

亜鉛めっきスペーサーのSEMによる3価クロメート皮膜厚の観察

Observation of trivalent chromate treatment layer on zinc plating spacer by SEM

(株)廣杉計器 代表取締役社長 佐々木一郎
同社 生産管理部々長 山内 勝義
同社 品質管理部主査 宮島 賢治

1.はじめに

弊社は、スペーサーの総合メーカーです。とりわけ、快削鋼 (SUM) を使用した鉄製のスペーサーについては、防食用に亜鉛メッキを施している。しかし、数年前、クロメート皮膜に含まれる6価クロムの毒性が問題化され、3価クロメート処理化が一般的になされている。弊社でも、鉄製品の3価クロメート処理を数年前から実施しており、製品としては、6価クロメート品と3価クロメート品を併用販売している。

しかし、メッキ処理工程で、十分な管理体制で行なわれている6価クロメート処理と3価クロメート処理作業であっても、実際の製品を適時に評価しなければ安心して顧客に供給することは出来ません、そこで弊社では、数年前より、パックテストによる簡易測定を実施し、3価クロメート製品の管理を行なってきた。既知の通り、パックテストでは、被測定試料の表面積とクロメート層の厚さからなるクロメートの体積値が温水量の基となるので、表面積の方は、机上計算で求めるとしても、実際のクロメート層厚が不明の弊社の場合では、一般的な数値として皮膜厚を $0.1\mu\text{m}$ と計算する様にしていた。しかし、計算上例えば、クロメート厚が $0.1\mu\text{m}$ と $0.2\mu\text{m}$ では、不純物含有量が異なって算出されることが知られているので弊社では、製品の実際の3価クロメート被膜の厚さを知る必要があると考えた。

そこで弊社では、電子顕微鏡 (SEM) によるクロメート層の厚さ測定法を導入し、クロメート厚の推移を管理している。簡単な説明では有りますがその状況を報告させていただきます。

2. スペーサーの6価クロムフリー管理の状況

弊社では、前述の様に、3価クロメート処理を施した鉄製スペーサーについて、定期的にサンプリングしている。その方法は、①試料の表面積を計算し、②クロメート厚を $0.1\mu\text{m}$ と仮定し、その体積に見合った南アルプス天然水を試験管に挿入、③ 80°C に水温が上昇したのち、試料を投入、④10分後⑥に資料を取り出して、⑤自然冷却してから専用カップに取り、パックテスト(WAK-Cr 6+)剤を投入し、デジタルパックテスト器で測定後、判定します。

写真1は、当初、サンプリング開始に伴い、弊社鉄製スペーサーの6価クロメート品と、3価クロメート品にパックテストを試みたもので、6価クロメート品2品番からは着色が見られたが、3価クロメート品からはいずれも着色は見られなかった様子を示した。

その後も、定期的にパックテストによる3価クロメートの6価フリー管理は続けており、最近はめっき工場と連携して、写真2の右の試料のように、複雑なスペーサーより簡単な面積・体積が割り出せるようなテストピースも並行投入して尚精度の高い管理を狙っている。

写真1 パックテスト立上げ時の確認結果



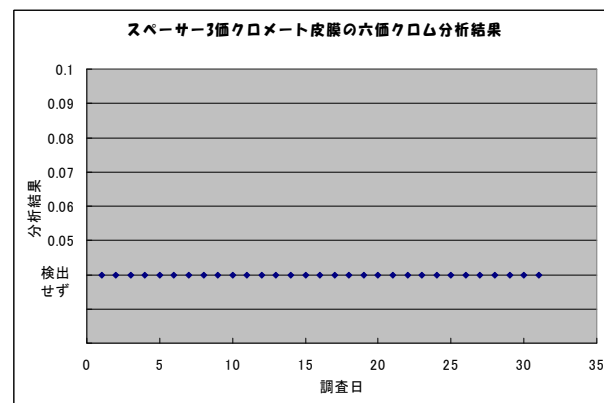
(確かに従来品6価クロメート品では多量に含有する)

写真2 最近のパックテスト結果例



(3価クロメート品では全く検出されていない)

図1. 最近のパックテスト結果



めっき工場の洗練された管理により、六価クロムの検出は製品、テストピース共発見されていない。更に、定期的な検査を続けている。図1参照

3. 3価クロメート厚の測定検討推移

しかし、弊社の3価クロメート皮膜が実際どのくらいの厚さであるかは知られていなかったため既知の資料①を基に $0.1\mu\text{m}$ と仮定して進めているものの、実際の厚みはわからなかった。そこで、断面研磨を試みたが僅かな厚さの被膜厚ゆえ、筆者の持つ研磨技術では発見できなかった。一方、クロメート厚が測定出来るとして導入したX線膜厚計では、クロメートが化合物であり、Crとしての厚さの特定無理難題と

判り、全て不調に終わっていた。

幸い、表面技術に掲載されたFE-SEMによる3価クロメートの撮影の資料を入手²⁾、SEMによる断面観察を検討で3価クロメート厚の特定を考えた。SEMによる断面観察用のサンプルを作ってSEMを扱っている数社に赴き、サンプル作製方法を含めた検討を行なったところ、被測定部を反対側から切削し、約0.1mm残したところで、亜鉛メッキ部分を折る方法で作製した試料で、亜鉛メッキ層の上に見事なクロメート層を観察することが出来た。

