

要約

腐食に敏感な素材の保護保存は、産業、歴史遺産などをはじめとする様々な分野に渡り非常に重要な課題です。特に今日のエレクトロニクス産業において、電子関連製品は腐食性ガスが多量に含まれる大気環境に継続的に暴露され、劣化が進行します。一度劣化した製品は復元する事が不可能です。このためエレクトロニクス産業では、**設計時には腐食防止策として様々な化学的コーティングなどの対処が施されますが、保管、輸送、修理などにおける腐食保護対策は施されません。**我々は腐食性混合ガスと温度、湿度変化によるストレス環境下で銅、銀、アルミニウムのサンプルを反応性銅粒子が混入されたスタティック・インターセプト袋に投入し、その保護性能を調べました。サンプルの準備方法と腐食保護対象を定量化した測定結果を報告します。我々は**スタティック・インターセプトによる保存方法が長期間の腐食劣化過程では化学薬品による汚染の誘発を妨げ、腐食性ガスに反応し続けることを確認しました。**

序論

今日のグローバル・ビジネス・システムにおいて通信機器・電子機器は必要不可欠です。これらの製品は各国で製造され世界中へ出荷されます。その間には保管、輸送、販売、修理などの工程があり、様々な環境下を移動します。例えば、絵画などは移動中の環境ストレスにより保管と輸送時で腐食を進行させる為に過剰な程の梱包を施します。そして質問されるのは「最高の保護方法とはどのような方法ですか？」確かにこれまでもバージン素材の腐食環境下における研究がなされてきましたが、我々が行なう実験ではこれまでに研究されなかった「**既に損傷のある材料を更なる腐食環境下に暴露し、影響をシミュレーションする**」と「**腐食防止包装の効果**」を測定します。この研究は輸送、保管、移動される材料への影響をシミュレートします。**試験方法として、腐食性混合ガス (MFG) を使用し、インターセプトの袋に銅、銀、アルミニウムのサンプルを投入し、温度、湿度 (TH) で環境ストレスによる加速試験としました。先の実験で17年間スタティック・インターセプト袋に保管した銅のハンダ濡れ性テストでは95%のハンダが付着しました。**

実験手順

実験には純粋な金属サンプルが媒体として暴露された金属の表面で腐食量を定量化するのに使用しました。純粋な金属サンプルの使用は環境腐食の測定する方法として確立しています。実験に使用される金属サンプルは電子機器で一般的に腐食に影響され易い金属の銅、銀、アルミニウムの3種類です。Telcordia GR-63 NEBS実験の基準にのっとり、混合ガスの較正手段として銅が使用します。銀は銅とは異なる反応性質があり、反応監視装置としての使用方法に長い歴史があります。混合ガスによるアルミニウムの腐食はこれまでに実施された記録がありませんでした。サンプルはそれぞれまじりけのない金属箔を使用しました。(銅：99.9999%, Alpha Aesar #42189、銀：99.998%, Alpha Aesar #12126、アルミニウム：99.99%, Alpha Aesar #40760)

金属箔サイズは何れも2cm x 5cm x 0.1mm。それぞれのサンプルにはバイナリコードとして識別用に小さな穴が開けました。サンプルは重量測定の前に表1、2の通りリストされるプロトコルを使用し、有機汚染と表面の酸化を除去しました。この表面処理手順ASTM(米国材料試験協会)とTelcordia(光通信北米規格)とは多少異なりますが、より正確な定量測定に必要と判断しました。この実験においてサンプルはそれぞれ以下の通り称しました。

