

塩化物浴鉄めっきへの隔膜電解 プロセスの適用

松原茂雄*・中村尚文*²・高木一字*・小見 崇*³

Application of Membrane-type Electroplating Process to Iron Plating from a Concentrated Chloride Bath

Shigeo MATSUBARA, Naofumi NAKAMURA, Kazuhiro TAKAGI and Takashi OMI

Synopsis :

Application of membrane method to high speed iron electroplating from concentrated aqueous FeCl_2 baths of 105~210 g/l Fe^{2+} at temperatures between 25~100°C with cathode current densities up to 100 A/dm² was examined. The same electrolyte as catholyte and HCl solutions of different concentrations were used as anolyte.

When FeCl_2 solutions with pH 1.11~1.73 were used as anolyte, emission of Cl_2 gas from Pt anode was completely suppressed in contrast to HCl anolytes. Also with FeCl_2 anolyte, the catholyte pH and iron deposition efficiency were kept almost constant during electrolysis. Thus, FeCl_2 solutions are preferable as anolyte. The potential drop within the fluorinated membrane became larger with the increase of FeCl_2 concentration and the electrolyte temperature. It also increased with the decrease in the water content of the membrane.

However, the potential drop was only about 2 V (14% of the total cell voltage), when plating was conducted in the 158 g/l Fe^{2+} bath at 100°C with 100 A/dm². Therefore, it can be concluded that the membrane method using FeCl_2 solutions as anolyte is beneficial to iron plating at high current densities.

Key words : membrane electroplating ; iron plating ; fluorinated anion exchange membrane ; electroanalysis ; membrane potential drop ; water content of membrane ; process control.

1. 結 言

鉄系めっきにおいて陽極での Fe^{2+} の酸化を防止する手段として、アニオン交換膜を用いて不溶性陽極をめっき浴から分離させ、浴中の Fe^{2+} が不溶性陽極に接触するのを防止する隔膜電解めっきが考えられている^{1)~3)}。この方法は、これまで主として硫酸塩系の鉄合金めっきに対して検討されてきた。しかし、高電流密度電解で延性のある純鉄めっきを行うのに有利な塩化物浴⁴⁾ についての検討は、著者らが調査する限り見当たらない。これは、70°C 以上の高温でなければ健全なめっき被膜が得られない塩化物浴鉄めっきに対し、耐熱性のあるアニオン交換膜が開発されていなかったためである。

しかしながら、近年 130°C 程度まで耐熱性のあるア

ニオン交換膜⁵⁾⁶⁾ が開発され、塩化物浴でも隔膜電解めっきができる可能性がでてきた。塩化物浴の場合、陽極液としては塩酸の使用がまず考えられるが、物質収支を最適に保ち得る隔膜電解の新しいプロセスを種々検討していく過程で、陽極液として陰極液と同じめっき液を用いて電解するプロセスの可能性が示唆された。

隔膜電解めっきにおいて重要な検討課題は、物質収支と電圧配分である。後者は、隔膜電解めっきでは膜間電位が生じ、その分電解電圧が増加する点から問題となる。特に高電流密度電解では、膜間電位がかなり大きくなることもあり、操業コストアップにつながる。あるいは隔膜の限界電流密度が低いと、高電流密度電解そのものが不可能となるなどの問題もある。

そこで、本研究ではアニオン交換膜を用いる隔膜電解

平成元年 9 月・2 年 4 月 本会講演大会にて発表 平成元年 12 月 14 日 受付 (Received Dec. 14, 1989)

* 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592)

*2 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (現:日新製鋼(株)研究管理部) (Steel R & D Laboratories, Now R & D Dept., Nisshin Steel Co., Ltd.)

*3 大阪府立大学工学部 工博 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture)

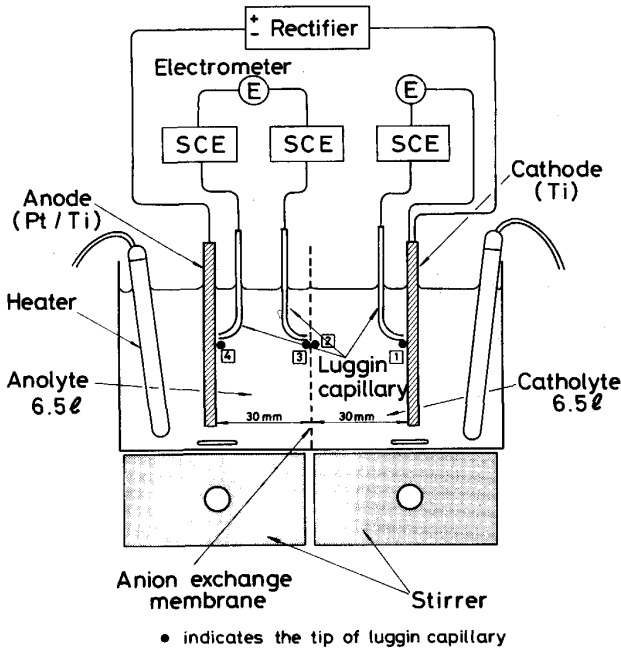


Fig. 1. Experimental apparatus.

