

展望

放射光の鉄鋼研究への応用-12

放射光を用いたクロメート皮膜中6価クロムの非破壊分析 Nondestructive Measurement of Hexavalent Chromium in Chromate Conversion Coatings Using Synchrotron Radiation

淡路直樹
Naoki Awaji

(株)富士通研究所 基盤技術研究所
主管研究員

1 はじめに

最近の人や環境にやさしい材料・製品への流れから、有害物質利用への制限が強くなっており、関心の高いEU (欧州連合) においては、使用済み自動車や電子機器が野外放置された場合に、酸性雨によって鉛や6価クロムなどが溶出し、土壌や地下水を汚染することで、人体に影響を与えることが問題となり、ELV 指令 (使用済み車両欧州議会指令) が制定された。そこではメーカー側に廃車の回収を義務付け、リサイクル率の向上を指示するとともに、自動車の材料・部品における有害物質として、表1の鉛、水銀、カドミウム、6価クロム (Cr⁶⁺) の使用を規制している。同じく電気・電子機器については、WEEE 指令 (廃電気電子機器指令) が出され、さらにRoHS 指令 (有害物質使用制限指令) においては、EU 加盟各国で販売される電気・電子製品について、表2のように、上記に追加して臭素系難燃剤 (PBB/PBDE) の使用量も制限されている。パーソナル・コンピュータなどの電子機器には、多くの部品が使われており、図1に示すようなプリント基板、コンデンサーやネジなどの部品に、クロメート処理が用いられている可能性もあるため、それらについて分析し、安全性を確認する必要がある。本稿では、SPring-8を代表とする放射光を用いた6価クロムの分析技術について、金属部品の耐食性表面処理膜であるクロメート皮膜を中心に報告したい。

た耐食性、塗装密着性等が得られるので工業的価値は高い。クロメート皮膜は、金属部品をクロム酸溶液に浸漬することにより形成されるが、その組成は、クロム水酸化物やクロム酸、硫酸、フッ化物、水分などからなるゲル状の皮膜である。その種類は、処理により、黄クロメート、黒クロメート、有色クロメートなど多種類があり、その目的により利用されている。クロメート皮膜の耐食性が高い理由は、図2に示すように、皮膜に傷やピンホールが生じた場合、その部分に皮膜

表1 ELV指令の規制物質と許容値

ELV規制物質	最大許容値
鉛	1000 ppm
水銀	1000 ppm
カドミウム	100 ppm
6価クロム	1000 ppm

表2 RoHS指令の規制物質と許容値

RoHS規制物質	最大許容値
鉛	1000 ppm
水銀	1000 ppm
カドミウム	100 ppm
6価クロム	1000 ppm
ポリ臭化ビフェニール	1000 ppm
ポリ臭化ジフェニルエーテル	1000 ppm

2 クロメート処理

クロメート処理は、金属材料の耐食性や塗装の密着性を向上させたり、光沢を持たせたりすることなどを目的として、亜鉛めっき (Zn)、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg) 等の金属の表面処理に多く利用されている。クロメート処理には多くの種類があり、低コストで簡単な作業により、優れ

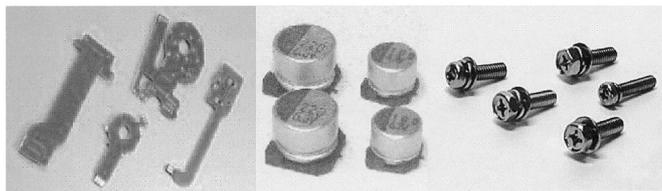


図1 クロメート処理が行われている部品の一例
左からプリント基板、アルミ電解コンデンサーとネジ。

中の6価クロムが染み出して、その部分を酸化し自己修復するという特徴にある。最近の6価クロムの規制への対応策として、クロムを含まない耐食皮膜が検討されているが、耐食性・密着性・コストなど総合的な性能でクロメート皮膜を凌駕するものではできていない。現時点で最良の代替品は3価クロムによる化成処理皮膜であり、その耐食性はクロメート皮膜に近いものが得られている。しかし、主成分が3価クロムであるため6価クロムが混入したり、加熱処理などで6価クロムに変質する可能性を否定しきれない。そのため、6価クロムフリーであることを確認するために定量分析を行う必要がある。

