

めっき皮膜の腐食と分析

－腐食の促進因子とその解析－

大阪府立産業技術総合研究所

森河 務

1. はじめに

電子機器では部品のわずかな腐食でも故障の原因となる。また、国際的な品調達が進められるにつれて、国外での生産プロセスの相違や製造環境の差、輸送が関係するような腐食トラブルも増加している。一方、生産工程における汚染は、部品の歩留まりを増加し、また汚染に気づかぬまま出荷してしまうと多大な損害が発生する。このためには、日頃から腐食の要因を取り除くように管理を心がけるとともに、発生したトラブルへの迅速な対応が不可欠になっている。また、材料の開発、評価に限らず、製品管理、生産プロセス、不良・トラブル解析など様々な検討において分析データが当然のように要求される時代も迎えている。このような状況の中では、技術者が目的に応じて多種多様な分析法の中からの的確な分析方法を選び出すことが必要となっており、その選択の知識と経験が求められる時代となっている。

ここでは、めっき皮膜の腐食を取り上げるとともに、腐食の原因調査に必要な表面分析の基礎知識、分析機器の選定ポイント、腐食の解析法などを紹介する。

2. 腐食とその加速因子

腐食(corrosion)とは、ある環境のもとで金属が化学反応を受け金属の表面が消耗あるいは損傷する現象であり、金属に望まれていた性質が変化し、実用上要求された機能が失われた状況である。

我々が生活している大気中には酸素が存在しているため、ほとんどの金属表面には酸化物層が形成される。この化学変化は、酸化と呼ばれる一種の腐食反応ではあるが、室温、乾燥空気という環境で形成される酸化物厚さは、それほど厚くなく(たかだか数十Å、ただし金属の種類に依存)、腐食による問題発生というレベルには至らない。しかし、媒体として水溶液、水蒸気、湿分などの水が関与するようになると、金属は腐食されやすくなり、腐食による酸化物層の厚みは増加する。このような腐食は、湿食(wet corrosion)と呼ばれる。

湿食において金属の腐食が進行する条件としては、酸化剤(酸素あるいは H^+ など)の存在、腐食される金属、水という3つの条件が重なった環境で起こる。水自体は、①酸素や H^+ など還元物質を含む、②溶解によって

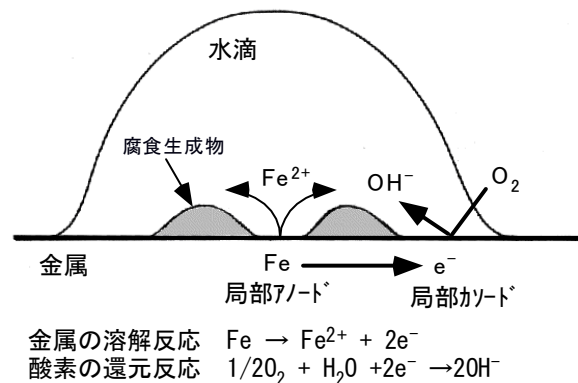
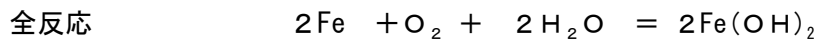


図1 水滴中の金属の腐食モデル

金属イオン水和し安定化させ腐食反応を促進する、③金属イオン、酸化剤などのイオンの流れをつくり腐食電池を形成させる、④反応に関与して、金属水酸化物や酸化物を形成させるなどの働きをしている。

腐食は、屋内環境で用いられる金属上でも発生する。このような環境下の腐食は、大気腐食と呼ばれている。ここで、金属表面上の水滴における腐食の状況を考えてみよう(図1)。腐食が起こるには、水以外に金属の腐食によって生じた電子を受け取る物質(酸化剤)が必要であるが、大気腐食ではこの物質が水滴に溶解した溶存酸素となる。腐食の反応を化学式で表すと次のようになる。



金属の腐食量と還元される酸素量の間には一定の収支が生じ、供給される酸素量が腐食の速度因子を決めることになる。なお、腐食反応では、腐食反応と酸素が還元反応の場所が同じ場所である必要はない。その理由は、金属が腐食されることによって生じた電子は、導電性がある金属中を自由に移動でき、還元反応が起こる場所(酸素が供給される場所)での酸素の還元消費されるからである。腐食反応における全体の電子の流れは、金属表面上の水層のイオンの流れも含めて考えることになり、腐食電池が形成とみなされる。なお、水に溶解した金属イオンは加水分解され水酸化物や酸化物となり安定化されていく。腐食生成物の多くは多孔質状態であり、保護作用があまりないため、水と酸素が金属上に共存する限り腐食は進行する。

水は腐食進行において不可欠な成分であるが、屋内環境においては金属表面に明確な水膜が存在するような状況はほとんどない。それにも関わらず腐食が起こるのは何故だろうか。これには、空気に溶け込んだ水分が関係している。空気中に溶け込んだ水分は、気温の変化によって大きく変動する。その量は相対湿度によって表現される。冬の寒い日の朝には、空気に溶け込めなくなった水分が窓ガラスや壁面などに結露することはよく目にする光景であり、この空気中の水分が大気腐食に関与している。結露に至らないような状況でも大気と接触した金属表面上には、薄い水膜(あるいは吸着水)が形成されている。金属上の吸着水量および金属の腐食速度と相対湿度の関係を図2に示す。湿度が60%以上になると水の吸着量は急激に増加し、腐食速度が著しく増加する。この湿度は、腐食の臨界湿度と呼ばれている。

