



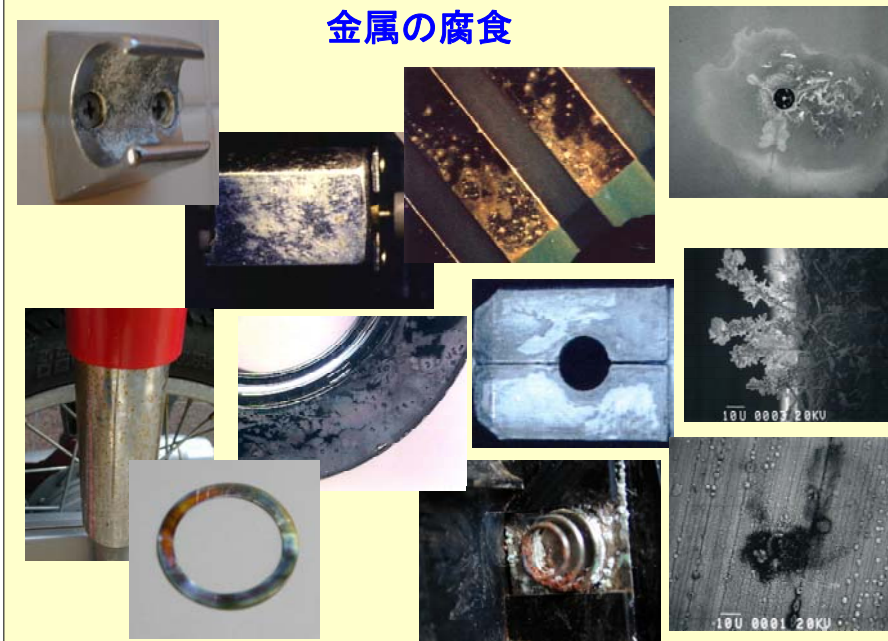
めっき皮膜の腐食と分析

—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

- 腐食とその加速因子
 - 腐食とは？
 - 腐食を加速する因子
- めっき皮膜の耐食性
 - めっき皮膜の耐食性
 - 耐食性の向上法
- 腐食原因解析への表面分析の適用
 - 各種分析方法の特徴
 - 表面分析のプロセスと分析法の選定ポイント

金属の腐食



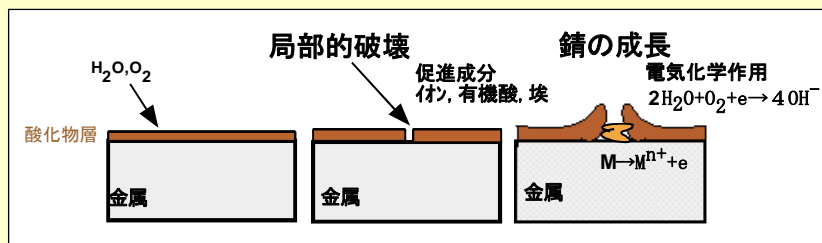
腐食損失度の例

腐食形態	%
全面腐食	31.5
応力腐食割れ&疲労腐食割れ	23.4
孔食	15.7
粒界腐食	10.2
エロージョン・キャビテーション・フルッチング	9.0
高温腐食	2.3
溶接腐食	2.3
温度差腐食	2.3
すき間腐食	1.8
選択腐食	1.1
水素脆化	0.5
ガルバニ腐食	0.0

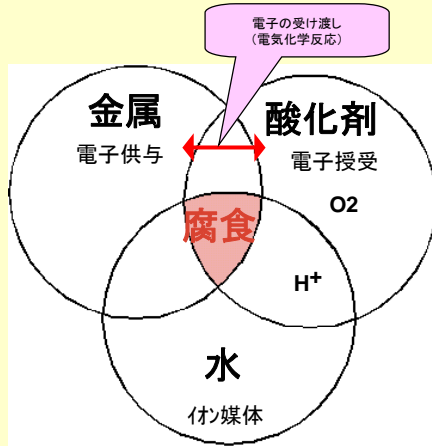
2年間の解析例 (Du Pont Comp. Report)

腐食とは？

我々の環境では酸素、水が存在している。金属と酸素の親和性は高いため、我々の環境下では表面に酸化物が形成している。この状態では、まだ腐食が問題になることは少ない。一般に、腐食が問題になるのは、生成した酸化物層の一部が破壊され、目視や電気的性質、化学的性質等で問題が発生するレベルに成長した場合である。腐食を促進する因子としては、水、ハロゲンを含む無機アニオン、有機酸、ほこりなど多くのものがある。



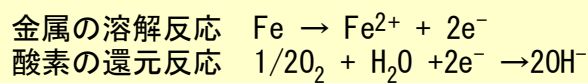
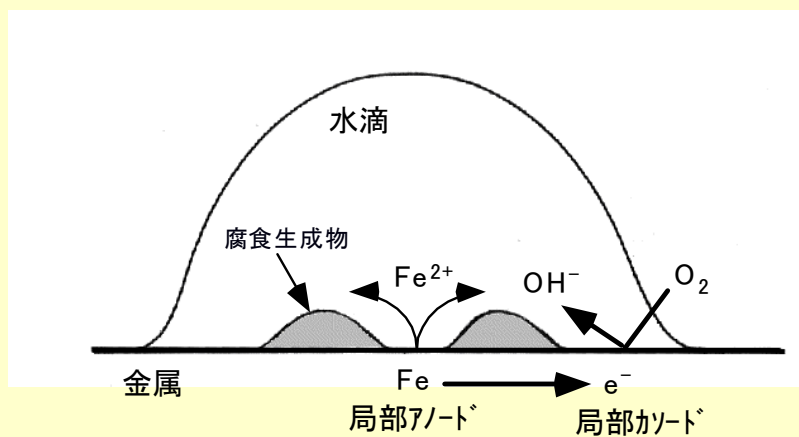
腐食反応が進行する条件？



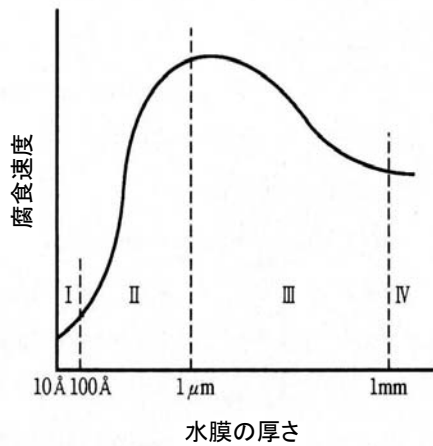
水の役割

1. 水は金属の腐食させる酸化剤が存在できる。
2. 金属が酸化された金属イオンを安定化できる。
3. 金属イオン、酸化剤などのイオンの流れを形成する(腐食電池の形成)。
4. 水酸化物、酸化物が安定に存在できる。

腐食反応？



大気腐食



I ; 乾き大気腐食

表面に液膜が存在せず、腐食速度は小さい

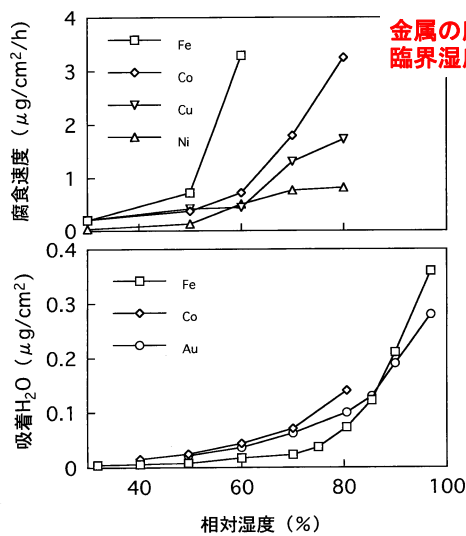
II ; 湿り大気腐食

相対湿度が100%以下で、金属表面には目に見えない薄い水膜で覆われているときで、腐食速度は水膜が厚くなるにつれて大きくなる

III、IV ; ぬれ大気腐食

表面が水に覆われている状態で、結露、雨、霧などによりミクロンレベルの水膜が存在した状態で腐食速度は比較的大きい

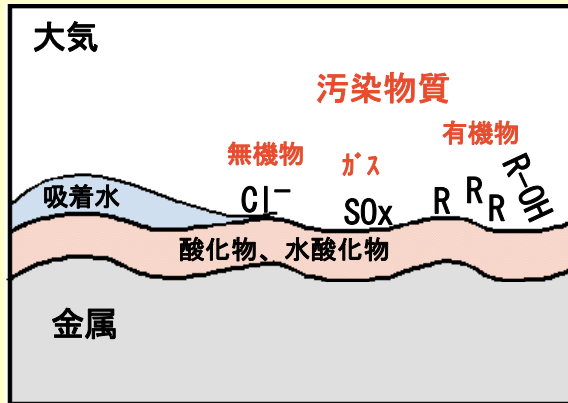
湿度が及ぼす金属表面の吸着水量と腐食速度への影響



金属の腐食速度を増加する臨界湿度が存在する

金属表面の汚染

金属表面には、様々な汚染物質が吸着している。

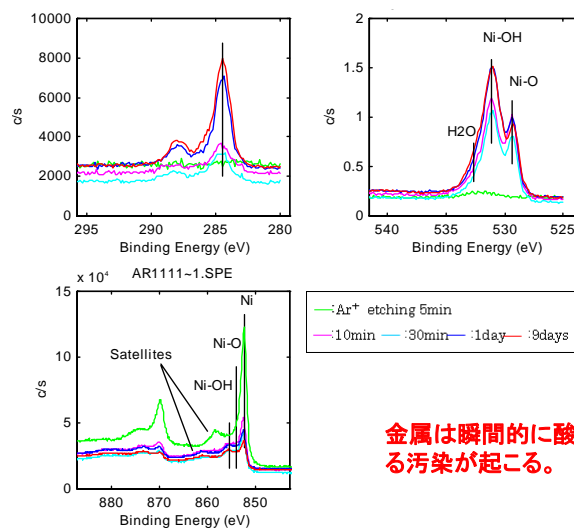


様々な汚染物質

- ・洗浄剤
- ・めっき液
- ・フラックス
- ・前処理剤
- ・人間の汗
- ・腐食性ガス
- ・油
- ・ホルマリン
- ・カルボン酸
- ・フッ化物、シリコン

