湿潤環境下における毛管力作用下での銅の腐食*

松岡宏昌**, 松永義弘**, 光本誠一**, 関 肇***

** 三菱電機(株)材料研究所

*** 三菱電機(株)神戸製作所

Copper Corrosion Affected by Capillary Action in Humid Atmosphere*

Hiromasa Matsuoka** Yoshihiro Matsunaga** Seiichi Mitsumoto**
and Hajime Seki***** *Materials and Electronic Devices Laboratory, Mitsubishi Electric Co.**** *Kobe Works, Mitsubishi Electric Co.*

Some physical as well as chemical factors would take part in the appearance of corrosion morphology of metals in humid environment. In this paper, some cases of corrosion on the copper alloy were demonstrated which were caused by the capillary action due to superficial structure of the metal. A model was proposed in which the capillary force can be calculated as a function of the equivalent capillary radius which results from the superficial structure of the metal. Pitting experiments were performed by placing different size of glass beads with various electrolytes on copper plates. The correlation between the depth and diameter of the generated pits and the size of glass beads was examined. It was confirmed that the diameter of the pits was strongly affected by the diameter of the glass beads. The diameter of pits caused by small glass beads was smaller than that caused by large glass beads. It was suggested that the corrosion morphology in humid atmosphere was affected by the capillary action in the present experiment.

Keywords: corrosion morphology, copper, humid environment, capillary action, superficial structure, pitting experiments

1. 緒 言

腐食現象には一般に複数の物理・化学現象が関係している。湿潤状態で金属表面に存在する電解液は一般に表面張力により負圧状態にあり、金属表面が細隙部を有する形状である場合、毛管力の作用が腐食現象に影響していると思われる。

例えば、冷凍機用銅パイプの製造工程中で生じた蟻の巣状腐食¹⁾、雨水などの浸入する条件で硬銅線の撚線に生じた応力腐食²⁾のほか、塗膜下金属表面に生じる糸状

腐食なども毛管力の影響を受けた腐食の例と思われる。

本報は筆者らが体験した毛管力によると考えられるりん銅ろうによるろう付部の腐食³⁾、銅パイプにろう付した後に生じた蟻の巣状腐食の二つの事例紹介と、毛管力の影響を確認するために行った実験の結果を述べる。

2. 毛管力の影響を受けていると思われる腐食の例

2.1 りん銅ろうによるろう付部の腐食

Fig. 1 は希薄 H₂S 含有空気中でりん銅ろう (BCuP-5) による銅の突き合わせろう付部に生じた腐食の断面写真である。ろう材と母材(銅)の境界が選択的に幅せまく侵食されており、その部分に腐食生成物が見えたらぬ。

この腐食は、ろう材の腐食によってろう材中のりんが酸化され空気中の水分を吸収してりん酸(腐食生成物より熱湯抽出 JIS K 0102.46.1.2 吸光光度法によって確認

* (社)腐食防食協会第 32 回腐食防食討論会で発表(札幌)

** 〒661 尼崎市塚口本町 8-1-1 (1-1, Tsukaguchi Honmachi, 8-chome, Amagasaki, Hyogo, 661 Japan)

*** 〒652 神戸市兵庫区和田崎町 1-1-2 (1-2, Wada-sakicho 1 chome, Hyogoku, Kobe, 652 Japan)

Fig. 1 Corrosion of a copper joint brazed by B Cup-5 as the braze metal (Cross sectional micrograph).

Fig. 2 Corrosion products on a copper joint brazed by B Cup-5 as the braze metal (SEM micrograph).

