低濃度クロムメッキ液を使用した装飾クロムメッキ におけるクロム酸の損失量の減少†

小西三郎*・野村義夫**・久保田保隆***・由利隆英***

Reduction of CrO_3 Loss in Decorative Chromium Platings Obtained from Low Concentration Chromium Plating Bath

Chromium Plating from Low Concentration CrO_3 Baths (Part 11)

Saburo KONISHI, Yoshio NOMURA, Yasutaka KUBOTA and Takahide YURI

Assuming that nC : CrO_3 concentration in chromium plating bath, V : Volume loss of the bath by evaporation, etc. in one day operation, v : Dragout in one day operation, and V_1 : Capacity of rinsings-recovery tank, and supposing that the rinsing effect became worse when the concentration of the tank rinsings was higher than C , the rinsings should be used at concentrations of lower than C . When the operation was conducted so that the concentration of rinsings became just C after one day's work, the volume loss V would be recovered in the plating bath. In the following day's operation, the rinsings remained in the recovery tank was set just at the concentration of C , containing the dragout of CrO_3 from the plating bath; and the excess of rinsings was thrown away. In such a process, the CrO_3 concentration in chromium plating bath would be $nC = \left\{ \frac{V(2V_1 - v)}{2V_1v} + 1 \right\} C$ with no throwing away of recovered rinsings. The ratio of reduction of CrO_3 loss between chromium plating bath of low concentration and that of high (m times as high as) concentration was as follows:

$$R = \frac{1}{m + \frac{2V_1V(m-1)}{v(2V_1 - V)}} \div \frac{1}{m + \frac{V}{v}(m-1)}$$

Since $V \ll V_1$ in general, R will approximately be equal to the right. As the value of V/v is 2~2.5 in practical decorative chromium plating, the loss of CrO_3 will largely be reduced when the bath of low CrO_3 concentration is used.

1. ま え が き

クロム酸濃度が100~120g/lの中濃度クロムメッキ液または50g/lの低濃度クロムメッキ液を使用して実際に装飾クロムメッキを行なった場合のクロム酸の補給量は、クロム酸濃度が250g/lの高濃度クロムメッキ液を使用していた時期に比べ中濃度浴では $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{4}$ に、低濃度浴で

は $\frac{1}{10}$ 以下に減少した¹⁾が、この原因についてはクロムメッキ液のくみ出し量からは説明することはできなかった²⁾。

したがって、この原因について現場¹⁾をよく調査した結果、パッチ式の自動メッキラインで高濃度クロムメッキ液を使用していたときには回収槽からときどき回収液を廃棄していたが、中濃度浴になってからは回収液は廃棄しなくてもよくなり、また手作業のクロムメッキラインでは以前は回収槽を設置していなかったが、低濃度クロムメッキ液を使用するようになって回収槽を設置したことにあるのではないかと考えられたので、メッキ液の回収について検討することにした。

メッキ液の回収については、回収液を濃縮し、これをメッキ液にもどす方法^{3)~9)}は多く発表されているけれども、これ以外の方法はあまり効果的でない^{9), 10)}ので、その報告はほとんど見当たらない。というのは、回収液の

† 低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキに関する研究(第11報), 前報(第10報): 金属表面技術, 25, 2 (1974)

* 大阪府立工業技術研究所東大阪分所(大阪府東大阪市高井田中1-38)

Osaka Prefectural Industrial Research Institute.

** 野村鍍金工業株式会社(大阪府大阪市東成区深江北2-14)
Nomura Electroplating Co., Ltd.

*** 奥野製薬工業株式会社(大阪府大阪市城東区放出中1-48)
Okuno Chemical Industry Co., Ltd.

図1 クロムメッキ前後の回収および水洗工程

一部はメッキ槽での蒸発などにより減少した液量だけメッキ液にもどすことができるが、この液量は回収槽の容量に比べて非常に少ないのが普通で、濃度の高いメッキ液を使用する場合には回収槽の濃度も高くなり、以後の水洗工程で問題を生ずるので、濃縮操作を行わなければ回収槽を設置する利点がないためである。

