

アルミニウム陽極酸化皮膜の電気絶縁性

－理研彙報、理化学研究所報告、宮田 聡の著書の紹介を中心に－

1. はじめに

アルミニウムの陽極酸化の可能性の研究は今から 160 年も前の 1846 年、Faraday により初めて行われたが、電気絶縁体としての研究は 90 年余年も前の 1914 年に、C.E. Skinner と L.W.Chubb がアルミニウムの表面に珪酸ソーダ水溶液中で陽極酸化を行い絶縁皮膜を製作したことにさかのぼる。我が国では、大正初期に科学技術と産業の振興を目指し、それまで使用してきた綿や絹に代わる電気機器用の優れた耐熱性の電気絶縁物の開発が急務となり、1924 年、理化学研究所において鯨井、植木両先生がしゅう酸を電解液として陽極酸化処理し、所要の耐熱性電気絶縁物の製作に成功している。

さらに、1928 年には宮田先生によりアルミニウム陽極酸化皮膜を高圧水蒸気で処理して完全封孔することにより電気絶縁性はもとより、耐食性、耐汚染性も一躍向上し、現在のアルミニウム陽極酸化皮膜となった。

現在、アルミニウム陽極酸化皮膜の電気特性の利用は非常に多岐にわたるが、本報では理化学研究所における研究開発の流れや皮膜の基本的性質について述べる。

2. 理研彙報や理化学研究所報告に見る研究開発の流れ

以下の表は理化学研究所において耐熱性電気絶縁物の作製に成功した前年の 1923 年（大正 12 年）から研究開発が終了するまでの 1961 年（昭和 36 年）の 39 年間の長きにわたる研究テーマ、研究内容のキーワードおよび研究者名を、同研究所発行の理化学研究所彙報および理化学研究所報告から取り出しまとめたものである。

皮膜の作製、封孔処理の有効性、様々な電気特性の測定、電気絶縁物としての応用等、広範で徹底した基礎研究が行われた。理化学研究所の指導と表面処理産業界のたゆまぬ努力により、今日のアルミニウム陽極酸化皮膜が存在する。

これらの研究報告書には貴重な内容が満載されており、我々、アルミニウム陽極酸化皮膜の研究開発や製造に携わる者はこれからの各種の機能性皮膜の創製に際しても、貴重な参考文献として改めて詳読することをお勧めしたい。

理化学研究所彙報及び理化学研究所報告に見る陽極酸化皮膜の研究の歴史

記載号	研究論文題名	副題・備考	執筆者
大正12年5月 研究彙報第2巻 第2号	電気絶縁材料の研究(第1編)	繊維質絶縁材料の吸湿性に関する研究	鯨井、小林、 鳥山
同上	電気絶縁材料の研究(第2編)	繊維質絶縁材料の絶縁抵抗と温度との関係	鯨井、赤平
第5巻 第6号	アルミニウム皮膜の絶縁性と その応用	皮膜生成の特性、皮膜の電氣的性質、機械的性質、2、3の応用	鯨井、宮田
第6巻 第11号	高電圧における誘電体の研究	誘電損失角の測定	瀬藤、宮田
第8巻 第11号	アルミニウムの酸化皮膜の化学薬品に対する抵抗	薬品に対する抵抗	瀬藤、宮田
第13巻 第11号	Al酸化皮膜の電解液(蔭酸)の補正	実験方法と結果	宮田、竹井
同上	Al陽極操作に対する不活動状態と防食に対する新処理法	酸化による不活動状態、不活動状態での絶縁破壊、腐食試験、耐酸、耐アルカリ、新防食法	宮田
第14巻 第8号	アルミニウム皮膜の三相交流直重量電解	多相電解電圧電流波形、電流効率、直流発電機の交流、三相交直重量	宮田
第15巻 第6号	漆膜の誘電性質	漆の性質、電圧特性、周波数特性	宮田
第16巻 第2号	アルマイトレコードについて	録音、雑音、録音限界、針の応力	宮田
第19巻 第2号	予め酸化皮膜をかける条件のAl陽極化成に及ぼす影響	電圧上昇率、火花電圧、交流酸化影響、蔭酸電解条件の関連	宮田
第19巻 第4号	化成最中のAl陽極の誘電特性	化成中の活性層、オシログラム解析	宮田
同上	化成中のAl陽極の周波数特性	等価回路、陽極容量、活性層容量	宮田
第19巻 第6号	酸化皮膜板を電解蓄電器に応用する際の付随的問題	電解透析、高温加熱焼成、化成最中の加熱、硫酸皮膜の加熱	宮田
昭和35年9月 理化学研究所報告 第36巻 第5号	電気絶縁物としてのアルマイト膜の湿度特性	膜の容量、誘電体損の測定方法、測定用電極、膜と大気湿分の平衡	宮田、古市
第37巻 第3号	硬質アルマイト皮膜は果たして多孔度が少ないか	多孔度の測定(誘電率法、比重法)	宮田、石和、 古市、高村