3 6価クロムの分析法

クロム (Cr) の名前は、ギリシャ語のchroma (色) からきており、他の元素と塩を作り、その化学状態が金属クロム (Cr⁰⁺) の他に、2価 (Cr²⁺)、3価 (Cr³⁺)、4価 (Cr⁴⁺)、5価 (Cr⁵⁺)、6価 (Cr⁶⁺) の様々な価数をとることから、いろいろな色を発色する元素であるが、クロメート皮膜中のクロムは、3価クロム (Cr³⁺) と6価クロム (Cr⁶⁺) の状態が安定である。RoHS指令では、毒性の強い6価クロムは規制対象であり、無毒な3価クロムは規制対象外である。これは、3価クロム化合物が安定で難溶性であるのに対し、6価のCrO₄²⁻などは水溶性であり酸化力が強く、細胞を傷つけるためである。そこで分析により、その化学状態を調べる必要がある。

通常、6価クロムの分析は、結合状態 (価数) を分離する必要性から化学分析により行い、ジフェニルカルバジド吸光度法、イオンクロマトグラフィー、鉄共沈ACP-AES法などが用いられている。これらの方法は、いずれも前処理として試料を熱水あるいはアルカリ液により6価クロムを溶出させ、その溶出量を検出するものであり、試料の全量分析ではない。また、抽出過程で化学状態が変化することや、共存元素により発色することなどから、その結果の信頼性を検証するため、試料を非破壊で6価クロム全量を分析する方法が求められていた。

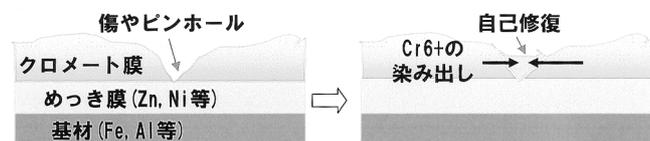


図2 クロメート皮膜の自己修復機能

4 XANESによるクロメート皮膜中の6価クロムの分析

XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) 法は、測定元素のX線吸収端近傍におけるX線吸収量が、その化学結合を反映した特徴的なエネルギー依存性を示すことから、その元素の化学結合状態をフィンガープリント的に分析する方法である。測定においては、試料の前処理も必要なく、測定も大気中で行うことができる反面、X線吸収量のエネルギー依存性を調べるため、エネルギーが連続的に変化できるX線源が必要となる。通常の封入管式や回転対陰極式のX線発生装置を利用する場合、特性X線以外の連続X線領域を利用することになるが、特性X線に比べ強度が格段に弱いことや、特性X線の混入などによりX線強度が変動するなど、問題点が多い。SPring-8を代表とする放射光は、電磁石により曲げられた電子から発生する制動輻射X線であるため、特性X線もなく、大強度で連続的なX線が5 keVから90 keVまでの広いエネルギー領域で利用できるため、種々の元素の吸収端測定には理想的な光源である。筆者らは、この方法を適用し、クロメート皮膜中に含まれる微量な6価クロムの分析技術を検討した^{1,2)}。

実験はSPring-8大型放射光施設の産業用専用ビームライン、BL16XU、BL16B2において行った。この二本のビームラインは民間13社により建設された専用ビームラインであり、XANES測定以外にも、X線回折、蛍光、マイクロビームなどの測定が可能になっている³⁾。図3にBL16B2での実験構成を示した。電子蓄積リングからのX線はSi (111) 二結晶分光器により単色化され、さらに下流に設置したRhコートされた円筒型集光ミラーにより集光される。X線吸収量の測定において、ネジや鋼板などX線が透過しない試料を