図2に示した腐食速度は、実はそれほど速いものではない。実際、腐食が問題となったもの

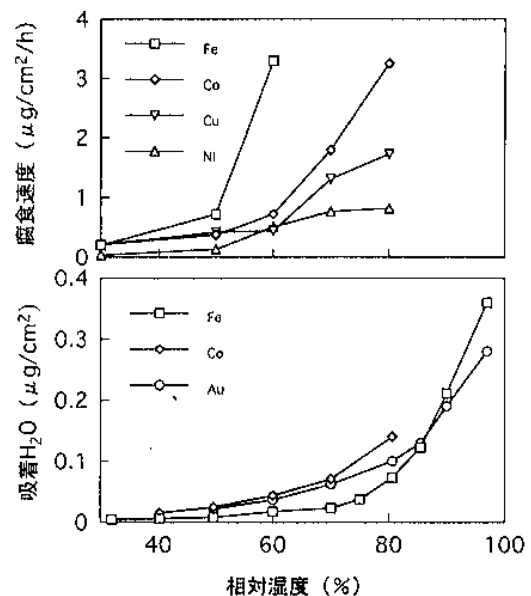


図2 湿度が及ぼす金属表面の吸着水量と腐食速度への影響

を解析してみると、塩化物や硫酸などのアニオンが検出される。金属の表面にこれらの塩や吸着イオン、ごみなどが存在すると、吸湿作用によって水分が凝集されやすくなり、腐食の臨界湿度は低下していく。塩化物などのハロゲン成分、酸、アルカリ成分などが存在する場合には、その腐食速度は清浄な金属の大気腐食に比べて数十から数百倍以上の速度となる。腐食を促進させる成分と発生因子を電子部品の例に、**図3**にまとめる。金属の腐食の原因を調べることは、腐食を促進させた原因物質を特定することであり、この原因を取り除くことが腐食対策となる。

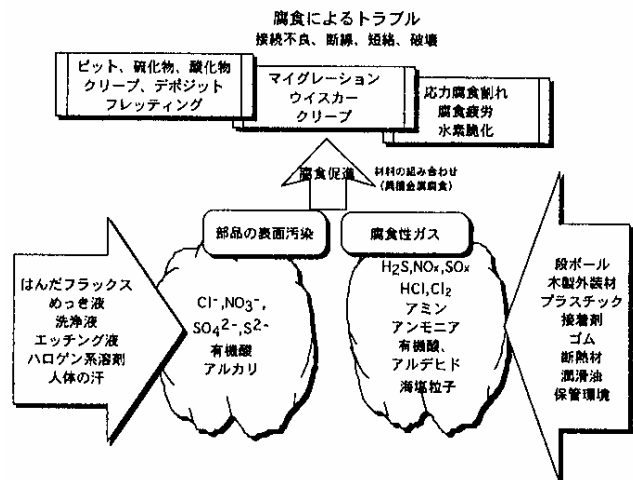


図3 大気腐食を促進させる因子

2. めっき皮膜と耐食性

2. 1. めっき皮膜の耐食性

めっき皮膜は、家電、自動車、工業用製品などを含め種々の部品や製品に利用されている。その主な目的は、装飾、防食・耐食性、耐摩耗性、電気伝導性、接合性など様々な表面機能性を付与することにある。これらの表面機能性を発揮させるには、使用環境下でのめっき皮膜の耐食性が重要である。

めっき皮膜は、金属状態であるため、基本的な耐食性は金属の自体と大差はない。しかし、めっき皮膜は薄膜であること、下地金属との腐食性の差が現れやすいこと、製造段階で種々の薬品に触れ残留しやすいことなどがあり、これらに注意する必要がある。

めっき皮膜の防食特性としては、2つの働きがある。第1は、腐食を利用して犠牲アノードとして働く金属を被覆し、その溶解による電流による素地を防食しようとするもの(犠牲溶解型)で、亜鉛、カドニウムめっきなどがあげられる。第2は、素地よりも耐食性に優れためっき皮膜を行うことにより腐食環境から素地を保護する作用(耐食性型、バリアー型)であり、この例として鉄鋼上の銅/ニッケル/Cr多層めっき、貴金属めっきなどがあげられる。

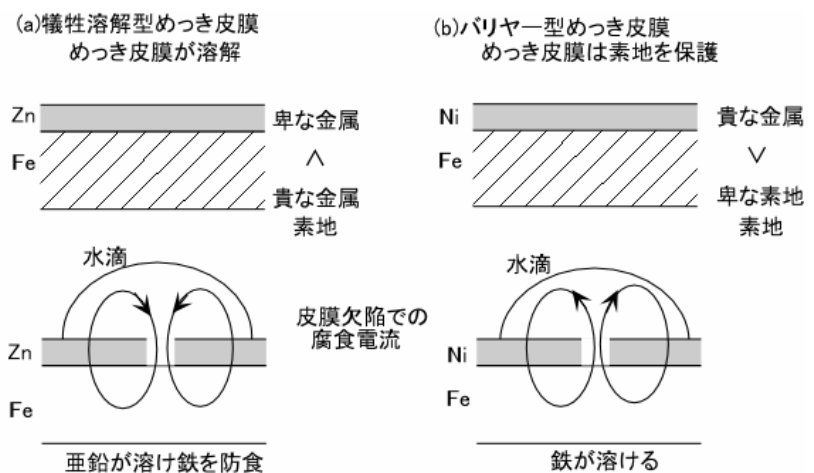


図4 めっき皮膜の防食性と腐食挙動

図4に、めっき皮膜でのめっき欠陥部分における腐食モデルを示す。犠牲溶解型めっき皮膜においては、亜鉛は、鉄

に対してアノードとして溶解し、鉄はカソードとなる。めっき皮膜の欠陥があって鉄が露出したとしても亜鉛の腐食性は鉄より大きいので鉄を防食する。しかし、亜鉛が腐食されると電気化学的な防食作用が働かなくなり、この時点で赤さびが発生する。このため、犠牲溶解型めっき皮膜の防錆作用では、めっき厚さ(付着量)が重要な因子となる。

