環境評価点を用いた銀の大気腐食に対する寿命評価†

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

Atmospheric Corrosion Life Assessment of Silver by Means of Environmental Indices

by

Kazushige KIMURA*, Yoko TODO**, Katsumi KANEHIRA** and Juichi FUKAKURA***

Atmospheric corrosion test data for silver were analyzed which were obtained in various sites in Japan. A new corrosion life assessment method was developed. The method took into account the interactive effect of multiple environmental factors on the decrease in metal weight during corrosion tests. The simple and practically useful formula for corrosion life prediction was established in terms of environmental indices and the formula could enable the evaluation of time dependent loss of metal weight based on the environmental assessment.

Key words: Atmospheric corrosion, Environmental index, Weibull distribution

1 緒 言

電気・電子機器は長期間使用中に劣化し、所定の性能を発揮なくなったり、故障して使用不可能になることがある。電気・電子機器は銅、アルミニウム、銀、鉄などの金属からなる要素部品で構成され、劣化の原因は金属の腐食に起因することが多い。電気・電子機器にその役割を十分果たさせるには、適切な時期に適切な処置を講じることが必要であり、金属の大気腐食に対する寿命評価法の構築が望まれる。そこで、報告者らは配線材料として多用される銅について、大気環境中での多数の腐食試験データを分析し、環境評価点を用いて腐食減量の時間依存性を定式化した。¹⁾

本報では銅¹⁾と同様に電気・電子機器に多用される銀(以下 Ag)について、大気中での腐食に対する寿命評価法を検討した。

2 試 験 方 法

Ag 板を国内 6 ケ所 (A: 首都圏郊外, B: 地熱発電所, C: アンモニア製造工場, D: 塩素製造工場, E, F: 沿海都市) の試験サイト屋内外に 1 年間暴露し、併せて大気環境を測定した。

2・1 大気腐食試験 (暴露試験)

2・1・1 試験片形状と暴露方法 大気暴露試験法²⁾に準じ、100mm × 50mm × 1mm の試験片を約 45 度傾斜させて試験架台に取付け、各暴露試験サイトの屋内外に設置した。

2・1・2 腐食減量の測定 試験片は試験前に脱脂処理し十分乾燥した後、初期重量を秤量した。3, 6, 12 ケ

月の試験終了後に、その間に生成した腐食生成物を 10% 硫酸中で 2 ~ 3 分間洗浄しブラシで除去して十分乾燥した後、残存重量を秤量した。秤量の精度は 0.1mg である。

2・2 環境測定

2・2・1 測定項目 Table I の環境区分表中の各因子を測定した。環境区分表は環境因子の量をクラス分けし、各種金属の腐食への影響の程度を環境評価点として与えたものである。文献³⁾のそれに類似するが、本報の試験とは別に、国内数百箇所での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。¹⁾

2・2・2 測定方法 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、腐食減量の測定にあわせて 3, 6, 12 ケ月後に行なった。各環境因子の測定方法は Cu のそれ¹⁾と同じである。

3 試 験 結 果

Fig. 1 に試験期間毎に全試験サイトでの Ag の腐食減量 W と式 (1) で算出した合計環境評価点 e との関係を示した。

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

ここで、 e_i は各試験サイトでの環境測定結果を Table I の区分に当てはめて決定した各環境因子それぞれの環境評価点、 κ_i は合計環境評価点 e への重み係数であり、ここでは 1 とした。H₂S と SO₂ はいずれも SO₃ として検出されるので、検出された吸着物が H₂S と SO₂ のいずれによるものかは Ag 板と共に設置した 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 H₂S、褐色であれば SO₂ である。

† 原稿受理 平成 12 年 11 月 2 日 Received Nov. 2, 2000

* 正 会 員 (財) ファインセラミックセンター試験研究所 〒456-8587 名古屋市熱田区六野, Res. and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, Atuta-ku, Nagoya, 456-8587

** (株) 東芝電力・産業システム技術開発センター 〒183-8511 府中市東芝町, Power and Industrial Systems R & D Center, Toshiba Co., Toshiba-cho, Fuchu, 183-8511

