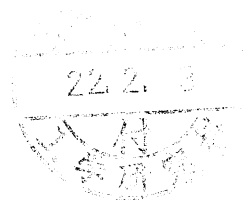


論文題目

エポキシ絶縁体の耐電圧寿命に及ぼす
金属水酸化物の充填効果



平成21年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 電気電子工学専攻

408M235

安村 亮一

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.2 本論文の概要	2
第2章 本研究に関連したこれまでの研究	3
2.1 はじめに	3
2.2 難燃剤	3
2.2.1 高分子の難燃化	3
2.2.2 難燃剤の分類	3
2.2.3 金属水酸化物の難燃特性	4
2.3 エポキシ樹脂	7
2.3.1 エポキシの構造と種類	7
2.3.2 エポキシの硬化剤と硬化反応	8
2.4 高分子絶縁体	10
2.4.1 高分子絶縁体の歴史	10
2.4.2 電力送配電ケーブル	12
2.4.3 複合絶縁体	13
2.5 シランカップリング剤	13
2.5.1 構造と特徴	13
2.5.2 作用機構	15
2.6 トリーイング	16
2.6.1 トリーイング破壊に関する従来の研究	16
2.6.2 トリーの進展	17
2.7 走査型電子顕微鏡(SEM)の原理	19

参考文献	20
第3章 金属水酸化物を充填したポリオレフィン試料の 絶縁特性の評価	21
3.1 はじめに	21
3.2 実験概要	21
3.2.1 実験方法	21
3.2.2 測定システムの作製	22
3.2.3 実験試料	23
3.3 試料分析	25
3.3.1 走査型電子顕微鏡 (SEM) による試料観察	25
3.3.2 試料の含侵特性	27
3.4 実験結果	28
3.4.1 試料の絶縁破壊特性	28
3.4.2 試料の耐電圧特性	29
3.5 絶縁破壊痕の観察	31
3.6 まとめ	35
参考文献	35
第4章 エポキシ複合体の耐電圧寿命に及ぼす 金属水酸化物の充填効果	36
4.1 はじめに	36
4.2 実験方法	36
4.2.1 試料作成手順	36

4.2.2	電界研磨	38
4.2.3	トリー進展の観察方法	38
4.3	実験結果及び検討	39
4.3.1	電圧印加時間によるトリー長の進展	39
4.3.2	水酸化アルミニウム試料の耐電圧特性	42
4.3.3	水酸化アルミニウム試料の充填量依存性	42
4.4	まとめ	44
	参考文献	45
第5章	交流トリーイング特性に及ぼす カップリング剤の影響	46
5.1	はじめに	46
5.2	実験方法及び実験試料	46
5.3	実験結果及び検討	47
5.3.1	カップリング剤添加による影響	47
5.3.2	カップリング剤の添加量による影響の違い	48
	参考文献	50
第6章	総括	51
6.1	はじめに	51
6.2	本研究で得られた知見	51
	謝辞	53

第1章 序論

1. 1 本研究の背景と目的

電気エネルギーの効率的利用に対する要請などから電力機器の小型化が押し進められている。そのため従来にもまして過酷な条件で絶縁物を使用する機会が多くなっている。それらの絶縁物の中で、エポキシ樹脂は優れた電気的特性を有するなどのことから、様々な電気機器の絶縁材料として幅広く利用されている。また電力機器の高電器化や機器の小型化などに将来も寄与し続ける材料と考えられる。この場合、エポキシ樹脂には多量(50～60%)のシリカやアルミナなどの無機質充填剤が配合されている。これは成形品の熱膨張率を埋込金具のそれにできるだけ近づけて、クラックが生じにくくするためである。その他、硬化発熱と硬化収縮を低減させ、ボイドの発生をおさえる、増量剤的にコスト低減に役立たせるなどのさまざまな目的で充填剤は用いられている。これら無機質充填剤と高分子材料からなる複合体材料では多くの場合、界面処理のためにシランカップリング剤が使用されている。

また、高分子絶縁体は家庭用電気機器や高電圧機器等の幅広い用途で様々な環境で使用されている。従って、単に絶縁特性だけではなく多くの要求や機能を満たさなければならない。しかし、21世紀の世の中、地球環境への配慮より「安全」で「環境に優しい」材料が求められる。その例は、家電製品の電気コードでは難燃性が要求されているため絶縁被覆として塩化ビニルが使用されている。しかし、塩化ビニルは火災が発生し燃えた際に有毒ガスを発生するため代替材料が必要になった。そのため、1990年代前半より塩化ビニルからノンハロゲン難燃電線に代わっていった。従来型難燃剤の使用は有害ガスや煙の増大を招く一方、ノンハロゲン難燃材料は有害性は改善できるが、一般特性の低下をきたすのが普通であり、ともに十分ではなく更なる研究開発が求められる。たとえば、車載用の多くの電線には高分子絶縁体の難燃性を向上させ、さらに低環境負荷、低コストである金属水酸化物の一種の水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムが充填されている。その難燃機構は結晶で存在する金属水酸化物が熱エネルギーにより分解される際に結晶水を放出する。結晶水放出の際に周りの熱エネルギーを吸収するため充填した試料が燃えにくくなる。高分子絶縁体が長時間使用したときに絶縁破壊する原因の多くは、絶縁体表面や内部でのボイドで部分放電が発生し絶縁体が長時間部分放電にさらされると次第に絶縁体が劣化しトリ－劣化を経て絶縁破壊に至ることである。金属水酸化物が熱エネルギーを吸収するように、放電のエネルギーで分解するときにその

エネルギーを吸収し部分放電が広がるのを抑え、絶縁体の耐電圧寿命を延ばすことに注目し検討した。金属水酸化物が高分子絶縁体の耐電圧寿命に与える影響を調査することを目的としている。

1. 2 本論文の概要

本論文は6章からなる。

第1章では、序論として本研究の背景と目的及び本論文の各章の概要を述べている。

第2章では、本研究で対象とした難燃剤、エポキシ樹脂、カップリング剤、トリイーング現象について述べている。

第3章では、金属水酸化物を添加したシート試料の交流絶縁破壊試験と交流耐電圧試験から検討を行った結果を述べている。

第4章では、金属水酸化物を添加した薄葉試料の交流耐電圧試験から検討を行った結果を述べている。

第5章では交流トリイーング特性に及ぼすカップリング剤の影響の検討を行った結果を述べている。

第6章では、総括として本研究で得られた知見を述べている。

第2章 本研究に関連したこれまでの研究

2. 1 はじめに

エポキシ樹脂は極めて優れた電気的特性を有することから、様々な電気機器の絶縁材料として幅広く利用されている。また、充填剤と高分子材料からなる複合材料では、多くの場合界面処理のためにシランカップリング剤が使用される。

本章では、本研究の際に必要な研究として、本研究で対象とした難燃剤、エポキシ樹脂、高分子絶縁体、カップリング剤、トリーイング現象について述べる。

2. 2 難燃剤

2. 2. 1 高分子の難燃化

高分子材料の難燃化技術は、このところ、さらに注目を集めており、その主流を占める添加型難燃剤について大きな関心が寄せられている。これは最近の先端技術が活用されているコンピューター、OA機器等の筐体が金属からエンブラに変わり、さらには自動車のボディの一部がエンブラ、ポリマーアロイに代用されてきており、さらには日常生活の中に占める繊維製品、家具調度品に占める高分子材料の割合が増大している現在、安全性を考慮した各種規制に合格することが重要となってきたからである。

一方、社会的な環境衛生問題の改善の要求から、安全で、しかも人体に有害でない技術の追求が課せられている。

この2つの方向からバランスのとれた技術の向上が望まれている。また、最近の難燃化技術の動向をみると、単に難燃性のすぐれた材料の開発ではなく、低有害性、低発煙性、低腐食性、耐熱性を兼ね備えた材料開発が要求されてきている。

2. 2. 2 難燃剤の分類

難燃剤はおおむね図 2-1 のように分類される¹⁾。大きく分けて添加型と反応型に分類することができ、需要量は添加型が主体を占めており、反応型の6～7倍が使われている。日本における動向をみると、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモンを中心とする無機系が多く、臭素系、リン系がこれに次いでいる。これら添加型の技術を効率よく

作用させるためには以下のことに注意しなくてはならない

- ① 高分子の熱分解挙動に難燃剤の熱分解挙動がマッチしている
- ② 高分子加工温度で安定で、燃焼温度において効果的な分解をする
- ③ 難燃剤の粒子径が細かいほど難燃性が高いが、高分子中での分散状態が悪い
- ④ 扱いやすく低環境負荷であること

本研究で注目しているのが金属水酸化物である $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を比較的多量に添加する必要がある難燃剤である

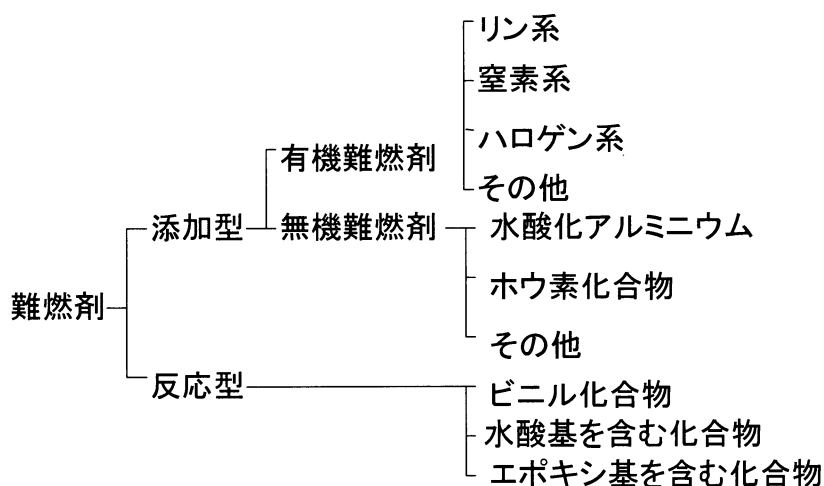


図 2-1 難燃剤の分類

2. 2. 3 金属水酸化物の難燃特性

1990 年代よりハロゲン難燃剤に代わり高分子の難燃剤として金属水酸化物が使われるようになった。金属水酸化物の中で最も多く使用されている水酸化アルミニウムについてその性質と難燃機構について述べる。水酸化アルミニウムはある程度に量以上添加することでその効果を発揮する充填剤タイプの無機難燃剤である。熱硬化性樹脂やゴム・エラストマー、熱可塑性樹脂、紙・合成繊維に充填される。水酸化アルミニウムは様々な結晶形態で存在している。具体的にはギブサイト、バイヤライト、ダイアスポア、ペーマイトである。いずれも天然に存在するが純粋なものは少ない。表 2-1 に一般的に量産されているギブサイトの結晶形態と性質を示す。これ以降の性質はギブサイトの性質を述べる。

表 2-1 水酸化アルミニウムの物性特性

鉱物名	ギブサイト(Gibbsite)
結晶系	単斜晶系 a: 8.62 , b: 5.05 c: 9.70×10^{-10} m
劈開性	(001) 完全
真比重	2.42
硬度(モース)	3
屈折率	1.57
比熱	0.29cal/g · c(25℃)
熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	(010)10.9 (001)15.4 (100)13.1 (101)39 (101)-5.6

次に水酸化アルミニウムの熱分解特性を図 2-2 に示す。水酸化アルミニウムの吸熱ピークは三ヶ所みられ、それぞれ次の脱水反応に相当するピークとなる。

① $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ (245℃、一部がベーマイト転移)

② $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (320℃、ギブサイトの脱水反応)

③ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (ベーマイトの脱水反応)

①の反応は水酸化アルミニウムの大きさによって変化し、粒子径が $1\mu\text{m}$ よりも小さい場合はこの反応が起こらず、したがって、③の反応も起こらない。これらの脱水反応に伴う吸熱量は 470cal/g と大きくこれにより高分子の着火を抑制し燃焼の継続を阻害する。

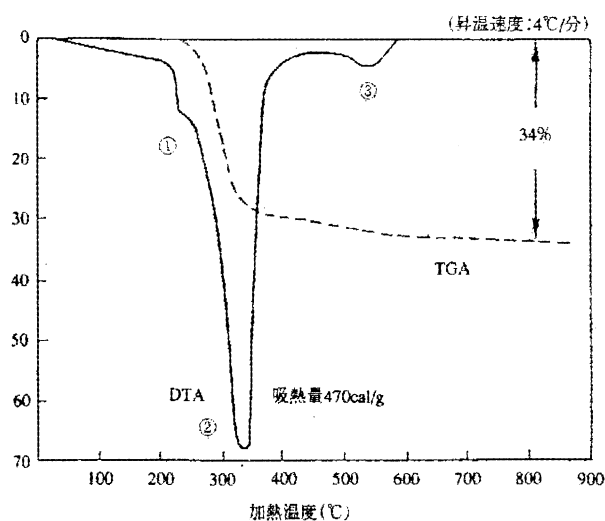


図 2-2 水酸化アルミニウムの熱分解特性²⁾

その他金属水和物の熱分解温度と吸熱量の関係を図 2-3 に示し、その他の無機充填剤と
 の特性比較を表 2-2 に示す。水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムは高分子が熱分
 解される温度より低い温度で分解し、高い吸熱量を持っているため広く高分子の難燃剤
 として利用されている。しかし、水酸化アルミニウムは約 200℃で、水酸化マグネシウ
 ムは約 320℃で分解されるためそれ以上の温度で加工する高分子では加工時に分解さ
 れてしまうため充填することはできない。

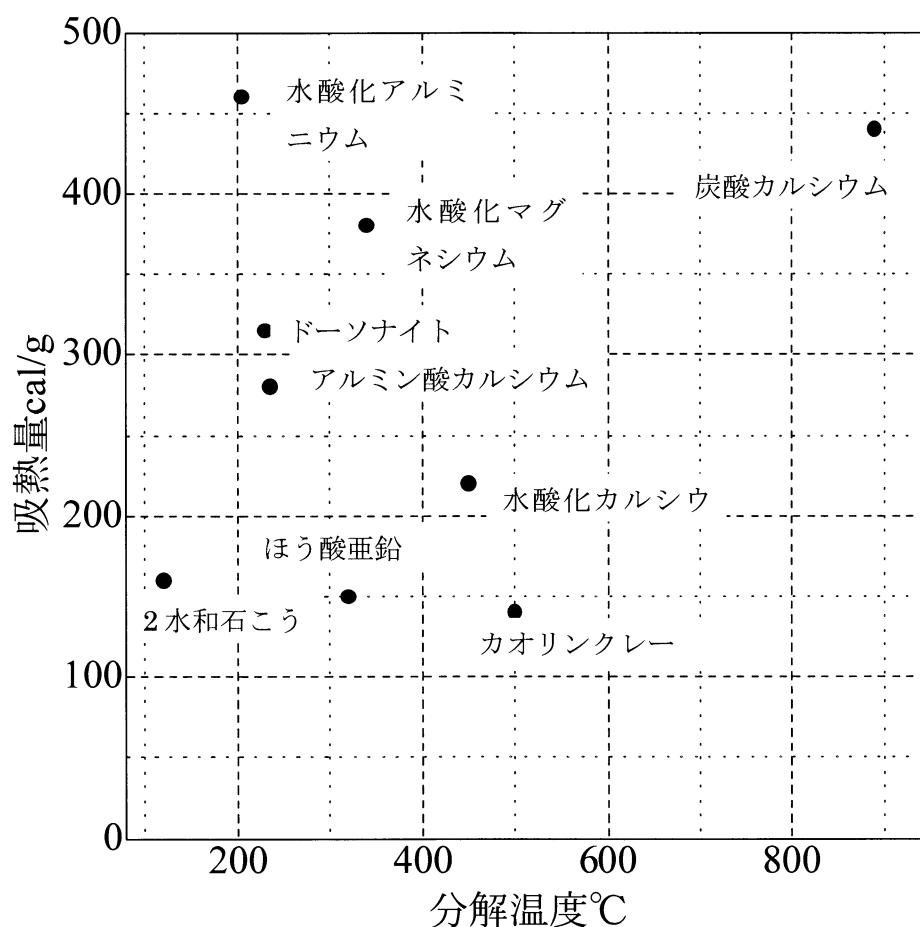


図 2-3 各種金属水酸化物の熱分解温度と吸熱量の関係³⁾

表 2-2 金属水酸化物と無機フィラーの特性比較

	水酸化 アルミニウム	水酸化 マグネシウム	アルミン酸 カルシウム	炭酸 カルシウム
化学式	$\text{Al}(\text{OH})_3$	MgOH	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CaCO_3
比重	2.42	2.39	2.52	2.71
硬度 (モース)	3	2~3	—	3
屈折率	1.57	1.57	1.61	1.66、1.49
比熱(cal/g)	0.28	0.31	—	0.19
誘電率	8.7	—	—	8.5、8.0
ph (スラリー)	8~10	10<	—	7
結晶の形状	板状~不定形 の一次粒子 (凝集粒)	サブミクロン の一次粒子 (凝集粒)	多面体状 一次粒子 (凝集粒)	不定形
一次粒子の 大きさ	0.2~100 μm	0.2~2 μm	0.3~2 μm	—
耐酸・ 耐アルカリ 性	常温では強酸 アルカリに安定	1N NaOH に不溶 強酸に溶解	強酸に溶解	酸と反応しや すい

