

# 三価クロメート処理溶液の長寿命化に関する研究

三井 由香里・三神 武文

## Research on life extension of spent trivalent chromium conversion coating solutions

Yukari MITSUI and Takefumi MIKAMI

### 要 約

3価クロメート老化液中より亜鉛、鉄、銅などの不純金属を除去し長寿命化を図る技術について隔膜電解法により検討した。その結果、電解処理により含有金属は電極析出物およびスラッジの形で除去され、電解時間の経過とともに除去率も増大した。

### 1. 緒 言

亜鉛めっきは鉄鋼材料への防錆めっきとして各種機械部品や自動車部品など広い分野で活用されている。しかし、亜鉛めっきはめっきだけでは腐食や変色が起こりやすい。そこで、亜鉛めっきの白錆を抑制し、耐食性を更に高める目的でさらにクロメート処理を施す。従来のクロメート処理は、6価クロムを主体としており、抜群の耐食性効果をもたらすとともに、非常に安価であることから、不可欠な表面処理方法として長年使用されてきた。

しかしながら、近年における地球規模の環境保護への取り組みにより、有害物質の規制が強化されつつある。特に、欧州連合 (EU) においてはRoHS指令<sup>1)</sup> (Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment: 電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限) が発効され、2006年7月1日施行予定で、それ以降、製造販売される新しい電気電子機器は規制対象の特定化学物質6物質を含有してはならないとしている。日本の企業においてもEUに輸出する製品には指令が適用されるため、各社が対応を進めている。規制対象の6物質は、(1) 鉛、(2) 水銀、(3) カドミウム、(4) 6価クロム、(5) ポリ臭化ビフェニール、(6) ポリ臭化ジフェニルエーテルであり、6価クロムを主成分とするクロメート処理は実質上全廃される方向である。

そこで、この代替方法として、3価クロムを主成分とする化成皮膜処理 (以下、便宜上3価クロメート処理と表現) が導入され、市場に定着し始めており、従来の6価クロメートの場合と比較しても、同等程度の効果を有する皮膜が得られると報告されている。しかしながら、

処理液は、その液中で皮膜形成と同時に亜鉛イオンや鉄イオン等の金属不純物イオンが増加し老化していく。老化液の使用はめっき皮膜の耐食性を著しく低下させるため、処理液を交換し、老化液は廃棄しなければならない。3価クロメート処理液は従来の6価クロメート処理液と比較して価格が高く、老化も早いことから表面処理業界では処理液の寿命延長が強く求められている。

本研究では、使用済みの3価クロメート処理の老化液中より、汚染原因である不純金属イオンを除去し、処理液の再生・長寿命化を図ることを目的とした。

本報告では、テフロン系の膜を用いた隔膜電解法について実験した結果を述べる。隔膜電解法は、クロムめっき液の再生<sup>2)</sup> やエッチング液の再生<sup>3)</sup> などについて多くの報告がなされている再生手法である。

## 2. 実験方法

### 2-1 実験装置

試作した隔膜電解実験用セルの概略図を図1に示した。容器本体は、硬質ポリ塩化ビニル製で作製し、中央に隔膜をシリコンパッキンで固定することで陽極室と陰極室を設けた。またセル各部の詳細な構造は表1のとおりである。また、実験に用いた電解隔膜の表面状態を図2に示す。

