2019 OEGセミナー

車載部品の硫化腐食

～硫化原因物質の分析事例紹介～

2019年10月31日

沖エンジニアリング株式会社
環境事業部
西本　浩司

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1. 電気・電子機器の硫化
1.1 硫黄系ガスの発生源
1.2 硫黄化合物に関する依頼分析件数の推移
1.3 ゴム加硫と硫黄の存在形態
1.4 金属の硫化メカニズム（化学反応式）
1.5 各種硫黄分析手法

2. 分析事例１（材料からの発生ガス分析）
2.1 分析方法（ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法）
2.2 ゴム材の発生ガス比較

3. 分析事例2（電子部品の硫化原因調査）
3.1 分析方法（含有量分析）
3.2 分析結果

4. 分析事例3（S_8腐食試験槽内のS_8濃度測定）
4.1 分析方法
4.2 試験槽内濃度測定結果

5. まとめ

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1. 電気・電子機器の硫化
1.1 硫黄系ガスの発生源
1.2 硫黄化合物に関する依頼分析件数の推移
1.3 ゴム加硫と硫黄の存在形態
1.4 金属の硫化メカニズム（化学反応式）
1.5 各種硫黄分析手法

2. 分析事例 1 （材料からの発生ガス分析）
2.1 分析方法（ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法）
2.2 ゴム材の発生ガス比較

3. 分析事例2（電子部品の硫化原因調査）
3.1 分析方法（含有量分析）
3.2 分析結果

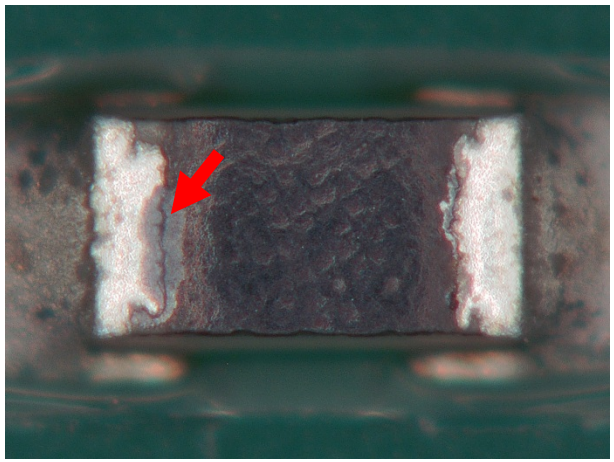
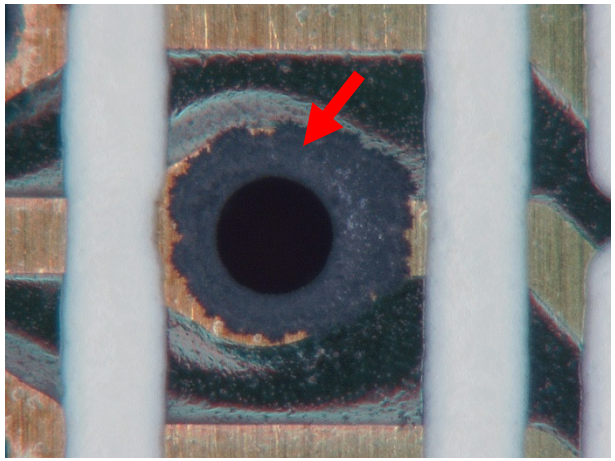
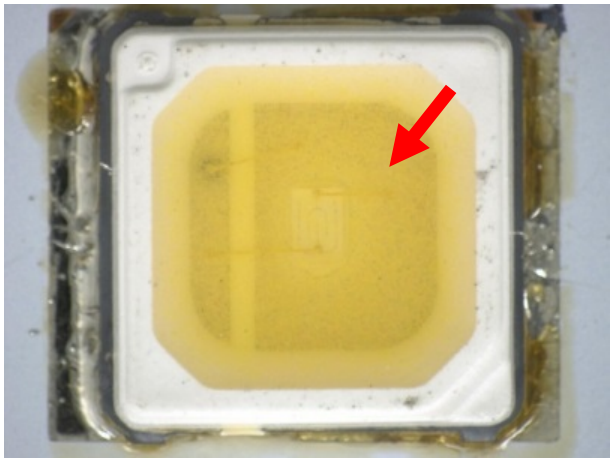
4. 分析事例3（S_8腐食試験槽内のS_8濃度測定）
4.1 分析方法
4.2 試験槽内濃度測定結果

5. まとめ

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

1. 電気・電子機器の硫化

銀や銅で構成されるLED素子や電子部品は、硫黄系ガスの存在下で硫化物を生成し、腐食や絶縁不良などを引き起こす原因となる

			
事象	チップ抵抗の硫化	銅配線の硫化 (スルーホール部)	LED反射板の硫化
故障	Ag電極オープン故障	配線間の短絡、断線	光量低下、オープン不良

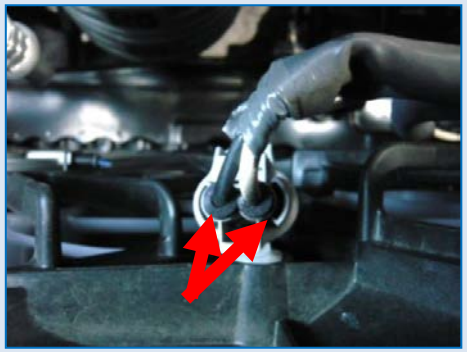
© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

1.1　硫黄系ガスの発生源

硫黄系ガスの発生源は、工場・排ガスなどの大気、自動車分野ではホース類やパッキンなどのゴム部品が考えられる
自動車に搭載される電子機器は増加しており、硫黄系ガス発生源の把握が重要になる

