ゴムからのアウトガスによる銀の微小腐食挙動解析 (第1報)

—腐食要因の解明—

面田 真孝*, 大鹿 泰造**, 酒井 潤一*, 石川 雄一***

* 早稲田大学 理工学研究科

** 早稲田大学 理工学研究科, 現: 日本碍子株式会社

*** 横浜国立大学

Corrosion Behavior of Silver by Outgassed Sulfur Species from Vulcanized Rubber (1)

— Examination of Corrosion Factors —

Masataka Omoda*, Oshika Taizo**, Jun'ichi Sakai* and Yuichi Ishikawa***

* Waseda University (School of Science and Engineering)

** Waseda University (School of Science and Engineering, Presently NGK INSULATORS, LTD)

*** Yokohama National University (International Student Center)

Corrosion factors which influence the corrosion of silver by outgassed sulfur species from vulcanized rubber have been investigated by means of quartz crystal microbalance technique (QCM) and cathodic reduction technique. Silver sulfide was the only corrosion product identified during all the tests. Corrosion progressed linearly with time and the corrosion rate did not depend on humidity, but depended markedly on the temperature and the volume of rubber contained. In addition, it is clarified that the corrosion rate varies according to the types of rubber and even among various chloroprene products. Thus it is considered that the corrosion behavior of silver with vulcanized rubber is determined by the concentration of the sulfur gas species outgassed from the rubber. The free sulfur in the rubber is assumed to be the source. It may be suggested that the outgassing of sulfur gas is determined by diffusion of sulfur molecule S_x ($x=2-8$) in the rubber and this diffusion process determined the corrosion rate of silver.

Key words : silver, corrosion, rubber, corrosion rate, activation energy, rate-determining process

1. 緒 言

近年, 携帯電話, PC, 自動車などに使用される電子機器部品は小型化, 高集積化, 軽量化が進んでいる。それに伴い, 製品に使用される電子材料も微細化, 薄膜化が進んだため, 材料の腐食許容量が大きく減少している。

銀は, 高い熱伝導性, 電気伝導性を有する上に耐酸化性も良いため, 電子部品の接点, 回路材料, 微小配線材料, 光ディスク反射膜材料などとして用いられている。さらに近年では, より高性能な銀合金の開発が進んでおり, DVD 反射膜への使用も検討されている¹⁾。しかし, 硫化皮膜を生成しやすいため, 硫化によるトラブルが報告されている²⁾。

大気³⁾, 硫黄を含むガス⁴⁾⁻⁶⁾, 硫黄華⁷⁾⁻¹⁰⁾ による銀の腐食に関する研究は行われている。ゴムは電子機器に主にクッション材として使用され, ゴムから放出される硫黄ガスが腐食原因となることがある¹¹⁾。しかし, ゴムから発生する硫黄ガスによる銀の腐食については, 研究が少ない^{11), 12)}。そこで, 本研究では, 電子機器の内部に銀と共に存在する加硫ゴムを硫黄源として, 銀の微小腐食挙

動研究を行い, 加硫ゴムが銀の腐食に影響を及ぼす温度, 相対湿度, ゴム量などの因子について検討した。さらに, ゴムの種類の違いと, 同一種類であるがメーカーの違うゴムによる銀の腐食挙動の違いも検討した。

2. 実験方法

2.1 実験方法

腐食速度の評価は, QCM 法と定電流カソード還元法の2種によった。

2.1.1 QCM 法

水晶は厚み方向に交流電圧を印加すると, 逆圧電効果により, セン断方向に共鳴振動を起こす。QCM 法は水晶の共振周波数変化から水晶上に生成した薄膜の質量変化を測定する手法である¹³⁾。