一方、鉄素地よりも貴な金属の銅、ニッケル、クロム、鉛、スズ、金めっきするとめっき層に欠陥がない場合には、良好な耐食性が発揮できる。しかし、ピンホールなどの欠陥が存在すると、露出した鉄素地がアノード、めっき皮膜がカソードとする腐食電池が形成される。このような場合には、表面のめっき面(カソード)に比べて欠陥(アノード)の面積が小さいため、そこでは大きな腐食電流となり局部腐食が進行する。

2. 2. めっき皮膜の耐食性の向上法

めっき皮膜の耐食性を向上させる方法としては、
 1) 皮膜欠陥を減少させる、2) めっき皮膜の均一性を増加させる、3) めっき皮膜厚さを増加させる、4) めっき皮膜の構造を改良する、5) 塗装、防錆有、防錆剤、化成処理などがあげられる。図5に、めっき厚さによる多孔度の測定例を示す。めっき皮膜の膜厚が厚くなると欠陥数は指数的に減少する。この程度は、めっき金属や浴の種類、めっき条件、素地の状況などによって異なるが、数 μm ではめっき皮膜には欠陥があると考えておく必要がある。

装飾めっきのように外観の色調、光沢が重要であり、これを失うことは商品的価値を失うことに等しい。一般に、装飾用めっきでは、光沢銅、光沢ニッケルめっきなどの中間めっきがなされ、その上に最

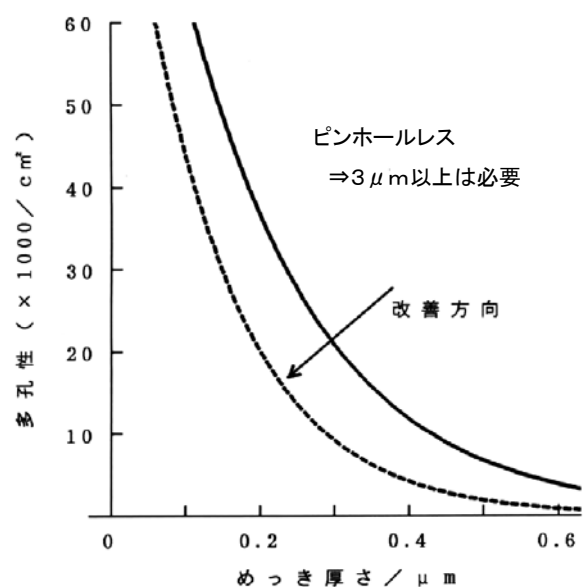


図5 めっき厚さと多孔性

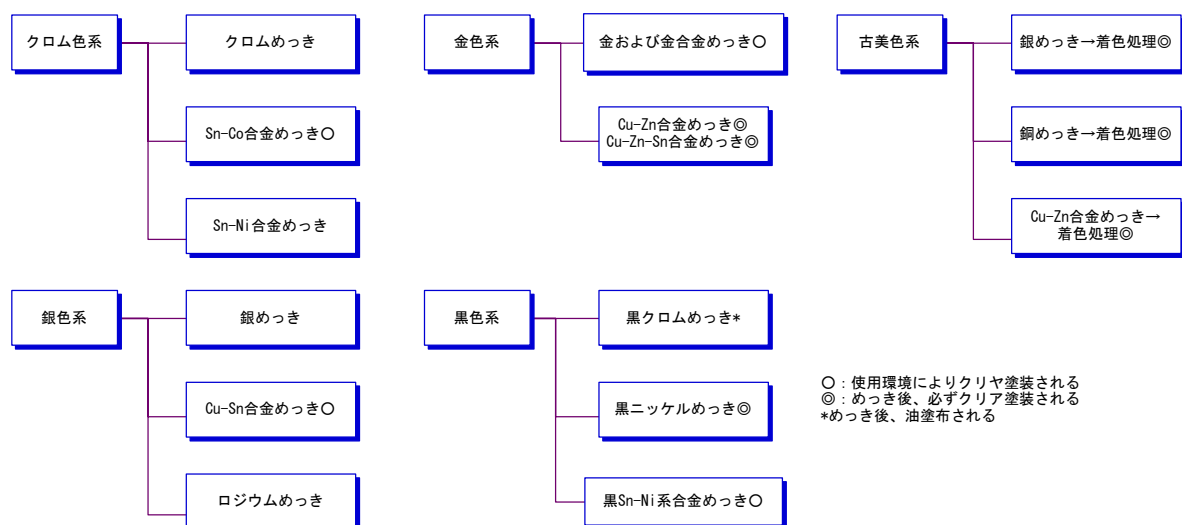


図6 装飾用めっき皮膜の種類

最終的な仕上げめっきが行われる。装飾用仕上げめっきの例を図6に示す。クロムめっきのように、めっき後において後処理無しで優れた光沢を長期間保ちつづけるタイプの装飾めっきは極めて少なく、その変色防止として、クリヤー塗装、クロメート処理、あるいは防錆油の塗布などの後処理が必要となるものが多い。

めっき皮膜の耐食性向上法としては、合金めっきによる腐食電位の低下(亜鉛系合金めっきの例)、めっき皮膜の多層化(多層ニッケルめっきの例)、腐食電流の分散化(マクロクラック、マイクロポアめっきの例)などが採られている。

2. 3. 環境に応じためっき皮膜の選択

めっき皮膜の利用にあたっては、使用環境に応じた皮膜を選択することが大切である。腐食性ガスに対するめっき皮膜の耐食性の目安を表1に示す。

また、めっき皮膜は、様々な金属と組合せて使用されることも少なくない。これは素地とめっき皮膜の関係でも生じる。MIL規格では許容する異種金属の組合せが規定されており、電位差が大きく異なる金属間の接触は避けることが推奨されている。

