硫黄ガス環境での銀の腐食速度の推定*

南 谷 林 太 郎**

** 株式会社日立製作所 機械研究所

Estimation of Corrosion Rate of Silver Exposed to Sulfur Vapor*

Rintaro Minamitani**

** Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

The corrosion of silver when exposed to sulfur vapor was studied in a tubular vessel and a boxy vessel. The sulfur vapor released from sulfur flower reacted with the silver plate in the tubular vessel and the silver electrode of the corrosion sensor in the boxy vessel. The thickness of the corrosion product on silver plate was measured using a cathodic reduction method, and that on silver electrode was measured using a resistometry. After exposure, silver sulfide that had formed on the silver plate and silver electrode was analyzed. When sulfur vapor is released from sulfur flower, diffusion of the sulfur vapor is the main factor limiting the rate of silver corrosion. The silver corrosion rate when exposed to sulfur vapor released from sulfur flower was estimated using a diffusion network model that calculated the corrosion reaction. Sulfur vapor reacts with silver at a constant rate corresponding to a reaction probability of 3×10^{-5} . This estimation technique is useful for verifying the effectiveness of countermeasures and can be used to ensure the equipment's reliability.

Key words : silver, sulfur flowers, sulfur vapor, diffusion, corrosion reaction, reaction probability, simulation, network model

1. 緒 言

電子装置に搭載されている電子部品には、電極または接点など様々な箇所金属材料が用いられている。電子装置の小型軽量化を実現するため、微細または薄膜電極、薄膜めっき接点などからなる電子部品を採用すること、またこれらの電子部品を高密度実装することが要求されてきた。電子部品の微細構造または薄膜構造のわずかな腐食損傷は、電気特性または磁気特性を変動させて、電子装置の故障または誤動作の原因となる場合がある。電子装置の信頼性を確保するために、搭載される電子部品の腐食損傷を抑制することが課題のひとつに挙げられる¹⁾。

銀は優れた電気特性のため電子部品の配線材またはめっき材として多用されているが、硫黄ガスが共存する環境で腐食することが報告されている²⁾。硫黄ガスは下水処理場、製紙工場、製鉄所などで発生するほか、電子部品の防振材などに使用されているゴムまたは梱包材に使用されているダンボールなどからも発生する^{1), 3)}。硫黄ガスが共存する環境で電子装置を使用するにあたっては、搭載される電子部品の銀配線材またはめっき材の腐食損傷を定量化し、その腐食損傷が大きい場合には硫黄ガス環境の形成を阻止する構造を提案することが要求されている。そのため、硫黄ガス環境での銀の腐食速度を推定する方法を確立する必要がある。

単体硫黄が共存する硫黄ガス環境での銀の腐食挙動に関しては、銀の腐食速度が単体硫黄から放出される硫黄ガスの拡散に律速すること、さらに硫黄ガスの一次元拡散解析に基づき銀の腐食速度を推定できることが報告さ

れている^{4), 5)}。この方法は、一次元で近似できる簡単な構造に対して銀の腐食速度を推定するのに有効である。ただし、複雑な三次元構造である（一次元構造で近似できない）電子装置の筐体内に搭載される電子部品の銀配線材またはめっき材の腐食損傷を定量化するのには不向きといえる。

本論文では、電子装置筐体内の腐食評価に適用することを前提として、任意構造内の硫黄ガス環境での銀の腐食速度を推定する方法を確立する。

2. 単体硫黄の特性

本論文では、硫黄ガス環境での銀の腐食速度を推定する方法を検討するにあたり、安定した硫黄ガスの放出源として単体硫黄が共存する環境での銀の腐食試験および腐食解析を実施した。そこで単体硫黄の特性について簡単に述べる。

単体硫黄には、 α 硫黄（斜方晶系硫黄：rhombic sulfur）と β 硫黄（単斜晶系硫黄：monoclinic sulfur）の2種の同素体がある。 α 硫黄は 95.5℃以下で安定な王冠型の S_8 分子、また β 硫黄は 95.5～118.9℃（融点）で安定な針状晶の S_8 分子である⁶⁾。単体硫黄は、昇華して S_8 , S_6 , S_2 からなる硫黄ガスを放出する。 S_8 , S_6 , S_2 硫黄ガスのモル分率は、温度が低下するに従い S_8 の比率が増大して、90℃で $S_8 : S_6 : S_2 = 0.9 : 0.1 : 0$ となる⁷⁾。本論文では、 S_6 , S_2 硫黄ガスが十分少なく S_8 のみが存在する 80℃以下の環境を対象とした。

