

6.2.2 銅板

(1) 建築材料としての銅の歴史

我が国最古の銅屋根を持つ建造物は奈良の西大寺で、天平時代（765年）に建造されたと伝えられている。江戸時代になると銅を大量に加工する技術が進歩し、銅屋根も多く造られるようになった。

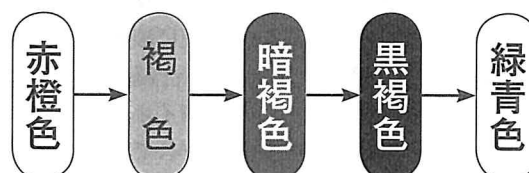
こうした技術・文化を今に伝える建物に、日光東照宮（1636年）、日光二荒山神社（1662年）などが現存している。叩き出した厚手の銅板を配したこれらの建物は、今でもその美しさを誇っている。

現在と同じ圧延技術で製造された銅板を利用した銅屋根建造物には、東京お茶の水にあるニコライ堂（1891年）や、日本銀行本店（1896年）、赤坂離宮（1909年）などがあげられる。また、こうした特別な建物だけでなく、最近では一般の住宅や店舗にも銅板を利用した建造物が多く見られる。東京の下町地域では、関東大震災を教訓とした地震対策や防火対策として、屋根だけでなく、壁面も銅板で化粧張りした住宅や店舗が、現在でも残っている。これらの建築物から、銅板が耐久性にすぐれ、自然の災害に強いことが認識できる。

(2) 銅板の変色とその過程⁵¹⁾

銅は大気中での耐食性に優れており、また軽量で柔らか

く細工がし易く丈夫なので、屋根用の材料として好んで用いられる。銅が屋根材として好まれるもう一つの特長は銅の持つ自然な経年変化である。建築板金に使用される銅板は長い年月を経ると酸化され、美しい緑青（ろくしょう）を生じる。銅は最初は赤橙色の光沢を持っているが、いったん大気に曝されると表面に亜酸化銅や酸化銅が生成して薄い褐色に酸化し、次第に暗褐色になりその後歳月を経て緑青の生成が始まる。緑青は各地の環境により塩基性硫酸銅や塩基性塩化銅などの化合物が複合生成されてできる水に溶けにくい緻密な保護膜である。



次に銅板の色調変化の過程を示す。この過程をL、a、b表示系色度図上で示したものが図6.2-8である。施工した直後は雨が降るごとに+a（赤味）と+b（黄味）の値は大きく変動する。当然ながら、雨がよく掛かるところと余り掛からないところでは色調は異なる。しかし、3～6ヶ月後から色調の変化が少なくなり安定してくる。またこの色調の変化は銅屋根を葺いた自然環境にも左右され、すべての銅板が必ずしも同じ変色経過をたどるわけではない。一年を通じて最も変化するのは4月から9月で、比較的高温多湿の気象条件が色の変化を早める。したがって、寒冷乾燥地では緑青の生成が遅いという傾向がある。山間部や海岸では比較的美しい緑青が生成する。工業地帯で

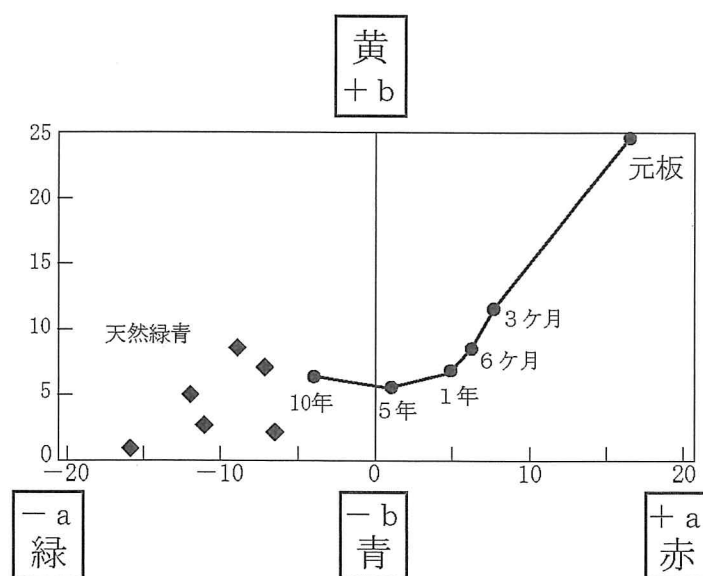


図6.2-8 屋外ばく露試験による銅板の色調の経年変化

51) 社団法人日本銅センター：銅板屋根（1993）18

は比較的早く緑青が生成する。しかし大都市周辺では自動車の排気ガス中のカーボンの影響から、銅板の表面が汚れ、緑青が生成しにくいことがある。

伸銅メーカーは流通段階における銅板の変色を防ぐために、一時的変色防止対策を施し出荷している。一般的にはベンゾトリアゾール系の変色防止剤を薄く使っている。この変色防止対策は文字通り短期間の変色防止効果しかないもので、屋根に葺いてまもなく溶け去り銅の素地が露出し通常の変色が始まる。

(3) 銅屋根を葺いた直後の銅イオンの溶出

銅板が新しい時期は雨が降ると微量の銅イオンが溶出する。これはあくまでも一時的で、銅板に酸化皮膜が生成すると共に銅イオンの溶出は少なくなり、緑青が生成する頃になると殆ど溶出がなくなる。微量銅イオンの溶出の原因は雨に含まれる大気汚染物質や炭酸ガスである。