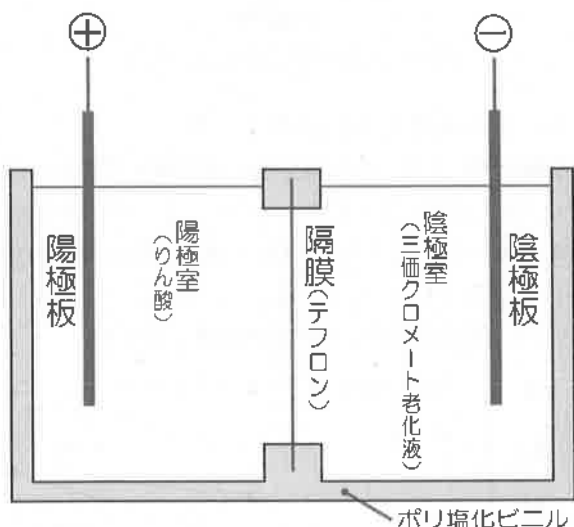


図1 隔膜電解実験用セル

表1 隔膜電解実験用セルの各部の構造

電解槽	陽極室容積：400mL 陰極室容積：400mL
電極板 (陽極板, 陰極板)	50×100×1mmのチタン (Ti) 板に 白金 (Pt) をめっきしたもの 電解実験時の有効面積：0.30dm <sup>2</sup>
電解隔膜	ゴアテックス隔膜SGT050T135-S4 (ジ ャパンゴアテックス (株) 製) を2 重にして用いた 膜材料： 表面 テフロン 裏面 ポリエステル不織布 膜厚：101mm 平均孔径：0.5mm 透水性：0.04 cm <sup>3</sup> /sec・cm <sup>2</sup> 体積抵抗率：2.77×10 <sup>15</sup> Ω/cm <sup>2</sup> 電解時の有効面積：0.73 dm <sup>2</sup>

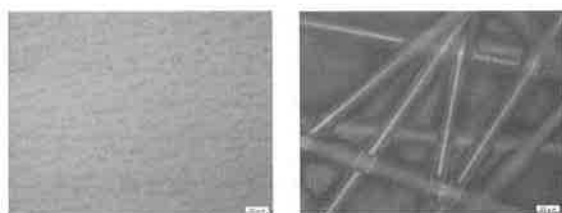


図2 電解隔膜 (左) 表面, (右) 裏面

### 2-2 電解実験

隔膜電解による3価クロメート老化液の再生実験には、模擬老化液を作製し使用した。市販の3価クロメート処理液100mLに硫酸亜鉛、硫酸鉄7水和物、硫酸銅を加え1Lにメスアップし、試験液とした。模擬老化液の金属組成を表2に示す。

表2 模擬老化液の金属組成

成分	濃度 (g/L)
クロム	3.13
コバルト	0.386
亜鉛	10.4
鉄	0.107
銅	0.0980

すなわち、模擬老化液中には、3価クロメート処理液の有効成分であるクロムとコバルト (3価クロメート処理液には耐食性向上のための膜改質剤としてコバルト塩が含有されている)、および金属不純物としての亜鉛、鉄、銅が含有されている。

電解実験には、図1の実験セルにおいて陰極室に模擬老化液400mL、陽極室には電解質溶液として1%りん酸400mLを投入した。電解条件は、0.5Aの定電流において、2時間、4時間、8時間、16時間まで電解を行った。電解中の電圧は時間の経過とともに11Vから6Vまで徐々に低下を示した (図3)。

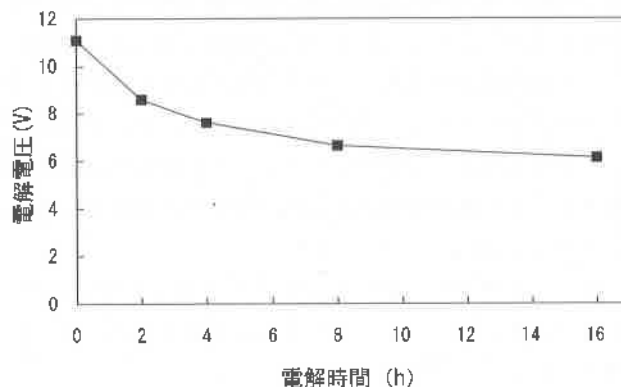


図3 電解電圧の変化

## 3. 結果と考察

### 3-1 電解処理による陰極生成物の発生

図1の実験セルを用いて3価クロメート処理老化液の電解実験を行ったところ、陰極室では還元反応が起こり、電極板に金属が析出した。また、電解処理により、陰極室ではスラッジ状の生成物も析出が見られた。陰極室における電極への析出物、およびスラッジ状の生成物の合計を陰極生成物として、その重量と電解時間との関係を図4に示す。

