



# 電子部品グリーン調達用 クロメート膜中6価クロムのXANES分析

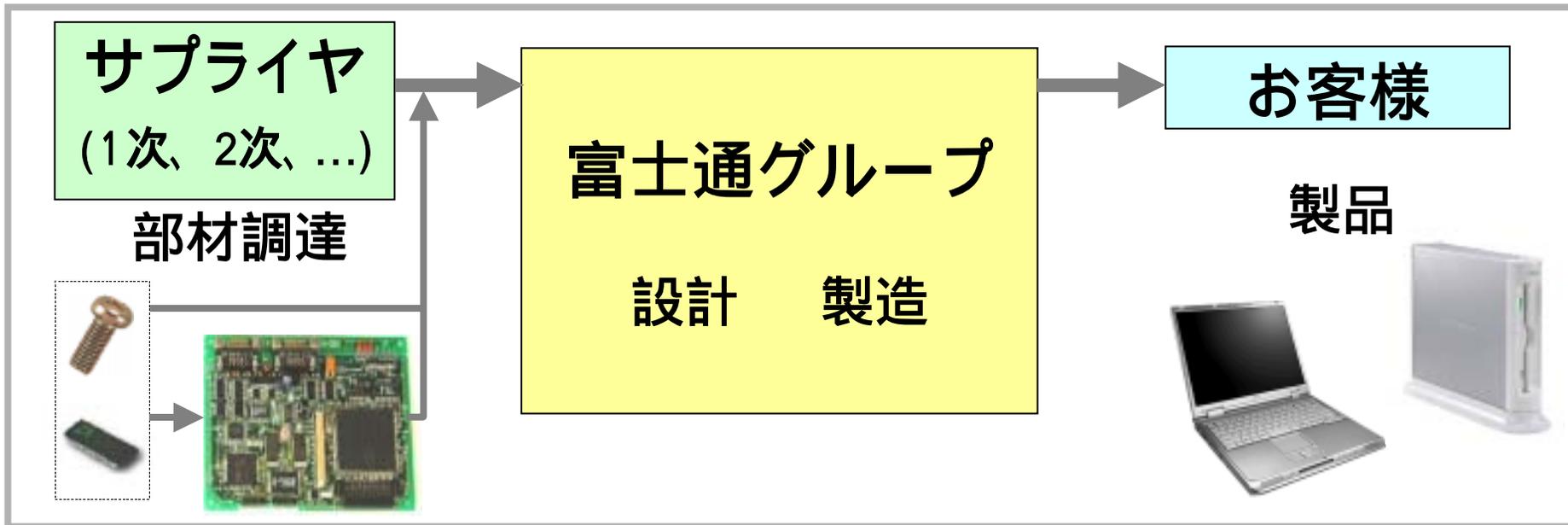
(株)富士通研究所

野村健二、肥田祐子、土井修一、淡路直樹

富士通分析ラボ(株)

山岸康男

# 【富士通の環境への取り組み】



## 富士通グループ環境行動計画

全ての製品に含有する富士通グループ指定31有害物質を  
2006年3月末までに全廃

FUJITSU

THE POSSIBILITIES ARE INFINITE

# 【富士通の環境への取り組み】

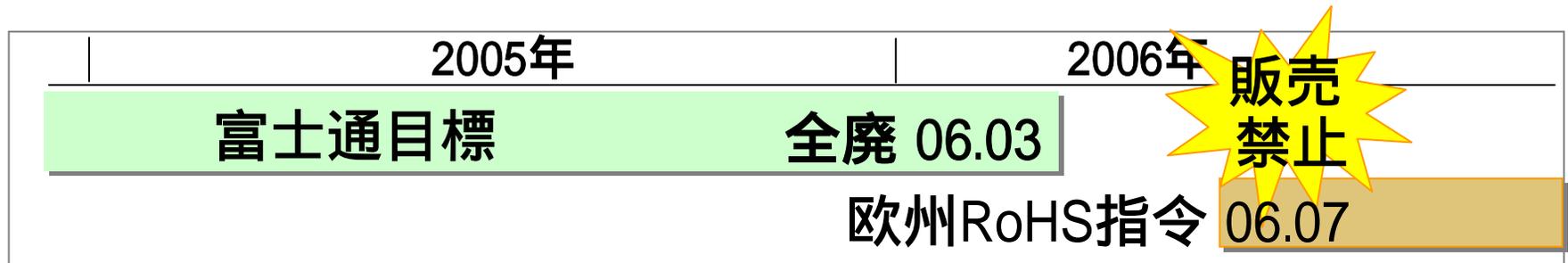
RoHS (Restriction on Hazardous Substances) 指令

