日本金属学会誌 第50巻 第5号 (1986) 467-474

複合ガス雰囲気中の電子機器用金属の腐食

古澤 孝* 有働康夫* 柳田健三*
永井 武* 辺見善三*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 5 (1986), pp. 467-474

Corrosion of Metals for Electronic Component in Mixed Gases

Takashi Furusawa*, Yasuo Udo*, Kenzo Yanagida*, Takeshi Nagai*
and Zenzo Henmi*

In order to develop an atmosphere assessment method, we investigated the compound corrosive action of mixed gases by analyzing the products of corrosion of exposed metals and alloys, using an electron probe microanalyzer. Test pieces were exposed to mixed gases: H_2S or SO_2 (10 ppm) as a background plus HCl , HNO_3 (1 ppm respectively) or NH_3 (100 ppm) under 90% relative humidity. Test piece metals and alloys were copper, five copper alloys, silver, aluminum, iron and 52 alloy, which are most used for electronic instruments.

In H_2S background gas the results are as follows:

- (1) When HCl gas is added, corrosion of nickel silver, cupro-nickel, iron, and 52 alloy is accelerated, and corrosion of beryllium copper, phosphor bronze and silver is suppressed.
- (2) When HNO_3 gas is added, corrosion of all the metals and alloys is suppressed, but after corrosion once begins, corrosion of nickel silver and cupro-nickel is accelerated.
- (3) When NH_3 gas is added, corrosion of brass, silver and 52 alloy is accelerated, and corrosion of nickel silver, and cupro-nickel is suppressed.

In SO_2 background gas the results are as follows:

- (1) When HCl gas is added, corrosion of iron is accelerated and corrosion of other metals and alloys is suppressed.
- (2) When HNO_3 gas is added, corrosion of all the metals and alloys is suppressed.
- (3) When NH_3 gas is added, SO_2 gas is exhausted to produce ammonium compound, and no corrosive reaction occurs.

(Received January, 7 1986)

Keywords: corrosion, atmosphere, mixed gas, electron probe microanalyzer, copper, copper alloy, silver, aluminum, iron, 52 alloy

I. 緒 言

電子機器の防食対策を立てるために設置場所に存在する微量の腐食性ガスをあらかじめ知ることは極めて重要である。この腐食性ガスを知らるために金属試験片を放置し、表面に形成した腐食生成物をX線マイクロアナライザ(以下、XMAと記す)で元素分析することにより、その場所に存在する腐食性ガス種を知る環境調査方法を開発⁽¹⁾した。

本報では、この環境調査に用いる放置試験用金属片の選定のために行った腐食試験で、 H_2S または SO_2 雰囲気添加到した HCl , HNO_3 あるいは NH_3 が金属の腐食に対していくつかの相乗作用を示すことが分かったので報告する。

II. 実験方法

1. 試料および調整

Table 1 に示す10種の金属を40 mm×5 mm×0.5 mm

の短冊状に切出し、試料とした。金属の表面は圧延加工による加工ひずみや油付着あるいは酸化膜などが存在するため、工作用ハンドグラインダによる表面研磨とアセトン超音波洗浄により金属表面を清浄化した。この試料をアクリル樹脂製試料ホルダにセットして次項で示す各雰囲気暴露した。

Table 1 Composition of metals used in experiments.

No.	Metal	Chemical composition(%)
A	Copper	Cu 99.99
B	Beryllium copper	Be 2 Co 0.2 Cu bal
C	Phosphor bronze	Sn 8.57 P 0.17 Cu bal
D	Brass	Zn 40 Cu bal
E	Nickel silver	Ni 18.2 Zn 17.8 Cu bal
F	Cupro-nickel	Ni 30 Cu bal
G	Silver	Ag 99.99
H	Aluminum	Mg 2.5 Al bal(5052)
K	Steel	SPC
M	52 alloy	Ni 48 Fe bal

* 株式会社富士通研究所 (Fujitsu Laboratories Ltd., Kawasaki)