後述する銀の腐食解析では、単体硫黄の蒸気圧から求めた単体硫黄表面での硫黄ガス濃度を境界条件として用いる。単体硫黄の蒸気圧としては、種々の測定データ⁷⁾⁻⁹⁾、および近似式である Antoine 式¹⁰⁾ が報告されている。これらの測定データによる単体硫黄の蒸気圧の温度依存性を Fig. 1 に示す。測定データは最大 1 桁ばらついている

* 第 52 回材料と環境討論会（札幌，2005 年）で一部発表

** 〒312-0034 ひたちなか市堀口 832-2 (832-2, Horiguchi, Hitachinaka, 312-0034 Japan)

Fig. 1 Experimental data on the vapor pressure of sulfur (ref. 7: The Sulphur Data Book, ref. 8: GMELINS HANDBUCH, ref. 9: Vapor Pressure of the Chemical Elements).

ことがわかる．ここで図中 ■印の測定データは，硫黄ガスをヨウ素で滴定して求めた値であり，単体硫黄の重量減少から求めた他の測定データに比べてより正確であると報告されている⁹⁾．この測定データは，Antoine 式を用いて算出した値とほぼ一致している．ここでは，単体硫黄の蒸気圧を算出するのにばらつきの上限值を示す Antoine 式を採用した．Antoine 式は，蒸気圧 p (Pa) を温度 T (°C) の関数として式 (1) で与えられる．

$$\begin{aligned} \text{Log}(p/133.322) \\ = 6.84359 - 2500.12/(186.3 + T) \end{aligned} \quad (1)$$

3. 試験方法

本論文では，以下に示すように空間容積に対して銀表面積が比較的大きい管形容器での試験（銀表面積/空間容積 = 0.5），および銀表面積が比較的小さい箱形容器での試験（銀表面積/空間容積 = 0.001）を実施した．

3.1 管形容器での試験

管形容器での試験の概要を Fig. 2 に示す．銀板をガラス製の管形容器内に垂直に挿入し，単体硫黄から 10 mm 離れた位置にステンレス鋼製メッシュ（メッシュ間隔 2.54 mm，図示なし）で固定した．銀板（純度 99.98%，厚さ 0.3 mm）は，所定の寸法（幅 5 mm，長さ 140 mm）に切断した後に，SiC 研磨紙 #1000 で研磨，アセトン脱脂したものを用いた．また単体硫黄（純度 99.5%）約 0.05 g をステンレス鋼製容器に入れて，それを管形容器の底面に設置した．この状態で封止した管形容器を垂直に立てて恒温槽（ $70 \pm 2^\circ\text{C}$ ）内に放置し，所定の期間（100, 200, 300, 400 時間）後に取り出した．取り出した銀板を 5 mm 間隔に切断し，単体硫黄に最も近い銀板試験片を No. 1 として通し番号をつけた（Fig. 2 右）．奇数番号の試験片を用いて，試験片表面に形成された腐食生成物を走査型電子顕微鏡（日立製 S-4300，以下 SEM と称する）により観察した．また偶数番号の試験片を用いて，腐食生成物の厚さをカソード還元法（詳細は 3.3 節で説明）により測定した．

3.2 箱形容器での試験

箱形容器での試験の概要を Fig. 3 に示す．電気抵抗式

Fig. 2 Schematic diagram of tubular vessel test.

Fig. 3 Schematic diagram of boxy vessel test.

腐食センサ（以下腐食センサと称する，詳細は 3.3 節で説明）を PMMA (Polymethyl-methacrylate) 樹脂製の箱形容器内に底面から 10 mm 離して設置した．単体硫黄（純度 99.5%）約 0.5 g を容器底面に全面均一に敷詰めた．この状態で封止した箱形容器を恒温槽（30, 40, 50, 60, 70, $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ）内に放置した．試験期間中に銀電極表面に形成された腐食生成物の厚さを腐食センサにより測定し，試験後に銀電極表面に形成された腐食生成物を SEM により観察した．さらに硫黄ガス環境での銀の腐食に及ぼす相対湿度の依存性を評価するため，容器内に単体硫黄および水（0.5 ml）を共存させた環境（温度 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ ，相対湿度 100%RH）でも試験を実施した．

