研 究

有機溶媒中におけるアルミニウムおよびその合金の電解研磨

林 忠 夫*・石 田 武 男*

Electrolytic Polishing of Aluminium and its Alloys in Organic Solvent

Tadao HAYASHI* and Takeo ISHIDA*

Electrolytic polishing of Aluminium and its alloys in $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$ solution was studied.

Anodic polarization in the above bath was measured with pure Aluminium plate as an anode and pure Aluminium wire as a reference electrode. The current density-bath voltage relationship similar to the Jaquecurve was obtained in the same bath using Aluminium and its alloys as an anode.

Optimum conditions were established for the preparation of a bright surface of the Aluminium samples.

Aluminium electrodeposits with high lustre was obtained by the electrodeposition of Aluminium followed by the electropolishing in the $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$ bath.

The condition under which metal specimens can be produced by electropolishing for the examination by electronmicroscopy was fixed.

The electropolishing was applied not only to pure Aluminium but also to Al-Cu, Al-Fe, Al-Cr, Al-Mn, Al-Si, Al-Ti, Al-Zr and Al-Mg alloys.

1. 緒 言

著者らは $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$ 溶液を用いる Al の電着について研究中、使用した Al 陽極がある条件で鏡面光沢を呈し、電解研磨の行なわれることを認め、このアルミニウムの陽極溶解現象については、既に一部報告した¹⁾。

本研究では、 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$ 溶液におけるアルミニウムおよびその合金の電解研磨について検討するために、陽極分極曲線、浴電圧-電流密度曲線の測定を行なうとともに、最適研磨条件を決定した。

また、同一電解液を用いてアルミニウムメッキを行ない、直ちに電解研磨を行なうことにより、光沢アルミニウムメッキを得ることに成功した。さらに、この電解研磨法を電子顕微鏡直接観察用アルミニウム薄片試料の作成に応用して良好な結果を得た。

従来、Al の電解研磨については非常に多くの報告²⁾があるが、いずれも水溶液を用いるものが大部分で、有機溶媒を用いたものが二三文献³⁾に見られるが、無水のエーテル溶媒を用いたものはない。水溶液におけるアルミニウムの電解研磨機構についても、研磨に際して純金属が溶解状態で反応が進むのであるか、あるいは、不働態皮膜の生成ならびに溶解が同時に起こっているのかまだ

はっきりしていない⁴⁾。したがって、 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$ 溶液における陽極反応についてもこのような皮膜生成が起こるかどうかにについて検討した。

2. 実 験

2-1 アルミニウムおよび合金試料

実験に使用したアルミニウムおよびその合金試料はつぎの9種類で、不純物金属の含有量はそれぞれ0.1%および1%のものを用いた。次に各試料の分析値を示す。

- 1) アルミニウム (99.996%) 2) Al-Cu (Cu, 0.09 ; 0.86%)
- 3) Al-Fe (Fe, 0.15 ; 1.11%)
- 4) Al-Cr (Cr, 0.1 ; 1.05%)
- 5) Al-Mn (Mn, 0.1 ; 0.77%)
- 6) Al-Si (Si, 0.09 ; 0.9%)
- 7) Al-Ti (Ti, 0.68%) 8) Al-Zr (Zr, 0.1%)
- 9) Al-Mg (Mg, 2.5%)

2-2 電解液

電解研磨溶液としては、つぎの組成のものを用いた。

AlCl_3	2.5 M/l	温度: 20~25°C
LiAlH_4	0.5 M/l	
Et_2O		

2-3 試料の前処理

* 大阪府立大学工学部 (大阪府堺市百舌鳥梅町) Univ. of Osaka Prefecture, College of Eng.