特定6物質を含有する電気・電子製品の欧州輸出不可

規制物質：鉛、水銀、カドミウム、**6価クロム**、PBB、PBDE

対象製品：IT/通信機器、家電等(ほとんどの富士通製品)

2006年7月施行予定



FUJITSU

THE POSSIBILITIES ARE INFINITE

# 【クロメート皮膜とは】



## クロメート皮膜

電子部品中の鉄やアルミニウム等の防錆用の皮膜  
(主成分は $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )

クロメート皮膜

亜鉛めっき

鉄基材

$\text{Cr}^{6+}$ を含むものと  
 $\text{Cr}^{3+}$ を含むものがある  
( $\text{Cr}^{6+}$ はRoHS規制対象)

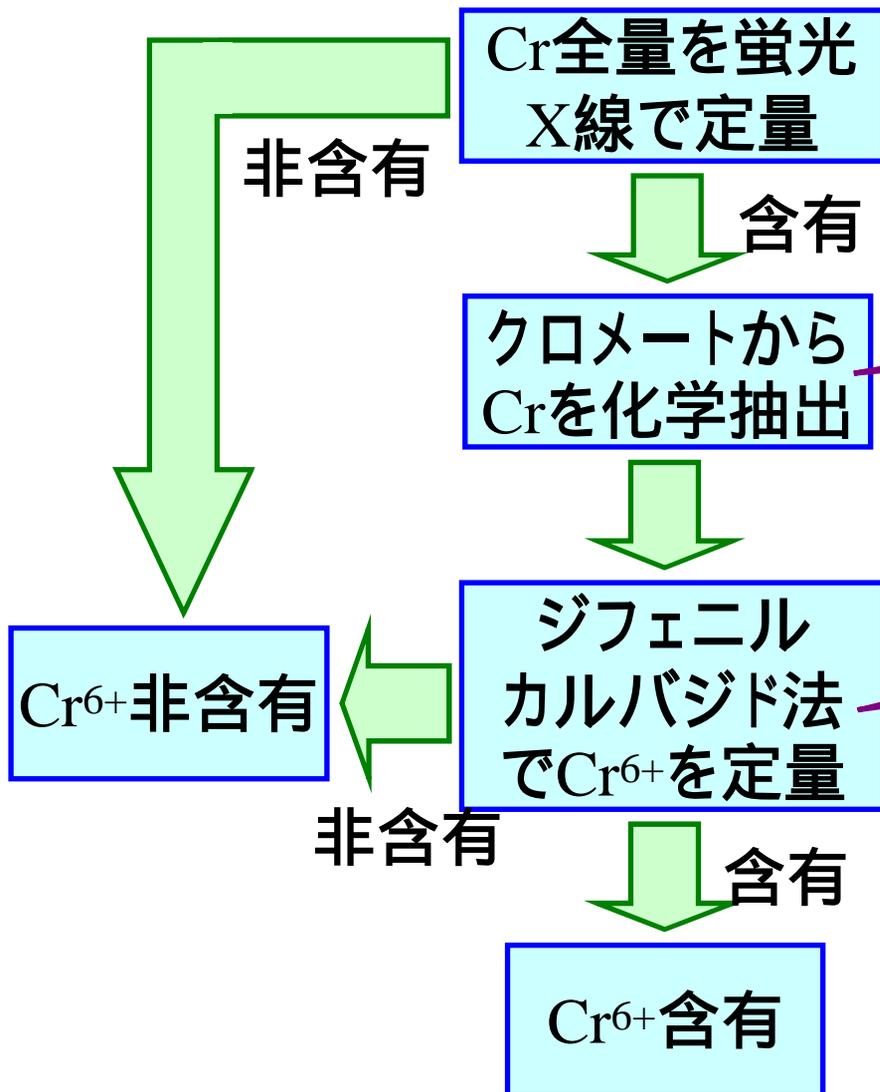
FPC アルミ電解コンデンサ ねじ



FUJITSU

THE POSSIBILITIES ARE INFINITE

# 【6価クロムの化学分析法】



水抽出(環境庁告示準拠)  
熱水抽出(JIS H8625準拠)  
緩衝液抽出(Volvo法準拠)  
アルカリ抽出(EPA3060A準拠)

