研 究

低温熔融塩浴によるアルミニウム電着*

久 松 敬 弘**

Electrodeposition of Aluminum from Fused-chloride
Baths

Yoshihiro HISAMATSU

1. 緒 言

現在アルミニウム製錬で行われている熔融塩電解は析出したアルミニウムが熔融状態にあるfused cathodeの方法である。アルミをsolid cathodeで得ようとする試みはずい分古くから行われて来たが、いまだに工業的に行えるという段階までは来ていないと言つてよからう。アルミはまず水溶液からは電着出来そうにない。それで今までに試みられて来たアルミの低温電着は、有機溶媒による非水溶液電解と低温熔融塩電解とである。近年殊に米国に於て非水溶液電解によるアルミ電着の研究が数多く行われており、かなり実用段階に近づいている。

LiHを用いたCouch, Brenner等の浴¹⁾などはその一例である。低温熔融塩浴としては AlCl_3 -NaCl系と AlBr_3 -KBr系とが主に研究されて来た。一般にsolid cathodeの熔融塩電解では大きな電流密度では粉末状の金属が得られ、小さな電流密度では多少とも密着性のある析出物が得られる²⁾。アルミ電着では臭化物浴の方がやり易いように比較的好結果を報じているのはこの系に多いし電解温度もこの方が低く出来る。しかし原料面から言つて塩化物浴の方が望ましいが、 AlCl_3 -NaCl系でめつきとして使用に耐えるような密着性の析出物を得たという報告^{3,4)}は余り多くない。最近F. R. Collinsがこの二元系で割合に好結果を得ている³⁾が、これでは熔融塩電解に一般である不溶性陽極を用いないでアルミの可溶性陽極を用いている。可溶性陽極を用いるこの系の電解としては不純アルミの精製に成功した例⁵⁾が以前にあつた。現在の見通しとしては鋼等えのアルミめつきとしては非水溶液によるものの方があるいは工業的に有利かも知れないと思えるが、可溶性陽極による熔融塩電解という点えの関心からも、塩化物の低温熔融塩電解についての検討を行つたのである。

2. 浴 組 成

 AlCl_3 -NaCl二元系状態図は、Kendall等⁶⁾が密閉容器 第1圖 AlCl_3 -NaCl 系状態図

中で行つた実験結果を利用して画いてみると第1圖に示すようになる。空気中でも大体これにもとづいて考えてよいようである。今までのこの系で行われた電解浴の組成を調べてみると、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{AlCl}_3 \sim \text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$ ぐらいの範囲にあり、これはNaCl wt%で18~30である。前述のCollinsは20% NaCl組成のものを用いている。われわれは、20%NaCl- AlCl_3 、30%NaCl- AlCl_3 、20%NaCl-5%LiCl-75% AlCl_3 、等について大体の検討を行つて、LiClの添加は別に利点がなく、30%NaCl浴よりは20%NaCl浴の方がやりよいので以下すべて20%NaCl-80% AlCl_3 浴による結果について報告する。

3. 実験方法

装置を第2圖に示す。加熱は電気爐による外部加熱方式をとつた。電解槽は内径50~60mmの硬質ガラス円筒を主に用いた。これは充分焼鈍してあれば凝固熔融をくりかえして長期にわたつて使用にたえる。初めアルミ押出棒より削り出したアルミ槽を用いたが後にこれは腐蝕による浴の汚れをさけるために用いることをやめた。浴の

* 昭和28年日本金属学会東京大会に於て発表

** 東京大学生産技術研究所

C: 陰極 (約 10 cm^2)

A: 陽極 99.990% Al 又は 2S-0

第2図 実験装置

深さは普通 150mm (400g) 程度である。陽極は 99.990% Al 板 又は 2S の焼鈍材を用いた。この陽極は初めは 40mm 径の円筒状に巻いたものを用いたが後に幅 20mm の板を 20mm R に彎曲させたもの 2 枚 (皿径 40mm) を用いたアルミ槽及びこの陽極面積を減少させたことに後にのべるように浴の維持に対するか考慮ら出たものである。陰極は銅・銅・真鍮の線材を用いたが主に鋼線 (3.91mmφ) により、特に析出物の密着性をみるためには細い鋼線 (1.62mmφ) を内径 10mm にコイル状に巻いたものを用いた。いずれも仕上はエメリー 04 又は前処理簡単化のために Jacquet 鉄電研液による電研を行った。塩化物浴であるため前処理はスケールのない程度にすればよくこの点の問題は少ない。塩の熔融は AlCl_3 を NaCl でカバーしながら行うが、試薬の無水塩化アルミニウムの吸湿の度の多いときは蒸発量が割合に多く、とけ落ちた組成は 20% NaCl よりも NaCl 側によりこの系の共晶組成 (22.5% NaCl) に近づく。電解温度は高くなると AlCl_3 の蒸発がはげしくなるので $175 \pm 5^\circ\text{C}$ で行っている。

