電解コンデンサー陽極用高純度アルミの誘電体皮膜に関する研究

(第4報) 微量の Fe, Si, Cu の静電容量に及ぼす影響

川島 浪夫* 中村 雄造** 西坂 基***

Study on formation of dielectric film of super-purity aluminium
in electrolytic condenser (UDC 669.718.91:621.317.335)

4th Report: Effect of small amount of Si, Fe or Cu on Electrostatic capacity

KAWASHIMA Namio* NAKAMURA Yuzo** NISHIZAKA Motoi***

It is generally known that 99.990-99.992% aluminium with an impurity of 0.002-0.004% iron intentionally added is superior to 99.993-98.998% aluminium for making the grain finer and the electrostatic capacity greater.

The purpose of the experiment was to investigate the influences of small amounts of impurities usually contained in the 99.99% aluminium, such as iron, silicon, or copper, on its electrostatic capacity.

As a result, we realized that it was more desirable for greater electrostatic capacity to use copper, than to use rather harmful iron intentionally.

Hence it is said that the 99.993-99.8% aluminium foil, containing the impurities of limited amount of 0.007-0.009% Si, less than 0.001% Fe, or 0.00-0.003% Cu, is far superior to those on the free market as anode material for greater electrostatic capacity.

(Received Oct. 1, 1956)

1. 緒 言

最近ますますテレビ、レーダー等の電子管機器の発達に伴い電解コンデンサーの需要は急激に伸びており、大容量小型のものが要求されているし、然も耐圧性に優れ漏洩電流の僅少なることが必要である。それには陽極用アルミ箔の単位寸法当りの静電容量の高いもの、即ち化成前のエッチングによる表面拡大率の大なる材料でなければならない。

著者等は第1報、第2報、第3報に於て純度の影響、各種不純物の化成性能(化成所要時間及び漏洩電流)に及ぼす影響、更に Ca, Zr, Mg, Zn. 等の化成性能及び静電容量に及ぼす影響に関して詳細に報告したが、今回は 99.99% Al に含まれる主なる不純物である Fe, Si, Cu の微量含有量(各 0.010% 以下)の静電容量に及ぼす影響に関し実験を行い、現在実用されている 99.99% Al 箔よりも一層優秀な化成性能を有し更により高静電

容量が得られる材料を得んとするものである。

2. 試 料

試験に用いた各試料は 3 kg 小型スラブを調質加熱後、冷間圧延し長さ 6 m 及び 1 mm 厚で2回中間焼鈍を行い、0.1 mm 箔にしたもので最終圧延率は90%である。各試料の化学分析の結果は Table 1 に示す。

3. 試 験 方 法

電気炉にて軟化した 0.1 mm の箔を $45 \times 90 \text{ mm}^2$ に切出し軽く縁を折り曲げて $85 \sim 90^\circ \text{C}$ の Na_2CO_3 1% の水溶液中にて 10 sec 間洗滌して水洗する。これを混酸水溶液 (HCl 35%, H_2SO_4 5%, $35^\circ \pm 1^\circ \text{C}$) 中に浸漬して電気密度 60 A/dm^2 をもつて最初交流で、続いて直流にて 3~4 min 間電解腐食を行つた。その際の腐食減量は25%一定になるようにした。

