■■■ 論文

塩化物溶融塩浴からの電析 Al-Mn 合金の構造*

大 上 悟¹ 秋 山 徹 也² 福 島 久 哲³
後 藤 靖 人⁴ 友 清 芳 二⁵

Structure of Electrodeposited Al-Mn Alloys from Molten Chloride Baths

by Satoshi OUE¹, Tetsuya AKIYAMA¹, Hisaaki FUKUSHIMA¹
Yasuto GOTO² and Yoshitsugu TOMOKIYO³

1. Faculty of Engineering, Kyushu University, Higashi-ku, Fukuoka 812
2. Graduate School, Kyushu University (Present: Nippon Steel Corp.)
3. Research Laboratory of High Voltage Electron Microscope, Kyushu University

The morphology and the structure of the Al-Mn alloys electrodeposited from the molten $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl-MnCl}_2$ salts were investigated using scanning electron microscope, X-ray diffraction.

The alloys became lustrous with an increase in Mn content. X-ray diffraction patterns of these alloys showed that the alloys of lower Mn content consisted of α -Al crystalline phase. With an increase in Mn content, the intensities of the diffraction peaks from the crystalline phase decreased, while a broad peak appeared.

Further, the microstructures of electrodeposited Al-Mn alloys of various Mn content were observed by transmission electron microscope. The electron diffraction pattern of ca. 7 mass % Mn alloy showed α -Al polycrystalline phase. With an increasing Mn content in deposit, the alloy phases changed from α -Al to amorphous phases. These phases showed lamellar structure which was parallel to the substrate.

In electron diffraction images of Al-Mn alloy of ca. 30 mass % Mn, four broad rings were observed and they were reflected from microcrystalline intermetallic compound Al_6Mn with the grain size of 3 to 5 nm.

KEY WORDS: Molten Chloride Salts, Electrodeposition, Al-Mn Alloy, Microstructure

1. 緒 言

溶融塩電解は、析出電位が卑なため水溶液から電析できない金属を電析させる方法として極めて有用であり、いくつかの金属の製錬法として工業化されている¹⁾。特に Al に関しては、唯一の製錬法として、 Al_2O_3 を氷晶石に溶解させたフッ化物浴からの Al の電解採取が 970 °C の温度で行われ、Hall-Héroult 法と呼ばれている。

一方、低温型の溶融塩である AlCl_3 -アルカリ金属塩化物溶液からの Al の電析反応も、電解採取を目的として活発な研究が続けられてきた²⁾。この溶融塩浴から得られる金属 Al の電析物の形態は極めて劣悪であり、樹枝状もしくは粉末状を呈するため³⁾、表面処理法としては、本溶融塩浴からの Al 電析は採用しがたいものであった。そこで、添加剤の使用が試みられたが⁴⁾⁵⁾、その

なかで MnCl_2 の添加が電析物表面の平滑化に極めて有効であることが見出された³⁾⁶⁾⁻⁸⁾。さらに、本溶融塩浴からの Al-Mn 合金としての電析挙動自体も学問的に興味深く⁹⁾¹⁰⁾、筆者らも前報において $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 溶融塩浴からの Al-Mn 合金電析の挙動における特異性を指摘した¹¹⁾。一方、得られる合金の構造に関しても、広い電解条件で非晶質化することが報告されている¹²⁾¹³⁾。そこで、本報告においては、前報¹¹⁾で示した合金電析挙動を踏まえて、Al-Mn 合金の構造を X 線回折法、透過型電子顕微鏡を用いて検討した。

2. 実験方法

用いた溶融塩は $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 三元系であり、電解浴の調製法および電解条件に関しては前報¹¹⁾と同様である。すなわち、電解浴の作製においては、乾燥窒素ガス雰囲気下のドライボックス中で市販特級の無水 AlCl_3 、KCl および NaCl をモル比でそれぞれ 62 : 20 : 18 の割合で秤量混合し、160 °C で金属 Al による不純物の置換沈殿処理を数日行った後、無水 MnCl_2 を 0~2.33 mol % となるよう添加し、電解浴とした。

