環境評価点による銅の大気腐食における腐食減量の評価

藤 堂 洋 子*, 兼 平 勝 己*, 木 村 和 成**, 深 倉 寿 一**

*** 株式会社東芝 電力・産業システム技術開発センター

Evaluation of Atmospheric Corrosion Behavior of Copper Plates by Means of Environmental Indices

Yoko Todo*, Katsumi Kanehira*, Kazushige Kimura** and Juichi Fukakura**

***Power and Industrial Systems R&D center, Toshiba Corporation

Atmospheric corrosion test data for copper plates obtained in various sites in Japan were analyzed. Environmental indices were decided by means of measurement of temperature, humidity, corrosive gas, and sea salt particle in air. The longer the exposed period of time and the higher the environmental indices, the larger the weight loss became. And the correlation among the loss of weight, the exposed period of time and environmental indices was investigated. A simple empirical formula was obtained that showed the loss of weight was approximated by a parabolic function of exposed days, where the coefficients for the square root of exposed days were the functions of environmental indices. The environmental indices are obtainable through the assessment of atmospheric environment and the interactive effect of multiple environmental factors on copper can be taken account, the weight loss of copper plates could easily be estimated.

Key words : atmospheric corrosion, copper, weight loss, environmental indices, corrosive gas, predicts method

1. 緒 言

社会基盤として電気・電子機器は重要な位置付けにあり、安定して稼動することが求められている。しかし、これらは長期にわたって使用される間に劣化が進行し、所定の性能が発揮できなくなったり、故障により機器の継続的な使用が不可能になったりすることがある。

電気・電子機器は銅、アルミニウム、銀、鉄など多種類の金属材料で構成される要素部品からなる。一般に金属材料は大気中で腐食が進行し、電気・電子機器の劣化の原因は要素部品を構成する金属材料の腐食に起因することが多い。例えば、電子回路基板は配線パターンの銅やコネクタの金めっきが腐食、また接触部品は銀が腐食し、機器のトラブルの原因となる。電気・電子機器の長期的な安定稼動には適切な時期に適切なメンテナンスを行うことが有効であり、そのためには金属材料の大気中での腐食挙動を明らかにすることが必要不可欠である。

金属を腐食させる因子には温度、湿度、腐食性ガス成分、海塩粒子、塵埃などがあり、腐食はこれら因子の複合的な影響で発生する。電気・電子機器に使用される金属の大気腐食に対し、腐食因子の複合影響を評価するものとして、大気環境各因子にレベル別評価点を与え、それを合計して環境評価点を算出して腐食性をクラス分けする方法¹⁾があるが、腐食減量、およびその時間変化などを定量的に評価できるものではない。しかし、環境評価点は腐食に対する大気環境因子の複合影響を表すものなので、腐食減量とも密接に関連すると考えられる。

本報告は電気・電子機器に多く用いられている代表的

な金属材料である銅（以下 Cu）について、大気腐食における腐食減量を環境評価点により評価する方法を検討したものである。

2. 試 験 方 法

国内 6 か所の屋内外の大気中に 1 年間にわたり Cu 板を暴露し腐食減量を測定すると共に、大気環境因子の測定を行った。暴露試験を行った場所は、A：首都圏郊外（東京都府中市）、B：地熱発電所（岩手県松尾村）、C：塩素製造工場（愛知県名古屋市）、D：アンモニア製造工場（愛知県名古屋市）、E：臨海都市（千葉県銚子市）、F：臨海工業都市（三重県四日市市）である。

2.1 大気暴露試験

2.1.1 試験片と暴露方法

JIS-2381 屋外暴露試験方法通則²⁾に準じて、Cu 板試験片（JIS H 3100, 100 mm×50 mm×1 mm³⁾）を試験架台に取り付け、約 45 度傾斜させて各暴露試験サイトの屋内外（屋外では雨や雪に直接さらされる場所）に設置した。

2.1.2 腐食減量の測定

試験片は試験開始前に脱脂処理を行い十分に乾燥した後、0.1 mg の精度で初期重量を秤量しておく。暴露試験終了後、試験片を室温の 10% 硫酸中に 3 分間浸漬し、ブラシで軽くこすって腐食生成物を除去する。乾燥後残存重量を秤量し、初期重量との差から腐食減量を求める。

2.2 環 境 測 定

2.2.1 測 定 項 目

Table 1 の環境区分表中の各因子を測定した。この環境区分表は、環境因子の量や吸着速度をクラス分けし、

* 〒183-8511 東京都府中市東芝町1 (1, Toshiba-cho, Fuchu, Tokyo, 185-8511 Japan)

** 〒230-0045 横浜市長見区末広町2-4 (2-4, Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, 230-0045 Japan)

Table 1 Classification of environment.