2. 腐食性ガスおよび濃度

大気中には金属に対する腐食性ガスとして石油化学工業、製鉄などから発生する代表的な硫黄化合物の SO_2 、化学工業あるいは生活排気からの HCl 、 NH_3 、自動車あるいは工場排気中に含まれる NO_2 、製鉄、温泉あるいは一般生活排気中に含まれる H_2S などがあると言われている⁽²⁾⁽³⁾。そこで H_2S または SO_2 に対して HCl 、 NO_2 あるいは NH_3 を添加した複合ガス雰囲気(以下、 H_2S 系あるいは SO_2 系複合ガス雰囲気と記す)について実験を行った。雰囲気調整は Fig. 1 に示すような配管により試料を暴露する容器 (22 dm³ のデンケーター) 中で Table 2 に示す濃度および湿度となるようにガスの流量で調整した。ガス全体の流量は 8.3 cm³/s (500 cm³/min) 一定とした。腐食性ガスの濃度の確認はガステックのガス検知管を用いて測定した。 NO_2 雰囲気を目的とした HNO_3 バブリングで発生するガス中の NO_2 は HNO_3 ガスの約 10 分の 1 程度のため、以下では HNO_3 雰囲気と記す。

Fig. 1 Atmospheric corrosion testing apparatus.

Table 2 Gas concentration and relative humidity of atmospheres.

Atmosphere	Concentration (ppm)	RH (%)
H_2S	10	90
SO_2	10	90
HCl	1	90
HNO_3	1	90
NH_3	1000	90
$\text{H}_2\text{S-HCl}$	$\text{H}_2\text{S}: 10, \text{HCl} : 1$	90
$\text{H}_2\text{S-HNO}_3$	$\text{H}_2\text{S}: 10, \text{HNO}_3 : 1$	90
$\text{H}_2\text{S-NH}_3$	$\text{H}_2\text{S}: 10, \text{NH}_3 : 100$	90
$\text{SO}_2\text{-HCl}$	$\text{SO}_2 : 10, \text{HCl} : 1$	90
$\text{SO}_2\text{-HNO}_3$	$\text{SO}_2 : 10, \text{HNO}_3 : 1$	90
$\text{SO}_2\text{-NH}_3$	$\text{SO}_2 : 10, \text{NH}_3 : 100$	90

3. 腐食生成物の分析

暴露した試料表面に形成された腐食生成物は光学顕微鏡、X線回折および XMA 分析を行った。一部の試料についてはオージェ電子分光(以下、AES と記す)あるいは X 線光電子分光(以下、XPS と記す)を行った。XMA 分析は加速電圧 15 kV で試料表面に形成された腐食生成物の全体を平均的に評価できるようにラスタスキャン 300 μm 平方の状態 で 400 s 試料片の幅方向を一定間隔で 5 箇所測定して平均値で示した。また X 線強度は XMA の機械的再現

性、計測系の電気的変動などを考慮して、腐食生成物から検出される元素 O, S, Cl, N 各々の X 線強度 (I_{exp}) と SiO_2 , CdS , NaCl , BN の各単結晶からの X 線強度 (I_{st}) との比 $I_{\text{exp}}/I_{\text{st}}$ を X 線相対強度として表した。各々の金属の清浄表面における各 X 線のバックグラウンドは暴露 0 時間として記した。

III. 実験結果および考察

1. H_2S 系複合ガス雰囲気

銅の HCl 単一ガス雰囲気中で形成される腐食生成物からは XMA で Cu と Cl が検出され、X 線回折では CuCl を示す。 HNO_3 単一ガス雰囲気中で形成される腐食生成物からは XMA では N は検出されず、Cu と O が検出されるが、X 線回折では銅以外の回折線をいくつか示すものの物質の同定はできない。 NH_3 単一ガス雰囲気では僅かに変色する。この変色層は AES で Cu の薄い酸化膜が形成されていることが確認できるが、XMA での O はバックグラウンドと区別がつかない。

Fig. 2 は銅の H_2S 、 HCl 、 HNO_3 各々の単一ガス雰囲気と H_2S 系複合ガス雰囲気において形成された腐食生成物から XMA で検出される各元素の X 線相対強度と暴露時間の関係(以下、腐食曲線と記す)を示す。 $\text{H}_2\text{S-HCl}$ 雰囲気における S と Cl の腐食曲線は共に H_2S あるいは HCl 単一ガス雰囲気より低い。X 線回折では HCl 単一ガス雰

Fig. 2 Relative X-ray intensity vs exposure time for copper in various kinds of atmosphere.

