非水NMF(Nメチルホルムアミド)溶液中の アルミニウムの陽極酸化機構[†]

吉野隆子*・馬場宣良*

Anodic Oxidation Mechanism of Aluminum in Non-aqueous NMF (N-Methyl Formamide) Solution Studies on Anodic Oxidation Mechanism of Aluminum (Part 1)

Takako YOSHINO and Nobuyoshi BABA

Anodic oxidation of aluminum in the non-aqueous solution of NMF (N-methyl formamide) - boric acid system was studied and the mechanism of oxide film formation was discussed.

NMF, having dielectric constant of as high as 182, is a high ionizing solvent, which is a promising electrolyte for anodizing aluminum.

Al of 99.99% in purity was anodized in 1 mol H₃BO₃ solution at room temperature at constant current density or at constant bath voltage for various periods. During anodizing, samples were slowly moved in the electrolyte by an anode rocker. Light brown colored or often opaque oxide film was formed, which was very hard and very insulating up to 700v.

The presence of organic radicals was proved to be very probable by IR and ESR spectra and DTA analysis, and they were related with the film color.

It was also proved that a trace of water was essential for the normal growth of oxide film. Therefore, the following mechanism was proposed;

1. ま え が き

アルミニウムのアノード酸化においては、現在に至るまでおもに水を溶媒として反応が進められてきたが、さらに新しい特性を持ったアノード皮膜の生成と、アノード酸化の反応機構を解明するために非水溶媒が用いられ始めている。田島・馬場¹⁾らはホルムアミド-ホウ酸浴でアルミニウムをアノード酸化し光沢のある樹脂状の自然発色皮膜を得ている。さらに J.M.Kape²⁾ らもホルムアミド・ジメチルホルムアミドに硫酸、シュウ酸、水を加えて耐摩耗性にすぐれた皮膜を得ている。アルミニウムのアノード酸化に適すると思われる非水溶媒は溶質と反応せず、大きな溶解力を持ち、高い誘電率があり、反応に使用できる温度範囲が広く、粘度の小さいもの、人体に無害のものである³⁾。さらにプロトン性溶媒（たとえばホルムアミド、N-メチルホルムアミドなど）が良好な皮

膜を得る⁴⁾と思われる。非プロトン性溶媒（ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル）では皮膜の順調な生長は見られず、プロトンが皮膜生長のため何らかの役割をはたしていると思われる⁵⁾。N-Methylformamide（以下、NMFと略す）のイオン化溶媒としての性質を、水と比較して第1表に示す。このようにNMFは水、アルコールに無限大に溶解し反応にあずかる温度範囲も広く、そして著しく高い誘電率を持っているのが特長である。

本研究はNMFを溶媒として、これにホウ酸をとかしアルミニウムをアノード酸化し、生成された皮膜の性質と反応機構について検討した。

2. 実験方法

試料は99.99%Alハク、ならびに99.85%Al板を10×25mmの大きさにして用いた。前処理はリン酸・クロム酸・硫酸混液で電解研磨した後、クロム酸・リン酸混液で酸化膜をハク離し水洗、乾燥後電解に供した。陰極には99.99%のAlハクを用い、皮膜化成は初め1A/dm²の電流密度で皮膜を生長させて電圧が上昇し、アークが発

[†] アルミニウムの陽極酸化機構の研究（第1報）

* 東京都立大学工学部

（東京都世田谷区深沢2-1-1）

Tokyo Metropolitan University

生したらその直前の電圧で定電圧化成を行なった。電解時間はとくに断わらない限り 60mim とした。NMFは日東化学製の液をそのままないし一度蒸留して用いた。ホウ酸は市販の特級および一級をそのまま用いた。溶液のホウ酸濃度は 1 mol (MW=61.84) とし、電解中はアノードロッカーで溶液をカクハンした。第 1 図 電解電源としては定電流電源 (max500V, 100mA メトロニックス製) と定電圧電源(max1000V, 200mA, 北斗電工製)を用いた。皮膜は赤外線吸収分析, ESR, 電解中のガスはガスクロマトグラフィーにより分析した。耐食性試験は99.85%Al板10×25mmを60mim 化成したものを試料とし、ホウ酸をH₂SO₄, NaOH でpH4.0~10.0の各段階に調製し浸セキして、そのときの重量変化容量変化、絶縁破壊電圧変化を測定した。さらに生成された酸化膜を粉状に砕いてESRにかけて分析した。

