

# 各種金属腐食生成物及び表面処理工程液の元素及び化合物情報のデータベース化

材料科 吉岡正行 植松俊明 菊池圭祐\* 望月智文 伊藤芳典

## Creation of a database of information about elements and inorganic compounds in various metal corrosion products and surface treatment process liquids

Masayuki YOSHIOKA, Toshiaki UEMATSU, Keisuke KIKUCHI,  
Tomofumi MOCHIZUKI and Yoshinori ITOH

Products with metal plating and/or surface treatment are rarely found to have a poor appearance due to corrosion and discoloration.

In general, causes of a poor appearance are investigated by means of element analysis.

So, in this research, we experimentally generated corrosion and discoloration on products with metal plating and/or surface treatment. In this regard, we carried out an element analysis using a fluorescence X-ray analyzer and compound analysis using an infrared spectroscopy analyzer.

As a result, a large amount of data on corrosion products of various metals was acquired and analyzed, and a database was created using this data.

Ultimately, we have been able to identify the cause of many cases of corrosion and discoloration brought in by customers.

Keywords : surface treatment, corrosion products, element analysis, compound analysis

キーワード：表面処理、腐食生成物、元素分析、化合物分析

### 1 はじめに

輸送機器産業分野における世界的なEV化の流れを受け、モーター、バッテリー、電装品等に必要な各種電極材料（端子、接点等）用のめっきとして、Ag（銀）、Sn（錫）、Cu（銅）めっきの需要は増加傾向にあり、さらに構造材・筐体における軽量化の主役のひとつであるAl（アルミニウム）材の表面処理品の需要増も予測されている。

出荷前後のめっき等金属表面処理製品に発見される腐食・変色等の外観不良について、それらの生産ラインには多種多様な薬品・薬液等の腐食促進要因が存在するため、表面処理企業は原因の特定と対応・対策に苦慮している。

従来、それらの原因調査のアプローチ手法の一つである「元素分析」だけでは原因と思われる薬品・薬液等の特定には不十分なケースが多くあった。理由として、工場内の工程には多種の薬品・薬液が存在し、それらに含まれる成分元素はCl（塩素）、S（硫黄）、Na（ナトリウム）、K（カリウム）等の元素が多いことか

ら、これらが検出されても特定に至らないためである。そこで我々は化合物に関する情報取得の必要性・重要性に着目し、FT-IR（フーリエ変換赤外分光分析）の利活用を試みることとした。

FT-IRは有機化合物だけに留まらず、無機化合物にも適用できる化合物分析の手法として優れた手法であることはあまり知られていない。それは、一般に無機化合物の赤外吸収スペクトルは有機化合物ほど半価幅が小さい明瞭な吸収ピークが得られないと、また有機化合物のようにデータベースデータ・ライブラリが装置に附属していなかったり市販されていないことにより周知がされず、有効活用がなされていないのが現状である。

そこで、各種表面処理を施した試験片にそれぞれの処理工程の薬品・薬液を実験的に滴下し生じさせた腐食・変色箇所生成物について、XRF-EDXによる簡易元素分析データとFT-IRによる化合物分析データの取得、解析、データベース構築という複合的・多角的なアプローチによって、腐食・変色の発生原因の特定率を向上させることを目的として本研究を実施した。

\*) 現 工業技術研究所 工芸科

## 2 方法

### 2.1 試料

輸送機器部品用として現時点で最も広く利用されている4種類のZn(亜鉛)系めっき(①アルカリ浴Zn:工程液9種、②塩化浴Zn:工程液8種、と高耐食性の③Zn-Ni:工程液6種、④Zn-Fe:工程液6種)、そして前述のとおり今後EV向けの需要増が見込まれる、⑤Agめっき×工程液6種、⑥Snめっき×工程液6種、⑦Cuめっき×工程液6種、合計でめっき7種類に対して工程液全47種類を実験に用いた。

