

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年2月11日(11.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/016265 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 17/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/003784
- (22) 国際出願日: 2009年8月6日(06.08.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-205148 2008年8月8日(08.08.2008) JP
特願 2008-292329 2008年11月14日(14.11.2008) JP
特願 2009-115901 2009年5月12日(12.05.2009) JP
特願 2009-183050 2009年8月6日(06.08.2009) JP
特願 2009-183051 2009年8月6日(06.08.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP). 株式会社オートネットワーク技術研究所(AUTONETWORKS TECHNOLOGIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5100058 三重県四日市市西末広町1番14号 Mie (JP). 住友電装株式会社(SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.) [JP/JP]; 〒5100058 三重県四日市市西末広町1番14号 Mie (JP).

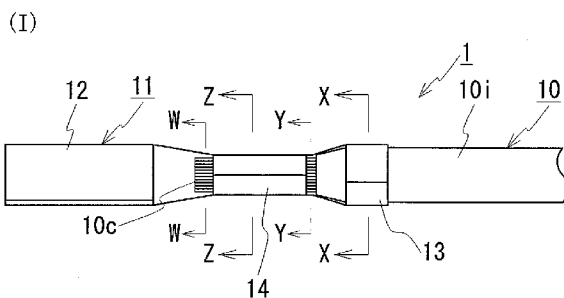
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 西川太一郎(NISHIKAWA, Taichirou) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 草刈美里(KUSAKARI, Misato) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 大塚保之(OOTSUKA, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒5100058 三重県四日市市西末広町1番14号株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 山野能章(YAMANO, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒5100058 三重県四日市市西末広町1番14号株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 西村直也(NISHIMURA, Naoya) [JP/JP]; 〒5100058 三重県四日市市西末広町1番14号株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 佐倉一成(SAKURA, Kazunari) [JP/JP]; 〒5100058 三重県四日市市西末広町1番14号株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 野村良行(NOMURA, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒5100058 三重県四日市市西末広町1番14号株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 古川欣吾(FURUKAWA, Kingo) [JP/JP]; 〒5100058 三重県四日市市西末広町1番14号株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 伊藤貴章

[続葉有]

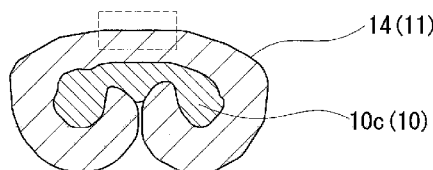
(54) Title: CORROSION TESTING METHOD

(54) 発明の名称: 腐食試験方法

[図1]



(II)



(57) Abstract: Disclosed is a corrosion testing method suitable for the evaluation of corrosion resistance of a member constituting an electric and electronic equipment such as an electric wire with a terminal that is utilized under such an environment that corrosion proceeds relatively mildly. In the corrosion testing method, for example, granules of a nonmetallic insulating material and an electrolyte-containing fluid are brought into contact with a sample (1) that comprises a terminal member (11) mounted on the end of an electric wire (10) comprising an insulating layer (10i) provided on the outer circumference of a conductor (10c). In this state, the sample (1) is held for a predetermined period of time to corrode the sample (1). More specifically, an electrolyte-supported material comprising the granules with an electrolyte deposited on the surface thereof is provided. The electrolyte-supported material is spread on the sample (1), and the sample (1), with which the electrolyte-supported material is in contact, is held in a constant temperature and humidity state within a thermo-hygrostat for a predetermined period of time. An electrolyte-containing fluid produced from the electrolyte in the electrolyte-supported material and moisture contained in an atmosphere in the thermo-hygrostat is brought into contact with the sample (1), whereby the terminal member (11) is corroded by utilizing the fluid.

(57) 要約:

[続葉有]



(ITO, Takaaki) [JP/JP]; 〒5100058 三重県四日市市
西末広町 1 番 1 4 号株式会社オートネット
ワーク技術研究所内 Mie (JP).

(74) 代理人: 山野宏(YAMANO, Hiroshi); 〒5320011 大
阪府大阪市淀川区西中島六丁目 1 番 3 号 ア
ストロ新大阪第 2 ビル 1 0 階啓明特許事務所
Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,

SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

腐食が比較的緩やかに進行する環境下で利用される端子付き電線といった電気電子機器の構成部材の耐食性の評価に適した腐食試験方法を提供する。この腐食試験方法は、例えば、導体 10c の外周に絶縁層 10i を具える電線 10 の端部に端子部材 11 が取り付けられた試料 1 に、非金属絶縁材料の粒状体と電解質を含有する流体とを接触させた状態を所定時間保持して、試料 1 を腐食させる。より具体的には、上記粒状体の表面に電解質が付着した電解質担持体を用意し、試料 1 に電解質担持体を振り掛けて、電解質担持体が接触した状態の試料 1 を恒温恒湿状態に所定時間保持する。試料 1 には、電解質担持体の電解質と、恒温恒湿装置の雰囲気中の水分とにより生成された電解質を含有する流体が接触し、この流体を利用して端子部材 11 に腐食が生じる。

明 細 書

発明の名称： 腐食試験方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属材料からなる部材の耐食性を調べるための腐食試験方法に関するものである。特に、車両の居住空間内といった腐食が比較的進み難い環境に配置される金属部材に適した腐食試験方法に関するものである。

背景技術

[0002] 電気電子機器の構成部材には、配線の導体や、この配線に接続される端子、種々の部品を収納する筐体などといった各種の金属材料から構成される金属部材がある。このような各種の金属材料から構成される工業製品の耐食性を調べるための腐食試験方法として、JIS規格の塩水噴霧試験が知られている。この試験では、35℃の塩化ナトリウム水溶液といった腐食溶液が噴霧された雰囲気中に試験片を曝して、所定時間(例えば、数百時間)後の試験片の腐食状況を目視などにより確認することで耐食性を評価する。その他、試験片を塩化ナトリウム水溶液に所定時間浸漬した後、水溶液から露出させた試験片の腐食状況を調べる塩水浸漬試験などがある。

[0003] 特許文献1では、架空送電線の腐食試験方法として、塩酸や硫酸といった酸性の腐食溶液の液面よりも上の気中に試料を配置して、湿度の高い気中で試料を腐食させる方法を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-128763号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：JIS Z 2371 塩水噴霧試験、2000年(平成12年)2月20日改正

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記塩水噴霧試験や上記塩水浸漬試験といった従来の腐食試験方法では、

実環境の模擬試験として適切でない場合がある。

[0007] 上記塩水噴霧試験などの腐食試験方法は、数百時間といった長時間に亘り腐食溶液が試料に接触して試料を腐食させることから、試料を構成する金属がその組成のまま(合金の場合、合金のまま)溶出したり、試料が大きく損傷したりして、腐食が進行し易い。従って、上記塩水噴霧試験などの腐食試験方法は、腐食の進行が速い環境、例えば、自動車のエンジンルームや屋外(特に、臨海地区)を模した加速試験として位置付けられる。

[0008] 一方、実環境では、腐食溶液が上記金属部材に長時間に亘り連続して接触し難い場合があり得る。例えば、自動車などの車両の居住空間内や家屋、建物の室内といった屋内環境に配置された金属部材は、通常、雨や海水、腐食ガスなどに連続して接触し難いことから、上記エンジンルームや屋外などに配置された場合と比較して、腐食が進行し難いと考えられる。実際、上記塩水噴霧試験を行った際に腐食の進行が極めて速いと評価された金属部材であっても、実際の使用環境において10年以上に亘って問題なく使用できた例が多数存在する。また、本発明者らが調べたところ、NaCl溶液といった腐食溶液のみを連続して接触させた試料の腐食状況と、車両の居住空間内から採取した実製品の腐食状況とが異なっていた。従って、上記塩水噴霧試験などを利用して、例えば、上記屋内環境に配置される金属部材の耐食性を評価すると、適切な評価が得られないことがある。

[0009] また、上述のような腐食の進行が比較的遅い環境におかれる金属部材では、部分的に腐食が生じることがある。例えば、端子付き電線のように、金属材料からなる部材(電線の導体と端子)同士が近接して配置される場合において、電線に具える導体に比して端子が主として腐食することがある。しかし、端子付き電線に対して塩水噴霧試験を行うと、電線に具える導体及び端子の双方ともに腐食する。従って、塩水噴霧試験などの従来の腐食試験方法では、上記端子が主として腐食する環境が模擬されておらず、このような環境の腐食状態を適切に評価することが非常に難しい。

[0010] 更に、近年、自動車の車載システムなどの構成部材には、多種多様な金属

材料が用いられてきていることから、異種の金属材料からなる部材間で電気腐食(電食)が生じ得る。ところが、電食が生じ得る金属部材を対象とした耐食性の評価は、ほとんど実施されておらず、腐食試験方法も明らかにされていない。また、このような電食が生じ得る金属部材に塩水噴霧試験を行うと、電食による試験片の損傷が大き過ぎて、耐食性の評価が実質的にできない。実際、JIS規格の塩水噴霧試験では、異種金属の試験片を同時に試験しないことが望ましいと規定している。

[0011] 一方、特許文献1に記載の腐食試験方法は、架空送電線の実環境、即ち、雨水や強風に曝される屋外環境を再現した方法であり、上述の屋内環境のような比較的腐食の進行が遅い環境を模擬した方法とは言えない。

[0012] このように塩水噴霧試験方法などの従来の腐食試験方法では、適切な評価が得られ難い環境や条件が存在している。従って、塩水噴霧試験などの腐食試験方法では適切な評価が得られ難い環境、例えば、腐食が比較的緩やかに進行するような環境を模擬した腐食試験方法の開発が望まれる。

[0013] そこで、本発明の目的は、腐食の進行が比較的緩やかな環境を模擬して、耐食性を評価することができる腐食試験方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、10年以上の経年自動車の居住空間内に配置された電気電子機器の構成部材のうち、特に異種金属からなる金属部材同士が隣接して配置される可能性がある箇所に配置されたものの腐食状況を調べた。具体的には、ワイヤーハーネス(複数の電線の端部に端子が取り付けられて束ねられた電線群)について、端子、及び電線において端子が接続された箇所とその近傍の腐食状況を調べた。その結果、上記調査箇所の一部に、腐食が比較的進行している部分(以下、腐食進行部分と呼ぶ)が認められた。また、この腐食進行部分は、砂や埃などの粉塵の付着が顕著であり、かつこの粉塵には塩素(Cl)やナトリウム(Na)などが付着していた。

[0015] 特に、上記端子の腐食状況を調べた。上記端子は、複数の端子をそれぞれ挿入可能な複数の嵌合穴を有する一つのコネクタに差し込まれていたもので

ある。即ち、上記端子は、狭い空間に複数の端子が密集して配置された環境で使用されていたものである。上記各端子は、いずれも黄銅製であり、脱亜鉛(Zn)腐食や、脱亜鉛腐食により銅となった銅部分の一部に隙間や欠けが認められ、端子を構成する黄銅自体が腐食により欠損した箇所が少なく、ほとんど認められなかった。特に、端子の表面側から内側(電線と接触する側)に向かって脱亜鉛腐食が生じていた。また、導体を構成する銅の腐食がほとんど見られなかった。このことから、上記端子の使用環境は、特に、脱亜鉛腐食の方が黄銅そのものが溶出する腐食よりも生じ易い環境であると考えられる。一方、上述した塩水噴霧試験のような腐食溶液のみを試料に長時間接触させる試験方法では、後述する試験例に示すように、黄銅そのものが溶出したり、黄銅の端子だけでなく、銅の導体も腐食していた。従って、この条件の腐食試験は、上記端子の使用環境を再現した加速腐食試験方法であると言えない。そこで、本発明者らは、適切な腐食試験条件を得るために、上記採取した端子の環境を更に検討したところ、上記端子の表面側領域において脱亜鉛腐食が生じた箇所では、砂や埃などの粉塵の付着が顕著であり、かつこの粉塵には塩素(Cl)やナトリウム(Na)などが付着していた。また、上記コネクタの隣り合う嵌合穴に挿入された端子間を繋ぐように上記粉塵が付着していた。

[0016] 上記腐食進行部分(粉塵が付着した部分)が、粉塵が付着していない部分と比較して腐食が進行した理由は、以下のように推定される。また、上記採取した端子の状態から、銅の導体に比較して黄銅の端子の脱亜鉛腐食が生じた理由は、以下のように推定される。

[0017] 粉塵の表面に塩化ナトリウム(NaCl)といった電解質、特に吸湿性を有する電解質が付着すると、粉塵における電解質の付着部分、及びその近傍の雰囲気露点が低下し、当該付着部分、及びその近傍は、雰囲気中の水分が吸着され易くなる。露点の低下により、上記付着部分、及びその近傍の雰囲気が水分を吸着し易くなった結果、上記付着部分、及びその近傍は、電解質を含む大気中の水分を吸着し易くなる。即ち、電解質が更に付着され易くなる。

経時的に電解質が付着されていくと共に、電解質が付着した状態で温度変化や乾湿の繰り返しなどにより、粉塵の表面の電解質が濃化する(増加する)。この濃化した電解質が水分を吸着して電解液となり、腐食に作用して、上記腐食進行部分が生じたと推定される。

[0018] また、上記生成された電解液が隣り合う端子間に介在することで、電圧が印加されている端子間に微小な電流(リーク電流)が流れ得る。ここで、上記粉塵は、一般に非金属絶縁材料から構成されており、このような絶縁物が端子間に介在することにより、上記電解液が存在していても端子間に流れる電流は微小になると考えられる。特に、上述のように電解質が付着した粉塵により電解液が生成される環境では、上記リーク電流は上記電解液が生成されて端子間に存在したときに生じ、その大きさは、電解質の量や電解液の量などに応じて変化すると考えられる。即ち、端子間のリーク電流は、発生状態や大きさが不安定であると考えられる。このようなリーク電流では、端子を構成する黄銅そのものが溶出するような腐食が生じ難く、上記黄銅中の亜鉛が溶出する脱亜鉛腐食が生じ易くなったと推測される。また、このリーク電流では、銅から構成される導体の腐食に影響を与え難かったと推測される。

[0019] これらのことから、自動車の居住空間内や室内といった腐食が比較的進み難い環境であって腐食が進行する条件には、1. 粉塵といった非金属絶縁材料からなる粒状体が金属部材に接触するように存在すること、2. 電解質と水分とが存在し、これらからなる電解質を含有する流体が金属部材に接触すること、が考えられる。

[0020] そこで、本発明では、車両の居住空間内や室内といった腐食が比較的進み難い環境を模擬した加速腐食試験方法として、非金属絶縁材料からなる粒状体と電解質を含有する流体とを利用することを提案する。

