

混合ガス腐食試験の規格適合性を確認するためのモニタリング方法の提案

Proposed monitoring method to confirm compliance with standards for mixed flowing gas corrosion testing.

南谷 林太郎*, 坂田 和駿†

Rintaro MINAMITANI, Kazutaka SAKATA

概要

混合ガス腐食試験の規格適合性を、現行のモニタリング銀板に代わり、目視型腐食センサの腐食量により確認することを検討した。銀板の腐食量は風速依存性が大きく、試験機の違いおよび試験槽内位置の違いにより変動することが課題と考えられる。腐食解析および混合ガス腐食試験の結果、目視型腐食センサの腐食量は風速依存性が小さく、規格適合性の確認に適していることがわかった。さらに具体例として評価した一般的なLEDの腐食量も風速依存性が小さいため、同じ風速依存性を有する目視型腐食センサは混合ガス腐食試験での促進率を決定するのに適していることが示された。

1. はじめに

電子部品の腐食寿命は、腐食障害を短時間で再現できる混合ガス腐食試験により評価される。IEC規格[1]やJEITA規格[2]などの混合ガス腐食試験では、規格適合性を試験槽内に設置したモニタリング金属板の腐食量で確認するが、腐食量は風速の影響を受けるため[3]試験機の違いおよび試験槽内位置の違いにより変動すること、その場で測定し難いこと[4]が課題と考えられる。

本報では混合ガス腐食試験規格のうち促進率の高いJEITA規格に注目し、その規格適合性を現行のモニタリング銀板に代わり、目視型腐食センサ[5]の腐

食量で確認することを検討した。

2. 混合ガス腐食試験

JEITA規格環境での銀板の腐食厚さを図1に示す[2, 6, 7]。JEITA規格および文献1に記載された腐食増量データは、腐食生成物が硫化銀 Ag_2S であると仮定して腐食厚さに換算した($1\text{ mg/m}^2=1.056\text{ nm}$)。文献1での腐食厚さは48hごとに交換した銀板の腐食厚さを積算した値である。なお文献2の試験条件(30°C , $70\%\text{RH}$)はJEITA規格の試験条件に比べて 10°C , 5% 低い。銀腐食厚さに及ぼす温湿度の影響は小さい[8]ことから、文献2での腐食厚さはJEITA規格に記載の腐食厚さと比較できる。

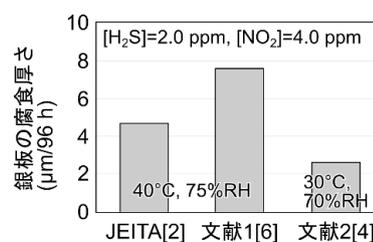


図1 JEITA規格環境での銀板の腐食厚さ

図1に示すように同じガス濃度環境でも銀腐食厚さは2~3倍ばらつく。混合ガス腐食試験機には試験中にガスを均一に混合するための攪拌扇、湿球温度を正確に測定するための送風扇が設置されているが、規格では試験槽内の風速は規定されていないため、試験機の違いおよび試験槽内位置の違いにより風速が異なる。この風速差により腐食厚さが変動するこ

*株式会社日立製作所 研究開発センタ 生産・モノづくりイノベーションセンタ 信頼性科学研究所

〒312-0034 茨城県ひたちなか市堀口 832 番地 2 e-mail: rintaro.minamitani.aj@hitachi.com

†株式会社日立製作所 サービス&プラットフォームビジネスユニット 制御プラットフォーム統括本部 大みか事業所 生産統括本部 モノづくり統括設計部

〒319-1221 茨城県日立市大みか町 5 丁目 2-1 e-mail: kazutoshi.sakata.uo@hitachi.com

本報文は審査を受けていない技術報告であり、将来、著者により拡張・修正等されたものが、学術雑誌等に掲載される可能性があります。

This article is a technical report without peer review, and its polished or extended version may be published elsewhere.