また、今後軽量化の主役として期待されるAl基材用表面処理の代表である①装飾Crめっき(Cr/Ni下地):工程液10種、②無電解Ni-P(中リン)めっき:工程液17種、③無電解Ni-P(中高リン)めっき:工程液17種、④白色アルマイト処理A5052(Al合金):工程液8種、⑤黒色アルマイト処理A5052(Al合金):工程液8種、⑥アルマイト処理ADC12(アルミダイカスト材):工程液6種、合計でめっき・表面処理6種類に対して工程液全66種類を実験に用いた。

また、それらの表面処理品とは別に、表面処理基材として広く用いられている鉄鋼、Al、Cu、Zn等については、底部に水を張ったデシケータにテストピースを入れ、それを70°C程度に設定したウォーターバスで保持することで簡易な「高温・高湿」環境を作り、薬品・薬液由来で無い腐食・変色を発生させるなど、現実的かつ汎用的な腐食原因調査のニーズへの対応が可能なデータ取得を試みた。

### 2.2 FT-IRによる化合物分析の有効性を示す事例

図1に、白色粉体サンプルのXRF-EDXによる元素分析結果を示す。本装置の分析対象元素は、原子番号が11:Na以上の元素である。Ca(カルシウム)の存在のみが認められている。

図2には、同じサンプルをEPMA(電子線マイクロ

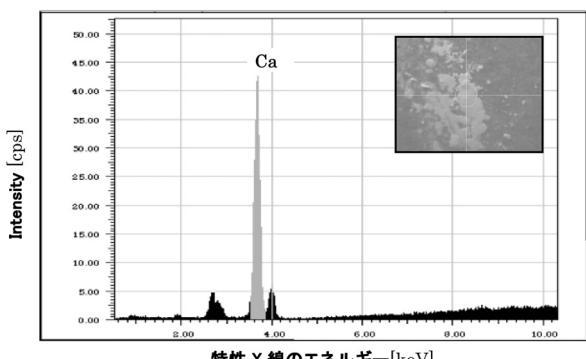


図1 XRF-EDX分析による未知白色粉体試料の元素データ

アナライザ)で元素分析した結果を示す。本装置の分析対象元素は、原子番号が5:B(ホウ素)以上の元素である。Ca以外に、C(炭素)、O(酸素)の存在が認められている。

以上の結果から、このサンプルはCaCO<sub>3</sub>(炭酸カルシウム)であると推測される。

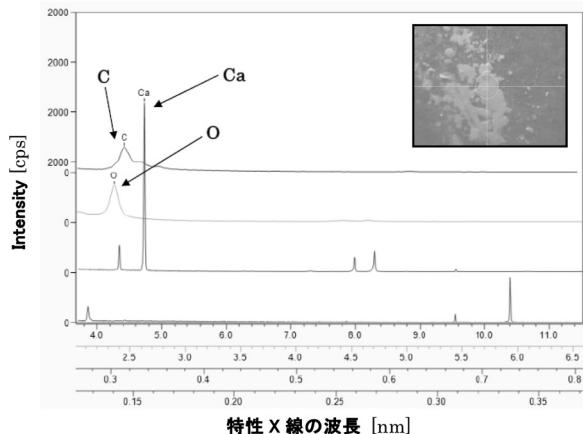


図2 EPMA分析による未知白色粉体試料の元素データ

ルシウム)単体、あるいはCaO<sub>3</sub>(酸化カルシウム)と有機化合物、もしくはCa(OH)<sub>2</sub>(水酸化カルシウム)と有機化合物と推測されるが、元素分析ではここまでが限界であり、特定することはできない。

図3に、同じサンプルをFT-IRで分析した結果を示す。試薬の炭酸カルシウムの赤外吸収スペクトルデータと酷似していることから、白色粉体サンプルは炭酸カルシウムであると考えられる。このように、波長2.5 μm～15 μmの範囲の中赤外域に、混ざりものが少なく特徴的な赤外吸収スペクトルを呈する化合物であるなら、特定まで可能ということがわかる。