鉄めっきプロセスにおいて重要な因子である、高電流密度電解時の電圧配分および物質収支などの電解特性を、陽極液が塩酸水溶液および陰極液と同じめっき液それぞれの場合について、ラボスケールの実験により調査・比較し、最適な条件を検討した。また、イオン交換膜の電気抵抗に及ぼす溶液の濃度および温度の影響についても実験的に調査したので報告する。

2. 実験方法

2.1 電解装置および電解条件

電解実験装置として、Fig. 1 に示すような縦型の隔膜電解槽を使用した。陰極には JIS 1 種純チタン板 (150 w × 220 l × 2 t)、陽極には同面積で厚さ 6 μm の白金をクラッドしたチタン板を、通電面積がそれぞれ 1 dm² となるようにテープでシールして用いた。隔膜としては、耐熱・耐酸性のふっ素系アニオン交換膜 (東ソー (株) 製、商品名 SA-48) を使用した。陰極液にはめっき液を、陽極液には陰極液と同じめっき液または塩酸水溶液をそれぞれ 6.5 l 満たし、Table 1 の条件で電解した。電流密度の上限は経済的な陰極電流効率を考慮し、100 A/dm² とした。

2.2 電圧配分の測定

一般に隔膜を有する電解槽の槽電圧 V_t は次式で示される⁷⁾。

$$V_t = E_{0a} - E_{0c} + \eta_a - \eta_c + IR_a^M - IR_c^M + IR_a^S - IR_c^S + IR^D \dots\dots\dots (1)$$

Table 1. Experimental conditions.

Catholyte	FeCl ₂ ·nH ₂ O 374~748 g/l Fe ²⁺ 105~210 g/l pH 1.11~1.73	
Anolyte	FeCl ₂ ·nH ₂ O Fe ²⁺ 105~210 g/l pH 1.11~1.73	HCl 0.04~0.63 N pH 0.20~1.38
Temperature	25~100°C	
Current density	10~100 A/dm ²	
Agitation	Magnetic stirrer	
Membrane-electrode gap	30 mm	

E_{0a}, E_{0c} : それぞれアノード, カソードの標準電極電位 (V)

η_a, η_c : それぞれアノード, カソードの過電圧 (V)

R_a^M, R_c^M : それぞれアノード, カソードの電極および導体の単位面積当たりの抵抗 ($\Omega \cdot \text{dm}^2$)

R_a^S, R_c^S : それぞれアノード, カソードの電解液の単位面積当たりの抵抗 ($\Omega \cdot \text{dm}^2$)

R^D : 単位面積当たりの膜抵抗 ($\Omega \cdot \text{dm}^2$)

I : 電流密度 (A/dm²) ただしアノード電流では正, カソード電流では負の値をとる。

電圧配分は、Fig. 1 の電解槽の各部の電位差を、以下に示す方法で測定した。まず、ルギン管の先端を陰極近傍①に近づけて液と陰極との電位差を陰極における電圧損 $-E_{0c} - \eta_c - IR_c^M$ とした。陽極における電圧損 $E_{0a} + \eta_a + IR_a^M$ は、同様に④と陽極とした。陽極液の抵抗による電圧損 IR_a^S としては、ルギン管の先端を陽極近傍④と交換膜近傍③に近づけ、その間 30 mm の電位差を、陰極液についても①と②の間の電位差 $-IR_c^S$ をそれぞれ測定した。膜間電位 IR^D は、ルギン管をそれぞれ②および③の位置にセットして測定した。陰極と陽極の電位差を槽電圧 V_t とした。

2.3 電解時の物質収支

Fig. 1 の装置で鉄の電着を行う際の物質収支は、電極反応と膜を透過するイオンの輸率で決まる。アニオン交換膜の選択透過性の確認は、陰極液および陽極液の Fe²⁺, Fe³⁺ 濃度を酸化還元電位測定法⁸⁾ で定量することにより行った。

電解中の Cl⁻ の輸率は、直接的には陰極液の Cl⁻ 濃度の減少量を測定すればよいが、高濃度中の微量変化を検出することは I. C. P 法、塩素イオンセンサーによる測定法など、既存の分析法では困難である。そこで陰極液中の H⁺ の物質収支に着目して、H⁺ の輸率 t_m^+ を求め、Cl⁻ の輸率 t_m^- を $t_m^- = 1 - t_m^+$ より算出する方法を採った。なお、この計算ではもうひとつのアニオンである OH⁻ の移動を考慮していないが、これは pH 1 程

度の液中の OH⁻ 濃度が 10⁻¹³ (mol/l) 程度と Cl⁻ 濃度に比べ、比較にならないほど微量であることから妥当な仮定といえる。t_m⁺ は次式により算出できる。

$$t_m^+ = \frac{\text{時間当たりに膜を移動する H}^+ \text{ 量}}{\text{時間当たりの通電量}/96500} \dots\dots(2)$$

(2)式の H⁺ 量は、陰極液の pH 測定から求めた。

陰極電流効率は、鉄の電着反応価数を 2 とみなし、電着被膜の重量と通電量より算出した。

2.4 アニオン交換膜の電気抵抗

交換膜の電気抵抗を規定するパラメーターには、膜の交換容量と含水率がある。交換容量は膜の使用環境の影響を受けない。一方、含水率は交換膜が浸漬されている溶液のイオン濃度に依存して変化する水の活量によって定まり、交換膜の電気抵抗に影響を及ぼす。