2. 3 エポキシ樹脂

2. 3. 1 エポキシの構造と種類

エポキシ樹脂は、分子中に反応性に富んだエポキシ基をもった化合物であり、化学構造の異なった数多くのものが知られている。このうち、ビスフェノール A (BPA) 系のエポキシ樹脂は歴史的に最も古く工業生産されたものであるが、現在でもエポキシ樹脂の市場の 75% 前後を占めており、単にエポキシ樹脂といえば一般にこのタイプの樹脂をさしている。図 2-4 に BPA 型のエポキシ樹脂の構造を示す。⁴⁾

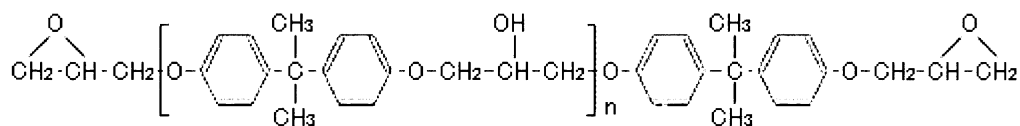


図 2-4 ビスフェノールA型エポキシ樹脂

構造と性能との関係をモデル化すると、

- (i) 分子の末端にあるエポキシ基がきわめて反応性に富んでいるうえに、分子内にもアルコール性の二級水酸基を有している。これにより、ポリアミンやポリアミド類によって室温硬化も容易であり、芳香族アミンや酸無水物による高温硬化、さらに各種の変成ができるので、硬化剤や変成成分の選択によって広範囲の物性の硬化物が得られる。
- (ii) 骨格のビスフェノールAが対称性の分子構造を持っており、ベンゼン核がイソプロピリデン基により強く結合されていて、ベンゼン核の自由回転がほとんどできない。このため、耐薬品性、接着性、強靱性、高温特性に優れたものとなっている。
- (iii) 主鎖結合はエーテル結合なので、耐薬品性がよい。またこれにより、ビスフェノールA骨格の自由回転が大きくなり、可撓性を良くしている。
- (iv) 本質的にリニアな構造であり、しかも親水性の水酸基と、疎水性の炭化水素基とが規則的に分布している。このため接着性がきわめて大きくなっている。

すなわち、エポキシ樹脂は界面では親水性の極性基が水の層に、炭化水素が空気の層に出たような一定配列の単分子膜を形成する。

なお、エポキシ樹脂の水層に対する接着力は、表面の水酸基同士の水素結合に起因しているが、金属の場合、その表面に例外なく酸素や水が化学的な吸着層をつくっているため、被接着体にエポキシ樹脂がおかれたときは水素結合をもって結合し、高度の結合エネルギーを示し、優れた接着剤としての因子となっている。

2. 3. 2 エポキシの硬化剤と硬化反応

エポキシ樹脂化合物は硬化剤(Curing agent または Hardener)との付加重合反応を通じて熱硬化性樹脂に変化する先駆体である。

エポキシ樹脂硬化剤としては、脂肪族ポリアミンおよびポリアミド系、芳香族アミン系、芳香族酸無水物系などが主として用いられている。一般に前二者は常温硬化用、後二者は加熱硬化用として使用される。

硬化速度、作業性、硬化後の物性は、硬化剤の選定によって著しく異なる。その特性

の要点は次の通りである。

(i) 脂肪族アミン、およびポリアミド系

常温硬化型で塗料、接着剤、治工具、弱電用など広い分野で最も多量に使用されている。ただし、低分子の脂肪族ポリアミンは皮膚刺激性を有するものが多いので、アミン・アダクト型に変性して皮膚刺激性を低下させたものを用いることが安全である。ポリアミド系は一般に皮膚刺激性は弱い。実際には、何れも反応促進剤と併用し、反応性や硬化後の物性の改善を図る場合が多い。

(ii) 芳香族アミン系

中～高温硬化（80～150℃）型で熱変形温度が高く耐薬品性も良好である。

(iii) 酸無水物系

加熱硬化型で収縮ひずみが少なく耐老化特性に優れている。電気特性、機械特性ともに良好であり、長期間使用する場合の信頼性が特に要求される強電分野で多く使用される。

本章では(iii)の酸無水物を硬化剤として使用した。酸無水物の種類としては化学的構造面から分類すると、以下のものがある。

(i) 芳香族酸無水物 芳香族酸無水物は一般に固形状であるが、粉末成型粉体塗料をはじめ、ワニス化、液状酸無水物との液状化によりコンデンサーの絶縁塗装や注形用に使われる。

(ii) 環状脂肪族酸無水物 環状脂肪族酸無水物はエポキシ樹脂用硬化剤として最も一般的なもので、汎用的に使用される酸無水物の大半はこの部類に属する。中でもメチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびメチルヘキサヒドロ無水フタル酸が主な硬化剤となっている。

(iii) 脂肪族酸無水物 脂肪族二塩基酸の分子間脱水縮合反応によって得られるポリカルボン酸無水物は優れた可撓性と熱衝撃性を示し、単独であるいは他の酸無水物との併用で粉体塗料や注形樹脂用硬化剤として用いられる。

[illegible]
$$\begin{array}{c} | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} | \qquad \qquad \qquad \text{OH} \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \end{array}$$

(1) 酸無水物が直接に関与してモノエステルをつくる。ついで酸無水物がエポキシ樹脂中のヒドロキシ基と他分子中のエポキシ基をエーテル結合で反応させる。

一般にエポキシ樹脂の硬化に必要な酸無水物の適量はエポキシ基 1 個に対し、0.7~0.8 等量でよいとされる。この反応は高温によって行われるため酸無水物は高温硬化剤と称される。ただし、酸を使用すれば(2)の反応は低温でも進行するため高温を必要としない。

2. 4. 1 高分子絶縁体の歴史

三重大学大学院 工学研究科

可欠である。固体絶縁材料は天然品、半天然品、合成品に区別されるが、マイカやシリカなどの一部の無機材料を除けば品質、供給が安定している合成高分子絶縁材料が主として使われる。一般にプリント配線板で導体間の沿面距離で絶縁性能を持たせたり、導体の被服、導体間の空隙部に充填して絶縁体の厚みで絶縁性能を持たせる方法で利用されている。高分子の形態は分子が直鎖状に結合しているものと三次元に網目状に結合しているものに分けられる。前者を鎖状高分子、後者を網目状高分子という。鎖状高分子を加熱すると塑性変形するので熱可塑性樹脂と言われる。網目状高分子は橋かけ高分子と呼ばれ熱硬化性を持つことが多い。高分子材料の分子鎖の状態は、結晶を形成しない無定形なものと無定形部分で結ばれた微結晶からなる多結晶構造がある。橋かけ高分子は構成分子の配列に規則性がないため無定形構造となる場合が多い。橋かけの結び目が多いほど網目分子鎖が密になるため、機械的、熱的特性が向上する。したがって、橋かけ高分子は絶縁材料に向く。高分子材料の分子運動は電氣的、機械的、熱的性質と深く関わりがある。高分子材料の温度による状態変化は分子鎖の運動様式の変化に対応する。鎖状高分子の無定形部分は常温ではガラス状態であるが、温度が上昇するとゴム状態に移り限界温度異常になると流動状態になる。温度変化に伴う鎖状高分子の絶縁破壊の挙動を図 2-5 に示す⁵⁾。網目高分子はゴム状態を十分高い温度まで保ち、橋かけ密度の高いものほどガラス転移温度が高いので耐熱性絶縁材料に適している。電気電子機器は通電により温度上昇する。したがって耐熱性も重要になる。1940 年代ではシリコン系材料、フッ素系材料が開発され、1960 年代では芳香族・複素環系高分子、1970 年代の高度成長期においては電車のモータなどの回転機、半導体やプリント配線、自動車部品など様々な分野で特に耐熱性高分子の需要が高まった。これに対し、量産でき、加工が容易な耐熱性高分子の開発が進められた。1980 年代では耐湿性、難燃性、低熱膨張性、低応力だけでなく機能面での高純度化といった要求に応じて開発が進められている⁶⁾。

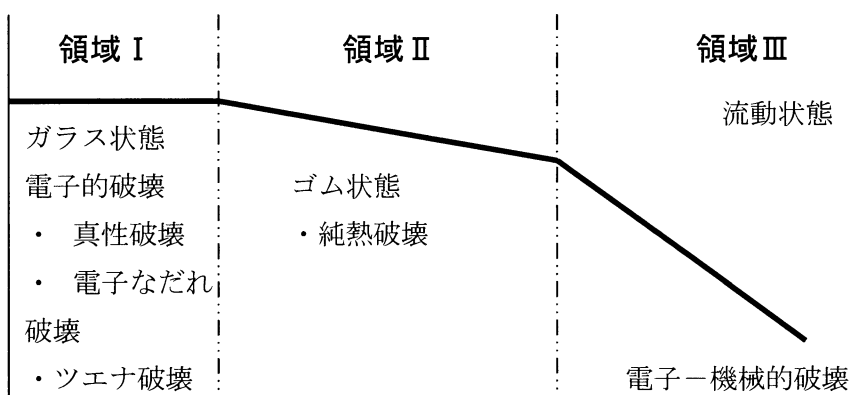


図 2-5 高分子の温度変化における絶縁破壊挙動

2. 4. 2 電力送配電ケーブル

従来の電力送配電ケーブルは主に架空送電線が使われてきたが、需要の都市部への集中などに伴い誘導障害、電波障害、都市景観を損ねるなどの問題が発生している。その問題解決策として都心部では地下ケーブルの使用へと移行している。そのケーブルは主に CV ケーブルが使われている。CV ケーブルとは架橋ポリエチレン (Cross-linked polyethylene insulated) とビニルシース (Vinyl sheathed) の頭文字を取ってそう呼ばれているが国際的には XLPE ケーブルと呼ばれている。図 2-6 に CV ケーブルの構造を示す⁷⁾。より線導体の表面を滑らかな円形にして、電界が局部的に大きくならないように内部半導電層を置き、外部の接地電極内側の表面も外部半導電層で滑らかな円形にする。外部半導電層の外側にはビニルの防食層 (ビニルシース) をつける。電界的には外部半導電層があるのでその目的では金属シースは必要ない。絶縁体と半導電層はポリエチレンを粒状にしたものを加熱軟化して、ノズルから押し出して成型される。半導電部分はカーボンの粉末が混入されている。そして、絶縁体の耐熱性を向上させ、電流容量を増すために架橋反応が行われる。ポリエチレンは細長い鎖状の分子が規則正しく並んだ結晶部分と、不規則に絡み合った非晶質部分が混在した構造をもち、温度が高くなると分子間がずれて軟化しやすい。絶縁体の架橋剤を加え高温高压下で架橋反応を行わせ網目状の構造にする。

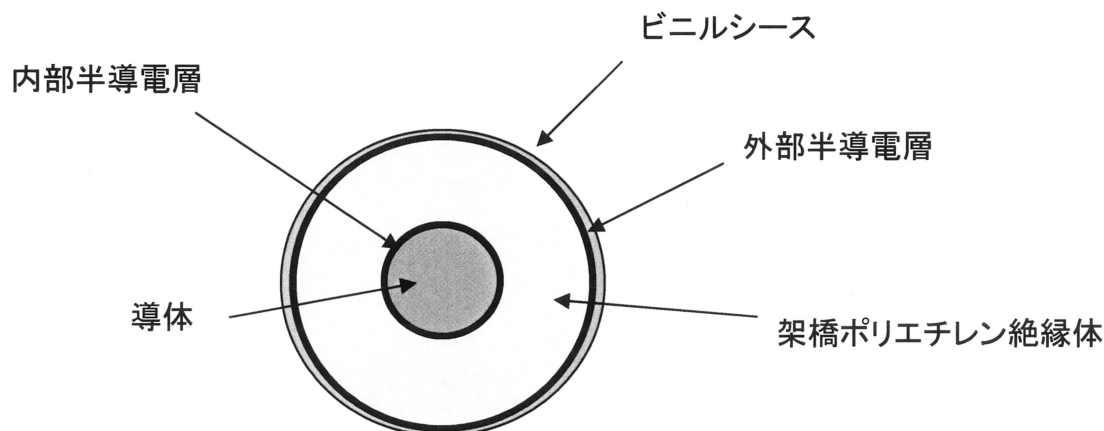


図 2-6 CV ケーブル

2. 4. 3 複合絶縁体

電力送配電用のケーブルに使われている架橋ポリエチレンは電気トリリー劣化の原因となる材料内の異物やボイドを防ぐために純度を上げ単体で使用されている。しかし、絶縁体として利用されている高分子絶縁体は単に電気絶縁特性だけを求められているだけでなく耐熱性、難燃性、耐トリリー劣化、耐アーク、トラッキング性、機械的強度の増加など様々な要求がある。そのため高分子絶縁体に充填剤を添加し、複合体化し複合絶縁体にすることでこれらの機能を補っている。今日使用されている電気機器の絶縁体にはこの複合絶縁体を利用したものが一般的である。具体例として、シリカを充填することにより電気トリリー劣化、アークやトラッキングが抑えられるという効果がある。しかし、シリカを充填することで材料内の誘電率が大きくなるため部分放電が増加するといった逆の効果もあるため、目的にあった使用をしなければならない。

2. 5 シランカップリング剤

2. 5. 1 構造と特徴

シランカップリング剤の化学構造は一般的に図2-7のように表される。シランカップリング剤は一つの分子中に有機物との反応や相互作用が期待できる有機官能基「Y」と、加水分解性基「OR」の両者を併せ持つ有機ケイ素化合物である。この特徴的な構造を利

用し「Y」を介して有機ポリマー等と、「OR」を加水分解、反応させることにより無機物表面等と化学結合を形成し、化学的性質の異なる両者を強固に結びつける働きをする（図2-8）⁸⁾。エポキシ基の反応例を図2-9に示す。エポキシ基は酸、アミノ基、アルコール等の水酸基と反応し、それぞれに対応した生成物を与える。アミノ基やカルボキシル基を含有したポリマーとの反応に適している。

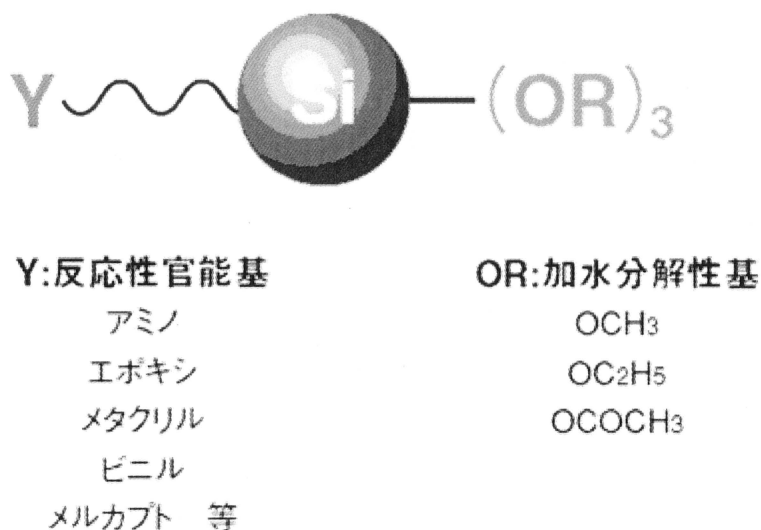


図 2-7 シランカップリング剤の化学構造

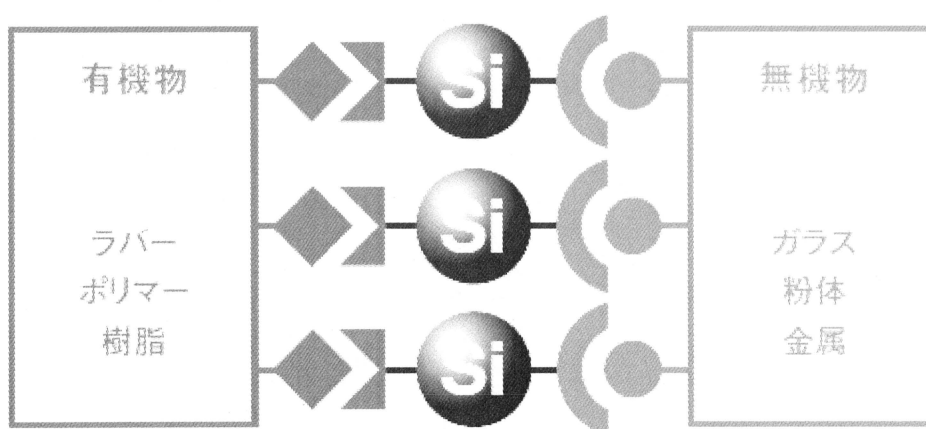


図 2-8 シランカップリング剤の作用イメージ

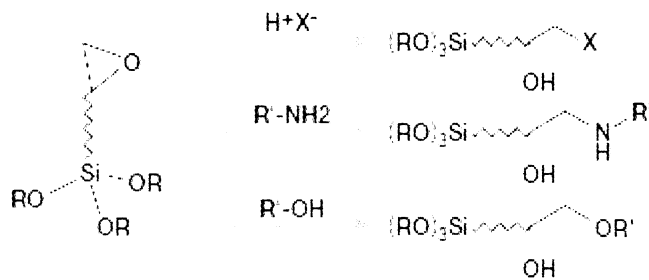


図 2-9 エポキシ基の反応例

2. 5. 2 作用機構

本研究に使用した 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン[東京化成（株）製 G0210]の作用機構を図 2-10 に示す。3つの反応基(—OCH₃)は空気中の H₂O によって加水分解し、活性なシラノール基(—OH)となる。金属水酸化物にもこの OH 基が存在しており、OH 基同士が H₂O を排出する事で縮合する。また 3 官能であるため、残りの 2 つの官能基は他の加水分解したシラノール基と縮合し、より強固な結合で金属水酸化物表面に付着する。