しかし、濃度の低いメッキ液を使用する場合には、回収槽の濃度はあまり高くないので、濃縮操作を行わなくても回収槽は有効に利用することができると考えられる。ゆえに本研究では、クロムメッキ→回収→水洗の工程をモデル化し、これを数学的に検討し、さらに2, 3の現場実験を行ない、濃度の低いクロムメッキ液を使用した場合のクロム酸の損失量、排水処理薬品量および水洗水量の節約について考察した。

2. 高濃度クロムメッキ液と低濃度クロムメッキ液におけるクロム酸の損失量の比較

2-1 回収槽前後の工程と条件の設定

図1のような回収槽前後のクロムメッキ槽と水洗槽の工程を考える。各槽からのくみ出し量は前報²⁾で報告したように、クロム酸濃度には関係なく、ほぼ一定であるので、1 day 当たりのくみ出し量を v とする。回収槽の容量は V_1 であり、この回収槽のクロム酸濃度が C 以上になると、以後の水洗工程でメッキ製品は水洗不良となるので、回収槽の濃度は C 以上にしてはならず、もし C 以上の濃度になればその一部を廃棄しなければならないものとする。クロムメッキ液の濃度を nC とするが、 $n > 1$ とする。このクロムメッキを使用し、1 day 作業した後のメッキ液の蒸発や電解による液量の減少量を V とする。

2-2 クロムメッキ液の濃度と回収槽の濃度の関係

以上のような条件で回収槽をもっとも有利に現場的に使用する方法としては、1 day の作業終了時に回収槽の濃度が C になるようにすれば、メッキ槽の1 day のメッキ液の減少量 V に相当するだけのクロム酸 CV をメッキ槽にもどすことができる。また残りの回収液のすべては廃棄する必要はなく、翌日の作業によるクロム酸のくみ込みを含め作業終了時の回収槽の濃度が C になるような容量だけ残しておくことができる。このために回収槽から廃棄しなければならない液量を V_x とすれば、回収槽に残しておいてもよい液量は、

図2 回収槽濃度の増加模式図

$$V_1 - V - V_x \dots\dots\dots (1)$$

となるので、翌日の作業開始時の回収槽のクロム酸濃度 C_x はつぎのようになる。

$$C_x = \frac{C(V_1 - V - V_x)}{V_1} \dots\dots\dots (2)$$

回収槽の濃度変化は、 nC のクロムメッキ液を使用した場合、メッキ製品によるメッキ液のくみ込みおよびくみ出し、また1 day 1回メッキ槽にかえすことができる液量 V により、図2の模式図に示したように変化しながら“ある平衡濃度”に達する。Iは $n > 1$ のクロムメッキ液、IIは $n = 1$ のクロムメッキ液を使用した場合である。この場合、いまかりに $V = 0$ とすれば、回収槽の濃度は nC または C で平衡濃度となることはもちろんである。IIIはIとIIの中間の“ある濃度のクロムメッキ液”を使用した場合であり、回収槽の濃度は C で平衡となる。しかし、Iのクロムメッキ液を使用し、回収槽の濃度を C 以下で使用しなければならないとするならば、回収槽の濃度変化はI'の破線で示したように変化する。

IIIのクロムメッキ液よりも濃度の高いクロムメッキ液を使用すれば、回収槽の1 day の濃度は作業開始時の C_x から作業終了時の C まで変化するけれども、この濃度の変化は、ほぼ直線的であるとみなしてもよいので、平均濃度を $\bar{C}_x$ とすれば回収槽からくみ出されるクロム酸量はつぎのようになる。

$$\bar{C}_x v = \frac{(C_x + C)v}{2} \dots\dots\dots (3)$$

以上のような条件で、濃度 nC のクロムメッキ液を使用した場合、1 day 単位でのクロム酸の収支から次式が成立する。

$$C(V_1 - V - V_x) + nCv - \frac{(C_x + C)v}{2} = CV_1 \dots\dots\dots (4)$$

C_x に(2)式を代入して整理すると、

$$V_x = \frac{2V_1 v (n-1)}{2V_1 - v} - V \dots\dots\dots (5)$$

となり、回収槽から廃棄しなければならない V_x を求めることができる。

この(5)式において $n = 1$ 、すなわちクロムメッキ液の濃度が C のときには $V_x = -V$ となる。これは図2のIIに見られるように、回収槽の濃度は C に達せずメッキ槽に返すことのできるクロム酸量も少ない。したがって、