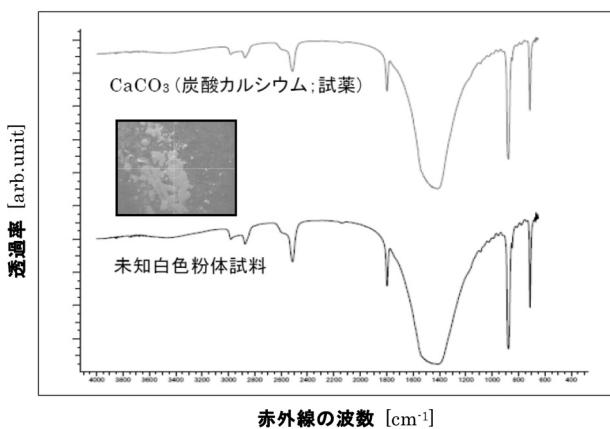


図3 FT-IR分析による未知白色粉体試料の赤外吸収スペクトル

参考までに、図4に同じサンプルをXRD（X線回折）測定した結果を示す。こちらも化合物としての情報が得られ、FT-IRと同様に試薬の炭酸カルシウムのデータとほぼ一致していることから、特定に活用できる。しかし、XRDで回折ピークを呈するのは結晶状態にあり、結晶性が高い化合物である必要があるため、一般に結晶性が低い金属の腐食生成物は回折ピークが得られないケースがほとんどである。それに対しFT-IRはその化合物の結晶性に関わらず赤外吸収スペクトルデータが取得できる。

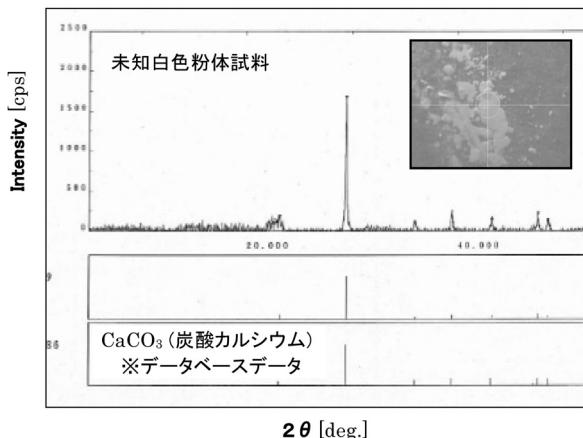


図4 XRD測定による未知白色粉体試料のX線回折パターン

スループット（＝一般的には単位時間当たりの処理能力の意味）の観点では、FT-IRが1測定あたり数分程度の所要時間に対してXRDは1測定あたり30分程度かかる。さらにデータの取り扱いの観点では、近年のFT-IRのソフトウェアには自分で測定したスペクトルデータをデータベースに登録することで、その後の未知試料の検索に利用できるというオリジナルデータベース機能が附属しているものがほとんどであり、その機能の活用が今回のポイントであることから、化合物データはFT-IRのみで取得することとした。

なお、FT-IRではほとんどの金属酸化物は中赤外域に吸収ピークが現れないため分析ができないが、金属の腐食生成物は一般に水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、塩化物等であることから特異な赤外吸収スペクトルが得られると予測した。

### 2.3 装置及び測定条件

<XRF-EDX：蛍光X線EDX分析装置>

株日立ハイテクサイエンス SEA5120A

- ・X線管球電圧：50 kV（電流値は自動設定）

- ・分析面積： $\phi 0.1\text{mm}$ 、分析時間：180秒

<FT-IR：フーリエ変換赤外分光分析装置>

日本分光㈱ FT/IR 4200、IRT-3000

- ・測定モード：KBr（臭化カリウム）透過法
- ・分析面積： $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$
- ・測定波数域： $4,000\sim 650\text{cm}^{-1}$   
(波長域として： $2.5\mu\text{m}\sim 15.3\mu\text{m}$ )
- ・分解能： $4\text{cm}^{-1}$
- ・スキャン回数：32回