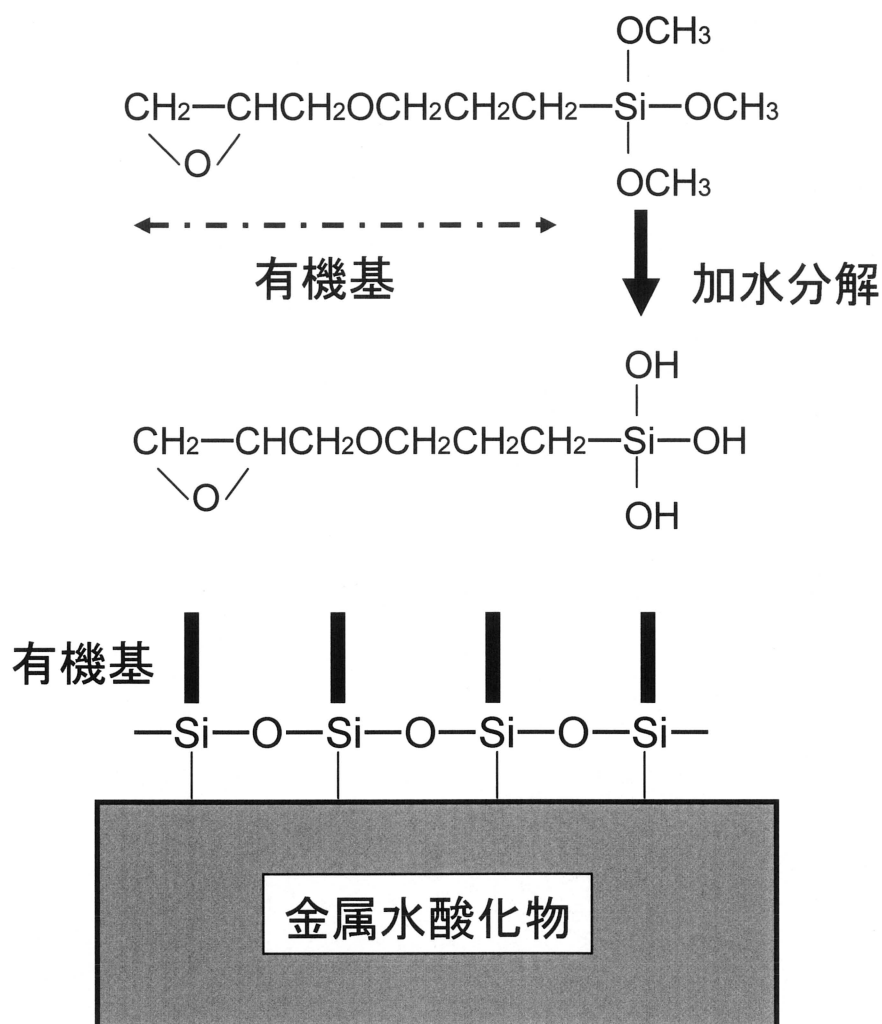


図 2-10 シランカップリング剤の作用機構

2. 6 トリーイング

2. 6. 1 トリーイング破壊に関する従来の研究の概要

高分子絶縁材料の決定的な弱点として、放電劣化が挙げられる。絶縁体中にボイドおよび異物などが混入すると誘電率の差などによる電界の集中のため部分放電が発生し、徐々にではあるが材料を劣化し、その形態はトリー状を呈する。

絶縁破壊の形態がトリー状を呈することは1930年代に無機ガラスやハロゲン化合物の固体誘電体を用いた篠原らの研究によって広く知られている⁹⁾。しかし現在では、

一般にトリーは、ゴム、プラスチックケーブルなど高分子絶縁材料の貫通破壊に対する前駆現象と考えられている。1951 年、J. H. Mason¹⁰⁾ はポリエチレン中の円筒状ボイド内放電によりボイド周辺にせん孔 (pit) が形成され、このせん孔が成長すると放電エネルギー密度が増加し、ときには炭化がおきる。せん孔がある程度の深さに到達すると新しい異なった機構による細い枝状の部分放電が形成され、急速に進行して全路破壊に至ることを報告している。そして、この破壊機構は、せん孔先端部分での高電界の形成に起因する真性破壊であろうと述べている。この現象が高分子絶縁材料のトリーイング破壊の端緒であるが、実用絶縁構成では、1958 年、D. W. Kitchin と O. S. Pratt¹¹⁾ がポリエチレン電力ケーブル中の破壊初期にトリー状破壊前駆現象のあることを発見したことから一躍注目を集めるようになった。彼らは、トリーの発生を模擬するため、針電極を材料中に挿入した試料を提案した。現在に至るまで、多くのトリーイング試験がこの方法で作成された試料を用いている¹²⁾。

2. 6. 2 トリーの進展

トリーの進展機構として、ボイド内の部分放電による進展が最も有力であると考えられる。部分放電による全面的固体表面の侵食につづいて放電の集中が起これと、そこにピット状の侵食が生じ、これが固体絶縁の内部を樹脂の枝状のようになって進展し、ついに貫通破壊を生ずる。トリーは固体が電子なだれ破壊とか部分放電劣化によって分解し、気化して抜け出した痕跡である。そのトリー管の直径は数 μm 以下の中空パイプで、なかは分解ガスで充満している。

ボイドが固体絶縁物内に存在すれば、そこで放電を生じトリー状に進展しやすくなるが、電力ケーブルの電極部の不整あるいは内部に存在する鋭い形状をもった導電性異物などによる高電界部分で、局所的な固体破壊を生じ、これが気化してボイドとなり、以後トリー状に進展することもある。

トリー状の劣化は 200～700 V の極めて低電圧で、気中部分放電を生じないような電圧でも、固体内に水分が存在すると容易に進展することがある。このように、電界と水との存在下で発生したトリーを水トリーと称している。また、まったく電圧が印加されない時でも、腐食性ガスの雰囲気にあるケーブルは、これらが外側より内側導体にまで拡散して、導体の銅と反応することが原因となる化学トリーというのも見い出されている。

種々の所からトリーは生ずるが、以下、交流高圧印加に伴う部分放電を基礎として発

展する電気トリーについて論ずると、電圧印加後のトリーの発達状況は、トリー発生までの潜伏期と、トリー進展期からなっている。潜伏期に最も影響する因子は針電極先端のような局部的高電界の集中部にボイドがあるかどうかである。ボイドが存在するところのなかで気体放電が生じ、短期間にこれがピットを形成しトリーに移行する。またボイドがなくとも、十分針先端電界が高く、これが固体の真性破壊電圧をこえていれば、その部分の固体破壊を生じ、これがガス化して微笑ボイドを形成し、引き続いてトリーに進展する。

トリーの進展に対する原動力はトリー管内に生ずるパルス状気体放電であり、トリー管内が分解ガスによって高気圧となり、放電電圧が上昇して放電点火に至らなくなればトリーの進展は停止する。このようになると、トリーは再び高電界の電極より前のトリー管とは異なった他の方向に改めて発達し、多くの分岐ができる。これがブッシュ状トリー（マリモ状トリー）の生成原因である¹³⁾。また図 2-11 に電気トリーの進展例を示す。



図 2-11 電気トリー

2. 7 走査型電子顕微鏡 (SEM) の原理¹⁴⁾

走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) は、細く絞った電子線 (電子プローブ) で試料表面の一部を隙間なく順に照射してエネルギーを与え、そこから得られる形態情報を電気信号として、画像を CRT (ディスプレイ) に表示する装置である。SEM で得られる画像は、一般的には二次電子像と反射電子像がある。二次電子像は試料画像を深い焦点深度で立体的に捉えることができ、反射電子像では試料表面よりやや内側の物質の電子密度に対応した明暗像を示す。SEM 装置全体は図 2-12 のように、鏡筒 (電子銃、レンズ、試料室) を含む本体と、操作盤と観察・記録の機構を持つオペレーション部、および排気系の各部から構成される。本研究では電界放射走査型電子顕微鏡 日立 s-4000 を使用した。

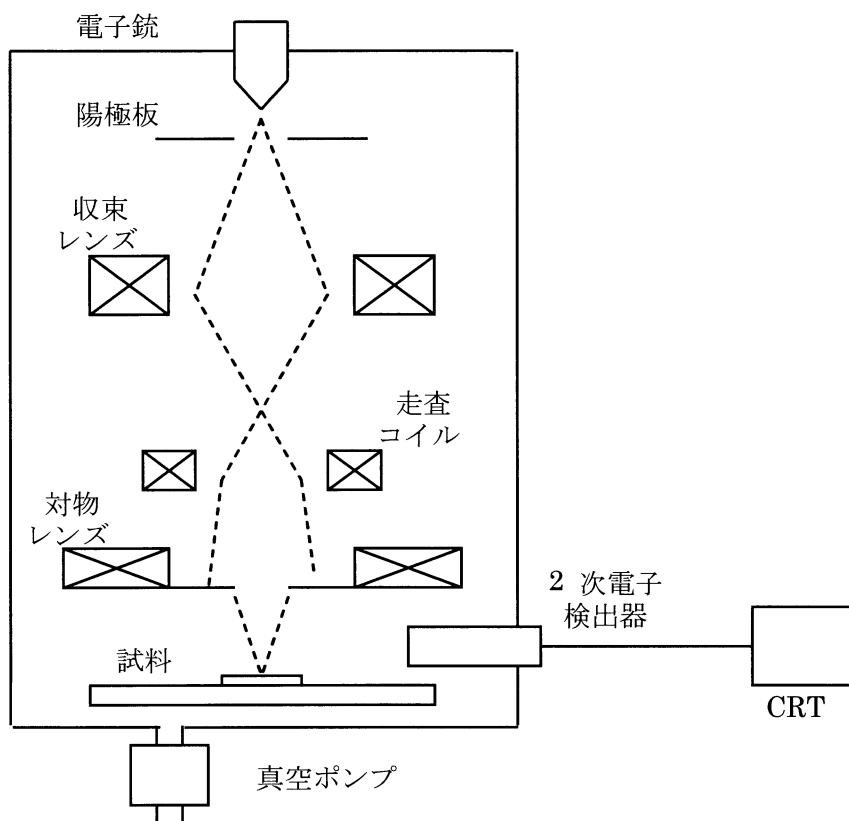


図 2-12 走査型電子顕微鏡 (SEM) の原理図

<参考文献>

- 1) 大勝靖一：高分子添加剤の開発技術：シーエムシー出版：p203(1998)
- 2) 西沢仁：高分子の難燃化技術：シーエムシー出版： p 231 (2002)
- 3) 西沢仁：高分子の難燃化技術：シーエムシー出版： p 232 (2002)
- 4) 清野繁夫：エポキシ樹脂：誠文堂新光社：p52(1962)
- 5) 垣内弘：新エポキシ樹脂：昭晃堂：(1985)
- 6) 佐藤文彦：耐熱・絶縁材料：共立出版： p 22 (1988)
- 7) 河村達雄：高電圧工学：電気学会： p 170 (2003)
- 8) シランカップリング剤：東レ技術資料：(2008)
- 9) 篠原：北海道大学紀要, 第3冊, 第2号(1934)
- 10) J. H. Mason : Proc. Instn Elect. Engrs, 98, Pt. I, 44(1951)
- 11) D. W. Kitchin and O. S. Pratt : AIEE, 77Pt. III, 180 : (1958)
- 12) 吉村昇：高分子絶縁材料におけるトリッキング破壊に関する研究：(1975)
- 13) 横井忠明：電気設備の診断技術：オーム社：p69～73(1989)
- 14) JEOL：走査電子顕微鏡 A～Z SEM を使うための基礎知識

第3章 金属水酸化物を充填したポリオレフィン試料の絶縁特性の評価

3. 1 はじめに

高分子絶縁体の電気トリ劣化を抑制する技術は電気トリに対しバリア効果のある無機充填剤を添加して電気トリの放電経路が延長されるために劣化進展が遅れるというものや、電気トリの原因となる部分放電を減少させるために絶縁体中のボイドを少なくしたり、突起を無くすという技術であった^{1) 2) 3)}。本研究では、金属水酸化物が難燃効果をもたらす現象に注目し、高分子絶縁体に金属水酸化物を添加した。その材料が難燃効果をもたらすのと同様、電界集中部で起こっている部分放電のエネルギーを金属水酸化物が吸収し、絶縁体の電気トリ劣化を防ぐことができないかと期待した。本章では金属水酸化物を充填したポリオレフィン試料を用いて検討を行った。

3. 2 実験概要

3. 2. 1 実験方法

金属水酸化物が高分子絶縁体の絶縁特性に与える影響を調べるために試験を行った。

- ① 交流絶縁破壊試験：試料の持つ交流絶縁破壊の強さ(kV/mm)を調べるために行った。試験方法を以下に示す。図 3-1 に示すように交流 60Hz の電圧を電圧上昇率 100Vrms/s で上昇させ試料が絶縁破壊したら電圧印加を中止する。そのときの破壊電圧を V_B (kV)、試料の厚さを d (mm)とし、試料の持つ絶縁破壊の強さ

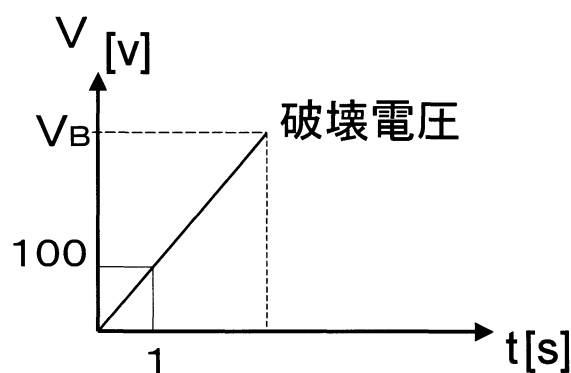


図 3-1 交流絶縁破壊試験方法

$V_B/d(\text{kV/mm})$ を求める。

- ② 交流耐電圧試験：試料の持つ耐電圧寿命(V-t 特性)を調べるために行った。試験方法を以下に示す。図 3・2 に示すように交流 60Hz の電圧を電圧上昇率 100Vrms/s で上昇させ。所定の電圧にしたら電圧を一定にしそのときから試料の絶縁破壊までの時間を測定する。

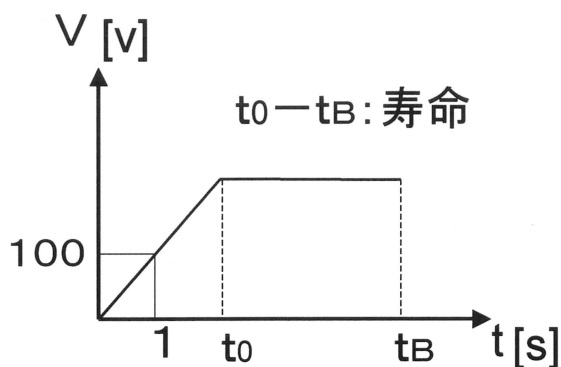


図 3・2 交流耐電圧試験方法

3. 2. 2 測定システム

測定システムを図 3・3 に示す。高電圧の発生は変圧器（京南電機）を使用した（図 3・4）。変圧器から試料ホルダーまで高圧用電線で接続し試料ホルダーを絶縁油（出光 トランスフォーマーオイル G）に入れ高電圧を印加する。ホルダーはアクリル製、球電極は直径 30mm のステンレス球、平板は厚さ 0.5mm、縦×横 30×30mm の銅板を使用した。また絶縁油が劣化してくると沿面放電開始電圧が低下するため 72 時間使用したら絶縁油を交換することにした。

