

No.017(復刻版)*****

腐食センターニュース

*****平成10年9月1日

Agの腐食生成物の接触抵抗

Q: 電子部品導体として Ag 系材料を使用している。この部品が大気中で腐食変色した場合、接触抵抗が増大し接触不良になることはないか。

A: 【腐食生成物と接触電気抵抗】¹⁾

含 SO₂ 雰囲気において、SO₂ 濃度の 0.1~100ppm 変化に対し腐食減量は 01~1mg/cm²/day を示し、接触電気抵抗は 4 桁も上昇する。形成される腐食生成物が酸化物 (Cu₂O+CuO、高電気抵抗物質) である為と思われる。

また含 H₂S 雰囲気では H₂S 濃度が 0.1-100ppm 変化すると、腐食減量は SO₂ の場合に比べはるかに大きい 10-100mg/cm²/day を示すものの、接触電気抵抗はほとんど変化していない。形成される腐食生成物が硫化物 (CuS、低電気抵抗物質) である為と思われる。

すなわち、一定量の腐食損傷(変色)が生じても、形成した腐食生成物の種類により、接触電気抵抗は著しく異なる。

以上は Ag についてもほぼ同様である。

【Agの腐食】

一般大気環境中において、Agは腐食変色および酸化変色共に Cuに比べ生じにくい。しかし、H₂Sを含む汚染大気環境中では、Cuとほぼ同様に極く容易に硫化物を形成する。したがって、Ag製電子部品に外観上 Cuとほぼ同様な変色(黒色)を経験する場合 Agの酸化物はほとんど存在せず、硫化物を形成していることが多い。この硫化物は、上述のように電気抵抗が低いので、接触抵抗が増大し接触不良になることは少ない。

図 1²⁾は室内で使用された Agと Cu 部品における腐食生成物皮膜厚さと接触電気抵抗の関係である。接触電気抵抗は両材料間で異なり、Cuに比べ Agがほぼ 1桁程度小さく、上述の特性が確認される。一般に接点材料として Agおよびその合金が広く使用されるゆえである。

(T.O., Q&A in 金沢, 10.24'97 より)

- 1) 横井康夫：防錆管理, 30, 1 (1986)
- 2) 志賀章二, ほか：古河電工時報, 79, 93 (1986)

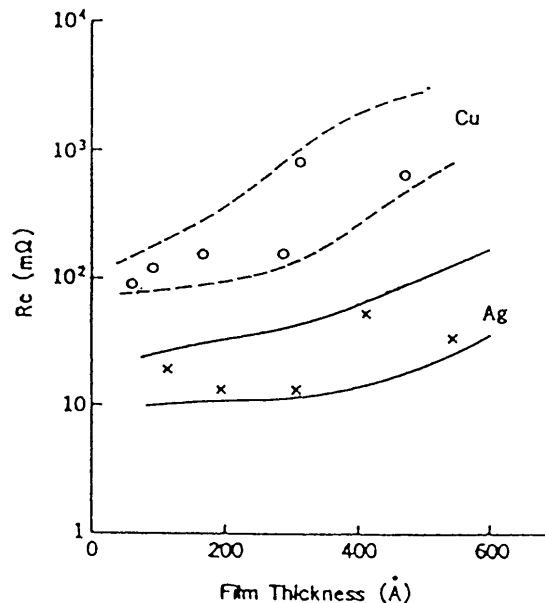


図 1 種々の室内条件に暴露された、銀(Ag)と銅(Cu)との、皮膜厚さと接触電気抵抗限(Rc)との関係²⁾

セラミックコンデンサーでのマイグレーション

- Q: (1) 腐食事例はよくあるか？
 (2) プリント基板に実装後、通電の有無で、感受性は異なるか？
 (3) 3年間高温高湿の倉庫に保管したため、電極表面は酸化している。
 マイグレーションは起こりやすくなるか？
 (4) 電圧、湿度、ギャップ、距離との関係はどうか？
 (5) 腐食が発生するまでの時間は？
 (6) 腐食を防止する手段は？

A: マイグレーションは絶縁材料を介して相対する2つの導体間に電圧が負荷されたことにより、一方の導体から金属がイオンとして溶出し、他所で再沈澱を起こす現象である(図1)。絶縁基板(セラミックスなど)の表面を通して起こる表面マイグレーションと絶縁材料(エポキシ樹脂など)の中を通して起こるバルクマイグレーションとがある。いずれも基本的にはイオン生成から始まるプロセスである。