とが想定される。

また硫化銀 Ag_2S からなる腐食生成物は $1\ \mu\text{m}$ 以上ではく離する可能性があり [9], 腐食厚さを過小評価することがある. 48 h ごとに銀板を交換した文献 1 の試験では, JEITA 規格の試験に比べて腐食生成物ははく離し難く, 腐食厚さが大きな値を示したと考えられる [6]. 風速の違いに加えて, 銀板の交換も腐食厚さの変動に影響したといえる.

3. 目視型腐食センサ

目視型腐食センサ (Visual Inspection Corrosion Sensor, 以下 VICS と称する) の外観と測定原理を図 2 に示す. ガス導入通路に成膜面をもつ銀薄膜は, 通路内を拡散する硫黄系ガスにより通路開口部側から順次硫化腐食する. センサを環境に暴露すると, 銀薄膜の腐食により変色領域が現れる. この変色領域 CI-2 の長さから, 銀板の腐食厚さ (無風に近い環境) に相当する腐食厚さ (以下, 相当腐食厚さと称する) を算出する. 通常は標準測定用を, 1 か月以内の測定には通路高さ H が通常測定用に比べ高く変色領域の伸長が早い短期測定用を使用する. なお標準測定用 VICS で厚さ $t_0=200\ \text{nm}$ の銀薄膜を使用した場合, 腐食生成物がはく離することなく, $15000\ \text{nm}$ ($15\ \mu\text{m}$) 程度の相当腐食厚さを測定できる.

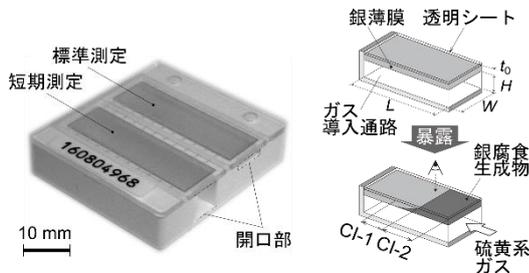
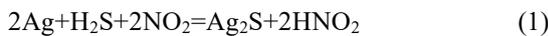


図2 VICSの外観と測定原理[5]

4. 腐食解析

JEITA 試験環境では, H_2S と NO_2 の濃度が $[\text{H}_2\text{S}]:[\text{NO}_2]=1:2$ で過不足なく銀と反応する (式 1) [10].



試験機槽内での銀板または VICS 周りの H_2S 濃度は移流拡散方程式 (式 2) および境界条件 (式 3~5) で表される.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{H}_2\text{S}} \nabla^2 C + v_z \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2)$$

$$C = C_0 \quad (\text{試験槽底面}) \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial n} = 0 \quad (\text{試験槽壁面}) \quad (4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial n} = -\frac{hC}{D_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (\text{銀板, VICS 銀薄膜}) \quad (5)$$

ここで C_0 はガスが供給される槽内底面での H_2S の濃度 ($2.0\ \text{ppm} = 7.79 \times 10^{-5}\ \text{mol/m}^3$), $D_{\text{H}_2\text{S}}$ は H_2S の拡散係数 ($17.3 \times 10^{-5}\ \text{m}^2/\text{s}$), h は腐食反応確率 (1×10^{-4}) から求めた H_2S の物質伝達係数 ($0.011\ \text{m/s}$) [11], v_z は z 方向の風速 ($0.001, 0.2, 0.02\ \text{m/s}$) である. $0.2 \sim 0.02\ \text{m/s}$ は攪拌扇や送風扇を想定した風速, $0.001\ \text{m/s}$ は扇停止を想定した風速である. 温湿度, ガス濃度は経時的に変動せず一定と仮定した.