アルミニウムおよび合金試料は電解研磨を行なう前につぎの予備処理を行なった。

i) Al 試料をアセトン—ベンゼン (1:1) 溶液でよく洗い、油脂類を除く、

V: 横河製精密級電圧計 (MPF, 10/30/100/300 V, 内部抵抗 1000 Ω /V)
mA: 横河製精密級電流計 (MPS, 10/30/100/300 mA)
VTVM: 真空管電位差計

第1図 電解槽および結線図

2-4 電解槽および測定回路

アルミニウムおよびアルミニウム合金の電解研磨における浴電圧—電流密度曲線の測定は、浴電圧を0から次第に上昇させ、それぞれ3~5 min 後、電流が定常状態

第2図 浴電圧—電流密度曲線 (LiAlH₄ 濃度の影響)

浴組成: AlCl₃ (2.5 M/l)
LiAlH₄ (0.5 M/l)
Et₂O
温度: 20~22°C

第3図 浴電圧—電流密度曲線

浴組成: 第3図と同じ
温度: 20~22°C

第4図 浴電圧—電流密度曲線

浴組成: AlCl₃ (2.5 M/l)
LiAlH₄ (0.5 M/l)
Et₂O
温度: 20°C

第5図 陽極電位—電流密度曲線

になったときの電流値を測定した。また、Al 陽極電位の測定は、前報¹⁾にしたがって照合電極に純 Al 中性極を用い、Luggin 毛細管により、真空管電位差計でその電位差を測定した。

第1図に電解槽および測定回路を示す。

3. 結果ならびに考察

3-1 浴電圧—電流密度曲線

水溶液を用いる Al の電解研磨においては、その浴電圧—電流密度曲線にいわゆる Jacques 曲線がえられることはよく知られているが、AlCl₃—LiAlH₄—Et₂O 非水溶液中におわる Al 陽極溶解反応においても、水溶液の場合と類似した Jacques 曲線が得られた。代表的な浴電圧—電流密度曲線を第2図に示す。

第2図から明らかなように、LiAlH₄ の濃度の小さいとき (たとえば、LiAlH₄ 0.25 M/l) は浴電圧—電流密度曲線の平坦部が少なく、LiAlH₄ 0.5 M/l の場合にくらべて、同一電流密度に相当する浴電圧の増加が認められる。これは、主として、LiAlH₄ の添加による導電度の上昇によるものと考えられる³⁾。

第3図および第4図に示したように、使用したすべての Al 試料においても、電解研磨に特有な限界電流密度領域が存在し、その点で電位の急激な上昇が認められる。この電位の変化は水溶液電解質を用いる場合の Al の不働態化現象と類似するもので、AlCl₃—LiAlH₄—Et₂O 溶液においても電極上に抵抗皮膜が生成されるものと考えられる。

この場合の光沢生成条件は、電流密度 3~10 A/dm² にわたりかなり広い電流密度範囲で良好な研磨面が得られるが、とくに、4~6 A/dm² (浴電圧 10~12 V) において最もすぐれた光沢面が得られた。

3-2 陽極電位—電流密度曲線

定電流法による陽極分極曲線の代表的なものを第5図

* Na₂CO₃ 30 g/l, Na₂HPO₄ 30 g/l

** HF (42%) 8% (容量), HNO₃ 10% (容量), H₂O 82% (容量)

に示す。電流密度の低いときは、電位は定常値を示すが、電流密度の上昇するにしたがって、過渡現象が認められ、陽極電位の変化が段階的に起こることが認められた。すなわち、電流密度 1 A/dm^2 では約 2 min 後電位はやや定常状態を示すが、さらに電解を続けると、電位は急激に上昇し、次第に定常化して $6 \sim 7 \text{ min}$ 後に一定電位を示すようになる。この電位の変化は高電流密度において一層顕著となる。

このような陽極電位の変化は、硫酸溶液 (3.0 N) における Al の陽極酸化の場合にも認められており⁶⁾、これはアルミニウム表面に酸化皮膜が形成されるためと考えられているが、 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$ のような有機溶媒浴においても、ある種の不動態皮膜が形成されることを暗示している。

電流密度が非常に高くなると (たとえば 6 A/dm^2 以上) 陽極においてガスの発生が認められ、液のカクハン効果が大きくなって陽極電位はわずかにより貴な値となる。