表1 腐食性ガスにおけるめっき皮膜の耐食性

| 腐食性ガス | 優れている | やや劣る | 劣る |
|------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------|
| SO ₂ | Sn, Zn, (Al), (Sn-Pb) | Ag, Ni-Cr, Au, (Cu), (SUS) | Ni |
| NO ₂ | Au, (Al), (SUS) | Ag, Ni, Sn, Zn | (Cu) |
| H ₂ S | Au, Sn, Rh, Zn, (Al), (Sn-Pb) | Ni, Ag-Sn, Ni/Cr | (Cu), (Ag) |
| Cl ₂ | | Ag, Ni, (Sn-Pb) | Sn, Zn, (Cu), (SUS) |
| NH ₃ | Ag, Ni, Sn, Zn, (SUS) | (Cu), (Sn-Pb) | (Cu), (Al) |

()は金属

3. 腐食原因解析への表面分析の適用

上述してきたように腐食現象の解析にあたっては、腐食を加速させた因子を特定することが大切である。腐食は、目でみて明らかな腐食損傷を受けている場合もあるが、わずかな変色、電気抵抗の上昇レベルなど数十nmレベルが問題になるケースも多い。腐食解析のスタートは促進させた物質や現象を特定することにある。次に、腐食の解析に不可欠な表面分析を紹介する。

3. 1. 表面分析

表面分析は、知りたい情報、採取すべきデータに基づいて、どの分析を適用するかから始まる。表面分析法は、その原理と特長、得られる情報などによって種々の分析法がとられる。

図7に、様々なもののスケールを表面物性などとともに示した。表面が関係する機能性としては、化学的性質(耐食性、接着性、吸着、触媒性、電極特性など)、物理的性質(光特性、熱的特性、接触抵抗、はんだ付け性など)、機械的性質(摩擦、摩耗、潤滑性など)があり、各特性が関係している固有の厚さがある。

表面元素分析の理想として、原子レベルの分析、原子層毎の深さ分析、全ての元素の検出、存在する元素の化学状態、装置的には、高感度、高分解能のもの、試料の表面状態・電導性に依存しないもの、分析法が表面に影響を及ぼさないもの、非破壊分析法、迅速などが求められる。しかし、これらの要求を全て満足するオールマイティな分析法は存在しない。

3. 2. 表面分析の種類

表面からの情報を得るためには、電子、イオン、電磁波(光、X線)、熱などの入射粒子(プローブ)表面に当て、表面層との相互作用によって生じる応答粒子に基づいて分析する。表面に電

子線を入射する時には、その一励起され、2次電子、オージェ電子、特性X線、光などが発生する。イオンを入射する場合には、表面で散乱以外に、表面原子の跳ね飛ばし(スパッタリング)、表面に存在する原子の励起を

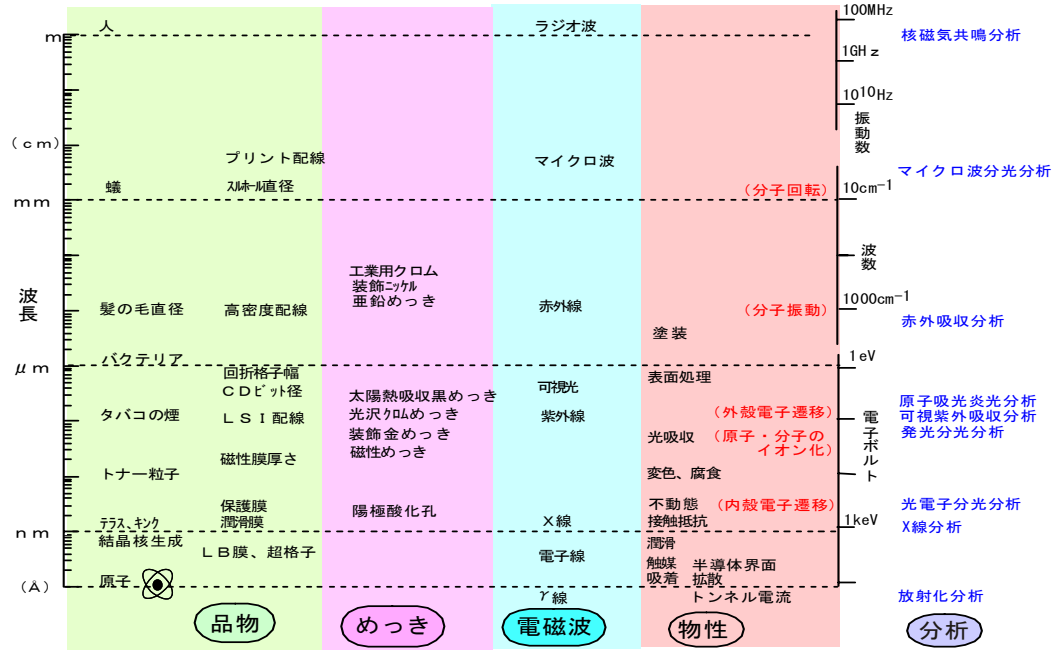


図7 ものスケールと分析技術

起こして内部に侵入する。その際には、2次粒子として、イオン、原子、分子、電子、X線、光が発生する。電磁波(X線や紫外線など)を照射する場合には、X線によって試料表面の原子が励起され、光電子、オージェ電子、特性X線、光などが発生する。光電子とオージェ電子の脱出深さは小さいため、これらは最表面分析法となる。一方、特性X線を用いる方法は、X線が到達する深い領域から発生しているためバルク分析となる。表2に表面分析で用いられる各種の分析法を入射プローブと検出粒子など別に示す。表面分析は、入射プローブの種類とその入射方法、応答粒子の種類とその検出方法などによって異なり、また、得られる情報も異なる。

