

実施課題名：3価クロム化成皮膜中の6価クロム含有の有無と、各条件下での6価クロム含有量の定量分析

実施課題番号：2005B0957

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

使用ビームライン：BL47XU

## 1. 利用目的

6価クロムの使用制限を含むRoSH規制法(特定有害物質規制)が2006年に施行されることを受け、新規材料として開発した6価クロムレス鋼板クロム皮膜中の6価クロムの含有量をXPS測定法により価数分析を行い調べた。本試験により当該6価クロムレス鋼板と従来品であり6価クロムを微量に含む擬似6価クロムレス鋼板との差別化をはかる。

3価クロム皮膜中の6価クロムを検出する従来法として溶出試験があるが、溶出試験では試料中に6価クロムが含まれていなくても試験中の過熱により6価クロムが析出される可能性を捨てきれない。そこで、高分解能XPS法による3価クロム皮膜中の6価クロムの定量法を確立し、従来法によらない正確な含有量を得るとともに、従来の分析法を検証する。

## 2. 利用方法

**2.1 測定手順** XPS測定は高輝度光科学研究センター(SPring-8)BL47XUにおいて、X線光電子分光装置(SCIENTA製)を用い、測定条件として出力8kV, 100mA, また真空度 $1 \times 10^{-5}$ Pa以下で行った。

クロム層形成処理(化成皮膜処理)時に用いるめっき溶液中の6価クロム濃度を変化させたいいくつかの試料を作製し、各試料に対してXPS法により測定した結果から、6価クロム含有量に相当するパラメータとして6価クロムスペクトル強度を求め

た。一方で同一試料それぞれに対し6価クロム溶出試験を行い、6価クロム濃度を求めた。化成処理時のめっき溶液中6価クロム濃度とXPS法による6価クロムスペクトル強度を比較し、XPS法による6価クロム検出精度を評価した。その後、XPS法による6価クロムスペクトル強度と溶出試験による6価クロム濃度の検出結果を比較し、6価クロム検出法としての溶出試験法を評価した。

スペクトル強度は、Cr2p<sub>3/2</sub>スペクトルについてはピーク位置を中心として-4.0eVから+4.0eVの範囲において、Cr1sスペクトルについては同様に-8.0eVから+6.0eVの範囲において、測定されたスペクトルからShirley法によりバックグラウンドを引いた上の部分の面積を台形法により求めた。

**2.2 測定サンプルの概要** 表1記載のめっき浴による各種化成皮膜処理を施した金属板(クロム溶液のみで処理した試料および三原産業社製3価クロム化成処理剤で処理した試料)と、表2記載の粒状試薬を測定サンプルとして準備した。いずれの試料に関しても、一般的な3価クロム化成処理製品に見られるようなSi層は有していない。

なお表1中の6価クロム濃度は化成皮膜処理時のめっき溶液中の6価クロム含有率であり、試料表面に形成されたクロムめっき層中の6価クロム含有率とは必ずしも比例せず、XPS法による6価クロム検出結果を評価する際の目安としてのみ参考にした。

Table.1

試料	番号	6価クロム濃度 (ppm)	
		めっき液	溶出試験結果
亜鉛板 (3価クロム 化成皮膜処理)	A-01	0	-
	A-02	5	-
	A-03	10	-
	A-04	20	-
	A-05	50	0.8
	A-06	100	6.5
	A-07	500	185.1
	A-08	1000	360.7
	A-09	10000	777.0
ラスターM200 (三原産業製)	M200-01	0	-
	M200-02	50	-
	M200-03	100	-
	M200-04	500	171.7

Table.2

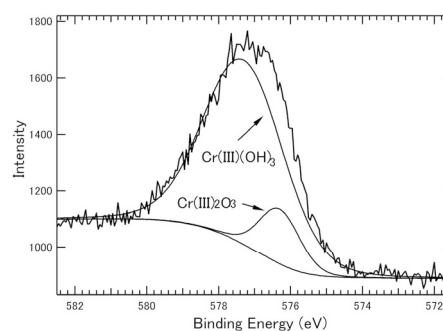
化合物	
金属クロム	Cr
酸化クロム(III)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
硫酸クロム(III)	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
水酸化クロム(III)	Cr(OH) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O
2クロム酸カリウム	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