[0021] 本発明の腐食試験方法は、金属材料からなる部分を有する試料の腐食状況を調べるための方法に係るものであり、上記試料に、非金属絶縁材料からなる粒状体と電解質を含有する流体とを接触させた状態を所定時間保持する工程を具える。

[0022] 本発明のより具体的な形態として、電解質を付着させた上記粒状体(電解質担持体)と、雰囲気中の水分とを利用し、電解質を含有する流体を試験中に生成させる形態(以下、腐食液生成形態と呼ぶ)と、試験前に作製した上記粒状体と電解質とを含有する流体を用いる形態(以下、腐食液利用形態と呼ぶ)とが挙げられる。また、上記試料には、導体の外周に絶縁層を具える電線の端部に端子部材を取り付けた端子付き電線が挙げられる。

[0023] 上記構成を具える本発明腐食試験方法は、塩水噴霧試験などの従来の腐食試験と比較して、試料の腐食の進行を遅くすることができる。そのため、本発明腐食試験方法は、腐食の進行が比較的緩慢な環境を模擬した加速試験として好適に利用できると期待される。また、本発明腐食試験方法は、試料に異種金属で構成されたものを利用した場合であっても過度な腐食を抑制することができ、この試料の耐食性を評価することができる。従って、本発明腐食試験方法は、従来の塩水噴霧試験などでは適切な評価が難しいと考えられる場合でも、耐食性を適切に評価できると期待される。

[0024] 上記腐食が比較的進み難い環境として、特に、リーク電流により腐食が生じるような環境を模擬した加速腐食試験を行う場合には、以下の形態とすることを提案する。具体的には、導体の外周に絶縁層を具える電線の端部に端子部材を取り付けた端子付き電線を試料とし、この試料と別途用意した電極材との間に、上記電解質を含む流体と、上記非金属絶縁材料からなる粒状体を介在させると共に、上記試料と上記電極材とに電力を供給する形態を提案する。

[0025] 上記電力の供給を伴う形態では、具体的には、以下の工程を具える。

上記試料と電極材とを用意して、当該試料の端子部材と当該電極材とを離間して配置する工程。

上記試料の端子部材と上記電極材との間に、上記非金属絶縁材料からなる粒状体と上記電解質を含有する流体とを介在させた状態を維持しながら、上記試料の端子部材と上記電極材との間に電流が流れるように、上記試料と上記電極材とに電力を所定時間供給する工程。

そして、上記所定時間経過後、上記試料の端子部材の腐食状況を評価する。

[0026] 上記リーク電流により腐食が生じ得る環境を模擬した腐食試験のより具体的な形態として、上述した電解質担持体を上記試料と上記電極材との間に介在させて恒温恒湿状態に保持しながら、上記試料と上記電極材とに電力を供給する腐食液生成形態を提案する。別の形態として、試験前に作製した上記非金属絶縁材料からなる粒状体と電解質とを含有する流体を用いる腐食液利用形態を提案する。

[0027] 上記電力の供給を伴う腐食液生成形態では、以下のようにして腐食試験を行う。複数の上記粒状体の表面に電解質が付着した電解質担持体を用意し、離間して配置された上記試料の端子部材と上記電極材とに接触すると共に、当該端子部材と当該電極材との間に介在されるように上記電解質担持体を配置する。そして、上記電解質担持体が配置された当該試料及び当該電極材を恒温恒湿状態に保持しながら、上記試料と前記電極材とに電力を所定時間供給する。上記電解質担持体を恒温恒湿状態に保持することで電解質を含有する流体が生成されて、上記試料と上記電極材との間に介在される。

[0028] 上記電力の供給を伴う腐食液利用形態では、離間して配置された上記試料の端子部材と上記電極材とを上記作製した流体に浸漬させながら、上記試料と上記電極材とに電力を所定時間供給する。

[0029] 上記構成によれば、塩水(NaCl水溶液)といった、電解質を含有する流体を利用していながらも、上記試料と上記電極材との間に非金属絶縁材料からなる粒状体を同時に介在させることで、塩水噴霧試験などといった従来の腐食試験方法と比較して、試料の腐食の進行を遅くする(穏やかにする)ことができる。例えば、試料の一部が主として腐食し、残部が腐食し難いといった腐食状態にすることができる。従って、上記構成によれば、従来の塩水噴霧試験などの腐食試験では適切な評価が難しいと考えられる環境、即ち、腐食が比較的緩やかに進行する環境を模擬した加速腐食試験に利用して、金属部材の耐食性を適切に評価することができると期待される。上記腐食環境として

、例えば、狭い空間に密集して配置された複数の端子部材間に生じるリーク電流によって腐食が生じる環境が挙げられる。

[0030] 以下、本発明をより詳細に説明する。

[試料]

本発明腐食試験方法を適用する試料は、金属材料からなる部分を有する種々の部材、代表的には、上述した端子付き電線が挙げられる。このような端子付き電線として、代表的には、自動車や飛行機、産業用ロボットなどのワイヤーハーネスに用いられるものを利用することができる。即ち、試料は、ワイヤーハーネスなどに実際に使用する電線や端子部材と同様な仕様(材質、大きさ(線径や厚さなど)、形状など)のものをを用いることができ、電線や端子部材の仕様は特に問わない。所望の電線や端子部材を模した試料を別途作製して利用してもよい。導体や端子部材の材質には、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金などが挙げられる。端子部材を構成する銅合金は、黄銅や、Cu-Sn-Fe-P系合金、Cu-Ni-Si系合金が代表的である。黄銅からなる端子部材を試料の構成要素に利用する場合、本発明により、脱亜鉛腐食の状態を調べられる。電線の導体には、単線、撚り線、圧縮撚り線材などが挙げられ、絶縁層の材質や厚さなども種々のものがある。端子部材には、雄型、雌型、圧着型、溶接型などの種々の形態が挙げられる。試料に利用する電線の長さは、端子部材の取り付け、後述する電力供給手段の取り付け、その他、後述する恒温恒湿手段への配置などに必要な長さを考慮して、適宜選択することができる。本発明において電力の供給を伴う形態では、上記試料、即ち、1本の電線の一端部に一つの端子部材が取り付けられた形態のものを少なくとも一つ用意し、この試料を後述する電力供給手段の正極側に接続する。

[0031] [電極材]

本発明において電力を供給する形態では、上記試料と、電極材と、後述する電解質を含有する流体とにより、リーク電流のための回路を構成する。後述する試験例で述べるように、リーク電流により腐食が生じ得るのは、電力供給手段の正極側に接続された試料である。従って、電力供給手段の負極側

に接続させる電極材は、導通可能なもの、即ち、導電性材料から形成された種々の形態のものが利用できる。例えば、上記試料と同様の形態のもの、即ち、上記端子付き電線からなる試料を一对用意し、一方を電極材として利用してもよい。その他、電極材として導電性材料からなる板材や棒材などを利用することができる。板材や棒材を構成する導電性材料は、試料の端子部材の構成材料と同じ素材でも異なる素材でもよい。例えば、試料の端子部材が黄銅からなる場合、黄銅や銅からなる板材や棒材を利用することができる。

[0032] [粒状体]

本発明では、電解質を含有する流体を腐食液として利用すると共に、砂や埃といった粉塵の模擬体として、非金属絶縁材料からなる複数の粒状体を用いる。このような粒状体を利用することで、砂や埃などの粉塵が付着した端子の周囲環境に近い環境を模擬できると期待される。また、本発明において電力を供給する形態では、電力供給時に大きな抵抗となるような材料、代表的には電気絶縁性材料からなる上記粒状体を上記試料と上記電極材との間に介在させることで、電解質を含有する流体が両者間に介在していても、両者間に流れるリーク電流を微弱にし易く、腐食の進行が緩慢な環境をより適切に模擬できると期待される。

[0033] 溶媒に溶ける材質からなる粒状体では、上述のような抵抗に利用できなかったり、材質によっては試料の腐食の進行が速まる恐れがある。金属からなる粒状体では、粒状体自体が腐食することがある。また、上記電力を供給する形態では、金属のように一般に良導体からなる粒状体であると、試料と電極材との間を短絡させる恐れがある。そのため、いずれの場合も、リーク電流による腐食環境のような腐食の進行が緩やかな環境を適切に模擬することが難しく、試料の腐食状況を適切に把握することが困難である。従って、本発明において粒状体の構成材料は、溶媒に実質的に溶けず、非金属であって電気絶縁性が高い(或いは電気抵抗値が大きい)絶縁材料とする。

[0034] 粒状体の具体的な構成材料としては、例えば、セラミックスなどの無機材料や樹脂などの有機材料、溶媒(代表的には水)に溶解し難い或いは不溶な塩

などが挙げられる。セラミックスは、例えば、炭化珪素(SiC)、二酸化珪素(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、酸化鉄、窒化珪素、ホウ化チタン、酸化ベリリウム、タルク、カオリナイト(カオリン、白陶土)などが挙げられる。セラミックスは、一般に、水に溶けず、耐熱性、耐水性に優れ、高温高湿状態に保持しても変質し難い上に、耐久性に優れるため再利用が可能である。また、上記列挙したセラミックスは、一般に、絶縁性が高いものが多く、このような絶縁性に優れるセラミックスからなる粒状体を利用すれば、試料に電力を供給したときに粒状体自体にほとんど電流が流れることがない。特に、SiCや SiO_2 は、粉末や繊維状のものが市販されており、容易に入手できる。水に溶けない塩は、例えば、炭酸カルシウム(CaCO_3)などが挙げられる。異なる材質の粒状体を複数種組み合わせて用いてもよい。

[0035] 粒状体は、特に形状を問わない。粒子状でも繊維状でもよく、角張ったものでも丸みを帯びたものでもよい。例えば、上述した腐食液生成形態では、角張った粒状体を利用すると、丸みを帯びたものを利用した場合よりも、水分の保持量が多くなる傾向にある。模擬したい粉塵に応じて所望の形状を適宜選択することができる。粒状体の大きさ(粒子状の場合:平均粒径、繊維状の場合:平均短径)が $200\mu\text{m}$ 以下であると、利用し易いと考えられる。特に、上述したセラミックスや塩などからなり、 $1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下程度の粒状体は市販されているため、容易に入手できて利用し易いと考えられる。異なる大きさの粒状体を複数種組み合わせて用いてもよい。

[0036] [電解質]

流体に含有する電解質や電解質担持体において粒状体に付着する電解質には、例えば、Na, Cl, Mg, K, Ca, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- 及び NH_4^+ から選択される1種以上の元素又はイオンを含むものが挙げられる。代表的には、NaCl, MgCl_2 , CaCO_3 , KCl, Na_2SO_4 , H_2SO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl , FeCl_3 , 及び FeCl_2 から選択される1種以上の化合物が挙げられる。本発明において電解質を含有する流体は、1種又は複数種の電解質を含有していてもよい。上記化合物は、代表的には流体中にイオンとして存在する。

[0037] [電解質担持体]

腐食液生成形態では、上記粒状体を上記電解質(又はイオン)の保持部材として機能させる。従って、粒状体は、電解質を保持できる範囲で形状、大きさなどを適宜選択することができる。上述のように粒状体の大きさが $200\mu\text{m}$ 以下であると、粒状体を試料や電極材に振り掛けたりし易い上に、各粒状体を試料や電極材に接触させ易い。但し、小さ過ぎると、粒状体が試料や電極材の表面を隙間無く覆うことで、腐食の原因となる雰囲気中の水分(溶存酸素)やこの水分に電解質担持体の電解質が溶けて生じた電解液(電解質を含有する流体)に試料や電極材が接触することを妨げる恐れがある。即ち、所望の腐食が行われず、耐食性を評価できない恐れがある。従って、この形態では、粒状体の大きさは、 $1\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

[0038] 電解質担持体における粒状体の表面に付着する電解質(化合物)は、上述した電解質のうち的一种でも複数種でもよい。Na, Cl, Mg, K, Caなどの元素は、海水に含有されており、これらの元素を含む化合物が粒状体の表面に付着した電解質担持体を利用することで、実際の環境(例えば、海岸際)に更に近い環境にすることができる。

[0039] (製造方法)

電解質を粒状体に付着させた電解質担持体を作製するには、上記電解質を含む溶液(代表的には、後述する水溶液や酸溶液)を作製し、この溶液を粒状体に塗布した後、乾燥させることが挙げられる。上記列挙したNaClなどの化合物は、市販されており容易に入手できるため、上記溶液を簡単に作製することができる。また、Na, Cl, Mg, K, Caなどを含む溶液として、人工海水などの市販の溶液を利用してもよい。電解質の付着量は、例えば、溶液の濃度により調整することができ、濃度が高いほど、付着量が多くなる傾向にある。電解質の付着量(イオン濃度)は、模擬したい環境によって適宜選択することができる。例えば、電解質担持体の質量を100質量%とするとき、電解質の付着量が0.005質量%以上であると、腐食液利用形態と同程度の結果が得られる。電解質の付着量は、0.05質量%以上がより好ましく、特に上限は設けない。

また、上記乾燥を行わず、水分を含んだままの電解質担持体を腐食試験に利用してもよいが、乾燥を行った方が試料に電解質担持体を配置し易いと考えられる。腐食液生成形態では、試料を恒温恒湿状態に保持することで、雰囲気中から水分が供給されるため、電解質担持体は乾燥した状態でも構わない。

[0040] (試料への配置)

作製した電解質担持体を構成する粒子間に、上述のように試料や電極材が雰囲気中の水分や生成された電解液に接触できる程度の隙間が設けられるように、電解質担持体を試料や電極材に配置するとよい。具体的には、上記隙間ができて試料の一部が目視できる程度に満遍なく振り掛けることが好ましい。溶液の濃度(電解質の付着量)、雰囲気中の温度や湿度、電力の供給を伴う形態では、電力条件などの試験条件にもよるが、振り掛ける電解質担持体の厚さは、1mm以下が好ましい。電解質の付着量(溶液の濃度)、恒温恒湿の雰囲気中の温度や湿度、電力条件などの条件に応じて、電解質担持体の量を調整するとよい。特に、電力の供給を伴う形態では、試料の端子部材と電極材とが直接接触した状態(短絡した状態)とならないように、試料の端子部材と電極材との間に適宜隙間を設けて試料と電極材とを配置し、この隙間を埋めるように電解質担持体を配置する。試料の端子部材と電極材との間の間隔は、実環境に合わせて調整するとよい。

[0041] (電解質を含有する流体の生成)

