

金属炭酸塩・水酸化物による トリ－劣化抑制効果

令和元年度

三重大学大学院 工学研究科 電気電子工学専攻

有機エレクトロニクス研究室

学籍番号 418M225

中村 恭太郎

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的	2
1.3 トリー劣化	2
1.4 エポキシ樹脂	3
1.5 充填剤	3
1.6 分解温度	4
1.7 金属炭酸塩	6
1.7.1 炭酸カルシウム	6
1.7.2 炭酸ストロンチウム	6
1.7.3 炭酸マグネシウム	7
1.8 金属水酸化物	7
1.8.1 水酸化アルミニウム	7
1.8.2 水酸化マグネシウム	8
1.9 金属水酸化物のトリー劣化抑制効果	8
第2章 課電寿命の充填量依存性・粒径依存性	10
2.1 緒言	10
2.2 実験方法	10
2.2.1 概要	10
2.2.2 試料作製	12
2.3 実験結果及び考察	25
2.3.1 充填量依存性	25
2.3.2 粒径依存性	28
2.4 結言	30
2.4.1 充填量依存性	30
2.4.2 粒径依存性	30
第3章 課電寿命の分解温度依存性	31
3.1 緒言	31
3.2 実験方法	31
3.3 実験結果及び考察	31
3.4 結言	34
第4章 総括	35

4.1 充填量依存性・粒径依存性	35
4.2 分解温度依存性.....	35

第1章 序論

1.1 研究の背景

絶縁材料は、電気・電子機器の動作原理に直接関わることこそないが、電圧を維持し、機器がその機能を発揮するのを助けるという受動的役割を担うことが多い。絶縁材料としては、固体、液体及び気体がい用いられていて固体絶縁材料としては高分子が広く用いられている。機器を構成する他の材料、例えば導体材料や磁性材料などに比べ、高分子絶縁材料は劣化しやすいため、使用する絶縁材料の良否と使用法の適否が機器の性能、寿命及び信頼性を左右する。

充填剤は天然鉱石を粉砕したものを増量剤として用いられたことから始まり、プラスチックの弾性率や耐熱性の改善、さらには導電性や磁性などの機能付加を目的に用いられてきた。そして、近年ではナノ粒子を充填剤として用いた研究が行われている。充填剤の制御技術あるいは高性能化技術が進歩したことで、プラスチックは高性能化し、複合材料としての価値が付加された。このように、充填剤の活躍の場はますます広がりつつあり、そのためにも充填剤をよく知り上手く使いこなすことは重要である。

当研究室は高電圧下で用いられる絶縁体の主な絶縁破壊原因であるトリー劣化に着目し、絶縁体の寿命向上を目的とした研究を行ってきた⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。トリー劣化を完全に防ぐことは困難なため、トリーの伸展を遅らせるという方針で研究を進めた結果、充填剤として金属水酸化物を用い、トリーの伸展を遅らせることに成功した。これは、金属水酸化物が脱水する際の吸熱反応による作用である。

この研究過程において、トリーに曝された金属水酸化物粒子を電子線回折分析すると、粒子表面でしか脱水反応が行なわれていないことが判明した。これは、充填された金属水酸化物粒子の表層部しかトリー劣化抑制に寄与していないことを意味しており、より小さい金属水酸化物粒子を用いても同様のトリー劣化抑制効果が得られることが推測された。

さらに、難燃効果の研究においては、充填剤の粒径が小さいほど活性度が上がり、効果が向上したという研究結果が報告されている⁽⁴⁾。トリー劣化抑制効果及び難燃効果はいずれも充填剤の吸熱反応を利用している。そのため、難燃効果と同様にトリー劣化抑制においても充填剤の粒径を小さくすることで効果が向上するのではないかという仮説が浮上した。この仮説を確かめるべく、トリー劣化抑制に対する充填剤の粒径が及ぼす影響を調査した。

また、最適な充填量についての研究も不十分であった。トリー劣化抑制効果は吸熱反応により引き起こされるため、充填量を増加させて総吸熱量を増大させることで抑制効

果の向上が期待できる。しかしエポキシ樹脂と充填剤の界面の接着性が悪いとそれが欠陥となって、トリー劣化抑制効果を打ち消す可能性を持つことも考慮しなければならない。この論文では充填量がトリー劣化抑制効果に及ぼす影響についても調査した。

1.2 研究の目的

この研究の目的は、①金属炭酸塩・水酸化物充填剤の粒径・充填量がトリー劣化抑制効果にどのような影響を及ぼすかを検証すること②金属炭酸塩・水酸化物充填剤の分解温度の違いがトリー劣化抑制効果にどのような影響を及ぼすかを検証することである

1.3 トリー劣化

高電圧下で使用される絶縁体中では、ボイドや剥離などの欠陥部分に発生する高電界により局所的な放電が起こる。これにより絶縁体が分解され気化することにより樹枝状の放電路が形成される。これを電気トリーといい、トリーによる劣化をトリー劣化と呼ぶ。電気トリーは通常は直径数 μm 以下の中空パイプであり、その中は分解ガスで充満している。電圧印加後のトリーの発達状況は発生までの潜伏期と、その後のトリー伸展期からなる。

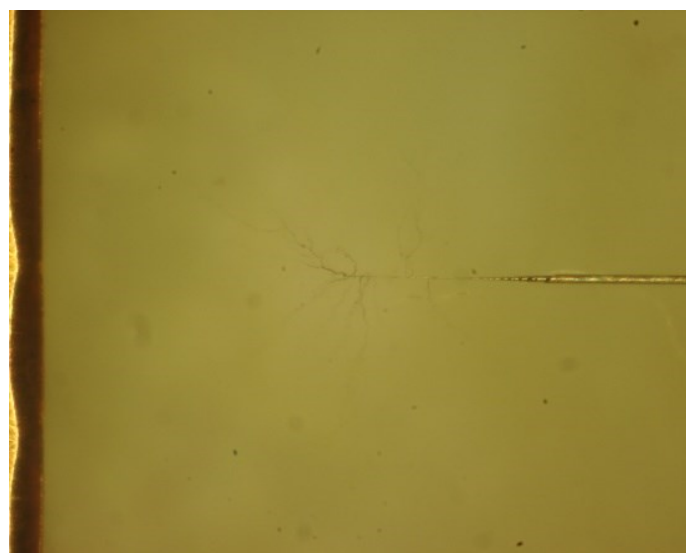


図 1.1 電気トリー

1.4 エポキシ樹脂

エポキシ樹脂とは環状のエポキシ基を分子鎖の両端にもつ樹脂である。プレポリマーと呼ばれるエポキシ化合物と硬化剤を反応させて、架橋構造を作り硬化させる。種々のプレポリマーや硬化剤を用いることにより、特性を広い範囲にわたって変化させることができる。また、金属などとの接着性、耐水性、耐薬品性に優れ、硬化の際の収縮が小さく寸法精度を保ちやすいといった特徴、さらには優れた電気絶縁性を有している。したがって、エポキシ樹脂注形品は、絶縁スペーサーや碍子などとして大型電力機器絶縁に多用されるなど、熱硬化性樹脂の中では最も重要な絶縁材料となっている。エポキシ樹脂の特徴を表 1.1 に示す。図 1.2 に今回使用したビスフェノール A 型エポキシ樹脂の分子構造を示す。

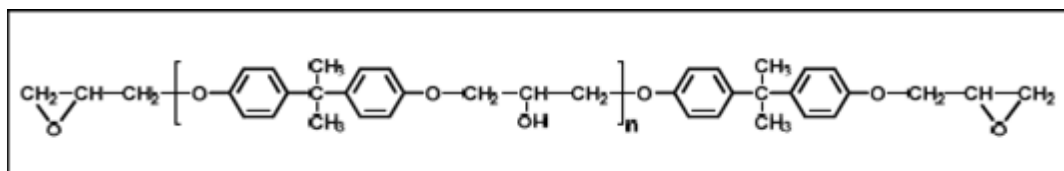


図 1.2 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

表 1.1 エポキシ樹脂の特徴

密度 [g/cm]	引張強さ [kg/mm ²]	比誘電率 (60Hz) (20°C)	誘電正接 (60Hz) (20°C)	絶縁破壊の強さ [kV/mm] (厚さ 3mm 程度)	体積抵抗率 [Ω・cm] (20°C)	許容温度 [°C] (連続)
1.11~1.40	3~9	3.5~5.0	0.2~1	16~20	10 ⁵ ~10 ⁷	120

1.5 充填剤

アメリカ材料試験協会(ASTM)には充填剤の定義として「強度や各種性質を改良するために、あるいはコスト低減のためにプラスチックに添加される比較的不活性な物質」と記されている⁽⁵⁾。近年、充填剤の利用範囲は塗料や接着剤、紙、金属、セラミックにまで広がってはいるが、最も主要な利用用途は高分子の高機能化、高付加価値化である。充填剤の基本的な役割は主にコスト低減、物性改善、機能付与及び加工性改善の 4 つに分類できる。本研究での充填剤の役割は物性改善である。充填剤は性質改善のために用いられるが、高分子材料との組み合わせによっては、酸性、塩基性の化学的性質及び安定吸着剤のような物理的性質により、母体自体に悪影響を及ぼす場合や安定剤の効果を減少させる場合もあるため、充填剤の選択は慎重に行う必要がある。

1.6 分解温度

今回使用する金属炭酸塩・水酸化物の分解温度を示差走査熱量計(DSC)、熱重量示差熱分析装置(DTA)を用いて測定した。炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムの DSC 測定結果を図 1.3 に示す。また、それぞれの分解開始温度、分解ピーク温度を表 1.2 に示す。

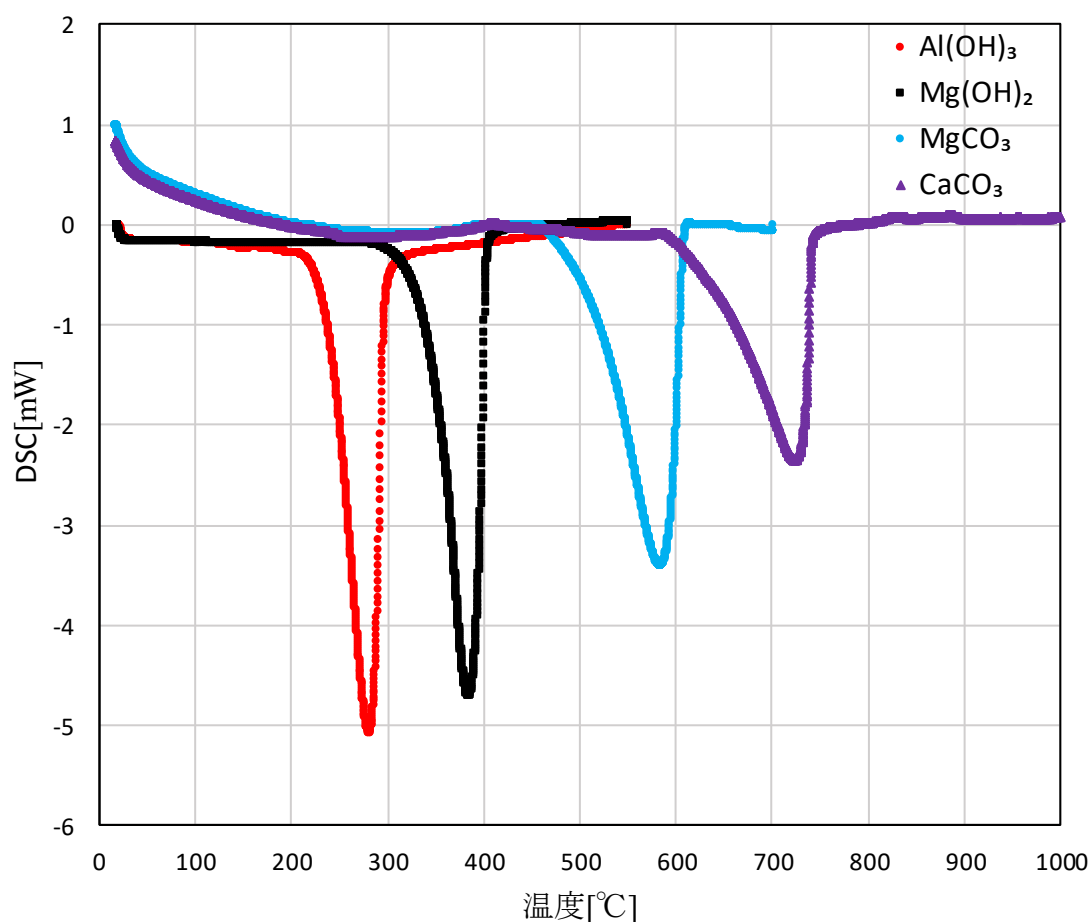


図 1.3 DSC 測定結果

表 1.2 DSC 測定結果

	分解開始温度[°C]	分解ピーク温度[°C]
Al(OH) ₃	240	280
Mg(OH) ₂	340	380
MgCO ₃	500	580
CaCO ₃	620	720