腐食挙動は, 図 3 に銀板または VICS を設置した試験槽内を対象に, スクリプトベースの有限要素法モデルビルダ (PDE Solutions 製 FlexPDE 5.0) を用いて 3 次元解析を実施した. VICS の解析では図 4 に示すガス導入通路内の腐食反応が主要な反応となるため, 2 次元解析で十分に精度の良い結果が得られると考え, 2 次元解析を採用した.

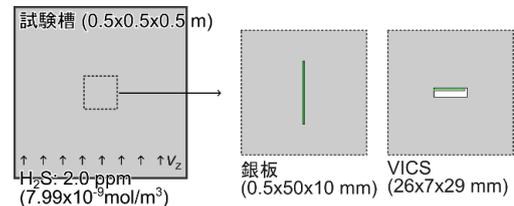


図3 銀板と VICS の解析モデル

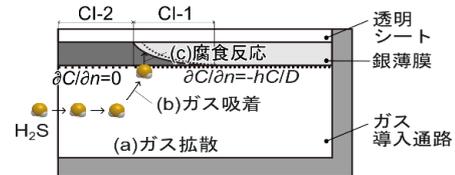


図4 VICS 銀薄膜の腐食挙動

銀板および VICS 銀薄膜での腐食厚さの成長速度 (腐食速度) r (m/s) は式 6 で与えられる.

$$r = \frac{M_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\rho_{\text{Ag}_2\text{S}}} J = \frac{M_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\rho_{\text{Ag}_2\text{S}}} \frac{hC}{D_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (6)$$

ここで J ($= -\partial C / \partial n$) は式 5 に示す銀板または VICS 銀薄膜表面での H_2S モル流束 ($\text{mol/m}^2\text{s}$), $M_{\text{Ag}_2\text{S}}$ は硫化銀のモル質量 (g/mol), $\rho_{\text{Ag}_2\text{S}}$ は硫化銀の密度である.

VICS では, $\int r dt \leq t_1$ (銀薄膜 t_0 が全て硫化した

ときの腐食厚さを t_1 とする) となる領域 (CI-1) では銀が残存しており, 膜厚方向に腐食が進行する (図 4). 一方, $\int r dt = t_1$ となる領域 (CI-2) では膜厚方向で全て硫化銀であるため膜厚方向に腐食は進行せず, 通路奥側の領域 (CI-1) で腐食が進行する (変色領域が伸長する). 予め求めた変色領域の長さと同相当腐食厚さの関係[11]から, 変色領域の長さ (CI-2) を相当腐食厚さに換算できる.

銀板と VICS 周辺の H_2S 濃度分布を図 5 に示す. 銀板表面付近での濃度勾配は, 風速と共に増大している. VICS 開口部付近の濃度勾配は銀板ほど大きく変化しない. 銀板の腐食厚さの経時変化を図 6, VICS の相当腐食厚さの経時変化を図 7 に示す. 流速 0.2 m/s での銀板の腐食厚さは 0.02 m/s のそれに比べて約 2 倍であった. 一方 VICS ではその比は約 10% と風速依存性は小さい.

