

1.課題番号 2005B0986

2.課題名 亜鉛鍍金上の 3 価化成皮膜中に含有される 6 価クロムの定性と定量

3.実験責任者所属機関及び氏名 株式会社三原産業 関川敏一

4.使用ビームライン BL19B2

## 5.実験結果

### 利用目的

ヨーロッパの RoHS 指令で、2006 年 7 月より 6 価クロムは使用制限物質となる。それに対応するために、ねじ、ナット等の亜鉛めっき製品の防錆処理として、従来の 6 価クロムを使用しているクロメート処理に代わり、3 価クロムを使用した化成処理に移行してきている。しかし、3 価クロム化成皮膜には 6 価クロムを微量に含む可能性があり、その分析法の確立が急がれている。3 価クロム化成皮膜中の 6 価クロム分析法として溶出法が一般的に使われている。溶出法では皮膜中の 6 価クロムを温水に抽出したのち吸光光度法により 6 価クロムの含有量を求めているが、溶出過程で 3 価クロムが 6 価クロムに変化する恐れがあり、また共存元素の影響が不明であるため、溶出法は信頼性が低いという認識がめっき業界の共通した認識である。製品の分析という観点からは溶出法が簡便で最適であることから、溶出法を他の分析方法で校正することができれば、ローコストな 6 価クロム分析が実現できる。

化成皮膜中の 6 価クロムを直接分析可能な手法として XPS があるが、製品としての皮膜表面にはシリカ層が存在するため、皮膜からの光電子を測定することが非常に困難である。一方、蛍光 XAFS は 6 価クロムを直接分析可能である上にシリカ層の存在に関係なく測定できるため、製品の分析に最適である。本実験では蛍光 XAFS 法により溶出法の検量線を引くことで、溶出法の校正を行うことを目的とした。正確で且つ簡易的な分析法が確立できれば、RoHS 指令施行を目前にして、RoHS 対応製品の開発に大いに役に立つことが期待できる。

### 実験方法及び結果

測定試料は、ワッシャー(外径 10mm、内径 3.7mm、厚さ 1mm、重さ約 0.5g)に亜鉛をめっきし(塩化亜鉛浴、膜厚 10  $\mu$ m 前後)、さらに次のような溶液で化成処理を施したものをを用いた(表 1)。

- 1.標準サンプル：3 価クロム化成処理液に 6 価クロムを添加
- 2.製品：3 価クロム化成処理液(弊社製品、シリカ含有)に 6 価クロムを添加
- 3.シリカ有無比較：3 価クロム化成処理液(弊社製品、シリカ除去)に 6 価クロムを添加

6価クロムの添加量は0~10000ppmの範囲で変化させた。なお溶出法にて皮膜中の6価クロムの含有量はあらかじめ測定している。溶出法は、皮膜を80℃の温水に抽出したのち吸光光度法(ジフェニルカルバジドで発色させて、紫外可視分光光度計で測定)により6価クロムの含有量を求めた。

実験は、SPring-8産業用ビームライン(BL19B2)のXAFSステーションで行った。微量な6価クロムを測定するため19素子SSDを使用した高感度蛍光XAFS法を用いた。サンプルは入射光に対して45度に配置し、19素子SSDは90度位置に設置した。統計ばらつきによる誤差を低減させるためXANES部分は最大60秒/ポイントの積算を行った。測定エネルギー範囲は5780eV~6391eVとした。

蛍光XAFS法で測定したスペクトルには6価クロム特有のピークが検出できた。測定データの一部として図1に3価クロム化成処理液に6価クロムを500ppm添加したサンプル⑦のスペクトルを示す。

6価クロムの添加量が異なる標準サンプルのスペクトルを重ねたものを図2に示す。6価クロムの添加量が増えるに従って5992eVのピークが大きくなっていることが分かる。バックグラウンドを引き、ピーク分離を行うことで6価クロムピークの面積を算出した結果を6価クロム添加量に対してプロットしたものを図5に示す。添加量が1000ppm以上では皮膜中の6価クロム含有量が頭打ちになっていることが判明した。これは溶出法での結果(図6)と同じ傾向を示す。溶出法で測定された6価クロム量と蛍光XAFSの結果との関係をみたところ、良い相関が得られた(図7)。

シリカを含有している製品を直接測定できるかどうかを確認するため、シリカの有無による影響を調べた(図3、図4)。双方の測定結果に大きな違いはなく、シリカを含有していても6価クロムが測定可能なことが判明した。

