

# 三価クロメート処理溶液の長寿命化に関する研究 (第2報)

三井由香里・三神 武文

## Research on Life Extension of Trivalent Chromium Conversion Coating Solutions (2nd Report)

Yukari MITSUI and Takefumi MIKAMI

### 要 約

3価クロメート処理液の長寿命化のため、鉄の溶解を抑制する物質について検討した。その結果、鉄の溶解が通常の10分の1程度まで抑制できる添加剤を見いだした。

### 1. 緒 言

6価クロムを主体とするクロメート処理は、亜鉛めっきの白錆を抑制する安価な防錆処理方法として長年使用されてきた。しかし、RoHS指令 (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) に代表される欧州における有害物質規制の施行に伴い、6価クロムの使用が禁止され、クロメート処理は実質上全廃される方向である。

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いる。しかし、この代替処理液は使用していくに従い、鉄などの金属不純物が蓄積していくことで亜鉛めっきの耐食性が著しく低下する。このため、従来の6価クロメート処理液に比べ、頻繁な液更新が必要であり、非常にコストがかかるという課題がある。

昨年度は、汚染原因である不純物金属イオンを隔膜電解処理による再生の可能性について検討した<sup>1)</sup>。

一方、3価クロメート液の不純物濃度の限界として一般的に鉄は50mg/L程度、銅は3mg/L程度であると言われている。特に鉄はめっき品の形状等の要因から液中に溶解し、蓄積する可能性が高いため、鉄の3価クロメート液への溶解を抑制することが液の長寿命化につながる。

そこで今年度は、3価クロメート処理液への鉄の溶解を抑制する方法を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 鉄の溶解実験

市販の3価クロメート処理液 (日本表面化学(株)製 TR175) を用いて、10vol%水溶液を建浴し基本液とし

た。この基本液100mLに添加剤A~Sをそれぞれ0.1g溶解させ、試験液とした。

また、鉄線 (株)ニラコ製, 99.5%, φ0.5mm, 30cm) をコイル状にしたものを鉄線試料として用いた。

各試験液に対する鉄の溶解量を確認するための実験として、鉄線試料をまず0.5vol%硝酸に15秒間浸せきし、次いで15秒間の水洗を行った後に、試験液10mLをスターラーで攪拌しながら30秒間浸せきした。

実験後の試験液については、ICP (株)堀場製作所製 JOVIN YVON ULTIMA) により鉄濃度を測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 鉄の溶解量の比較

試験液A~Sに対して鉄線の浸せき実験を行った後の鉄濃度の測定結果を図1に示す。

図1より、基本液に添加剤を加えない場合に比べて、添加剤を加えることで鉄の溶解量が低下することがわかった。特に添加剤Aを加えた場合に、鉄の溶解量は無添加の場合の10分の1以下に減少することが確認された。

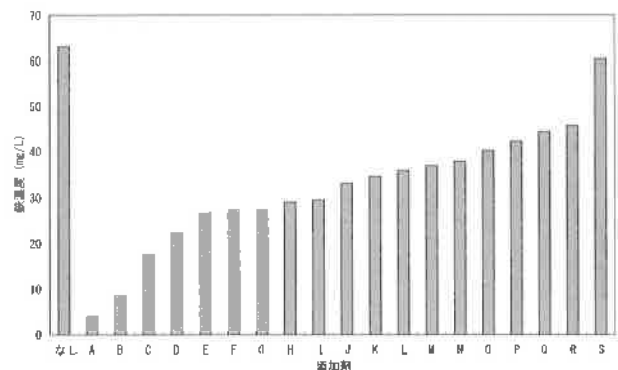


図1 鉄の溶解濃度

### 3-2 添加剤の添加量の検討

3-1において、3価クロメート処理液中で鉄の溶解を抑制する効果が最も大きかった添加剤Aについて添加量を検討した。

基本液に対して添加剤Aを0.01g/L、0.1g/L、1g/L、および10g/L添加して試験液とし、2-1と同様にして鉄線の浸せき実験を行った。また比較のため添加剤無添加の場合についても同様の実験を行った。その結果を図2に示す。

図2より、添加量の増加とともに鉄の溶解量は減少していくことが確認された。しかし、0.1g/L添加した場合においても、鉄の溶解量は、無添加の場合と比較して10分の1程度に抑制されており、十分な効果が得られている。このことから、添加効率やコスト等を考慮すると0.1g/Lの添加量が最も適当であると考えられる。