4. スペーサーのSEMで見た3価クロメート層 写真3 3000倍の亜鉛メッキ層と3価クロメート層

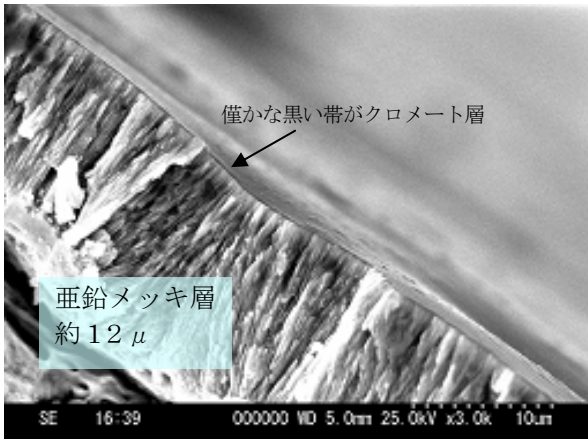


写真4 同上30000倍の亜鉛メッキ層と3価クロメート層

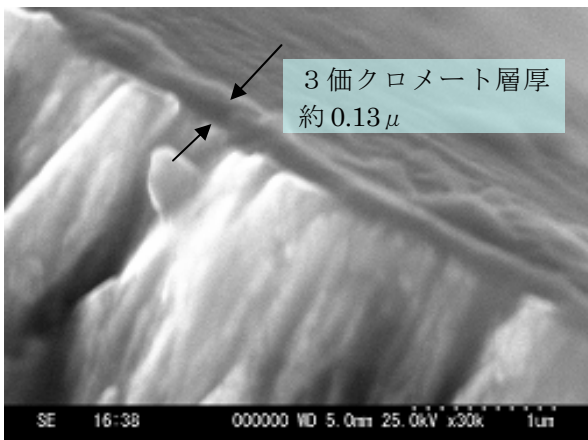


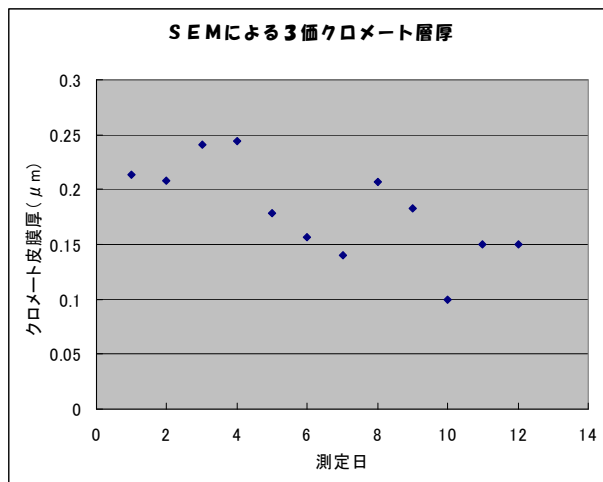
写真3と、写真4は、弊社内で定期的に3価クロメート層の断面観察からクロメート層厚を特定している一例である。装置機種種の制約から、×30K程度の倍率までしか見れないがSE(反射電子)像で良好な撮影が行なわれ、3価クロメート被膜厚が充分モニターされている。

5. SEMによるクロメート層断面観察結果

5.1 3価クロメート層

前述のようにSEMによる断面観察をすることで、3価クロメート皮膜厚が特定できた。特定したその膜厚値の例を図1に示す。3価クロメート皮膜をSEMで捉えるコツは、先ず、低倍率で縦縞の亜鉛めっき層を発見し、その上のかすかな黒い帯を浮かび出せば容易に捕える事が出来る。

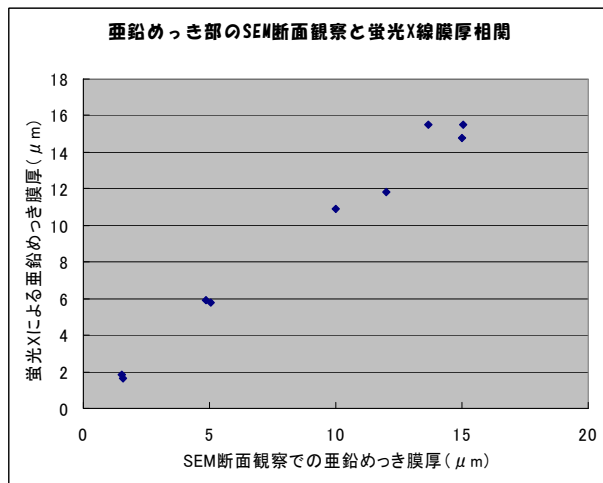
図2 SEMによる3価クロメート皮膜厚



5.2. 亜鉛メッキ膜厚とX線膜厚計の相関

3価クロメート皮膜厚と同時に亜鉛めっき厚も観測出来るので、蛍光X線膜厚計との測定値と相関も調べた。図3がその結果である。概ね近い数値が得られていると思う。

図3 亜鉛めっき厚膜のSEMと膜厚計の相関



7. 終わりに

SEMでのスペーサーのクロメート皮膜厚を、観察した結果、クロメート皮膜の膜厚は、おおむね0.2μmと捉えた。この結果を基に、クロメート皮膜の体積計算時の厚みを0.1μmから0.2μmに変更して計算し、より精度の高い6価クロム管理へと進めている。

8. 本報告で使われた弊社の計測器の御紹介

- 1)電子顕微鏡 (SEM) S-3000N (株式会社日立ハイテック)
- 2)X線膜厚測定器 XRF-2000 Micro Pioneer
- 3)バックテスト DPM-Cr⁶⁺ (株式会社理化学研究所)

9.参考文献

- 1) シャープ(株)環境本部；環P発 06-019 2006-7-25
- 2) 藤原裕・小林靖之：表面技術，57，855，(2006)
- 3) 北谷武；佐和鍍金テクニカルレポート，2008/3 S-014
- 4) 長田光雄：イソトープ<シグマ>110号 2008-2-26
- 5) 佐藤正志：イソトープ<シグマ>106号 2006-9-21
- 6) パナソニック「禁止レベル1物質の分析方法；2006-4-20 制定