$V_x=0$ となるような濃度のクロムメッキ液を使用するの
がもっとも有利であるということになる。これは(5)式を
0とおいた条件であるので、この場合の n は、

$$n = \frac{V(2V_1-v)}{2V_1v} + 1 \quad \dots\dots\dots(6)$$

となり、したがってクロム酸濃度

$$nC = \left[\frac{V(2V_1-v)}{2V_1v} + 1 \right] C \quad \dots\dots\dots(7)$$

のクロムメッキ液を使用すれば、回収槽からは回収液を
廃棄する必要はなく、作業終了時の濃度は常に C とな
る。すなわち(7)式はクロムメッキ液のくみ込み、水洗槽
への回収液のくみ出しおよびメッキ槽にかえすことがで
きる液量をも考慮した回収槽の平衡濃度であり、クロム
酸濃度 $\left[\frac{V(2V_1-v)}{2V_1v} + 1 \right] C$ のクロムメッキ液を使用す
れば回収槽の濃度は C で平衡濃度に達することを意味し
ている。

2-3 クロム酸の損失量

上記の条件で作業開始時の回収槽の濃度 C_x は(5)式を
(2)式に代入して、

$$\begin{aligned} C_x &= \frac{C \left[V_1 - V - \left\{ \frac{2V_1v(n-1)}{2V_1-v} - V \right\} \right]}{V_1} \\ &= \frac{C}{V_1} \left\{ V_1 - \frac{2V_1v(n-1)}{2V_1-v} \right\} \quad \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

となるが、いま濃度 $\left\{ \frac{V(2V_1-v)}{2V_1v} + 1 \right\} C$ のクロムメ
ッキ液を使用した場合の C_x は(8)式より、

$$C_x = \frac{C(V_1-V)}{V_1} \quad \dots\dots\dots(9)$$

となる。これは(2)式で $V_x=0$ とおいたときと同じであ
る。したがって、回収槽からつぎの水洗槽にくみ出され
るクロム酸量は(9)式を(3)式に代入して求めることがで
きる。

$$\bar{C}_x v = \left\{ \frac{C(V_1-V)}{V_1} + C \right\} v = \frac{Cv(2V_1-V)}{2V_1} \quad \dots\dots\dots(10)$$

このような条件では、作業終了時に回収槽から廃棄し
なければならないクロム酸はないので、(10)式のクロム酸
だけの損失量となる。

同様に、クロム酸濃度が $\left\{ \frac{V(2V_1-v)}{2V_1v} + 1 \right\} C$ の m
倍の濃度のクロムメッキ液を使用した場合について考え
ると、1 day の作業終了時に回収槽から廃棄しなければ
ならないクロム酸は(5)式より、

$$\begin{aligned} CV_x &= C \left[\frac{2V_1v \left\{ \frac{mV(2V_1-v)}{2V_1v} + m - 1 \right\}}{2V_1-v} - V \right] \\ &= (m-1) \left(V + \frac{2V_1v}{2V_1-v} \right) C \quad \dots\dots\dots(11) \end{aligned}$$

となる。さらに回収槽から水洗槽にくみ出されるクロム
酸は、(3)式の $\left(\frac{C_x+C}{2} \right) v$ であるが、この C_x は(8)式より、

$$\begin{aligned} C_x &= \frac{C}{V_1} \left[V_1 - \frac{2V_1v \left\{ \frac{mV(2V_1-v)}{2V_1v} + m - 1 \right\}}{2V_1-v} \right] \\ &= \frac{C}{V_1} \left[V_1 - mV - \frac{2(m-1)V_1v}{2V_1-v} \right] \quad \dots\dots\dots(12) \end{aligned}$$

となるので、次式のようにになる。

$$\bar{C}_x v = \frac{Cv}{2V_1} \left[2V_1 - mV - \frac{2(m-1)V_1v}{2V_1-v} \right] \quad \dots\dots\dots(13)$$