3. 宮田 聡著『陽極酸化』(日刊工業新聞社)に見る皮膜の基本的電気特性

1954年(昭和29年)、日刊工業新聞社から工業技術新書8として発刊されたこの著書は既に絶版されているが、アルミニウム陽極酸化皮膜の開発、製造に携わる我々関係者には基礎参考書としてますます貴重な存在となっている。本書に記載された電気特性に関する皮膜の基本特性値を列举してみる。

3.1 絶縁破壊電圧

皮膜の使用は耐熱性、熱伝導性、低電圧用に限られる。 $30\mu\text{m}$ のしゅう酸皮膜の交流50サイ破壊試験では電解直後で 10.3kV/mm を示し、これは同じ厚さの空気層の破壊電圧値に等しい。一方、これを蒸気封孔処理すると 14.5kV/mm に向上する。すなわち、皮膜厚さ $1\mu\text{m}$ あたり 14.5kV/mm で、蒸気封孔処理によりおよそ40%破壊電圧が向上する。

FranckensteinやZauscherの研究では、皮膜厚さが $55\mu\text{m}$ 以上になると急に空気層の約2倍の耐電圧を示す。これは膜厚化により空気通路が塞がれ、皮膜の表層部が加水して孔が塞がるためと考えられている。

3.2 固有抵抗

十分に乾燥したしゅう酸皮膜は測定温度 16.7°C で 300～1100V の印加電圧に対し、固有抵抗は $6.5 \times 10^{12} \sim 7.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ を示す。

測定温度と固有抵抗の関係は Franckenstein の研究によると、20°C で $4 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ 、100°C で $8 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ 、200°C で $7.7 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ 、300°C で $9 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ と発表されている。

3.3 誘電率

一般に絶縁材料は誘電材料とも呼ばれ、交流の電場において、誘電率の値とその安定性は電気絶縁体として重要な値である。アルミニウムの電解コンデンサにおいてアルミニウム酸化皮膜の作製を誘電体形成（化成）と呼ぶ場合が多く、一般に誘電率は $\epsilon \doteq 8.5$ を採用している。

宮田の研究はしゅう酸皮膜の場合、30V という低電圧化成で誘電率は 7.0～8.1 で、皮膜が厚くなると多孔化が進むため、誘電率は小さくなる。

100V の高電圧で化成した場合、誘電率は 9.0～11.3 を示す。高電圧化成の場合、膜厚化と含水分が多少多くなるため、誘電率は大きくなると説明している。皮膜自体の誘電率は 8.1 に近く、蒸気封孔処理したものはいずれも 8.2～9.5 である。