(4) 大気ばく露による表面皮膜の生成

銅板を自然大気に曝すと初期に亜酸化銅 (Cu_2O) 皮膜が生成する。その後周囲の環境に合わせて各種の化合物が生成し、長い年月の後には環境によって色沢の異なった天然緑青を形成する。しかし、大気汚染の進んだ現在では各地の緑青の殆どが塩基性硫酸銅 (Brochantite) であり、塩基性炭酸銅 (Malachite) はごくまれにしかなく、たまに少量混じっている程度である。海岸近くでは塩基性塩化銅 (Atacamite) が検出される事があるが、塩基性硫酸銅がやはり主体である。銅の腐食生成物の種類と組成等を表6.2-2に示す。これら大気中で生成する塩基性銅塩の緑青皮膜は緻密であると共に母材との密着性が良好であるので、保護皮膜となり銅板の耐久性を高める。また雨水に溶出することはない。

(5) 銅及び銅合金の大気腐食の傾向

銅は大気中に曝されるとまず亜酸化銅 (Cu_2O) の皮膜が形成され、時間の経過に伴って環境中の亜硫酸ガスや海塩粒子等と降雨とが反応して次第に厚い塩基性銅塩主体の緑青皮膜を生成する。この塩基性銅塩の生成によってそれ以降の銅の腐食は極めて緩やかな全面均一腐食を呈するようになる。孔食などの局部腐食傾向は小さい。

銅と銅合金の大気中での腐食速度は世界各地で大気ばく露試験が数多く実施され測定されてきた。とくに大気汚染との関係をつかむために、亜硫酸ガスの影響を受けている工業地帯、清浄な大気の田園地帯、海塩粒子の影響を受ける海岸地帯との比較試験が行われている例が多い。

それらの試験のうち次の (a) では、1958年から20年間に及ぶ銅と銅合金の長期試験の結果を示し⁵²⁾、(b) では、1986年から始まった銅、アルミ、亜鉛、炭素鋼に関する4年経過後の結果を示す⁵³⁾。(c) では銅、黄銅、アルミ、亜鉛鉄板の20年経過後の孔食深さの結果を示す⁵⁴⁾。(d) では、日本における銅と銅合金に関する調査 (昭和52年から9年間) の結果を示す⁵¹⁾。また (e) では、日本における

長期間使用した銅屋根材の表面皮膜の解析結果を示す⁵¹⁾。

またこれらの他に、1993年から開始された^(註)大気環境学会による調査では⁵⁵⁾、日本を含む東アジアでの酸性雨の影響が調査され、銅合金の腐食については予備調査の結果の中で示されている。

(a) アメリカの規格協会が実施した調査

1985年からアメリカの各種環境の地域で16種類の銅および銅合金について2年、7年、20年の大気ばく露を行い、その時点での腐食速度を調査した。その結果を抜粋して表6.2-3に示す。(腐食速度は、酸によって表面腐食生成物を除去したときの重量減少から求めた) また大気ばく露後の外観の色調を表6.2-4に示す。腐食生成物の解析結果を表6.2-5に示す。観測地点は次の通りであり、試料は南に面し水平から30度傾けて設置された。

Kure Beach : North Carolina (海に面する地点)

Newark : New Jersey

State College : Pennsylvania

タフピッチ銅の腐食速度の傾向については、それぞれの地域で経時的に腐食速度は減少している。これは銅の腐食生成物が耐食性を有することを示している。田園地帯は2年目でも腐食速度は小さく、7年後、20年後も腐食速度は小さい。色調については、工業地帯では殆どが緑色もしくは緑青色となっている。異常腐食については、70/30黄銅での脱亜鉛現象、アルミ青銅での粒界腐食が観察された。しかし、孔食はどの銅合金についても観察されなかった。

表6.2-2 銅を自然大気中に曝した時の腐食生成物の種類と組成

化 合 物	組 成	鉱 物 名	色
酸化第一銅	Cu_2O	Cuprite	赤
酸化第二銅	CuO	Tenorite	黒
塩化第一銅	CuCl	Nantokite	白
硫化銅	$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	Chalcocite	黒
塩基性炭酸銅	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	Malachite	暗緑
塩基性炭酸銅	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	Azurite	青
塩基性硫酸銅	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$	Brochantite	緑
塩基性硫酸銅	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu(OH)}_2$	Antlerite	緑
塩基性塩化銅	$\gamma\text{-CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$	Paratacamite	緑
塩基性塩化銅	$\beta\text{-CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$	Atacamite	鮮緑
塩基性硝酸銅	$\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$	Garhardtite	暗緑

52) L.P. Costas : Atmospheric Corrosion of Metal, ASTM STP 767 (1982) 106

53) ISO/TC 156/WG4/No.211, ISO(1991)

54) 軽金属協会：アルミニウムデータブック (1996)

55) 財団法人スガウエザリング技術振興財団：第23・24回スガウエザリング学術講演会要旨集 (1996) 23

(b) ISO/TC156（国際標準化機構の金属腐食分科会）の調査

ISOでは1986年より世界13カ国の48箇所で銅、アルミ、亜鉛、炭素鋼の腐食量調査を行っており、これが最も最近のデータである。ばく露開始後1年目、2年目、4年目の腐食量を表6.2-6に示す。また追加的に行われた中国の6カ所での腐食量を表6.2-7に示す。2年目、4年目時点での、ばく露開始からの平均腐食速度（ $\mu\text{m}/\text{year}$ ）はそれぞれの腐食量を2および4で除した値となる。表6.2-6において銅の平均腐食速度は、1年目 $1.66\mu\text{m}/\text{year}$ 、2年目 $1.32\mu\text{m}/\text{year}$ 、4年目 $0.87\mu\text{m}/\text{year}$ と徐々に減少している。

(c) 日本アルミニウム連盟による調査

20年間の大気ばく露により生じた局部腐食深さを測定した結果を表6.2-8に示す。これから銅板の孔食深さは20年間で平均 0.024mm と非常に小さく、アルミと比べほとんど局部腐食を起こさない事がわかる。