3.3 腐食生成物の厚さの測定方法

銀表面に形成される腐食生成物の厚さをカソード還元法¹¹⁾，または腐食センサ¹²⁾により測定した．硫黄ガス環境で銀表面に形成される腐食生成物は Ag_2S のみであると報告されており²⁾，以下では腐食生成物を Ag_2S のみと仮定した．

カソード還元法では，試験後の銀板試験片を窒素脱気した 0.1 mol/l-KCl 水溶液（ 25°C ）中で定電流電解（電流密度： $-0.05 \sim -0.5 \text{ mA/cm}^2$ ）する．腐食生成物の厚さ t_1 (nm) は式 (2) で与えられる．

$$t_1 = M_{\text{Ag}_2\text{S}} i t / (z \rho_{\text{Ag}_2\text{S}} F) \times 10^4 \quad (2)$$

ここで、 $M_{\text{Ag}_2\text{S}}$ は Ag_2S のモル質量 (247.8 g/mol), i は還元電流密度 (mA/cm^2), t は還元時間 (s), z は腐食皮膜 1 分子の還元に関与する電子数 (2 eq/mol), $\rho_{\text{Ag}_2\text{S}}$ は Ag_2S の密度 ($7.32 \text{ g}/\text{cm}^3$), F は Faraday 定数 (96485 C/eq) である. またカソード還元法では, 還元電位から腐食生成物を同定できる (Ag_2S の還元電位: -623 mV vs. SHE).

腐食センサでは, 電気絶縁性の腐食生成物である Ag_2S の形成による銀電極の断面積変化を電気抵抗変化として測定する. 腐食生成物の厚さ t_1 (nm) は式 (3) で与えられる.

$$t_1 = t_0 (1 - R_0/R_1) \times (M_{\text{Ag}_2\text{S}}/2M_{\text{Ag}}) \times (\rho_{\text{Ag}}/\rho_{\text{Ag}_2\text{S}}) \quad (3)$$

ここで、 t_0 は銀電極の初期厚さ (nm), R_0, R_1 は試験前後の銀電極の電気抵抗 (Ω), ρ_{Ag} は銀の密度 ($10.5 \text{ g}/\text{cm}^3$), M_{Ag} は銀のモル質量 ($107.9 \text{ g}/\text{mol}$) である. 銀電極 (Fig. 3) は, DC マグネトロンスパッタ装置 (ターゲット: Ag 99.99%, 背圧: $<4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 投入電力: $0.8 \text{ A} \times 358 \text{ V}$) により形成した. 銀電極の電気抵抗を 4 端子抵抗計 (アドバンテスト製 6551 形マルチメータ) で測定し, GPIB を介して PC に記録した.

4. 試験結果

4.1 管形容器での試験結果

管形容器での 70°C 単体硫黄共存試験において, 銀板試験片表面に形成された腐食生成物の SEM 観察結果を Fig. 4 に示す. 100~400 h 放置後に取り出したいずれの銀板試験片でも同じ形態の腐食生成物が観察されたため, ここでは 200 h 放置後の SEM 観察結果のみを示す. 全面に粒状ですき間のある腐食生成物が観察され, その粒径は単体硫黄に近いほど大きくなる傾向が認められた. 単体硫黄に近い No. 1, No. 3 の (単体硫黄からそれぞれ 12.5 mm, 22.5 mm 離れた) 銀板試験片では, 大型の塊状腐食生成物が観察された (Fig. 4(a), (b)). 逆に単体硫黄から遠い No. 13 以降の (単体硫黄から 72.5 mm 以上離れた) 銀板試験片では, その表面に腐食生成物は認められなかった (Fig. 4(e)). No. 1~No. 11 の銀板試験片表面に形成された腐食生成物の XMA 分析で Ag, S が検出

Fig. 4 Scanning electron micrographs of corrosion product on silver plate test piece in tubular vessel with sulfur flowers (70°C , 200 h exposure).

されたこと, 銀板試験片のカソード還元電位が Ag_2S の電位 (-623 mV vs. SHE 付近) を示したこと, 腐食生成物を Ag_2S と同定した. これより腐食生成物の厚さを式 (2) に基づき定量化した.