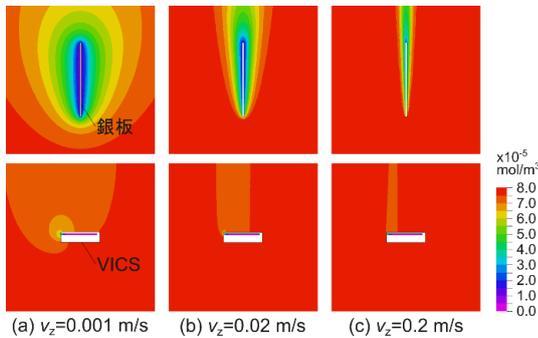


図 5 銀板と VICS 周辺の H_2S 濃度分布

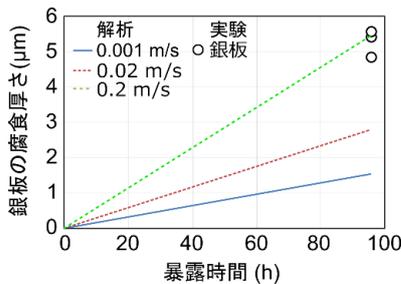


図 6 銀板の腐食厚さの経時変化

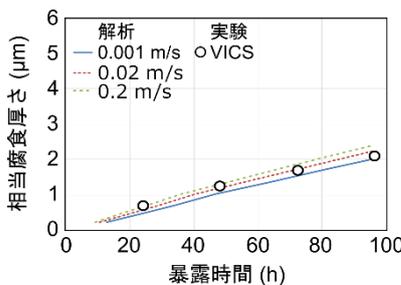


図 7 VICS の相当腐食厚さの経時変化

5. 腐食試験

ガス腐食試験機 (ファクトケイ製 KG200, 槽内風速 0.2 m/s 相当) を用いて, 銀板 ($5 \times 15 \times 0.5 \text{ mm}$) および試作 VICS[11] (銀薄膜 $t=200 \text{ nm}$) を $[H_2S]=2.0 \text{ ppm}$, $[NO_2]=4.0 \text{ ppm}$, 40°C , $75\%RH$ 環境に 96 h 暴露した. 暴露後の銀板は $5 \times 5 \text{ mm}$ に切断したのち, カソード還元法により腐食膜厚を測定した. 暴露後の VICS の銀薄膜には, はく離せずに腐食生成物が形成されていることを確認した. VICS では 24 h ごとに試験槽前面のガラス窓越しに測定した腐食領域の長さから相当腐食厚さを算出した. 銀板での腐食厚さ, VICS での相当腐食厚さは, それぞれ図 6, 7 に追記した. 銀板の腐食厚さは風速 0.2 m/s での解析値と, また VICS の相当腐食厚さは風速 0.02 m/s での解析値と一致した. 解析結果は実験結果を再現しており, これより本解析方法の妥当性を確認できた.

6. 考察

ここでは, 混合ガス腐食試験の規格適合性を確認する方法として, VICS の適用を検討する. VICS は, 回収や分析が不要でその場で硫化腐食厚さを見える化できる. また JEITA 規格環境に暴露しても銀薄膜がはく離しないため, はく離した腐食生成物に起因する電子部品の短絡障害の可能性は低い. さらに図 6, 7 に示すように, VICS は銀板に比べて風速の影響は少ないことを確認した. VICS は試験機の違いおよび試験機槽内位置の違いによる風速の影響を受け難く, 混合ガス腐食試験の規格適合性を確認する方法として適している.

上述のように VICS の腐食厚さは風速依存性が小さい. 混合ガス腐食試験により電子部品の腐食寿命を評価する場合, VICS と電子部品の腐食厚さの風速依存性が同程度であれば, 混合ガス腐食試験における風速が異なる場合でも電子部品の腐食寿命を安定して評価できる.

電子部品の例として汎用的な LED (発光ダイオード) を取上げ, その腐食障害に及ぼす風速の影響を検討する. LED ではシリコン樹脂で封止された銀反射板の硫化腐食により反射率が低下する. 図 8 に示す表面実装型 LED に対して, 上述の腐食解析により試験槽内およびシリコン樹脂内の H_2S 濃度分布, さらに銀反射板の腐食厚さの経時変化を求めた.

樹脂中の H₂S 濃度は、ヘンリー則に従うと仮定して試験槽内の H₂S 濃度 (H₂S 分圧) から算出できる。封止樹脂はポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane, 以下 PDMS) を仮定し、拡散係数 $D_{PDMS} = 2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 溶解度係数 $S_{PDMS} = 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^3$ を採用した[12, 13]。JEITA 規格環境に暴露した LED 銀反射板の腐食厚さの風速依存性解析結果を図 9 に示す。比較のため、銀板および VICS の結果も併記した。LED の銀反射板の腐食厚さは風速の影響を受けない。すなわち風速が異なる環境でもガス濃度が同じであれば、LED の銀反射板の腐食厚さも同じになる。したがってモニタリング方法としては風速の影響を受け難い VICS が適している。