(d) 日本銅センターによる調査（I）

昭和52年から9年間にわたり、大阪府堺市三宝町（海岸近くの工業地帯）で実施された。

① 腐食生成物の厚さとその構成

表6.2-9に試験材の種類とその調査結果を示す。3種類の純銅板では9年後の平均値で $10\sim 15\mu\text{m}$ 、最大値で $25\sim 30\mu\text{m}$ となっており、1年目で腐食皮膜がほぼ生成してしまふと、それ以降は顕著な経時変化は見られない。一方、黄銅板では経時的に腐食生成物は厚くなった。断面観察では脱亜鉛を伴う不均一浸食が見られた。

② 色調の変化

表6.2-10に明度、色相の変化を示す。純銅板では経時的に緑青化への移行が見られる。黄銅板では部分的に黒化現象が見られる。

(e) 日本銅センターによる調査（II）

長期にわたり大気中にばく露された銅屋根板やビルの屋上にばく露した銅板について皮膜厚さ、外観を調査した。

表6.2-3 アメリカ各地域にばく露した銅合金における2, 7, 20年後の腐食速度

合 金	Kure Beach 東海岸				Newark 工業地帯				State College 田園地帯			
	2年後	7年後	20年後	比率	2年後	7年後	20年後	比率	2年後	7年後	20年後	比率
タフピッチ銅	1.8	1.7	1.1	1.4	1.9	1.4	1.3	1.1	1.2	0.74	0.70	1.3
りん青銅	3.8	2.5	1.7	1.2	1.4	1.9	2.0	1.2	0.56	0.56	0.70	1.2
85/15 丹銅	1.3	0.84	0.61	1.0	2.0	1.8	1.5	1.0	0.91	0.76	0.68	1.1
70/30 黄銅	0.86	0.76	0.54	1.3	2.2	2.2	1.8	1.1	0.81	0.81	0.91	1.3
90/10 洋白	1.3	0.94	0.74	1.2	1.7	1.5	0.04	1.5	0.86	0.84	0.69	1.1

比率は20年後の3つの試料間の最大と最小の腐食速度の比率を示す。

表6.2-4 アメリカ各地域にばく露した銅合金の20年後の色調

合 金	Kure Beach 東海岸	Newark 工業地帯	State College 田園地帯
タフピッチ銅	G Y	G	G Y
りん青銅	R B	BG	B
85/15 丹銅	R B	G	G Y
70/30 黄銅	B	G	G
90/10 白銅	B	G	G - G Y

CODE : RB = red brown (赤褐色)
B = brown (褐色)
BG = blue green (青緑色)
G - G Y = gray green (灰緑色)
G Y = gray (灰色)
G = green (緑色)

表6.2-5 アメリカ各地域にばく露した銅合金の20年後の腐食生成物の組成

合 金	Kure Beach 東海岸	Newark 工業地帯	State College 田園地帯
タフピッチ銅	Cu_2O $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (paratacamite) その他 atacamiteがわずか	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (brochantite)	Cu_2O $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (brochantite)
りん青銅 6 % Sn	Cu_2O $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Cu_2O $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	Cu_2O $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
85/15 丹銅	Cu_2O $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Cu_2O $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	Cu_2O $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
70/30 黄銅	Cu_2O $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Cu_2O	Cu_2O $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
90/10 キュプロニッケル	Cu_2O $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Cu_2O $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	Cu_2O $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$