### 2.4 工程液滴下試験

2.1の各めっき・表面処理テストピースそれぞれに各工程液（図5）をガラス棒で滴下し、室内に放置した。そのほとんどが数日以内に反応（生成物の析出）もしくは水分だけが蒸発して乾固（乾燥固化）した（図6）。後者は反応が無い組み合わせ（例えばCrめっきやNiめっき上のアルカリ脱脂液等の滴下）のケースにあたる。



図5 工程・薬品

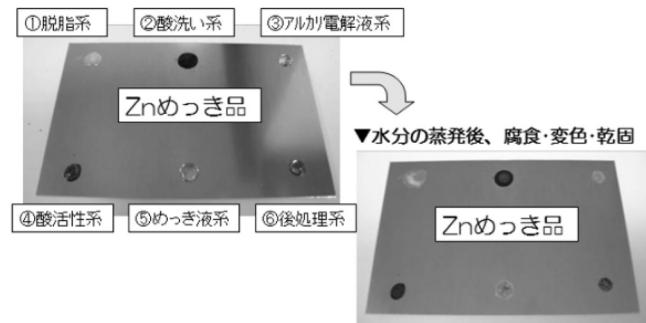


図6 工程液滴下試験の一例

ここで重要な現象として、工程液滴下後生成・乾固物について、元素は発生から経時変化によって変化は

無いはずであるが、化合物状態は変わることが予想される。しかしその経時変化を追っていくとデータ数が膨大になり過ぎてしまう懸念があった。これについては、協力企業における実際の現場で、腐食・変色が発見され問題になるのは出荷前後数日から1週間以内であることが圧倒的に多いとの情報から、今回は全て生成後数日から1週間以内に化合物データを取得することとした。

### 3 結果と考察

#### 3.1 取得データ

XRF-EDXによる元素データ、FT-IRによる化合物データ共に、同一生成物（腐食・変色）内でも採取箇所による差異があること考慮し、複数箇所を分析し、有意な差異があった場合は別のデータ（ID）として登録した。

その結果、元素データ199点、化合物データ374点、合計で573点のデータを取得した。

また、前述の基材系金属材料の腐食生成物のデータ、さらに著者らがこの10年間において本研究と関連する系統的な研究テーマ内で取得した金属腐食生成物データ約250点も併せると、800点を超えるデータを取得するに至った。