表2 各種分析法の比較

| 略号・分析法 | 使用目的 | プローブ粒子 | 観察粒子 | 原理・方法 | 得られる情報 | 分析面 | 情報の深さ | 分析感度 | 特徴 |
|------------------------|----------------------------------|----------|-----------|--|-----------------------|-------------------------|----------|---------|---|
| OES スパーク放電発光分析 | 金属材料の成分の定量分析 | イオン・電子・熱 | 光スペクトル | スパーク放電で励起された原子の発光スペクトル測定 | 元素分析 | 5~8mm φ | 10~20 μm | 数ppm | 金属材料の定量分析では、最も迅速で、精度も高い。 |
| ICP 誘導結合プラズマ発光分析 | 金属、セラミック、半導体等の特定元素の定量分析 | イオン・電子・熱 | 光スペクトル | アルゴンプラズマ中で励起された原子の発光スペクトル測定 | 元素分析 | | | ppb~ppm | 微量元素が可能であり、その定量性も高い。試料は水溶液とする前処理が必要。 |
| GDS グロー放電発光分析 | 固体試料の表面から深さ方向の濃度分布の連続測定 | イオン | 光スペクトル | アルゴンイオンでスパッタ、励起された原子の発光スペクトル測定 | 深さ方向の元素分布 | 2~7mm φ | ~10nm | 数10ppm | 短時間で表面から深さ方向への元素分布を測定できる。H、N、Oも分析可能。 |
| XFS 蛍光X線分析 | 金属、無機材料等のほとんど全ての元素分析 | X線 | 特性X線 | 1次X線で励起された特性(蛍光)X線測定 | 元素分析 | 数mm~50mm φ | 10~50 μm | 数10ppm | 非破壊で分析できる。試料の伝導性に関係なく測定できる。標準試料がなくとも半定量可能。 |
| ESCA(XPS) X線光電子分光分析 | 固体試料表面の分析および元素の結合状態。 | X線 | 光電子 | X線で励起によって表面より発生した光電子のエネルギー測定 | 表面元素分析、結合状態、電子状態、深さ分析 | 30 μm~10mm φ | 数nm | 0.1~1% | 極表面の分析する。ピークのシフトから元素の結合状態の情報が得られる。非伝導試料も測定できる。 |
| SIMS 2次イオン質量分析 | 固体試料、特にその表面あるいは微小部分の分析 | イオン | 2次イオン | 1次イオンによるスパッタイオンの質量分析 | 元素分析、元素分布、深さ分析 | 10 ⁻³ ~1mm φ | 数nm | ppb~ppm | 表面分析法の中で最も感度が高い。微小部分の分析、極微量成分の分析に効果的。 |
| EPMA 電子線マイクロ分析 | 試料表面の微小領域の分析ならびに元素の分布状態把握 | 電子 | 特性X線 | 電子線による特性X線測定から元素分析 | 元素分析、元素分布 | 10 ⁻³ ~1mm φ | 約1 μm | 0.01~1% | 表面観察場所指定における分析が可能。軽元素は感度悪い。伝導性がない試料は蒸着が必要。 |
| AES オージェ電子分光分析 | 試料の極表面の元素分析および元素の分布測定 | 電子 | オージェ電子 | オージェ電子のエネルギー測定 | 元素分析、深さ分析 | 10 ⁻³ ~1mm φ | 数nm | 0.1~1% | 極表面、微小領域の分析に対応。SAMでは元素分布測定も可能。非伝導性試料では測定が困難。 |
| RBS ラザフォード後方散乱分析 | 固体試料表面の元素分析、元素の分布および構造解析 | イオン | 後方散乱イオン | 後方散乱イオンのエネルギー分布。発生する特性X線を分析に用いることも | 表面組成、元素分析、深さ分析 | 10 ⁻³ ~1mm φ | 数nm | 数10ppm | 元素の定性、定量分析、深さ分析を非破壊で測定可。装置が高価なのが難。 |
| XRD X線回折 | 結晶構造の定性・定量。金属、無機物などの結晶方位の決定。 | X線 | 回折X線 | 散乱X線の回折ピークに基づいて物質の同定、構造を判定する。 | 結晶構造 | | | %オーダー | 物質の結晶構造を得ることができる。様々な固体、粉末などに応用される。非晶質は明確なピークがない。 |
| SEM 走査型電子顕微鏡 | 固体の表面あるいは破断面などの形態の拡大観察 | 電子 | 2次電子、反射電子 | 試料表面から発生する電子発生量が凹凸に依存することを利用する。電子線を走査することによって表面像を得る。 | 表面形態 | | | | 試料表面の形態を拡大観察する。光学顕微鏡より高倍率であり、焦点深度も大きい。伝導性がないものは蒸着が必要。 |
| TEM 透過型電子顕微鏡 | 試料の微小部分の組織や構造を拡大観察。EDX付属では分析も可能。 | 電子 | 透過、回折電子 | 電子ビームを照射し、透過子を対物レンズで拡大する。 | 内部構造 | | | | 原子レベルの観察と分析が可能。主に材料の内部組織の原子配列、結晶構造などを観察。 |

3. 3. 表面分析のプロセスと分析法の選定ポイント

1) 分析領域の大きさ&深さの把握

図8に分析の一般的な流れを示す。表面分析では分析装置によって分析領域の大きさや深さが異なる。このため、分析対象の大きさ、深さ、形状を知ること、すなわち観察することが分析法の選定に大切な情報を提供する。

最初の観察は、肉眼である。肉眼による観察では、試料への光のあて具合、方向を変えることによって、微妙な色の変化、干渉具合、光の反射の差を認識し、大まかな分析対象の大きさや深さが想像することが多い。対象深さの目安としては、ほとんど目で認識できない場合数

nm レベル、わずかな変色数 10nm 程度、干渉色が現れる場合は 0.1 μm レベルと考えておく。局所領域の大きさを把握するには、光を用いる実態顕微鏡、金属顕微鏡、偏向顕微鏡などで確認するが、これらを用いても小さい場合には走査型電子顕微鏡などを利用する。