腐食液生成形態では、上記電解質を含有する流体は、上述のように恒温恒湿の雰囲気中の水分と電解質担持体中の電解質とにより生成されて、上記試料と上記電極材との間に介在される。このように試験中に電解質を含有する流体(水溶液)が生成されるようにすることで、上述した経年自動車の環境をより忠実に再現できると期待される。

[0042] [腐食液利用形態における電解質を含有する流体]

特に、腐食液利用形態では、上記電解質を含有する流体として、代表的には、流体の溶媒が水(純水)である、電解質を含む水溶液を利用することがで

きる。水溶液は、中性、酸性、アルカリ性のいずれでもよく、NaCl水溶液のような中性水溶液は取り扱い易い。また、水溶液は、作製や入手が比較的容易であり、腐食試験を行う際の利便性に優れる。上記Na, Cl, Mg, K, Caなどの元素を含む水溶液として海水や人工海水を利用すると、入手が容易である上に、実際の環境（例えば、海岸際）に更に近い環境を模擬することができると考えられる。上記流体にNaCl水溶液を利用する場合、NaClの濃度は0.005質量%以上が好ましく、0.05質量%以上27質量%以下が利用し易いと考えられる。

[0043] そして、腐食液利用形態では、上記電解質に加えて、上記非金属絶縁材料からなる粒状体を含有させた流体を利用する。実際の環境では、通常、砂や埃などの粉塵が存在する。従って、上記粉塵を模した粒状体を含有した流体を用いることで、実際の環境により近い環境を模擬できると期待される。このような流体として、例えば、カオリナイトといった粘土鉱物を含む泥を利用することができる。特に、電力の供給を伴う腐食液利用形態では、上記試料の端子部材と電極材とを離間した状態で上記流体に浸漬することで、これら端子部材と電極材との間に上記電解質及び上記粒状体を含有する流体を容易に介在させることができる。また、上記試料の端子部材と上記電極材との間に非金属絶縁材料からなる粒状体が介在されることで、この粒状体により、当該端子部材と当該電極材との間が短絡されることが無い上に、両者間に流れる電流を微小にし易いと考えられる。このように腐食液利用形態では、上記流体中に粒状体が存在することで、NaCl水溶液といった腐食溶液を単に用いる塩水噴霧試験などと比較して、腐食が緩やかに進行する環境を模擬できると考えられる。また、腐食液利用形態では、上記流体の準備が容易であるため、試験の作業性に優れる。

[0044] [電力条件]

本発明の一形態として、電力を供給する工程を具える場合、上記試料と上記電極材とに定電圧を所定時間印加する形態が挙げられる。印加する電圧の大きさは、実環境に対応して適宜選択することができる。例えば、自動車のワイヤーハーネスなどに利用される端子部材を試料とする場合、印加する電

圧は、自動車の電源に利用される12Vが挙げられる。本発明腐食試験方法では、上述のように粒状体を含有する流体を用いたり、電解質担持体を利用して試験時に電解液を生成したりすることで、上記試料と電極材との間に絶縁物が介在したり、電解液の存在量が少なかったりする。そのため、上記試料と電極材とに定電圧を印加した場合、両者の間に生じるリーク電流を小さく抑えられ、腐食が比較的緩やかに進行する環境、特に、リーク電流により腐食が生じるような環境を良好に模擬することができると考えられる。

[0045] また、上記構成によれば、定電圧としていることで、所定の定電圧が印加されて使用される実環境に即した腐食環境を再現することができる。例えば、自動車のワイヤーハーネスに具える端子部材では、一般に12Vといった定電圧が印加されて利用される。従って、上記構成によれば、実環境において定電圧が印加される場合を模擬した腐食試験として好適に利用することができる。

[0046] 更に、本発明者らが調べたところ、上記試料と電極材とに、特定の大きさの定電流を通電することでも、上述した経年自動車から採取した端子の腐食状態と非常に良く似た腐食状態となるとの知見を得た。特に、電流の大きさを特定の範囲とすると共に、電荷量(電荷量=電流値×時間)も特定の範囲とすることで、上記採取した端子と同様な腐食状態が得られるとの知見を得た。また、定電流とする場合、通電時間を一定とすると、電荷量が一定となることから、電荷量を精度良く制御できるため、所定の条件の腐食環境の再現性が高いと期待される。以上から、本発明において電力を供給する工程を具える場合、上記試料と上記電極材とに定電流を通電する方法でも、腐食が比較的緩やかに進行する環境、特に、リーク電流により腐食が生じるような環境を模擬した腐食試験に好適に利用できると期待される。

[0047] 上記定電流を通電する場合、上記試料の端子部材の露出面積に対して単位面積あたりの電流値及び電荷量を特定の範囲とすることが好ましい。具体的には、電流値は、0.19mA/mm²未満(0mA/mm²を除く)、電荷量は20C/mm²以下(0C/mm²を除く)、即ち、通電時間を電荷量が20C/mm²以下となる時間とすることが好

ましい。加速試験を望む場合、電流値は $0.001\text{mA}/\text{mm}^2$ 以上、電荷量は $0.125\text{C}/\text{mm}^2$ 以上が好ましい。特に、電流値： $0.005\text{mA}/\text{mm}^2$ 以上 $0.15\text{mA}/\text{mm}^2$ 以下、電荷量： $0.15\text{C}/\text{mm}^2$ 以上 $15\text{C}/\text{mm}^2$ 以下がより好ましい。なお、このような微弱な電流を通電する場合、上記試料と電極材との間に上述した非金属絶縁材料からなる粒状体を介在させず、NaCl水溶液といった腐食溶液のみを利用しても、上述した経年自動車から採取した端子と同様な腐食状態が得られる。

[0048] [めっき付き試料]

自動車の車載システムなどの構成部材には、めっきが施されたものがある。めっきは使用環境により熱劣化(母材金属の熱拡散)してめっきの組成が変化する可能性が考えられる。この組成の変化により、めっき付き部材は、耐食性が変化する可能性が考えられる。しかし、めっき付き部材を対象とした耐食性の評価、特に劣化しためっきの耐食性の評価もほとんど実施されておらず、腐食試験方法も明らかにされていない。

[0049] 一方、本発明者らが、上述の経年自動車の居住空間内に配置されためっき付きの端子の腐食状況を調べたところ、端子を構成する母材金属がめっき中に拡散して、この母材金属とめっきを構成する金属とが合金化している部分がめっき中に認められた。この合金化は、熱劣化により生じたと考えられる。一般に、合金は、純金属に比較して腐食の進行が速い。そのため、特に、めっき付き端子といった、めっきが施された部分を有する金属部材の耐食性を調べる場合、試料に熱処理を施してめっきを合金化させると、実環境、即ち、腐食が比較的進み難い環境において腐食が比較的進行し易い状態(例えば、上述のように自動車の居住空間内に配置され、かつ合金化した状態)を模擬した加速試験を実現できると考えられる。そこで、めっき部を有する金属部材の耐食性を評価する場合、母材表面にめっきが施されためっき部を有する試料を用意し、この試料に適宜熱処理を施してめっき部を合金化させてから、上記腐食液生成形態などに供することを提案する。

[0050] 上記熱処理の条件は、めっきの組成やめっきを施す母材の組成、想定する熱劣化の度合いなどを考慮して設定することができる。例えば、母材が銅又

は銅合金であり、めっきが錫である場合、熱処理条件は、加熱温度:100~200℃、加熱時間:2~600時間が挙げられる。なお、めっきの種類によっては、めっき後リフロー処理などの熱処理を行うことがある。リフロー処理により、めっきの一部、特に母材側の領域が合金化することがある。これに対し、本発明では、熱処理を更に施して、めっきにおける合金領域をリフロー処理時のみの場合よりも多くして、熱劣化を加速的に模擬する。めっきの全てを完全に合金化してもよい。

[0051] [腐食試験システム]

上記本発明腐食試験方法において、上記腐食液生成形態とする場合、電解質担持体と、恒温恒湿手段とを利用する。また、電力の供給を伴う形態とする場合、更に、電力供給手段を利用する。例えば、電力の供給を伴う腐食液生成形態では、以下のシステムを好適に利用することができる。この腐食試験システムは、導体の外周に絶縁層を具える電線の端部に端子部材を取り付けた試料の腐食状況を調べるためのシステムに係るものである。このシステムは、非金属絶縁材料からなる複数の粒状体とこれら粒状体の表面に付着した電解質とを有する電解質担持体と、上記試料と電極材とを恒温恒湿に保持する恒温恒湿手段と、上記試料と電極材とに電力を供給する電力供給手段とを具える。上記試料の端子部材と電極材とは、離間した状態に配置される。上記電解質担持体は、上記試料の端子部材と電極材とに接触すると共に、離間された当該試料の端子部材と電極材との間に介在される。上記電力供給手段は、恒温恒湿状態に保持された上記試料の端子部材と電極材との間に介在された上記電解質を含有する流体を利用して、上記試料の端子部材と上記電極材との間に電流が流れるように電力を所定時間供給する。この電力供給手段は、上記試料の電線と上記電極材とに取り付けられる。

[0052] 電力の供給を伴う腐食液利用形態では、以下のシステムを好適に利用することができる。この腐食試験システムは、導体の外周に絶縁層を具える電線の端部に端子部材を取り付けた試料の腐食状況を調べるためのシステムに係るものである。このシステムは、非金属絶縁材料からなる粒状体と電解質と

を含有する流体と、この流体が貯留される流体槽と、上記試料と上記電極材とに電力を供給する電力供給手段とを具える。上記流体槽には、上記試料と電極材とが離間した状態で浸漬される。上記電力供給手段は、上記試料の端子部材と上記電極材との間に介在された上記流体を利用して、当該試料の端子部材と当該電極材との間に電流が流れるように、上記試料と上記電極材とに電力を所定時間供給する。この電力供給手段は、上記試料の電線と上記電極材とに取り付けられる。上記流体槽は、上記流体の貯留が可能な適宜なものを利用することができる。

[0053] (恒温恒湿手段)

特に、腐食液生成形態では、試料に電解質担持体が振り掛けられた状態で、或いは試料の端子部材と電極材との間に電解質担持体を介在させた状態で当該試料や電極材を恒温恒湿手段に装入して、設定した温度及び湿度に保持することで、腐食を加速する。上記試料や電極材を恒温恒湿手段に装入することで、恒温恒湿手段の雰囲気中の水分や、当該水分が電解質担持体に接触して生じた電解液が試料や電極材に接触する状態を保持することができる。特に、上記電力供給前に、試料及び電極材をある程度恒温恒湿状態に保持しておくことと上記電解液が生成されるため、電力の供給の開始に伴い、リーク電流が生じ易い。即ち、電力の供給を開始する時間は、恒温恒湿の保持を開始する時間とずれていてもよく、供給時間と恒温恒湿状態の保持時間とが異なってもよい。恒温恒湿手段は、市販の恒温恒湿装置を利用することができる。温度及び湿度並びに保持時間は、適宜選択することができる。温度が高いほど、また、湿度が高いほど、腐食の進行が速まると考えられる。少なくとも電力供給中は恒温恒湿状態に保持するように、上記保持時間は、電力供給時間以上とすることが好ましい。また、試験時間は、30日(720時間)以下、特に10日(240時間)以下、更に2日(48時間)以下であると、試験時間が短く、評価し易い。温度、湿度、電圧、電流などを一定期間ごとに変化させたサイクル試験を行うこともできる。

[0054] なお、腐食液利用形態においても、恒温恒湿状態に保持すると、上記流体

の温度が均一的になり、対流による影響を低減したり、水分の蒸発などによる流体の電解質濃度の変動や水分の枯渇の恐れを低減したりすることができる。恒温恒湿状態に保持する場合、この形態に利用する上記システムには、恒温恒湿手段を具えるとよい。また、電力を供給後、電力の供給を停止した状態で恒温恒湿に一定時間保持してから、腐食状況を評価してもよい。或いは、電力の供給と、電力の供給を停止した状態での恒温恒湿の保持とを交互に繰り返すサイクル試験を行ってもよい。

[0055] (電力供給手段)

上記腐食液生成形態では、電力の供給と、恒温恒湿状態の保持(水分の供給)と、電解質担持体の介在(電解質の供給)とにより、端子部材と電極材との間にリーク電流を生じさせ、このリーク電流により試料の端子部材を腐食させる。上記腐食液利用形態では、電力の供給と、電解液の介在と、絶縁物である粒状体の介在とにより、端子部材と電極材との間に流れる電流を微弱にし、この微弱なリーク電流により試料の端子部材を腐食させる。電力供給手段には、市販の装置を利用することができる。定電圧を印加する場合は、定電圧の印加が可能な装置、定電流を通電する場合は、定電流の通電が可能な装置を利用することができる。

発明の効果

[0056] 本発明腐食試験方法によれば、比較的緩やかに腐食が進行する環境、例えば、リーク電流に起因する腐食が生じ得る環境を模擬した加速腐食試験に相当することができ、当該環境における耐食性を評価することができる。

図面の簡単な説明

[0057] [図1]図1(I)は、試料に用いる端子付き電線の端子部材近傍を拡大して示す概略構成図、図1(II)は、図1(I)のZ-Z断面の模式図である。

[図2]図2は、端子付き電線のZ-Z断面における端子部分の腐食状況を示す顕微鏡写真(200倍)であり、図2(I)は、実試料No. 1-100、図2(II)は、導体材質:銅-端子材質:黄銅である試料No. 1-1において、溶液濃度が2質量%である溶液を用いて作製した電解質担持体(砂No. 3)を腐食試験に用いた試料を示す。

[図3]図3は、めっき付き端子におけるめっき部分近傍のSEM写真(20000倍)であり、図3(I)は、実試料No. 1-102、図3(II)は、熱処理を施す前の試料No. 1-5-1、図3(III)は、熱処理を施した後の試料No. 1-5-1を示す。

[図4]図4は、電力の供給を伴う腐食試験システムの概略構成図であり、図4(I)は、腐食液生成形態、図4(II)は、腐食液利用形態を示す。

[図5]図5は、定電圧を印加すると共に、電解質担持体又は泥を利用した腐食試験を行った試料の端子部材、及び実試料の端子部材のX-X断面における顕微鏡写真(25倍)であり、図5(I)は試料No. 2-1、図5(II)は試料No. 2-2、図5(III)は試料No. 2-3、図5(IV)は実試料No. 2-100を示す。

[図6]図6は、粒状体を用いず腐食溶液のみを利用すると共に、定電圧を印加した腐食試験を行った試料の端子部材のX-X断面における顕微鏡写真(25倍又は200倍)であり、図6(I)は試料No. 2-200、図6(II)は試料No. 2-201、図6(III)は試料No. 2-202、図6(IV)は試料No. 2-203、図6(IV')は試料No. 2-203の部分拡大写真(200倍)、図6(V)は試料No. 2-204、図6(VI)は試料No. 2-205、図6(VI')は試料No. 2-205の部分拡大写真(200倍)を示す。