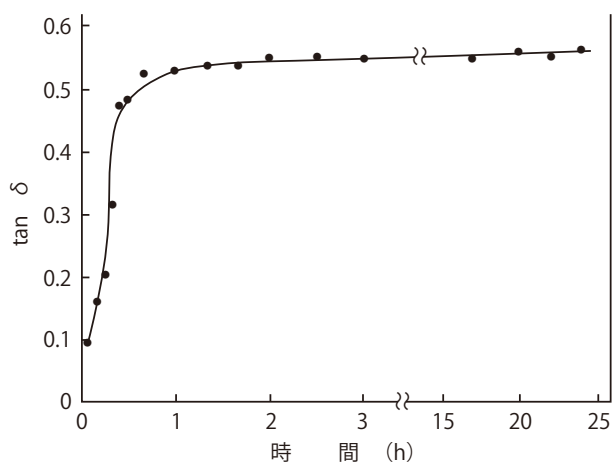
S.Guttin のしゅう酸皮膜は誘電率が 8.0、硫酸皮膜は 5.59 であるとしている。

3.4 電気絶縁物としての皮膜の温度特性³⁾

従来から皮膜は高周波損（誘電体損あるいは $\tan \delta$ と呼ばれる）が比較的大とされるが、空気中から吸収した水分によるもので、水分を徹底的に除去すると極めて優れた絶縁体となる。一例としてしゅう酸皮膜で、100c/s～20Mc/s の周波数域で $\tan \delta$ は 0.5×10^{-2} を示す。

3.4.1 皮膜中の湿分と大気中の湿分の平衡

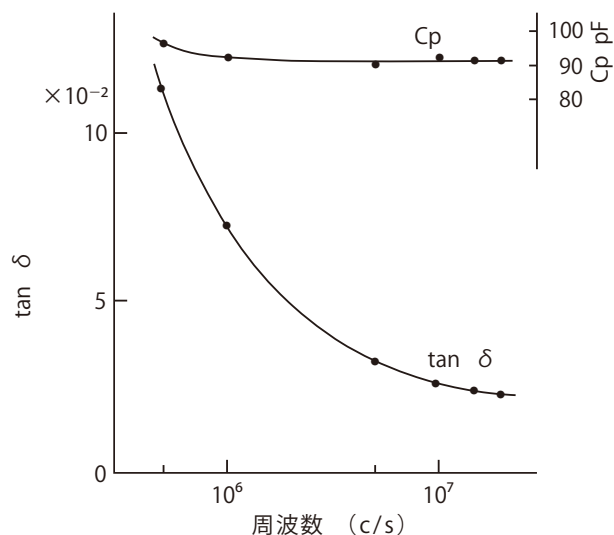
以下のグラフは 3% しゅう酸浴 18°C 電解による $17 \mu \text{m}$ 皮膜を、塩化カルシウム入りデシケータに入れて十分に乾燥後、相対湿度 50%、温度 20°C に維持した室内に放置し、誘電体損 $\tan \delta$ を測定した結果を示す。放置後 2 時間も経過すると最終値に達する。



皮膜中の湿分と大気中の湿分の平衡

3.4.2 多湿室内に放置された皮膜の誘電特性

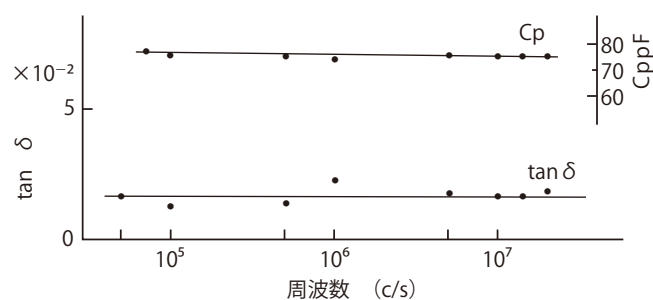
以下のグラフは皮膜中の湿分と待機中の湿分の平衡のグラフと同一の作製条件による皮膜を相対湿度 86%、室温 27°C に保持して、周波数を変化して等価並列容量 C_p と誘電体損 $\tan \delta$ を測定した結果である。容量 C_p は周波数に対し、さほど大きく変化しないが、 $\tan \delta$ の変化は大きく、特に 500Kc/s 以下になると変化が大きい。