*** 正 会 員 (株) 東芝電力・産業システム技術開発センター 〒230-0045 横浜市鶴見区末広町, Power and Industrial Systems R&D Center, Toshiba Co., Tsurumi-ku, Yokohama, 230-0045

Table I. 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 (mdd)	C 1	≤0.02	1	≤0.05	4	≤0.2	8	≤0.5	16	>0.5	24
H ₂ S (mdd)	C 2	≤0.02	1	≤0.05	6	≤0.2	12	≤0.5	24	>0.5	36
NO ₂ (mdd)	C 3	≤0.02	1	≤0.05	3	≤0.2	6	≤0.5	12	>0.5	18
Cl ⁻ (mdd)	C 4	≤0.02	1	≤0.05	7	≤0.2	14	≤0.5	28	>0.5	42
NH ₄ ⁺ (mdd)	C 5	≤0.02	1	≤0.1	3	≤1.0	6	≤10	12	>10	18
Air-borne salt particle (mdd)	D	≤0.01	1	≤0.03	5	≤0.1	10	≤0.3	20	>0.3	30
Distance from shore (km)		>2.0	1	≥1.5	5	≥1.0	10	≥0.5	20	<0.5	30

* The number defined in column 'Point' shows the extent of pollution of the environmental factor.
The higher number means the larger effect on atmospheric corrosion of metals.

** mdd: mg/100cm²/day

4 考 察

4・1 腐食減量 W と合計環境評価点 e の関係

Fig. 1 から, Cu¹⁾と同様, いずれの試験期間でも Ag の腐食減量 W (図中○) は合計環境評価点 e の増加に対して二次関数的に増加すること, 試験サイト B の腐食減量 W (図中●) は他の試験サイトのそれに比べて大きいことがわかる. また, 当然のことながら試験期間が長い

ほど腐食減量 W は大きい.

合計環境評価点 e は全て環境評価点 e_i が 1 の時に最小値 8 となる. この時, 腐食減量 $W = 0$ と考えると, 腐食減量 W と合計環境評価点 e の関係は試験期間毎に式 (2) で近似することができる.¹⁾

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

α は近似係数であり暴露日数のみに依存する. Fig. 1 には試験サイト B 以外の試験サイトで得たデータ (図中○) を式 (2) で近似した結果も線図で示した.

合計環境評価点 e は各種環境因子を含む大気 of 有害性の複合的な効果を表すもので, これを用いると Ag の大気中で腐食減量 W は, サイト B を除き, 試験サイトによらず統一的に表すことができる.

4・2 硫化水素 (H₂S) の環境評価点に対する重み係数

上記のように, 試験サイト B のデータは他の試験サイトのそれに対して成立する式 (2) の関係からはずれ, 式 (1) で $\kappa_i = 1$ とした場合の合計環境評価点 e から予想される以上に腐食が進行している.

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, H₂S の環境評価点は 12 ~ 36 であり, 他の試験サイトではそれが 1 であるのとは圧倒的に大きいことである. 即ち, H₂S が含まれる場合, 式 (1) の H₂S に対する重み係数 κ_{H_2S} は 1 よりも大きく, 結果として合計環境評価点 e も大きくなると考えられる. そこで, 以下, 式 (1) 中の H₂S の環境評価点 e_{H_2S} に対する重み係数 κ_{H_2S} ($\neq 1$) について検討する.

H₂S 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) との関係は式 (3) となる.¹⁾

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

左辺第 1 項は H₂S 以外の環境因子の環境評価点の総和, 第 2 項は重み係数 κ_{H_2S} ($\neq 1$) を加味した H₂S の環境評価点である. これらを合計したものが右辺の H₂S の環境評価点に重み係数 κ_{H_2S} ($\neq 1$) を加味した場合の合計環境評価点 e_0 である. 換言すれば, 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. 1 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, 即ち $(e + \Delta e, W) = (e + (\kappa_{H_2S} - 1) \cdot e_{H_2S}, W) = (e_0, W)$ が式 (2) で近似でき

Fig. 1. Correlation between total environmental index and loss of weight.