3-3 電解研磨面の光沢性および平滑性

$\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$ 溶液中における Al の陽極溶解の電流効率は、比較的低電流密度においては、ほとんど 100% で、Al の溶解は容易に起こり、アルミニウム表面はいわゆる腐食面を与え、光沢性に乏しい。このような場合には、明らかに、Al の不動態皮膜の生成はないものと考えられる。

電流密度 $3 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ で鏡面光沢を与え、とくに、 $3 \sim 6 \text{ A/dm}^2$ においては、平滑性のすぐれた良好な光沢

研磨面が得られる。しかし、高電流密度 (6 A/dm^2 以上) においては、電流効率もいちじるしく減少し、電解研磨面にピット状の腐食が認められ、ガスの発生による条コンを伴うことが多いので平滑性は悪くなる。

純 Al の場合は、光沢を与える電流密度範囲がかなり広いが、各種の Al 合金試料の場合は、光沢面生成に対する電流密度の影響がいちじるしい。

写真 1 に各種代表的試料の電解研磨面の電流密度による光沢性の変化を示す。

Cu, Fe, Cr (いずれも 1%) を含む Al 合金試料の場合は、不純物金属による影響も少なく、かなり高い電流密度まで良好な光沢性のよい電解研磨面が得られるが、Mn, Ti, Si (いずれも 1% 内外) を含むアルミニウム合金の場合は、高電流密度においてピット状の腐食がいちじるしい。

しかし、不純物含量の少ない場合 (0.1%) においては、すべてのアルミニウム合金において、不純物金属の影響はほとんど認められなかった。

3-4 電気メッキと電解研磨の併用による光沢アルミニウムメッキの生成

すでに報告¹⁾したように、 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$ 溶液を用いてアルミニウムメッキを行なうときは、アルミニウムメッキの粒子が比較的大きく、白色、無光沢であるが、上述の電解研磨法を応用すれば、光沢のよいアルミニウムメッキが得られることが期待される。

実験には、 AlCl_3 2.5 M/l , LiAlH_4 0.5 M/l , Et_2O 溶液を用い、素地金属として鉄および銅棒を使用した。すなわち、 $3 \text{ mm}\phi$ の鉄または銅棒上に、電流密度 $2 \sim 4 \text{ A/dm}^2$ で約 15 min 間アルミニウムメッキを行なったのち、試料を液から引上げることなしに、スイッチ切換により直ちに電解研磨を行なった。電解研磨は、電流密度 $4 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ (浴電圧 10 V)、約 5 min 間行なった。

得られたアルミニウムメッキ試料は写真 2 に示すように、いずれも鏡面光沢を有し、メッキの際の電流密度による光沢性の変化はほとんど認められなかった。

3-5 電解研磨法による Al 薄片試料の作成

前述のように $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-Et}_2\text{O}$ 溶液を用いる Al の電解研磨法によつては、水溶液電解質を用いる場合と異なり、酸化物層のほとんどない

電解液: AlCl_3 2.5 M/l , LiAlH_4 0.5 M/l , Et_2O

温度: $25 \sim 30^\circ \text{C}$

写真 1 Al および Al 合金の電解研磨面

研摩面が得られるので、この方法を用いて、透過電子顕微鏡観察用 Al 薄片試料の作成を試みた。すなわち、上述の AlCl_3 - LiAlH_4 - Et_2O 電解液を用い、Al 試料* (0.1 mm 厚サ) を陽極とし、浴電圧 10V, $3\sim 4\text{A}/\text{dm}^2$ で、約 60 min 電解研摩を行ない、さらに、電圧を 7~8 V に下げて、10~15 min 電解研摩を続けたのち、Al 薄片試料を取り出し、十分水洗してから、メタノールを用いて乾燥し、透過電子顕微鏡用試料とした。