多湿室温に放置された皮膜の誘電特性

3.4.3 乾燥状態に維持した皮膜の誘電特性

以下のグラフは上記 2 つのグラフと同一の作製条件による皮膜を 60°C で十分に乾燥後、塩化カルシウム入りデシケータ中で水銀電極を取り付け、24 時間保持後、外気に取り出して、 C_p と $\tan \delta$ を測定した結果である。完全に乾燥状態にある時は特性値の変化は全く認められず、安定であることがわかる。



乾燥状態に維持した皮膜の誘電特性

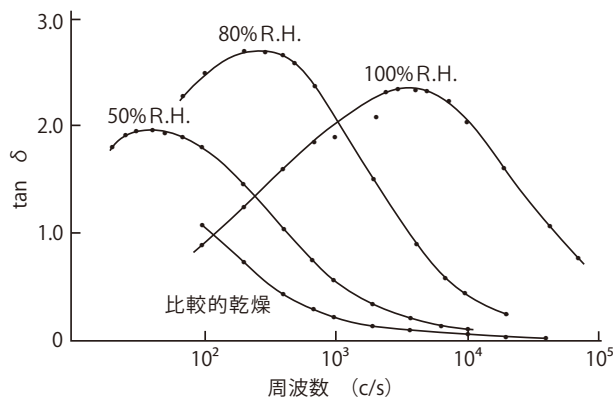
3.4.4 周波数領域と放置環境湿度の関係

3.4.4.1 低周波数の場合

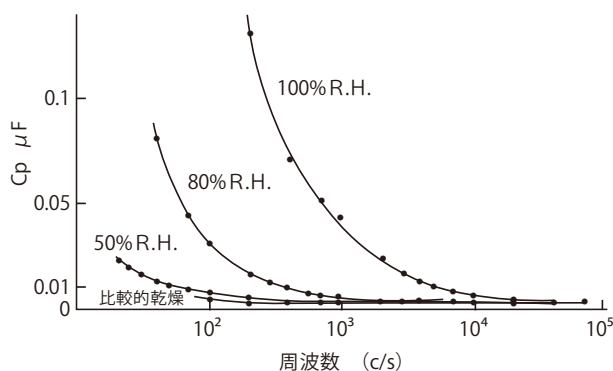
以下のグラフは上記と同一の皮膜を 60°C、1 時間加熱乾燥後、湿度を調整したデシケータ（乾燥状態、50%RH、80%RH および 100%RH の 4 水準）に入れ、デシケータ中で水銀電

極を取り付け、24 時間保持後、外気に取り出して、周波数 20c/s～100Kc/s の低周波領域で C_p と $\tan \delta$ を測定した結果である。測定室の環境は室温 25～26°C、相対湿度は 76～80% RH であった。

これらの図から C_p は周波数の低減とともに増加するだけであるが、 $\tan \delta$ の周波数特性はある周波数で極大値をとる。極大値を与える周波数は湿度が高くなるとともに高くなっている。 $\tan \delta$ を極大とする周波数は、湿度が 50%RH のとき 30～40c/s、80%RH のとき 200～300c/s、100%RH のとき 3～4Kc/s である。