そこで液温が 25, 60 および 90°C の Table 1 に示す陰極液に、5 cm × 5 cm のアニオン交換膜を 12 h 浸漬した後引き上げ、膜表面の付着液をすばやくぬぐい、その含水重量を測定した。さらに同じ膜を次に 75°C で 20 h 減圧乾燥 (2 mmHg) した後、重量を測定し乾燥重量とした。含水率 C_w は (3) 式により算出した。

$$C_w(\%) = (W_i - W_d) \times 100 / W_d \dots\dots\dots(3)$$

C_w: 含水率 (%)

W_i: 含水重量 (g)

W_d: 乾燥重量 (g)

上記測定は、日時および交換膜のロットを変えて各条件につき 3 回行い、平均値を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 電圧配分の調査

まず陽極液として陰極液と同じめっき液を用いた 100°C での隔膜電解鉄めっき時の電圧配分測定結果を Fig. 2(a)~(f) に示す。

Fig. 2(a) は陰極と陰極近傍の液間の電位を示し、液抵抗を無視すると、(1)式中の -E_{oc} - η_c - IR_c^M に相当する。ここで E_{oc} はカソードの Fe 電析の平衡電位で、鉄イオン濃度に関する補正を行わなければ、電流密度によらず 100°C で一定値 -0.677 V_{SCE} を示す。また R_c^M の値は、本実験装置では非常に小さく無視できる。縦軸の電位が電流密度にかかわらず一定値 0.80 V を示していることから、η_c は一定で、約 -0.12 V となる。η_c が電流密度によらず一定なのは、高 Fe²⁺ 濃度浴からの鉄電析反応が共析する H₂ ガスによる激しい攪拌作用のもとで生じているためと考えられる。

Fig. 2(b)についても同様に考えることができ、η_a と電流密度の間に(4)式のような直線関係がある。

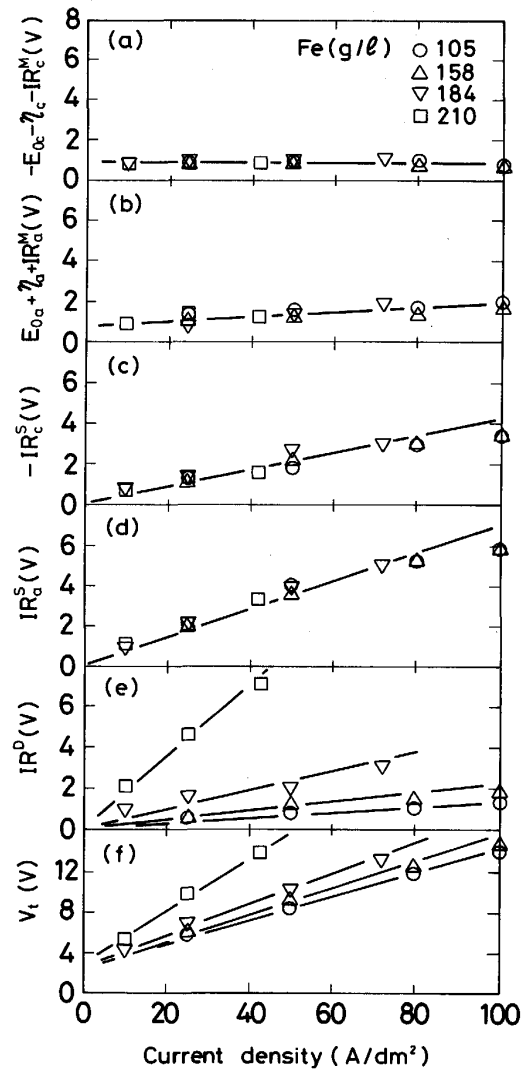


Fig. 2. Voltage distributions at 100°C electrolysis (FeCl₂ solution as anolyte).

$$\eta_a = 0.065 + 0.012I \text{ (V)} \dots\dots\dots(4)$$

Fig. 2(c)の陰極・交換膜間の液抵抗による電位差 IR_c^S は、実験した液濃度範囲内では電流密度に比例し、液濃度には無関係であった。Fig. 2(d)の陽極・交換膜間の液抵抗による電位差 IR_a^S も同様であった。膜間電位 IR^D は、Fig. 2(e)のように液濃度にも大きく依存して増加することがわかった。たとえば全鉄イオン濃度が 158 g/l の場合、電流密度が 100 A/dm² であっても膜間電位は 2 V 程度と、Fig. 2(f)の槽電圧の 14% 程度で大きな電圧損ではない。しかし、210 g/l の場合、43 A/dm² で 7 V にも達した。