今回は, 前報と同様に⁸⁾⁻¹⁰⁾, 銀の腐食による質量変化に QCM 法を適用し, μg オーダーでの質量変化を測定した。

(a) 試験片作製 水晶振動子(北斗電工(株)製)は, 6 MHz, AT カット¹⁴⁾ のものを使用した。水晶への銀の蒸着には真空蒸着法を用いた。真空蒸着装置の圧力が 10^{-5} Pa 台に到達してから蒸着を行った。銀を蒸着する前に水晶表面に銀との密着性が良いクロムを薄く蒸着した後, 約 $0.5\sim0.7\ \mu\text{m}$ の銀を試験片の表裏に蒸着した。蒸着条件は, 20 mA, 90 s とした。表裏の導通には, 銀ペーストを用いて導電性を持たせ一体化した。蒸着の際,

*** 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 (3-4-1, Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555 Japan)

*** 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1 (79-1, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501 Japan)

クロムは蒸発しにくいので、クロム片（水晶から約 5 cm）を乗せるバスケットを銀のそれ（水晶から約 9 cm）より近い位置とした。作成した試験片は 1.33 cm² の電極面積を持ち、表側のみゴムからアウトガスする硫黄ガスに暴露した。

(b) QCM 法から得られる周波数変化から質量変化への換算 周波数変化を質量変化に換算するために Sauerbrey の式¹⁵⁾を用いた。

$$\Delta m / \Delta f = -(\mu_q \rho_q)^{1/2} / (2 f_0^2) \quad (1)$$

ここで、

f_0 : 水晶の共振周波数: 6×10^6 Hz (AT カット)

μ_q : 水晶の剛性率: 2.95×10^{11} g cm⁻¹s⁻²

ρ_q : 水晶の密度: 2.65 g cm⁻³

上記の値を代入すると、

$$\Delta m / \Delta f = -1.23 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \quad (2)$$

これより、1 Hz の周波数減少は、 1.23×10^{-8} g cm⁻² の質量増加に相当する。

2.1.2 定電流カソード還元法

定電流カソード還元法は、試験片に定電流を流すことで、電位-時間曲線（クロノポテンシオグラム）を描き、そこから腐食生成物が Ag にすべて還元される遷移時間を作図で求め、その時間から還元で消費した電気量を求める方法である。また、還元電位から腐食生成物の同定が可能である。従来研究では、0.1 M KCl 水溶液中、0.02 ~ 0.09 mA cm⁻² の電流密度で Ag₂S の還元電位は -700 ~ -900 mV vs.SSE であることが報告されている^{16), 17)}。本試験では、同様に 0.1 M KCl 水溶液を用い、0.05 mA cm⁻² の電流密度をかけ、遷移時間を求めることで、還元に要した電気量を求めた。

遷移時間は電気化学的に定められた作図法により求めた¹⁸⁾。遷移時間から電気量への換算は、電流効率を 100% とし、電流密度を本試験で使用している 0.05 mA cm⁻² で腐食生成物を還元したとし、還元に要した時間を t s、電極面積を x cm² とすると、還元に要した総電気量は、

$$t [\text{s}] \times (5.0 \times 10^{-5} [\text{A cm}^{-2}]) \times x [\text{cm}^2] \\ = t \times (5.0 \times 10^{-5}) \times x [\text{C}]$$

よって、反応した Ag₂S のモル数は

$$\frac{t \times (5.0 \times 10^{-5}) \times x}{96500 \times 2} \\ = 2.6 \times 10^{-10} \times t \times x [\text{mol}]$$

腐食生成物の分子量を M g mol⁻¹ とすると、反応した腐食生成物の質量は、

$$\frac{t \times (5.0 \times 10^{-5}) \times x \times M}{96500 \times 2} \\ = 2.6 \times 10^{-10} \times t \times x \times M [\text{g}]$$

よって、単位面積当たりの腐食量は、 $2.6 \times 10^{-4} \times t \times M$ μg cm⁻² と計算できる。

試験片作成 QCM 法の試験片を作る際に、18×18 mm² のカバーガラス（ホウケイ酸ガラス）に銀を蒸着し、定電流カソード還元法の試験片として用いた。Fig. 1 に示すように、銅線を試験片にはんだ付けした後、試験片の上半分と銅線をテフロンスプレーでコーティングし、電極面積 x を 1.62 cm² とした。

2.1.3 硫黄量の測定方法

すべての供試ゴムの全硫黄量の測定には、JIS K 6233 を

Fig. 1 Test piece used for cathodic reduction measurement.