3. 実験結果

NMFに1mol/lホウ酸を溶解し、アルミニウムをアノード酸化した結果、カッ色の自然発色皮膜が生成した。化成電圧は最高700Vを記録した。皮膜は半バリアー型、膜厚は 4 μ, coating Ratio注1) は 2.4 であった。coating Ratio の理論値は1.89であるから皮膜中には他成分の含有が考えられる。しかしこの皮膜の生成に当たっては、用いるNMF溶媒によって再現性に欠ける場合が見られた。これはNMF溶媒中の H₂O 量が影響していることが、赤外線吸収分析ならびに皮膜生成の実験結果からわかった。それゆえもっとも新しいNMF溶媒を一度蒸留して、それを出発点として順次H₂Oを添加してゆき、どの程度含まれると皮膜が生成してくるかを観察した。その結果、電解液50mlに対しH₂O12mMのときから皮膜が生成し始めた。このときのV-T曲線は第2図のようであ

第1表 NMF と H₂O の物性表

構造式	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$	H—O—H
分子量	59.07	18.01
沸点	198~200°C (at 760 mmHg)	100°C
融点	-6~-3°C	0°C
比重	d ₄ ²⁵ =0.9976	d ₄ ²⁵ =1.0
粘度	1.732C. P(at 25°C)	0.8937 (at 25°C)
屈折率	γ _D ²⁵ =1.4310	γ _D ²⁵ =1.333
誘電率	182.4(at 25°C)	78 (at 25°C)
比電導度	5 × 10 ⁻⁵ Ω ⁻¹ cm ⁻¹	2 × 10 ⁻⁶ Ω ⁻¹ cm ⁻¹

第1図 電解セル配線図

る。不均一皮膜生成の場合、電解初期にいったん電圧の立ち上がりがみられ、その後まもなく下降して、およそ 50V 付近で一定となった。最初の立ち上がり電圧ならびに一定になる電圧の値はH₂Oが増すにつれて大きくなっていった。この場合、アルミニウム極板上には析出物、ガス発生が起こり、暗室中ではアルミニウム全面に弱いルミネッセンスが観察された。とくにカッ色の析出物のある場所がさらに点状に光り、析出物を除いてみるとその部分は Pit になっていた。均一皮膜生成の場合は電圧がなだらかな曲線をもって上昇し続ける。皮膜はごく初期に白色となり、しだいに着色するのが観察された。室温開放系で化成するときは電圧が上昇するにつれて温度上昇がみられ、約85°Cになる。とくにアークが発生すると急激な温度上昇がみられるが、アーク発生直下の電圧を保って化成すると、電流密度もごくわずかとなり、溶液の温度も室温にもどる。溶液をあらかじめ加温させて化成した場合は、カッ色の析出物が多く均一皮膜は生成しなかった。均一皮膜生成のときカソードより多量のガスが発生したので、これをガスクロマトグラフィーで分析したところ、おもにH₂であった。均一皮膜生成のときの重量増加より電流効率を検討した結果、流れた電氣量がすべて皮膜の生成に使われており、なおすべてAl₂O₃になったとした計算値よりも多く重量増加がみられた。

注1) Coating Ratio= 生成した皮膜重量 / 消費したアルミニウムの重量

注2) クルクミン法によって発色させた後、分光光度計で測定した。

第2図 V-T曲線

A, NMF-H₃BO₃-H₂Oで化成したときのV-T曲線
B, NMF-H₃BO₃で化成したときのV-T曲線

皮膜を赤外吸収分析したところ第3図, -CN基とCH₃基が, また化学分析したところBO₃³⁻が検出された注2)。

したがって重量増加はNMF溶媒とH₃BO₃が皮膜中に含まれたためと考えられる。つぎに水溶液系2%ホウ酸アンモニウム中で400V30min 定電圧化成した皮膜と, NMF非水系1Mホウ酸中でまったく同じ条件で化成した皮膜の静電容量を比較検討した注3)。試料は99.99%A1ハク, 皮膜化成時の対極も99.99%A1ハクとした。その結果, 水溶液系2%ホウ酸アンモンで化成した皮膜が0.0157μF/cm², NMF非水系ホウ酸中で化成した皮膜が0.0158μF/cm²でほとんど違いがみられなかった。さらにNMF-ホウ酸-水浴中で化成した皮膜を酸, アルカリ液に浸セキして, そのときの容量変化を測定した。NMF-ホウ酸-水の電解液中で450V60min 化成した皮膜を試料とし, 酒石酸アンモンをH₂SO₄, NaOHでpH4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0に調製し, 2週間浸セキした(第4図)。その結果, pH5.0~9.0の間では大きな影響はみられなかったが, pH4.0とpH10.0にあって