自動車に使用されるゴム部品例

ホース類


コネクタ：防水ゴムパッキン

ボンネットシール

ウェザートリップ

ランプパッキンシール

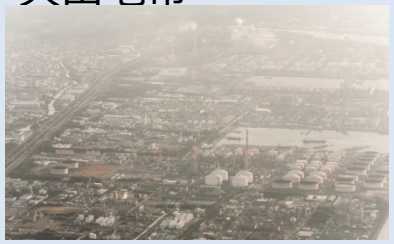
防振ゴム・マット
遮音ゴム
ジョイントブーツ
ワイパーゴム
タイヤ
・
・

一般部品

ゴム部品全般
梱包材
封止剤
潤滑油
・
・
・

大気

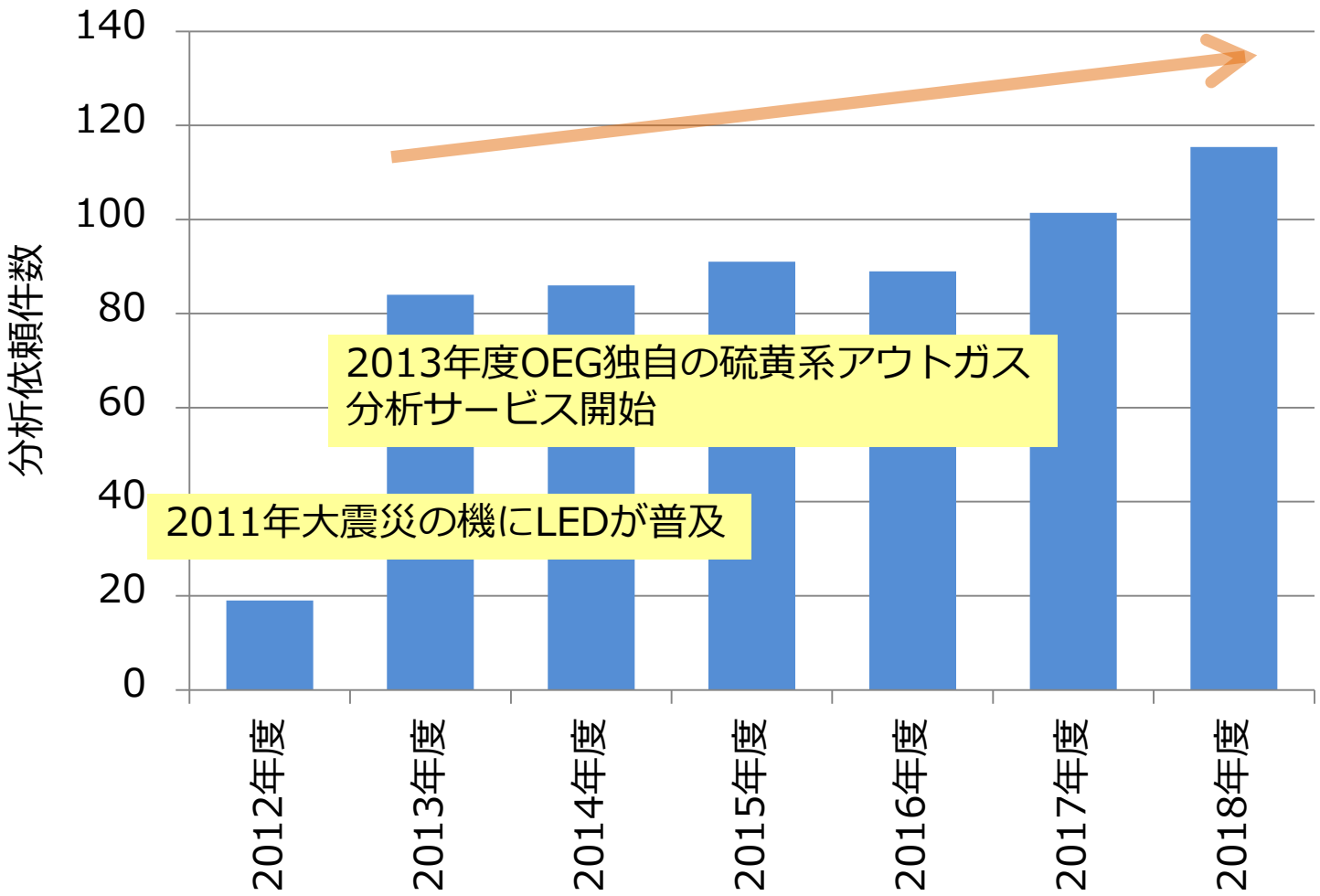
工場・排ガス
発電所
火山地帯



© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

1.2　硫黄化合物に関する分析依頼件数の推移

硫黄化合物に関する分析依頼件数は増加傾向にある
依然として、市場で製品の硫化不具合が発生している事が推測される



© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1. 電気・電子機器の硫化
1.1 硫黄系ガスの発生源
1.2 硫黄化合物に関する依頼分析件数の推移
1.3 ゴム加硫と硫黄の存在形態
1.4 金属の硫化メカニズム（化学反応式）
1.5 各種硫黄分析手法

2. 分析事例 1 （材料からの発生ガス分析）
2.1 分析方法（ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法）
2.2 ゴム材の発生ガス比較