次に炭酸ストロンチウムの DTA 測定結果を図 1.4 に示す。また分解開始温度、分解ピーク温度を表 1.3 に示す。

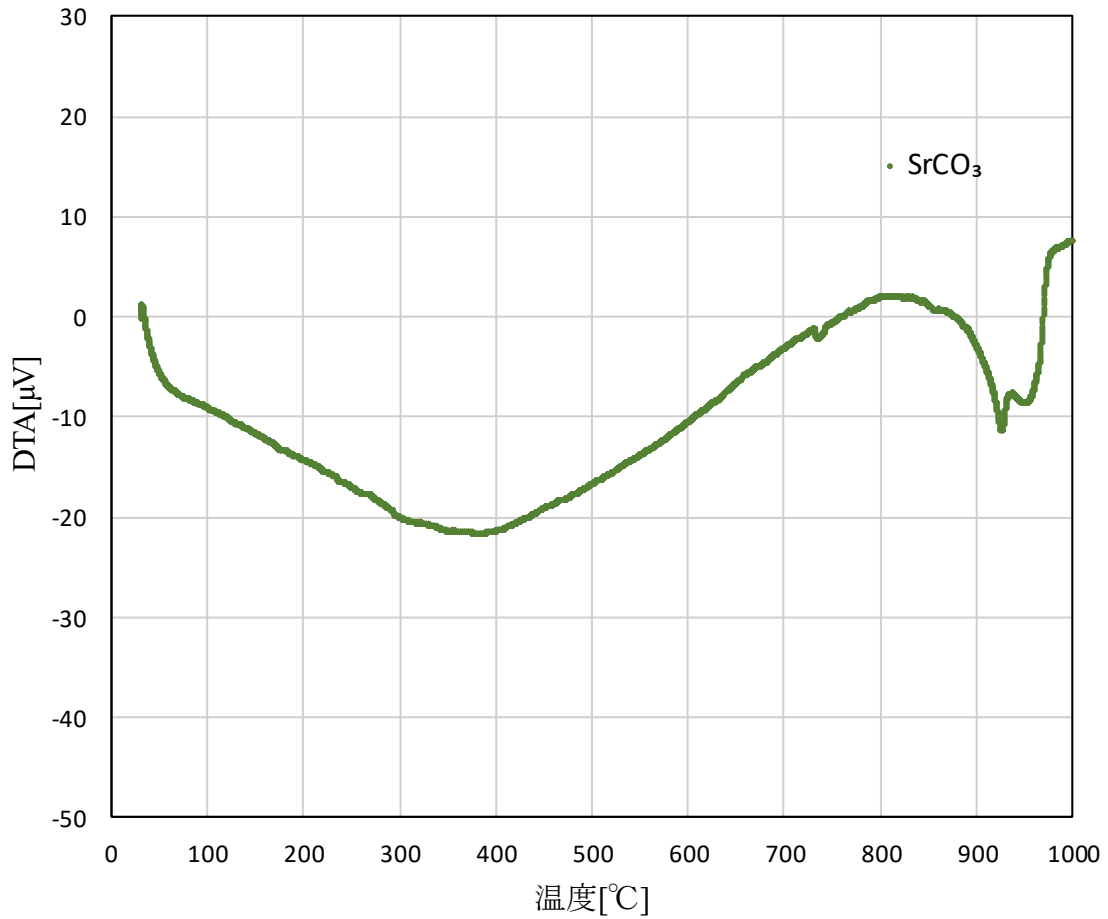


図 1.4 DTA 測定結果

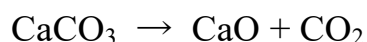
表 1.3 DTA 測定結果

	分解開始温度[°C]	分解ピーク温度[°C]
SrCO ₃	830	920

1.7 金属炭酸塩

1.7.1 炭酸カルシウム

無色結晶または白色粉末であり中性の水にほとんど溶けず、塩酸などの強酸と反応して二酸化炭素を放出する性質がある。また、水酸化カルシウム水溶液に二酸化炭素を吹き込むことで生成される。自然界では貝殻やサンゴの骨格、石灰石、大理石として存在する。600°Cで以下の吸熱を伴う分解反応が生じ酸化カルシウムへと変化する。



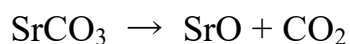
炭酸カルシウムの特徴を表 1.4 に示す。

表 1.4 炭酸カルシウム

式量	密度 [g/cm ³]	分解開始温度 [°C]
100.087	2.711	600

1.7.2 炭酸ストロンチウム

斜方晶系で霰石型構造をとる無色結晶であり、アルカリ土類金属の炭酸塩としては水に対する溶解度が最も小さい。ブラウン管やフェライト磁石の原料などとして用いられ、自然界にセレストライト鉱石として存在する硫酸ストロンチウムを原料として生成される。水酸化ストロンチウムの水溶液に二酸化炭素を吹き込むと炭酸ストロンチウムが沈殿する。830°Cで以下の吸熱を伴う分解反応が生じ酸化ストロンチウムへと変化する。



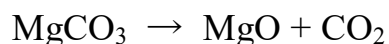
炭酸ストロンチウムの特徴を表 1.5 に示す。

表 1.5 炭酸ストロンチウム

式量	密度 [g/cm ³]	分解開始温度 [°C]
147.63	3.70	830

1.7.3 炭酸マグネシウム

中性の水やエタノールにほとんど溶けない無味無臭の白色粉末である。天然ゴムや合成ゴムの増強剤、耐火・断熱材料、化粧品添加物、食品添加物として用いられる。自然界ではマグネサイトとして産出する。マグネシウム塩水溶液に炭酸ナトリウムを加えると炭酸マグネシウムが沈殿する。500°Cで以下の吸熱を伴う分解反応が生じ酸化マグネシウムへと変化する。



炭酸マグネシウムの特徴を表 1.6 に示す。

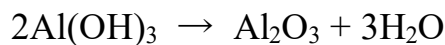
表 1.6 炭酸マグネシウム

式量	密度 [g/cm ³]	分解開始温度 [°C]
84.31	2.958	500

1.8 金属水酸化物

1.8.1 水酸化アルミニウム

中性の水にほとんど溶けない白色粉末である。医療品や吸着剤、緑色顔料として用いられる。ボーキサイトを水酸化ナトリウムの高温水溶液に溶かし、ろ過した溶液を冷却すると水酸化アルミニウムが生成される。230°Cで以下の吸熱を伴う脱水反応が生じ酸化アルミニウムへと変化する。



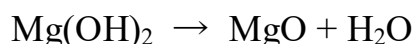
水酸化アルミニウムの特徴を表 1.7 に示す。

表 1.7 水酸化アルミニウム

式量	密度 [g/cm ³]	分解開始温度 [°C]
78	2.42	230

1.8.2 水酸化マグネシウム

中性の水にほとんど溶けない白色粉末である。自然界では水滑石として産出し、酸化マグネシウムと水との反応、またはマグネシウム塩の水溶液にアルカリを加えると得られる。プラスチックやゴム、接着剤などに充填され、難燃剤として用いられる。また分解温度が高いため、難燃製品において比較的高い温度で成型加工される場合に使用される。熱に安定であり無毒で環境に優しい物質である。340°Cで以下の吸熱を伴う脱水反応が生じ酸化マグネシウムへと変化する。



水酸化マグネシウムの特徴を表 1.8 に示す。

表 1.8 水酸化マグネシウム

式量	密度 [g/cm ³]	分解開始温度 [°C]
58.32	2.36	340

1.9 金属水酸化物のトリー劣化抑制効果

当研究室の先行研究では以下の実験結果が判明している⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

1. エポキシ単独試料はトリーの伸展が早く、水酸化マグネシウム充填試料は 0.2mm 程度伸展してから抑制された。エポキシ単独試料のトリーは細く枝分かれが少なく、比較的電界方向に直進していた。一方、水酸化マグネシウム充填試料は、エポキシ単独試料よりも大幅に枝分かれが多かった。
2. 水酸化マグネシウム 15phr 試料の絶縁破壊時間は、エポキシ単独試料に比べ、印加電圧 15kV~22.5kV で 10 倍程度、30phr 試料で 100 倍程度絶縁破壊までの時間が延びることが確認できた。これは前述の枝分かれの多いトリーの特徴による効果が反映している。形状の違う粒子 3 種類の水酸化マグネシウムを用いて実験したが、いずれの粒子も効果に大きな違いはみられなかった。水酸化マグネシウム粒子をカップリング剤処理した方が、さらに絶縁破壊までの時間は延びる傾向があった。これは、粒子と樹脂の界面の密着性が向上するためと考えられる。
3. トリー中にある水酸化マグネシウムは細かく分解され、脱水・吸熱反応のための初期から形態が変化していた。形態変化は粒子の全体でなく、トリーの接したごく表層 (0.2μm 以下) で生じていることが分かった。トリー近くの位置の電子線回

折では、水酸化マグネシウムと酸化マグネシウムの共晶の回折像が得られた。酸化マグネシウムの存在で、脱水・吸熱反応は粒子のごく薄い表面層で起きていることが確認できた。

以上の結果から、総合的に考えるとトリー細管内で生じる部分放電のエネルギーは金属水酸化物粒子の形態変化を伴う脱水・吸熱反応に消費され、その分エポキシ樹脂の劣化が抑えられトリーの伸展が遅くなると考えられる。トリーの伸展が抑えられている間に粒子の形状変化によりトリーの枝分かれが生じ、それに伴い部分放電エネルギーが分散されることやトリー先端での電界が弱くなり、更にトリーの伸展が遅くなり、エポキシ単独試料に比べて破壊までの時間が 100 倍以上も延びたものと考えられる。

また、水酸化マグネシウムの表面をシラン系カップリング剤で処理した方が効果は大きく、絶縁破壊までの時間がさらに延びる。

以上の様に、金属水酸化物である水酸化マグネシウムはトリー劣化抑制剤としての機能を持つものが確認できた。

第2章 課電寿命の充填量依存性・粒径依存性

2.1 緒言

当研究室で水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの高温になると大きな吸熱を伴った脱水あるいは脱炭酸反応を示す充填剤がトリー劣化を抑制することを見出し報告してきた⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。その中で、分解反応が生じているのは充填剤表面から約 $0.1\mu\text{m}$ のごく薄い層だけで、充填剤内部は分解反応が生じていないことを見いだした。その場合には大きな粒径の充填剤の内部はトリー抑制に寄与できず、充填剤の粒径はトリー抑制効果に大きな影響を及ぼすことが考えられる。