表1. サンプル処理条件と溶出法結果と蛍光XAFS法結果

	分類名	処理液	処理液中へのCr <sup>6+</sup> 添加量 ppm=mg/L	溶出法結果 サンプル1cm <sup>2</sup> 中のCr <sup>6+</sup> 量 μg/cm <sup>2</sup>	蛍光XAFS結果 ピーク面積(規格化)
①	標準	3価クロム化成処理液 +6価クロム (組成:Cr <sup>6+</sup> ,Cr <sup>3+</sup> )	0	検出下限以下	未測定
②			5	検出下限以下	未測定
③			10	検出下限以下	未測定
④			20	検出下限以下	0.076
⑤			50	0.0061	0.076
⑥			100	0.050	0.11
⑦			500	1.5	0.95
⑧			1000	2.7	1.2
⑨			10000	6.1	1.8
⑩	Si無製品	3価クロム化成処理液 (製品ただしSiは非含有)	0	検出下限以下	未測定
⑪	Si無製品	+6価クロム (組成:Cr <sup>6+</sup> ,Cr <sup>3+</sup> ,他)	50	検出下限以下	0.053
⑫			100	検出下限以下	0.061
⑬			500	1.2	0.68
⑭	Si有製品	3価クロム化成処理 (製品Si含有)	0	検出下限以下	0.040
⑮	Si有製品	+6価クロム (組成:Cr <sup>6+</sup> ,Cr <sup>3+</sup> ,Si,他)	50	検出下限以下	0.040
⑯			100	0.020	0.17
⑰			500	1.2	0.72

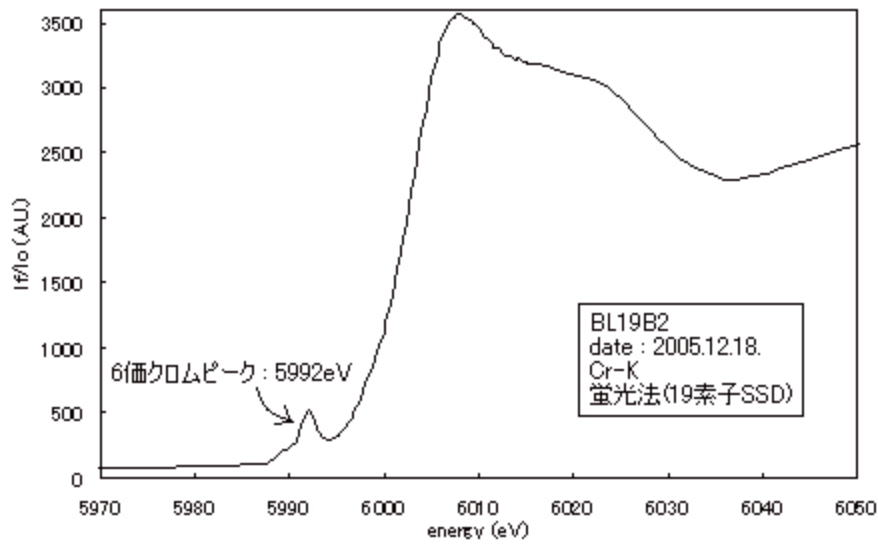


図1. XANESスペクトル3価クロム化成処理液+Cr<sup>6+</sup> 500ppm⑦

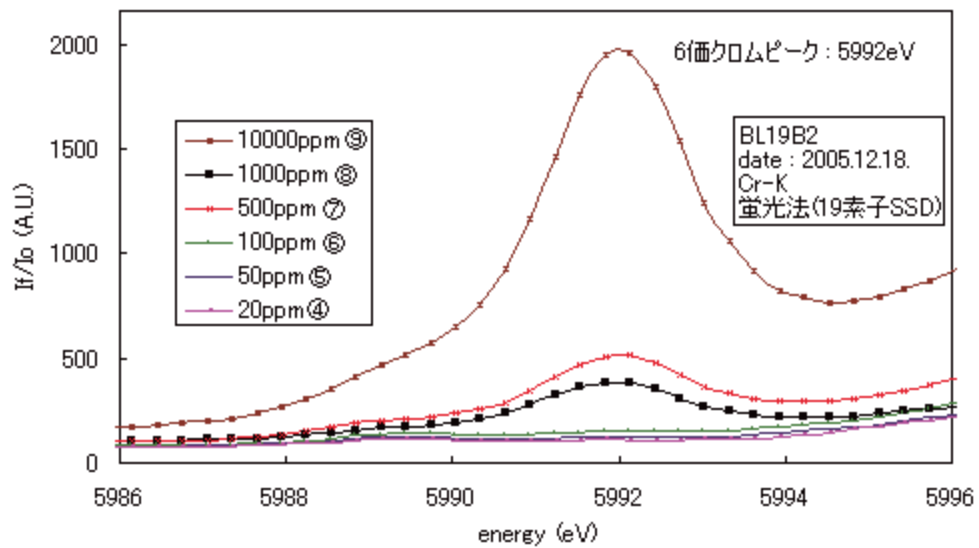


図2. XANESスペクトル3価クロム化成処理 (④~⑨)