した)を生じ、これがろう材から母材表面にわたって広がり、母材表面をカソードとする電池を形成することにより加速度的に進行したとみられる。すなわち、Fig. 2 に見るように、母材表面には粒状の腐食生成物（主として Cu_2S 、XD 及び IR により同定、その他微量の CuS が含まれている。）が堆積してあり、りん酸はこの粒子間及び粒子と母材表面とのすき間に存在し、すき間の等価毛管半径によって決まる毛管力（負圧）を生じていると考えられる。したがって、ろう材と接する母材が一定以上に腐食されすき間が大きくなると、このすき間の毛管力、すなわち、りん酸をすき間にとどめる吸引力が低下し、すき間にあったりん酸は他に吸い取られてしまう。したがって、そこにはりん酸は存在しないのではやそれ以上腐食しないので、結局、ろう材と母材境界が幅狭く腐食されたと考えられる。

母材表面の腐食生成物の粒径はりん銅ろうの共晶成分（主に Cu_3P と Cu 、Fig. 3 参照）中の Cu が溶出して生じた層状のすき間の等価半径で決まる毛管力によって決定されていると思われる。つまり、粒が成長し、粒間のす

Fig. 3 Eutectic structure of the brazed copper joint (SEM micrograph).

Fig. 4 SEM micrograph of the corrosion products brought about by the flux fume contamination (copper tube, test periods: 30 days).

き間の等価半径が、共晶中の Cu が溶出して生じたすき間の等価半径以上になると粒間にりん酸は存在し得ず、銅イオンの供給が断たれるので粒の成長（ Cu_2S の成長）は停止する。

2.2 蜂の巣状腐食

筆者らは、ろう付後、水洗して放置（雨期を経過）した銅パイプについて、蟻の巣状腐食を体験した。この場合のろう付にはフラックス（ほうふっ化物系）を使用していたので、フラックスを加熱して、そのフュームを半開した銅パイプの内面に付着させた試料を作製し、純水を張ったセパラブルフラスコ中の水面上の気相中に放置した。Fig. 4 及び Fig. 5 はその結果再現された蟻の巣状腐食である。表面に結晶状の腐食生成物（ Cu_2O ）が析出しており（Fig. 4）、この面に少量の水が存在すると谷間の一部に存在する水が、メニスカスを生じ毛管力を発生する。Fig. 5 から腐食孔の中には銅に接して腐食生成物が存在するが、中央部分は空洞になっていることがわかる。この空洞の内径と表面の結晶状腐食生成物の寸法があまり違っておらず、この腐食も毛管力の影響下で生じたと考えられる。すなわち、後述するように表面の析出

Fig. 5 Cross-sectional micrograph of formicary corrosion in a copper tube contaminated by the flux fume (test periods: 30 days).

物形状と水の量で決まる毛管力によって定まる腐食孔を生ずるが孔径の拡大した孔では液が引き抜かれ腐食の進展が停止し、一定孔径以上の孔が発展しなかったとみられる。

3. 表面状態と毛管力

固体表面に存在する液体は、その液体によって固体表面がぬれる場合は、負圧状態にあるが、その圧力は表面のマイクロ形状とそこに存在する液の量によって決まる。Fig. 6 は種々のマイクロ形状に対して、液量 (h または r_m) と等価毛管半径 (r_e) の関係を求めたものである。

等価毛管半径 (r_e) は気/液界面積 (S) の 2 倍を気/液/固の三相界線の長さ (l) で割ったものであるから、計算は、液量 (h または r_m) を変数として、各マイクロ形状に対する S と l を求め、 $r_e = 2S/l$ を計算した。Fig. 6 中の (a) ~ (f) の 6 種のマイクロ形状についての計算結果は下記の通りであり、Fig. 6 の各直線または曲線はそれらをグラフ化したものである。

- (a): 固体表面上の半径 r の円筒状空隙 (ピンホール) に液体が存在する場合。

$$r_e = r$$

- (b): 固体表面と表面上皮膜とのすき間 (r) に液体が存在する場合。

$$r_e = r$$

- (c): 固体表面上に三角錐 (高さ H) が林立し、そのくぼみに液体 (深さ h) が存在する場合。

$$r_e = 3^{-0.5} \cdot r \cdot \{1 - (1 - h/H)^2\} / (1 - h/H)$$

- (d): 固体表面上に半径 r の小球が最密状態で堆積 (高さ H) して、小球間のすき間に h まで液体が存在する場合。

$$r_e \approx 0.234r$$

- (e): 固体表面上に球 (直径 $H = 2r$) が一層並んで球の間に h まで液体が存在する場合。

Fig. 6 Relationship between the surface structures and the resultant equivalent capillary radius.