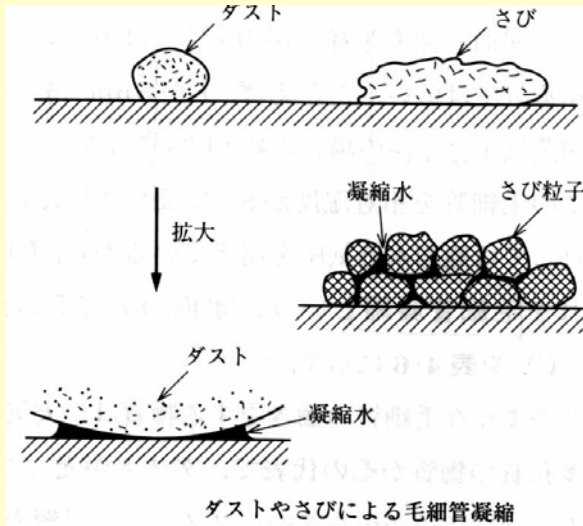
クリーンな環境であっても微量な汚染は生じる。

空気中での金属の表面変化



金属は瞬間的に酸化と有機物による汚染が起こる。

毛細管現象による飽和蒸気圧の低下



凹水面の曲率半径 (10^{-6} mm (nm))	$(p_1/p) \times 100$ [%]
50	97.9
20	94.7
10	89.8
5	80.6
3	69.8
2	58.3
1	34.0

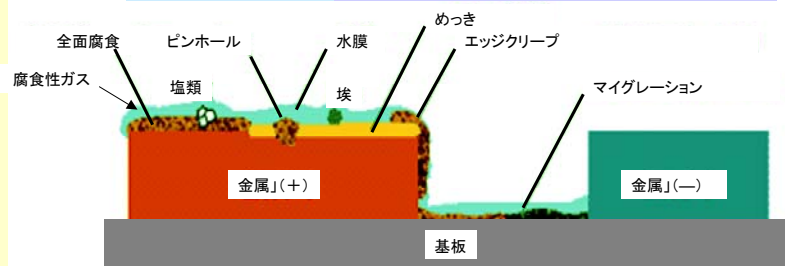
p : 平水面上の飽和蒸気圧
 p_1 : 凹水面上の飽和蒸気圧

表面状況による臨界湿度

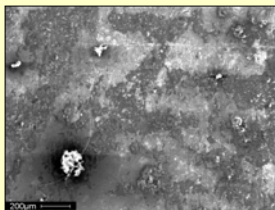
表面状況	臨界湿度 (%)
清浄な空気中の表面	100
食塩付着	78
清浄な大気中でさびた表面	70
Sox汚染空気中の清浄表面	65
食塩水中でさびた表面	55
塩化カルシウム付着表面	35

大気腐食によるトラブル

マイグレーション	印加電圧での金属の溶出と再析出
ピンホール	貴金属めっきの下地金属の選択腐食
クリープ	腐食生物の広がり
ウイスキー	スズ、亜鉛めっき上でのひげ結晶
フレッティング	繰り返し摺動での電気接点、コネクタの接触不良
応力腐食割れ	応力下での腐食による破断
局部腐食	塩などの付着による孔食、接触部の隙間腐食
全面腐食	金属全面における腐食



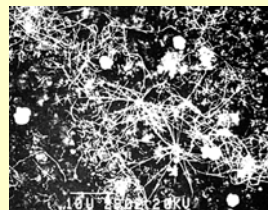
電子部品のトラブル例



Znめっきの全面腐食



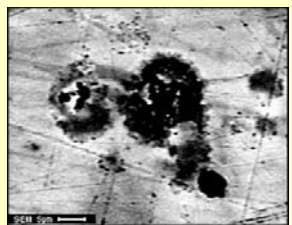
Cuのマイグレーション



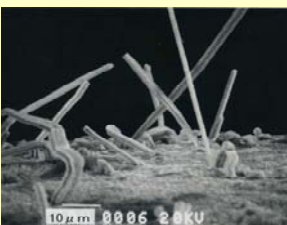
Cu₂Sのクリープ



放電針(Ni/Auめっき)



Agめっきの孔食 (下地Ni)



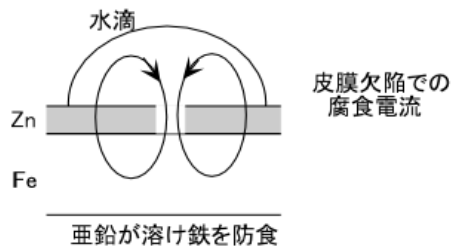
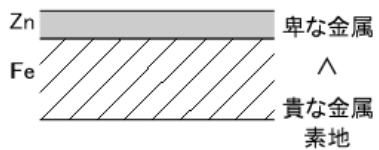
Snのウイスカ

めっき皮膜の耐食性

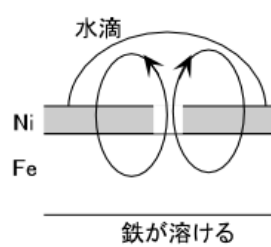
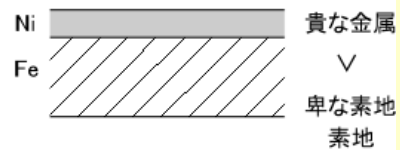
めっき皮膜の特性
めっき皮膜の耐食性向上法

めっき皮膜の耐食性

(a)犠牲溶解型めっき皮膜
めっき皮膜が溶解

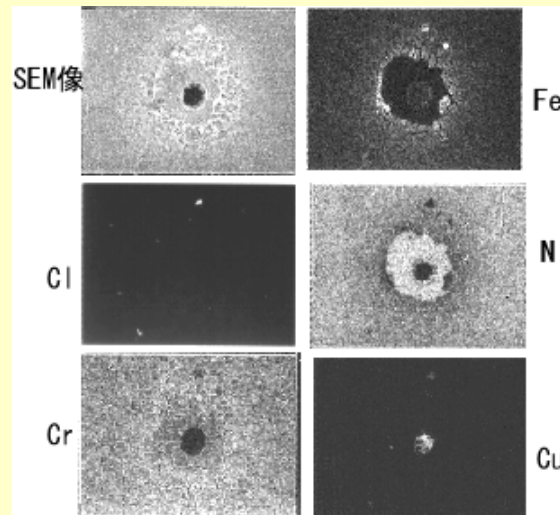


(b)バリアー型めっき皮膜
めっき皮膜は素地を保護



腐食ピットの測定例
装飾めっき(Cu/Ni/Crめっき)

EDX



めっき皮膜の耐食性を向上させるには？

- ① 皮膜欠陥を減少させる
- ② めっき皮膜の均一性を向上させる
- ③ めっき皮膜の厚みを増加する
- ④ めっき皮膜の構造を変える(多層化、合金化など)
- ⑤ 後処理(塗装、防錆剤、クロメート処理など)を行う
- ⑥ 使用環境に応じためっき皮膜を選定する

装飾めっきの例

仕上げめっき (クロム、ニッケル)

下地めっき②
(光沢ニッケル、半光沢ニッケル、鍍地銀ニッケル、トリニッケル等)

下地めっき①
(光沢銅、無光沢銅)


素地

仕上げめっき⇒ 色調、硬度、耐摩耗性

下地めっき②⇒ 光沢、半光沢、サテン、ペロア、シルキー、パール(中間研磨)
(外観、耐食性付与)

下地めっき①⇒ 光沢、梨地付与
(耐食性・密着性付与)