銀板試験片表面に形成された腐食生成物の厚さを試験時間で除して求めた腐食生成物の成長速度 (以下銀板試験片の腐食速度と称する) と単体硫黄からの距離の関係を Fig. 5 に示す. 腐食生成物の厚さは, 単体硫黄から離れるに従い薄くなり, 単体硫黄からの距離が 77.5 mm 以上ではほぼゼロ ($0.1 \text{ nm}/\text{h}$ 以下) で, Fig. 4 に示した SEM 観察結果と同じ傾向を示した. 銀板試験片の腐食速度は, 放置時間 (100~400 h) に関わらずほぼ同じ値を示した. 単体硫黄共存環境で腐食生成物の厚さが時間に比例して増加すること^{4),5)}を確認した.

4.2 箱形容器での試験結果

銀電極の設置方向 (上向き/下向き), 銀電極の幅 ($w = 0.5/1.0 \text{ mm}$) を変えた箱形容器での 70°C 単体硫黄共存試験において, 銀電極表面に形成された腐食生成物の厚さの経時変化を Fig. 6 に示す. 銀電極を下向き設置した試験では上向き設置した試験に比べて, また幅の狭い電極 $w = 0.5 \text{ mm}$ を用いた試験では幅の広い電極 $w = 1.0 \text{ mm}$ を用いた試験に比べて腐食生成物が厚いことがわかる. 銀電極の設置方向, 銀電極の幅により試験結果が大きく異なることから, 以下の試験では銀電極を上向き設

Fig. 5 Relationship between thickness of corrosion product on silver plate test piece and displacement from sulfur flowers in tubular vessel with sulfur flowers (70°C).

Fig. 6 Effect of electrode orientation (upward/downward) and width ($w = 0.5/1.0 \text{ mm}$) on thickness of corrosion product on silver electrode in boxy vessel with sulfur flowers (70°C).

置, 銀電極の幅 $w=0.5$ mm の条件に統一した。

試験温度を 30~80℃ に変えた箱形容器での単体硫黄共存試験において, 銀電極表面に形成された腐食生成物の SEM 観察結果を Fig. 7 に示す. 30~80℃ のいずれの環境に放置した銀電極表面でも, 全面に粒状ですき間 (あるいはき裂) のある腐食生成物が観察された. また Fig. 7(e) に示す 70℃, 100%RH 環境に放置した銀電極表面では, Fig. 7(c) に示す 70℃ 環境に放置した銀電極表面と同じ形態の腐食生成物が観察された. なお初期の銀電極表面 (スパッタ膜) は, Fig. 4 に示した初期の銀板表面 (SiC 研磨紙仕上げ) と比べて平坦である. このため銀電極の表面では, 銀板に比べて均質な腐食生成物が形成されたと考えられる. 銀電極表面に形成された腐食生成物の XMA 分析で下地のガラス成分に加えて Ag, S が検出されたことから, 腐食生成物を Ag_2S と同定した. これより腐食皮膜厚さを式 (3) に基づき定量化した. 銀電極表面に形成された腐食生成物の厚さの経時変化を Fig. 8 に示す. 単体硫黄共存環境で腐食生成物の厚さが時間に比例して増加すること, 温度と共に増加することを確認した. さらに腐食生成物の厚さは, 70℃ 乾燥環境と相対湿度 100%RH 環境とで比較すると差異が 10% 程度であり, Sinclair の結果^{4), 5)} と同様に相対湿度にほとんど依存しないことを確認した.

5. 解析方法

前章では安定した硫黄ガスの放出源である単体硫黄が共存する硫黄ガス環境での銀の腐食試験について報告した. 本章ではこの腐食試験に対応して硫黄ガス環境で銀の腐食速度を推定する腐食解析について検討する.

5.1 解析手順

本解析手順は, (1) 硫黄ガスの拡散係数の算出, (2) 境界条件である単体硫黄表面および銀表面での硫黄ガス濃度の算出, (3) 対象構造内部での硫黄ガス濃度分布の解析, (4) 銀腐食速度の算出の 4 項目で構成される.

