

腐食損傷および環境ぜい化に関する 評価技術と解析事例

腐食とは、金属がその環境において化学反応によって損傷を受ける現象であり、材料の耐食性は使用環境によって大きく変化することから、腐食特性を評価するうえでは、環境の腐食因子をじゅうぶんに把握し、それに応じた腐食環境を再現する必要がある。

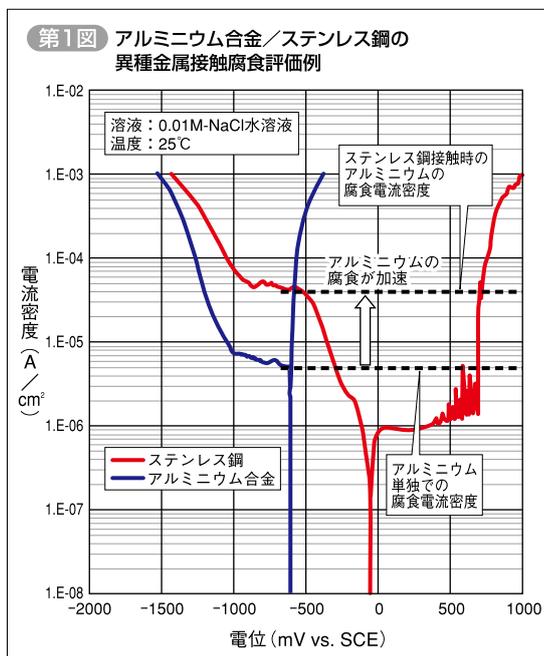
腐食は、腐食環境として水分が関与した湿食と高温ガスなど乾燥環境での乾食に大別されるが、本報では、構造材料や電子材料を中心に、湿食における腐食損傷と環境ぜい化の評価試験方法と解析事例を紹介する。



技術本部
材料評価事業部
腐食防食技術部
池田 貢基

A-1 構造材料の腐食耐久性評価

輸送機部材や建材、橋梁など屋外で使用、設置される材料においては、海塩粒子による塩害やSO_x、NO_xなどの大気汚染物質に由来する酸性雨腐食が問題となる。これら構造部材の腐食劣化促進試験方法としては、従来の塩水噴霧試験に変わり、塩水噴霧や塩水浸漬と乾燥、湿潤を組み合わせた複合サイクル試験が主流となっている。これは、屋外暴露環境での腐食現象には濡れ-乾きの過程で生じる腐食生成物（さび）の変質が大きく影響していることによるものである。また、酸性雨による腐食の促進試験として、試験に使用する塩水に硫酸、硝酸を添加した人工酸性雨複合サイクル試験方法が提案、規格化されている。このような規格に基づいた腐食促進試験のほか、構造材料で問題となる異種金属接触腐食や塗装材料の劣化については、自然電位測定や分極特性評価、交流インピーダンス測定などの電気化学的手法を用いた解析を行っている。第1図はアルミニウム合金における異種金属接触腐食の影響を電気化学的に評価した例である。アルミニウム合金単独での腐食電流密度は 5×10^{-6} A/cm²程度であるが、ステンレス鋼との接触によってアルミニウム合金の腐食電流密度すなわち腐食速度が10倍程度上昇することがわかる。



構造材料の環境ぜい化現象の一つとして、応力腐食割れがあげられる。応力腐食割れは材料、環境、応力の3因子が特定の条件を満たす条件下で発生する破壊現象である。環境としては比較的腐食性の緩やかな条件で生じやすく、オーステナイト系ステンレス鋼や高強度アルミニウム合金では塩化物水溶液、銅合金ではアンモニアやアミンを含む環境で発生する。応力腐食割れの評価には、実部品やUベンド、4点曲げ試験片など所定の応力あるいはひずみを負荷した試験体を腐食環境に暴露する方法を用いている。