図2 断面観察結果

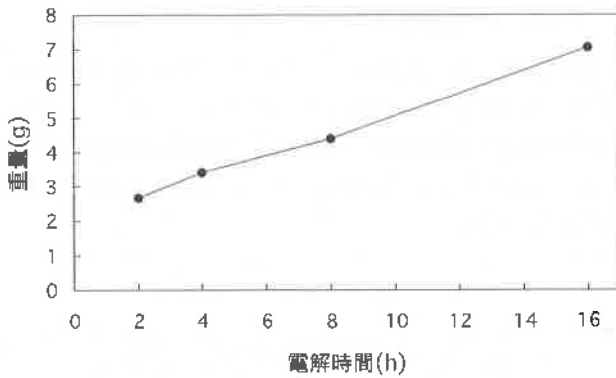


図4 陰極生成物の重量と電解時間の関係

図4より、陰極生成物は電解時間の経過とともに増加することが認められた。

また、電極への析出物およびスラッジ状生成物の成分について、蛍光エックス線分析装置（(株)セイコーインスツルメント製 SEA2001）により調べたところ、ともにクロム、コバルト、亜鉛、鉄、銅が検出された。次に、スラッジ状生成物についてX線回折試験（(株)リガク製 リント2400V）を行った結果を図5に示す。主成分としてシュウ酸亜鉛2水和物（ $C_2O_4Zn \cdot 2H_2O$ ）が検出された。試験液は市販の有機酸系3価クロメート処理剤であることから、この結果はシュウ酸が処理剤のベースとなっていることを示唆している。図6に陰極室および陽極室における試験液のpH変化を示す。電解処理により陰極室では水素が発生し、pHが上昇するが、電解前には2.4程度であった陰極室のpHは電解処理時間の増加とともに中性付近まで上昇している。陰極室内のpHが上昇するのに伴いシュウ酸の解離が進行し、液中金属と反応し沈殿を生ずるものと考えられる。また図5の結果からは、亜鉛のシュウ酸化合物のみが検出されたが、これは試験液中の亜鉛濃度がその他の金属よりも高濃度で含有されているためと考えられる。

なお、陽極室においてはpHが徐々に低下しているが、電解処理の進行に伴い、りん酸が解離するためであると考えられる。

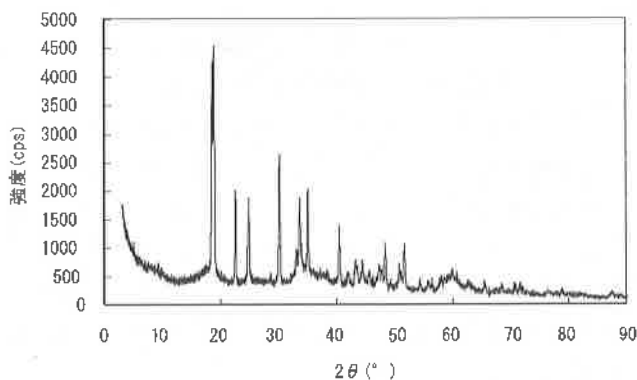


図5 スラッジ状生成物のX線回折

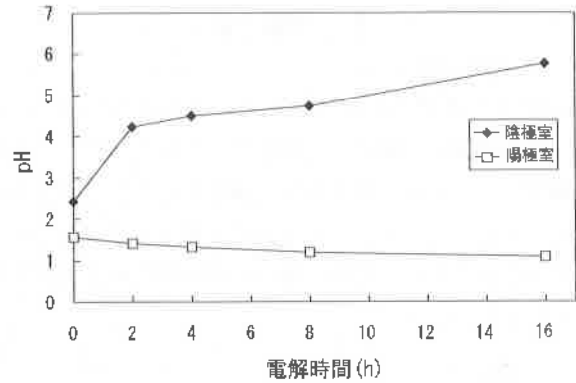


図6 電解時間とpH変化の関係

### 3-2 電解処理による金属除去挙動

電解処理により、陰極室で生じる電極析出物およびスラッジ状生成物を取り除き、その後に陰極室試験液中の金属イオンの濃度をICP（(株)堀場製作所製 JOVIN YVON ULTIMA）により測定し、金属イオンの除去についてその挙動を調べた。その結果を図7に示す。