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}) は式 (2) を満たすので W_{ave} に対応する e_{0ave} を式 (2) から求めると, これが $e + (\kappa_{H_2S} - 1) + e_{H_2S}$ の平均値である. 即ち, 式 (4) 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 $\kappa_{H_2S} = 1$ の場合の合計環境評価点の平均値, e_{H_2S} は $\kappa_{H_2S} = 1$ 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} は腐食減量, 環境測定の結果から求まる. また e_{0ave} は式 (2) から求まる. これらの値と式 (4) とから, 試験期間 3, 6, 12 ケ月毎に環境因子 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, これらの平均値 $\kappa_{H_2S} = 4.3$ を得た.

Fig. 1 には試験サイト B のデータについて $\kappa_{H_2S} = 4.3$ として改めて算出した合計環境評価点 e_0 と腐食減量 W の関係 (図中の◆) も示したが, 他の試験サイトでのそれ (図中の○) と概ね一致している. 即ち, H_2S の環境評価点 e_{H_2S} に重み係数 $\kappa_{H_2S} = 4.3$ を導入することにより, 式 (2) は H_2S の効果の有無によらず腐食減量 W と合計環境評価点 e (又は e_0) の関係を統一的に表すことができる.

4・3 腐食減量と暴露日数との関係の定式化

Fig. 2 に全試験サイトの腐食減量 W と暴露日数の平方根 $\sqrt{d}$ との関係を示す. 腐食進行状態は試験サイトによって異なり, 同一試験サイトにおいてもデータのバラツキは大きい. 図中に代表的な例として試験サイト B と D の腐食減量 W と暴露日数の平方根 $\sqrt{d}$ との関係の傾向を線図で示した. いずれの試験サイトの腐食減量 W と暴露日数 d の関係はいわゆる放物線則, すなわち式 (5) で表される.

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

β_1 , β_2 は近似係数である.

上記のように, Ag の腐食減量 W の暴露日数 d への依存性は放物線則に従うがデータのバラツキは大きい. 既

Fig. 2. Relationship between loss of weight and corrosion test period.

に述べたように, Ag の腐食減量 W は環境の有害度 (合計環境評価点 e) の影響を受けるが, 合計環境評価点 e は同一試験サイトでも年間を通して一定ではない. 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, 即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. そこで各試験サイト毎に環境を, 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ケ月又は6ケ月間に, 冬季データは11月25日~6月28日の3ケ月又は6ケ月間に得られたものとした. 12ケ月データは屋内, 屋外のみ分類した.

Fig. 3 に試験サイト A と B の W と $\sqrt{d}$ の関係を上記①~④の環境毎に示した. 夏または冬に分類できない1年データは3ケ月と6ケ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の環境毎に W と $\sqrt{d}$ の関係はほぼ直線的であり, 式 (5) で近似できる. 他の試験サイトのデータも同様であった.

4・4 環境評価点を用いた腐食寿命評価式

以上のように腐食減量 W は①~④の環境毎に暴露日数 d により式 (5) の放物線則で表すことができる. 即ち, 式 (2) 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. Fig. 4 に試験期間 3, 6, 12 ケ月での暴露日数の平方根 $\sqrt{d}$ と式 (2) の係数 α の関係を示した. 両者の関係は式 (6) で近似できる.

$$\alpha = \gamma_1 \cdot \sqrt{d} + \gamma_2 \quad (6)$$

ここで, γ_1 , γ_2 は近似係数であり, $\gamma_1 = 0.0012$, $\gamma_2 = -0.0062$ である. なお, 試験期間 3, 6, 12 ケ月の各期間中の暴露日数は試験サイトや上記の①~④の環境毎に若干異なるので, 近似係数 γ_1 , γ_2 を求めるに当り, 日数データは各期間の平均日数を用いた. 式 (6) から式 (5) の係数 β_1 と β_2 は式 (7) のように求まる.

$$\beta_1 = (e^2 - 64) \cdot \gamma_1 \quad (7-1)$$

$$\beta_2 = (e^2 - 64) \cdot \gamma_2 \quad (7-2)$$

式 (7) を式 (5) に代入すれば, 腐食減量 W と暴露日数 d , 合計環境評価点 e (又は e_0) の具体的な関係を得る.