- (1) 表1にマイグレーション速度に影響する因子をまとめて示す¹⁾。
 材料としては銀の感受性が最も高い。これは水酸化物の溶解度積に関するしているようである²⁾。すなわちAgOHの溶解度積は 2×10^{-8} であるのに対し、CuOHでは 1×10^{-14} 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ では 2.2×10^{-20} また $\text{Pb}(\text{OH})_2$ では 1.2×10^{-15} と低い。各種金属の感受性を純銀をベース(100%)に判定した結果を図2に示す³⁾。銀合金は純銀より感受性が小さく、特にAg30Pd合金では1/100以下になる。事例としてよく知られているのは電導性接着剤や樹脂を通しての銀のマイグレーションで、これらに比べてセラミック基板の事例は少ない。
- (2) マイグレーションを起こすには通電状態にすることが不可欠である。
- (3) 表1の前処理の欄をみると分かるように表面に Ag_2S の皮膜を形成することによりマイグレーションは起こしにくくなる。 Ag_2O もアノードで沈んでるので同様に抑制の効果がある。
- (4), (5) マイグレーションによる短絡寿命Nmは次式で与えられている⁴⁾。

$$\text{Nm} = \text{CE}^{-m} \text{H}^{-n} \exp(Q/\text{RT}) \quad (1)$$
 ここでC, m, nは定数、Qは活性化エネルギー、Tは温度、Eは電界強度、Hは湿度、Rは気体定数である。これらの定数は銀について高温高湿電圧印加試験から求められている。図3に一例として電界強度依存性を示す⁴⁾。最も寿命の短いフェノール樹脂系基板に対して各定数として $C=2.3 \times 10^{11}$ 、 $m=0.35$ 、 $n=6$ 、 $Q=0.22\text{eV}$ が得られている。最高温度70°C、最大相対湿度89%、電界強度5V/mmで寿命を推定すると、約500時間で短絡に至る。
- (6) 材料選定から始めて表1にあげた要因を電解反応が生じにくい方向に移行させることが防止に有効である。例えばプリント回路基板における対策としては、(a) 導体間隔をできるだけ広くとる、(b) 回路を被覆または封止する(2層被覆は特に有効)、(c) 製作工程で使用される薬品(フラックスも含む)などの残置がないように洗浄を完全にする、(d) 接着剤・樹脂は溶剤・可塑剤を完全に除去する、(e) 樹脂の吸湿性を小さくする、などがあげられる。
 これらをまとめて一言でいうと、腐食環境(水腫、塩、バイアス電圧)の形成を阻止することである。すなわち腐食環境が形成されれば、電極が金であっても絶縁材が高抵抗を維持できなくなるとマイグレーションを起こしてしまう。(Y.I. Q&A in 金沢, 10.24'97より)

