

**重電機器を高機能化する
電気絶縁材料の基礎物性
に関する研究とその応用**

2009年3月

岡本 徹志

目 次

第1章 本研究の背景	1
1-1 重電機器の現況と課題	1
1-1-1 高電圧発電機	1
1-1-2 パワーエレクトロニクス	7
1-1-3 重電機器に用いる電気絶縁材料	10
1-2 粒子充填系複合体の電気物性とパーコレーション理論	12
1-3 有機無機ハイブリッドに関する研究と産業応用	16
1-4 本論文の構成と概要	20
第1章の参考文献	21
第2章 四三酸化鉄と炭化珪素からなる複合体の電気物性と電界緩和材料への適用	24
2-1 まえがき	24
2-2 一粒子系複合体の電気物性	26
2-2-1 用いた試料と作製方法と試験方法	26
2-2-2 Fe_3O_4 と PE からなる複合体の電気物性	28
2-2-3 SiC と PE からなる複合体の電気物性	33
2-3 二粒子系複合体の電気物性	39
2-3-1 四三酸化鉄と炭化珪素をともに含む複合体	39
2-3-2 非線形抵抗特性の決定因子	45
2-3-3 二粒子系複合体におけるパーコレーション閾値の変化	45
2-4 電界緩和テープと固定子コイルへの適用	50
2-4-1 試験モデルとその作製方法	50
2-4-2 電界緩和テープの抵抗安定性	51
2-4-3 電界緩和層の放電抑制能力	52
2-5 第2章のまとめ	56
第2章の参考文献	56
Appendix A 二粒子系複合体の Transfer-Matrix 法の解析プログラム(Mathematica)	58

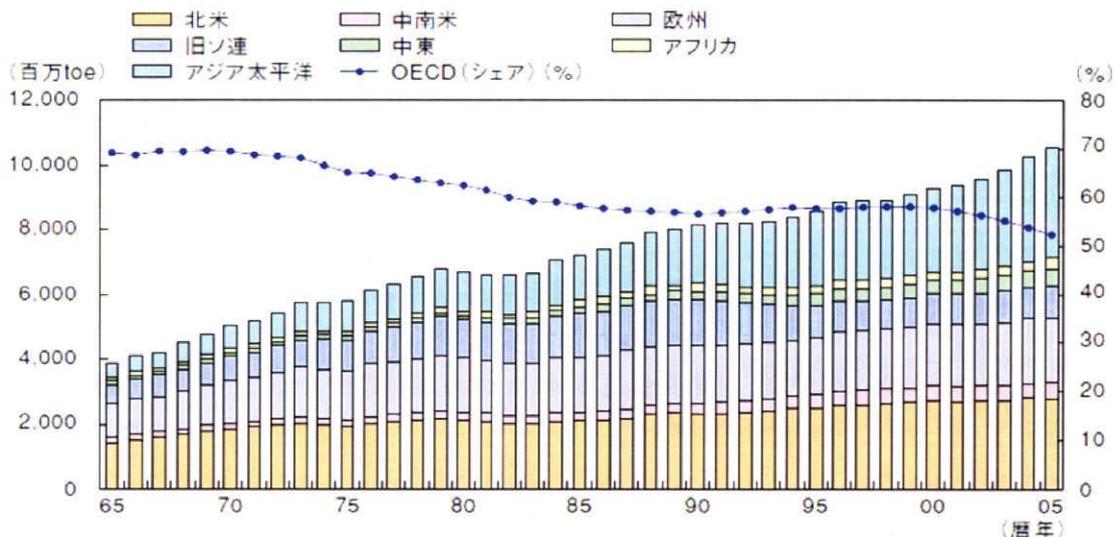
第3章 窒化ホウ素と微細粒子からなる二粒子系高熱伝導材料	66
3-1 まえがき	66
3-2 高熱伝導絶縁材料の理論モデル	66
3-2-1 直並列抵抗回路型近似	66
3-2-2 Maxwell 型近似	68
3-3 一粒子系複合体の電気物性と熱伝導特性	69
3-3-1 用いた材料と試料の作製方法	70
3-3-2 試験方法	71
3-3-3 PE とカーボンブラック複合体の電気物性と熱伝導特性	72
3-3-4 PE または SEPS と窒化ホウ素を含む複合体の電気物性と熱伝導特性	76
3-4 二粒子系複合体の電気物性と熱伝導特性	80
3-4-1 用いた材料と試料の作製方法	80
3-4-2 窒化ホウ素と微細粒子をともに含む複合体の電気物性	80
3-4-3 窒化ホウ素と微細粒子をともに含む複合体の熱伝導特性	83
3-5 第3章のまとめ	86
第3章の参考文献	86
第4章 PDMS-TEOS 系有機無機ハイブリッドの電気絶縁特性と耐熱性	88
4-1 まえがき	88
4-2 用いた材料と試料の作製方法および試験方法	90
4-2-1 用いた材料と試料の作製方法	90
4-2-2 ゲル分率の測定方法	92
4-2-3 電気特性の測定方法	92
4-2-4 熱特性の測定方法	92
4-2-5 長期耐熱性の測定方法	93
4-2-6 化学構造の分析方法	93
4-2-7 機械的特性の測定方法	93
4-3 実験結果	93
4-3-1 PDMS-TEOS 系ハイブリッドおよび PDMS 単体の化学構造	93
4-3-2 PDMS-TEOS 系ハイブリッドの熱特性	95
4-3-3 熱処理時間による電気絶縁性と機械特性の変化	98
4-3-4 熱劣化に伴う電気絶縁性と機械特性の変化	101
4-4 第4章のまとめ	105
第4章の参考文献	105

第5章 PDMS/TEOS モル比を変えたPDMS-TEOS 系有機無機ハイブリッドの 電気絶縁特性と耐熱性	107
5-1 まえがき	107
5-1 用いた材料および試料の作製方法および試験方法	107
5-1-1 試料の作製方法	107
5-1-2 短期耐熱性評価の試験方法	108
5-2 TEOS とPDMS のモル比率が耐熱性、電気絶縁性、機械的特性に与える影響	109
5-2-1 耐熱性	109
5-2-2 電気絶縁性	113
5-2-3 機械的特性	114
5-3 第5章のまとめ	115
第5章の参考文献	116
第6章 総括	117

第1章 本研究の背景

1-1 重電機器の現況と課題

重電機器は一般的に電力機器および産業機器を指し、発電機や電動機などの回転電機や静止器、自動車も含めたパワーエレクトロニクス機器などである。このような重電機器は100年以上の歴史がある。図1-1に示すように、電力需要は年々増加し⁽¹⁾、近年では、BRICs (Brazil, Russia, India, China)、MENA (Middle East, North Africa)などの新興国が需要を伸ばす中、環境にかかわる効率向上が重要な開発目標になっている。さらに、パワーエレクトロニクスは、鉄道や自動車を含めた産業用機器に多く使われるようになった。パワーエレクトロニクスの一つであるコンバータ/インバータは、電動機を可変速で運転するために重要な役割を果たし、化学プラントや鉄鋼プラントなどの工業用分野、エレベータ、鉄道、自動車などの輸送分野に急速にその適用を拡大している。より大容量の分野に拡大されるため、パワーエレクトロニクス機器の高電圧化、大電流化が進み、素子の発熱の取り扱いが重要な課題になっている⁽²⁾。



資料：BP「Statistical Review of World Energy 2006」

図1-1 電力需要の年推移

(平成18年度 エネルギーに関する年次報告書(エネルギー白書)⁽¹⁾より)

1-1-1 高電圧発電機

図1-2は、発電機容量の変遷を示す⁽³⁾。1950年以降、発電機容量は急速に拡大した。これは電力需要の伸びと一致し、今後も環境的な側面も手伝い、原子力を含む大容量発電機のニーズは増えるものと考えられる。発電容量は電流と電圧の積であるので、これを増大するためには高電圧化と電流密度の上昇が必要になる。

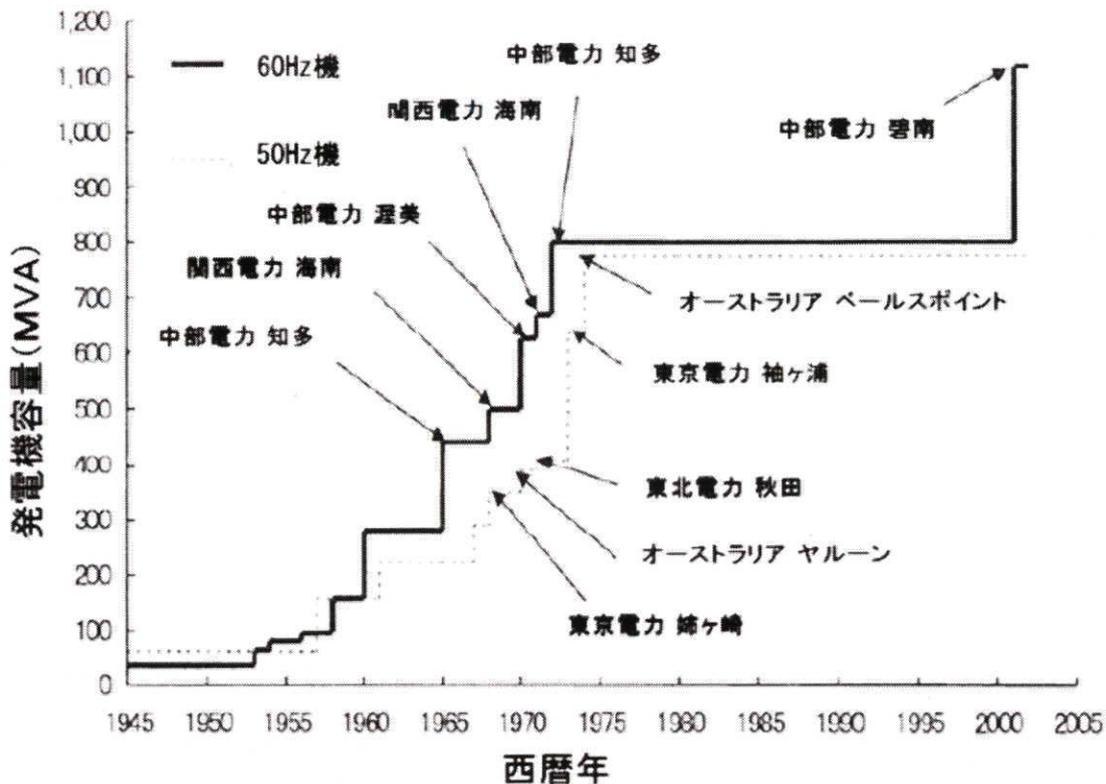


図 1-2 発電機容量の年推移

図 1-3 は、2006 年に東芝が開発した 934MVA 水冷却発電機（50Hz 機）の外観である。大容量化するために冷却方式の最適化などを行い、併せて定格電圧を 26kV と高くすることによって容量増大を実現している⁽⁴⁾。絶縁厚みを増やすことによって高電圧化に対応する手法も考えられるが、同じスロットサイズで絶縁厚みを増やすと導体面積が減ることになり、電流密度の増大、引いては導体の発熱を引き起こす。そのため、好ましくは、絶縁厚みを一定にして高電圧化する、すなわち、高電界化することが必要になる。更には、高電圧化（あるいは高電界化）すると主絶縁と併せて主絶縁以外の絶縁に対しても改善が必要になる。

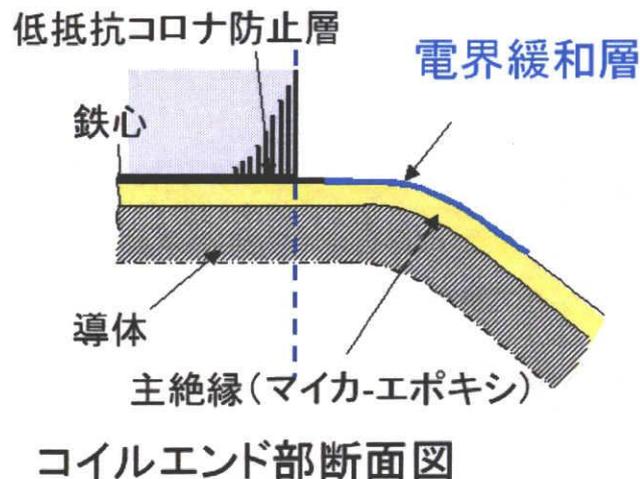
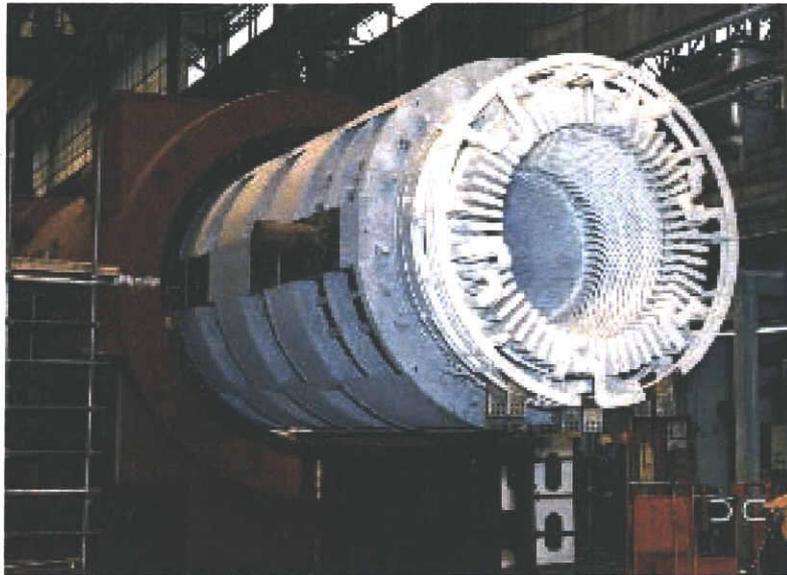
図 1-4 は、発電機固定子コイルとコイルエンド部近傍の模式図である。鉄心の電圧はアース電位である。導体に高電圧をかけると、コイルエンド部の電界緩和層上の表面電位は、鉄心側からコイルエンド側に向かって 0 電位から印加電圧まで急上昇する。そのため、鉄心端部で電界が集中し、放電が発生する。これを避けるために電界緩和層がコイルエンド部表面に設置されている。一般的に高電圧電気機器の端部電界緩和の手法としては、キャパシタンスを用いる方法、線形抵抗を用いる方法、非線形抵抗を用いる方法などがある⁽⁵⁾。発電機の電界緩和層に関しては、古くはアスベストの繊維方向への高い誘電率を利用して

電界緩和する手法が使用されていた。アスベストの使用が禁止されて以降は、非線形抵抗を持つ炭化珪素が使用されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。特に高電圧の発電機に対しては、四三酸化鉄と炭化珪素を複合することで最適な非線形抵抗特性を与える手法が開発された⁽⁹⁾。東芝では、四三酸化鉄と炭化珪素を複合した電界緩和材料を使用している⁽¹⁰⁾。高電圧化されると優れた放電抑制能力が必要となるが、これに加えて放電抑制能力の安定性が重要になる。種類によって異なるが、タービン発電機の場合、一般的にスロット数が40～70程度であり、上下各1本ずつのコイルが挿入されていることから、一台の発電機あたりのコイルエンド部は両端で160～300近い箇所になる。この全ての箇所で安定して高い放電抑制能力を要求されるため、使用される電界緩和材料の特性を安定させることは極めて重要である。



項目	開発機	既設機
容量 (kVA)	934,000	802,000
回転速度 (rpm)	3,000	3,000
電圧 (V)	26,000	22,800
周波数 (Hz)	50	50
力率	0.85	0.9
水素ガス圧力 (kPa・g)	520	440
励磁方式	サイリスタ励磁	サイリスタ励磁
適用規格	IEC60034	IEC60034
短絡比	0.5以上	0.5以上
工場試験結果：規約効率	98.92	98.85 (0.85pfへの換算値)

図1-3 934MVA 水冷却タービン発電機の外観と仕様



コイルエンド部断面図

図1-4 タービン発電機固定子コイルの外観とコイルエンド部近傍の模式図

電流密度の増大は、コイル導体の発熱をもたらす。そのため、冷却効率向上への取り組みが盛んに行われている⁽¹¹⁾。発電機では、図1-5に示すように、容量によって3つの冷却システムを使い分けている⁽¹¹⁾。大容量クラスは、水冷却方式を採用している（図1-3に示した発電機）。図1-6に示すように穴が開いた導体（中空導体）の中に水を流すことで導体を直接冷やす方式である。この方式では、中空導体の価格が高い上、銅でできた導体中に水を流すため、腐食を防ぐために純水を作る装置が別に要するなどシステムが複雑になる傾向がある。中容量クラスでは、水素間接冷却方式が採用されている。図1-7は水素間接冷却機の固定子コイルの断面を示すが、導体の熱は絶縁層を介して鉄心に逃げる。発電機のフレーム内には熱容量が大きく、低分子である水素を加圧したガスが満たされていて、回転子に取り付けたファンによって機内を循環させている。機内にはクーラーがあり、循環する加圧水素ガスを冷却している。鉄心内に加圧水素ガスが循環するためのダク

トが形成されていて、鉄心を冷やす構造になっている。この方法は中空導体を用いず、純水を作る装置が不要であるため構造を簡略化できる。低容量クラスでは空気間接冷却方式が採用されている。水素間接冷却機と異なり空気を循環する方式であるので、加圧容器を使用しないなどのメリットがある。このように、導体の熱をどのように逃がすのかは発電機の容量拡大に重要な課題である。このため、東芝では、主絶縁の熱伝導性を向上させることによって発電機容量を拡大する取り組みが行われている⁽¹¹⁾(図1-5)。しかしながら、熱伝導性を上げる効果が期待できるのは、加圧水素を利用する水素間接冷却機のみである。空気間接冷却機の場合、空気の熱伝達が加圧水素と比較して極めて小さいため、コイルと鉄心の界面に存在するうすい空気層が熱バリアとなり、主絶縁の高熱伝導性があまり効果的に現れないためである。

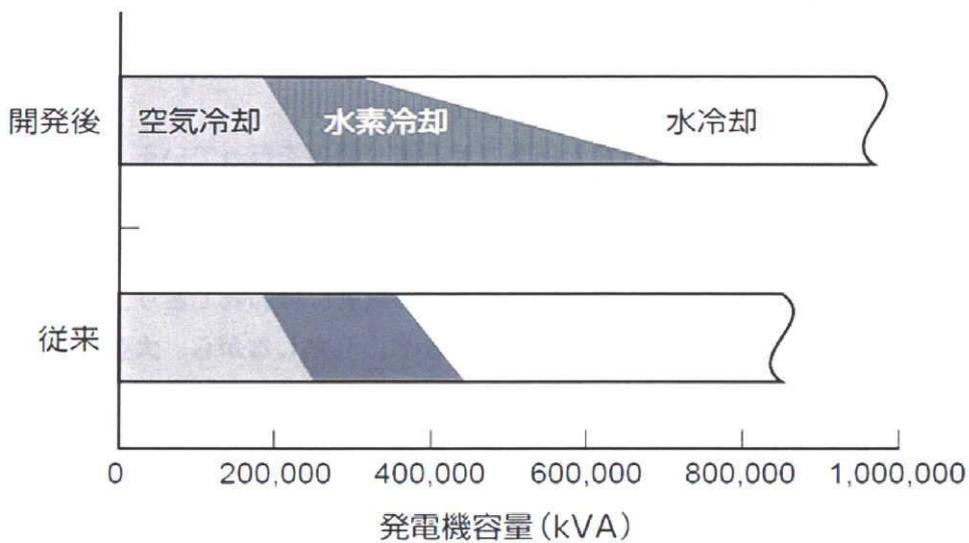


図1-5 タービン発電機(50Hz)の各発電機容量帯における冷却方式

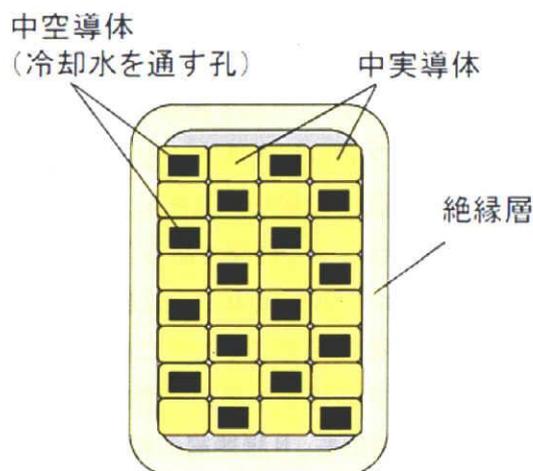


図1-6 水冷却発電機固定子コイル導体の断面図

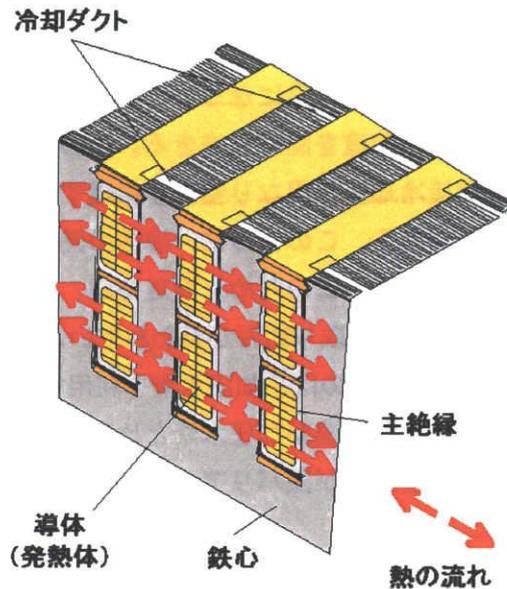


図 1-7 水素間接冷却機固定子コイルのスロット内導体断面

一方、アルストムは絶縁物の耐熱性を向上させる取り組みを行っている。世界での標準的な発電機絶縁の耐熱性は、耐熱クラスで言うと F 種絶縁 (155°C) である。これに対して、アルストムは樹脂の耐熱性を上げ H 種絶縁 (180°C) を開発した⁽¹²⁾。耐熱性を挙げる手法は、特に小型軽量化が要求される車両用電動機などでは一般的に行われており、イミド変性のエポキシ樹脂やシリコンワニスが使用されている⁽¹³⁾。しかしながら、大型の発電機で耐熱性を上げることは難しい。タービン発電機の場合、大きなものでは直径 3 m、長さ 10 m を超える大きさになる。発電機の運転時には、導体に大きな電流が流れるので導体温度が上昇する。その際、導体と主絶縁の線膨張率が異なるので、導体と主絶縁層の間に熱膨張差によるせん断応力がかかる。せん断応力は、コイルの長さが長いほど大きい。更に、コイル外周が鉄心に対して完全に固定される全含浸方式の場合は鉄心端部で主絶縁層に大きなせん断ストレスが発生することになる (図 1-8 参照)。そのため、鉄心端付近の絶縁層内にクラックが発生することが問題となる。

発電機の主絶縁は 1950 年代までアスファルト絶縁を採用していた。アスファルトとマイカを複合した絶縁であるが、アスファルトが 80°C 付近に融点を持つため、起動停止時のせん断ストレスによってコイル端部で絶縁層が偏肉し、最終的に絶縁破壊する現象が全世界的に発生した。所謂、ガースクラックの問題である⁽¹⁴⁾。1950 年以降、熱硬化性のポリエステル樹脂やエポキシ樹脂でしっかりと保護する手法が採られるようになった。180°C という温度に対してしっかりと固定する絶縁とするためにはガラス転移点が高い樹脂を使用することが望まれる。一般的にガラス転移点が高い樹脂はもろく、機械的なストレスに対する耐性に不安を残す。このような理由も、H 種絶縁の発電機の市場が拡大しない要因の一つと考えている。しかしながら、上述したように空気間接冷却発電機では、熱を逃がす効果的な手法が確立されておらず、高耐熱材料が望まれる。高温においても安定した機械特性を有する耐熱材料は重要な技術課題である。

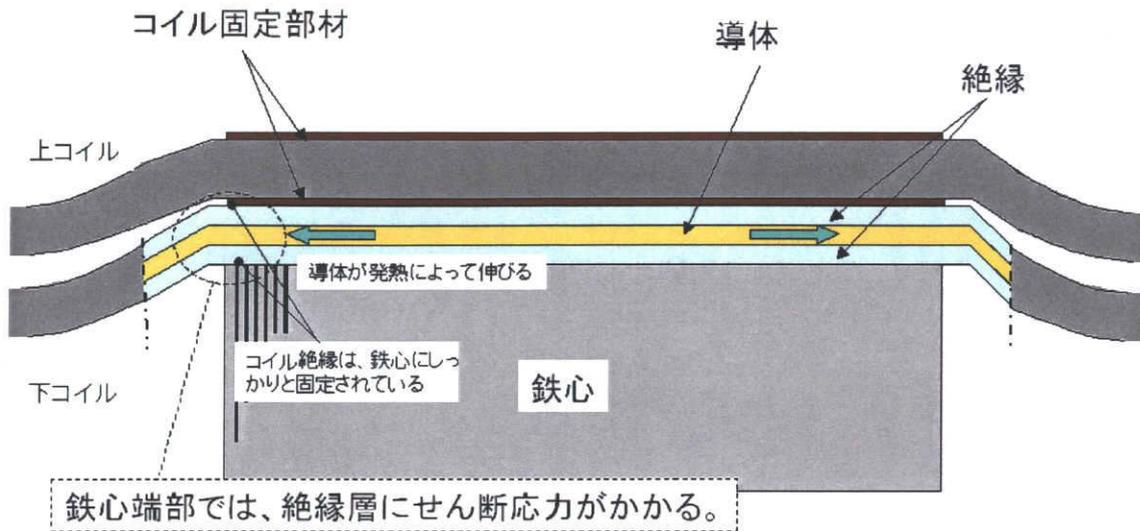


図1-8 ヒートサイクル時の固定子コイル内でのストレス

1-1-2 パワーエレクトロニクス

パワーエレクトロニクスは、交直変換器や可変速電動機に適用される画期的な技術である。パワーエレクトロニクス製品として市場で多く使用されているインバータは、産業用、車両用、エレベータ用の他、1998年に市場投入されたプリウスに代表されるハイブリッド自動車や電気自動車などに使用されている。パワーエレクトロニクスでは、半導体の ON-OFF 回路で電動機を回転させるために必要な正弦波電流を作り出す。図1-9は、パワーエレクトロニクス素子の耐圧レベルと変換器体積の推移を示す⁽³⁾。パワーエレクトロニクス分野ではかつては高電圧化しやすい GTO (Gate Turn-off Thyristor) が使用されていたが、IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) の耐圧レベルが向上し、2000年以降では IGBT インバータが主流になっている。また、最近では、高圧 GTO や高圧 IGBT に代わり、さらに効率向上やサイズ低減を期待できる IEGT (Injection Enhanced Gate Transistor) が実用化段階に入っている。図1-10は、東芝が開発した IEGT とゲートドライバーである⁽¹⁵⁾。ゲートドライブが非常に小さいのが特徴である。図1-11は、この IEGT を利用して開発された3レベル変換装置の概観である。従来の GTO 素子を利用した変換装置と比較して外形が50%程度に縮小されている。IEGT も IGBT と同様 PWM (Pulse Width Modulation) 制御技術を利用している。パルス幅を変えることによって実効的に正弦波を発生させる技術である。3レベル変換装置は、IEGT 素子を3直列にすることによって、図1-12に示すような電圧波形で、高調波の少ない正弦波電流を発生させる⁽¹⁶⁾。図1-11に示した高電圧の変換装置は、主に産業用の電動機をドライブするために使用される。電気自動車などに使用されるインバータに使用する素子は、IGBT が主流であるが、IEGT と同様、高い周波数のスイッチングを行う。

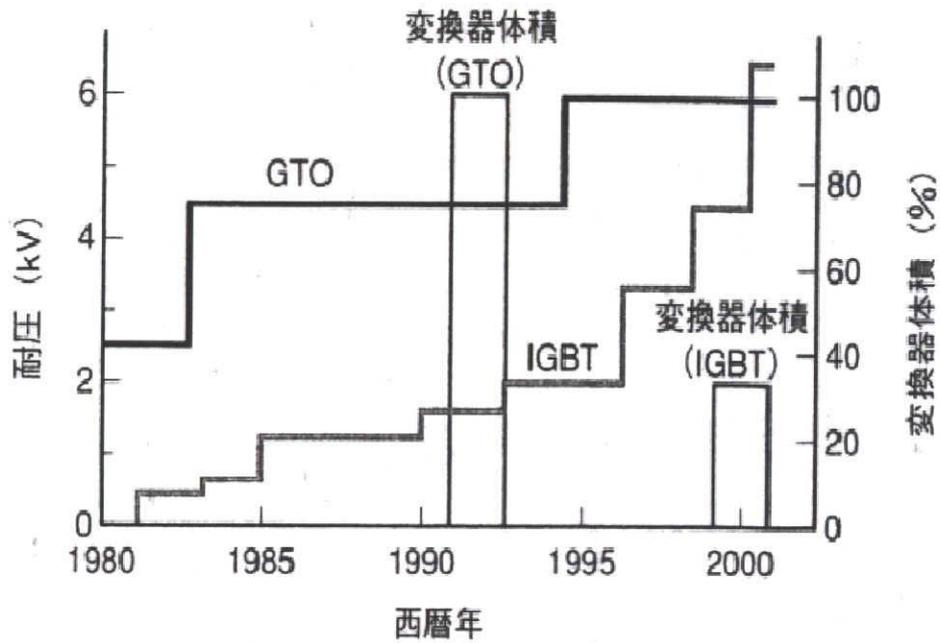


図1-9 パワーエレクトロニクス素子の耐圧レベルと変換器体積の推移

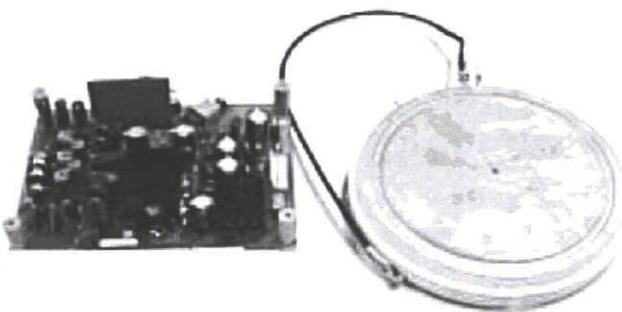


図1-10 IEGTとゲートドライバーの外観

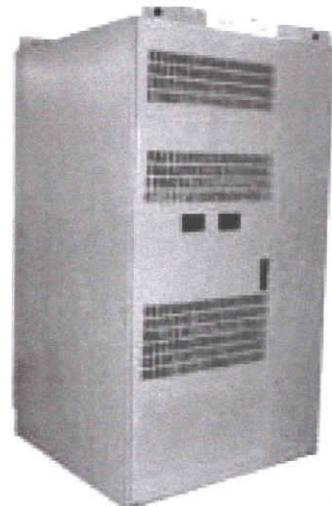


図1-11 8MVA-IEGT
3レベル変換装置

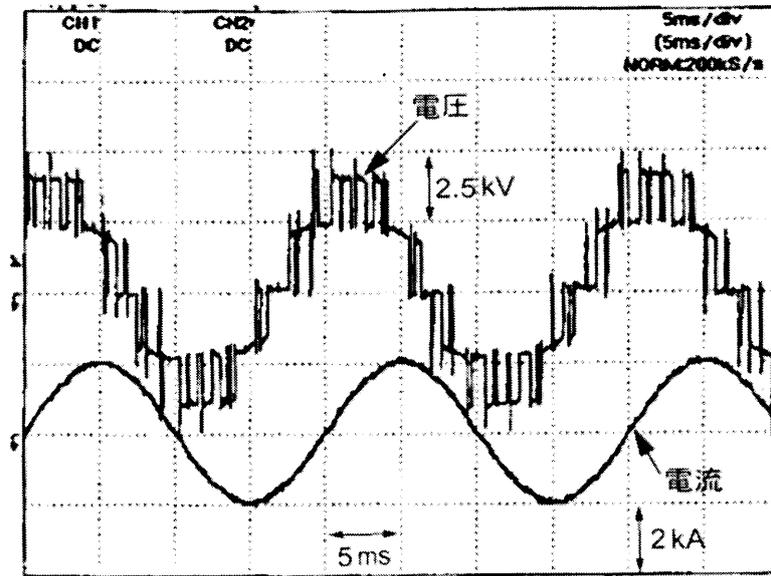


図 1-12 IGBT 3 レベル変換装置の出力波形

上述したように、小型化と効率向上のために素子電圧は増大し、周波数は高くなる傾向がある。これは、素子に大きな発熱をもたらす。そのため、素子を如何に冷却するかは重要な研究課題の一つである。図 1-13 は、一般的な IGBT パワーモジュールとその断面模式図である⁽³⁾。素子の熱を逃がすために、セラミックス基板（窒化アルミなど）が使用されている。セラミックスは耐熱性が高く、かつ、熱伝導性が高い。しかしながら、硬くもろい特性のためハンドリングが難しく、取り扱いに注意が必要である。また、冷却性を高めるためには薄い板が望ましいが、割れやすくなるため限界がある。更には、硬い材料であるため界面での熱抵抗が高い。このようなことを解決するためには、熱伝導性が高く、柔軟性が高い高分子材料の開発が望まれる。最近では、Si 半導体の次の世代として SiC 半導体が盛んに研究されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。SiC 半導体はバンドギャップが広いため、高温動作が可能であることが特長である。400°C 以上でのドライブが可能であるが、これを実現するためには、耐熱性が高い高柔軟性高熱伝導絶縁材料が必要である。耐熱性が高い材料は、高分子の架橋密度を高くする、あるいは、原子間の結合力を高めた分子鎖を導入するために、一般に硬くもろい特性になる。この二律背反を解決することが機器の発展に重要な役割を果たす。

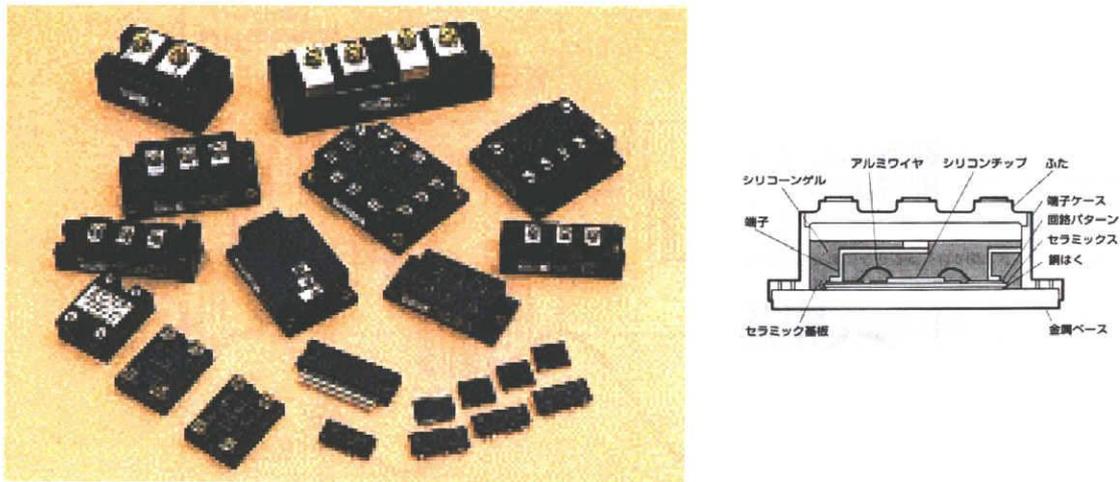


図 1-13 一般的な IGBT パワーモジュールとその断面模式図

1-1-3 重電機器に用いる電気絶縁材料

電気絶縁材料として使用される高分子材料は、エポキシ樹脂、シリコン、ポリエチレン、PET、ポリブタジエンなどがある。しかし、これらの材料が単独で絶縁材料として使用される例は少なく、機能を持たせるための機能性充填剤やガラスクロスや不織布などの補強材と組み合わせて使用されることが多い。このことを高電圧回転機器を例に取り、説明する。