Classification		I		II		III		IV		V	
Environmental factor		Range	Point	Range	Point	Range	Point	Range	Point	Range	Point
Average temperature per year (°C)	A	≤20	1	≤25	2	≤30	4	≤35	8	>35	12
Average humidity per year (%RH)	B	≤60	1	≤65	6	≤70	12	≤80	24	>80	36
SO ₂ (10 ⁻¹⁰ kg/m ² /s)	C1	≤0.231	1	≤0.579	4	≤2.31	8	≤5.79	16	>5.79	24
H ₂ S (10 ⁻¹⁰ kg/m ² /s)	C2	≤0.231	1	≤0.579	6	≤2.31	12	≤5.79	24	>5.79	36
NO ₂ (10 ⁻¹⁰ kg/m ² /s)	C3	≤0.231	1	≤0.579	3	≤2.31	6	≤5.79	12	>5.79	18
Cl ⁻ (10 ⁻¹⁰ kg/m ² /s)	C4	≤0.231	1	≤0.579	7	≤2.31	14	≤5.79	28	>5.79	42
NH ₄ ⁺ (10 ⁻¹⁰ kg/m ² /s)	C5	≤0.231	1	≤1.157	3	≤11.6	6	≤116	12	>116	18
Sea particle (10 ⁻¹⁰ kg/m ² /s)	D	≤0.116	1	≤0.347	5	≤1.16	10	≤3.47	20	>3.47	30
Distance from sea shore (km)		>2.0	1	≥1.5	5	≥1.0	10	≥5.79	20	<0.5	30

* The number defined in column "Point" shows the extent of pollution of the environmental factor

各種金属の腐食に対する影響の程度を環境評価点として与えたものである。文献¹⁾のそれに類似するものであるが、本報告の試験とは別に報告者らが行った国内の数百箇所における環境測定と各種金属の暴露試験の結果を基に設定したものである。評価点の設定は、電気・電子機器に多く用いられるCuとニッケルの腐食性を基準に行った。銀も多用されているが、腐食特性がCuに似ていることから、Cuで代表させた。さらに腐食性ガス試験により、金属の腐食に及ぼす温度、湿度、腐食性ガスの種類及び濃度の加速性を調査し、Table 1に示す環境区分表を作成した。文献¹⁾の環境区分表との違いは、温度、湿度以外の環境因子の種類、測定方法および環境区分である。すなわち、腐食性ガスの測定は、ガス濃度測定の代わりにろ紙法により行い、汚損度の代わりに海塩粒子捕集量または海岸からの距離を測定した。また、温度、湿度を含め区分を5段階とした。

Table 1の環境区分の妥当性を検証した結果をFig. 1に示す。電気機器が設置される各種環境での環境測定データからTable 1に基づいて算出した合計環境評価点とCu板の腐食減量とは相関があり、合計環境評価点が大気環境の腐食性の指標に適用できることがわかる。Table 1環境区分表中の環境評価点の設定方法に関しては別途報告する。

2.2.2 環境測定の方法

屋外では暴露架台近傍に設置した百葉箱中で、また屋内では試験片設置場所で行った。

(1) 温度・湿度

自記温湿度記録計を設置し連続測定した。測定できなかった試験サイトの温度・湿度は理科年表を参照し、当該サイトに近い場所での10年間の平均値とした。

(2) 硫酸化物、窒素酸化物、塩素イオンの吸着量

東洋ろ紙 No.526 (5cm×13cm) を30%炭酸カリウム溶液に浸透させて風乾したアルカリろ紙を3か月間暴露し、酸性ガスを吸着させる。回収後、ろ紙を細断し蒸留水で抽出し、大気汚染標準分析法³⁾およびJIS H 8502 めっきの耐食性試験方法⁴⁾に準じてSO₃、NO₂、Cl⁻量を測定した。

(3) アンモニウムイオンの吸着量

ガラス繊維ろ紙 (5cm×13cm) に10%リン酸溶液を浸透させ風乾した酸性ろ紙を3か月間暴露し、アンモニアガスを吸着させる。回収後、ろ紙を細断し蒸留水で抽

Fig. 1 Dependence of loss of Cu weight on total environmental index.