Fig. 7 Relationship between equivalent capillary radius and the capillary force (θ : contact angles ($^\circ$), τ : surface tension (N/m)).

$$r_e = r \cdot \{3^{0.5} / \pi - 2(h/H) \cdot (1 - h/H)\} / \{(h/H) \cdot (1 - h/H)\}^{0.5}$$

- (f): 固体表面と表面上の半径 r の球との間に液体 (r_m) が存在する場合。

$$r_e = r - r_m \cdot \{1 - (r_m/r)^2\}^{0.5}$$

次にその等価毛管半径の毛細管によって生ずる毛管力 ($-P$) と等価毛管半径の関係を接触角 (θ) が 0° , 60° , 及び表面張力 (τ) が 60×10^{-8} , 70×10^{-8} N/m の場合について Fig. 7 に示した。

Fig. 6 及び Fig. 7 から固体表面に存在する液体の負圧を知ることができる。なお、メニスカス両側の各面は

平行に対向するとして計算したので、厳密には毛管力を求めるに当たり、接触角に両面が対向している角度を折り込む必要がある。

4. 模擬実験

4.1 実験方法・条件

Fig. 8 に実験に用いたモデルを模式図で示した。図に示したように、リード線を半田付けしたテストピース(銅板 C 1100, 1.0 t) と内径 8 mm の銅パイプとをガラスパイプを介して接続し、銅パイプとガラスパイプの外側をエポキシ樹脂でモールドした。パイプ内に 0.45 ml の電解液と 2.5 g のガラスビーズ (SiO_2) を入れ、電解液の量はガラスビーズの空隙に対し約 80% とした。次にシリコンゴム栓でふたをして、 60°C に保持した恒温槽に入れ、1.5 V の乾電池にリード線を接続して通電した。

Fig. 8 A cell for the corrosion test under the capillary action by glass beads.

ガラスビーズの粒径は $50\ \mu\text{m}$ と $100\ \mu\text{m}$ の 2 種類とし、電解液は $100\ \text{mg/l}$ NH_4Cl , NaCl , LiCl , LiBr 水溶液とさらにそれぞれの電解液に $0.8\ \text{mg/l}$ のフィチン酸を添加した水溶液を用いた。通電は 11 日間行ったが、電流は初期に数十 μA の値を示し、時間が経過するにつれ低下し 11 日後には数 μA の値となった。この経時変化は電解液中の水が腐食生成物(水酸化物, 水和物, 塩基性塩など)の生成に消費されることと蒸発により電解液が減少するためと思われる。

4.2 実験結果

4.2.1 表面写真

通電後のテストピースは顕微鏡で観察できる程度の孔がみられた。Fig. 9 にその例を示した。Fig. 9 (b) では表面に見える大きな孔の中にもう一つの孔 (Fig. 9 (c)) が観察された。Fig. 9 (a) では孔の表面の径と孔の底の径とが同じであるように観察された。孔の径は後述するように各ビーズについてビーズ粒径に対応して差が見られ

Fig. 9 Typical micrographs of corrosion pits formed under the glass beads (electrolyte: $100\ \text{mg/l}$ LiCl , 60°C , 11 days).

- (a) Glass beads: $50\ \mu\text{m}$,
- (b) Glass beads: $100\ \mu\text{m}$,
- (c) Pit resumed inside the pit.

Fig. 10 Typical cross-sectional micrographs of corrosion pits after the glass beads experiment (electrolyte: $10\ \text{mg/l}$ NH_4Cl + $0.8\ \text{mg/l}$ phitic acid).

- (a) Glass beads: $50\ \mu\text{m}$,
- (b) Glass beads: $100\ \mu\text{m}$.