用いた。また、遊離硫黄量は、ゴム 7 g を細断、秤量後アセトンにて 16 h ソックスレー抽出し、抽出物はテトラヒドロフランに溶解させ、10 ml に定容し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS; Gas Chromatograph – Mass Spectroscopy）で測定した。検量線は、結晶硫黄を用い、テトラヒドロフランに溶解希釈し、GC-MS で測定した。

2.2 実験装置の概要

QCM は北斗電工(株)製 HQ-101B と HQ-101C を使用した。また、暴露容器として、QCM 法では、底面が直径 120 mm の円で高さが 180 mm の円筒ガラスセルを用い、定電流カソード還元法では、底面が直径 35 mm の円で高さが 120 mm の円筒ガラスセルを用いた。いずれの方法でもガラスセルの底面にゴムを置き、ゴム表面から 2 cm の高さに試験片が位置するように設定した。

2.3 腐食生成物の同定

2.3.1 表面形態観察と腐食生成物の元素分析

走査型電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscope）日立ハイテクノロジーズ(株)S-3000N を用いた。また、同装置と併設の、エネルギー分散 X 線分析装置（EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）(株)堀場製作所製 EMAX ENERGY EX-300 を用いて、暴露試験片の元素分布を測定した。

2.3.2 XRD 測定による腐食生成物の同定

湾曲 IP X 線回折装置（XRD: X-Ray Diffractometer）理学電機(株)製 RINT RAPID を用いた。測定条件は、ターゲット: Co, 出力電圧: 40 kV, 出力電流: 20 mA, 測定間隔: 0.2°/step, 測定時間: 5 min, 測定角度: 0~160°とした。

2.4 実験条件

供試ゴムには主に市販のメーカー A 製のロール状のクロロブレンゴム（CR-A）を 10×5×1 mm³ のサイズに裁断したものを用いた。腐食要因を Table 1 のように変えて、腐食試験を行った。すなわち、温度を 31~71 °C、相対湿度を 10~75%RH、ゴムの体積を 50~50000 mm³、ゴムの表面積を 1300, 3000 mm² と変化させた。表中に示したように QCM 法または定電流カソード還元法のどちらかを用いて腐食速度を測定した。しかし相対湿度の影響を調べる実験では両測定法を用い、測定法により腐食速度に違いがないことを確認した。特記してない限り、

Table 1 Corrosion factors examined in the present study.

Temperature (°C)	Relative humidity (%)	Rubber volume V_R (mm ³)	Rubber surface area (mm ²)	Rubber types	Measuring techniques
31	75	500	1300	Chloroprene prepared by maker A (CR-A)	Cathodic reduction
48	75	500	1300		
60	75	500	1300		
71	75	500	1300		
71	75	500	3000		
71	75	50	1300		QCM
71	75	500	1300		
71	75	5000	1300		
71	75	50000	1300		
71	10	500	1300		
71	40	500	1300		Both QCM and Cathodic reduction are employed
71	75	500	1300		
71	75	500	1300	Chloroprene prepared by maker B (CR-B)	QCM
71	75	500	1300	Chloroprene prepared by maker C (CR-C)	
71	75	500	1300	EPDM	Cathodic reduction
71	75	500	1300	NBR	

*The test piece was set at a distance of 2 cm from the rubber placed on the bottom of a glass cell and the exposure was continued for 5 days unless otherwise noted.