本報告では粒径の異なる炭酸カルシウムを用いて、粒径がトリー劣化抑制に及ぼす影響について検討した結果を報告する。また、トリー劣化抑制効果は吸熱反応により引き起こされるため、充填量を増加させて総吸熱量を増大させることで抑制効果の向上が期待できる。しかし、エポキシ樹脂と充填剤界面の接着性が悪いとそれが欠陥となって、トリー劣化抑制効果を打ち消す可能性を持つことも考慮しなければならない。ここでは充填量がトリー劣化抑制効果に及ぼす影響について炭酸カルシウム・炭酸ストロンチウムを用いて検討した結果も報告する。

2.2 実験方法

2.2.1 概要

所定の電圧を試料に印加し、電極間が絶縁破壊するまでの時間を計測する。当研究ではトリー劣化抑制効果の評価を目的としてこの試験を行うため、トリーが電極間を絶縁破壊させるまでの時間を比較する必要がある。そこで、課電寿命の平均値が約数十分から数十時間となるよう、試験電圧を 17.5kV に設定した。

本来、トリーは発生までに時間を要するが、試験の便宜を図るため針電極を先鋭化した。タングステンを用いてトリー発生までの時間を極端に短くし、トリー成長速度の長短を比較した。

薄葉試料に交流定電圧源を接続し、 1kV/s で 17.5kV まで昇圧する。 17.5kV になってから試料の電極間が絶縁破壊されるまでの時間を測定し、それらの相乗平均値を課電寿命とした。試料はそれぞれ $5\sim 15$ 個ずつ作製し、課電寿命の平均値を比較した。ただし、昇圧中に破壊した試料の測定データは省いた。

○充填量依存性

平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを充填した試料を 5phr 間隔で作製し、それぞれの充填量の課電寿命の相乗平均値を比較する。平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムは神島化学工業(株)で製造された「ナノ炭カル分散液」を用いた。

また同様に、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の炭酸ストロンチウムを充填した試料を 15phr までは 5phr 間隔、60phr までは 15phr 間隔で作製し、それぞれの充填量の課電寿命の相乗平均値を比較する。平均粒径 $1\mu\text{m}$ の炭酸ストロンチウムは本荘ケミカル(株)で製造された「炭酸ストロンチウム」を用いた。

○粒径依存性

平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 及び $3.7\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを充填剤として用いて試料を作製し、課電寿命の相乗平均値を比較した。平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 及び $3.7\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムはそれぞれ神島化学工業(株)で製造された「ナノ炭カル分散液」、「カルシーズ」、「BET 比表面積 $30\text{m}^2/\text{g}$ 」を用いた。

2.2.2 試料作製

○使用機器

以下に実験に使用した機器を示す。

- 攪拌機
エポキシ樹脂の攪拌に使用した。



図 2.1 攪拌機（製造：AS ONE、型番：SM-102）

- マントルヒーター
攪拌の際、試料の温度を 60°C に保つために用いた。



図 2.2 マントルヒーター（製造：AS ONE、型番：HB-300T）

- 真空脱泡系
エポキシ樹脂中のボイド除去の目的で使用した。



図 2.3 真空脱泡系（上〔製造：ULVAC、型番：GP-S1〕
左下〔製造：EDWARDS、型番：A654-01-904〕
右下〔製造：ETTAS、品番：AVO-310NB〕）

- 乾燥機
エポキシ樹脂を硬化させるために用いた。



図 2.4 乾燥機（製造：YAMATO、型番：DS400）

- 交流定電圧源
耐電圧試験での電圧印加に使用した。



図 2.5 交流定電圧源（製造：京南電機、型番：YPA-00520）

- 光学顕微鏡
電極間距離の調節、トリーの観察に使用した。



図 2.6 光学顕微鏡（製造：SONIC、型番：DSC04F-560011）

- 電子プローブ微小分析装置
試料断面の観察に用いた。



図 2.7 電子プローブ微小分析装置（製造：日本電子(株)、型番：JXA-8530F）

- 走査型電子顕微鏡
試料断面の観察に用いた。



図 2.8 走査型電子顕微鏡（製造：日立 型番：S-4000）

○材料

- ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂（製造：ナガセケムテック(株)、商品名：EPOXY RESIN CY225）
- 変性脂環式酸無水物（製造：ナガセケムテック(株)、商品名：HARDENER HY925）
- タングステン線（製造：(株)ニラコ、直径：30 μm ）
- 銅箔（製造：(株)ニラコ、品番：UC-113243、厚さ：30 μm 、形状：図 2.1 参照）
- スライドガラス（製造：松浪硝子工業(株)、品番：S1225、厚さ：1.2～1.5、形状：76×26mm）
- シリコンボンド（製造：コニシ(株)、商品名：バスボンド Q、品番：#04888）
- 銅線（長さ：約 5cm）
- はんだ（製造：石川金属(株)、商品名：スーパーロジン GXB）

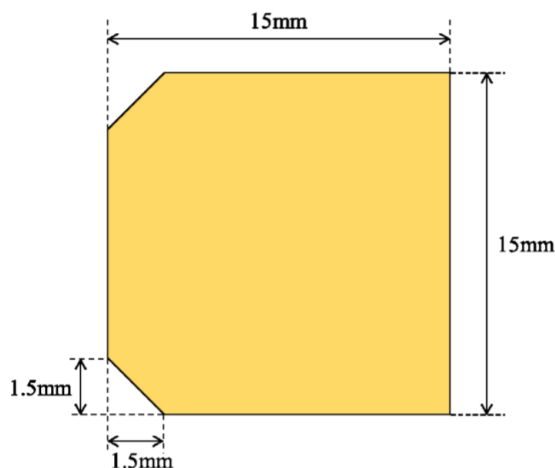


図 2.9 銅箔の形状

○タングステン針電極の作製

タングステン針電極は電解研磨にて作製した。タングステン線に図 2.10 の回路を用いて 4A の直流電流を流すと金リング部分の水酸化ナトリウムと以下の反応が生じる。



この反応により金リング部分にて 5～10 秒でタングステン線が切断されるが、その際切断部が先鋭化され、曲率半径が約 0.1 μm となる（図 2.11）。これを銅線にはんだ付けし針電極とした。

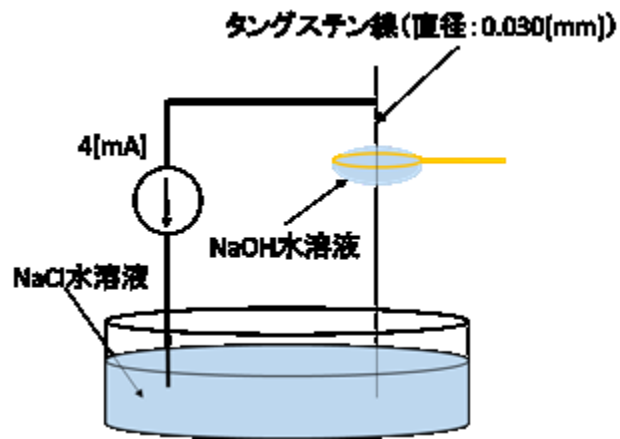


図 2.10 タングステン線の電解研磨

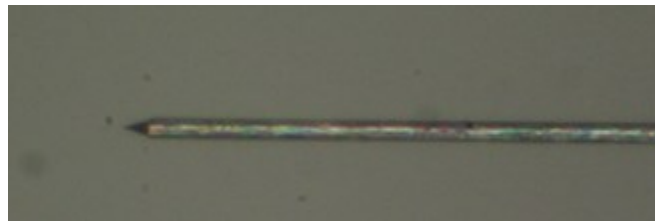


図 2.11 電解研磨によって先鋭化されたタンングステン線

○薄葉試料の作製

図 2.12 のように試料を作製した。タンングステン針電極の固定、銅箔の接着及び試料側面にはシリコンボンドを用いた。タンングステン針電極は光学顕微鏡を用いて銅平板電極から幅 1.0mm の位置に配置し、高さは目視で 0.5~1.0 mm になるように調節した。

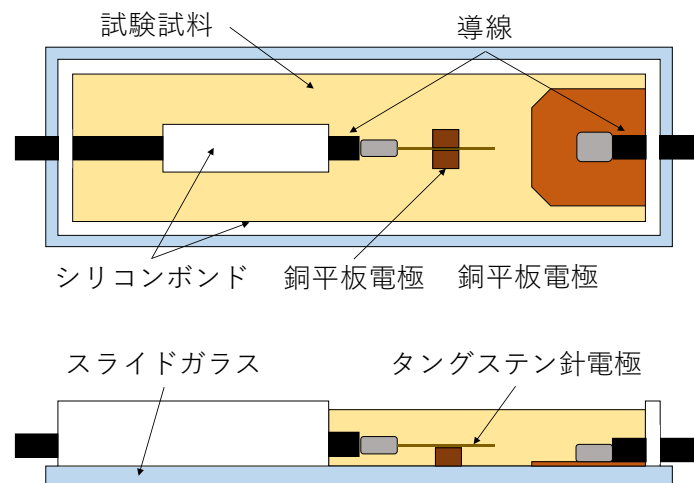


図 2.12 課電試験用薄葉試料模式図

○エポキシ樹脂の作製

攪拌しながら 70°C に加熱したビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂（主剤）に充填剤を少しずつ混合する。所定量を混合し終わったら 70°C に保ったまま 30 分攪拌する。つぎに、変性脂環式酸無水物（硬化剤）を主剤と硬化剤の質量比が 5 : 4 になるように混合し、70°C で 5 分攪拌する。これを 70°C ・ 約 30Pa の条件下で気泡が出なくなるまで真空脱泡した後、シリコンボンド枠内に流し込み、乾燥機にて 70°C で 2 時間予備硬化、140°C で 8 時間熱硬化させる。

○実験試料 SEM 観察

図 2.13～2.23 は充填量依存性と粒径依存性の調査に用いた試料の断面を SEM 観察したものである。図 2.13～2.16 は平均粒径 0.3 μm の炭酸カルシウム充填試料の断面、図 2.17～2.22 は平均粒径 1 μm の炭酸ストロンチウム充填試料の断面、図 2.23 は平均粒径 3.7 μm の炭酸カルシウム充填試料の断面の SEM 画像である。

図 2.13～2.16 より、平均粒径 0.3 μm の炭酸カルシウム充填試料は、どの充填量でも凝集がほとんど見られず分散性が良いことが確認できた。

図 2.17～2.22 より、平均粒径 1 μm の炭酸ストロンチウム充填試料は、充填量に関わらず凝集が見られた。また充填量 45phr 以上になると多くの凝集が見られた。