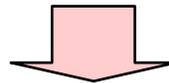
測定溶液に試薬を添加して発色  
540nmの波長で吸光光度を測定  
(JIS K0102 65.2.1準拠)



# 【化学分析法の信頼性】



化学分析は、膜そのものの分析ではない  
抽出の過程で価数変化の可能性( $\text{Cr}^{6+}$   $\text{Cr}^{3+}$ )  
全量溶けているか  
共存元素の影響を受け易い  
( $\text{Cr}^{6+}$ 以外に $\text{Fe}^{+3}$ 、 $\text{Mo}^{+4}$ 、 $\text{V}^{+5}$ もジフェニルカルバジドと反応)



結果の信頼性が十分に保障できない

# 【測定方法と測定試料】

## 【測定方法】

SPring-8 BL16XU、16B2(産業界専用BL)

X線吸収端(XANES)測定

エネルギー分散型

検出器:7素子SDD(Silicon Drift Detector)

入射角依存性測定

波長分散型(検出器:NaIシンチレーションカウンター、  
アナライザー:LiF(200))



## 【測定試料】

クロメート皮膜/亜鉛めっき膜/鉄基材

クロメート皮膜/アルミニウム基材

標準試料(6価クロム【 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 】

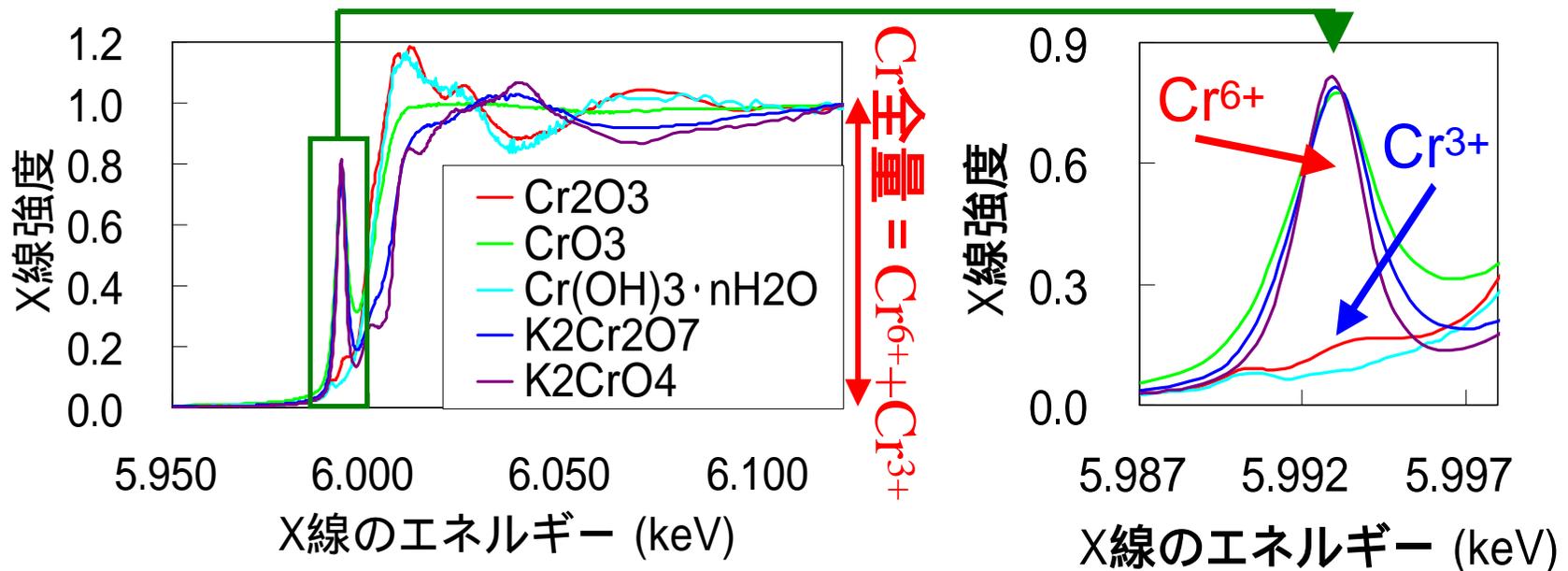
3価クロム【 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 】)