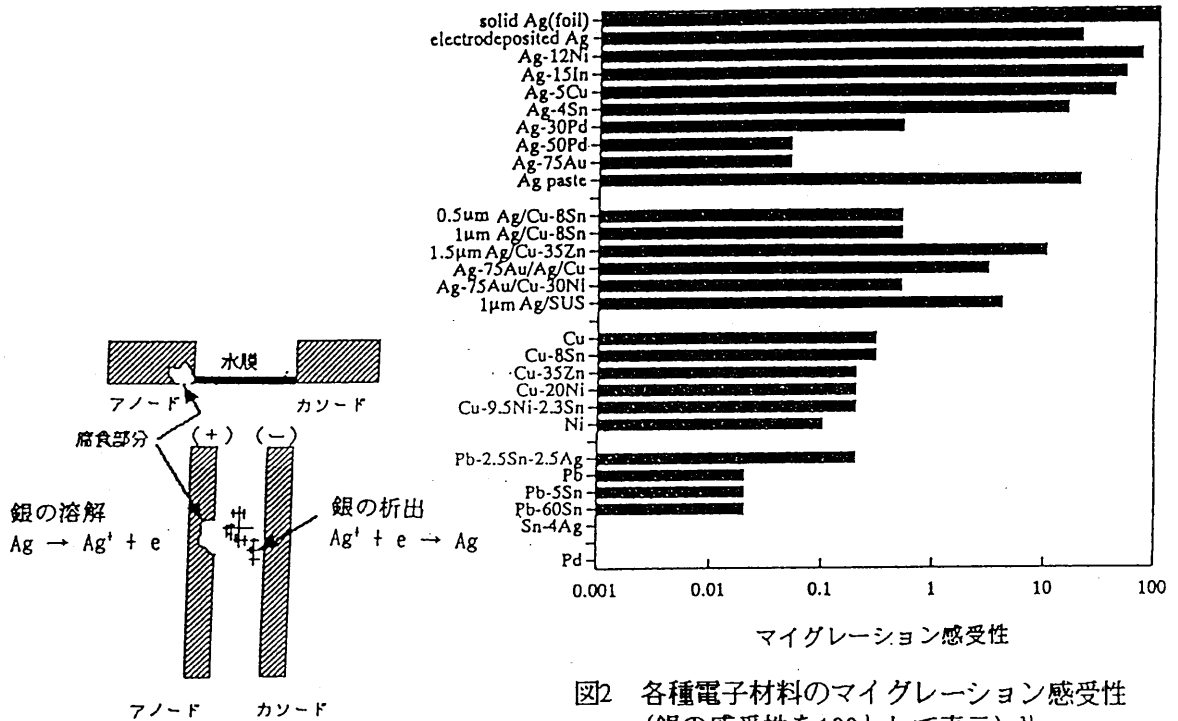


図2 各種電子材料のマイグレーション感受性 (銀の感受性を100として表示)¹⁾

図1 マイグレーションの反応過程を示す模式図

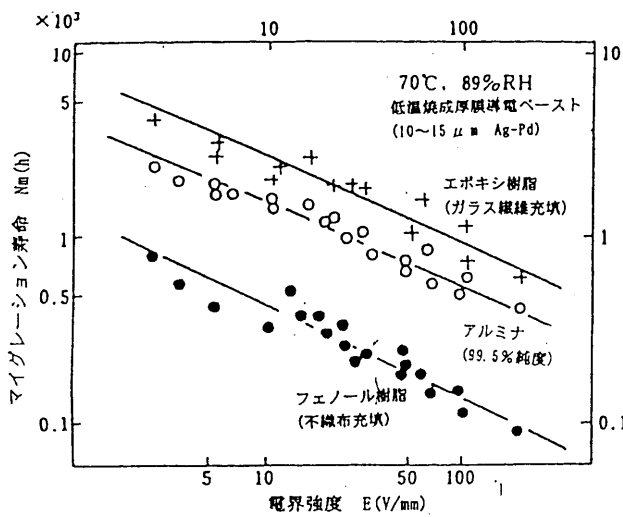


図3 マイグレーション寿命の電界強度依存性¹⁾

表1 マイグレーションに影響する因子¹⁾

因子	マイグレーションへの影響
導体材料	Ag>Cu>Sn>Auの順にマイグレーションしにくくなる
前処理	(Ag ₂ S, Cu ₂ O, Cu ₂ S, PbS)などの皮膜形成により抑制可能
基材の種類	紙フェノール基板が速度大 (伊紙の1/10) 吸湿性の大きいものほど速度大
導体配置状態	Ag: 面パターンのほうが点パターンより速度大 Cu: スルーホール間が速度大
バイアス電圧	電圧高いほど速度大
導体間距離	50μm以下で指数関数的に早く故障
湿度	高いほど吸着水量多くなり促進
汚染物質	水分の凝縮を助長するとともに電解質の電導度を上げ促進 金はハロゲン化物がないと起こさない
温度	60°C以下では温度依存性小

- 1) 腐食防食協会編：「材料環境学入門」,丸善,p115 (1993)
- 2) J.J.Steppan, et al: J.Electrochem.Soc. 134,175 (1987)
- 3) 志賀章二,柴田宣行,谷徹夫：古河電工時報75号,p37 (1985)
- 4) 竹本正,佐藤了平：「高信頼度マイクロソルダリング技術」,工業調査会, p364-369 (1991)

コンクリート中 PC 鋼棒の応力腐食割れ

Q: ひび割れが発生したコンクリート柱を建て替えその撤去品を調べたところ、鉄筋 1 本が破断していた。メーカーで調べてもらったところ、応力腐食割れと言われた。今まで応力腐食割れについては銅の絶縁電線で発生したことを聞いているが、鋼でも発生するとは初耳である。この応力腐食割れのメカニズム、発生する金属としない金属、などについて教えてほしい。

A: コンクリート柱（以下、C ポール）の折損事故はときどき新聞記事になる。例えば「大阪北区で電気工事中電柱が地上 5 m のところで折れ、作業員 2 人が重・軽傷、電柱は 76 年に製造されたコンクリート製」という記事¹⁾である。C ポールは NTT・電力会社がそれぞれ 1 千万本、ほかに交通信号用もあり国内総本数は数千万本を超えるが、上のような事例は年間数件(?)と非常に少ない。C ポールのコンクリートは遠心注形法で作られ、通常の静注ものより緻密だからかぶり厚さが少なくとも鉄筋の保護能力は十分のようである。さて鉄筋には 1975-1977 年に限って JIS G3109PC 鋼棒（最強等級は丸棒で耐力 110、引張強さ 135kgf/mm²）が、その他では JIS G3536PC 鋼線及び PC 鋼より線（最強等級は素線径 2.9mm で引張強さ 197kgf/mm²）が製造されてきた。上の新聞記事でも 1976 年製が折れているように PC 鋼棒が折れ易い。「新共架」の銘板がポールにつけられているゆえんでもある。しかしこの PC 鋼棒についてもトラブル確率は 50 万本当たり 3-4 件といわれる。