出し、JIS K 0099 排ガス中のアンモニア分析方法⁵⁾に準じてアンモニウムイオンの吸着量を測定した。

(4) 海塩粒子

JIS-2381 屋外暴露試験方法通則²⁾に準じて脱塩処理したガーゼを取り付けた所定の本柁を3か月間暴露し、大気中に浮遊する海塩粒子を捕集する。回収後捕集した海塩粒子中の塩化物イオンを吸光光度法により測定し、塩化ナトリウム量に換算した。海塩粒子が測定できなかった場所では海岸からの距離を地図上で計測し、海塩粒子量に相当する評価点をTable 1で選定した。

3. 試験結果

Table 2に試験結果を一覧表で示す。同表は各試験サイトでの環境測定結果をTable 1の区分に当てはめて決定した環境評価点 e_i 、(1)式による合計環境評価点 e 、及び同時に暴露したCu板の腐食減量 W （暴露試験前後の重量差）の測定結果などを網羅している。

$$e = \sum \kappa_i \cdot e_i \quad (1)$$

ここで、 κ_i は著者らが環境評価点により金属の腐食減量を評価するために導入した各環境因子に対する重み係数である。これについては4.2項で述べる。通常、環境のランク分けのための合計環境評価点は、各環境因子の評価点の単純な総和¹⁾なので、 $\kappa_i=1$ である。

なお、Table 2 において、屋外で測定した湿度に対する環境評価点 e_1 には 20 を加算している。百葉箱中での湿度の測定と、風雨にさらされる Cu 板への湿分の影響の違いを考慮したものである。試験期間 3, 6, 12 か月ごとに合計環境評価点と Cu 板腐食量を調査した結果、屋内と屋外の相関関係が異なり、屋外の合計環境評価点を高くすることで、屋内外にかかわらず同じ相関関係で表すことができた。屋外の環境測定データは百葉箱中で計測した値で、Cu 板の暴露環境と異なる因子は湿度だけと考え、湿度の評価点に対して、上述補正を行った結果、屋内外を問わず、Cu 板腐食減量と合計環境評価点は同じ相関関係で表すことができた。

また、アルカリろ紙では H_2S と SO_2 がいずれも SO_3 として検出されるので、検出された SO_3 が H_2S と SO_2 のいずれが主体かは、Cu 板の腐食生成物の色で判定した。腐食生成物が黒色であれば H_2S が、緑色であれば

SO_2 が支配的な腐食である。

上述の色調判定の妥当性を確認するために、 H_2S と SO_2 ガス雰囲気それぞれ Cu 板 (JIS H 3100) を暴露し腐食生成物の色の観察と X 線回折を行った。ガス試験条件は温度 $40^\circ C$ 、相対湿度 85% RH、 H_2S 3 ppm または SO_2 10 ppm である。Fig. 2 に Cu 板に生じた腐食生成物の X 線回折パターンを示す。 H_2S ガス試験では黒色の腐食生成物が生じ、X 線回折で硫化銅 (Cu_7S_4) が認められ、 SO_2 ガス試験では緑色の腐食生成物が生じて硫酸銅 ($CuSO_4$) のピークが認められた。

4. 考 察

4.1 腐食減量 W と合計環境評価点 e の関係

Table 2 に示すように試験期間は 3, 6, 12 か月の 3 種である。Fig. 3 に 3 種の試験期間ごとに (1) 式による合

Table 2 Test results.