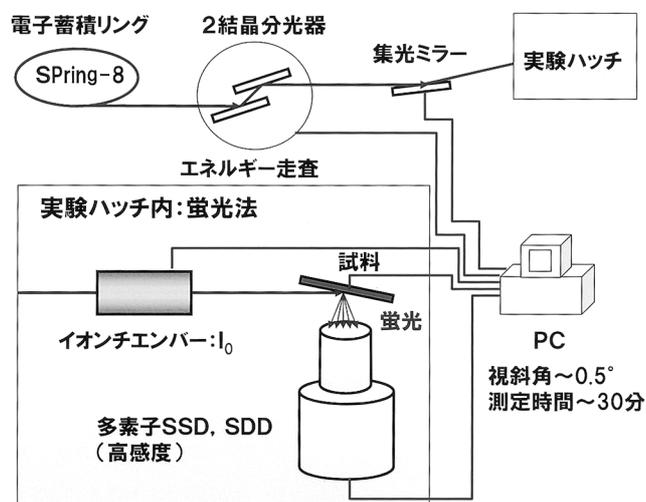


図3 SPring-8 BL16B2 (サンビーム) における蛍光XANES実験配置

測るため、蛍光法を用いた。この測定では、試料上流に置いたイオンチェンバーにより入射強度をモニターしながら、試料のX線吸収量に比例して放出される蛍光X線を検出する。検出器は、高計数率の7素子SDD (Silicon Drift Detector) を使用した。

図4に基準物質のCr K吸収端付近のXANESスペクトル測定結果を示す。ここで各スペクトルは、Crの吸収端付近の複雑な構造がなくなる高エネルギー領域 (6150eV) での強度で規格化した。内挿図はプリエッジピーク付近の拡大であり、基準物質の内、6価のクロムを含む CrO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 K_2CrO_4 では $\sim 6000\text{eV}$ の吸収端の手前に鋭いプリエッジピークがあるのに対し、3価クロムを含む Cr_2O_3 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ にはピークは見られない。このプリエッジピークは電子の $1s \rightarrow 3d$ 双極子遷移に由来しており、図5に示すように6価クロムでは結晶が4面体構造であり対称性が低く遷移可能であるが、3価クロムでは結晶が八面体構造のため、対称性により双極子遷移が禁止されるためピークは現れない。一般にこのピークは3d軌道が空になる遷移金属に特徴的なもので、 Ti^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{6+} 、 Mn^{7+} などに見られる⁴⁾。そこで、この

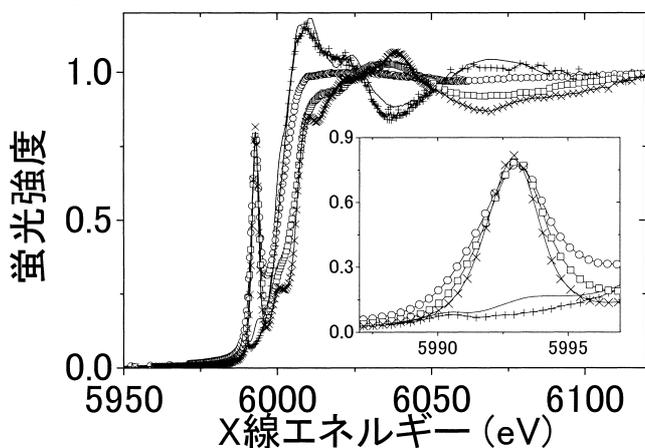
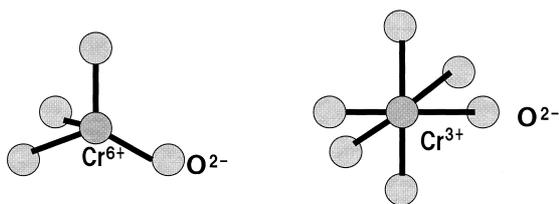