表6.2-6 I S Oが調査した世界各地における銅、亜鉛、炭素鋼およびアルミの腐食量

1年目、2年目、4年目の腐食量（平板：重量減から腐食厚さを求めた）

1年目はn=6の平均値、2年目、4年目はn=1（1986年ばく露開始）

No	国名	ばく露地	銅(μm)			亜鉛(μm)			炭素鋼(μm)			アルミ(μm)			環境因子		
			1年目	2年目	4年目	1年目	2年目	4年目	1年目	2年目	4年目	1年目	2年目	4年目	SO ₂ μg/m ³	全ぬれ 時間 h/year	NaCl mg/nfd
1	カナダ	Boucherville	1.12	1.62	2.68	1.41	2.48	4.96	23.3	32.7	31.1	0.43	0.72	0.72	15.4	1409	59.8
2	チェコスロバキア	Kasp.Hory	2.03	3.02	4.18	1.89	2.38	3.77	26	35.5	51.5	0.49	0.61	0.71	17.1	3206	*
3		Praha	1.31	2.8	4.58	2.78	3.62	6.61	47.4	76.2	88.9	0.61	0.81	1.38	67.4	2991	*
4		Kopisty	3.32	6.38	9.75	3.46	8.37	15.6	70.7	108	111	0.68	1.14	2.16	89.9	2444	*
5	フィンランド	Helsinki	0.72	1	2	1.27	2.4	4.4	33.3	60	82	0.28	0.46	0.76	20	3482	3.67
6		Ataniemi	0.82	1.2	2	0.88	1.6	2.8	25.6	43.8	58.8	0.13	0.14	0.32	15.4	3048	2.5
7		Ahtari	0.74	1.2	2	0.7	1.2	1.6	12.8	24.8	34.8	0.08	0.04	0.16	3.58	3049	*
8	フランス	St. Denis	1.17	2.1	*	1.48	2.8	4.9	36.4	59.6	79.3	1.17	1	1.6	46	4492	26.7
9		Ponteau-Mart	2.72	4.1	*	2.63	4	7.9	72.4	121	179	0.98	1.2	1.7	108	3908	241
10		Picherande	1.4	2.3	*	0.93	1.8	2.4	17	29.4	32.7	0.28	0.2	0.1	13.1	4406	7
11		St.Remy	1.8	*	*	1.52	2.8	4.5	43	72.4	102	0.74	1	0.7	33.7	6353	458
12		Salin de Gir	3.17	4.05	*	4.57	7.8	11.4	73	117	221	0.74	1.2	2.4	20	3311	112
13		Ostende	3.07	4.18	*	5.13	5.8	*	99.2	187	*	1.52	1.9	*	10	5936	171
14		Paris	1.24	*	*	3.6	4.5	*	43.3	67	*	0.92	1.7	*	53.6	3828	*
15		Auby	1.86	3.18	*	5.6	12.8	21.8	106	159	227	1.68	2.8	6.2	188	4571	16
16		Biarritz	3.69	5.04	*	4.31	6.67	*	87.2	120	*	1.18	1.3	*	*	*	269
17	旧西ドイツ	Bergisch Glad.	0.8	1.4	*	2	2.64	*	37.9	50.8	*	0.26	0.08	*	20.3	4628	*
18	日本	銚子	1.32	1.8	*	1.46	2.8	*	43.7	68.2	*	0.16	0.4	*	6.96	5648	55.8
19		東京	0.62	1.2	*	1.4	2.2	*	40.8	60	*	0.32	0.6	*	13.7	2097	4.3
20		沖縄	2.26	3.2	*	3.82	9.2	*	80.2	202	*	0.3	0.4	*	5.06	4061	97
21	ノルウェー	Oslo	0.63	1.2	1.88	1.26	2.6	4.12	25.2	41.2	49.2	0.15	0.4	*	14.9	2563	2.16
22		Borregarrd	1.38	2.8	4.64	3.8	7	13.2	61.7	103	134	0.62	1	*	44	3271	8.8
23		Birkenes	1.25	2	3.4	2.28	3	5.16	19.7	37.8	52.8	0.1	0.2	*	1.24	4230	*
24		Tanager	1.9	2.6	3.48	3	6.6	9.8	59.6	84.4	121	0.63	1.2	*	4	4304	308
25		Bergen	0.98	1.6	2.8	2.1	1.8	8.3	27.9	39.8	56.4	0.13	0.4	*	8.7	4294	6.9
26		Svanvik	0.83	1.2	1.6	0.83	1.2	1.8	20.2	33.8	46.8	0.12	0.4	*	16.5	2535	1
27	旧ソビエト連邦	Murmansk	1.69	2.62	*	1.11	2.08	*	30.8	44.4	*	0.8	1.74	*	5	3227	19
28		Batumi	2.11	4.34	*	1.74	2.74	*	31.7	41.4	*	0.12	0.24	*	25.5	3254	1
29		Vladivostok	1.43	2.18	*	2.32	2.3	*	25.9	48.2	*	0.29	0.4	*	28.6	3921	18.4
30		Oymyakon	0.09	0.11	*	0.44	0.64	0.37	0.82	2.12	2.47	0.07	0.11	*	5	381	*
31	スペイン	Madrid	0.47	1.02	*	0.58	1.38	*	27.7	42.6	*	0.07	0.12	*	34.6	1905	*
32		El Pardo	1.14	2.32	*	0.5	1.12	*	15.5	28.2	*	0.05	0.06	*	4.83	2859	*
33		Lagoas-Vigo	1.01	1.7	*	1.05	1.89	*	28	48.6	*	0.18	0.22	*	58.5	3120	29.5
34		Baracaldo-Vizcaya	1.15	2.32	*	1.23	2.48	*	43.9	66.8	*	0.23	0.22	*	39.5	4387	25
35	スウェーデン	Stockholm Vanadis	0.57	1.06	*	0.66	1.26	*	25.6	40.8	*	0.19	0.32	*	9.7	2814	*
36		Kattesand	1.69	2.6	*	1.48	2.58	*	36	54	*	0.37	0.56	*	5	3250	75.8
37		Kvarnvik	2.72	3.32	*	1.79	3.02	*	63.5	79.4	*	0.59	0.9	*	5	3250	650
38	イギリス	Stratford	0.89	*	*	0.98	*	*	42.3	*	*	0.93	*	*	*	*	*
39		Crowthorne	0.89	*	*	0.98	*	*	36.4	*	*	0.93	*	*	*	*	*
40		Rye	1.82	*	*	1.85	*	*	65.9	*	*	*	*	*	*	*	*
41		Fleet Hall	0.98	*	*	1.56	*	*	39.6	*	*	0.07	*	*	*	*	*
42	アメリカ	Kure Beach	2.81	3.7	*	2.05	3.6	*	37.9	*	*	0.28	0.34	*	6.92	4225	102
43		Newark Kearney	2.2	3.7	*	2	*	*	26.4	*	*	0.29	0.56	*	*	*	*
44		Point Reyes	2.42	3.2	*	1.73	3.9	*	40.1	55	*	0.26	0.28	*	*	*	*
45		Research Tri. Park	2.43	*	*	0.83	*	*	23.1	*	*	0.11	*	*	*	*	*
46		Panama Canal Zone	6.16	8.04	*	17.5	37.2	*	373	*	*	0.6	1.08	*	*	*	1720
47		Los Angeles	1.7	1.62	*	1.15	2.38	*	21.4	24.8	*	0.51	1.24	*	20	4003	*
48	ニュージーランド	Judgeford	1.32	*	*	0.6	*	*	19.8	*	*	0.05	*	*	*	*	*
世界平均腐食量 μm			1.66	2.63	3.46	2.26	4.36	6.77	47.7	66.94	88.09	0.46	0.71	1.45	28.5	3544	164
世界平均腐食速度 μm/year			1.66	1.32	0.87	2.26	2.18	1.69	47.77	33.47	22.0	0.46	0.35	0.36			