腐食試験は試験片とゴムの距離を 2 cm、暴露期間 5 日で実施した。温度は恒温槽を用いて制御し、相対湿度は飽和塩水溶液 (10% : LiBr, 40% : NaBr, 75% : NaCl) を用いて制御した。また、ゴム量は $10 \times 5 \times 1$ mm³ のサイズのゴムの使用個数を変えて、変化させた。使用した CR ゴムの密度は 1.14 g cm⁻³ である。

また、ゴム材料の違いによる銀の腐食挙動の違いを検討するため、表の下欄に示すように、メーカーの違うクロロプレングム CR-B と CR-C、そして種類の異なるゴム材料として、EPDM (エチレンプロピレンゴム)、NBR (ニトリルゴム) を用いて腐食試験を行った。

3. 実験結果

3.1 腐食生成物の形態と種類

71°C, 75%RH, ゴム量 $V_R = 500$ mm³ で 1 週間暴露を行った試験片の SEM による観察例を Fig. 2 に示す。Fig. 2 a) に見られるような $10 \mu\text{m}$ 以上の不均一な羽毛状の生成物が試験片端部に観察された。また、Fig. 2 b) に見られるように、中央部では、数 μm 程度の小さな塊状の腐食生成物が確認できた。後で述べるゴムからアウトガスする硫黄ガスの大気中の拡散が端部では 3 次元方向からとなり、飛来する硫黄ガス量が中央部に比べて多くなるためと考えられる。

Fig. 3 に 75°C, 40%RH, $V_R = 500$ mm³, 銀試験片-ゴム間距離 3 cm で 1 週間暴露を行った試験片中央部を EDX 分析した結果を示す。Fig. 3 a) において、腐食による特徴的な変化が見られない部分を Spot-1, 塊状生成物付近にある黒く見える部分を Spot-2, 白い斑点部分を Spot-3, 塊状部分を Spot-4 とし、EDX による点分析を行った。その結果を Fig. 3 b) に示す。Spot-1, Spot-2 では、

Fig. 2 SEM images of a QCM test piece exposed to the environment containing chloroprene A (CR-A) of $V_R = 500$ mm³. The test piece was kept at 71°C and 75%RH for 5 days. a) Edge of the test piece, b) Center of the test piece

S があまり検出されず、下地のガラスの Si と O がよく検出された。Spot-3 では、Spot-1, 2 と比べて若干 S のピークが大きくなった。Spot-4 では、下地の Si と O のピークがほとんど出ずに、Ag, S のピークがよく検出された。これから、塊状の生成物は Ag₂S であると推察できる。なお塩化物は検出されなかった。

Fig. 4 に 75°C, 40% RH, $V_R = 500$ mm³, 銀試験片-ゴ

Fig. 3 a) EDX point analysis location, and b) an example of EDX elemental analysis spectrum for a cathodic reduction test piece exposed to the environment containing CR-A of $V_R = 500 \text{ mm}^3$. The test piece was set at a distance of 3 cm from the rubber and kept at 75 °C and 40%RH for a week.

ム間距離 3 cm で 1 週間暴露を行った試験片の XRD パターンを示す。a) は試験片中央部での測定結果, b) は試験片端部における測定結果である。試験片中央部では Ag のピークのみが検出され, 端部では Ag と Ag_2S のピークが検出された。中央部の腐食生成物は量が少ないため, X 線回折では Ag_2S のピークが検出されなかったものと考えられる。以上の結果から本試験の主要な腐食生成物は Ag_2S であると考えられる。

3.2 銀の腐食速度

Fig. 5 に, QCM の周波数変化を示す。周波数は時間と共に低下し, 腐食による質量増加を示した。QCM を用いた測定において, 時間と周波数変化の関係は線形であった。このことは, 定電流カソード還元法による測定で, 腐食速度 r が時間変化しないと仮定して算出することが可能であることを示している。また, QCM 法と定電流カソード還元法による腐食速度測定結果は, 同一条件では, 後に示すように (Fig. 7), ほぼ同じ値となった。