電解槽は窒素ガス雰囲気下の密閉型のものを使用し、電電量を 80 kC/m^2 と一定にして、電流密度規制下で電解を行った。陽極には純 Al 板 (99.99 %)、陰極には電析面を除いて市販の耐熱シー

* 1996 年 3 月 21 日受付 7 月 1 日受理

1. 正会員 九州大学助手 工学部材料工学科

2. 正会員 工博 九州大学助教授 工学部材料工学科

3. 正会員 工博 九州大学教授 工学部材料工学科

4. 九州大学大学院工学研究科 (現 新日本製鐵(株))

5. 工博 九州大学助教授 超高压電子顕微鏡室

[著者連絡先] FAX 092-632-0434 (九大・材料)

キーワード: 塩化物溶融塩, 電解析出, Al-Mn 合金, 微細構造

ルで被覆した多結晶圧延 Cu 板を使用した。浴温は 180 °C であり、浴の攪拌は行っていない。電析物は純水で洗浄後、塩酸で溶解し、原子吸光法により Al および Mn の双方を定量分析し、電析合金組成を決定した。

これらの条件で得られた Al-Mn 合金に対して走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察および低角度 X 線回折法 (XRD) による電析物の構造解析を行った。また、陰極素地と密着性のよい試料については、ウルトラミクロトーム¹⁴⁾により電析物断面方向に切削することにより厚さ約 30 nm の超薄膜切片試料を作製し、透過型電子顕微鏡を用いて電析合金の断面を観察し、微細構造を調べた。なお、透過型電子顕微鏡は、九州大学超高压電子顕微鏡室の JEM-200CX, JEM-2000FX および高分解能の JEM-4000EX を用いた。

3. 結果および考察

3・1 走査型電子顕微鏡による電析合金の表面形態および X 線回折法による電析合金の構造の評価

緒言でも触れたように、 MnCl_2 添加により AlCl_3 -アルカリ金属塩化物系溶融塩浴からの電析物の表面性状は大きく改善されることがすでに報告されている³⁾⁶⁾⁷⁾。そこで、本節では、種々の濃度の MnCl_2 を含有する溶融塩浴から得られた電析合金の表面性状を走査型電子顕微鏡により調べた結果を、X 線回折法による合金の構造解析の結果とあわせて示す。

Fig. 1 には、浴中の MnCl_2 濃度が 0.12, 0.36 および 2.33 mol % の浴から得られた電析合金の走査型電子顕微鏡像を示す。なお、Fig. 2 には、これらの浴を用いて電解を行った際の、電析合金の Mn 含有率の電流密度依存性(a)および全電流密度に対する Al, Mn の部分電流密度の変化(b)を示す。すでに前報¹¹⁾で述

Fig. 1 Effect of MnCl_2 concentration in bath and current density on morphology of electrodeposited Al-Mn alloys.

べたように、Fig. 2 において、いずれの浴中 MnCl_2 濃度の場合も、低電流密度域では電析合金の組成はほぼ一定であるが、電流密度が増加するにつれ合金の Mn 含有率は低 MnCl_2 濃度浴では Mn の限界電流密度が Al のそれよりも小さくなるため減少し、高 MnCl_2 濃度浴では逆に Mn の限界電流密度が Al のそれより大きくなるため増加する。

MnCl_2 濃度が約 0.12 mol % の浴から得られた電析合金は、目視による観察では、いずれの電流密度においても無光沢の白色のものであったが、走査型電子顕微鏡観察の結果 (Fig. 1 (a) ~

Fig. 2 Dependence of Mn content in deposit and partial current density of Al and Mn on current density.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of electrodeposited Al-Mn alloys.