高電圧回転機（電動機や発電機）は 100 年以上の歴史を持ち、産業の基盤をなす電気機器の一つである。図 1-14 は、タービン発電機の構造である。高電圧発電機の構成は、高電圧が発生する固定子と低電圧であるが大電流が発生する回転子からなる。固定子は、高電圧がかかる導体とアース電位である鉄心があり、その間の電気絶縁を取るために主絶縁が形成される。図 1-15 は、固定子コイルスロット部の断面模式図である。固定子は、エナメル線やガラス巻き線などの素線を束ねた導体周囲に主絶縁を形成した固定子コイルを鉄心に形成したスロットに挿入された構成である。主絶縁は、天然鉱物であるマイカとエポキシ樹脂の複合体を用いる場合が多い。高電圧回転機では、コイルに流れる大電流のためヒートサイクル、電磁振動などの機械的ストレスが要因となり、絶縁層中の欠陥を完全に抑制することが難しい。そのため、耐熱性に優れ、部分放電に対して強いマイカを利用する。20 世紀前半までは、General Electric 社のアスファルトマイカ絶縁に代表される天然樹脂をバインダーとしたマイカ絶縁が主流であった⁽¹⁹⁾。その後、上述したヒートサイクルによるガスクラックの問題が発生し、欧州で開発されたポリエステルとエポキシマイカ絶縁が主流となった⁽¹⁴⁾。マイカ絶縁は、部分放電が発生することを許容する高電圧回

転機特有の絶縁構成である。主絶縁の外周には、コロナシールド層が配置される。これは、コイル表面の電位を鉄心の電位と同一とし、この間での放電、所謂スロット放電を抑制するためである。コロナシールド層は、カーボンと樹脂の複合体をガラスクロスや不織布に塗布したテープやシートを巻き回して形成され、その表面抵抗率は数 100～数 1000 Ω 程度である。固定子の鉄心端部にあたるコイルエンド部では、低抵抗コロナ防止端で発生する沿面放電を抑制するために電界緩和層と呼ばれる放電抑制部材が形成されている（図1-4参照）。非線形抵抗材料である炭化珪素と樹脂の複合体で、ペイントとしてコイルに直接塗布する場合や、ガラスクロスや不織布などに染み込ませたテープを巻き回して形成される場合もある。特に電圧が高い機器などでは放電抑制効果を上げるために四三酸化鉄などの低抵抗充填剤が更に加えられる。コイルをスロット内に固定するために、ばね力を利用したリップスプリングやサイドスペーサが使用されるが、これらは FRP であり、また、コロナシールド層と同様の効果が必要であるため、低抵抗化するためのカーボンが含有されている。その他、コイルエンドの固定に使用される各種部材としてガラス繊維と樹脂の複合体が挙げられる。以上のように、重電機器に使用される電気絶縁部材はそのほとんどが何らかの複合体である。

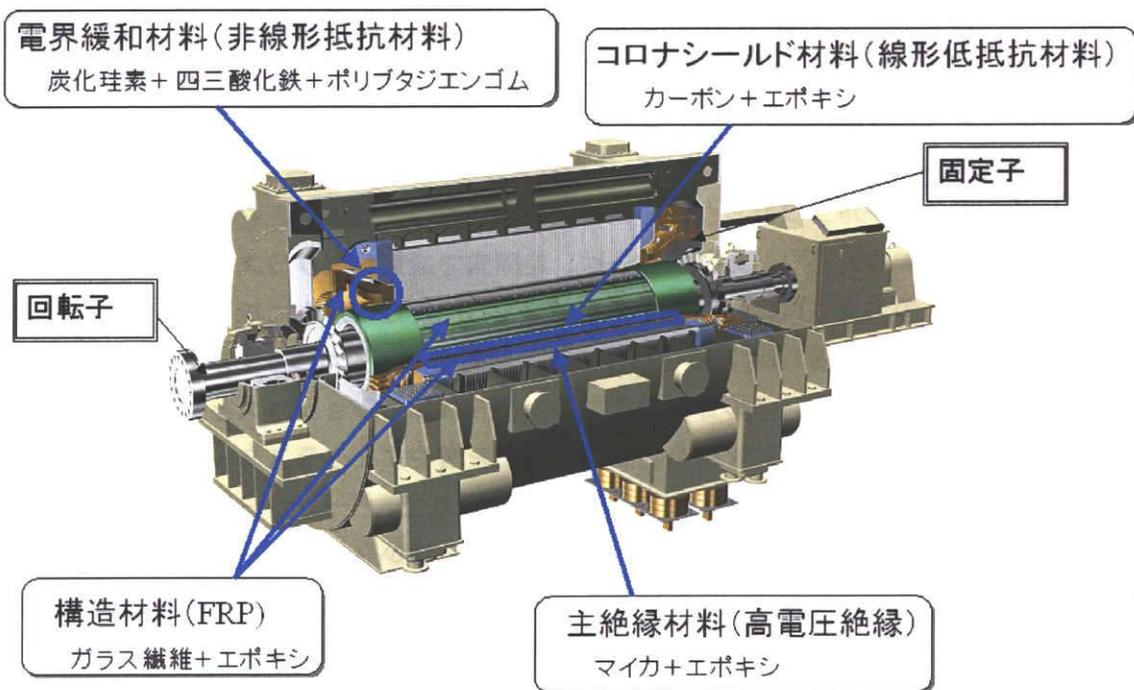


図1-14 タービン発電機の断面模式図と使用される各種絶縁材料

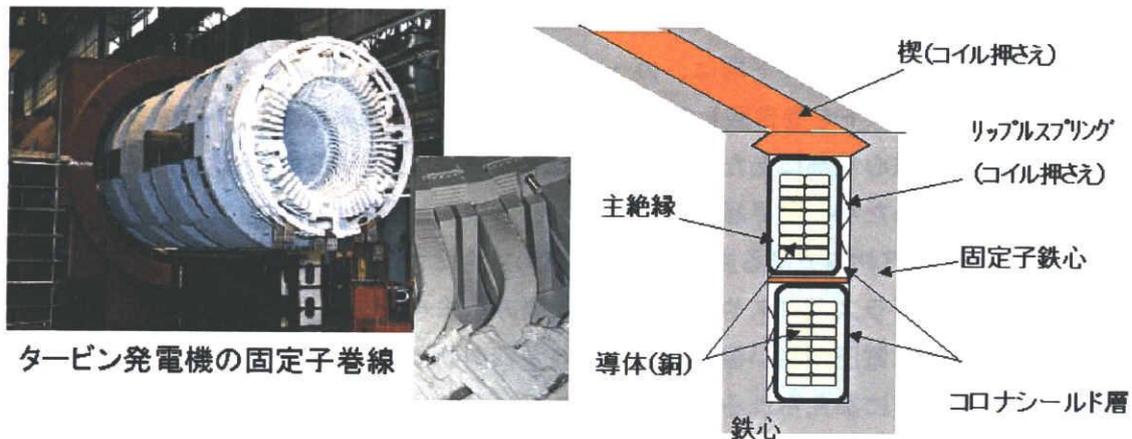
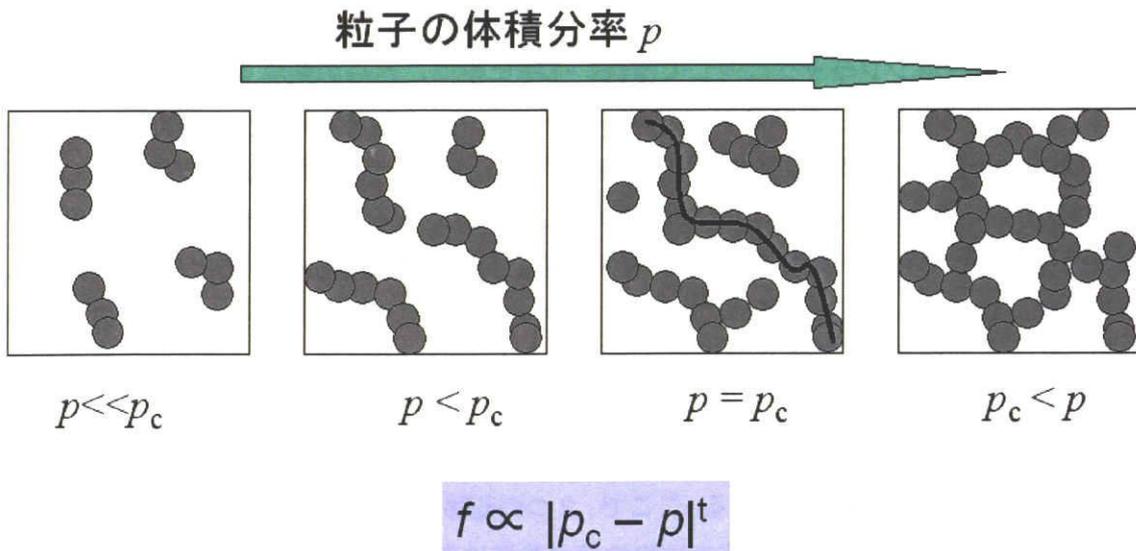


図 1-15 タービン発電機の固定子コイル外観とスロット内断面図

1-2 粒子充填系複合体の電気物性とパーコレーション理論

1-1-3 項で記載したように重電機器の絶縁材料は、その多くが粒子を分散した複合体である。このような複合体の物性は、樹脂中に含まれる粒子の体積分率によって変化する。一粒子系の複合体の物理量については、Prof. Dietrich Stauffer が確立した Percolation Theory (パーコレーション理論) によって体系的に説明される⁽²⁰⁾。物性として電気伝導性を例に取り、絶縁性樹脂中に導電性粒子が分散したときの体積分率と電気伝導性の関係からパーコレーション理論について述べる。

図 1-16 は、粒子を複合体中に充填した場合の分散状態を示す概念図である。例えば、電気絶縁性樹脂にカーボンブラックなどの低抵抗粒子を添加することを考える。低抵抗粒子がある一定量添加されると、低抵抗粒子は、空間内で凝集体（クラスター）を形成し始める。クラスターの大きさは低抵抗粒子の量が増えるに従って急激に成長し、ある体積分率（パーコレーション閾値： ρ_c ）になったときに空間を連続的につなぐパス（パーコレーションパス）が形成される。このときの空間は、パーコレーションパスと大小様々な大きさのクラスターが混在する状態である。更に充填量を増やすとクラスターの更なる成長とともにパーコレーションパスが網目状に形成される。ここで、パーコレーション閾値 ρ_c は、電気伝導特性を決定する粒子の分散状態が、クラスター状からパーコレーションパス（無限クラスターという表現もある）に変化する重要な値である。粒子の分散状態を表す重要なパラメータとして相関距離 ξ がある。 ξ は、クラスターの直線的な差渡しの長さであり、 ρ_c 以下の領域においてそれはクラスターの大きさを示すものである。 ρ_c では、 ξ は無限大となり無限クラスター、つまりパーコレーションパスを形成する。 ρ_c を越える領域では ξ は減少する。この領域において ξ は、パーコレーションパスによって形成される網の大きさを示すものである。



f : 物性値

p_c : パーコレーション閾値

図 1-16 粒子を複合体中に充填した場合の分散状態を示す概念図

上述した相関距離 ξ の粒子の体積比率に対する変化は図 1-17 のように示される。粒子の体積比率が p のとき、 ξ はパーコレーション閾値 p_c からの距離 $|p_c - p|$ を変数として、臨界指数 ν を用いて、 $\xi = |p_c - p|^{-\nu}$ で表現でき、三次元系では臨界指数 ν は 0.9 であることが知られている⁽²¹⁾。低抵抗粒子を樹脂中に分散させた際の物性変化は、クラスターの状態、すなわち、 ξ に強く依存するため、様々な物性が ξ 同様に $|p_c - p|$ に対して指数関数的な振る舞いを示す。 p_c より小さい体積比率 p の範囲で、誘電率は、低抵抗粒子が形成するクラスターの大きさに依存する。それ故、誘電率 ε' は $(p_c - p)$ と臨界指数 s を用いて、 $\varepsilon' = (p_c - p)^{-s}$ ($p < p_c$) で表され、三次元系に対して s は 1 であることが知られている。次に電気抵抗率は、 p_c 以上の体積比率の範囲でパーコレーションパスの数によって制限される。パーコレーションパスの数は網の大きさ ξ に相関があるので、やはり、 $|p_c - p|$ に対して指数関数的な振る舞いを示す。体積抵抗率 ρ は $(p - p_c)$ と臨界指数 t を用いて、 $\rho = (p - p_c)^{-t}$ で表され、三次元系に対して t は 2 であることが知られている。これらの関係は、実験的にも示されている⁽²²⁾。

様々なカーボンブラックをポリエチレンに分散させた系に対して、誘電率と体積抵抗率が測定され、体積比率に対する物性値の変化からパーコレーション閾値が求められている⁽²³⁾。図 1-18 は、カーボンブラックとポリエチレンからなる複合体の体積抵抗率のカーボンブラック体積比率に対する変化を示す。低充填率の領域では、抵抗はポリエチレンの抵抗に近い値を示し、充填率を増やすと抵抗が急激に低下する点 (p_1)、さらに充填率を増やす

と転移点 (p_2) があり、緩やかに低下する領域になる。このような変化を示す体積比率はカーボンブラックの種類によって異なり、ケッチェンブラックやBP2000のようなハイストラクチャーカーボンブラックに対しては低い体積比率にこれらの転移点が現れることが示されている⁽²⁴⁾。ここで、高充填率側の転移点がパーコレーション閾値である。図1-19は、様々なカーボンブラックに対して体積抵抗率と $(p - p_c)$ の両対数をプロットしたものであり、 p_c を $t=2$ となるようにして決定したものである。いずれのカーボンブラックの複合体に対しても $t=2$ となる p_c が得られる。次に、体積抵抗率の変化から求めた p_c を用いて、 $(p_c - p)$ と比誘電率の両対数プロットを図1-20に示す。いずれのカーボンブラックと樹脂の複合体も比誘電率と $(p - p_c)$ の両対数プロットは傾き-1の直線を示している。このように、それぞれのカーボンブラックに対して、 $\epsilon' \propto (p_c - p)^{-s}$ と $\rho \propto (p - p_c)^{-t}$ を同時に満たす p_c が決定し、理論的に求められる臨界指数 $t=2$ 、 $s=1$ と一致することが示されている。ここで、2つの転移点は工業的にも重要な指標である。2つの転移点に挟まれた体積比率では物性値が急激に変化する。そのため、工業的には2つの転移点に挟まれた体積比率は避けてものづくりをすることが望まれる。

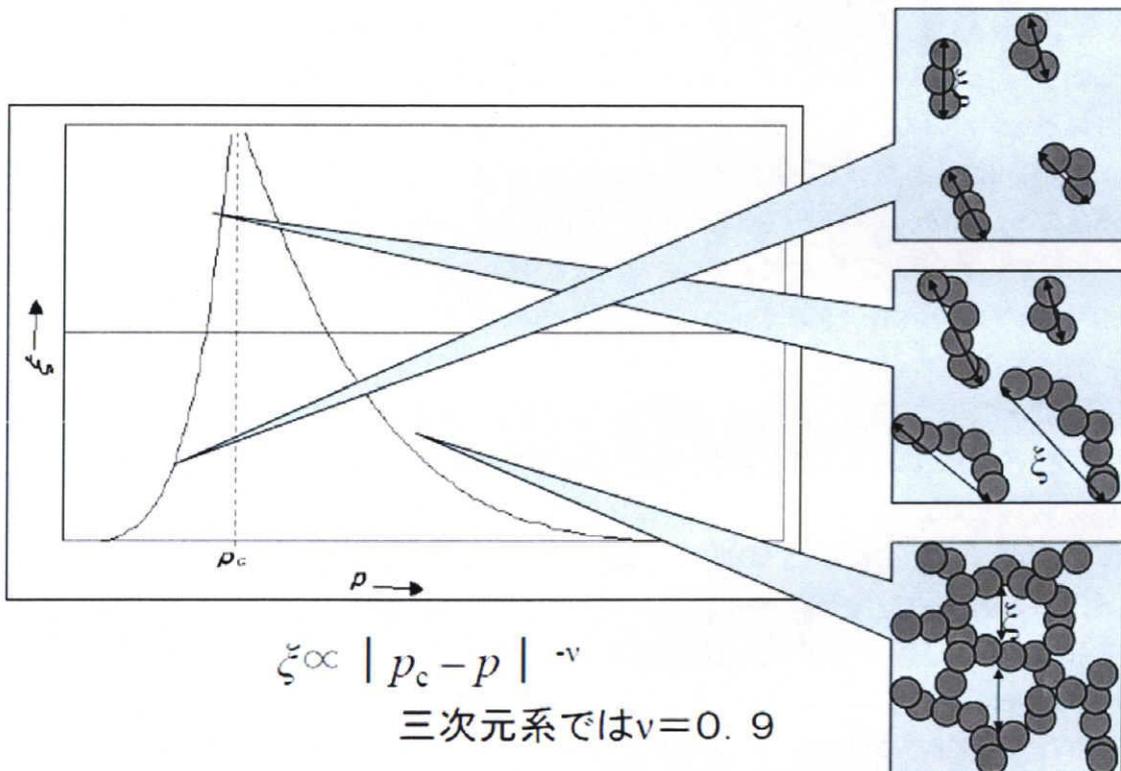


図1-17 相関距離 ξ の粒子の体積比率に対する変化

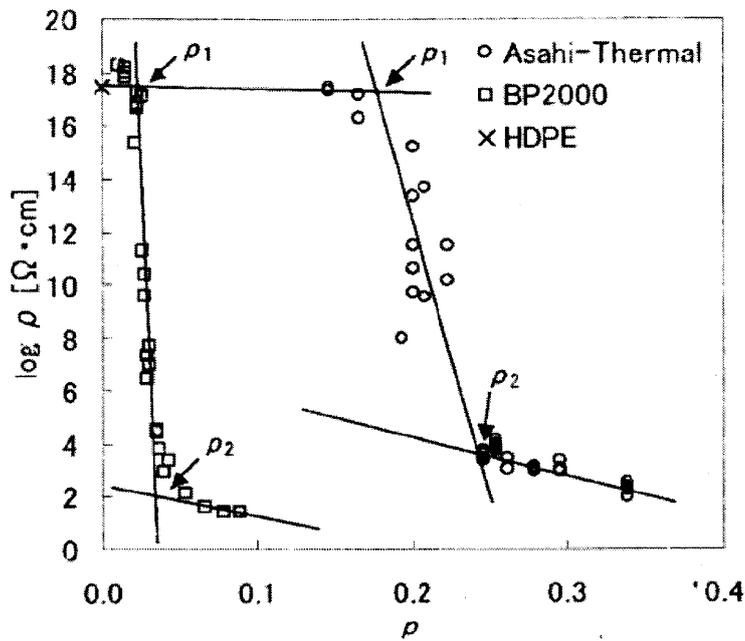


図1-18 カーボンブラックとポリエチレンからなる複合体の体積抵抗率のカーボンブラック体積比率に対する変化

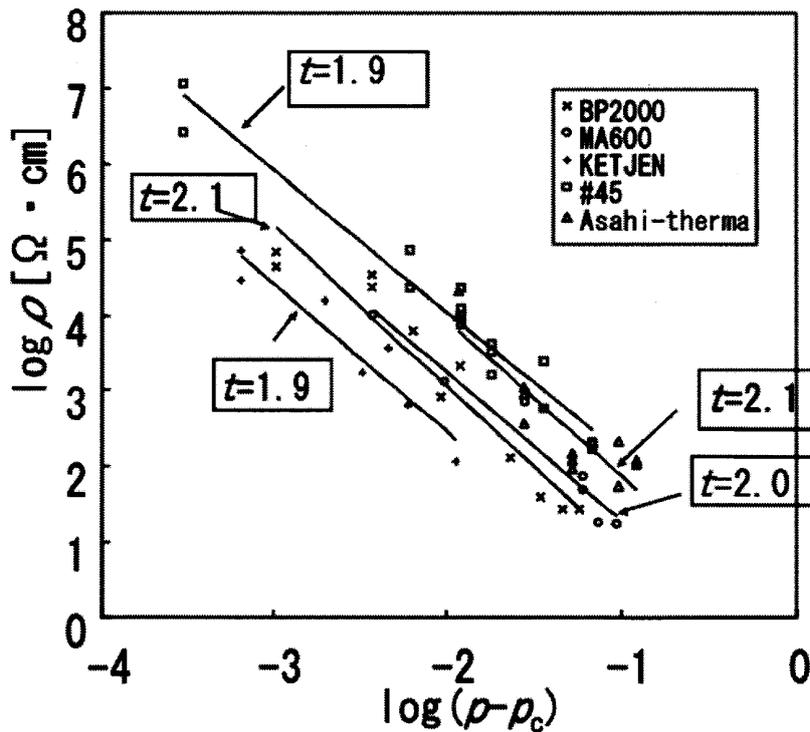


図1-19 様々なカーボンブラックに対する体積抵抗率と $(\rho - \rho_c)$ の両対数プロット

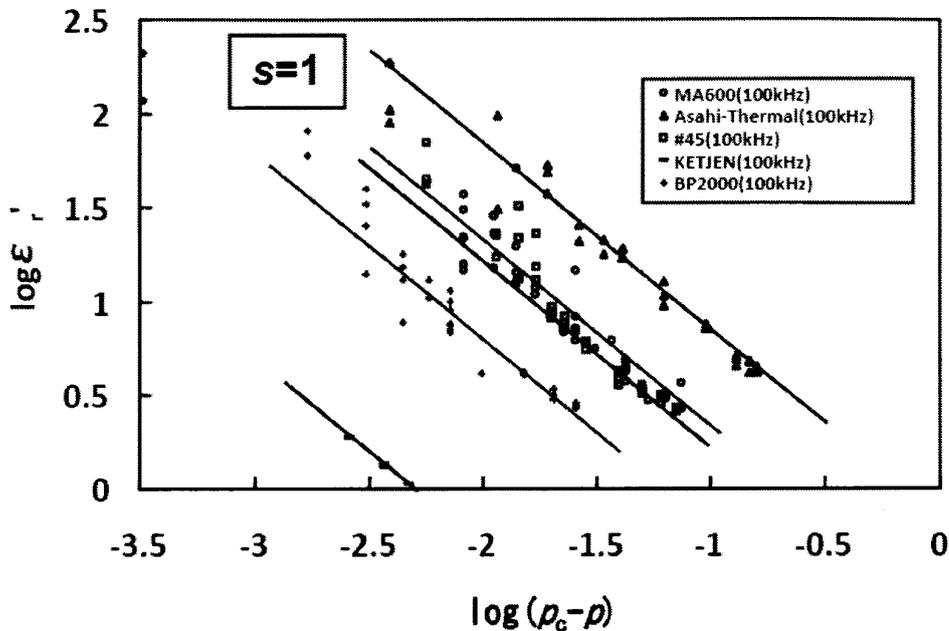


図1-20 様々なカーボンブラックに対する比誘電率と $(\rho_c - \rho)$ の両対数プロット

1-3 有機無機ハイブリッドに関する研究と産業応用

有機無機ハイブリッドは有機の特性と無機の特性を併せ持つ、あるいは、相乗効果により新たな特性を示すことが期待される材料である。無機成分がナノ構造を有することが注目され、盛んに研究されている。それぞれの特長として、有機成分は、加工性、成型性、柔軟性、じん性などが挙げられ、無機成分は耐熱性、機械的強度、電気的強度、耐環境性などが挙げられる。有機無機ハイブリッドの定義は幅広いが、ここでは、有機無機ハイブリッドを以下のように作製した試料とする。有機無機ハイブリッドの作製法として、代表的なものがゾルゲル法である。ゾルゲル法は、図1-21に示すように、一般に金属アルコキシドを出発原料として、加水分解・重縮合反応を通して金属酸化物を合成する手法である⁽²⁵⁾。その反応過程でアルコキシド基や水酸基を側鎖基や末端基に有する高分子と反応させることにより、有機無機ハイブリッド材料を合成する。

有機鎖としては、エポキシ、フェノール、ウレタン、アクリル、シリコンなど様々なものが検討されている。シリコン系の有機無機ハイブリッドである H. Schmidt らの Ormocer⁽²⁵⁾ や G. L. Wilkes の Ceramer⁽²⁶⁾ が代表的な例である。シリコン系のハイブリッドに関しては、4-1節で記述する。シリコン以外の系として、越智らは、産業用に広く使用されているビスA型エポキシ樹脂を有機鎖に、TMOS(テトラメトキシオルソシリケート)を無機成分の出発原料としてエポキシ-シリカハイブリッドを合成した⁽²⁷⁾。図1-22に示すように、動的粘弾性の測定結果からエポキシ樹脂が持つガラス転移温度付近での粘弾性の大きな変化がハイブリッド材料では消失することを述べている。TMOS 由来のシロキ

サンのネットワークによりエポキシの網目鎖の運動が拘束されたためとしており、この結果から耐熱性が著しく向上したと記述している。

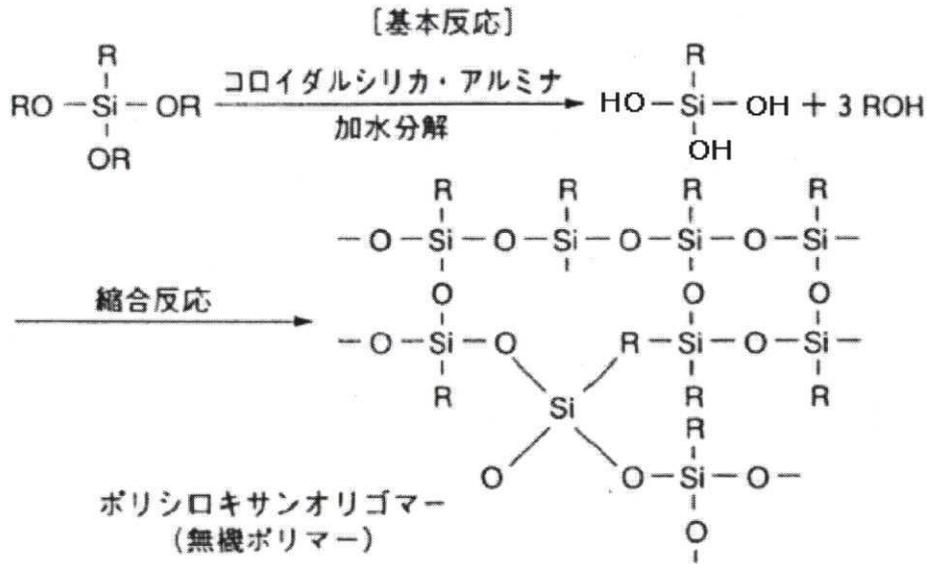


図1-21 ソルゲル法の反応スキーム

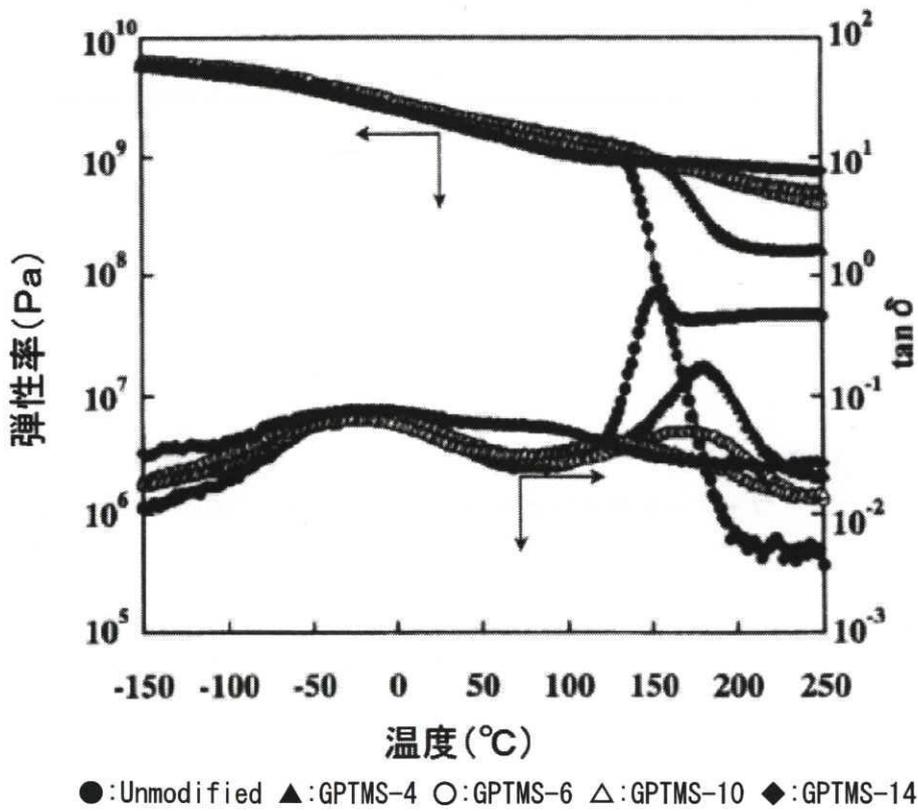
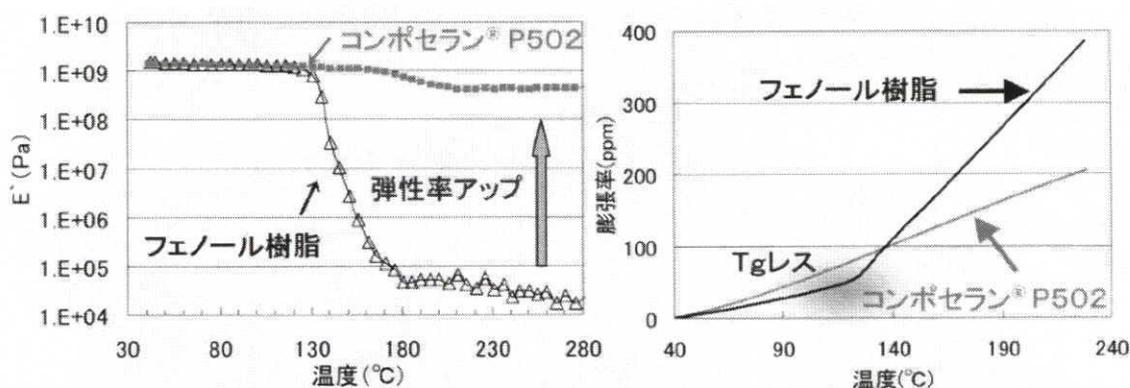


図1-22 エポキシシリカハイブリッドの動的粘弾性特性

このようなエポキシ-シリカのハイブリッド材料は、荒川化学工業株式会社より、“コンポセラン”の呼称で商品化されている⁽²⁸⁾。図1-23は、荒川化学工業株式会社のカタログに示されているフェノール系コンポセラン P502 とエポキシの硬化物の動的粘弾性の試験結果であるが、図1-22と同様にガラス転移温度の消失が示されている。また、鈴木らはエナメル線の耐熱性を向上させる手法として、ポリイミドを有機鎖に、TEOS（テトラエトキシオルソシリケート）を無機成分の出発原料として、ポリイミド-シリカハイブリッドを合成した⁽²⁹⁾。劣化温度を変えて、熱劣化させた後の残存破壊電圧を測定し、基準電圧（鈴木らの実験では1kV）以下になったときを寿命時間とする。図1-24は、寿命時間と温度の関係（アレニウスプロット）である。20000時間を基準に取ると一般のポリイミド線に対して35℃耐熱性が向上したと記述している。阪上らは、アクリルを有機鎖に、TEOSを無機成分の出発原料としたシリカ微粒子を分散させた耐候性塗料を開発した⁽³⁰⁾。図1-25は、屋外暴露試験による耐候性を光沢保持率という指標を基に評価した結果である。アクリル系ハイブリッドは、従来のアクリル系塗料と比較して優れた耐候性があり、フッ素樹脂塗料と比較しても同等以上の耐性を持つことが示されている。



(a) 動的粘弾性

(b) 線膨張率

図1-23 フェノール系コンポセラン P502 とエポキシの硬化物の特性

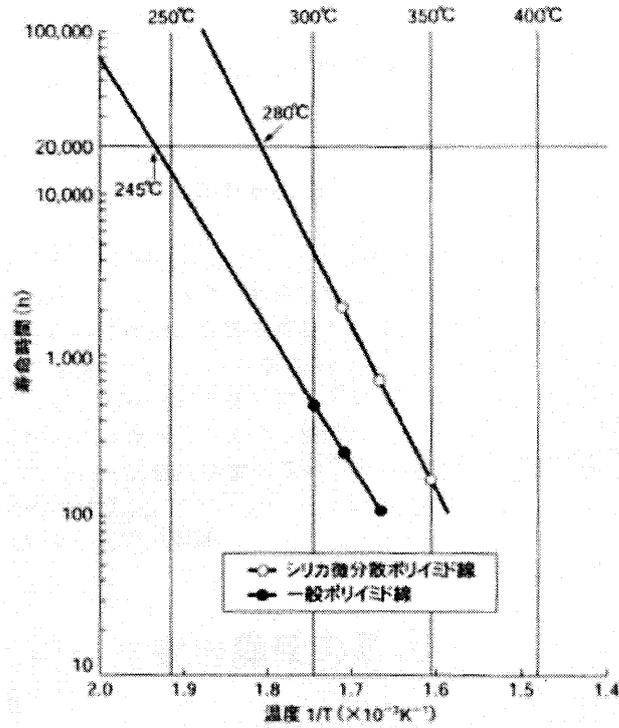


図1-24 シリカ微分散ポリイミドと一般ポリイミドの電氣的寿命のアレニウスプロット

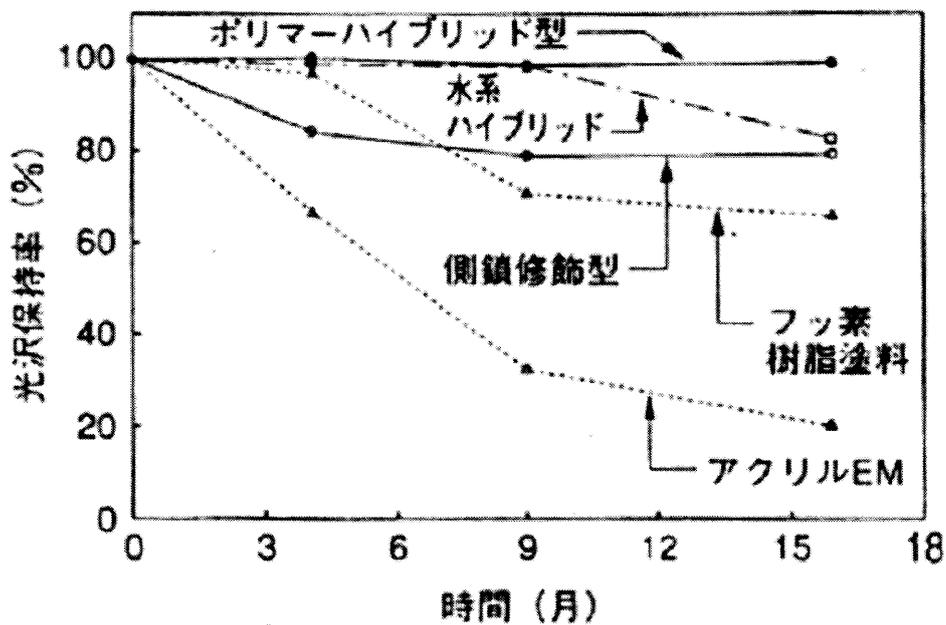
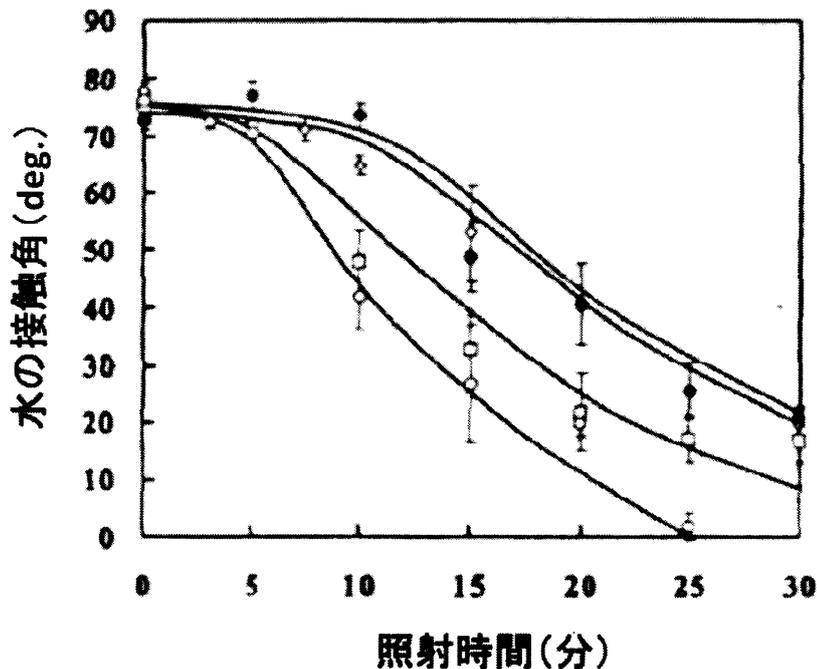