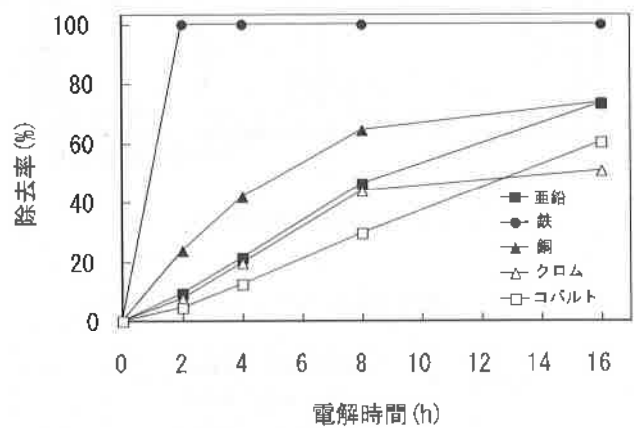


図7 隔膜電解による金属イオン除去挙動

この結果より、電解処理により各金属イオンが除去されていく様子がわかる。他の金属イオンに比較して鉄の除去速度は速く、2時間の電解処理によりほぼ完全に除去された。亜鉛については、2時間の電解では9.1%しか除去されないが、電解時間とともに徐々に除去量は増加し、16時間の電解により73%が除去された。銅についても電解時間の経過に伴い除去量が増大し、8時間の電解により64%が除去されていた。一方、電解処理により有効成分であるクロムやコバルトも除去されるが、除去率は亜鉛等の金属不純物よりも小さかった。

しかしながら、16時間の電解処理により、クロムは60%、コバルトは51%が失われてしまうことから、電解時間や電解電圧について検討していく必要がある。

また電解後の処理液については、実際にめっき工場において利用する場合、3価クロメート処理槽に戻して再生補充液としての使用等の可能性が考えられるが、今後その実用性について十分に検討する必要がある。

#### 4. 結 言

使用済みの3価クロメート処理老化液の再生方法について検討した。

模擬老化液を作製し、隔膜電解法により陰極室内で金属不純物除去実験を行った。

- 1) 陰極室内においては還元反応により、電極上に金属が析出した。
- 2) 陰極室内ではスラッジ状の生成物が発生し、主成分はシュウ酸塩であることがわかった。
- 3) 1) および2) の陰極生成物は電解時間の経過に伴い増大した。
- 4) 電解後に、陰極生成物を取り除いた試験液について、金属イオン濃度を測定し各金属の除去量を調べたところ、電解時間の経過に伴い、金属除去量の増加が認められた。
- 5) 鉄については2時間の電解によりほぼ完全に除去出来た。
- 6) また亜鉛や銅についても長時間の電解処理により70%以上の除去量が得られた。
- 7) 電解処理により有効成分であるクロムやコバルトについても電極析出やスラッジの形で除去されてしまい、16時間の電解処理を施すことにより半分以上が失われた。また3価クロメート処理剤のベースとなっている有機酸としてのシュウ酸についてもスラッジとして失われてしまうことがわかった。
- 8) 電解後の処理液については3価クロメート処理槽の再生補充液としての利用が期待できると思われるが、その実用性を検討する必要がある。

#### 参考文献

- 1) DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment
- 2) JEGADEESAN G, MONDAL K : J Electrochem Soc, Vol, 152, No.2, P.26-33 (2005)
- 3) 表面技術環境ハンドブック2000年度版：社団法人表面技術協会表面技術環境部会編, P.141-143 (2000)
- 4) 中村純一：日本海水学会誌, Vol.56, No.2, P.188-190 (2002)