4・5 腐食減量 W の分布

Fig. 5 に腐食減量の測定値 W_m と式 (5) による推定値 W_e の比 $W_r = W_m/W_e$ について順序統計により累積確率 P の代表値を式 (8) で与え, その分布を示した (図中○).

$$P(W_r) = \frac{i_r}{N+1} \quad (8)$$

ここで, i_r : W_r の昇順データ番号, N : データ総数 である. 仮に同一環境において, 多数の曝露試験を行なったとすると, Fig. 5 に示す分布のデータが得られると考えられる. W_r の平均値は $W_{rm} = 1.39$ である. これは, 式 (5) が平均して実測値の $1/1.39$ 倍を推定していることを意味する. すなわち, 式 (5) に $A = W_{rm} = 1.39$ を乗じた式 (9) を用いれば, 腐食減量 W をより良く推定できる.

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

Fig. 3. Relationship between loss of weight and corrosion test period in site A and B.

Fig. 5 には改めて式 (9) で求めた W_e を用いて $W_r = W_m/W_e$ を算出し、累積確率 P を求めて示した (図中●)。

当然のことながら、式 (9) によれば式 (5) による場合に比べて W_r のばらつきは低減している。図から式 (9) による推定誤差の範囲は、概ね 0.2 ~ 3.6 倍である。具体

Fig. 4. Relationship between approximate coefficient α in Eq. (2) and exposed period.

Fig. 5. Distribution of the ratio of measured and estimated loss of weight.

的に全ての腐食減量実測値 W_m と式 (9) による推定値 W_e を比較して Fig. 6 に示す。Fig. 5 での推定誤差の範囲 0.2 ~ 3.6 倍に対応して、Fig. 6 では腐食減量の実測値 W_m に対する推定値 W_e の幅は約 1 けたである。

4・6 基準化腐食減量 W_n による腐食寿命評価

前項では、腐食減量 W が合計環境評価点 e (又は e_0) を用いて式 (9) により評価できることを示した。式 (9) を用いると、任意の合計環境評価点 e_a での腐食減量 W_a は式 (10) によって、ある特定の合計環境評価点 e_n での腐食減量 W_n に換算することができる。これを基準化腐食減量と呼ぶ。

$$W_n = \frac{W_a}{W(e_a)} \cdot W(e_n) \quad (10)$$

ここで、 $W(e_a)$ 、 $W(e_n)$ はそれぞれ合計環境評価点が e_a 、 e_n の場合の式 (9) による腐食減量の推定値である。即ち、 $i (\neq 1)$ なる環境 (合計環境評価点 e_i) で測定された限られた数 $j (\neq 1)$ の腐食減量データ W_{ij} は式 (10) によって、ある同一の k なる環境 (合計環境評価点 e_k) での多数 (Σ_j) の腐食減量データ W_k 、 Σ_j として扱うことができる。

Fig. 7 に、Fig. 2 に示した合計環境評価点異なる ($e = 10 \sim 175$) 全ての腐食減量データ (図中○) を示すと共

Fig. 6. Comparison between measured and estimated loss of weight.

に、これらのデータを、式 (10) を用い、例として合計環境評価点 $e_n = 65$ の場合の基準化腐食減量 W_n と曝露日数 d との関係を示した (図中●)。併せて、同合計環境評価点 ($e_n = 65$) のでの式 (9) の腐食減量 W と曝露日数 d との関係も示した (図中実線)。Ag の腐食減量 W と暴露期間 d との関係 (図中○) は合計環境評価点 e に大きく依存して3桁程度の範囲にばらつくが、基準化腐食減量 W_n (図中●) のばらつきは1けた程度に収まる。Ag の腐食寿命評価には基準化腐食減量 W_n を用いること、すなわち、式 (9) によって腐食寿命を評価することが有効である。

Fig. 8 に合計環境評価点が $e = 65$ の場合の基準化腐食減量 W_n と曝露日数 d との関係 (図中○) を、実際に合計環境評価点が $e = 65$ の試験サイト C の冬季の屋外における腐食減量 W の実測データ (図中●) と比較して示した。実測データ (図中●) は同一の合計環境評価点での多数の基準化腐食減量データ (図中○) のばらつきの範囲に含まれる。すなわち、●は本来、○のように分布する腐食減量データの内の一つとして測定されたものと考えることができる。

Fig. 7. Comparison between measured and normalized loss of weight.