#### 3.2 データ解析の流れ

図7～9に、本データベースを活用したデータ解析の流れを示す。

①サンプルは実体顕微鏡で観察しながら尖刃刀で採取し、各分析に供する（図7）。

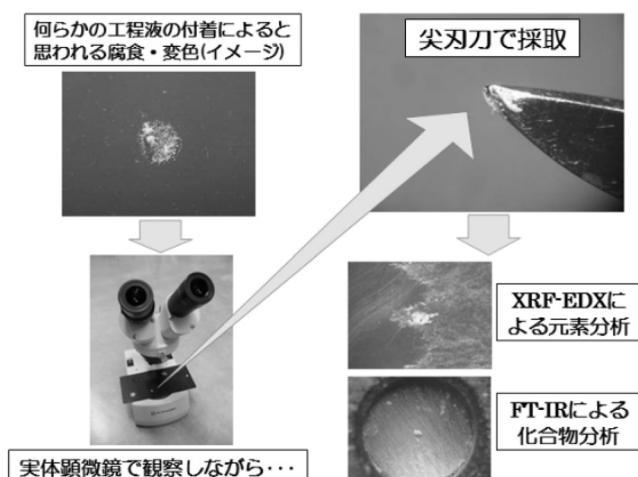


図7 解析の流れ①

②先にXRF-EDXによる元素分析を行い、その元素データ（MS-Wordファイル）をFT-IRのソフトウェアの

デスクトップに置いておく。続けて速やかにFT-IR分析を行う（図8）。

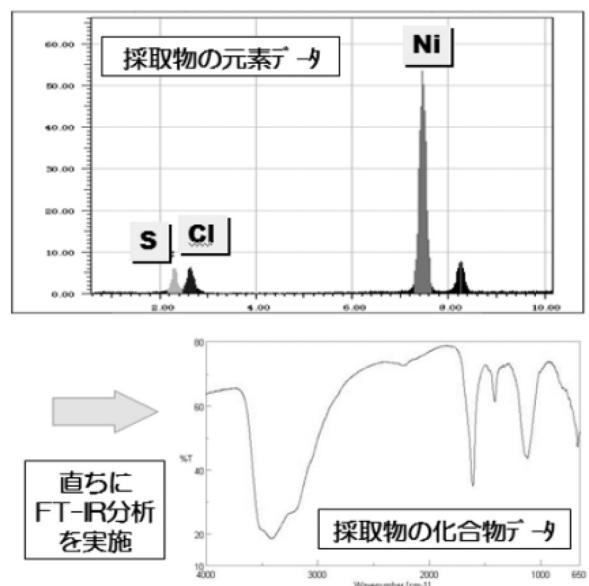


図8 解析の流れ②

③FT-IRのソフトウェアに附属するデータベース検索機能を利用し、コンピュータが独自の判定基準で類似度順にリストアップした候補の赤外吸収スペクトルデータのIDをチェックする（図9）。

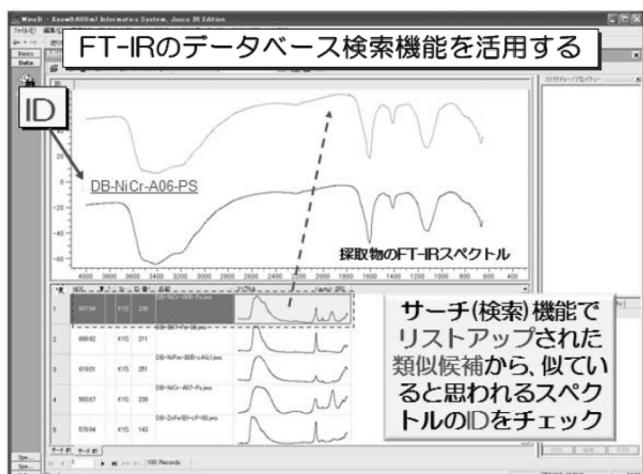


図9 解析の流れ③

④そのIDをFT-IRのデスクトップ上に置いたExcelファイルにまとめた表内のIDと照合し、Excelの機能でハイパーリンクをさせておいた元素データと、①で取得した元素データとを見比べ、類似しているか判断する。

そこで元素データが明らかに異なる場合は、FT-IRスペクトルデータが偶然類似していただけと考えられるため、データベース検索画面に戻り、他のIDを探す。

## 【報告】

妥当な判定に至るまで、この操作を繰り返す。

### 3.3 有効活用事例

以下に本研究が実際の場面で有効に活用された事例を記す。

本研究の協力企業から、めっき製品表面に図10のような素性不明の腐食・変色生成物（工程液が乾固しただけの可能性も含む）が発見され持ち込まれた。めっきは「装飾Crめっき（Cr／3層Ni下地／基材）」である。図11にこのめっきの3層構造のイメージ図を示す。中央の「トリニッケル」層の効果により、光沢層・半光沢層の2層Ni下地めっき品よりもさらに耐食性が高いめっきであるとされている。



図10 素性不明の生成物

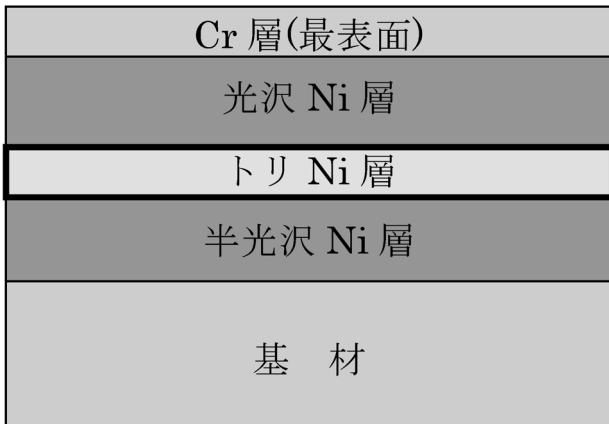


図11 3層Ni下地タイプの装飾Crめっきの層構造

図12に、素性不明生成物、半光沢Niめっき液滴下後生成物、トリNiめっき液滴下後生成物、光沢Niめっき液滴下後生成物の元素データを示す。全てNi、S、Clのみが検出されている。ここでSは、Niめっき液の主成分である硫酸ニッケルと、添加剤である光沢剤（一般にSを含む有機化合物）のどちらにも含まれている元