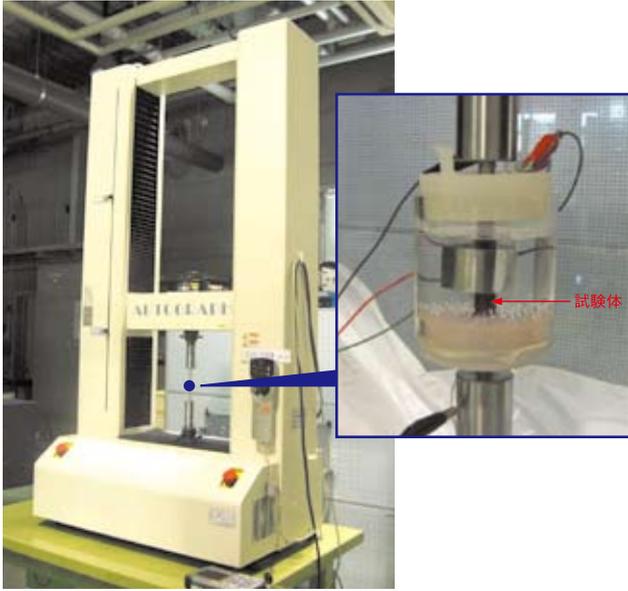
輸送機軽量化に代表されるように、構造材料の高強度化、薄肉化が進むなか、高強度鋼の水素ぜい化（遅れ破壊）特性評価が重要となっている。水素ぜい化とは、静荷重下において腐食反応などによって材料中に侵入した水素が応力集中部に拡散・濃化し、材料のぜい性破壊を引き起こす現象であり、広義には応力腐食割れに分類されている。水素ぜい化は、とくに引張強度が1.2GPa以上の高強度鋼で問題となることが知られており*1)、その感受性評価は、①材料への水素チャージ、②材料への荷重負荷の組み合わせにより行われている。当社では、高圧水素ガスや陰極電解などによる水素チャージと定荷重式、定ひずみ式あるいは低ひずみ速度引張試験（SSRT：Slow Strain Rate Test）を併用して水素ぜい化の評価を実施している。陰極電解チャージ下でのSSRT試験状況を写真1に、高強度鋼SCM435の水素ぜい化感受性評価例を第2図に示す。大気中での引張試験では延性破面（デンプル模様）を示すのに対して、水素チャージ下では伸びが1/2程度に低下し、ぜい性破面を呈している。このような評価/観察に加えて、水素ぜい化の原因となる材料中の拡散性水素量を大気圧イオン化質量分析計を用いて測定することにより、材料の割れ限界水素量を推定し、実環境での水素吸収量との対比から耐水素ぜい化感受性を判定している。

さらに、腐食疲労、高温酸化、高温腐食などの特殊な材料損傷解析についても、実験的に腐食環境を再現し損傷挙動を評価することが可能である。

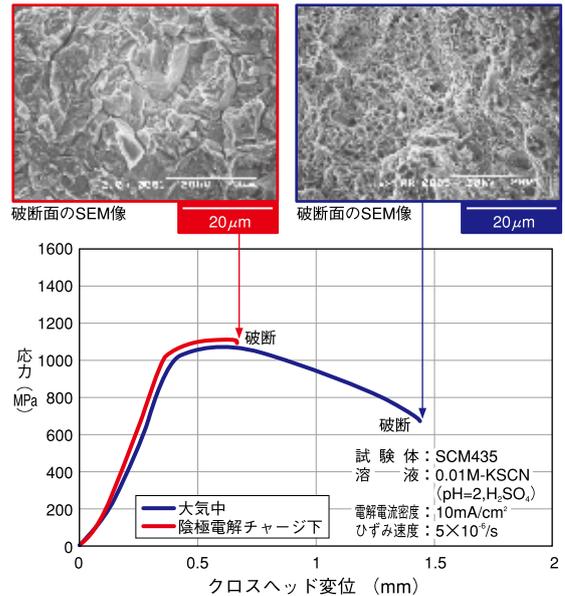
参考文献

- *1)
たとえば、久保田学ほか：
新日鉄技報、第381号
(2004)、p.57-60

写真1 陰極電解チャージ下での低ひずみ速度引張試験 (SSRT) 状況



第2図 高強度鋼のSSRT試験による水素ぜい化評価例



A-2 電子材料の腐食損傷評価

電子機器部品を構成する金属やめっき材料は、構造材料と異なり変色程度の微小な腐食が機器性能の劣化を引き起こす。そのため、水分の結露や微量の腐食性ガスの存在が腐食を左右する。空気中の水分が金属材料表面で結露し、表面に薄い水膜を形成し、空気中の酸素や海塩粒子、SO₂、H₂Sなどの腐食性ガスが溶け込むことによって腐食環境が形成される。電子材料で問題となる腐食損傷としては、表面皮膜の形成やめっき欠陥からの下地金属の腐食による接触抵抗の上昇、直流電圧印加下でのイオンマイグレーションによる回路の短絡や絶縁不良などがあげられる。

電子部品には金、銀などの貴金属のほか、銅、

ニッケル、すずなどの金属めっきが多用されている。写真2に各種金属材料のガス腐食試験例を示すが、4種混合ガスではガス濃度がppbレベルの低濃度でもじゅうぶんな腐食性を有しており、電子材料の耐食性を評価するうえでは、使用環境中のガス組成や酸化剤の存在有無などを考慮した腐食試験を行う必要がある。そのほかに、当社では恒温恒湿雰囲気下や結露再現試験環境でのマイグレーション現象の解析や熱サイクル試験でののはんだ接合部の信頼性評価などについて、腐食環境中での電気特性の連続計測、試験後の不良部の微細構造解析を通して耐久信頼性の向上を支援している。

写真2 各種金属材料のガス腐食試験後の外観

	アルミニウム	銅	銀
10ppm SO ₂ ガス (40°C, 80%RH, 96h)			
4種混合ガス* (25°C, 75%RH, 96h)			