囲気で形成されるはずの CuCl は全く認められず, H_2S 単一ガス雰囲気の場合と同じ Cu_2S を示すことから硫化反応が優先するものと考えられる. 光学顕微鏡の断面観察による厚さ測定では H_2S - HCl 複合ガス雰囲気 259.2 ks (72 h) 暴露の腐食生成物は $1\mu\text{m}$, H_2S 単一ガス雰囲気 86.4 ks (24 h) 暴露の腐食生成物は約 $1\sim 1.5\mu\text{m}$ とおよそ3倍近い腐食速度の相違がある. 従って S と Cl の腐食曲線が各々の単一ガス雰囲気の場合より低いのは, 生成物が Cu, S, Cl の3元系になったためではなく HCl の存在で硫化反応が抑制され腐食生成物の形成量が少ないためである. H_2S - HNO_3 雰囲気で形成される腐食生成物からは HNO_3 単一ガス雰囲気の場合に検出される O は認められず, H_2S - HCl 複合ガス雰囲気と同じ S の腐食曲線を示すことから同様の抑制された硫化反応のみが起こるものと考えられる. H_2S - NH_3 雰囲気では HCl や HNO_3 のような顕著な抑制作用は認められず, H_2S 単一ガス雰囲気と殆ど同じ腐食曲線を示す.

ベリリウム銅とりん青銅は単一ガス雰囲気ではともに銅と良く似た腐食性を示すが, H_2S 系複合ガス雰囲気中で形成される腐食生成物はやや異なる. Fig. 3 はベリリウム銅の H_2S , HCl, HNO_3 各単一ガス雰囲気と H_2S 系複合ガス雰囲気におけるそれぞれの腐食曲線を示したものであるが, H_2S 系複合ガス雰囲気での S の腐食曲線は H_2S 単一ガス雰囲気より著しく低く, 銅で見られたような抑制作用が更に顕著に現れる. また, H_2S - NH_3 複合ガス雰囲気中で形成

Fig. 3 Relative X-ray intensity vs exposure time for beryllium copper in various kinds of atmosphere.

Fig. 4 Relative X-ray intensity vs exposure time for brass in various kinds of atmosphere.

される腐食生成物には XMA で検出されるような O が僅かに共存するが, X線回折では他の複合ガス雰囲気中で形成された腐食生成物と同様に Cu_2S であることから, 一部は銅の酸化物が混在しているものと考えられる.

Fig. 4 は黄銅の H_2S , HCl または HNO_3 単一ガス雰囲気と H_2S 系複合ガス雰囲気におけるそれぞれの腐食曲線を示す. H_2S - HNO_3 雰囲気の場合 H_2S 単一雰囲気の場合とあまり変わらないが, H_2S -HCl や H_2S - NH_3 雰囲気では H_2S 単一ガス雰囲気における腐食曲線よりかなり強い促進作用を示すことが分かる. H_2S - HNO_3 や H_2S - NH_3 複合ガス雰囲気における腐食生成物は X線回折では明瞭な結晶性を示さないが, H_2S -HCl 雰囲気中で形成された腐食生成物は X線回折では $\text{ZnCl}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ を示すことから, 合金元素の選択的な反応によって腐食の進行過程が異なり銅やベリリウム銅などに抑制作用を示していた HCl が促進作用を示すように変わったものと考えられる.

洋白とキプロニッケルは各単一ガスや H_2S 複合ガス雰囲気での腐食はともに同じような挙動を示す. Fig. 5 は洋白の H_2S , HCl, HNO_3 単一ガス雰囲気と H_2S 系複合ガス雰囲気における腐食曲線を示す. H_2S -HCl 雰囲気は黄銅の場合と同様であるが H_2S - HNO_3 や H_2S - NH_3 雰囲気における S は図からも分かるように極めて興味ある腐食曲線を示す. すなわち HNO_3 や NH_3 の共存は初期腐食を抑制するが, 一旦腐食が開始すると極めて早い腐食速度を示す.