(c) は片状の電析物が集合していることを示し、電流密度の上昇に伴ってひとつの片状電析物の大きさが約 $10\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ 程度まで減少した。なお、Fig. 2(a) から明らかなように、この浴から得られる電析合金の Mn 含有率は約 8~5 mass % であった。Fig. 3 には種々の組成の電析 Al-Mn 合金の X 線回折図を示したが、これより、これらとほぼ同組成の Mn 含有率を含有する合金 (Mn 含有率 8.2 mass %) の場合、 α -Al と一致する回折線が認められ (Fig. 3(a)), Al 中に Mn が固溶した結晶質であることがわかる。

浴中の MnCl_2 濃度が 0.36 mol % と高くなると、電流密度 0.3 および 1.0 kA/m^2 においては電析合金の Mn も 18 mass % と高くなり (Fig. 2(a)), このとき金属光沢を帯びた良好な電析物が得られ、このことは走査型電子顕微鏡像からもうかがえる (Fig. 1(d), (e))。しかしながら、さらに 2.0 kA/m^2 と電流密度が高くなると、Al, Mn の部分電流密度は全電流密度の増加に対しても変化せず (Fig. 2(b)), 電析物も拡散支配下での析出に特有とされている¹⁵⁾粉末状 (Fig. 1(f)) となった。X 線回折図 (Fig. 3) に示すように、浴中の MnCl_2 濃度を高くし電析物の Mn 含有率を増加させると、 α -Al による回折線は次第に弱くなり、代わって約 50 度付近にブロードなピークが現れ始める。そして、Mn 含有率が約 20 % の合金においては (Fig. 3(c)), α -Al による回折線は微弱なものとなり、電析物結晶の微細化あるいは非晶質化が起こっていることがわかる。

さらに MnCl_2 濃度を 2.33 mol % と高めた浴からの電析物は、 0.3 kA/m^2 付近の電流密度で得られた合金 (26 mass % Mn) は極めて良好な金属光沢を示した (Fig. 1(g))。電流密度が増加す

ると、Fig. 2(a) に示したように合金の Mn 含有率は増加するが、やはり拡散支配下の電析に近づき電析物は粒状から粉末状へと劣化した (Fig. 1(h), (i))。X 線回折の結果、この浴から得られた合金はすべて α -Al による回折線は全く認められず 50 度付近のブロードなピークのみが存在した。Mn 含有率 45.5 mass % の合金においては比較的シャープな回折線が 50 度に現れ、その他に 73 および 93 度付近にもわずかにピークが認められるが (Fig. 3(f)), これらに相当する Al-Mn 合金相を特定することはできなかった。

以上の結果から、金属光沢を有する良好な電析物を得るためには、Al, Mn の析出が限界に達する以前の比較的低い電流密度域の、合金組成が変化しない領域において電解する必要がある、さらに浴中の MnCl_2 濃度を増加することにより合金の Mn 含有率を高め、電析物の結晶粒の微細化あるいは非晶質化を促すことが必要である。したがって本研究においては α -Al の回折線が微弱となる浴中 MnCl_2 濃度が 0.36~2.33 mol %, 電流密度 $100\sim1,000\text{ A/m}^2$ で得られる合金が利用上望ましいと思われる。

3・2 透過型電子顕微鏡による Al-Mn 合金の微細構造の観察

X 線回折図において、回折ピークがブロードになる原因としては、合金が微結晶あるいは非晶質相より成ることが考えられる。そこで、X 線よりもはるかに波長の短い電子線を利用した透過型電子顕微鏡を用いて、より詳細な構造解析を行った。分析に用いた試料は、浴中の MnCl_2 濃度を变化させることにより作製し、Mn 含有率約 7, 15, 20 および 30 mass % の電析合金を透過型電子顕微鏡観察に供した。

Mn 含有率が約 7 mass % の合金の明視野像、電子線回折像および暗視野像を Fig. 4 に示す。明視野像 (Fig. 4(a)) の右上にみられる斜めの影は、薄膜試料を保持しているカーボン製のマイクログリッドである。また、この合金は極めて柔らかく塑性変形しやすいため、マイクロトームによる切削は非常に困難であった。したがって、電析合金-陰極素地界面に対してほぼ垂直に黒色のコントラストが多数みられるが、これはダイヤモンドナイフがめっきを切削する際にめっき膜を破断しながら通過したことを示している。さらに、界面に対して約 10° 傾斜した薄い線状のコントラストも認められるが、これはナイフの微妙な凹凸がめっきに転写されるもので、ナイフマークと呼ばれるものである。本実験では

(a) Bright-field image, (b) Selected area diffraction pattern, (c) Dark-field image taken with 111 spots.