素地加工 — 仕上研磨(光沢)、梨地(ホーニング、サンドブラスト)、ヘアライン、スピンド、ダイヤモンド、各種模様



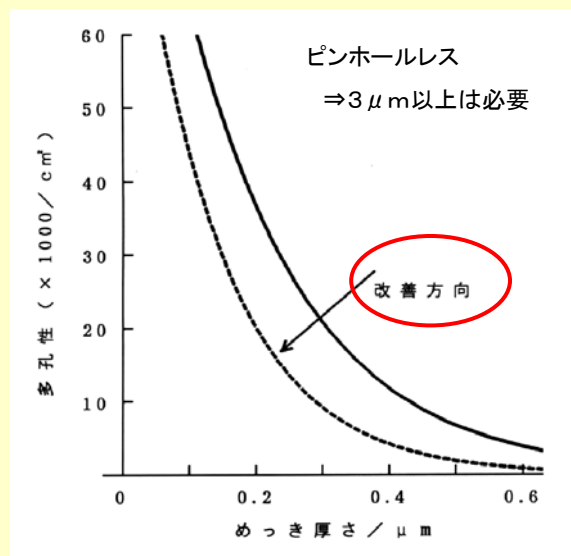
銀めっきパール仕上

表 装飾めっきにおける素材の加工、下地めっき、仕上げめっき例

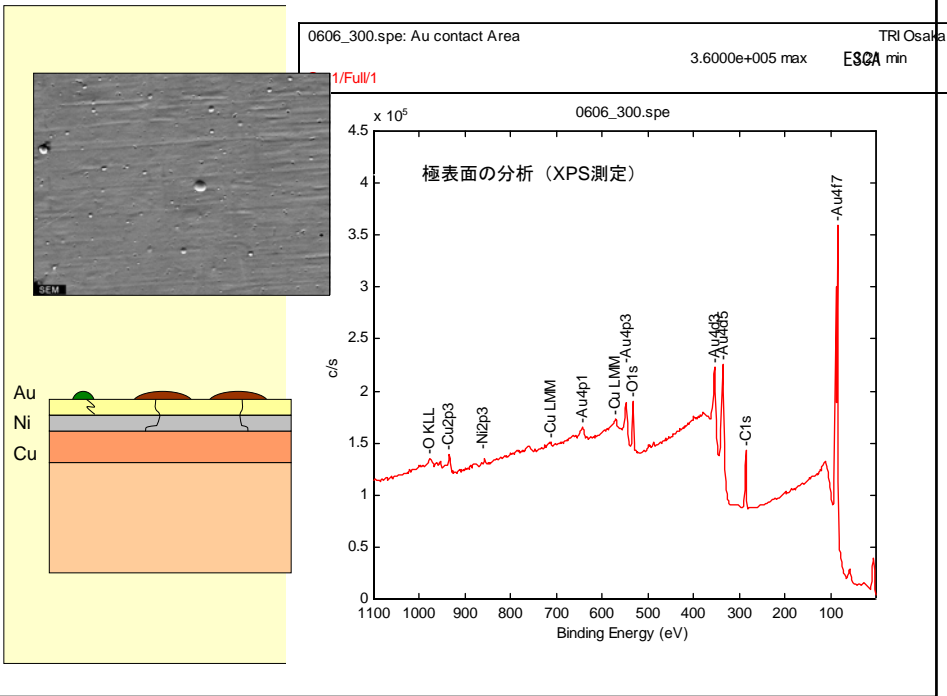
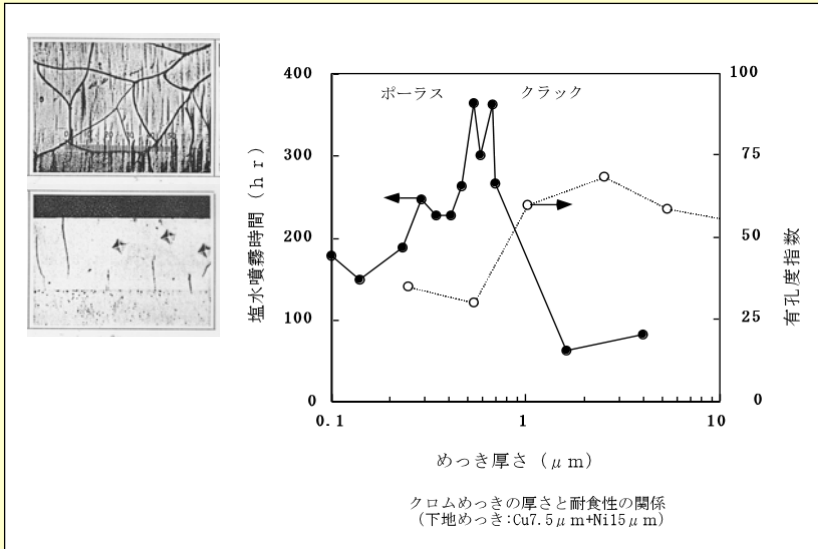
素材の加工性	下地めっき	中間層のめっき	仕上げめっき	化成処理	外装仕上
A.研磨	イ.Cuめっき	a.光沢Niめっき	1.Orめっき	i.硫化処理	①クリヤー塗装
B.ドライホーニング	ロ.Niめっき	b.光沢銅めっき	2.黒色Crめっき	ii.酸浸漬による着色	②着色塗装
C.液体ホーニング		c.梨地状Niめっき	3.黒色Niめっき		
D.成型加工 (プラスチック)			4.Auめっき		
			5.Agめっき		
			6.Rhめっき		
			7.黄銅めっき		
			8.Sn-Co合金めっき		
			9.Sn-Ni合金めっき		
			10.Sn-Ni合金めっき		

電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)より

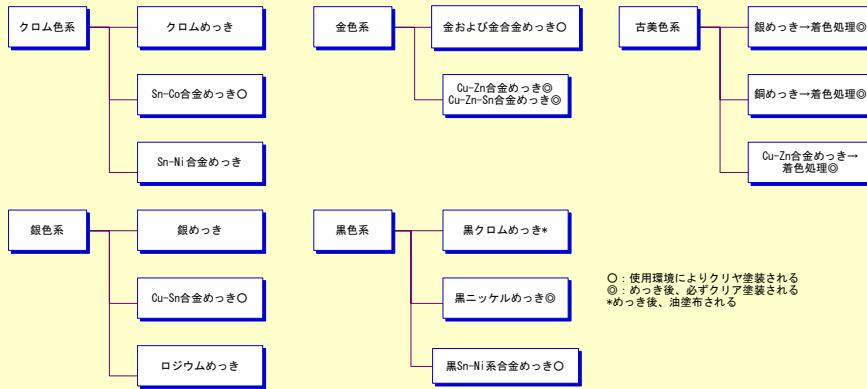
めっき厚さと多孔性



クロムめっきの厚みと耐食性 (クラック発生による耐食性低下)



装飾用めっき皮膜の種類



耐食性 (亜鉛めっきとクロメートの例)

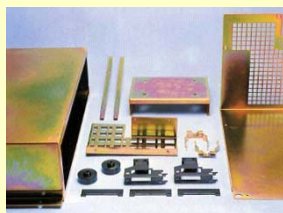
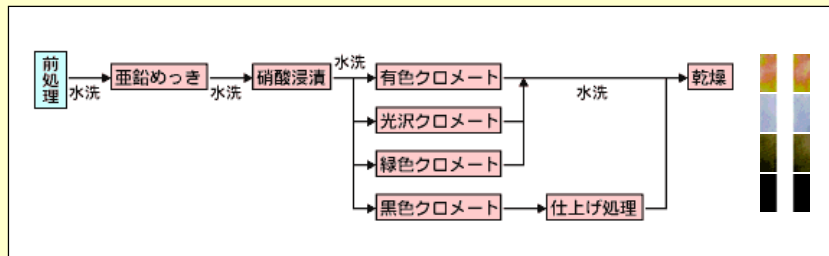


表 各種クロメート皮膜の耐食性比較の一例

皮膜種類	噴霧時間											
	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240	...	500
有色クロメート	0	0	0	0	2	4	5					
光沢クロメート	0	2	4	5								
黒色クロメート	0	0	0	0	0	2	5					
緑色クロメート	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...	2

試験品各5個、JIS H 8610 塩水噴霧試験。数字は白さび発生個数。

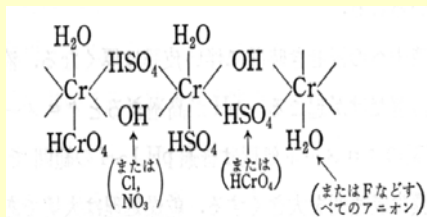


電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)より

めっき皮膜の耐食性向上の例

亜鉛めっきのクロメート処理

- (1) 亜鉛の溶解反応 ($Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$)
- (2) 還元反応 ($Cr_2O_7^{2-} + 4H_2 \rightarrow 2Cr(OH)_3 + H_2O$)
- (3) 化成反応 ($2Cr(OH)_3 + CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow$
 $Cr(OH)_3 \cdot Cr(OH) \cdot CrO_4 \cdot H_2O$)



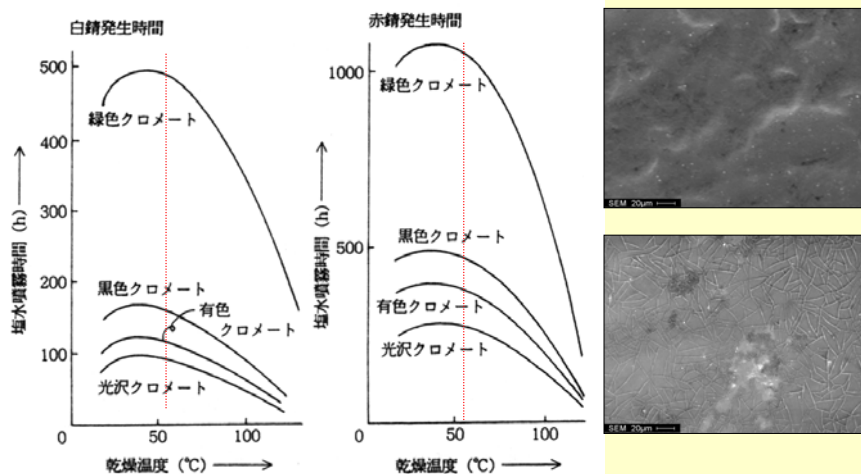
膜厚 光沢<有色<黒色<緑色
(約10~20%程度の6価クロムを含む)