素であり、この結果だけではどちらの工程液の付着であるかの特定には至らないが、Sの存在がClよりも顕著であるという点で素性不明生成物は光沢Niめっき液もしくはトリNiめっき液のどちらかの付着によるものであることが推測される。

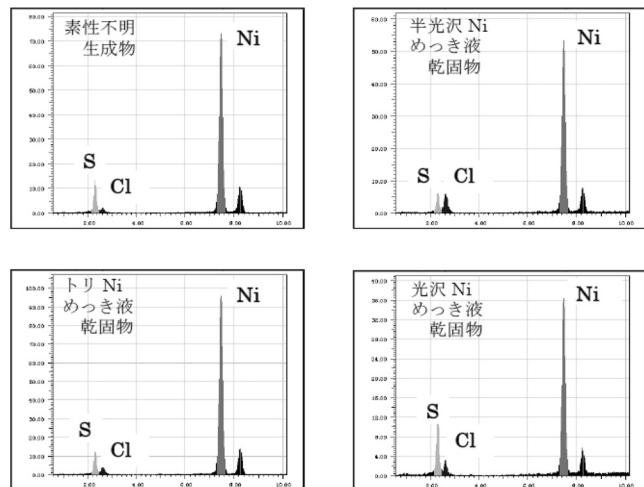


図12 素性不明生成物と3種Niめっき工程液乾固物の元素データ

そこで、続けてそれらをFT-IR分析したデータを図13に示す。この結果から今回の素性不明生成物はトリNiめっき液の滴下後乾固物に酷似していることがわかり、原因の特定に至った。

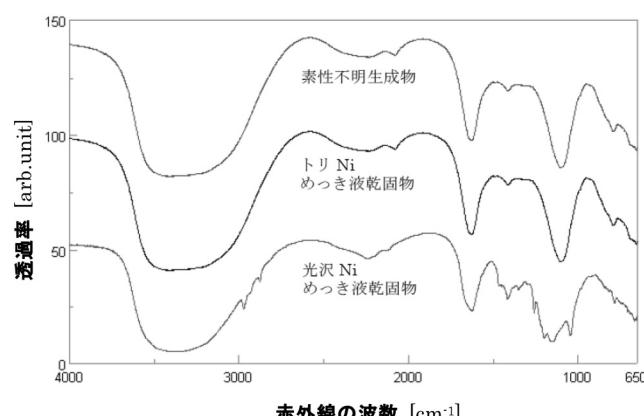


図13 素性不明生成物とトリNi・光沢Niめっき工程液乾固物のFT-IRデータ

本事例から、本研究における化合物分析の有効性・有用性が確認された。

### 4 まとめ

今後・将来、需要増が見込まれる、各種めっき等表面処理製品における腐食・変色の発生原因の特定

率を向上させることを目的として、「複合的・多角的なアプローチ」による腐食生成物の元素データ・化合物データに関するデータベースを作成した。

表面処理の工程液は他の薬品メーカー製でも成分や特徴は類似しているケースが多いので、協力企業以外の表面処理関連企業や金属部品製造企業で発生した不良への対応も可能となる。実際、既に協力企業以外の多数の企業における、めっき等表面処理製品及

び多くの金属製品の腐食・変色原因の特定に活用されている。

### 謝辞

本研究の実施にあたり、ご協力いただきました神谷理研㈱、(株)山田、三光製作㈱のご関係者の皆様に感謝申し上げます。