さらに定電流カソード還元において, Ag_2S の還元電位は従来報告されている還元電位 $-700 \sim -900 \text{ mV vs. SSE}$ とほぼ一致することを確認した。これは試験片中央部の小塊状の腐食生成物が Ag_2S であることを示唆した EDX 分析結果を支持するものである。

3.3 温度の影響

Fig. 6 に腐食速度を温度に対してプロットした結果を示す。クロロプレンゴムによる銀の微小腐食は温度に強く依存した。温度が上がるにつれ腐食速度は増加し,

Fig. 4 An example of XRD patterns for a silver test piece exposed to the environment containing CR-A of $V_R = 500 \text{ mm}^3$. The test piece was set at a distance of 3 cm from the rubber and kept at 75 °C and 40%RH for a week. a) Center of the test piece, b) Edge of the test piece

Fig. 5 An example of a linear relationship between frequency change of a QCM and exposure time. The test piece was kept at 71 °C and 75%RH with CR-A of $V_R = 500 \text{ mm}^3$.

Fig. 6 Effect of temperature on the corrosion rate of silver exposed to the environment containing CR-A of $V_R = 500 \text{ mm}^3$ at 75%RH measured by cathodic reduction.

Fig. 7 Relation between relative humidity and the corrosion rate at 71°C with CR-A of $V_R = 500 \text{ mm}^3$ measured by both QCM and cathodic reduction.

Fig. 8 Relation between the volume of CR-A (V_R) contained and the corrosion rate at 71°C and 75%RH measured by QCM.

30°Cと比べると70°Cでは腐食速度は約40倍になった。

3.4 相対湿度の影響

Fig. 7に腐食速度と相対湿度の関係を示す。◆印で示したQCM測定結果では腐食速度は、相対湿度に依存せず一定であった。また同様に、□で示した定電流カソード還元測定結果では、腐食速度はばらつきがやや大きいものの、相対湿度にほとんど依存しなかった。腐食速度が相対湿度にほとんど依存しないことは、硫黄華による銀の腐食測定結果と同様であった⁹⁾。またQCM測定結果と定電流カソード還元測定結果が平均値で見ると、よく一致している。したがって両測定法を補完的に用いることが可能である。

3.5 ゴム量及び表面積の影響

Fig. 8は腐食速度 r と使用したゴム量(体積) V_R の関係を示したものである。腐食速度はゴム量の増加につれて大きくなり、対数に比例関係で増加することを示した。また、ゴム体積を一定にして、表面積を 1300 mm^2 から 3000 mm^2 に増大させて、ゴム表面積の腐食速度への影響を検討した。その結果をFig. 9に示す。測定結果にかなりばらつきが大きい、表面積を増大させてもかえって腐食速度が低下する結果となった。このことから、表面積は腐食速度にほとんど影響しないものと考えられ

Fig. 9 Relation between the surface area of CR-A contained and the corrosion rate at 71°C and 75%RH measured by cathodic reduction. The surface area was changed, while the volume was kept constant at $V_R = 500 \text{ mm}^3$.

Fig. 10 Comparison of the corrosion rates at 71°C and 75%RH measured by cathodic reduction between various types of rubber of $V_R = 500 \text{ mm}^3$ contained.

る。

3.6 ゴムの種類及びメーカーの違いによる影響

Fig. 10に3種のゴム材料とメーカーの異なるクロロブレンゴム測定結果をまとめて示す。本実験では、銀の腐食速度はゴムの種類によりEPDM>CR>NBRの順番に小さくなった。また、3種類のクロロブレンゴム製品による腐食速度違いは、ゴム材料の違いによるものとはほぼ匹敵するほどの大きさであった。

4. 考 察

4.1 ゴムからのアウトガス

本実験結果では、同定できた腐食生成物は Ag_2S のみであった。このことは、ゴムから銀の硫化を促進する硫黄ガスが発生していることを示唆している。

3.6に述べたゴムによる腐食速度の違いの原因としてゴム製造時の加硫状態の違いに着目し、ゴム中の遊離硫黄量と全硫黄量を求めた。ここでは、遊離硫黄とは、架橋に使われていない硫黄のこととし、全硫黄とは架橋に使われている硫黄と使われていない硫黄を合わせたもの

Fig. 11 Relation between the concentration of the total sulfur detected in the rubbers and the corrosion rate at 71°C and 75%RH with various rubbers of $V_R = 500 \text{ mm}^3$ measured by QCM.

