

1.課題番号 2006A0211

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および氏名 株式会社三原産業 関川敏一

4.使用ビームライン 産業用ビームライン BL47XU

5.実験目的

現在 6 価クロムを含有する 6 価クロム化成皮膜処理は防錆技術の 1 つとして様々なところで使用されている。しかし、6 価クロムの使用制限を含む RoHS 規正法(特定有害物質規制)や欧州 ELV 規正法が施行されることを受け、今後の使用が大きく制限される。そのため 6 価クロムに変わり 3 価クロムによる化成皮膜処理に変更されつつある。しかし、6 価クロムレスである 3 価クロム化成皮膜処理品に 6 価クロムが検出されるという報告がされている。

3 価クロム皮膜中の 6 価クロムを測定する方法としては溶出試験があるが、この試験方法では 6 価クロムが含まれていなくても、試験中の加熱により 6 価クロムが検出される可能性がある。しかし、溶出試験は比較的簡便な方法であることからこの方法を採用しているところも数多くある。そこで今回の実験により、3 価クロム皮膜中の 6 価クロムを確実に検出するとともに、6 価クロムの含有量を正確にはかる定量法を確立する。

6.測定条件およびサンプル設定について

XPS 測定条件については高輝度光科学研究センター(SPring8)BL47XU において、X 線光電子分光装置(SCIENTA 型)を用い、測定条件として出力 8keV、100mA、真空度 1×10^{-5} Pa 以下で行った。また化成皮膜処理をする前段階としての測定試料の亜鉛メッキについては、前回作成したワッシャーの残りをそのまま使用した。サイズは外径 10mm、内径 3.7mm、厚さ 1mm、重さ約 0.5 g である。

この試料に対して 6 価クロム濃度を変化させ複数の試料を作成した。作成したものは 3 価クロム溶液に 6 価クロム(無水クロム酸)を異なる濃度で添加して処理をおこなった 3 価クロム標準化成皮膜処理品(chrome standard transformation film processing 以下 STA)、および M200A 溶液(三原産業製)に 6 価クロム(無水クロム酸)を異なる濃度で含有させ処理をおこなった

M200A 3 価クロム化成皮膜処理品(以下 M200)を使用した。今回の 3 価クロム化成皮膜処理の各濃度について Table.1 に記す。今回 M200 においてはこの濃度に加え現在工場においてメッキ処理された品物に対して、M200A(6 価クロム 0ppm)で処理をおこなった物も測定を行った。また、溶出試験の結果も Table.2 に示す。

また従来から流通している 6 価クロム化成皮膜処理品についても今回処理をおこない測定を行った。測定したものは有色(三原産業製 D7000F)、緑(三原産業製 D5000G₄)、黒(三原産業製 D5000MA および D5000B)である。Table.3 に示す。

試薬については、前回チャージアップをおこし測定を行うことが出来なかったため、試薬を乳鉢撥において細かく粉砕し重量比にして 1 : 1 の割合で銅粉を混合した。この後カーボンテープに付着させ層状にしたものを用いた。測定したものは酸化クロム(Cr₂O₃)、水酸化クロム(Cr(OH)₃,純度 50~60%)、クロム酸カリウム(K₂CrO₄)、硫酸クロム(Cr₂(SO₄)₃)である。Table.4 に示す。

Table.1 3 価クロム化成皮膜処理品

6 価クロム含有濃度(ppm)	0	50	200	500	他
STA	○	○	○	○	1000ppm
M200	○	○	○	○	現場品

Table.2 溶出試験結果濃度

6 価クロム含有濃度(ppm)	0	50	200	500	他
STA	0	0.00608	0.580	1.45	2.71
M200	0	0	0.267	1.17	未測定

* Table.1 および 2 の 6 価クロム濃度は処理溶液中に含まれる 6 価クロム濃度

* Table.2 における試験結果の単位は $\mu \text{ g/cm}^2$

Table.3 6 価クロム化成皮膜処理品

D7000F : 有色	D5000G ₄ : 緑色	D5000MA : 黒色
-------------	--------------------------	--------------

