

低温熔融塩浴によるアルミ電着

久松 敬弘

アルミニウムを固体のまま得ようとする試みはずいぶん古くから行われたがうまく行かなかつた。アルミニウムはまず水溶液からは電着出来さうにない。それで今までに試みられ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の熔融塩電解である。

低温熔融塩浴としては、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 系と $\text{AlBr}_3\text{-KBr}$ 系とが主に研究されて来た。臭化物浴の方がやりやすいようで、今まで比較的好結果を報告しているものはこの系に多い。電解温度もこの方が低く出来る。しかし工業的に行うことを考えると原料面から言つて塩化物浴の方が望ましい。 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 系の低温熔融塩浴で密着性の析出物が得られたという報告は少い。最近 Alcoa の F. R. Collins がこの二元系で成功しているという報告¹⁾があるので、これにならつて行つた実験について簡単にのべる。

今まで行つて来た実験装置は小規模のもので、電解槽は内径 55~60 mm のアルミ円筒又は硬質ガラス円筒を用いている。浴の深さは普通 150 mm 程度である。塩の熔融は AlCl_3 を NaCl でカバーしながら行うが、それでも初めて熔融するときは AlCl_3 の蒸発が割合に多いので、上述の程度の量では、80% AlCl_3 に秤量した塩は混合浴としては大体 23% NaCl 位となり、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 系の共晶組成²⁾を与える。電解温度は高くなると AlCl_3 の蒸発がはげしくなるので $175 \pm 5^\circ\text{C}$ で行つている。陽極は熔融塩電解に普通の方法である不溶性陽極を用いないで 99.99% の Al 板を用いる。現在まで陰極は鉄又は銅線を用いているので、陽極は円筒状に巻いたもの又は彎曲した二枚の板を用いた。

浴は吸湿しているのではじめに予備電解(脱水電解)を行う。脱水電解は今では、グラファイト棒陽極、本電解のときに陽極とするアルミ板を陰極として 5 A で 30 分行つている。その日のはじめにこの程度の脱水電解を行つておけば各操業毎に行わなくても充分であるようである。アルミ電着浴では、有機溶・熔融塩浴を問わず一番問題になるのは吸湿であるが、この二元浴では予備電解さえ充分に行つておけばよい。熔融塩浴でもう一つ問題となるのはアルミ塩の蒸発であるが、上の組成の浴では 175°C 程度では、ふたをすれば蒸発は思つたより少い。

さて本電解における陰極効率は、現在のところ装置の関係で意識的に攪拌を行つていないが、その条件のもとでは大体次のようになる。電解時間 30 分のときは陰極電流密度 $0.5 \text{ A/dm}^2 \sim 4 \text{ A/dm}^2$ の範囲で 85~75% 程度にはなり得る。今のところまだ浴の維持に問題があつて新しい浴では高い効率が得られるが、電解を続けて行くと効率が落ちる。蒸発により失われる AlCl_3 の添加のみではうまく維持出来ずここにまだ問題がある。同じ 30 分の電解でも、電流密度が高くなると密着性の析出物の

効率は低くなるが、このときは薄片状の美しい析出物がまわりに塩と一緒についてくる。薄片状析出物として塩と共に試料にくつついてくるもののみをあつめても、密着性析出物と薄片状析出物とを合計した陰極効率は 98% 程度になり得るから、脱水さえ完全ならば Al のみが放電するものとしてよいであろう。同一電流密度でも電解時間が長くなると効率が落ちてくるのが一般である。浴電圧は可溶性陽極を用いているから極めて低くて 1 A/dm^2 で 0.1 V 程度である。以上の攪拌を行つていない条件のもとで 1 時間で一番厚く出来たのは 3.8 A/dm^2 で 37μ である。攪拌を行えば更に大きな電流密度が許し得る筈であるから速度はもつと大きくなり得よう。

析出物は艶消しの銀白色で、電解研磨が容易に行える。Photo. 1 の D は電着のまま、E は電研を行つたものである。素地は鉄でも、銅又は真鍮でも条件及び析出物の

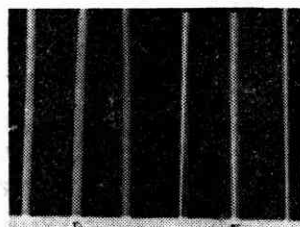


Photo. 1

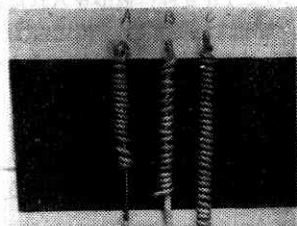


Photo. 2

外観に余り差がみられない。鉄上のアルミニウムのめつきとしての特色は、熔融アルミニウムめつきによつたものではさけられない脆い合金層のないために、密着性の良好なことで、Photo. 2 に自己径巻付けの状態を示した。A, B は 5μ 厚、C は 17μ 厚である。

他に 75% $\text{AlCl}_3\text{-}20\%$ $\text{NaCl}\text{-}5\%$ LiCl 系についても実験を行つたが別に利点はなく、二元浴の方が析出物はよい。(1952. 12. 27)

文 献

- 1) F. R. Collins: Iron Age 169, Jan. 17, (1952), 100.
N. F. Murphy: Metal Finishing, Apr. 1952, 76.
- 2) J. Kendall, E. D. Crittenden & H. K. Miller: J. Amer. Chem. Soc., 45 (1923), 963.