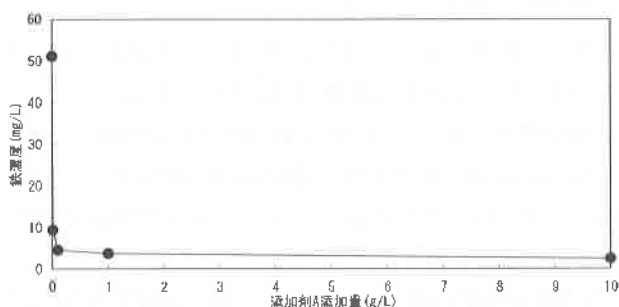


図2 添加剤Aの添加量と鉄の溶解量の関係

### 3-3 温度による抑制効果への影響

3価クロメート処理液に添加剤Aを加えたときの鉄の溶解量について、処理液の温度の影響を調べた。

基本液に対して添加剤Aを0.1g/L添加して試験液とし、液温を20℃、30℃および40℃に制御した条件下で、2-1と同様にして鉄線の浸せき実験を行った。また比較のため添加剤無添加の場合についても同様の実験を行った。その結果を図3に示す。

図3より、処理液の温度の上昇とともに、鉄の溶解量も増加することが確認された。また、添加剤Aを加えた

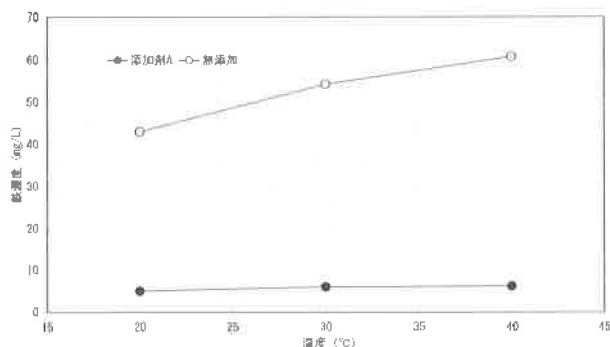


図3 処理液の温度と鉄の溶解量の関係

場合の方が、無添加の場合に比べて溶解量の増加率が極端に小さいため、温度の上昇に伴い添加剤Aの溶解抑制効果が大きくなるといえる。

なお、3-2以外の実験においては室温で行ったときの結果を示した。

### 3-4 浸せき時間と鉄の溶解量との関係 (1)

3価クロメート処理液に添加剤Aを加えたときの鉄の浸せき時間と溶解量との関係を調べた。

基本液に対して添加剤Aを0.1g/L添加して、液温25℃の試験液とした。2-1と同様の鉄線試料を15秒、30秒、60秒、80秒、および300秒浸せきした。また比較のため添加剤無添加の場合についても同様の実験を行った。その結果を図4に示す。

図4より、浸せき時間の経過に伴い鉄の溶解量もほぼ直線的に増加することが確認できた。

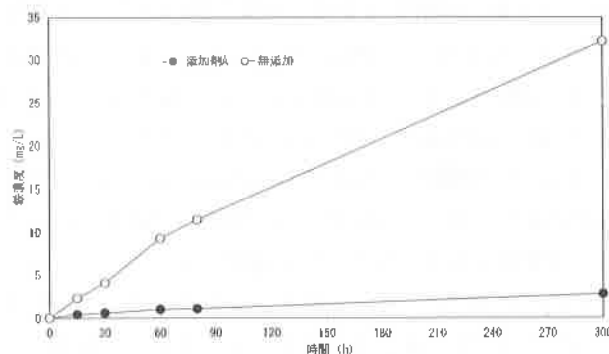


図4 浸せき時間と鉄の溶解量の関係 (1)

### 3-5 浸せき時間と鉄の溶解量との関係 (2)

次に3-4と同様にして鉄線試料を24時間、48時間、72時間および300時間浸せきし、鉄の溶解量を調べた。

浸せき後、鉄線試料を取り出し超純水で洗浄を行い、デシケータ中で乾燥させた後、試料表面の腐食生成物を除去した。腐食生成物の除去方法はJIS Z2371<sup>2)</sup>に基づき、塩酸500mL、ヘキサメチレンテトラミン3.5gに蒸留水を加えて1Lとしたものを除去液として調製し、1

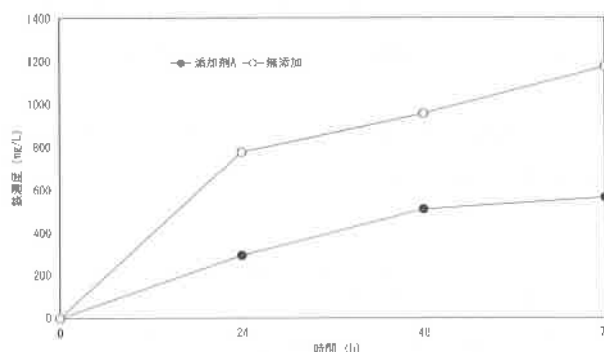


図5 浸せき時間と鉄の溶解量の関係 (2)