Fig.5 Relative X-ray intensity vs exposure time for nickel silver in various kinds of atmosphere.

Fig.6 Relative X-ray intensity vs exposure time for silver in various kinds of atmosphere.

銀は HNO_3 や NH_3 単一ガス雰囲気ではまったく腐食せず、HCl 単一雰囲気では僅かに腐食し AgCl を形成する。しかし、 H_2S 系複合ガス雰囲気で形成される腐食生成物は H_2S -HCl 複合ガス雰囲気も含め、いずれの場合も X 線回折では Ag_2S を示す。Fig. 6 は銀の H_2S と HCl 単一ガスおよび H_2S 系複合ガス雰囲気におけるそれぞれの腐食曲線であるが、HCl や HNO_3 のような酸性の腐食性ガスが共存すると抑制作用を示し、アルカリ性の NH_3 が共存すると著しい促進作用があることを示している。

アルミニウムの腐食生成物はいずれの雰囲気の場合でも結晶性は示さず、HCl 単一ガス雰囲気では Al と Cl のみからなる腐食生成物を形成する。 HNO_3 単一ガス雰囲気では銅や銅合金と同様に腐食生成物には N を含まず Al と O のみからなる生成物を形成する。 NH_3 単一ガス雰囲気では全く腐食されない。従って H_2S - NH_3 複合ガス雰囲気では腐食されないが、 H_2S - HNO_3 複合ガス雰囲気でも全く腐食されない。これは H_2S の存在によって HNO_3 の腐食性が抑制されることを示している。 H_2S -HCl 雰囲気では Al, Cl, S からなる腐食生成物を形成する。Fig. 7 はアルミニウムの HCl, HNO_3 単一ガス雰囲気と H_2S -HCl 複合ガス雰囲気における腐食曲線を示す。S の共存はあるものの Cl は HCl 単一雰囲気の場合の Cl と同じ腐食曲線を示すことから両者の相乗作用はなく HCl 優先の反応が生じ S は腐食生成物に混入した形で存在しているものと考えられる。

鉄は NH_3 単一雰囲気以外ではすべて腐食されるが、い

Fig.7 Relative X-ray intensity vs exposure time for aluminum in various kinds of atmosphere.

Fig. 8 Relative X-ray intensity vs exposure time for iron in various kinds of atmosphere.

ずれの腐食生成物も結晶性は示さない。H₂S 単一ガス雰囲気では Fe, O, S から成る腐食生成物が僅かに形成されるが、HCl 単一ガスと HNO₃ 単一ガス雰囲気中で形成される腐食生成物はそれぞれ Fe, O, Cl と Fe, O からなる。Fig. 8 は鉄の H₂S, HCl, HNO₃ 各単一ガス雰囲気と H₂S 系複合ガス雰囲気における腐食曲線を示す。H₂S-HCl 複合ガス雰囲気では HCl 単一ガス雰囲気の場合より Cl が著しく増え、Fe, O, S, Cl から成る多量の腐食生成物を形成し、HCl 単一ガスや H₂S 単一ガス雰囲気の腐食曲線と比べると O, S 共に高い値を示す。これは H₂S の共存が HCl の腐食作用を促進していることを示している。また HNO₃ ガスが共存した場合にはこれとは逆に O, S の腐食曲線が低くなっており抑制作用が働いているものと思われる。

52 合金は H₂S や NH₃ 単一ガス雰囲気では全く腐食しないが、HCl 単一ガス雰囲気では Fe, Ni, O, Cl から成る生成物を、HNO₃ 単一ガス雰囲気では Fe, Ni, O から成る生成物を形成する。Fig. 9 は 52 合金の HCl, HNO₃ 単一および H₂S 系複合ガス雰囲気における腐食曲線を示す。H₂S-HCl および H₂S-HNO₃ 複合ガス雰囲気では鉄と同様の傾向を示すが、H₂S 単一雰囲気では全く腐食しなかったにもかかわらず NH₃ との共存雰囲気では腐食性を示している。一般に Fe-Ni 系合金の最表面には Ni(OH)₂ が形成されていると言われている⁽⁴⁾が、この Ni の水酸化物はアン

Fig. 9 Relative X-ray intensity vs exposure time for 52 alloy in various kinds of atmosphere.