注3) 3%酒石酸アンモンを酒石酸でpH5.5に調製した中に浸し, 万能ブリッジで測定した。対極はPt 測定周波数は1000c/s. を用いた。

第3図 酸化皮膜の赤外吸収スペクトル
(1) NMF 皮膜, (2) FA皮膜(ベレット法による)

は24h後に著しい容量増大が起こった。まず表面の光沢が失われ, 明らかに浸セキ溶液の中で皮膜が溶解したと思われる。その後容量が浸セキ前の値にもどってゆくのは酒石酸アンモン水溶液中で皮膜の構造変化が起こっているものと思われる。pH5.0~pH9.0の間では, 容量に対して大きな影響はないが, どちらかといえば酸性側の方が安定である。このときの重量にはそれぞれ影響はみられなかった。絶縁破壊電圧はpH4.0, 10.0に浸セキしたものが450V付近で計器最大の電流を通すようになった。pH5.0~pH9.0では影響はなかった。NMF-ホウ酸系の比電導度, 当量電導度を求めたところ, 精製NMF (4.5mmHg)74°CのKは $9.68 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ at 24°Cであり, これにホウ酸0.1Mを加えたところ $K=8.48 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ とわずかに比電導度が下がったが, これは

第4図 種々のpH溶液中の皮膜静電容量の時間的变化

第5図 NMF—ホウ酸系溶液の当量電導度 (25°C)

精製 NMF の微量水分がホウ酸に吸収されて電導度が下がったと思われる。NMF + 1M ホウ酸 + H₂O の K は $1.45 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^2$ であった(第2表)。当量電導度の濃度依存性から、NMF—ホウ酸—水の系は弱電解質であることがわかった(第5図)。NMF—ホウ酸中で生成した酸化皮膜をこまかく粉砕し、これを ESR で常温で測定した結果、共鳴吸収のピークがみられた(第6図)。

4. 考 察

NMF—ホウ酸系の浴で化成される皮膜は少量の H₂O の存在のもとでアークを補修しながら化成すると、最高 700V の、均一なバリアー型皮膜が生成した。H₂O を添加しない場合は、まったく皮膜の生成がみられず、析出物および pit が生成する。非水溶媒を用いた他の研究^{1), 2)}においても、電解溶液中に H₂O を添加するほうが皮膜が生成しやすいという報告があることなどから考えて、電解溶液中の H₂O の役割は溶質の溶解度を増すというような二次的なものでなく、直接に皮膜の生成に関与するものであるといえる。従来のように H₂O が溶媒の場合は溶媒からの O₂ の供給が十分であるため、他の因子が皮膜生成の律速となるが、非水溶媒を用いた場合は、O₂ の供給源を与えてやらねばならない場合がある。シリコンおよびタンタルのアノード酸化における O₂ の供給源を ¹⁸O を用いて、トレーサー法で追跡した研究⁶⁾によれば、溶媒

中の水から供給される酸素が酸化物中の全部の酸素の 80% を占めたということである。アルミニウムの皮膜の場合も同じように推定できると思われる。第2図の V—T 曲線を見ると、均一皮膜のほうは皮膜生成にともなって電圧の上昇がみられるのに対し、不均一皮膜の場合は一度短時間に電圧上昇した後、急激に下降がみられる。この場合、皮膜の生長が開始して電圧の立ち上がりが見られるが、間もなく電解質溶液中の酸素供給源(H₂O, OH⁻など)の濃度が減少し、皮膜の生長が停止して Al₂O₃ の溶解作用のほうが大きくなって、電圧が下降すると考えられる。ある電圧で一定となるのは、酸化膜が生長せず溶液の分解反応が起こってアルミニウム極板上に析出物が生じたり、アルミニウム極板の Pit の部分に流れる電流などが定常状態になるためであろうと思われる。電解液中には NMF, H₃BO₃, H₂O がおもに存在し、それらに対する反応機構は以下のものであると考えられる。

に解離し、さらにアノード側では、

カソード側では、

の反応が進行するようである。さらに NMF 溶媒も同様に、 $\text{HCONHCH}_3 + \text{HCONHCH}_3 \rightleftharpoons \text{HCONCH}_3^- + \text{CHCO NH}_2\text{CH}_3^+$ ……(4)

アノード側では、

カソード側では、

の反応が生じ、溶質のホウ酸においては、

第6図 NMF 皮膜の ESR スペクトル
たて軸：共鳴吸収強度の微分 $\frac{dE}{dH}$
よこ軸：磁場の強サ

第2表 NMF, NMF+ホウ酸の比電導度

溶 液	比電導度 K (カップパー)
精製 NMF (4.5mmHg)	$9.68 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
NMF+0.1M ホウ酸	$8.48 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
NMF+1M ホウ酸	$1.45 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