(1) 硫黄ガスの拡散係数の算出

空気中における硫黄ガスの拡散係数 D_{S_8} は, 気体分子運動論に基づき 2 成分系気体の拡散係数として式 (4) で与えられる^{13), 14)}.

$$D_{\text{S}_8} = 1.858 \times 10^{-3} T^{3/2} (1/M_{\text{Air}} + 1/M_{\text{S}_8})^{1/2} / [P\sigma^2 \Omega_D^*(T)] \quad (4)$$

ここで, T は温度 (K), M_{Air} , M_{S_8} は空気および硫黄ガスのモル質量 (g/mol), P は圧力 (atm), σ は衝突直径 (Å), $\Omega_D^*(T)$ (無次元) は衝突積分である. σ , $\Omega_D^*(T)$ は Lennard-Jones の分子ポテンシャルの関係から求められる^{15)~17)}. 硫黄ガスの拡散速度は $D_{\text{S}_8} = 3.22 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (25℃), $D_{\text{S}_8} = 4.26 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (70℃) となった. なお Graham の拡散法則¹³⁾ (同温, 同圧の気体の拡散係数は分子量の平方根に逆比例する) により, 空気の拡散係数から硫黄ガスの拡散係数を簡易的に算出することもできる^{5), 6)}. この場合の硫黄ガスの拡散速度は $D_{\text{S}_8} = 3.54 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (25℃), $D_{\text{S}_8} = 4.38 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (70℃) となり, 2 成分系気体の拡散係数とはほぼ一致した.

(2) 単体硫黄表面および銀表面の硫黄ガス濃度の算出

単体硫黄表面での硫黄ガス濃度を, 気体の状態方程式

Fig. 7 Scanning electron micrographs of corrosion product on silver electrode in boxy vessel with sulfur flowers (30~80℃).

Fig. 8 Effect of temperature and relative humidity on thickness of corrosion product on silver electrode in boxy vessel with sulfur flowers (30~80℃).

に単体硫黄の蒸気圧と試験温度を代入して算出した. 70℃での単体硫黄表面の硫黄ガス濃度は, $C_0 = 5.53 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^3$ (25℃), $C_0 = 5.74 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^3$ (70℃) となった.

硫黄ガスを構成する S_8 分子は銀表面に衝突し, 衝突した S_8 分子のうちある割合 (腐食反応確率) γ の S_8 分子のみが腐食反応 (銀の硫化反応) に寄与する^{13), 18)}. この場合, 銀表面の硫黄ガス濃度は腐食反応によりすべて消費されずに $C_0 \neq 0$ となる. そこで以下に示す拡散ネットワークモデルにおいて, 銀の腐食反応確率 γ に相当する微小要素 (S_8 分子の物質移動抵抗) を追加した仮定の銀表面を形成することにより, その仮定表面での硫黄ガス濃度を便宜上 $C_0 = 0$ とした.

(3) 硫黄ガス濃度分布の解析

対象構造内の硫黄ガス濃度分布を, Fick の拡散則に基づく拡散ネットワークモデルを用いて解析する. 本解析では, 定常解析を行うこととして静的モデルを構築した.

拡散ネットワークモデルによる解析では, まず対象構造内の空間を複数の微小要素に分割し, 微小要素間の拡散抵抗の関係から各点での物質移動量のバランスをとる. 微小要素内の中心に節点 $C_{i,j,k}$ (代表点) を設定すると (Fig. 9, 10 で後記する), x, y, z 方向の拡散抵抗はそれぞれ式 (5)~(7) で表される.

$$R_{xl} = R_{xr} = 1/D_{S_8} (\Delta x / (\Delta y \Delta z)) \quad (5)$$

$$R_{yb} = R_{yf} = 1/D_{S_8} (\Delta y / (\Delta x \Delta z)) \quad (6)$$

$$R_{zd} = R_{zu} = 1/D_{S_8} (\Delta z / (\Delta x \Delta y)) \quad (7)$$

ここで、 D_{S_8} は硫黄ガスの拡散係数、 Δx 、 Δy 、 Δz は微小要素の x 、 y 、 z 方向の長さである。

また銀の腐食反応確率 γ に対応した S_8 分子の物質移動抵抗は、気体分子運動論に基づき式(8)で与えられる。

$$R_{mt} = 1/(\gamma \sqrt{kT/2\pi m}) \quad (8)$$

ここで、 γ は腐食反応確率、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 m は S_8 分子の質量である。