3. 分析事例2（電子部品の硫化原因調査）
3.1 分析方法（含有量分析）
3.2 分析結果

4. 分析事例3（S_8腐食試験槽内のS_8濃度測定）
4.1 分析方法
4.2 試験槽内濃度測定結果

5. まとめ

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

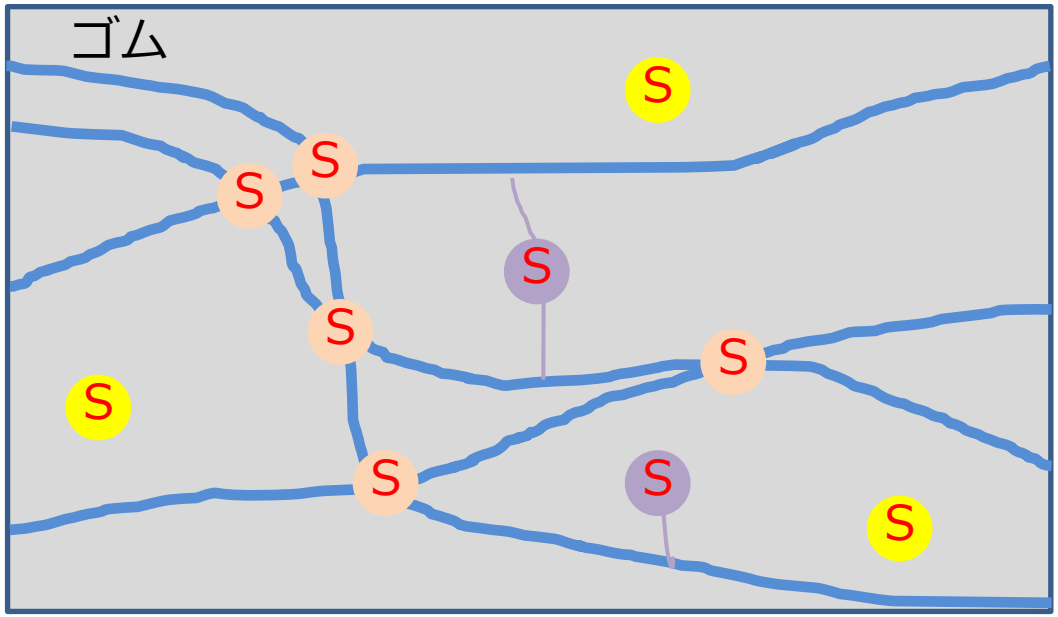
1.3　ゴム加硫と硫黄の存在形態

ゴム材には加硫剤などに硫黄を含むものがある
これら含有する硫黄化合物の一部から、硫黄系ガスが発生する

加硫とは

生ゴムに硫黄（加硫剤）を混ぜて加熱する事で鎖状のゴム分子同士をつなぎ、
網目状の構造を作る事。加硫によりゴム材としての弾性や耐熱性を持つようになる。

ゴム中の硫黄化合物（イメージ）



S：架橋結合　S：架橋結合が弱い　S：未反応

全硫黄（S ＋ S ＋ S）

材料中に含まれる全ての硫黄で、
ゴム製品の特性に影響を与える

遊離硫黄（S ＋ S）

架橋反応に寄与していない未反応の
硫黄成分で、架橋結合の弱い箇所の
ポリスルフィドも含む

単体硫黄（S_8）　（S）

架橋反応に寄与していない未反応の
硫黄成分。

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

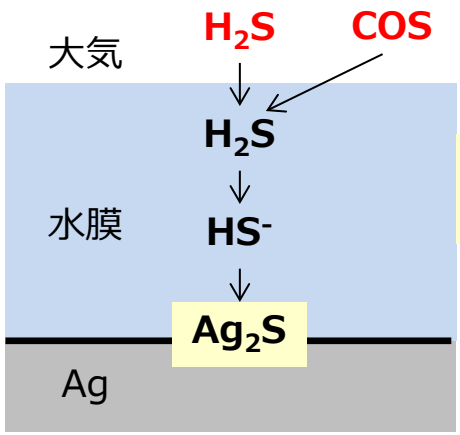
1.4　金属の硫化メカニズム（化学反応式1）

銀や銅の腐食反応は、還元性硫黄と酸化性硫黄で異なり、
一般的に還元性硫黄が硫化を促進する

分類	化合物	反応
還元性硫黄	硫化水素(H_2S)、硫化カルボニル(COS)、単体硫黄(S_8)など	銀との反応においては、硫化銀(Ag_2S)を生じる
酸化性硫黄	二酸化硫黄(SO_2)など	SO_2が水に溶け込み、硫酸イオン(SO_4^{2-})を生じ、酸によって金属の腐食が促進

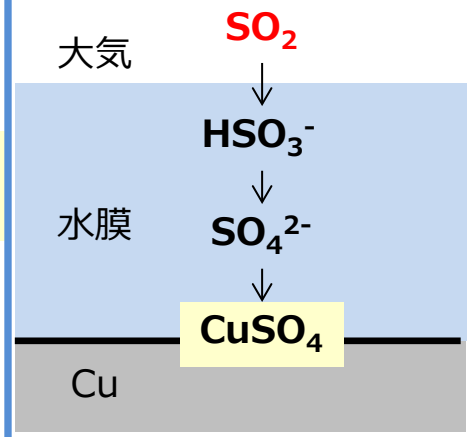
高湿度環境

還元性硫黄の反応（H_2S、COS）



$H_2S + H_2O \rightarrow HS^- + H_3O^+$
$HS^- + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2S + H^+$

酸化性硫黄の反応（SO_2）



$SO_2 + H_2O \rightarrow HSO_3^- + H^+$
$HSO_3^- + O_3 \rightarrow HSO_4^- + O_2$
$HSO_4^- \longleftrightarrow SO_4^{2-} + H^+$
$SO_4^{2-} + Cu^{2+} \rightarrow CuSO_4$

出典：腐食センターニュースNo45,47、腐食防食学会

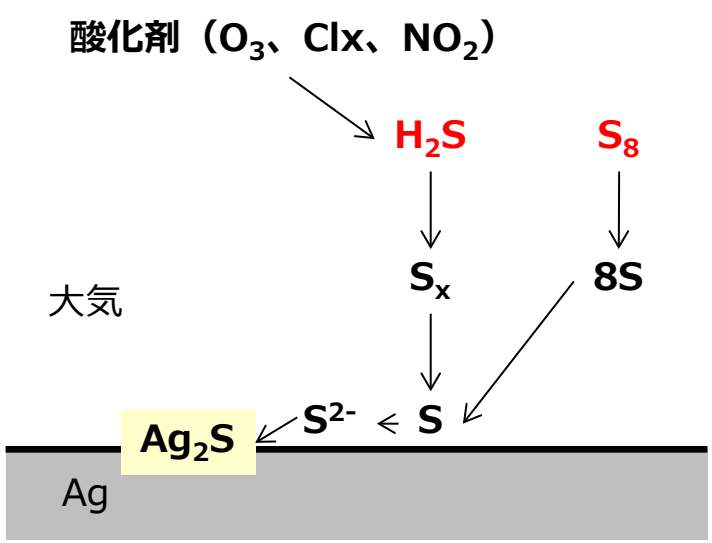
© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

1.4　金属の硫化メカニズム（化学反応式2）

低湿度環境下で、硫化水素(H_2S)は直接Agと反応する。
単体硫黄S_8も水分（湿度）に影響されず、直接Agと反応する。S_8は腐食強度が高い

低湿度環境

還元性硫黄の反応（H_2S、S_8）



●H_2Sの直接反応

xH_2S ＋ 酸化剤 → Sx ＋ H_2

Sx ＋ 2xAg → xAg_2S

銀腐食の強度

腐食ガス試験による銀の腐食膜厚より比較
（各種文献より引用）

100倍以上

H_2S ≧ COS >> SO_2 > CS_2

試験条件：21℃92% RH

出典：腐食センターニュースNo45、腐食防食学会

11倍　53倍

S_8 > H_2S >> SO_2

試験条件：
SO_2：3300ppm、H_2S：60ppm(90℃80%RH)
S_8：4ppm(理論値)（90℃<10%RH)