2) 分析装置の分析能

分析法の選定にあたって最も重要なことは、分析の目的はなにかということである。その目的にしたがって、装置の分析情報、分析の大きさ、深さ、分析対象元素、感度、定量性、装置の利便性、コストなどを鑑みて選定しなければならない。特に、分析目的を明確にしていない場合には最適な分析装置が選択できず、分析費用、時間がかかる割に分析結果が得られない。また、適切でない分析法を採用すると誤ったデータに翻弄されかねない。

各種分析装置の分析範囲を図9に模式的に示す。面積分解能は、微小部分の分析では重要である。面積分解能は入射ビームの大きさと試料内部での散乱などに依存する。面情報を得る分析法としては、電子ビーム、イオンビームが用いられる。電子ビームは数 nm に絞ることができることでイオンビームより優れている。入射ビームと応答粒子の性質から、AES で数 10nm、SIMS サブ μm、EPMA、PIXE で数 μm である。X 線は絞ることが困難なため、情報の取り出し領域を制限して面の分析が可能となる。マイクロ XPS では、数 10 μm の分析が可能である。しかし、測定面積が小さくなると信号量の著しい減少があり、強力な X 線発生装置、測定の積算回数の増加による分析時間がかかるこ

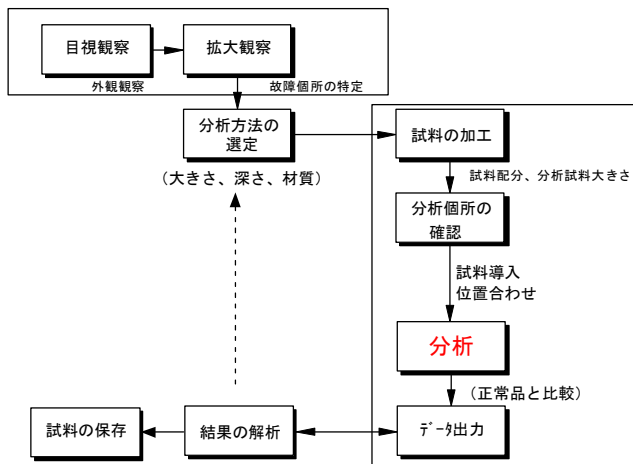


図8 分析の流れ

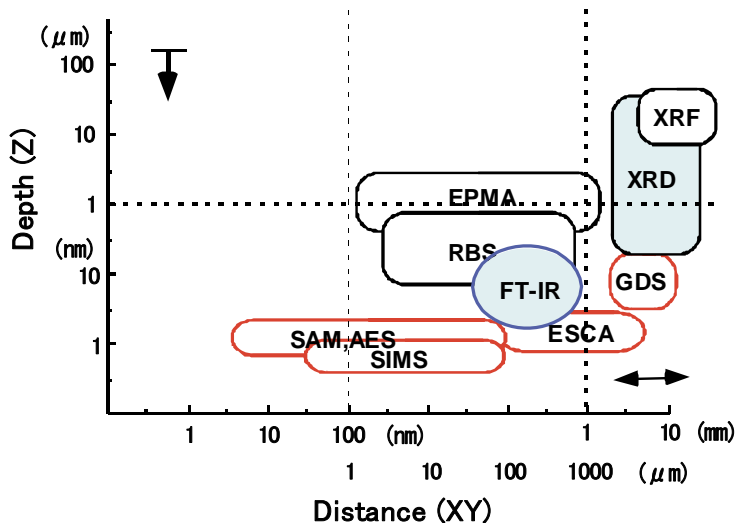


図9 分析装置の分析エリア

とを覚悟しなければならない。深さ分析は、SIMS<光電子系 (AES、XPS) <GDS、RBS<EPMA<XFSの順に大きい。分析感度は、分析面積×深さにおける検出元素濃度が目安となる。

分析による試料へのダメージは、X線系 (XFS、XPS)、高速イオン系 (RBS)、電子線系 (AES、EPMA) は小さく非破壊的である。一方、SIMS、GDS は表面を削りだすため破壊分析である。

深さ方法への分析は、RBSが非破壊で1μmに至る表面情報が得られる。スパッタを用いるSIMS、XPSは、スパッタ速度が遅いことや不均一になるためから1μmまでが目安となる。RF-GDSは、スパッタ速度が0.05μm/s程度と高速であり、10μm程度の深さの分析に適用できる。EPMAを用いる場合には、試料を切断し、断面での点・線・面分析で評価する。

また、各分析法における元素分析範囲は、SIMS：H～、AES、XPS：Li～、RF-GDS：H～、EPMA、PIXE：B～ (WDX型)、RBS (Li～)、EDX型 (Na～ 軽元素対応型はB～) である。一般に、X線放出現象を利用する分析法は軽元素に対する感度は悪い。

なお、定量分析では、X線を用いるXFS、EPMA、PIXEは感度が比較的高く、定量分析が確立している。XPS、AESは、測定ピーク強度と元素の感度係数を用いる半定量法である。SIMSは、検出感度は高いが、その定量にあたっては誤差が大きくなることに注意しなければならない。分析値の評価にあたっては、局所における組成の不均一性、表面層からバルクへの組成の傾斜、選択スパッタなどが起こっていることにも配慮する必要がある。表面分析で得られた分析値は、あくまで測定領域の平均情報であることを認識するとともに、試料の比較によってのみ意味をなす場合も多いことも考えておく必要がある。

3. 4. 腐食トラブルの解析手順

腐食トラブルが発生した場合、試料をむやみに触れたり、安易に分解したりすることがある。腐食要因の解析では、試料の取り扱いに十分注意を払うことから始まると考えるべきである。このため、最初から腐食部分を素手で触れることやテープで腐食生成物をいきなり採取するようなことは避けるべきである。試料の取り扱いに問題があると、いくら高度な分析機器を使用しても期待される結果が得られないばかりか、解析そのものを困難にする。