つぎに微小要素に流入する硫黄ガスを+、流出する硫黄ガスを-とすると、硫黄ガス移動量のバランスは式(9)で表される。

$$\begin{aligned} & (C_{i-1,j,k} - C_{i,j,k})/R_{xl} - (C_{i,j,k} - C_{i+1,j,k})/R_{xr} \\ & + (C_{i,j-1,k} - C_{i,j,k})/R_{yb} - (C_{i,j,k} - C_{i,j+1,k})/R_{yf} \\ & + (C_{i,j,k-1} - C_{i,j,k})/R_{zd} - (C_{i,j,k} - C_{i,j,k+1})/R_{zu} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

各微小要素について式(9)を作成し、境界条件として単体硫黄表面及び銀試料表面での硫黄ガス濃度を加えると、各節点の硫黄ガス濃度を未知数とする連立一次方程式ができる。この連立一次方程式を解くことにより、各節点での硫黄ガス濃度を求める。

(4) 銀の腐食速度の算出

硫黄ガス環境での銀の腐食反応は式(10)で表される^{4), 5)}。

ここで硫黄ガス環境での銀の腐食速度は相対湿度にほとんど依存していないため、この腐食を水膜中の電気化学反応のみで説明することはできない。本論文では、便宜上いずれの相対湿度でも式(10)が成立すると仮定した。式(10)では、銀16 molは硫黄ガス(S_8)1 molと反応して硫化銀(Ag_2S)8 molを生成する。したがって銀の腐食速度 w (nm/h)は、銀表面での硫黄ガスのモル流束 J (mol/m²s)を用いて、式(11)で与えられる。

$$w = (8J \cdot M_{Ag_2S} / \rho_{Ag_2S}) \times 3.6 \times 10^6 \quad (11)$$

ここで、 M_{Ag_2S} は Ag_2S のモル質量 (g/mol)、 ρ_{Ag_2S} は Ag_2S の密度 (7.32 g/cm³)である。なお銀表面での硫黄ガスのモル流束 J (mol/m²s)は、式(8)に基づき式(12)で与えられる。

$$J = C_0/R_{mt} = C_0(\gamma \sqrt{kT/2\pi m}) \quad (12)$$

ここで、 C_0 は銀表面節点における硫黄ガス濃度 (mol/m³)である。

5.2 解析対象

管形容器での試験 (Fig. 2)、および箱形容器での試験 (Fig. 3)を解析対象とした。管形容器での解析に用いたモデルをFig. 9に示す。銀板のほぼ整数分の一となる微小要素 (0.85×0.85×2.5 mm)で構成された拡散ネットワークモデル (接点数4,076、要素数10,412)を採用した。また箱形容器での解析に用いたモデルをFig. 10に示す。銀電極の幅と同じ寸法の微小要素 (0.5×0.5×1 mm (単位厚さ))で構成された拡散ネットワークモデル (接点数4,052、要素数7,878)を採用した。

6. 腐食解析結果

6.1 管形容器での解析結果

管形容器での70℃単体硫黄共存解析において、銀板試

Fig. 9 Analytical model for tubular vessel test structure.

Fig. 10 Analytical model for boxy vessel test structure.

Fig. 11 Relationship between analytical corrosion rate of silver plate test piece and displacement from sulfur flowers in tubular vessel with sulfur flowers (70℃).

験片の腐食速度の解析値と単体硫黄からの距離の関係をFig. 11に示す。図中にFig. 5で示した銀板試験片の腐食生成物の厚さから換算した銀板試験片の腐食速度の試験値を併記した。銀の腐食反応確率 $\gamma = 3 \times 10^{-5}$ の場合、解析値は試験値と±30%で一致した。腐食反応を考慮した拡散解析結果は、単体硫黄から離れるに従い腐食速度が減少する試験結果の傾向を再現している。

6.2 箱形容器での解析結果

温度を変えた箱形容器での30～80℃単体硫黄共存解析において、銀電極 (上向き設置) の腐食速度の解析値をFig. 12に示す。この解析結果は5.1 (2)に示した単体硫

Fig. 12 Temperature dependence of analytical corrosion rate of silver electrode in boxy vessel with sulfur flowers (30–80°C).