銅サンプル：Cu8, Cu9, Cu10, Cu11

銀サンプル：Ag1, Ag2, Ag3, Ag4

アルミニウムサンプル：Al0, Al2, Al3, Al4

洗浄され乾燥したサンプルはそれぞれ校正されたMettler UMT2 微量天秤にて5回重量測定しました。テスト媒体として金属サンプルを使用する際、表面の酸化と汚染の程度を最小にする事は重要であり、そのためにサンプルは洗浄、乾燥され、同荷重になります。取扱は洗浄されたピンセットで行ないました。サンプルは重量測定後酸化、汚染を避けるため直ちにスタティック・インターセプト袋に保管しました。保管用袋(スタティック・インターセプト袋)は環境テストに使用する袋と同等品です。(洗浄方法：表1、2参照)

サンプルの重量測定に使用するMettler UMT2 微量天秤は NIST 規準により毎年校正されます。またその許容測定範囲は 2100mg で、本実験では 1000mg (銀) から 240mg (アルミニウム) で有効です。天秤の可読性、反復性は 0.1 μg と 0.25 μg でした。測定前に室温、湿度を一定に保ち、精度と正確性を保つため、838mg のプラチナで5回の自動計測をしました。その標準偏差は 1.7 μg (2ppm) でした。

表1 銅と銀サンプルの洗浄方法

手順	洗浄方法
0	サンプルは洗浄したプラスチック製ピンセットを使用する事
1	全てのサンプルをアセトンの入ったビーカーに浸し、超音波浴室にて5分間
2	サンプルを10-60秒、イソプロパノールで洗浄
3	サンプルを10-60秒、脱イオン水で洗浄
4	5Vol%のHNO ₃ /脱イオン水にサンプルを一つずつ浸し、表面の酸化物を除去。
5	サンプルを脱イオン水で1分間洗浄
6	サンプルを10-60秒、イソプロパノールで洗浄
7	真空オープン内(60°C)で乾燥、最大1時間の窒素を使用

表2 アルミニウムサンプルの洗浄方法

手順	洗浄方法
0	サンプルは洗浄したプラスチック製ピンセットを使用する事
1	全てのサンプルをアセトンの入ったビーカーに浸し、超音波浴室にて20分間
2	重量比45%に蒸留水で希釈したHNO ₃ でエッチング。HNO ₃ の入ったガラスビーカーに浸し、超音波浴室(45-50°C)にて35分間。この処置は汚染物質と表面の酸化物を除去し、新しい表面を露出させる。
3	サンプルを脱イオン水で1分間洗浄
4	サンプルを10-60秒、イソプロパノールで洗浄
5	真空オープン内(60°C)で乾燥、最大1時間の窒素を使用

実験はスタティック・インターセプト袋に投入されたサンプルと環境ストレス下に暴露されたサンプルの差を測定します。また、研究室室内雰囲気、温度40°C湿度85%のストレス環境、クラス3またはNEBS屋外環境を超える混合ガス環境の3種類の環境で実施しました。

全てのサンプルを洗浄し、重量測定後に混合ガスチャンバーに入れました。サンプルは混合ガスへの露出後、再度重量測定し、その後の実験結果の質量増加の基準とした。保護するサンプルはスタティック・インターセプト袋に入れ、ヒートシールした。サンプルはストレス環境に暴露されたため、それぞれの環境下で「保護有り(P)」と「保護なし(U)」の質量差は銅を除き確認できました。-----。サンプル全ての露出過程は表4参照。表3、4で段階0は準備段階(洗浄/乾燥)、段階1は混合ガスチャンバーでの暴露[MFG1]、段階2は研究所雰囲気での暴露[AIR]、段階3は高温高湿機での暴露[TH]、段階4は2度目混合ガスチャンバーでの暴露[MFG2]。(P)は保護有り(SI袋に投入された)、(U)は保護なしを示します。

表3 実験環境

	混合ガス1	暴露(P)	暴露(U)	恒温恒湿(P)	恒温恒湿(U)	混合ガス2(P)	混合ガス2(U)
硫化水素 (ppb)	2000	4	4	4	4	2000	2000
二酸化硫黄 (ppb)	200	3	3	3	3	200	200
二酸化窒素 (ppb)	200	3	3	3	3	200	200
塩素 (ppb)	20	1	1	1	1	20	20
相対湿度 (%)	75	65	65	85	85	75	75
温度 (°C)	40	22	22	35	35	40	40
時間	72	96	96	72	72	24	24