Fig. 4 Transmission electron micrographs of Al-ca. 7 mass % Mn alloy.

Fig. 5 Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern of electrodeposited Al-ca. 15 mass % Mn alloy.

Fig. 6 Dark field image of Al-ca. 15 mass % Mn alloy and its micro-beam diffraction pattern.

このナイフマークが界面に平行に入り、それを合金の本来もつ組織と誤認しないように、注意して切削した。この試料の電子線回折図形 (Fig. 4(b)) には多数のスポットが認められ、ASTM カードによる解析の結果、これは fcc の α -Al によるスポットが重なり合ったものであり、X 線回折の結果 (Fig. 3(a)) と対応する。またこの電子線回折図形の 111 斑点の一群で結像した暗視野像 (Fig. 4(c)) において、界面にほぼ垂直に白色コントラストがみられた。このことは、界面に対して垂直に結晶が成長したためとも考えられるが、この薄片試料の塑性変形は極めて大きいためその影響を考慮する必要がある。したがって、結晶粒の形状の解明にはイオンミリング等の他の手法により作製した試料の観察結果と対応させる必要がある。

Fig. 5 には、Mn 含有率が約 15 mass % の電析合金の明視野像および電子線回折図形を示す。明視野像 (Fig. 5(a)) からわかるように、電析物は陰極素地に平行に帯状の層状組織を有しているように見える。また、この電析物の電子線回折図形 (Fig. 5(b)) は複数のリング状の回折パターンより成る。比較的はっきりしたリングの半径から面間隔を計算した結果は、ASTM カードの Al の面間隔にほぼ一致し、これらのリングは α -Al に対応すると考えられる。またこの回折パターンのほかに、(111) と (200) 面の回折リングの間に幅広いはやけたハローリングが存在した。

次に、 α -Al(111) と α -Al(200) およびそれらの間に幅を持つ不明瞭なリングから結像させた暗視野像を同様に Fig. 6(a) に示すが、やはり陰極素地と平行に層状組織が観察された。この暗視野像の模式図を Fig. 6(b) に示した。この模式図に示すように本組成の合金の暗視野像は、陰極に平行な層状組織に対応して、白色、

Fig. 7 EDX spectra obtained by analytical electron microscope from electrodeposited Al-ca. 15 mass % Mn alloys.

Fig. 8 High resolution image of electrodeposited Al-ca. 15 mass % Mn alloy.

黒色および灰色の3つの領域に分けられる。これら3つの領域から得たマイクロビーム電子線回折図形をそれぞれ Fig. 6(i), (ii), (iii) に示す。白色、黒色の部分の回折像は α -Al の回折スポットより成り、灰色の部分においてはハローパターンが観察された。さらに、これらの部分を別個に分析型電子顕微鏡により元素分析した結果を Fig. 7 に示す。この図においては、Al の特性 X 線

(a) Bright-field image, (b) Selected area diffraction pattern, (c) Dark-field image taken with a part of the strong ring.

Fig. 9 Transmission electron micrographs of Al-ca. 30 mass % Mn alloy.

の強度を 100 として各元素の強度を表している。これより、灰色の領域は、白色および黒色の領域に比べ、Mn の特性 X 線の相対強度が強いことがわかる。以上の結果より、白色および黒色の部分はそれぞれ結晶方位の異なる Al の固溶体の結晶相、および灰色の領域は非晶質相より成り、非晶質の Mn 含有率は結晶質の α -Al 中の Mn 含有率よりも高いことがわかる。

以上の結果から、Mn を約 15 % 含有する Al-Mn 合金は Mn が固溶した Al の固溶体と、それより Mn 含有率の高い非晶質相の層状組織を形成していることがわかった。ここで、この組成の合金が層状組織をとる原因として、陰極近傍における浴組成の時間的な揺らぎあるいは陰極電位の変動を考え、浴の攪拌、電位規制下における電解を行ったが、いずれの場合も層状組織は明瞭に現れた。したがって、現在のところ、この層状組織の発現機構については不明であり、より詳細な検討を行う必要がある。