2-4 低濃度クロムメッキ液と高濃度クロムメッキ液 でのクロム酸の損失量の比較

回収槽の最高濃度を C とした場合、クロム酸濃度
 $\left\{ \frac{V(2V_1-v)}{2V_1v} + 1 \right\} C$ のクロムメッキ液を使用すれば回収
槽から廃棄しなければならないクロム酸はなく、水洗槽
にくみ出される(10)式のクロム酸だけの損失であるのに対
して、クロム酸濃度が $m \left\{ \frac{V(2V_1-v)}{2V_1v} + 1 \right\} C$ の濃度の高
いクロムメッキ液を使用する場合には、回収槽から廃棄
しなければならない(11)式と水洗槽にくみ出される(13)式
のクロム酸の和が損失量となる。したがって、クロム酸の
損失比 R はつぎのようにになる。

$$\begin{aligned} R &= \frac{\frac{Cv(2V_1-V)}{2V_1}}{\frac{Cv}{2V_1} \left\{ 2V_1 - mV - \frac{2V_1v(m-1)}{2V_1-v} \right\} + (m-1)} \\ &= \frac{1}{\left(V + \frac{2V_1v}{2V_1-v} \right) C + m + \frac{2V_1V(m-1)}{v(2V_1-V)}} \quad \dots\dots\dots(14) \end{aligned}$$

実際の装飾クロムメッキにおいては、 $V \ll V_1$ であるので
(14)式はつぎのようにになる。

$$R \doteq \frac{1}{m + \frac{v}{V}(m-1)} \quad \dots\dots\dots(15)$$

いま、 $\left\{ \frac{V(2V_1-v)}{2V_1v} + 1 \right\} C$ の濃度のクロムメッキ液で
濃度 C の回収槽を使用し、回収槽から回収液を廃棄しな
くてもよい場合と、この m 倍の濃度のクロムメッキ液を
使用し回収槽を設置しなかった場合のクロム酸の損失比
を R' とすれば、

$$R' = \frac{\frac{Cv(2V_1-V)}{2V_1}}{mCv \left\{ \frac{v(2V-v)}{2V_1v} + 1 \right\}} \quad \dots\dots\dots(16)$$

となり、 $V \ll V_1$ および $v \ll V_1$ であるので、

$$R' \doteq \frac{1}{m \left(\frac{v}{V} + 1 \right)} \quad \dots\dots\dots(17)$$

となる。また、低濃度浴および高濃度浴において、いず
れも回収槽なし、またはおのおののクロムメッキ液での
回収槽の平衡濃度で使用した場合のクロム酸の損失比
 R'' は $1/m$ になる。

いずれにしても、以上のような条件で低濃度クロムメ
ッキ液と、この m 倍の高濃度クロムメッキ液を使用した
場合のクロム酸の損失量を比較すれば表1のようになる。
すなわち、 m または V/v が大きいほどクロム酸の損

失量は小さくなる。 V および v は高濃度クロムメッキ液でも低濃度クロムメッキ液でも浴温、電流効率^{11), 11), 12)}およびくみ出し量²⁾はほぼ同じで V/v は変わらないので、クロム酸の損失量は m に大きく支配されることになる。

ここでは V はメッキ液の容量の減少量で表わしたが、これは回収槽からメッキ液にもどせる容量であるので、いまは回収液を m' 倍と濃縮するならば、 V は $m'V$ となるのでさらに有利となる。

2-5 クロム酸の補給量比

クロム酸の補給量比 R_{CrO_3} についてはつぎのようになる²⁾。

$$R_{CrO_3} = \frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta'} \dots\dots\dots (18)$$

α は電析されたクロムに相当するクロム酸量であり、これはクロムメッキ液の濃度には無関係で一定である。 β は濃度が $\left\{ \frac{V(2V_1 - v)}{2V_1v} + 1 \right\} C$ のクロムメッキ液でのクロム酸の損失量であり、 β' はこの m 倍の濃度のクロムメッキ液を使用した場合のクロム酸の損失量であるので、(18)式はつぎのようになる。

$$R_{CrO_3} = \frac{\alpha + R\beta'}{\alpha + \beta'} \dots\dots\dots (19)$$

$$R'_{CrO_3} = \frac{\alpha + R'\beta'}{\alpha + \beta'} \dots\dots\dots (20)$$

3. 水洗水量および排水処理薬品の節約

現在、クロムメッキ後の水洗には図1に示したような向流水洗がよく行なわれている。この向流水洗における必要水洗水量は次式¹³⁾で表わされる。

$$W = v' \sqrt{\frac{C_0}{C_A}} \dots\dots\dots (21)$$

W ; 必要水洗水量 (l/h)

v' ; くみ出し量 (l/h)

l ; 水洗槽の数 (個)