低周波域の環境湿度と誘電体損の関係



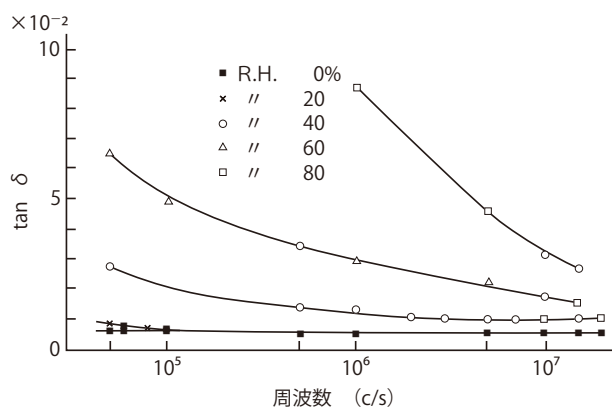
低周波域の環境湿度と容量の関係

3.4.4.2 高周波域の場合

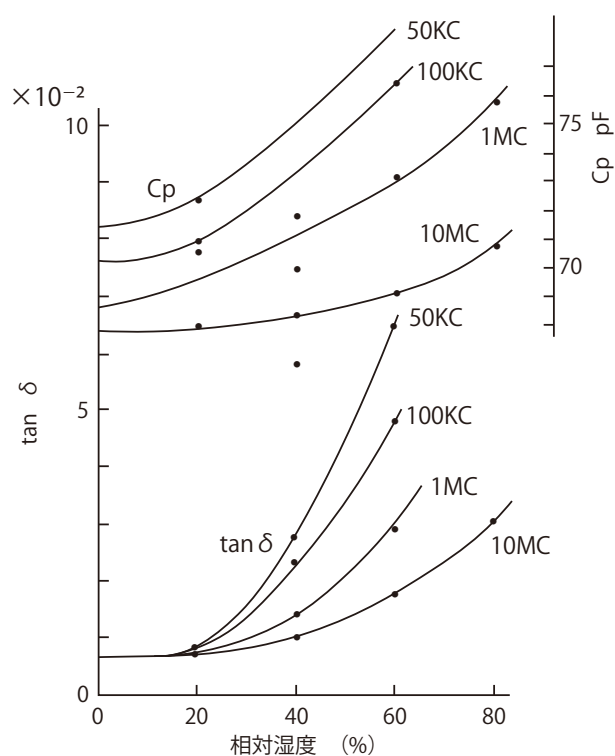
以下のグラフは 60°C、1 時間加熱乾燥後、相対湿度 0%、20%、40%、60%、80% に調整したデシケータ中に水銀電極を取り付け、15°C で 24 時間放置後、15°C、60%RH の室温で、周波数 50Kc/s～10Mc/s の高周波領域における C_p と $\tan \delta$ を測定した結果である。

これらの図から皮膜の $\tan \delta$ および C_p は相対湿度が増大するほど増加し、かつ、周波数の変化による $\tan \delta$ や C_p の変化も相対湿度が増大するほど顕著になることがわかる。

以上、基板はしゅう酸皮膜であり、現在、アルミニウム陽極酸化皮膜を扱う我々には少々縁遠くなった感さえあるが、これらの電気特性は皮膜の機能化を進めるうえで欠かせない重要な存在となっている。



高周波域の環境湿度と誘電体損の関係



高周波域の環境湿度と誘電体損及び容量の関係

3.5 耐熱性電気絶縁物としての当初の使用実績

皮膜はある電圧以上で電流を自由に通す性質（避雷器）、限界電圧以下では陽極側で電流遮断し、陰極側で電流通過する性質（整流器）、薄くて優秀な絶縁膜（蓄電器）としての特性を生かし、それぞれ実用されてきた。併せて皮膜が絶縁性、耐熱性、放熱性が良好なことから、当初から電熱器や電気機器の実用されてきた。

電熱器は以前は電気七輪と称して素焼き支持体にニクロム線を巻いて使用されていたが、これをこの皮膜、すなわちアルマイト製の支持体に変えて使用したところ、優れた熱効率が実証された。入力 1kW のとき、素焼き支持体のニクロム線の温度は 540°C であるが、容器の水を蒸発しきる時間は 44 分を要した。一方、アルマイト製支持体のニクロム線の場合は、ニクロム線の温度が 450°C であるものの、水を蒸発しきる時間は 36 分で、素焼き支持体に巻いたニクロム線の場合に比較し、18% の加熱時間の短縮となっている。この特徴を利