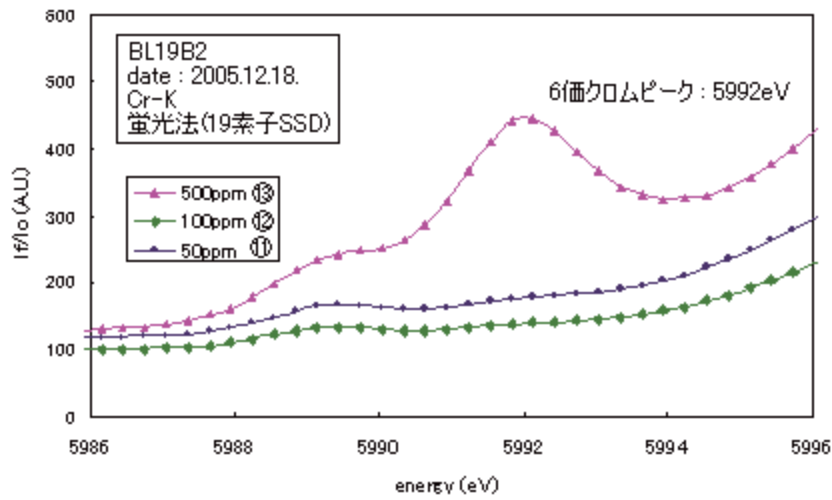


図3. XANESスペクトル3価クロム化成処理Siなしの製品 (⑪~⑬)

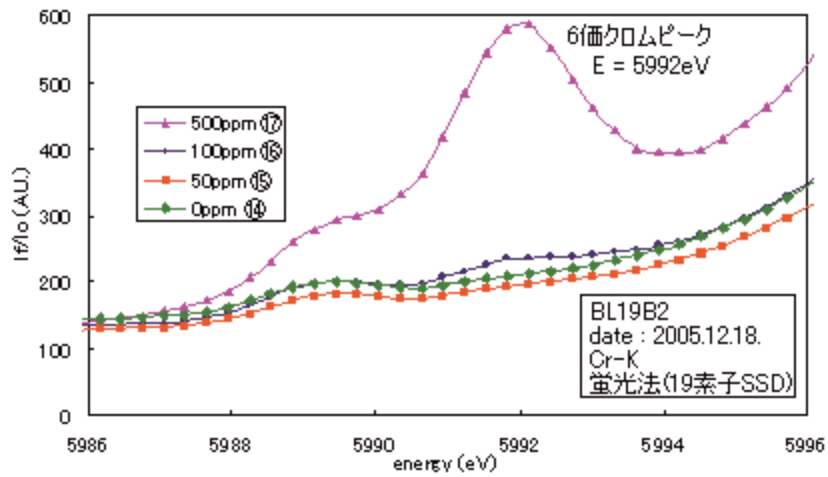


図4. XANESスペクトル3価クロム化成処理Si含有製品 (⑭~⑰)

