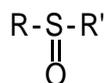
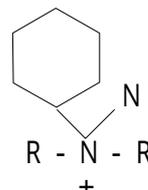
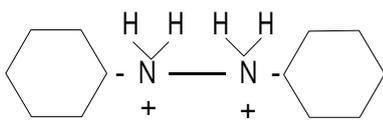
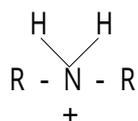


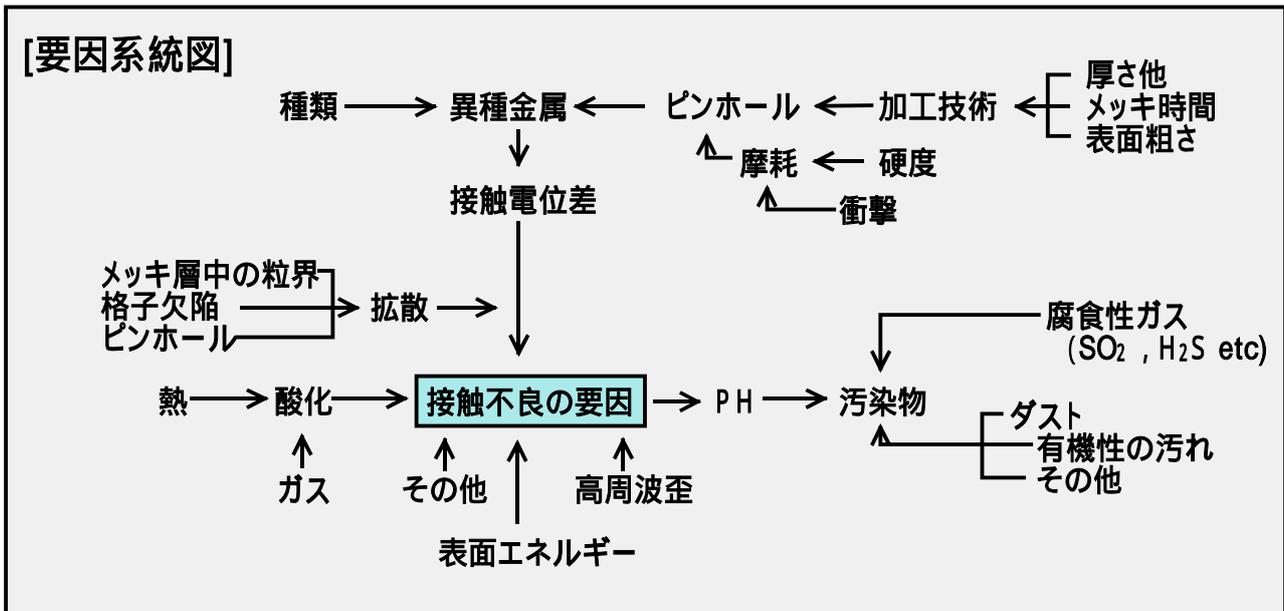
ドライアルファーの使用と効果



ファクトケイ株式会社

メッキ加工技術

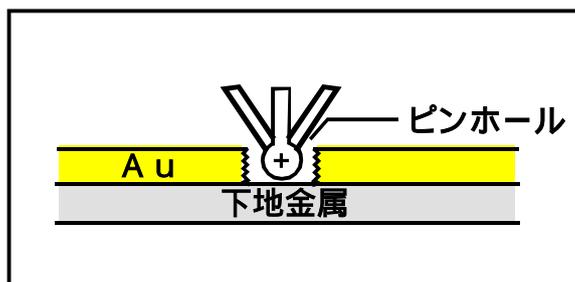
部品は機器の精密化・高級化に伴い接触抵抗の信頼性を要求されてきている。表面の貴金属 (Au) はコストダウンをはかる意味で $0.1\mu\text{m} \sim 0.2\mu\text{m}$ の薄膜にして、それと同等以上の特性を持つ部品の開発を目的としているのが現状である。しかし、表面のメッキ層が多くのピンホールを増すようになるから異種金属の対向による接触電位差の原因で下地の貴金属表面への拡散及び酸化膜などの絶縁物が生じ、接触抵抗の不安定を呼ぶようになってきている現状を掲げることができる。



[対応のポイント]

1. 下地金属の拡散性 - イオンマイグレーションの低下
2. 表面の滑性 - 摩擦係数の低下
3. 接触抵抗の安定性 - 信頼性
4. 加工性 - 生産性と"ヌレ", レベリング性
5. 非磁性 - 高周波歪の抑制
6. その他

即ちピンホールは $2\mu\text{m}$ 以下の電気メッキでは本質的に除去することは出来ないのて下地の金属系と有機系により表面エネルギーを小さくして滑性と防錆を付与する性能改善が効果的である。要するにピンホールに吸着しやすい極性分子構造がすぐれている。



有機系封孔処理剤の極性基の付着メカニズム

「ドライアルファの使用と効果」

特 徴

- * **簡単・確実に優れた効果が期待できます。**(溶剤も各種選択可能です)
- * ドライアルファはコネクタなどの挿抜力を低減させ、同時に摩耗も抑制します。
- * 金メッキなどのピンホール腐食の防止、初期生成化合物の防止、銀製品の変色防止などに安定した効果、及び強力な抑制力があります。
- * 処理後の皮膜は経年的に安定しており長期にわたって効果が持続いたします。また、処理後の製品は未処理のものと比較して日にちが経てばたつほど性能に差が現れます。
- * 処理後の皮膜はプラスチックを侵しません。
- * 濃度管理が簡単で処理コストもひびきません。
- * フレッシングコロージョンを防ぐ為、スズめつき材料にもご使用をお奨めいたします。
- * 処理後はハンダ付け性に影響なく、酸化及び硫化を防止し耐湿性も向上いたします。

使 用

- * 生産ラインでご使用の場合は不純物を除去できるろ過装置を併用してください。
- * 常温で数秒以上ディップ又はスプレー後、温風エアナイフ等で溶剤をとばします。
(尚、乾燥時間及び温度により若干赤みが増加しますが性能には一切関係がありません)
- * 使用目的に応じて×3～×4位で希釈使用してください。
- * 銀製品にD1S系処理をする場合、高濃度で処理を行いますと未反応成分に紫外線が作用する場合がありますので低濃度で処理をするか、又は処理後IPA等で軽洗浄します。
- * いずれの溶剤であっても直火の近くで使用しないでください。
- * 処理後の効果はメッキ条件、種類等によって異なりますので、商品化の際には一連の環境試験等でご評価ください。(弊社にご相談いただけましたら幸いです)

そのほか

- * 溶剤タイプの濃度管理をする際、加熱による重量測定管理が簡単で適切かと思われれます。
(アルミシャーレなどに10g位計量し、オープン等で溶剤のみ蒸発させた後の残留物を再計量します)
- * 液自体が長期保管や紫外線の影響で赤みが出る場合がありますが性能には一切影響はありません。
- * 溶剤により塩化ビニール製の配管部品を侵すものがありますのでご注意ください。
- * 溶剤により以下の商品がございますのでご検討をお願いします。

商品名	溶剤	希釈溶剤	推奨濃度
D1S20P	イソパラフィン	イソパラフィン, IPA	×2.6
S1 シリーズ	イソパラフィン	IPA, イソパラフィン等	
SA シリーズ	イソパラフィン	IPA, イソパラフィン他	

参考: D1S20P の希釈溶剤として IPA も可能ではございますが水分が混ざり易いので処理前に充分乾燥された状態で処理槽に移してください。

また、他の溶剤タイプもご用意できますのであわせてご相談及びご用命いただけますようお願い申し上げます。

姉妹品: S1 シリーズ(D1S系より更に良い滑性をもっていますので銀、スズ、ニッケル、薄付け金メッキなどにお使ください。又、処理後の色調変化が少ないのも特徴です。)