FUJITSU

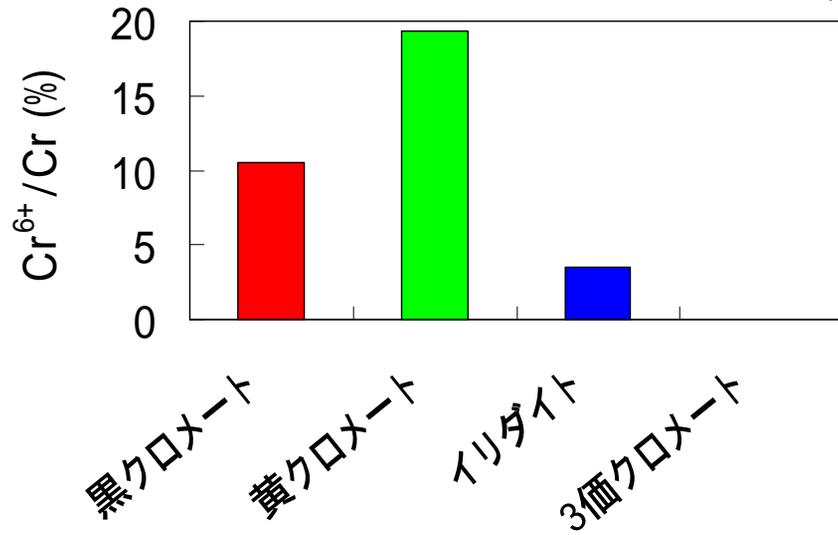
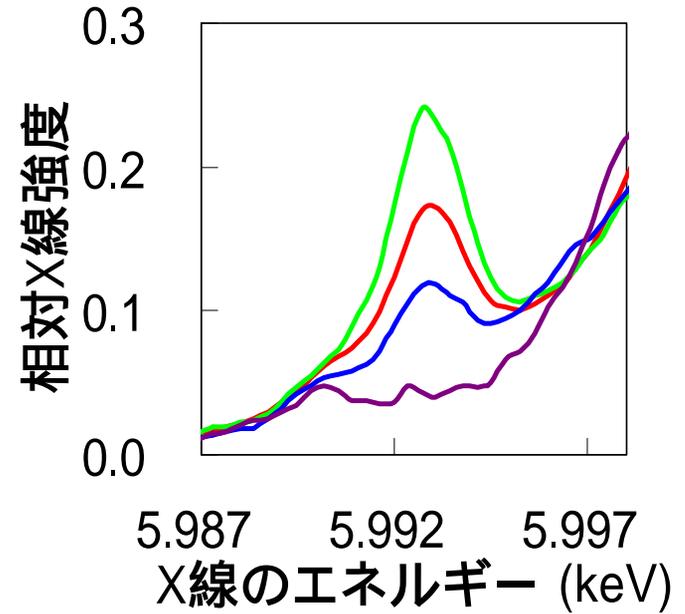
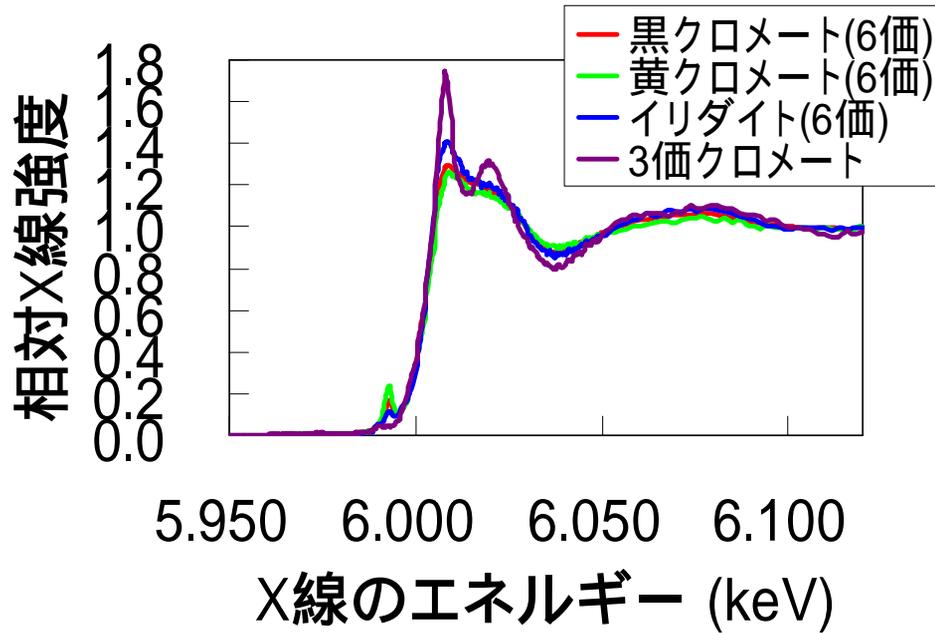
THE POSSIBILITIES ARE INFINITE