C_0 ; 回収槽の濃度 (g/l)

C_A ; 最終水洗槽の濃度 (g/l)

C_A についてはクロムとして $5 \sim 20 mg/l^{14)}$ 、またクロム酸として $16 mg/l^{15)}$ 、あるいは $2.5 mg/l^{10)}$ などといわれている。回収槽の濃度は最低の C_x から最高の C まで変化し平均濃度は $(C_x + C)/2$ であるが、クロム酸濃度の高いクロムメッキ液を使用するほど $C_x < C$ であり、低濃度浴では $C_x = C$ となる。 C_x の最低は0で、最高は C であるので、 $C_x = 0$ 、 $C_x = C$ とした場合の水洗水量比 R_W はつぎのようになる。

$$R_W = \frac{v' \sqrt{2C/C_A}}{v' \sqrt{C/C_A}} = \sqrt{2} \dots\dots\dots (22)$$

すなわち、 $l=2$ のときには約1.4倍、 $l=3$ のときには1.26倍の水洗水量が必要となる。しかし、これは最高と最低の比であり、実際には C_x と C は大きく変わらないので水洗水量もあまり異ならないことになる。

しかし、回収槽の設置の有無はつぎのように水洗水量の減少に役立つ。

$$\text{いま、} C \left\{ \frac{V(2V_1 - v)}{2V_1v} + 1 \right\} \text{ の低濃度クロムメッキ液で}$$

回収槽を使用し、この m 倍の高濃度クロムメッキ液では回収槽を使用していなかった場合の水洗水量比 R'_W は、

$$R'_W = \frac{v' \sqrt{C}}{v' \sqrt{mC \left\{ \frac{V(2V_1 - V)}{2V_1v} + 1 \right\}}} \dots\dots\dots (23)$$

となるが、 $V \ll V_1$ および $v \ll V_1$ であるので、

$$R'_W = \frac{1}{\sqrt{m \left(\frac{V}{v} + 1 \right)}} \dots\dots\dots (24)$$

となり、また、低濃度浴、高濃度浴ともに回収槽を使用しなかった場合の水洗水量比 R''_W はつぎのように少なくなる。

$$R''_W = \frac{1}{\sqrt{m}} \dots\dots\dots (25)$$

排水処理薬品の減少量については、(15)、(17)式の R 、 R' および R'' がそのまま排水処理薬品およびスラッジ量の減少となる。

4. 実際のクロムメッキ工程での実験と考察

4-1 実験方法と結果

実際のメッキ工程についての検討は、自動車のホイールカパにクロムメッキを行なっている中濃度浴の全自動クロムメッキ装置¹⁾で行なった。

このクロムメッキ槽の大きさは80(幅)×150(長さ)×1300(深さ)cmである。クロム酸濃度は105~110g/lであり、ミスト防止剤を使用している。回収槽の容量は約1000 lであり、実験中のクロム酸濃度は30g/l前後であった。

表1 クロム酸の損失比

V/v	$m=2$			$m=5$		
	R	R'	R''	R	R'	R''
0	1/2	1/2	1/2	1/5	1/5	1/5
0.5	1/2.5	1/3	1/2	1/7	1/7.5	1/5
1.0	1/3	1/4	1/2	1/9	1/10	1/5
1.5	1/3.5	1/5	1/2	1/11	1/12.5	1/5
2.0	1/4	1/6	1/2	1/13	1/15	1/5
2.5	1/4.5	1/7	1/2	1/15	1/17.5	1/5
3.0	1/5	1/8	1/2	1/17	1/20	1/5

ホイルカバ1個の全表面積は 14dm^2 であり、1 day 約1000個のホイルカバにクロムメッキを行なう。

ホイルカバ1個当たりのメッキ液のくみ出し量は作業中の製品から取り出し実測してみると平均約 10ml であった。したがって、1 day のメッキ液の総くみ出し量は約 10l となる。クロムメッキ液の蒸発などによる液量の減少は、平日では1 day 当たり $2.0\sim 2.2\text{cm}$ 、週末の土曜日から月曜日にかけては 3.1cm の液面の低下が見られた。このメッキ槽の液面の面積は約 1.2m^2 であるので、1 day 当たりの平均減量は約 25l となる。したがって、 $V/v=2.5$ となる。この値は一般の装飾クロムメッキにおける発表されたデータ⁸⁾から計算した V/v によく一致しているので、この工程は一般的な装飾クロムメッキ工程であると考えてさしつかえない。

