

隔膜電解を用いた老化クロムめっき液からの不純物除去に関する検討

古賀 弘毅^{*1} 吉玉 和生^{*2}

Study on Impurity Removal from Aged Chromium Plating Solution Using Diaphragm Electrolysis

Hiroki Koga, Kazuo Yoshitama

老化クロムめっき液を工場内リサイクルするための手段として、陽イオン交換膜を使用した隔膜電解法により不純物を除去しクロムめっき廃液を再生する方法を検討した。フロー型の隔膜電解槽を試作し、老化クロムめっき液を陽極室、希硫酸を陰極室に充填して隔膜電解を行ったところ、老化クロムめっき液中の鉄イオンおよびクロム(Ⅲ)イオンを陰極槽側に除去することが可能であった。再生されたクロムめっき液を用いてめっきを行ったところ、めっき被膜中の鉄濃度は大きく低下し光沢度が向上した。また、めっきの際の定電流電解における電圧が、老化めっき液使用時と比べて再生めっき液では大幅に低下した。

1 はじめに

クロムめっきは金型やシャフトへの硬質膜の付与やメタリックな外観を付与する装飾のために行われる。硬さや外観の機能性、量産性、コスト面のバランスに優れており欠くことができない技術である¹⁾。クロムめっきでは密着性を高めるために逆電解による素材表面の活性化が行われており、この時、素材成分が溶解して鉄イオン等がめっき液へ混入する。高濃度に鉄イオン等が混入しためっき液は浴電圧の上昇や、ブツや変色等のめっき不良の原因となることから、めっき液の更新が必要となる^{2,3)}。めっき液には有害な六価クロムが使用されており、めっき液の更新時など大量にめっき廃液が生じる場合は、その処理を産廃業者へ委託する必要がある。産廃処理費と新規めっき液の建て替えのための材料費が必要となり、クロムめっき浴の更新コストはめっき業者の大きな負担となっている。老化クロムめっき液を工場内でリサイクルすることができれば、めっき事業者の産廃コストだけでなく原料コストをも低減し、ひいては生産コストを改善することが可能となる。

本研究では、老化クロムめっき液の工場内リサイクル方法を開発するため、陽イオン交換膜を使用した隔膜電解によって老化クロムめっき液から不純物を除去し、再びめっき液として再生する方法を検討した。

2 実験方法

2-1 逆電解によるクロムめっき液への不純物の混入実験

クロムめっき前の逆電解時に被めっき物である鉄板からめっき液に溶け込む鉄イオンの量を把握するため、鉄陽極を使用した電解試験における通電電流量とめっき液中への鉄イオン溶出量の関係を調査した。使用しためっき液はサージェント浴とした。めっき液組成およびめっき条件を表1に示す。電極には陰極・陽極ともにハルセル試験用鉄板を67 mm×20 mmの大きさに切断し、塩酸浸漬による活性化処理を施して使用した。鉄溶出量は電子天秤(メトラー・トレド製、ME204T)を使用し、試験前後の鉄陽極の重量差から算出した。

表1 鉄陽極の電解溶出試験条件

めっき液組成	CrO ₃ 200 g・dm ⁻³
	H ₂ SO ₄ 2 g・dm ⁻³
浴温	常温(25℃)
陰極・陽極	ハルセル試験鉄板(67 mm×20 mm)
電極面積	50 mm×20 mm(0.1 dm ⁻²)
電極間距離	60 mm
電解時間	10 min
陽極電流密度 (通電電流量)	10, 20, 30, 40 (A・dm ⁻²) (600C) (1200C) (1800C) (2400C)

2-2. フロー型隔膜電解槽を用いた電解実験

試作したフロー型隔膜電解槽を使用して、老化クロムめっき液中の不純物除去を試みた。使用したフロー型隔膜電解槽の概略図を図1に示す。容器は透明塩化

*1 機械電子研究所

*2 吉玉精鍍(株)