腐食を終つた試料は 50% HNO_3 水溶液に浸漬後流水

* 東洋アルミニウム(株)工場長 工博

** 技術課 工博

*** 技術課

* Toyo Aluminium Co., Ltd. ** Ditto *** Ditto

Table 1 Chemical Composition of Specimens

Specimen	Chemical composition (%)				Addition
	Al	Si	Fe	Cu	
F 2	99.992	0.005	0.002	0.001	Fe
F 3	99.990	0.005	0.003	0.002	
F 4	99.990	0.005	0.004	0.001	
F 6	99.988	0.005	0.006	0.001	
S 13	99.995	0.003	0.001	0.001	Si
S 14	99.993	0.004	0.001	0.002	
S 16	99.992	0.006	0.001	0.001	
S 18	99.990	0.008	0.001	0.001	
S 23	99.994	0.003	0.002	0.001	Si
S 24	99.993	0.004	0.002	0.001	
S 26	99.992	0.006	0.002	tr	
S 28	99.990	0.008	0.002	tr	
S 33	99.994	0.003	0.003	tr	Si
S 34	99.992	0.004	0.003	0.001	
S 36	99.990	0.006	0.003	0.001	
S 38	99.988	0.008	0.003	0.001	
C 1	99.993	0.004	0.002	0.001	Cu
C 2	99.993	0.004	0.001	0.002	
C 3	99.991	0.004	0.002	0.003	
C 4	99.991	0.004	0.001	0.004	

中にて水洗し、次いで蒸留水にて洗滌乾燥した。これより $25 \times 50 \text{ mm}^2$ の矩形に柄のついた庖丁形に試料を切出し蒸留水中にて 10min 間煮沸して取出して $40 \pm 70^\circ \text{C}$ に保った 5% 蔭酸水溶液中で A. C. 30V にて 5min 間予備化成を行って洗滌し続いて冷却装置を付した 0.4% 硼酸アンモン水溶液中で D. C. 120 mA/dm² の電流密度で 450V 迄主化成を行い、その電圧に 10min 間保持後直に $20 \pm 1^\circ$ の 2% 硼酸アンモン水溶液中に移し横河製万能インピーダンスブリッジを用い偏倚電圧 6V にて

Fig. 1 Effect of Fe **Fig. 2** Effect of Si

1,000 cycle にて静電容量を測定した。

尚その装置及び結線は第 2. 3 報^{2), 3)} に示したものと同じである。

4. 試験結果

4. 1 静電容量に及ぼす Fe の影響

Fig. 1 にその結果を示したが A 曲線で判るように 99.992% Al (0.002% Fe, 0.005% Si, 0.001% Cu) に Fe 含有量を 0.003~0.006% の範囲に添加した場合その静電容量は予想に反して増加せず Fe の添加に従って静電容量は低下している。B 曲線は Si/Fe 比を示すものであるが、Fe の増加は Si/Fe 比の低下であつて Si/Fe 比の高い程静電容量は高いといえる。因に市販の 99.99% Al には Fe を 0.002~0.004% 添加されている。

4. 2 静電容量に及ぼす Si の影響

Fig. 2 にその結果を示したが、A 曲線は Fe 0.001%

Fig. 3 Effect of Cu.

Fig. 4 Microstructures of 99.99% Al Foil adding Fe ($\times 120 \times 2/3$)
(Annealed at 300°C for 1 hr)

Addition of Fe		0.002 %	0.003 %	0.004 %
Si 0.003 % Cu 0.001 % Base

Fig. 5 Microstructures of 99.99% Al Foil adding Si ($\times 120 \times 2/3$)
(Annealed at 300°C for 1 hr)

Addition of Si		0.004 %	0.006 %	0.008 %
Fe 0.001 % Base
Fe 0.002 % Base
Fe 0.003 % Base

Fig. 6 Microstructures of 99.99 % Al Foil Adding Cu($\times 120 \times 2/3$)
(Annealed at 300°C for 1 hr)

Base のものに、B, C 曲線はそれぞれ Fe 0.002% 及び 0.003% Base のものに Si を 0.004~0.008% の範囲に添加した場合の静電容量の変化を示している。即ち Fe 0.001% Base のものに Si を 0.006~0.008% 添加した場合に最高の静電容量のものが得られることが判つた。Fe 0.002% Base のものでも Si を 0.008% 添加したものでは可成の高静電容量が得られるけれども Fe 0.003% Base のものに Si を 0.008% 迄添加しても殆ど影響はない。