SA シリーズ(強カドライタイプの変色防止剤で銀、スズその他に使用でき優れた滑性を持っています。)

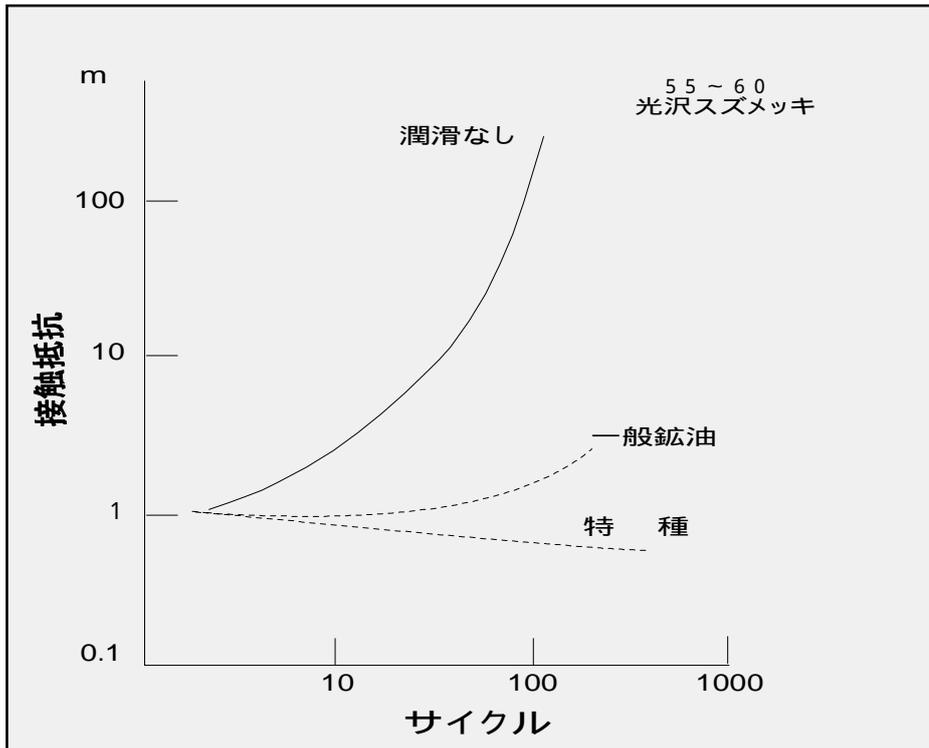
コネクタの微摺動摩擦による接触不良 - 無機系と有機系の差

コネクタはフレティングと呼ぶ小さな振幅の周期的反復運動によって接触抵抗の増大が生ずる。この主な原因は酸化物による溜った摩耗粉によって起きている訳で、このプロセスを一般にフレティングコロージョン " 微摺動摩耗腐食 " と呼んでいる。

封孔処理剤は単にピンホールを密封するだけでなく摩耗の発生を防止する効果が必要であり、そこから得られる重要なメカニズムを掲げるならば第一に摩耗の減少、第二にセルフクリーニングとコンタクト表面から酸化物を含む摩耗粉を洗い落とすことである。

そして最も重要なことは表面から酸素を追い出す働きがあることであって、これによって摩耗粉と表面の酸化作用を防止していることである。

この点がドライ型とウエット型の封孔処理剤の違いであって完全なドライ型は寿命が短いと言える。



使用選択表

メッキ仕様、種類などにより結果は変わりますのであくまでご参考まで詳しくは担当者までお問い合わせください。

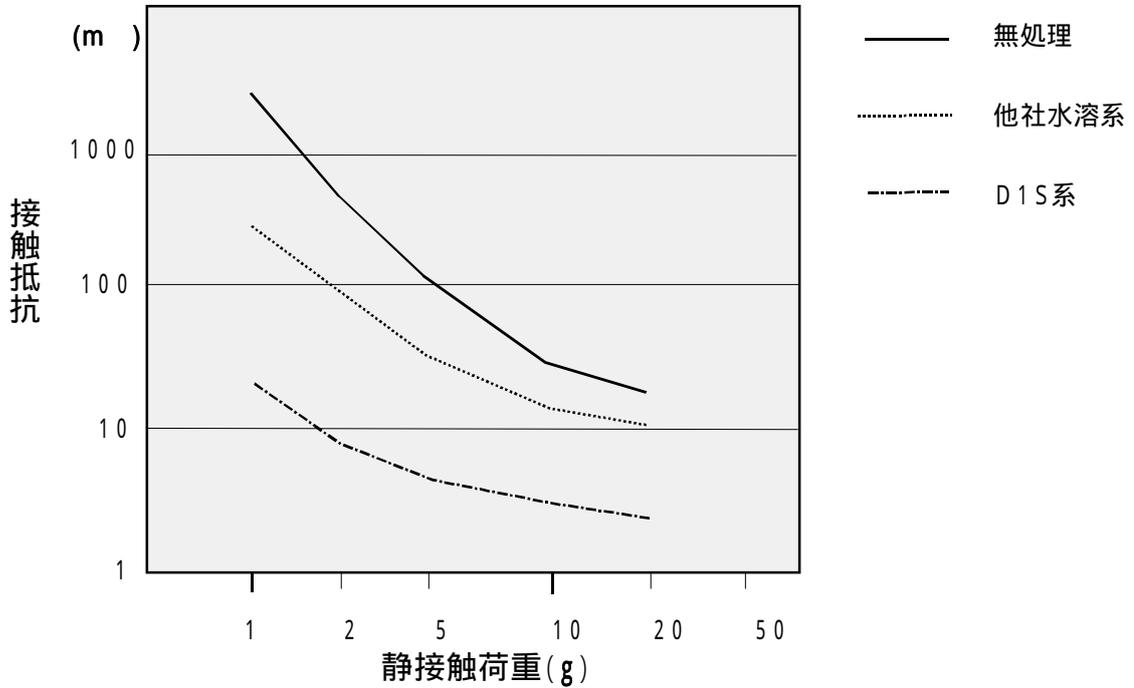
処理剤別 評価別	E1S	D12HT	D2S	D1S	S1
接 触 抵 抗	A	A	A	A'	B
耐ガス試験	B	B	A'	A	A'
滑 性	B	B'	B	A'	A
用 途	Au,Ni	Au	Au,Ni	Au,Ag	Sn,Ag
耐プラスチック		×			

初期及び時間経過後(常温)
ミックスガス、40%、75%、72H
フレティングコロージョン防止力
下地Cuにも効果あり
×はポリカーボネートを若干侵す

A-特に優れる、B-優れる、C-普通 - 可、× - 否

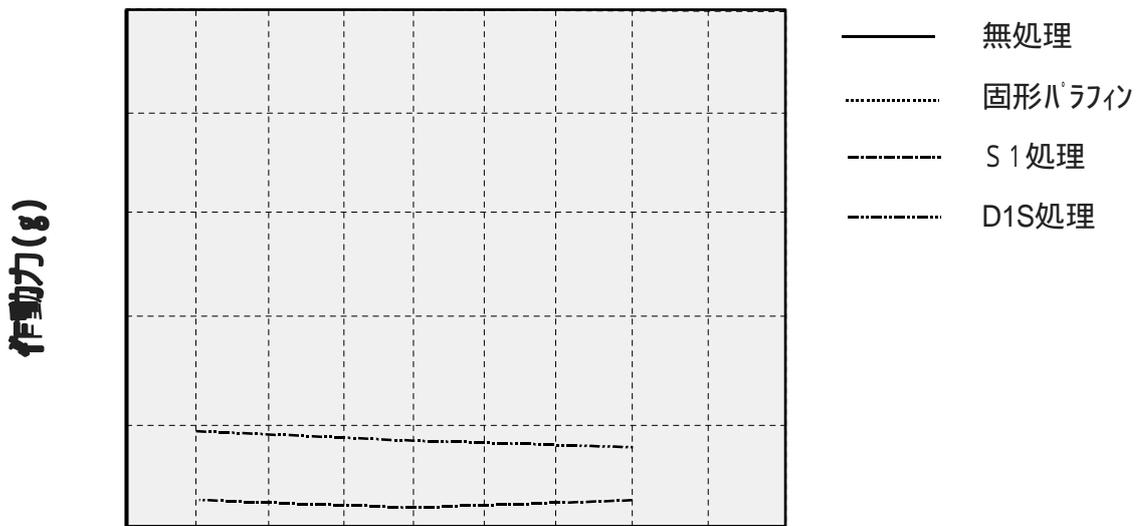
環境試験後の静接触抵抗評価(金メッキ板材直接評価)

