窒素ガスふん囲気中で作製したアルミニウム 焼結体とその陽極酸化についての研究

大 熊 貞 雄*・根 本 富 弘*

The authors have already reported on sintered body of aluminum
and its anodic oxidation

Sadao OKUMA and Tomihiro NEMOTO

In this study, an anodic oxidation was made by electrolysis by using a sintered body of aluminum prepared in nitrogen atmosphere as anode and ammonium dihydrogen phosphate as electrolyte. A dielectric element thus obtained was made into a solid electrolytic condenser by coating with manganese dioxide (MnO_2) as semiconductor. That is: a solid electrolytic condenser of sintered aluminum was prepared. Experiments were conducted to examine the effects of particle size of aluminum powder and compacting pressure on electric characteristics of the condenser. The particle size in the experiments was of 4 kinds: 20, 35~150, 150~200, and 200 mesh, and the compacting pressure applied was 0.1 and 0.2 t. The capacitance at 120 Hz was assumed to be 100 as a standard and the ratio of capacitance at each frequency was considered for examination. As the results of experiments, it was observed that the capacitance ratio at each frequency was smaller and the value of $\tan \delta$ was larger with the decrease in particle size of aluminum powder, and there were little differences between the effects of 0.1 and 0.2 t of compacting pressure.

1. 緒 言

金属の酸化物を誘電体とするコンデンサにおいては、酸化皮膜の厚さが一定であるとすれば、表面積の増大によって電気容量を増加させることができる。タンタル電解コンデンサの陽極素子においては、おもにタンタル粉末の焼結体を化成したものをを用いている。この焼結体を用いている理由は、タンタル板やハクでは薬品に対する反応性が小さいため電解エッチングや化成の処理を技術的に十分行なえないからである。すなわちタンタル板やハクでは再現性を得にくいのである。これに対し、アルミニウム電解コンデンサにおいては、原料としておもにアルミニウムハクまたは板を用いている。これはタンタルとは逆にアルミニウム粉末は比較的、融点 (658.6°C) が低く、酸化されやすい金属であるため焼結しにくいと考えられていたからである。筆者らはアルミニウム粉末の焼結は真空中で可能であると考え、行

なったところ成功し、かつアルミニウムの焼結機構を明らかにした。これらの結果を用いて焼結体をつくり、さらにそれに陽極化成を行なって誘電体素子を作製し、その電気的特性を測定した。

この結果、アルミニウム焼結体からの誘電体は多孔質で表面積をより大きくとれることから、アルミニウム板やハクからの誘電体と比較して 1 cm^2 あたり約3倍程度の電気的容量を得た。今回は窒素ガス中でアルミニウム

図1 N_2 ガスふん 囲気中で焼結
アルミニウム焼結形固体電
解コンデンサの製作工程図

* 東京電機大学応用理化学科 (東京都千代田区神田錦町2-2) Department of Applied Science, Tokyo Electrical Engineering College.

図2 焼結装置

粉末の焼結を行ない、得られた焼結体をリン酸二水素アンモニウム溶液を化成液として、陽極化成を行なった誘電体素子を作製した。つぎにこの誘電体素子に半導体の二酸化マンガン付ケをして固体電解コンデンサ化を行なった。すなわちアルミニウム焼結形固体電解コンデンサを作製した。そしてこの電解コンデンサの電気的特性を測定し、測定値がアルミニウム粉末の粒度、成形条件などにどのように影響されるかを調べた。図1はアルミニウム焼結形固体電解コンデンサのフローシートである。

2. 実験方法

2-1 成 形

20, 35~150, 150~200, および200メッシュのそれぞれの粒度のカイ状アルミニウム粉末にバインダーとして、できるだけ少量のショウノウ(5wt%以下)をエチルアルコールまたはエーテルで溶解して加える。0.1または0.2tの成形圧で5mmφ×約5mmhの円筒形に成形した。この成形圧は前回報告^{7)*}(p 209, 図10)したように成形圧と電気的特性との関係から選んだものである。

2-2 焼 結

成形素子は1気圧の窒素ガス中で注意深く温度を上げ、600°Cで120~180min間焼結を行なった。この600°Cの焼結温度も前回の報告^{7)*}(p 209, 図13)から選んだものである。図2は焼結装置を示した。