ビニール樹脂で作製し、イオン交換膜にはフッ素系高分子電解質膜を使用した。陰極および陽極には安価な不溶性極として鉛板を使用した。装置構成の概略を図2に示す。陽極室電解液には吉玉精鍍（株）から提供された老化クロムめっき液（表2）を使用し、0.5 dm³をチューブポンプで循環した。陰極室電解液には100 g・dm⁻³硫酸0.5 dm³をチューブポンプで循環した。電解条件を表3に示す。電流密度を1～20 A・dm⁻²に変化させて、不純物成分の挙動を調査した。不純物除去効果は陰極電解液を分析することで評価した。めっき液中不純物の分析にはICP発光分光分析装置（堀場製作所製、ULTIMA2C型）を使用した。

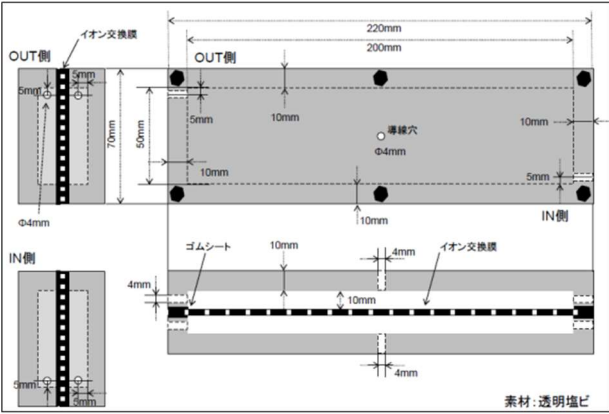


図1 フロー型隔膜電解槽の概略図

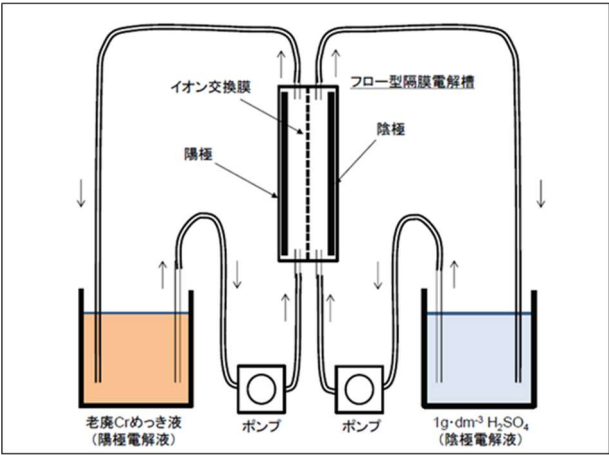


図2 電解実験装置の構成図

表2 使用した老化クロムめっき液の組成分析結果

成分	濃度 / g・dm ³
CrO ₃	240
Cr ³⁺	66.1
Fe ³⁺	27.3
Cu ²⁺	4.8

表3 フロー型隔膜電解槽を用いた電解実験条件

項目		内容
陽極室	容積	50 cm ³ (50mm×200mm×5mm)
	陽極	鉛板 (電極面積：50mm×200mm)
	電解液	老化クロムめっき液 (吉玉精鍍サージェント浴)
	送液速度	35 cm ³ ・min ⁻¹
陰極室	容積	50 cm ³ (50mm×200mm×5mm)
	陽極	鉛板 (電極面積：50mm×200mm)
	電解液	100 g・dm ⁻³ H ₂ SO ₄
	送液速度	35 cm ³ ・min ⁻¹
極間距離		10 mm
イオン交換膜		フッ素系高分子電解質膜
電解電流密度		1, 5, 10, 20 (A・dm ⁻²)
電解時間		180 min

2-3. 再生浴のハルセル試験

陽イオン交換膜を使用した隔膜電解法によって不純物除去したクロムめっき液（再生浴）の再利用の可能性を評価するためハルセル試験を行い、劣化浴から得られるめっきとの比較を行った。再生浴は劣化浴を隔膜電解装置により陰極電流密度20 A・dm⁻²で3時間処理したものを使用した。試験条件を表4に示す。試験容器には山本鍍金試験器製のハルセル試験器（B-55）を使用した。得られた試験片はめっき外観を比較するとともに、被膜の組成分析も行った。組成分析にはグロー放電発光分析装置（堀場製作所製、JY5000RF型、以下GD-OESと略す。）を使用した。また、定電流電解となる電解時の電圧についても比較した。