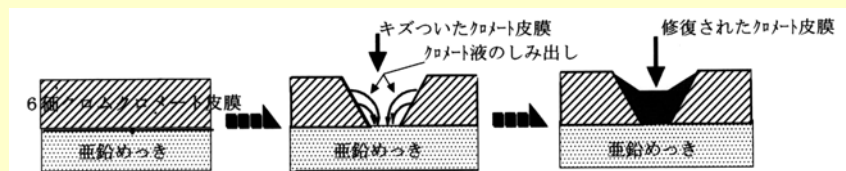
クロメート皮膜
Znめっき
鉄鋼

めっき皮膜の耐食性向上の例

亜鉛めっきのクロメート処理

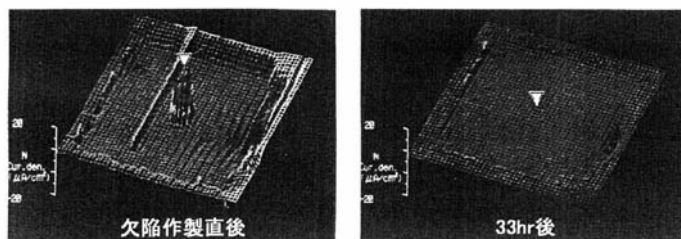


6価クロムクロメート皮膜の自己修復性（模式図）



クロメートの自己修復観察（走査振動電極による観察）

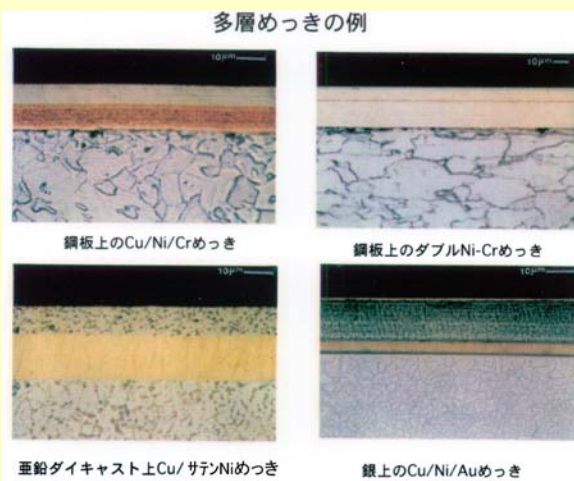
須田ら、材料と環境、46,99(1997)より



めっきの構造（断面）

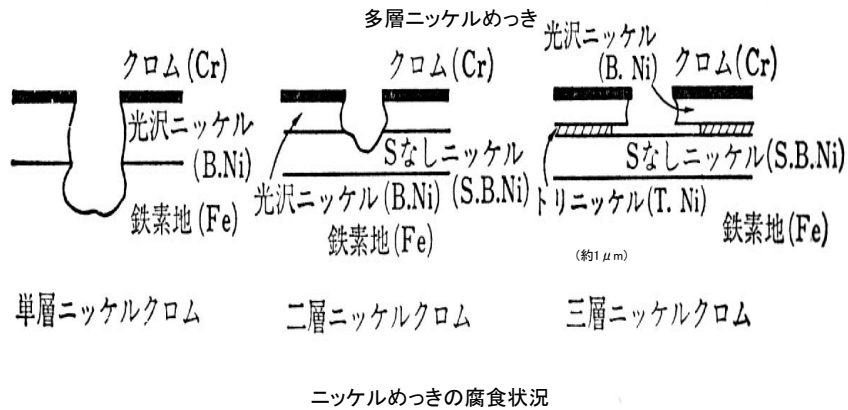
単層のめっきだけではなく、幾つかのめっき金属を組み合わせを行うことも多い。物理的性質・化学的性質の異なる金属を多層化することによって、外観、装飾、耐食性、ハンダ付け性、金属同士の拡散抑制などの機能性が得られる。

多層めっきの例



鈴木(愛知県工業技術センター)らによる

めっき皮膜の耐食性向上の例

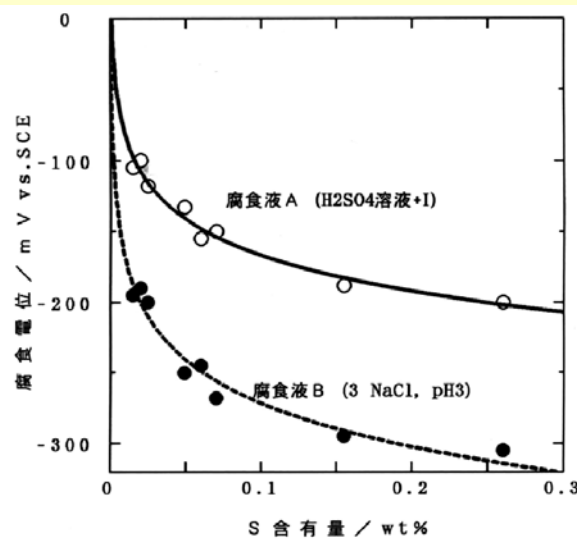


ニッケルめっきの腐食電位がS含有量に依存することを利用する!!

Sなしニッケル(S.B.Ni) > S約0.05% 光沢ニッケル(B.Ni) > S 0.1~0.2% トリニッケル(T.Ni)

Niめっき皮膜中のイオウ含有量と腐食電位

Sなしニッケル(S.B.Ni) > S約0.05% 光沢ニッケル(B.Ni) > S 0.1~0.2% トリニッケル(T.Ni)



めっき皮膜の耐食性向上の例

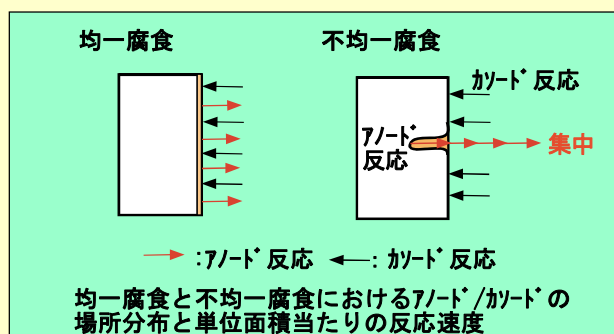
均一腐食と不均一腐食

均一腐食(全面腐食)

腐食の進行に伴い アノード、カソード位置が表面全体に均一に移動しながら全面が腐食する。

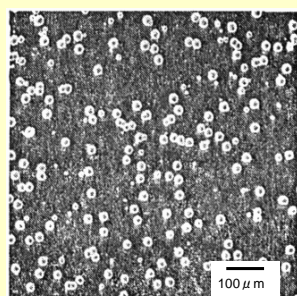
不均一腐食

腐食される場所(アノード位置)が固定される。このため腐食速度は、全面腐食にくらべ著しく増大する。



めっき皮膜の耐食性向上の例

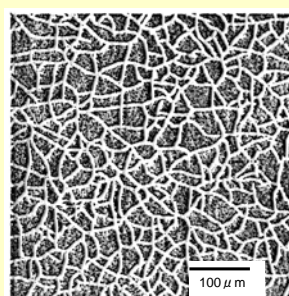
腐食電流の分散化



マイクロポーラスクロムめっき

非金属粒子(0.02 μm程度)を含んだニッケルめっきにクロムめっきを行う

孔数 約 2万~40万個/cm²



マイクロクラッククロムめっき

特殊なクロムめっき浴や応力の高いニッケルめっきを下地として多数のクラックを発生させる

クラック数 約400~600本/cm

環境に応じためっき皮膜の選定 (雰囲気)

腐食性ガスにおけるめっき皮膜の耐食性

発生源の例	腐食性ガス	優れている	やや劣る	劣る
重油の燃焼など	SO ₂	Sn、Zn、(Al)、 (Sn-Pb)	Ag、Ni-Cr、Au、 (Cu)、(SUS)	Ni
重油の燃焼、アーク放電など	NO ₂	Au、(Al)、(SUS)	Ag、Ni、Sn、Zn	(Cu)
下水処理、レーヨン・製紙工場、ダンボールなど	H ₂ S	Au、Sn、Rh、Zn、 (Al)、(Sn-Pb)	Ni、Ag-Sn Ni/Cr	(Cu)、(Ag)
食塩電解、半導体工場、滅菌	Cl ₂		Ag、Ni、(Sn-Pb)	Sn、Zn、(Cu)、 (SUS)
印刷・肥料工場、し尿処理、フェノール樹脂	NH ₃	Ag、Ni、Sn、Zn、 (SUS)	(Cu)、(Sn-Pb)	(Cu)、(Al)