2-3 化 成

一般にコンデンサ素子を化成する場合には、化成前にその表面状態を化成しやすい状態にするために化学薬品を使用して前処理を行なっている。この研究では焼結体の電気的特性を調べる目的を持っているので、化成前の前処理は特に行なわなかった。化成液としてはホウ酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$)、リン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、クエン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、ホウ酸 H_3BO_3 などがあげられる。今回、実験に用いた化成液は濃度0.3%のリン酸二水素アンモニウム溶液を用いた。化成については50mAの定電流で150Vまで電圧をあげ、150Vの一定電圧を保たせるために、電流を2

図3 アルミニウム焼結形固体電解コンデンサの構造図

mAまで下げた。すなわち定電流、定電圧化成を行なった。化成した素子は水道水を60min間流しつづけて洗浄した後、温度500°Cで60min間加熱乾燥した。また耐電圧とリン酸二水素アンモニウム溶液の濃度との関係を調べる実験では、その溶液の濃度は0.03~0.8%の範囲で用いた。

2-4 固 体 化

化成後の素子は飽和硝酸マンガン溶液 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ になるべく短時間、ここでは10min間含浸した。硝酸マンガンを含浸した素子は温度、300°Cで60min間、加熱して熱分解を行ない、硝酸マンガンを半導体の性質をもつ二酸化マンガン MnO_2 に変え、固着させた。

2-5 仕 上

固体化の終わった素子はコロイダルカーボンを塗り、150°Cで30min間加熱乾燥し、つぎに銀ペイントを塗り、150°Cで30min間加熱乾燥した。

これらの仕上操作は、二酸化マンガン層と陰極の電気的接触を良好にさせるためである。図3は試作したアルミニウム焼結形固体電解コンデンサの構造図である。

2-6 電気的特性の測定

試作したアルミニウム焼結形固体電解コンデンサについての電気的特性のうち、電圧-電流特性(V-I特性)、耐電圧、容量(120Hz~10KHz, 1V, AC+3V, DC重畳)、 $\tan \delta$ 、およびモレ電流などを固体測定法によって測定を行なった。

測定器は横河電機製、万能ブリッジBV-Z-13Aを使用した。

3. 実験結果

上述の方法で試作した素子はつぎのような種々の測定を行なって実験結果を得た。

3-1 電圧-電流特性(V-I特性)

0~10Vの印加電圧の範囲内での電流値を測定した。そして粒度および成形圧の電圧-電流特性におよぼす影響を調べた。

これらの関係は図4に示した。これによると電圧-電

流特性は、粒度の相違による影響はほとんどないように思われる。また同じ粒度をもつ誘電体素子の電圧電流特性は、成形圧0.2 tの場合が0.1 tと比較して曲線がゆるやかである。

3-2 耐 電 圧

測定の結果、各素子はおよそ4～8 Vの耐電圧の値を示した。そして成形圧と化成液、リン酸二水素アンモニウム溶液の濃度が耐電圧におよぼす影響を調べ、この関係を図5に示した。

3-3 周波数特性および温度特性

周波数は120, 300, 800, 1 K, 3 K, 8 Kおよび10 KHzの6種類と温度は20°, 40°, 60°および80°Cの4種類を組み合わせ測定を行なった。これらの関係はそれぞれ図6および図7に示した。

3-4 容量比特性

容量については相互関係を調べるために、120 Hzの容量測定値のみを注視するだけでは十分な考察が行なえないきらいがある。そこで120 Hzにおける容量を100とし、これに対する各周波数における容量比が粒度、成形圧および温度とどのような関係があるかを調べた。そしてこの関係を図8および図9に示した。

4. 考 察

4-1 電圧-電流特性

図4から同じ電圧を印加した場合、0.2 tは0.1 tと比較して流れる電流は小さい。誘電体材料としては抵抗値の大きいことが望ましい。

したがって0.2 tの成形圧で試作した誘電体素子は0.1 tのものより、やや良好であると考えられる。

4-2 耐 電 圧

同じ粒度をもつ誘電体素子について、成形圧の耐電圧におよぼす影響は、0.1 tと0.2 tの場合とでは、ほとんどないように思われる。電解コンデンサをつくるための化成液には種々あるが、この実験にはリン酸二水素アンモニウム溶液を用いた。耐電圧の化成液の濃度による影響は、リン酸二水素アンモニウム溶液 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を比較的、うすい濃度範囲で使用したわけであるが、濃度0.1%のとき、耐電圧がもっとも小さいという結果が現われた。一般に電解によってつくられる化成皮膜の成長は、そのものの金属の溶解反応の競合によって進むと考えられる。このことから濃度0.1%付近では、他の濃度と比べて金属の溶解が進み、薄い化成皮膜層を形成して