黄表面の硫黄ガス濃度および式(4)に示した硫黄ガスの拡散係数の温度依存性を考慮して算出した。なお腐食センサの銀電極の密度は 8.8 g/cm^3 であるのに対して、銀板の密度は 10.5 g/cm^3 と銀電極の密度に比べて 1.19 倍大きい¹²⁾。そこで銀板の腐食速度を基準として、銀電極の腐食速度の解析値として、式(12)により算出した値を 1.19 倍した値を採用した。図中に Fig. 8 で示した腐食生成物の厚さを放置時間で除して求めた腐食速度の試験値を併記した。銀の腐食反応確率 $\gamma = 3 \times 10^{-5}$ の場合、解析値は試験値と $\pm 30\%$ で一致した。腐食反応を考慮した拡散解析結果は、温度に対して指数的に増大する試験結果の傾向を再現している。

7. 考 察

単体硫黄は安定した硫黄ガスの発生源であるため、単体硫黄が共存する硫黄ガス環境での腐食挙動を評価した。単体硫黄から放出される硫黄ガス環境での銀の腐食挙動に関して、銀表面に形成された腐食生成物は Ag_2S のみであること、銀の腐食生成物の厚さが時間に比例して増加すること、さらに相対湿度に依存しないことを確認した。硫黄ガス環境で銀表面に形成された腐食生成物は、Fig. 4, 7 に示すように粒状または塊状の Ag_2S で、すき間またはき裂の存在が認められた。硫黄ガスはこのすき間またはき裂を介して銀表面まで容易に到達できるため、いずれの腐食生成物も保護性が低く硫黄ガスの拡散障壁として機能しないと推定される。これは、腐食生成物の厚さが時間に比例して増加することを裏付けている。また銀の腐食生成物が Ag_2S のみであること、銀の腐食量が相対湿度に依存しないことから、銀の腐食反応は式(11)で表される硫化反応が主体といえる。

本論文では、硫黄ガスを構成する S_8 分子は銀表面に衝突し、衝突した S_8 分子のうちある割合 γ で腐食反応が生じるという腐食反応確率 γ を採用した^{13), 18)}。腐食反応確率 γ は材料と気体分子との組合せにより定まる値であり、実験的に求められる¹⁸⁾。空間容積に対して銀表面積が比較的大きい管形容器での試験(銀表面積/空間容積 = 0.5)、または銀表面積が比較的小さい箱形容器での試験(銀表面積/空間容積 = 0.001)の結果に基づき、硫黄ガス

環境での銀の腐食反応確率を $\gamma = 3 \times 10^{-5}$ と推定した。空間容積に対する銀表面積比が大きく異なる 2 種類の試験結果から推定した腐食反応確率が同じ値を示したことは、腐食反応を考慮した拡散解析が妥当であるといえる。

管形容器環境において、Fig. 11 に示すように、腐食反応(腐食反応確率 $\gamma = 3 \times 10^{-5}$)を考慮した拡散解析結果は、単体硫黄から離れるに従い腐食速度が減少する試験結果の傾向を再現している。また箱形容器環境において、Fig. 12 に示すように温度を変えた腐食速度の解析結果は温度に対して指数的に増大する試験結果の傾向を再現している。定量的には解析値は試験値と $\pm 30\%$ で一致した。したがって、硫黄ガス環境での銀の腐食速度を決定するのは主として硫黄ガスの拡散であり、それに加えて腐食反応(腐食反応確率は $\gamma = 3 \times 10^{-5}$)も寄与する。

なお腐食反応を考慮した拡散解析において、腐食反応確率が $\gamma \gg 3 \times 10^{-5}$ の場合では腐食速度は硫黄ガスの拡散にのみ律速し、腐食反応確率が $\gamma \ll 3 \times 10^{-5}$ の場合では腐食速度は腐食反応にのみ律速する。ここで腐食速度が拡散にのみ律速すると仮定した場合(腐食反応確率が $\gamma = 1$ の場合)、銀の腐食速度を過大評価することになる。管形容器環境での解析値(Fig. 11)は試験値に比べて $1/2 \sim 1/3$ の値、また箱形容器環境での解析値(Fig. 12)は試験値に比べて約 2 倍の値を示した。この管形容器環境での解析結果は、単体硫黄に近い銀板端部付近で銀の腐食速度を過大評価して硫黄ガスを過剰に消費したため、銀板端部以外の箇所で腐食速度を過小評価したと考えられる。

電子装置では、ゴムを防振材、衝撃緩衝材、防音材、または封止材として使用する。ゴムには加硫材または加硫促進剤として硫黄が含有されていることがある。このゴム中の硫黄から放出される硫黄ガスにより、電子装置に搭載されている電子部品の銀配線または銀めっきが腐食する。本論文では、安定した硫黄ガスの放出源である単体硫黄を用いた硫黄ガス環境で銀の腐食速度を推定する方法を確立した。単体硫黄に代わりゴムから放出される硫黄ガス濃度を境界条件として与えれば、電子装置筐体内の硫黄ガス環境における電子部品の銀配線または銀めっきの腐食速度を推定できる。