従つてこの実験でも Si/Fe 比が重要な因子をなしているようで Si/Fe の比の大きい成分のものが高静電容量を得るのに好ましい。尚 Fe は既報の如く化成性能としては有害成分であるのでなるべく低い方が望ましいので Fe を 0.001% 以下とし化成性能に無害な Si を 0.008% 以上添加したものが最も優秀な電解コンデンサー陽極用材料であるといえる。

4. 3 静電容量に及ぼす Cu の影響

Fig. 3 にその結果を示したが 99.995% Al (Fe 0.001

%, Si 0.004%, Cu tr.) に Cu を 0.001~0.004% の範囲に添加した場合で Cu 0.003% 迄は静電容量は高くなるが 0.004% では低下しているので Cu の添加は 0.002~0.003% が好ましい。

4. 4 再結晶粒度に及ぼす影響

99.99% Al に Fe, Si 及び Cu をそれぞれ 0.002~0.004%, 0.004~0.008% 及び 0.001~0.004% 範囲添加した顕微鏡写真を Fig. 4, 5, 6 に示す、Fe の添加の再結晶粒度に及ぼす影響は Fig. 4 に示す通りで Fe を 0.002% 添加すれば可成り再結晶粒子は小さくつており、0.004% 添加すれば微細粒子になる。

Si の添加の場合にも Fig. 5 で判るように Si の増加と共に粒子は小さくなる傾向は見られるが必しも同一傾向ではなく、Fe 0.003% Base のものでは逆の結果が得られている。Fe 0.001% 及び Fe 0.002% Base のもので、Si 0.008% 添加したものが比較的微細粒子となつている。然し 99.99% Al の再結晶粒子は不均一であるのが通例であるので場所によつて粒子の大小の差があ

Table 2 Chemical Compositions of Commercial Super-purity Aluminium Foils for Electrolytic Condenser

Kind	Chemical composition (%)						
	Si	Fe	Cu	Mg	Mn, Zn, Ti	Al	
99.99%	0.005	0.002	0.002	0	tr.	99.991	JIS No. 1
	0.004	0.002	0.002	0	tr.	99.992	
Al foil	0.004	0.003	0.001	0	tr.	99.992	
	0.005	0.002	0.003	0	tr.	99.990	
	(Si+Fe+Cu) < 0.01			—	tr.	> 99.99	
99.9 %	0.025	0.020	0.005	0	tr.	99.950	JIS No. 2
	0.020	0.018	0.004	0	tr.	99.958	
Al foil	0.030	0.022	0.005	0	tr.	99.943	
	0.020	0.015	0.004	0	tt.	99.961	
	< 0.04	< 0.03	< 0.04	—	—	—	
99.99% Al-Mg Alloy foil	0.002	0.001	0.001	0.025	tr.	99.971	Patent of Toyo Al Co.
	0.003	0.001	0.001	0.028	tr.	99.967	
	0.001	0.001	0.001	0.027	tr.	99.970	
	0.002	0.002	0.001	0.026	tr.	99.967	

Fig. 7 Microstructures of 99.99 % Al
Foil with Various Purities
(Annealed at 300°C for 1 hr)

	Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Cu (%)	Microstruc- tures ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)
Not used for electrolytic condenser	99.995	0.003	0.001	0.001	A
	99.993	0.004	0.001	0.001	B
Commercial 99.99% Al foil for electrolytic condenser	99.991	0.005	0.002	0.002	C
	99.990	0.005	0.002	0.003	D
New product for electrolytic condenser	99.990	0.008	0.001	0.001	E
Commercial 99.9% Al foil for electrolytic condenser	99.959	0.022	0.016	0.003	F