図4 電圧-電流特性 (V-I特性)

電圧-電流特性 (V-I特性)

図5 リン酸二水素アンモニウム溶液濃度と耐電圧

いるものと考えられる。

4-3 容量および $\tan \delta$ の周波数特性

粒度の大きいほど(メッシュで表わした場合)、すなわち粒子の小さいアルミニウム粉末を原料として作製した誘電体素子ほど、容量と $\tan \delta$ が大きくなった。これは200メッシュのアルミニウム粉末からつくった素子は20, 35～150, 150～200メッシュのものと比べてもっとも大きな表面積をもち、したがって大きな容量が得られたものと考えられる。またこの実験では成形圧の影響はほとんどみられなかった。このことは耐電圧の場合と同じく、0.1 tと0.2 tの成形圧でつくられた焼結素子はアルミニウムの金属組織が同じこと、すなわちアルミニウム粒子の間隔などが同じ状態にあることに起因すると考えられる。前回報告したことは、まず真空中でのアルミニウム粉末の焼結であり、つぎにホウ酸アンモニウム溶液 $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$ を使用しての化成であり、そして電気的特性の測定は液測法であった。したがって今回の実験での容量、 $\tan \delta$ の測定値と相違することは当然なことである。しかし今回の実験での粒度および成形圧の影響は、前回の報告^{7)*}(p209, 図10)にある傾向とほとんど一致している。なおこの実験での容量および $\tan \delta$ の周波数特性の傾向は一般のアルミニウム電解コンデンサとまった

図6 容量と $\tan \delta$ の周波数特性
(成形圧 0.2 t, 20°C)

図8 容量比と $\tan \delta$ の周波数特性
(成形圧 0.2 t, 40°C)

図7 容量と $\tan \delta$ の温度特性
(成形圧 0.1 t, 20メッシュ)

図9 容量比と $\tan \delta$ の温度特性
(成形圧 0.1 t, 200メッシュ)

く同じである。すなわち周波数が大きくなれば、容量は減少し、 $\tan \delta$ は増した。

4-4 容量比および $\tan \delta$ の周波数特性におよぼすアルミニウム粉末の粒度の影響

粒度が大きいほど、すなわちアルミニウム粉末の粒子が小さいほど、各周波数における容量比は小さく $\tan \delta$ は大きくなった。このことは粒子の小さいほど電氣的に不安定な誘電体皮膜構造をもっていると考えられる。なぜならば、良好な誘電体の周波数特性は周波数が増加しても容量の変化がほとんどないからである。

4-5 容量比および $\tan \delta$ の周波数特性におよぼす温度の影響

図9より、低い温度の場合は高い温度より容量比は小さく、逆に $\tan \delta$ は大きくなった。一般にコンデンサにおいては温度が高くなると、容量と $\tan \delta$ は小さくなる特性からみて、20°Cの場合がもっとも容量が大きいだけに(図7)、それだけ周波数の影響を大きくうけると考えられる。 $\tan \delta$ については、容量比と違って変化する割合をデータとして使用していないから、一般のコン

デンサの特性と同じように低い温度を中心にして高い温度と比較を行なえば、当然 $\tan \delta$ の値は大きくなる。

5. ま と め

今回の実験は前回報告したなかから、最適条件を選び、窒素ガスふん囲気中で焼結体を、そしてさらに化成を行なって誘電体素子を作成した。すなわちアルミニウム粉末の成形圧は0.1~0.2 t、焼結温度は600°Cの条件を用いた。化成液の良否を画一的に決めることは濃度因子という変数を含んでいるだけになかなか困難ことが多い。そこで今回はリン酸二水素アンモニウム溶液を専ら化成液として用いた。この化成によってつくられた誘電体素子に二酸化マンガンの半導体付けを行ない、さらに銀陰極付けを行なった。このようにしてつくられたアルミニウム焼結形固体電解コンデンサについて各種の電氣的特性を測定し、粒度および成形圧などの影響を調べた。これらの測定結果からつぎのようなことがまとめられる。