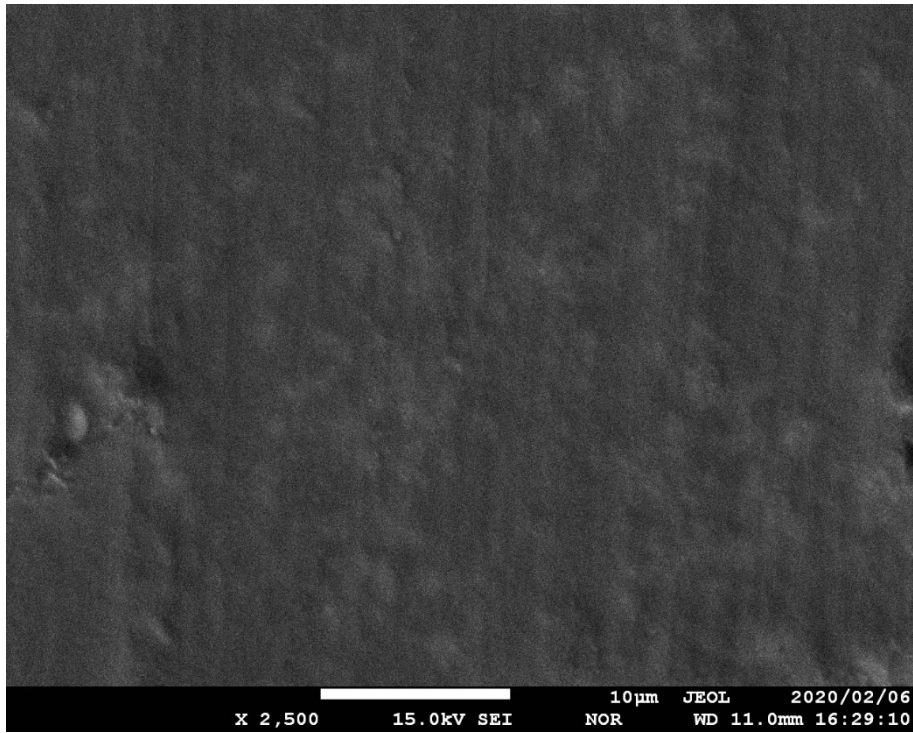


図 2.13 平均粒径 0.3 μm の炭酸カルシウム充填試料(5phr)断面の SEM 画像

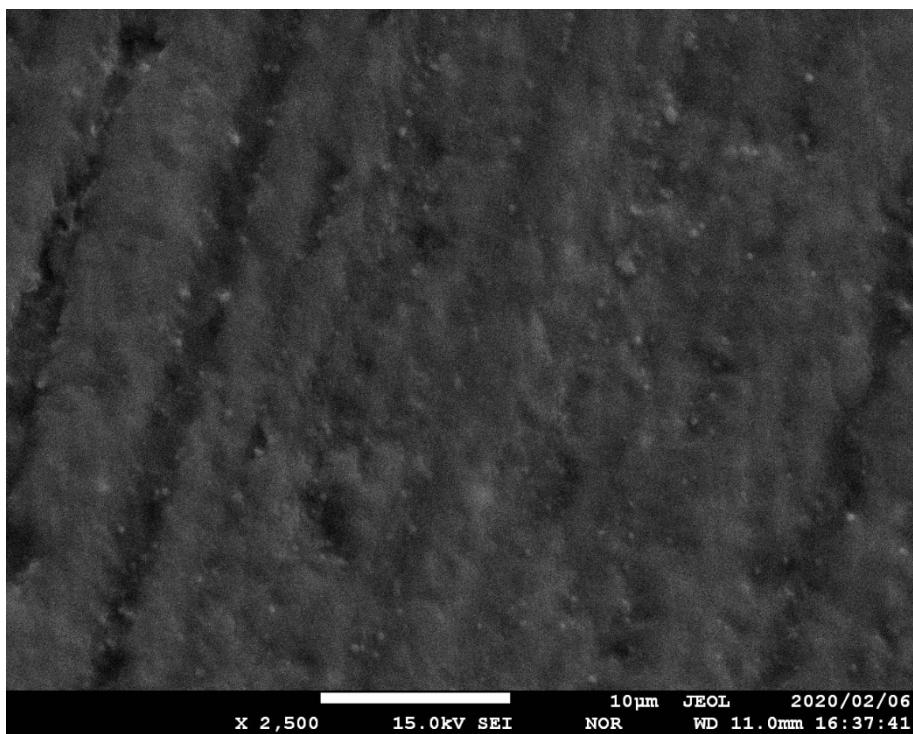


図 2.14 平均粒径 0.3 μm の炭酸カルシウム充填試料(10phr)断面の SEM 画像

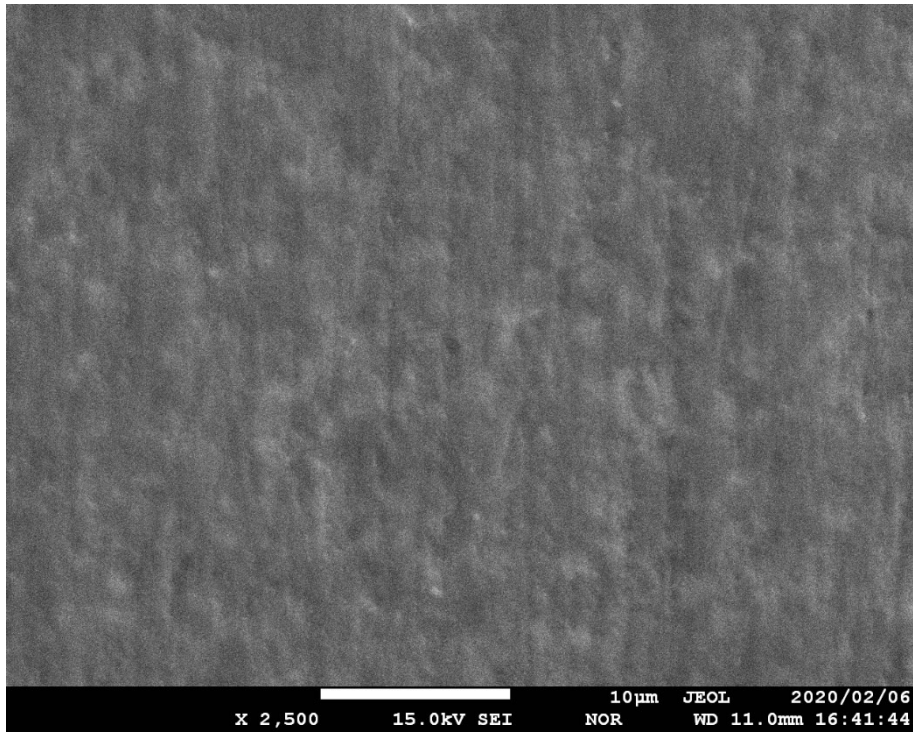


図 2.15 平均粒径 0.3 μ m の炭酸カルシウム充填試料(15phr)断面の SEM 画像

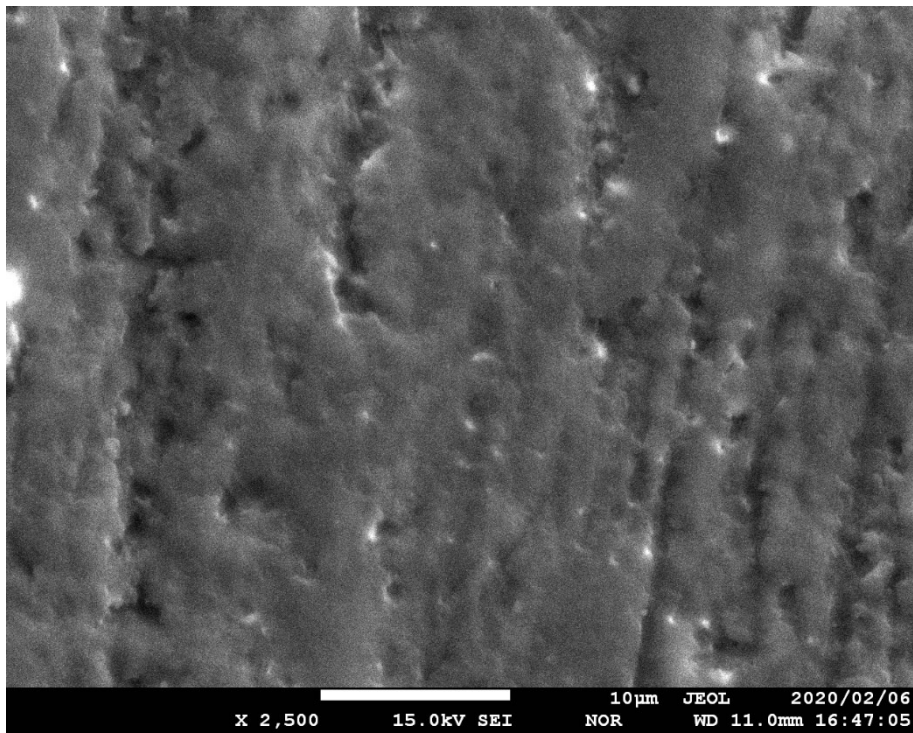


図 2.16 平均粒径 0.3 μ m の炭酸カルシウム充填試料(20phr)断面の SEM 画像

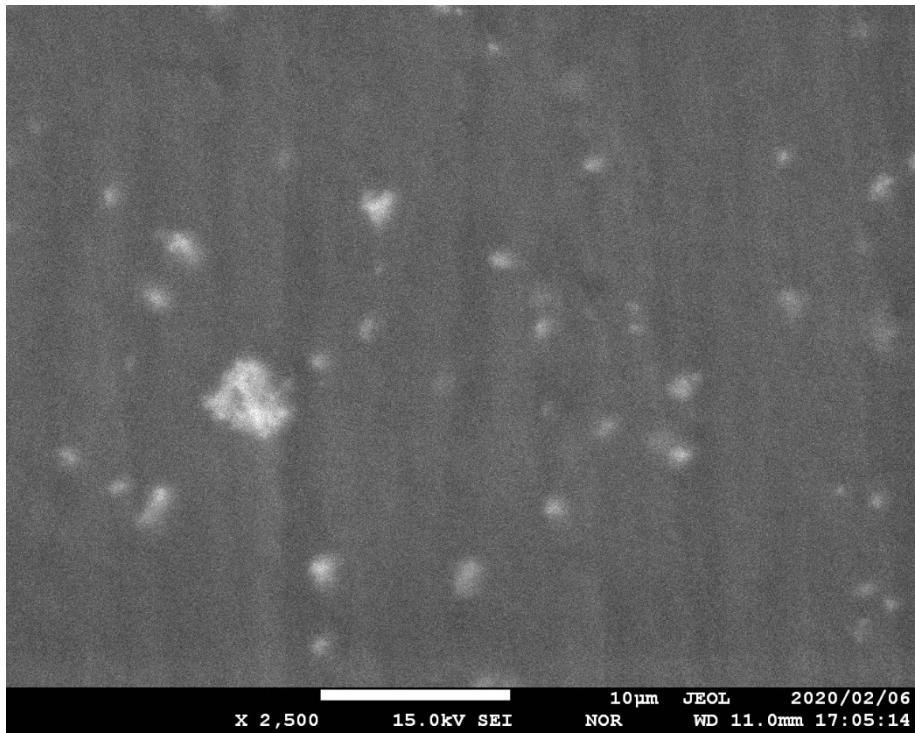


図 2.17 平均粒径 1 μ m の炭酸ストロンチウム充填試料(5phr)断面の SEM 画像

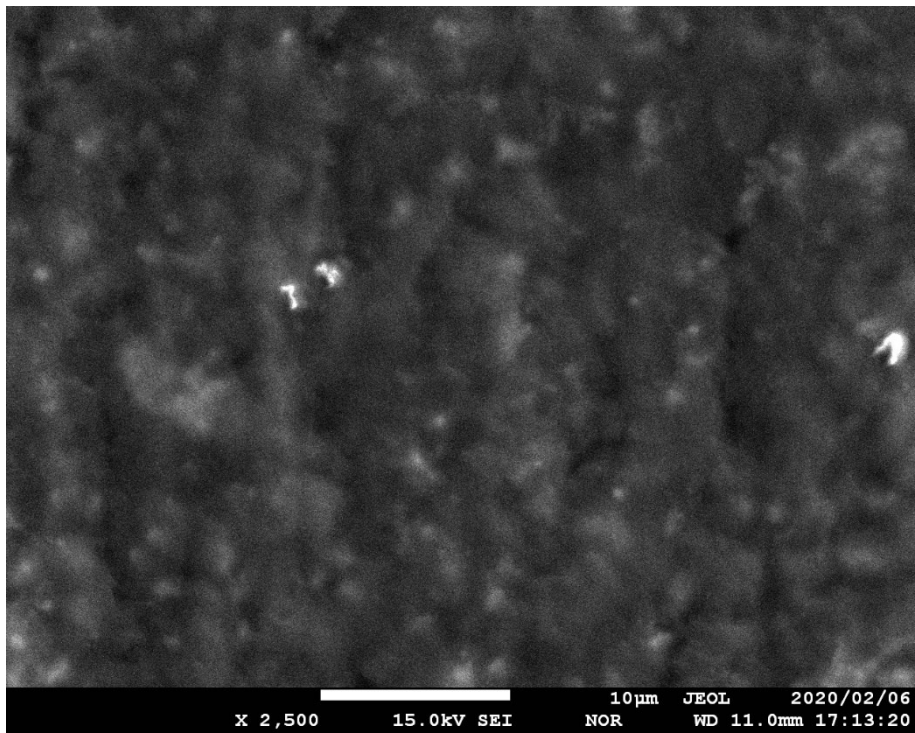


図 2.18 平均粒径 1 μ m の炭酸ストロンチウム充填試料(10phr)断面の SEM 画像