図1-25 アクリル系ハイブリッドの耐候性比較

このように、産業用途としては、無機成分としてシリカを用いたものが多い。シリカの出発原料であるシリコンアルコキシドが、他の金属アルコキシドと比較して安価であることと反応が緩やかであることが理由と考えられる。無機成分としては、シリカ以外に、チタニア、アルミナ、ジルコニアなどが挙げられる。一例として、チタニアとエポキシ樹脂のハイブリッドについて述べる。チタニアは光触媒を示す酸化物として数多く研究されている⁽³¹⁾。図1-26は、チタニア-エポキシ樹脂ハイブリッドの紫外線照射による接触角の変化を示す。単にアモルファスのチタニア粒子を分散させた試料 (Amorphous-16) と比較してハイブリッド化した TTIP は、短時間の紫外線照射により接触角が小さくなり、強い親水性を示すことが述べられている。この特性は、分子オーダーでの均質なネットワークに起因しているとしている。



●: Unmodified ○: TTIP-16 □: Pre-reacted TTIP-16 ◇: Amorphous-16

図1-26 チタニア-エポキシ樹脂ハイブリッドの紫外線照射による接触角の変化

1-4 本論文の構成と概要

本論文では、重電機器に使用する電気絶縁材料の中で3つの代表的な機能性材料に関する基礎研究について述べる。

第2章は、重電機器の高電圧化に寄与する非線形抵抗特性を持つ電界緩和材料に関して記述する。対象となる電界緩和材料は2種類の充填剤を用いた複合体であるが、第2章の前半(2-2節および2-3節)では、それぞれ単独の粒子を分散させた複合体の電気物

性をパーコレーション理論の観点から検討し、さらに、両者をともに含む複合体の電気物性をパーコレーション現象の観点から捉える考え方を提案する。また、第2章の後半（2-4節）では、得られた考え方を基にして開発した発電機の固定子コイルに使用する電界緩和材料について述べる。

第3章では、重電機器の小型化、大容量化を実現する高熱伝導性材料について述べる。電気絶縁性を持つ高熱伝導材料として、熱伝導性が高い窒化ホウ素を充填した複合体を取り上げる。窒化ホウ素だけでは実現できない高熱伝導性を得る手法として、窒化ホウ素とともに微細な粒子を含む複合体を取り上げ、パーコレーション現象の観点から粒子の充填割合に対する熱伝導特性および電気特性の変化を述べる。

第4章および第5章は、重電機器の小型化、大容量化を実現するもう一つの手法である耐熱性向上を実現する可能性を持つ有機無機ハイブリッドに関して述べる。対象としたのは、ポリジメチルシロキサン（PDMS）を有機成分、テトラエトキシシラン（TEOS）を出発原料としたシリカを無機成分とした高柔軟性の有機無機ハイブリッドである。第4章では、PDMS単体で硬化させた材料とPDMS-TEOSハイブリッドの電気絶縁特性と耐熱性について述べる。また、第5章では、TEOSのPDMSに対するモル比率を変えたハイブリッドに対して電気絶縁特性と耐熱性を評価し、機能性発現の機構とPDMS-TEOSハイブリッドの絶縁材料としての可能性について述べる。

第1章の参考文献

- (1) 平成18年度 エネルギーに関する年次報告書（エネルギー白書）経済産業省
- (2) 斎藤, 江原: 「パワーエレクトロニクスの技術動向と今後の展望」, 東芝レビュー, Vol. 57, No. 8, pp. 1-7 (2002)
- (3) 電気学会技術報告, Vol. 907 p. 19 (2002)
- (4) 山川政幸, 垣内幹夫, 片山仁: 「50 Hz 大容量水冷却発電機及び水素冷却発電機」, 東芝レビュー, Vol. 61, No. 4, pp. 56-61 (2006)
- (5) A. Robets: “Stress Grading for High Voltage Motor and Generator Coils”, IEEE Insulation Magazine, Vol. 24, No. 4, pp. 26-31 (1995)
- (6) Boulter, E. A. and Stone, G. C.: “Historical development of rotor and stator winding insulation materials and systems”, IEEE Insulation Magazine, Vol. 20, No. 31, pp. 25-39 (2004)
- (7) J. W. Wood, R. T. Hindmarch and W. K. Hogg: “The Use of Loaded Resins for Controlling Electrical Stress in Turbogenerator Insulation”, IEE Diele. Mat. Measurment and Application, No. 177, pp. 144-148 (1979)
- (8) 谷, 内海, 松田, 平林: 「炭化珪素 (SiC) ペイントを用いた回転機コイル端の部分放電防止法の検討」, 電気学会論文誌 A, Vol. 100, No. 6, pp. 45-52 (1980)

- (9) T. Okamoto, M. Koyama, Y. Inoue, T. Tomimura and S. Nakamura : “Non-linear Electrical Properties of Composite Materials with Two Kinds of Filler” , Inter. Conf. on Solid Dielectrics 2001, pp.117-120 (2001-6)
- (10) 株式会社東芝 : 「電界緩和材」 , 特許第 1372881 号 (1987)
- (11) 佐藤理, 中村秀之, 幡野浩 : 「世界最大容量水素間接冷却タービン発電機」 , 東芝レビュー, Vol. 59, NO. 2, pp. 62-65 (2004)
- (12) R. E. Joho : “Air-cooled Turbogenerators Superseding Hydrogen-cooling Domaine” , IEEE Inter. Electric Machines and Drives Conf. 2001, pp. 565-570 (2001)
- (13) 山田, 中沢, 白石 : 「更なる低騒音, 省エネルギーを実現する鉄道車両用パワーエレクトロニクス製品」 , 東芝レビュー, Vol. 61, No. 9, pp. 11-14 (2006)
- (14) G. V. Maughan P. E. : “Root-Cause Diagnostics of Generator Service Failures” , Conf. Record of the 2004 IEEE Inter. Symp. on Electrical Insulation, pp. 154-162 (2004)
- (15) 色川彰一, 武田秀雄, 金井文雄 : 「電力系統への適用拡大に向けた IEGT 変換器の大容量化技術」 , 東芝レビュー, Vol. 55, No. 7, pp. 15-18 (2000)
- (16) 市川耕作, 内藤義雄, 中嶋亮 : 「IEGT を適用した産業用大容量インバータ」 , 東芝レビュー, Vol. 55, No. 7, pp. 23-26 (2000)
- (17) 赤木 : 「21 世紀のパワーデバイス—ワイドギャップ半導体—」 , 富士時報, Vol. 74, p. 102 (2001)
- (18) 井上, 赤木 : 「次世代 3. 3kV/6. 6kV 電力変換システムのコア回路としての双方向絶縁形 DC/DC コンバータ」 , 電気学会論文誌 D 部門誌, Vol. 126, No. 3, pp. 211-217 (2006)
- (19) 三井久安 : 「高電圧回転機絶縁システムの信頼性向上に関する研究」 博士論文 (1983)
- (20) D. Stauffer and A. Aharony, ” *Introduction to Percolation Theory*” (Taylor & Francis, London)” (1992)
- (21) P. B. Beale and P. M. Duxbury : “Theory of dielectric breakdown in metal-loaded dielectrics” , Phy. Rev. B: Condensed Matter, Vol. 37, No. 6, pp. 2785-2791 (1998)
- (22) S. Nakamura, K. Saito, G. Sawa and K. Kitagawa : “Percolation Threshold of Carbon Black-Polyethylene Composites” , Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 5163-5168 (1997)
- (23) 中村修平 : 「高分子材料におけるパーコレーション現象」 , 静電気学会誌, Vol. 25, No. 3, 142-147 (2001)
- (24) 中村, 斎藤, 澤, 北川, A. Snarski : 「カーボンブラック—ポリエチレン複合体の臨界指数とパーコレーション閾値」 , 電気学会論文誌 A, Vol. 117, No. 4, pp. 371-380 (1997)
- (25) H. Schmidt : “New Type of Non-Crystalline Solids Between Inorganic and Organic Materials” , J. Non-Cryst. Sol., Vol. 73, pp. 681-691 (1985)
- (26) G. L. Wilkes, B. Orler and H. H. Huang : “Ceramers: Hybrid Materials Incorporating

- Polymeric/Oligomeric Species into Inorganic Glasses Utilizing a Sol-Gel Approach”, *Polymer Prep.*, Vol.26, pp. 300-302 (1985)
- (27) M. Ochi, R. Takahashi and A. Terauchi : “Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids”, *Polymer*, 42, pp. 5151-5158 (2001)
- (28) 荒川化学工業株式会社 : 「ARAKAWA TECHNOLOGY CATALOG 有機-無機ハイブリッド (コンポラセン)」 (2004)
- (29) 鈴木和則, 室内謙吾, 鉤幸修 : 「新規高耐熱エナメル線 “シリカ微分散ポリイミド線”」, *日立電線*, No. 20, 121-124 (2001-1)
- (30) 阪上俊規 : 「ゾルーゲル法による有機・無機ハイブリッドコート材」, *工業材料*, Vol. 46, No. 8, pp. 57-61 (1998)
- (31) 越智光一, 若尾和美, 松村智行 : 「エポキシ/チタニアハイブリッド材料における熱機械的性質及び光触媒機能」, *日本接着学会誌*, Vol. 39, No. 3, pp. 89-94 (2003)

第2章 四三酸化鉄と炭化珪素からなる複合体の電気物性と電界緩和材料への適用

2-1 まえがき

1-1-1 項に記述したように発電機固定コイルの高電圧化は、発電機容量拡大を実現する重要な研究課題である。図2-1は発電機コイルエンド部の構造を示す模式図である。コイル導体は高電圧、鉄心はアース電位である。コイルの鉄心出口では、コイル表面の電位がアース電位から高電圧まで急激に上昇するため、鉄心出口でコイル沿層方向に放電が発生する。この放電を抑制するのが、電界緩和材料である。沿面放電を抑制する手法としては、ケーブルジョイントなどに使用されているストレスコーンに代表される静電容量分担で電位を傾斜させる方法や線形抵抗によって抵抗分担させる方法などがある。発電機コイルでは、比較的狭いスペースに配置されることと50kV前後の電圧が印加されることから、非線形抵抗を用いた電位分担が使用されている。非線形抵抗材料としては、コスト面から炭化珪素が使用される。比較的電圧が低い機種に対しては炭化珪素を樹脂に含有させた複合体が使用されるが、電圧が高くなると、炭化珪素のみでは抵抗が高く、十分な放電抑制ができないことから、四三酸化鉄やカーボンブラックを第二の粒子として含有する⁽¹⁾。このような非線形抵抗材料は図2-2に示すような抵抗の電界に対する非線形性を持つ。放電抑制能力は、この非線形特性によって決定される。

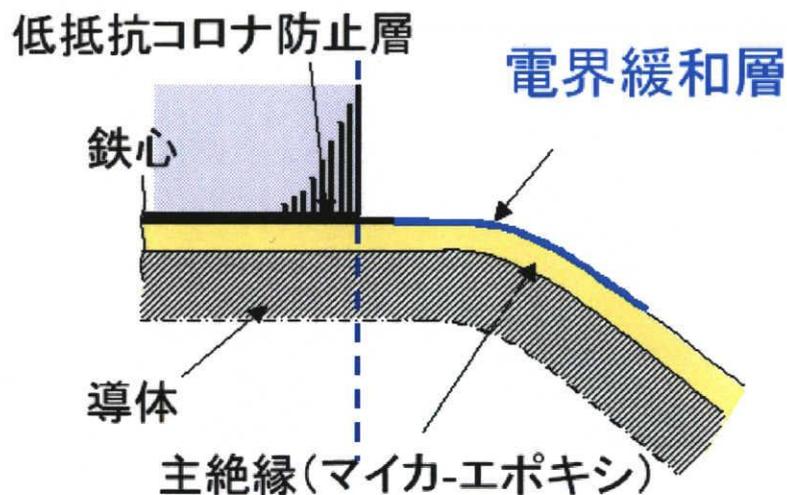


図2-1 コイルエンド部の断面模式図

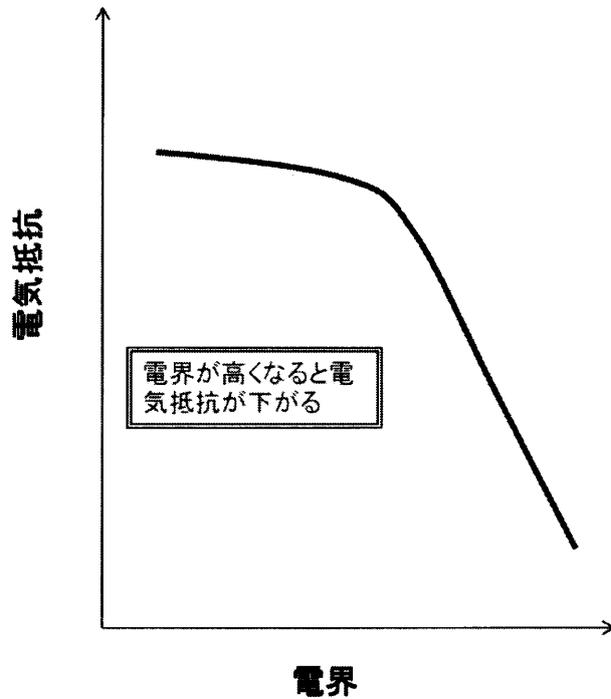


図2-2 非線形抵抗材料の電気抵抗の電界依存性

一粒子系の複合体に対する物性と粒子分散状態の関係は、1-2節で記載したようにパーコレーション理論を用いて説明される。しかしながら、四三酸化鉄やカーボンブラックのような低抵抗線形材料と炭化珪素などの非線形抵抗材料をともに含むような二粒子系複合体に対しては明確な考え方がなく、様々な検討がなされている。例えば、PhD. Martenssonはカーボンブラックと炭化珪素の複合体に対して、抵抗特性や誘電特性を評価し、図2-3に示すようなモデルを提案している⁽²⁾。非線形抵抗材料に対する正確なモデルを確立することは、物性を正確に制御し、また安定した物性を持つ材料を得るために大変重要である。ここでは、四三酸化鉄を線形低抵抗材料、炭化珪素を非線形抵抗材料として用いた二粒子系複合体の物性について研究した。

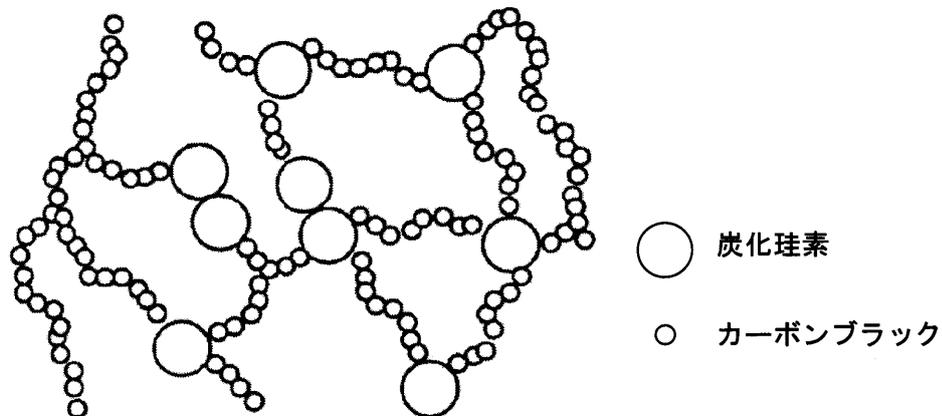


図2-3 非線形抵抗材料に関する粒子分散モデル

2-2 一粒子系複合体の電気物性

二粒子系複合体の物性を検討する前に、四三酸化鉄あるいは炭化珪素それぞれが単独に樹脂中に分散した一粒子系複合体の電気物性について検討した。

2-2-1 用いた試料と作製方法と試験方法

バインダー樹脂として、高密度ポリエチレン (PE: 三菱化学社製) を使用した。充填剤は、粒径が $5\mu\text{m}$ の炭化珪素 (SiC: 信濃精錬株式会社製) および粒径が $1\mu\text{m}$ の四三酸化鉄 (Fe_3O_4 : キンダ化成社製) である。吸着水分を除去するために、充填剤を 100°C で 1 時間乾燥処理した。PE、SiC および Fe_3O_4 の混練は、ミキシングロール法 (ラボプラストミル: MU25 型、(株) 東洋精機製) で 140°C 15 分間行った。混練物の塊を 80°C まで徐冷し、カッターにて数 mm 程度の大きさに裁断した。この 140°C 15 分間の混練とその後の裁断を 5 回繰り返した。このようにして得られた複合体を 150°C で 10 分間加熱しながらプレス機によって成形した。 Fe_3O_4 または SiC を充填した 1 種類の充填剤を含む複合体の体積分率 ρ は、各々 $\rho=0.05\sim 0.40$ 、 $\rho=0.01\sim 0.50$ の範囲である。ここで、 ρ の算出に必要な Fe_3O_4 、SiC および PE の比重は $5.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ および $0.954\text{g}/\text{cm}^3$ とした。

このように作製した試料の測定方法を以下に示す。

(1) 誘電率の周波数依存性

誘電率の測定には、静電容量測定装置 (Precision Capacitance Meter 1621: General Radio 社製) を用いて行った。測定電圧を 10V として 100Hz から 20kHz まで変化させた時の試料のキャパシタンス C とコンダクタンス G を測定した。

(2) 抵抗率の電界依存性

抵抗率の測定には、電流 (抵抗率) の値により測定器を使い分けて測定した。電流が数 μA 以下の場合 ($\log \rho [\Omega \cdot \text{cm}] > 17$) には、振動容量型電位計 (TR-84M: タケダ理研 (株) 製) を用いて、直流電圧印加後 30 分値を測定電流として採用した。電流が数 μA 以上、数 $10\mu\text{A}$ 以下の場合 ($8 \leq \log \rho [\Omega \cdot \text{cm}] \leq 17$) には、デジタルエレクトロメータ (6517A: Keithley 社製) を用いて、直流電圧印加後 30 分値を測定電流として採用した。電流が数 $10\mu\text{A}$ 以上の場合 ($\log \rho [\Omega \cdot \text{cm}] < 8$) には、ジュール加熱による試料の部分的な加熱を防ぐために、1msec. 幅のパルス電圧を印加して電流をデジタルマルチメータ (Type2000: Keithley 社製) を用いて測定した。

(3) 絶縁破壊の強さ

絶縁破壊の強さは、課電によるジュール熱の影響をできるだけ避けるために、測定試料をシリコン油に浸した状態でインパルス発生装置 (SGS-200/6: Haefely 社製) を用いて測定した。電極系は球—平板電極で、球の直径は 5mm、平板は直径 20mm、曲率半径 2.5mm である。印加波形は、図 2-4 に示す JEC0202 で規定されている波頭長 $1.2\mu\text{sec}$. 波尾長 $50\mu\text{sec}$. の標準波形である。図 2-5 は試料が破壊したときの代表的な波形を示す。印加電圧は、熱破壊を避けるために、波形の立ち上がりで試料を破壊するように 10kV から 50kV の範囲で設定した。観測された電圧波形のピーク値を絶縁破壊電圧 V_B に対応すると考えて

いる。この値より絶縁破壊の強さ E_b を求めた。なお、図2-5で示した波形の測定試料は $\rho=0.20$ の試料（膜厚：0.311mm）である。このときの V_b は5.51kV ($E_b=177\text{kV/cm}$) であった。なお、オシロスコープの時間分解能は13.3nsec. である。

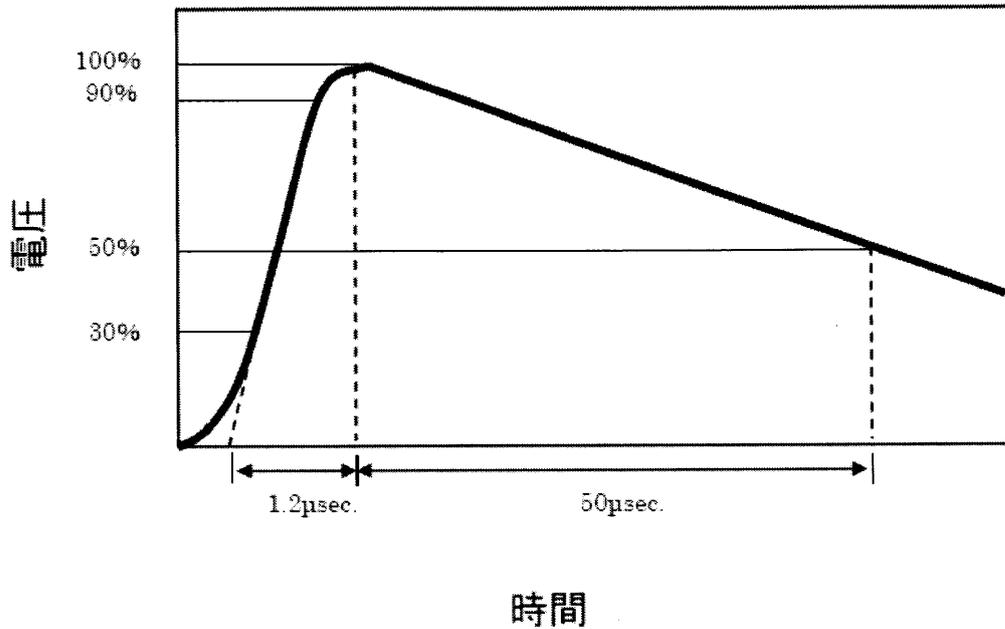


図2-4 破壊試験に使用したインパルス電圧波形

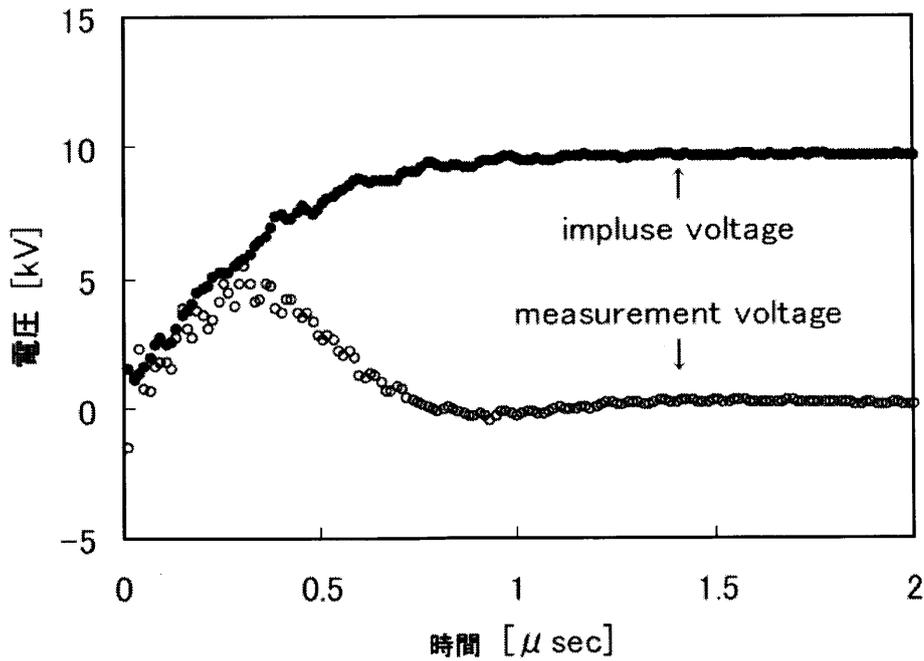


図2-5 絶縁破壊時の代表的な電圧波形

2-2-2 Fe₃O₄とPEからなる複合体の電気物性

図2-6は、Fe₃O₄とPEからなる複合体の電気抵抗率 ρ のFe₃O₄の体積分率 p に対する変化を示す。Fe₃O₄が増えるに従って ρ は低下し、2つの転移点を示した。これは、以前、高密度ポリエチレンとカーボンブラックの複合体で得られた変化と一致している。図中には異なる電界での ρ を併記したが両者の差異はあまりない。しかしながら、 ρ が急激に変化する転移点($p=0.2$ 付近)では、高電界($E=10\text{kV/cm}$)の ρ が低電界($E=1\text{kV/cm}$)の ρ と比較して小さい。これは、転移点付近では、充填剤が形成するクラスター間のトンネル伝導により、抵抗の非線形性が発現するためであると考えられる。導電性粒子と絶縁性樹脂からなる複合体のパーコレーション閾値 p_c 以上の p における抵抗率 ρ は臨界指数 t を用いて

$$\rho \propto (p - p_c)^{-t} \quad \dots (2-1)$$

と表される。 p_c は、ある質点を空間中に詰めていくときに初めて無限クラスターを形成するときの体積分率である。 t の値は、三次元系では $t=2$ である⁽³⁾。図2-7は、 ρ と $p-p_c$ の両対数プロットである。 p_c は、0.245であり、この値は、図2-7に示したように、 p_c 以上における ρ の変化が式(2-1)を満たすように選んだものである。図中に示す直線の傾きは-2である。

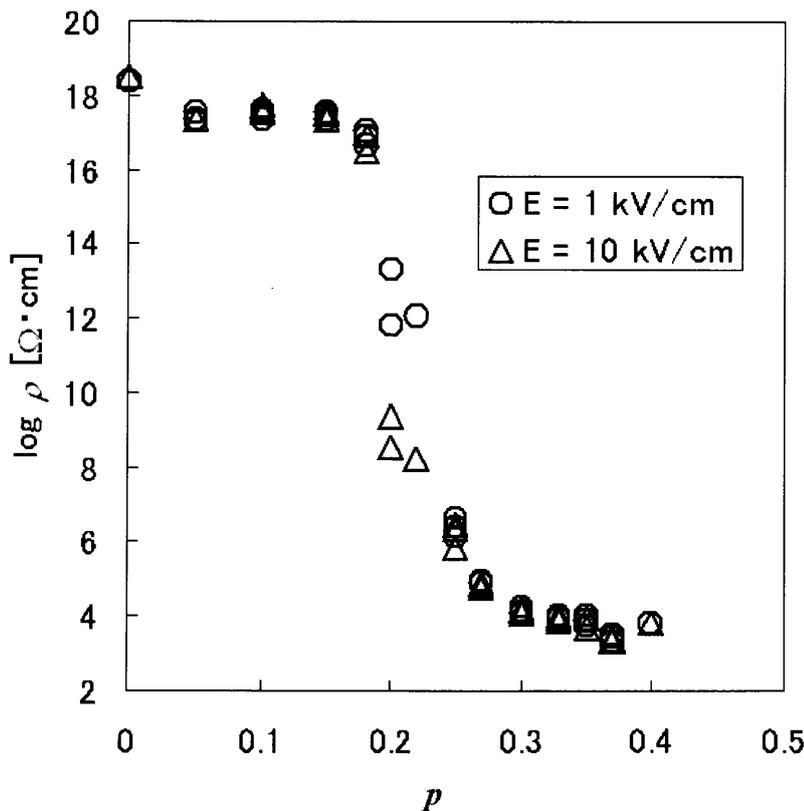


図2-6 Fe₃O₄とPEからなる複合体の電気抵抗率 ρ のFe₃O₄の体積分率 p に対する変化

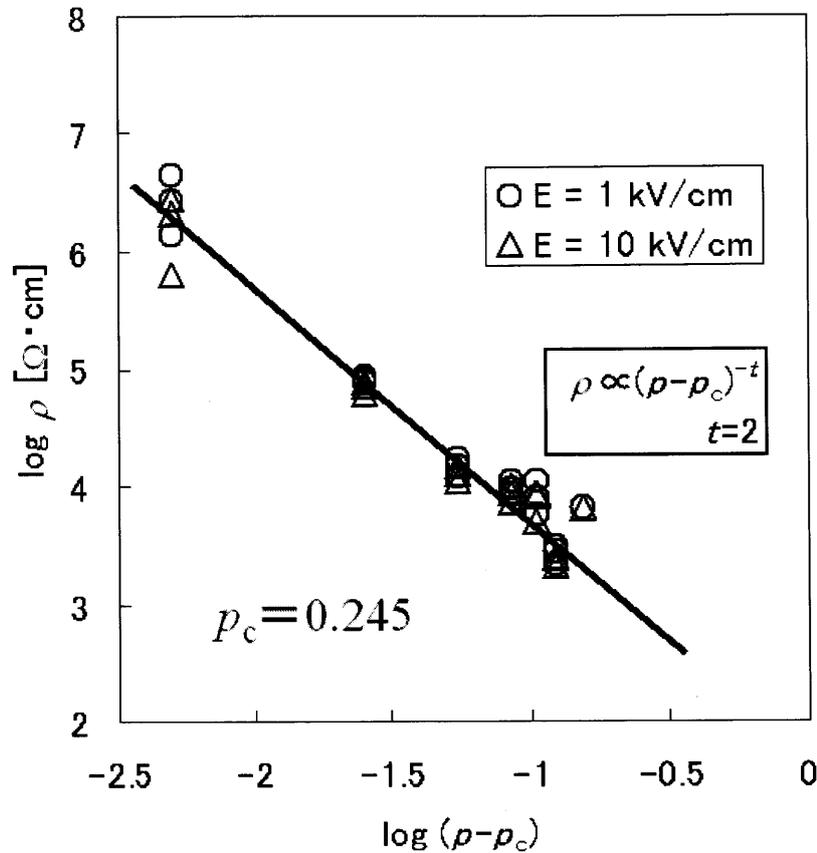
図2-7 ρ と $\rho - \rho_c$ の両対数プロット

図2-8は Fe_3O_4 とPEからなる複合体の比誘電率 ϵ_r' の周波数依存性を示す(印加電圧: 10V)。また、図2-9は Fe_3O_4 とPEからなる複合体の1kHzにおける ϵ_r' を ρ に対して示す。1kHzにおける比誘電率 ϵ_r' は、 ρ が増大するにつれて、無限大に発散する振る舞いを示した。この比誘電率の ρ の増大に伴う増加は、有限クラスター間の距離が短くなることによって、有限クラスター間に存在するマイクロキャパシターの静電容量が増大するためと考えられる。図2-10は、 $\rho_c - \rho$ と ϵ_r' の両対数プロットを示す。ここで、 ρ_c は、 ρ の変化から求めた値($\rho_c = 0.245$)とした。 ϵ_r' は、 ρ_c 以下の領域で臨界指数1を持つことが知られている⁽⁴⁾。図2-10中の曲線は-1の傾きを持つが、実験結果とよく一致しており、この結果からも Fe_3O_4 とPEからなる複合体の ρ_c は、0.245であると結論される。