()は金属

環境に応じた金属の選択 金属の腐食性は、環境で変化する

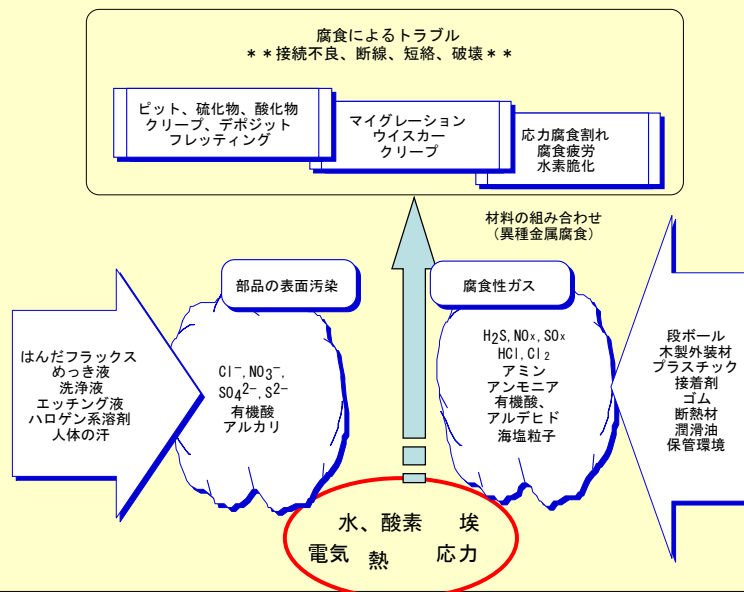
金属の電気化学系列			実環境中耐食性
貴/卑	イオン化反応	E* (V vs. SHE)	
↑ 貴	金 Au/Au ³⁺	1.5	
	パラジウム Pd/Pd ²⁺	0.99	
	銀 Ag/Ag ⁺	0.80	
	銅 Cu/Cu ²⁺	0.34	
	鉛 Pb/Pb ²⁺	-0.13	
	ニッケル Ni/Ni ²⁺	-0.25	
	コバルト Co/Co ²⁺	-0.28	
	鉄 Fe/Fe ²⁺	-0.44	
	亜鉛 Zn/Zn ²⁺	-0.76	
	クロム Cr/Cr ³⁺	-0.74	
	マンガン Mn/Mn ²⁺	-1.19	
	ジルコニウム Zr/Zr ²⁺	-1.54	
	アルミニウム Al/Al ³⁺	-1.66	
	チタン Ti/Ti ²⁺	-1.63	
↓ 卑	マグネシウム Mg/Mg ²⁺	-2.37	低

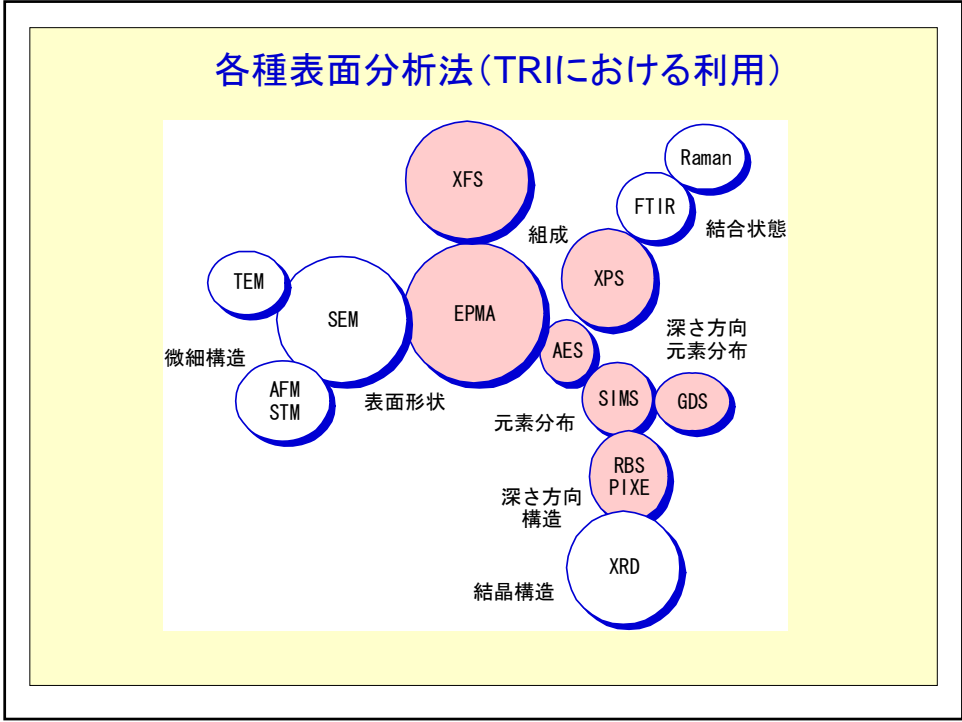
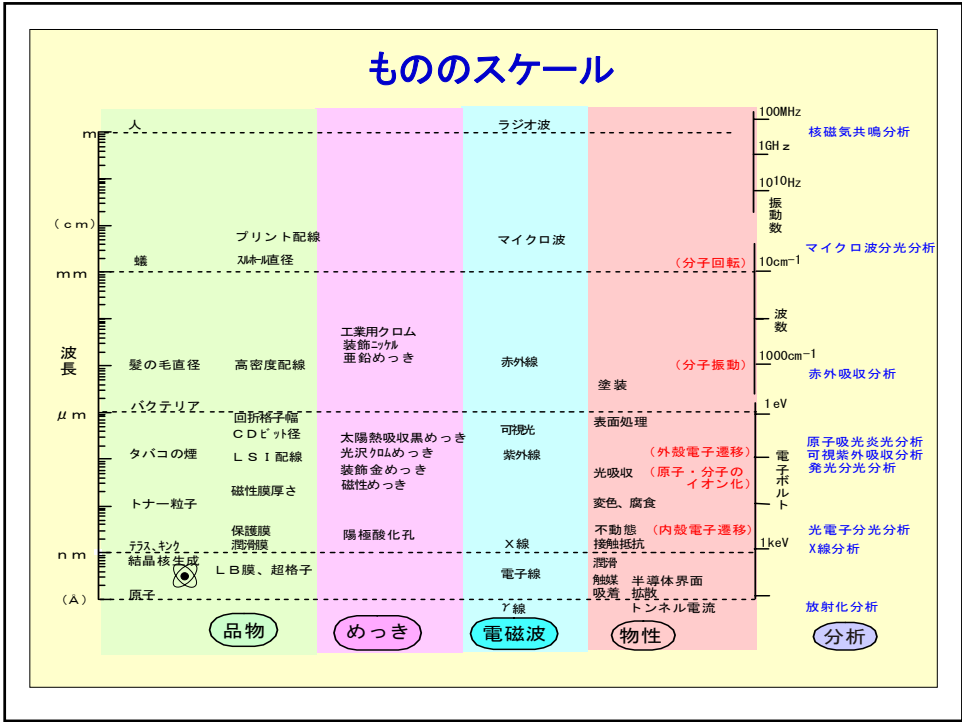
腐食因子の解析

分析法
分析の手順と選択ポイント
解析例

大気腐食を促進させる因子

(電子部品の場合)

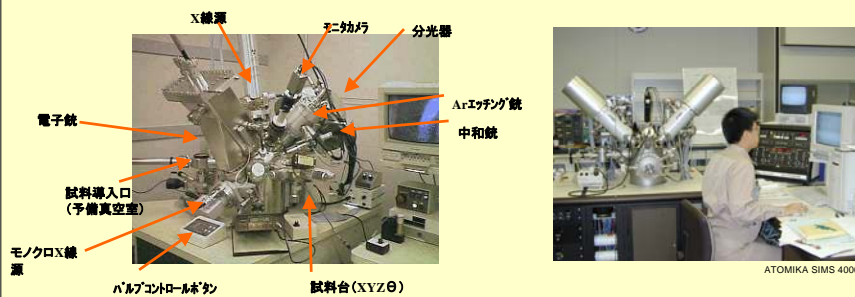




最表面層の分析

nmレベルの分析
(数原子～数十原子層)

- ①電子分光分析
X線光電子分光分析(ESCA, XPS)
オージェ分光分析(AES)
- ②二次イオンを用いる分析
二次イオン質量分析(SIMS)



表面層の分析

0.1 μm ～数 μm レベル

- ①電子を用いる分析
X線マイクロアナライザ(EPMA)
- ②発光を用いる分析
発光分光分析(GDS、OES)