次に、陽極液として塩酸水溶液を用いた 100°C 電解の場合の電圧配分測定結果を Fig. 3(a)~(d) に示す。

Fig. 3(a)では陽極反応として、Fe²⁺ から Fe³⁺ への酸化のかわりに Cl₂ や O₂ の発生が起こるため、陽極液

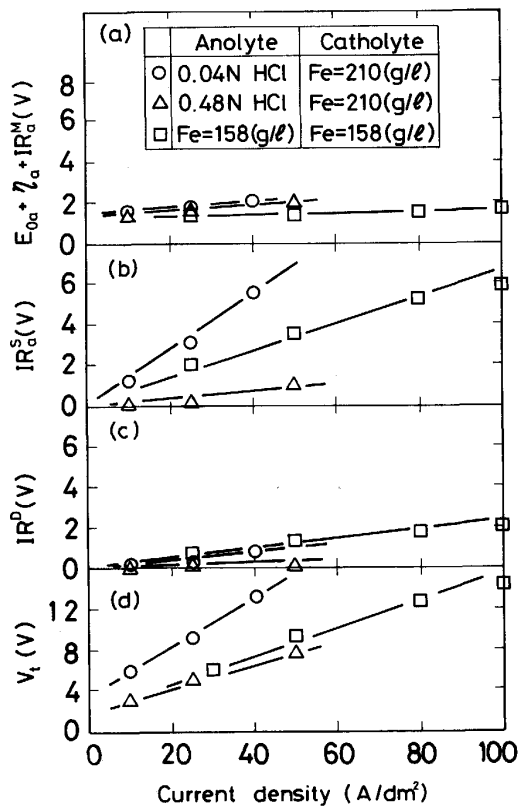


Fig. 3. Voltage distributions at 100°C electrolysis (HCl solution as anolyte).

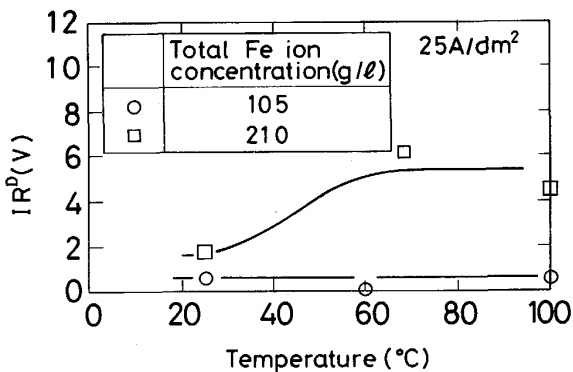


Fig. 4. Influences of temperature and concentration of electrolyte on the membrane potential drop (FeCl₂ solution as anolyte).

に陰極液と同じめっき液を用いた場合に比べ、陽極電位が約 0.5 V 高くなっている。Fig. 3(b)の陽極液の抵抗による電圧損は、0.48 N の塩酸ではめっき液よりも小さいが、0.04 N の塩酸では、逆に液抵抗が 0.125 ($\Omega \cdot \text{dm}^2$) とかなり高くなり、大きな電圧損を示した。

Fig. 3(c)の膜間電位はいずれの濃度の塩酸も、陽極液がめっき液の場合と比べてやや低い値を示した。槽電圧は Fig. 3(d)に示すように、全鉄イオン濃度 158 g/l

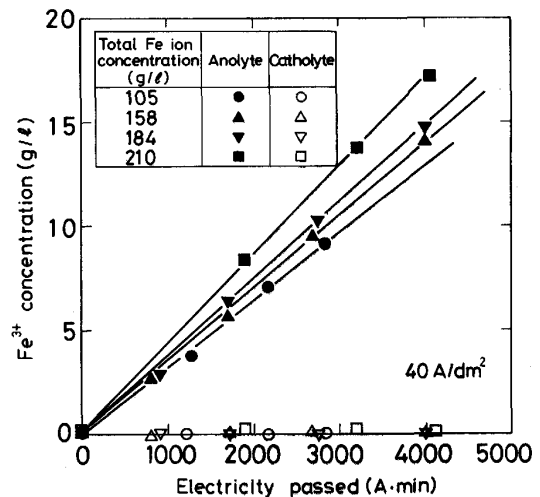


Fig. 5. Variation of Fe³⁺ concentration during 100°C electrolysis (FeCl₂ solution as anolyte).

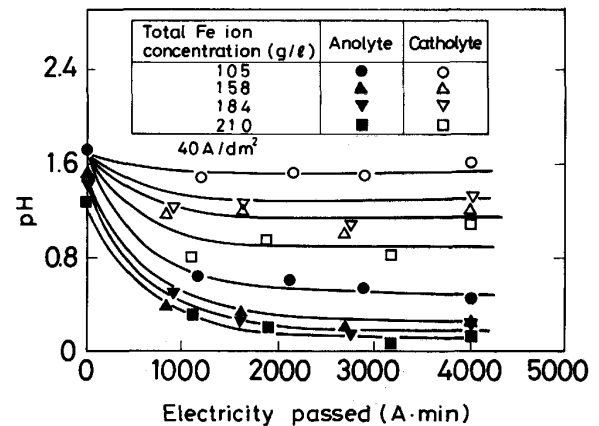


Fig. 6. Variation of pH during 100°C electrolysis (FeCl₂ solution as anolyte).