り、これらの写真のみでは判断することは出来ないけれども、Si を添加する程粒子は小さくなる傾向はあると考えて差支えない。

次に Cu の添加の影響は Fig. 6 に示す如く添加と共に粒子は若干大きくなるようである。

4. 5 市販の 99.99% Al の成分と再結晶組織

Table 2 に市販されている 99.99%Al, 99.9%Al 及び Mg 入の 99.99%Al 箔の化学成分を示し、また Fig. 7 にこれらの顕微鏡写真を掲げたが、99.993%以上の高品位のものは粒子が著しく粗大であつて実用にならず、Fe を約 0.002%、Si を約 0.005 %添加した 99.990~99.991 %純度のものが現在実用されており、最終焼鈍を適正に行えば 99.9% Al の再結晶粒度に匹敵する比較的微細な粒子のものが得られている。

尚 Fe を 0.001%とし Si を 0.008 %添加したものは 99.9% Al と同程度の微細粒子が得られることが判る。

5. 考 察

Si, Fe, Cu の高純度アルミの腐食性に及ぼす研究に関してはこれ迄に多数の文献はあるが何れもその添加量が 0.010%以上であつて著者等の問題にしている 0.010 %未満の極微量の影響に関しては詳細に検討されていないし、その腐食試験の方法も単なる腐食であつて電解腐食方法による実験は皆無である。従つて電解コンデンサー陽極材料としての静電容量に関する研究は海外でも殆んど発表されていないので、今後更にこれ等の微量不純物の電解腐食に及ぼす影響を詳細に組織的に研究しないと其の腐食の機構なり高静電容量の出しうる原因に関しては今の処充分に説明することは出来ない。

ただ塩酸腐食に対し Si, Fe, Cu 何れもその腐食を増

す傾向のあることは正しいと考えられるが、これ等の内で普通の腐食法では Cu が最も腐食の効果があり Fe の 10倍位であるといわれている。しかし単に全面腐食を促進するのでは電解コンデンサー陽極板の場合にはその静電容量を増すことは出来難く、無数の小さいしかも深い穿孔腐食が強電流下に於て行われてその表面積を拡大しなければならぬ。従つて再結晶粒子の微細なものほどその多い粒界は深く腐食され易く高静電容量のものが得られ易い筈であるが、更に結晶粒内のマトリックスの腐食も行われぬと高倍率のものが得られないことは明かである。

Fe の添加の場合には明かに 結晶粒は明細になるし又微細な FeAl_3 化合物の析出があるのでその化合物附近が深く腐食されるであろうから表面積は拡大されるものと考えられる。併し Fe 0.003%以上になると恐らくより大きい形状の化合物が多くなつて電解腐食中に FeAl_3 化合物が表面から脱落現象を起して比較的に大きい径の浅い孔の数が増して来て、無数の小径の深い穿孔状態のものよりも全表面積は拡大しないのではないかと考えられる。

Si の添加の場合は 0.008% では 300°C 焼鈍に於ては勿論固溶化の状態であるが、徐冷によつてその一部は析出しているかも知れない。即ち 200°C での Si の固溶限は 0.05% といわれているが常温での固溶限ははつきり判つていないし Fe と共存の場合には当然に Si の固溶限は減少するであろうから 0.008% の Si でも一部は析出状態にあるものと考えられる。従つて Fe 0.001 % Base のものでは Si の一部は超顕微鏡的な析出状態

にあるが、Fe 0.003% Base になると Al-Fe-Si 化合物が増加して来て Si が化合物に喰われて Si の析出が減少するのではなからうか。

Si/Fe 比の大なるほど静電容量が増加する現象も Fe 0.001 乃至 0.002% 範囲のことであつて Fe 0.003 % 以上では殆んど無影響であるから Si の添加の効果は結晶粒子を若干微細にする効果よりも結晶粒内腐食を促進する効果があるものと考えられる。Si 添加による表面積の拡大の理論に関しては今のところこれ以上の説明は出来ないので今後の研究を待つ外ない。