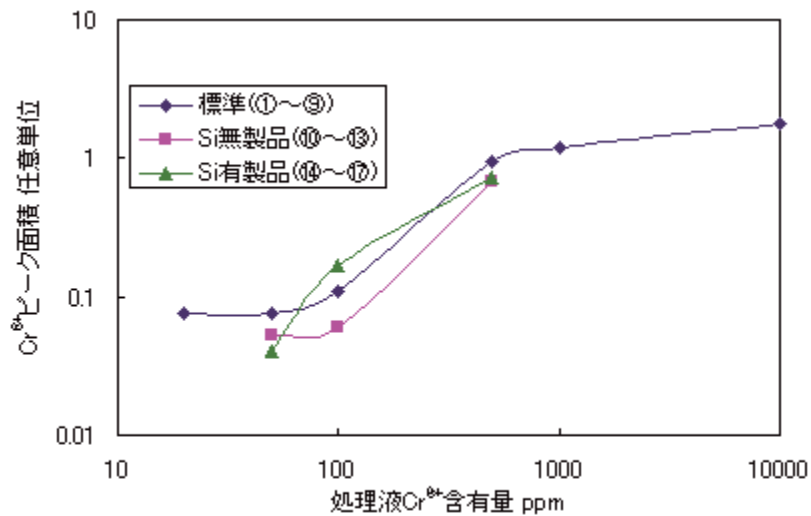


図5. 処理液Cr<sup>6+</sup>含有量と蛍光XAFSのCr<sup>6+</sup>ピーク面積の相関

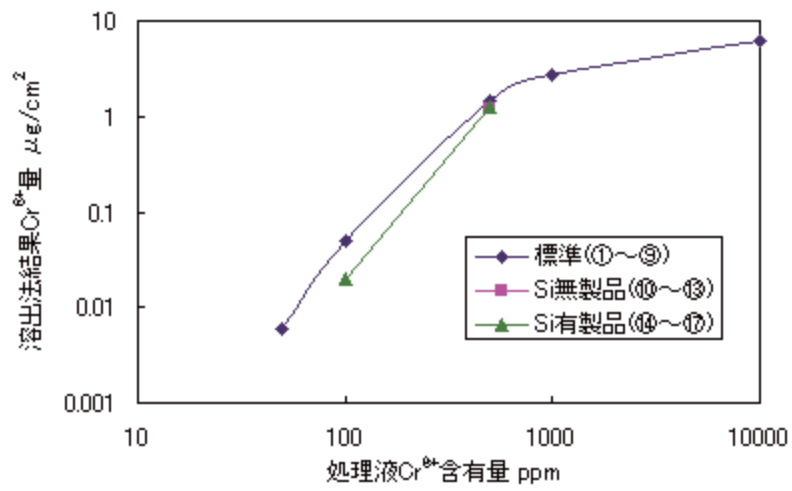


図6. 処理液中Cr<sup>6+</sup>含有量と溶出法結果の相関

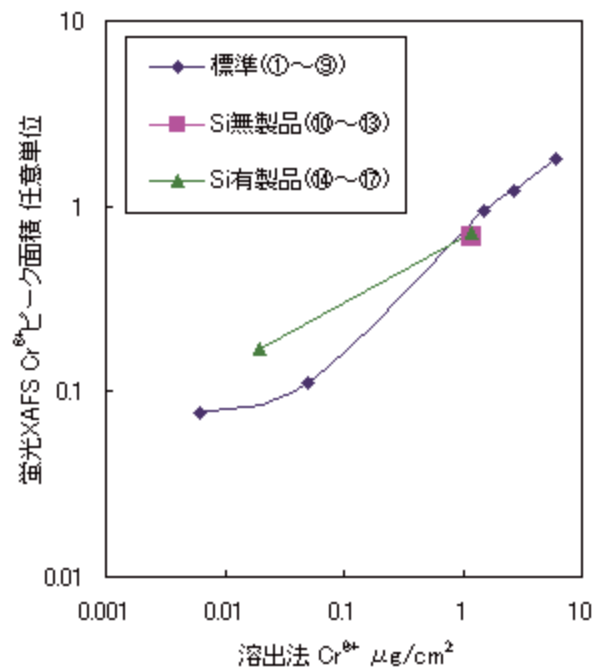


図7. 溶出法と蛍光XAFSのCr<sup>6+</sup>ピーク面積の相関

## 結論、考察

3価クロム化成皮膜中の6価クロムを蛍光 XAFS によって測定できることが確認できた。6価クロムのピーク面積は溶出法の結果と相関があり、溶出法を蛍光 XAFS 法で校正可能であることが分かった。今回の結果より、測定条件をさらに検討することで、さらに低濃度な6価クロム含有量でも、蛍光 XAFS 法によって、3価クロム化成皮膜中の6価クロムを測定できる可能性があると考えられる。また、シリカを含有している3価クロム化成皮膜(製品)でも、蛍光 XAFS 法によって、非破壊に直接6価クロムを測定できることが分かった。

次回の実験では、蛍光 XAFS 法での測定下限を追及したい。そのため、サンプル表面の凹凸の少ないものを準備し、斜入射条件での測定を計画している。

一連の実験により、蛍光 XAFS 法による溶出法の校正を行いたい。これは、目前に迫った RoHS 指令施行に対応した製品開発に大いに役に立つと期待できる。