No	Site		Exposure test				Environmental index									Loss of weight (10 ⁻⁴ kg/m ²)	
	Test site Id. (＊)	Indoor (I) / Out door (O)	Season	Id. (S: Summer, W: Winter, A: All)	Test period	Duration of exposure test (month)	Duration of exposure test (day)	Average temperature	Average relative humidity	Rate of SO2 adhesion	Rate of H2S adhesion	Rate of NO2 adhesion	Rate of Cl ⁻ adhesion	Rate of NH4 ⁺ adhesion	Rate of sea particle adhesion or distance from sea shore		Total environmental index
1	A	I	S	5/25~8/25	3	92	4	6	1	1	3	1	1	1	18	3.9	
2		I	S	8/25~11/25	3	92	2	1	1	1	3	1	1	1	11	3.6	
3		I	W	11/25~2/25	3	92	1	1	4	1	6	1	1	1	16	0.9	
4		I	W	2/25~5/25	3	89	1	1	1	1	3	1	1	1	10	1.4	
5		O	S	5/25~8/25	3	92	2	#	1	1	1	1	1	1	52	36.8	
6		O	S	8/25~11/25	3	92	1	#	1	1	1	1	1	1	39	24.7	
7		O	W	11/25~2/25	3	92	1	#	8	1	3	1	1	1	37	12.6	
8		O	W	2/25~5/25	3	89	1	#	1	1	1	1	1	1	33	25.1	
9	B	I	S	6/2~9/5	3	95	4	#	1	36	1	1	1	1	57	595.5	
10		I	S	9/5~12/12	3	99	1	#	1	36	1	1	1	1	54	636.9	
11		I	W	12/12~3/1	3	79	1	6	1	24	1	1	1	1	36	436.1	
12		I	W	3/1~6/4	3	95	1	1	1	24	1	1	1	1	31	671.6	
13		O	S	6/2~9/5	3	95	2	#	1	12	1	1	1	1	63	423.7	
14		O	S	9/5~12/12	3	99	1	#	1	24	1	1	1	1	74	485.5	
15		O	W	12/12~3/1	3	79	1	#	1	12	1	1	1	1	62	359.3	
16		O	W	3/1~6/4	3	95	1	#	1	24	1	1	1	1	62	549.6	
17	C	I	S	5/27~8/27	3	92	4	6	8	1	1	28	1	5	54	73.5	
18		I	S	8/27~12/9	3	104	4	6	16	1	3	28	1	5	64	49.6	
19		I	W	12/9~2/27	3	80	1	1	16	1	3	28	1	5	56	17.0	
20		I	W	2/27~5/31	3	93	1	1	16	1	1	28	1	5	54	22.4	
21		O	S	5/27~8/27	3	92	2	#	8	1	1	28	1	5	90	128.9	
22		O	S	8/27~12/9	3	104	2	#	8	1	3	14	1	5	78	114.7	
23		O	W	12/9~2/27	3	80	1	#	8	1	3	14	1	5	65	105.4	
24		O	W	2/27~5/31	3	93	1	#	8	1	1	14	1	5	57	143.5	
25	D	I	S	6/27~9/27	3	92	4	#	8	1	3	1	6	5	40	6.8	
26		I	S	9/27~12/27	3	91	2	6	16	1	6	1	6	5	43	5.1	
27		I	W	12/27~3/26	3	89	1	1	8	1	3	1	6	5	26	4.1	
28		I	W	3/26~6/28	3	94	1	1	8	1	1	1	1	5	19	4.9	
29		O	S	6/27~9/27	3	92	2	#	16	1	3	1	12	5	84	45.3	
30		O	S	9/27~12/27	3	91	1	#	16	1	6	1	12	5	86	35.0	
31		O	W	12/27~3/26	3	89	1	#	16	1	3	1	12	5	71	30.1	
32		O	W	3/26~6/28	3	94	1	#	8	1	1	1	12	5	55	29.0	
33	E	O	S	6/1~9/1	3	92	2	#	8	1	1	1	1	1	71	81.0	
34		O	W	9/1~12/1	3	91	1	#	1	1	1	1	1	1	51	69.7	
35		O	W	12/1~3/1	3	90	1	#	1	1	1	1	1	1	33	35.9	
36		O	S	3/1~6/1	3	92	1	#	8	1	1	1	1	1	58	44.9	
37	F	O	S	6/10~9/11	3	93	2	#	8	1	1	1	1	1	5	63	41.9
38		O	S	9/11~12/9	3	89	1	#	16	1	1	1	1	1	5	70	22.3
39		O	W	12/9~3/10	3	91	1	#	8	1	1	1	1	1	5	44	16.7
40		O	W	3/10~6/11	3	93	1	#	1	1	1	1	1	1	5	43	31.6