図10に腐食の原因解析の手順を示す。分析の依頼にあたっては、腐食部品の材質、図面、近傍の部品の材質、その部品の生産工程表、

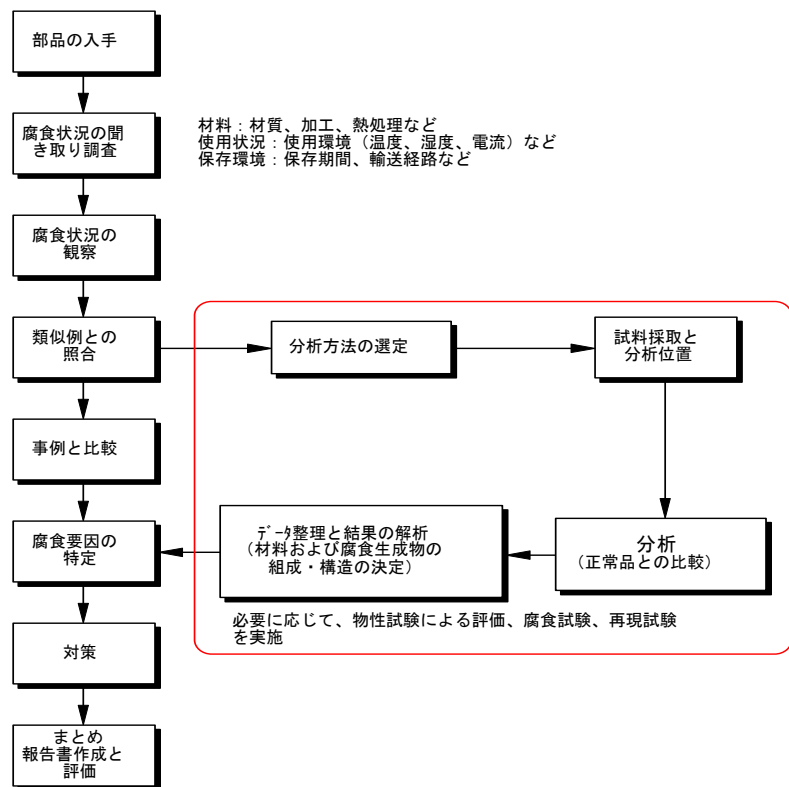


図10 腐食要因の解析手順

保管場所、使用環境などをまとめておくことが、解析時間の短縮と分析費用の軽減に有効である。

分析に用いる機器の選定は、聞き取り調査と過去の事例に基づいて、分析者は汚染物質の種類、腐食面積の大きさや深さを見積もり、装置の感度と得るべき分析データに応じて分析装置を選択する。

腐食解析に使用する分析機器としては、腐食状況の観察に実態顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM) が、表面分析に電子線マイクロアナライザ (EPMA)、蛍光 X 線分析装置 (XFS)、X 線光電子分光分析 (ESCA、XPS) が、腐食生成物の同定に X 線回折 (XRD) が、汚染物質が有機物の場合にはフーリエ変換赤外分光分析装置 (FT-IR)、ガスクロ分離型質量分析計 (GC-MS) が、表面に微量存在する無機イオンの検出にイオンクロマト (IC)、発光分析装置 (ICP) 等が用いられる。

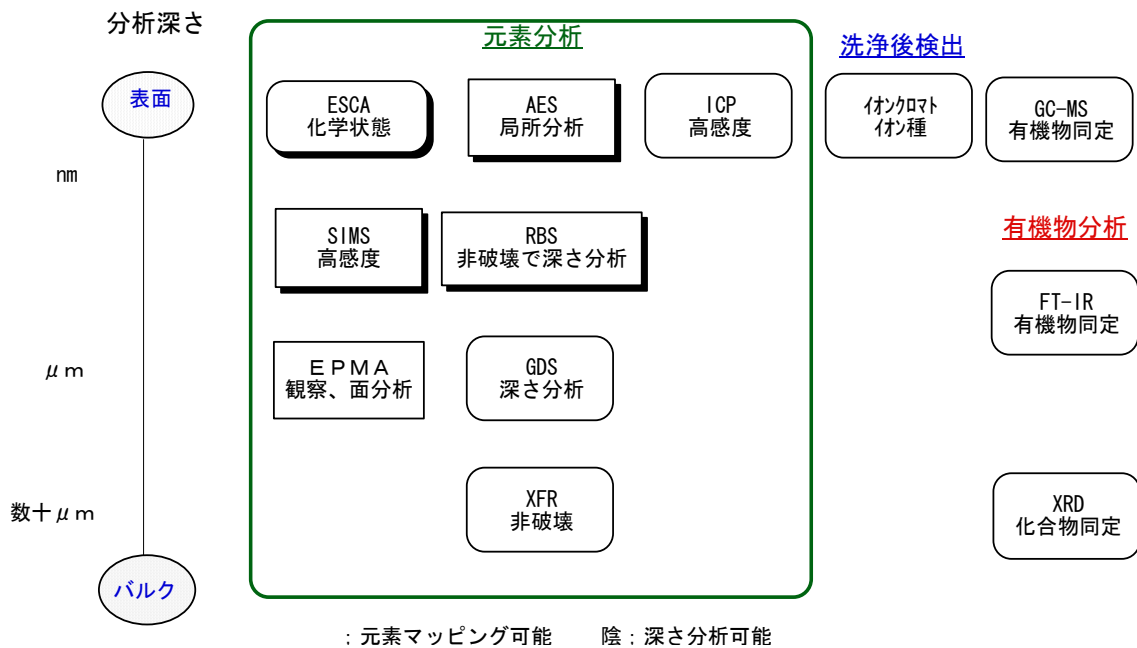


図11 分析機器分析の選定

3. 5. 機器分析の適用例

EPMA は、走査型電子顕微鏡に蛍光 X 線を測定する機構を付属した分析装置である。この方法は、試料表面を拡大観察し分析位置を特定できることで、ミクロな腐食の分析に有効な方法である。図 12 に、ニッケルめっき電池用接点の腐食ピットの EDX スペクトルを示す。腐食部分は塩素のピークが強く現れており、塩化物イオンが腐食を促進したことがわかる。EPMA では、