*はデータなし

表6.2-7 I S Oが調査した中国における銅，亜鉛，炭素銅およびアルミの腐食量

環境条件は1987～1990年の平均値

国名	ばく露地	腐食減量に相当する厚さ(μm)												気象条件				降 水			空 気 SO ₂ μg/m ³
		銅			亜 鉛			炭 素 銅			ア ル ミ			温度 ℃	湿度 %	全ぬれ 時間 h/year	pH	SO ₄ ²⁻ mg/ℓ	Cl ⁻ mg/ℓ		
		1年目	2年目	4年目	1年目	2年目	4年目	1年目	2年目	4年目	1年目	2年目	4年目								
中国	北 京	1.07	(c)	2.42	(b)	(b)	(b)	38.5	49.2	63.0	(d)	(d)	0.26	11.9	57	840	5.5	12.8	4.7	74	
	青 島	4.08	5.09	6.57	4.67	6.41	8.21	129.6	186.1	(a)	0.79	0.58	2.10	12.3	71	3240	7.1	22.7	38.7	393	
	成 都	2.43	4.52	7.02	1.29	2.11	4.79	43.0	69.59	92.34	0.09	0.35	1.21	16.1	81	4380	6.8	1.3	1.1	106	
	広 州	1.87	3.49	5.57	1.29	2.11	4.79	55.34	83.33	122.14	0.09	0.35	1.21	22.9	77	6240	6.0	6.5	0.6	89	
	武 漢	1.74	2.75	4.93	1.12	1.40	3.26	41.09	57.38	68.96	(d)	(d)	0.24	18.4	71	3620	6.3	8.4	1.2	38	
	舟 山	1.37	1.97	2.86	1.19	1.75	3.14	33.46	50.25	83.33	(d)	(d)	0.55	16.3	80	4960	6.0	—	—	11	
平均	腐 食 量	2.09	3.56	4.90	1.91	2.76	4.84	56.83	82.64	85.95	0.32	0.43	0.93								
平均腐食速度 μm/year		2.09	1.78	1.22	1.91	1.38	1.21	56.83	41.32	21.49	0.32	0.22	0.46								

(a) サンプルは殆ど腐食して消耗
(b) サンプルが何度も塩の水溶液をあげた
(c) サンプルの遺失
(d) 重量減少はほんのわずであった

表6.2-8 日本アルミニウム連盟が調査した日本各地における20年間大気ばく露後の孔食の深さ

場 所	ばく露地	孔 食 深 さ (mm)										亜 鉛 板		アルミニウム板(1085)	
		銅		板		70/30黄銅板		最 大		平 均		最 大		平 均	
		平 均	-②	0.013	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067
札 幌	寒 冷 地	-②	-②	0.013	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067
仙 台	市 街 地	0.013	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067	0.118	0.067
喜 多 立	山 間 工 業 地	0.018	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067	0.118	0.067
日 立	海 岸 工 業 地	0.018	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067	0.118	0.067
東 京	工 業 地	0.018	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067	0.118	0.067
横 浜	工 業 地	0.035	0.024	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067	0.118	0.067
高 岡	多 雨 積 雪	0.024	0.014	0.013	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067
蒲 原	海 岸 地	0.014	0.013	0.013	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067
名 古 屋	工 業 地	0.013	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067	0.118	0.067
大 阪	工 業 地	0.025	0.013	0.013	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067
八 尾	田 園	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034
堺	海 岸 工 業 地	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034
下 関	海 岸 地	0.013	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067	0.118	0.067
新 居 浜	海 岸 工 業 地	0.040	0.013	0.013	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067
鹿 児 島	温 暖 地	0.012	0.027	0.018	0.047	0.024	0.021	0.043	0.071	0.152	0.052	0.118	0.067	0.118	0.067
平 均		0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024
最 大		0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040
最 小		0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012

[注] ① 原形なし ② 試験片紛失 ③ 貫通

表6.2-9 日本銅センターが調査した海岸近くの工業地域における銅板の腐食生成物の厚さとその構成

合 金	腐 食 生 成 物 厚 さ (μm)					表面皮膜のX線回析結果 (9年間ばく露)
		1 年	2 年	5 年	9 年	
タフピッチ銅 C1100	平 均	10	10	10	10	◎ Cu ₂ O ○ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆
	最 大	20	20	20	25	
リン脱酸銅 C1201	平 均	10	15	15	15	◎ Cu ₂ O ○ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆
	最 大	25	30	30	30	
無酸素銅 C1020	平 均	10	10	15	15	◎ Cu ₂ O ○ Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆
	最 大	15	15	20	20	
70/30 黄銅 C2680	平 均	5	20	25	35	◎ Cu ₂ O 未固定物質
	最 大	5	35	45	50	

またX線回析法(XRD)およびフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)により表面皮膜の解析を行なった。その結果を表6.2-11, 表6.2-12に示す。

(f) 酸性雨に対する表面皮膜の化学的安定性

GraedelはCu-SO₃-H₂O⁵⁶⁾系の安定性を図6.2-9のように示した。この図は大気中にばく露することを条件としておらず、かつ他のイオンの影響を受けない純粋な系での安定性を示しているが現状の酸性雨の影響を推定することは可能である。図中の点は日本における1984~1987年の全国平均値⁵⁷⁾を追記したものである。環境庁の調査⁵⁸⁾では1984~1985年の測定地点別のpHはmin.4.0, max.6.9であり、これを図中に示す(なお測定地点別の年平均値のバラツキは4.4~5.8であった)。これらのことからSO₄²⁻を含む降雨があっても銅板はBrochantite(ブロッカントイト)とAntlerite(アンテライト)を生成してそれらが安定な領域

にあり、溶け出しにくいことが想定される。降雨初期にまれに観測されるpH 4未満の雨ではCu²⁺の溶解領域に位置し、これらの安定皮膜も溶け出す可能性がある。銅屋根の実用的な耐食性については、日本銅センターより小冊子⁵⁹⁾が発行されている。これによると腰葺きの場合、瓦からの水落ち部の銅板に穴があくことがあったり、軒樋に穴があくことがある。これは雨水が流れになって当たるため、銅の上に形成された保護性の酸化膜が取れやすくなるためである。また、瓦の釉薬からの化学物質の溶出や、屋根に積もった砂塵もこの現象を加速する可能性がある。この対策としては、厚手の銅材を用いたり、塗料を塗布することが有効である。