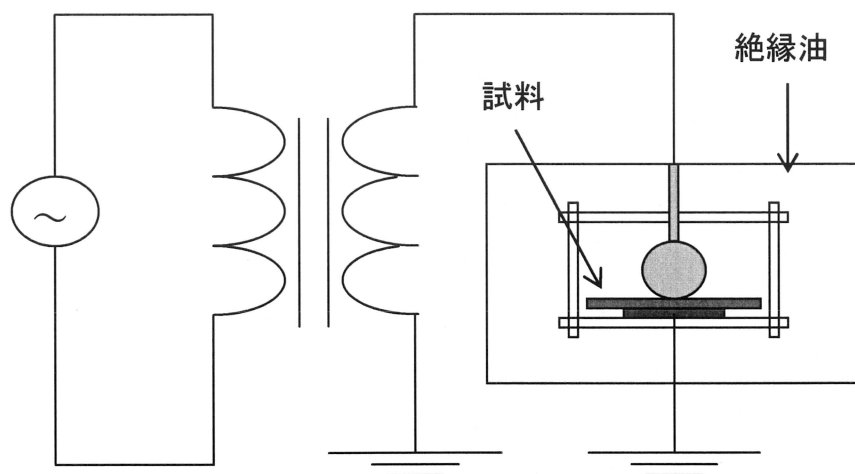


図 3・3 測定システム

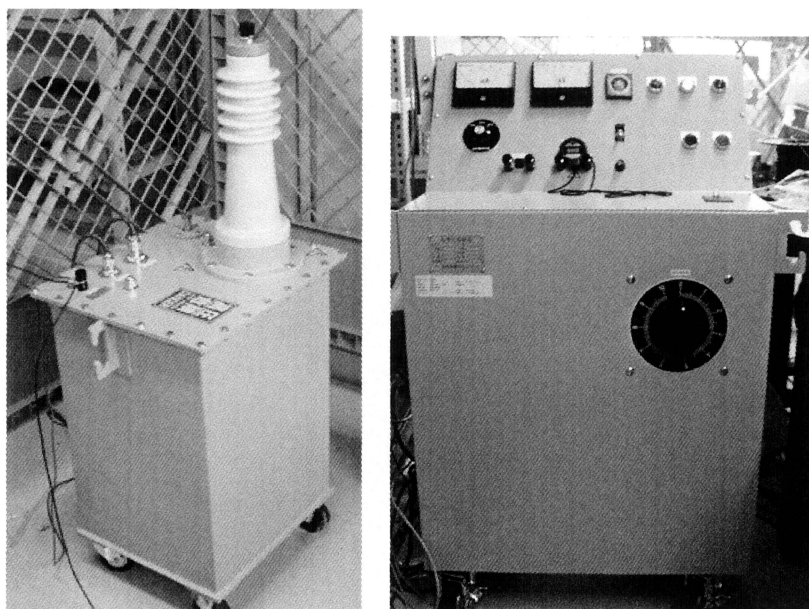


図 3-4 耐電圧試験器

3. 2. 3 実験試料

本研究の実験に用いる試料について説明する。金属水酸化物がポリオレフィン系の高分子絶縁体の絶縁破壊に与える影響を調査することを目的としている。

金属水酸化物は単位重量当りの吸熱量が多く、有効温度範囲が低く、コストが安いという理由から水酸化アルミニウムを使用した。使用した水酸化アルミニウムは昭和電工株式会社製のハイジライト品番：H42STV 粒径 $1.0\mu\text{m}$ 比重 2.42 を使用した。母材となる高分子は日本ユニカー株式会社製 EEA:エチレン・エチルアクリレート樹脂 密度 0.93 を使用した。以下に作成した試料内容と水酸化アルミニウムの充填量を示す。

- e1: 母材 厚さ 0.5mm
- e2: 母材+水酸化アルミニウム(30phr) 厚さ 0.5mm
- e3: 母材+水酸化アルミニウム(70phr) 厚さ 0.5mm
- e4: 母材+水酸化アルミニウム(100phr) 厚さ 0.5mm

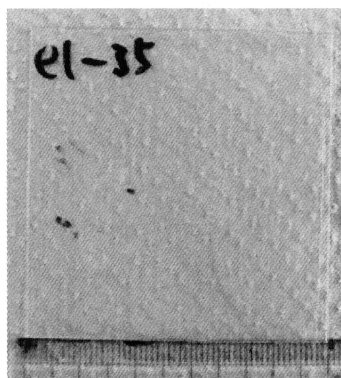
また、金属水酸化物の違いを見るため水酸化マグネシウムを添加したシート試料も用意した。以下に作製した試料内容と水酸化マグネシウムの充填量を示す。

e5: 母材+水酸化マグネシウム(30phr) 厚さ 0.5mm

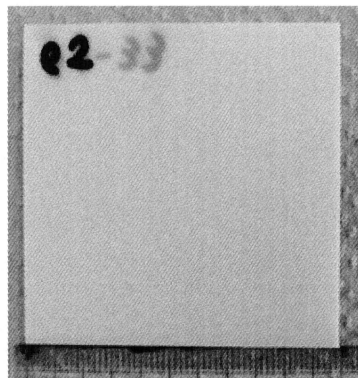
e6: 母材+水酸化マグネシウム(70phr) 厚さ 0.5mm

e7: 母材+水酸化マグネシウム(100phr) 厚さ 0.5mm

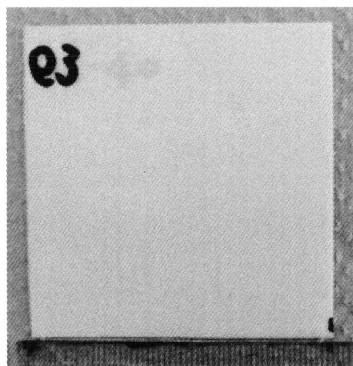
e2,e3,e4 の試料には界面状態を良くするため水酸化アルミニウムの表面をビニルシラン処理したものを使用した。図 3-5(a)(b)(c)(d)にそれぞれの試料の外観写真を示す。



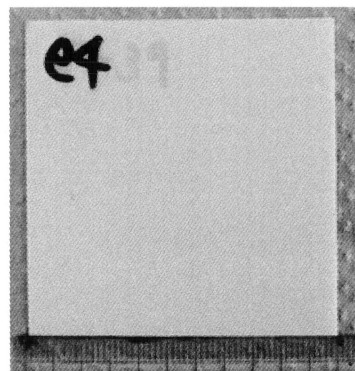
(a)e1 表面外観写真



(b)e2 表面外観写真



(c)e3 表面外観写真



(d)e4 表面外観写真

図 3-5 試料外観写真

今回使用した昭和電工 ハイジライト H42STV の粒度分布を図 3-6 に示す⁴⁾。今回使用したハイジライト H42STV の粒径分布は H-42M と同じである。

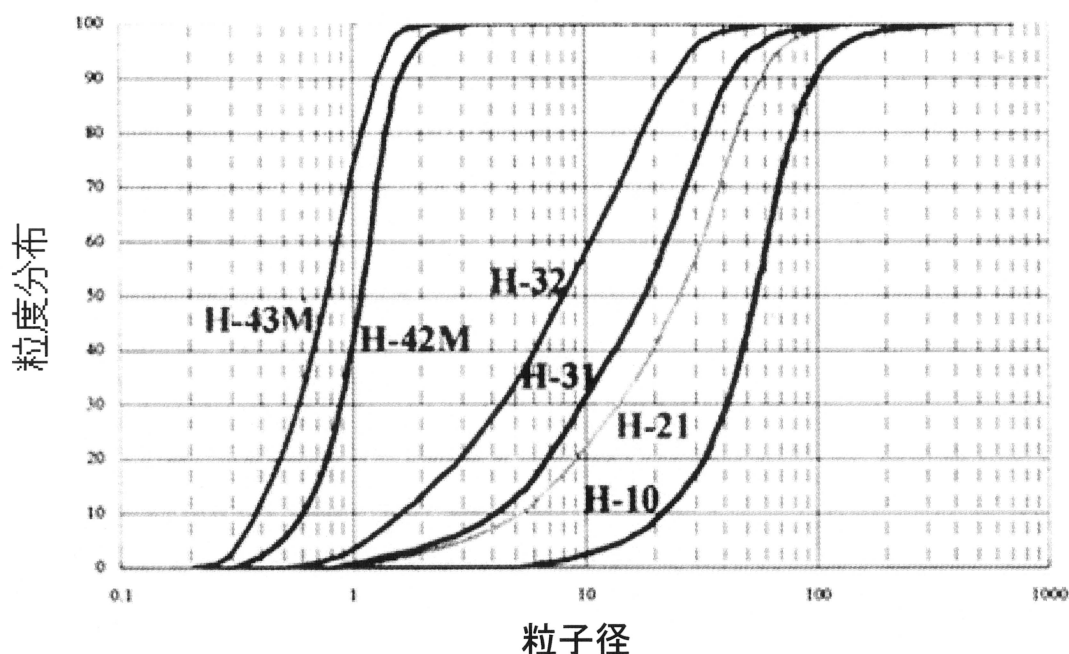


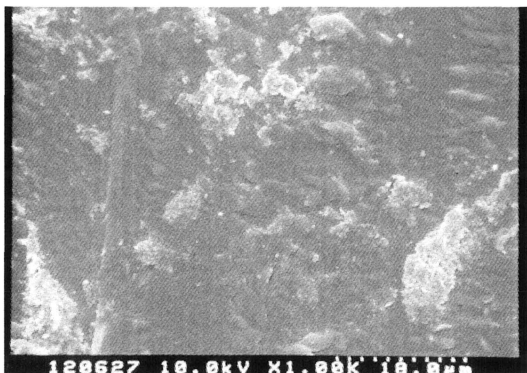
図 3-6 ハイジライトの粒径分布

3. 3 試料分析

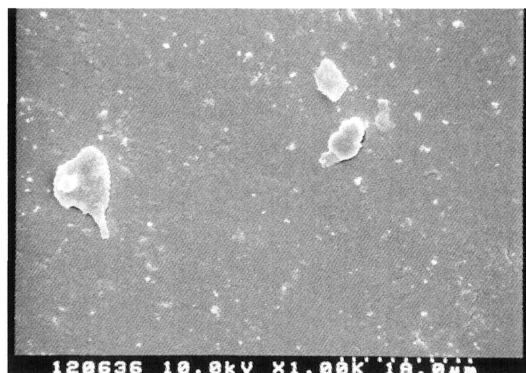
3. 3. 1 走査型電子顕微鏡 (SEM) による試料観察

走査型電子顕微鏡(SEM)にて試料表面、断面を図 3-7、3-8 に示す。

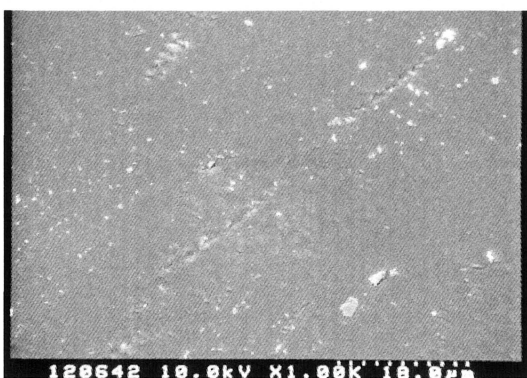
試料 e2,e3,e4 の表面の SEM 像図 3-7(b)(c)(d)を見ると、表面に水酸化アルミニウムの析出が見られず、何も添加していない試料 e1 の表面 (図 3-7(a)) と同じように見られる。図 3-8(a)(b)(c)(d) の断面には、水酸化アルミニウム周辺とそれとは別に筋状のボイドが見られる。水酸化アルミニウム周辺のボイドには試料切断の際に生じたはくりによるものと考えられるものもあるが、水酸化アルミニウムの形状と一致しない。ボイドの中に水酸化アルミニウム粒子がある様に見えるボイドも見られる。図 3-8(b)(c)(d) に見られる e2,e3,e4 の断面の一方向の筋は熔融状態にある試料を流し込む際の温度が低く、流れの跡が残ったものと考えられる。



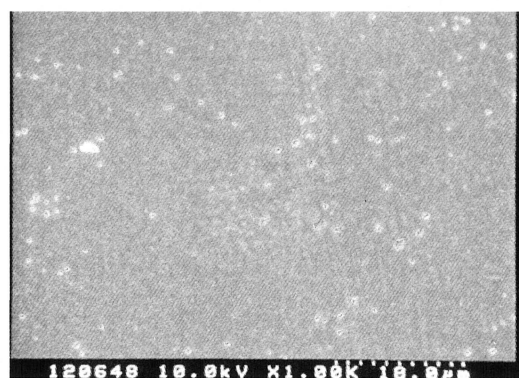
(a)e1 表面 SEM 像



(b)e2 表面 SEM 像



(c)e3 表面 SEM 像



(d)e4 表面 SEM 像

図 3-7 試料表面 SEM 像

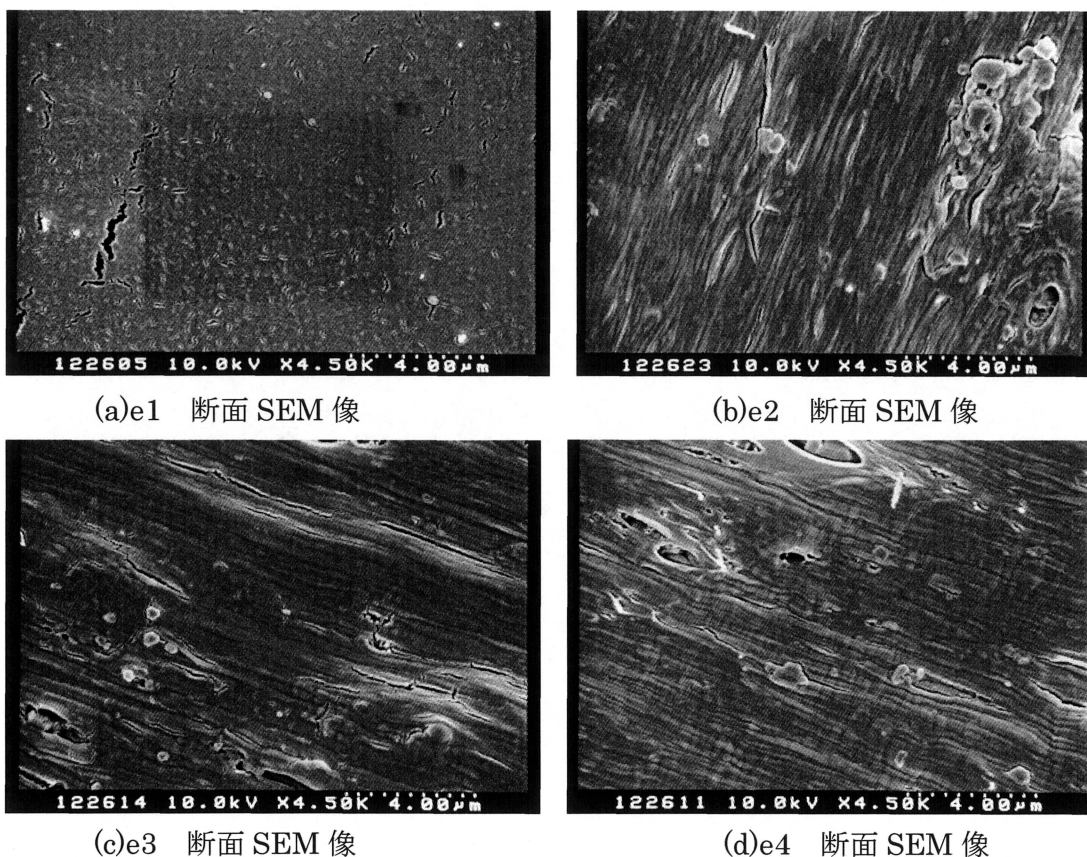


図 3-8 試料断面 SEM 像

3. 3. 2 試料の含油特性

本研究では高電圧印加を沿面放電を避けるために絶縁油中で行った。これはボイドなどの欠陥があるとそこを油が満たし、部分放電が起こりにくくなることなどによるためである。実際ここで使用している試料は図 3-8 に示したようにボイドが多数見られ、長時間電圧を印加している際に油が含浸し、時間とともに試料の状態に変化が起き、絶縁体に油を含浸すると絶縁特性が向上することがしばしば見られる。試料に長時間電圧を印加する耐電圧試験では電圧印加中に試料が油を含浸し実験結果のバラツキにつながる可能性がある。そのため、使用する実験試料 e1,e2,e3,e4 について絶縁油（出光 トランスファーマーオイル G）の含油特性を調べた。試験はシート試料より縦×横を 10mm×10mm に切り出した試料を試験片とし絶縁油に浸した。そして時間ごとに電子天秤で表面の油をふき取った後に計測した。図 3-9 に試料 e1,e2,e3,e4 の含油特性を示す。図中の規格化重量とは切り出した時の試料重量を 1 としたときの割合とする。また