[図7]図7は、電力の供給を伴う本発明腐食試験方法の原理を説明する原理説明図である。

[図8]図8は、定電流を通電すると共に、電解質担持体を利用した腐食試験を行った試料の端子部材のX-X断面における顕微鏡写真(25倍)である。

発明を実施するための形態

[0058] (試験例1:電力の供給を行わない腐食試験)

(試験例1-1)

電線の端部に端子部材を取り付けた端子付き電線を複数用意して試料とし、種々の電解質担持体を用意して上記試料の腐食試験を行い、この試料の腐食状況と経年の実製品(実試料)の腐食状況とを比較して、腐食試験方法の評価を行った。

[0059] [実試料]

比較対象となる実試料として、砂塵が存在する環境において10年以上20年

未満使用された普通自動車の居住空間に配置された銅電線と、この電線の一端に接続された黄銅端子を用意した(実試料No. 1-100)。

[0060] [試料]

この試験に用いた試料1は、図1に示すように電線10の一端に端子部材11が接続された端子付き電線(圧着電線)である。電線10は、導電性材料からなる複数の金属素線を撚り合わせてなる導体10cと、導体10cの外周を覆う絶縁材料からなる絶縁層10iとを具え、一端側の絶縁層10iを剥ぎ取って導体10cを露出させている。この露出箇所に端子部材11が取り付けられている。端子部材11は、導電性材料からなる金属板材の両縁側に適宜切り込みを入れ、切片を折り曲げて形成したものである。具体的には、端子部材11は、上記板材の一端側の両切片を縁側が接するように適宜折り曲げられて形成された端子部12(矩形板状の平坦な雄端子部、又は矩形筒状の雌端子部)と、電線10の絶縁層10i部分を挟持するように、板材の他端側の両切片を折り曲げて形成されたインシュレーションバレル部13と、端子部12とインシュレーションバレル部13との間に存在し、かつ絶縁層10iから露出された導体10cが縦添えされてこの導体10cを挟持するように板材の中間部分の両切片を折り曲げて形成されたワイヤバレル部14とを具える。露出された導体10cは、その大部分がワイヤバレル部14に覆われて、極一部が露出した状態である。

[0061] [電解質担持体]

<実環境から採取した砂塵>

この試験では、更に、電解質担持体を用いた。電解質担持体の作製にあたり、まず、上記実試料No. 1-100を採取した自動車内に落ちていた砂塵を採取し、表面に付着しているイオンの種類と濃度とを調べた(測定方法は後述する電解質担持体と同様)。その結果、表1に示すように複数のイオンの存在が認められた。そこで、電解質担持体として、この砂塵を用いた(砂No. 10)。この砂塵は、平均粒径数 μm ~100 μm 程度の砂と、平均粒径10 μm 程度の埃とが混在したものであった。この砂塵をEDX分析したところ、主要な元素は、C, O, Si, Caであり(それぞれ14.1~24.1質量%)、その他、Na, Mg, Al, S, Cl, K, Feが含ま

れていた(それぞれ1.4~5.5質量%)。このことから、この砂塵は、 SiO_2 などのセラミックスを含むと考えられる。

[0062] <作製した電解質担持体>

電解質としてNaCl、溶媒として超純水を用意し、濃度が0.5~26質量%の中性水溶液を作製し、各水溶液を200gずつ準備した。また、電解質としてNaClに加えて H_2SO_3 を添加した酸性の水溶液(pH5程度)を200g準備した(溶媒:超純水)。非金属絶縁材料からなる粒状体として、平均粒径が100 μm 程度のシリカ(SiO_2)の粉末を100gずつ用意した。このシリカの粉末は、角張った形状のものをを用いた。用いた電解質、溶媒、粒状体はいずれも市販品である。

[0063] 用意したシリカの粉末を濾紙上に載せ、用意した電解質の水溶液をシリカの粉末の上から滴下した後、150°Cに加熱した恒温槽中に装入して、乾燥し、乾燥後に得られた粉末を電解質担持体とした(砂No. 1~7)。

[0064] 用意した各電解質担持体(砂No. 1~7, 10)において、粒状体の表面に付着した物質のイオン濃度(質量ppm)を調べた。イオン濃度の測定は、作製した電解質担持体、及び採取した砂塵をそれぞれ0.5gずつ取って、超純水50mlに混入し、90°C×1h保持して、付着物質の抽出を行い、この抽出液をイオンクロマト装置により分析することで行った。その結果を表1に示す。表1に示すイオン濃度は、電解質担持体又は砂塵の質量に対する割合である。

[0065]

[表1]

砂 No.	電解質 又は測定対象	溶液濃度 (質量%)	その他	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
10	採取した砂塵	—	—	47	401	3	866	59885	189
/	MgCl ₂	0.3	—	422	—	125	—	—	—
/	Na ₂ SO ₄	0.4	—	—	3	—	—	—	<1
/	KCl	0.1	—	178	—	—	192	—	—
/	人工海水	—	—	6974	3781	306	113	161	—
1	NaCl	0.5	—	1335	851	—	—	—	—
2	NaCl	1	—	2129	1357	—	—	—	—
3	NaCl	2	—	4468	2874	—	—	—	—
4	NaCl	3	—	5047	3196	—	—	—	—
5	NaCl	0.5	H ₂ SO ₃ 添加 (pH5 程度)	799	483	—	—	—	—
6	NaCl	10	—	20000	14000	—	—	—	—
7	NaCl	26	—	35000	23000	—	—	—	—

[0066] [腐食試験]

試料として、以下の表2に示す材質の端子付き電線を用意した(銅合金:Cu-Ni-Si系合金)。そして、各試料No. 1-1~1-4に対して、用意した電解質担持体(砂No. 1~7, 10)を振り掛けて、この電解質担持体が接触した状態の試料を60℃、95%RHに設定した恒温恒湿装置に入れ、12日(288時間)後に恒温恒湿装置から取り出し、電解質担持体を除去した各試料の腐食状況を評価した。各電解質担持体は、各試料の一部が目視で確認できる程度に振り掛けた(厚さ1mm以下)。

[0067] [表2]

試料 No.	導体 材質	端子 材質	電線サイズ (断面積)
1-1	銅	黄銅	0.75mm ²
1-2	銅	銅合金	2mm ²
1-3	アルミニウム	黄銅	0.75mm ²
1-4	アルミニウム	銅合金	2mm ²

[0068] [比較試料]

比較試料として、塩水浸漬試験を施した試料を用意した。具体的には、上

述した電解質及び溶媒と同様のものを用いて5質量%のNaCl水溶液を作製し、
導体材質:銅-端子材質:黄銅である端子付き電線(表2の試料No. 1-1に相当)を
この水溶液(非金属絶縁材料からなる粒状体を含まないもの)に浸漬して、2日
間、60℃に保持した後、5日間乾燥させたものを用意した(試料No. 1-200)。

[0069] [評価]

評価は、導体が端子で覆われたワイヤバレル部14の断面(図1(I))においてZ-Z断面に相当。以下、Z-Z断面と呼ぶ。図1(II)参照)、導体が端子で覆われていない箇所(図1(I))においてW-W断面に相当。以下、W-W断面と呼ぶ)の光学顕微鏡観察(200倍)、及び外観観察により行った。その結果を表3に示す。表3において、「○」は腐食有り、「△」は脱亜鉛腐食有り、「-」は、腐食無しを示す。

[0070]

[表3]

60℃ 95%RH 12days	導体：銅						導体：アルミニウム					
	端子：黄銅 試料 No. 1-1			端子：銅合金 試料 No. 1-2			端子：黄銅 試料 No. 1-3			端子：銅合金 試料 No. 1-4		
	Z-Z 断面 導体	W-W 断面 導体	外観 端子	Z-Z 断面 導体	W-W 断面 導体	外観 端子	Z-Z 断面 導体	W-W 断面 導体	外観 端子	Z-Z 断面 導体	W-W 断面 導体	外観 端子
砂 No.												
1	-	-	○	-	-	-	-	○	○	-	○	○
2	-	-	○	-	-	-	-	○	○	-	○	○
3	-	○	○	-	-	-	-	○	○	-	○	○
4	-	○	○	-	-	-	-	○	○	-	○	○
5	-	○	○	-	-	-	-	○	○	-	○	○
6	-	△	○	-	-	○	-	○	○	-	○	○
7	-	△	○	-	-	○	-	○	○	-	○	○
10	-	○	○	-	-	○	-	○	○	-	○	○
採取砂塵	-	-	○	-	-	-	-	○	○	-	○	○
実試料 No. 1-100	△	○	○	△	○	○	-	-	-	-	-	-

[0071] 実試料No. 1-100のZ-Z断面において端子の外側の一部(図1(II))において破線四角で囲まれた部分)に脱亜鉛(Zn)腐食が見られ(図2(I)参照)、W-W断面において端子の外側の一部に腐食(黒色部)が見られた。また、W-W断面の導体の一部に孔食が見られた。Z-Z断面の導体、及び両断面において端子の内側(導体との接触側)には腐食が見られなかった。

[0072] 一方、塩水浸漬試験を施した試料No. 1-200のZ-Z断面及びW-W断面を実試料N

o. 1-100と同様にして観察したところ、黄銅端子の脱亜鉛腐食がほぼ全面に亘って認められた。また、外観を観察したところ、試料No. 1-200は、実試料No. 1-100の導体において最も腐食していた部分よりも激しく腐食していることが確認された。

[0073] 他方、電解質担持体を用いた腐食試験の結果は、実試料No. 1-100の腐食状況とほぼ同等の状況であった。具体的には、導体材質：銅-端子材質：黄銅である試料No. 1-1では、溶液濃度：2, 10, 26質量%の溶液を用いて作製した電解質担持体（それぞれ砂No. 3, No. 6, No. 7）を用いたとき、黄銅端子の外側の一部に脱亜鉛腐食が認められた（図2(11)参照：写真は砂No. 3）。また、試料No. 1-1のW-W断面において、溶液濃度が1質量%以上の溶液を用いて作製した電解質担持体（砂No. 2～7）及び採取した砂塵（砂No. 10）を用いた場合、導体の一部に腐食が認められた。

[0074] 導体材質：銅-端子材質：銅合金である試料No. 1-2では、低濃度の溶液を用いて作製した電解質担持体（砂No. 1～5）を用いた場合、及び採取した砂（試料No. 10）を用いた場合、腐食がほとんど見られなかった。しかし、高濃度の溶液を用いて作製した電解質担持体（砂No. 6, 7）を用いた場合、腐食が認められた。

[0075] 導体材質：アルミニウム-端子材質：黄銅である試料No. 1-3のZ-Z断面では、腐食がほとんど見られなかった。しかし、試料No. 1-3のW-W断面では、いずれの電解質担持体（砂No. 1～7, 10）を用いた場合も、導体の一部に腐食が認められた。

[0076] 導体材質：アルミニウム-端子材質：銅合金である試料No. 1-4のZ-Z断面では、採取した砂塵（砂No. 10）を用いた場合、導体の一部に腐食が認められた。また、試料No. 1-4のW-W断面では、いずれの電解質担持体（砂No. 1～7, 10）を用いた場合も、導体の一部に腐食が認められた。

[0077] 以上の結果から、電解質担持体を用いた腐食試験は、実試料No. 1-100の腐食状況とほぼ同等の状況であることが分かる。また、作製した電解質担持体を用いた腐食試験は、イオン濃度が異なるものの、採取した砂塵を用いた腐食試験と同等の状況であることが分かる。従って、特定の電解質担持体を用

いた腐食試験方法は、実環境を模擬した試験方法であり、溶液の濃度(イオン濃度)や種類、恒温恒湿条件、試験時間(特に、恒温恒湿状態の保持時間)を調整することで、実環境により近い環境を模擬できると期待される。例えば、この試験結果から、イオン濃度が低い溶液を用いて作製した電解質担持体は、採取した砂塵に付着したイオン濃度と同程度にすることができ、実環境により近い環境を模擬することができる上に、加速試験ができると期待される。また、例えば、この試験で用いた高濃度の溶液や、イオン濃度をより高くした溶液を用いて作製した電解質担持体を用いた場合、試験時間の短縮(加速試験の高速化)が図れると期待される。そして、このような特定の電解質担持体を用いた腐食試験方法は、屋内環境であって、砂や埃といった粉塵の付着により腐食が生じ易い環境で利用される種々の電気電子機器の構成部材、特に異種金属から構成される金属部材の耐食性の評価に好適に利用できると期待される。

[0078] (試験例1-2)

試験例1-1で作製した砂No. 1(溶液濃度:0.5質量%)、砂No. 2(同:1質量%)、砂No. 10(採取した砂塵)を用意し、試験時間を6日(144時間)に変更した点を除き試験例1と同様にして腐食試験を行った。その結果を表4に示す。表中の腐食状況の評価は、表3と同様である。

[0079]

[表4]

60°C 95%RH 6days	砂 No.	導体：銅						導体：アルミニウム					
		端子：黄銅 試料 No. 1-1			端子：銅合金 試料 No. 1-2			端子：黄銅 試料 No. 1-3			端子：銅合金 試料 No. 1-4		
		Z-Z 断面 導体	W-W 断面 導体	外観 導体	Z-Z 断面 導体	W-W 断面 導体	外観 導体	Z-Z 断面 導体	W-W 断面 導体	外観 導体	Z-Z 断面 導体	W-W 断面 導体	外観 導体
	1	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	○	-
	2	-	-	○	-	-	○	-	○	-	-	○	-
	10 採取砂塵	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0080] その結果、導体材質：銅-端子材質：黄銅である試料No. 1-1では、腐食がほとんど見られなかった。これに対し、導体材質：銅-端子材質：銅合金である試料No. 1-2及び導体材質：アルミニウム-端子材質：黄銅である試料No. 1-3ではいずれも、溶液濃度が1質量%である電解質担持体(砂No. 2)を用いた場合、導体の腐食が認められた。導体材質：アルミニウム-端子材質：銅合金である試料No. 1-4では、いずれの電解質担持体(砂No. 1, 2)を用いた場合も、導体の腐食が認

められた。しかし、いずれの試料も脱亜鉛腐食は認められなかった。

[0081] 上記評価から、採取した砂塵よりも作製した電解質担持体は、腐食の進行が速いことがわかる。従って、試験例1-1及びこの試験例1-2の結果から、特定の電解質担持体を用いることで、加速試験が行えることが確認された。但し、この試験例1-2では、脱亜鉛腐食が認められなかったことから、より精密な耐食性の評価が望まれる場合であって、表4の溶液を用い、かつ試験例1-1と同様の恒温恒湿条件とする場合、試験時間は、試験例1-1と同程度にすることが好ましいと考えられる。