Table.4 試薬

酸化クロム : Cr ₂ O ₃	水酸化クロム : Cr(OH) ₃
クロム酸カリウム : K ₂ CrO ₄	硫酸クロム : Cr ₂ (SO ₄) ₃

7.実験結果

試薬における 6 価および 3 価クロムピークについて

前回の測定において試薬は測定時にチャージアップをおこし測定できなかった。今回の実験では銅を重量比において 1:1 で混合したため、硫酸クロム以外において測定ができた。その結果、3 価クロムを含んでいる水酸化クロムおよびクロム酸においては 579eV、589eV において 3 価クロム特有の Cr2P 軌道の反応を見ることができた。また、6 価クロムを含むクロム酸カリウムにおいては 581eV および 591eV において 6 価クロム特有の Cr2P 軌道を確認することができた。これより 6 価クロムと 3 価クロムのピークの位置は異なっていることが確認できた。その結果のグラフを Fig.1 に記す。

STA に 6 価クロムを含有させた溶液処理品について

Fig.2 にその結果をしめす。この結果より、全てにおいて 3 価クロムのピークを確認することができた。また、6 価クロム特有のピークを 1000ppm、500ppm、200ppm、50ppm までは確認することができた。しかし、0ppm においては 6 価クロム特有のピークを検出することができなかった。また、検出できた品物についての溶出試験結果と相関関係の結果を Fig.5 に示す。

M200 に 6 価クロムを含有させたものについて

Fig.3 にその結果を示す。この結果より、3 価クロムピークは全てにおいて確認できたが、6 価クロム特有のピークを 500ppm、200ppm、50ppm において確認できたが、他の品物に関しては検出することはできなかった。また、検出できた品物についての溶出試験結果との相関関係を Fig.6 に示す。

6 価クロム含有皮膜について

有色、緑、黒は成分にすでに 6 価クロムが含有しているのが確認されているが、今回の実験において各ピークも測定した。その結果を Fig.4 に示す。

この結果よりあきらかに 6 価のピークが含有されていることが確認できる。本来緑や黒は溶出試験では検出しにくいのだが、XPS によって確実に 6 価クロムを含有していることが確認できた。