図中のポイントは試料 5 個の平均値を示す。金属水和物の添加量が多くなっていくと含油量が減っていくのは、樹脂のみが絶縁油を吸収するためだと思われる。

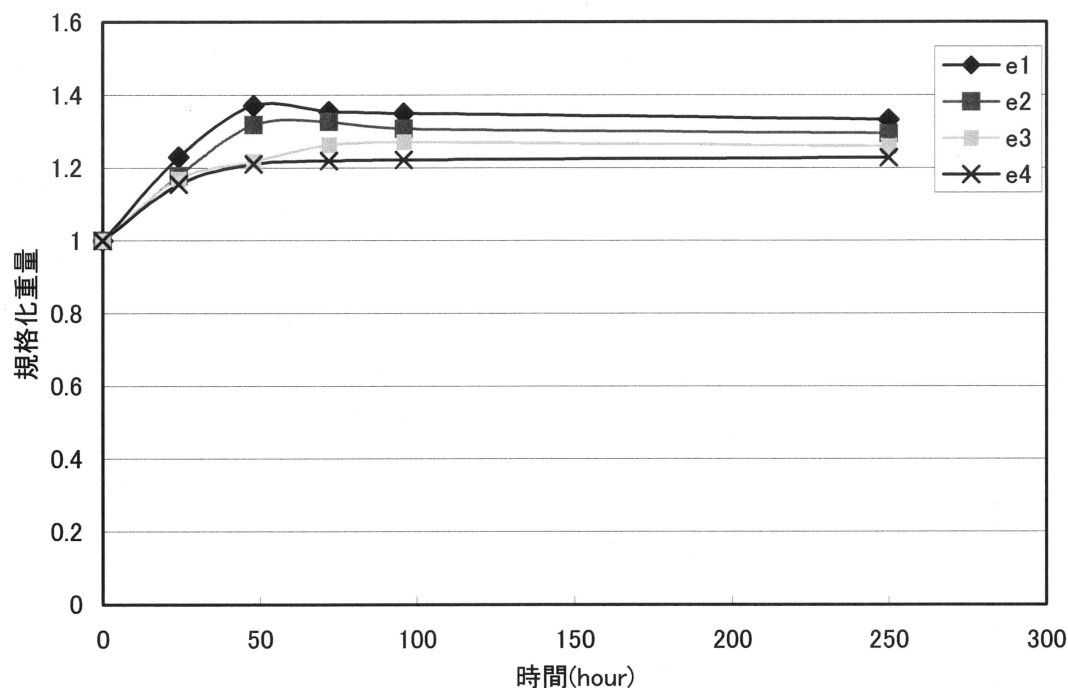


図 3-9 e1, e2, e3, e4 含油特性

3. 4 実験結果

3. 4. 1 試料の絶縁破壊特性

試料 e1,e2,e3,e4 の交流絶縁破壊試験の結果を図 3-10 に示す。図は横軸が試料名、縦軸が絶縁破壊の強さ(kV/mm)を示す。ポイントは試料 10 個の平均値で図中に示してある。エラーバーは標準偏差である。図より、金属水酸化物を添加していない試料 e1 の絶縁破壊の強さが一番高くなり金属水酸化物の添加量が増えていくにつれ絶縁破壊の強さは低くなった。水酸化アルミニウム充填の影響により低下したと考えられる。

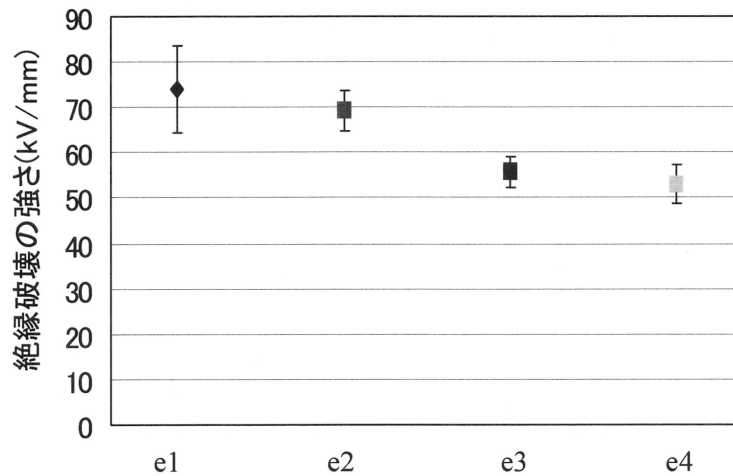


図 3-10 絶縁破壊特性(e1,e2,e3,e4)

3. 4. 2 試料の耐電圧寿命特性

試料 e1,e2,e3,e4 の交流耐電圧試験の結果を図 3-11 に示す。図は横軸が印加電界、縦軸が耐電圧時間である。図の点は試料 5～10 個の平均値である。図 3-11 において金属水酸化物を添加していない試料 e1 の耐電圧時間が長く金属水酸化物の添加量を増すと耐電圧時間が低下した。e2,e3,e4 では水酸化アルミニウム添加で耐電圧時間が短くなった。

試料観察時に見えたボイドが悪影響を与えたと考えられるため、図 3-9 より規格化重量が飽和する 100 時間、測定前に試料を油につけてから測定を行った。

測定前に 100 時間油含侵を行った e1 から e7 の試料の耐電圧試験結果を図 3-13,3-14 に示す。図は横軸が印加電界、縦軸が耐電圧時間である。点は試料 5～10 個の平均値である。無充填の e1 の耐電圧時間は油含侵によって少し短くなった。

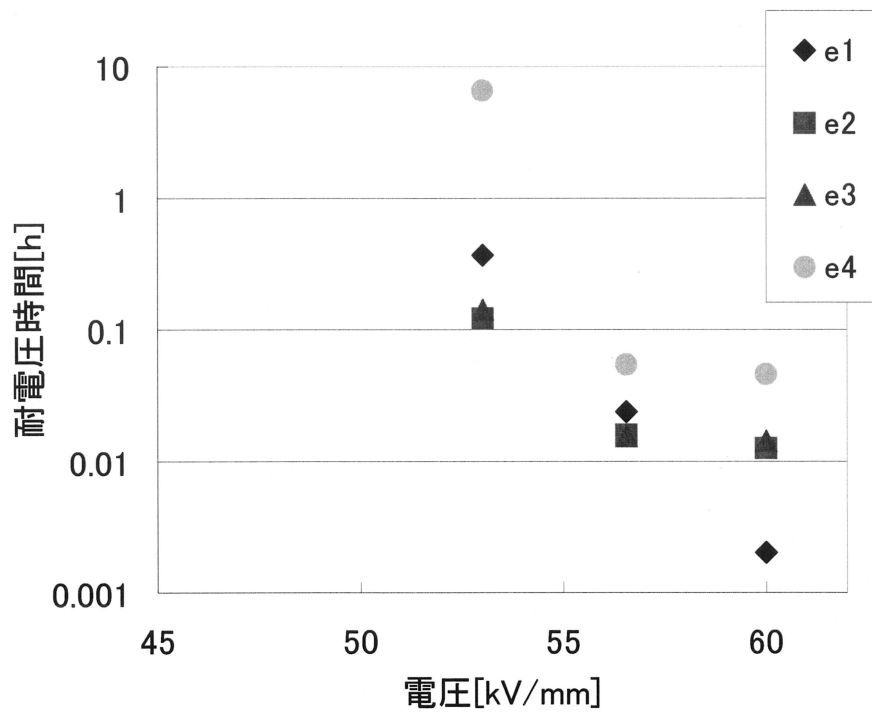
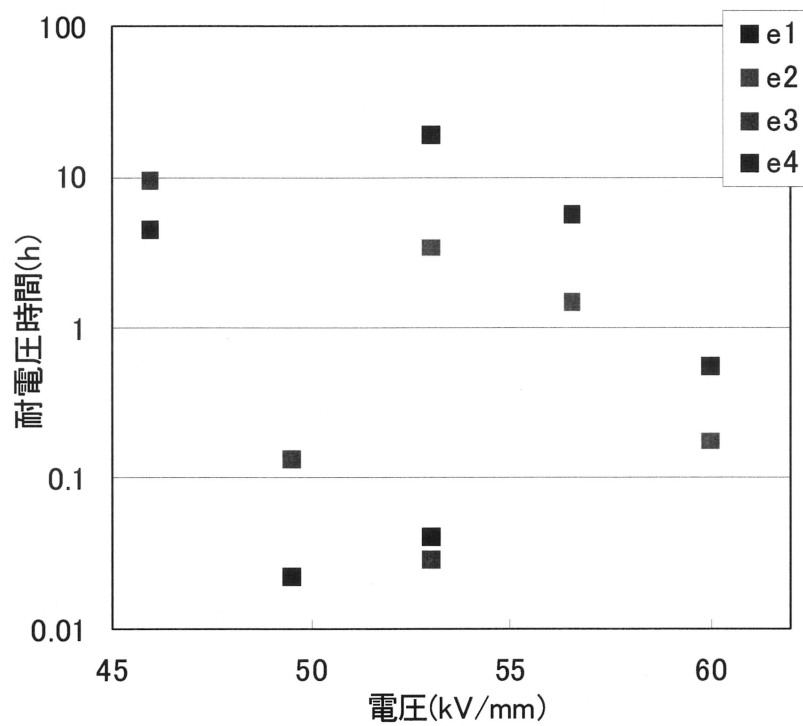


図 3-13 油含侵を行った試料の耐電圧特性(e1,e2,e3,e4)

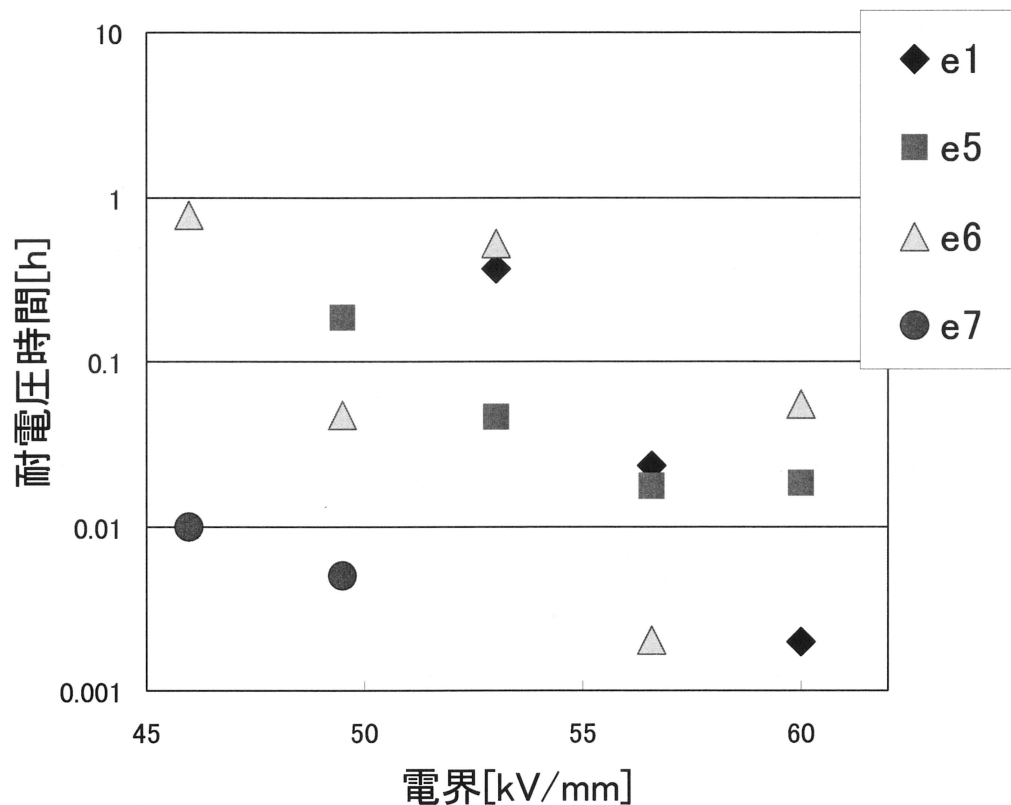


図 3-14 油含侵を行った試料の耐電圧特性(e1,e2,e3,e4)

図 3-13 より水酸化アルミニウムを添加した試料の耐電圧時間は添加していない e1 の試料と同等か少し長くなった。ボイドを油で埋めることによりボイドの悪影響は抑えることができたが、水酸化アルミニウム充填の明確な効果は確かめられなかった。図 3-14 においては、水酸化マグネシウムを添加した試料の耐電圧時間の低下が見られた。水酸化マグネシウムの充填により、ボイドができ、その悪影響が強く出たものと考えられる。

3. 5 絶縁破壊痕の観察

試料の絶縁破壊後、光学顕微鏡を用いて絶縁破壊痕の面積の測定を行い、走査型電子顕微鏡で試料の絶縁破壊痕の観察を行った。図 3-15 に e1,e2,e3,e4 に電界 53kV/mm を印加し絶縁破壊した破壊痕面積の試料 5～7 個の平均値のグラフと、図 3-16(a)(b)(c)(d) にそれぞれの球電極側破壊痕の光学顕微鏡写真を示す。図 3-17 に e1,e5,e6,e7 に電界 53kV/mm を印加し絶縁破壊した破壊痕面積の試料 5～7 個の平均値のグラフと、図

3-18(a)(b)(c)(d)にそれぞれの球電極側破壊痕の光学顕微鏡写真を示す。図 3-16,3-18 より金属水酸化物を添加した試料の絶縁破壊痕面積が小さくなったことから金属水酸化物が放電エネルギーを吸収していることが確認された。また e1 の顕微鏡写真でのみ黒く焦げている部分が見られるが、他の 3 つの顕微鏡写真においては見られない。これは金属水酸化物を添加した試料で難燃性を発揮したと考えられる。

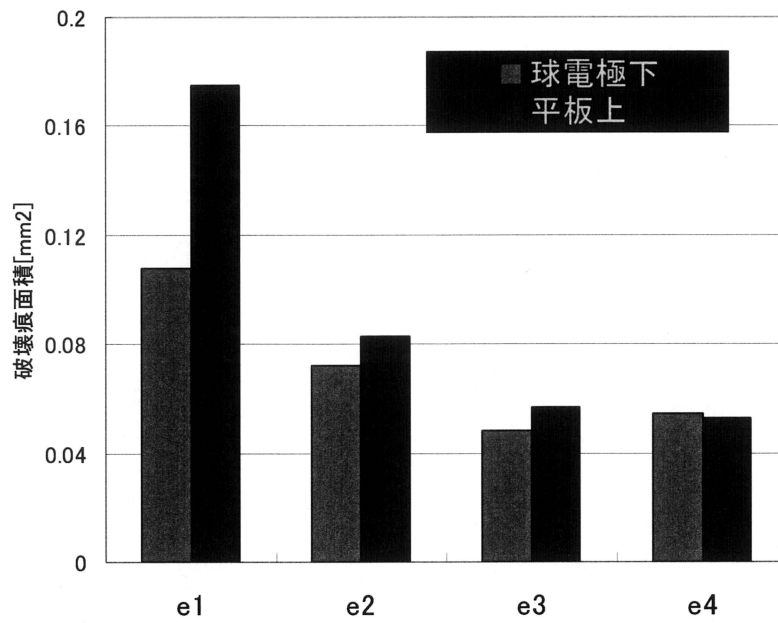
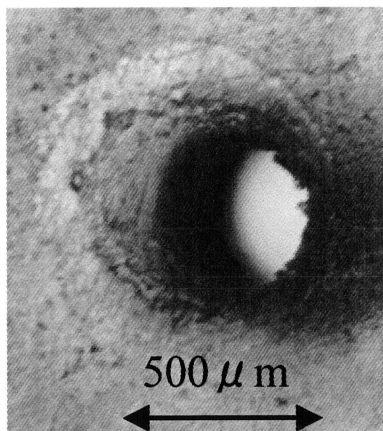
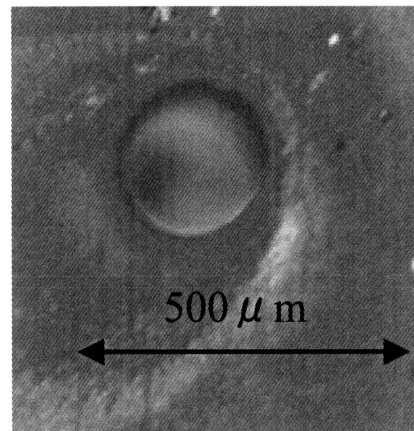


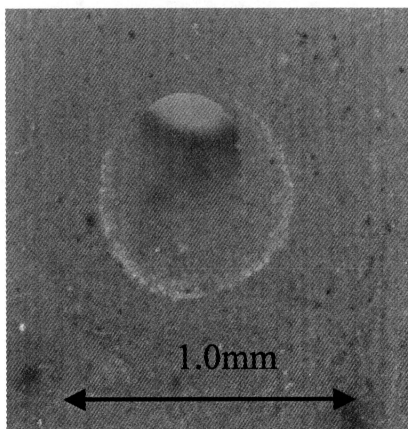
図 3-15 破壊痕面積(e1,e2,e3,e4)