表4 ハルセル試験条件

項目	内容
めっき液	老化クロムめっき液 ① 劣化浴 (処理なし) ② 再生浴 (隔膜電解処理品)
浴温	50 ℃
陰極	ハルセル用黄銅板
陽極	鉛板
全電流	5 A
電解時間	2 min
攪拌	なし

3 結果

3-1 逆電解によるクロムめっき液への不純物の混入結果

鉄陽極を使用した場合のクロムめっき時の鉄溶出量を分析した結果を図3に示す。通電電気量の上昇とともに鉄溶出量は直線的に増加した。通電電気量が2,400 Cの時の鉄溶出量が7.0 mgであった。通電電気量(X)と鉄溶出量(Y)の間には、 $Y(\text{mg}) = 0.003X + 0.15$ の関係が成立した。陽極反応に伴う鉄の溶解量は、全ての電流が鉄の溶解($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$)に使用されたと仮定した場合、通電電気量1ファラデー(1 F = 96,500 C)当たり0.5 mol (27.9 g)であることから、今回の通電電気量2,400 Cでは計算上698.9 mgとなるはずであるが、実際は7.0 mgであったことからほとんどの電子は酸素発生に使用されたと考えられる。

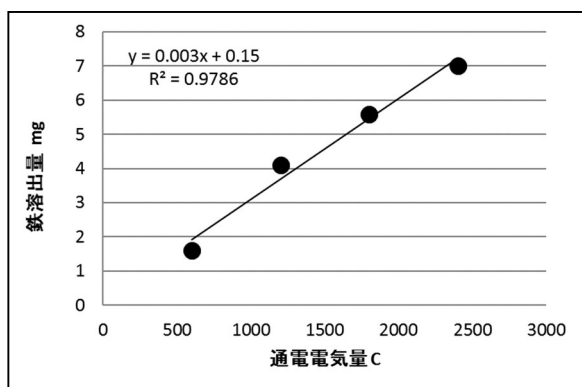


図3 通電電気量と鉄溶出量の関係

3-2 フロー型隔膜電解槽を用いた不純物除去実験結果

フロー型隔膜電解装置を用いて、老化クロムめっき液からの不純物除去試験を行った。隔膜電解によって老化クロムめっき液中の不純物成分のどの程度が陰極室の回収液に移動するかを評価した。不純物として三価クロム、鉄を測定対象とした。180分間電解した時の回収液中の三価クロムの濃度変化を図4、鉄の濃度変化を図5に示す。60分まではどちらも直線的に濃度が増加したが、60分以降は徐々に濃度上昇が緩やかになった。三価クロムと鉄を比較した場合、三価クロムの移動量が多かった。一方、何れの成分も電流密度が高くなると陰極側への移動量が増大するが、三価クロムの移動量は電流密度に比例しなかったが、鉄は電流密度と移動量がほぼ比例していた。これは、陽極反応により三価クロムがクロム酸に酸化されるためと考えられる。直線関係のある60分までの傾きから算出する

と、各成分の除去速度は電流密度20 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ の場合、三価クロムが1.7 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{hr}^{-1}$ 、鉄が0.6 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{hr}^{-1}$ と見積もられた。