出典：阿部他、材料と環境、67、513-518(2018)

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

1.5　各種硫黄分析手法

材料から発生する硫黄系ガスや含有する硫黄化合物の分析には、様々な手法がある

測定対象		測定方法	測定方法の詳細
発生ガス	還元性硫黄(H_2S、COSなど)	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法	密封容器に試料を入れ密栓し加熱、発生したガス成分をガスクロマトグラフで測定する
	酸化性硫黄（SO_2）	液体捕集-イオンクロマトグラフ法	材料から発生したガスを吸収液に通気・捕集し、溶解した成分をイオンクロマトグラフで測定する
材料中含有量	全硫黄	蛍光X線分析	蛍光X線分析装置を用いて材料中の硫黄元素(S)を測定する。簡易分析法。
		燃焼フラスコ燃焼法（JIS K6233 等）	酸素を満たしたフラスコ内で試料を燃焼分解し、発生する硫黄酸化物を吸収液に吸収させて分析試料とし、イオンクロマトグラフを用いて硫酸イオン（SO_4^{2-}）を測定する
	遊離硫黄	亜硫酸ナトリウム法（ISO7269、ASTM D297等）	試料を亜硫酸ナトリウム溶液中に入れ煮沸し、抽出された遊離硫黄を滴定により定量する
	単体硫黄（S_8）	溶媒抽出-液体クロマトグラフ法	試料を溶剤に浸漬し単体硫黄（S_8）を抽出させ、液体クロマトグラフまたはガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いて単体硫黄を測定する
		溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS）法	

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1. 電気・電子機器の硫化
1.1 硫黄含有部材
1.2 硫黄化合物に関する依頼分析件数の推移
1.3 金属の硫化メカニズム（化学反応式）
1.4 ゴム加硫と硫黄の存在形態
1.5 各種硫黄分析手法

2. 分析事例１（材料からの発生ガス分析）
2.1 分析方法（ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法）
2.2 ゴム材の発生ガス比較

3. 分析事例2（電子部品の硫化原因調査）
3.1 分析方法（含有量分析）
3.2 分析結果

4. 分析事例3（S_8腐食試験槽内のS_8濃度測定）
4.1 分析方法
4.2 試験槽内濃度測定結果

5. まとめ

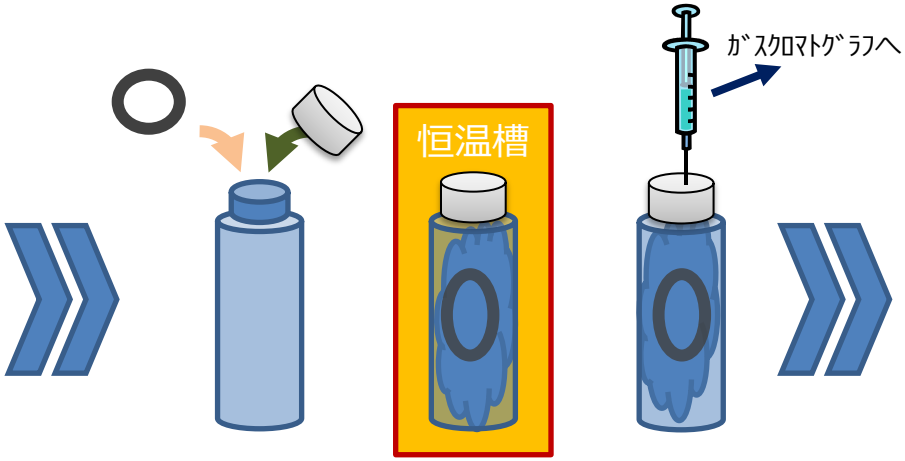
© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

2.1　分析事例１：分析方法（ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法）

密閉容器に試料を入れ密栓し加熱、発生したガス成分をガスクロマトグラフで測定する
SCD検出器は、硫黄化合物の分析では最も高感度な定量が可能となる

分析フロー

ゴム材
電子部品
・
・
など



ガスクロマトグラフ炎光光度検出器
GC/FPD

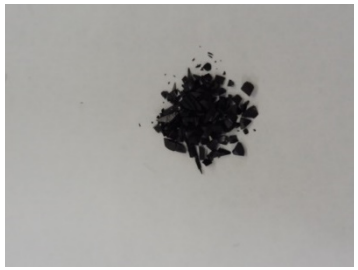
ガスクロマトグラフ化学発光検出器
GC/SCD

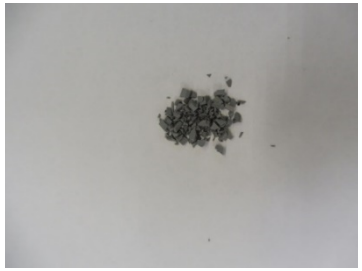
© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