**2.3 測定サンプルの調整および測定サンプルの選択** XPS 測定用試料(表 1)は素地として電気亜鉛めっきを施した鉄薄板(面積 1.81cm<sup>2</sup>)を用いた。試料形状に関しては当初測定に適した長方形小板を準備していたが、鋭角になった外辺部と中央平面部でクロム層厚さにむらが生じることが分かったためこれを取りやめ、既存の亜鉛めっき製品を検討した結果、輪形状をしたワッシャーが最も亜鉛上の化成皮膜層厚さのむらが少ない基盤形状であると判断し、ワッシャー形状(外径 10mm, 内径 3mm, 1mm 厚)をベースとして各種化成処理を施し、試料とした。

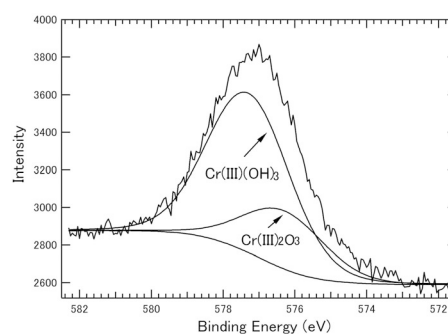
化成皮膜処理は、めっき溶液として光沢剤 MG333A 15ml/L および MG333B(三原産業社製) 0.8ml/L を添加した、亜鉛濃度 27g/L(0.20M)、塩化アンモン濃度 200g/L(3.74M)のものを用い、浴温 25℃、電流密度 0.3A/dm<sup>2</sup>、浴の PH6.0 を基本条件とし、液量 40L において 60 分間電析した。このときめっき溶液中の 6 価クロム濃度を変化させ複数の試料を作製した。また試薬(表 2)は粒状のものを乳鉢で粉末状にしたうえでカーボンテープに付着させ層状にしたものを用いた。

以上作製した試料より測定対象を選んだ。まず、表 1 中めっき溶液 6 価クロム濃度が異なる 4 試料(0ppm, 100ppm, 1000ppm, 10000ppm)を測定対象とし、測定施設の使用時間内に 3 試料(0ppm, 100ppm, 10000ppm)を測定した。また各スペクトル波形同定のための試薬として表 1 に記載のうち金属クロム(Cr)、酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、2 クロム酸カリウム(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、水酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50~65%)を測定した。

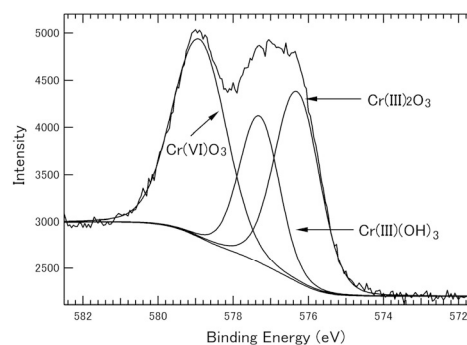
これらに加え、将来の製品化を想定して作製された三原産業製 3 価クロム化成処理を施された試



(a) A-01(0ppm)



(b) A-06(100ppm)



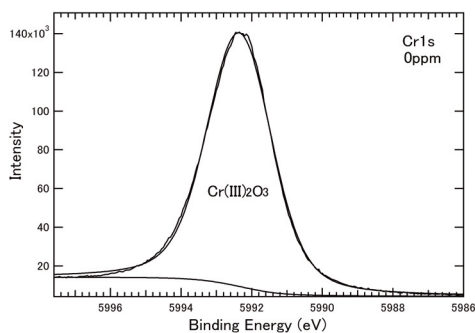
(c) A-09(10000ppm)

Fig.1 Cr2p<sub>3/2</sub>

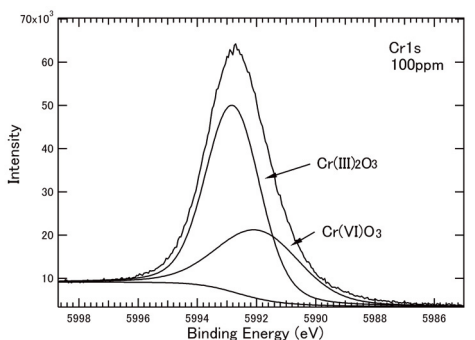
料(表 2 中 M200-01~04 番)のうち、6 価クロム濃度への影響を調べるため、0ppm, 100ppm, 500ppm の 3 試料を測定した。