たが、電解液による差は明確でなかった。

4.2.2 断面写真

断面で見た孔の径はばらつきがあるものの表面から観察したときと同様ビーズ径 $100\ \mu\text{m}$ のテストピースの方が大きいものが多く観察された。

Fig. 11 Distribution of pit diameter after the glass beads experiment.

Fig. 12 Distribution of pit depth after the glass beads experiment.

Fig. 10 に示したように孔は筒状に近いゆがんだ袋状のもの (Fig. 10 (a)), 皿状あるいは円弧状のもの (Fig. 10 (b)) が観察された。円弧状のものは筒状に発展する前段階のものと考えられ、ゆがんだ袋状に見えるものはその箇所から別の方向に筒状に発展するものと推定される。

4.2.3 孔径分布, 深さ分布

前述のように電解液による差は明確でなく、ビーズ径

のみが孔径に影響しているように思われた。

そこで全テストピースについて、各テストピースの面に存在する孔の径と深さを測定し、その測定値の分布を各ビーズ径ごとに Fig. 11 と Fig. 12 に示した。

その結果、最頻値はビーズ径 50 μm のテストピースでは孔径 20~25 μm にありビーズ径 100 μm のテストピースでは孔径 35~40 μm にあった。Fig. 12 に参考のため深さ分布を示した。通電期間中の電気量はビーズ径 100 μm のテストピースが 50 μm のテストピースの 2~3 倍であったためビーズ径 100 μm のテストピースの深さがやや深くなったものと考えられる。

5. 実験結果に対する考察

前述のように等価毛管半径は表面の析出物形状・寸法と、一般には存在する液の量によって決まる。Fig. 6 (d) のように粒の集合に液が粒径を越えるレベルで存在するときは、等価毛管半径 r_e は粒の半径 r のみに依存する。液量が極端に減少し、Fig. 6 (f) の状態になると液量の減少とともに r_e は小となり、Fig. 7 から毛管力が大となる。

模擬実験において、実験初期の状態は、Fig. 6 (d) に対応する。この条件のもとでは $r_e/r=0.23$ であるのでビーズ径 50 μm 及びビーズ径 100 μm に対する r_e の計算値はそれぞれ 11.5 μm 及び 23 μm となる。これらの値は最密充填されたガラスビーズの空間に電解液が存在するときの r_e であり、模擬実験では最密充填は実現されず、 r_e は上記の数値より大きくなっていったと考えられる。また、接触角は一般に零度より大きいから毛管力は Fig. 7 より求められる上記 r_e における接触角零度の場合の毛管力よりも小さい毛管力であり、これらが原因となって、実験結果ではビーズ径 50 μm の場合孔径 20~25 μm 、ビーズ径 100 μm の場合 35~40 μm と上記 r_e 値の約 2 倍になったものと考えられる。

また、実験結果において、大きな腐食孔の中に小さな腐食孔が観察されたのは、腐食の進行 (大きな腐食孔の進行) とともにビーズ間の電解液の量が減少して Fig. 6 (e) を経て Fig. 6 (f) の状態となり等価毛管半径が小さくなったためと推測される。

6. 結 言

腐食現象に毛管力が影響していると思われる事例について、電解質を保持している金属表面の析出物形状と寸法及びそこに存在する液の量によって決まる毛管力の作用が腐食孔の径を決定している可能性を述べ、異なる径のガラスビーズを用いた模擬実験によって毛管力の作用を検証することを試みた。

その結果から腐食孔の孔径にビーズ径が影響している

ことが明らかになった。この結果は、湿潤状態で起こる腐食が毛管力の影響を受けることの一つの例証と考える。
(Received April 8, 1987)

文 献

1) 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).

2) 高田 昭, 溝口理文, 大川喜久二, 山口哲夫: 藤倉電線技報, No. 55 (1976).

3) 松岡宏昌, 松永義弘, 出水通之輔, 武岡康男: 第31 回腐食防食討論会予稿集, (1984).