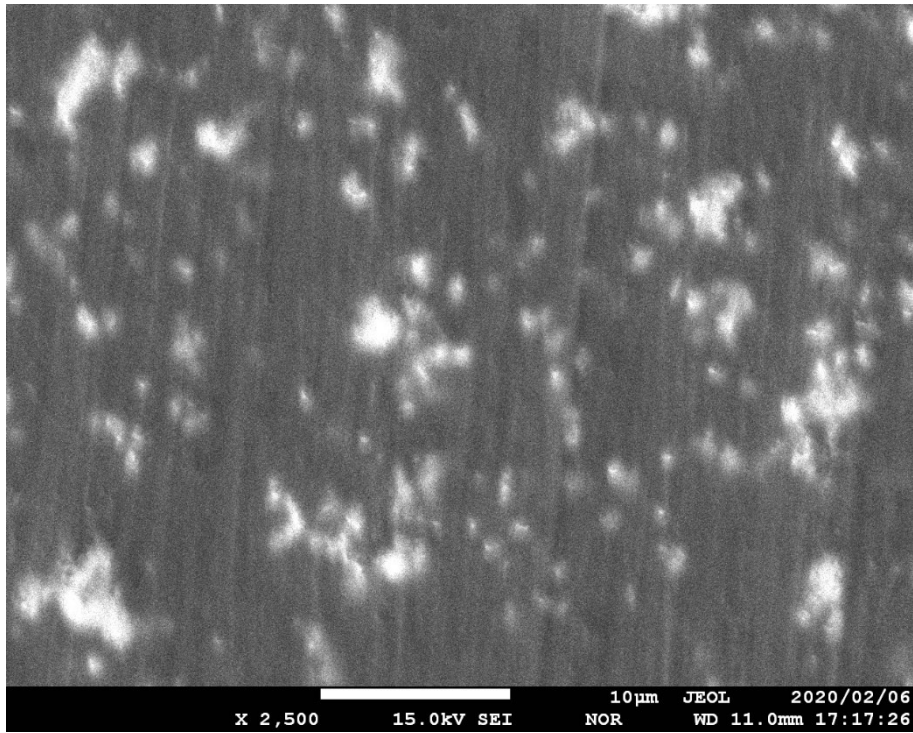


図 2.19 平均粒径 $1\mu\text{m}$ の炭酸ストロンチウム充填試料(15phr)断面の SEM 画像

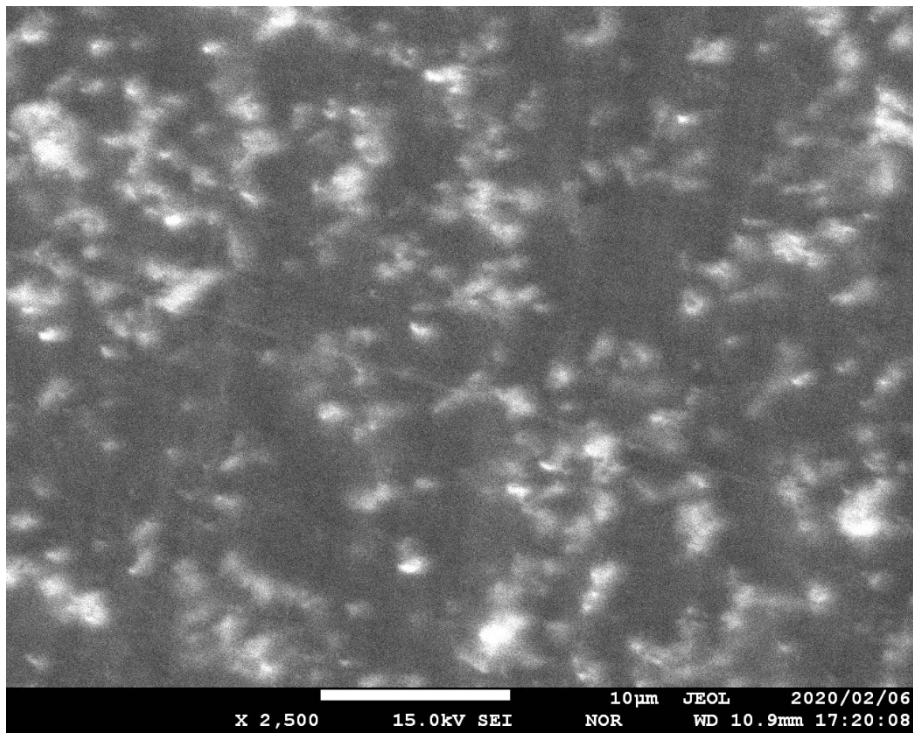


図 2.20 平均粒径 $1\mu\text{m}$ の炭酸ストロンチウム充填試料(30phr)断面の SEM 画像

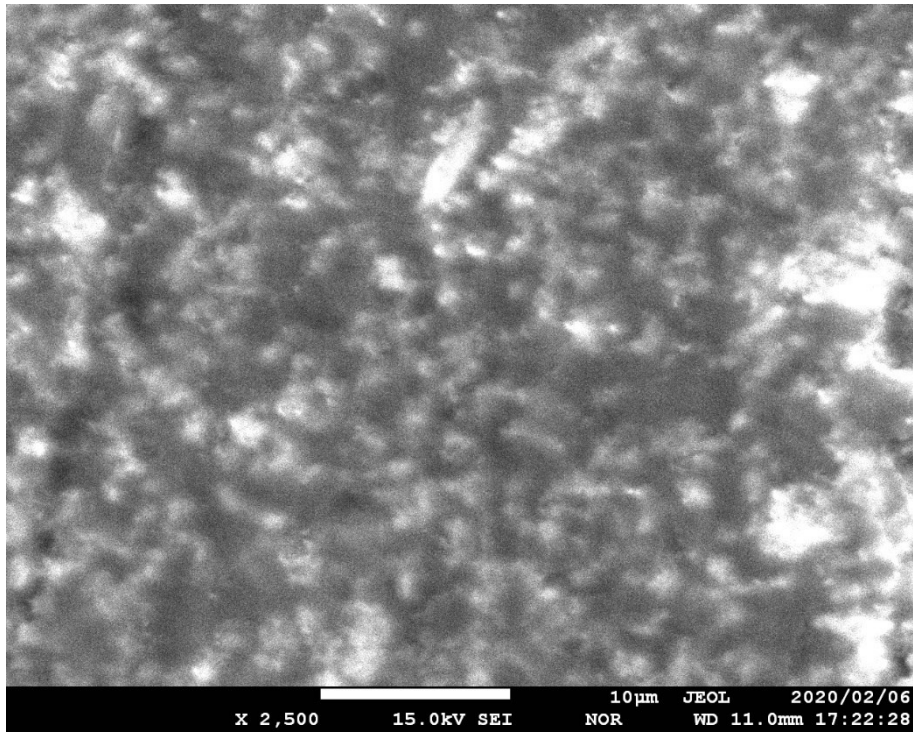


図 2.21 平均粒径 1 μ m の炭酸ストロンチウム充填試料(45phr)断面の SEM 画像

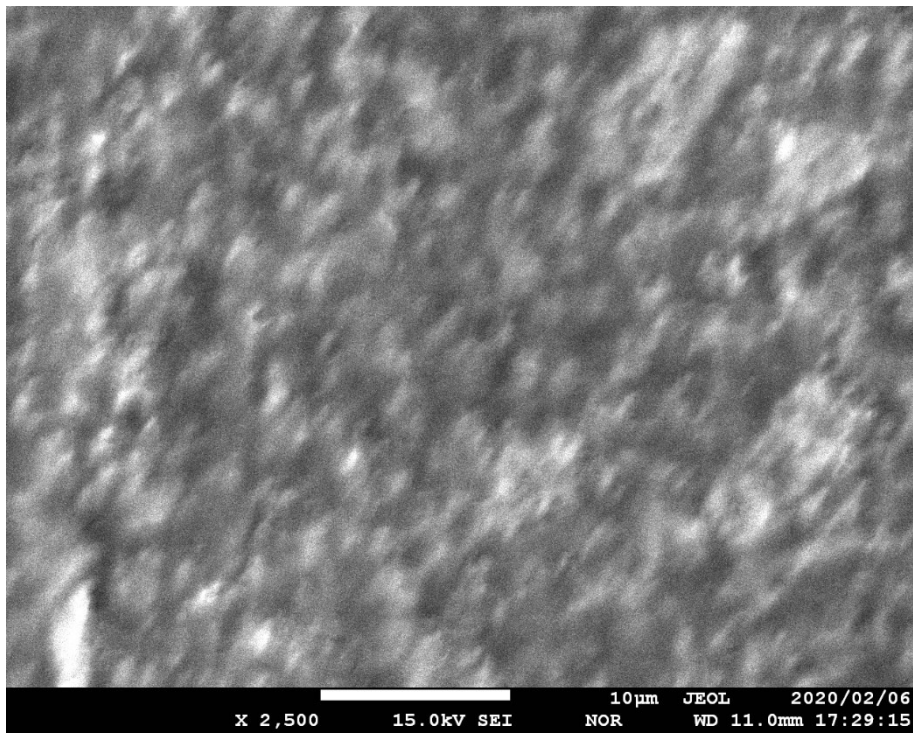


図 2.22 平均粒径 1 μ m の炭酸ストロンチウム充填試料(60phr)断面の SEM 画像

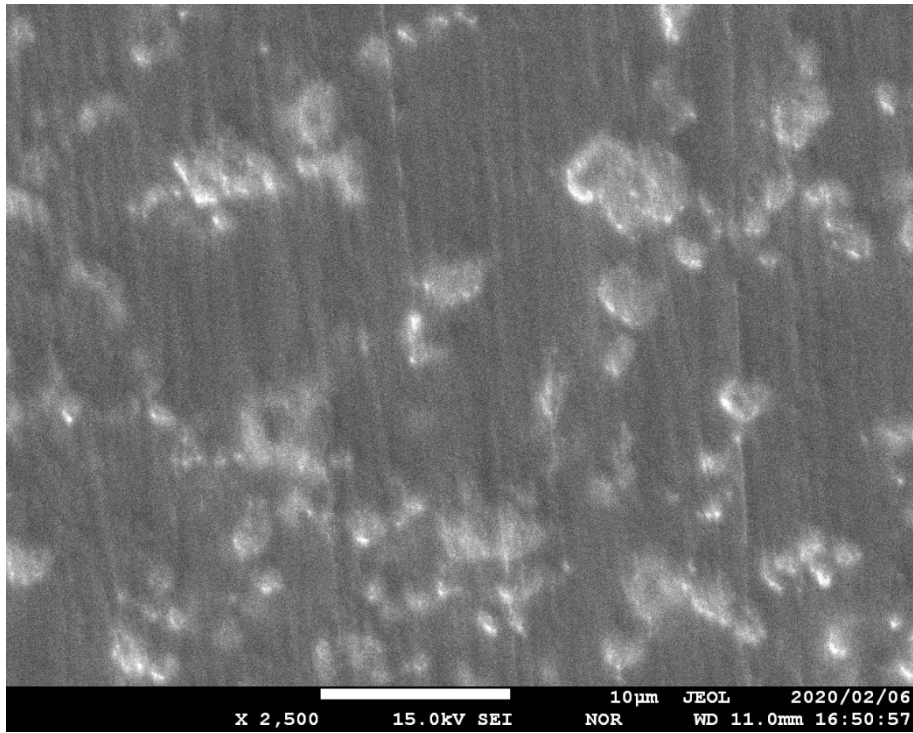


図 2.23 平均粒径 $3.7\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム充填試料(15phr)断面の SEM 画像