No	Site		Exposure test				Environmental index									Loss of weight (10 ⁻⁴ kg/m ²)	
	Test site Id. (＊)	Indoor (I) / Out door (O)	Season	Id. (S: Summer, W: Winter, A: All)	Test period	Duration of exposure test (month)	Duration of exposure test (day)	Average temperature	Average relative humidity	Rate of SO2 adhesion	Rate of H2S adhesion	Rate of NO2 adhesion	Rate of Cl ⁻ adhesion	Rate of NH4 ⁺ adhesion	Rate of sea particle adhesion or distance from sea shore		Total environmental index
41	A	I	S	5/25~11/25	6	184	4	6	1	1	3	1	1	1	18	6	
42		I	W	11/25~5/25	6	181	1	1	1	1	3	1	1	1	10	1.9	
43		O	S	5/25~11/25	6	184	2	44	1	1	1	1	1	1	52	52	
44		O	W	11/25~5/25	6	181	1	21	8	1	1	1	1	1	35	28.9	
45	B	I	S	6/2~12/12	6	194	2	12	1	36	1	1	1	1	55	805.1	
46		I	W	12/12~6/4	6	174	1	6	1	24	1	1	1	1	36	912.8	
47		O	S	6/2~12/12	6	194	1	44	1	24	1	1	1	1	74	755.9	
48		O	W	12/12~6/4	6	174	1	44	1	24	1	1	1	1	74	708.6	
49	C	I	S	5/27~12/9	6	196	4	6	16	1	3	28	1	5	64	90.7	
50		I	W	12/9~5/31	6	173	1	1	16	1	1	28	1	5	54	22.6	
51		O	S	5/27~12/9	6	196	2	44	8	1	3	28	1	5	92	175.1	
52		O	W	12/9~5/31	6	173	1	26	8	1	3	14	1	5	59	241.5	
53	D	I	S	6/27~12/27	6	183	4	6	16	1	6	1	6	5	45	10.2	
54		I	W	12/27~6/28	6	183	1	1	8	1	3	1	6	5	26	11	
55		O	S	6/27~12/27	6	183	2	44	16	1	3	1	12	5	84	59.1	
56		O	W	12/27~6/28	6	183	1	26	8	1	3	1	12	5	57	72.4	
57	E	O	S	6/1~12/1	6	183	2	56	4	1	1	1	1	1	67	115	
58		O	W	12/1~6/1	6	182	1	32	4	1	1	1	1	1	42	57.45	
59	F	O	S	6/01~12/9	6	182	2	44	8	1	1	1	1	1	5	63	55.8
60		O	W	12/9~6/11	6	184	1	32	4	1	1	1	1	1	5	46	31.63
61	A	I	A	5/25~5/25	12	365	2	1	1	1	3	1	1	1	11	5.4	
62		O	A	5/25~5/25	12	365	1	26	4	1	1	1	1	1	36	74.8	
63	B	I	A	6/2~6/4	12	368	1	6	1	36	1	1	1	1	48	759.1	
64		O	A	6/2~6/4	12	368	1	44	1	24	1	1	1	1	74	1249	
65	C	I	A	5/27~5/31	12	369	2	1	16	1	1	28	1	5	55	62.1	
66		O	A	5/27~5/31	12	369	1	32	8	1	3	28	1	5	79	387.9	
67	D	I	A	6/27~6/28	12	366	2	1	8	1	3	1	6	5	27	18.1	
68		O	A	6/27~6/28	12	366	1	32	16	1	3	1	12	5	71	92.3	
69	E	O	A	6/1~6/1	12	365	1	44	4	1	1	1	1	1	54	134.6	
70		O	A	6/10~6/11	12	366	1	44	8	1	1	1	1	1	5	62	76.28

＊ A: Fuchu, Tokyo
B: Matsuo, Iwate
C: Nagoya, Aichi
D: Nagoya, Aichi
E: Choshi, Chiba
F: Yokkaichi, Mie

* A: Fuchu, Tokyo
 B: Matsuo, Iwate
 C: Nagoya, Aichi
 D: Nagoya, Aichi
 E: Choshi, Chiba
 F: Yokkaichi, Mie

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of rust formed on copper exposed for 240 hours by H_2S and SO_2 gas test.

計環境評価点 e と腐食減量 W の関係を示した。同一の合計環境評価点 e に対し腐食減量 W は試験期間が長いほど大きい。試験サイト B 以外の他の試験サイトでは、腐食減量 W は合計環境評価点 e の増加に対して二次関数的に増加している。合計環境評価点 e はすべて環境評価点 e_i が 1 の時に最小値 8 となり、この場合の腐食

は電気・電子機器の性能に影響を及ぼすような腐食量でないことから、腐食減量 $W \approx 0$ と考えると、腐食減量 W と合計環境評価点 e の関係は試験期間ごとに (2) 式で近似することができる。

$$W = \alpha \cdot (e-8) \cdot (e+8) \quad (2)$$

α は近似係数である。(2) 式は試験期間ごとに成り立ち、 $(e-8) \cdot (e+8)$ は試験期間に依存しないので係数 α が試験期間に依存することになる。Fig. 3 には (2) 式により試験データを近似した結果も線図で示した。

合計環境評価点 e は各種大気環境因子の複合的な影響の程度を判定できるように設定したものであるから、Cu 板の腐食減量 W が合計環境評価点 e と共に増加することは容易に理解できる。さらに、試験サイト B を除き Fig. 3 に示したように腐食減量 W と合計環境評価点 e の関係は実用的に有用な定量性を有していることがわかる。

4.2 硫化水素 (H_2S) の環境評価点に対する重み係数

Fig. 3 からわかるように、試験サイト B では他の試験サイトのデータで成立する (2) 式の関係から大きくはずれ、(1) 式において $\kappa_i = 1$ とした通常の合計環境評価点 e から予想されるよりも腐食の進行ははるかに大きいことがわかる。試験サイト B の環境的な特徴は当試験サイトが地熱発電所であり、 H_2S の影響が大きいことである。すなわち、 H_2S が存在する場合は、(1) 式において H_2S に対する重み係数 κ_{H_2S} は 1 よりも大きく、その結果として合計環境評価点 e は Table 2 の値よりも大きくなると考えられる。