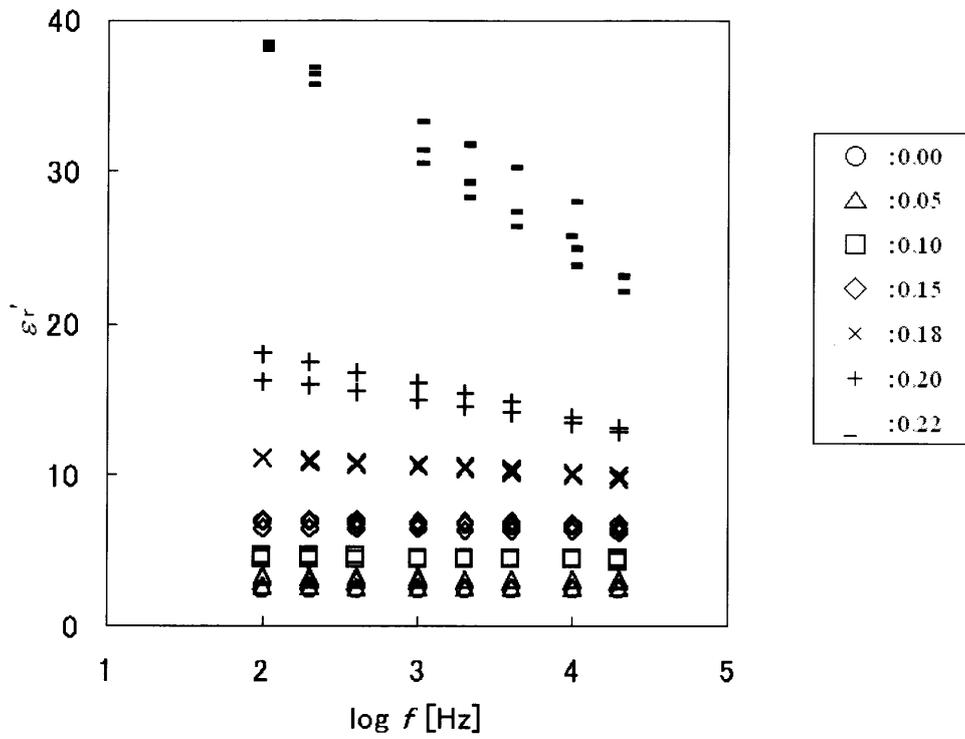


図 2-8 Fe_3O_4 と PE からなる複合体の比誘電率 ϵ_r' の周波数依存性

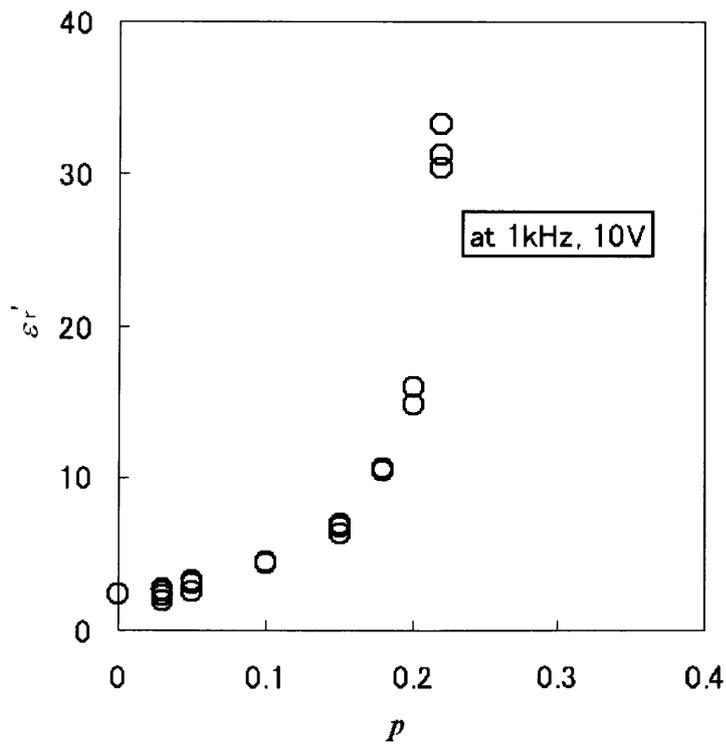


図 2-9 Fe_3O_4 と PE からなる複合体の 1kHz における ϵ_r' と p の関係

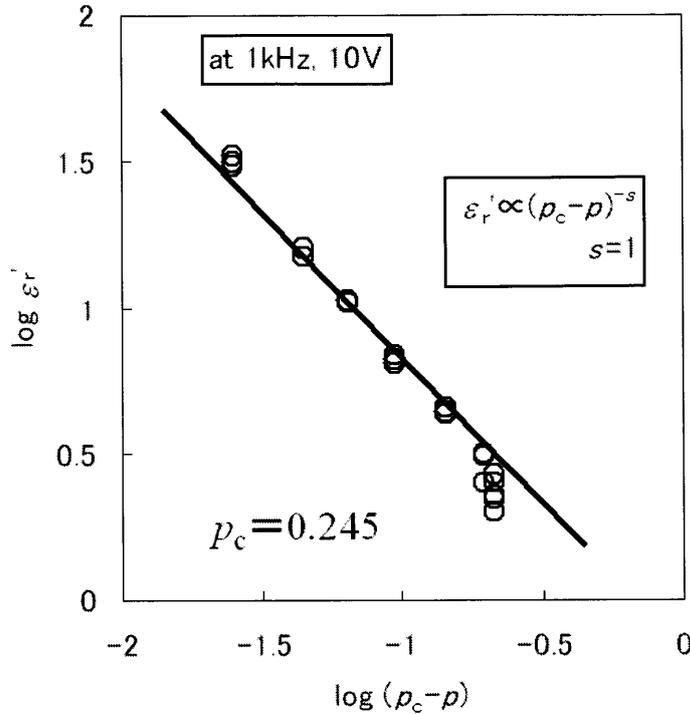


図2-10 $\rho_c - \rho$ と ϵ_r' の両対数プロット

図2-11は Fe_3O_4 とPEからなる複合体の体積分率 ρ に対する絶縁破壊の強さ E_b を示す。体積分率 ρ が0.15以下の試料の E_b は ρ が増加すると急峻な減少を示す。これに対し ρ が0.18以上の試料ではその減少の仕方は緩やかである。この変化の仕方は次のように説明ができる。 ρ が大きくなると有限クラスター間の樹脂層はより薄くなる。絶縁破壊はマイクロキャパシターが次々に絶縁破壊を生じ、全路破壊に至る。このため、絶縁破壊電圧は、有限クラスター間に存在する最小容量のマイクロキャパシターの大きさによって制限される。このことから、複合体の ρ に対する E_b の変化の仕方は臨界指数 ν を用いた式(2-2)で表される。

$$E_b \propto (\rho_c - \rho)^{-\nu} \quad (\rho < \rho_c) \quad \dots (2-2)$$

ν の値は三次元系では $\nu=0.9$ である⁽⁵⁾。図2-12は $(\rho_c - \rho)$ ($\rho < \rho_c$)に対する絶縁破壊の強さ E_b の変化を示す。図中に示す直線の傾きは0.9である。また、パーコレーション閾値 ρ_c は電気抵抗率および比誘電率の ρ に対する変化の仕方から決定した $\rho_c = 0.245$ とした。 E_b が最も小さいものと、最も高いものは若干傾き0.9の直線からはずれている。 E_b が低い試料は、抵抗が低いためにジュール熱の影響を受けている可能性がある。ジュール熱により試料が熱膨張し、その結果マイクロキャパシター間の間隔が広がることが考えられる。これは ρ_c に近い ρ ($\rho < \rho_c$)を有する試料の ρ が正の抵抗温度係数を示すことから示唆されている。これらのことを鑑みると、図2-12において式(2-2)を満たす $\rho_c = 0.245$ は適当な値であると考えられる。

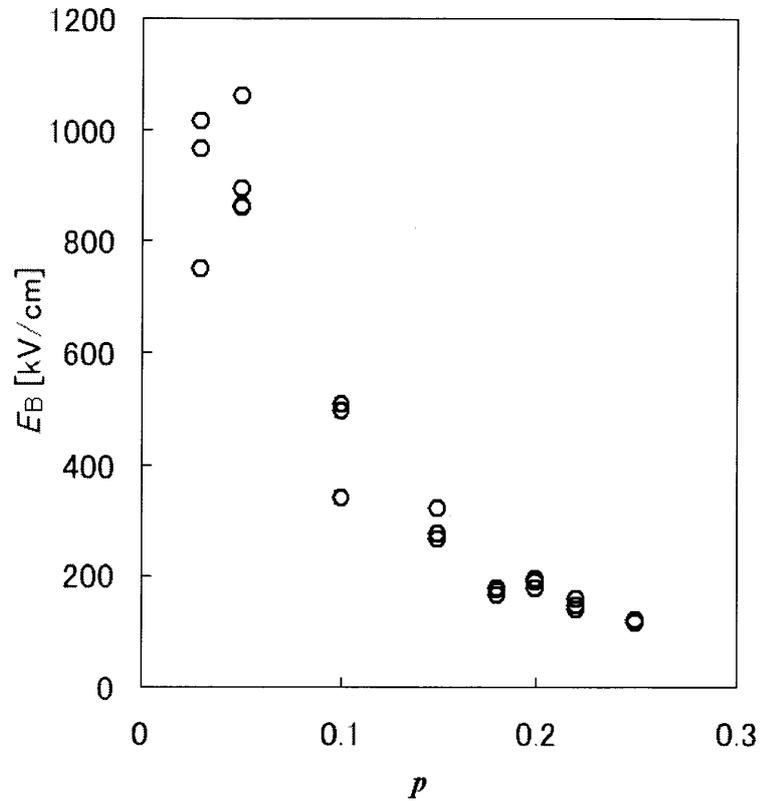


図 2-11 Fe_3O_4 と PE からなる複合体の体積分率 p に対する絶縁破壊の強さ E_B

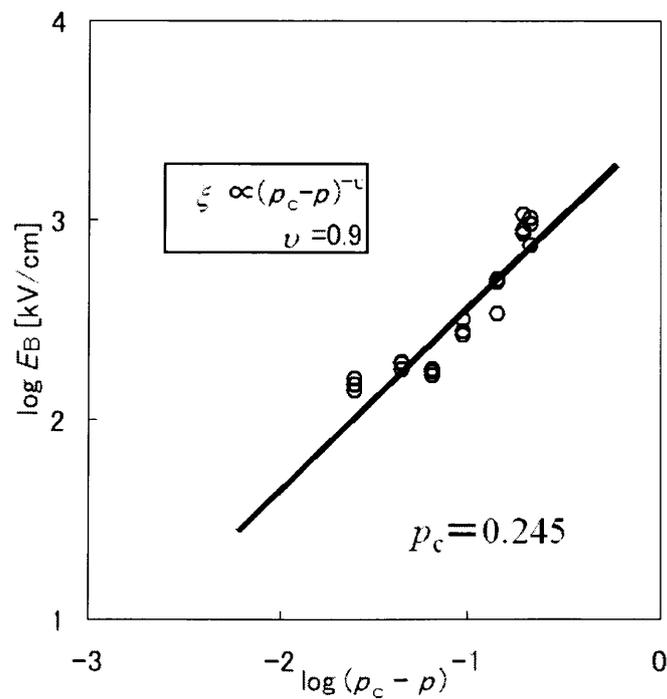
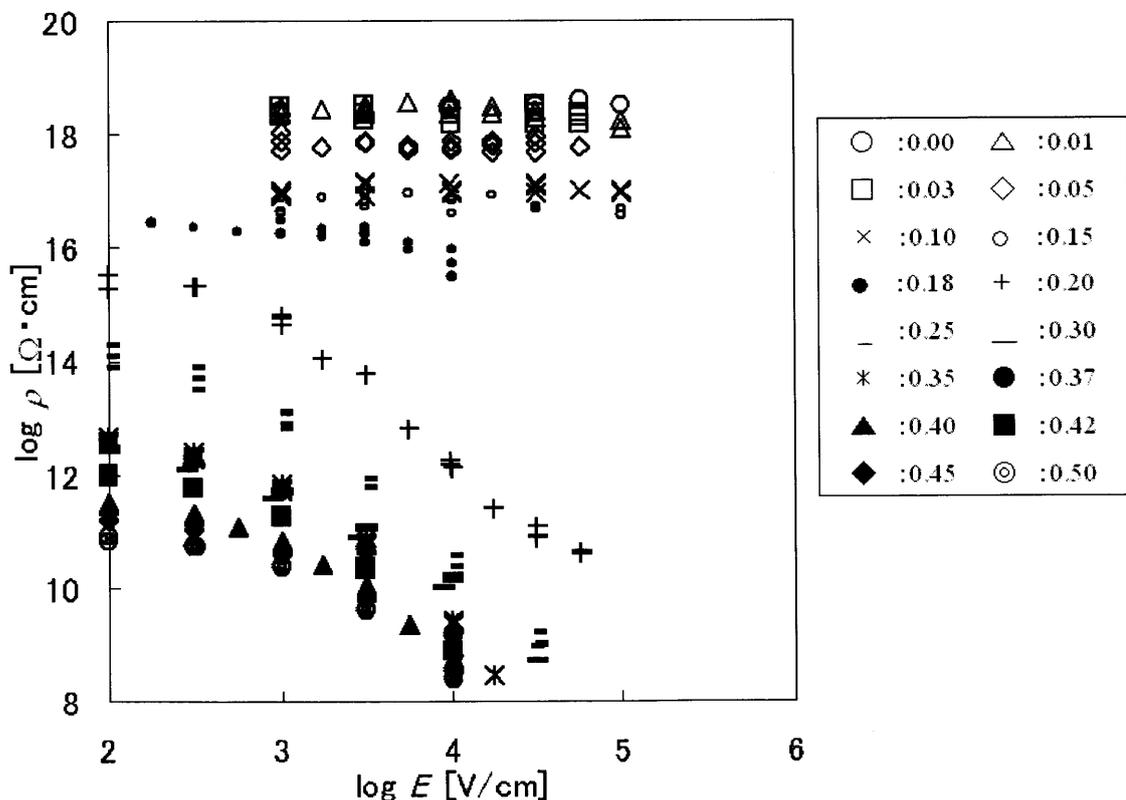


図 2-12 $(p_c - p)$ ($p < p_c$) に対する絶縁破壊の強さ E_B の変化

2-2-3 SiCとPEからなる複合体の電気物性

図2-13は、SiCとPEからなる複合体の電気抵抗率 ρ の電界依存性を示す。SiCの体積分率 p によって非線形性が異なる。 p が0.15以下の範囲では、測定範囲において、大きな電界依存性が現れなかった。 p が増大するにしたがって、低電界領域での ρ は減少し、非線形性が現れた。図2-14は、1 kV/cmおよび10 kV/cmの印加電界における ρ のSiC体積分率 p に対する変化を示す。低体積分率領域の ρ は2つの曲線が重なるが、高体積分率領域の ρ は異なる値を示した。図2-15は、1 kV/cmおよび10 kV/cmの印加電界における ρ の変化を $(\rho - \rho_0)$ に対して両対数上に示す。 ρ_0 の値として、0.305を用いた。印加電界が1桁高くなると ρ は2桁以上低くなる。図2-15における実線は傾きが-2である。いずれの印加電界における ρ の $(\rho - \rho_0)$ に対する変化の仕方もこれらの直線に一致すると考えている。

図2-13 SiCとPEからなる複合体の電気抵抗率 ρ の電界依存性

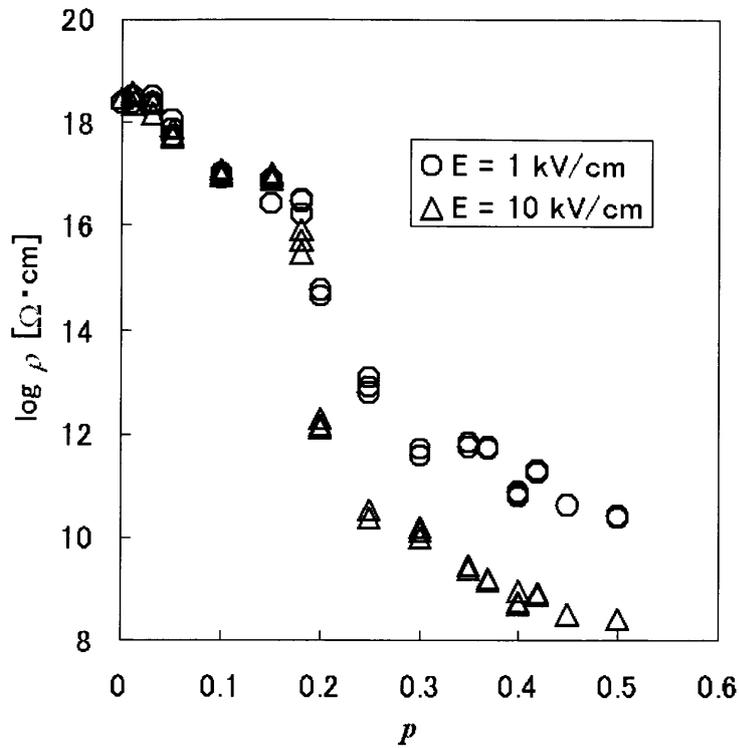


図 2-14 1 kV/cm および 10 kV/cm の印加電界における ρ の SiC 体積分率 ρ に対する変化

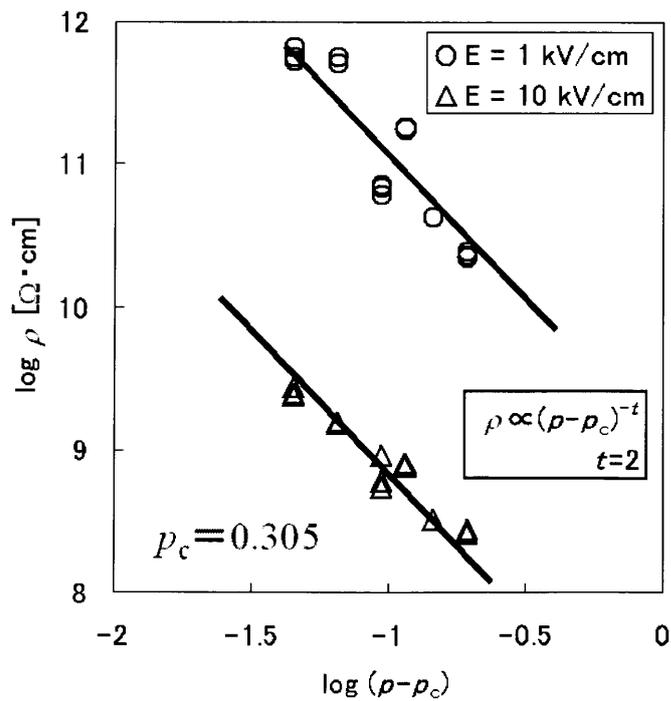


図 2-15 1 kV/cm および 10 kV/cm の印加電界における ρ の変化

図2-16は、 $\rho_c = 0.305$ 以下の体積分率における SiC と PE からなる複合体の ϵ_r' の $(\rho_c - \rho)$ に対する変化の仕方を両対数上で示す。図中の直線は、傾きが-1である。 $\log(\rho - \rho_c) = -1.26$ ($\rho = 0.25$)の結果を除き、 ϵ_r' は、傾き-1の直線に沿った変化の仕方をすると思われる。図2-13の ρ の電界依存性を見ると、 ρ が 0.35 以上では高電界領域の非線形性が類似している。SiC の非線形性は、SiC 結晶粒間のショットキー伝導によるバリスタ特性によることが知られており、高電界領域の電流-電圧特性は、式(2-3)を満足することが知られている⁽⁶⁾。

$$I = \alpha V^n \quad \dots (2-3)$$

ここで、 α は定数で、 n は非線形係数である。 n はSiCの結晶晶系やその作製方法によって異なる⁽⁶⁾。そこで、図2-13に示した ρ の高電界領域での電界依存性から、 n を求めた。図2-17は n をSiCの ρ に対して示す。図より、 n の値は、 ρ が 0.3 以上ではほぼ一定の値 (=3.4)を示し、 $\rho = 0.3$ 以下の体積分率では、 n の値は ρ の増加とともに減少する傾向にある。この $\rho = 0.3$ の値は、 ρ および ϵ_r' と $|\rho - \rho_c|$ の両対数プロットより算出した ρ_c と一致すると考えている。つまり、 n が一定の領域 ($\rho > 0.3$) では、SiCにより形成されたクラスターは電極間を橋絡している。このような体積分率領域で流れる電流の電界依存性を規定しているのは、SiC結晶粒間に形成されるバリアであると考えられる。エポキシ樹脂にSiCを分散した複合体において、 n の値として0.78から20と幅広い値が報告されている⁽⁷⁾。従って、 $n=3.4$ はこの範囲であり、不合理な値ではない。

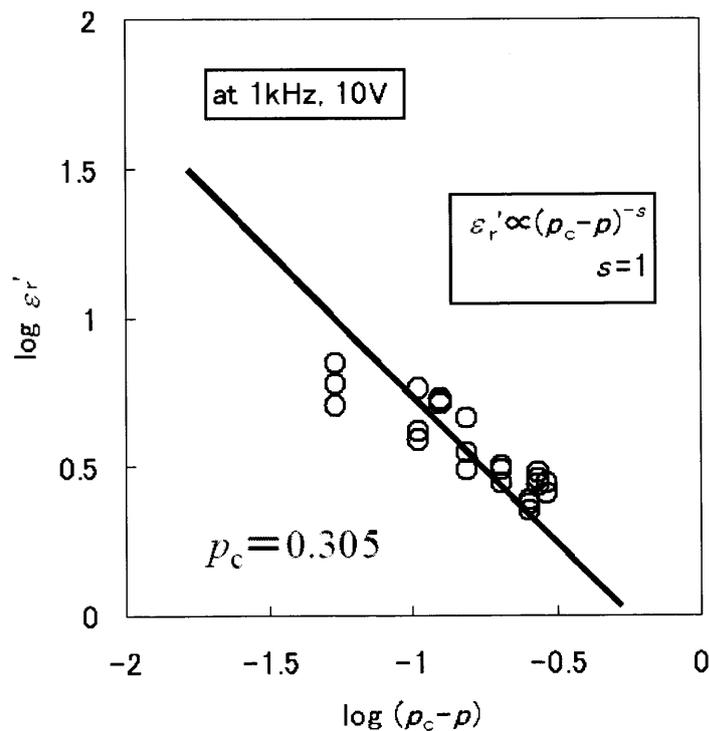


図2-16 SiC と PE からなる複合体の ϵ_r' の $(\rho_c - \rho)$ に対する変化の仕方 ($\rho_c > \rho$)

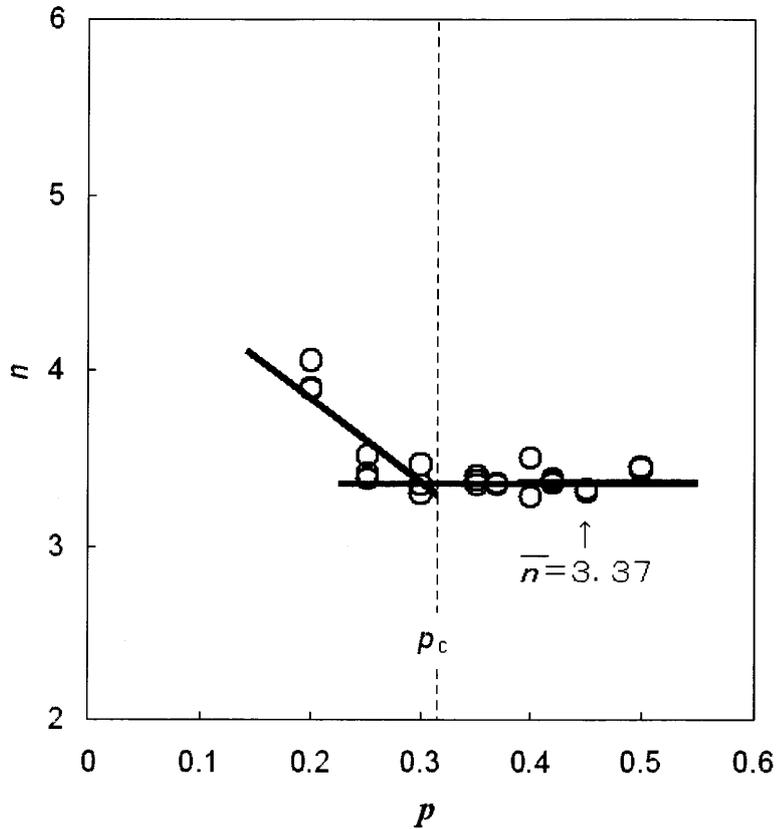


図 2-17 SiC と PE からなる複合体の非線形係数 n と ρ の関係

一方、図 2-13 に示したように、 ρ が ρ_c より充分小さい体積分率領域では、用いた電界に対して非線形な ρ の変化は観測されない。 ρ が ρ_c に近づくと、低電界領域からも ρ の印加電界に対する非線形性が観測される。このように SiC の充填に伴い印加電界に対する ρ が線形的依存性から非線形的依存性へ変化する理由は次のように考えている。有限クラスタ一間の電圧 V_c は、平均電界 E を試料厚さ d および印加電圧 V を用いて $E = V/d$ とすると、

$$V_c = \xi E \quad \dots (2-4)$$

で表される。ここで、 ξ は有限クラスタの大きさの目安となる長さである。 ξ の変化は臨界指数 ν を用いて、 $\xi \propto |\rho - \rho_c|^{-\nu}$ で表される。 ρ_c 以下では充填に伴い ξ の伸展とともに V_c は大きくなり、有限クラスタ一間のトンネル伝導が容易に生じやすくなり、 ρ の電界に対する非線形的振る舞いが現れる。 ρ の増加に伴う n が小さくなる理由は次のように考えられる。PE にカーボンブラック (CB) を充填した複合体において、 ρ_c 以下におけるトンネル伝導に起因する非線形性は、CB の充填に伴いその非線形性が現れにくくなる特徴があり⁽⁸⁾、SiC の充填に伴い n が小さくなることと一致する。これは非オーミック性からオーミック性へ変化するからであると考えられる。このように図 2-17 の結果より、 n の ρ に対する変化は、トンネル伝導過程から SiC 結晶粒間に形成されたバリアに律則された伝導過程へ移行することに起因すると考えられる。

図2-18はSiCとPEからなる複合体の体積分率 p に対する絶縁破壊の強さ E_B を示す。体積分率 p が0.15以下の範囲において、 E_B は p が増加すると急峻な減少を示し、 p が0.18以上の範囲ではその減少の仕方は緩やかであり、0.35以上の試料では E_B は一定の値を示す。この振る舞いは、図2-11に示した Fe_3O_4 とPEからなる複合体の場合と類似している。そこで、図2-19に Fe_3O_4 とPEからなる複合体とSiCとPEからなる複合体の体積分率 p に対する絶縁破壊の強さ E_B を併記した。両者は類似している。破壊電圧は100kV/cm以上であり、図2-13から判断して、SiCは抵抗が低くなる領域である。そのため、低抵抗材料である Fe_3O_4 と同様の振る舞いを示したと考えられる。詳細に比較するとSiCとPEからなる複合体の E_B は、 Fe_3O_4 とPEからなる複合体の E_B より破壊値が若干高い。これは、この電圧領域における両者の抵抗率の違いが影響している可能性がある。

図2-20はSiCとPEからなる複合体の $(p_c - p)$ に対する絶縁破壊の強さ E_B の変化($p < p_c$)を、図2-18を用いてリプロットしたものである。図中に示す直線の傾きは0.9である。また、パーコレーション閾値 p_c は電気抵抗率および比誘電率の体積分率に対する変化の仕方から決定した $p_c = 0.305$ とした。 E_B が高いところでは、傾き0.9の直線からはずれている。これはSiCの持つ非線形性のために E_B によってSiCの抵抗値が異なり、マイクロキャパシターにかかる電界が影響を受けたことによると考えられる。

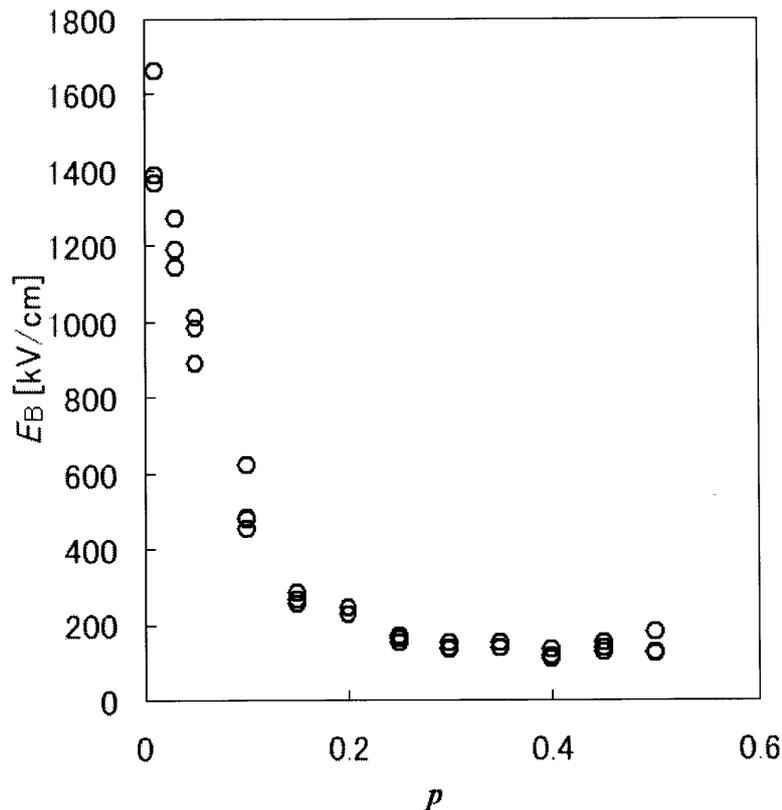


図2-18 SiCとPEからなる複合体の体積分率 p に対する絶縁破壊の強さ E_B

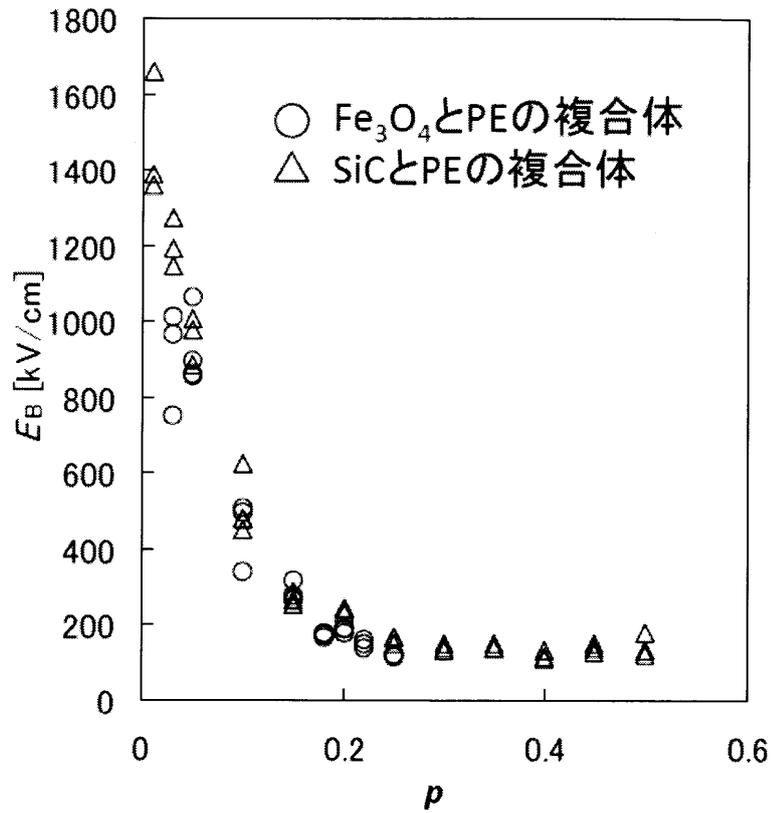


図2-19 Fe_3O_4 とPEからなる複合体とSiCとPEからなる複合体の体積分率 p に対する絶縁破壊の強さ E_B の比較

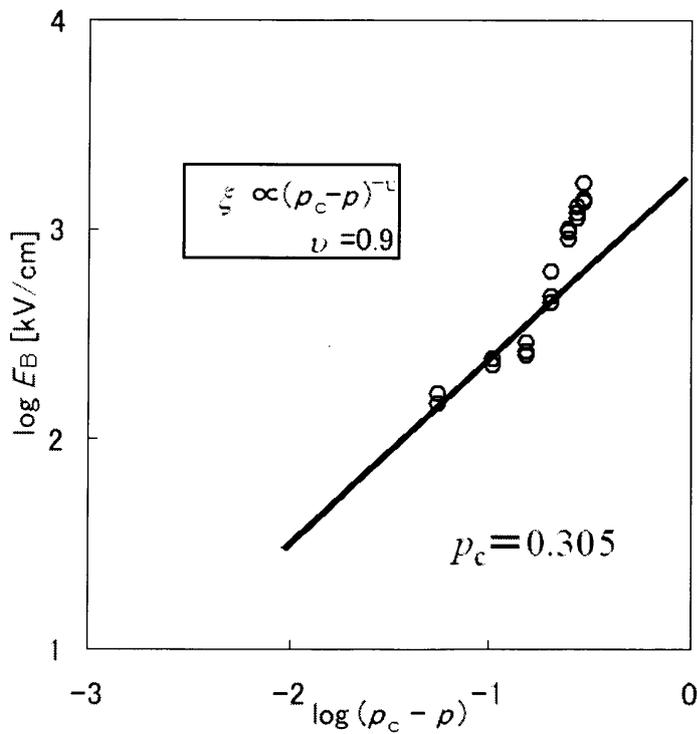


図2-20 $(p_c - p)$ に対する絶縁破壊の強さ E_B の変化 ($p < p_c$)

2-3 二粒子系複合体の電気物性

2-3-1 四三酸化鉄と炭化珪素をともに含む複合体

SiCは、低電界領域では高い電気抵抗率を持つので、絶縁物として取り扱うことができる。このため、SiCと Fe_3O_4 とバインダー樹脂からなる複合体の低電界領域の電気抵抗率は、 Fe_3O_4 の分散状態に依存すると予想される。SiCと Fe_3O_4 とバインダー樹脂からなる複合体を模式的に描くと図2-21(a)のようになる。ここで、 Fe_3O_4 粒子をSiCとバインダー樹脂からなる複合体中に添加すると考える。 Fe_3O_4 は、SiCと空間を共有することはできないので、図2-21(b)に示すようにSiCを除く空間に配置される。このことから、 Fe_3O_4 の体積分率をSiCの体積 v_{SiC} を除いた、 Fe_3O_4 の体積 $v_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ と樹脂の体積 v_{resin} の和に対する $v_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ の比 p として、式(2-5)のように定義した。

$$p = \frac{v_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{v_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + v_{\text{resin}}} \quad \dots (2-5)$$

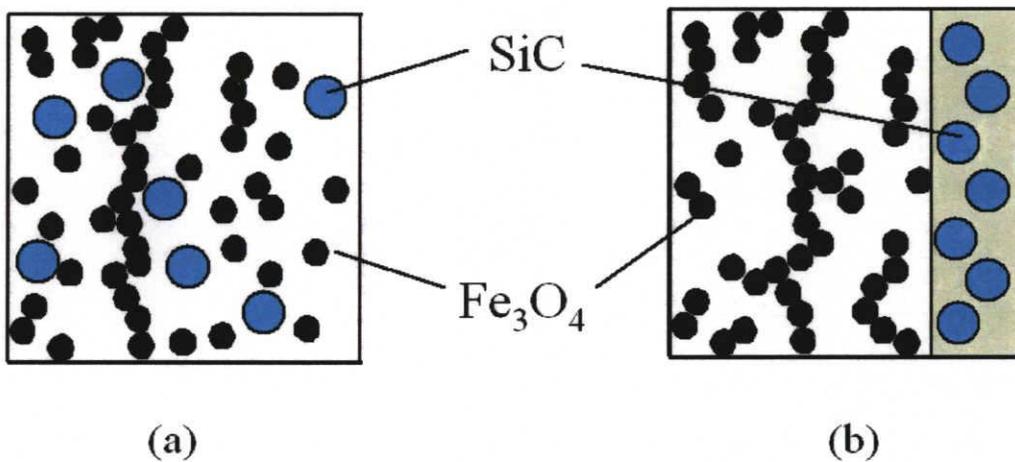


図2-21 SiCと Fe_3O_4 とバインダー樹脂からなる複合体の分散状態を示す模式図

図2-22は、 Fe_3O_4 とSiCを共にPE中に分散した複合体において Fe_3O_4 の充填量を変えたときの電気抵抗率 ρ の電界依存性を示す。ここで、SiCの体積分率は、試料全体の体積和に対して0.35で固定した。 Fe_3O_4 の体積分率 p は、式(2-5)で算出した。 p が0.35以下の試料は、高電界側に非線形特性が現れる。一方、 p が0.37以上の試料は、測定電界の範囲ではオーミックな抵抗を示した。

図2-23は、四三酸化鉄の体積比率をパラメータとして、低電界領域の体積抵抗率の変化を示す。2つの転移点、 ρ_1 と ρ_2 が観測され、 $\rho < \rho_1$ のRegion Aと $\rho_1 < \rho < \rho_2$ のRegion Bと $\rho_2 < \rho$ のRegion Cに分けられる。ここで、 ρ_2 は、 ρ_c に一致すると考えている。図2-24は、印加電界1kV/cmにおける ρ の $(\rho - \rho_c)$ に対する変化の仕方を両対数上に示す。図中の直線は傾きが-2である。この傾き-2を与える ρ は0.325(= ρ_c)である。