# 【標準試料：クロム化合物の測定】

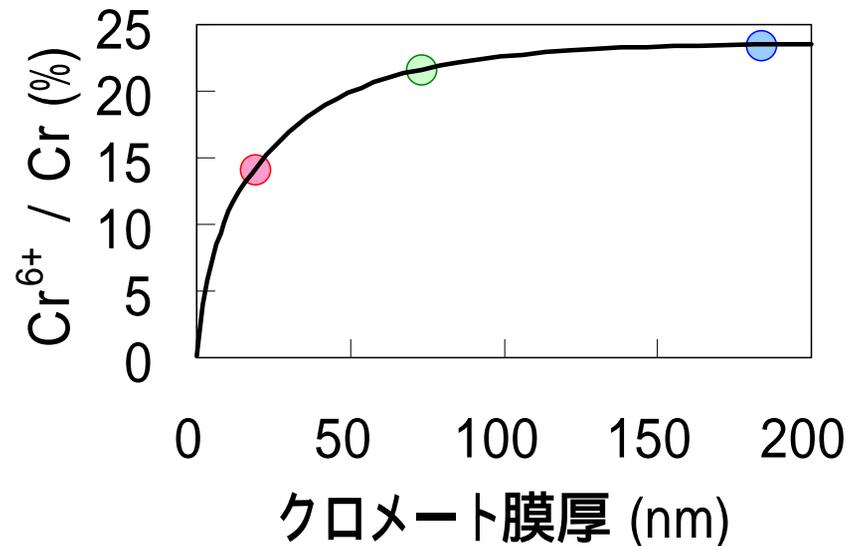
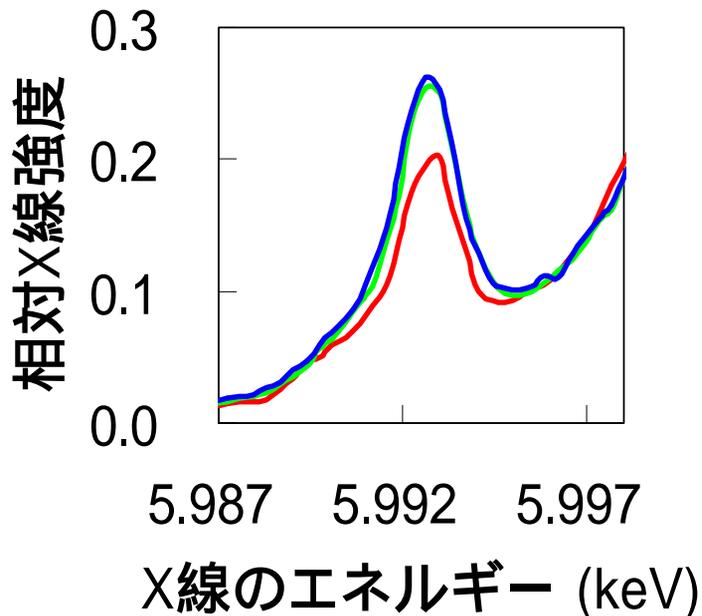
クロムの吸収端近傍に現れる、クロム1s軌道 3d軌道の遷移であるプリエッジピーク(5.993(eV))が、6価クロムでは現われるが、3価クロムでは現われない事を利用すると、6価クロムと3価クロムの分離が可能になる。