そこで、以下、(1) 式中の H_2S の環境評価点 e_{H_2S} に対する重み係数 $\kappa_{H_2S} (\neq 1)$ について検討する。

H_2S の環境評価点 e_{H_2S} に重み係数 ($\neq 1$) を考慮した場合の合計環境評価点を e_0 とすると、 e ($\kappa_{H_2S} = 1$ の場合の合計環境評価点) との関係は (3) 式となる。

$$(e - e_{H_2S}) + \kappa_{H_2S} \cdot e_{H_2S} = e_0 \quad (3)$$

左辺第 1 項は H_2S を除く環境因子の環境評価点の総和、

Fig. 3 Dependence of loss of weight on total environmental index.

Fig. 4 Dependence of loss of weight on total environmental index.

第2項は重み係数 $\kappa_{H_2S} (\neq 1)$ を加味した H_2S の環境評価点である。これらを合計したものが右辺の H_2S の環境評価点に重み係数 $\kappa_{H_2S} (\neq 1)$ を加味した場合の合計環境評価点 e_0 である。つまり、 e_0 は e に $\Delta e = (\kappa_{H_2S} - 1) \cdot e_{H_2S}$ を加算したものである。

Fig. 3で、試験サイトBの全データの合計環境評価点 e と腐食減量 W の組み合わせ (e, W) において、 e に $\Delta e = (\kappa_{H_2S} - 1) \cdot e_{H_2S}$ を加算したもの、すなわち $(e + \Delta e, W) = (e + (\kappa_{H_2S} - 1) \cdot e_{H_2S}, W) = (e_0, W)$ が(2)式で近似できるように κ_{H_2S} を設定すれば、これが所定の H_2S の環境評価点に対する重み係数となる。この時、重み係数を加味した試験サイトBの合計環境評価点 e_0 と腐食減量 W の全データの重心座標 (e_{0ave}, W_{ave}) は(2)式を満たすので W_{ave} に対応する e_{0ave} を(2)式から求めると、これが $e + (\kappa_{H_2S} - 1) \cdot e_{H_2S}$ の平均値である。すなわち、(4)式の関係を得る。

$$e_{0ave} = e_{ave} + (\kappa_{H_2S} - 1) \cdot e_{H_2S} \quad (4)$$

ここで、 e_{ave} は Table 2 ($\kappa_{H_2S} = 1$ の場合) の合計環境評価点の平均値、 e_{H_2S} は Table 2 ($\kappa_{H_2S} = 1$ の場合) の環境因子 H_2S に対する環境評価点の平均値である。 W_{ave} 、 e_{ave} 、 e_{H_2S} は Table 2 から求まり、又 e_{0ave} は(2)式から求まる。これらの値と(4)式とから、試験期間3, 6, 12か月ごとに環境因子 H_2S に対する重み係数 κ_{H_2S} が求まる。重み係数 κ_{H_2S} は暴露期間に依存しないものとして、平均値 $\kappa_{H_2S} \approx 6$ を得た。

Fig. 4に試験サイトBについて、 $\kappa_{H_2S} = 6$ として改めて(1)式から算出した合計環境評価点 e_0 と腐食減量 W の関係を、試験サイトB以外のデータと共に示した。合計環境評価点 e と腐食減量 W の関係は、試験サイトB以外の試験サイトでのそれと概ね一致している。すなわち、 H_2S の環境評価点に重み係数 $\kappa_{H_2S} = 6$ を導入することにより、 H_2S の有無によらず統一的に腐食減量 W と合計環境評価点 e (または e_0) の関係を表すことができる。

4.3 腐食減量と暴露日数との関係の定式化

Fig. 5に全試験サイトの腐食減量 W と暴露日数 d の

関係を示す。腐食の進行状態は試験サイトによって異なり、また同一試験サイトにおいてもデータのばらつきは大きい。図中に代表的な例として試験サイトBの腐食減量 W と暴露日数 d の関係の傾向をハッチングして示した。腐食減量 W は初期に大きく増加し、その後、腐食減量 W の増加速度は徐々に減速する。両者の関係はいわゆる放物線則で表されるようである。