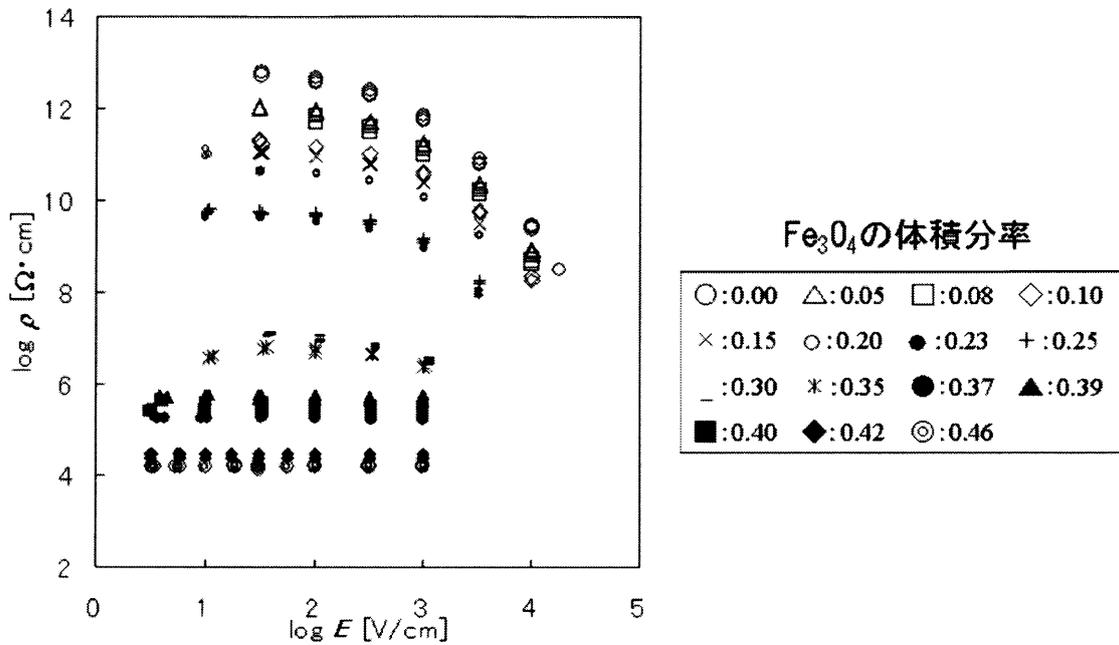
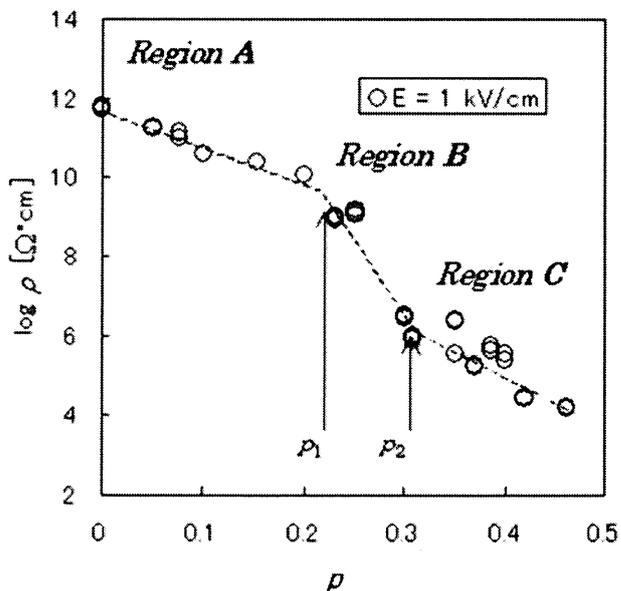


図 2-22 Fe_3O_4 と SiC を共に PE 中に分散した複合体において Fe_3O_4 の充填量を変えたときの電気抵抗率 ρ の電界依存性



$$\rho = \frac{v(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{v(\text{Fe}_3\text{O}_4) + v(\text{Resin})}$$

図 2-23 低電界の体積抵抗率の四三酸化鉄の充填量に対する変化

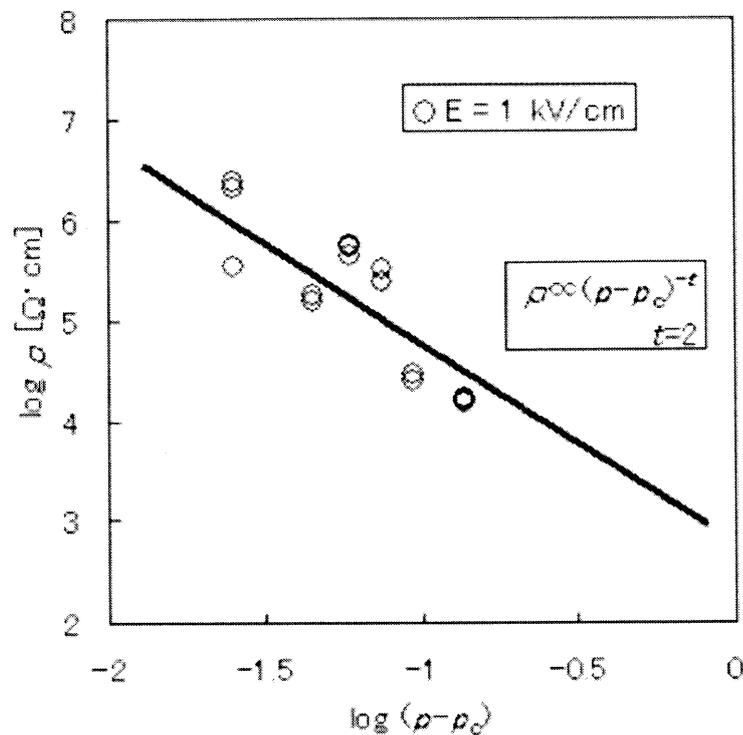


図2-24 印加電界 1kV/cmにおける ρ の $(\rho - \rho_c)$ に対する変化の仕方

また、図2-25は、 ρ_c を0.325としたときの $(\rho_c - \rho)$ に対する1 kHzにおける ϵ_r' の変化の仕方を両対数上に示す。図中の直線は傾きが-1である。このように抵抗率及び比誘電率の臨界指数の検討から、 $\rho = 0.325$ がパーコレーション閾値 ρ_c であると結論される。オーミックな振る舞いが観測された ρ は、 ρ_c 以上である。 ρ_c 以上では、 Fe_3O_4 がパーコレーションパスを形成しているので、電気伝導が線形抵抗である Fe_3O_4 のパーコレーションパスに支配され、非線形抵抗性を示すSiCのクラスターは伝導に寄与しない。そのため、 ρ_c 以上の領域では、オーミックな抵抗を示したと考えられる。

図2-22に示したように、 $\rho > \rho_c$ の範囲における低電界領域の ρ は、 ρ の増大とともに低下した。これは、 Fe_3O_4 の有限クラスターの影響であると考えられる。ここで注目される点は、 Fe_3O_4 とSiCを共にPE中に分散した複合体の ρ_c が、 Fe_3O_4 をPE中に分散した複合体の $\rho_c = 0.245$ と比較して大きいことである。これは、次のように説明できる。図2-26は、一粒子系および二粒子系複合体のクラスター成長を示す。 Fe_3O_4 のみを含む複合体では、 Fe_3O_4 は空間中の任意の点を占有でき、図2-26において、2つの点を最短で結ぶ位置に Fe_3O_4 を配置することが可能である。一方、 Fe_3O_4 とSiCを共に含む系では、 Fe_3O_4 は、SiCが占有する空間に配置されることができないため、SiC粒子を回り込むようにクラスター成長することが必要になる。そのため、 Fe_3O_4 が無限クラスターを形成するために必要な体積分率 ρ_c は、 Fe_3O_4 とPEの複合体と比較して大きくなったと考えられる。図2-27は、 Fe_3O_4 の体

積分率が p_c 以下の試料について、 n を求め、 Fe_3O_4 の体積分率 p に対して図示したものである。 n は、いずれの試料に対しても 3.4 となり、図 2-17 に示した SiC の体積分率が 0.3 以上の n とほぼ一致した。このことから、 Fe_3O_4 と SiC を共に含む複合体の非線形抵抗特性は、SiC のパーコレーションパスに支配されていると結論される。

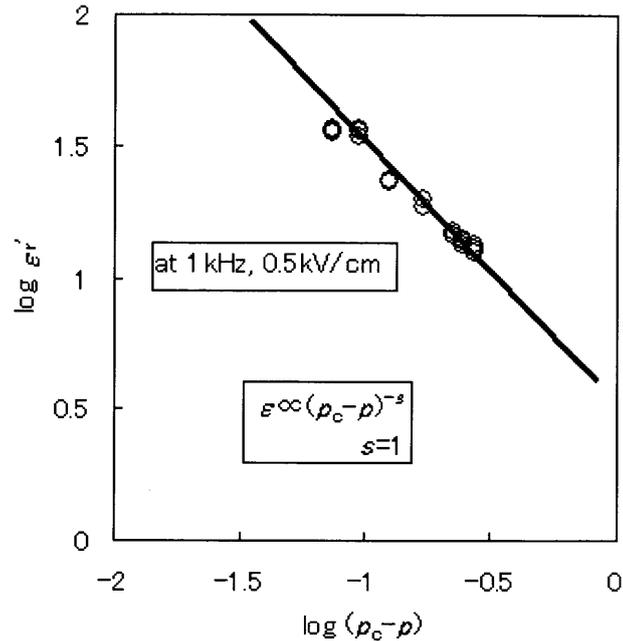


図 2-25 $(p_c - p)$ に対する 1 kHz における ϵ_r' の変化の仕方

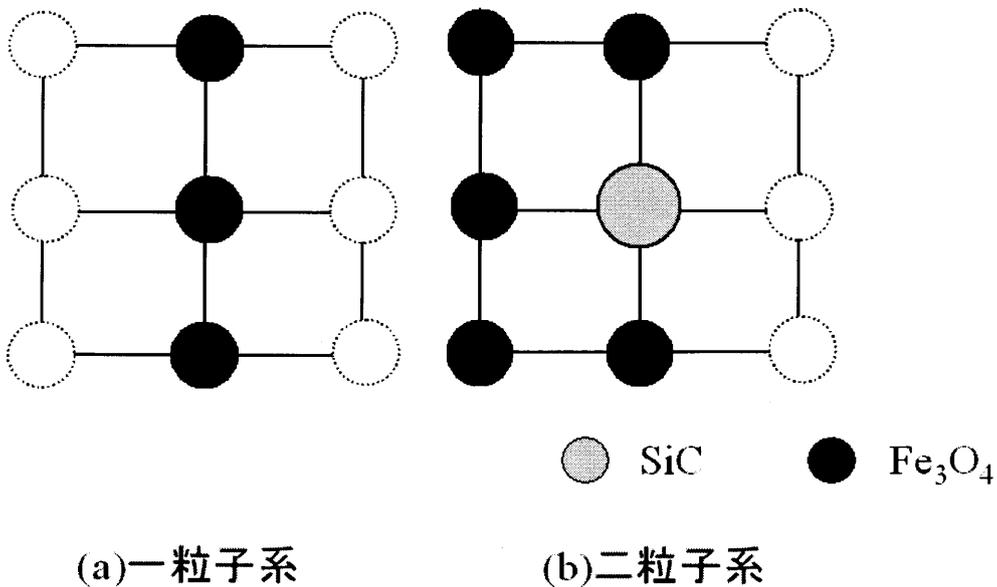


図 2-26 一粒子系および二粒子系複合体のクラスター成長

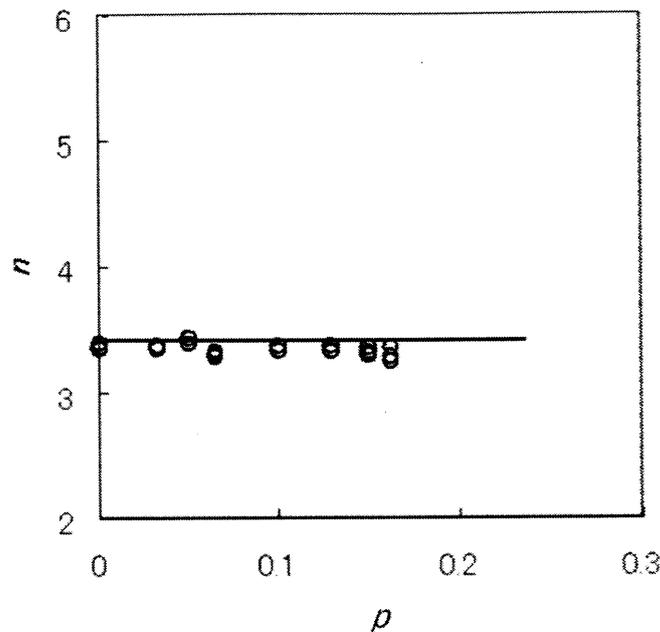


図2-27 Fe_3O_4 とSiCを共にPE中に分散した複合体の非線形係数 n と Fe_3O_4 の体積分率 ρ 関係 ($\rho \leq \rho_c$)

図2-28は Fe_3O_4 とSiCを共に含む複合体の体積分率 ρ に対する絶縁破壊の強さ E_b を示す。 E_b は100から200kV/cmの範囲で、 ρ が増加しても E_b は急峻な減少を示すことはなく、緩やかな減少を示す。この複合体には、SiC粒子がパーコレーション閾値以上含まれるため、 $\rho=0$ においても低い E_b を示す。 E_b が緩やかに変化する理由は、 Fe_3O_4 粒子の充填量がSiC粒子の充填量と比較して低く、 Fe_3O_4 粒子の有限クラスター間の距離がある場合はSiC粒子による導電通路の方が破壊現象を生じ易いためであると考えられる。

図2-29は $(\rho_c - \rho)$ ($\rho < \rho_c$)に対する絶縁破壊の強さ E_b の変化を示す。 Fe_3O_4 とSiCを共に含む複合体は、 ρ に対して E_b は急峻な減少を示さない。これは、SiC粒子がパーコレーションパスを形成しているためであり、式(2-2)によって ρ_c を決定することはできない。

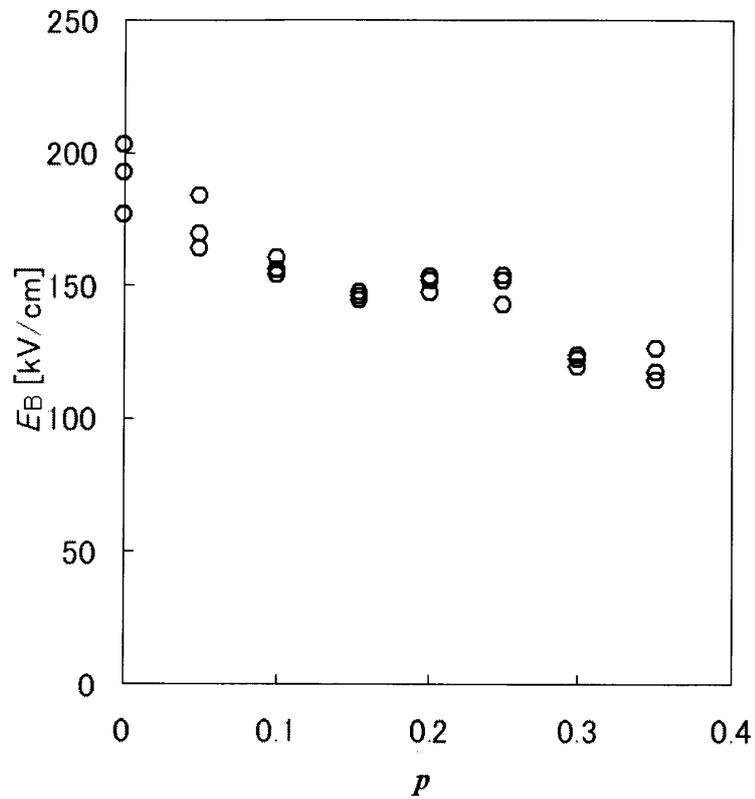


図 2-28 Fe_3O_4 と SiC を共に含む複合体の体積分率 p に対する絶縁破壊の強さ E_B

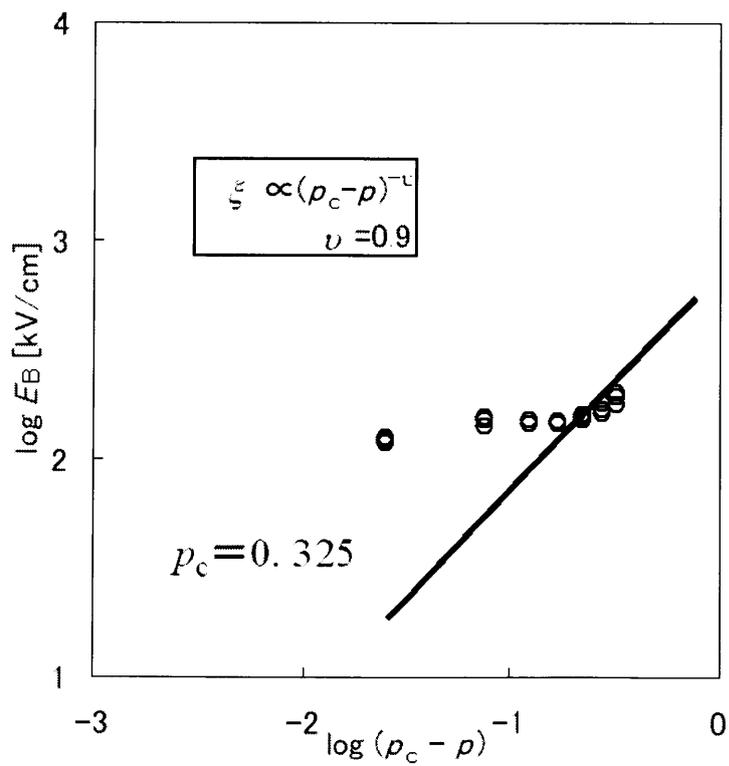


図 2-29 $(p_c - p)$ に対する絶縁破壊の強さ E_B の変化 ($p < p_c$)

2-3-2 非線形抵抗特性の決定因子

電界緩和材料の沿面放電抑制能力は、材料の非線形抵抗特性に依存する。前節に述べたように、SiCの充填量がSiCの ρ_c を超えている Fe_3O_4 とSiCを共に含む複合体の電気伝導現象は、 Fe_3O_4 の体積分率 ρ が ρ_c と比較して充分小さいときには、SiCの無限クラスターの非線形性が支配的である。 Fe_3O_4 の体積分率 ρ が増えると有限クラスターが電気伝導に影響を与えはじめ、さらに Fe_3O_4 の体積分率 ρ が ρ_c 以上では、 Fe_3O_4 の無限クラスターの線形性が支配的になる。この振る舞いを表す等価回路は、単純化され図2-30のように表される。電界緩和材料は、非線形抵抗特性を有するので、SiCのパーコレーションパスが形成され、SiCの非線形抵抗が存在する。 Fe_3O_4 の体積分率が ρ_c より十分少ない場合、電気伝導特性は、SiCのパーコレーションパスに依存し、 Fe_3O_4 の有限クラスターは、電気伝導に影響しない。 ρ_c 以上においては、 Fe_3O_4 のパーコレーションパスが形成され、オーミックな電気伝導が現れる。よって、 ρ_c 以上ではSiCによる非線形抵抗と Fe_3O_4 による線形抵抗の並列回路となる。図2-3に示した粒子分散モデルとは異なり、SiCと Fe_3O_4 の独立したパスを考えることにより物性が予測できることが分かった。このように、 ρ_c を基準として材料の配合比を決定することは極めて重要であり、これにより電界緩和性能の優れた非線形抵抗特性を持つ材料の設計が可能になる。

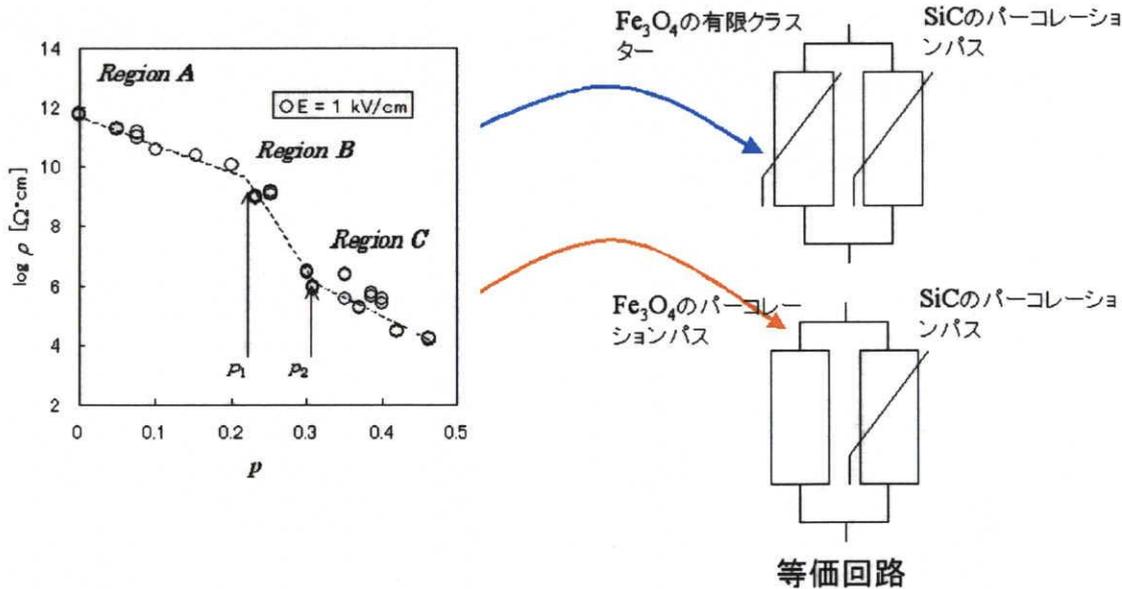


図2-30 各体積分率範囲の粒子のつながりを表す等価回路

2-3-3 二粒子系複合体におけるパーコレーション閾値の変化

2-3-1項に記載したように、二粒子系複合体中の Fe_3O_4 のパーコレーション閾値 ρ_c は、SiCの存在によって、一粒子系複合体よりも大きい値を示した。図2-31は、ポリブタジエンをバインダー樹脂として、SiCの充填量を変えた場合の Fe_3O_4 のパーコレーション

閾値 ρ_c を測定した結果⁽⁹⁾を示す。 ρ_c は、SiCの充填量が増えるに従って大きくなることが示されている。この変化を図2-32に示す回路シミュレーションにより解析する。

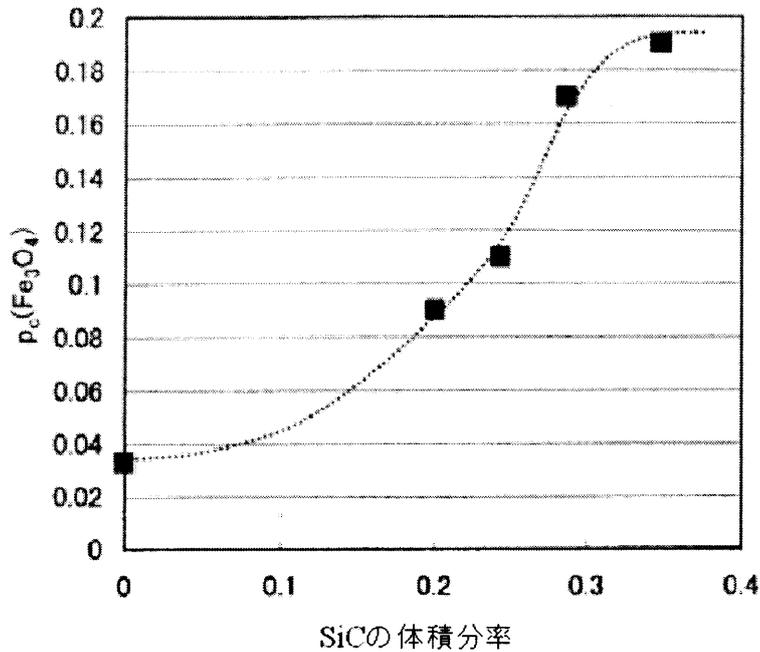


図2-31 ポリブタジエンをバインダー樹脂とした非線形抵抗材料の SiC の充填量と Fe_3O_4 のパーコレーション閾値 $\rho_c(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ の関係

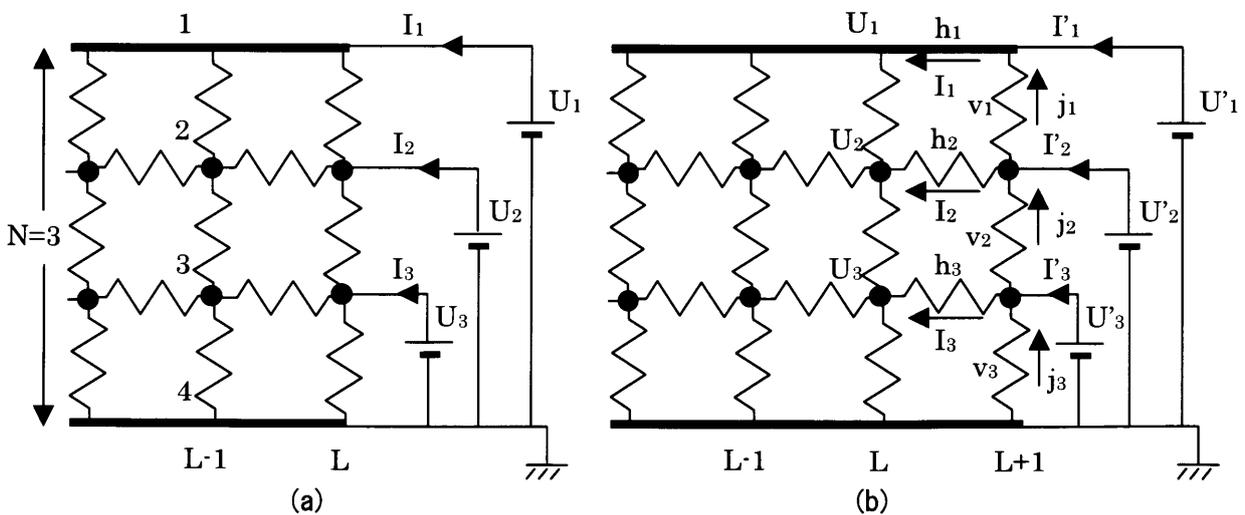


図2-32 シミュレーションに使用する等価回路

B. Derrida は、Transfer-Matrix 法（無秩序系抵抗網の導電率の計算方法）を用いて、一粒子系複合体のパーコレーション現象に関する解析を行った⁽¹⁰⁾。ここで、簡単のため、Transfer-Matrix 法を二次元系で説明する。幅 N の抵抗において、1 番目の行と $(N+1)$ 番目の行は電極を表し、図 2-3 2 に示されるように抵抗は 0 である。ここで、単位長さあたりの 1 行と $(N+1)$ 行間の導電率 Σ_N を計算する。 $-\infty$ と列 L 間の半無限大の抵抗網を表すコンダクタンス A_L を記述する。列 L での i 行目のノードに電圧 U_i を図 2-3 2 のように外部電圧を接続すると考える。 $(N+1)$ 行目の電圧は、アース電位 (0V) である。 i 行目のノードにつながる外部電圧とノードを結ぶ線には、電流 I_i が流れる。電圧 U_i の関数としての電流 I_i の定義により行列 A_L が得られる。

$$\begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \bullet \\ \bullet \\ I_N \end{pmatrix} = A_L \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ \bullet \\ \bullet \\ U_N \end{pmatrix} \quad \dots (2-6)$$

図 2-3 2 (b) より水平成分 h_i のみを考えると、

$$U_i = U'_i - h_i I_i \quad \dots (2-7)$$

これを行列式で書けば、

$$(U) = (U' - H(I)) \quad \dots (2-8)$$

となり、この H は対角行列 ($H_{ij} = h_{ij} \delta_{ij}$) である。ここで、 $h_1 = 0$ である。

ここで、 B_{L+1} によって電流 I_i と電圧 U'_i の関係を次のように記述する。

$$(I) = B_{L+1}(U') \quad \dots (2-9)$$

式 (2-6) と式 (2-8) より、

$$(U) = (1 + H A_L)^{-1}(U') \quad \dots (2-10)$$

を得る。式 (2-6)、(2-9)、(2-10) より、 B_{L+1} は、

$$B_{L+1} = A_L (1 + H A_L)^{-1} \quad \dots (2-11)$$

で得られる。次に、垂直方向の抵抗 v_i を加える。このとき、 v_i に流れる電流 j_i は、

$$j_i = [U'_{i+1} - U'_i] / v_i \quad \dots (2-12)$$

と書ける。また、

$$I'_i = I_i + j_{i-1} - j_i \quad \dots (2-13)$$

であるので、式 (2-12) を使って、

$$I'_i = I_i + [1/v_i + 1/v_{i-1}] U'_{i-1} - [1/v_i] U'_{i+1} - [1/v_i + 1] U'_{i-1} \quad \dots (2-14)$$

行列式で書けば、

$$(I') = (I) + V(U') \quad \dots (2-15)$$

ここで、

$$(I') = A_{L+1}(U') \quad \dots (2-16)$$

である。式 (2-9)、(2-15) より、

$$(I') = B_{L+1}(U') + V(U') \quad \dots (2-17)$$

となり、式 (2-15) と式 (2-11) を代入して、

$$A_{L+1} = V + A_L(1 + H A_L)^{-1} \quad \dots (2-18)$$

と、 A_L に関する漸化式を得る。

ここで、幅 N の抵抗網の単位長さあたりの導電率 Σ_N は次式で表される。

$$\Sigma_N = \lim_{L \rightarrow \infty} A_L(1,1) / L = \lim_{L \rightarrow \infty} (A_L^{-1}(1,1))^{-1} / L \quad \dots (2-19)$$

式 (2-18) の漸化式を解き、式 (2-19) を用いて導電率を計算することができる。ここで、絶縁体の導電率を 0、導電性粒子の導電率を 1 とする。

この考え方を二粒子系複合体に拡張することを検討した。すなわち、

(1) $N \times N \times L$ の直方体の各ブランチに絶縁性粒子 (導電率 0) を体積分率 ρ_{insul} の確率でランダムに配置する。

(2) 絶縁性粒子が配置されていないブランチに対して、導電性粒子 (導電率 1) を体積分率 ρ_{cond} の確率でランダム配置する。

(3) 絶縁性粒子、導電性粒子を含まないブランチは、絶縁性樹脂 (導電率 0) を配置する。

このアルゴリズムを元に、B. Derrida が作成したプログラムを改良した Mathematica で解析したプログラムを本章の終わりに添付する (Appendix A)。

パーコレーション理論により、抵抗網の導電率 Σ_N についてスケーリング関数で表すと次式となる。この式は系の大きさ N と確率 p に依存する関数である。つまり、導電率 Σ_N は、 p が同じであったも N によって変化する。ここで、 $p - p_c$ においては、

$$\Sigma_N = N^{-t/\nu} \cdot F[(p - p_c) \cdot N^{1/\nu}] \quad \dots (2-20)$$

となり、 N のべき乗で表すことができる。つまり、フラクタル性が現れる。 Σ_N の N に対する変化を計測し、 N に対してべき乗が成立する p を定めることができれば、その点がパーコレーション閾値 p_c である。

まず、一粒子系複合体に対して、閾値を計算する。 $\rho_{\text{insul}} = 0$ として計算した。図 2-3 3 は、 $p = 3.116$ として、計算した結果である。ここで、 $L = 200$ とし、 N は 8 から 11 まで変化した。導電率 Σ_N は系の大きさ N に対して両対数で直線となることから、 $p_c = 3.116$ であると考えられる。なお、この値は、他で求められる値と一致する⁽³⁾。

次に二粒子系複合体に対して閾値を計算する。 $\rho_{\text{insul}} = 0.1$ として計算した。図 2-3 4 は、この条件において、 ρ_{cond} を 0.34、0.35、0.36 とした計算結果である。 ρ_{cond} が 0.35 のときが最も直線上にプロットされることから、 p_c は 0.35 であると考えられる。このように、第二粒子の存在により、 p_c が高充填量側に変化することが得られ、この傾向は、2-3-1 項で実験的に得られた結果と一致した。

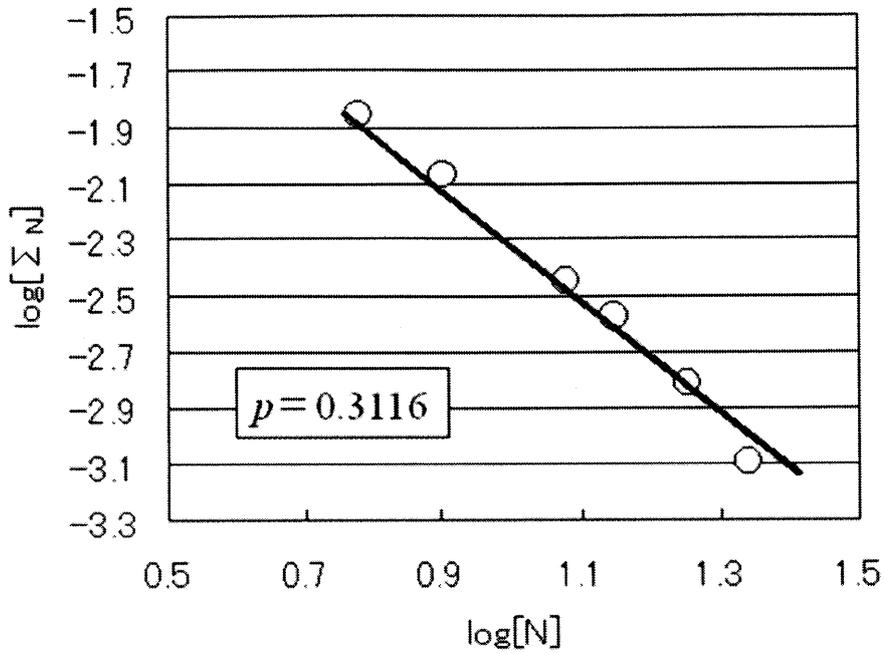


図2-33 一粒子系複合体に対する回路計算結果

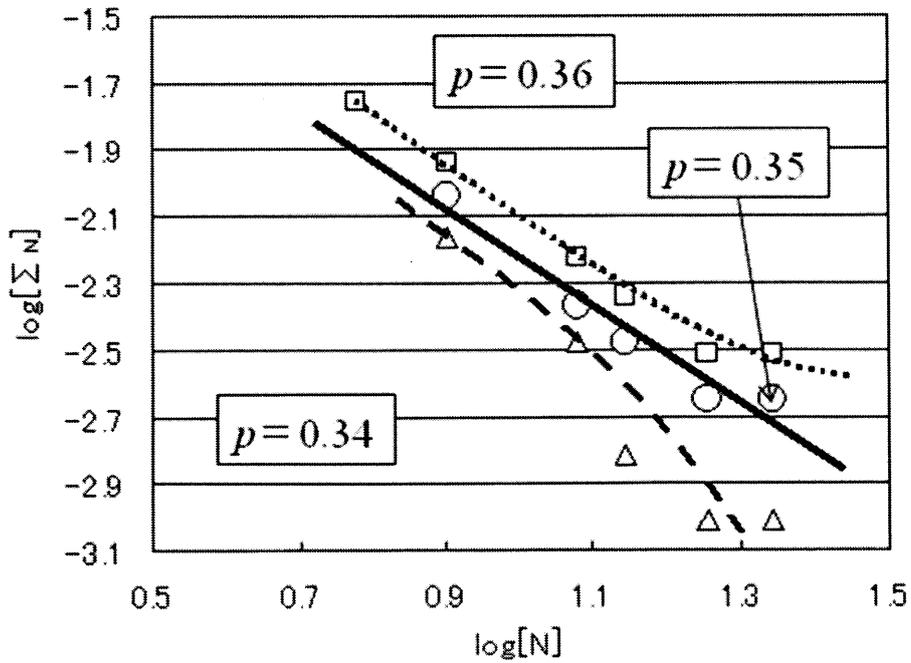


図2-34 二粒子系複合体に対する回路計算結果

2-4 電界緩和テープと固定子コイルへの適用

2-4-1 試験モデルとその作製方法

電界緩和層を形成する半導電テープは、半導電性の塗料をガラステープに塗布乾燥して作製した。半導電性の塗料は、炭化珪素と四三酸化鉄とポリブタジエンからなる。シート材料のバインダー樹脂と異なるが、パーコレーション理論は粒子を空間にランダム配置することを基本にするので、シート材料で導き出された考え方は、バインダー樹脂の種類に依存しない。電気抵抗率は、抵抗測定器（SMU4236：ケースレー社）を用いて測定した。半導電テープを2枚重ねて、 200 g/cm^2 でプレスした状態で 150°C で5時間乾燥したものを供試体とした。図2-35に示すように、電極は5mmあるいは10mmのギャップを開けて設置した。この半導電テープは真空加圧含浸方式の絶縁システムに使用するため、エポキシ樹脂が含浸した際の電気抵抗の変化を測定した。