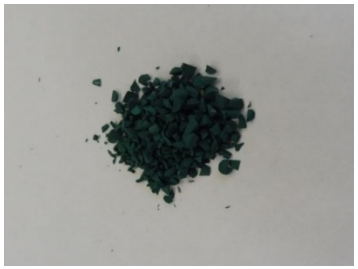
2.2　分析事例１：ゴム材の発生ガス比較

材料によって発生ガス成分と発生量が異なる

試料写真


ゴムA

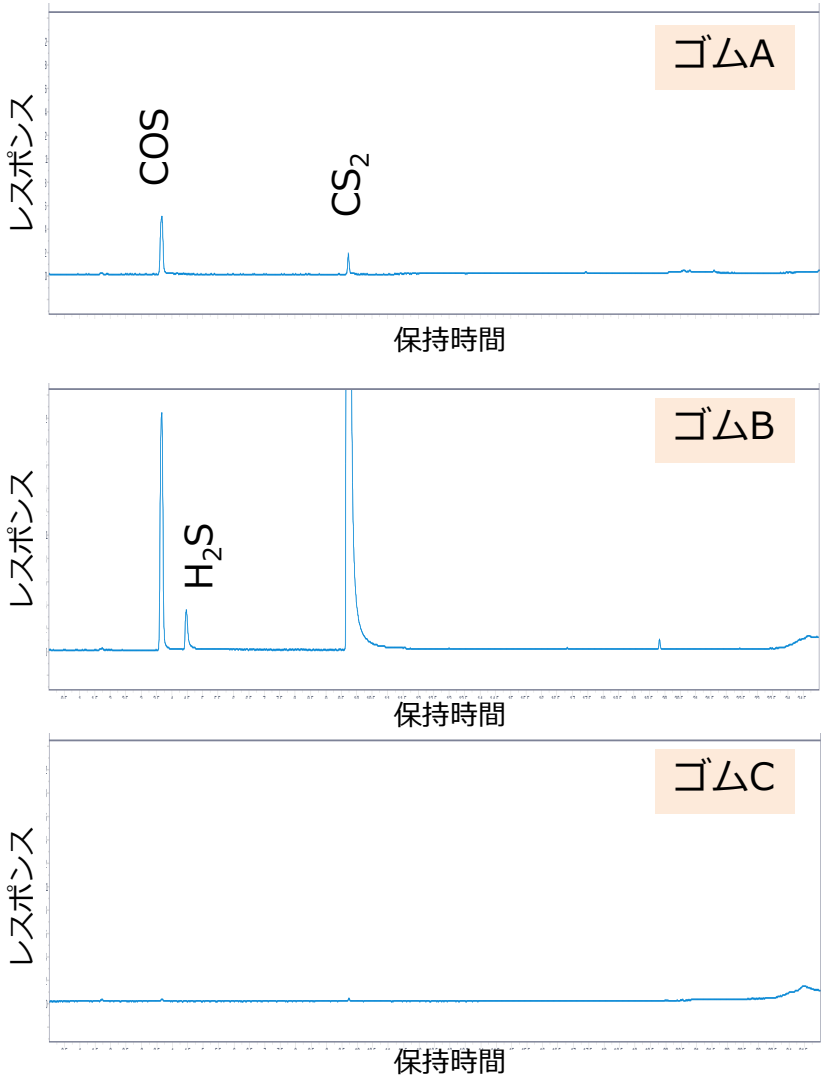

ゴムB


ゴムC

定量結果

単位：ppb(w/w)

物質名	ゴムA	ゴムB	ゴムC
硫化水素 (H_2S)	＜ 1	64	＜ 1
硫化カルボニル (COS)	130	280	22
二硫化炭素 (CS_2)	76	2300	30



クロマトグラム

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1. 電気・電子機器の硫化
1.1 硫黄系ガス発生源
1.2 硫黄化合物に関する依頼分析件数の推移
1.3 ゴム加硫と硫黄の存在形態
1.4 金属の硫化メカニズム（化学反応式）
1.5 各種硫黄分析手法

2. 分析事例１（材料からの発生ガス分析）
2.1 分析方法（ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法）
2.2 ゴム材の発生ガス比較