2.3 実験結果及び考察

2.3.1 充填量依存性

試験電圧 17.5kV で炭酸カルシウム（粒径 $0.3\mu\text{m}$ ）を用いた充填試料の課電試験結果を図 2.24 に示す。炭酸カルシウム（粒径 $0.3\mu\text{m}$ ）の充填量による平均課電寿命はそれぞれ、5phr は 0.37h、10phr は 1.6h、15phr は 13h、20phr は 1.5h となった。

炭酸カルシウム（粒径 $0.3\mu\text{m}$ ）充填試料とエポキシ樹脂単体の無充填試料の平均課電寿命 0.072h を比較すると、5phr は 5.1 倍、10phr は 22 倍、15phr は 180 倍、20phr は 21 倍に向上した。炭酸カルシウム（粒径 $0.3\mu\text{m}$ ）充填試料の平均課電寿命と無充填試料との比較を表 2.1 に示す。

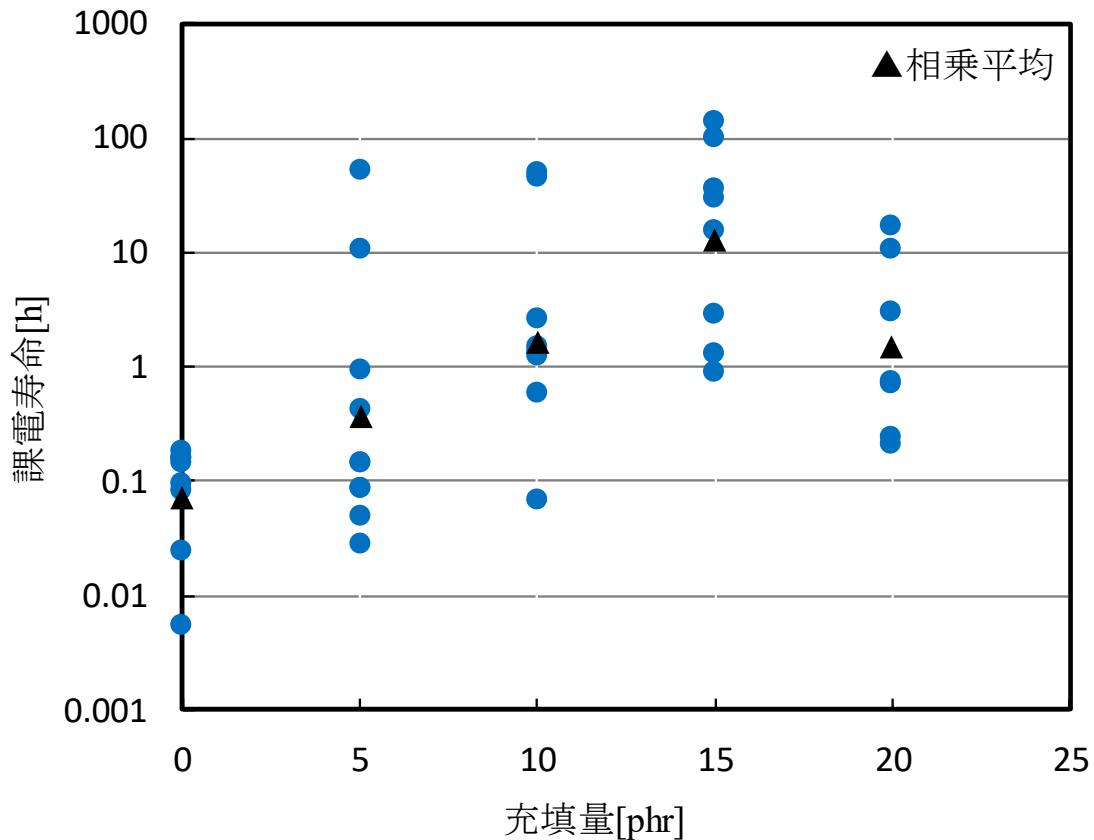


図 2.24 平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム充填試料の課電試験結果

表 2.1 平均粒径 0.3 μm の炭酸カルシウム充填試料と無充填試料の比較

充填量[phr]	課電寿命[h]	無充填試料との比較[倍]
無充填	0.072	1
5	0.37	5.1
10	1.6	22
15	13	180
20	1.5	21

試験電圧 17.5kV で炭酸ストロンチウムを用いた充填試料の課電試験結果を図 2.25 に示す。炭酸ストロンチウムの充填量による平均課電寿命はそれぞれ、5phr は 0.085h、10phr は 0.3h、15phr は 1.3h、30phr は 0.17h、45phr は 0.39h、60phr は 0.059h となった。炭酸ストロンチウム充填試料とエポキシ樹脂単体の無充填試料の平均課電寿命 0.072h を比較すると、5phr は 1.2 倍、10phr は 4.2 倍、15phr は 18 倍、30phr は 2.4 倍、45phr は 5.4 倍、60phr は 0.82 倍となった。炭酸ストロンチウム充填試料の平均課電寿命と無充填試料との比較を表 2.2 に示す。

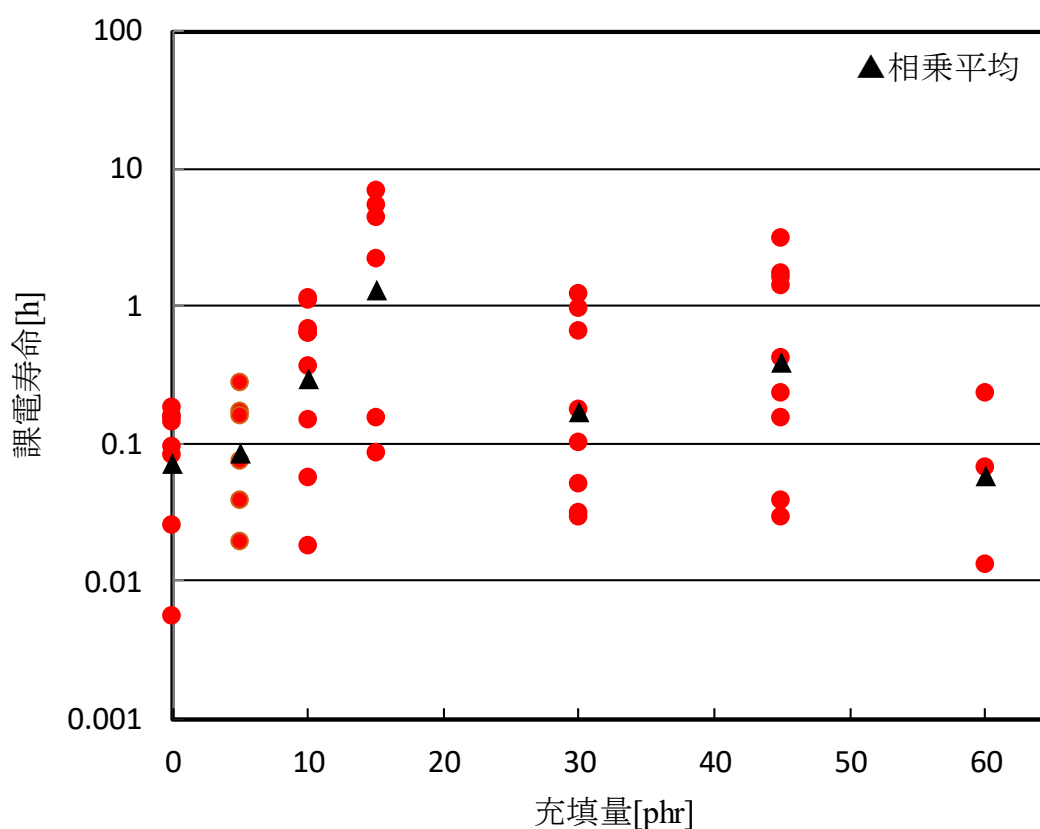


図 2.25 炭酸ストロンチウム充填試料の課電試験結果

表 2.2 炭酸ストロンチウム充填試料と無充填試料の比較

充填量[phr]	課電寿命[h]	無充填試料との比較[倍]
無充填	0.072	1
5	0.085	1.2
10	0.3	4.2
15	1.3	18
30	0.17	2.4
45	0.39	5.4
60	0.059	0.82

炭酸カルシウム（粒径 $0.3\mu\text{m}$ ）充填試料の課電寿命において、充填量 15phr までは充填量が増えるに従い延びるが、充填量 20phr になると大きな向上はみられないことが分かった。炭酸ストロンチウム充填試料の課電寿命においても同様の傾向がみられた。これは充填量が 15phr のときには既にどの方向へトリーが進展しても充填剤と遭遇する状態になっていたために、それ以上充填量を増加させてもトリー劣化抑制効果が向上しなかったものと考えられる。

また、充填剤とエポキシ樹脂の界面の接着性が悪いと、トリーの進展を促進してしまうことが分かっている⁽²⁾。しかし、図 2.26 のように充填剤の分散性が良いと、充填剤の大きな吸熱を伴う分解反応によるトリー劣化抑制効果が、界面によるトリーの進展を促進する効果を上回ることによって、結果的に課電寿命が向上したと考えられる。充填量 20phr 以上のときでは、図 2.27 のように界面が連なり、界面によるトリーの進展を促進する効果が充填剤のトリー劣化抑制効果を上回ってしまい、課電寿命が低下したと考えられる。これを示すように、炭酸ストロンチウムを 60phr 充填した試料では、エポキシ樹脂単体の無充填試料の課電寿命を下回る結果となった。

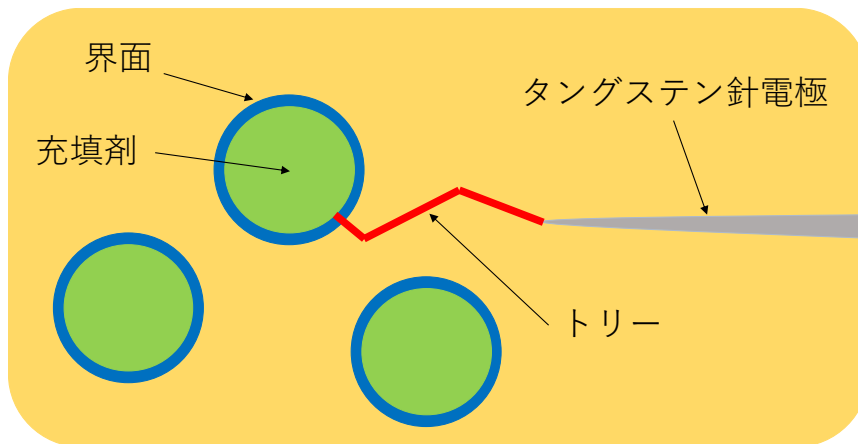


図 2.26 適当な充填量でのトリー進展

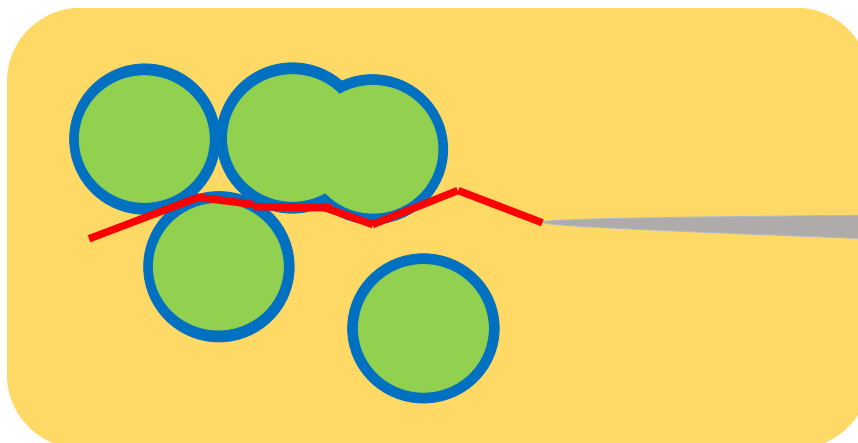


図 2.27 多すぎる充填量でのトリー進展

2.3.2 粒径依存性

試験電圧 17.5kV で平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 及び $3.7\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを用いた充填試料の課電試験結果を図 2.28 に示す。ここで用いた試料は全て充填量 15phr である。炭酸カルシウムの粒径の違いによる平均課電寿命はそれぞれ、粒径 $0.3\mu\text{m}$ は 13h、粒径 $3\mu\text{m}$ は 5.1h、粒径 $3.7\mu\text{m}$ は 1.6h となった。