Fig. 6に全試験サイトの腐食減量 W と暴露日数 $\sqrt{d}$ の関係を示し、同じく代表的な例として試験サイトBについて、腐食減量 W と暴露日数 $\sqrt{d}$ の関係をハッチングして示した。両者の間に直線的な関係が成り立ち、(5)式の放物線則で表せることがわかる。他の試験サイトでも同様である。

$$W = \beta_1 \cdot \sqrt{d} + \beta_2 \quad (5)$$

(5)式を d で微分すると(6)式の腐食速度 R_w を求めることができる。

$$R_w = 0.5 \cdot \frac{\beta_1^2}{W - \beta_2} \quad (6)$$

ここで、 β_1, β_2 は近似係数である。

Fig. 6で示したように、Cu板の腐食減量 W の暴露

Fig. 5 Dependence of loss of weight on exposed days.

Fig. 6 Dependence of loss of weight on square root of exposed days.

日数 d への依存性は放物線則に従うが、データのばらつきは大きい。合計環境評価点 e が同一試験サイトでも年間を通して一定でないことが、ばらつきの原因と考えられる。

合計環境評価点 e に年間を通して変化をもたらす要因は季節要因、すなわち温度と湿度と考えられる。また温度と湿度は同一季節でも屋内外で異なる。腐食性ガスや海塩粒子の量も、風向きの影響による季節変動はある

が、今回の試験データではその影響は小さいと判断し、試験サイトごとに環境を、①屋内・夏、②屋内・冬、③屋外・夏、④屋外・冬の4つに分けて W と $\sqrt{d}$ の関係を調べた。夏季データは5月25日～12月12日の3か月又は6か月間に、冬季データは11月25日～6月28日の3か月又は6か月間に得られたものとした。12か月データは屋内、屋外のみで分類した。

Fig. 7 に代表的な例として、試験サイト A と B の W と $\sqrt{d}$ の関係を上記①～④の環境ごとに示した。夏または冬に分類できない12か月データについては3か月と6か月データの傾向から外れるものもあるが、いずれの場合も①～④の環境ごとに W と $\sqrt{d}$ の関係はほぼ直線的であり、(5)式で近似できることが確認された。他の試験サイトにおいても同様であった。

4.4 環境評価点を用いた腐食減量評価式

以上のように腐食減量 W は①～④の環境ごとに暴露日数 d により(5)式の放物線則で表すことができる。すなわち、(2)式において、暴露日数 d のみに依存する係数 α は暴露日数の平方根 $\sqrt{d}$ の一次式で表されることになる。Fig. 8 は試験期間3, 6, 12か月で、暴露日数の平方根 $\sqrt{d}$ と(2)式の係数 α の関係を示したものである。両者の関係は(7)式で近似できる。

$$\alpha = \gamma_1 \cdot \sqrt{d} + \gamma_2 \quad (7)$$

ここで、 γ_1, γ_2 は近似係数であり、 $\gamma_1 = 2.9 \times 10^{-7}$,

Fig. 7 Correlation between loss of weight and square root of exposed days.
(○, ● : 3 and 6 months exposure, □ : 12 months exposure)

Fig. 8 Dependence of coefficient α on square root of exposed days.

$\gamma_2 = -1.6 \times 10^{-6}$ である。なお、試験期間 3, 6, 12 か月の各期間中の暴露日数は試験サイトや上記の ①～④の環境ごとに若干異なるので、近似係数 γ_1, γ_2 を求めるに当り、日数データとして各期間の平均日数を用いた。

(7)式から(5)式の係数 β_1 と β_2 は(8-1)式、(8-2)式のように求まる。

$$\beta_1 = (e^2 - 64) \cdot \gamma_1 \quad (8-1)$$

$$\beta_2 = (e^2 - 64) \cdot \gamma_2 \quad (8-2)$$

(8-1)式及び(8-2)式を(5)式、(6)式に代入すれば、それ

ぞれ(9)、(10)式のように腐食減量 W 、腐食速度 R_w と暴露日数 d 、合計環境評価点 e (又は e_0) の具体的な関係式が得られる。

$$W = (e^2 - 64) \cdot (\gamma_1 \cdot \sqrt{d} + \gamma_2) \quad (9)$$

$$R_w = \frac{(e^2 - 64) \cdot \gamma_1}{2 \cdot \sqrt{d}} \quad (10)$$

Fig. 9 に、代表的な例として試験サイト A と試験サイト B について上記 ② 屋内・冬、③ 屋外・夏環境での、(9)式による腐食減量推定曲線と実データを比較して示す。試験サイト A は各試験サイト中で腐食減量 W が最も小さく、試験サイト B は腐食減量 W が最も大きい試験サイトである。また、②の環境は①から④の環境の中でも、腐食減量 W が最も小さく、③の環境は腐食減量 W が最も大きい環境である。いずれの場合も、(9)式による腐食減量推定曲線は実データの腐食減量 W と暴露日数 d との関係をよく表現している。Fig. 10 に全試験サイトの腐食減量 W の測定結果と(9)式による推定結果とを比較して示した。図から、(9)式は腐食減量 W の全領域にわたって数倍の範囲で実測結果を推定できることがわかる。

