

めっき皮膜中の有害成分分析

化学技術部 化学評価チーム 坂尾昇治

RoHS 指令に関連して、電気電子機器に含まれる有害成分の分析は日常的に行われるようになってきた。しかし、めっき皮膜などで機械的に分離が難しい材料に対する対応が課題となってきた。機械的な分離が困難なめっき皮膜について、化学的な分離法を検討し、含有する有害元素分析を検討した。本研究では、亜鉛鋼板、クロメート処理を行った鋼材等について、化学的・電気化学的なめっき皮膜剥離法によりめっき皮膜を分離・溶液化し、ICP 発光分光分析法で測定することで、めっき皮膜に含まれる有害成分の評価を行った。

キーワード：鉛、カドミウム、クロム、めっき、ICP 発光分光分析

1 はじめに

RoHS 指令が発効されて、電気電子機器に含まれる有害成分の分析は日常的に行われるようになってきた。均質材料（機械的に分離可能な材料）については、普通に評価分析されているが、めっき皮膜のように機械的な分離が困難な材料については問題となっている。めっき皮膜に含まれる有害元素をの評価を求められる場合も多く、依頼試験の問い合わせや相談も多い。これまでは、素地をできるだけ少なくしたテストピース(素地に対するめっき皮膜の比率を大きい試料)を作製し評価する方法や、めっき皮膜の剥離が比較的容易に行えるような試料を作製し、めっき皮膜を剥離して評価する方法で分析を行ってきた。本研究では、化学的あるいは電気化学的手法でめっき皮膜を剥離し評価する方法を検討した。亜鉛メッキをした鋼板、亜鉛メッキ、クロメート処理を行ったボルト、ニッケルメッキをした銅板を対象とし、化学的な剥離の検討を行うとともに、めっき皮膜中の有害成分の評価を行った。

2 方法

2.1 試薬・装置・試料

実験には、特級硝酸（関東化学）、特級塩酸（関東化学）、特級ヘキサメチレンテトラミン（関東化学）を用いた。また、実験に用いた水は、アドバンテック製純水製造装置で製造した純水を用いた。電気化学的剥離には、電測製電解式膜圧計 CT-3 を用いた。溶液中の元素の測定には、RIGAKU 製 ICP 発光分光分析装置（以下 ICP-OES）CIROS-Mark II を用いた。装置条件を表 1 に示す。

試料は、亜鉛鋼板（3cm×5cm 厚さ 2mm）、鉄素地に亜鉛めっきを行いクロメート処理した六角ボルト（M8×20）（以下ボルト）およびニッケルめっきした銅板（3cm×5cm）（以下銅板）を用いた。

表 1 ICP 発光分光分析装置の測定条件

高周波出力	1.45 kW (周波数 27.12 MHz)	
アルゴン	プラズマガス	13.0 L/min
ガス流量	補助ガス	1.2 L/min
	キャリアーガス	0.9+0.2 L/min
分光器	パッシェンルンゲ型	
検出器	リニアアレイ CCD	
測光方向	軸方向	
測定波長	Pb 220.253 nm	Zn 213.856 nm
	Cd 214.438 nm	Ni 231.604 nm
	Cr 267.716 nm	Cu 324.754 nm
	Fe 259.941 nm	

2.2 化学的剥離

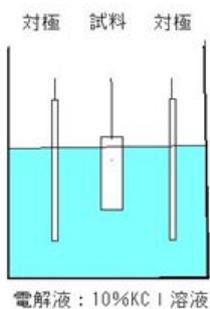
めっき皮膜を剥離するため、化学的処理による剥離を行った。試料は、亜鉛鋼板およびボルトを用いた。試験溶液は、塩酸（1+1）にヘキサメチレンテトラミンを 3.5 g/l となるように添加した試験溶液 50 ml を用いた¹⁾。試験溶液に試料を浸漬し、めっき皮膜の溶解に伴う気泡の発生が緩やかになった時点で試料を取り出し、この試料を速やかに純水で洗浄した。この洗浄液と試験溶液を合わせて 100 ml に定容し ICP-OES で Pb, Cd, Cr, Fe, Zn を測定した。めっき皮膜の重量は、処理前と処理後の試料重量の差から求めた。溶解後の試験溶液中の鉄の濃度から溶解した鉄素地の重量を算出し、めっき皮膜の重量を補正した。