3. 分析事例2（電子部品の硫化原因調査）
3.1 分析方法（含有量分析）
3.2 分析結果

4. 分析事例3（S_8腐食試験槽内のS_8濃度測定）
4.1 分析方法
4.2 試験槽内濃度測定結果

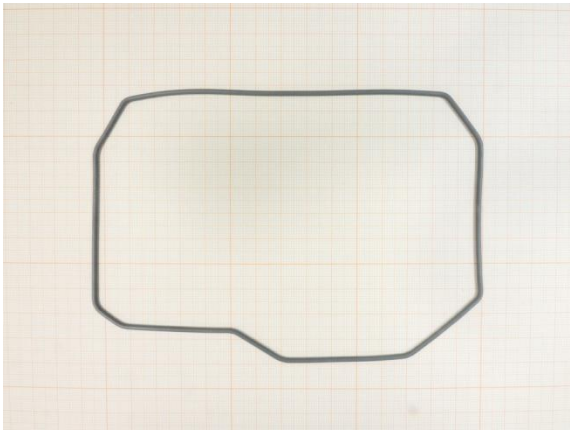
5. まとめ

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

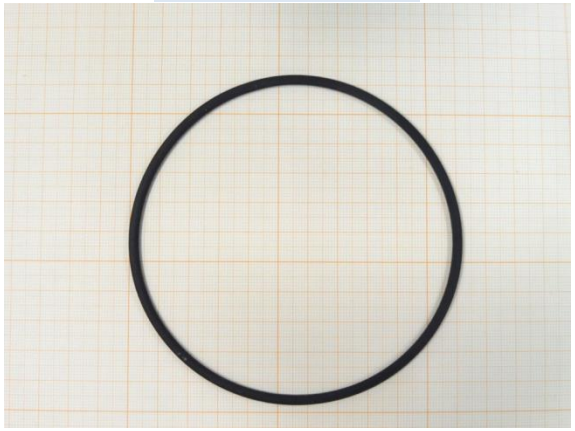
3. 分析事例2：電子部品の硫化原因調査

電子部品を硫化させる疑いのあるゴムパッキンを調査した

予備検証 → 元素分析 → 発生ガス分析 → 含有量分析

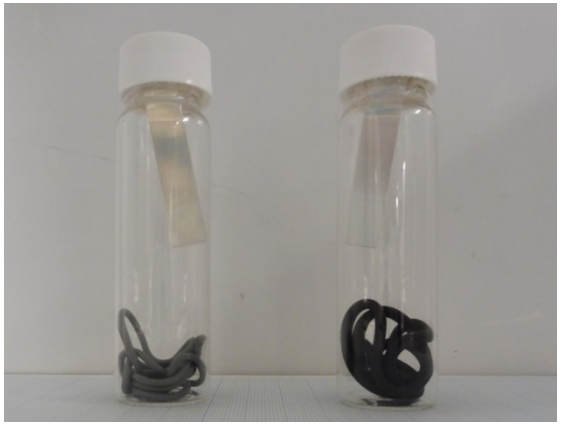


パッキンA



パッキンB　車両用防水ゴム、材質：EPDM

銀板の硫化試験



バイアル瓶に銀板と
パッキンを入れ密封

恒温槽で40℃に加温、1週間保存

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

3. 分析事例2：蛍光X線による元素分析

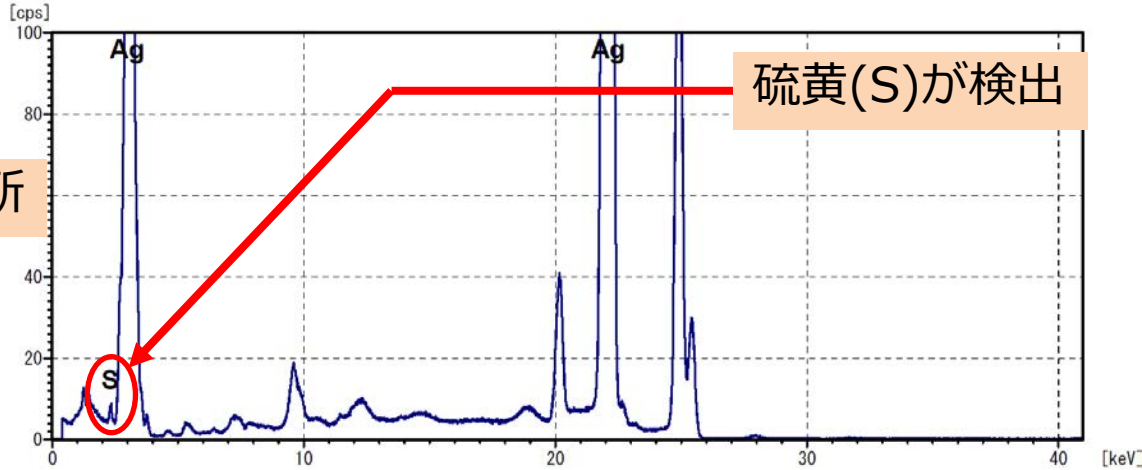
パッキンAのみに腐食がみられた

予備検証 → 元素分析 → 発生ガス分析 → 含有量分析

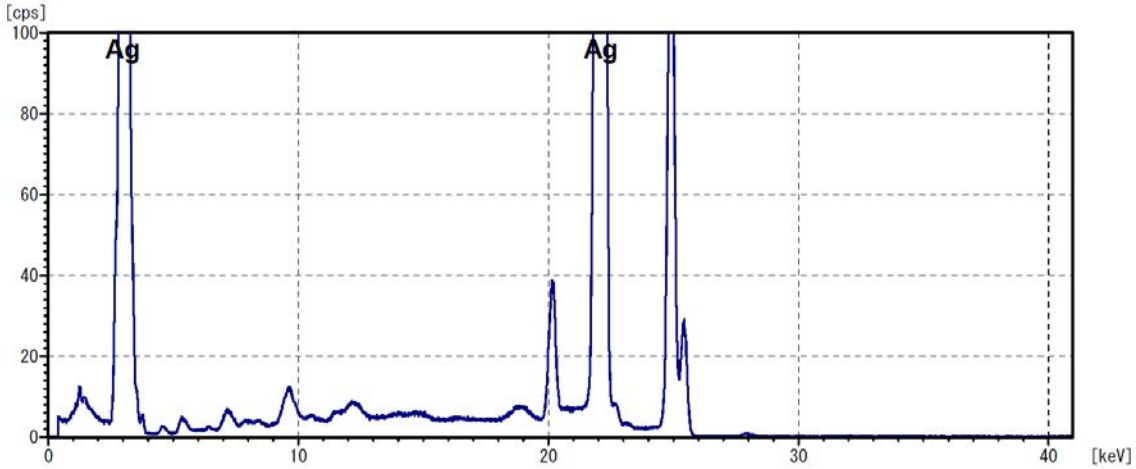
パッキンA

初期

40℃ 1週間放置後



パッキンB



© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

3.1　分析事例２：分析方法（含有量分析）

分析フロー

全硫黄分析（酸素燃焼フラスコ法）：JIS K6233 等

酸素を満たしたフラスコ内で試料を燃焼分解し、発生したガスをフラスコ内の吸収液に捕集し、イオンクロマトグラフを用いて測定する

燃焼ガス
吸収液

イオンクロマトグラフ

遊離硫黄分析（亜硫酸ナトリウム法）：ISO7269、ASTM D297※等

試料を亜硫酸ナトリウム溶液中に入れ煮沸し、抽出された遊離硫黄を滴定により定量する

※ASTM :米国試験材料協会

単体硫黄（S_8）分析

試料を溶剤に浸漬し単体硫黄（S_8）を抽出させ、液体クロマトグラフを用いて単体硫黄を測定する

液体クロマトグラフ

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

3.2　分析事例２：分析結果 (発生ガス分析、含有量分析)

硫化原因調査として、含有量分析（単体硫黄S_8分析）が有効

予備検証 → 元素分析 → 発生ガス分析 → 含有量分析

・発生ガス分析：有意差がみられない

硫黄化合物	物質名	パッキンA	パッキンB	単位
発生ガス (40℃)	硫化水素(H_2S)	＜ 1	＜ 1	ppb(w/w)
	硫化カルボニル(COS)	＜ 1	＜ 1	
	二硫化炭素(CS_2)	110	20	

・含有量分析　：有意差がみられた（特に単体硫黄S_8含有量に大きな違い有り）
⇒単体硫黄S_8が銀の硫化に寄与しているものと推定

硫黄化合物	物質名	パッキンA	パッキンB	単位
含有量	全硫黄	22,000	14,000	ppm(w/w)
	遊離硫黄	2,500	1,800	
	単体硫黄（S_8）	500	＜ 10	

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

目次

1. 電気・電子機器の硫化
1.1 硫黄系ガス発生源
1.2 硫黄化合物に関する依頼分析件数の推移
1.3 ゴム加硫と硫黄の存在形態
1.4 金属の硫化メカニズム（化学反応式）
1.5 各種硫黄分析手法

2. 分析事例 1 （材料からの発生ガス分析）
2.1 分析方法（ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法）
2.2 ゴム材の発生ガス比較