ミックスガス、硫化水素3ppm + 二酸化イオウ10ppm、40℃、75%RH、48時間後
 測定プローブ = Pt、1mmφ、0.5R
 試料 = C2680板材に下地Niメッキ1.0um + 金メッキ0.1um



銀コンタクト作動力測定評価(処理別による)

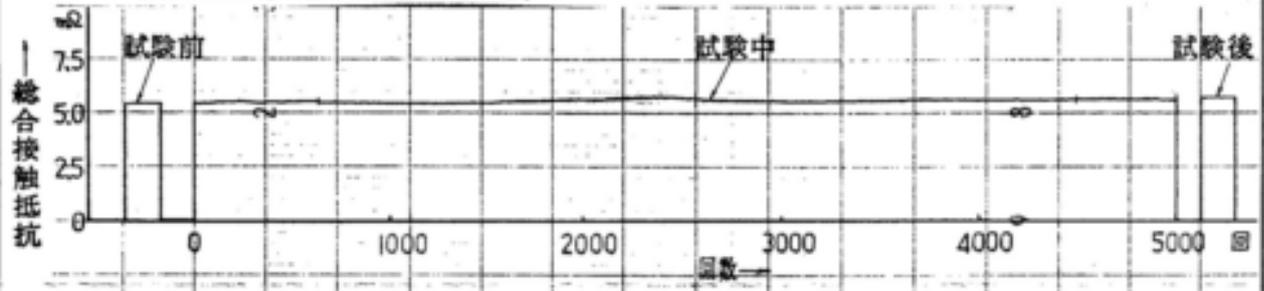
* 測定条件 (銀: 銀, 表面粗さ約 0.6 ~ 0.8 μm)
 * プローブ (銀, 1mmφ, 2R, 20g)



6. 試験結果推移

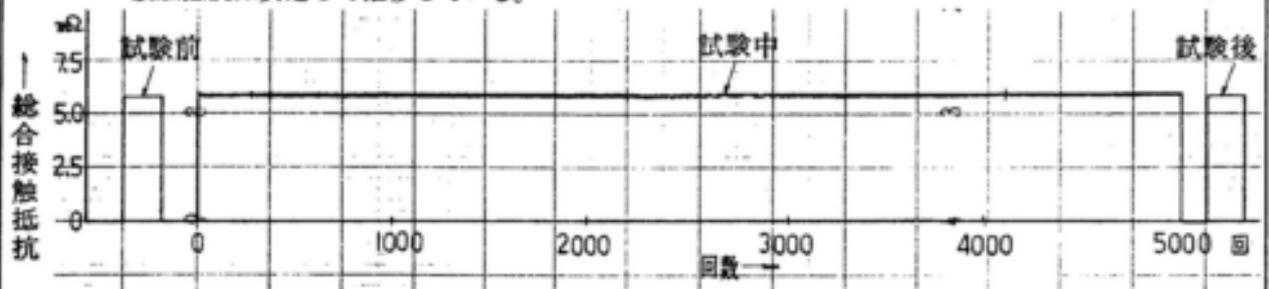
① ドライアルファース1 : KS部品研究所製

接触抵抗は安定して推移している。



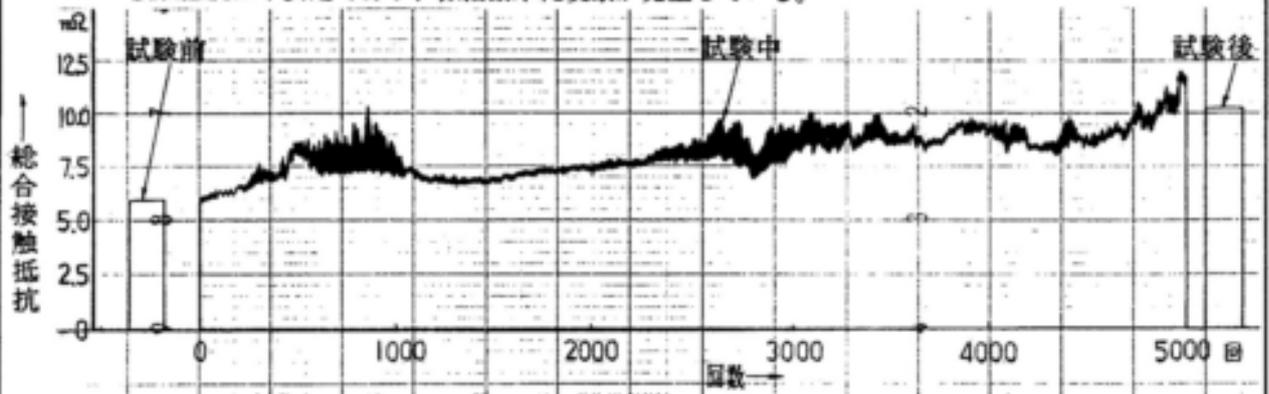
② C-9300 : テトラ製

接触抵抗は安定して推移している。



③ オイル無し

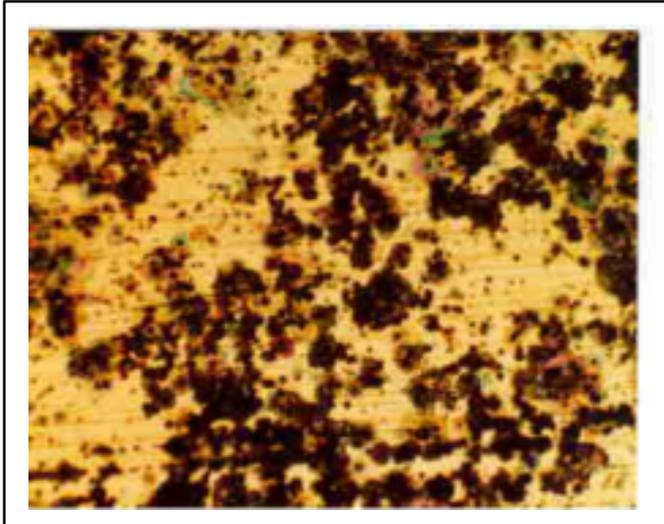
接触抵抗は不安定であり、微振動摩耗現象が発生している。



耐食試験結果顕微鏡写真(前ページ参照)