バルク分析の表面分析への適用

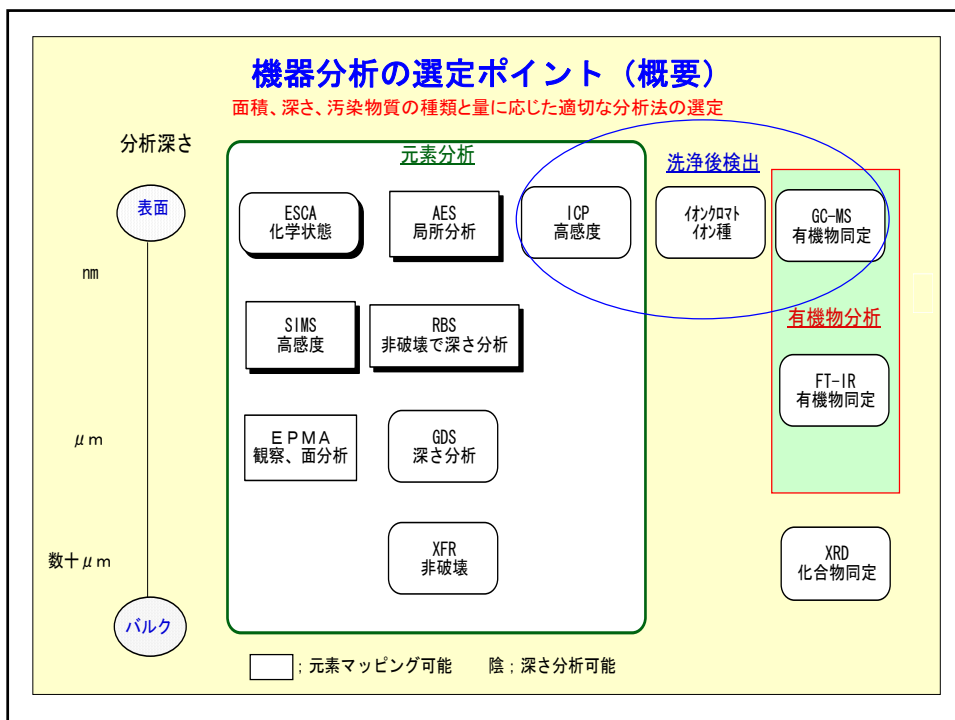
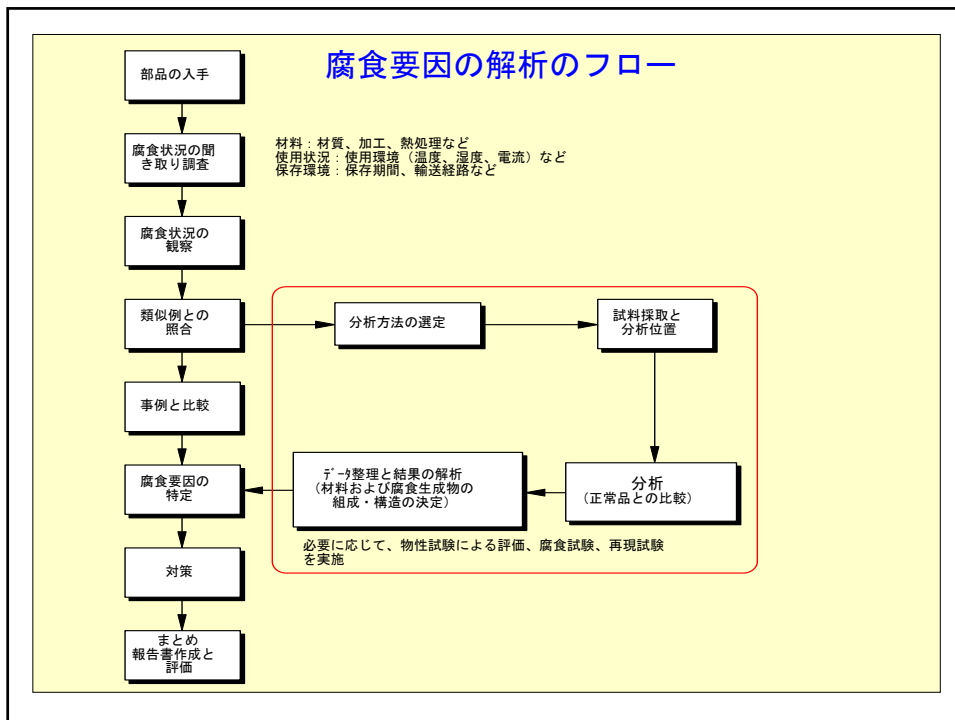
- ① 蛍光X線分析
- ② 洗浄による表面分析
 - ICP発光分光分析
 - 原子吸光法
 - イオンクロマト



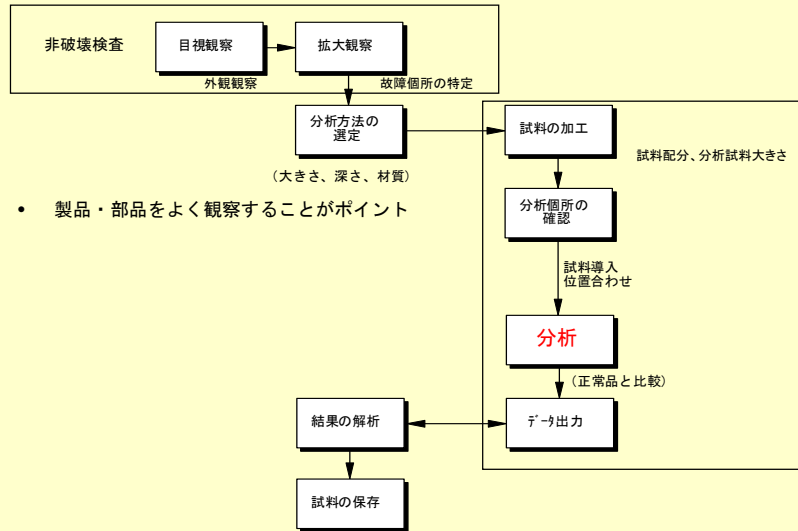
表面分析法の適用例

	偏折 介入物	結晶 粒界	破断 面	ふくれ	バルク 分析	微量 不純物	薄膜 表面処理	塗装	拡散	腐食	汚れ 変色	酸化 不動態膜	潤滑 摩耗	接着 ぬれ	触媒
X線分析															
X線マイクロアナリス	◎	○	◎	○	○		◎	△	○	◎	△	○	○		
蛍光X線分析	△	△			◎		◎	○		◎	△	○	○		
X線回折							△			○	△	○			△
電子分光															
X線光電子分光分析		○	○		○		◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	○
オージェ電子分光分析	○	◎	◎	○			◎		◎	○	◎	○	○	○	○
質量分析															
2次イオン質量分析	○	○	◎	○		◎	△		◎	△	△	○	○	△	△
発光分光分析															
グロー放電分光分析					◎	△	◎	△	○		○	○			
赤外分光分析								◎		△	△			△	○

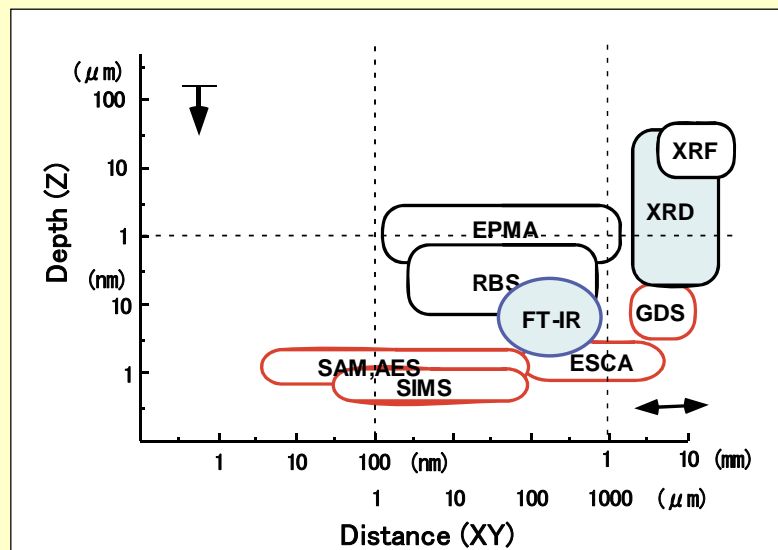
◎: 特に優れている、○優れている、△: 可能である(評価は厳密なものではない)