2.3 電気化学的剥離法

めっき皮膜を剥離する方法として、電解式膜圧計を用いめっきと逆の操作を電気化学的に行う方法を検討した²⁾。図 1 に電解装置、図 2 に試験セル(電解セル)、表 2 に電解液の組成を示した。試料は、亜鉛鋼板、ボルトおよび銅板を用いた。試料は素地とめっき皮膜の組み合わせごとに最適な電圧で電解を行い、素地が液と接した時点の変化をとらえて終点とした。めっき皮膜が溶解した電解液および対極(白金板)に析出したものを酸で溶解した液を ICP-OES で測定した。



図1 電解装置(電解式膜厚計)



試料：陽極(亜鉛鋼板)
 対極：白金電極
 電解液：
 Fe/Zn 10%塩化カリウム
 Cu/Ni 10%塩酸

電解液：10%KCl 溶液

図2 試験セル(電解セル)

表2 電解液の組成²⁾

素地/めっき	電解液組成
Fe/Zn	10 % 塩化カリウム溶液
Cu/Ni	10 % 塩酸

3 結果

3.1 化学的剥離法

試験液にヘキサメチレンテトラミンを加えたものと加えないものについて、主成分(Zn, Fe)の溶解量を測定した。結果を表3に示した。添加剤ありの場合は、気泡の発生が緩やかになり、めっき皮膜が溶解した終点は明白であった。添加剤なしの場合、めっき皮膜の溶解による気泡の発生は連続しており、終点が明確ではないため、添加剤ありの場合と同じくらいの時間で取り出した。試験溶液中のZn, Feを定量したところ、添加剤ありの場合、Feはほとんど確認できなかった。終点と思われる時点から数分試験溶液に浸漬しても、試験溶液中のZn, Feの量の変化はほとんどなく、Znのみを選択的に溶解できたと考えられる。ボルトでも、同様の結果であるため、クロメート処理を行ったものにも適用可能と思われる。添加材なしの場合は、時間がたつと、試料溶液中のFeが増えるため、Fe素地の成分が試料溶液中に溶出する恐れがあり、めっき皮膜重量の精度も悪くなる。

めっき皮膜中の有害成分を定量した結果を表4に示した。亜鉛鋼板3枚、ボルト15個を処理し、測定した。

表3 添加剤の影響(%)

添加剤	添加剤あり		添加剤なし	
	亜鉛 (Zn)	鉄 (Fe)	亜鉛 (Zn)	鉄 (Fe)
元素				
亜鉛鋼板	6.2	0.001 以下	6.1	0.06
ボルト	3.7	0.001 以下	3.5	0.02

表4 化学的剥離法による分析結果(ppm)

元素	鉛	カドミウム	クロム
試料	(Pb)	(Cd)	(Cr)
亜鉛鋼板	10 未満	2 未満	2 未満
ボルト	10 未満	2 未満	290

表5 電気化学的剥離法による分析結果(ppm)

元素	鉛	カドミウム	クロム
試料	(Pb)	(Cd)	(Cr)
亜鉛鋼板	20 未満	5 未満	5 未満
銅板	30 未満	5 未満	5 未満

3.2 電気化学的剥離法

電気化学的剥離では、対極に析出した試料を溶解するため酸処理を行うが、電解液と合わせて全体の液量が増え、測定感度は化学的剥離よりも悪くなった。銅板については、試料表面に黒色の層が残るため、この層をこすり落として、対極を処理する酸溶液に溶解した。めっき皮膜中の有害成分を定量した結果を表5に示した。

4 まとめ

化学的剥離、電気化学的剥離ともに、めっき皮膜を剥離することは可能であった。クロメート処理したボルトではCrを、ニッケルめっきをした銅板ではPbを検出した。化学的剥離は、Fe/Znの組み合わせでは、鉄の溶解を抑えることができるため有効な方法と思われる。また、電気化学的剥離の場合、素地の溶解の制御が可能のため、素地および素地に含まれる成分の混入等の問題は減るが、対極からの試料の回収に用いる酸と電解液により液量が多くなるため、測定感度が悪くなる。また、マトリックスの影響も大きい。

化学的剥離、電気化学的剥離ともに有害成分の分析において有効であることが確認された。今後は、対応できる素地とめっき皮膜の組み合わせを増やすとともに、測定感度の改善を図るため、マトリックスの除去、試料溶液の濃縮等を検討することが必要である。

文献

- 1) JIS H0401
- 2) JIS H8501