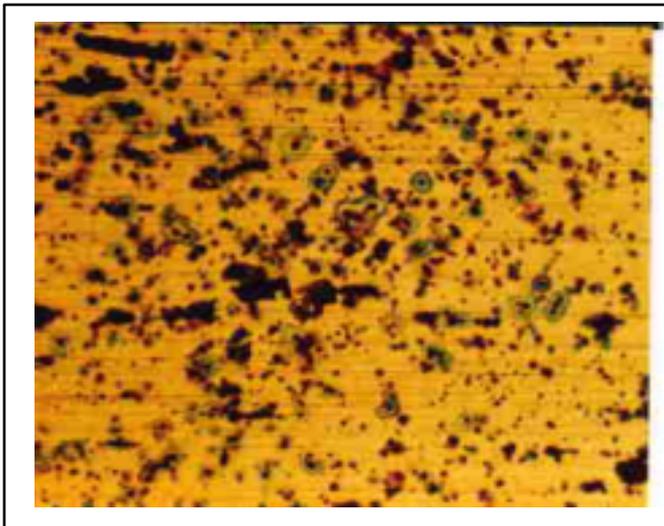
ミックスガス SO₂ 10ppm + H₂S 3ppm、40℃、75%、96時間

C2680下地にニッケルメッキ1.0um,金メッキ0.1um



無処理

金メッキの薄さも当然ながら
ミックスガスの腐食係数も高い為、
かなりひどくピンホールより腐食が
進んでいる



他社水溶性系

ピンホール腐食を少し防止しているが
他の特徴が全く無い



弊社D1S系

ピンホール腐食を完全に押さえ
しかも接触抵抗他の総合性能も
極めて高い

コネクターなどの接点材料に要求される機能は耐食性、良滑性、耐摩耗性、接触抵抗、バネ性などが重要である

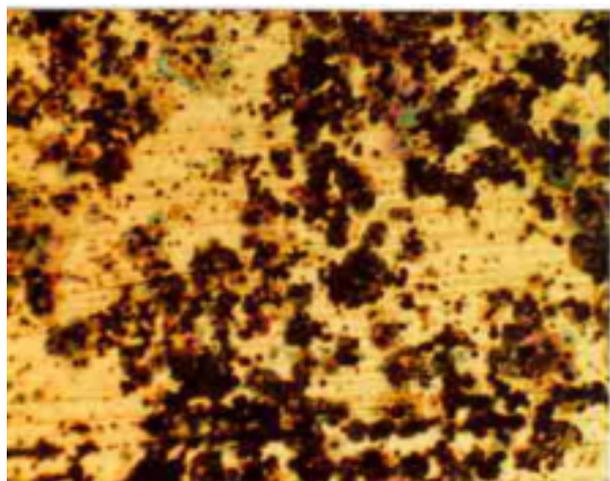
水溶系封孔処理(D1SWG) エマルジョンタイプ

現在のコネクターなどへ応用の金メッキ部品はかなり薄い状態で耐食性を持たせなくてはなりません。それらの性能向上のために簡単で確実な方法として封孔処理技術があります。この技術は十数年前より確立されたもの電気的安定性、化学的安定性などを検討すれば数倍以上のメッキ厚 + アルファに匹敵した性能を得られる特徴があります。しかしオゾン層問題など有機溶剤の使用制限が生じてから各社他の溶剤系、水溶系で対処してきたのが現状のようです。ニーズとしては水溶系の物に集まりますが効果を考えた時に従来の方法による性能を保つには多少無理があったようです。

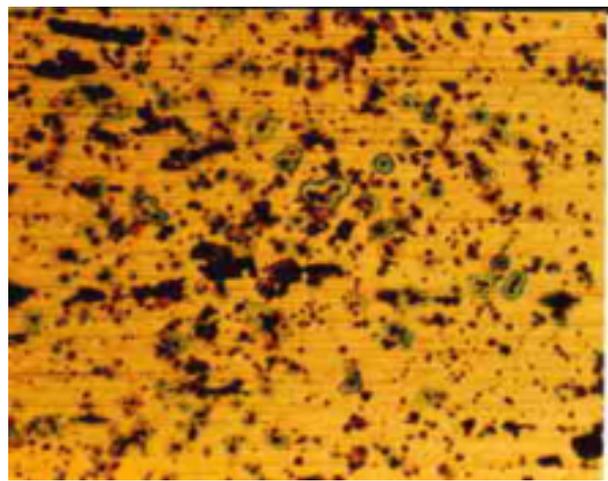
弊社では5年前から高性能水溶系処理剤の研究を行っていましたが最近になり安定性の確認を致しました。

ランニングコストも従来製品より低く、有機溶剤使用制限もありません、しかも高性能とされてきた従来の溶剤系に迫る性能を持つ弊社D1SWGを是非お試し下さい。

ミックスガス試験によるピンホール腐食の比較写真をご参照下さい。



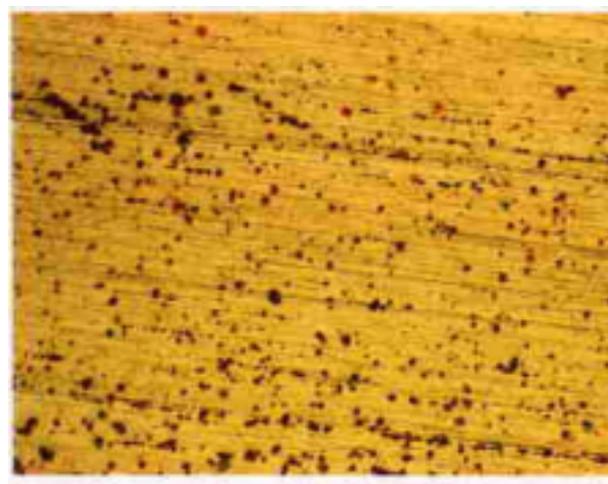
無処理



K社電解式水溶系



弊社溶剤系(D1S)



弊社エマルジョン系(D1WG)

銀の変色防止処理 S A S の効果

硫化促進試験後の顕微鏡写真

硫化水素 H₂S 5ppm 40 75% 48時間



無処理品

強い変色が見られ、接触抵抗も増大している



他社水溶性処理

実績の多い処理方法であり一次的処理には向いているが二次的な効果までは期待できない



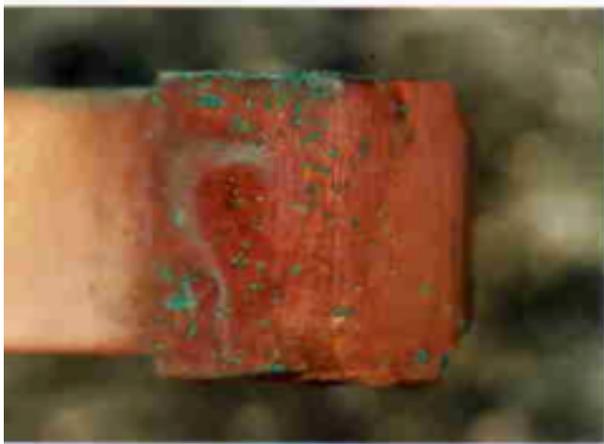
弊社 S A S 処理

写真でご覧の通り硫化による変化は一切無く二次的な効果も大きく期待できる

塩水噴霧試験結果

電気接触機構部品の評価試験関連として塩水噴霧試験があります、実際の使用環境からみればガス腐食試験が一番フィールドにあっていいると思われます。但し、例外として海岸のそばに置かれた電子機器の故障解析として塩水噴霧試験が存在します。理論的には電解腐食になる為と絶縁性問題の方が大きなファクターとなるので接触問題としては第一には考えません。

下の写真は条件の悪い(後加工が悪い)メッキサンプルを30 ,96時間の塩水噴霧試験を行った結果を示します。
(処理濃度などの条件は各メーカーの推奨濃度を参考)



無処理



他社溶剤系(2)



写真P7-3

他社溶剤系(5)



写真P7-4

弊社溶剤系(D1S)