用してスペースヒータ、暖房用電熱器、誘導型電熱器あるいは投げ込み電熱器に実用された。

電気機器への利用は、①油無しでも 40%の過負荷に耐える柱上変圧器、②過負荷になると銅線よりも効率がよいため、間歇的に過負荷状態になる、例えば電車モートルに好適な誘導電動機の巻き線、③小型ドリルのモーター巻き線、④パーマネントウェーブ付属品、⑤皮膜に可とう性が必要なため、蒸気処理後、400℃加熱で脱水し可とう性を付与した選鉱、運搬、過負荷耐性、熱塊運搬等のための電磁石用巻き線、⑥例えば誘電率が比較的高く、皮膜を重ねて過負荷のかかるコンデンサ、例えば鉄道の信号用として交流を通し、直流を遮断する過負荷対応コンデンサに使用された。

産業界で重厚長大型工業が栄えた当時、通常のマグネットワイヤ（巻き線）の素材である銅の価格も高騰したため、アルマイト電線は一挙に用途が拡大した時期もある。以下の表は当時の主な使用分野を示したものである。

アルマイト電線の主要用途

用途	従来の巻線材料	アルマイト線の形状
マグネチックセパレータ	ホルマール	丸
原子力用特殊コイル	ガラス巻	丸、平角
電動式加振器	ホルマール	丸、平角
テレビカメラ収束コイル	ホルマール	丸
リフティングマグネット	裸銅線＋マイカ	平角
過電流式リターダ	ホルマール	平角
金属溶解用インダクションヒータ	ガラス巻	平角
アークウェルダ	裸銅線＋マイカ	平角
乾式トランス	ガラス巻	平角
映写機用モートル	ガラス巻	丸
放射線治療機器		平角

4. 現在の使用状況

これまで述べた宮田の文献から離れるが、従来の用途は電気機器用に加工性を生かし、意匠性を求める用途が多いが、近年、機器の高性能化、小型化により軽量性、放熱性、非磁性を求める製品用途が拡大している。電気機器は重電機器、家庭電器、産業用電子機器、電子部品・デバイスの4分類に分類される。以下の表はこれらの4分野の中の家庭電器におけるアルミニウムの適用事例を示す。

対象製品はテレビ、VTR、照明器具、ジャー炊飯器、内釜外側、オーディオ機器部品の表面処理としてアルミニウム陽極酸化皮膜が採用されているが、それらの求める機能は意匠、印刷性、反射特性、軽量、加工性、熱伝導性、耐食性が主目的となり、電器特性機能上の利用は極めて少ないようである。

家電機器におけるアルミニウムの適用事例

機種名	部品名	材料	表面処理	使用理由(要求特性)
冷 蔵 庫	エバポレータ	A1050P-II 22	塗装	熱交換、耐食性
	コンプレッサーのロータリー	純アルミ99.7%ダイカスト	なし	導電性、加工性、軽量
	コンプレッサーのシリンダーヘッド	ADC10	なし	加工性、軽量
	アキュムレーター	A1050TD-II 14	なし	加工性、耐食性
ル ー ム エ ア コ ン	エバポレータ	A1050C-II 22	塗装または化成処理	熱交換、軽量、耐食性
	コンデンサ	A1100P-II 22		
	モーター部のローター	純アルミ99.7%ダイカスト	なし	導電性、加工性、軽量
洗 濯 機	飾り板	A1050P	印刷後クリアー塗装	意匠、印刷性
	主軸受、Vプーリー	ADC12	化成処理(主軸受)	加工性
	バスケット取付金具	ADC12	化成処理	加工性、軽量
	モーター部のローター、ローターコア	純アルミ99.7%ダイカスト	なし	導電性、加工性、軽量
テ レ ビ	ヒートシンク	A1200P-H24	塗装	加熱
	ネームプレート	A1050P-H24	アルマイト	意匠、印刷性
	ブラウン管、エレクトロンシールド	A3003P-0(はく)	なし	遮へい効果
V T R	ドラム	A2218-T6	なし	非磁性、耐摩耗性、加工性
	ドラムベース	ADC10	なし	非磁性、加工性
	ネームプレート	A1100P-H	アルマイト	意匠、印刷性
	ヒートシンク	A1100P	塗装	放熱
照 明 器 具	反射鏡	A1080P	アルマイト、その他	反射特性、軽量、加工性
	ボックス	ADC12	塗装	加工性、軽量
ジャー炊飯器	外釜	A1200P-O	化学研磨	シーズヒーターからの赤外線反射、深絞り加工性
	内釜	A3003P	内側:フッ素樹脂コーティング 外側:アルマイト	熱伝導性、深絞り加工性、耐食性
	内ブタ	A1100P-II 24	アルマイト	外ブタのヒーターからの熱伝導
オーディオ機器	フロントパネル	A6063S-T5	アルマイト	加工性、耐食性
	ヒートシンク	A6063S T5	アルマイト有り、なし	熱伝導性、軽量