Fig. 8. Comparison between normalized and measured loss of weight.

4・7 実用的な腐食寿命評価法

Fig. 5 では、腐食減量の実測値と推定値の比 $W_r (= W_m/W_e)$ の分布を示した。これは取りも直さず基準化腐食減量 W_n の分布であり、Fig. 9 に改めてこれを図示し、併せて式 (11), (12), (13) のそれぞれ正規分布, 2 母数ワイブル分布, 3 母数ワイブル分布を当てはめた結果を線図で示した。

$$F(x) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left\{-\frac{(x-\mu_1)^2}{2\sigma_1^2}\right\} dx \quad (11)$$

ここで、 $F(x)$: 累積確率, μ_1 : 平均 ($= 1$), σ_1 : 標準偏差 ($= 0.70$) である。

$$G(x) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{x}{\sigma_2}\right)^{m_2}\right\} \quad (12)$$

ここで、 $G(x)$: 累積確率, m_2 : 形状母数 ($= 1.82$) σ_2 : 尺度母数 ($= 1.10$) である。

$$H(x) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{x-\mu_3}{\sigma_3}\right)^{m_3}\right\} \quad (13)$$

ここで、 $H(x)$: 累積確率, m_3 : 形状母数 ($= 1.28$), μ_3 : 位置母数 ($= 0.15$), σ_3 : 尺度母数 ($= 0.92$) である。

Fig. 9 から基準化腐食減量 W_n の分布形態が明らかになった。基準化腐食減量 W_n は 2 母数ワイブル分布、または 3 母数ワイブル分布に適合する。実機部品で腐食寿命を診断するには、基準化腐食減量 W_n の分布を考慮して安全側に評価することが必要である。安全裕度を定めるには、材料の腐食特性や当該材料が使用される装置、部品に要求される信頼性などを含め総合的な検討が必要であるが、ここでは分布のみを考慮した安全側の寿命評価線図の例を示す。

Fig. 10 に、合計環境評価点 $e = 14.5$ の場合について、基準化腐食減量 W_n が 3 母数ワイブル分布に従うとして、式 (9) の腐食寿命評価式を基に定めた信頼区間 90% を実線と点線で示した。寿命評価線図として信頼区間 90% の上限側 (図中の実線) を使用すれば、合計環境評価点 $e = 14.5$ の環境での腐食減量の 95% を含む寿命 (曝露日数) を予測することができる。なお、基準化腐食減量 W_n は合計環境評価点 e に依存しないとしている。

Fig. 9. Distribution of normalized loss of weight.

5 結 言

電気・電子部品材料として多用され、大気中で使用される Ag について、大気腐食に関するフィールドデータを解析し、環境測定から得られるデータとの関連性を検討し、以下の知見を得ると共に、実用的な腐食寿命評価法を提案した。

(1) Ag 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 と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 の二次式で表わされる。

(2) Ag の大気腐食への影響が大きい 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 $\kappa_{H_2S} = 4.3$ を導入することにより、 H_2S の有無に拘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) Ag の大気腐食における腐食減量 W の暴露日数 d への依存性は放物線則で表現でき、また放物線則の係数は合計環境評価点 e の二次式で表現でき、腐食寿命は環

Fig. 10. Example of practical life assessment curve.

境評価を通して当該環境の合計環境評価点 e を求めることのみにより評価できる。

(4) Ag の大気腐食における腐食減量 W の分布はワイブル分布に適合する。本分布を考慮し、実用的な腐食寿命評価線図が設定できる。

参 考 文 献

- 1) 藤堂洋子, 木村和成, 兼平勝己, 深倉壽一, 材料と環境 (投稿中).
- 2) 屋外暴露試験方法通則 JIS-Z-2381.
- 3) (社) 電子情報技術産業協会, 産業用情報処理・制御機器設置環境基準 JEIDA-63_2000.