図4 基準物質のCr-K端XANESスペクトル
 Cr_2O_3 (—)、 CrO_3 (○)、 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (+)、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (□)、 K_2CrO_4 (×)。蛍光強度は高エネルギー領域 (6150eV) で規格化している。



	酸素配位	$1s \rightarrow 3d$ 遷移	プリエッジピーク
Cr^{3+}	8面体	不可能	なし
Cr^{6+}	4面体	可能	あり

図5 Cr^{6+} プリエッジピークの起因

ピークを用いて6価クロムを定量する方法が考えられる⁵⁾。一方、吸収端を越えた高エネルギー領域 (6150eV) では、すべての価数のクロムが蛍光に寄与することから、検量線を作成することにより皮膜中のクロム総量を評価することができる。またクロム総量に対する6価クロムの割合は、プリエッジピーク面積を6価クロム標準サンプルの対応するピーク面積で規格化することにより得られる。

図6には実際の黒クロメート、黄クロメート、有色クロメート、3価クロメート皮膜のCr K吸収端XANESスペクトルを示す。3価クロメート皮膜以外の膜には6価クロムが含まれていることが分かる。この6価クロムの割合を定量するために、プリエッジピーク領域を積分した面積を使うことにより、ピーク幅の違いによる定量の誤差を低減させた。また、プリエッジピークに含まれる平坦なバックグラウンドは、基準物質のデータを利用して除去した。上記サンプルについて得られた全クロム中の6価クロムの割合を図7に示した。6

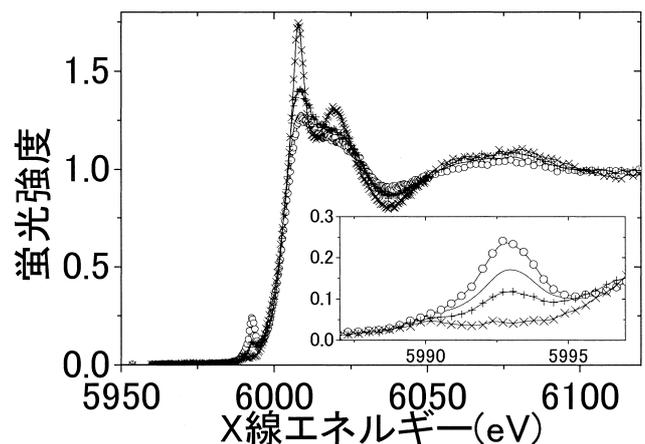


図6 黒クロメート (—)、黄クロメート (○)、有色クロメート (+)、3価クロメート (×) のCr-K端XANESスペクトル
蛍光強度は高エネルギー領域 (6150eV) で規格化している。