5. 皮膜の整流特性

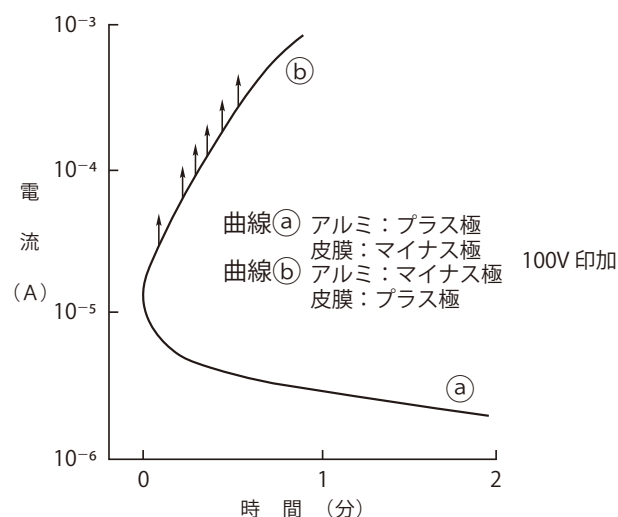
アルミニウム陽極酸化皮膜の電気特性の中で、3.5 項に一部紹介されている皮膜の整流特

性について十分理解しておく必要がる。

皮膜は空気中の水分がまったく存在しない場合、オーム抵抗体であるが、電解質残留成分や高湿度環境の水分から乖離して皮膜に進入した H^+ はプロトン電流として皮膜からアルミニウムに向かう電流は流れるが、逆の方向にはプロトンの供給がないため、電流は流れない。以下のグラフはこの皮膜の整流特性を示すものである。

H^+ によるプロトン電流が流れた場合、皮膜とアルミニウムとの界面では H^+ は H_2 となり、体積膨張による機械的な皮膜破壊により、絶縁は気を引き起こす。

一方、印加極性を逆転して皮膜をマイナス、アルミニウムをプラスに印加すると、空気中の水分から分離した OH^- はアルミニウム側に移動し、絶縁低下した皮膜の絶縁性を修復する場合があると言われている。グラフは相対湿度 75% の高湿度環境で皮膜とアルミニウムに極性を変えて 100V を印加した場合の伝導電流と時間曲線を示す。グラフ中の、a はアルミニウム側をプラスとし、b はアルミニウム側をマイナスとした場合である。一般に陽極酸化皮膜には宮田が発明、工業化した加圧水蒸気封孔や沸騰水封孔が施され、絶縁性の低下を防止している。