のめっき液より 0.48 N の塩酸はやや低く、0.04 N の塩酸ではかなり高くなった。

陽極液に陰極液と同じめっき液を用いて電解した場合の膜間電位に及ぼす液温の影響を Fig. 4 に示す。全鉄イオン濃度が 210 g/l の場合、液温が 60~100°C になると膜間電位 IR^{D} は室温時の 2~3 倍になった。105 g/l の場合、液温の膜間電位に及ぼす影響は非常に少なかった。

3.2 電解時の物質収支

陽極液として陰極液と同組成のめっき液を用いて電解した場合、電解中の Fe³⁺ 濃度および pH の推移を Fig. 5, 6 にそれぞれ示す。陽極液の Fe³⁺ 濃度はめっき液濃度に依存して電解とともに直線的に増加した。いずれの濃度の場合も、陽極板上方でガス検知管により何度も吸引を行ったが、塩素ガス濃度は 1 ppm にも達し

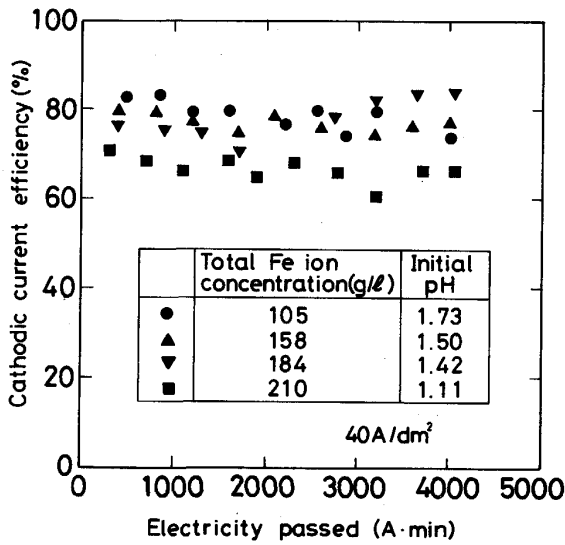
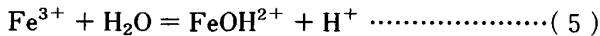


Fig. 7. Variation of cathodic current efficiency during 100°C electrolysis (FeCl₂ solution as anolyte).

なかった。一方、陰極液は Fe³⁺ の増加が見られず、アニオン交換膜の選択透過性により Fe³⁺ が陰極液に混入しないことを示している。

Fig. 6 より陽極液の pH は、電解とともに急激に低下していることがわかる。この pH の低下は、陽極反応によって生成した Fe³⁺ が、次式に従い H⁺ を遊離するためと考えられる。



一方、陰極液の pH は通電中ほぼ一定値を示しており、これは陰極での H₂ ガス発生に消費される H⁺ の量と、膜を通して陽極液から陰極液へ透過する H⁺ の量がほぼ等しいことに起因すると考えられる。このようにカチオンである H⁺ がアニオン交換膜を容易に透過するのは、H⁺ が実際に水溶液中を拡散するのではなく、隣接する水分子の間に電荷が移動するためと考えられる⁹⁾。OH⁻ も同じ機構で水溶液中を移動すると考えられるが、2・3 でも述べたようにその濃度が極めて低いため、膜を透過する量は無視できる。従って陰極電流効率は、Fig. 7 のように通電中も安定しており、そのレベルは陰極液の pH とほぼ対応し、pH の低い液ほど陰極電流効率が低いという傾向を示した。

このように陽極液に陰極液と同じめっき液を用いると、陰極電流効率の安定状態を保ったままで、陽極液の Fe³⁺ は高濃度となり、鉄粒子による急速還元処理¹⁰⁾に好都合となる。

陽極液が塩酸水溶液の場合の 100°C 電解でも、Fig. 5 の場合と同様に陰極液の Fe³⁺ 濃度はほとんど変化し

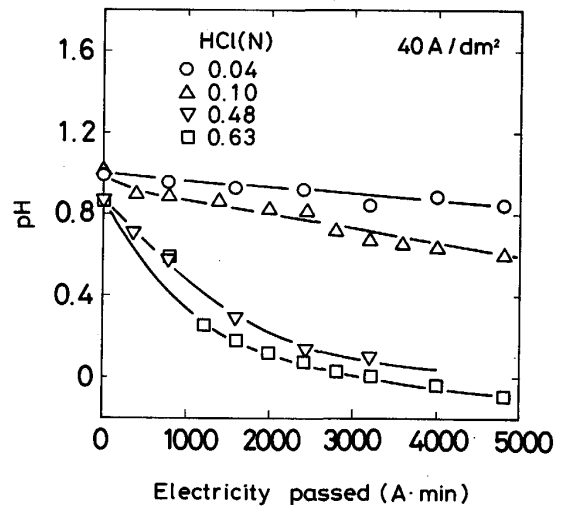


Fig. 8. Variation of catholyte pH during 100°C electrolysis (HCl solution as anolyte).