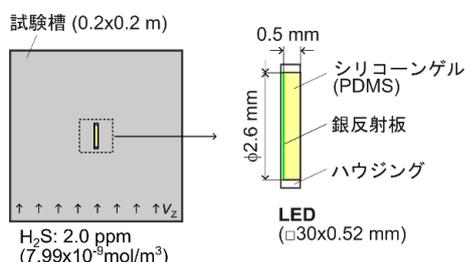


図 8 LED の解析モデル

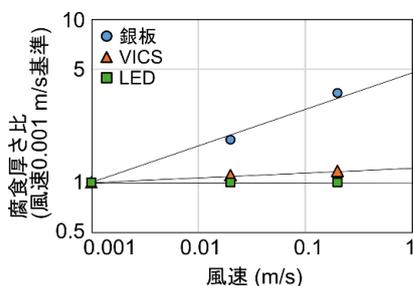


図 9 銀板, VICS, LED の腐食厚さの風速依存性

7. おわりに

混合ガス腐食試験の規格適合性を確認する方法として、目視型腐食センサの適用を検討した。

(1) 腐食解析および混合ガス腐食試験の結果、目視型腐食センサの腐食厚さは風速依存性が小さく、規格適合性の確認に適していることがわかった。

(2) LED では銀反射板の腐食厚さは風速の影響を受けない。目視型腐食センサと電子部品の腐食厚さの風速依存性が同程度であれば、混合ガス腐食試験における風速が異なる場合でも電子部品の腐食寿命を安定して評価できる。

参考文献

- [1] IEC 60068-2-60:2015: "Environmental testing—Part 2-60: Tests—Test Ke: Flowing mixed gas corrosion test", 2015.
- [2] JEITA ED-4912A: "発光ダイオード", 電子情報技術産業協会, 2018
- [3] M. Ishino et al.: "Effect of gas flow velocity on tarnish kinetics of contact materials", IEEE Transactions on CHMT, 3, pp. 63-66, 1985
- [4] ASTM B825-97: "Standard test method for coulometric reduction of surface films on metallic test samples", ASTM International, 1997
- [5] 南谷林太郎ほか: "社会インフラ設備における制御装置の安全性を支える腐食センシングソリューション", 日立評論, vol. 100, No. 6, pp. 36-40, Nov. 2018
- [6] NICHIA Application Note, LED硫化現象について, 日亜化学工業, 2023
- [7] 平本抽: "電子材料・部品の信頼性課題と信頼性評価技術", マテリアルライフ, Vol. 11, No. 3, pp. 109-112, 1999
- [8] 藤江清花ほか: "H₂S/NO₂混合ガス中におけるAgの硫化腐食メカニズム", 第70回材料と環境討論会講演集, pp. 241-242, 2023
- [9] 志賀章二ほか: "電子部品用金属材料の環境劣化現象(第3報) 産業用電気式の仕様環境の調査", 古河電工時報, No. 83, pp. 18-26, 1988
- [10] L. Volpe et al.: "The atmospheric sulfidation of silver in a tubular corrosion reactor", Corrosion Science, Vol. 29, No. 10, pp.1179-1196, 1989
- [11] 南谷林太郎: "電子装置向け目視型腐食センサの開発", Zairyo-to-Kankyo, Vol. 67, No. 6, pp. 261-26, 2018
- [12] B.S. Turk et al.: "Novel technologies for gaseous contaminants control", DOE Contract No. DE-AC26-99FT40675, U.S. Department of Energy, 2001
- [13] Edited by Yu. Yampolskii et al.: "Materials science of membranes for gas and vapor separation", John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1-46, 2006

(みなみたに りんたろう/株式会社日立製作所)
(さかた かずとし/株式会社日立製作所)