[0082] (試験例1-3)

種々の電解質の溶液を用意して電解質担持体を作製し、粒状体の表面に付着した物質のイオン濃度を測定した。

[0083] 電解質担持体の作製は、試験例1-1で用いたシリカの粉末と同様のものを用意し、表1に示す電解質及び溶媒の超純水を用意し、表1に示す濃度となるように水溶液を作製した。そして、試験例1-1と同様に、用意したシリカの粉末を濾紙上に載せて、その上から用意した各水溶液を滴下した後、150℃で乾燥させて、電解質担持体を作製した。また、シリカの粉末の上から人工海水(日本製薬株式会社製ダイゴ人工海水SP)を滴下した後、150℃で乾燥させた電解質担持体も作製した。作製した電解質担持体を試験例1-1と同様にして抽出液を作製して、イオンクロマト装置により分析した。その結果を表1に示す。

[0084] 表1に示すように、電解質の溶液の濃度と、電解質担持体に付着したイオンの量とに相関がある、具体的には、濃度が高いほど、イオン量が多い傾向にあることが分かる。また、試験例1-1, 1-2で用いた電解質担持体に付着したイオン量(Cl^- , Na^+)は、採取した砂塵よりも多いことが分かる。このことから、試験例1-1, 1-2で用いた電解質担持体は、加速試験に使用できると期待される。また、電解質担持体を作製する際、溶液の濃度を調整することで、電解質担持体に付着するイオン量を調整することができ、実環境により即した環境を模擬したり、加速試験の速度を速めることができると期待される。

[0085] (試験例1-4)

電解質担持体として、粒状体の大きさや形状が異なるものを作製し、電解質担持体の恒温恒湿後の重量変化を調べた。

[0086] 粒状体は、シリカとし、角張った形状で平均粒径が $105\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ のもの、丸みを帯びた形状で平均粒径が $20\mu\text{m}$ のものを表5に示す質量比となるように用意した。そして、表5に示す電解質を用意し、超純水を用いて表5に示す濃度となるように水溶液を作製した(試料No. 1-4-1~1-4-4のNa濃度は、試料No. 1-4-7(Na_2SO_4 (12質量%)のNa濃度と同じ)。また、電解質の溶液として、試験例1-3で用いた人工海水と同じものを用意した。

[0087] 試験例1-1と同様に、用意した各シリカの粉末を濾紙上に載せて、その上から用意した各水溶液を滴下した後、 150°C で乾燥させて、電解質担持体を作製し、それぞれ重量を測定した。また、乾燥させた各電解質担持体を 60°C 、95%RHに設定した恒温恒湿装置に入れ、3時間後に恒温恒湿装置から取り出し、各電解質担持体の重量を測定し、恒温恒湿前後の重量差を求めた。その結果を表5に示す。表5の「恒温恒湿後の質量増加分」に示す正の数は、増加を示し、負の数は、減少を示す。

[0088] [表5]

試料 No.	粒状体(質量比) サイズ・形状			電解質 (溶液濃度) (質量%)	恒温恒湿後 質量増加分 (g)
	$105\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$		
	角張った		丸い		
1-4-1	10	0	0	NaCl (3%)	0.4
1-4-2	8	2	0	NaCl (3%)	0.3
1-4-3	0	10	0	NaCl (3%)	0.4
1-4-4	0	0	10	NaCl (3%)	0.1
1-4-5	10	0	0	MgCl_2 (0.3%)	-0.1
1-4-6	10	0	0	Na_2SO_4 (0.4%)	-0.1
1-4-7	10	0	0	Na_2SO_4 (12%)	0.4
1-4-8	10	0	0	CaCO_3 (0.1%)	-0.2
1-4-9	10	0	0	KCl (0.1%)	0.0
1-4-10	10	0	0	H_2SO_3 (1%)	-0.1
1-4-11	10	0	0	人工海水	0.4
1-4-12	10	0	0	NaCl (26%)	1.0

[0089] 表5に示すように溶液の種類、濃度によって、恒温恒湿後の質量が増減して

おり、NaClなどの吸湿性の塩が付着したり、高濃度の溶液を用いた場合、恒温恒湿後の質量が増加する傾向にあることが分かる。増加した質量は、主として水分の付着によるものと考えられる。従って、付着させる電解質の材質を選択したり、溶液の濃度を調整したりすることで、水分の付着量を調整することができると考えられる。なお、この試験において、質量が減少したものは、測定誤差の範囲内であり、腐食を促進するイオン、例えば、 Cl^- を含む電解質であれば、腐食試験に使用できると考えられる。

[0090] また、表5に示すように、同じ材質の電解質を用いた場合に粒状体の形状が同じであると、質量の増加分は粒状体の大きさによらず概ね同じであった。更に、同じ材質の電解質で同じ濃度の溶液を用いた場合、角張った形状の粒状体の方が、水分の付着量が多くなった。

[0091] (試験例1-5)

めっき部を有する試料を用意して熱処理を行い、この試料の熱処理後の状況と経年の実製品(実試料)の状況とを比較した。

[0092] [実試料]

実試料として、上述の経年の普通自動車の居住空間に配置された銅電線の一端に接続され、表面に純Snからなる錫めっきが施された黄銅端子を用意した(試料No. 1-102)。このめっき付き端子の断面をSEM(走査型電子顕微鏡)(20000倍)で観察すると共に、めっき部分の組成をEDX装置(エネルギー分散型X線分析装置)により分析した。その結果を表6に示す。実試料No. 1-102では、図3(I)に示すように二つの地点、具体的には、表面側の地点[i], 端子母材に近い側の地点[ii]について組成を調べた。なお、図3(I)~(III)のSEM顕微鏡写真において、下方側が端子母材、その上の層がめっき部、上方の色の濃い黒い層は、背景である。

[0093] [作製試料]

表面に純Snからなる錫めっきを施した銅合金端子(銅合金:Cu-Ni-Si系合金)を用意し、 $150^{\circ}\text{C} \times 120\text{h}$ の熱処理を施した(試料No. 1-5-1)。熱処理の前後において、この試料の断面を上記実試料No. 1-102と同様にSEM観察(20000倍)を行

うと共に、組成を調べた。その結果を表6に示す。試料No. 1-5-1は、錫めっき後にリフロー処理を施したものとし、上記150℃×120hの熱処理前において図3(I)に示すように表面側の地点[1]及び端子母材に近い側の地点[2]の組成、及び熱処理後において図3(III)に示すように表面側の地点[3]の組成を調べた。なお、表6の元素の欄中のK, Lは、特性X線の軌道を示す。

[0094] [表6]

	試料 No. 1-102				試料 No. 1-5-1					
	地点[i]		地点[ii]		熱処理前				熱処理後	
	質量%	原子%	質量%	原子%	地点[1] 質量%	地点[1] 原子%	地点[2] 質量%	地点[2] 原子%	地点[3] 質量%	地点[3] 原子%
C K	6.26	29.51	2.19	11.67	4.87	29.50	1.80	10.54	3.06	16.58
O K	0.85	3.01	0.58	2.30	3.11	14.14	0.50	2.20	0.91	3.68
Sn L	37.01	17.66	25.04	13.47	92.01	56.36	40.95	24.31	38.95	21.33
Cu K	55.89	49.82	72.19	72.56	-	-	56.75	62.94	57.08	58.40
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0095] 表6, 図3(I)に示すように、実試料No. 1-102のめっき部において、端子母材の元素(ここではCu)がめっき中に拡散して合金化している部分が認められる。特に、めっき部において端子母材に近い箇所は、端子母材の元素の原子比が高くなっており、合金化が進んでいると認められる。一方、めっき後、熱処理前において試料No. 1-5-1のめっき部の表面側の箇所は、端子母材の元素(ここではCu)が認められないのに対し、めっき部において端子母材に近い箇所は、端子母材の元素(Cu)の原子比が高く、めっき中に端子母材の元素(Cu)が拡散して合金化していることが分かる。この試料No. 1-5-1に熱処理を施すと、表6, 図3(III)に示すように、めっき部の表面側の箇所も端子母材の元素(Cu)の原子比が高くなり、めっき全体が合金化していることが認められる。このことから、めっき部に熱処理を施すことで、熱劣化による合金化を加速して模擬することができると言える。

[0096] 上記試験の結果により、めっき部を有する金属部材を対象とする腐食試験を行う場合、めっき部に適宜熱処理を施した試料を準備し、この試料に上述の電解質担持体を振り掛けて腐食状況を調べることで、実環境により即した環境を模擬することができる上に、加速試験を行えると期待される。また、

後述する電力の供給を伴う試験についても、めっき部を有する金属部材を試料とする場合、上記熱処理を適宜適用することで、実環境により即した環境を模擬することができると期待される。

[0097] (試験例2:電力の供給を行う腐食試験(定電圧))

上記試験例1で用いた端子付き電線を複数用意して試料とし、種々の条件で腐食試験を行って、各試料の腐食状況と経年の実製品(実試料)の腐食状況とを比較して、腐食試験方法の評価を行った。この試験では、電力の供給を行う。

[0098] [実試料]

比較対象となる実試料として、試験例1-1と同様の普通自動車の居住空間に配置された黄銅端子付き銅電線を用意した(実試料No. 2-100)。

[0099] <腐食試験>

ここでは、後述する電解質担持体を用いた腐食試験(腐食液生成形態(形態I))と、泥を用いた腐食試験(腐食液利用形態(形態II))、粒状体を用いずNaCl水溶液のみを用いた腐食試験(形態 α)との三つの腐食試験を行った。これら三つの腐食試験に共通に用いた、試料、キャビティ、恒温恒湿装置、及び電力供給装置、上記形態Iに用いた電解質担持体、上記形態II, α に用いた流体槽をまず説明する。

[0100] <試料>

形態I, II, α では、いずれも試験例1-1で利用した試料1(図1(I))と同様の構成のものを一対用意して腐食試験を行った。

[0101] ここでは、電線10として、導体が純銅からなり、導体断面積0.5mm²の電線であって、AVSS(自動車用極薄肉低圧電線、JASO D611準拠品)などの自動車に利用されている電線(絶縁層の材質:塩化ビニル、厚さ:約0.3mm)を適当な長さに切断して利用した。導体は、非圧縮型でも圧縮型でもよい。端子部材11は、母材が黄銅からなり、母材表面に錫めっきを具える2.3型雌端子を利用した。このように形態I, II, α ではいずれも、材質やサイズなどが同様である電線及び端子を用いて試料を作製した。

[0102] <キャビティ>

形態I, II, α ではいずれも、一对の試料1をキャビティ5に配置して利用した。キャビティ5は、図4に示すように外觀が四角柱状の部材であり、試料1の端子部12部分及びその近傍が挿入される複数の挿入孔50を具える。このキャビティ5は、自動車用ワイヤーハーネスの端子が接続されるFコネクタを模擬したものである。各挿入孔50は、複数の試料1の軸方向が平行するように設けられている。従って、一つの挿入孔50に一つの試料1を挿入し、この挿入孔の隣の挿入孔に別の試料1を挿入すると、両試料1は、図4に示すように並列に配置され、所定の間隔をあけて配置された状態に維持される。ここでは、キャビティ5をポリブチレンテレフタレート (PBT) 樹脂により形成し、隣り合う挿入孔50間の中心間距離 (一对の端子部材11間の離間距離) を約3mmとした。そして、一对の試料1の端子部12をキャビティ5の隣り合う挿入孔50にそれぞれ挿入して、形態I, II, α の腐食試験に利用する。キャビティ5を利用することで、上記ワイヤーハーネスが使用される実環境により即した環境を模擬することができる。キャビティ5を利用せず、一对の試料を離間した状態で配置するだけでもよい。また、形態Iでは、絶縁板の上などに離間した試料を載置させてもよい。キャビティの挿入孔は、貫通孔でも非貫通孔でもよい。ここでは、貫通孔としている。

[0103] <恒温恒湿装置及び電力供給装置>

形態I, II, α では、いずれも上記キャビティ5に装着された試料1が恒温恒湿装置2に配置されて、所定の温度及び湿度に保持される。また、一对の試料1の電線10の他端側には電力供給装置3が接続されて、試料1に電圧が印加される。ここでは、電線10の他端側に別途リード線を接続して電力供給装置3を接続させた。電線10を電力供給装置3に直接接続させても勿論よい。恒温恒湿装置2及び電力供給装置3のいずれも市販のものを利用した。

[0104] <流体槽>

形態II, α では、キャビティ5に装着された試料1は、図4(II)に示すように電解質を含有する流体6が貯留される流体槽7に配置される。流体槽7は、所定

の流体6を貯留することが可能な適宜なものを利用することができる。なお、図4において図1と同一符号は同一物を示す。

[0105] <電解質担持体>

形態Iでは、更に、電解質担持体4を用いた。電解質担持体4は、上記実試料 No. 2-100を採取した自動車内に落ちていた砂塵を参照して、以下のように作製した。人工海水(NaClの濃度:26質量%、電解質(Na, Cl)を含む水溶液)を200 g、平均粒径数 μm (10 μm 以下)の重質炭酸カルシウム(JIS Z 8901(2006)、試験用粉体1-16種)の粉末(粒状体)を100g用意した。この粉末は、上記砂塵の大きさと概ね同じ大きさのものを利用した。上記人工海水及び粒状体はいずれも市販品である。

[0106] 用意した上記炭酸カルシウムの粉末を濾紙上に載せ、用意した人工海水を上記粉末の上から滴下した後、150°Cに加熱した恒温槽中に装入して乾燥し、乾燥後に得られた粉末を電解質担持体とした。得られた電解質担持体において、粒状体の表面に付着した物質のイオン濃度(質量ppm)を試験例1-1と同様にして調べた。その結果、表1に示す結果と同様であり(合計イオン濃度:約1.1質量% $>$ 0.05質量%)、作製した電解質担持体は、試験例1-1と同様に、複数種のイオン(Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+})が存在していることが確認できた。また、これらのイオンは、上記実試料を採取した自動車内に落ちていた砂塵に付着していたイオンと同種であることが確認できた。

[0107] <形態I:電解質担持体を用いた腐食試験>

形態Iでは、以下の手順で腐食試験を行った。

[0108] (1) 一对の試料1を用意し、各試料1の端子部12をキャビティ5の隣り合う挿入孔50にそれぞれ挿入する。この工程により、両試料1の端子部材11は、所定の間隔をあけて並列した状態に配置される。