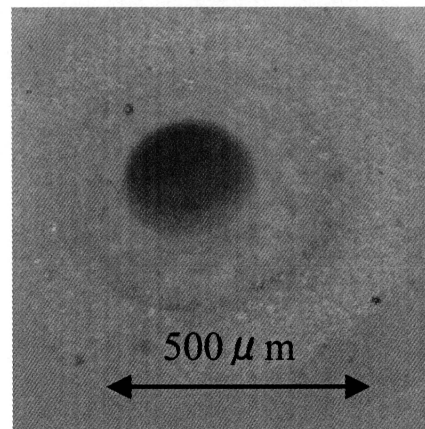
(a) e1 絶縁破壊痕



(b) e2 絶縁破壊痕



(c) e3 絶縁破壊痕



(d) e4 絶縁破壊痕

図 3-16 絶縁破壊痕光学顕微鏡写真

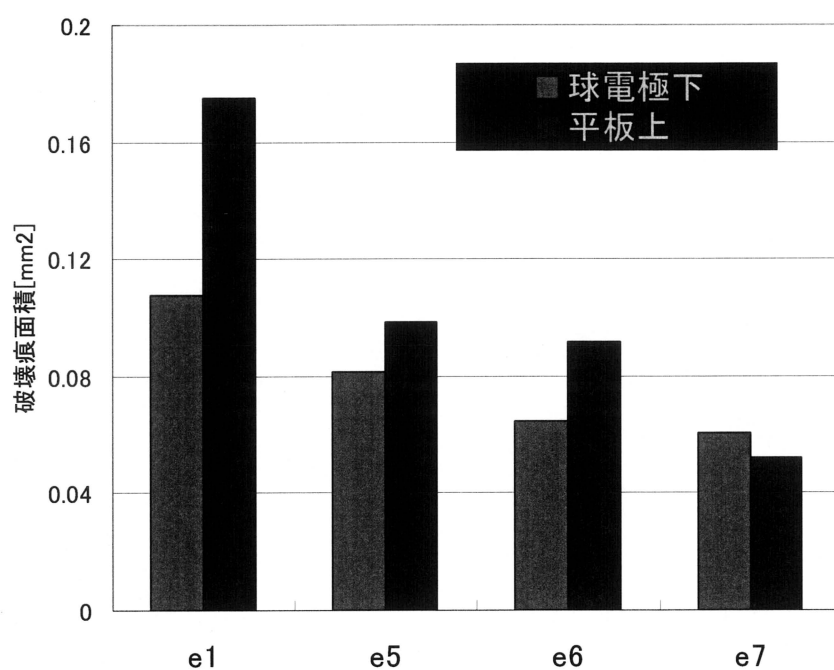
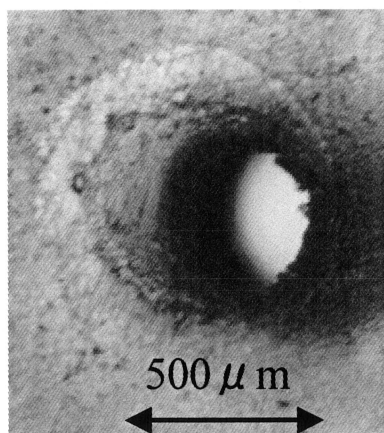
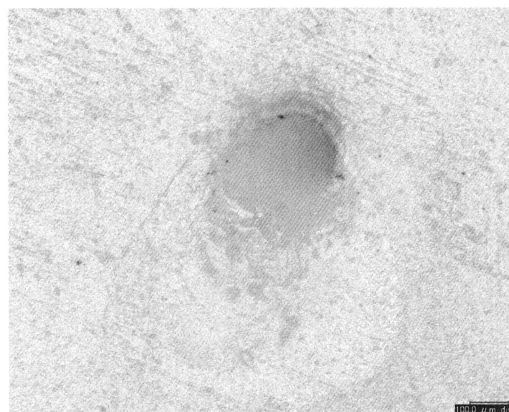


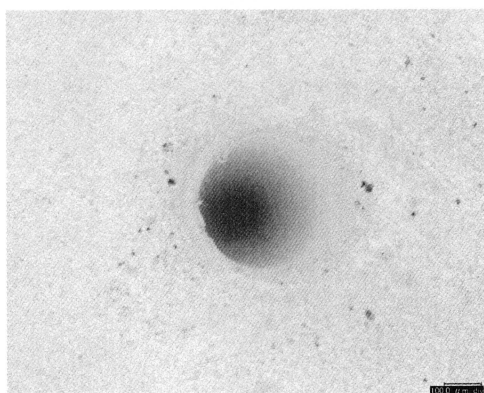
図 3-17 破壊痕面積(e1,e5,e6,e7)



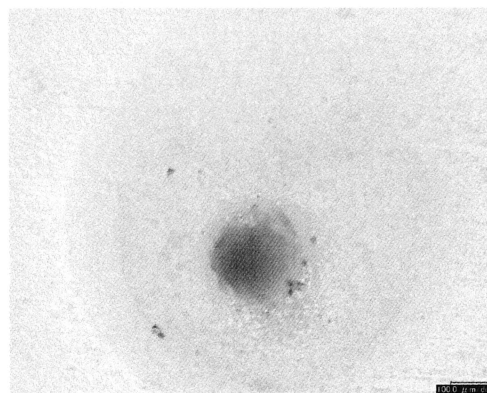
(a) e1 絶縁破壊痕



(b) e5 絶縁破壊痕



(c) e6 絶縁破壊痕



(d) e7 絶縁破壊痕

図 3-18 絶縁破壊痕光学顕微鏡写真

3. 6 まとめ

本章ではシート試料において金属水酸化物を添加することでトリリーの進展を抑制し、絶縁破壊特性と耐電圧時間の向上を示すかどうか、交流絶縁破壊試験と交流耐電圧試験により検討を行った。

絶縁破壊試験においては、水酸化アルミニウムの充填量を増すごとに絶縁破壊特性の低下が見られ、期待した結果が得られなかった。交流絶縁破壊試験はボイドの影響で金属水酸化物のトリリー抑制効果が得られなかったと考えられる。

耐電圧試験においては、油含侵によってボイドの悪影響を抑えた金属水酸化物添加試料において、一部耐電圧時間の向上が見られた。金属水酸化物のトリリー抑制効果と考えられるがボイドの悪影響を減らす必要がある。したがって、高分子に金属水酸化物を添加し材料をよく練るなどしてボイドの無い試料ができれば高分子の耐電圧特性を向上させることになる。

<参考文献>

- 1) 門谷・福士：電気絶縁材料研究資料,EIM-84-4,(1984)
- 2) 山北・有安：電気学会論文誌,110-A,11,(1990)
- 3) 山北：応用物理学会,58,396(1989)
- 4) 昭和電工：ハイジライト製品カタログ

第4章 エポキシ複合体の耐電圧寿命に及ぼす 金属水酸化物の充填効果

4. 1 はじめに

エポキシ樹脂は極めて優れた電気的特性を有することから、様々な電気機器の絶縁材料として幅広く利用されている。この場合、エポキシ樹脂には、機械的特性、耐熱性等の点から、多量（体積で 50～60%）のシリカやアルミナなどの無機質充填剤が配合されている。絶縁系の寿命は、多くの場合、局所的な絶縁破壊である電気トリートの発生・進展で決定される。また、エポキシは接着剤として使われているので充填剤との接着性もよくボイドの影響は出にくいと考えられる。更にカップリング剤処理済みの試料を用いてボイドの影響を最小限に抑えた^{1) 2)}。以上のことを踏まえて、本章ではエポキシ複合体の耐電圧寿命に及ぼす金属水酸化物の充填効果の検討を行った。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試料作製手順

本研究に用いた薄葉試料形状を図4-1に示す。トリートの進展を視覚的に観察するため用意したものである。エポキシ樹脂は、主剤として市販のアラルダイトCY225（ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂）、硬化剤としてハードナーHY925（変性脂環式酸無水物）を用いた。充填剤として市販のカップリング剤を添加した水酸化アルミニウム、カップリング剤を添加していない水酸化アルミニウム（平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ 、昭和電工（株）製）とカップリング剤を添加していない水酸化マグネシウム（平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ 、タテホ化学（株）製）とステアリン酸で表面処理された水酸化マグネシウム（平均粒径 $0.6\text{--}1.0\mu\text{m}$ 、協和化学工業）を用いた。

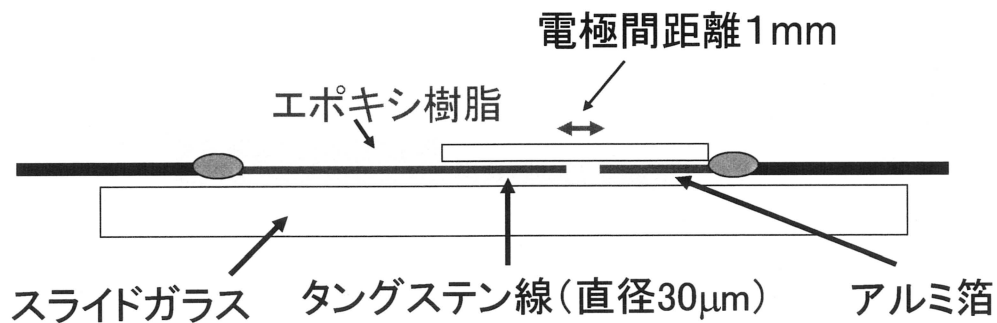


図 4-1 薄葉試料

試料の作成手順は、まず、エポキシ 100 重量部、硬化剤 80 重量部、金属水酸化物各重量部用意し、約 70℃に温め、エポキシ、硬化剤にそれぞれ金属水酸化物を混合し、均一になるように 30 分間攪拌する。攪拌後、エポキシと硬化剤を混合し、30 分間攪拌する。その後、真空脱泡、熱硬化を行う。図 4-2 に試料作製のダイヤグラムを示す。また、薄葉試料の作製手順は、針電極を電極間距離 1mm になるように置き、空气中 140℃で 7 時間熱硬化させた。針電極には電解研磨した直径 30 μm のタングステン線を用いた。電極系は針—平板電極系を用いた。電解研磨については 4.1.3 で述べる。

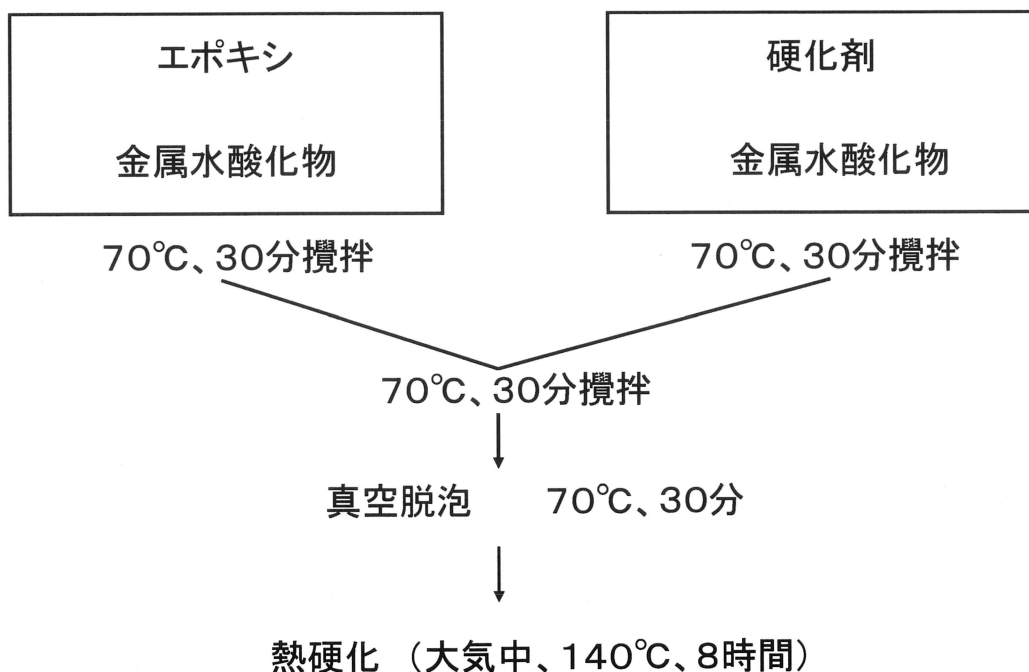


図 4-2 試料作成手順

4. 2. 2 電解研磨

薄葉試料には電解研磨を行ったタングステン線の針電極を使用した。ここでは電解研磨について説明する。

図 4-3 に電解研磨の図を示す。電解研磨は電気分解のときのアノードの金属が溶解することを利用した研磨方法である。タングステン線をアノードとし、NaOH（水酸化ナトリウム）膜中で大きい電流密度で電解すると、電気分解によりタングステン線は溶解し研磨される。

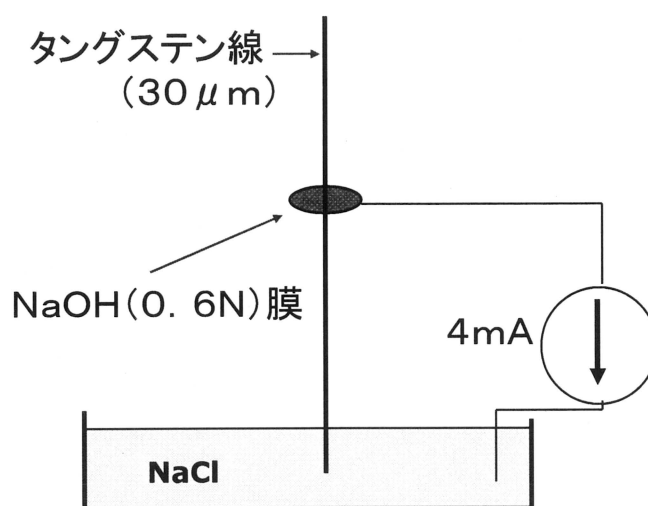


図 4-3 電解研磨

4. 2. 3 トリー進展の観察方法

試料におけるトリーの進展は顕微鏡で観測した。3次元状にトリーが進展するため、その把握が困難であったが、薄葉試料を用いることでその進展の観察が容易となった。トリー長の測定は図 4-4 に示すように、針電極の先端からの直線距離が一番長くなるところをトリーの長さとした。

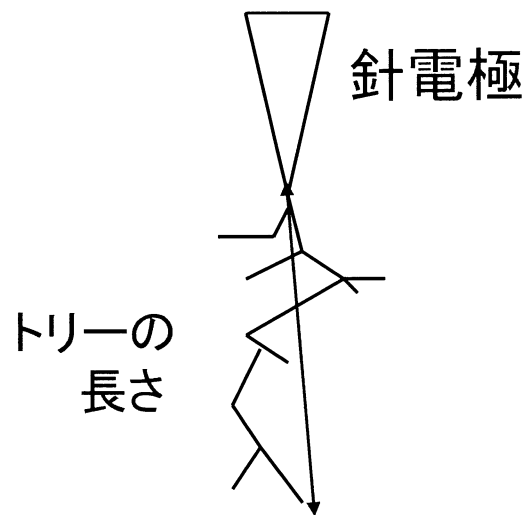


図 4-4 トリー長の測定方法

4. 3 実験結果及び検討

4. 3. 1 電圧印加時間によるトリー長の進展

印加電圧 10[kV]時のトリーの進展を、エポキシのみの試料、市販のカップリング剤処理された水酸化アルミニウムを 50 重量部充填した試料、ステアリン酸で表面処理された水酸化マグネシウムを 50 重量部充填した試料の 3つの試料で比較検討を行った。図 4-5 にトリー進展の結果を示す。ポイントは 3～5 個の平均値を示す。横軸は電圧印加時間、縦軸はトリー長を示す。水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムを充填した試料はエポキシのみの試料に比べてトリーの進展が短く、これより、金属水酸化物を充填することで、トリーの進展を抑制できることがわかった。また、エポキシのみの試料のトリー進展図を図 4-6 に、水酸化マグネシウムを充填した試料のトリー進展図を図 4-7 に示す。図 4-6, 7 を比較すると、水酸化マグネシウムを充填した試料のトリー進展図に多くの枝分かれが見られた。これもトリー劣化抑制の要因のひとつと考えられる³⁾。