(6) 異種金属接触腐食⁶⁰⁾

銅と他の金属が接触し、その隙間に湿気などの水分が侵入するとそこに一種の電池が形成されて、一方の金属が陽

表6.2-10 日本銅センターが調査した海岸近くの工業地域における大気中での銅合金の明度・色相の経時変化

試料	ばく露期間	L*	a*	b*
タフピッチ銅 C1100	0	64.42	18.59	25.08
	1 年	34.74	3.50	5.00
	2 年	29.94	4.11	4.52
	5 年	41.83	0.01	4.11
	9 年	48.11	-5.13	4.88
リン脱酸銅 C1201	0	73.04	16.09	24.95
	1 年	35.43	4.72	5.86
	2 年	30.03	5.08	5.81
	5 年	39.82	0.95	5.03
	9 年	46.91	-4.58	5.89
無酸素銅 C1020	0	72.84	17.46	24.26
	1 年	34.61	3.99	5.01
	2 年	30.02	4.55	5.06
	5 年	40.94	0.75	5.06
	9 年	46.61	-3.94	6.04
65/35黄銅 C2680	0	70.74	2.67	40.73
	1 年	34.91	1.27	3.79
	2 年	28.70	1.75	2.64
	5 年	40.08	1.60	4.69
	9 年	43.30	-0.07	6.77

* L(明度)…数値大ほど明るい a…+ (赤味) ← - (緑味) b…+ (黄味) ← - (青味)

56) T.E. Gradel: Corrosion Science 27 (1987) 721

57) 須賀 薔: 塗装工学 28 (1993) 341

58) 環境庁: 第二次酸性雨対策調査 (1994)

59) 社団法人日本銅センター: 銅屋根との上手なつきあい方 (1997)

表6.2-11 日本銅センターが調査した日本各地の銅板の履歴と皮膜厚さおよび色調

試料 No.	ばく露期間・場所	皮膜厚さ (μm)	外観の色
1	堺市ビル屋上, DCu(C1201) 1年間ばく露	5	赤褐色
2	同上 5年間ばく露	10	薄く緑青が生成
3	同上 9年間ばく露	10	緑青
4	銅屋根, 山口県, 山手の神社 40年	15	緑青
5	同 上 山口県, 瀬戸内海側 40年	60	緑青
6	同 上 山口県柳井市代田八幡宮(昭和2~56年, 海風が当たる)	40	緑青
7	同 上 東京, 池上本門寺 30年	40	緑青
8	同 上 堺市大浜北町 50年使用	55	緑青
9	同 上 東京, 靖国神社 75年使用	—	緑青
10	同 上 同 上(裏側)	—	黒色

表6.2-12 日本銅センターが調査した日本各地の銅板の表面皮膜の組成

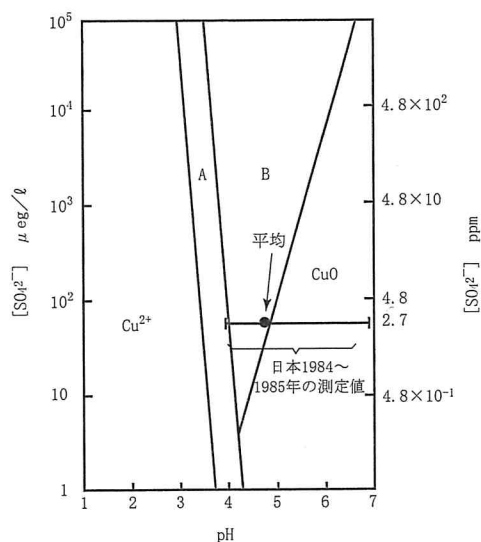
試料番号	推定された化合物※
1	◎Cu ₂ O, △Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O
2	○Cu ₂ O, ◎Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆
3	○Cu ₂ O, ○Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆
4	○Cu ₂ O, ◎Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ , △Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O
5	○Cu ₂ O, ◎Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ , △Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O
6	○Cu ₂ O, ◎Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆
7	◎Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ , ◎Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄
8	◎Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ , ◎Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄ , ○Cu ₂ O
9	◎Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆
10	◎Cu ₂ O, ○CuO

※ 各化合物の頭に付した記号の内容は次の通り

◎…XRD, FT-IR両法から認められるもの。但し, Cu₄SO₄(OH)₆およびCu₃(SO₄)(OH)₄については標準赤外スペクトルデータが無かったため, Cu₄SO₄(OH)₆はNo.6を, Cu₃(SO₄)(OH)₄はNo.8を標準的なスペクトルと考えて推定した。

○…XRDで認められるが, FT-IRでは不明なもの。

△…FT-IRでは認められるが, XRDでは不明なもの。

図6.2-9 Cu-SO₃-H₂O系における安定性ダイアグラム

A: Antlerite, CuSO₄ · 2Cu(OH)₂が安定

B: Brochantite, CuSO₄ · 3Cu(OH)₂が安定

極, 他方が陰極となる。そして陽極となった方の金属はイオンの形となって水中に溶出し, 腐食が進行する。どちらの金属が陽極になり, どちらが陰極になるかは表6.2-13のガルバニック系列で示されており, 異種の金属が接触したとき表の中で卑になった方が陽極となり腐食される。

銅はさきわめて貴な金属なので他の金属と接触しても自らは腐食しない。銅と鉄, 銅と亜鉛, 銅とアルミが接触すると鉄・亜鉛・アルミは腐食するが, 銅は通常腐食しない。この様子を図6.2-10に示す(しかし, 鉄の酸化物が生成するとこれが陰極となり, 逆に銅が腐食する事例もある)。