4-2 クロム酸の損失比

この実験中のクロムメッキ液のクロム酸濃度は前にも述べたように $105\sim 110\text{g/l}$ であったので、これはクロム酸濃度が 250g/l のクロムメッキ液に対しては $m=2.3\sim 2.4$ となる。 V/v は 2.5 であるので、クロム酸の損失量比を(15)、(17)式から R 、 R' および R'' を求めると、それぞれ $1/5.7$ 、 $1/8.3$ および $1/2.4$ となる。

4-3 クロム酸の補給比

ホイルカバのクロムメッキの厚さは指定個所で 0.15μ 以上であるが、実際の製品の有効面には平均 0.2μ 以上のクロムメッキが析出している。しかし、裏面には事実上クロムメッキは析出していないので、ホイルカバ1個のクロムメッキに相当するクロム酸量は約 0.2g で、1 day 当たりのクロム酸消費量は約 200g となる。これが(19)式の α である。 β' はクロム酸濃度が 250g/l のクロムメッキ液では約 2500g となる。したがって、クロム酸の補給量比は(19)式と前項で求めた R 、 R' および R'' より、それぞれ、 $1/4.2$ 、 $1/5.4$ および $1/2.2$ となる。

この考察は、上記の理論をもとにして計算したクロム酸の補給量比であるが、実際の工程では前にも述べたように高濃度クロムメッキ液を使用していたときには回収槽からは回収液を適当に廃棄していたので、厳密には上記のいずれの条件にもあてはまらない。しかし、実際の装飾クロムメッキでのクロム酸の補給量の減少¹⁾を十分に説明することができる。

4-4 クロムメッキ液の濃度と回収槽の平衡濃度

クロムメッキ液の濃度と回収槽の平衡濃度の関係は(7)式で示されるが、 $V_1 \ll v$ であるので近似的には、

$$nC \doteq C \left(\frac{V}{v} + 1 \right) \dots\dots\dots (26)$$

のクロムメッキ液を使用すれば、回収槽の濃度は C で平衡濃度となる。 V/v は前にも述べたように、装飾クロムメッキにおいては $2.0\sim 2.5$ であるので、 $n=3\sim 3.5$ となる。すなわち、回収槽の濃度はクロムメッキ液のクロム

図3 クロムメッキ槽、第1回収槽および第2回収槽のクロム酸濃度

酸濃度の約 $\frac{1}{3}$ で平衡濃度に達するということになる。

本実験のクロムメッキ液のクロム酸濃度は $105\sim 110\text{g/l}$ であり、回収槽の濃度は 30g/l 前後であったが、この回収槽からは回収液を廃棄していないので、上記の理論どおり、回収槽の濃度は必然的に平衡濃度になっていたことになる。他の工場でのクロムメッキ液の濃度と回収槽の濃度の関係を調査した結果においても、メッキ液の減量に相当する回収液を毎日メッキ槽に返し、回収液を廃棄していない工場では回収槽の濃度はメッキ液の濃度のほぼ $\frac{1}{3}$ の濃度であり、この一例を図3に示した。この工場のクロムメッキ液の濃度は $210\sim 230\text{g/l}$ に管理されているが、第1回収槽の濃度は約 80g/l 、第2回収槽の濃度は約 25g/l ではほぼ一定となっている。また、クロム酸濃度が 260g/l のクロムメッキ液における回収槽のクロム酸濃度が 85g/l の例も報告⁹⁾されているが、これらは上記の関係を満足する。

このことは非常に興味ある結果であり、クロムメッキ液にかぎらず、他のクロム液においてもメッキ液の回収を考える場合には重要である。

4-5 クロム酸濃度が 50g/l の低濃度クロムメッキ液

クロム酸濃度が 50g/l の低濃度クロムメッキの工程では、前に述べたように高濃度クロムメッキ液を使用していたときには回収槽はなく、低濃度浴の使用にさいして回収槽を設置した。この浴は現在もクロム酸濃度は $50\sim 60\text{g/l}$ で使用しているが、回収槽の濃度は 20g/l 前後で平衡濃度に達している。ということは、(20)式より V/v は $1.5\sim 2.0$ となり、 250g/l の高濃度クロムメッキ液を使用していた時期のクロム酸の損失量との比較は、(17)式より $1/12.5\sim 1/15$ となる。