コンタクトオイルの電氣的耐湿評価(Cu,Ag,Au)

コンタクト材料に使用されるルブリケーター(接点オイル他)の耐湿性評価として非常に感度の高い2電極V-I特性測定法を用いて各金属における耐湿性能を測定する。

一般には各種金属の二極間に薄い有機物をはさみ、さらに電極間に電圧を印加すると流れる電流は電圧に対して非直線になり、この時の電流の伝導機構は膜の伝導体を通しての電流、トンネル電流、イオン電流などが考えられる。また絶縁体が有機物の時でも真空の場合と同様に量子学的効果によってトンネル電流の方が支配的になり、有機物のような薄膜伝導において金属酸化膜を通しての電子トンネル効果についてはよく研究されているが、コンタクトオイルの諸特性に関しては研究文献が少ないので電気接触抵抗の安定化を目的として使用されているコンタクトオイルの薄膜特性を考慮一部評価したので報告します。

現在接触部品の二電極間に介在するコンタクトオイルは一種の電解質として接点の接触抵抗を安定させる目的で使用されており、特に接点機構部の諸条件すなわち金属の種類と構成、表面電荷、接触力、形状、メッキ条件など更にV-I条件と外部エネルギーによる局部的変動—電解質のイオン性、酸化還元、吸湿性、V-I条件、公害有機ガスなどを十分検討すれば接触抵抗の軽減に役立つものである。

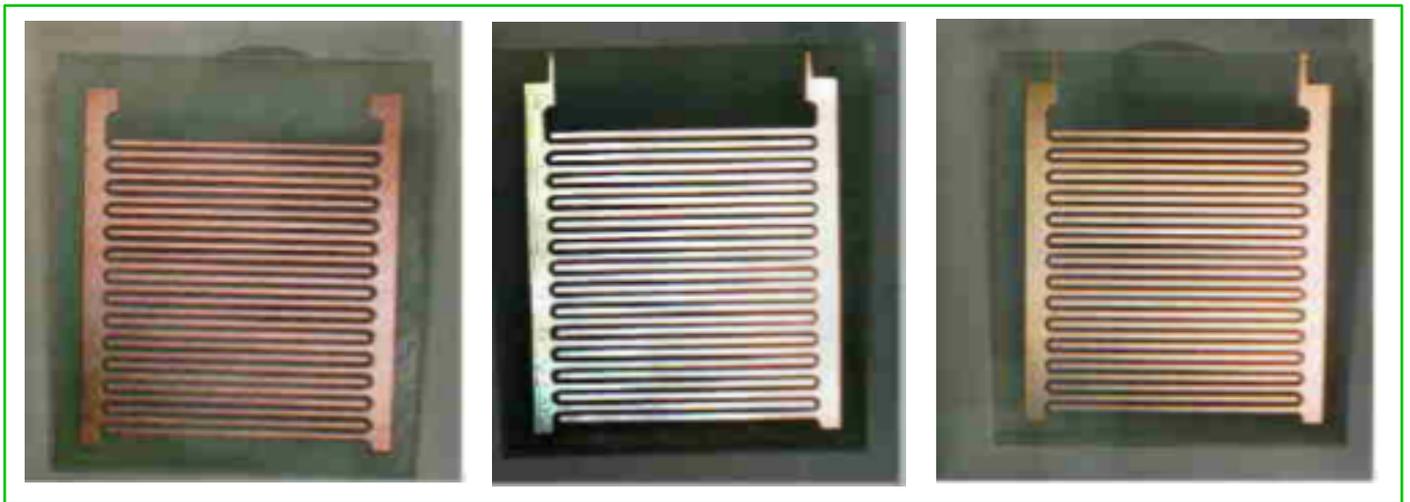
特に電極界面では伝導電子がそのまま両電極間を通過するものと、イオンなどの電極粒子に電流運搬を引受けさせるものの2種類が存在し前者をA型、後者をB型とすれば接触抵抗を低くするには何よりもB型伝導を抑制することである。

B型を押さえるためには界面に水分があってはいけないし、その為には界面に水分を寄せ付けない基材を使うべきである。さらに無機や有機の半導体物質が界面で生じないように、あるいは発生したらこれを除去するような性質を持つことである。

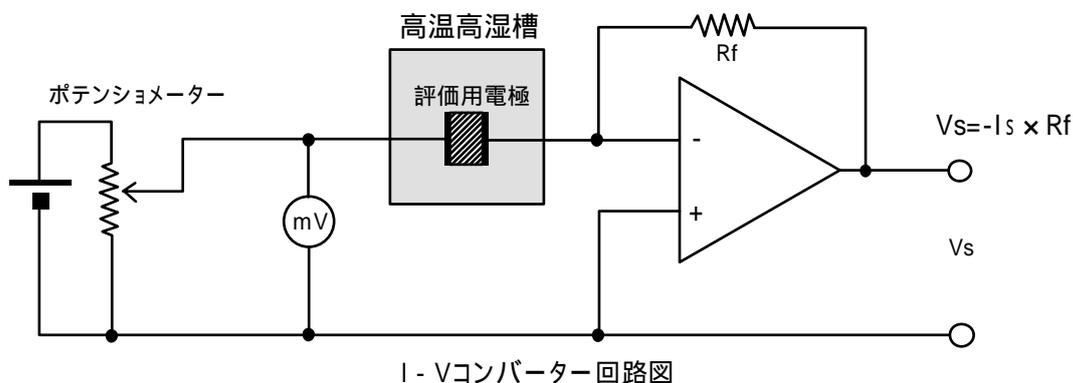
本試験で耐湿性を評価した見本写真
Cu基板の例

Ag基板の例

Au基板の例



高温高湿下におけるコンタクトオイルの評価試験

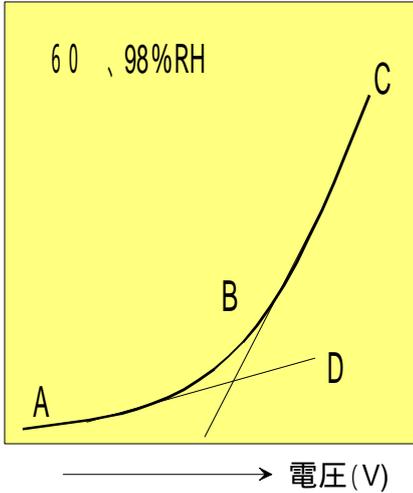


試験方法の特徴としては接触部品の接点金属電極は金属の種類、構成内容(3～4成分の合金etc.)メッキ条件さらに光沢剤などによって初期の電荷、さらに使用時の電極の移行があり、その初期および使用中の環境外部エネルギーに対して適切な添加剤の物理吸着力の問題、さらに帯電吸着作用が重要で、これによって耐湿性と構造に密接な関連がみられる。したがってこの試験方法によって添加剤の吸着力、および金属との適正、起電力適正添加量など各種の効果が明確に判明する。

試験方法と評価基準

このような電解耐湿槽を利用してクシ型プリント電極基板に電解質であるコンタクトオイルを用いた。電極間は1mmとして各種金属を用い電圧を印加して行くと、電解質の種類、金属の種類、ピンホールによる下地金属構成有機性インヒビターの種類と濃度、更に組み合わせ等によってV-I特性の変化が生じる。この時の電圧-電流曲線は下図のような関係がある。

