

1. 緒言

クロメート処理は耐食性向上処理として広く実施されているが、その反応機構の詳細については明らかにされていない。しかし基本的には、被金属の溶解、 $Cr^{3+}$ の還元、界面pHの上昇、pH上昇に伴う $Cr^{3+}$ などの沈澱が一連の反応とされている。前報<sup>1)</sup>で、中和滴定法によって、沈澱反応について検討し、アニオンの種類によって、沈澱生成開始pHが異なること、 $Cr^{3+}$ は単独では沈澱は生成されないが、 $Cr^{3+}$ と $Zn^{2+}$ との共存により、沈澱が低いpHで生成しはじめ、その沈澱率は $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ の系にくらべ約3倍に増加することを報告した。今回、溶液中のイオン状態がわかる電気泳動法を適用し、CrやZnの挙動について検討した。

2. 実験方法

pHを4~7に調整した、 $Cr^{3+}$ 、 $Cr^{3+}+Zn^{2+}$ 、 $Cr^{6+}+Zn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cr^{3+}+Cr^{6+}+Zn^{2+}$ 、の各溶液および、溶融亜鉛めっき鋼板のクロメート処理時の界面近傍の溶液を試料とした。ろ紙電気泳動法は文献<sup>2)</sup>および予備検討結果から、展開液として0.1M KCl-HCl緩衝液(pH4.0)を用いて、300V-1hr(電場10V/cm)の条件で行った。泳動終了後のろ紙上のCr, Znをけい光X線で分析し、その移動位置から各イオンの存在状態を考察した。

3. 実験結果および考察

1)  $Cr^{3+}$ 溶液ではpH4.0の時2価の錯イオン状態が主体である。pH4.5~5.5と上昇するにつれ、2価から1価さらには非泳動イオンあるいは分子種の存在がふえる。pH5.0から5.5にかけて、急激に非泳動分が増加する(Fig. 1)。

2)  $Zn^{2+}$ 溶液ではpH6でも2価イオンの状態でかなりの量が存在しているが、 $Cr^{3+}$ と共存させることにより、pH4.5でCrおよびZnともに非泳動分が約20~30%に達する(Fig. 2)。この挙動は、 $Cr^{3+}$ と $Zn^{2+}$ が共析することを示唆している。 $Cr^{3+}$ に $Zn^{2+}$ を共存させた系ではこのような共析反応は認められなかった。

3) 溶融亜鉛めっき鋼板をクロメート処理し界面の液を採取した試料ではZnはCrの約1.5倍存在し、その状態としては、2価のみならず1価も認められた。Crは非泳動分が $Cr^{3+}$ のみの試料溶液のその数倍に達し、2価あるいは1価の状態のものも検出された(Fig. 3)この挙動は $Cr^{3+}$ と $Cr^{6+}$ と $Zn^{2+}$ とを共存させた調整試料に類似しており、中和および電気泳動法により、クロメート処理の界面反応がかなり解析できる。

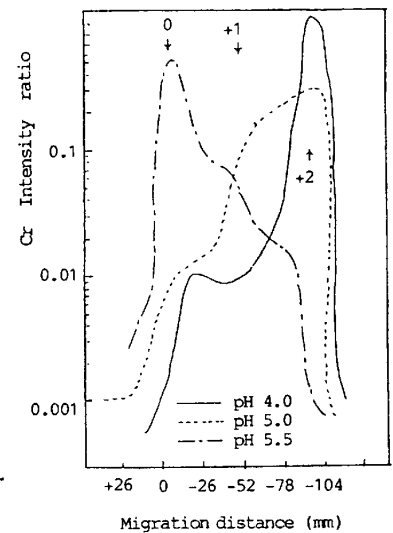


Fig.1 Results of electrophoresis of  $Cr^{3+}$  solution

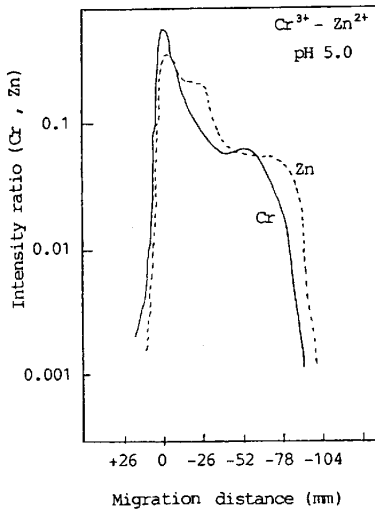


Fig.2 Results of electrophoresis of  $Cr^{3+}-Zn^{2+}$  solution

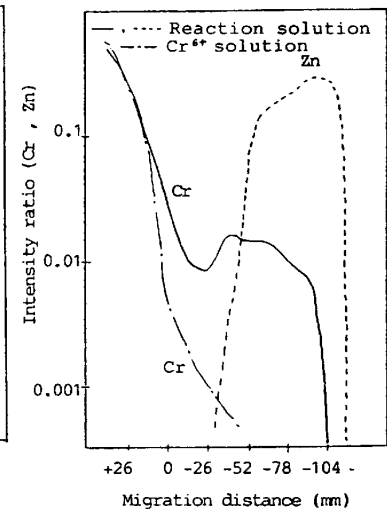


Fig.3 Results of electrophoresis of chromate reaction solution

参考文献 1)内田, 出口, 片山; 鉄と鋼 70, S1072 (1984)

2)松浦, 栗村, 日化誌 83.433 (1962)