モニアに良く溶ける⁽⁵⁾ためこの Ni の溶出をきっかけに 52 合金が腐食しやすくなるものと考えられる。

H₂S 系複合ガス雰囲気について Fiaud と Guinemet⁽⁶⁾ は 75%RH で H₂S (0.1~0.5 ppm)-Cl₂ (0.1~1 ppm) をあるいは H₂S-NO₂ (0.1~0.5 ppm) 雰囲気における銅および銀の腐食生成物はそれぞれ Cu₂S, Ag₂S で Cl₂ や NO₂ の共存によって加速されると報告している。しかし、我々の実験では HCl は洋白、キプロニッケルなどの銅合金で加速作用は認められたが、銅や銀に対しては HCl や HNO₃ は抑制作用を示した。この相違は湿度やガス種のほかに H₂S の濃度が大きくきいているものと思われる。

2. SO₂ 系複合ガス雰囲気

銅、ベリリウム銅、りん青銅は SO₂ 単一ガスおよび SO₂ 系複合ガス雰囲気では同様の傾向を示す。SO₂ 単一ガス雰囲気では Cu, O, S から成る腐食生成物を形成するが、結晶性は示さない。Fig. 10 は SO₂ 単一ガスおよび SO₂ 系複合ガス雰囲気におけるベリリウム銅の腐食曲線である。図からも分かるように SO₂ 単一ガス雰囲気中で形成される腐食生成物の O と S の各々の X 線相対強度の比 (以下、単に O/S 比と記す) 1.6~2 は硫酸銅 (CuSO₄·5H₂O) から得られる O/S 比 2.1 とほぼ一致する。また XPS による Cu2p_{3/2} スペクトルは CuSO₄ と Cu₂O, O1s スペクトルに

Fig.10 Relative X-ray intensity vs exposure time for beryllium copper in various kinds of SO_2 group atmosphere.

は OH 結合が認められることから酸化物を僅かに含む硫酸塩を形成しているものと考えられる。銅が湿った SO_2 ガス雰囲気中で硫酸塩を形成することは Fiaud ら⁽⁷⁾も報告している。 SO_2 -HCl 複合ガス雰囲気中で形成される腐食生成物から O が検出されず Cu, Cl, S からなり、その Cl の腐食曲線は Fig.3 に示した HCl 単一ガス雰囲気の場合と同じである。X線回折では CuCl であることから塩化反応が優先的に起り、S はこれら腐食生成物中に混入した形で存在するか、あるいは一部が硫化物として存在するものと考えられる。 SO_2 - HNO_3 雰囲気では SO_2 単一ガス雰囲気の場合と同様 Cu, O, S から成る腐食生成物が形成されるが、O と S の腐食曲線は共に SO_2 単一ガス雰囲気における腐食曲線よりやや低く抑制作用がうかがえる。

黄銅、洋白、キプロニックは SO_2 単一ガスおよび SO_2 系複合ガス雰囲気ではおなじ傾向を示す。Fig.11 はその代表例として洋白の SO_2 単一ガスおよび SO_2 系複合ガス雰囲気における腐食曲線を示す。 SO_2 - HNO_3 複合ガス雰囲気では先に述べた銅、ベリリウム銅などと全く同じ傾向を示すが、 SO_2 -HCl 複合ガス雰囲気では母材成分と O, S, Cl から成る腐食生成物を形成し、それぞれの腐食曲線から塩化と、 SO_2 単一ガス雰囲気より抑制された SO_2 による腐食が起こっていると考えられる。

銀は SO_2 単一ガス雰囲気では顕著な腐食生成物を形成しないが、長時間暴露すると局部的に変色を生じ S のみ検

Fig.11 Relative X-ray intensity vs exposure time for nickel silver in various kinds of SO_2 group atmosphere.

Fig.12 Relative X-ray intensity vs exposure time for silver in various kinds of SO_2 group atmosphere.