# 【クロメート皮膜への適用】

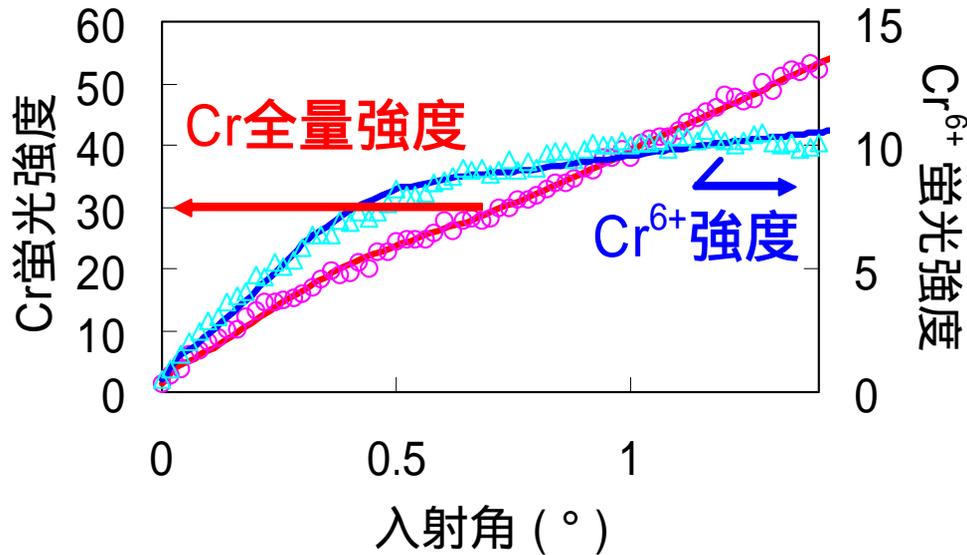


# 【クロメート皮膜の膜厚依存】



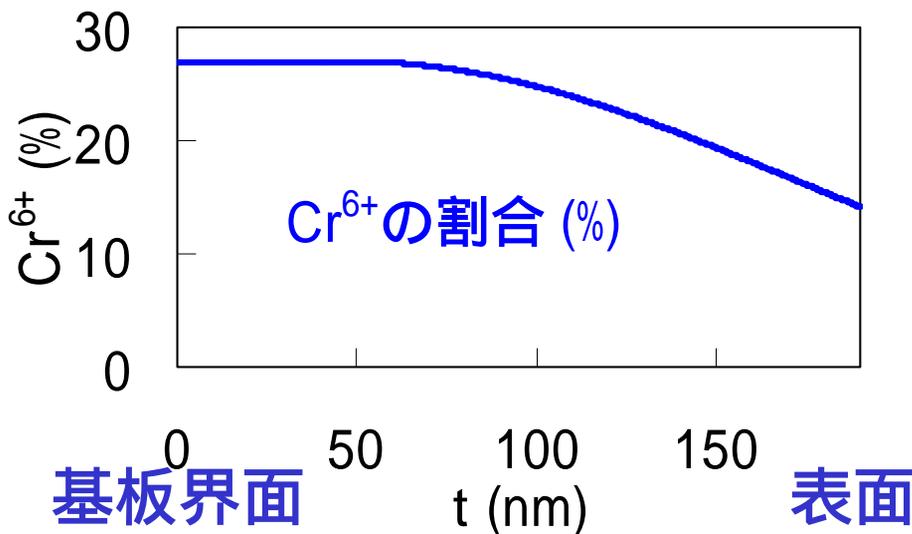
クロメート膜厚の減少で、  
6価クロムの割合( $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}$ )が低下