3. 分析事例2（電子部品の硫化原因調査）
3.1 分析方法（含有量分析）
3.2 分析結果

4. 分析事例3（S_8腐食試験槽内のS_8濃度測定）
4.1 分析方法
4.2 試験槽内濃度測定結果

5. まとめ

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

4. 分析事例3：S_8腐食試験槽内の S_8濃度測定

確立されていなかった腐食試験槽内のS_8濃度測定手法を、独自開発した

S_8腐食試験（恒温槽方式）とは

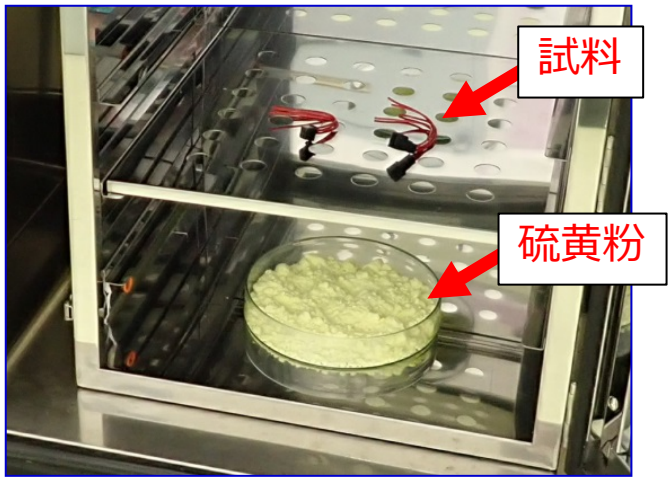
主にゴム部品から発生する硫黄（S_8）による腐食を模擬した試験
試料と硫黄粉を入れたデシケーターを恒温槽に入れて加温し、硫黄ガスを発生させる
（2018.10～ サービス開始）