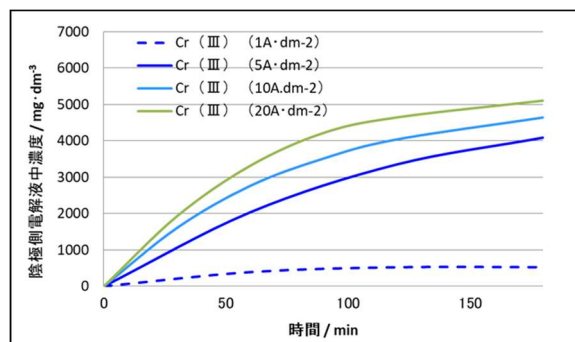


図4 老化クロムめっき液の隔膜電解処理による陰極室回収液中のクロム(Ⅲ)イオンの濃度変化

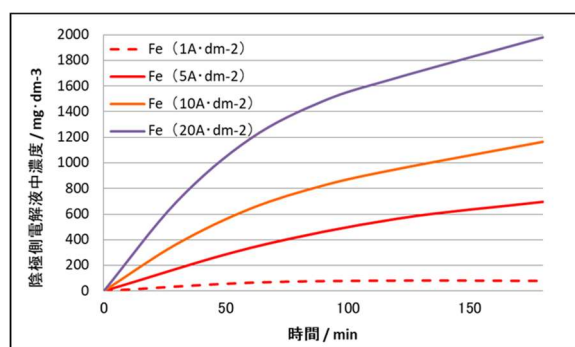


図5 老化クロムめっき液の隔膜電解処理による陰極室回収液中の鉄イオンの濃度変化

3-3 ハルセル試験結果

老化クロムめっき液についてハルセル試験を行い、劣化浴と再生浴から得られためっき被膜を比較した。試験片外観および被膜組成分析の結果を図6、図7に示す。劣化浴から得られためっき被膜は高電流密度側から約13 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ までめっきの電着が確認されたが、めっき部に光沢がなく、未着部分は弱電解による不純物の電着によりやや黒ずんだ色合いとなった。めっき被膜の組成分析結果からめっき厚みは約1 μm であり、皮膜中に約1~2 %の鉄が含まれていた。これはめっき液中の鉄がクロムと共に電着したため考えられる。一方、再生液については光沢のあるめっき被膜の形成が約10 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ まで確認された。めっき被膜の組成分析の結果からめっき厚みは約0.7 μm であり、処理前よりも薄くなった。めっき中に鉄はほとんど検出されず、不純物除去の効果が明瞭に現れた。めっき未着部分についてもきれいな真鍮色を示しており、不純物の

電着が少なかったものと考えられた。処理後のめっき液では付き回りが狭く膜厚が薄くなったのは、再生浴中の三価クロム量が減少したためと考えられた。ハルセル試験中の電圧変化を比較した結果を図8に示す。再生浴では劣化浴と比べて電圧が約50%降下した。

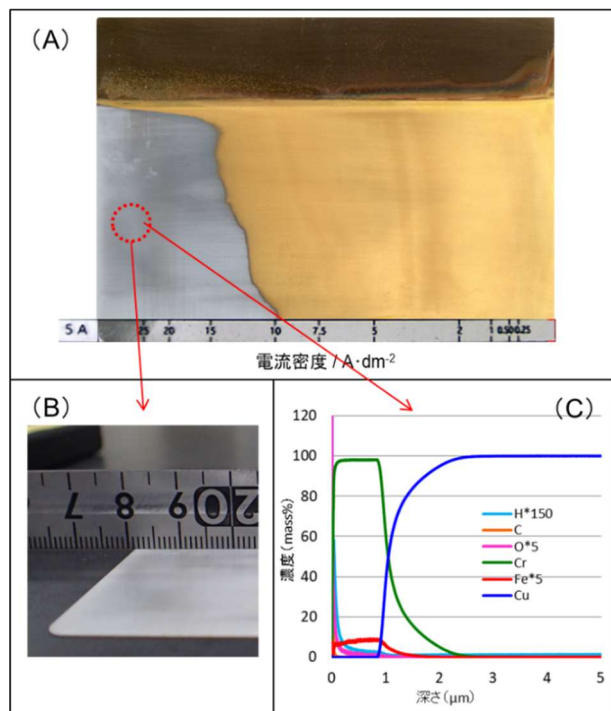


図6 劣化浴のハルセル試験後の試験片外観 (A)，めっき部拡大 (B) およびGD-OES分析結果 (C)