電圧と電流の関係

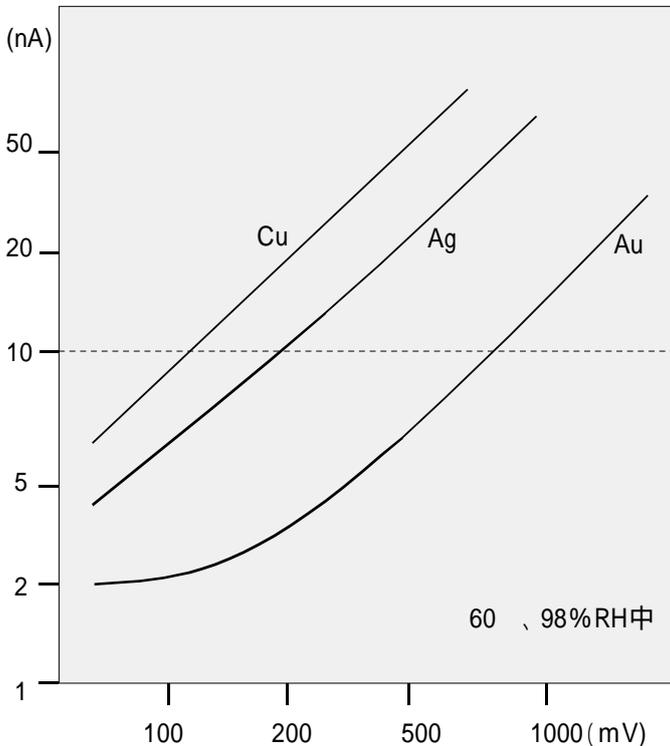


一般に最初は電流は少ないが、電流が急に流れ始める電圧のポイントがあり、これを分解電圧といい分解電圧に達するまでに流れる電流を残余電流といって、有機インヒビターの吸着力や添加濃度および起電圧をV=0の条件で初期の電圧を印加した後の電位差を比較すると電荷特性の強弱が判明する。

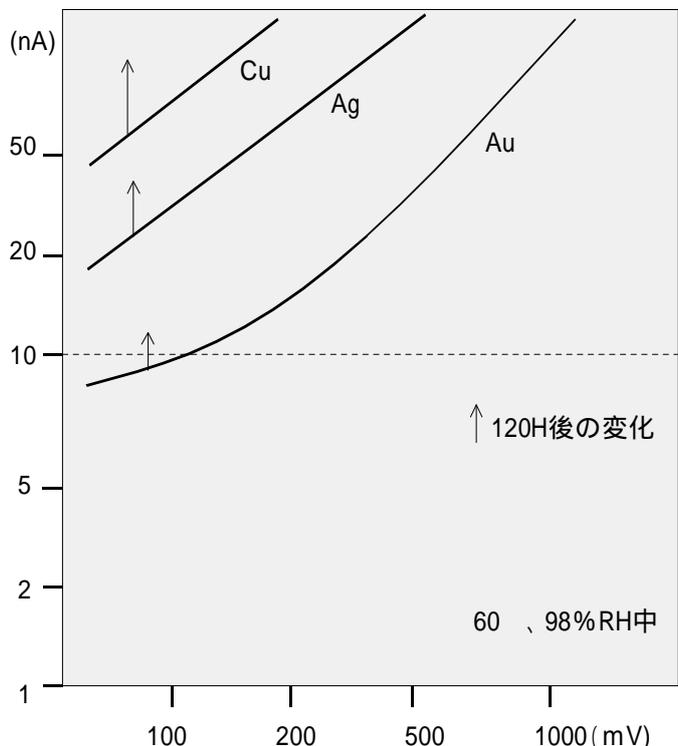
ここで注意することは水素発生及び酸素発生に対する最小過電圧と電流の関係でこの点の問題も評価の一種として考えて良いが有機インヒビターの効果を明確にするには電圧の適正が重要であり1~100mV程度が望ましい。ただし実際には高温高湿の環境を仮定すると、水の理論分解電圧は1.23Vで実際の分解電圧は約1.6~1.7Vになり、それ以上では水素と酸素が発生するのでコンタクトオイルの評価電圧は有機インヒビターの場合は100mV以下で相対的には1V(max)が適正で電解質の特性が良く理解できる。しかしコンタクトオイルは電極電位-電流曲線で電流が急に流れるD点で評価できるが電極上に始めてガスが発生する電位でも決定できる。また水素ガス発生に対する最小過電圧は接点の金属種類によって異なりその順位も文献などのデータと類似している。例えば以下の金属の順位を参照する。

(例) Pt,Pd,Ru,Au,Fe,Co,Ag,Ni,Cu,Cd,Sn,Pd,Zn,Hg(高)

ドライアルファ/D1S20のV-I特性



耐湿性の悪い製品のV-I特性



備考: 60, 98%RH、120H後各サンプルの変色、腐食は全く無かった 同条件でCuの変色がみられた他VI特性が悪くなった

文献: 高温高湿下におけるコンタクトオイルの分極とVI特性及びその他
 (二電極間に介在する有機薄膜の分極電圧による評価)
 株式会社スリーボンド 本多 務

ドライアルファー / D1S系(溶剤は含まず)の樹脂, 金属に対する影響

『金属に与える影響』

1. JIS K2220(5.5)銅板腐食試験方法に基づき以下の腐食試験を行い規定時間後の表面状態を示す。
2. 研磨した各金属サンプルをベースオイル(溶剤希釈前)に浸し、100℃で24時間保持した後の金属板の変色状態を確認する。

銅	黄銅	亜鉛	ニッケル	スズ	アルミ	銀	金メッキ
---	----	----	------	----	-----	---	------

3. 以上全ての試験金属に対して腐食は認められなかった
金メッキ(Ni 2um下地, Au 0.2um)

『プラスチックに対する影響』

1. 一番厳しいと思われる発砲スチロール塗布試験(60℃, 24時間)に合格しておりますので以下の樹脂に対しても安心して使用できます。(D12HTは除く)

樹脂名	良否
ABS	○
PBT (ポリブチルテレフタレート)	○
PC (ポリカーボネイト)	○
PE (ポリエチレン)	○
PP (ポリプロピレン)	○
ナイロン	○
ポリアセタール(ジュラコン)	○
PVC (塩化ビニール)	○
PS (ポリスチレン)	○

『絶縁抵抗に及ぼす影響』

1. 伝導度測定セルを用い60℃, 95%RH中で1cmの電気抵抗を100Vの測定電圧で測定した結果が以下のとおりです。

試験開始直後	500M 以上	500時間後	500M 以上
--------	---------	--------	---------

『加熱減量』

- 100℃、500時間で重量損失10%以内(JIS K-2220)
80℃、1000時間で重量損失5%以内(JIS K-2220)

ルブリケーターの種類

機構部品のコンタクトの使用される防錆オイル、グリスの数は多種多様であって、使用に当たっても検討する内容が多い様におもえる。これらの使用目的金属及びメッキ別などから同製品でも当然試験結果が違うように、接触機構部品の複雑な特性が表れているようでもある。その様な防錆剤について、過去の文献及び製品の分析を行ったので参考にしていただきたい。

構成内容 形態は、オイル、グリス、ドライ状に分類され、構成としては基油、酸化安定剤、ゲル化剤、金属不活性剤、粘土指数向上剤、分散洗浄剤、油性向上剤、金属粉、防錆添加剤、顔料、染料、プラスチック等

基油の種類（単独及び混合物）

- (A) 鉱油：パラフィン系、ナフテン系、特殊製精油
- (B) 合成油：ジエステル2エチルヘキシル(セバケート、アジベート)及び
 - C オキソアルコール、ネオペンチルポリオールエステル、カプロン酸(ペンタエリスリトールエステル)、2エチルヘキシル酸(トリメチロールプロパネステル)、ペンタエリストールカプリン酸エステル、りん酸エステル、シリケートエステル(テトラアルコキシミラン)ポリフェニールエーテル、ポリアルキレングリコール、オレフィン重合油、フッ素系、合成C.H油、植物油変性脂肪酸
- (C) シリコン合成油：フロロ、メチルフェニール、ジメチル、脂肪酸変性、アミノ変性、アルキル変性、メチルヒドロジェン、メルカプト変性、ポリエーテル、ポリオキシアルキレン変性、ポリアミン変性、カルバミン変性、ステアリルアミン(塩酸基)