表4 実験実施過程 (数字は行程順番)

サンプル	準備	MFG1	AIR(P)	AIR(U)	TH(P)	TH(U)	MFG2(P)	MFG2(U)
Cu8	0	1	2				3	
Cu9	0	1	2				3	
Cu10	0	1	2			3		4
Cu11	0	1		2		3		4
Ag1	0	1	2		3			
Ag2	0	1	2				3	
Ag3	0	1		2		3		4
Ag4	0	1	2			3		4
Al0	0	1	2		3			
Al2	0	1	2				3	
Al3	0	1	2			3		4
Al4	0	1		2		3		4

実験結果

全てのサンプルは混合ガスの暴露で重量増加を確認しました。MFG1で銅の増加量は $164\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、これはTelcordia GR-63 NEBS基準（北米地域で年間 $20\text{-}30\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の増加）から換算し約5-8年、屋外に暴露させた数値と同等です。同様に銀の増加量は $10.7\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、約3-4年分と換算されます。この数値は北米を基準に換算されてものであり、世界の各地域の環境状況では腐食性ガス濃度が高い地域もあり、経過数値がより短くなる場合が多いと考えられます。

表5 MFG1平均質量増加

サンプル	平均増加質量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
銅/Cu	164
銀/Ag	10.7
アルミニウム/Al	8.2

MFG1後の温度湿度ストレスによる質量増加の平均は表6に、またMFG2後の平均値は表7に示します。表中の見掛けの質量減少に注目ください。この数値はMettler天秤自体の誤差を上回ります。この誤差はサンプルが腐食し表面がかなり浸食されるとき、湿気と粒子が環境により変換されることで起こります。また、この現象はMFG2での暴露で $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ を以上を記録します。