この鉄筋の折れは水素脆化型の応力腐食割れによるものと理解され、国際プレストレストコンクリート連盟が決めた FIP 法—裸の（コンクリート中埋設でなく）鉄筋を 50°C の 20% NH₄SCN（チオシアン酸アンモニウム）水溶液中に浸漬し 通常引張強さの 0.6 または 0.7 倍の負荷をかけて破断までの時間を測る加速試験—で再現できる²⁾。破面ははじめ粒界割れ、あとには擬へき開割れが現れる。腐食センターでは、交通信号用 C ポールが台風時に折損した事故原因調査のためコンクリート中に PC 鋼棒を埋設した試験体に応力をかける実際通りの試験を実施したことがある。不完全な結果（表 1）であるが、次のことがわかった。a) 120kgf/mm² 負荷では 4 ヶ月でき裂を発生しているので、時間をかければ 100kgf/mm² 前後までは折損しそうである。b) き裂発生のためにはコンクリートが中性化し鉄筋が腐食することも必要で、そのためには c) コンクリートのひび割れ幅が約 0.3mm 以上にならねばならない。すなわち健全なコンクリート中では普通鋼といえどもステンレス鋼のように不動態化しており腐食しない。鉄の腐食が始まると水（H₂O）を分解して水素ガス（H₂）が発生し、その一部が鋼中に侵入して応力との協同作用により金属を割るのである。

遅れ破壊ともよばれるこの水素脆化型の割れはもっぱら強度の高い鋼ほど起こり易いという大きな特徴がある。また主に熱処理でつくられる焼き戻しマルテンサイト組織の PC 鋼棒は終始冷間引抜き加工でつくられる微細パーライト組織の PC 鋼線より感受性が高い³⁾というのは 金属組織にも依存することを示しており、この点は近年改めて再評価がはじめられている。ともあれ C ポールで重要なことはコンクリートが鉄筋を腐食させない（したがって水素を鋼中に入れない）良い環境を提供していることであり、その上その pH 緩衝能力が高いため少しぐらいのひび割れでは容易に中性化しない（空气中の二酸化炭素（CO₂）を入れない）ということである。

(S.T., Q&A in 金沢, 10.24'97 より)

表 1.コンクリート中埋設試験体によるP C鋼棒の応力腐食割れ試験 (4ヶ月後)

鉄筋への負荷応力 (kgf/mm ²)	コンクリートの ひび割れ幅(mm)	コンクリートの 中性化	鉄筋の き裂発生
80	0.05	ほとんどなし	なし
100	0.3~0.4	表面から10mmま で	なし
120	0.6	鉄筋位置まで	数百μm厚さのさび層下 100μm深さのき裂が発生

- 1) 日本経済新聞,平成3年3月5日夕刊
- 2) 高井健一,ほか:鉄と鋼,79,685 (1993)
- 3) 松山晋作:遅れ破壊P45 (1989) 日刊工業新聞社

相談員の紹介

山本 一雄 (やまもと かずお)

1996年9月より腐食センターの相談員として努めています。

最終学歴は大阪府立大学工学研究科応用化学コースの修士修了(昭和36年)です。その年に八幡製鐵(株)(現在の新日鐵)に入社後、表面処理鋼板の腐食特性からみた鋼の防食の在り方、ついで鋼管の腐食・防食の研究に携わってきました。その後製鉄設備の腐食事例の解析に関心を持ち、日鉄防蝕(株)で防食事業に約10年携わりました。「腐食の知識を生かしたより確かな防食システムの確立」に心がけ、そしてちょっぴりですが、相談成果が少しでも「環境破壊防止」につながればと思っています。

昭和9(1934)年生まれ、64歳。

田尻 勝紀 (たじり よしのり)