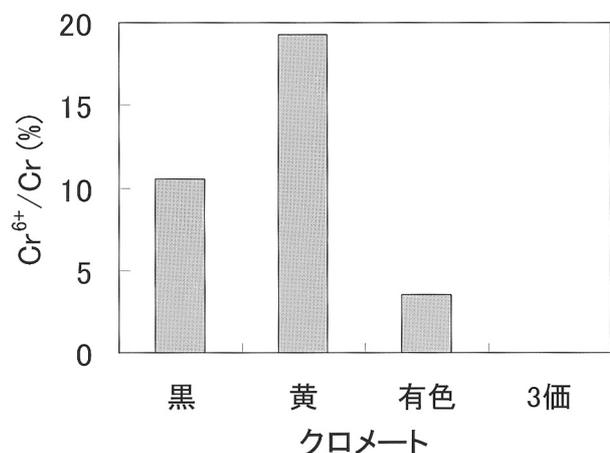


図7 黒、黄、有色および3価クロメートの全クロムに含まれる6価クロムの割合

価クロムは黄クロメートに多く、3価クロメートでは見られない。

一方、6価クロムの割合に膜厚依存性がないかを黄クロメート試料について調べた結果が図8である。膜厚が薄くなると6価クロムの割合が低下している。この結果から6価クロムは膜厚方向に均一に分布していない可能性があった。そこで6価クロムの深さ分布を調べるために、BL16XUの波長分散型蛍光装置⁶⁾を利用して、斜入射蛍光分析 (Grazing Incidence X-Ray Fluorescence) を行った⁷⁾。この分析は、入射X線と試料との視斜角を走査し、角度が大きくなるとX線が試料深くまで到達することを利用し、膜中の元素の深さ分布を調べる方法である。今回の測定では、6価クロムと全クロム量を調べるため、プリエッジピーク (5993eV) と高エネルギー領域 (6150eV) において、角度を走査し蛍光強度を測定した。図9に測定結果を示す。データ解析においては、試料中のX線強度分布と測定元素の深さ分布から蛍光強度を計算し、測定データを再現する、多層膜蛍光プログラムを開発した。多層膜モデルでは、試料を20nm毎の密度の異なる多層膜に分割し、さらに表面の凹凸による実効的な視斜角の分布も考慮した。この解析結果は図9の実線で示され、6価

クロムの深さ分布は図10のように、表面付近で低下することが分かった。これは通常のクロメート処理には水洗過程があるので、表面付近の6価クロムが部分的に流出したか、3価クロムに変化した可能性が考えられる。

以上のXANESによる6価クロム強度と、化学分析値の結果を比較した一例を図11に示す。この例は膜厚が異なる黄クロメート3試料の6価クロム量であるが、厚くなるにつれて化学分析値がXANES強度より下がってくるのは、膜が厚くなると熱水による抽出効率が下がってくるためと考えられる。

5 おわりに

以上のようにXANESによる6価クロムの分析は、前処理を必要としない非破壊分析であるため、化学分析における信頼性や抽出効率の補正などの定量基準として活用できる技術であると考えられる。測定においても、プリエッジピークという明確で、その物理的由来も明らかな信号を利用し、大気中で測定できることから、その利用が広まっている⁸⁾。この分析による6価クロムの検出感度について、筆者らは80ppm以