### 3. 測定結果

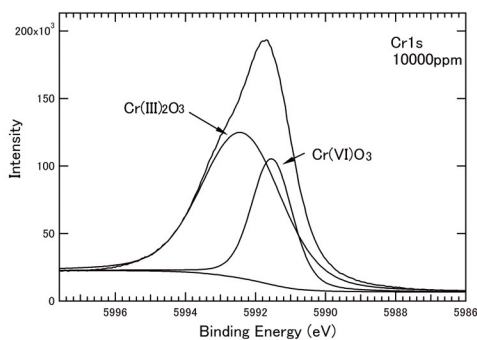
図 1 に、3 価クロム化成処理皮膜中の 6 価クロム濃度を変えた場合(表 1 A-01, A-06, A-09)の Cr2p<sub>3/2</sub> スペクトルを示す。各元素の光電子スペクトルの束縛エネルギーは炭素化合物を 285.0eV として補正した。Cr2p<sub>3/2</sub> スペクトルには波形解析により、6 価クロムである CrO<sub>3</sub> に起因する 578.9eV, 3 価クロム水和物である Cr(OH)<sub>3</sub> に対し 577.3eV, 3 価クロ



(a) A-01(0ppm)



(b) A-06(100ppm)



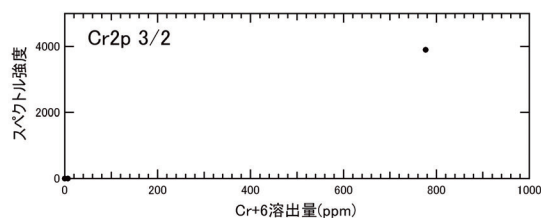
(c) A-09(10000ppm)

Fig.2 Cr<sub>1s</sub>

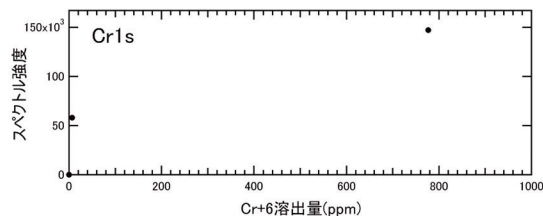
ムである Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対し 576.3eV にピークが認められる。

また図 2 に、同試料の Cr<sub>1s</sub> スペクトルを示す。Cr<sub>1s</sub> スペクトルには波形解析により、6 価クロム (CrO<sub>3</sub>) に起因するピークが 5992.6eV(±0.2eV) に、また、3 価クロム (Cr(OH)<sub>3</sub> 又は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に起因すると思われるピークが 5991.9eV(±0.5eV) に認められる。

6 価クロムスペクトル強度と 6 価クロム溶出試験結果の関係を、Cr<sub>2p</sub> と Cr<sub>1s</sub> に関してそれぞれ図 3(a), (b) に示す。今後の測定においてプロット数を



(a) Cr<sub>2p</sub><sub>3/2</sub>



(b) Cr<sub>1s</sub>

Fig.3

増やし、XPS 法による溶出試験結果の評価を目指す。

#### 4. 考察

Cr<sub>1s</sub> および Cr<sub>2p</sub> スペクトルにおいて明瞭な 6 価クロムピークが見られ、また全てのサンプルにおいて 3 価クロムおよび 3 価クロム水和物のピークが現れた。

限られた時間で 6 価クロムピークを検出できたのが 1 サンプルのみであったため、6 価クロムスペクトル強度と溶出試験結果の関係を求めるまではいたらなかったものの、XPS 法が 6 価クロム検出手法として確認され、サンプル作成時の 6 価クロム濃度基準や Cr<sub>1s</sub> スペクトルによる 6 価クロム濃度決定の可能性、また試料深さ方向の濃度変化の検出やチャージアップ対策の必要性等、後の測定 (2006A) に向け重要な知見を得ることができた。