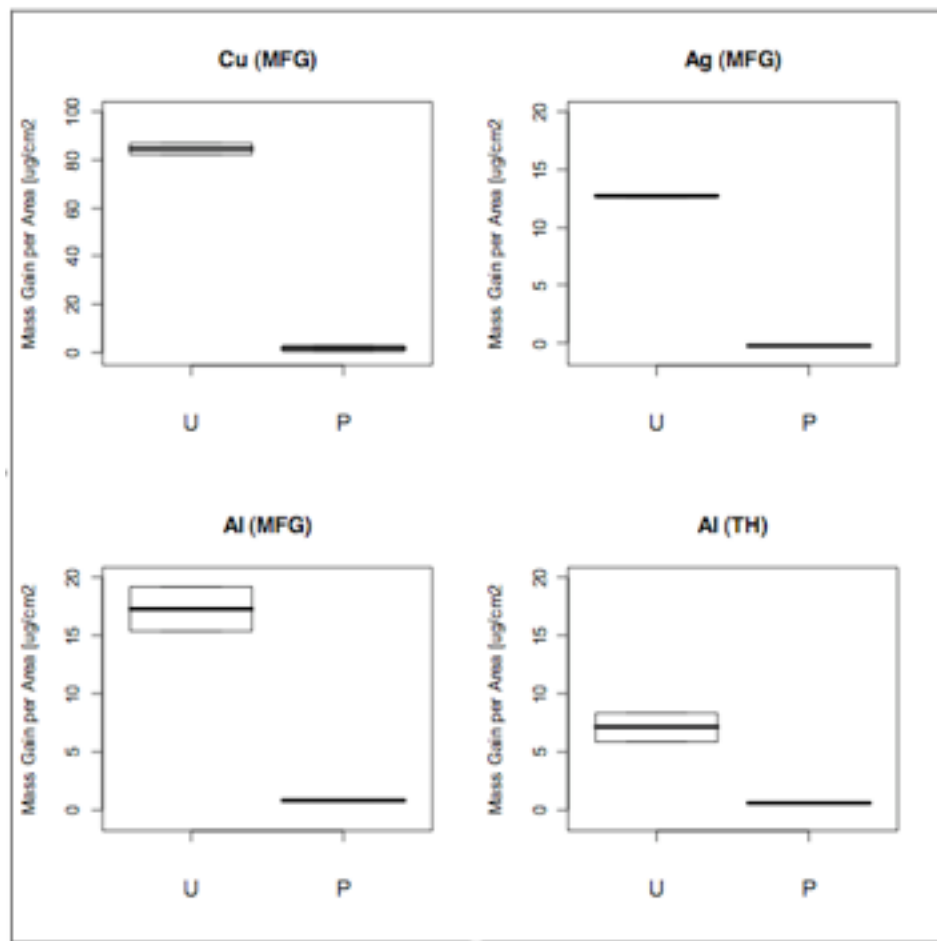
表6 温度湿度実験におけるサンプルの平均質量増加

サンプル	保護の有無	平均増加質量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
銅/Cu	なし	0.087
銅/Cu	あり	実施なし
銀/Ag	なし	-0.087
銀/Ag	あり	-0.36
アルミニウム/Al	なし	7.1
アルミニウム/Al	あり	0.6

表7 MFG2実験におけるサンプルの平均質量増加

サンプル	保護の有無	平均増加質量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
銅/Cu	なし	84.3
銅/Cu	あり	1.81
銀/Ag	なし	12.64
銀/Ag	あり	-0.22
アルミニウム/Al	なし	17.3
アルミニウム/Al	あり	0.87

温度湿度暴露時にはアルミニウムだけが大幅に重量減少が認められ、全ての金属でMFG2暴露時に大幅に質量増加が確認出来ました。



グラフ1. 保護あり(P)、なし(U)の各実験環境での質量増加

結論

この実験結果から、辛辣な環境下で暴露される銅、銀、アルミニウムの腐食進行シミュレートする事が出来ました。また、スタティック・インターセプト袋での包装で腐食防止にかなり有効である事が示されました。これにより、スタティック・インターセプトの様なバリア袋によって保護されない限り金属が大気中の腐食性ガスにより腐食をはじめ、温度湿度変化でさらに腐食し続けることを示しました。結果、スタティック・インターセプトでの梱包方法は輸送—保管—修理—移動などの製品移動サイクルの間、製品を環境腐食から保護する事ができるバリアとして、費用対効果においても良い方法であることを示します。

考察

これまで人工物の保存方法についての文献の多くは、博物館管理専門文献か核燃料産業中心に極一部にアルミニウムでの保存に関する文献でした。しかし、電気製品の製造工程における製品、部品の保管方法についての文献を見つける事が出来ませんでした。製品の製造者からエンドユーザーまでの流通において様々な製品のダメージはしばしば起こってます。本論文は、この様なニッチながら製品の信頼性を保つため、低コストで腐食コストの削減を成し遂げる事を実験を通じて実証しました。

■著者紹介

J.P. Franey, G. Derkits, and D. Fleming / Alcatel-Lucent

John P. Franey : 1970年ルーセント・テクノロジーベル研究所入所、現在アルカテル・ルーセントテクノロジー社信頼性物理グループ、テクニカルスタッフ。主に人類と大気的环境下における材料の劣化分析の相互作用を研究してます。Stevens Technical Instituteでエレクトロニクス学位取得、Edison State Universityで化学、材料科学学位取得。ニューヨーク、自由の女神の腐食コンサルタントとして修復に参加。ワシントンDC国務省ビルの腐食コンサルタント。腐食、静電気破壊防止について36の米国/国際特許取得。同カテゴリーでは100以上の著書。現在、腐食/静電気破壊の問題で将来的に問題を解決する道筋をつけるとともに、ルーセント社製品の故障の根本原因を解決する責任者として従事しております。