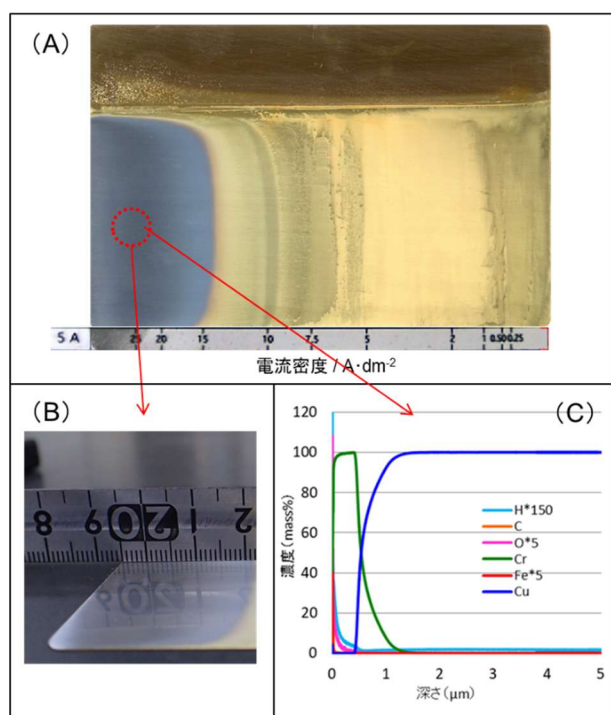


図7 再生浴のハルセル試験後の試験片外観 (A)，めっき部拡大 (B) およびGD-OES分析結果 (C)

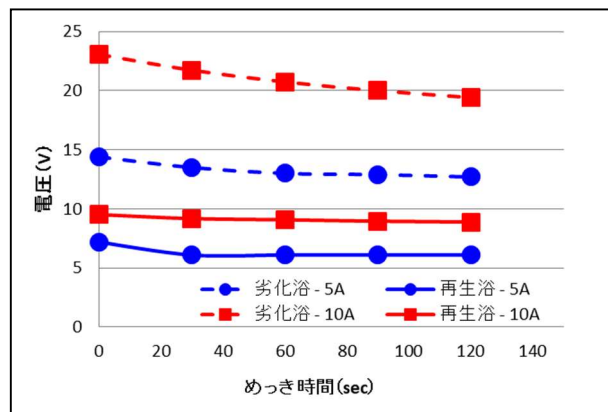


図8 劣化浴及び再生浴のハルセル試験時の電圧変化

4 まとめ

老化クロムめっき液から不純物を除去する方法として、陽イオン交換膜を隔膜に用いたフロー型隔膜電解法を検討し、以下の知見を得た。

- ・めっき前処理の逆電解処理を模した鉄陽極によりめっき浴への鉄の溶解実験を行った結果、通電電流量と鉄溶出量の間に比例関係が成立し、めっき回数が増えるごとにめっき液の鉄の蓄積量が増大することが示唆された。
- ・フロー型隔膜電解槽を試作し老化クロムめっき液を電解処理したところ、三価クロム、鉄の除去が可能であり、電流密度 $20 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ では、除去速度は三価クロムが $1.7 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$ 、鉄が $0.6 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$ であった。
- ・劣化浴、再生浴についてハルセル試験を行い、得られためっき被膜を観察・分析した。劣化浴では被膜に光沢がなかったが、再生浴では光沢が確認された。GD-OESの結果から、劣化浴ではめっき被膜中の鉄の共存を確認したが、再生浴では鉄が大幅に低下した。
- ・ハルセル試験時の定電流電解における印加電圧を比較したところ、電流密度 $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ の場合、劣化浴が 20 V 程度であったのに対し、再生浴では 9 V 程度であった。このことから、老化めっき液の処理によってめっき時の消費電力が半減することが明らかとなった。

5 参考文献

- 1) 森河 務：表面技術，56巻，6号，pp. 308-314 (2005)
- 2) 渡辺 和夫：表面技術，50巻，2号，pp. 149-154 (1999)
- 3) 川崎 元雄：実務表面技術，76巻，11号，pp. 554-561 (1976)