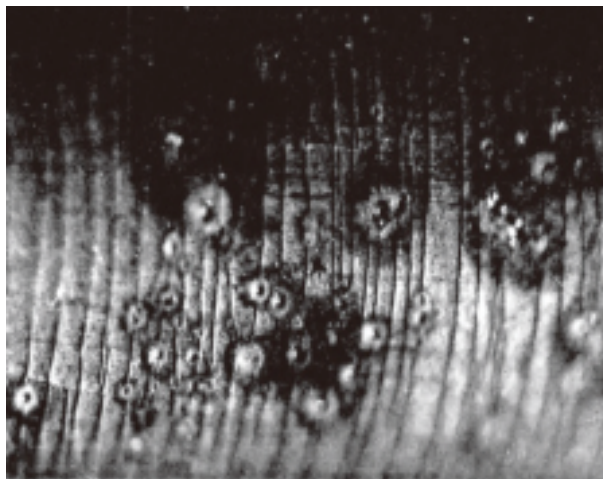


湿度 75% において皮膜を流れる電流の時間変化

6. 皮膜のクラックと電気絶縁性⁸⁾

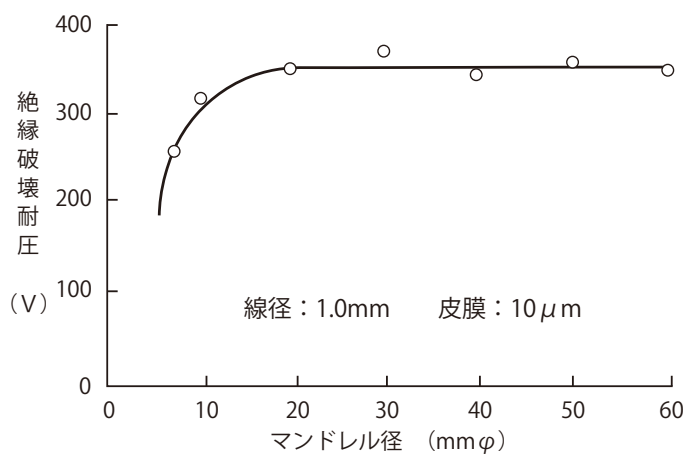
アルマイト電線等、電気絶縁物としての皮膜製品を取り扱ってみると、皮膜の絶縁破壊点のほとんどが皮膜のクラックもしくはクラックの近傍に発生している。クラックには湿分が凝縮しやすく、水分となって皮膜の絶縁抵抗の低下を来し、この場所で早期に絶縁破壊を生じるものと考えられる。以下の写真は直径 2mm のワイヤーに厚さ 10 μm の皮膜を作製し、直径 100mm のリール（巻き取りリール径/ワイヤー直径=50 倍相当）に通常の手順で巻き取った後、交流絶縁破壊試験を行った試料の絶縁破壊痕跡を示す。

グラフは直径 1mm で皮膜厚さ 10 μm のアルマイト電線を直径の異なるマンドレルに巻きつけて強制的に皮膜表面にクラックを発生させた後の絶縁破壊電圧を示したもので、以下の表に示すように皮膜のクラックレス状態を保つためには非常に僅かな伸び限界値ではあるものの、ワイヤー状の絶縁物の絶縁破壊耐圧であれば、およそ 20 倍以上のリールやマンドレルに巻き取った場合の曲げ変形伸びで発生するクラックの影響は見られない。



500 μ m

アルマイト電線のクラック部での絶縁破壊跡



アルマイト電線の屈曲特性

陽極酸化皮膜のクラックレス加工のための実験による伸び限界値

膜厚	1 μ m	3 μ m	7 μ m	18 μ m
伸び限界	0.5% 以下	0.2% 以下	0.15% 以下	0.1% 以下

7. あとがき

以上、日本の陽極酸化皮膜の発祥の地である理化学研究所の多数の研究報告書と、宮田聡先生の著書『陽極酸化』に記述された電気特性を整理してみた。これらの優れたバイブルを十分理解し、今後もアルマイトの機能化に対処していくことが必要である。