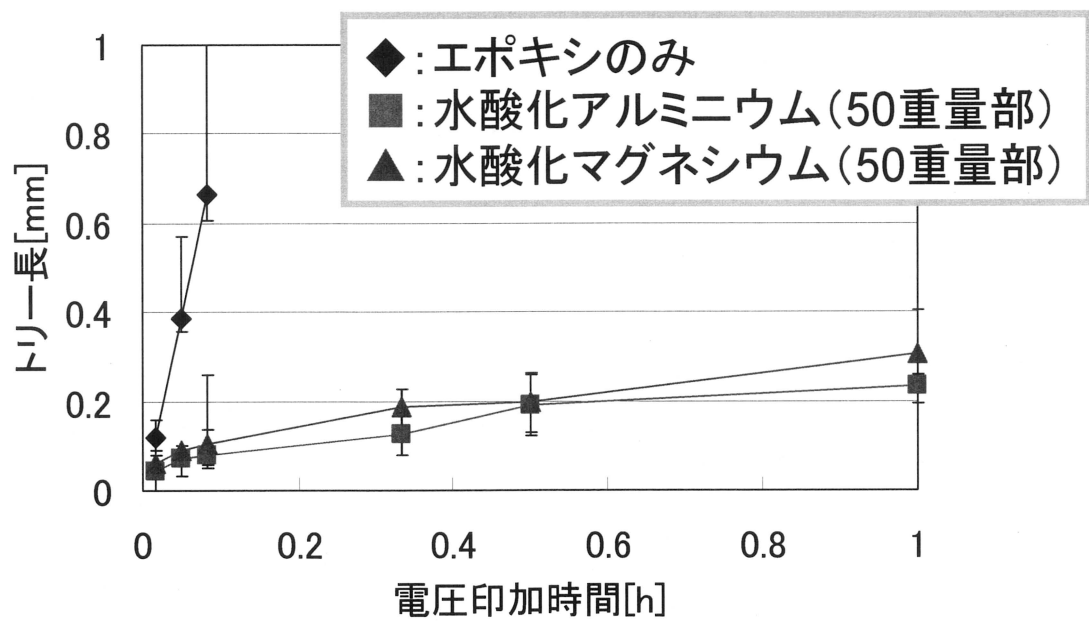


図 4-5 トリーの進展

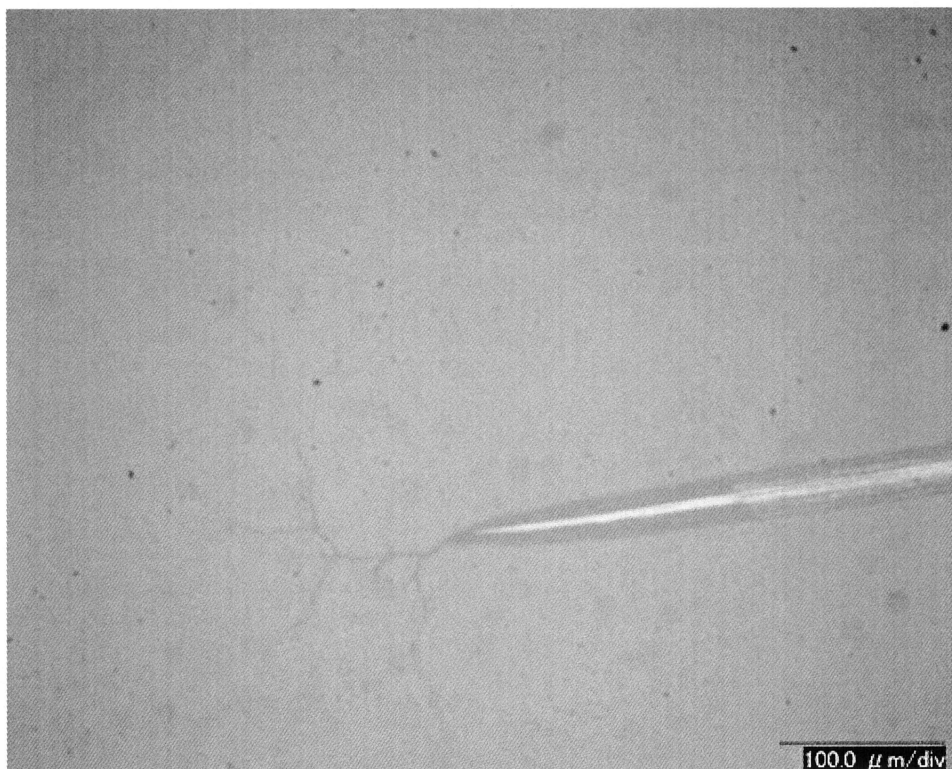


図 4-6 エポキシ試料でのトリーの進展

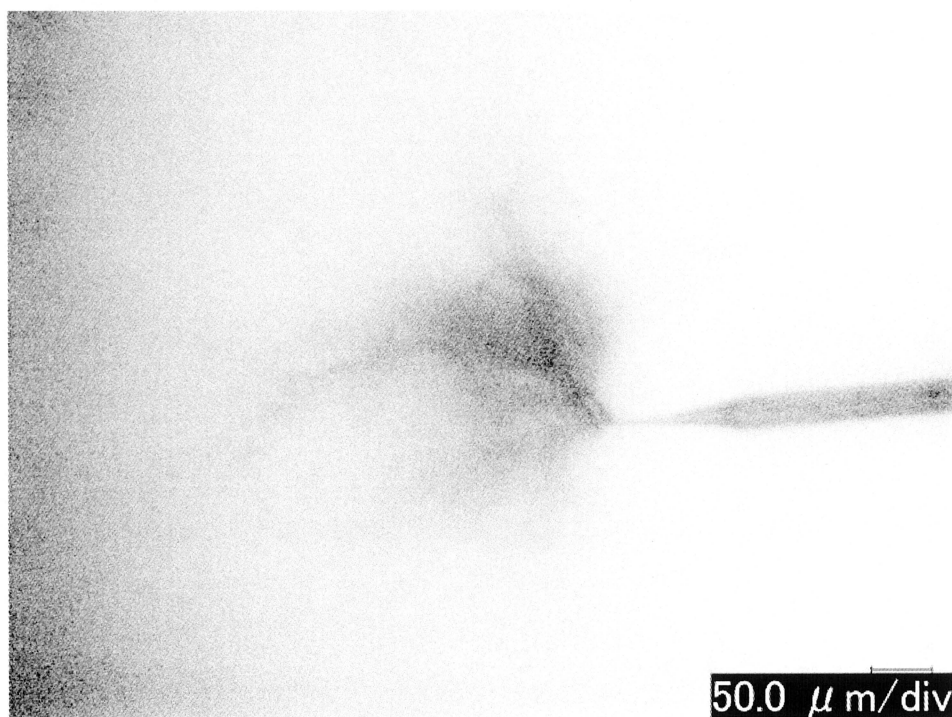


図 4-7 水酸化マグネシウムを充填した試料でのトリーの進展

4. 3. 2 水酸化アルミニウム試料の耐電圧特性

エポキシのみの試料、水酸化アルミニウムを 15 重量部充填した試料 (A15)、30 重量部充填した試料(A30)、50 重量部充填した試料(A50)、100 重量部充填した試料(A100)の耐電圧特性を図 4-8 に示す。またこの実験で使用した水酸化アルミニウムは市販のカップリング剤処理が行われている試料である。図は横軸が印加電界で縦軸が耐電圧寿命を示す。また、図のポイントは試料 3~7 個の平均値を示す。図より水酸化アルミニウムを 15 重量部充填した試料ではエポキシのみの試料に比べて耐電圧寿命が一桁向上し、水酸化アルミニウムを 30 重量部以上添加した試料では耐電圧寿命が二桁向上した。

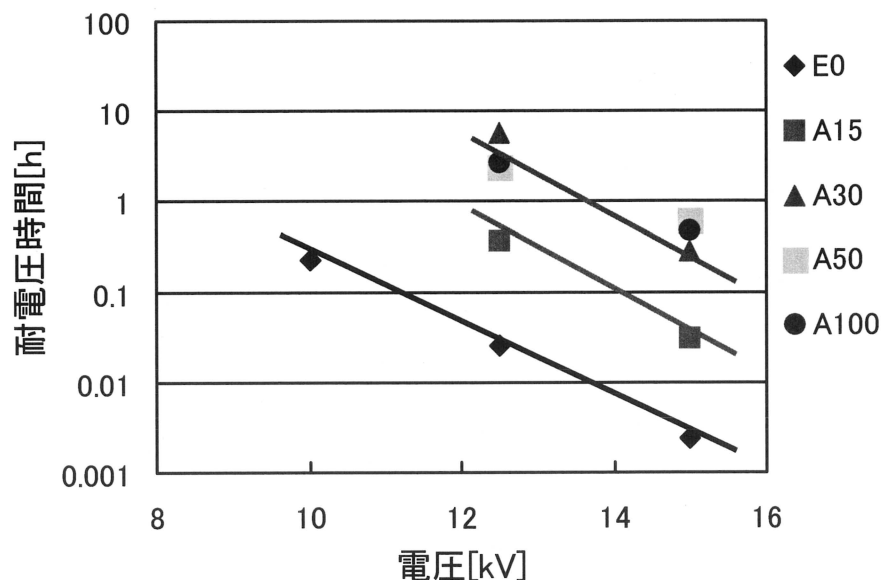


図 4-8 水酸化アルミニウム試料の耐電圧寿命特性

4. 3. 3 水酸化アルミニウム試料の充填量依存性

4. 2. 2 の実験において金属水酸化物添加量の効果を比較するため、エポキシ樹脂のみの試料、市販のカップリング剤処理された水酸化アルミニウムを各重量部添加した試料に電圧を印加し耐電圧時間を比較した。

図4-9は水酸化アルミニウムの充填量を変えて行った印加電圧12.5kV時の耐電圧試験結果を示す。図中の値は3～7個の試料の平均値を示す。水酸化アルミニウムの充填量が30

重量部までは充填量とともに寿命が延び、その後は飽和する傾向を示した。図4-10は印加電圧15kVとした時の耐電圧試験の結果を示す。水酸化アルミニウムの充填量が50重量部近くまでは寿命が充填量とともに伸び、その後飽和した。

2つの図を比較すると、印加電圧によって耐電圧試験結果が飽和するのに必要な充填量に違いがあることが伺える。これは印加電圧を増すことで放電が激しくなり、それを抑えるのに必要な水酸化アルミニウム充填量が増すためと考えられる。

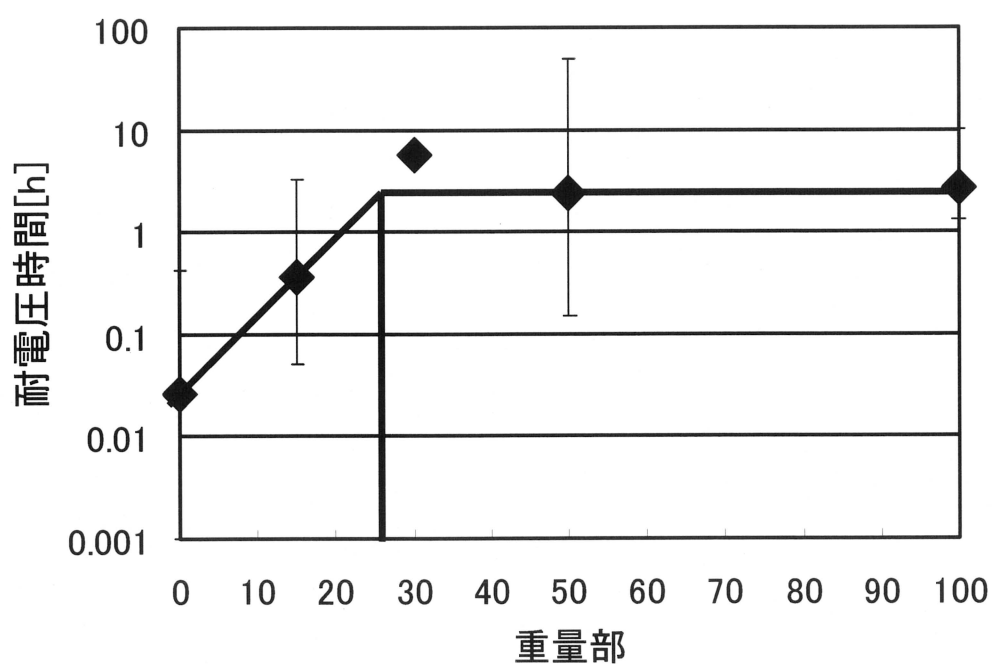


図 4-9 印加電圧 12.5kV 時の耐電圧寿命特性

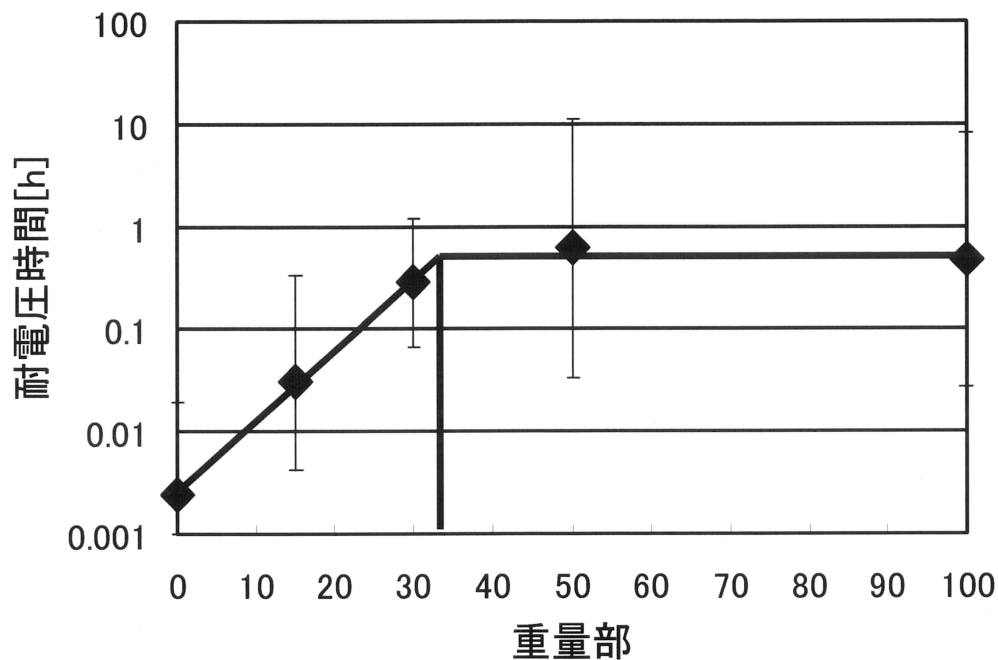


図 4-10 印加電圧 15kV 時の耐電圧寿命特性

4. 4 まとめ

この章では金属水酸化物—エポキシ複合体における耐電圧時間と、室温におけるトリー一の進展を薄葉試料を用いて視覚的に観察することでトリー長の進展を検討した。その結果を以下に要約する。

- 1) エポキシ複合体に金属水酸化物を充填することで、充填していないエポキシのみの試料と比べ、トリーの進展が抑制できることが確認できた。
- 2) エポキシ複合体に金属水酸化物を充填することで、充填していないエポキシのみの試料と比べ耐電圧時間が向上することが確認できた。
- 3) 水酸化アルミニウム試料における耐電圧時間は印加電圧 12.5kV で約 30 重量部、15kV で約 40 重量部までは充填量の増加と共に延び、それ以上では飽和した。この差は印加電圧が高くなると放電が激しくなり、それを抑えるのに必要な水酸化アルミニウム充填量が増すためと考えられる。
- 4) つまり、金属水酸化物は絶縁材料にとってトリー進展に対する抑制剤となることがわかった。

この結果は 3 章のシート試料と比べボイドが少なかったため金属水酸化物のトリー進展抑制効果を実証できた。

<参考文献>

- 1) 石田：高分子, 35, 348 (1986)
- 2) 山谷：日本接着学誌, 27, 246 (1191)
- 3) 福士, 他：電気学会論文誌, 97-A, 465 (1977)

第5章 交流トリッキング特性に及ぼすカップリング剤の影響

5. 1 はじめに

エポキシ樹脂は極めて優れた電気的特性を有することから、様々な電気機器の絶縁材料として幅広く利用されている。この場合、エポキシ樹脂には、機械的特性、耐熱性等の点から、多量（体積で 50～60%）のシリカやアルミナなどの無機質充填剤が配合されている。絶縁系の寿命は、多くの場合、局所的な絶縁破壊である電気トリッキングの発生・進展で決定される。

従って、充填剤界面が電気トリッキングに及ぼす影響を解明することは絶縁性能を評価する上で重要である。このことから、充填剤がエポキシ樹脂の電気絶縁特性に及ぼす影響についての報告も多数見られる。^{1) 2)}

3 章においてはボイドの悪影響で金属水酸化物のトリッキング進展抑制効果があまり確認できなかったが、4 章においてトリッキング進展の抑制が確認できた。

以上のことを踏まえて本章では、4 章と同様の薄葉試料に充填する金属水酸化物にカップリング剤を添加して、交流トリッキング特性に及ぼすエポキシ樹脂と充填剤の界面処理の影響について検討を行った。