になるものと考えられる。生成された皮膜を赤外線吸収分析にかけたところ、(5)の反応において脱溶媒しきれなかった—CN基、CH₃基が検出された化学分析によって皮膜中からホウ酸が検出された。またカソード側から発生したガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、多量のH₂が検出された。これらの結果からも(1)~(7)の反応が同時に起こっていると考えられる。生成した酸化膜のESR測定の結果、NMF—ホウ酸—水により生成された皮膜中には、不対電子の存在を暗示する有機のフリーラジカルないし格子欠陥にトラップされた電導電子による $\Delta H_{\text{msl}} = 10.2 \text{ Gauss}$ の幅広い共鳴吸収がみられた。この結果はNMF溶媒、NMF—ホウ酸—水電解液、NMF—ホウ酸—水で生成された皮膜の赤外線吸収分析の結果と照合すると、なおいっそう明らかとなる。すなわちNMF、NMF—ホウ酸—水の溶液側の赤外吸収分析のグラフには、—CN基の存在を示すピークが得られないのに対して、NMF—ホウ酸—水から生成された皮膜の赤外吸収分析のグラフには、—CN基の存在を示すピークが得られている。これは前の(5)式の反応によるものであると考えられるが、一般の化学反応ではこうした不安定な状態では長く存在しえないのが、酸化皮膜という特殊な状態の中で一種の凍結された形となって存在するものと思われる。そしてこのように皮膜中にとりこまれた有機のフリーラジカルがESRに検出されたと考えられる。硫酸皮膜をESRにより分析したが、共鳴吸収はみとめられなかった。これは硫酸皮膜がフリーラジカルを含有していないためであるといえるであろうし、また自然発色皮膜の発色の原因は、有機のフリーラジカルであるともいえるかもしれない。NMF—ホウ酸—水で生成された皮膜を約650°Cで焼いたところ、カッ色が黒色に変化した。NMF—ホウ酸—水は生成した皮膜をDTAにかけたところ、200°C~450°Cの間でいくつかの発熱吸熱のピークが観察された。これは皮膜中に存在している有機物の熱変化によるものである。化成したままの皮膜は紫外線照射のもとで弱いフォトルミネッセンスを示すが、一度650°C以上に焼いたものは、ルミネッセンスが弱まったので、有機物の存在は確実と思われる。

5. 結 論

以上の結果より、本研究においてつぎのことが明らか

となった。

1) NMF—ホウ酸浴でアルミニウムをアノード酸化したところ、これに適量の水が存在すると高電圧に達し、半バリアー型の自然発色皮膜が再現性よく生成した。この場合の水はAl₂O₃になるための酸素のおもなる供給源と思われる。

2) NMF—ホウ酸—水から400 V 30minで生成された皮膜の静電容量は0.0158 μF/cm²で、2%ホウ酸アンモン水溶液中において同じ条件で生成された皮膜の静電容量0.0157 μF/cm²とほとんど変わらなかった。

3) 生成された皮膜からは—CN基、CH₃基、BO₃³⁻が検出されたが、これはアノード側で、

ならびに $6\text{H}_2\text{BO}_3^- + 2\text{Al} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{e}^-$ の反応が生じ、その結果、脱溶媒しきれなかったCH₃基やCN基、BO₃³⁻が検出されたものと思われる。

4) NMF—ホウ酸—水で生成された皮膜を粉状に砕いてESRにより測定したところ、不対電子の存在を暗示する有機のフリーラジカルないし格子欠陥にトラップされた電導電子によるブロードな共鳴吸収がみられた。DTAによる解析結果によっても皮膜中に有機物の存在が認められた。今後も発色皮膜の発色原因についてESRを用いて研究を進めてゆく予定である。

本研究は財団法人軽金属奨学会の援助により行なわれた。付記して深謝の意を表わす。またNMF溶媒を提供していただいた日東化学工業㈱に感謝する。

(1971—1—13 受理)

(昭和46年5月、本協会第43回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 田島栄, 馬場宣良, 軽金属 **14**, 320 (1964)
S. Tajima, N. BaBa, T. Mori, *Electrochem Acta*, **9** 1509 (1964)
- 2) J.M.Kape, *plating*, **26** (1968)
- 3) 非水溶液反応, 化学増刊, **44** (1970) 化学同人発行
- 4) 馬場宣良, 金属化学, **8**, 159 (1971)
- 5) 森崎重喜, 馬場宣良, 田島栄, 電気化学, **38**, 443 (1970)
- 6) M. Croset · E. Petreanu · D. Samuel · G. Amsel · J.P.Nadai, *J. Electrochem Soc*, **118**, 717 (1971)