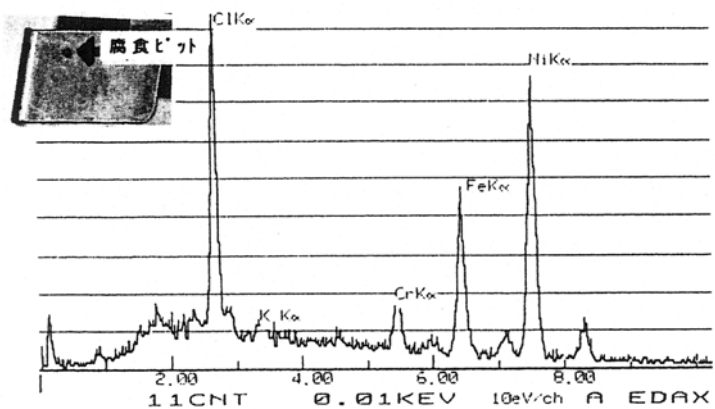


図12 Niめっき端子のEDX分析例 (SUS304素地)

元素の分布状況などの検討できる特徴がある。めっき品の腐食ピットの元素マッピングを**図 13**に示す。写真の白部分は元素の存在量が多いことを示しており、腐食の状況をより正確に把握することができる。

品物の表面の薄い汚染層を分析する装置としては、ESCA や AES が適している。これらの分析方法は、表面でのわずかな変色、汚染層、酸化物層などについて特に有効な分析法である。**図 14**に、変色したスズめっき端子の測定例を示す。めっき表面には亜鉛、ナトリウム、イオウ、塩素が存在しており、めっき液の付着によって腐食が引き起こされたと推定できる。

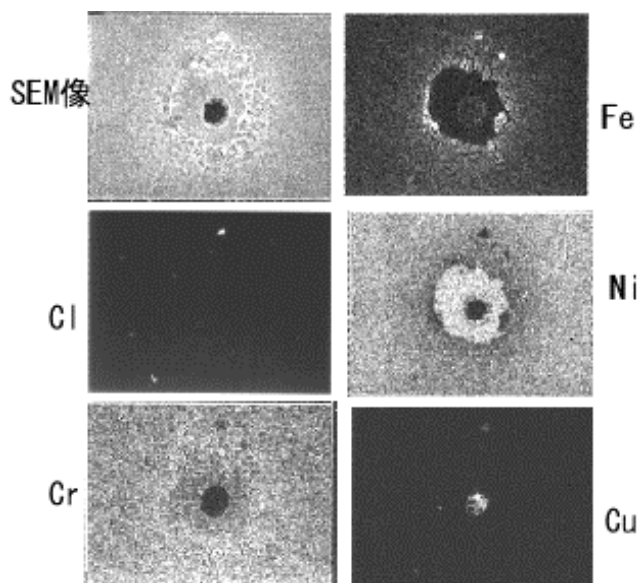


図13 腐食ピットの元素マッピング例
(鉄素地上のCu/Ni/Crめっき)

4. おわりに

腐食トラブルが起きた時には、その原因を特定し、適切な対応を迅速に採用することが必要である。なお、腐食を防止方法としては、環境条件を制御、金属を環境からの遮断、適正な材料の選定、電気化学的防食などの方法がある。これらの中から、耐食性、コストなどを考慮し、使用条件に適合した防食方法を選択する。腐食環境の隔離としては、外気の遮断、腐食性ガスや集塵フィルタの設置、除湿が効果的である。部品をポリ袋などに密封して出荷する場合には、梱包時の湿度を低く保つとともに乾燥剤を同封すること、逆に結露しにくいように通気パンチ孔を利用が効果的な場合もある。製造工程での汚染対策では、低ハロゲン含有フラックスへの切り替え、ハロンなどの洗浄

液の純度管理、塩素の含有量の低い薬品の使用、組み立て環境のクリーン化、水洗の工程の見直しと最終洗浄水の純度管理の強化などがある。また、保護膜の採用、異種金属腐食しにくい金属の組み合わせ、めっき皮膜の厚さの増加、材料の合金化による耐食性向上なども考えられる。

腐食現象は、様々な原因、環境などが重なって生じるので原因の特定が1つに限らないことも多い。このため、腐食・防食だけでなく製造・管理に対する広い知識を身につけるとともに、できるだけ多くに解析・分析経験に携わるなどの研鑽が技術者に求められる。

本資料は、第35回信頼性・安全性シンポジウム(2005/6/8 日本科学未来館 東京)から構成したものです。参考とされる場合の出典は、第35回信頼性・安全性シンポジウム発表報文集財団法人 日本科学連盟 p.241 (2005) を明記ください。

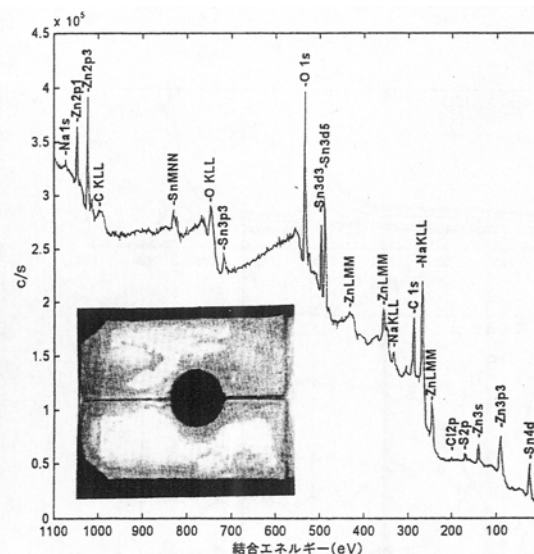


図14 スズめっき端子のESCA測定例