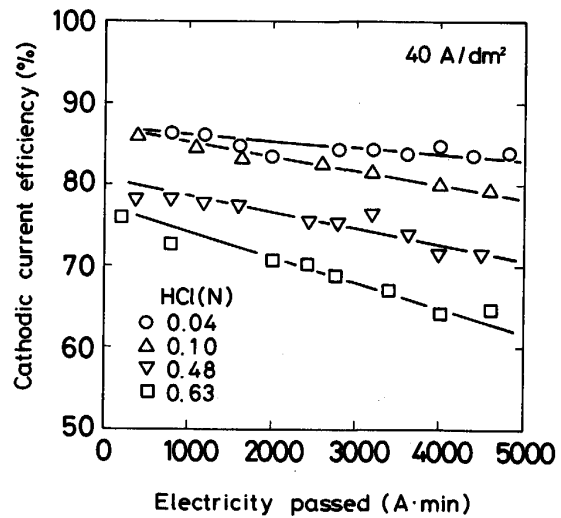


Fig. 9. Variation of cathodic current efficiency during 100°C electrolysis (HCl solution as anolyte).

なかった。しかし、陽極液の液抵抗を下げるため塩酸濃度を高くすると、陽極液から陰極液への H⁺ の透過量が急増すると考えられ、Fig. 8 のように陰極液の pH そして Fig. 9 の陰極電流効率が、通電量の増加とともに急激に低下した。最も希薄な 0.04 N の塩酸の場合でも、陰極液の pH や陰極電流効率は徐々に低下した。

以上、陽極での Cl₂ ガス発生の有無、槽電圧・膜による電圧損の大きさおよび陰極電流効率の安定性などから総合的に判断すると、陽極液としては塩酸水溶液よりも、陰極液と同じめっき液が適すると結論できる。

次に、陽極液に陰極液と同組成のめっき液を用いて 100°C で電解した場合の、液濃度と Cl⁻ の輸率の関係を Fig. 10 に示す。Cl⁻ の輸率は、めっき液濃度が高

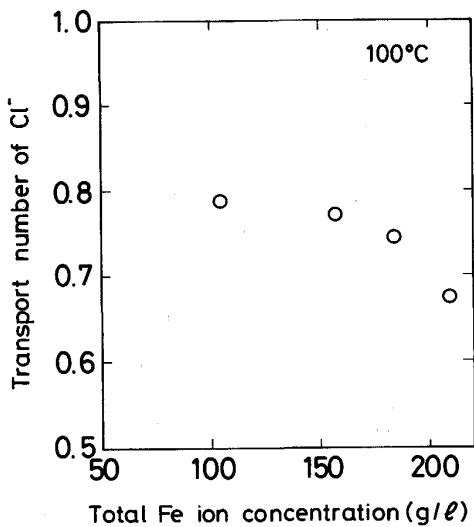


Fig. 10. Influence of the total Fe ion concentration of electrolyte on the transport number of Cl⁻ ion during 100°C electrolysis.

いほど減少し、本実験範囲では 0.68~0.78 であった。今回得られた輸率は全般的に、従来からの隔膜電解たとえば食塩電解の輸率(0.95 以上)と比べるとかなり低い。このため次述のように、隔膜電解めっきにおける膜の限界電流密度は従来の隔膜電解のそれに比べてかなり高い。

3.3 限界電流密度の推定

本アニオン交換膜を用いた隔膜電解めっき時の膜の限界電流密度は、(6)式から推算できる¹¹⁾。

- D: Cl⁻ の拡散係数 (cm²/s)
- C_b: 溶液中の Cl⁻ 濃度 (mol/cm³)
- F: Faraday 定数 (C/mol)
- δ: 濃度境界層の厚み (cm)
- t_m⁻: 膜の Cl⁻ の輸率
- t_s⁻: 溶液内の Cl⁻ の輸率

$$I_{lim} = \frac{D \cdot C_b \cdot F}{\delta(t_m^- - t_s^-)} \dots\dots\dots (6)$$

I_{lim} を計算するための Cl⁻ の拡散係数 D としては、該当するめっき液濃度での 100°C におけるデータが見当たらないので、無限希釈における常温での拡散係数 D = 2.0 × 10⁻⁵ (cm²/s) を用いた¹²⁾。濃度境界層の厚み δ は、文献値 δ = 2 × 10⁻² (cm) を用いた¹³⁾。t_m⁻ は輸率測定実験で得られた Fig. 10 の値を用いた。t_s⁻ は次式の極限イオン導電率の比から推算できることが知られている¹⁴⁾。

$$t_s^- = \lambda(\text{Cl}^-) / (\lambda(\text{Fe}^{2+}) + \lambda(\text{Cl}^-)) \dots\dots\dots (7)$$

Cl⁻ および Fe²⁺ の極限イオン導電率の値はそれぞれ

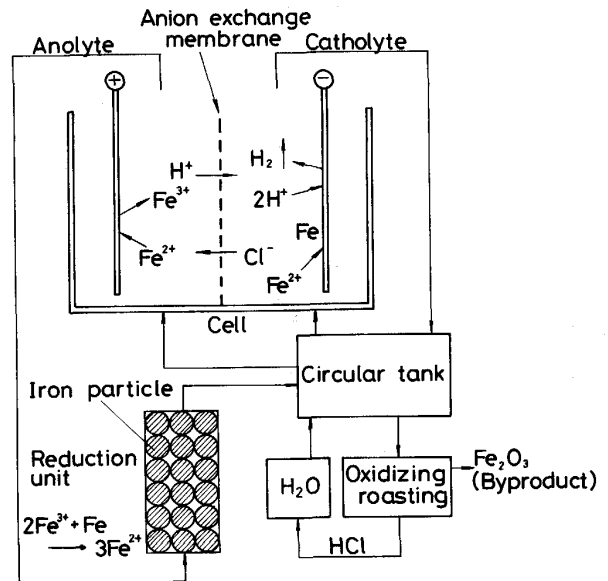


Fig. 11. Flow of plating process with anion exchange membrane.