なお、これらの測定に対しての補正は全て O1S のピークをとり O1S=543eV を用いて行った。

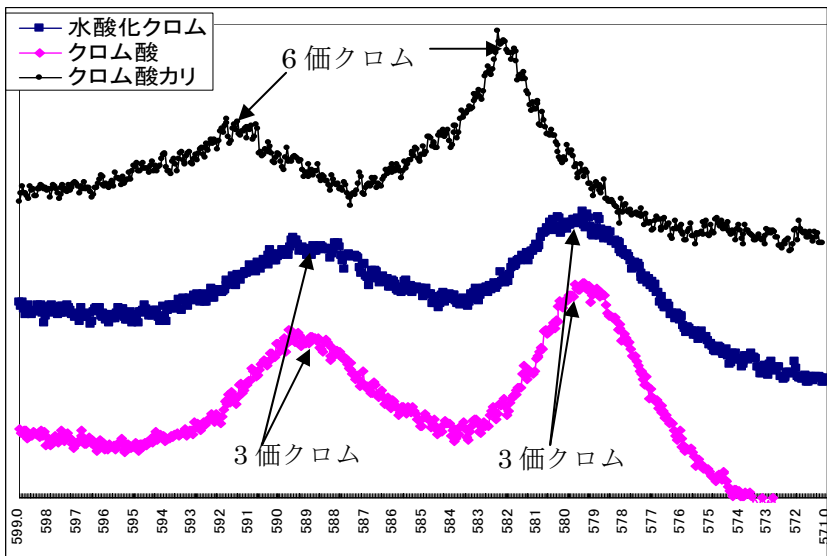


Fig.1
試薬による3価クロム
および
6価クロムのピーク

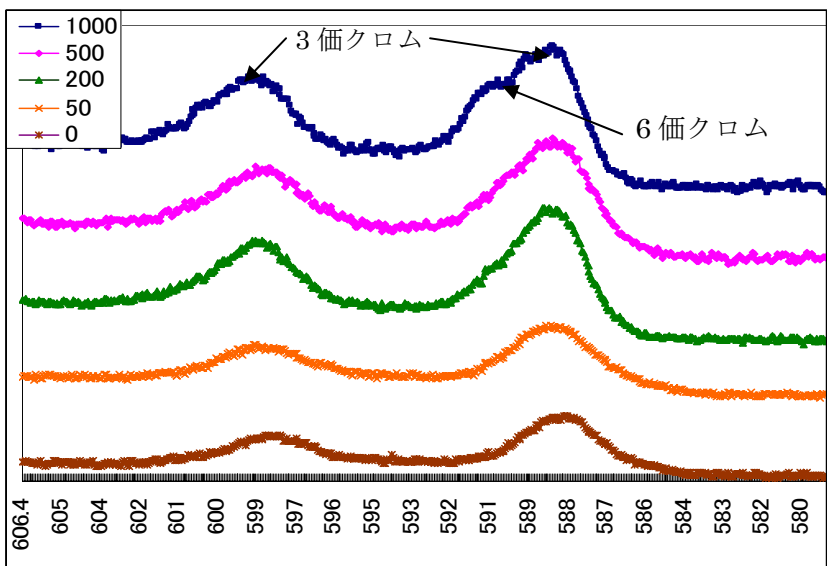


Fig.2
STAにおけるピーク

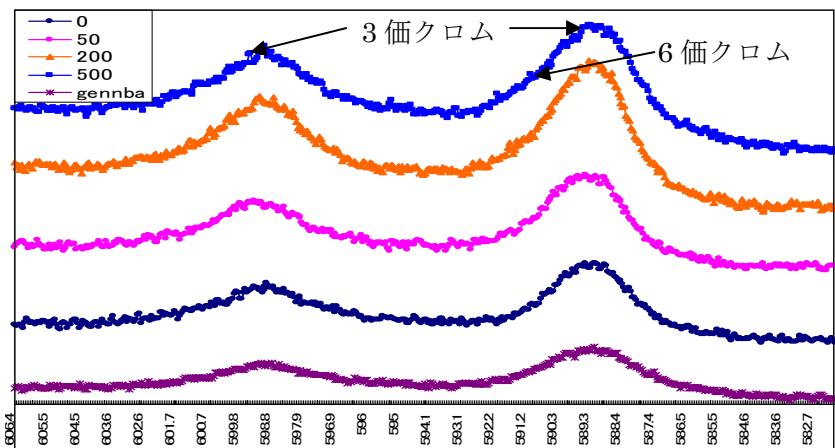


Fig.3
M200における
ピーク

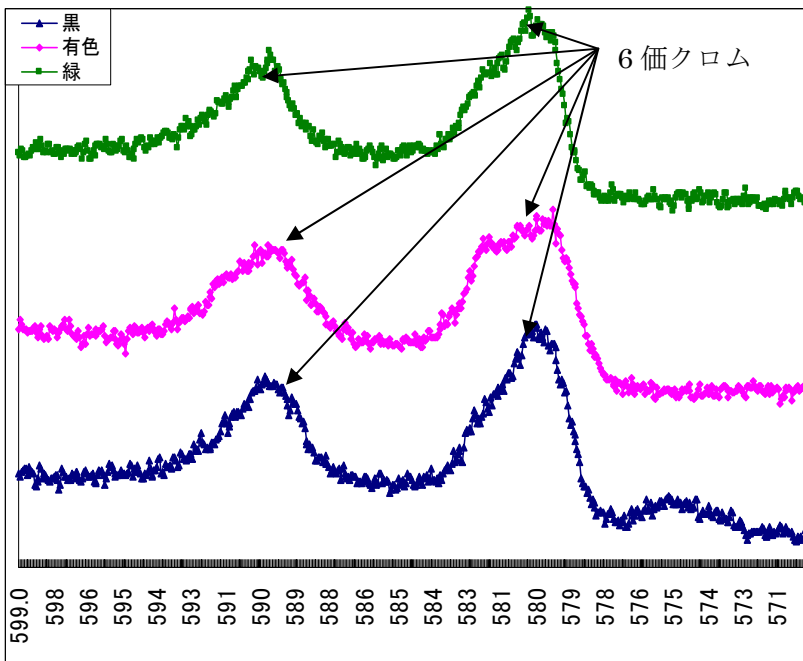


Fig.4
6価含有品製品におけるピーク

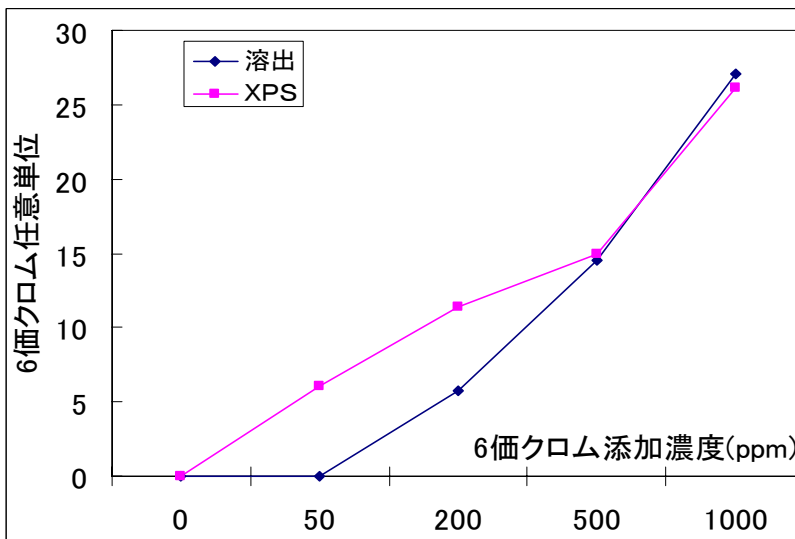


Fig.5