# 【クロメート皮膜の深さ分布】



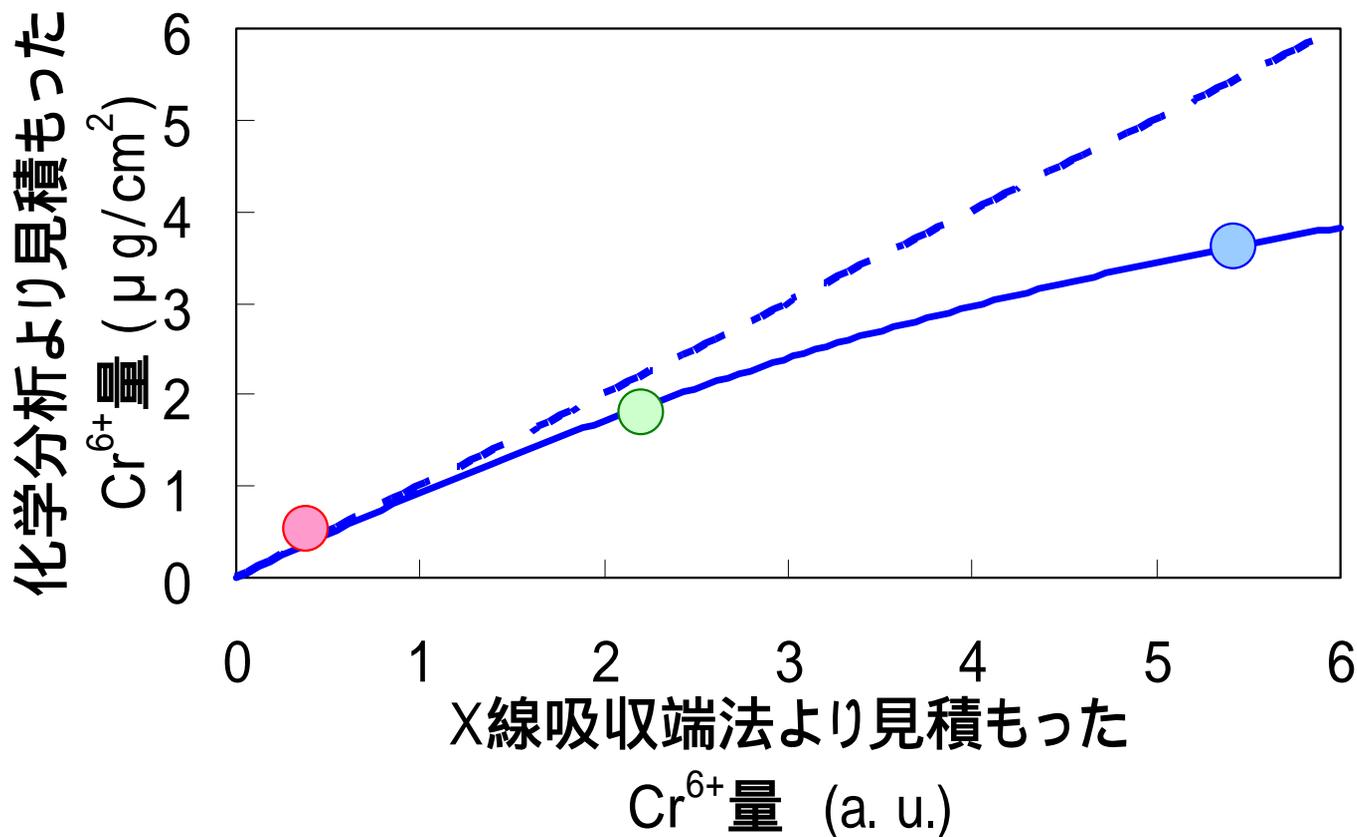
$$I = C_F \cdot G(z) \cdot \rho(z) \cdot |E(z)|^2 dz$$

$I$ : 蛍光強度  
 $C_F$ : 発光効率  
 $G(z)$ : 6価クロムの分布  
 $\rho(z)$ : 密度  
 $|E(z)|^2$ : 電場強度