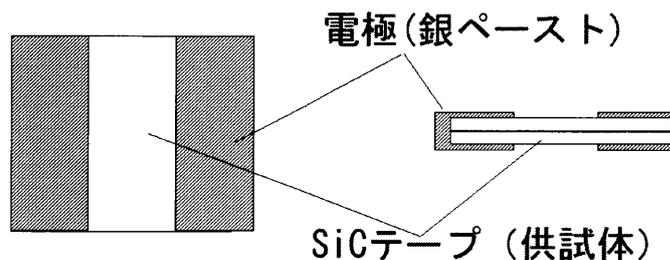


図2-35 表面抵抗測定用サンプルの概略図

部分放電抑制効果を検証するために図2-36に示すバーモデルを用いて、放電を観測した。23kV級のエポキシマイカ絶縁表面に電界緩和層を形成した。中央部に設置した低抵抗コロナ防止層をアース電極とし、導体に高電圧を印加した。電界緩和層は、低抵抗コロナ防止層と10mmラップして形成した。微小な放電は、紫外線放電計測用カメラ（Corocam III：シーエスアイアール社）を用いて観測した。表面電位は、ACフィードバック型高速表面電位計（341A：トレック社）を用いて計測した。この表面電位計は $\pm 20\text{ kV}$ まで計測可能である。それ以上の表面電位を測定するために、東村らによって提案されているアース側と高電圧側からの計測を共に行う手法を採用した⁽¹¹⁾。

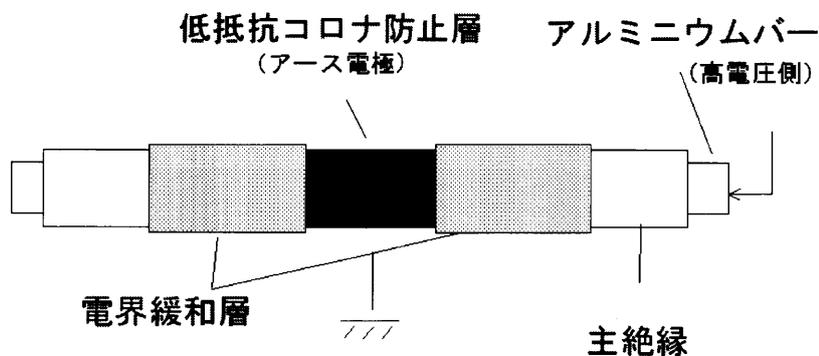


図2-36 部分放電抑制効果検証用バーモデルの概略図

2-4-2 電界緩和テープの抵抗安定性

高電圧のタービン発電機に使用する半導電テープは、優れた放電抑制能力とともに安定した非線形抵抗特性が必要とされる。上述のシート試料の試験結果によって、SiCの体積分率はパーコレーション閾値以上であることが、安定した非線形抵抗特性を得るために必要であることが示された。そこで、SiCの体積分率をパーコレーション閾値以上の0.4に固定した。SiCと Fe_3O_4 の複合体の電気抵抗率は、 Fe_3O_4 の体積分率が図2-23におけるRegion Bの領域では、急激な抵抗変化を示すため、安定した特性を得るためには、Region A ($\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < \rho_1$) か Region C ($\rho_2 (= \rho_c) < \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$) の領域にしなければならないと予測される。

このことを検証するために、それぞれの3つの領域で半導電テープを作製した。Tape Aは $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < \rho_1$ の領域、Tape Bは $\rho_1 < \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < \rho_c$ 、Tape Cは $\rho_c < \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ の領域で作製した。図2-37は、3種類の半導電テープの表面抵抗率 R の電界依存性を示す。表面抵抗率は、高電界領域でほぼ同じ曲線を示すことから、SiCはパーコレーションパスを形成していると考えられる。Tape A、Tape BおよびTape Cの10kV/mにおける表面抵抗率の常用対数値の標準偏差は、それぞれ、0.025、0.092および0.028であった。Tape Bの標準偏差は、Tape AとTape Cに比較して大きな値を示した。この違いは、含浸レジンが含まれるとさらに拡大する。

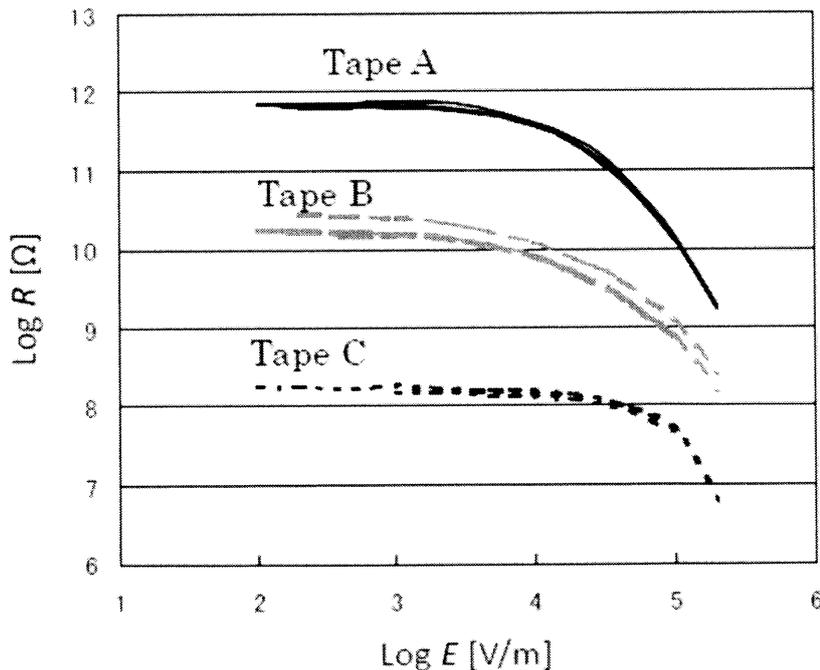


図2-37 3種類の半導電テープの表面抵抗率 R の電界依存性

図2-38は、含浸レジンに浸漬した後、硬化させた半導電テープの10kV/mにおける表面抵抗率 R を示す。Tape A、Tape B および Tape C のそれぞれの標準偏差は、0.04、2.8 および 0.07 であり、未含浸テープの標準偏差と比較して大きい。これは、含浸樹脂がテープ内に浸透することによって、フィラー間の距離を拡大したためであると考えられる。Tape B の標準偏差は、Tape A および Tape C と比較して大きく、わずかな体積分率で電気抵抗率が変化する領域で作製した Tape B は、電気抵抗率が安定しないことを示している。このように、安定した非線形抵抗特性を持つ半導電テープを製造するためには、 Fe_3O_4 の体積分率を $\rho_1 < \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} < \rho_2 (= \rho_c)$ の領域を避けるべきであると結論される。

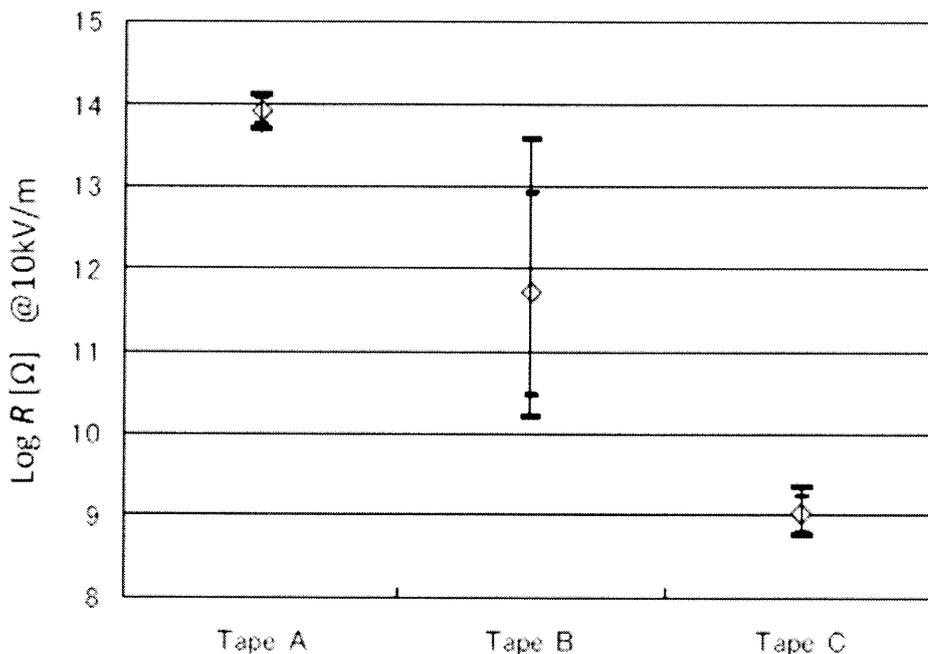


図2-38 含浸レジンに浸漬した後、硬化させた半導電テープの10kV/mにおける表面抵抗率 R

2-4-3 電界緩和層の放電抑制能力

Tape A と Tape C の放電抑制能力は、図2-36に示したバーモデルを用いて、評価した。表2-1は、部分放電開始電圧とフラッシュオーバー電圧の試験結果である。なお、印加電圧は、交流 50Hz である。Tape A と Tape C の可視部分放電開始電圧は、60kV 以下であり、高電圧発電機に使用する電界緩和層としては十分な値ではない。図2-39(a)に示すように、Tape A では電界緩和層上の直線部中央のアース電極に近い部分で放電が観測された。図2-40(a)に示すように、Tape A の電界緩和層上の表面電位は、電界緩和層と低抵抗コロナ防止層のつなぎ目(20mm)から約 150mm の範囲であがりきり、直線部中央のアース電極端近くの電界が最も高くなる。そのため、放電は電界緩和層上の直線部中央のアース電極

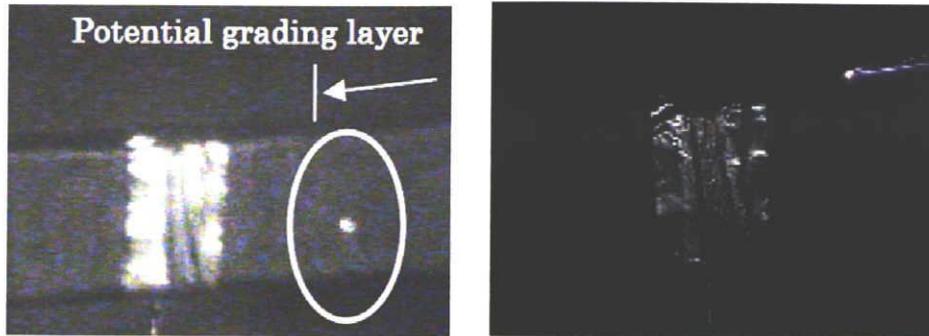
端近傍で発生すると考えられる。一方、Tape C は、図 2-39 (b) に示すように電界緩和層上のエンド側先端で発生した。図 2-40 (b) に示すように、Tape C の表面電位は緩やかに上昇し、その結果、エンド側先端においても電位が印加電圧まで到達せず、エンド側先端の電界が最も高くなった。そのため、エンド側先端で部分放電が発生したと考えられる。

上述のように、 Fe_3O_4 の体積分率が ρ_1 以下あるいは ρ_2 以上の半導電テープは、安定した非線形抵抗特性を示すものの、十分な部分放電抑制能力を持っていないことが明らかになった。

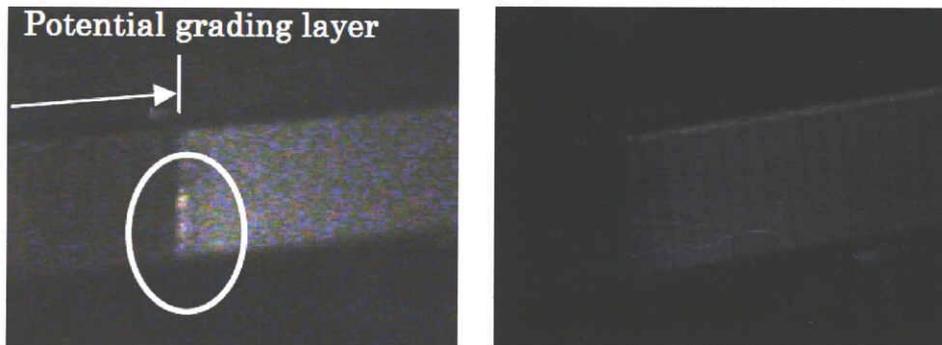
優れた部分放電抑制能力は、Tape A と Tape C を組み合わせることによって実現した。上述したように、Tape A では、電位傾斜が大きすぎるために直線部中央のアース電極端で放電が発生し、Tape C では、電位傾斜が緩やかになりすぎるためにエンド側先端で放電が発生した。そこで、両者を組み合わせることにより、アース電極から電界緩和層エンド側端部に向けて緩やかに電位傾斜させることを検討した。図 2-41 は、開発した電界緩和層を適用したバーコイルの断面を示す。低抵抗コロナ防止層にラップして Tape C を巻き、さらにその上から Tape C よりも長く Tape A を巻回して、形成した（以下、開発した電界緩和層と記載）。このようにして形成した電界緩和層上の表面電位は、図 2-40 (c) に示すように、緩やかに上昇し、印加電圧に到達する振る舞いを示した。表面電位の変化から見て、この電界緩和層は優れた放電抑制能力を有すると考えられる。表 2-1 中に併記したが、微小な放電を観測できる紫外線カメラを用いた観測においても、部分放電開始電圧は 48kV であり、可視の部分放電開始電圧は 90kV に達した。また、この電界緩和層を用いたバーコイルは、23kV 級の絶縁であるが、100kV の 1 分耐圧に十分に耐えうる構成であった。このように、真空含浸タイプの電界緩和層において、安定した非線形抵抗特性と優れた電界緩和能力を兼ね備えた電界緩和層を開発することができた。

表 2-1 部分放電開始電圧とフラッシュオーバー電圧の試験結果

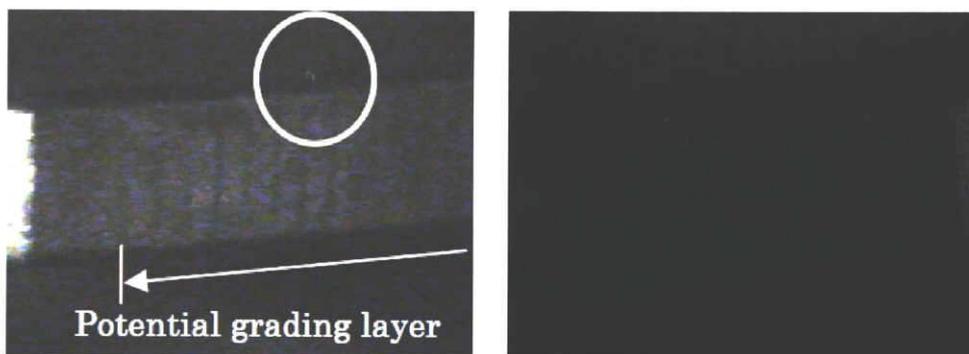
	PDIV(紫外線カメラ)	PDIV(可視)	フラッシュオーバー電圧
Tape A	21kV	50kV	94kV
Tape C	12kV	59kV	80kV
開発した電界緩和層	48kV	90kV	発生せず (100kV 1分間)



(a) Tape A (左 : 30kV 印加時の紫外線カメラで観測された部分放電、右 : 70kV 印加時の可視部分放電)

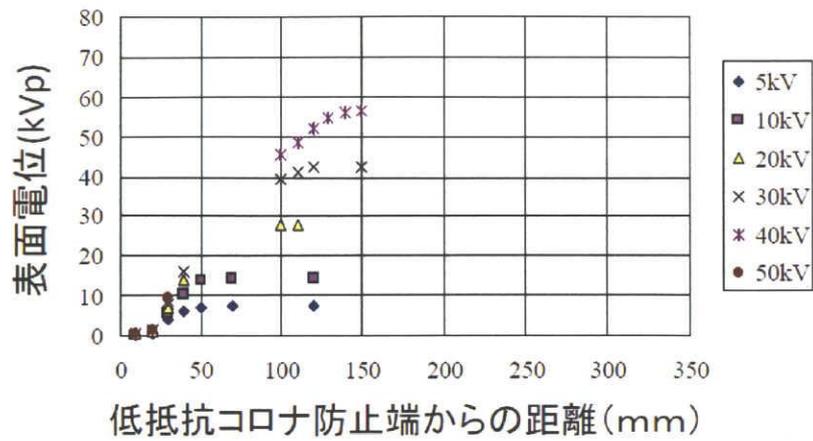


(b) Tape C (左 : 25kV 印加時の紫外線カメラで観測された部分放電、右 : 70kV 印加時の可視部分放電)

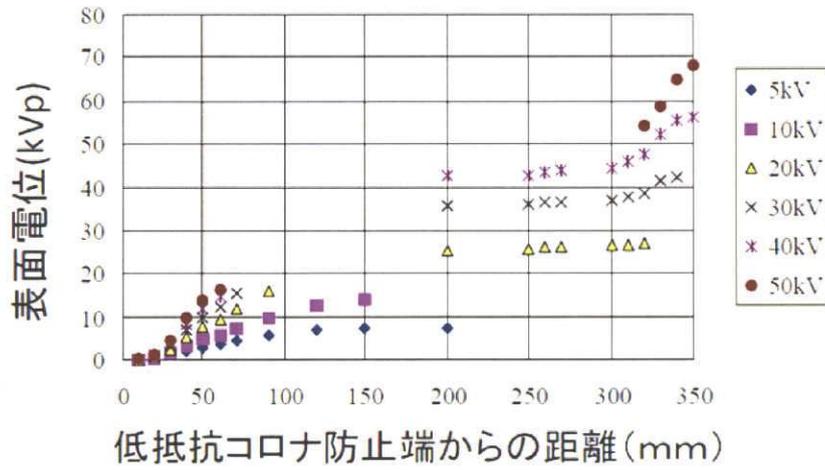


(c) 開発した電界緩和層 (左 : 50 kV 印加時の紫外線カメラで観測された部分放電、右 : 90kV 印加時の可視部分放電)

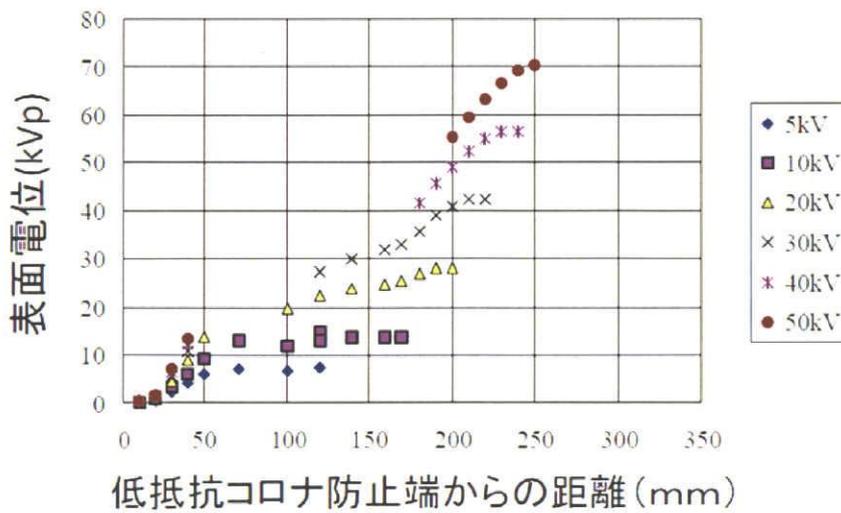
図 2-39 パーモデル表面で観測された部分放電の様子



(a) Tape A



(b) Tape C



(c) 開発した電界緩和層

図2-40 電界緩和層の表面電位分布

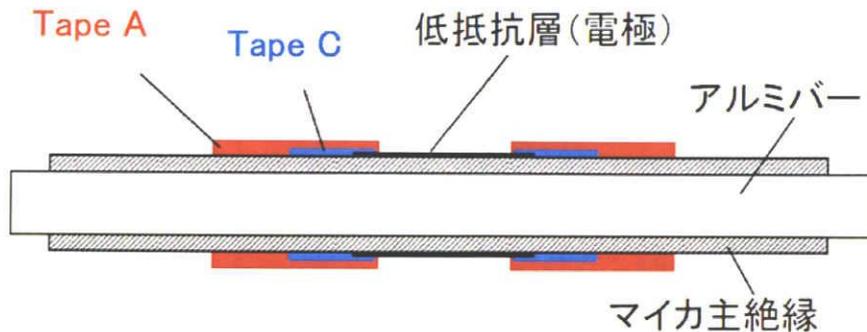


図 2-4 1 開発した電界緩和層を適用したパーコイルの断面

2-5 第 2 章のまとめ

本章では、四三酸化鉄と炭化珪素とバインダー樹脂からなる発電機固定子コイルに使用する電界緩和材料を対象として、その電気物性について、パーコレーション現象の観点から基礎物性を検討した。これまで、一粒子系複合体に適用されたパーコレーション理論を二粒子系複合体に拡大することを検討し、片方の粒子に注目してパーコレーション現象を捉えることによって、実験的に電気物性を説明できるモデルを提案した。このモデルに従うと、他方の粒子を複合することによって、閾値が変化することが得られた。Transfer-Matrix 法を拡張したシミュレーションにより、この閾値の変化を説明することができた。また、このモデルに従って電気物性の充填量による変化を検討し、安定した電気物性を得るための配合比を求めた。さらに、実際の電気絶縁材料の試作、およびモデルコイルを用いた試験を実施し、従来のもものと比較して安定して優れた特性を持つ電界緩和材料を開発できた。この技術は、世界最大クラスの水冷却発電機に適用された⁽¹²⁾。

第 2 章の参考文献

- (1) T. Okamoto, M. Koyama, Y. Inoue, T. Tomimura and S. Nakamura: "Non-linear Electrical Properties of Composite Materials with Two Kinds of Filler", Inter. Conf. on Solid Dielectrics 2001, pp.117-120 (2001-6)
- (2) E. Martensson, B. Nettelblad, U. Gfvert and L. Palquist: "Electrical Properties of Filled Grading Materials with Silicon Carbide and Carbon Black", Inter. Conf. on Solid Dielectrics '98, pp.548-552, (1998)
- (3) D. Stauffer and A. Aharony: "Introduction to Percolation Theory" (Taylor & Francis, London) (1992)
- (4) 中村修平:「高分子材料におけるパーコレーション現象」, 静電気学会誌, Vol. 25, pp.142-147 (2001)
- (5) 富村, 岡本, 中村, 大下:「カーボンブラック・ポリエチレン複合体のパーコレーショ

- ン現象と絶縁破壊の強さの臨界指数」, 電学論誌A, Vol. 120, No. 1, pp. 76-81 (2003)
- (6) F. A. Shwertz : J. Appl., Phys. 24, 1015 (1953)
- (7) W. Xiaogang, H. Enguang and C. Shoutian: "New Anti-corona Material for Large-scale Electric Machine", Int. Conf. on Properties and Applications of Dielec. Mater., '00, pp.198-200(2000)
- (8) 富村, 中村:「カーボンブラック・ポリエチレン複合体のパーコレーション閾値前後の抵抗率の温度依存性」, 電学論誌A, Vol. 120, No. 12, pp. 1108-1113 (2000)
- (9) 岡本, 井上, 小山, 富村, 中村:「フィラー充填型線形抵抗材料の電気伝導特性(I)」, 第32回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集, A-6, pp.37-40 (2000)
- (10) B. Derrida and J. Vannimeus : "A transfer-matrix approach to random resistor networks" , J. Phys. A: Math. Gen., Vol.15, pp.L557-564 (1982)
- (11) 東村, 倉原, 萩原:「高電圧回転機コイルエンドコロナシールドの電位分布測定」, 電学論誌A, Vol. 119, No.7, pp. 1033-1038 (1999)
- (12) 株式会社東芝:「HIGHLIGHTS 2007 中国 国電集团公司向け1,000MW 蒸気タービン1号機の営業運転開始」, 東芝レビュー, Vol.63, No.3, p.26 (2008)

Appendix A 二粒子系複合体の Transfer-Matrix 法の解析プログラム
(Mathematica)

```
///// E-comment /////

#include "simulation.h"

// UDF header informations.
/*
extern string projectName;
extern string engineName;
extern string engineVersion;
extern string ioType;
extern string comment;
extern string action;
extern string currentVersion;
*/
Simulation::Simulation(void) {

// p
//   datasize1=13;
//   datasize1=10;
//   pProdata = new double[datasize1];

//
//   pProdata[0]=0.311608;
//   pProdata[0]=3.;

//   pProdata[0]=0.1;
//   pProdata[1]=0.2;
//   pProdata[2]=0.3;
//   pProdata[3]=0.35;
//   pProdata[4]=0.4;
//   pProdata[5]=0.45;
//   pProdata[6]=0.5;
//   pProdata[7]=0.6;
//   pProdata[8]=0.7;
//   pProdata[9]=0.8;
//   pProdata[10]=0.48;
//   pProdata[11]=0.50;
//   pProdata[12]=0.52;
//   pProdata[13]=1.0;

// n
//   datasize2=6;
//   pNdata = new int[datasize2];

//   pNdata[0]=6;
//   pNdata[1]=8;
//   pNdata[2]=12;
//   pNdata[3]=14;
//   pNdata[4]=16;
//   pNdata[5]=22;
//   pNdata[6]=26;
```

↑
計算パラメータ設定

```

//      pNdata[7]=30;
//      pNdata[5]=20;
//      pNdata[7]=24;
//      pNdata[9]=28;

// pnon
      datasize3=5;
      pPrsdata = new double[datasize3];
//
      pPrsdata[0]=0.1;
      pPrsdata[1]=0.2;
      pPrsdata[2]=0.3;
      pPrsdata[3]=0.4;
      pPrsdata[4]=0.5;

//output
      pOut= new double*[datasize2];
      for (nIndex=0;nIndex!=datasize2;nIndex++) {
          pOut[nIndex]=new double[datasize1];
      }
      for (nIndex=0;nIndex!=datasize2;nIndex++) {
          for (pIndex=0;pIndex!=datasize1;pIndex++) {
              pOut[nIndex][pIndex]=0.0;
          }
      }

      fout=fopen("ok_out10.dat","w");

//////////
      allout=sigout=0.0;
      currentStep=0;
      nCalc=100;
      r=1.0;
      revR=1.0/r;
      l=500;
      linit=l/10;
      lprint=linit/5;
      nx=ny=nz=nzp1=ns=nsp1=nsp2=nbzp1=0;
}

bool Simulation::doSimulation(void) {
    int i,j,k;
    time.initializeElapsedTime();
    time.initializeCpuTime();
    printf("*****The Calculation was started. *****\n");
    for (i=0;i!=datasize3;i++) {
//      printf("*****Volume ratio of SiC pSiC %6.3f *****\n", pPrsdata[i]);

        for (j=0;j!=datasize2;j++) {
            for (k=0;k!=datasize1;k++) {
                pOut[j][k]=0.0;
            }
        }
        printf("Vf_of_SiC(pnon)  p  N  size_of_L  A[1][1]  sigma\n");
    }
}

```

出力設定

計算条件

計算開始

```

//
//          calc1(pPrsdata[i]);
//
// output to std_stream
printf("\n Total output for pnon = %f\n", pPrsdata[i]);
printf("N");
for (j=0; j!=datasize1; j++) {
    printf("    %f", pProdata[j]);
}
printf("\n");
for (j=0; j!=datasize2; j++) {
    printf("%d", pNdata[j]);
    for (k=0; k!=datasize1; k++) {
        printf(" %12.6f", pOut[j][k]);
    }
    printf("\n");
}

// output to file_stream

fprintf(fout, "\n Total output for pnon = %f\n", pPrsdata[i]);

fprintf(fout, "N");
for (j=0; j!=datasize1; j++) {
    fprintf(fout, "    %f", pProdata[j]);
}
fprintf(fout, "\n");
for (j=0; j!=datasize2; j++) {
    fprintf(fout, "%d", pNdata[j]);
    for (k=0; k!=datasize1; k++) {
        fprintf(fout, " %12.6f", pOut[j][k]);
    }
    fprintf(fout, "\n");
}

}
time.hold();
time.showElapsedTime();
time.showCpuTime();
return true;
}

void Simulation::calc1(double prosi) {
    int i, j, k;
    for (k=0; k!=datasize2; k++) {
        int n=pNdata[k];
        nIndex=k;
//
        printf("####Size of Network N = %3d ####\n", n);
        ny=nz=n;
        ns=ny*nz;
        nsp1=ns+1;

```

```
        nsp2=ns+2;
        nzp1=ny+1;
        nbzp1=ny*nzp1+1;
// creating tables
        pV = new double[nsp1+1];
        for (i=0; i<=nsp1; i++) {
            pV[i]=0. ;
        }

        pNoc = new double[nsp2+1];
        for (i=0; i<=nsp2; i++) {
            pNoc[i]=0. 0;
        }
        pA = new double*[nsp2+1];
        for (i=0; i<=nsp2; i++) {
            pA[i]=new double[nsp2+1];
        }
        for (i=0; i<=nsp2; i++) {
            for (j=0; j<=nsp2; j++) {
                pA[i][j]=0. 0;
            }
        }
        pNS1 = new bool[nsp1+1];
        for (i=0; i<=nsp1; i++) {
            pNS1[i]=true;
        }

/*
        for (i=1; i<=nsp1; i++) {
            printf("%d", pV[i]);
        }

        for (i=1; i<=nsp2; i++) {
            printf("%f", pNoc[i]);
        }
        for (i=1; i<=nsp2; i++) {
            for (j=1; j<=nsp2; j++) {
                printf("%f", pA[i][j]);
            }
        }
*/

//
        calc2(prosi, n);
//
// deleting tables
        delete[] pV;
        delete[] pNoc;
        for (i=0; i<=nsp2; i++) {
            delete[] pA[i];
        }
        delete[] pA;
        delete[] pNS1;
//
```

```

        printf("####Cal. for N = %3d is finished!.####\n",n);
    }
}

void Simulation::calc2(double prosi, int n) {
    int i, j;
    for (i=0; i!=datasize1; i++) {
        allout=sigout=0.0;
        pIndex=i;
        for (j=0; j!=nCalc; j++) {
//          printf("p = %6.3f \n", pProdata[i]);
            currentStep=j;
            calc3(prosi, n, pProdata[i]);
        }
//          printf("pnon = %6.3f \n", prosi);
    }
}

void Simulation::calc3(double prosi, int n, double pro) {

    int i, j;
    int iter, k1, k2, k3, k1, j1, j2, s1;
    iter=k1=k2=k3=k1=j1=j2=s1=0;

    double d=0.0;
    double d1=0.0;
    double tmpAllout, tmpSigout, rinit, nq, rndm1, rndm2;
    tmpAllout=tmpSigout=rinit=nq=rndm1=rndm2=0.0;

    for (i=1; i<=nsp2; i++) {
        pNoc[i]=0.0;
    }
    for (i=1; i<=nsp2; i++) {
        for (j=1; j<=nsp2; j++) {
            pA[i][j]=0.0;
        }
    }
    for (i=0; i<=nsp1; i++) {
        pV[i]=0.;
    }

//    for (i=0; i<=nsp1; i++) {
//        pNS1[i]=true;
//    }

    pNoc[1]=r;
    pNoc[nsp2]=r;

    k1=1;
    while(k1<=2) {
        nx = (k1-1)*l+(2-k1)*linit;
        iter=1;
        while(iter<=nx) {
            s1=2;

```

↑
絶縁性粒子
を配置する

```

while(s1<=nsp1) {
    pNS1[s1]=false;
    if(rndm()<prosi+pro) {
        pNS1[s1]=true;
    }
    s1++;
}

// Add bonds in deirection X

k3=2;
while(k3<=nsp1) {
    nq=pNoc[k3];
    pNoc[k3]=0.0;
    if(pNS1[k3] && (rndm()<pro/(pro+prosi))) {
        pNoc[k3]=r;
    }
    d=pA[k3][k3];
    if(d<1.0E-8) {
        goto cont_100;
        break;
    }
    nq*=pNoc[k3];
    d=1.0/(d+nq);

    for(k2=1;k2<=nsp1;k2++) {
        //if(k2==0
k3==0) {printf("!!! %d : %d", k2, k3);}
        pV[k2]=pA[k2][k3];
    }

    k1=1;
    while(k1<=nsp1) {
        d1=pA[k3][k1];
        if((d1*d1) < (1.0E-16)) {
            break;
            goto cont_120;
        }
        d1*=d;
        for(k2=1;k2<=nsp1;k2++) {
            pA[k2][k1]-=pV[k2]*d1;
        }
        cont_120::
        k1++;
    }
    cont_100::
    k3++;
}

// Add bonds in deirection Y
j1=1;
while(j1<=ny) {
    j2=1;
    while(j2<=nz) {

```

X 方向に導電性粒子を配置する。ただし、絶縁性粒子が配置されたところを除く。

以降同様に、Y、Z方向に対してブランチを伸ばす。

```

k1=j1+ny*(j2-1)+1;
if (pNoc[k1]==0) {
//      break;
//      goto cont_210;
}
k2=k1+1;
if (j1==ny) {
      k2=k2-ny;
}
if (pNoc[k2]==0) {
//      break;
//      goto cont_210;
}
pA[k1][k1]+=revR;
pA[k2][k1]-=revR;
pA[k2][k2]+=revR;
pA[k1][k2]-=revR;

      cont_210::
        j2++;
      }
      j1++;
}

// Add bonds in deirection Z
j1=2;
while (j1<=nbzp1) {
      k2=j1;
      k1=j1-ny;
      if (k1<=1) {
            k1=1;
      }
//      if (pNoc[k1]==0.) {
//            break;
//            goto cont_300;
//      }
      if (k2>=nsp2) {
            k2=nsp2;
      }
//      if (pNoc[k2]==0.) {
//            break;
//            goto cont_300;
//      }
      pA[k1][k1]+=revR;
      pA[k2][k1]-=revR;
      pA[k2][k2]+=revR;
      pA[k1][k2]-=revR;

      cont_300::
        j1++;
}

if (iter<=lprint) {
      goto cont_30;
}

```

```
    }
    //      iter=0;
    //      if(kl==1){
    //          goto cont_30;
    //      }
    //      tmpAllout=pA[1][1];
    //      tmpSigout=(pA[1][1]-rinit)/(iter);
    //
    //      if(iter==1){
    //          printf("size of L = %d, A[1][1] = %6.3f,
    //          sigma = %6.3f ¥n",
    //          //              iter, allout, sigout);
    //          allout+=tmpAllout;
    //          sigout+=tmpSigout;
    //          if(currentStep==nCalc-1){
    //              allout/=nCalc;
    //              sigout/=nCalc;
    //          }
    //          printf("%12.6f %12.6f %6d %6d %12.6f %12.6f ¥n", prosi, pro, n, iter, allout,
    //          sigout);
    //          pOut[nIndex][pIndex]=sigout;
    //      }
    //      }
    //      cont_30::
    //      iter++;
    //  }
    //      rinit=pA[1][1];
    //      kl++;
    //  }
}
```