$$\lambda(\text{Cl}^-) = 76.35 \text{ (S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol)}$$

$$\lambda(\text{Fe}^{2+}) = 53.5 \text{ (S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol)}$$

であるから、t_s⁻ = 0.59 となる。

全鉄イオン濃度 105~210 g/l における膜の限界電流密度を(6)式より計算すると、

$$I_{lim} = 182 \sim 907 \text{ (A/dm}^2\text{)}$$

となり、今回採用した最高電流密度 (100 A/dm²) や、同様の方法で推算しためっきの限界電流密度 (80~160 A/dm²) よりもかなり高い。これは(6)式分母中の (t_m⁻ - t_s⁻) の値がかなり小さくなるため、今回の最高 100 A/dm² での連続電解実験で交換膜のアルカリ焼けがまったく認められなかったことと合致する。従って、膜の限界電流密度は本隔膜電解めっきプロセスの阻害要因にはならないと結論できる。

3.4 連続めっきプロセスにおける浴管理システム

隔膜電解めっきを塩化物浴の連続プロセスとして考える場合は、陰極に電析して消費される鉄イオンの補給、陽極室に泳動した Cl⁻ の処理および陽極室での電極反応など、硫酸塩浴とは異なつためっき浴全体のイオンバランス、pH バランスの考え方が必要である。

これらを考慮して、Fig. 11 に示すような浴管理システムとパイロットプラントを構築した。このシステムでは、陽極液として陰極液と同じめっき液を用いて電解することにより、

- (1)陽極で Fe²⁺ → Fe³⁺ + e⁻ の反応を起こさせ、Cl₂ ガスの発生を阻止する。
- (2)陽極で生成した高濃度 Fe³⁺ 含有液を直接に金属

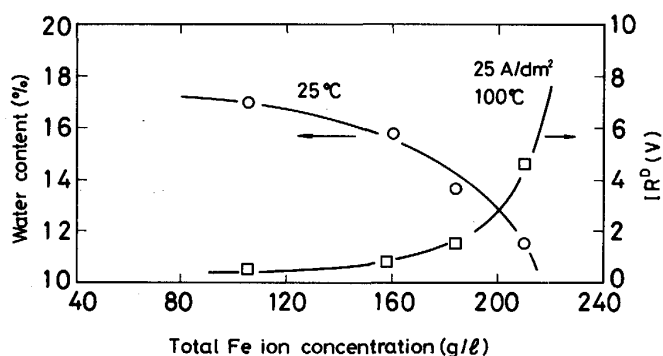


Fig. 12. Relationship between the total Fe ion concentration and the water content of membrane.

鉄粒子を含む還元槽に送り、急速還元する¹⁰⁾。

高濃度の塩化物浴鉄めっきでは、陰極電流効率は75～90%、 Fe^{2+} から Fe^{3+} への電解酸化効率は90%以上 (O_2 ガス発生効率は約10%以下)、 Fe^{3+} から Fe^{2+} への還元効率は60～70%¹⁰⁾であり、これらの値から推算すると、系全体の全鉄イオン濃度は増加傾向にある。長時間連続電解における全鉄イオン増加防止対策には、水分補給によるめっき液の希釈、酸化鉄・塩酸回収法としてのめっき液の酸化焙焼による系外への除去、等を行っているがこれらの従来技術で十分対応できるものと考えている。

3.5 アニオン交換膜の電気抵抗と含水率

異なるロットのアニオン交換膜に対する常温での液濃度と含水率の関係を Fig. 12 に示す。本アニオン交換膜の常温、純水中での含水率は約18%であるが、液の濃度が増すにつれて含水率が低下している。このことは3.1の電圧配分測定における膜間電位の増加とよく対応している。

膜の含水率が低下すると膜の電気抵抗が増大する現象は次のように考えられる。アニオン交換膜は膜内にプラスに帯電した固定イオンを有しており、これが溶液中の同符号イオンが膜内に入り込むのを防止し、異符号イオンを優先的に取り入れる選択透過作用をする。対イオンである異符号イオン (Cl^-) は溶媒である水の中を、交換膜内の固定イオンと順次対を形成しながら移動するため、水分が減少することは Cl^- の移動度の減少、すなわち膜の電気抵抗の増加につながる。

次に、Fig. 13 に液温度と含水率の関係を示す。温度が上昇するにつれ含水率は低下した。Fig. 4 との対応をみると、全鉄イオン濃度が105 g/l の場合、含水率の低下は4%程度でかつ高いレベルからの低下なので、膜抵抗への影響は比較的少なかったが、210 g/l の場合は含水率の低下は6%もありかつ低いレベルでの低下