次に Cu の添加はその結晶粒子をむしろ粗大にする傾向が見られるが静電容量は明かに高くなるので表面積の拡大は粗界の腐食よりも粒内腐食の方の影響が大きいことを暗示している。従つて Cu の増加は粒内腐食を促進するので好ましいが 0.004 % の添加では静電容量が逆に低下しているのは実験の間違いか或いは何にか原因があるか判らない。併し結晶粒子の粗大化による粒界腐食の減少によるものと考える外ない。

以上要するに Si, Fe, Cu を微量添加した場合何れも 99.99 % Al の腐食を促進することは事実であるが電解腐食の場合の腐食の機構なり腐食孔の特性なりは全く不明の点が多く今後の研究に期待する外ない。

6. 結 言

99.99%Al を使用して出来るだけ大容量小型の電解コンデンサーを作るためには電解腐食による表面積拡大率の大きい材料を使用せねばならず、しかも漏洩電流の少

いものが望ましいことからして不純分としての Fe は出来る限り低くし、Si を含有量の数倍以上を添加し Si/Fe 比をなるべく大きくした高純度アルミ箔が最も優れた陽極用材料であるといえる。従来は結晶粒子を微細にして静電容量を高める方法が考えられていたので化成性能には明かに有害である、Fe を特に 0.002~0.004 % 添加したものが市販されているが、今後は本研究によつて、Fe 0.003 % 以上の添加は必ずしも静電容量を増加しなく返つて低下することが判明したので Fe は精製アルミ地金に含有される 0.001 % 以下のままとし化成性能に無害である。Si を含有 Fe 分の数倍以上添加した材料を使用すべきであり、更に Cu を 0.002~0.003% 添加したものが一層に優れた陽極材料であるといえる。

現行 JIS 規格第一種高純度アルミ箔 (99.99%) の純度は 99.99% 以上と規定されているが Fe 含有量が 0.001 % 以下の場合には、必ずしも 99.990 % 以上に限定する必要もなく、アルミ純度としては 99.970~99.991 % の範囲が好ましく、又その含有不純物としては Si 0.007~0.009%, Fe 0.001 % 以下 Cu 0.001~0.003 % に配合したものが化成性能に最も優れ且つ高静電容量高耐圧性の電解コンデンサー陽極用材料である。

文 献

- 1) 川島、中村、本誌 No.5 (1952)、121
- 2) 川島、中村、西坂、本誌 No.17 (1955)、75
- 3) 中村、西坂、本誌 No.20 (1956)、58

軽金属研究会日誌

31. 9. 13 軽金属研究編集打合せ 10時、於軽協、出席者11名。

①軽金属研究会誌「軽金属」の編集方針強化について、②軽金属誌の発刊日の変更について、③掲載内容の充実について（論説、解説、研究報告、応用報告、座談会記録、講座、特許公告、文献紹介）、④編集委員の委嘱と今後の活動方針について

31.10. 4 軽金属研究会編集委員会 14時、於軽協、出席者 9 名。

①軽金属第 2 号編集方針について、②研究論文の査読分担、査読方法について、③見学工場について、④その他。

31.10.15 軽金属研究会第11回秋季大会案内状会員全員に発送。

31.10.25 第1回軽金属賞委員会 13時30分、於軽協、出席者安田会長他委員関係者 8 名。

昭和31年度軽金属賞受賞者選考要領(案)について、②本年度受賞者定数について、③受賞候補者追加推薦について、④受賞者決定方法の細目について、

31.10.26 軽金属研究会編集打合せ 17時、於軽協、出席者 6 名。

①秋季大会開催細目について協議。

31.10.27 昭和31年度軽金属賞受賞候補者投票依頼（軽金属賞委員31名に依頼）

31.11. 9 第2回軽金属賞委員会 13時30分、於軽協、出席者10名

①昭和31年度軽金属賞受賞候補者選考。

31.11.10 軽金属研究会編集委員会 13時30分、於軽協、出席者11名。

①軽金属誌No. 21の編集校正、②軽金属研究会秋季大会運用方針細目につき検討。

31.11.14 軽金属誌 No. 21 発刊。