以上のように、種々の大気環境での Cu 板の腐食減量 W と腐食速度 R_w は、当該大気環境の腐食に対する有害性の程度を表す合計環境評価点 e と暴露日数 d のみを用いて表すことができた。すなわち、環境測定を行うことで Cu 板の腐食減量を評価することができる。

大気環境データにより金属の腐食を評価する式は過去いろいろ提案されている。Stanners は炭素又は銅を含

Fig. 9 Comparison of dependence of estimated and measured loss of weight on square root of exposed days.

Fig. 10 Comparison between estimated and measured loss of weight.

む鋼の板について米国各地 57 か所で 2 年間にわたる暴露試験と環境測定を行い、腐食深さ $cor(\mu m)$ について、(11) 式の実験式を提案している⁶⁾。

$$cor = a_0 \cdot \sqrt{t} \cdot e^{a_1 \cdot sul - a_2 / RH} \quad (11)$$

ここで、 a_0, a_1, a_2 ：定数、 sul ：平均硫酸塩浮遊粒子量 ($\mu g/m^3$)、 RH ：平均相対湿度 (%)、 t ：暴露期間 (年) である。腐食減量 W と腐食深さ cor は比例すると考えてよいので、(11) 式は鋼の場合も、本報の Cu 板と同様に腐食減量 W は暴露期間の平方根に比例することを示している。また、 $e^{a_1 \cdot sul - a_2 / RH}$ は環境の影響を表しているが、環境の有害度が増すと、すなわち、硫酸塩浮遊粒子量が多いほど、また相対湿度が高いほど腐食減量 W は指数関数的に増加することを示している。本報の Cu 板の場合、合計環境評価点 e の増加と共に腐食減量 W が Fig. 3 または Fig. 4 のように増加するのと同じ傾向である。(9) 式と (11) 式は銅板と鋼板のそれぞれについて、腐食減量 W の暴露期間と環境への同様の依存性を、異なる表現方法でよく表していると言える。但し、(9) 式は腐食に影響すると思われる多くの環境因子を考慮したものであるのに対し、(11) 式は限られた因子のみを考慮しており、前者の方が適用性はより広いと考えられる。

5. 結 言

電気・電子機器の構成材料として大気中で使用されることが多い Cu について、フィールドに大気暴露した Cu 板腐食データと環境測定データとの関連性を検討し、以下の知見を得た。

(1) Cu 板の大気腐食における腐食減量 W と環境測定から得られる合計環境評価点 e の間には定量的な関係があり、腐食減量 W は合計環境評価点 e の二次式で表される。

(2) 他の環境因子に比べて Cu の腐食に影響が大きい H_2S を含む環境では、合計環境評価点 e の算出に当り重み係数 $\kappa_{H_2S}=6$ を導入することにより、 H_2S の有無にかかわらず統一的に腐食減量 W と合計環境評価点 e の定量的な関係が得られる。

(3) Cu 板の大気腐食における腐食減量 W の暴露期間依存性は①屋外・夏、②屋外・冬、③屋内・夏、④屋内・冬ごとに放物線則で表され、放物線則の係数は上記①、②、③、④の環境に対して定まる合計環境評価点の二次式で近似できる。

(4) 以上の(1)~(3)より、Cu 板の大気腐食における腐食減量 W の暴露日数 d への依存性は、合計環境評価点 e をパラメータとする放物線則で表現でき、環境測定により当該環境の合計環境評価点 e を求めることにより簡便に評価することができる。

参 考 文 献

- 産業用情報処理・制御機器設置環境基準 JEIDA-63-2000 (増補改定版 JEIDA-29), 社団法人電子情報技術産業協会
- 屋外暴露試験方法通則 JIS-Z-2381
- 大気汚染標準分析法 (A-2): 分析化学, 16, 514, (1967).
- めっきの耐食性試験方法 附属書 3 JIS H 8502
- 排ガス中のアンモニウム分析方法 JIS K 0099
- J. F. Stanners: "Selecting Testing Conditions Representative of the Atmospheric Environment", Corrosion in Natural Environment, ASTM STP 558 (1974).

(Manuscript received Jun 14, 2001;
in final form January 14, 2002)