得られた透過電子顕微鏡写真および対応する電子回折写真の代表的なものを写真 3 に示す。

これらの写真からわかるように、 AlCl_3 - LiAlH_4 - Et_2O 浴を用いて電解研摩した Al 試料の表面には酸化皮膜の生成がほとんど認められなく、電子回折写真にも純粋な Al の回折像が認められる。したがって、この電解研摩法を用いれば、アルミニウムの透過電子顕微鏡観察用薄片試料の作成が容易となり、この方面の研究に利するところがあるものと思われる。

4. 結 語

AlCl_3 - LiAlH_4 - Et_2O 溶液を用い、アルミニウムおよびその合金の電解研摩を試み良好な結果をえた。

電解時における浴電圧—電流密度曲線の測定から、 AlCl_3 - LiAlH_4 - Et_2O 非水溶液においても、いわゆる Jacque 曲線がえられ、適当な条件によって光沢性のすぐれた電解研摩面がえられた。

1% 内外の不純物金属を有するアルミニウム合金についても良好な電解研摩面がえられた。

とくに、同一電解液を用いて、アルミニウムメッキを行ない、直ちに電解研摩を行なうことによって、光沢のよいアルミニウムメッキがえられることがわかった。

さらに、この電解研摩法を透過電子顕微鏡観察用 Al 薄片試料の作製に応用し、酸化物層のほとんどない、Al 薄片をつくることができた。

終りに、電子顕微鏡写真撮影の労をわずらわした本学、金属工学科吉岡研究室目良光男氏に感謝する。なお、研究費の一部は文部省総合科学研究費(昭和 34 年度)によ

(写真の黒色部分は光沢面を示す)

写真 2 アルミニウムメッキ試料

試料作成条件

電解液: AlCl_3 2.5 M/l
 LiAlH_4 0.5 M/l
 Et_2O
 温度: 20~25°C

試料番号	素地	Al メッキ条件 C. D., 時 間	電解研摩条件
A-1	Cu	$2\text{A}/\text{dm}^2$, 25 min	—
B-1	Cu	同 上	$4\sim 5\text{A}/\text{dm}^2$, 5min (10V)
A-2	Cu	$4\text{A}/\text{dm}^2$, 15 min	—
B-2	Cu	同 上	$4\sim 5\text{A}/\text{dm}^2$, 5min (10V)
A-3	Fe	$4\text{A}/\text{dm}^2$, 15 min	—
B-3	Fe	同 上	$4\sim 5\text{A}/\text{dm}^2$, 5min (10V)

a. Al 薄膜の電子顕微鏡写真(Al 試料は 2S 級 Al 板(厚サ 0.1 mm)を空气中 400°C, 10 min 間焼ナマシしたものを用いた)

b. Al 薄膜の電子回折写真(Al 試料は a と同一)

写真 3 (×6000) (×%)

ったことを付記して感謝の意を表す。

(本稿の一部は、本協会第 20 回 研究発表大会において発表)
 (1961.1.12 受理)

文 献

- (1) 林忠夫・石田武男, Bull. Univ. of Osaka Pref., A. 7, 46 (1959)
- (2) たとえば、田島榮著, “電解研摩と化学研摩”, p. 28 (1953); A. F. Mohrnhelm, Metal Finish., 57, Sep. 88 (1959)
- (3) H. Heyes, W. Fischer, German Pat. 908548 (1954); E. Lichtenberger-Bajza, Metalloberfläche, 13, 65 (1959); W. J. Bernard, J. W. Cook, J. Electrochem. Soc., 106, 643 (1959)
- (4) T. P. Hoar, “The Anodic Behaviour of Metals”, Modern Aspects of Electrochemistry, No. 2, p, 313 (1959) 参照
- (5) 林忠夫・石田武男, Bull. Univ. of Osaka Pref., A. 7, 55 (1959)
- (6) J. V. Petrocelli, J. Electrochem. Soc., 106, 566 (1959)

* Al 試料: 2S 級 Al 板(厚サ 0.1mm)を空气中、400°C で 10 min 間焼ナマシしたものを用いた。