試料につき20mLを用いた。また、浸せき後の試験液については沈殿物を塩酸で溶解し、さらに鉄線試料の洗浄水および腐食生成物除去に用いた液をすべて併せたうえで、溶液の鉄濃度をICPにより測定し溶解量を求めた。その結果を図5に示す。

図5より、3価クロメート処理液への添加剤Aの添加により、鉄を長時間浸せきした場合にも溶解を抑制する効果が認められた。

### 3-6 銅の溶解抑制効果

3価クロメート処理液に添加剤Aを加えたときの、銅に対する溶解抑制効果について調べた。

銅線試料について3-5と同様の実験を行った。その結果を図6に示す。

図6より、銅の溶解量は、添加剤Aを加えることにより、無添加の場合に比べて4分の1程度に減少することがわかった。よって添加剤Aは銅の溶解についても抑制する効果があることが確認できた。

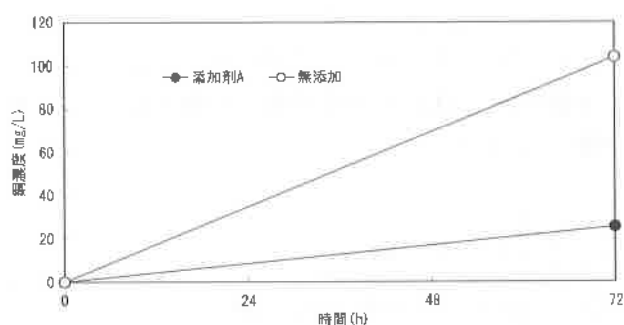


図6 銅の溶解量

### 3-7 添加剤による耐食性への影響

3価クロメート処理液に添加剤Aを加えたときの、クロメート処理に対する影響を調べた。

基本液に添加剤Aを0.1g/L添加したものを試験液とした。

鉄板(100mm×47mm)に亜鉛めっきを施し、0.5vol%硝酸に15秒浸せきして酸活性を行い、水洗したうえで、試験液に30秒間浸せきし、水洗、乾燥して試料とした。試料はデシケータ中に24時間放置した後に、塩水噴霧試験を行い耐食性を評価した。また、比較のため添加剤無添加の場合についても同様の実験を行った。なお、試料の端はマスキングし、80mm×50mmの領域を評価面とした。その結果を図7に示す。

この結果より、添加剤Aを加えた場合においても、添加剤無添加の場合と同様、塩水噴霧96時間まで腐食が発生せず、良好な耐食性が得られた。よって、市販の3価クロメート処理液に添加剤Aを加えてもクロメート処理には悪影響を及ぼさないことが確認できた。

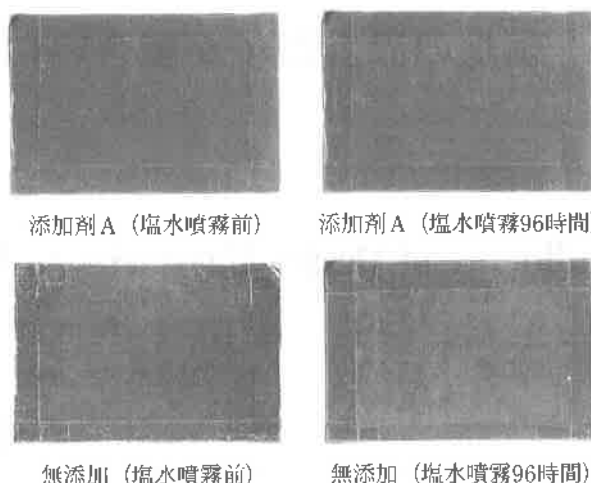


図7 耐食性試験結果

## 5. 結 言

3価クロメート処理液の長寿命化を実現するため、汚染原因である鉄の溶解を抑制する方法を検討した。

- (1) 添加剤Aが3価クロメート処理液中で鉄の溶解を抑制する効果があることを見いだした。
- (2) 3価クロメート処理液に対して添加剤Aを0.1g/L添加することで十分に鉄の溶解を抑制できることがわかった。
- (3) 処理液の温度の上昇に伴い、添加剤Aの溶解抑制効果は増大した。
- (4) 鉄の溶解量は、浸せき時間の経過に伴い直線的に増加した。また、鉄を長時間浸せきした場合においても、添加剤Aの溶解抑制効果は大きいことが確認できた。
- (5) 添加剤Aは銅に対しても溶解抑制効果が認められた。
- (6) 添加剤Aを3価クロメート処理液に添加しても、クロメート処理に対して悪影響を及ぼさないことが確認できた。

### 参考文献

- 1) 三井由香里, 三神武文: 山梨県工業技術センター研究報告, No.20, p.44-47 (2006)
- 2) JISZ2371塩水噴霧試験方法