STAにおける
相関関係

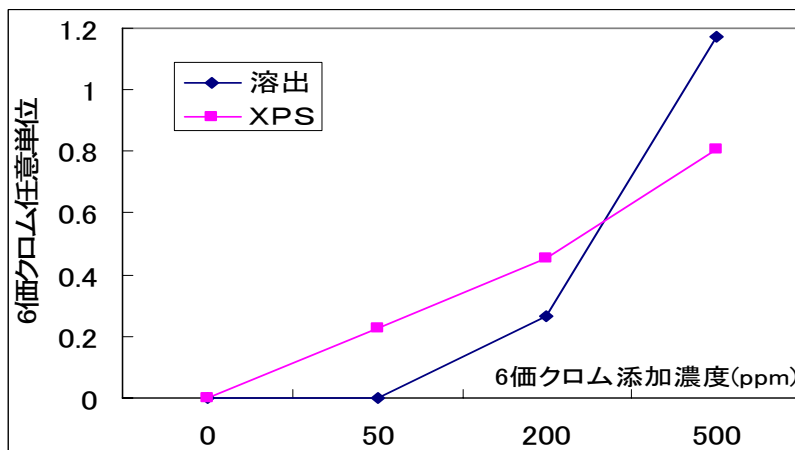


Fig.6
M200 における
相関関係

8. 考察

今回の測定において処理溶液濃度変化において STA、M200 共に 50ppm までは Cr2P スペクトルにおいて 6 価クロム特有のピーク確認できた。また、XPS における 6 価クロム検出結果は STA、M200 とともに濃度変化による相関関係が XPS においても確認することができた。この事から溶出試験と XPS は濃度変化において関連があると思われる。しかし、今回の測定においては測定物質にあたっての X 線の面積が不明瞭であるため、XPS における定量をおこなうことはできなかった。今後の測定において、測定面積を一定にする必要があると思われる。