

1. 緒言: クロメート処理は溶融亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板などに広く適用され、めっき仕上り外観を生かした耐食性向上処理として、また、その上に各種皮膜を施す場合にも不可欠なものとして実施される場合が多い。このクロメート処理反応は、クロメート処理液中での被処理金属の溶解、 Cr^{6+} の還元、界面PHの上昇、 Cr^{3+} などの界面PH上昇に伴う沈澱反応が一連の反応であるとされ、還元反応等については一部解明されているが、その他、不明な部分が多い。今回、 Cr^{3+} などの沈澱反応について、中和滴定法により、実験検討を行なったので、得られた結果を報告する。

2. 実験方法: Cr^{3+} , Cr^{6+} , その他選択したアニオンとカチオンとを含有させた溶液に、NaOH溶液を滴下し、PHの変化、沈澱物の生成状態を観察すると同時に、溶液や沈澱物の組成を分析し、その挙動を調べた。

3. 実験結果および考察: 1) Cr^{3+} 単独の場合、アニオンの種類や、 Cr^{3+} のアコイオンの状態の差により、PHの上昇の動きや、沈澱物生成開始PHが異なり、沈澱主成分と考えられる $Cr(OH)_3$ の生成反応速度が異なることが推定された。いずれのアニオンにおいても、 $Cr(OH)_3$ の溶解度積 ($K_{sp}: 6 \times 10^{-31}$) から計算される本実験条件での理論的沈澱生成開始PHより高いPHまで $Cr(OH)_3$ は生成されなかった。このことから、 $Cr(OH)_2^+$ \rightarrow $Cr(OH)_3$ の生成反応速度は遅く、溶液中では $Cr(OH)_2^+$ あるいは $Cr(OH)_2Cl$ などが安定なことが示唆された。 Cr の電離定数 ($K_1 = [CrOH^{2+}][H^+] / [Cr^{3+}]$ $K_1 = 10^{-2.25}$, $K_2 = [Cr(OH)_2^+][H^+] / [CrOH^{2+}]$ $K_2 = 10^{-4.45}$) を用いて、沈澱生成開始直前の $Cr(OH)_2$ 濃度を求めると全 Cr^{3+} 濃度の94%と算出されたが、この値は添加した水酸化物量と良く一致した (Fig. 1)。 2) Cr^{3+} と Cr^{6+} とを共存させた場合、沈澱生成開始PHやPHの上昇傾向には Cr^{3+} 単独の場合と大きい変化はなかったが、単独では沈澱を生じない Cr^{6+} が PH 7 付近で約10%沈澱していた。 Cr^{3+} に Cr^{6+} , さらに Zn^{2+} を共存させた場合、各イオン単独、 $Cr^{6+}-Zn^{2+}$ 系、 $Cr^{3+}-Zn^{2+}$ 系、 $Cr^{6+}-Cr^{3+}$ 系のいずれよりも沈澱生成開始PHが低下すると同時に、 Cr^{6+} の沈澱率は PH 6 付近で30%に達した。溶液中の Zn^{2+} イオンは、全クロメート皮膜量とクロメート皮膜の自己修復性と関連する Cr^{6+} 皮膜量とに影響を及ぼすことが推定された (Fig. 2, Fig. 3)。

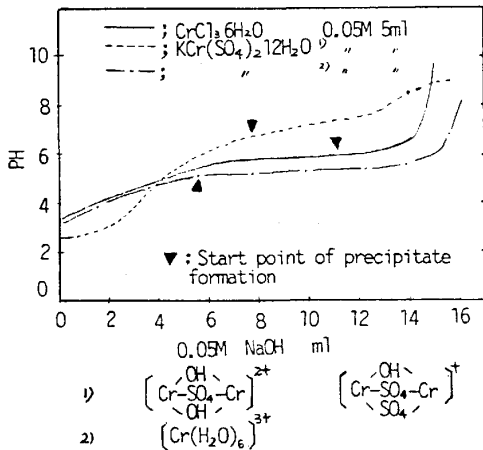


Fig. 1 Behavior of PH and precipitate formation by neutralization titration (Cr^{3+} system)

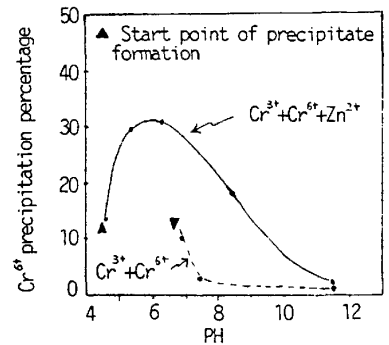


Fig. 3 Difference of Cr^{6+} precipitate percentage by Zn^{2+} existence

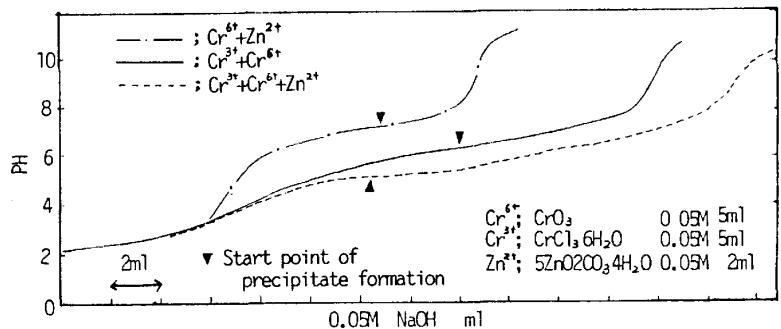


Fig. 2 Behavior of PH and precipitate formation by neutralization titration ($Cr^{3+}-Cr^{6+}-Zn^{2+}$ system)