Fig. 8 には、同じ試料の主として結晶質の部分を観察した高分解能電子顕微鏡像を示す。図中には、右上から左下に至る格子縞が認められ、この格子縞の間隔は Al の (111) 面のそれにほぼ対応した。さらに左上から右下に向かって格子縞がみられるが、この格子縞と (111) 面のなす角度からこの格子縞は (020) 面であることがわかる。

次に、Mn 含有率約 20 mass % の合金の透過型電子顕微鏡観察を行ったが、この場合も Al-15 mass % Mn 合金の場合と同様、結晶質の α -Al と非晶質相より成り、また 15 mass % Mn 合金に比べて結晶質の領域が少なく、非晶質相の割合が多くなっていることがわかった。すなわち、低 Mn 合金の場合、Mn は Al 中に

Fig. 10 High resolution electron micrograph of electrodeposited Al-ca. 30 mass % Mn alloy.

Fig. 11 Relationship between diffraction intensity ratio and $1/d$ for Al_6Mn derived from ASTM card.

固溶するが、Mn 含有率の増加とともに非晶質相が混在し始め、次第にその割合が多くなる。

以上示した透過型電子顕微鏡による観察結果は、X 線回折の結果と同様、結晶質の Al の固溶体と非晶質相が存在することを実証するものであったが、次に、本実験において、マイクロトームにより切削できた最も Mn 含有率の高い Al-30 mass % Mn 合金の電子顕微鏡観察を行った。その結果を Fig. 9 に示す。電子線回折図形 (Fig. 9(b)) には、幅を有したバンド状のリングが 4 本現れていることがわかる。それぞれのリングの幅の中心半径から Al-Mn 合金相の同定を試みたが、各面の間隔に対応する合金相の存在を確認することはできなかった。また、この 4 本の回折パターンは Fig. 3(f) に示した 45 mass % Mn 合金の X 線回折パターンとも一致する。

この電子線回折パターンの最も内側のリングから結像させた暗視野像を Fig. 9(c) に示したが、15 および 20 mass % Mn を含有する合金と異なり、大きな結晶粒は確認できず、全面に存在する多数の小さな輝点が認められた。

同じ試料の高分解能像を Fig. 10 に示す。この像から、全面にわたって格子縞の集合体为数多くみられ、この組成の Al-Mn 合金は極く微細な結晶粒の集合体であり、同写真からひとつの結晶粒の大きさは 3~5 nm であることがわかる。そこで、この微結晶相を同定するために以下の検討を行った。

平衡状態図においては Mn 含有率 25 mass % 付近に金属間化合物 Al_6Mn の存在が示されている。Fig. 11 には ASTM カードに記載されている Al_6Mn 相の各面の間隔 ($1/d$) と理想強度比の関係をグラフに示した。 Al_6Mn は斜方晶系に属し、図のように極めて多くの回折線が現れる。ところで、現実には得られる回折

Fig. 12 Calculated diffraction profiles for varying grain size of Al_6Mn .

ピークは、結晶粒が小さい場合、結晶の大きさに応じてある程度の幅を有することになる。そこで、次に平均的な結晶粒径を仮定し、それを変化させることにより、Fig. 11 のひとつひとつの回折線の広がり程度の程度を調べることにした。結晶粒の大きさによる回折ピークの広がり程度の評価については、X線回折で用いられる Scherrer の式¹⁶⁾を使用した。さらに、各回折ピークの広がり正規分布に従うとし、Scherrer の式より求めた半値幅を正規分布の分散の値に代入して、すべての回折線についてそのプロファイルを計算した。最後に、計算したすべてのプロファイルを加算し、回折ピークの重なりを合成した。結晶の粒径を 1, 2, 3, 4 および 5 nm としたときの回折線の広がり様子を Fig. 12 に示す。結晶粒径が 1 nm と極めて小さい値では、大きな幅を有した回折線が 2 本みられるだけであるが、結晶粒径が大きくなるにつれこのピークが分裂し始めることがわかる。そして、結晶粒径を 3~5 nm と仮定したときのピークの位置 (Fig. 12 に 1~4 の数字で示す) は実際に得られた電子線回折像のリングの位置とよく一致した。したがって、Fig. 9 に示した Mn を約 30 mass % 含有する Al 合金は、主として結晶粒径が 3~5 nm の Al_6Mn 相から構成されているものと思われる。