炭酸カルシウム充填試料とエポキシ樹脂単体の無充填試料の平均課電寿命 0.072h を比較すると、粒径 $0.3\mu\text{m}$ は 180 倍、粒径 $3\mu\text{m}$ は 71 倍、粒径 $3.7\mu\text{m}$ は 22 倍に向上した。炭酸カルシウム充填試料の平均課電寿命と無充填試料との比較を表 2.3 に示す。

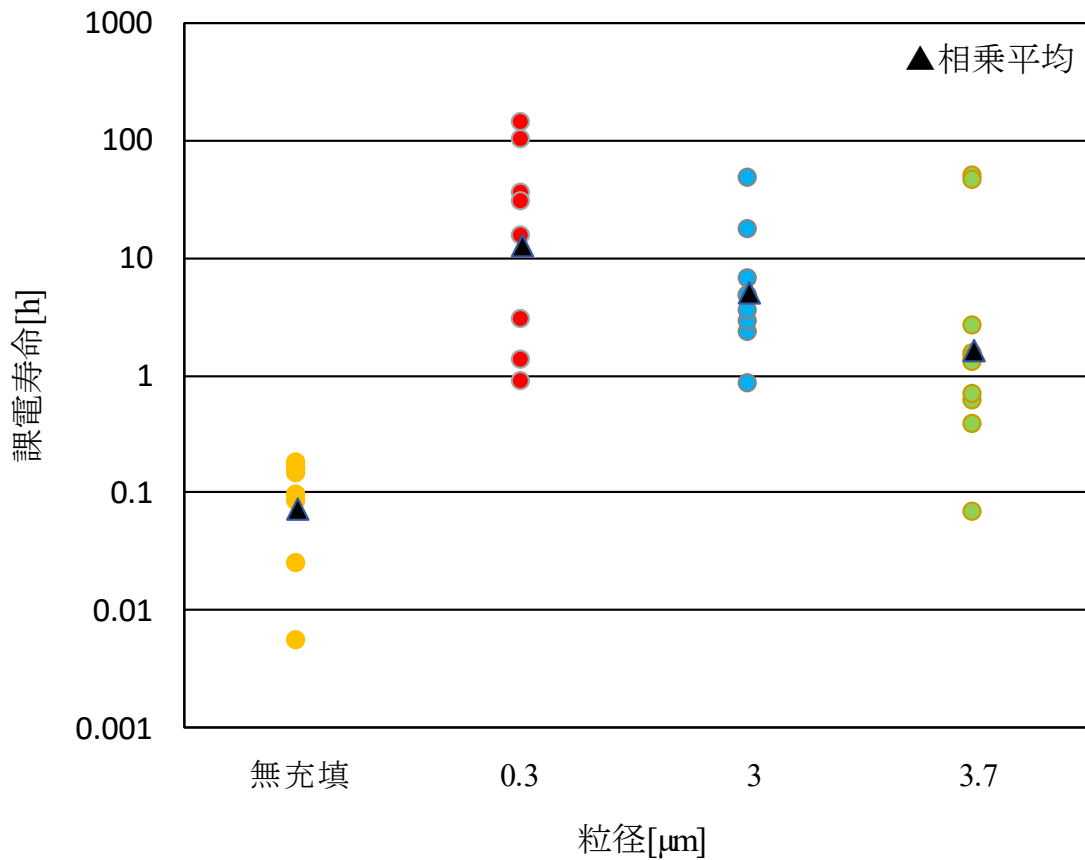


図 2.28 平均粒径 0.3 μm 、3 μm 及び 3.7 μm の炭酸カルシウム充填試料の課電試験結果

表 2.3 平均粒径 0.3 μm 、3 μm 及び 3.7 μm の炭酸カルシウム充填試料と無充填試料の比較

粒径[μm]	課電寿命[h]	無充填試料との比較[倍]
無充填	0.072	1
0.3	13	180
3	5.1	71
3.7	1.6	22

図 2.28 より充填した炭酸カルシウムの粒径が小さい試料ほど課電寿命が向上しており、粒径が大きくなるにつれ課電寿命は低下していることがわかる。炭酸カルシウム(粒径 0.3 μm) 充填試料の課電寿命が最長となった理由として第一に考えられるのは、充填剤の粒子数と粒子間距離の影響である。ここで炭酸カルシウム粒子が真球であると仮定して概算すると、質量が同じとき、粒径 0.3 μm の炭酸カルシウムの粒子数は粒径 3.7 μm の炭酸カルシウムの粒子数の約 1880 倍となる。また、充填剤粒子が絶縁体中に均一に分布しているならば、粒径 0.3 μm の炭酸カルシウム充填試料での粒子間距離は粒径

3.7 μm の炭酸カルシウム充填試料での粒子間距離の 0.08 倍となる。実際の炭酸カルシウム粒子は三方晶であるが、それでも粒子が小さいほど粒子数が多くなり粒子間距離が短くなることは容易に想像できる。充填剤の粒子数が多く、粒子間距離が短くなれば、トリーがより多くの充填剤粒子と接触し、より効率よく吸熱反応が起こると考えられる。

次に考察すべきは、充填剤粒子内部の未反応部分の影響である。トリー抑制効果をもたらす吸熱反応は、金属炭酸塩粒子の表層約 0.1 μm の範囲でしか起こらないことが先行研究により判明している。つまり、充填剤の粒径が大きいとそのすべてがトリー劣化抑制に寄与するわけではない。逆を返せば、粒径が 0.2 μm ほどあればトリー劣化抑制効果を十分に発揮することができるということになる。したがって、粒子間距離が縮まりトリーと接触する炭酸カルシウム粒子が増えた上、その粒子一つ一つがトリー劣化抑制効果をもたらすのに十分な吸熱反応を行ったため、充填剤の粒径が小さいほど課電寿命が延びたと考えられる。

2.4 結言

2.4.1 充填量依存性

平均粒径 0.3 μm の炭酸カルシウムを 5~20phr 充填、炭酸ストロンチウムを 5~60phr 充填した試料を用いて課電寿命を測定した結果、どちらの充填試料も 20phr 以上充填しても課電寿命の大きな向上は見られなかった。これは充填量が 15phr のときには既にどの方向へトリーが進展しても充填剤と遭遇する状態になっていたために、それ以上充填量を増加させてもトリー劣化抑制効果が向上しなかったものと考えられる。また、充填量が多すぎる場合にはエポキシ樹脂と充填剤の界面がトリー経路となることでトリーの伸展を促進し、炭酸カルシウム・炭酸ストロンチウムのトリー劣化抑制効果を打ち消したと考えられる。

2.4.2 粒径依存性

平均粒径 0.3 μm 、3 μm 、3.7 μm の炭酸カルシウム充填試料を作製し、課電寿命を比較した結果、粒径が小さい充填剤を用いた試料ほど長い寿命を示した。粒径が小さいほど充填剤の粒子数が多く、粒子間距離が短くなるため、トリーがより多くの充填剤粒子と接触し、より効率よく吸熱反応が起こった結果課電寿命が延びたと考えられる。また、大きな粒径の充填剤ほどトリー劣化抑制に寄与しない部分を多く含むために、寿命が延びず、小さな粒径の充填剤ほど効率的にトリー進展を押さえたものと考えられる。

第3章 課電寿命の分解温度依存性

3.1 緒言

先行研究によりトリーの先端温度は、炭酸カルシウムの熱分解温度約 600°C に達することが分かっている。また、ガラスを充填した試料ではガラス粒子は変形しておらず、トリーの先端温度はガラスの熱分解温度約 1800°C までは達しないことも分かっている。ここでは炭酸カルシウムよりも高い熱分解温度を持つ炭酸ストロンチウム充填試料の断面を観察し、トリーの先端温度を検証した。また、熱分解温度が異なる充填剤を用いた試料の課電寿命を比較し、分解温度依存性の調査を行った。

3.2 実験方法

試験電圧 17.5kV で充填量 15phr の水酸化アルミニウムと水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム充填試料の課電寿命試験を行った。2.2.2 の方法で試料を作製した。水酸化アルミニウムは参考文献(2)、水酸化マグネシウムは参考文献(1)、炭酸マグネシウムは参考文献(3)、平均粒径 0.3 μ m の炭酸カルシウムは神島化学工業(株)で製造された「ナノ炭カル分散液」、炭酸ストロンチウムは本荘ケミカル(株)で製造された「炭酸ストロンチウム」を用いた。

また、炭酸ストロンチウム充填試料の断面は SEM を用いて観察した。

3.3 実験結果及び考察

試験電圧 17.5kV で充填量 15phr の水酸化アルミニウムと水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、平均粒径 0.3 μ m の炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム充填試料の課電寿命試験を行った結果をそれぞれ図 3.1 に示す。

また充填剤の熱分解温度として分解ピーク温度ではなく分解開始温度を用いた。分解開始温度はそれぞれ、水酸化アルミニウムは 231°C、水酸化マグネシウムは 335°C、炭酸マグネシウムは 505°C、炭酸カルシウムは 603°C、炭酸ストロンチウムは 825°C となった。

これらの充填試料の平均課電寿命はそれぞれ、水酸化アルミニウムは 1.6h、水酸化マグネシウムは 1.2h、炭酸マグネシウムは 2.2h、炭酸カルシウム 13h、炭酸ストロンチウムは 0.72h となった。

これらの充填試料とエポキシ樹脂単体の無充填試料の平均課電寿命 0.072h を比較する

と、水酸化アルミニウムは 22 倍、水酸化マグネシウムは 17 倍、炭酸マグネシウムは 31 倍、炭酸カルシウムは 180 倍、炭酸ストロンチウムは 10 倍に向上した。これらの充填試料の平均課電寿命と無充填試料との比較を表 3.1 に示す。