(1) 電圧-電流特性 (V-I 特性) には粒度の違いによ

る影響はみられなかった。成形圧による影響は、0.2 t の場合が0.1 t に比べて、V-I 特性の曲線の傾斜が小さかった。

(2) 耐電圧は成形圧0.2 t と0.1 t の場合は、ほとんど影響はみられなかった。

(3) 化成液にリン酸二水素アンモニウム溶液を用いたが、濃度が0.1 % のとき化成して得られた誘電体素子の耐電圧は、他の濃度の場合と比較してもっとも小さく表われた。

(4) 各周波数における容量と $\tan \delta$ の値は、粒度の大きいほど(粒子の小さいほど)大きく、逆に容量比は小さくなった。

(5) 低い温度は高い温度の場合より各周波数における容量比は小さく、 $\tan \delta$ は大きく表われた。

(6) 電圧-電流特性以外のこれまでの電気的特性の測定値は、いずれも0.1 t と0.2 t の成形圧の相違による影

響はほとんどうけないように思われる。

本報告について、本大学、大久保芳随先生のご協力に
対し感謝の意を表します。(1973—2—9 受理)

文 献

- 1) 大熊, 根本, 第176回東京電機大学研究談会にて発表, (昭41.11.5)
- 2) 大熊, 根本, 電気四学会連合大会にて発表, (昭和42.4.29)
- 3) 大熊, 根本, コンデンサ評論, **20**, 6, 275 (1967)
- 4) 絵末冶金技術協会, 粉末冶金総説, 焼結機構粉末冶金技術講座1, 日刊工業新聞社(昭39)
- 5) T. H. Dedrick, A. Gerds, J. Appl. Phys, **20**, 1042 (1949)
- 6) G. L. Martin, et al, J. Electrochem Soc **107**, 332 (1960)
- 7) 大熊, 根本, 金属表面技術, **23**, 204 (1972)

日本と世界における防錆防食の歴史

——金属の生産と使用を含めて——

山 本 洋 一 著

表面処理ジャーナル社 B 5 版 213ページ
定価 2,000円(〒140円)

本書は昭和44年12月から「表面処理ジャーナル」誌に連載されている「日本と世界における防錆防食の歴史」の原始時代から1900年(明治33年)までの分をまとめたもので、この第1巻にひきつづき1900年から1945年までを第2巻, 1945年から1965年までを第3巻として刊行されるものである。

一般に歴史の書は多いが、その大部分は国家民族の栄枯盛衰を扱った戦乱戦争が内容であり、本書のような角度から眺めた生活文化史, 科学技術史はまれである。

考えてみれば、人類が金属を使い初めて以来防錆防食とは無縁でいらなかったはずであり、今日の文明も金属の恩恵なしには考えられないことである。しかし防錆防食はいわゆる境界学問といわれるとおり関連分野も広く、その上時間のファクターが乗ぜられる本書のようなテーマには、その量的規模を想像しただけで誰もが尻込みせざるを得ないものであった。いいかえれば、誰かが切り拓かねばならない原野であった。

ここにクワを入れられた勇断に著者の40年にわたる錆の研究に裏付けられた自負と執念を感じるとともにとかく安易な道に進みたがる私には無言の警策として受けとめるのである。

第1巻を読んで改めてこの感を抱くと同時に、平易に表現された興味深い内容の連続にページをめくる楽しみがつかない。一般のかたがたにも教養書として薦められる。

なかでも、今日ステンレスとして鉄鋼の代表的添加元素であるクロムが1819年ファラデーらの実験ではむしろ鉄をさびやすくする(Cr 3%以下)としている点や、Passivity の研究がすでに1782年ウェンツェル, 1785年ベルグマン, 1787年キルワン, 1790年カイルなどによって行なわれていたことなど注目される。

そして著者が自序で述べているように、70年代はテクノロジーアセスメントの時代であり、いままでの科学技術の発展を振り返ってみるためにも本書の意義は深い。

また、アルレニウスの電離説やプランク定数に対する著者の見解が述べられている点は、歴史書として異色であると同時に第1巻のハイライトといえよう。

ともあれ、莫大な資料を要したであろう本書が1人の手で誕生されたことに敬意を表するとともに、著者がその後記でも述べているように、多くの読者の協力によってさらに充実したものとなるための成長を続けていくことを期待する。(田尻勝紀)