したがって, 銅と他の金属, とくに亜鉛・アルミとの接触は十分な注意が必要である。それを防止するには銅と他の金属が直接触れないよう塗装(コーキング材の使用または金属化合物を余り含まないタール系や合成樹脂系の塗料を使用)するか, 水分防止の方法をとるべきである。

異種金属接触腐食の特殊例だが, 銅屋根の水下(みずしも)側の亜鉛鉄板製雨樋がすぐ錆びた事例がある。これは銅屋根に降った雨水が微量の銅を溶かし, 溶けた銅が亜鉛鉄板上でイオンから金属に還元され, 銅よりも卑である亜

表6.2-13 各種金属のガルバニック系列

貴	ステンレス鋼 SUS316(不動態)
	ステンレス鋼 SUS304(不動態)
	モネル合金
	ニッケル(不動態)
	銅
	アルミニウム青銅
	黄銅
	ニッケル(活性)
	すず
	鉛
	ステンレス鋼 SUS316(活性)
	ステンレス鋼 SUS304(活性)
	すずはんだ
	鋳鉄
	軟鉄
	アルミニウム合金2014
	アルミニウム合金2017
	カドミウム
	アルミニウム合金5052
	亜鉛メッキ鋼
	亜鉛
卑	マグネシウム

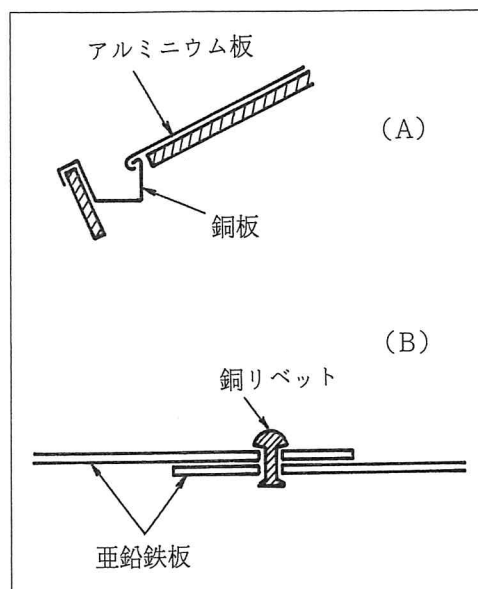


図6.2-10 実構造物における銅板とアルミニウムおよび銅リベットと亜鉛鉄板との接触

鉛や鉄を溶かしたものと考えられる。

(7) 銅屋根材と他の屋根材との耐食性比較⁶¹⁾

表6.2-14はそれぞれの材質の実績に基づきまとめられているが銅板は耐久性に優れていることがわかる。屋根の寿命はその素材の劣化・磨耗によるだけでなく、雨仕舞、下地材、建物の構造や工法、立地条件などによっても左右される。

(8) 緑青の無害認定⁶²⁾

銅の表面に生成する緑青は昔から有毒とされてきた。

なぜ有毒と信じてきたのかははっきりしないが、主な原因

は学校の教科書や百科事典の記述にあったと考えられる。これらの書物では、どうして害があるのかについての記述はなく、十分な説明もされていない。社団法人日本銅センターでは、何の根拠もないまま有毒と考えられてきた緑青について正しい理解を得るため、過去二回、東京大学医学部において長期動物実験を行なった。その結果、緑青は無害同様の物質であることが確認され、この研究成果を細かく厚生省（現厚生労働省）に報告した。これを受けて、厚生省では昭和56年、国の研究として緑青の動物実験（研究機関/国立衛生試験所・国立公衆衛生院・東京大学医学

表6.2-14 屋根材の材質別耐久性比較表

耐用	材料	グレーディング (年)	①											②	∞
			6	10	30	40	50	60	70	80	90	100	0		
BC	金 属 板	Zn鉄板(現場塗装)	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	0	
BC		樹脂 Zn鉄板	8	20	40										
A		ステンレス	8	20	40	?									
B		アルミ板	10	25	40										
A+		銅板	20	40	60								100		
C	セ メント 製 品	セメント瓦	5	15	20										
B		厚型スレート(石綿入)	10	25	40										
AB		石綿スレート	5	10	30	50									
A		瓦(粘土)	10	35	60										
A+		(うわぐすり)瓦	15	40											∞
DC	合 成 樹 脂	塩ビ	2	5	8										
D		F R P	3	8	15										
C		アクリル	8	15	20										

●A級 耐久年数40年以上のものはステンレス板、銅板、瓦などがこれに該当する。

●B級 耐久年数25年以上のものはスレート、アルミニウム板、亜鉛板などがこれに該当する。

●C級 耐久年数16年以上のものはアクリル厚板、亜鉛鉄板(厚物)、アスファルト防水層モルタル押え。

東京理科大学/星野昌一研究所

61) 東京理科大学 星野昌一研究所

62) 社団法人日本銅センター：新・銅と衛生（2004）

部)に着手し、三年間にわたる研究実験を行なった。この時の研究成果は、昭和59年8月、厚生省から広くマスコミに公表された。この結果、緑青は過去に考えられていたように有毒ではなく、「無害に等しい」ことがはっきりと解明された。

6.2.3 棒材

黄銅材料は、切削加工や熱間加工などの加工性に優れ、機械的性質が良好であると同時に、淡水環境下での耐食性も優れている。そのため、古くから給水・給湯配管系におけるバルブや弁棒などに広く用いられてきた⁶¹⁾。しかし黄銅系合金は、脱亜鉛腐食感受性をもっており、近年、水質の悪化や建築用銅管の普及、あるいは給湯水用の複雑化に伴い、温水環境下での黄銅製品の脱亜鉛腐食事例が漸増している⁶²⁾。しかし現在は、以下に述べるように耐脱亜鉛性に優れる耐脱亜鉛黄銅材料や鉛レス耐脱亜鉛黄銅材料が開発され、この問題はほとんど解決されている。