5. 2 実験方法及び実験試料

実験方法は4 章と同様に交流耐電圧試験を行った。実験試料において、カップリング剤処理をされていない試料に自らカップリング剤処理（3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、東京化成（株）製）を施した。処理法にはスラリー法（湿式法）を採用した。この方法では、シランカップリング剤が均一に処理できること、フィラー自体を壊さずに行えることが利点である。処理法においてはまず金属水酸化物にアルコール水溶液を加え（水/アルコール＝1/9 重量比）、シランカップリング剤を添加し、10 分間攪拌後、濾過して、乾燥させた³⁾。シランカップリング剤の充填量は充填剤表面をシランカップリング剤が1 分子覆う量を下記の式の量を目安とした。

$$\text{添加量(g)} = \frac{\text{無機充てん材の重量(g)} \times \text{比表面積(m}^2\text{/g)}}{\text{シランカップリング剤の最小被覆面積(m}^2\text{/g)}} \quad (1)$$

$$\text{最小被覆面積(m}^2\text{/g)} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 13 \times 10^{-20}}{\text{シランカップリング剤の分子量}} \quad (2)$$

5. 3 実験結果および検討

5. 3. 1 カップリング剤添加による影響

図 5-1 にカップリング剤添加による水酸化アルミニウム試料と水酸化マグネシウム試料の耐電圧試験の結果を示す。使用した金属水酸化物は、カップリング剤を添加していない水酸化アルミニウム（平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ 、昭和電工（株）製）とカップリング剤を添加していない水酸化マグネシウム（平均粒径 $1.2 \mu\text{m}$ 、タテホ化学（株）製）である。カップリング剤は(1)式で得られる量を処理に用いた。図は横軸が印加電界、縦軸が耐電圧時間を示す。図中のポイントは3～5個の平均値を示す。また、図中の表記の記号を以下に説明する。

E0: エポキシ樹脂のみの試料

Mg0: 水酸化マグネシウムを 50 重量部充填した試料

Mg_c: カップリング剤処理を施した水酸化マグネシウムを 50 重量部充填した試料

Al50_0: 水酸化アルミニウムを 50 重量部充填した試料

Al50_c: カップリング剤処理を施した水酸化アルミニウムを 50 重量部充填した試料

カップリング剤を添加することで、どちらの金属水酸化物の試料においても耐電圧時間の向上が見られた。金属水酸化物—エポキシ樹脂の接着性がよくなり、界面を進展するトリを抑制できたためと考えられる。

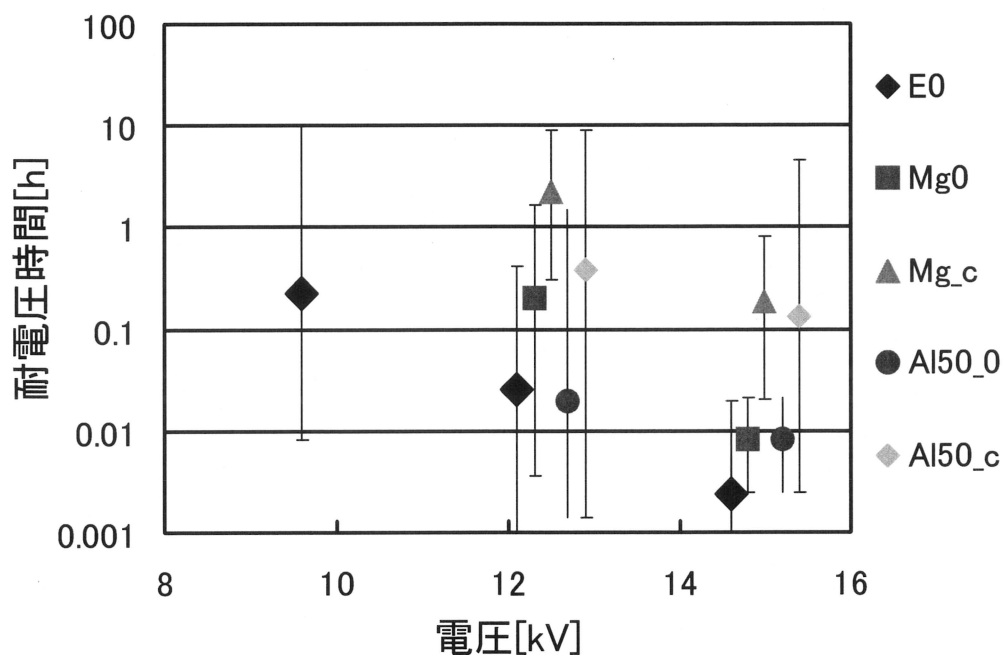


図 5-1 カップリング剤による影響

5. 3. 2 カップリング剤の添加量による影響の違い

水酸化マグネシウムを充填した試料と水酸化アルミニウムを充填した試料の、カップリング剤添加量による耐電圧時間への影響の検討を行った。図 5-2 は印加電圧 12.5[kV] 時の水酸化マグネシウム試料の耐電圧試験の結果である。図中のポイントは 1～5 個の平均値を示す。横軸が攪拌時のビーカー内のカップリング剤の濃度、縦軸が耐電圧時間を示す。図 5-3 は印加電圧 15[kV] 時の水酸化アルミニウムの耐電圧試験の結果である。図中のポイントは 1～5 個の平均値を示す。横軸がカップリング剤の重量部、縦軸が耐電圧時間を示す。

図 5-2 において先ほど基準とした添加量は 0.22[%]の値である。水酸化マグネシウム試料においてはカップリング剤添加量の基準の 5 倍までは耐電圧時間が添加量とともに向上し、その後飽和している。耐電圧時間に最も向上が見られるのは、金属水酸化物の粒子の周りにカップリング剤が 1 分子層形成され界面の接着性を良くした点と考えられる。そのため、水酸化マグネシウムでは基準とした添加量では粒子の周りにカップリング剤が 1 分子層形成されず、基準の 5 倍カップリング剤を添加することで粒子の周りに 1 分子層形成できるとわかった。その後、耐電圧時間が飽和していることより 5 倍以上添加しても 1 分子層保たれていると考えられる。

図 5-3 において先ほど基準とした添加量は 0.24[%]の値である。水酸化アルミニウム試料においては基準の添加量まで向上し、その後下降している。水酸化アルミニウムにおいては基準とした添加量辺りで粒子の周りにカップリング剤が1分子層形成でき、その後下降しているのは粒子の周りにカップリング剤が多分子層形成され逆に接着が弱くなってしまったためと考えられる。

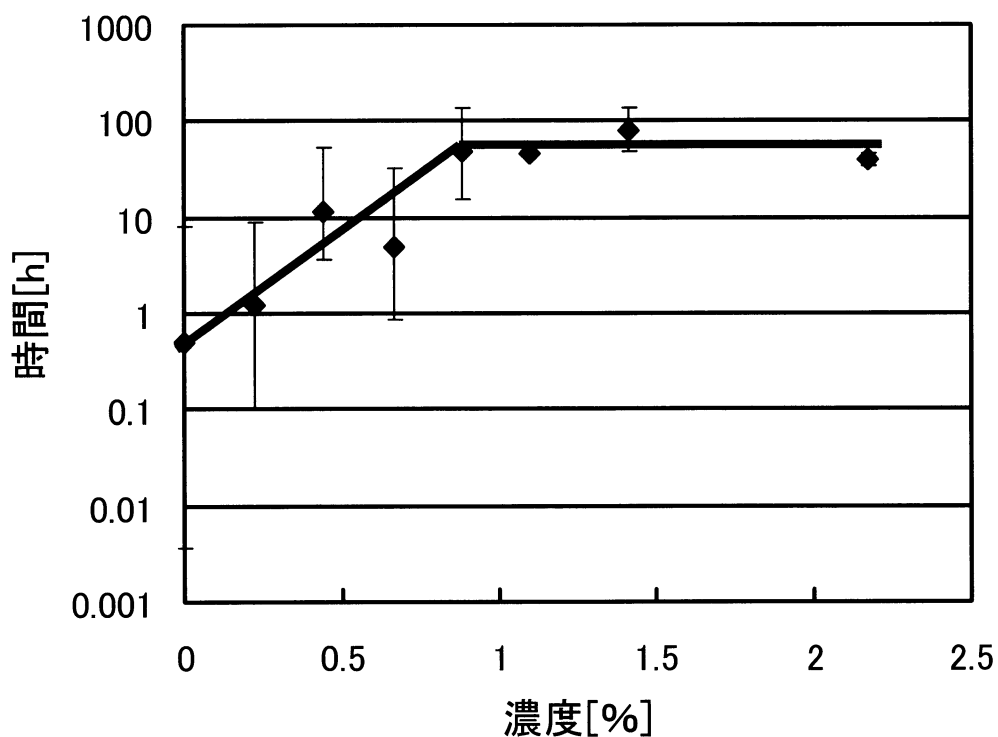


図 5-2 水酸化マグネシウム充填試料でのカップリング剤の処理条件が及ぼす耐電圧寿命特性への影響 (印加電圧 12.5kV)

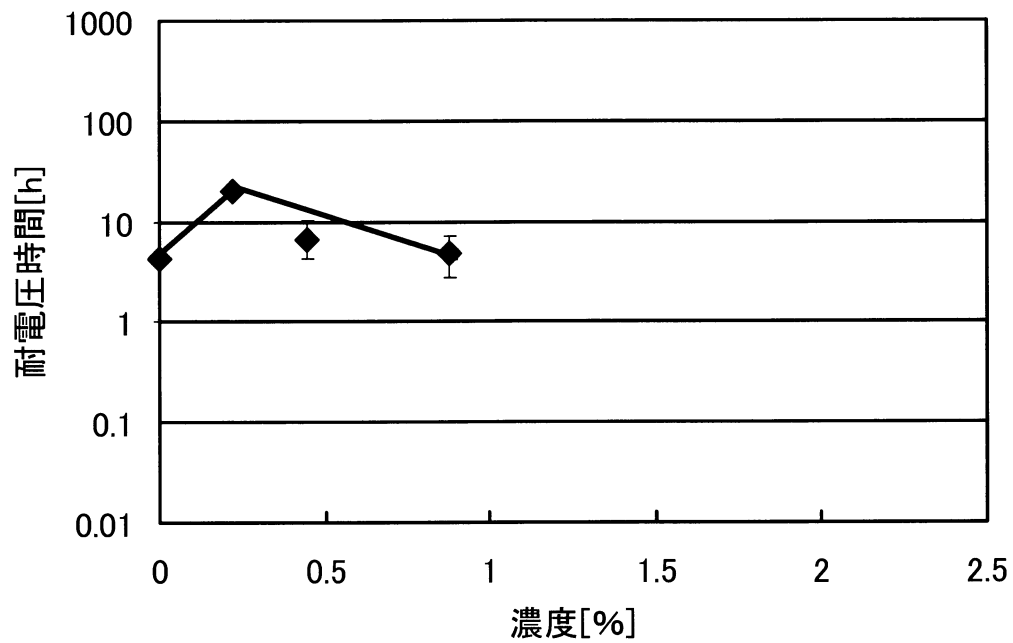


図 5-3 水酸化アルミニウム充填試料でのカップリング剤の処理条件が及ぼす耐電圧寿命特性への影響 (印加電圧 15kV)

<参考文献>

- 1) 福士・磯貝・石川：電気学会論文誌A、97 巻、33(1977)
- 2) 類家・藤田・能登・堺：電気学会論文誌A、116 巻、599(1996)
- 3) シランカップリング剤：東レ技術資料：(2008)

6 章 総括

6. 1 はじめに

今日、高分子絶縁体に難燃性、耐トラッキング性を目的として金属水酸化物が添加された複合絶縁体がさまざまな場面で使われている。その理由は従来、難燃性を目的とした複合絶縁体にはハロゲン化合物が添加されていたが、ハロゲン元素は燃焼時に有毒ガスを発生させるため代替材料として金属水酸化物が使われている。電気機器は多くの場合、トリー劣化を経て絶縁破壊に至る。トリー劣化とは材料内のボイドや異物などで部分放電により、トリーと呼ばれる微小な樹枝状の放電路が形成される劣化現象である。一度トリーができると電界が加わっている状況では少しずつ進展して行きやがて全路破壊にいたる。トリー劣化は比較的低い電圧で絶縁破壊を生じさせ、耐電圧寿命を決める重要な現象である。トリー劣化の対策として、従来、まず、ボイドを無くし、異物や電極の突起などによる電界集中部を無くすことによりトリーの発生及び進展を抑制した。また更に、高分子絶縁体にシリカなどの無機充填剤を添加し、トリー進展を抑制した。

金属水酸化物は結晶水を放出しながら分解されるため難燃性や耐トラッキング性を発揮する。トリーの発生や進展は材料内でおこる部分放電によって生じる。そのため、金属水酸化物が添加されている高分子では金属水酸化物が部分放電によるエネルギーを吸収し、高分子のトリー劣化を抑制することを期待し検討を行った。以下に本研究で得られた知見を示す。

6. 2 本研究で得られた知見

第1章では、序論として本研究の背景と目的、及び本論文の各章の概説を述べた。

第2章では、本研究の試料作成に使用した充填剤、エポキシ樹脂、カップリング剤の概要について述べた。また、トリーイングのこれまでの研究と進展機構について述べた。

第3章では、金属水酸化物を充填したシート試料において、金属水酸化物のトリー進展抑制剤としての効果を検討した。その結果を以下に要約する。

(1) 水酸化アルミニウム試料の絶縁破壊特性において、水酸化アルミニウムの充填量が増すにつれて絶縁破壊強度が低くなった。ボイドの悪影響で金属水酸化物の効果がでなかったと考えられる。

(2) 耐電圧試験において、水酸化アルミニウム試料に絶縁破壊試験と同様、充填量が増すにつれて耐電圧時間が短くなった。ボイドの悪影響をおさえるため試料を測定前に絶縁油につけてから測定を行うと、水酸化アルミニウム試料においては金属水酸化物を充填していない試料に比べ同程度となったが、水酸化マグネシウム試料においては短いままであった。耐電圧試験は低い電圧を長時間かける試験なので金属水酸化物の効果がみられたが、ボイドの悪影響がぬぐいきれずこのような結果になったと考えられる。

(3) 破壊痕の面積を測ると、金属水酸化物の充填量とともに小さくなっていくことが確認できた。金属水酸化物の効果によってこのような結果になったと考えられる。

第4章では、第3章の実験試料においてボイドの悪影響がみられたため、ボイドの影響が少なく、またトリートの進展を視覚的に観察するため、金属水酸化物を充填した薄葉試料において検討を行った。その結果を以下に要約する。

(1) トリートの進展を測ると、金属水酸化物を充填した試料がエポキシのみの試料に比べ、トリート進展を抑制できていることが確認できた。

(2) 耐電圧試験において、水酸化アルミニウムを充填した試料はエポキシのみの試料に比べ耐電圧時間が向上した。また、耐電圧時間は印加電圧 12.5kV で約 30 重量部、15kV で約 40 重量部までは充填量の増加と共に延び、それ以上では飽和した。この差は印加電圧が高くなると放電が激しくなり、それを抑えるのに必要な水酸化アルミニウム充填量が増すためと考えられる。

第5章では、カップリング剤による界面の接着性の向上が、トリート進展の抑制効果に大きく影響を及ぼすことに着目した。第4章で使用した薄葉試料に充填する金属水酸化物にカップリング剤処理を自ら施し検討した。その結果を以下に要約する。

(1) トリートは絶縁的に弱点となるエポキシ―充填剤界面を進展する。このことから、トリート抑制効果においてエポキシ―充填剤界面が大きく影響を及ぼすことがわかった。

(2) 界面の接着性をシランカップリング剤で向上させることで、界面を進展するトリートが抑制されることが確認できた。

(3) カップリング剤添加量によって、耐電圧時間に影響があることが確認できた。

以上より、高分子界面の接着性が重要な役割を果たすとともに、金属水酸化物は絶縁材料にとってトリート進展に対する抑制剤となることがわかった。

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始適切な御指導、御鞭撻を賜り、本論文の細部から公私に至るまでご指導いただきました、三重大学教授 工学博士 飯田和生先生、並びに同大学招聘准教授 齋藤寧先生に心から御礼申し上げます。

また、三重大学教授 工学博士 中村修平先生、三重大学助教授 工学博士 青木裕介先生には有益なご指導を承り大変お世話になりました。

日頃から有意義な御意見、御教示を頂いた同大学客員教授 工学博士 玉井輝雄先生、並びに同大学リサーチフェロー 澤田滋氏に厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、数多くの御助力を賜りました、同大学技術専門員 堀田克則氏に心からお礼申し上げます。

本研究をともに遂行した三重大学 工学部 電気電子工学科四年生 石田成希氏に深く感謝し今後の活躍を期待しております。

さらに、研究を遂行する上で数多くのご協力を頂きました本学社会連携講座 車載ネットワーク技術研究室の学生一同に御礼を申し上げます。

2010年2月

安村 亮一