ゲル化剤 リチウム石鹸類、アルミニウム複合石鹸、混合石鹸類、シリカ(シランカップリング処理)、鉛石鹸、カルシウム石鹸、アリルウエア、ポリウレア、フタロシアニン、シリカ石鹸混合類、テレフタラメート、フッ素化合物

その他 ポリメタクリレート、ポリアクリレート、エチレン(プロピレン共重合体)有機カルシウム、有機マグネシウム、有機バリウム、有機亜鉛、有機鉛、有機錫、金属酸化物、金、銀、銅、アミン化合物、フェノール化合物、硫黄化合物、りん化合物、ポリイソブチレン、キレート化合物、脂肪酸(オレイン、アジピ酸)

以上のような化学物などが各種混合されて、機械油の分野と同様な仕様であるが、異なる点は相手金属の種類、純度、使用条件、評価法、潤滑剤の精製度、安定性などについてであって十分に留意して使用することが重要である。

腐食抑制剤

腐食抑制剤(inhibitor)とは腐食環境において少量添加することによって、金属の腐食を著しく減少させるような無機又は有機薬品をいう。従来、腐食抑制剤として研究され、発見された物質は文献に、また商品として多数発表され市販されている。

腐食抑制剤は腐食環境として、水溶液、酸性溶液、アルカリ性溶液、有機性溶液中で金属の腐食を防止するばかりでなく大気中の腐食を防止する目的に、広い範囲に開発されてきている。

腐食抑制剤は古くは無機系の抑制剤が使用されていたが1872年頃MarangoniおよびStephonelliが精油からの有機性物質が酸による鉄の腐食を防止する事に役立つ事を発表し、有機系抑制剤の研究がなされた。その後1920年頃に窒素、ひ素、りん、いおうを含有する有機化合物が有効な腐食抑制剤であることが知られた。

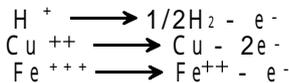
腐食の抑制機構に関しては、腐食抑制剤の種類、腐食環境すなわち、腐食溶媒、金属によって抑制剤の挙動はそれぞれ異なっているので、総括的に抑制剤の抑制機構を解明する事は困難である。

したがって腐食抑制剤の金属に対する抑制機構には種々の説が提出されている。

大別すると、吸着説、過電圧説、皮膜説などに区別され、これらの根拠をなすものとして電気化学的な腐食理論の上に立った抑制機構の理論づけがなされている。

一方これで解明できない腐食抑制機構に関しては、化学結合による不動態化による理論があり、両者が抑制機構の主体といえる。電気化学的には抑制剤がアノード反応を支配するか、カソード反応を支配するかによって、それぞれの分極作用で抑制機構を一層明確に表明することもある。

金属の腐食は、一般に電気化学的な解釈がなされ、カソード(cathode)地区では次の反応が生ずる。



アノード(anode)地区では

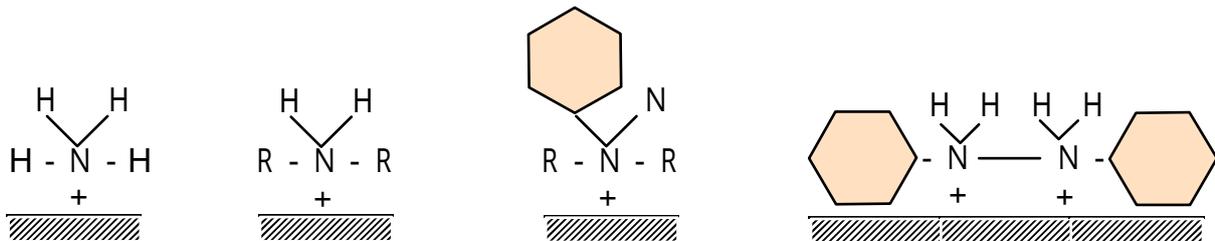


1936年Mannは窒素を含む脂肪族アミン、芳香族アミン、異節環状窒素化合物、およびイオウを含むメルカプタン、酸素を含むアルデヒド、ケトン類は極性基を有する炭素鎖化合物で、酸溶液中で金属表面に吸着し、抑制作用を示すもので、これらの抑制剤は容易に+に電荷したonium ionに電離して、金属表面の陰極地区に吸着して、吸着膜を形成し、酸性溶液からの金属の腐食を防止すると発表している。

金属表面に吸着し生成された皮膜の腐食抑制性能はH⁺イオンの放電を阻止することにより過電圧を上昇させ、一方陽極から金属の溶出を防止する効果によるもので、それは抑制剤の分子の極性基、分子配列、分子密度および吸着速度などにより影響される。

抑制剤の中では金属の陰極地区に吸着して、陰極反応を支配するものと、陽極地区に皮膜を生成し、金属の腐食を阻止するものがある。

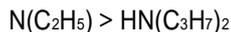
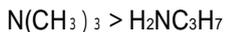
実例として脂肪族アミン、および芳香族アミンは陰極反応を阻止し、水素過電圧を高める。



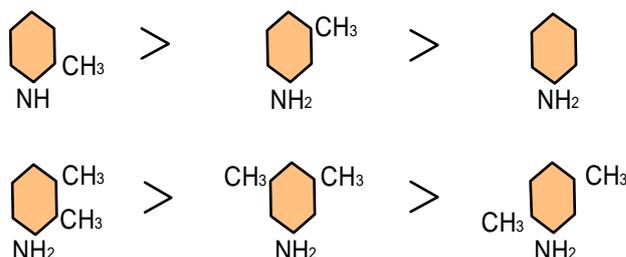
この吸着皮膜は単分子層を形成する。これらアミン類の分子量と、その分子構造によって性能は異なるが、一般的に次の順位を示す。



2級アミンは1級アミンより腐食抑制性能は優れ、3級アミンは更に性能は良い。



イソ結合(iso-chain)と直鎖結合(normal chain)のそれぞれの化合物の抑制性能は一般に前者は後者に劣る。芳香族にては、性能は次のごとくである。



金属表面を緻密な皮膜の生成によって、金属を腐食環境から絶縁させる抑制剤について説明する。これは中性あるいはアルカリ性溶液中における無機抑制剤、例えばクロム酸塩、縮合りん酸塩による鉄の腐食抑制作用および酸溶液中の有機イオウ化合物などは金属と不溶解性化合物の皮膜を生成して金属の腐食を防止する。クロム酸塩による水溶液中での鉄の腐食は鉄表面の酸化による $-Fe_2O_3$ の生成による皮膜と考えられる。これは次の反応式で表わされる。



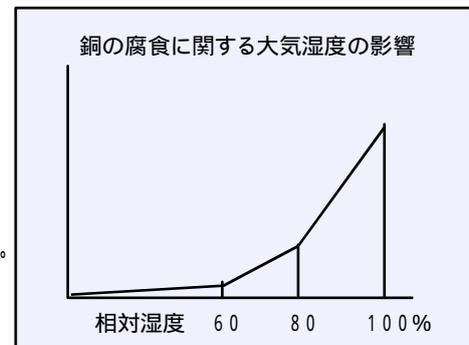
Mann, Lawer & Multin はアミン系の抑制剤を硫酸溶液に添加し、その中に鉄試片を16時間侵漬した後、抑制剤の添加していない硫酸溶液に入れて、性能の経時変化を測定して、アミン系皮膜生成について考察した結果を下表に示す。