浴は吸湿しているのではじめに予備電解 (脱水及び不純物除去のための電解) を行う。タングステン電極を用いて上の条件で、0.5A, 30~60分電解する。グラフアイド陽極はおかされやすく寿命が短い。その日のはじめにこの程度の脱水電解を行っておけば各本電解毎に行わなくとも充分のようである。脱水電解が充分であるかどうかはそのあとの本電解の状況からみるが、本電解に於ける浴電圧をみれば見当がつく。アルミ電着浴では有機浴、熔融塩浴を問わず一番問題になるのは吸湿である。熔融塩浴ではこの外にアルミ塩の蒸発が問題となるが、これは上の組成の浴で 175°C ではふたをすれば思つたより少く、電解時は更に少くなる。しかし湿度の高い日はかなり白煙が立ちのぼり結局蒸発というよりも空気中の水分との反応が主である。脱水電解によつて一応はこの対策が立つが浴の維持としては別に空気との遮断に対する対策が必要となる。

尙本実験に於ては外からの攪拌を行っていない。

4. 実験結果及び考察

1. 電解状況

4A/dm² 程度までの陰極電流密度に対してはかなり高い効率をもつて密着性の析出物が得られる。電解時間 30~60 分に対する密着性析出物に対する陰極効率は大體

第3図 密着性析出物に対する電流効率

3 図で示すようになる。浴の条件のよい時、即ち浴が新しく汚れの少いとき、脱水の充分行われているとき、温度調節の正しく行われている時は図に実線で示したように 0.5~4.0A/dm² の陰極電流密度の範囲で 85~75% 程度の効率で密着性析出物が得られる。しかし 1.5A/dm² 以上の電流密度に対しては、条件の差は余りよくわからないのであるが、点線で示したように、薄片状の析出物の生ずるとによつて密着性析出物の効率がかかなり下ることがある。電解を終つて浴からとり出した陰極のまわりには塩がついているからこれを水に入れて洗うがその時薄片状析出物がすべて水中に落ちるとき、かなり強くこすり落さないと落ちない程度にこの薄片アルミが附着している時とある。後の場合の密着性析出物に対する効率は図の実線と点線の中間にある。

同一電流密度でも電解時間が長くなると密着性析出物に対する効率が落ちてくるのが一般である。従つて余り厚い平滑な電着は得られない。

浴電圧は可溶性陽極を用いているから極めて低く 1A/dm² で 0.1V 程度である。このように電力の少く済むことが低温熔融塩電解の利点の一つである。脱水の不十分のときは浴電圧が高く電解時間と共に次第に下つて行く。以上の攪拌を行っていない条件のもとで 1 時間で 4A/dm² で 40μ 厚のものが得られた。攪拌を行えば更に大きな電流密度が許されること、と思われるから速度ももつと大きくなり得ようし、前述の効率低下に及ぼす影響の解明にも役立つと思われる。

II. 電着物

密着性析出物は艶消しの銀白色で電解研磨・化学研磨が行える。電研は Jacquet のアルミ液、化研は $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3$ で行つた。化学研磨は矢張り 100°C 以上でないとき

い光沢が得られず析出物を溶解し過ぎるので電研の方が良い。写真 1 の D は電着のまま、E は電研を行ったも

D 写真 1. $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 浴による電着 E

のである。 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 程度で行った高速度の厚めつきのものは、結晶粒が荒く、電研を行っても仕上りは余り良好でない。素地は銅でも銅又は真鍮でもめつき条件及び析出物の外観等には余り差がみられない。真鍮に対してはこの温度でもわずかにアルミの浸透がみられる。鋼上のアルミ電着のめつきとしての特色は熔融めつきの場合に問題となる脆い合金層のないために密着性の非常に良好なことである。

写真 2 にめつき層の組織を示した。これは $3.8\text{A}/\text{dm}^2$ の場合の

写真 2. 電着アルミの組織

いた鋼線に電着して、これを真直ぐに伸して、更にこれを自己径に巻付けた。写真 3 にその状況を示しているがはくりは全然おきない。写真の A, B は 5μ , C は 17μ 厚である。

A B C
写真 3. 巻付特性

ると、こういう環境に対してはアルミは鉄を保護しないので、腐蝕はピンホール腐蝕である。大体 15μ 以上の電着を行って電研したものでは美しい光沢を保つてい

る。アルミめつきの実用としてはアルミが鉄を保護し得るような環境に対するものに向けられると思われるが、

普通の大気中での使用に当つてはピンホールが問題となろう。

尙薄片状 (flaky) 析出物は顕微鏡で見ると薄い正三角形の板又はそれから発達した板状のデンドライトからなっており、大きな薄片はきらきら輝いた美しいものである。これはアルミの (111) 面の特性によるものであろう。

III 浴の維持

現在のところ浴は電解を続けて行くと次第に密着性析出物に対する効率を減じ、しかも析出物は黒色を帯びて来る。浴組成の分析を Cl と Al について行くと電解の継続と共に Cl が減少し Al が増加して行く。浴組成の変化は空気中の湿気による変質 (例えば AlOCl の生成その他) や AlCl_3 の蒸発等であろうが、アルミ陽極の挙動がこれにどのような影響を与えるかをしらべた。