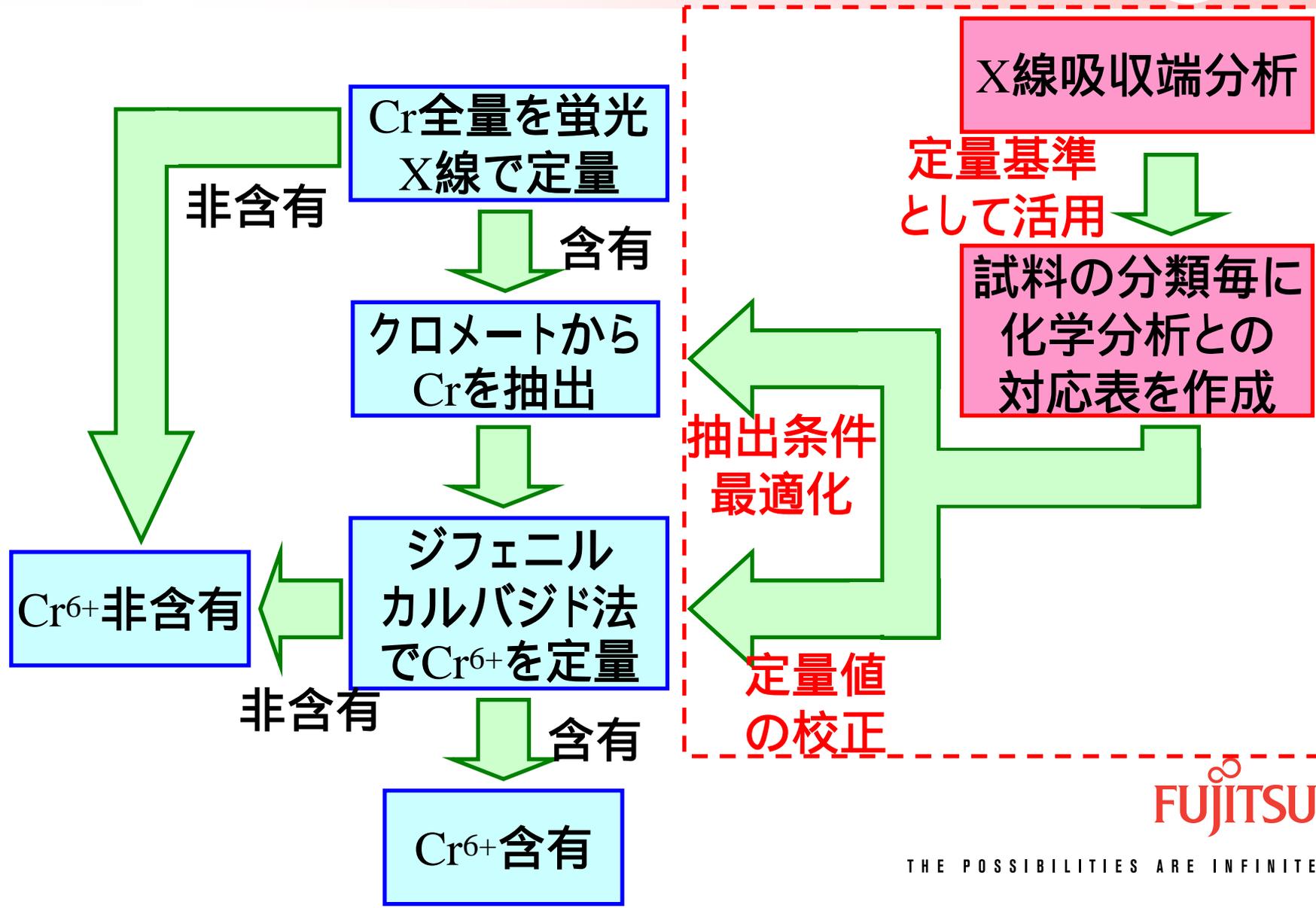
クロメート皮膜中  
6価クロムの深さ分布を  
求める事が可能となった

# 【化学分析との比較】



膜厚増加により抽出効率の低下が見られた  
化学分析値の校正が可能

# 【Cr<sup>6+</sup>分析のシーケンス】



# 【まとめ】



Spring-8放射光の波長が選択できる特性を利用して、クロメート皮膜中6価クロムを膜のまま直接観察できる非破壊分析法(X線吸収端分析法)を開発した

X線吸収端分析法で典型的なクロメート皮膜の校正表を作成する事により、化学分析の定量基準ができた

富士通環境行動計画やRoHS対応における6価クロムの信頼性のある評価が可能となった