浸漬液	抑制率 (%)		
	ジメチルアミン	ジブチルアミン	トリエチルアミン
抑制剤入りの酸液	99.26	98.4	99.31
4時間後抑制剤のない酸液	99.21	96.9	99.74
8時間後抑制剤のない酸液	99.19	92.7	79.24
16時間後抑制剤のない酸液	76.27	74.8	71.32

塩酸溶液中ではアミン系抑制剤は ferric chloride と反応して methyl amine では $[CH_3NH_3][FeCl_4] \cdot nH_2O$ trimethylamine では $[(CH_3)_3NH][FeCl_4] \cdot nH_2O$ の不溶解性化合物の保護皮膜を生成することが発表されている。Lenny Hugel は酸性溶液中で鉄の抑制剤として mercaptan を使用したとき、硫化鉄の皮膜を生じた事を発表した。以上の金属の腐食抑制機構については吸着説、過電圧説、および皮膜説などによって解析される。

金属の大気中の腐食は従来塗料、メッキ、耐食性皮膜金属表面の皮膜にとって腐食の進行を阻止してきている。大気中の腐食の系統的研究は Vernon によってなされている。大気中の湿度と大気中の不純物腐食が進行することを示している。

右図に示されているように、一定温度で大気相対湿度が60%までは空気中での鉄の腐食は極めて少ないが60%より80%までは次第に湿度の上昇とともに腐食が増加し、相対湿度80%以上では腐食は著しく進行する事を示している。Vernon はまた大気中のゴミが腐食に影響するかについて試験を行った。モス布で被覆した鉄片と被覆しない鉄片の大気中での腐食の進行を調べた結果、被覆しない鉄片の腐食が著しく大きい結果を得た。また工業地帯では CO_2 、 SO_2 、 H_2S 、 NO_2 などの大気不純物の含有率が多い為に、その濃度の増加に比例して腐食は一層促進された。海岸に近い大気中では $NaCl$ ミストを含有するので腐食は増大される。



大気中のこれらの腐食に対しての腐食抑制剤は大略次の二つに区別される。

- 1) non-volatile inhibitor
- 2) volatile inhibitor

non-volatile inhibitor はまた次の二つに区別される。

- a) contact inhibitor: 金属の表面に接触させて作用するもの。
- b) spreading inhibitor: 金属表面の湿気中に急激に拡散する抑制剤。

volatile inhibitor は気相、または蒸気中で金属の腐食を防止するもので、蒸気圧の高い抑制剤で vapour phase inhibitor ともいう。これは包装紙に含浸されて、包装紙と内容物の空間に蒸発してこの蒸気で完全に空間が飽和され、内在金属の腐食を阻止する。

volatile inhibitor は最初に Shell 社の英国特許で nitrite 有機化合物で、この抑制剤の vapour pressure は 21 で 0.0002 ~ 0.001 mm/Hg の範囲であった。代表的な物として、trimethylsulphonium があげられている。また亜硝酸の有機エステルやチオ亜硝酸の有機エステルも、この種の抑制性能を有し、特に dialkylamine nitrite と morpholine nitrite は良い性能を示した。

ソ連では diisopropylammonium nitrite、および dicyclohexyl-ammonium nitrite について発表され、前者は鉄、クロム、モネルメタル、およびスズには有効であるが、銅および銅合金、銀、アルミニウム、アンチモン、鉛、亜鉛に逆に悪い抑制性能を示した。

dicyclohexylammonium nitrite は 154.4 で溶融し、臭気がなく 1g で室温で 56.6 m³ の空間を飽和させる事が可能で防錆グリース防錆紙などに使用されている。

1.7% diisopropylammonium nitrite は +0.4% ethanolamine salicylate か 0.1% sodium mercaptobenzthiozale は優れた性能を示す。

Wachter & Skeis のデータによれば alkylamine nitrite と carboxylic acid の alkylamine salt の混合物は volatile corrosion inhibitor である。

英国特許では cyclohexylamine carbonate は鉄、亜鉛、およびクロムメッキには腐食阻止の効果を有するが、銅、マグネシウムカドミウムには腐食抑制効果はない。Balezin & Barannik は大気中の金属の腐食阻止に monoethanolamine carbonate を包装紙やグリースに含浸して試験した結果、鉄に対する防食には優れているが、銅、ニッケル、およびこれらの合金にはかえって腐食を生じた。dicyclohexylamine carbonate は鉄、鉄合金、銅及び銅合金にも腐食阻止の性能を示した。

腐食抑制剤について参考文献として防食技術ハンドブック(奥田著)から抜粋いたしましたが電気接点材料の場合は全くこれらとは違うものが多く、また毒物/発ガン性物質などが含まれる為、実験をされる場合など充分ご注意下さい。

銀の変色防止

Agメッキの表面は非常に活性で表面と腐食媒体(H₂S, SO₂ガスなど)の反応により変色が容易に生じる。光は余分なエネルギーを与えて、Agのイオン化及びAgと腐食媒体の反応を促進させる。下表-1はAgの変色に及ぼす光波長と露光時間の影響、下表-2に露光時間による色と化学組成の変化を示した。

表-1銀変色に及ぼす光波長と露光時間の影響

光	露 光 時 間 (h)				
	6	12	18	24	48
2537	変色無し	黄色斑点	黄-褐色	褐-黒色	黒色
3650	変色無し	変色無し	変化無し	黄色	-
日光	変色無し	変色無し	変化無し	黄色斑点	-

2537 光の 露光時間	6	12	18	24	48
色	銀色	黄色	黄-褐色	褐-黒色	黒色
主化学組成	Ag(金属)	Ag ₂ O+AgO	Ag ₂ O+AgO	AgO+Ag(超微粒子)	Ag(超微粒子)

これらの結果から変色生成物はAgの硫化物、塩化物又はAg粒子である。変色Agの色は生成物の化学組成によって異なる、このような変色は装飾的美観を損なうだけでなく接触抵抗を増大させ電氣的とくせいをも劣化させる。

上記のメカニズムから、Agメッキの変色防止はAgメッキ表面をO₂、光、他の腐食媒体から隔離、遮断することで達成される。従来からAgメッキの変色防止として無機化合物による方法有機化合物、界面活性剤による方法、それらを組み合わせた方法が用いられている。

無機化合物による処理

いろいろな変色防止法の効果を比較するためにAgメッキを2~3μm施したテストピースを0.2%多硫化アンモニウム溶液に所定時間サンプルを浸漬し、目視により判定した()。

Agの変色防止としてAgと同じ色調であるIn,Zn,Cd,Pd,Rh,Sn,Be,Al,Th,Zrの金属皮膜あるいは金属酸化物皮膜の使用が試みられ、中でもクロム酸塩の電解処理は耐変色性に優れ最も広く使われ、次いでRh,Beなどが使われている。

貴金属による処理

スズ及びスズ合金による処理

ベリリウムによる処理

アルミニウムによる処理

クロム酸塩による処理

有機化合物および界面活性剤による処理

有機化合物中で変色防止に効果があったものは2-ヘフタデシルイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオナリドであり、これら変色防止効果のある有機化合物には以下の共通点がある。

1. PH7付近よりアルカリ性領域で処理されている。
2. 疎水性基(長鎖アルキル基、フェニル基)をもっている。
3. >NH基か-SH基をもっている、又二重結合である。
4. 水に不溶
5. 無色に近い個体

であるが逆に以上の条件に当てはまってはいるが効果の無いものとして2-メルカプトベンゾキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールがあるがこれらとの相互関係は明確ではない。

ただし最近の研究ではNO₂とH₂Sのミックスガスがフィールドに反映した試験として最適であると報告されている。