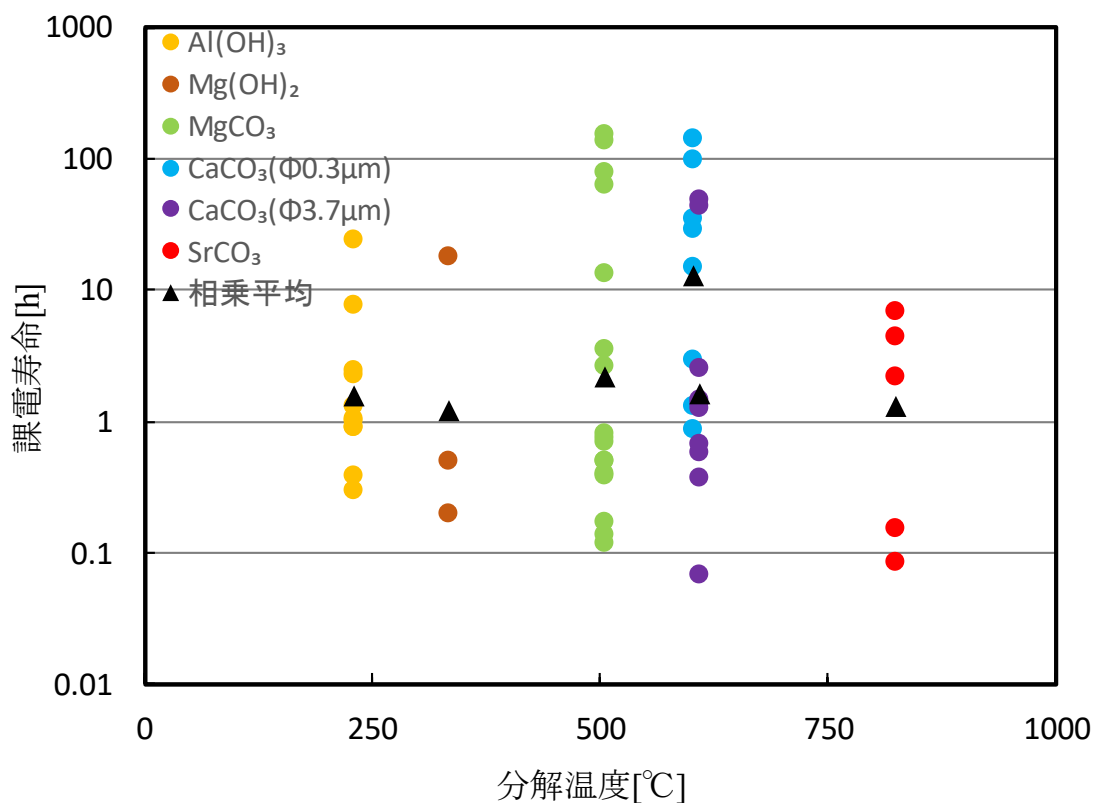


図 3.1 種々の充填剤を用いた試料の課電試験結果

表 3.1 炭酸カルシウムによる課電寿命と無充填試料との比較

充填剤	課電寿命[h]	無充填試料との比較[倍]
無充填	0.072	1
Al(OH) ₃	1.6	22
Mg(OH) ₂	1.2	17
MgCO ₃	2.2	31
CaCO ₃ (Φ0.3μm)	13	180
CaCO ₃ (Φ3.7μm)	1.6	22
SrCO ₃	1.3	18

分解開始温度が約 600°C である炭酸カルシウム充填試料の課電寿命が最も長い結果となった。図 3.1 からトリ一劣化抑制効果と分解開始温度の相関関係は見られなかった。他の要因の影響が大きく、結果に現れないのかもしれないが、トリ一劣化抑制効果は充

填剤の分解開始温度にほとんど依存していないことが分かる。

炭酸ストロンチウム充填試料の光学顕微鏡でのトリー断面観察画像を図 3.2 に、SEM でのトリー断面観察画像を図 3.3～3.4 に示す。図 3.3 は図 3.2 の赤枠で囲んだ場所の拡大画像である。



図 3.2 炭酸ストロンチウム充填試料の光学顕微鏡でのトリー断面観察画像

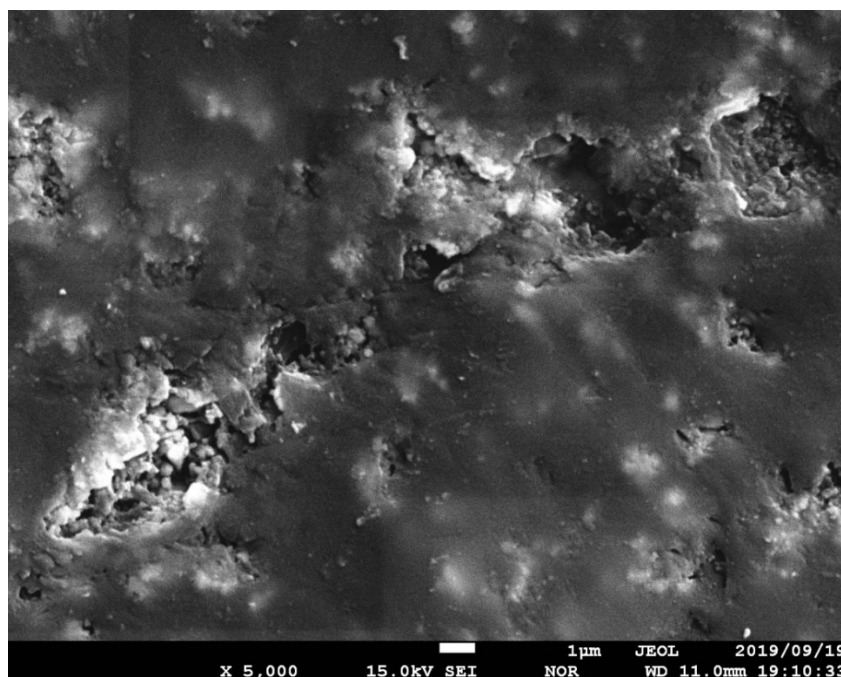


図 3.3 炭酸ストロンチウム充填試料の SEM でのトリー断面観察画像

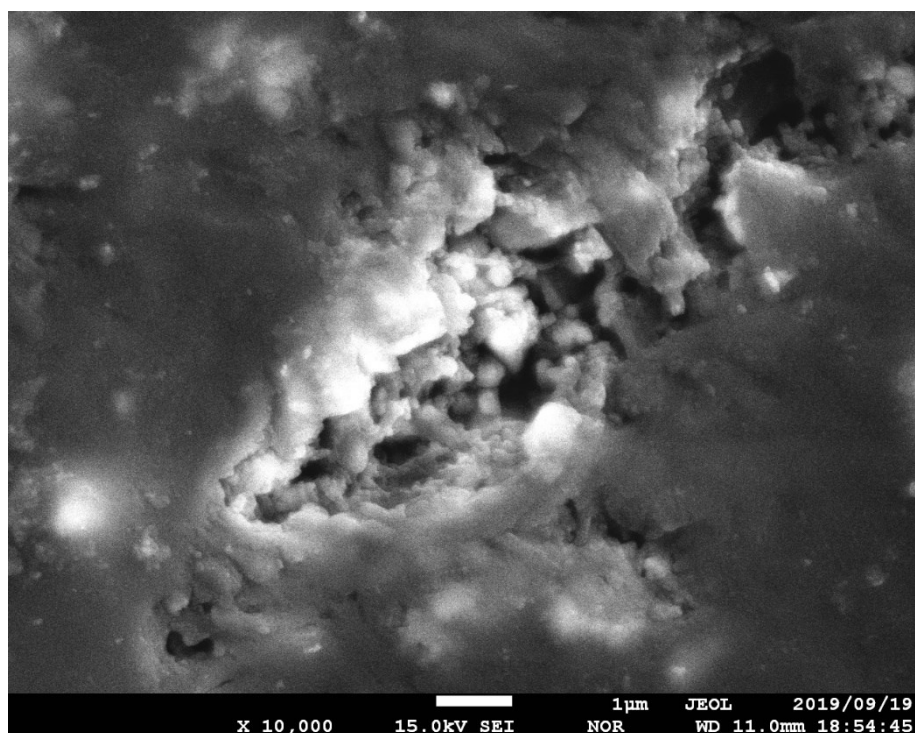


図 3.4 トリー経路中の炭酸ストロンチウム粒子

先行研究によりトリーの先端温度は、炭酸カルシウムの熱分解温度約 600°C に達することが分かっている⁽³⁾。また、ガラスを充填した試料ではガラス粒子は変形しておらず、トリーの先端温度はガラスの熱分解温度約 1800°C までは達しないことも分かっている。ここで、図 3.4 よりトリー経路に存在する熱分解温度約 830°C である炭酸ストロンチウム粒子が変形しており、分解されていることが考えられる。このことよりトリーの先端温度は約 830°C に達していると考察できる。

3.4 結言

水酸化アルミニウムと水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム充填試料の課電寿命を測定した結果、分解開始温度が約 600°C である炭酸カルシウム充填試料の課電寿命が最も長い結果となった。また、トリー劣化抑制効果は充填剤の分解開始温度にはほとんど依存していないことが分かった。

次に、トリー経路に存在する炭酸ストロンチウム粒子が分解されているとすると、トリーの先端温度は炭酸ストロンチウムの熱分解温度約 830°C に達していると考えられる。

第4章 総括

4.1 充填量依存性・粒径依存性

(1)炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムを 20phr 以上充填してもトリー劣化抑制効果の大きな向上は見られなかった。これは充填量が 15phr のときには既にどの方向へトリーが進展しても充填剤と遭遇する状態になっていたためであると考えられる。また、充填量の増加に伴いエポキシ樹脂と充填剤の界面がトリー経路となることでトリーの伸展を促進し、トリー劣化抑制効果を打ち消してしまうことも原因だと考えられる。

(2) 平均粒径 0.3 μm 、3 μm 、3.7 μm の炭酸カルシウム充填試料の課電寿命を比較した結果、粒径が小さい充填剤を用いた試料ほど長い寿命を示した。粒径が小さいほど充填剤の粒子数が多く、粒子間距離が短くなるため、トリーがより多くの充填剤粒子と接触し、より効率よく吸熱反応が起こった結果課電寿命が延びたと考えられる。また、大きな粒径の充填剤ほどトリー劣化抑制に寄与しない部分を多く含むために、寿命が延びず、小さな粒径の充填剤ほど効率的にトリー進展を押さえたものと考えられる

4.2 分解温度依存性

(1) 種々の充填剤を用いた試料の課電寿命を測定した結果、分解開始温度が約 600 $^{\circ}\text{C}$ である炭酸カルシウム充填試料の課電寿命が最も長い結果となった。また、トリー劣化抑制効果は充填剤の分解開始温度にはほとんど依存していないことが分かった。

(2) トリーの先端温度は炭酸ストロンチウムの熱分解温度約 830 $^{\circ}\text{C}$ に達していると考えられる。

参考文献

- (1) 太田司, 飯田和生, エポキシ複合体の耐電圧寿命に及ぼす水酸化マグネシウムの効果, 電気学会論文誌 A, Vol.134, No.5, pp327-333(2014).
- (2) 太田司, 飯田和生, エポキシ複合体の耐電圧寿命に及ぼすアルミナ水和物の効果, 電気学会論文誌 A, Vol.135, No.1, pp.47-54(2015).
- (3) 太田司, 飯田和生, エポキシ複合体の耐電圧寿命に及ぼす炭酸塩充填剤の効果, 電気学会論文誌 A, Vol.135, No.8, pp488-495(2015)
- (4) 西原一, 難燃性高分子の高性能化, 株式会社シーエムシー出版(2007)
- (5) 板倉雅彦, バイオコンポジットの現状と将来展望, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 60, No. 1, pp. 79-85, Jan. 2011
- (6) 太田司, トリー劣化の抑制に関する研究, 三重大学 博士論文(2014)
- (7) 片岡孝浩, プラスチックの難燃化手法と難燃剤によるトラブル事例について, <http://www.nite.go.jp/data/000088111.pdf> (アクセス日 : 2020/2/9)
- (8) 三菱化学, エポキシ樹脂とは, <http://www.mcc-epoxy.jp/epoxy/whatsepoxy.html> (アクセス日 : 2020/2/9)
- (9) 岸本芳樹, 電界電離型ガスイオンエミッター先端形状の原子レベル構造制御と希ガスイオン放出特性, 三重大学 修士論文(2008)
- (10) 園田直登, 機能性充填剤を用いたトリー劣化抑制に関する研究, 三重大学 修士論文(2018)

謝辞

この論文の作成に関することはさることながら、学生生活、就職に関することまでご配慮いただき、終始適切なお指導、ご鞭撻を賜りました、三重大学教授工学博士 飯田和生先生に心より厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたって数々の有益なお教示および激励をいただいた三重大学准教授工学博士 佐藤英樹先生、同准教授工学博士 青木裕介先生に深く感謝いたします。

さらに、研究に用いた充填剤を提供してくださいました神島化学工業株式会社の諸氏に厚く御礼申し上げます。

最後に、研究を遂行する上で数多くのご協力を頂きました本学工学部電気電子工学科有機エレクトロニクス研究室の学生一同に感謝の意を表し、今後のますますのご活躍とご多幸をお祈りして、謝辞とさせていただきます。