これまでの課題

現状の方法は、試験槽内S_8濃度の把握なく腐食試験をおこなっており、
S_8濃度の測定手法が確立されていない事から、
安定化時間や濃度推移が確認できていない。

課題の解決に向けて

S_8濃度の測定手法を独自開発し、
濃度管理ができるようになった



試験槽例

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

4.1　分析事例3：分析方法

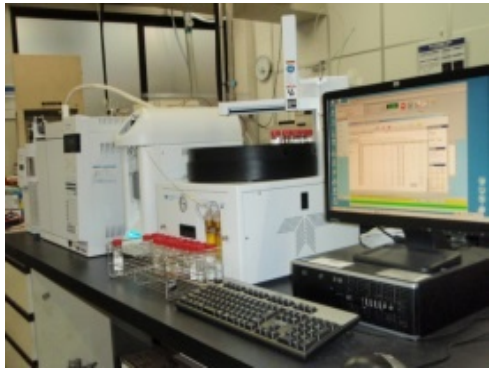
精度の高いS_8濃度測定を確立した

試験槽濃度 測定フロー

デシケータ側面に設置したサンプリング口から内部ガスをサンプリング
吸着剤に捕集したS_8をGC/MSで測定

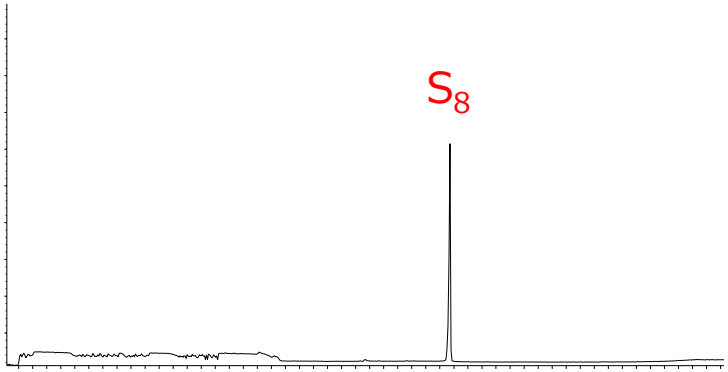
デシケータ内
空気サンプリング

採取

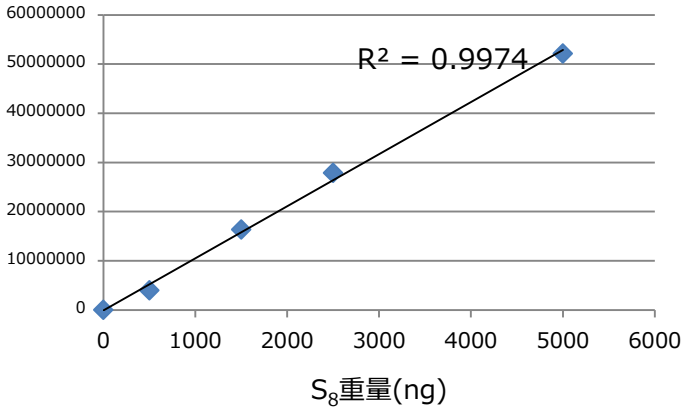


TDS-GC/MS分析装置

測定



トータルイオンクロマトグラム

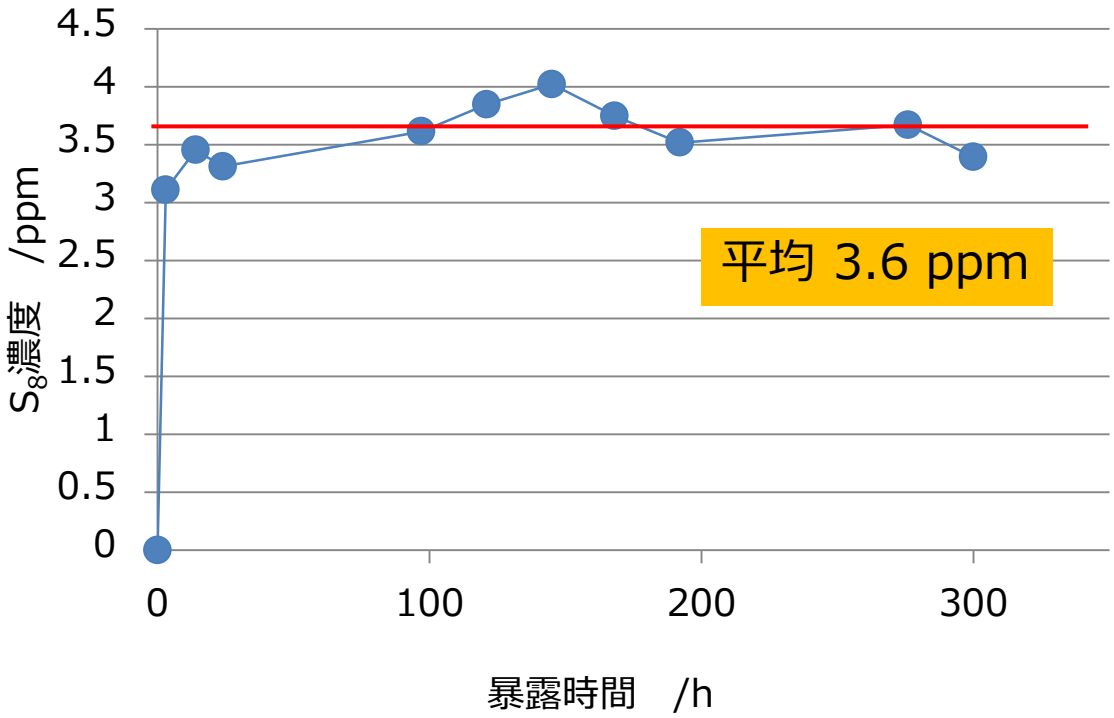


検量線

4.2　分析事例3：試験槽内濃度測定結果

試験槽内濃度のモニタリングが可能になった
理論式より、算出した濃度に近い槽内濃度環境を作れている事が確認できた

S_8濃度実測結果



暴露試験槽内のS_8濃度推移
（試験槽温度85℃）

理論式より算出した槽内濃度（参考）

①蒸気圧　Antoine式（アントワン式）

$$\mathrm{Log}\left(\frac{P}{133.322}\right) = 6.84359 + \frac{2500.12}{186.3+T}$$

②得られた蒸気圧を気体の状態方程式に代入

$PV = nRT$
n/V（mol/m^3）$= P/RT$

n＝モル数
R:気体定数（8.314($Pa \cdot m^3$)/($K \cdot mol$)

③飽和濃度（85℃）

4.3 ppm

出典：南谷、材料と環境、56、265-271(2007)

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

5. まとめ

- 材料から発生する硫黄系ガスの化合物種・発生量を把握する事は重要

・特に腐食性の強い硫化水素の発生量把握が重要になる

- 発生ガス分析だけでは硫化原因が特定できない場合があり、
  その場合、硫黄含有量分析が有効

・単体硫黄S_8含有量を把握する事が重要になる

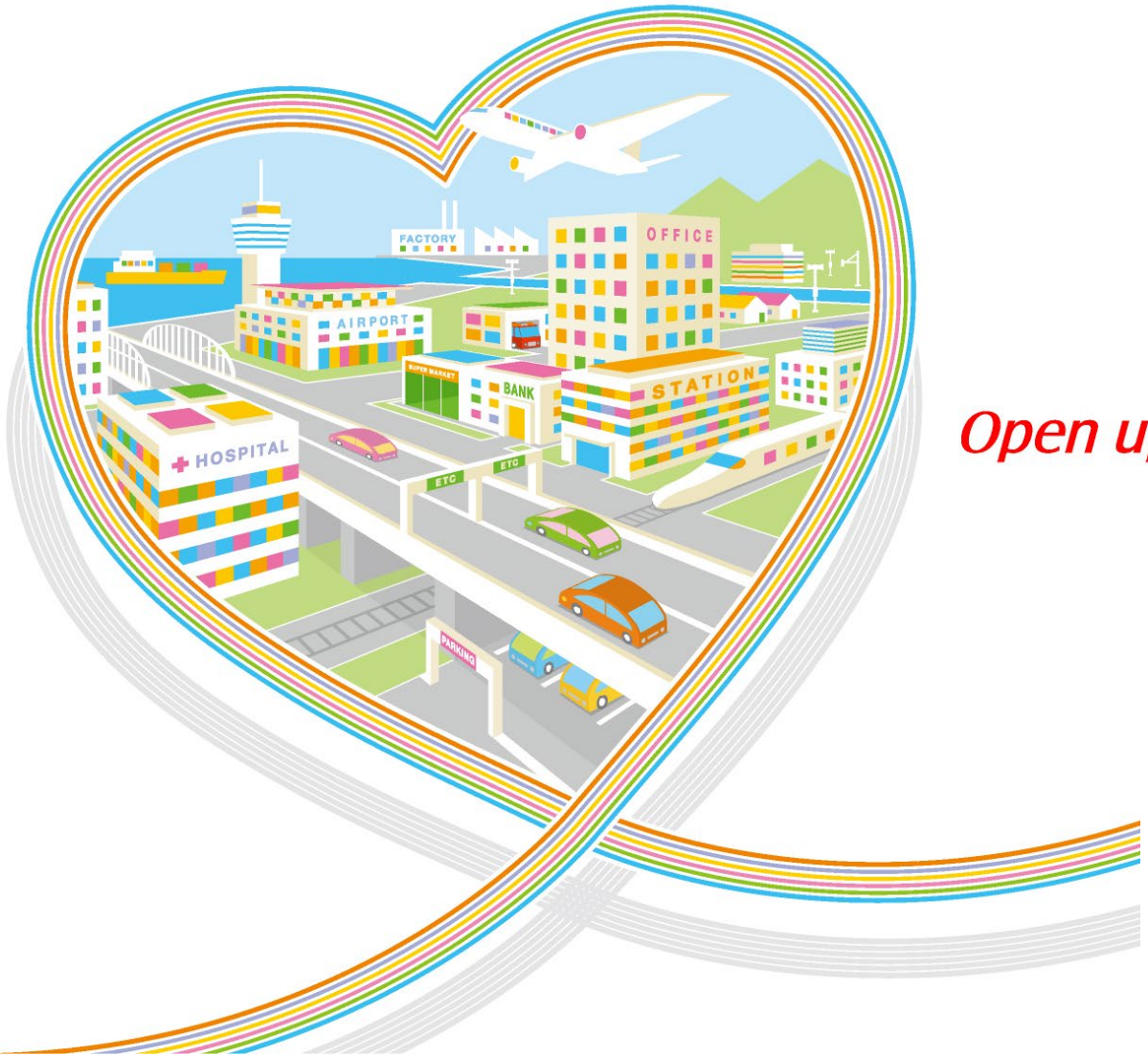
- S_8腐食試験槽の槽内濃度測定手法を開発

・精度の高いS_8濃度測定が可能になった
・槽内濃度をモニタリングできた
・理論式より算出したS_8濃度と近い実測値で安定した腐食試験の実施が可能になった

硫化不具合に対し、硫化原因の特定および硫化に関する解析が可能です。
今後も様々な分析手法を駆使し、お客様の問題解決をサポートしてまいります。

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.

ご清聴いただき、ありがとうございました



Open up your dreams

沖エンジニアリング株式会社
□ 環境事業部
□ 担当　　：西本　浩司
□ TEL　　：03-5920-2356
□ E-mail ：oeg-env-div@oki.com
□ URL　　：https://www.oeg.co.jp/

© Copyright 2019 Oki Engineering Co., Ltd.