[0109] (2) 試料1が挿入されたキャビティ5の挿入孔50に、作製した電解質担持体4を充填すると共に、挿入孔50から露出された電線10の一部を埋めるように電解質担持体4を配置する。図4(I)において一点鎖線で囲まれる部分に電解質担持体4が配置される。この工程により、各試料1の端子部材11の少なくともイ

ンシュレーションバレル部13及びワイヤバレル部14は、電解質担持体4の粉末に接触すると共に、両試料1の端子部材11間に電解質担持体4が介在された状態になる。ここでは、電線10の一部も電解質担持体4で覆って両試料1間に電解質担持体4を存在させることで、両試料1間にキャビティの壁が存在しても、一方の端子部材11から他方の端子部材11にリーク電流が流れ得る。また、キャビティ5の挿通孔50が貫通孔であることで、貫通孔の一方の開口部(試料が挿入されていない方の開口部)近傍に存在する電解質担持体により、隣り合う挿入孔に挿入された両端子部材の端子部間にも電解質担持体が介在された状態とすることができる。

[0110] (3) 一对の試料1の他端側に電力供給装置3を接続する。この接続は、試料1への電圧印加前であれば任意のときに行え、電解質担持体4を試料1に配置する前、後述する所定時間(30分)の恒温恒湿状態の保持後などでもよい。

[0111] (4) 上記電解質担持体4が配置された試料1及びキャビティ5を恒温恒湿装置2に装入する。恒温恒湿装置2に装入後、試料1を恒温恒湿状態に所定時間保持する。ここでは、30分保持した。恒温恒湿条件は、温度:38°C、湿度:95%RHとした。

[0112] (5) 所定時間(30分)経過後、恒温恒湿状態を保持したまま、電力供給装置3により試料1に定電圧を所定時間印加する。恒温恒湿条件は、温度:38°C、湿度:95%RH、課電条件は、印加電圧:12V、課電時間:20時間(試料No. 2-1)、40時間(試料No. 2-2)とした。ここでは、自動車用ワイヤーハーネスの電源電圧を模して、印加電圧を12Vとした。なお、課電時間中に両端子部材11間に流れた電流を測定したところ、数mA(10mA未満)であった。また、測定した電流と課電時間とから電気(電荷)量(C、クーロン)を求めたところ、試料No. 2-1:29.3C、試料No. 2-2:42.1Cであった。

[0113] (6) 所定時間(20時間又は40時間)経過後、課電を停止すると共に、試料1を恒温恒湿装置2から取り出し、電解質担持体4を除去する。

[0114] 《形態II:泥を用いた腐食試験》

形態IIでは、以下の手順で腐食試験を行った。形態IIでは、非金属絶縁材

料からなる粒状体及び電解質を含有する流体として、NaClの濃度が5質量%のNaCl水溶液(50ml)にカオリン(30g)を混合した泥を用意した。そして、図4(II)に示すようにキャビティ5に配置した試料1を流体槽7内に配置してから、流体槽7に流体6(ここでは、上記の泥)を注入して、試料1の端子部材11の全体及び電線10の一部を流体6に浸漬させる。

[0115] この試料1及び流体槽7を恒温恒湿装置(図4(II)では省略)に装入して、30℃、95%RHの恒温恒湿状態に保持する。この状態で、試料1が配置された流体槽7に流体6を注入後30分以内に、電力供給装置3により、試料1に定電圧を所定時間印加する。課電条件は、印加電圧:12V、課電時間:13時間(試料No. 2-3)とした。なお、形態Iと同様にして電気量を求めたところ、122.3Cであった。所定時間経過後、課電を停止して、恒温恒湿装置から試料1を取り出し、泥を除去する。ブラシなどを適宜用いて泥を除去してもよい。

[0116] 《形態 α :NaCl水溶液を用いた腐食試験》

形態 α では、電解質担持体や粒状体を用いず、NaCl水溶液のみを用いる。具体的には、図4(II)に示すようにキャビティ5に挿入した試料1を流体槽7に配置してから、この流体槽7に流体6(ここでは、NaClの濃度が5質量%のNaCl水溶液)を満たし、端子部材11の全体及び電線10の一部を流体6に浸漬させる。また、キャビティ5の挿入孔50の一方の開口部(試料1が挿入されていない方の開口部)から流体6が浸入しないように、上記開口部を図示しない絶縁テープで塞いだ(この点は、形態IIも同様である)。

[0117] 上記試料1及び流体槽7を恒温恒湿装置に装入して、試料1を流体6に浸漬した状態で恒温恒湿にすると共に、所定時間、一定の大きさの電流を流した。ここでは、課電した際の初期電圧を1.3V以上とした。そして、電流値を20mAとし(固定値)、通電時間を変化させることで、電気量が異なる試料No. 2-200~2-205を得た。恒温恒湿条件は、温度:38℃、湿度:95%RHとした。

[0118] なお、形態II, α では、上記流体槽7を恒温恒湿装置に装入したが、温度や湿度によっては装入しなくてもよい。恒温恒湿装置に装入することで、流体の温度が均一的となり、対流による影響を低減できる、水分が蒸発して枯渇

する可能性を低減できる、という効果がある。

[0119] <観察結果>

上記実試料No. 2-100、及び形態I, II, α の腐食試験を行った各試料No. 2-1~2-3の腐食状況を評価した。評価は、実試料及び各試料のそれぞれについて、インシュレーションバレル部をその軸方向と直交するように切断した断面(図1(I)においてX-X切断した断面に相当)を光学顕微鏡(25倍又は200倍)で観察して行った。図5に試料No. 2-1, 2-2, 2-3及び実試料No. 2-100、図6に試料No. 2-200~2-205の観察像を示す。図5, 6及び後述する図8において中央部に存在する複数の丸い塊は、電線の導体を構成していた各素線、素線の外周に存在する帯状の塊は、端子部材を示す。実試料No. 2-100では、端子部材の一部を除去した状態のX-X断面を示す。また、図5, 6及び後述する図8の端子部材において、色が濃い箇所は銅を示し、色が薄い箇所は黄銅を示す。

[0120] 形態I, II, α のいずれも、上記観察像は、並列させた二つの端子部材のうち、正極側(+側)に配置されたものを観察している。負極側(-側)に配置された端子部材は形態I, II, α の腐食試験のいずれも、正極側(+側)に配置された端子部材のような腐食が認められなかった。なお、負極側(-側)に接続する対象として、上記端子部材を具える試料に代えて、黄銅板や銅棒などを利用することができる。

[0121] 実試料No. 2-100では、図5(IV)に示すように端子部材の全体に亘って、黄銅が銅に変化した部分、即ち脱亜鉛腐食が生じた部分が存在することが分かる。また、脱亜鉛腐食して銅となっている部分は、凹みや空隙が生じていることが分かる。しかし、黄銅部分では欠損や空隙がほとんど見られない。また、導体は、ほとんど腐食していないことが分かる。

[0122] 一方、電解質担持体を用いた形態Iの試料No. 2-1(課電時間:20時間)は、図5(I)に示すように端子部材に脱亜鉛腐食が生じて銅となった銅部分が広く存在することが分かる。また、この銅部分の一部が欠損して凹みや空隙が生じていることが分かる。かつ、黄銅部分での欠損がほとんど見られないことも分かる。課電時間を40時間と長くした試料No. 2-2では、図5(II)に示すように、

更に、脱亜鉛腐食が生じて銅となった銅部分が多くなっており、端子部材の全体に亘って脱亜鉛腐食が生じていることが分かる。かつ、黄銅部分での欠損がほとんど見られないことが分かる。また、泥を用いた試料No. 2-3も、試料No. 2-1, 2-2と同様に、端子部材の全体に亘って脱亜鉛腐食が生じ、黄銅部分での欠損がほとんど見られないことが分かる。更に、試料No. 2-1～2-3のいずれも、導体は、ほとんど腐食していないことが分かる。

[0123] 他方、粒状体を含有しないNaCl溶液に試料を浸漬した形態Ⅰの腐食試験を行った試料No. 2-200～2-204は、端子部材に脱亜鉛腐食がほとんど生じておらず、黄銅自体が溶出して凹みや空隙が生じていることが分かる。例えば、図6(IV)の試料No. 2-203において白い矩形枠で囲まれた部分を拡大した図6(IV')に示すように、黄銅自体が欠損している。即ち、これらの試料No. 2-200～2-204は、形態Ⅰ,Ⅱの試料No. 2-1～2-3と比較して、電気量が0.3C(試料No. 2-200), 1.5C(試料No. 2-201), 5.8C(試料No. 2-202), 10C(試料No. 2-203), 20C(試料No. 2-204)と低いにも関わらず、黄銅自体が溶出していることが分かる。形態Ⅰ,Ⅱの試料No. 2-1～2-3と比較して、電気量が大きい試料No. 2-205(電気量:50C)では、図6(VI)において白い矩形枠で囲まれた部分を拡大した図6(VI')に示すように、脱亜鉛腐食が生じているものの極僅かである。

[0124] 以上のことから、電解質担持体や泥を用いると共に定電圧を印加する形態Ⅰ,Ⅱの腐食試験は、当該試験後の試料の腐食状況が実試料No. 2-100と腐食状況が非常によく似ており、再現性が高いと言える。また、作製した電解質担持体は、イオン濃度が異なるものの、採取した砂塵と同様のイオンを含有することから、この電解質担持体を用いた形態Ⅰは、実試料No. 2-100の周囲環境を模した加速試験として好適に利用できると言える。更に、作製した泥は、採取した砂塵と同様の粒状体を含有することから、この泥を用いた形態Ⅱも、実試料No. 2-100の周囲環境を模した加速試験として好適に利用できると言える。一方、試料をNaCl溶液に浸漬した形態Ⅰの腐食試験では、実試料No. 2-100の腐食状況と全く似ておらず、再現性に乏しいといえる。

[0125] また、以上のことから、電解質担持体を用いた形態Ⅰや泥を用いた形態Ⅱは

、以下のような原理により腐食が生じたと推測される。図7に示すように導電性材料からなる一対の電極部材60を電解質及び水分が充填された一対の容器61にそれぞれ挿入して電解質や水分に接触させると共に、両容器61間を渡すように抵抗値の大きい抵抗体62を配置する。この状態で両電極部材60に一定の大きさの電圧を印加する。すると、抵抗体62が介在することで両電極部材60間には極僅かな電流しか流れない。このような極僅かな電流により、腐食が生じたと推測される。特に、可変抵抗器を利用することで、所定時間における電流量が同じでも、ある時間の電流値を変化させることができる。このような変動的で微弱な電流により、実環境により即した腐食が生じたと推測される。

[0126] 上述のように電解質担持体を用いたり、上記特定の粒状体を含有する流体を用いたりすると共に、定電圧を印加する腐食試験方法は、例えば、屋内環境であって、砂や埃といった粉塵が付着し、リーク電流が生じることで腐食するような環境で利用される種々の金属部材の耐食性の評価に好適に利用できると期待される。また、電解質担持体における電解質の種類や付着量、電解質担持体に利用する粒状体の大きさ、電解質担持体の使用量、流体に混合する粒状体の大きさや使用量、流体の電解質濃度、恒温恒湿条件(温度、湿度)、電圧値(電流値)、課電時間(電荷量)などを調整することで、実環境により近い環境を模擬できると期待される。更に、電解質担持体を作製する際に用いる溶液のイオン濃度を高めたり、恒温恒湿状態の温度や湿度を高めたり、課電時の電圧値(通電時の電流値)を高めたりすることで、試験時間の短縮(加速試験の高速化)が図れると期待される。これらの点は、後述する定電流を通電する場合も同様である。なお、例えば、恒温恒湿条件において温度を75℃にし、課電時間を4時間とした場合の腐食状況が、温度を38℃、課電時間を40時間とした場合に非常に良く似ており、温度:75℃、課電時間8時間、13時間とした場合では脱亜鉛腐食量が更に多くなっていた。従って、恒温恒湿条件において温度を高めることで、試験の更なる加速化が期待できる。

[0127] 更に、この腐食試験方法では、主として端子部材が腐食し、導体が腐食し

難しい環境を模擬した加速試験として好適に利用できると期待される。導体の腐食が少ないことで、導体の構成金属と、端子部材の構成金属とが異なる場合にも、端子部材の腐食状況を評価することができると期待される。この点は、後述する定電流を通電する場合も同様である。

[0128] (試験例3:電力の供給を伴う腐食試験(定電流))

試験例2で用いた試料1、電解質担持体4、流体などを用意して、同様の腐食試験システムを構築し、定電圧を定電流に代えて腐食試験を行った。この試験では、電力供給条件を変更した点以外は、試験例2と同様にして腐食試験を行った。

[0129] <形態I:電解質担持体を用いた腐食試験>

試験例2の形態Iと同様にして、電解質担持体4が配置された試料1及びキャビティ5を恒温恒湿装置2に装入し、試料1を恒温恒湿状態に所定時間(ここでは、30分)保持する。恒温恒湿条件は、温度:75℃、湿度:95%RHとした。

[0130] 所定時間(30分)経過後、上記恒温恒湿条件の恒温恒湿状態に保持しながら、電力供給装置3により、表7に示す一定の大きさの電流を試料1に所定時間流す。ここでは、電荷量が50Cとなるように、通電時間を調整した。所定時間経過後、通電を停止して、恒温恒湿装置2から試料1を取り出し、電解質担持体4を除去する。

[0131] <形態II:泥を用いた腐食試験>

試験例2の形態IIと同様にして、キャビティ5に配置した試料1を流体槽7内に配置してから、流体槽7に流体6(試験例2の形態IIで用いた泥)を注入して、試料1の端子部材11の全体及び電線10の一部を流体6に浸漬させる。

[0132] この試料1及び流体槽7を恒温恒湿装置に装入して、30℃、95%RHの恒温恒湿状態に保持する。この状態で、試料1が配置された流体槽7に流体6を注入後30分以内に、電力供給装置3により、表1に示す大きさの電流の投入を開始して、定電流を試料1に所定時間流す。ここでは、電荷量が250Cとなるように、通電時間を調整した。所定時間経過後、通電を停止して、恒温恒湿装置から試料1を取り出し、泥を除去する。

[0133] <観察結果>

試験例2で利用した実試料No. 2-100を比較対象とし、上記形態I, IIの腐食試験を行った各試料No. 3-1, 3-2の腐食状況を評価した。評価は、試験例2と同様に、各試料のX-X断面を光学顕微鏡(25倍)で観察して行った。上記観察像は、試験例2と同様に、正極側(+側)に配置されたものを観察している。