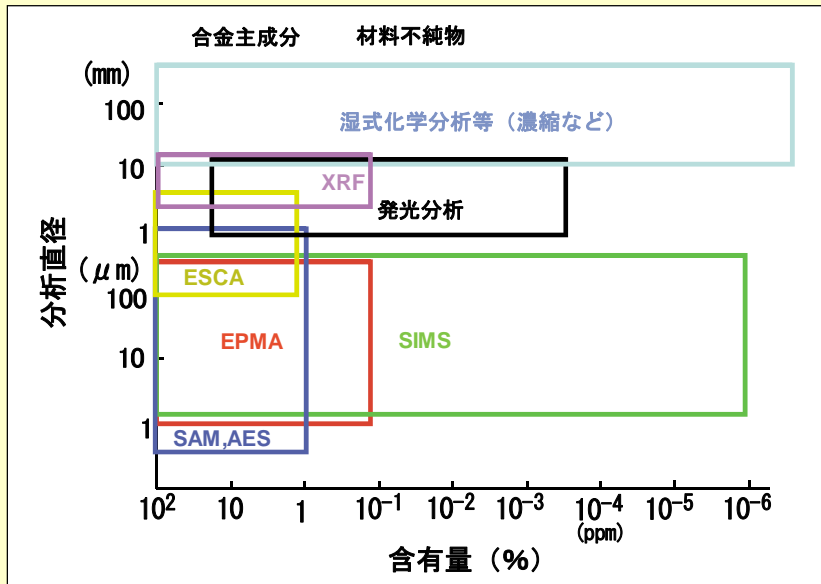
分析のフロー



分析装置の選定ポイント

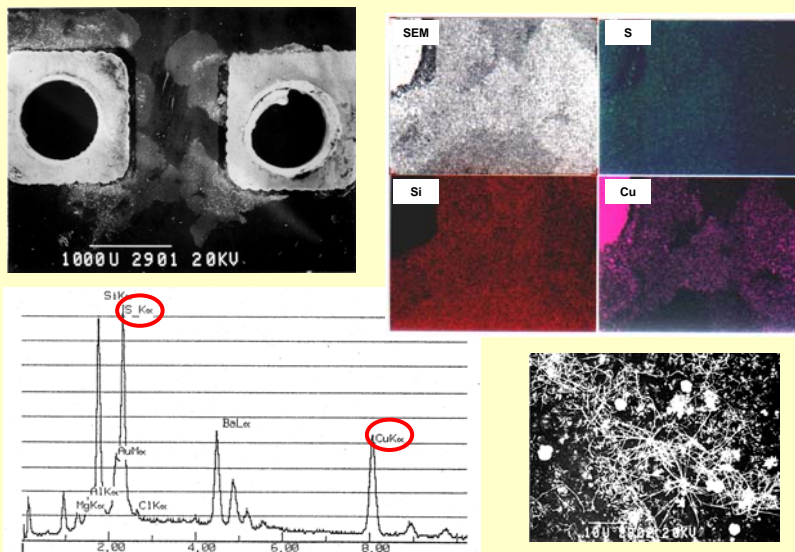


分析装置の選定ポイント（大きさと感度）



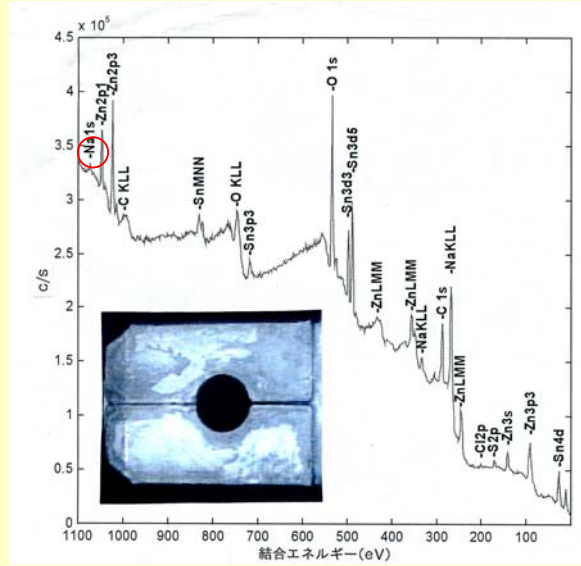
硫化銅のクリープ プリント基板

EDX



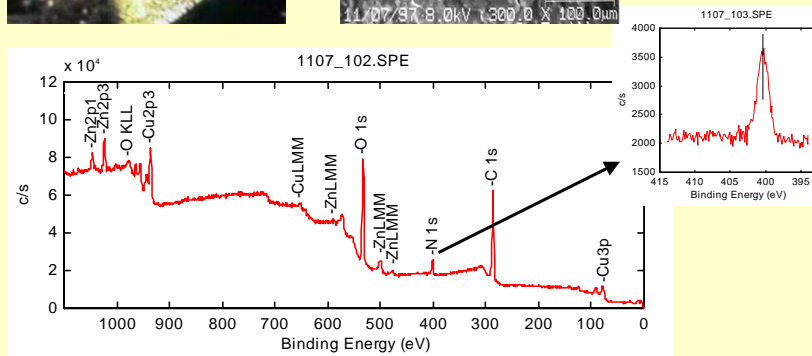
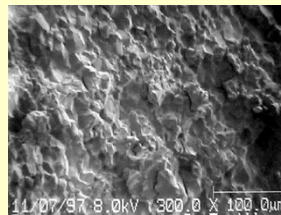
スズめっき端子の変色

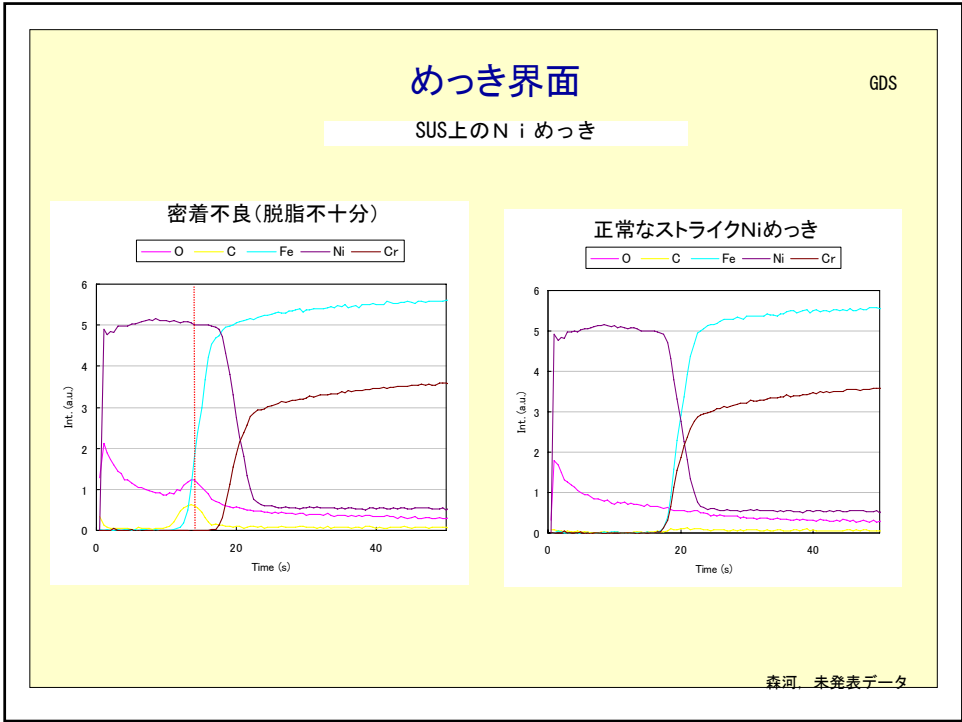
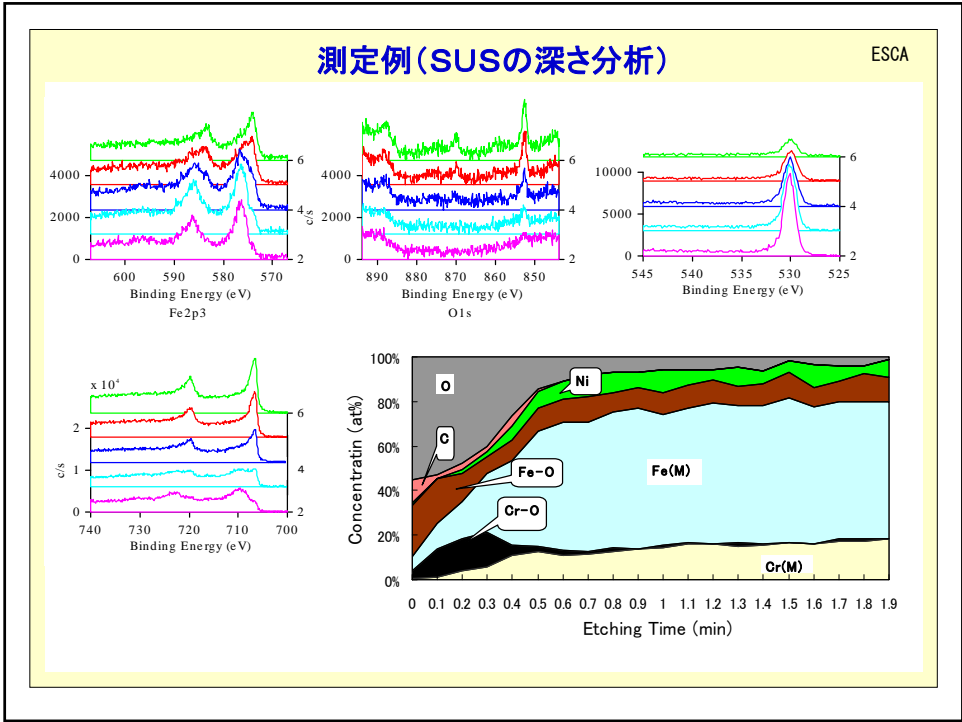
ESCA



測定例 (黄銅の応力腐食割れ)

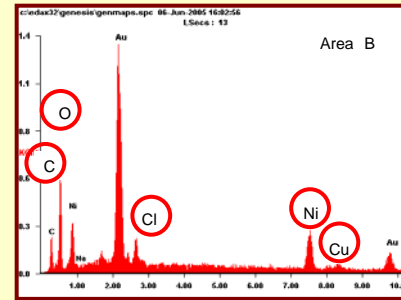
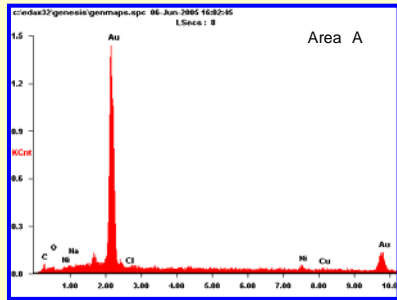
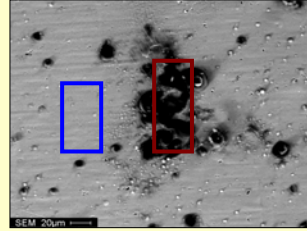
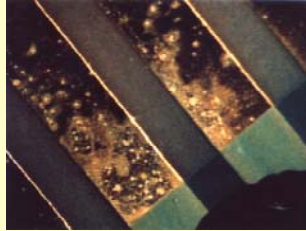
ESCA