4. 結 言

MnCl_2 を添加した $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔融塩浴からの Al-Mn 合

金電析を行い、得られた合金の表面性状、構造を走査型電子顕微鏡、X線回折および透過型電子顕微鏡により検討した。

Al, Mn 析出が限界電流密度に達しない領域においては、電析物中の Mn 含有率の増加とともに良好な金属光沢を有する合金が得られた。そのとき、X線回折図において、Mn 含有率の増加とともに電析物は Mn が固溶した $\alpha\text{-Al}$ 結晶の回折線から次第に微結晶あるいは非晶質相によるブロードなピークへと変化した。また、Al, Mn の析出が拡散限界のもとで得られた合金は一様に黒色粉末状であった。

次に、透過型電子顕微鏡により電析合金の微細構造を解析した。その結果、合金の Mn 含有率の増加とともに、結晶質の $\alpha\text{-Al}$ 相中に非晶質相が混在し始め、これらは電析物-陰極素地界面に平行な層状組織を呈した。そして、Mn 含有率の増加とともに非晶質相の割合が次第に増加した。

また、Mn を約 30 mass % 含有する合金の電子線回折図形は 4 本のブロードなリングから成り、これは主として 3~5 nm の粒径を有する金属間化合物 Al_6Mn 微結晶の集合体の存在を示す回折リングであることがわかった。

引 用 文 献

- 1) 日本金属学会編：講座・現代の金属学，製錬編 2，非鉄金属製錬，日本金属学会（仙台），p. 242，(1988)
- 2) 緑川林造：電気化学，Vol. 24，p. 366-370，(1956)
- 3) 津田哲明：金属，Vol. 60，No. 4，p. 25-31，(1990)
- 4) 小浦延幸・長瀬孫則：表面技術協会第 35 回講演大会要旨集，p. 3，(1992)
- 5) Fellner, P., Chrenkova-Paucirova, M. and Matiasovsky, K. : Surf. Tech. nol., Vol. 14, p. 101-108, (1981)
- 6) Austin, L. W., Vucich, M. G. and Smith, E. J. : Electrochem. Tech., Vol. 1, p. 267-272, (1963)
- 7) Read, H. J., and David, A. S. : Electrochem. Tech., Vol. 4, p. 526-529, (1966)
- 8) Shibuya, A., Uchida, J., Seto, H., Yamamoto, Y., Tsuda, T. : 4th Inter. Conf. on Molten Slags and Fluxes, 1992, Sendai, ISIJ, p. 392-397, (1992)
- 9) 内田淳一・津田哲明・山本康博・瀬戸宏久・阿部 賢・渋谷敦義：鉄と鋼，Vol. 77, p. 931-938, (1991)
- 10) 渋谷敦義・津田哲明・山本康博・内田淳一・瀬戸宏久：溶融塩，Vol. 33, No. 2, p. 129-150, (1990)
- 11) 秋山徹也・福島久哲・大上 悟・牧野良則：資源と素材，Vol. 110, p. 103-107, (1994)
- 12) Stafford, G. R. : J. Electrochem. Soc., Vol. 136, p. 635-639, (1989)
- 13) Takayama, T., Seto, H., Uchida, J. and Hinotani, S. : J. Appl. Electrochem., Vol. 24, p. 131-138, (1994)
- 14) 酒井俊男：電子顕微鏡，Vol. 24, p. 121-133, (1989)
- 15) 高橋正雄・増子 昇：工業電解の化学，p. 107, (1979)，アグネ（東京）
- 16) Cullity, B. D., 松村源太郎訳：X線回折要論，p. 101, (1974)，アグネ（東京）