日本大学工学部工業化学科を1959年に卒業し同年9月に研究所を開設する(社)日本防錆技術協会に入社し防錆剤の性能評価・試験方法の標準化 大気暴露との相関などから、見本市船による航路別輸出包装の実験、防錆技術学校の開設、暴露試験場(現:ウエザリングテストセンター)の開設、長大構造物の塗装機械化 給水用防錆剤・防錆ペトロラタムテープ等の規格化 防錆推奨品の審査、わが国における腐食損失調査、防錆管理士会、溶射部会の発足等に携わって参りました。サビ・腐食の問題も、重厚長大を経てクリーンルーム内の電子部品の腐食が注目されるなど時代とともに移り変わってきました。1997年6月に定年退職し 当センターで週2回サビの相談相手として待機しております。サビによる損失の減少に今までの経験がお役に立てれば幸いです。

昭和11(1936)年生まれ、62歳。

304 ステンレス鋼の硝酸処理による変色

Q: SUS304 鋼(直径 35,40,50mm など)の切断面および旋削面を中性洗剤中で超音波洗浄後常温の 13.5%硝酸に 1 分浸漬し、取り出したところ変色が認められた。原因と対策は？

A: 旋削面が同心円状の研削線に沿ってうすい茶～青色にみえるようになっていた。また変色の強いものほど磁性を帯びている(磁石につく)ことがわかった。完全にオーステナイト相(磁石につかない)からなる溶体化処理 304 鋼は、上述のように硝酸に浸漬しても不動態を維持し、変色することはない。このときの皮膜厚さは高々 10nm である。それが変色したというのは茶なら 50~90nm、青なら約 100nm の厚い皮膜ができ干渉色を呈したためとみなせる。また、磁性を帯びるのは 304 鋼中のオーステナイト相の一部がマルテンサイト相に変態したことを示す。このマルテンサイト相は耐食性にやや劣ることは広く知られており、この場合は厚い皮膜をつくるという形の腐食活性が現れたのであろう。すなわち研削加工により生じたマルテンサイト部分が厚い皮膜をつくり着色してみえるようになったと推定される。

マルテンサイトの生成し易さは例えば平山の Ni 当量¹⁾
 $=\text{Ni}(\%) + 0.65\text{Cr}(\%) + 0.98\text{Mo}(\%) + 1.05\text{Mn}(\%) + 0.35\text{Si}(\%) + 12.6\text{C}(\%)$
 が尺度となる。304 試片の化学成分を分析し、この式に代入すると、変色材は 23.4%、変色のやや少ないものは 22.5% となった。ここでは変色の強いものほど M 当量が多いというむしろ逆の結果にみえるが、注目すべきは両者の小差ではない。

図 1²⁾は腐食活性に対する Ni 当量の影響を示す。上述の Ni 当量(22.5, 23.4%) は元々腐食活性が大きく、かつ切削条件への依存性も大きい領域に相当している。同じ文献の別図は切削条件を 0.2mm²/rev.以下に抑えればマルテンサイト生成もほとんどなく、Ni 当量への依存性もなくなることを示している。

対策として、Ni 当量を上げる、研削加工条件を抑える、の二点があげられるが、後者のほうがより実際的かと思われる。

(J.S., S.T., Q&A in 金沢, 10.24'97 より)

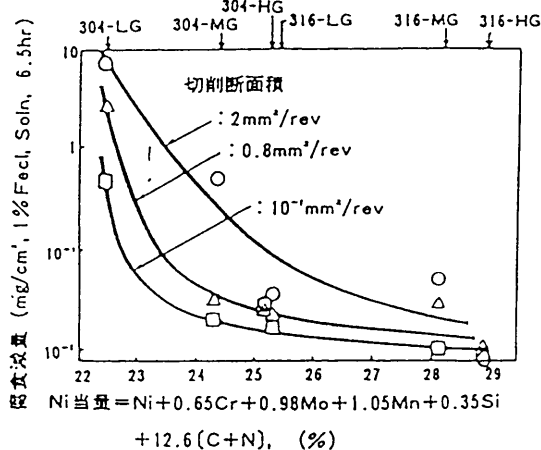


図 1 Ni 当量と腐食減量および切削条件との関係

- 1) ステンレス協会編：ステンレス鋼便覧, 第 3 版 p115 (1995) 日刊工業新聞社
- 2) 尾崎敏範, 石川雄一：材料と環境, 40, 289 (1991).

No.017 平成 10 年 9 月 1 日

(社)腐食防食協会腐食センター

〒113-0034 東京都文京区湯島 1-12-5 子安ビル 6F

03-5818-7143(TEL・FAX 兼用) e-mail: corrcent@big.or.jp

home page: <http://www4.big.jp/~corrcent/index.html>

ここに掲載された文章および図表の無断使用、転載を禁じます。 ©腐食防食協会