第3章 窒化ホウ素と微細粒子からなる二粒子系高熱伝導材料

3-1 まえがき

高熱伝導材料は、1-1-1項に記述したように、電力機器の容量増大、効率向上の面から極めて重要な機能性材料の一つである。固体中の熱を運ぶキャリアは、電子またはフォノン（音子）であるが、絶縁物の場合、後者が支配的である⁽¹⁾。ポリマー単体として熱伝導率の高い材料は、ポリマー中のフォノンの平均自由行程を長くするためにポリマー中に秩序配向したドメインが導入される。汎用材料としてのポリエチレンの中でラメラの折りたたみ構造を持つ結晶性が高い高密度ポリエチレンは $0.6\text{W/m}\cdot\text{K}$ と高い熱伝導率を示す⁽²⁾。また、ビフェニル型のエポキシを用いてエポキシ樹脂に高次構造を導入した熱硬化性樹脂（熱伝導率： $1\text{W/m}\cdot\text{K}$ ）⁽³⁾やさらに磁場により分子構造を制御することによって高熱伝導化した樹脂（熱伝導率： $20\text{W/m}\cdot\text{K}$ ）⁽⁴⁾なども報告されている。しかしながら、これらの材料は、結晶性が高く、硬い材料であり、界面の密着性を高めるのに必要な柔軟性を伴わない。

樹脂の柔軟性を損なわずに高熱伝導性を得るには、高熱伝導性フィラーを充填する手法がある。高熱伝導性の充填剤としては、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウムなどが使用される。現在のところ複合体として最も高い熱伝導率を持つ材料としては、ポリベンゾオキサジン中に78.5体積%の窒化ホウ素を充填した樹脂があり、 $32.5\text{W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率を持つと報告されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかしながら、この材料は、セラミックスと同様硬いため、界面での熱抵抗が大きくなる点が課題である。柔軟性の高い複合体としては、シリコーンゴムに窒化ホウ素を充填したものがあるが、コマーシャルベースでは $3\text{W/m}\cdot\text{K}$ 程度である。本章では、窒化ホウ素を高熱伝導性充填剤として、粒子充填系複合体として高い熱伝導率と高柔軟性を兼ね備えた高熱伝導性材料の開発を検討した。

3-2 高熱伝導絶縁材料の理論モデル

本論文では、高熱伝導性フィラーを充填する手法を検討した。このような高熱伝導性の充填剤を入れた材料に関しては、古くから研究がなされている。充填剤の形状や配向の仕方によっても熱伝導性が変わるため、多くの理論が存在する⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。その理論式は、複合体中の粒子のつながりを直列・並列の抵抗回路として展開したもの（直並列抵抗回路型近似）と樹脂中に分散させた高熱伝導相が場のポテンシャルに対してどう影響するかを検討したもの（Maxwell型近似）に大別される。

3-2-1 直並列抵抗回路型近似

直並列抵抗回路型の近似式としては、上利-Linの式⁽¹⁰⁾があり、これを展開して、フィラー形状や配向度などを考慮した理論が各種提案されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。更に、H. Ishidaは、フィラー形状などにより単位体積あたりに占めるフィラーの体積が変化することに注目し、実効的な体積を導入することにより、より現実的な複合体に対する理論的な近似式を提案している⁽¹³⁾。

ここで、直並列回路型の近似式は次のようなモデルから導出される。複合体中の粒子のつながりは図3-1に示すように単純化して表現できる。複合体中の熱伝導層が熱流に対して平行に配列されている場合（図3-1中(a)）の熱伝導率 λ は、各熱伝導層の熱伝導率とその体積を用いて、式(3-1)のように表される。一方、熱伝導層が熱流に対して垂直に配列されている場合（図3-1中(b)）の熱伝導率は、各層の直列回路で表されるため、式(3-2)による。

$$\lambda = V_m \cdot \lambda_m + V_f \cdot \lambda_f \quad \dots (3-1)$$

$$1/\lambda = V_m/\lambda_m + V_f/\lambda_f \quad \dots (3-2)$$

ここで、 λ_m 、 V_m はマトリックスの熱伝導率あるいは体積比率を示す。 λ_f 、 V_f はフィラーの熱伝導率および体積を示し、 V_m と V_f の和は1である。並列回路と直列回路を複合した場合として、式(3-3)を仮定する。式(3-3)は、並列の場合は $n=1$ 、直列の場合は $n=-1$ とすることで得られ、両者を複合する場合は、 $-1 < n < 1$ の範囲の値を取る。

$$\lambda^n = V_m \cdot \lambda_m^n + V_f \cdot \lambda_f^n \quad \dots (3-3)$$

ここで、フィラーにより形成されたクラスターの形状やマトリックスの結晶化度などにより、一般的に記載されている単体での熱伝導率と λ_m 、 λ_f は異なることが考えられる。そのため、それらに起因する指数 G_1 や G_2 を入れることによって、次式が得られる。ここで、 G_1 および G_2 は0と1の間の値を持つ。

$$\text{Log}(\lambda_{total}) = p \text{Log}(C_2 \lambda_f) + (1-p) \text{Log}(C_1 \lambda_m) \quad \dots (3-4)$$

ただし、 p ：フィラー体積比
 λ_f ：フィラー熱伝導率
 λ_m ：マトリックスの熱伝導率

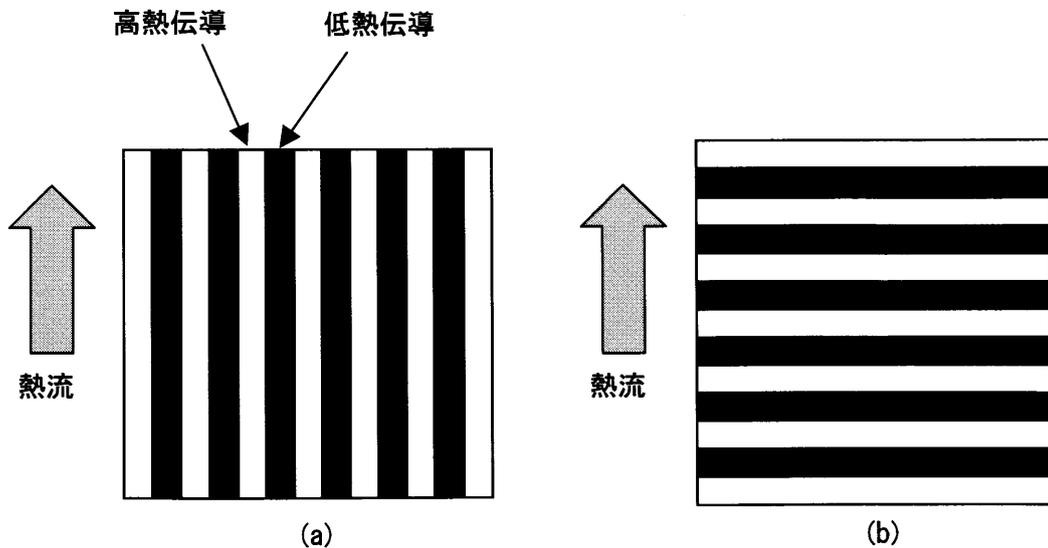


図3-1 フィラーを含む複合体中の熱抵抗回路模式図

式(3-4)を用いて、実際の複合体の熱伝導率を近似する。図3-2はエポキシ樹脂に窒化ホウ素を充填したときの熱伝導率と充填量の関係である。実測値を式(3-4)で近似すると、 $C_1=1$ 、 $C_2=0.2$ となる。ここで、窒化ホウ素の熱伝導率は $60\text{W/m}\cdot\text{K}$ と仮定した。充填量 p が1のとき、 $60\text{W/m}\cdot\text{K}$ になると考えると、 C_2 は1であり、充填剤本来の熱伝導率の $1/5$ 程度しか寄与できていないことになる。これは、充填剤間に存在する樹脂の影響であると考えられる。充填剤を最密充填できたとしても充填剤間には樹脂が存在し、その体積は充填剤の形状などに依存する。そこで、充填剤間の熱伝達を改善するために第2の微細粒子を複合させることを検討した。

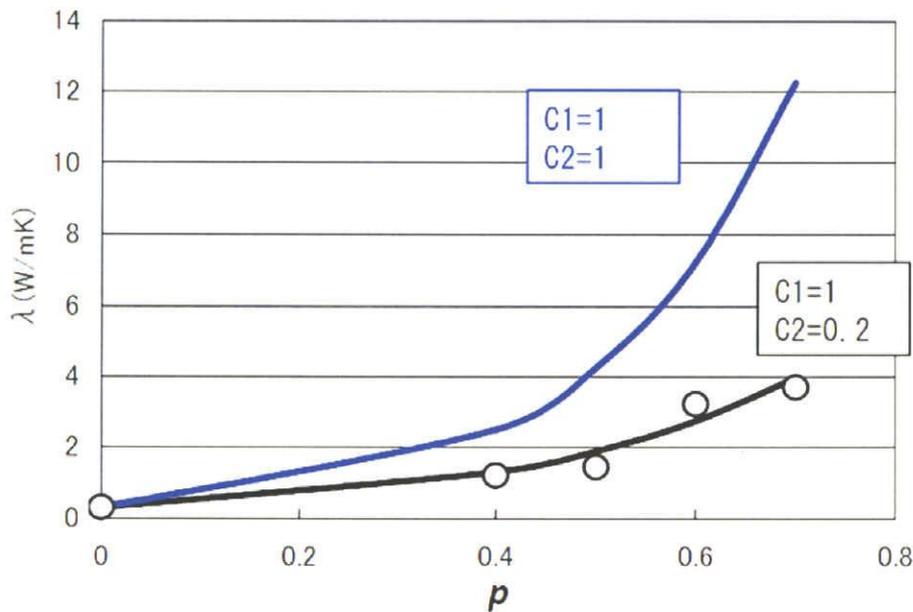


図3-2 エポキシ樹脂に窒化ホウ素を充填したときの熱伝導率と充填量の関係
(○は実測値、実線は上利-Linの式による近似式)

3-2-2 Maxwell型近似

小さな粒子が十分大きな空間中に均一に分散した系の複合体の熱伝導率を記述する式として次式がある⁽¹⁴⁾。

$$\lambda = \lambda_m \left(1 + \frac{3v_f(\lambda_f - \lambda_m)}{\lambda_f + 2\lambda_m} \right) \quad \dots (3-5)$$

この式は、小さな粒子が場のポテンシャルに与える影響の総和として算出されるので、熱伝導率、誘電率、透磁率などに対応する場のポテンシャル（熱伝導率は温度、誘電率は電位、透磁率は磁位）を扱う物性値には同様に適用できる。Maxwellの理論は、粒子間の相互作用を考慮しないので、比較的充填率が低い範囲は良く説明できるが、高充填率で粒子間の相互作用を考慮する必要がある範囲では実測値から乖離する。このような相互作用を

考慮した近似式として、Maxwell の式を拡張して得られる Bruggeman の式（有効媒質近似理論）がある⁽¹⁵⁾。

図3-3に示すような媒質1（マトリックス）と媒質2（フィラー）からなる複合体を考える。ここで、図3-3における媒質2の斜線の部分に注目し、半径 a の球体と見なし、その他の部分を均一な熱伝導率 λ を持つ領域と考える。熱伝導率 λ_f の半径 a の球体が、熱伝導率 λ の均一な媒体中に加えられたときの全体の λ の変化に注目し、変化量を算出する。この考え方は、対称有効媒質理論近似と呼ばれ、次式が誘導される。

$$\frac{\lambda - \lambda_m}{3\lambda} = v_f \frac{\lambda_f - \lambda_m}{\lambda_f + 2\lambda} \quad \dots (3-6)$$

ここで、 λ は全体の熱伝導率、 λ_m はマトリックスの熱伝導率、 λ_f はフィラーの熱伝導率、 v_f は、フィラーの体積分率である。さらに熱伝導率と同様、誘電率 ϵ^* に対して、次式が成立する。以降の議論において、式(3-6) および式(3-7) を用いて実験値に対する検討を行った。

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_m^*}{3\epsilon^*} = v_f \frac{\epsilon_f^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_f^* + 2\epsilon^*} \quad \dots (3-7)$$

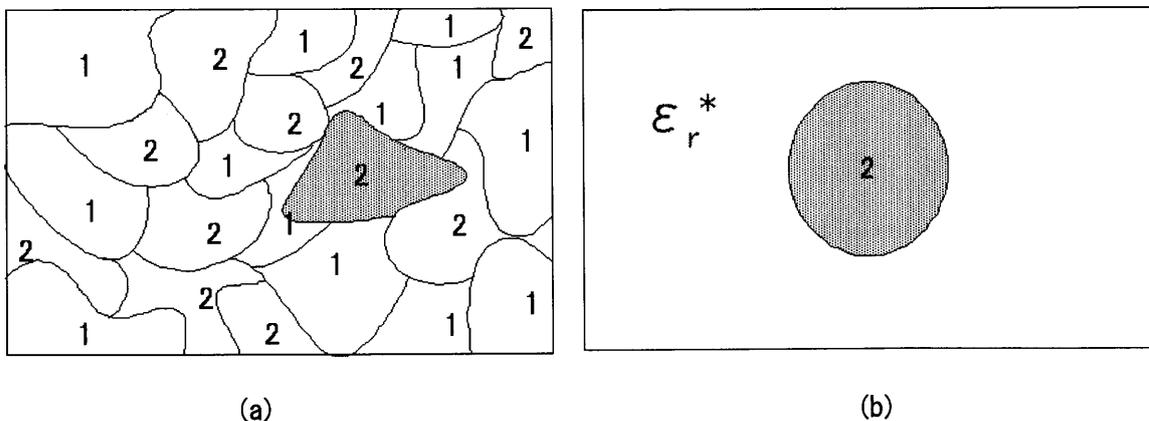


図3-3 対称有効媒質近似を示す図

3-3 一粒子系複合体の電気物性と熱伝導特性

二粒子系複合体の物性を検討する前に、カーボンブラックあるいは窒化ホウ素それぞれが単独に樹脂中に分散した一粒子系複合体の電気物性について検討した。

3-3-1 用いた材料と試料の作製方法

バインダー樹脂として、汎用の絶縁性樹脂の中で最も熱伝導率の高い高密度ポリエチレン（以下、HDPE）とスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマー（以下、SEPS）を用いた。SEPS は、柔軟性の高いエラストマーであり、さらに、充填剤を多く含むことができる特徴を持つ。高熱伝導性の充填剤としては、六方晶の窒化ホウ素（水島合金鉄製 HP-6）を用いた。窒化ホウ素は、立方晶と六方晶の2種類の結晶構造をとり得る。立方晶の窒化ホウ素は、研磨剤として使用されるほど硬い材料であり、六方晶の窒化ホウ素はモース硬度が2程度と柔らかい材料である。複合体の加工性を考慮し、六方晶の窒化ホウ素を採用した。第2の微細粒子としては、カーボンブラック（旭カーボン製 ASAHI-THERMAL）を使用した。表3-1は、使用した充填剤の性質を示す。カーボンブラックの粒径は90nmであり、窒化ホウ素の1/50程度の大きさである。

充填剤とHDPEの混練は、ミキシングロール法（ラボプラストミル：MU25型、(株)東洋精機製）で行った。充填剤は、吸着水分を除去するために、混練前に100°Cで1時間空気中にて加熱処理を行った。カーボンブラックの場合は、140°C15分間混練した後、混練物の塊をカッターにて数mm程度の大きさに裁断した。これを1セットとして5回繰り返して行い、その後150°Cで10分間加熱しながらプレス機でシート状に成形した。窒化ホウ素はアスペクト比が高い材料であるため、混練が難しい。そこで、体積比率が0.15を超える試料を作製する際には、キシレンを溶媒としてHDPEを150°Cで溶かし、フィラーを充填し、その後粗引き程度の真空中150°Cでキシレンを除去したものをミキシングロール法により混練をした。

充填剤とSEPSの混練は、トルエンを溶媒としてSEPSを溶かした後、フィラーを充填する。これをホモジナイザーで10分間かき混ぜ、シャーレに複合体を取り出し、空気中にて乾燥させた。乾燥後、複合体を180°C10分間加熱しながらプレス機によって成形した。

表3-1 使用した充填剤の性質

	密度 [g/cm ³]	表面積 [m ² /g]	粒径 [nm]
BN (HP-6)	2.27	4-10	3000-6000
CB	1.85	19	90

3-3-2 試験方法

3-1-1 項で示した試料に対する各種試験方法を以下に箇条書きにする。

(1) 誘電率の周波数依存性

誘電率の測定には、静電容量測定装置 (Precision Capacitance Meter 1621: General Radio 社製) を用いて行った。測定電圧を 10V とし、100Hz から 20kHz まで変化させた時の試料のキャパシタンス C とコンダクタンス G を測定した。

(2) 抵抗率

抵抗率の測定には、抵抗率の値により測定器を使い分けて測定した。抵抗率 ρ が、 $\log \rho [\Omega \cdot \text{cm}] > 20$ の場合には、振動容量型電位計 (TR-84M: タケダ理研 (株) 製) を用いて、直流電圧印加後 30 分値を測定電流として採用した。抵抗率 ρ が $\log \rho [\Omega \cdot \text{cm}] \leq 20$ の場合には、デジタルエレクトロメータ (6517A: Keithley 社製) を用いて、直流電圧印加後 30 分値を測定電流として採用した。

(3) 絶縁破壊の強さ

絶縁破壊の強さは、測定試料をシリコン油に浸した状態でインパルス発生装置 (SGS-200/6: Haefely 社製) を用いて測定した。電極系は球—平板電極で、球の直径は 5mm、平板は直径 20mm、曲率半径 2.5mm である。印加波形は、2-2-1 項と同様、JEC0202 で規定されている波頭長 1.2 μsec 、波尾長 50 μsec の標準波形である。また、熱破壊を避けるために、波形の立ち上がりで試料を破壊するように 10kV から 50kV の範囲で設定した。オシロスコープの時間分解能は 13.3nsec. である。

(4) 熱伝導率

熱伝導率は、レーザーフラッシュ法 (TC-3000H-NC: 真空理工(株)) で測定した。試料形状は、直径 10mm、厚み 2mm の円板である。レーザーフラッシュ法で測定されるのは、熱拡散率 α である。熱伝導率 κ は、次のように算出した。

熱伝導率 κ は、熱拡散率 α 、密度 d 、比熱 C を用いて、

$$\kappa = \alpha \cdot C \cdot d \quad \dots (3-8)$$

で表される。

この式における d 及び C はそれぞれ複合体の密度及び比熱である。式 (3-8) 中の $C \cdot d$ は次式から求めた⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

$$C \cdot d = C_{\text{resin}} \cdot d_{\text{resin}} \cdot (1 - \rho) + C_{\text{part}} \cdot d_{\text{part}} \cdot \rho \quad \dots (3-9)$$

ここで、 ρ は樹脂に対するフィラーの体積分率を示したものである。 C_{resin} 及び d_{resin} はそれぞれ用いたバインダー樹脂の比熱及び密度である。また、 C_{part} 及び d_{part} はそれぞれ用いた充填材の比熱及び密度である。樹脂に 2 種類の充填材を添加した場合は、それぞれの粒

子の物理量を表す文字の添字に part 1 または part 2 を用いて、式 (3-10) のように拡張した。

$$C \cdot d = C_{\text{resin}} \cdot d_{\text{resin}} \cdot (1 - \rho_{\text{part1}} - \rho_{\text{part2}}) + C_{\text{part1}} \cdot d_{\text{part1}} \cdot \rho_{\text{part1}} + C_{\text{part2}} \cdot d_{\text{part2}} \cdot \rho_{\text{part2}} \quad \dots (3-10)$$

表 3-2 に用いた材料の密度及び比熱を記載した。

表 3-2 熱伝導率算出に用いた材料の特性値

	密度 [g/cm ³]	比熱 [cal/g・K]
HDPE	0.954	0.46
SEPS	0.92	0.45
BN	2.27	0.2
CB	1.85	0.17
Al ₂ O ₃	3.99	0.19

3-3-3 PE とカーボンブラック複合体の電気物性と熱伝導特性

図 3-3 は体積分率 ρ に対する抵抗率 ρ の変化を示す。CB と絶縁性樹脂から成る複合体の抵抗率 ρ は、CB の少量の充填では HDPE の ρ とほぼ同程度である。さらに、CB の充填が増大すると ρ は急峻な減少を示し、その後緩やかな減少を示した。

このように導電性粒子を絶縁性樹脂に充填した複合体における抵抗率の変化の仕方には 2 つの転移点が存在する⁽¹⁸⁾。熱伝導率を評価するために作製した試料のデータを赤色の○印で示した。図 3-4 は、HDPE と CB の複合体に関して、 $\rho_c - \rho$ と ρ の両対数プロットを示す。ここで ρ_c は 0.256 である。測定値は、傾き -2 の直線上にプロットされる。図 3-5 は、100kHz での CB の充填に伴う比誘電率 ϵ_r' の変化を示す。CB の充填量が増えるにつれて比誘電率は無限大に発散する傾向を示した。図 3-6 は、 ρ_c を 0.256 としたときの $\rho_c - \rho$ と ϵ_r' の両対数プロットを示す。傾き -1 の直線上にプロットされ、これらの結果から、 ρ_c は 0.256 であると判断できる。

次に、熱伝導率の変化を検討する。図 3-7 は HDPE に CB を充填した複合体の CB の体積分率 ρ に対する熱伝導率 κ の変化を示す。バインダー樹脂として用いた HDPE の κ_{HDPE} は 0.54 (W/m・K) である。この HDPE に CB を充填すると 0.74 (W/m・K) まで増加した。このよう

に CB の充填に対する κ の変化は僅かであった。充填量に対する抵抗率の変化とは異なり、 ρ_c における CB の充填に対する κ の変化には転移点が明確でなかった。熱を伝えるキャリアとしては、金属などの場合は電子、セラミックスや高分子などの場合はフォノンであるとされている。HDPE と CB の複合体に対しては、電気物性に見られる転移点が熱伝導性に見られないことから、フォノンが支配的であると考えられる。今回使用した CB は、いわゆるアモルファスカーボンの一つであるが、結晶性の高い黒鉛などもその熱伝導性を決めているのはフォノンであると言われていることから、今回の試験結果は妥当であると考えられる。

また、充填量 p に対する熱伝導率 κ の増加を対称有効媒質近似 (EMA) 理論⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ から検討した。充填材としての CB の熱伝導率 κ_{CB} は 1 から 2 (W/m·K) まで変化させた。その結果、HDPE に充填した CB の κ_{CB} はおよそ 1 (W/m·K) と見積もられる。黒鉛などの結晶性カーボンは、150–500 W/m·K と高い熱伝導性を持つことが知られている⁽¹⁹⁾ が、CB はアモルファスであり、結晶構造をもたないことから熱伝導率が低い。

重電機器の絶縁材料として使用する場合には、電気抵抗のほかに絶縁破壊強度が重要な物性である。図 3-8 は HDPE と CB の複合体の絶縁破壊の強さ E_B を示す。図において E_B は、充填量が p_2 未満の試料を対象としている。 E_B は CB の充填に伴い急激な低下を示した。この変化は、2-2-2 項で記述した PE と Fe_3O_4 の複合体の場合と同様、CB の有限クラスター間のマイクロキャパシタの破壊メカニズムで説明される。

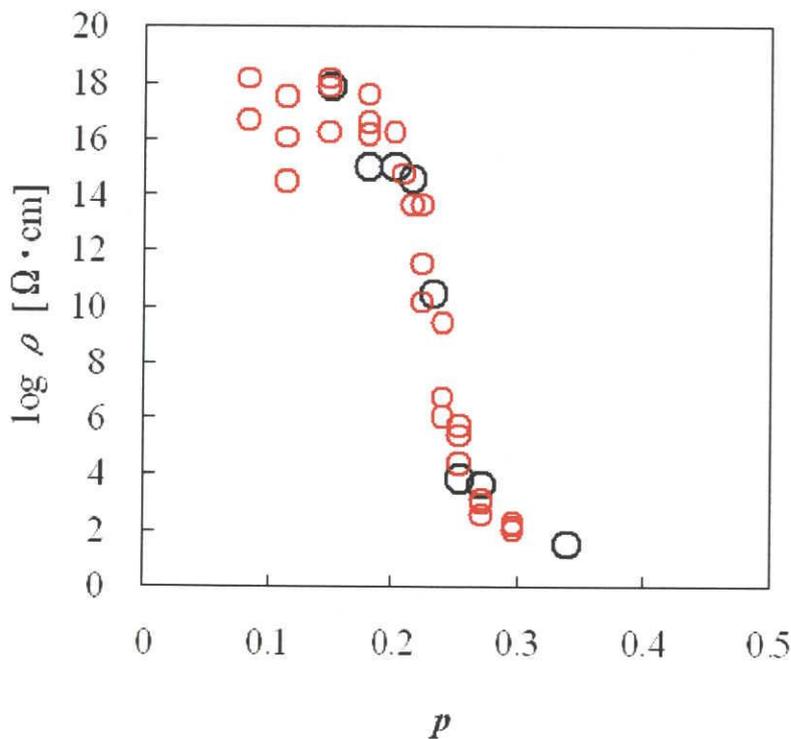


図 3-3 カーボンブラックの体積分率 p に対する抵抗率 ρ の変化

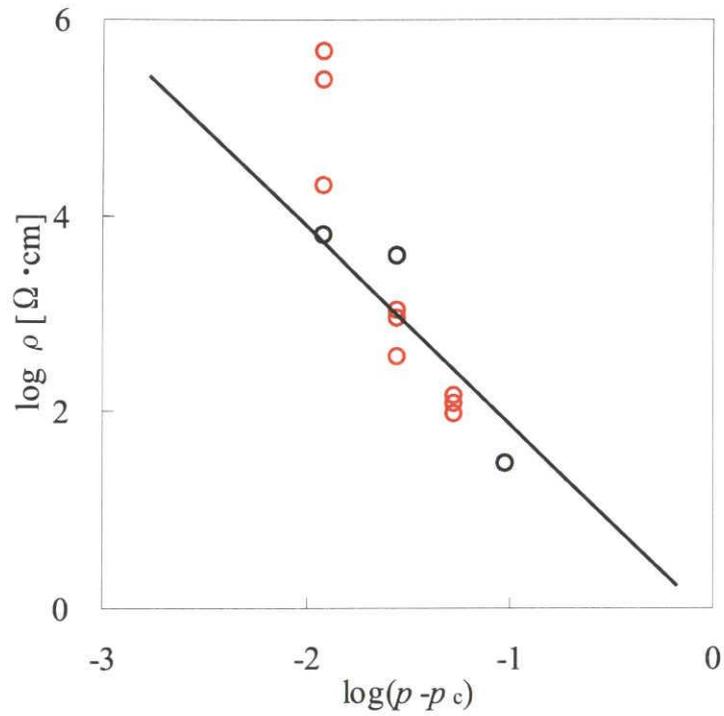


図 3-4 PE と CB の複合体に関する ρ の $(p-p_c)$ に対する変化の仕方

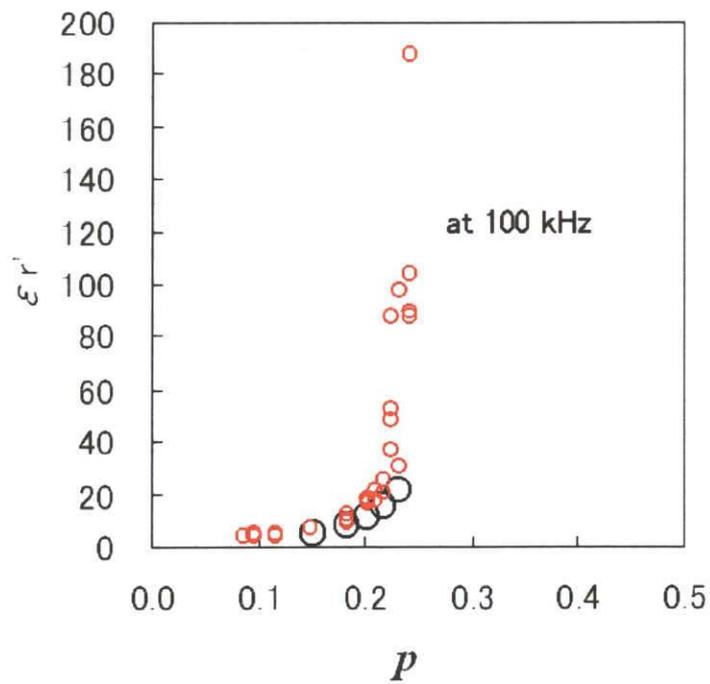


図 3-5 100kHz での CB の充填に伴う比誘電率 ϵ_r' の変化

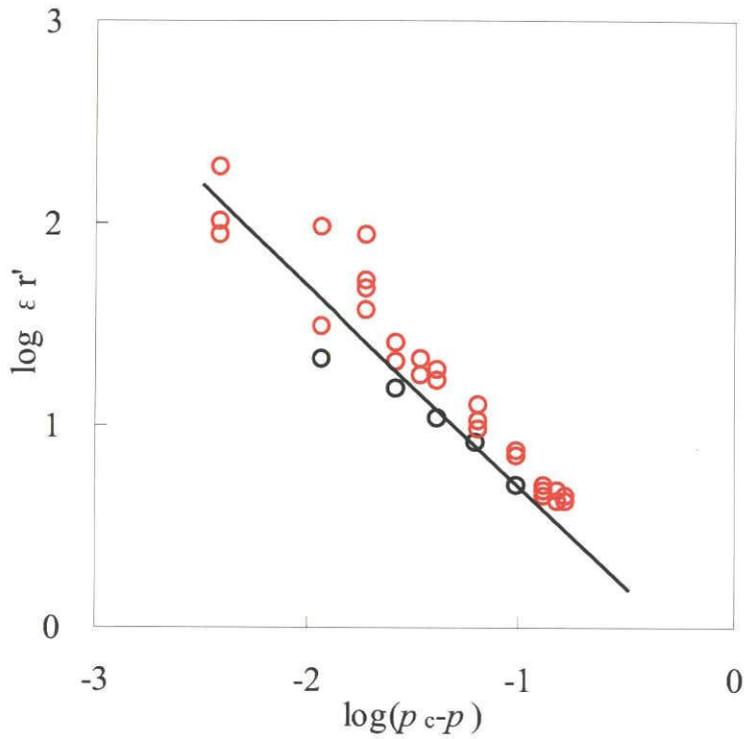


図3-6 PEとCBの複合体に関する ϵ_r' の $(\rho_c - \rho)$ に対する変化の仕方

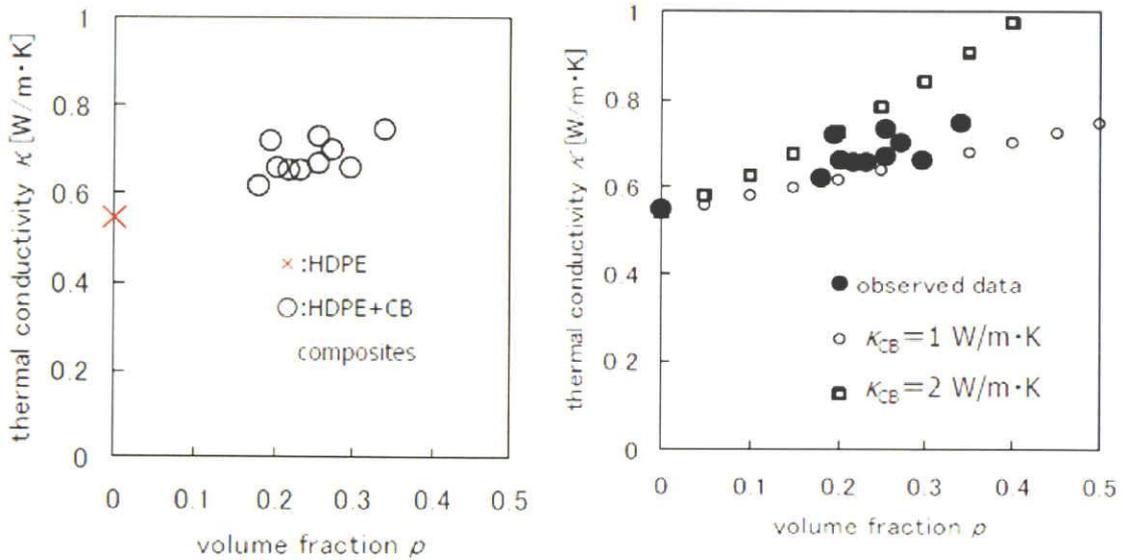


図3-7 HDPEにCBを充填した複合体のCBの体積分率 ρ に対する熱伝導率 κ の変化 (×は、HDPEのデータ)

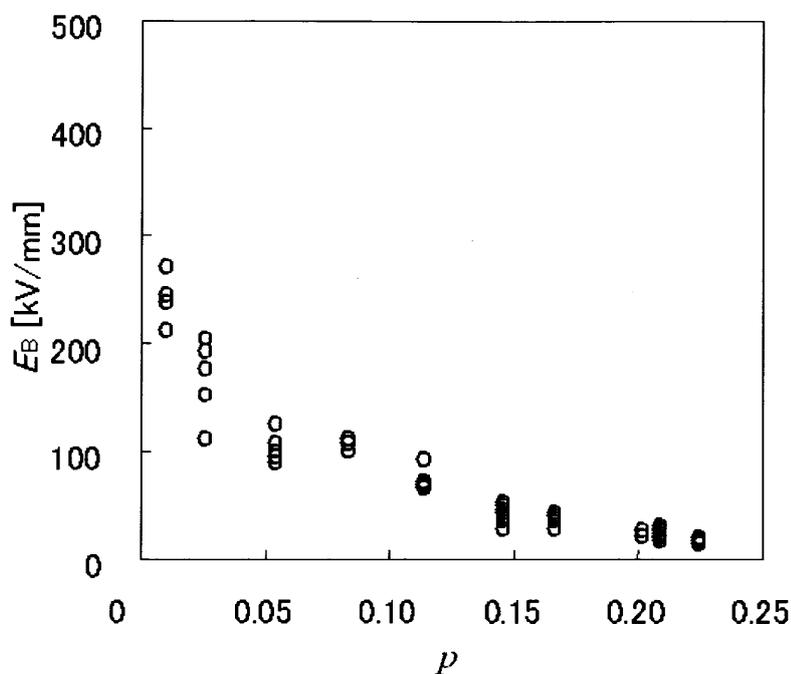


図3-8 HDPE と CB の複合体の絶縁破壊の強さ E_B

3-3-4 PE または SEPS と窒化ホウ素を含む複合体の電気物性と熱伝導特性

図3-9はHDPEにBNを充填した複合体のBNの充填による抵抗率 ρ の変化を示す。この時の測定電界は10kV/cmである。BNの充填量に対する ρ の変化はなかった。図3-10及び図3-11はHDPEにBNを充填した複合体の1kHzにおける比誘電率及び比誘電損率を示す。図中において、測定結果を●印で示した。BNの充填に伴い ϵ_r' 及び ϵ_r'' は緩やかに増加する。また同図においてEMA理論より求めた計算結果を○印で併記した。

ここで、EMA理論の計算に用いたパラメータは以下の通りである。

$$\text{HDPEの複素比誘電率 } \epsilon_{r\text{HDPE}}^* = 2.4 - j9.02 \times 10^{-5}$$

$$\text{BNの複素比誘電率 } \epsilon_{r\text{BN}}^* = 3.5 - j2 \times 10^{-4}$$

HDPEは1kHzでは $\epsilon_{r\text{HDPE}}^* = 2.3 - j6 \times 10^{-5}$ であり、計算に用いた $\epsilon_{r\text{HDPE}}^*$ と比較的一致している。BNの ϵ_r' は3.5から4.0の値の範囲である⁽²⁰⁾。また、計算に用いたHDPEの比誘電損率 9×10^{-5} も妥当であると考えている。