とする。遊離硫黄量は検出限界の 4 ppm 以下であった。また、Fig. 11 に示すように、3 種のゴム材料の全硫黄量と腐食速度の間には相関関係がなかった。このことは南谷¹²⁾が指摘したように、検出限界以下の遊離硫黄量がゴムの種類および異なるクロロブレンゴム製品による腐食速度の違いの主要原因と推察される。すなわちゴム分子の架橋に用いられず、分子間にフリーで存在する硫黄分子 S_x ($x=2\sim 8$) がゴム中からアウトガスとして銀を腐食したものと考えられる。遊離硫黄量は、加硫剤やその添加量、製造プロセスが違う¹⁹⁾ ことにより変化するため、加硫ゴムによる腐食速度は、ゴムの種類ではなく、ゴムの製造ロットにより異なってくるものと考えられる。

硫黄ガスが H_2S や OCS などの場合、銀の腐食速度は相対湿度に依存することが知られている²⁰⁾。一方硫黄華の場合、銀の腐食速度は相対湿度にほとんど依存しない⁷⁾⁻¹⁰⁾。この違いは、硫黄華から発生する硫黄ガス (S_8 が主体) は必ずしも水膜を必要としないで、Ag を腐食することによるものであろう。Wagner が 220 °C での溶融硫黄による銀の硫化で示した電気化学的メカニズム²¹⁾と同様な解離した硫黄原子が吸着した Ag 表面での S のイオン化と Ag のイオン化を伴うものと推測される。

一方、 H_2S 、 OCS は水膜中で解離する反応²⁰⁾で HS^- を生成し、Ag を腐食すると考えられる。なお $S-H_2O$ 系の $E-pH$ 図²²⁾ から推測できるように、 S^{2-} は高 pH のみで安定で、通常の大気中の腐食では H_2S から安定的に生成することは考えにくい。

以上の推論から、クロロブレンゴムから発生している硫黄ガスは硫黄華から発生する蒸気と同様 S_x が主成分である可能性がある。

また、銀の腐食速度は Fig. 8 に示したように、ゴム量の対数に比例する傾向が見られた。一方ゴムの表面積に

Fig. 12 Arrhenius plot of the corrosion rates at 75%RH with CR-A of $V_R = 500 \text{ mm}^3$ measured by cathodic reduction.

はほとんど依存しなかった (Fig. 9)。温度一定では、ゴムからアウトガスする硫黄ガス量は、ゴム量に比例すると考えられる。したがって、試験容器内の硫黄ガスの分圧 P_{Sx} [Pa] はゴム量に比例することになる ($P_{Sx} \propto V_R$)。もし、銀と硫黄ガスとの反応が、銀表面に硫黄ガス分子が吸着したとき起こるとし、吸着が Frumkin-Temkin 型で起これば、吸着量 $v(\text{cm}^{-2})$ は硫黄ガスの分圧 P_{Sx} の自然対数の関数として (3) 式で与えられる²³⁾。

$$v = a \ln b P_{Sx} \quad (a, b: \text{定数}) \quad (3)$$

このように腐食反応が表面へのガスの吸着に基づいているため、Ag の腐食速度がゴム量の対数に比例するものと推察される ($r \propto \log V_R$)。