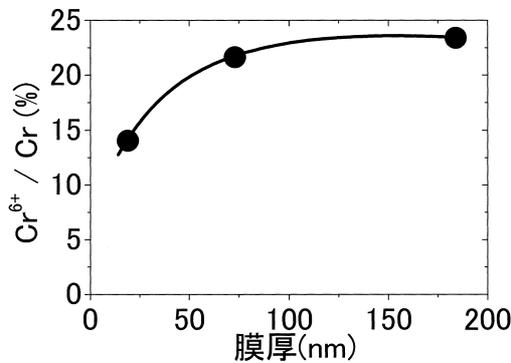


図8 黄クロメートのCr⁶⁺/Cr比の膜厚依存性

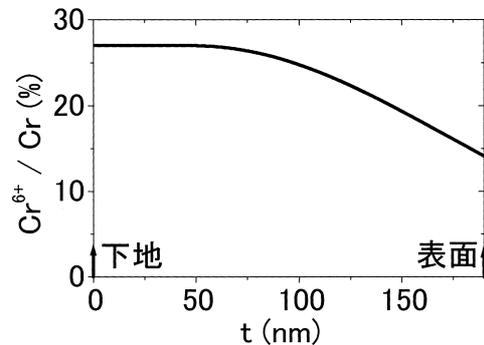


図10 黄クロメートのCr⁶⁺/Cr比の深さ分布

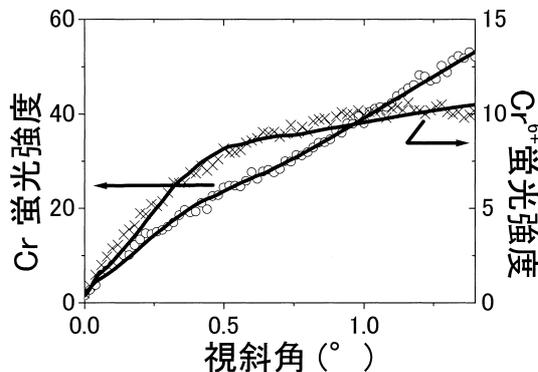


図9 プリエッジピーク (X) および高エネルギー領域 (O) での蛍光強度の視斜角依存性
実線は、多層膜モデルによる計算値。

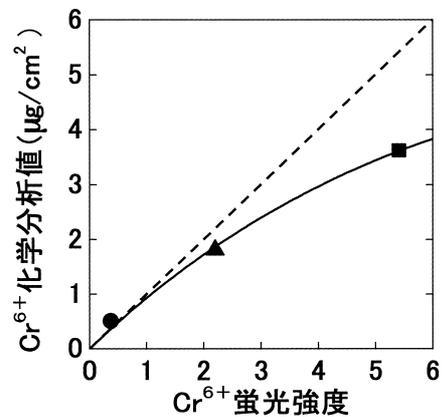


図11 膜厚が113nm (●)、146nm (▲)、166nm (■) の黄クロメート試料からの6価クロムの化学分析値とXANESプリエッジピーク蛍光強度との相関の例

下であることを確認しており、RoHS規制値の1000ppmの評価に対し十分な感度であるが、最近、BL19B2において高計数率19 ch SSD (Solid State Detector) 検出器を用いた関川 他⁹⁾、西野 他¹⁰⁾による実験報告では、1ppm付近までの検量線の直線性が示されており、注意深い測定・データ処理により、かなりの感度が得られると考えられる。

一方、今回は触れなかったが、この分析法は、非破壊分析で化学抽出を必要としないため、クロマト以外にも土壤中¹¹⁾や、コンクリート中^{12,13)}に含まれる6価クロムの分析など広範囲に適用されている。今後も強力なSPring-8放射光と高計数率検出器の利用により、環境分析の基準として将来に渡って重要な分析技術であると考えている。

参考文献

- 1) 野村健二, 肥田裕子, 土井修一, 淡路直樹: 日本分析化学会第54回年回講演予稿集F3017, (2005), 158.
- 2) K. Nomura and N. Awaji: Jpn. J. Appl. Phys., 45 (2006), L304.
- 3) SPring-8年報2004年度, (財)高輝度光科学研究センター, 2005年12月, 128.
- 4) J. Wong, F.W. Lytle, R.P. Messmer and D.H. Maylotte: Phys. Rev. B, 30 (1984), 5596.
- 5) S. Bajt, S.B. Clark, S.R. Sutton, M.L. Rivers and J.V. Smith: Anal. Chem., 65 (1993), 1800.
- 6) N. Awaji et al: Jpn.J.Appl. Phys., 39 (2000), L1252.
- 7) N. Awaji: Spectrochim. Acta. Part B, 59 (2004), 1133.
- 8) 立部哲也, 沖充浩, 竹中みゆき: 日本分析化学会第54回年回講演予稿集C3019, (2005), 79.
- 9) 関川敏一, 大谷はるか: 第3回SPring-8産業利用報告会, SPring-8, Sept, 5 (2006)
- 10) J. Nishino, T. Sekikawa, H. Otani, H. Ofuchi, Y. Taniguchi, T. Honma and A. Bando: To be published in the Proceedings of SRI2006 Korea.
- 11) R.E. Shaffer, J.O. Cross, S.L. Rose-Pehrsson and W.T. Elam: Anal. Chim. Acta, 442 (2001), 295.
- 12) J.F. Lee, S. Baji, S.B. Clark, G.M. Lambie, C.A. Langton and L. Oji: Physica B, 208&209 (1995), 577.
- 13) I. Tsuyumoto and H. Uchikawa: J.Ceram. Soc. Jpn., 111 (2003), 608.

(2006年10月31日受付)