(1) 黄銅の脱亜鉛腐食と金属組織

脱亜鉛腐食は、見掛け上合金中の亜鉛が優先的に溶解し、銅成分が母材に残存する脱成分腐食の一種である。亜鉛成分が10%以下の黄銅では、脱亜鉛腐食はほとんど起こらない。しかし、淡水環境下で使用される黄銅材料は、亜鉛含有量が30%から40%の範囲のものが大部分である。さらにその多くは、 $\alpha + \beta$ の2相から成る快削黄銅棒や鍛造用黄銅棒であるため、脱亜鉛腐食感受性が高い⁶³⁾。

脱亜鉛腐食形態は、一般的に大別すると、ほぼ均一に合金内部へ浸食してゆく層状型と、局部的に浸食してゆく栓状型がある。金属組織的に分けると、 $\alpha + \beta$ 黄銅では、 β 相のみが選択脱亜鉛する形態と、 $\alpha \cdot \beta$ 両相ともに脱亜鉛する形態の2種類がある。これらの脱亜鉛腐食のいずれが起こるかは、黄銅材質や腐食環境によって支配される⁶⁴⁾。

写真6.2-9に代表的な脱亜鉛腐食形態事例を示す。

(2) 脱亜鉛腐食に及ぼす水質の影響

淡水環境下における黄銅の脱亜鉛腐食は、淡水中における様々な水質・成分、たとえば硬度、塩化物イオン濃度、pH、溶存炭酸ガス濃度(遊離炭酸濃度)、重炭酸塩濃度および温度等によって強く影響を受ける。一般に、硬度、pHおよび重炭酸塩濃度が低いほど、また塩化物イオン濃度、遊離炭酸濃度および温度が高い水質ほど脱亜鉛腐食を起こしやすい。

ヨーロッパ諸国のように硬水系、すなわち炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムあるいは硫酸カルシウムなどを多く含む水質では、黄銅表面にスケールが沈析し、強固な保護皮膜を形成するため脱亜鉛腐食は起こりにくい。一方、わが国のように軟水系に属する淡水では脱亜鉛腐食が起こりやすい⁶⁶⁾。

しかしながら脱亜鉛腐食が起こりやすい水質かどうかは、淡水の各々の水質・成分の相互作用を考慮しなければ

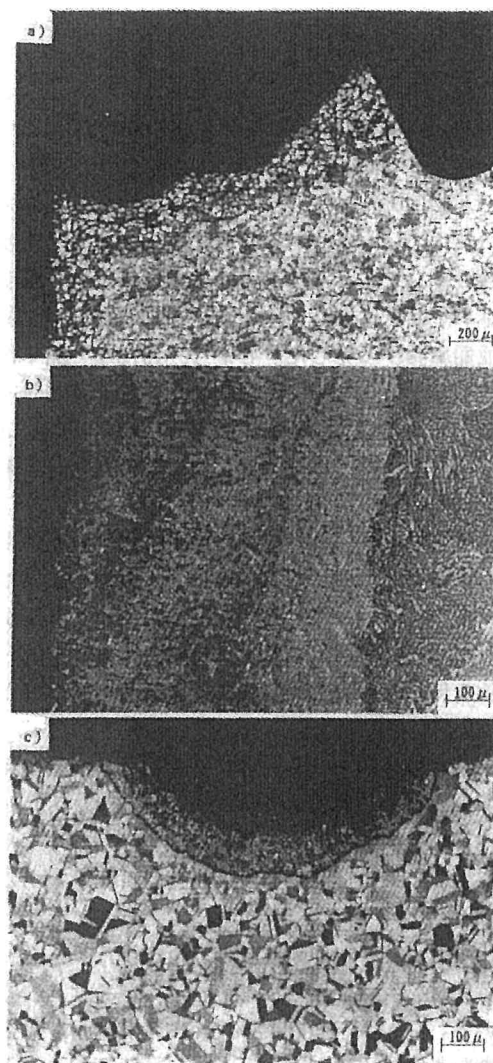


写真6.2-9 脱亜鉛腐食形態事例

- a) C3604B 層状, β 相選択腐食
- b) 黄銅鋳物 層状, $\alpha \cdot \beta$ 全相腐食
- c) C2700T 栓状腐食)

ならない。たとえば一般的には、pHが低く、重炭酸塩濃度に対して塩化物濃度の高い温水で脱亜鉛腐食の発生傾向が強いとされ、また、pHが低く、遊離炭酸濃度の高い冷水に脱亜鉛腐食の発生が顕著であるという報告がある^{63) 67)}。このように複数の因子が重なり、組み合わせざった水質で脱亜鉛腐食が発生するようである。ここで、水の腐食性を小さくするための主な水質項目とその数値は、1987年スウェーデンの食品衛生関係機関によって下記のように制定されている。

$\text{Ca}^{2+} > 20\text{mg}/\ell$, $\text{HCO}_3^- > 60\text{mg}/\ell$, pH: 7.5~9

なお、日本では、水の腐食性を小さくするための動きは現在のところなく、黄銅材料の材質改善で対処せざるをえない。

61) 渡部嘉公：伸銅技術研究会誌, 28 (1989) 12

62) 櫻井文隆, 中村克昭：伸銅技術研究会誌, 34 (1995) 10

63) T. Sukegawa and Watanabe: Proc. Int. Symp. on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo(1982) 239

64) 増子 昇, 井上 健：伸銅技術研究会誌, 23 (1984) 67

65) 増子 昇, 井上 健：伸銅技術研究会誌, 24 (1985) 106

66) 日本バルブ工業会：E C製黄銅給水栓に関する報告書 (1982)

67) L.P. Costas: Mater. Perform. 16, 8 (1977) 9