4.2 銀の腐食の律速過程

ゴム中の遊離硫黄のアウトガスによる銀の腐食過程を考察する。

まず、硫黄ガスによる銀の腐食反応の活性化エネルギーを検討する。Fig. 6 の腐食速度から得られたアレニウスプロットを Fig. 12 に示す。活性化エネルギーの値は、約 76 kJ mol^{-1} であった。加硫ゴムから発生する硫黄ガスと銀との反応の素過程としては (a) ゴム中の遊離硫黄の拡散、(b) ゴム表面からの硫黄ガスの脱離放出、(c) 大気中の硫黄ガスの拡散、(d) 銀と硫黄ガスとの反応などが考えられる。本実験ではゴム量により腐食速度が変化した、すなわち遊離硫黄の量が腐食速度に影響を与えていたことから、(a) がゴムから発生する硫黄ガスによる銀の腐食の律速過程であると仮定し、検証した。なお、(b) はゴムの表面積が腐食速度に影響しない。また、(c) の活性化エネルギーは、 4.1 kJ mol^{-1} であり、本実験結果とは大きく異なる。したがってこれらは、腐食の律速過程ではないと考えられる。

加硫ゴム中の硫黄の拡散の活性化エネルギーは、文献では確認できなかったため、その値の推定を試みた。ゴム中で原子もしくは分子が拡散するのに必要なエネルギーには拡散する分子、原子の半径が大きく関わっていると考えた。文献より水素・酸素・窒素のゴム中の拡散の活性化エネルギーを確認できたため²⁴⁾、原子及び分子半径を考慮し、硫黄原子及び S_8 分子のゴム中の拡散の活性化エネルギーを推定した。その結果を Fig. 13 と Fig. 14 に示す。分子 S_8 の拡散の場合は約 82 kJ mol^{-1} 、原子 S

の拡散の場合、約 63 kJ mol^{-1} であった。アレニウスプロットより算出した値はその中間に位置する。また、 S_8 より小さい S_6 以下の分子は S_8 より分子半径が小さいと考えられ、 S_8 と S 原子の中間の値を取るものと考えられる。これらより、加硫ゴムから発生する硫黄ガスによる銀の腐食は、ゴム中の遊離硫黄の拡散が律速過程であると推定できる。しかし、ゴム中の硫黄原子及び硫黄分子の拡散の活性化エネルギーは推定値であるので、その確認は今後の課題である。

5. 結 言

加硫ゴムによる銀の腐食挙動を QCM 法、定電流カソード還元法を用いて検討した。その結果以下のことが明らかとなった。

① クロロプレングムによる銀の微小腐食において、検出した腐食生成物は Ag_2S のみであった。

② クロロプレングムによる銀の微小腐食挙動は時間に対して線形で進む。

③ 銀の微小腐食挙動は温度に強く依存するが、相対湿度には依存しない。この結果は硫黄華による腐食挙動

と同様であった。

④ 腐食速度はゴム量（体積・質量）の対数に依存した。

⑤ 銀の腐食速度は、ゴムの種類により異なる上、クロロpren製品間で比較しても製品により異なることを明らかにした。この原因は、ゴム中の遊離硫黄量の違いによると考えられる。