クロム酸の補給量の減少は、(20)式から求めることができる。しかし、 α が不明（製品の形状およびメッキ厚さ

が一定ではないので)であるので正確にはわからないが、上記のクロム酸の損失比を少し下まわるだけであるので、実際の装飾メッキ工程でのクロム酸の補給量の減少¹⁾とはほぼ一致する。

5. 結 論

クロム酸濃度 $nC(n \geq 1)$ のクロムメッキ液があり、1 day のクロム液の蒸発などによる減量を V 、くみ出し液量を v とする。回収槽の容量は V_1 であり、濃度が C 以上になると後の水洗が不良となるので、回収槽の濃度は C 以下で使用しなければならないとする。この場合、1 day の作業終了時の回収槽の濃度がちょうど C になるようにすれば、メッキ液の減量 V に相当する CV のクロム酸をクロム液にもどすことができるし、また回収槽での残りのクロム酸は翌日の作業によってくみ込まれるクロム酸によって作業終了時に C となるだけの容量を残し廃棄するものとする。

このような条件で、回収槽から廃棄しなければならない回収液が 0 であるような低濃度クロムメッキ液と、この m 倍の濃度の高濃度クロムメッキ液を使用した場合のクロム酸の損失量比はつぎのようになる。

$$R = \frac{1}{m + \frac{2V_1V(m-1)}{v(2V_1-V)}} \div \frac{1}{m + \frac{V}{v}(m-1)}$$

一般に $V_1 \gg V$ であるので、近似的には右辺の近似式のようになり、 m および V が大きいほどまた v が小さいほどクロム酸の損失量は少なくなる。

ここで問題となるのは、 V/v であるが、一般の装飾クロムメッキでは $V/v = 2 \sim 2.5$ となり、濃度の低いクロムメッキ液を使用した場合のクロム酸の損失量の減少は実際の装飾クロムメッキ工程におけるクロム酸の損失量の減少とよく一致した。

また回収槽のクロム酸濃度は上記のような条件では、理論的にも実際的にもクロムメッキ液のクロム酸濃度の約 $\frac{1}{2}$ の濃度で平衡濃度に達することがわかった。

最後に本報告をまとめるに当たり、ご懇篤なるご指導を賜りました本研究所津田滋分所長に厚くお礼申し上げます。

(1973—6—28 受理)

(昭和48年5月、本協会第47回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 小西 三郎, 野村 義夫, 実務表面技術, '73—2, 65 (1973)
- 2) 小西三郎, 広畑 健, 久保田保隆, 由利隆英, 本誌, 25, 2 (1974)
- 3) P. Morisset, Chromium Plating, p. 529 (1954, Robert Draper Ltd.)
- 4) J. B. Kushner, Metal Finishing, 50, [1], 60 (1952)
- 5) J. M. Culotta et al, Plating, 57, 1221 (1970)
- 6) J. M. Culotta et al, Plating, 58, 783 (1971)
- 7) C. B. Oh et al, Products Finishing, 36, [8], 90 (1972)
- 8) 三進製作所, エコノバックシステムと経済性
- 9) J. B. Kushner, Metal Finishing, 69, [7], 36 (1971)
- 10) J. B. Kushner, Metal Finishing, 69, [8], 54 (1971)
- 11) 小西三郎, 只腰光章, 本誌, 23, 585 (1972)
- 12) 小西三郎, 只腰光章, 本誌, 23, 632 (1972)
- 13) J. B. Kushner, Metal Finishing Guidebook Directory, p. 497 (1972, Metals and Plastics Publication, Inc.)
- 14) G. E. Barnes, Plating, 53, 1115 (1966)
- 15) G. Fischer, Galvanotechnik, 62, 399 (1971)

お 知 ら せ

ただいま金属表面技術編集委員会におきまして、昭和49年度金属表面技術「研究」および「研究ノート」投稿規定につきまして検討中でございます。したがって投稿規定は25巻2号に掲載いたしますので、お知らせ申し上げます。