試料は 99.990% Al の圧延材、同 350°C-1 時間の焼鈍材及び 2S の焼鈍材の $20 \times 20 \times 1\text{mm}$ (浸漬面積) の板を用いた。

第 4 図 (a) に 99.990 Al 圧延材について、溶解減量と陽

図 4 第 アルミ陽極の挙動

極電流密度との関係及びそれから計算した陽極効率の変化とを示した。溶解減量としては電解終了後試料を水洗して anode slime を落したのものについて測定した。(b)

(c)は夫々99.990Al焼鈍材及び2S-O 材についての効率曲線のみを示した。いずれの場合も電解時間は30分、温度は175°Cである。

圧延のまゝの99.990Al 板では陽極電流密度の小さい場合には電流によらないアルミの重量減少が大きい。その一部はanode slimeであるが多くの場合は浴中に溶解したものである。焼鈍したものではこれに相当するものは比較的少ない。陰極効率の低いのは水素放電(吸湿による)及び粉末アルミの析出によるものと思われるが粉末析出物の非常に細いもの及びanode slimeはなかなか底に沈んでくれないのでこれが浴中に浮遊すると電着物を黒くし密着析出物に対する効率も下げるようである。

以上浴中にとけているアルミ含量が時間と共に増加することの解明の一つとして陽極溶解について観察を行ったわけであるが、陽極は焼鈍材を用いることとしても、なるべく陽極電流密度を小さくしないことが望ましいので陽極を陰極にくらべて余り大きく出来ない。このことが熔融塩浴の均一電着性からいつどこまで許せるかに問題があろう。

浴のCl含量が次第に減少することは $AlCl_3$ の蒸発及び空中の湿気によるHCl生成によるものと思われるがこれ等に対する対策としては何か適当なもので浴面をおうことが考えられる。これに対する対策が立てばこの電解法も実用可能であろうと思われる。二三の物質について試みたが成功していない。例えばSilicone Oilで浴面をおうと白煙の立ち上るのは殆んどやんで非常に良好のように見えるが、時間が立つとこれが次第に下に沈んで浴に混つて行きその部分は陰極に電着がおこらなくなってしまう。(浴のこの温度に於ける比重は大体1.54である)。

現在までのところわれわれの実験では、電解槽にふたをして、アルミ陽極には焼鈍材を用い、浴のCl分析値に合わせて $AlCl_3$ を添加して電解を継続するようにしている。前述のCollinsは蒸発による $AlCl_3$ の損失を添加によ

つて補うだけで数カ月何等の支障なく作業し得たと報告しているが、我々の実験ではなかなかそこまで行かないでいる。

5. 結 び

塩化物によるアルミニウムの低温熔融塩電解について得られる電着物の状況及びこの電解法のめつき作業への応用の見通しを得るために行つた実験について報告した。過去の文獻、特許等に現れている $AlCl_3$ -NaCl 二元系熔融塩電解によつてアルミの可溶性陽極を用いることにより割合簡単に美しい密着性良好なめつきを得ることは出来るが工業化の規模に移すにはまだかなりの問題がある。現在非水溶液電解(有機物浴)では1mmに近い厚い電着物が得られているが、熔融塩浴ではとてもこのような厚めつきは得られそうになく、又空気中の湿気に対する対策等が立たないと浴の寿命の点に問題がある。

終りに御指導をいただいた小川芳樹教授、実験に協力された鈴木鉄也君に厚く感謝の意を表するものである。

(昭和28年6月6日 受理)

引 用 文 献

- 1) D. E. Couch & A. Brenner, J. Electrochem. Soc., 99(1952)234 これはすぐれた綜合報告でもあり筆者により軽金属資料No. 176(1952-12-25)に紹介されている
- 2) W. J. Kroll, Trans. Electrochem. Soc., 87(1945) 551
- 3) F. R. Collins, Iron Age 169, Jan. 17(1952) 100; N. F. Murphy, Metal Finishing, 50(1952) No. 4, 76
- 4) W. A. Plotonikow, N. S. Fortunatow u. W. P. Maschowitz, Z. Elektrochem., 37(1931)83
- 5) J. Kendall, E. D. Crittenden & H. K. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 45(1923) 963

最近 トピックス

○ アルミニウムのエポキシ・レジン処理

エポキシ・レジンとは相当の耐酸性を有しているので金属表面処理として有効である。例えばアルミニウム製の容器中にこのレジンを入れ、暫くして内容を出してしまうと内側にうすいレジン被覆が出来キユアー

すると耐酸性処理が完成する。このレジンには更に鍍込み、接着にも使ひ得る。(Modern plastics Feb. 1952)

○ ハンダ付用としては錫メツキより錫-鉛合金メツキの方が優る。

ハンダ付を目的として銅其他の金属に錫メツキを行っているが、錫メツキだと0.0005インチの厚さを必要とするが、25%錫、75%鉛メツキならば0.00015インチで充分である。(長坂)