[0134] また、試料No. 3-1, 3-2について、一对の端子部材間の電圧を通電開始後から測定したところ、通電開始直後から電圧は徐々に上昇し、その後一定の値となった。この一定となった電圧値を系の電圧として表7に示す。

[0135]

[表7]

試料 No.	電解質 含有流体 [質量%] 電解質担持体 使用 (26%NaCl)	サンプル形態 (端子露出面積) [mm ²] 端子付き 電線 (288mm ²) 端子付き 電線 (288mm ²)	電流値 [mA]	電流値 /端子露出面積 [mA/mm ²]	系の 電圧 [V]	電荷量 [C]	電荷量 /端子露出面積 [C/mm ²]
3-1			10	0.035	12	50	0.17
3-2	泥		1	0.0035	12	250	0.87

[0136] 試料No. 3-1は、図8に示すように端子部材の全体に亘って脱亜鉛腐食が生じた部分が存在したり、銅部分の一部が欠損した部分が生じていることが分かる。かつ、試料No. 3-1は、黄銅部分では欠損や空隙がほとんど見られない上に、導体がほとんど腐食していないことが分かる。また、試料No. 3-2も概ね試料No. 3-1と同様の腐食状態であった。この結果から、試料No. 3-1, 3-2に対

して行った腐食試験は、実試料No. 2-100の腐食環境を良好に再現しており、このような腐食環境の加速腐食試験に相当すると言える。

[0137] また、形態I, IIなどで利用した粒状体を利用せず、5質量%濃度のNaCl溶液を用い、同様に一定の電流を通電して腐食状況を調べた。ここでは、電荷量を50Cと一定として、電流値を0.2mA, 1mA, 3mA, 5mAと変化させた。端子部材の露出面積(ここでは約26mm²とした)に対して単位面積当たりの電流は、それぞれ0.2mA:0.0075mA/mm², 1mA:0.038mA/mm², 3mA:0.11mA/mm², 5mA:0.19mA/mm²である。その結果、端子部材の単位面積当たりの電流が0.19mA/mm²未満で、かつ、端子部材の単位面積当たりの電荷量が20C/mm²以下となるように定電流を流した試料では、実試料No. 2-100の腐食状態と非常に似通っていた。一方、0.19mA/mm²の試料は、脱亜鉛腐食がほとんど生じておらず、黄銅自体が溶出して凹みや空隙が生じたりしている上に、導体の腐食も見られた。

[0138] 上記試験結果から、端子部材の露出面積における単位面積当たりの電流値が小さいと、端子部材を構成する黄銅自体が流出せず、脱亜鉛腐食が生じ易い傾向にあり、上記電流値が大きいと、端子部材を構成する黄銅自体が流出する傾向にあると言える。このような結果となった原因の一つとして、電流値によって陽極(黄銅)の電極電位が変化していることが考えられる。実際に黄銅板を用いて以下のように陽極電位を測定した。参照電極(Ag/AgCl)を用意して、一对の黄銅板と共に電解質を含有する流体(上記5%NaCl溶液、38°C)に浸漬する。参照電極と陽極の黄銅板とに電圧計を取り付け、この状態で、一对の黄銅板に、電荷量:50C、電流値(一定):2mA又は50mAを通電する。この通電時における陽極電位を上記電圧計で測定した。すると、2mAとした試料(黄銅板の露出面積あたりの電流値:0.0077mA/mm²)は、通電時間(25000秒)中、概ね一定の電位を取ったが(40mV)、50mAとした試料(黄銅板の露出面積あたりの電流値:0.19mA/mm²)は、通電時間(1000秒)中、電位の変動幅が大きかった(110~160mV)。

[0139] 以上のことから、試料の端子部材と電極材との間に特定の粒状体と電解質を含有した流体とを介在させた状態とし、0.19mA/mm²未満、かつ20C/mm²以下

を満たす通電条件で、一定の大きさの微弱な電流を流す腐食試験方法は、リーク電流による腐食が生じる環境といった実環境を模擬した加速試験として好適に利用できると期待される。また、この腐食試験方法は、電流を一定とすることで、電荷量を制御し易く、同じ腐食環境を形成し易く再現性に優れることから、上記リーク電流による腐食が生じる環境を模擬した腐食試験方法として、好適に利用できると期待される。

[0140] 上述した試験例2, 3では電解質担持体の粒状体に重質炭酸カルシウムを用いたが、試験例1のようにシリカを用いてもよいし、流体に混入したカオリンを用いてもよい。その他、上述したアルミナなどのセラミックスを用いてもよい。

[0141] 本発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。例えば、粒状体の組成や形状、大きさ、電解質担持体を構成する粒状体に付着させたり、流体に含有させる電解質の種類など、試料の材質、大きさ、形状など、また、試験条件(恒温恒湿の温度や湿度、電圧・電流の大きさ、電力供給時間など)を適宜変更することができる。

産業上の利用可能性

[0142] 本発明腐食試験方法は、腐食の進行が比較的緩やかであると考えられる環境、例えば、自動車の居住空間内や家屋、建物の室内といった屋内環境下で利用される電気電子機器の構成部材の耐食性を評価する際、電食が生じ得る金属部材の耐食性を評価する際、上記構成部材においてリーク電流による腐食が生じ得る金属部材の耐食性を評価する際に好適に利用することができる。

符号の説明

[0143] 1 試料 2 恒温恒湿装置 3 電力供給装置 4 電解質担持体
5 キャビティ 50 挿入孔 6 流体 7 流体槽
10 電線 10c 導体 10i 絶縁層 11 端子部材 12 端子部
13 インシュレーションバレル部 14 ワイヤバレル部

60 電極部材 61 容器 62 抵抗体

請求の範囲

- [請求項1] 金属材料からなる部分を有する試料の腐食状況を調べるための腐食試験方法であって、
- 前記試料に、非金属絶縁材料からなる粒状体と電解質を含有する流体とを接触させた状態を所定時間保持する工程を具えることを特徴とする腐食試験方法。
- [請求項2] 前記試料は、導体の外周に絶縁層を具える電線の端部に端子部材を取り付けたものであり、この試料と電極材とを用意して、当該試料の端子部材と当該電極材とを離間して配置する工程と、
- 前記試料の端子部材と前記電極材との間に、前記非金属絶縁材料からなる粒状体と前記電解質を含有する流体とを介在させた状態を維持しながら、前記試料の端子部材と前記電極材との間に電流が流れるように、前記試料と前記電極材とに電力を所定時間供給する工程とを具えることを特徴とする請求項1に記載の腐食試験方法。
- [請求項3] 複数の前記粒状体の表面に電解質が付着した電解質担持体を用意し、
- 離間して配置された前記試料の端子部材と前記電極材とに接触すると共に、当該端子部材と当該電極材との間に介在されるように前記電解質担持体を配置し、
- 前記電解質担持体が配置された当該試料及び当該電極材を恒温恒湿状態に保持しながら、前記試料と前記電極材とに電力を所定時間供給し、
- 前記電解質を含有する流体は、前記電解質担持体を恒温恒湿状態に保持することで生成されて、前記試料と前記電極材との間に介在されることを特徴とする請求項2に記載の腐食試験方法。
- [請求項4] 前記流体は、前記粒状体を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の腐食試験方法。
- [請求項5] 前記電力を供給する工程では、前記試料と前記電極材とに定電圧を

所定時間印加することを特徴とする請求項2に記載の腐食試験方法。

[請求項6] 前記電力を供給する工程では、前記試料と前記電極材とに定電流を通電し、

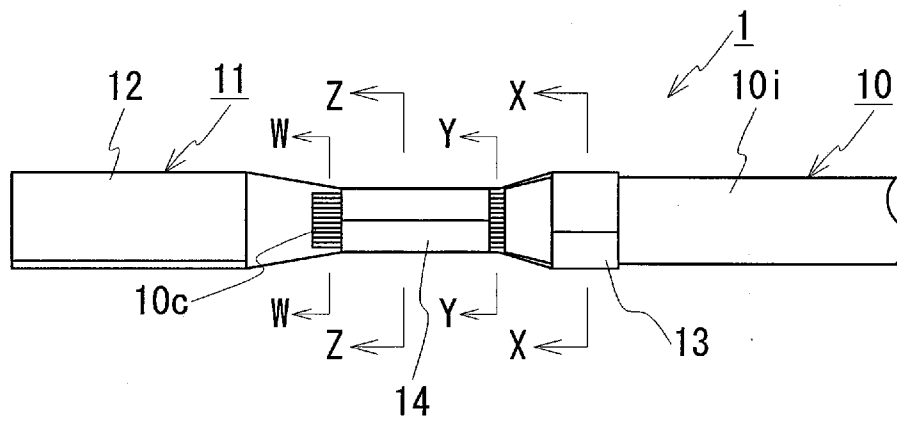
前記通電は、電流値を 0.19mA/mm^2 未満とし、電荷量が 20C/mm^2 以下となる範囲の時間で行うことを特徴とする請求項2に記載の腐食試験方法。

[請求項7] 前記電解質は、Na, Cl, Mg, K, 及びCaから選択される1種以上を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の腐食試験方法。

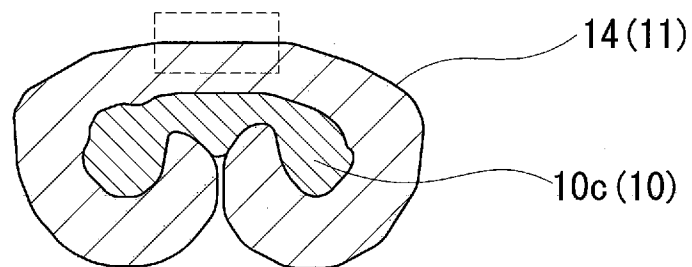
[請求項8] 前記端子部材は、黄銅から構成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の腐食試験方法。

[図1]

(I)

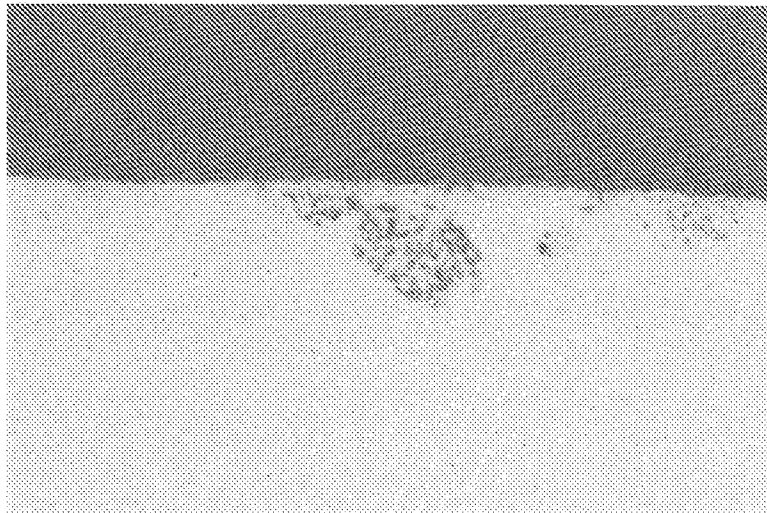


(II)



[図2]

(I) 実試料No. 1-100



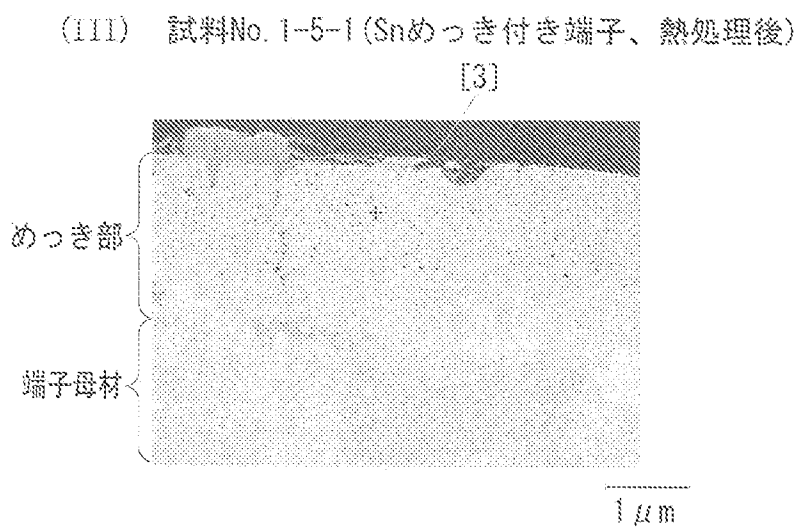
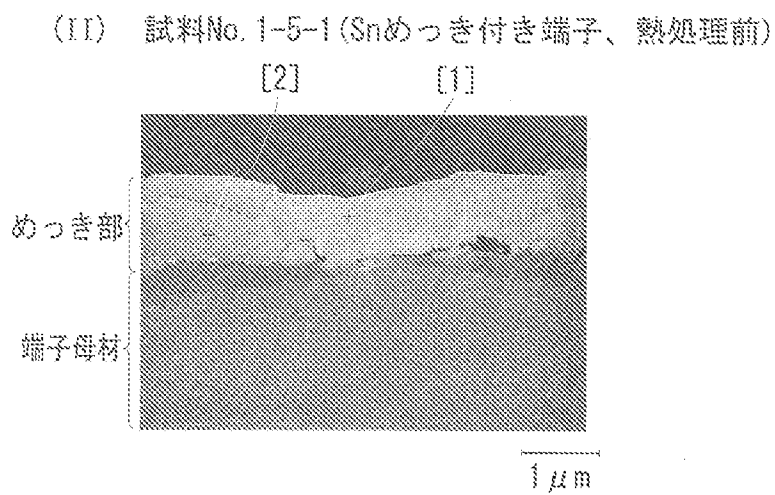
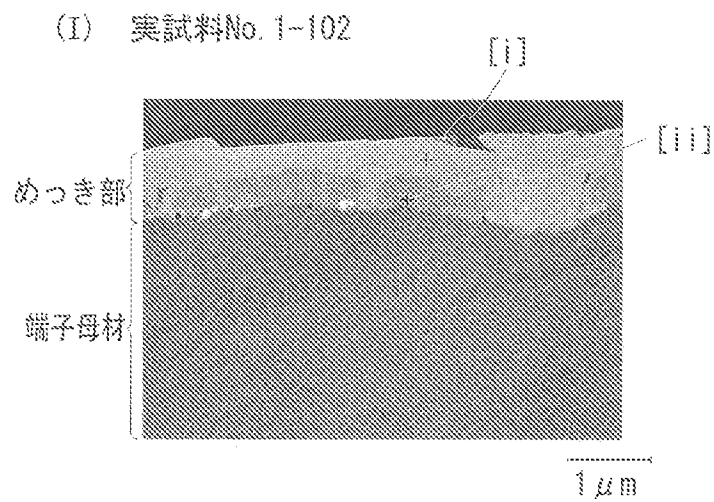
50 μm