⑥ 加硫ゴムによる銀の腐食は、ゴム中の遊離硫黄がアウトガスした硫黄ガスによるものと考えられる。

⑦ 硫黄ガスの発生はゴム中の遊離硫黄分子 S_x の拡散に支配され、この拡散過程が銀の腐食速度を決定しているものと推察される。

謝 辞

この研究の一部は、スガウエザリング技術振興財団研究助成の補助によったことを記し、謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) T. Onishi, T. Sato, J. Nakai, Y. Tauchi, K. Takagi and H. Fujii, *Kobe Steel Rep.*, **52**, 17 (2002).
- 2) H. Watanabe, Proc. 75th Symposium, p.16, JSCE (1988).
- 3) D. W. Rice, P. Peterson, E. B. Rigby, P. B. P. Phipps, R. J. Cappell and R. Tremoureux, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 275 (1981).
- 4) S. Shiga, N. Shibata, H. Suda and A. Matsuda, *Furukawa Denko Jiho* (古河電工時報), No.76, 93 (1985).
- 5) J. P. Franey, F. W. Kammlott and T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, **25**, 133 (1985).
- 6) H. Kim, *Mater. and Corros.*, **54**, 243 (2003).
- 7) B. T. Reagor and J. D. Sinclair, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 701 (1981).
- 8) K. Osaka, L. Aoki, J. Sakai and Y. Ishikawa, Proc. 50th Japan Conf. Materials and Environments, p.101, JSCE (2003).
- 9) J. Sakai, L. Aoki, K. Ohsaka and Y. Ishikawa, Proc. of 16th International Corrosion Congress, # 01-04, Beijing (2005).
- 10) L. Aoki, K. Osaka, J. Sakai and Y. Ishikawa, Proc. 52nd Japan Conf. Materials and Environments, p.255, JSCE (2005).
- 11) O. Hiramoto, Proc. 33rd Technical Seminar, p.35, JSCE, (2003).
- 12) R. Minamitani, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, 96 (2008).
- 13) M. Seo, Y. Ishikawa and S. Honda, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **39**, 697 (1990).
- 14) M. Aida, "Kessho Kogaku Handbook" (結晶工学ハンドブック), No. IV, p.377, Kyoritsu Shuppan (1971).
- 15) G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).
- 16) W. E. Campbell and U. B. Thomas, *Trans. Electrochemical Soc.*, **76**, 303 (1939).
- 17) Y. Fukuda et al., *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1238 (1991).
- 18) The Electrochemical Society of Japan, "Denki Kagaku Sokutei Manual Kisohe" (電気化学測定マニュアル 基礎編), p.115, Maruzen (2002).
- 19) T. Nishi, "JIS Tsukaikata Series Gomu zairyo sentaku-no-point" (JIS 使い方シリーズ ゴム材料選択のポイント), p.26, JISC (1981).
- 20) T. E. Graedel, J. P. Franey, G. J. Gualtieri, G. W. Kammlott and D. L. Malm, *Corros. Sci.*, **25**, 1163 (1985).
- 21) H. H. Uhlig and R. W. Revie, "Corrosion and Corrosion Control", 3rd ed., p.193, John Wiley & Sons (1985).
- 22) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", p.551, Pergamon Press (1966).
- 23) Chemical Society of Japan ed. "Kagaku Binran Kisohe II" (化学便覧 基礎編 II), p.433, Maruzen (1999).
- 24) G. J. Van Amerongen, *J. Appl. Phys.*, **17**, 972 (1946).

(Manuscript received February 28, 2008; in final form May 30, 2008)

Fig. 13 Estimation of the value of activation energy for diffusion of sulfur molecule S_8 in rubber based on the molecular diffusion scheme.

Fig. 14 Estimation of the value of activation energy for diffusion of sulfur atom in rubber based on the atomic diffusion scheme.

要 旨

加硫ゴムから放出される硫黄ガス種による銀の微小硫化腐食に影響を与える腐食要因を QCM 法, 定電流カソード還元法を用いて調べた。同定できた腐食生成物は, Ag_2S のみであった。また, 腐食は時間と共に線形で進行し, 腐食速度は温度, ゴムの体積には依存するが, 相対湿度には依存しなかった。さらに腐食速度は, ゴムの種類により異なる上, 同一のクロロプレンゴム間で比較しても製品により異なることを明らかにした。これらから, 加硫ゴムによる銀の腐食挙動は, ゴム中の遊離硫黄を発生源とする硫黄ガスにより決定されるものと考えられる。そして, 硫黄ガスのアウトガスはゴム中の遊離硫黄分子 S_x ($x=2\sim 8$) の拡散が支配し, この拡散過程が銀の腐食速度を決定しているものと推察される。

キーワード 銀, 腐食, ゴム, 腐食速度, 活性化エネルギー, 律速過程