出される。Fig.12 は銀の SO_2 単一ガスおよび SO_2 -HCl 複合ガス雰囲気における腐食曲線を示すが、 SO_2 単一あるいは単一-HCl ガス雰囲気 (Fig.6 参照) の場合と全く同じで複合ガスによる腐食速度の促進や抑制は認められない。 SO_2 - HNO_3 雰囲気では金属表面に僅かな変化 (光学顕微鏡で荒れて見える) が認められるが、XMA では何も検出されない。

Fig.13 はアルミニウムの SO_2 単一および SO_2 -HCl 複合ガス雰囲気における腐食曲線を示す。 SO_2 -HCl 雰囲気中の S の腐食曲線は SO_2 単一ガス雰囲気の場合より著しく低くなるが、これは Cl が共存するための減少と考えるよりも O/S 比が大きく異なることから SO_2 ガス単一雰囲気で形成される生成物の組成と異なる腐食生成物が形成されるためと推定される。 SO_2 - HNO_3 雰囲気においても SO_2 -HCl 複合ガス雰囲気の場合の O/S 比と同じになることから同様に SO_2 単一ガス雰囲気とは異なる生成物が形成され、同時に抑制作用も起こっていると考えられる。

Fig.14 は鉄の SO_2 単一と SO_2 系複合ガス雰囲気における腐食曲線を示す。鉄の SO_2 単一ガスおよび SO_2 系複合ガス雰囲気中で形成される腐食生成物中の O/S 比はほかの金属と大きく異なり、6.5~8.5 を示す。硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) から得られる O/S 比は 1.8~2.0 であり、XPS による $\text{Fe}2p_{3/2}$ スペクトルは Fe_2O_3 を示し僅かに検出される $\text{S}2p_{3/2}$ スペクトルは SO_4 と FeS の状態を示す。

Fig.13 Relative X-ray intensity vs exposure time for aluminum in various kinds of SO_2 group atmosphere.

Fig.14 Relative X-ray intensity vs exposure time for iron in various kinds of SO_2 group atmosphere.

従って、鉄の SO_2 単一ガス雰囲気中で形成される腐食生成物は銅やアルミニウムの場合と異なり硫酸塩ではなく鉄の酸化物に S が混在しているものと考えられる。 SO_2 -HCl 雰囲気では腐食の初期には僅かに Cl が認められるが、腐食が進むと検出されない。そして O と S の腐食曲線は SO_2 単一ガス雰囲気と殆ど同じである。この理由は、HCl は腐食の初期に関与するが一旦腐食が開始した後は SO_2 優先の腐食反応になり腐食生成物に取り込まれないためではないかと考えられる。 SO_2 -HCl 雰囲気中で形成される鉄の腐食生成物は 28.8 ks (8 h) 暴露では 5~15 μm 程度の島状に成長した生成物と殆ど腐食していない金属面が混在する不均一腐食であるが、86.4 ks (24 h) では全面が 15~30 μm 程度の厚さに成長した生成物で覆われる。そのため腐食の初期すなわち金属と腐食生成物の界面に Cl が取り込まれたとしても、28.8 ks (8 h) では検出されても 86.4 ks (24 h) 暴露では XMA の分析深さを遙かに越えるため検出できないものと思われる。 SO_2 - HNO_3 雰囲気では H_2S 系の場合の銅合金と同様の抑制作用を示す。

Fig.15 は 52 合金の SO_2 単一および SO_2 系複合ガス雰囲気における腐食曲線である。 SO_2 -HCl 雰囲気中の O の腐食曲線は SO_2 単一ガス雰囲気と同じであるが S は著しく低い。腐食生成物は共に暴露 86.4 ks (24 h) で 5~10 μm 程度の厚さ形成されており、先に述べた鉄の O/S や硫酸=

Fig.15 Relative X-ray intensity vs exposure time for 52 alloys in various kinds of SO_2 group atmosphere.

ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) から得られる O/S 比 2.8 と異なることから、この場合の O/S の相違も生成物の組成が異なるためと考えられる。 SO_2 - HNO_3 雰囲気の場合はほかの金属と同様抑制作用を示す。

今回行った SO_2 系複合ガス雰囲気の中で、 SO_2 - NH_3 複合ガス雰囲気はすべての金属に対し腐食性を示さなかった。この理由は次式に示す反応により亜硫酸アンモニウム

が生ずるため遊離した SO_2 がなくなるためと考えられる。

Svedung ら⁽³⁾ は NO_2 雰囲気中で Au めっきした Cu-Zn 系合金のピンホールを通じて形成される腐食生成物を XMA で分析した結果 Cu, Zn, O から成り、N は含まないと報告している。しかし高沢⁽⁹⁾ は NO_2 単一と SO_2 - NO_2 複合ガス雰囲気の銅、ニッケル、亜鉛などにたいする腐食性について、 NO_2 は水分と混じり亜硝酸や硝酸となって金属に作用し、その生成物は硝酸塩になることを X 線回折で確認している。そして SO_2 - NO_2 複合ガス雰囲気では SO_2 単一ガス雰囲気より腐食速度は遅く NO_2 による抑制作用を示したと報告している。我々の実験では HNO_3 単一ガス雰囲気における各金属の腐食生成物は高沢が報告して

いるような硝酸塩になっていなかったが、 SO_2 - HNO_3 複合ガス雰囲気での腐食速度は高沢の報告と同様に抑制作用を示した。これは HNO_3 の強い酸化性により金属表面に酸化膜を形成するため初期腐食を遅らせるためではないかと考えられる。

IV. 結 言

H_2S または SO_2 (10 ppm) 雰囲気中に HCl , HNO_3 (1 ppm) あるいは NH_3 (100 ppm) を添加した複合ガス雰囲気の金属に対する腐食性を調査し、以下の結果を得た。

(1) H_2S - HCl 複合ガス雰囲気における HCl ガスは銅や溶質元素の少ないベリリウム銅とりん青銅、あるいは銀の硫化を抑制するが、溶質元素の多い洋白とキプロニッケル、あるいは鉄、52 合金に対しては促進作用を示す。

(2) H_2S - HNO_3 複合ガス雰囲気における HNO_3 ガスは今回用いた金属すべてに対し抑制作用を示すが、洋白、キプロニッケルに対しては一旦腐食が開始すると加速性を示す。

(3) H_2S - NH_3 複合ガス雰囲気における NH_3 は黄銅、銀、52 合金に対して促進作用を示す。洋白やキプロニッケルに対しては H_2S - HNO_3 複合ガス雰囲気の場合と同じ抑制作用を示す。

(4) SO_2 - HCl 複合ガス雰囲気における HCl ガスは鉄に対して促進作用を示すが、その他の金属に対してはすべて抑制作用を示す。

(5) SO_2 - HNO_3 複合ガス雰囲気における HNO_3 ガスはすべての金属に対し抑制作用を示す。

(6) SO_2 - NH_3 複合ガス雰囲気は亜硫酸アンモニウムが形成され遊離した SO_2 がなくなるため腐食性は示さない。

文 献

- (1) 古澤 孝, 有働康夫, 白居 誠, 北小路俊右, 辺見善三: 日本金属学会講演概要, (1983・10月), p.75.
- (2) 大喜多敏一: 大気汚染, 総合科学出版, (1971), p.20.
- (3) D. W. Rice, P. Peterson, E. B. Rigby, P. B. P. Phipps, R. J. Cappell and R. Tremourux: J. Electrochem. Soc., **128** (1981), [2], 275.
- (4) D. W. Rice and J. C. Suits: J. Appl. Phys., **50** (1979), 5899.
- (5) 千谷利三: 無機化学, 産業図書, (1964), p.1256.
- (6) C. Fiaud and J. Guinément: Extended Abstract 68th Meeting of the Electrochemical Society Inc. Las Vegas, Nevada, USA, (1985), 223.
- (7) C. Fiaud, M. Safavi and S. Vedel: Werkst. Korros., **35** (1984), [8], 361.
- (8) Olof A. Svedung, Lars-Gunnar Johansson and Nils-Gosta Vannrberg: IEEE Trans., CHMT-6 (1983), [3], 349.
- (9) 高沢寿佳: 防食技術, **34** (1985), [8], 612.