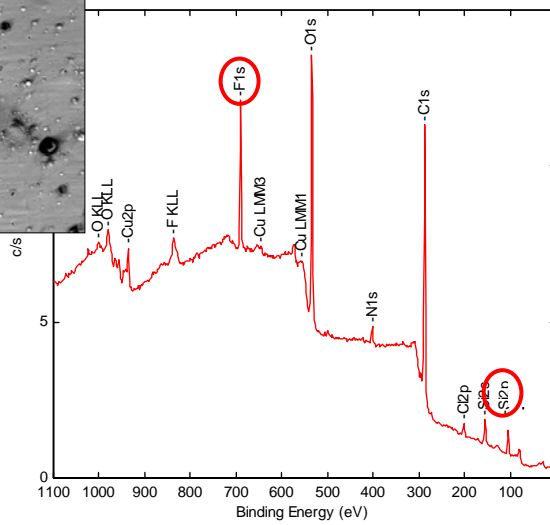
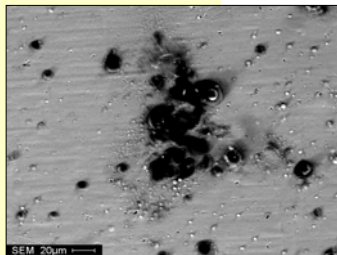


プリント基板(金めっきコネクタ)

EDX

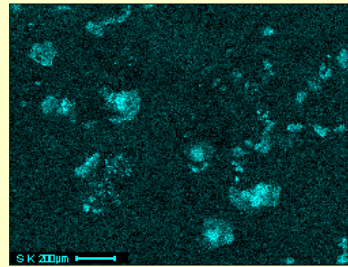
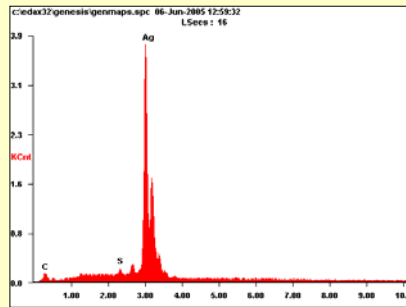
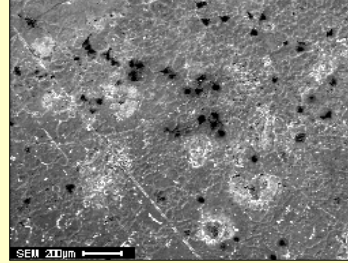
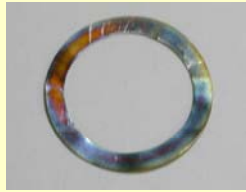


0606_350.spe: Dirty Au contact Area
 05 Jun 3 Al mono 150.0 W 0.0 0.0° 187.85 eV 1.3558e+005 max 4.82 min
 Sur1/Full/1 TRI Osaka ESCA



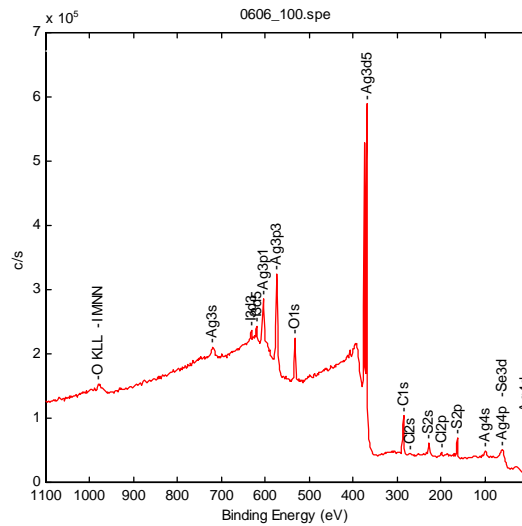
銀の変色

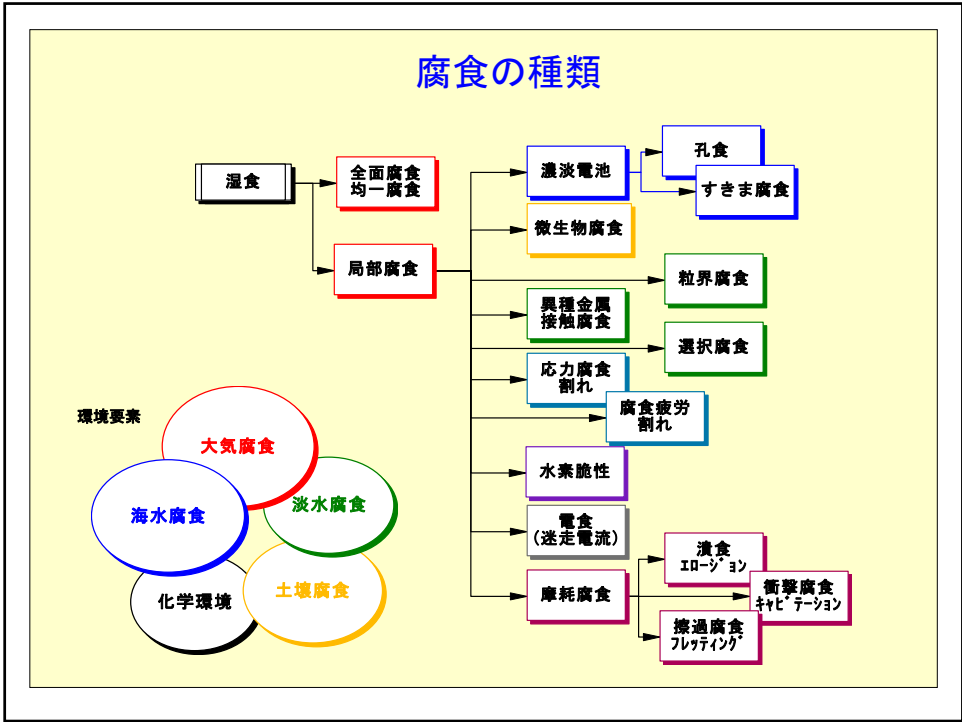
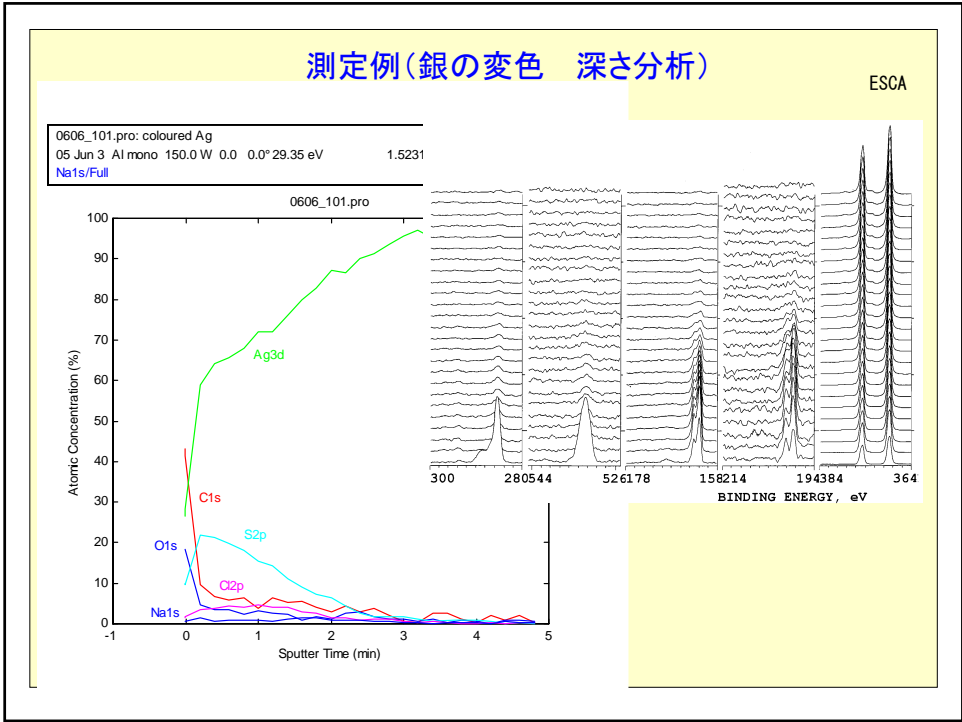
EDX



0606_100.spe: coloured Ag
 05 Jun 3 Al mono 150.0 W 0.0 0.0° 187.85 eV 5.8892e+005 max 55.04 s
 Sur1/Full/1

ESCA





分析法の選定

分析はどこまで
するか？

分析の費用、装
置、人手は？

分析に要求す
ることは？

試料の性質
は？

分析対象はなにか？
分析対象の濃度範囲は？
分析の精度は？
分析に許される時間は？
分析の頻度は？
費用と人は？
機器の対応は？