(II) 試料No. 1-1-砂No. 3 (NaCl:2質量%)

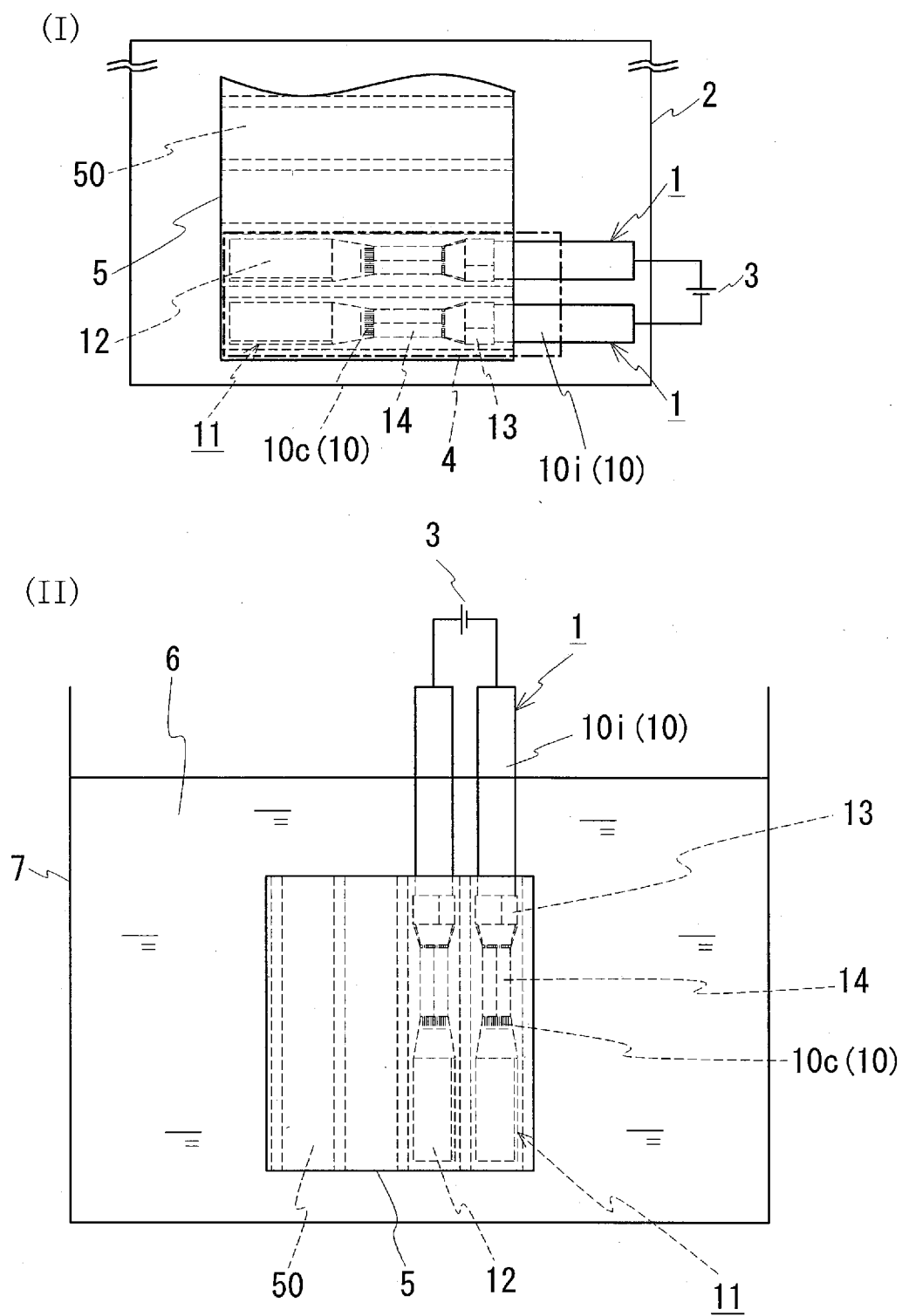


50 μm

[図3]

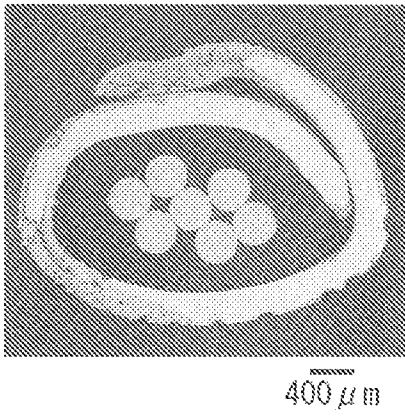


[図4]

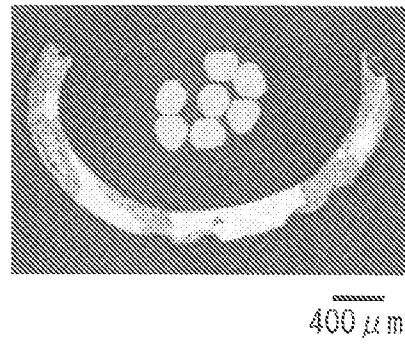


[図5]

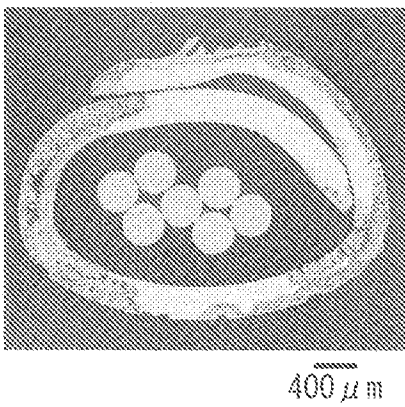
(I) 試料No. 2-1 (20時間)



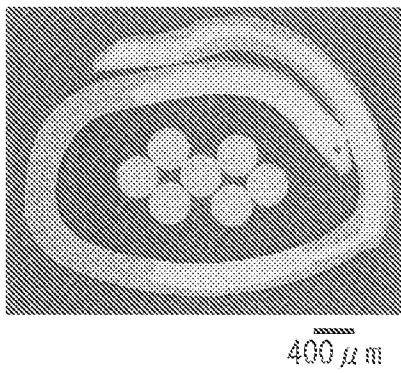
(IV) 実試料No. 2-100



(II) 試料No. 2-2 (40時間)

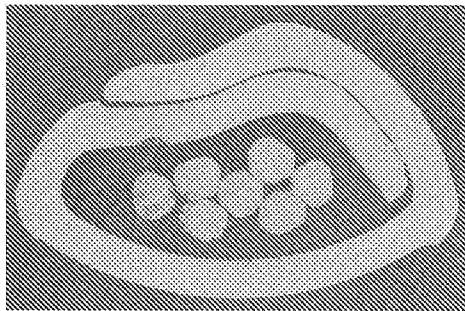


(III) 試料No. 2-3 (13時間)

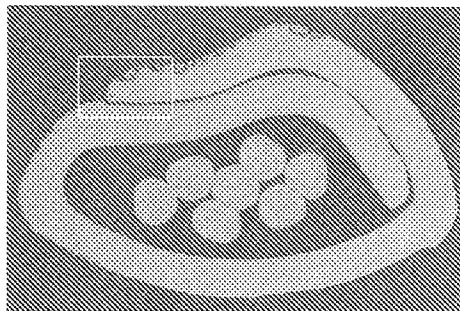


[図6]

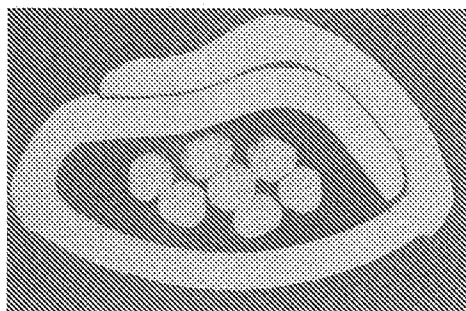
(I) 試料No. 2-200 (0.3C)

400 μ m

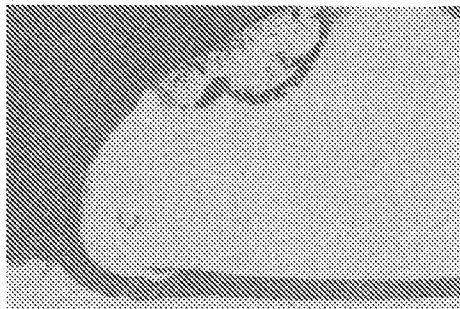
(IV) 試料No. 2-203 (10C)

400 μ m

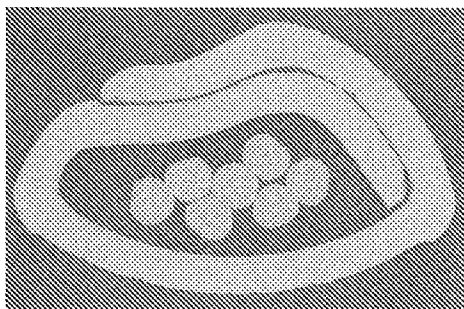
(II) 試料No. 2-201 (1.5C)

400 μ m

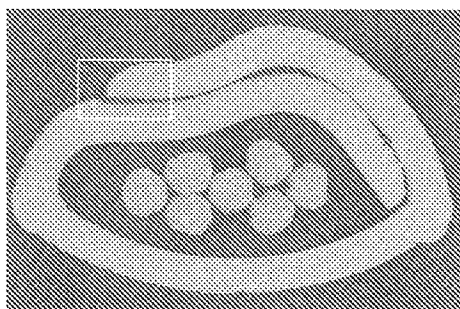
(IV') 試料No. 2-203の拡大部分

50 μ m

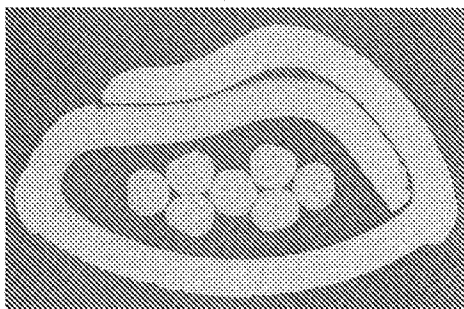
(III) 試料No. 2-202 (5.8C)

400 μ m

(VI) 試料No. 2-205 (50C)

400 μ m

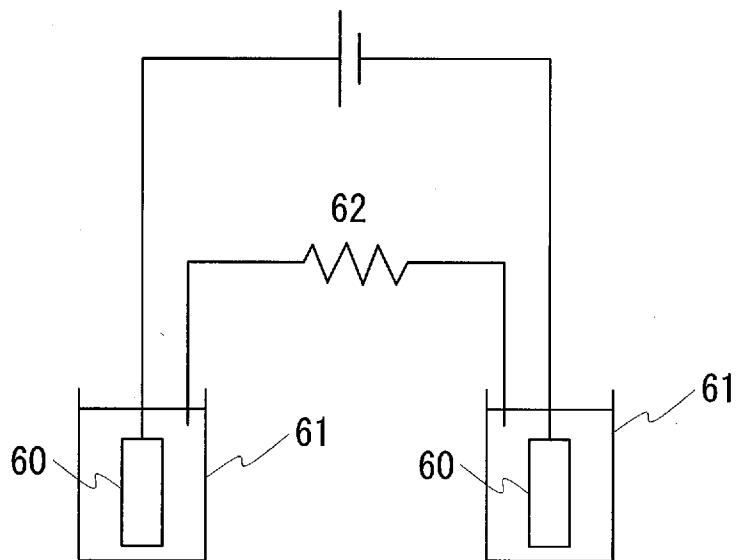
(V) 試料No. 2-204 (20C)

400 μ m

(VI') 試料No. 2-205の拡大部分

50 μ m

[図7]

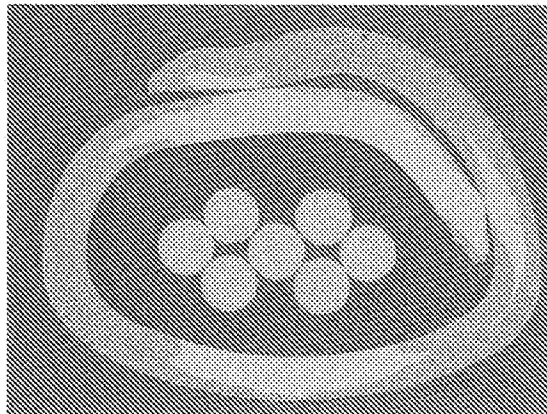


[図8]

試料No. 3-1 (10mA)

X-X断面

400 μm



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/003784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N17/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	JP 56-006139 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 22 January, 1981 (22.01.81), Full text; all drawings (Family: none)	1, 4, 7/2, 3, 5, 6, 8
Y	JP 2000-150039 A (Harness System Technologies Research Ltd.), 30 May, 2000 (30.05.00), Par. No. [0048] (Family: none)	2, 3, 5, 6, 8
A	JP 2003-031029 A (Fujikura Ltd.), 31 January, 2003 (31.01.03), Par. Nos. [0020] to [0032]; Figs. 1 to 3 (Family: none)	2, 3, 5, 6, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 September, 2009 (02.09.09)

Date of mailing of the international search report
15 September, 2009 (15.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/003784

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-205846 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 12 September, 1986 (12.09.86), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 57-161533 A (Mazda Pump Mfg. Co., Ltd.), 05 October, 1982 (05.10.82), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 9-318589 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 12 December, 1997 (12.12.97), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2008-128763 A (VISCAS Corp.), 05 June, 2008 (05.06.08), Full text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N17/00 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X / Y	JP 56-006139 A (日新製鋼株式会社) 1981.01.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 4, 7 / 2, 3, 5, 6, 8
Y	JP 2000-150039 A (株式会社ハーネス総合技術研究所) 2000.05.30, 段落【0048】(ファミリーなし)	2, 3, 5, 6, 8
A	JP 2003-031029 A (株式会社フジクラ) 2003.01.31, 段落【0020】 - 【0032】, 第 1 図 - 第 3 図 (ファミリーなし)	2, 3, 5, 6, 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高橋 亨

2 J

4 0 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 61-205846 A (日新製鋼株式会社) 1986.09.12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 57-161533 A (株式会社松田ポンプ製作所) 1982.10.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 9-318589 A (日本特殊陶業株式会社) 1997.12.12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2008-128763 A (株式会社ビスキャス) 2008.06.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 8