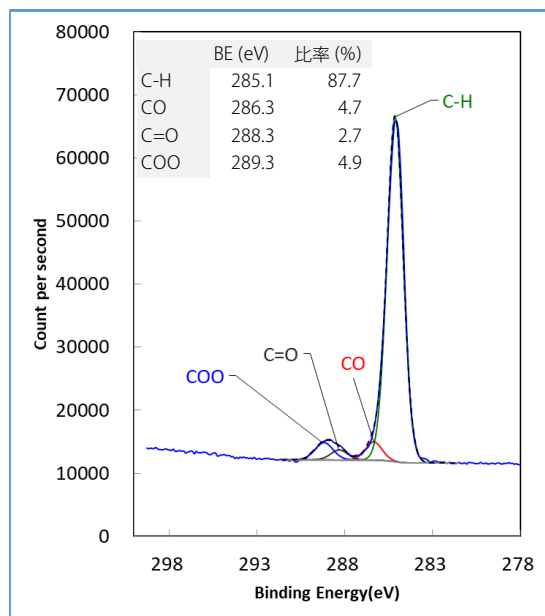


図5 C 1s 波形分離結果 (非変色サンプル)

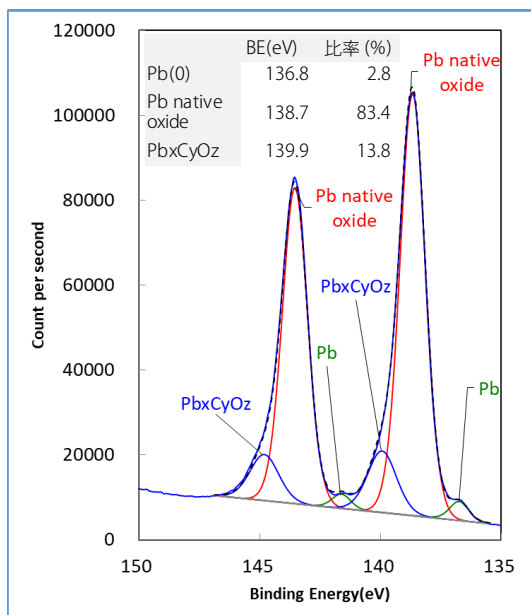


図4 Pb 4f 波形分離結果 (変色サンプル)

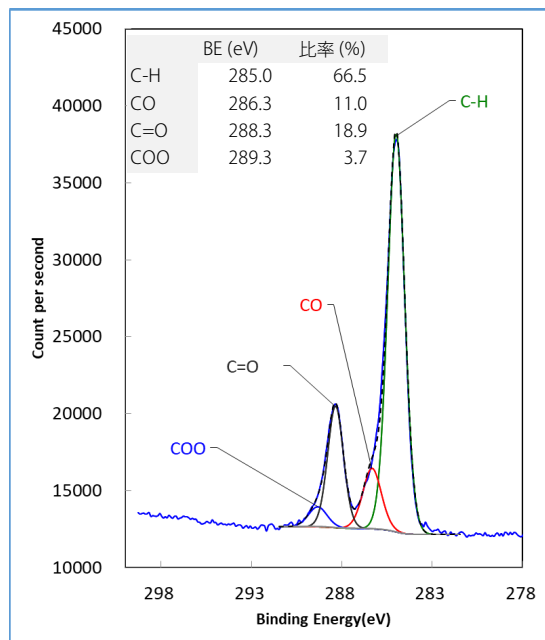


図6 C 1s 波形分離結果 (変色サンプル)

Pb と結合した有機成分の検証のため、両サンプルの C 1s スペクトルの波形分離結果を図5、6に示します。図5、6における波形分離結果を考慮した定量値から、C=O の量は非変色サンプルで2.1%、変色サンプルでは11.2%となり、白色化に伴い顕著に増加していることがわかりました。これを加味すると、ワニスクロスと Pb 部材の接触により生成された有機物はシュウ酸塩のような C=O を含む化合物である可能性が高いと考えられます。

■まとめ

XPS で変色した Pb 部材の表面を分析しました。元素定性および結合状態解析の結果から、ワニスとの接触により変色したサンプルには C=O を持つ有機系の Pb の化合物が生成されており、これが表面腐食の要因であると推察されました。