8. 結 言

(1) 単体硫黄が共存する硫黄ガス環境で、銀表面に形成された腐食生成物は Ag_2S のみであり、銀の腐食生成物の厚さは時間に比例して増加し、相対湿度に依存しない。銀の腐食反応は硫化反応 $16\text{Ag} + \text{S}_8 = 8\text{Ag}_2\text{S}$ が主体である。

(2) 硫黄ガス環境での銀の腐食速度を決定するのは主として硫黄ガスの拡散であり、それに加えて腐食反応も寄与する。その腐食反応確率は 3×10^{-5} である。

(3) 腐食反応を考慮した拡散解析により、単体硫黄が共存する環境での銀の腐食速度を推定する方法を確立した。

参 考 文 献

- 1) 石川雄一, 尾崎敏範, 日本材料学会腐食防食部門委員会第200回例会資料, p.28 (1997).
- 2) S. Shiga, N. Shibata, H. Suda and A. Matsuda, *Furukawa Review*, **76**, 93 (1985).
- 3) 南谷林太郎, 腐食防食協会第33回技術セミナー資料, p.41 (2003).
- 4) B. T. Reagor, J. D. Sinclair, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 701 (1981).
- 5) J. D. Sinclair, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 33 (1982).
- 6) 長倉三郎ほか編, 「岩波理化学辞典第5版」, pp.イ001, 岩波書店 (1998).
- 7) Ed. by W. N. Tuller, "The Sulphur Data Book", p.26, McGraw-Hill Book Co. (1954).
- 8) GMELIN-INSTITUT, "GMELINS HANDBUCH", S: Mvol.A3 (1953).
- 9) A. N. Nesmeyanor, "Vapor Pressure of the Chemical Elements", translated from 1961 Russian ed., pp.314-320, Elsevier, New York (1963).
- 10) 日本化学会編, "化学便覧基礎編", pp.II177-180, 丸善 (2004).
- 11) S. J. Krumbein, B. Newell and V. Pascucci, *J. Test. Eval.*, **17**, 357 (1989).
- 12) R. Minamitani, T. Amanuma and K. Matsui, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, 476 (2005).
- 13) P. A. Atkins, *Physical Chemistry* 4th edition, pp.721-747 (1990).
- 14) 浅野康一, 「物質移動の基礎と応用」, pp.14-16, 丸善 (2004).
- 15) 日本化学会編, 「化学便覧基礎編」, pp.II130-135, 丸善 (2004).
- 16) J. O. Hirschfelder, R. B. Byron and E. L. Spots, *J. Chem. Phys.*, **16**, 968 (1948).
- 17) J. O. Hirschfelder, R. B. Byron and E. L. Spots, *Chem. Rev.*, **44**, 205 (1949).
- 18) L. Volpe and J. Peterson, *Corrs. Sci.*, **29**, 1179 (1989).

(Manuscript received October 4, 2006;
in final form January 11, 2007)

要 旨

硫黄ガス環境での銀の腐食を管形容器および箱形容器を用いて検討した。単体硫黄から放出される硫黄ガスは、管形容器内の銀板および箱形容器内の腐食センサの銀電極と反応する。銀板の表面に形成された腐食生成物の厚さはカソード還元法により、銀電極の表面に形成された腐食生成物の厚さはレジストメトリにより測定した。暴露後に銀板および銀電極の表面に形成された腐食生成物を分析し、硫化物であることを確認した。単体硫黄から放出される硫黄ガス環境で銀の腐食速度を決定するのは硫黄ガスの拡散である。単体硫黄から放出される硫黄ガス環境での銀の腐食速度は、腐食反応を考慮した拡散ネットワークモデルを用いて推定される。硫黄ガスは、 3×10^{-5} の反応確率に対応する一定速度で銀と反応する。この推定技術は、電子装置の効果的な防食対策を検証し、装置信頼性を向上させるのに有効である。

キーワード 銀, 単体硫黄, 硫黄ガス, 拡散, 腐食反応, 反応確率, シミュレーション, ネットワークモデル