*10ppb H₂S+200ppb SO₂+200ppb NO₂+10ppb Cl₂

10mm

A-3 特殊環境下での腐食現象解析

これまでに述べたような屋外や屋内での大気腐食現象のほか、高温高圧水環境や高圧水素ガス環境、有機溶液環境などの特殊な環境下での腐食損傷評価にも取り組んでいる。原子炉や石油精製リアクターなどに使用される材料では高温高圧水や水素を含む高圧ガスに暴露されるため、使用環境を模擬した特殊雰囲気での耐食性評価が必要となる。当社では、水質調整が可能な熱水ループや高温高圧条件で荷重制御ができるオートクレーブ付加疲労試験装置、最高温度600℃、最高圧力30MPaの水素ガスオートクレーブなどの設備を保有し、これらの耐食性評価ニーズに対応している。

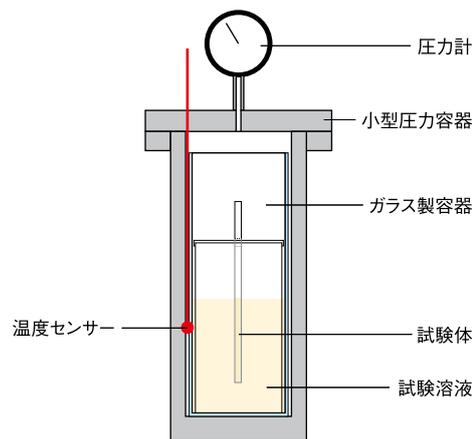
近年、バイオマスエネルギーは有望なCO₂対策技術としてその活用が推進されており、とくにエタノール（ガソリン代替油）やBDF（Bio Diesel-Fuel、軽油代替油）は自動車燃料として急速に利用促進が進められている。これらの代替燃料は製

品品質、とくに水分や有機酸、腐食性イオンなどの不純物の含有有無によって腐食性が変化することが知られており*2)、その適用に当たっては燃料の腐食性を把握しておく必要がある。蒸気圧が高く可燃性であるこれらの燃料中で材料の腐食特性を評価するため、燃料、使用温度に応じた小型圧力容器を使用して、金属材料や表面処理材料、樹脂などの腐食試験を行っている。燃料浸漬試験状況を第3図に、各種ゴム材料の評価試験例を第4図に示す。使用する燃料の種類やゴム材質によって劣化状況は異なり、シリコンゴムでは材料の膨張が激しく線径や質量が大きく変化している。このような浸漬試験のほか、電極付きオートクレーブを用いた電気化学特性評価や燃料中の水分、酸価、腐食性成分分析を併用することによって、耐食性の定量的評価に取り組んでいる。

参考文献

*2)
たとえば、坂志朗：バイオディーゼルのすべて、2006、(株)アイピーシー

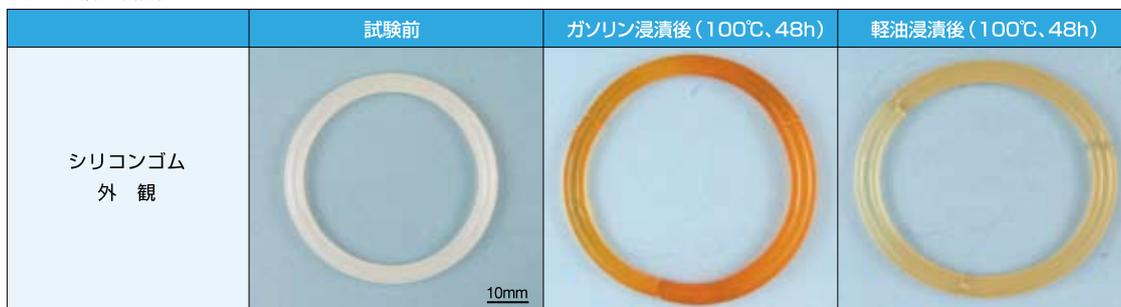
第3図 燃料浸漬試験状況



第4図 各種ゴムの燃料浸漬試験例

試験環境	評価項目	ニトリルゴム	クロロプレンゴム	シリコンゴム
ガソリン浸漬 (100℃、48h)	寸法変化率* (%)	6	9	25
	質量変化率 (%)	11	16	64
軽油浸漬 (100℃、48h)	寸法変化率* (%)	2	10	28
	質量変化率 (%)	4	15	78

*Oリング線径の変化率



材料の腐食損傷や環境ぜい化について、大気環境と特殊環境での評価試験事例を紹介した。材料の高強度化や多機能化に加え、使用される環境も多様化しており、材料の耐久性を評価するうえでは実使用条件を模擬した腐食環境の再現がますます重要となってきた。

当社では、既存設備を用いた試験のみならず、装置の試作や組み合わせによって腐食環境を再現し、促進評価する手法の開発に力を入れており、材料の腐食に関わる幅広い技術課題に対してその解決に貢献していきたいと考える。