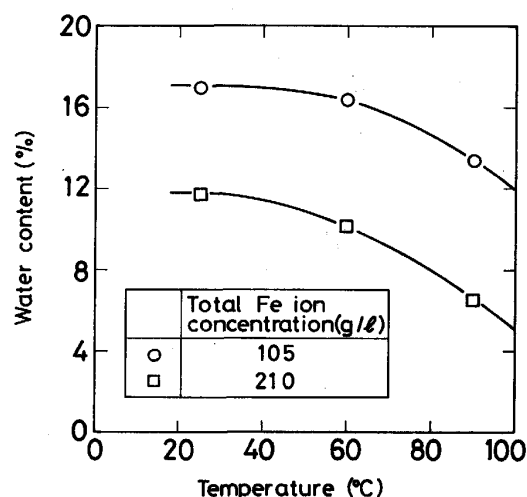


Fig. 13. Influence of temperature on the water content of membrane.

なので、膜抵抗への影響は大であったと考えられる。Fig. 4 の60～100°Cで膜間電位の変化がないのは、温度上昇によりイオン透過抵抗が減少し、含水率低下による膜抵抗増加の効果を相殺したためと考えられる。

4. 結 言

アニオン交換膜を用いる隔膜電解を高電流密度電解で延性のある鉄めっきを行うのに有利な塩化物浴鉄めっきに適用し、陽極液に陰極液と同じめっき液または塩酸水溶液を用いて電解した。そのときの電圧配分、電解特性について調査した結果、以下の知見を得た。

(1)陽極での Cl_2 ガス発生の有無、槽電圧・交換膜による電圧損の大きさ、陰極電流効率の安定性および連続プロセスとしての物質収支などから総合的に判断すると、陽極液としては塩酸水溶液よりもめっき液が適する。また連続めっきプロセスとしても、従来技術の利用で浴管理が可能である。

(2)陽極液にめっき液を用いる隔膜電解における交換膜の電圧損、すなわち膜間電位は電流密度に比例して増加するほか、めっき液の濃度および温度の影響を受け、特に全鉄イオン濃度が184 g/lを超えると急激に増加する。しかし全鉄イオン濃度が158 g/lでは、100 A/dm²の高電流密度下においても膜間電位は約2 Vと槽電圧の14%程度で大きな電圧損ではない。

(3)膜を通過する Cl^- の輸率は、めっき液濃度の増加によって低下する傾向を示し、全鉄イオン濃度105～210 g/lの範囲において、0.78～0.68と液中の Cl^- の輸率0.59に近づく。そのため、推算した限界電流密度は、今回採用した最高電流密度 (100 A/dm²) に比ベ十

分高い値 (182~907A/dm²) であり、隔膜の使用は高電流密度電解の阻害要因とならない。

(4) 交換膜の電気抵抗を規定するパラメーターの一つである含水率におよぼすめっき液濃度、液温の影響を調査した結果、めっき液濃度、液温ともに高いほど含水率は低下することが判明した。これは、全鉄イオン濃度や液温が高くなるにつれ膜間電位が増加する結果とよく対応する。

(5) 陽極液にめっき液を使用した場合の隔膜電解鉄めっきプロセスの特徴として、電解中の陰極液の Fe³⁺ 濃度、pH がほぼ一定値を示し、陰極電流効率が安定した。このように陰極液が安定するのは、アニオン交換膜の選択透過性により Fe³⁺ が陰極液に混入しないこと、および陰極での H₂ ガス発生に消費される H⁺ の量と膜を通して陽極液から陰極液へ透過する H⁺ の量がほぼ等しいことに起因すると考えられる。

終わりに、本実験の一部に多大なご助力を賜りました、東ソー(株)の赤沢道博、片岡俊哉、毛利 隆および吉田節夫の各氏に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) 近藤嘉一, 小池一幸: 金属表面技術, **25** (1974), p. 62
- 2) 近藤嘉一, 小池一幸: 金属表面技術, **25** (1974), p. 68
- 3) 鈴木信和, 渋谷敦義, 津田哲明, 出尾隆志, 寺田雄二: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 932
- 4) W. B. STODDARD, Jr.: Trans. Electrochem. Soc., **84** (1943), p. 305
- 5) 木原啓一, 宮木義行: 化学工業, **38** (1987), p. 170
- 6) 川崎信弘, 清田 徹, 庫内康博, 毛利 隆: ソーダと塩素, **37** (1986), p. 148
- 7) 高橋正雄, 増子 昇: 工業電解の化学 (1979), p. 145 [オーム社]
- 8) 松原茂雄, 三輪幸美, 高木一字, 白滝之博, 竹添明信, 小見 崇: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2075
- 9) 小野宗三郎, 長谷川繁夫, 八木三郎: 物理化学 II (1967), p. 338 [共立出版]
- 10) 松原茂雄, 三輪幸美, 高木一字, 小見 崇, 宮南 啓: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 751
- 11) 加藤正義, 馬場宣良: 現代電気化学概論 (1981), p. 145 [オーム社]
- 12) 久保光康, 出口和夫, 村上 透: 金属表面技術, **28** (1977), p. 208
- 13) 八幡屋正: エンジニアのためのイオン交換膜 (1982), p. 89 [共立出版]
- 14) 花井哲也: 膜とイオン (1978), p. 35 [化学同人]