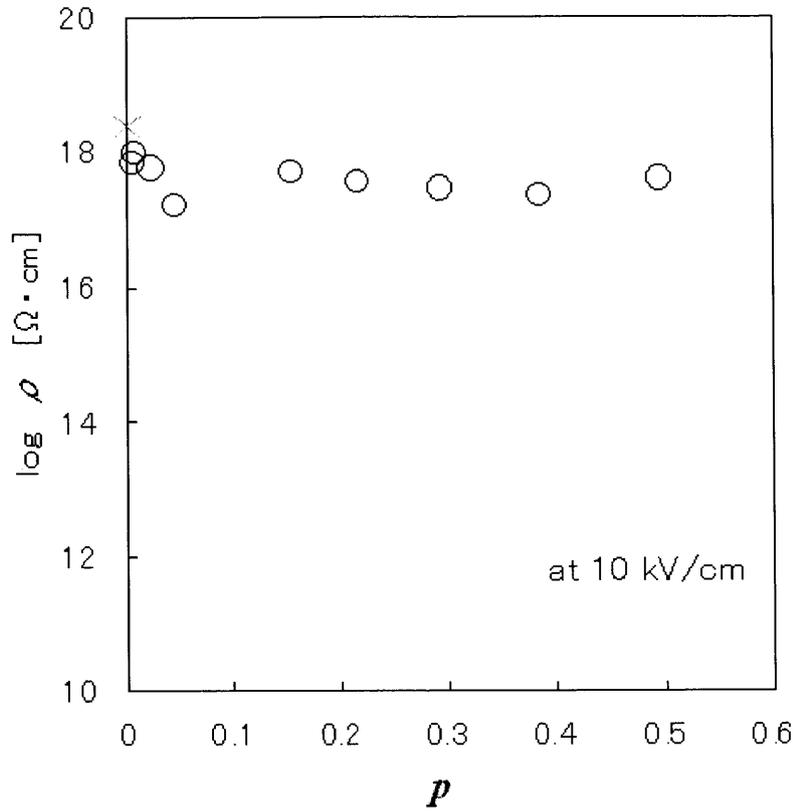


図3-9 HDPEにBNを充填した複合体のBNの充填による抵抗率 ρ の変化 (×は、HDPEのデータ)

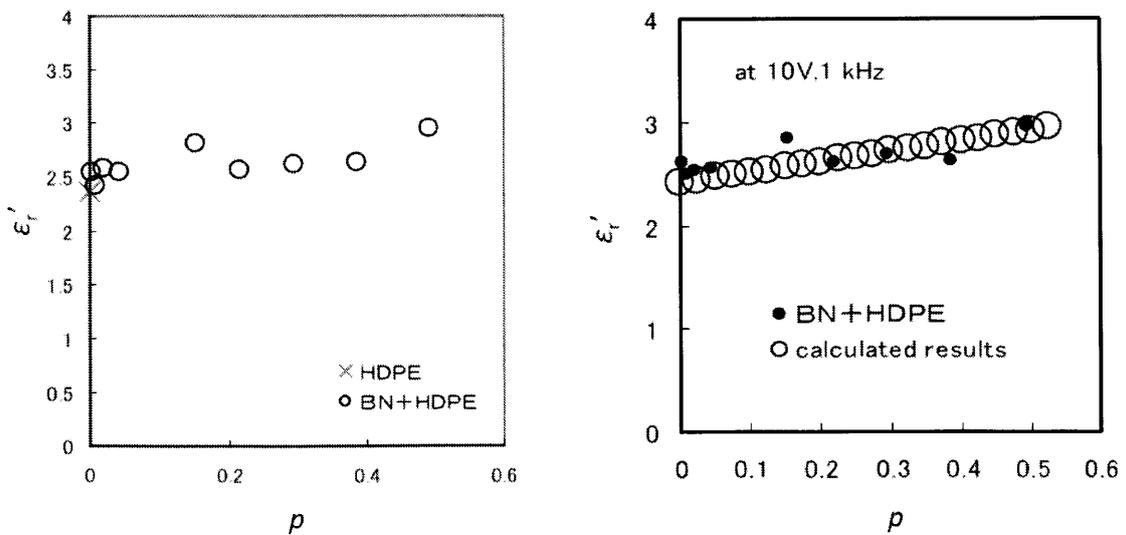


図3-10 HDPEにBNを充填した複合体の比誘電率

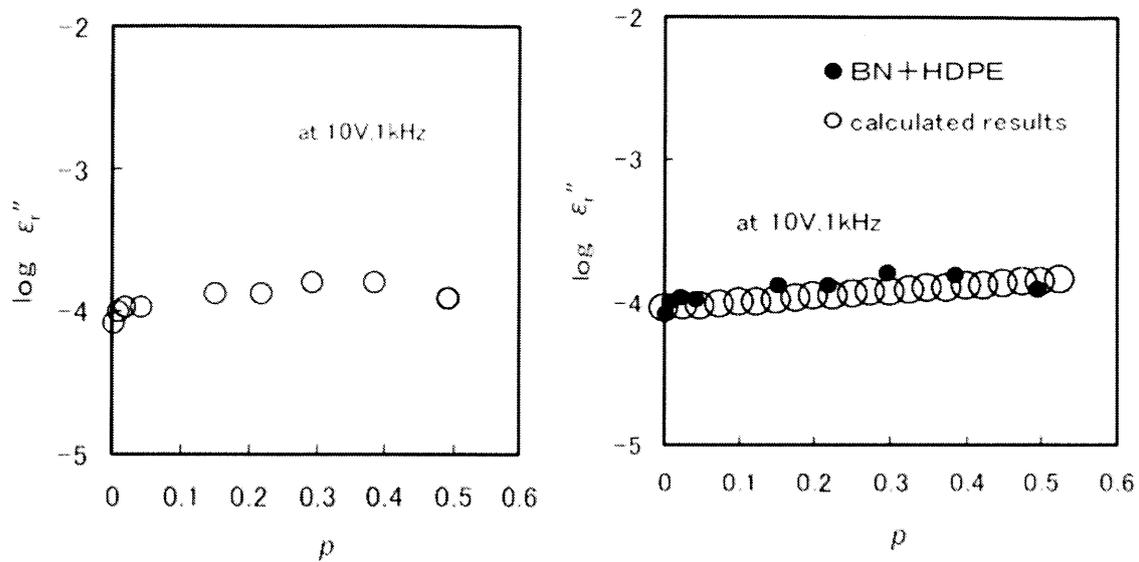


図3-11 HDPEにBNを充填した複合体の比誘電損率

図3-12にHDPEとBNの複合体のBNの体積分率 ρ に対する熱伝導率 κ の変化を示した。 ρ に対して κ は非線形に上昇している。このとき κ の最大値は $\rho=0.49$ 時の $1.3(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ であった。また、EMA理論から求めた κ も併せて示した。計算に用いたパラメータは $\kappa_{\text{BN}}=2, 3, 4$ である。計算ではHDPEの熱伝導率 κ_{HDPE} として $0.46(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ を用いた。通常、 κ_{HDPE} は $0.46\sim 0.52(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ の範囲である⁽²⁴⁾。測定された結果は、BNの熱伝導率 κ_{BN} が $3(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ であれば、測定結果と計算結果がよく一致する。しかしながら、 κ_{BN} の値は $12\sim 60(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ であると言われている⁽²⁰⁾。従って、数値計算に用いた $\kappa_{\text{BN}}=3(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ はこれらの値に比べて極めて小さい。その理由として、BN粒子間に存在する樹脂が熱バリアになっている可能性が考えられる。

図3-13はHDPEとBNとの複合体の絶縁破壊の強さ E_b を示す。ばらつきはあるが、BNの充填量が増大しても、 E_b の顕著な減少は観測されなかった。

図3-14はSEPSにBNを充填した複合体の充填量 ρ に対する熱伝導率 κ を示す。前項に記載したHDPEと比較して、SEPSは粘度が低いためBNを高充填できる。 κ は ρ に対してほぼ線形に増加した。 κ の最大値は $\rho=0.6$ 時の $2.02(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ であった。HDPE+BN($\rho=0.49$)とSEPS+BN($\rho=0.6$)の熱伝導率 κ の比較をすると、SEPS+BNはHDPE+BNに比べ、約1.6倍程度の熱伝導率を得ることができた。

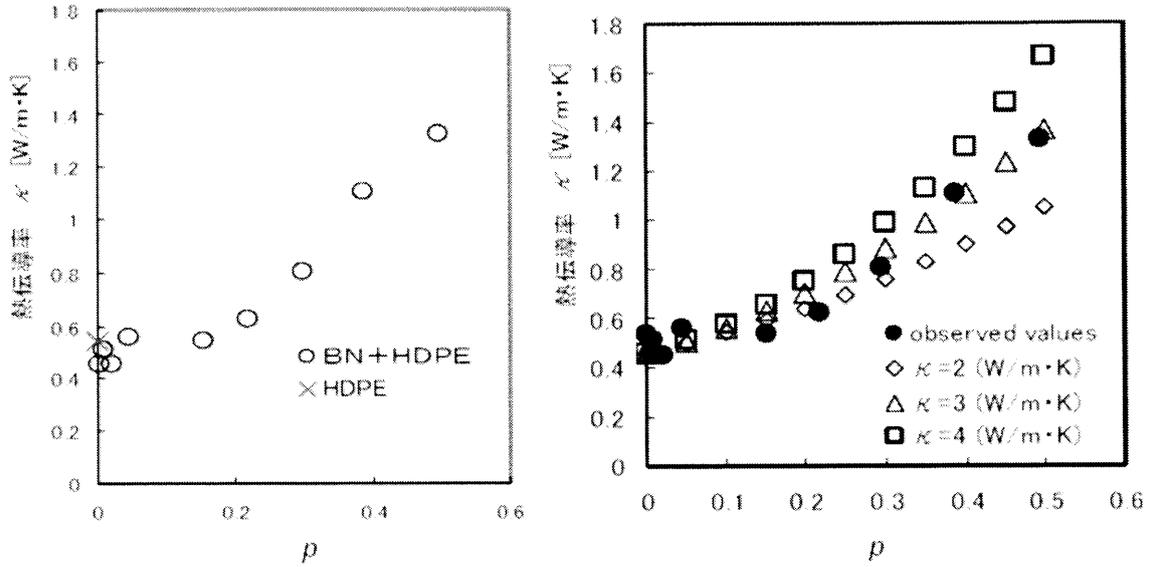


図3-12 HDPE と BN の複合体の BN の体積分率 ρ に対する熱伝導率 κ の変化

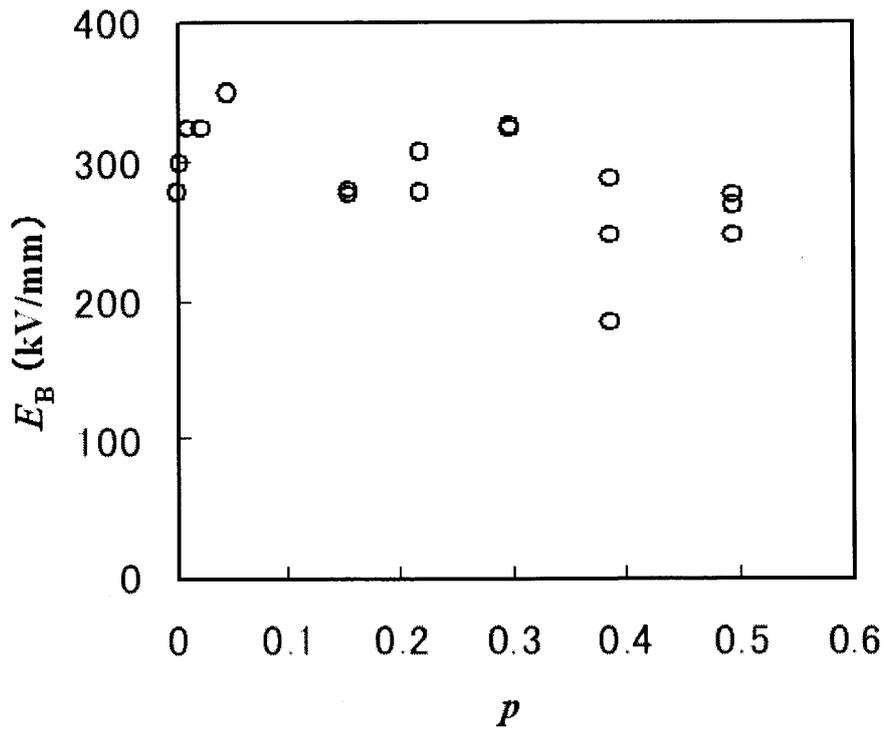


図3-13 HDPE と BN との複合体の絶縁破壊の強さ E_B

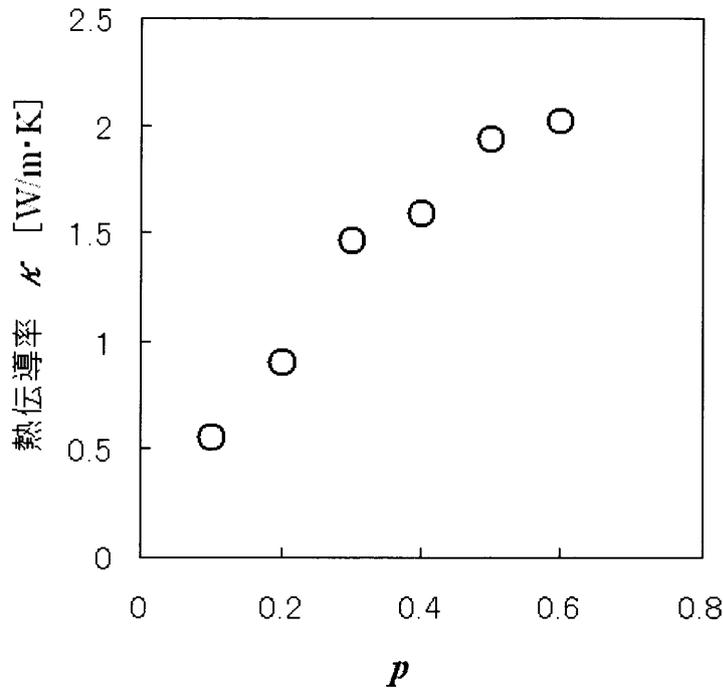


図3-14 SEPSにBNを充填した複合体の充填量 ρ に対する熱伝導率 κ

3-4 二粒子系複合体の電気物性と熱伝導特性

3-4-1 用いた材料と試料の作製方法

樹脂に粒径の異なる2種類のフィラーを充填した以下の3種類の複合体を試料とした。高密度ポリエチレンをバインダーとして用い、窒化ホウ素 (HP-6) とカーボンブラック (Asahi-Thermal) を充填した複合体 (HDPE+BN+CB) を作製した。予め高密度ポリエチレンに対する窒化ホウ素の体積分率を0.39と固定し、カーボンブラックをさらに充填することにより試料を作製した。ここで、観測された抵抗率、比誘電率、熱伝導率及び絶縁破壊の強さは高密度ポリエチレンに対するカーボンブラックの体積分率で整理した。

SEPSをバインダーとして用い、窒化ホウ素の体積分率を0.60と固定し、カーボンブラックをさらに充填することにより試料を作製した (SEPS+BN+CB)。更に、カーボンブラックの代わりに、絶縁性を示すアルミナの微細粒子 (シーアイ化成製 NanoTek HT) を用いた試料も作製した (SEPS+BN+Al₂O₃)。

3-4-2 窒化ホウ素と微細粒子をともに含む複合体の電気物性

図3-15はCBの体積分率 ρ に対するHDPE+BN+CBの熱伝導率の変化を示す。ここで、CBの体積分率 ρ は、2-3-1項の式(2-5)に示したFe₃O₄の体積分率と同様に、CBと樹脂の体積和に対するCBの体積として定義した。CBの充填に伴い熱伝導率は緩やかに増加した。この試料におけるトップデータは $\rho=0.388$ 時に1.33(W/m·K)であった。図3-16はCB

の体積分率 p に対する HDPE+BN+CB の抵抗率 ρ の変化を示す。抵抗率 ρ は HDPE+CB 複合体の抵抗率 (図3-3) と同様に CB の充填に伴い低下した。図3-17は HDPE に CB 及び BN を充填した試料の誘電率の変化を示す。HDPE+CB 複合体の比誘電率 (図3-5) と同様に CB の充填に伴い比誘電率は増加した。

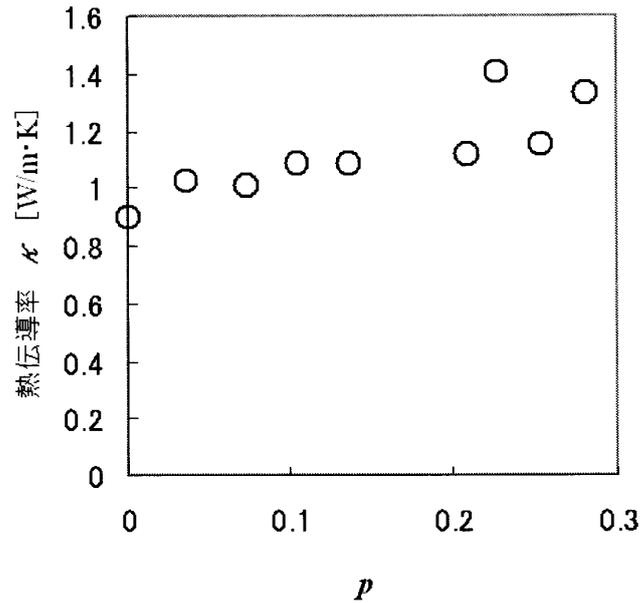


図3-15 CBの体積分率 p に対する HDPE+BN+CB の熱伝導率 κ の変化

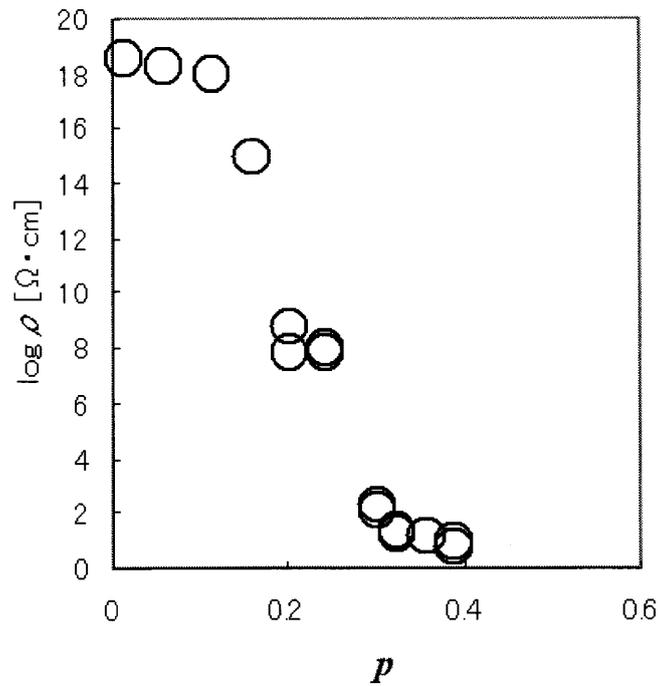


図3-16 CBの体積分率 p に対する HDPE+BN+CB の抵抗率 ρ の変化

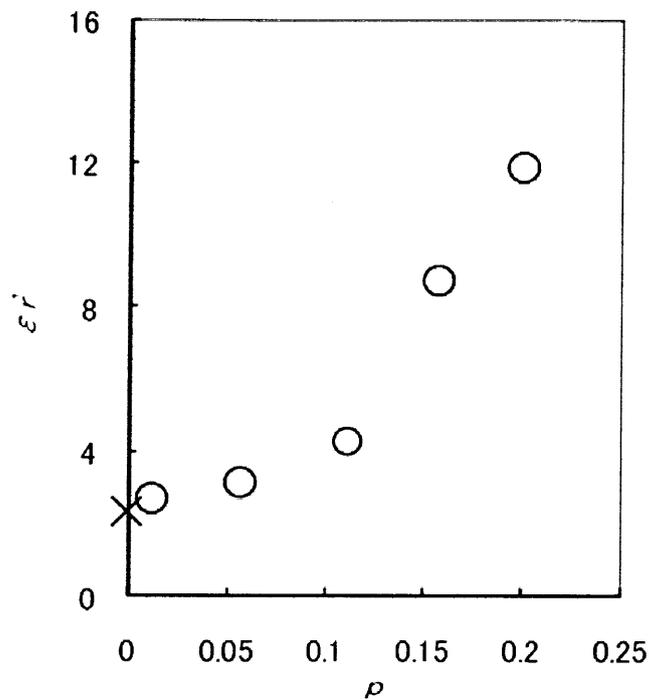


図3-17 HDPEにCB及びBNを充填した試料の比誘電率 ϵ_r' の変化

図3-18はHDPE+CB+BN複合体における絶縁破壊の強さ E_B の変化を示す。HDPE+CB複合体における絶縁破壊の強さの変化(図3-8)と同様にCBの充填量が増えるに従って、絶縁破壊の強さは低下した。この変化は、CBの有限クラスター間のマイクロキャパシタの破壊メカニズムで説明される。

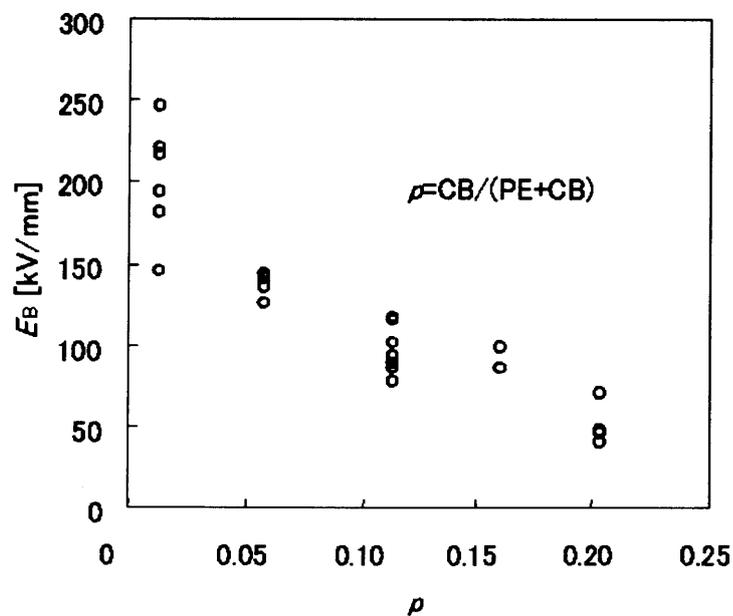


図3-18 HDPE+CB+BN複合体における絶縁破壊の強さ E_B の変化

3-4-3 窒化ホウ素と微細粒子をともに含む複合体の熱伝導特性

表3-3は ρ_1 、 ρ_2 の $\log \rho$ 、 κ 及び E_B の比較を示す。この表より ρ_1 と ρ_2 の熱伝導率 κ の値は $0.03(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ 程度しか変化がない。しかしながら抵抗率 $\log \rho$ は10桁以上の低下を示している。カーボンブラックを高熱伝導体の開発における充填材として使用する場合、低抵抗化を防ぐために ρ_1 以下の充填量に抑える必要がある。

表3-3 ρ_1 、 ρ_2 の $\log \rho$ 、 κ 及び E_B の比較

HDPE+BN +CB	$\log \rho [\Omega \cdot \text{cm}]$ (10kV/cm)	$\kappa [\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}]$	$E_B [\text{kV}/\text{mm}]$
$\rho_1=0.160$	15	1.09	91.7
$\rho_2=0.300$	2.13	1.12	—

図3-19はSEPSに窒化ホウ素及びカーボンブラックを充填した試料の熱伝導率の変化を示す。体積分率 ρ はSEPSに対するカーボンブラックの充填量である。この試料におけるトップデータは $\rho=0.216$ 時に $3.65(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$ であった。これは窒化ホウ素粒子間の樹脂層にカーボンブラックが添加されることで樹脂層の熱伝導性が向上した結果、複合体全体の熱伝導率が増加したためと考えられる。

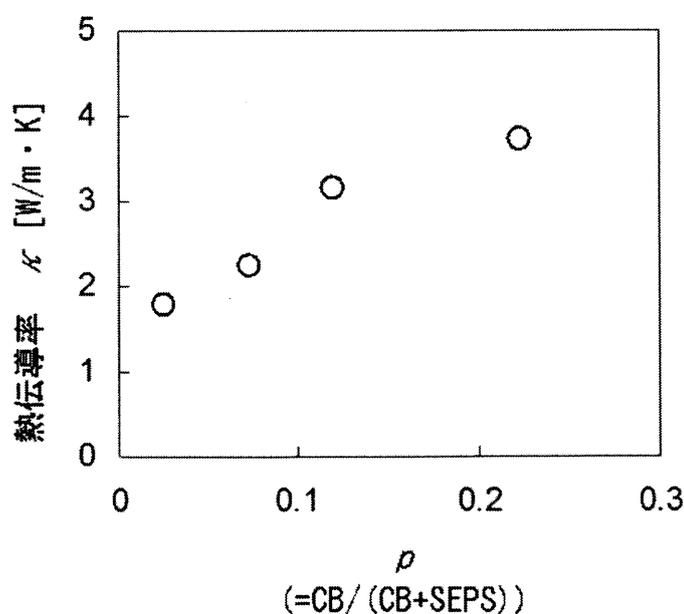
図3-19 SEPSに窒化ホウ素及びカーボンブラックを充填した試料の熱伝導率 κ の変化

図3-20はSEPSに窒化ホウ素及びカーボンブラックを充填した試料の絶縁破壊の強さの変化を示す。体積分率 ρ はSEPSに対するカーボンブラックの充填量である。HDPE+CB、HDPE+BN+CBと同様にカーボンブラックに律則され、絶縁破壊の強さは低下した。

図3-21は、図3-19に示したCBの代わりに微細なアルミナを充填した時の熱伝導率とアルミナの体積比率の関係を示す。CBと同様に微細なアルミナを充填することによって熱伝導率は大きく上昇し、最大で $4.6\text{W/m}\cdot\text{K}$ の値を示した。これは、カーボンブラックと同様に、微細なアルミナ粒子が窒化ホウ素の隙間を埋めることにより、熱伝導率が増加したものと考えられる。

以上のように、高熱伝導複合体においては粒径の異なる2種類のフィラーを効果的に充填することにより、熱伝導率は増加することが示唆された。

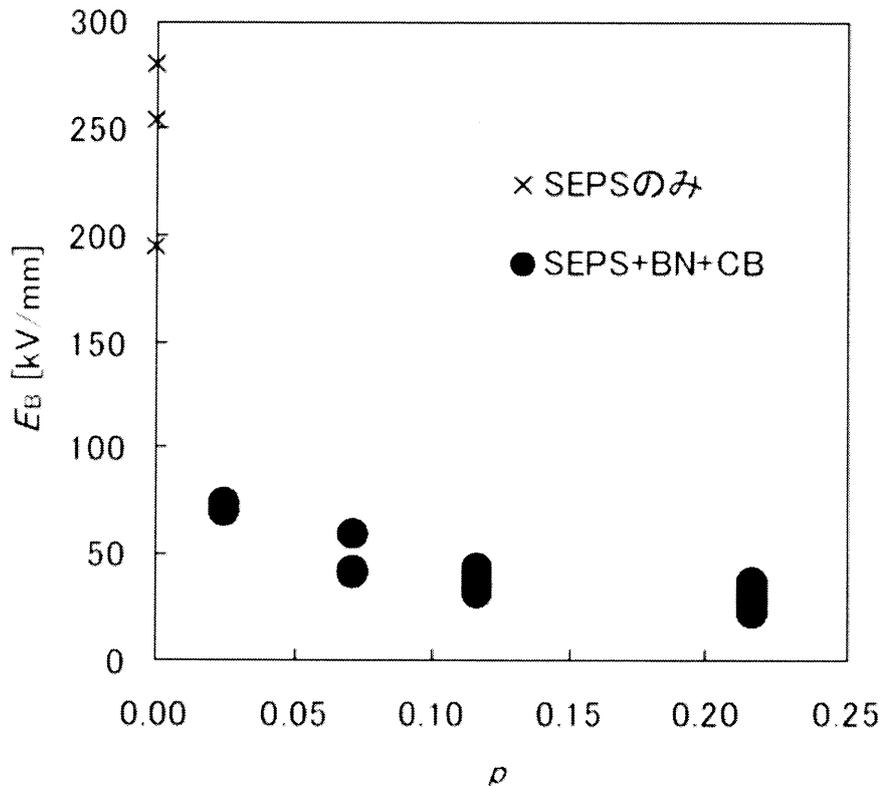


図3-20 SEPSに窒化ホウ素及びカーボンブラックを充填した試料の絶縁破壊の強さ E_B の変化

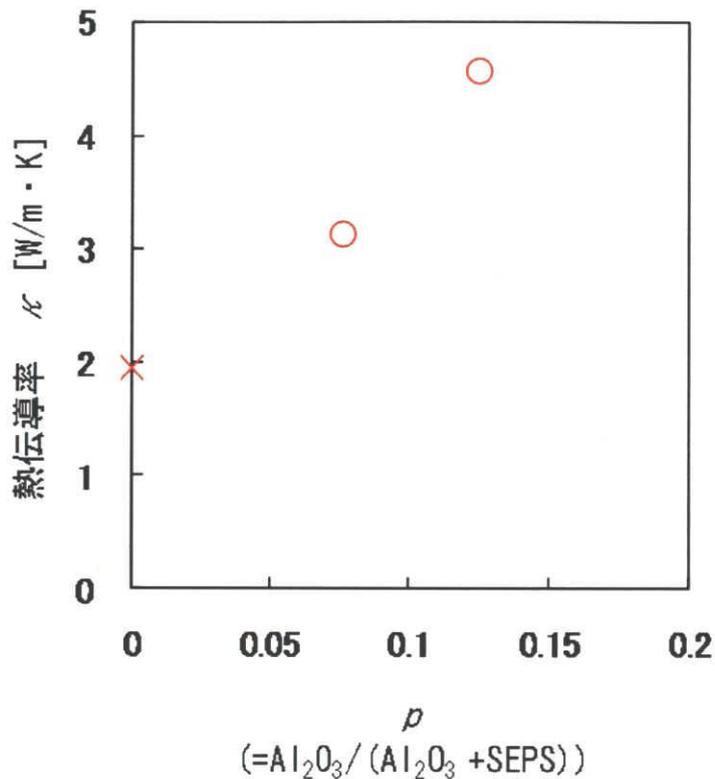


図3-21 SEPSに窒化ホウ素及び微細なアルミナを充填した試料の熱伝導率 κ の変化

表3-4はSEPS+BN+CBとSEPS+BN+Al₂O₃の比較を表したものである。アルミナ、CBいずれの微細粒子を複合した場合でも、樹脂に対して0.2程度の体積分率で高い熱伝導率を得ることができた。0.2という低い体積分率であることを勘案すると、微細粒子が単純に樹脂中でパスを通したことにより熱伝導性が高くなったとの理由は考えにくい。熱伝導性の高い窒化ホウ素粒子間の熱伝導性を微細粒子が埋めることによって熱伝導性を高めた可能性が高い。

アルミナを用いた複合体の熱伝導率は、カーボンブラックを用いた複合体に対して1W/m·K程度大きな値であった。CBより少ない充填量で熱伝導率が向上するのは、アルミナの熱伝導率がCBと比較して10倍以上大きいためと考えられる。また、アルミナの電気抵抗は高いが、絶縁破壊の強さは、CBと同様に大きく低下した。その理由として、アルミナの比誘電率は8程度とSEPSと比較して大きいため、2.2節に述べたマイクロキャパシターにかかる電界が高くなった結果、導電性粒子と同じような働きを示したことが考えられる。

表 3-4 SEPS+BN+CB と SEPS+BN+Al₂O₃ の比較

	κ (W/m·K)	E_B (kV/mm)
SEPS+BN+CB ($p=0.22$)	3.7	30.1
SEPS+BN+Al ₂ O ₃ ($p=0.14$)	4.6	42

3-5 第3章のまとめ

高熱伝導性の充填剤をバインダー樹脂に含有した高熱伝導材料は、充填剤界面に存在する樹脂の影響により充填剤本来の熱伝導性を発現させることが難しい。今回、窒化ホウ素を高熱伝導性の充填剤として用い、その界面に微細な粒子を介在させることによって熱伝導性を向上させることを検討した。その結果、比較的熱伝導性が低いカーボンブラックを少量添加することで熱伝導性が大きく向上することを見出した。第2章と同様のパーコレーション現象の観点から評価した結果、カーボンブラック粒子自体のパスが熱伝導性に起因するものではなく、カーボンブラック粒子が窒化ホウ素粒子間に介在した状態で熱伝導性が向上したことが明らかになった。しかしながら、カーボンブラックは、電気抵抗が低いため、電気絶縁性材料としては適切でない。そのため、微細なアルミナをカーボンブラックの代わりに使用した複合体を作製した。この複合体は、最大で 4.6W/m·K の熱伝導性を得ることができた。

第3章の参考文献

- (1) 渡辺, 小竹: 「熱伝導の分子動力学機構に関する研究」, 日本機械学会論文集(B編), Vol. 59, No. 568, pp. 213-224 (1993-12)
- (2) C. L. Choy, W. H. Luk and F. C. Chen: "Thermal Conductivity of High Oriented Polyethylene", Polymer, No. 19, pp. 155-162 (1978)
- (3) 竹澤: 「高次構造制御による高熱伝導絶縁エポキシ樹脂」, ネットワークポリマー, Vol. 26, No. 4, pp. 38-45 (2005)
- (4) ポリマテック: 「高磁場による高性能材料の開発」, 平成20年度 NEDO プロジェクト報告「高機能高分子材料の実用化技術開発」(2008)
- (5) H. Ishida and S. Rimdusit: "Very High Thermal Conductivity Obtained by Boron Nitride-filled Polybenzoxazine", Thermochimica Acta, Vol. 320, pp. 177-186 (1998)
- (6) アドバンスド・セラミックス・コーポレーション: 「高熱伝導性ポリベンゾオキサジン系材料を形成させるための組成物およびその製造法」, 特許第 4070870 号 (2008)

- (7) 前園：「複合化の科学と技術 VII.1 複合材の熱伝導測定」，セラミックス，Vol. 29，No. 5，421-430 (1994)
- (8) 上利、紙谷畑：「フィラー添加による熱伝導率向上化技術」，プラスチックエージ，Apr. 2003，pp. 106-111 (2003)
- (9) 金成：「複合系の熱伝導率、充填剤を配合した高分子材料を中心に」，高分子，vol. 26，pp. 557-561 (1977-8)
- (10) Y. Agari, M. Tanaka and S. Nagai： “Thermal Conductivity of a Polymer Composite Filled with Mixtures of Particles” ， Journal of Applied Science, Vol. 34，pp. 1429-1437 (1987)
- (11) G. Tsao, T. N. : Ind. Eng. Chem., Vol. 53, No. 395 (1961)
- (12) S. C. Cheng, Vachon, R. I. : “Thermal Conductivity of Packed Beds and Powder Beds” ， Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 12, No. 249, pp. 1201-1206 (1969)
- (13) S. Okamoto and H. Ishida： “A New Theoretical Equation for Thermal Conductivity of Two-Phase Systems” ， Journal of Applied Polymer Science, Vol. 72, pp. 1689-1697 (1999)
- (14) J. C. Maxwell : *A Treatise on Electricity and Magnetism; Oxford University Press: Oxford, Vol. 1* (1892)
- (15) D. A. Bruggeman : Ann. Phys. Vol. 24, pp. 636-664 (1935)
- (16) T. Nakai, M. Tanaka, T. Shimoji, K. Nakajima and S. Kohinata : “THERMAL CONDUCTIVITY OF SILVER-FILLED EPOXY ADHESIVE DEPENDING ON THE SILVER CONCENTRATION AND PARTICLE SIZE” ， The 15th Japan Symposium on Thermophysical Properties, pp. 41-44 (2003)
- (17) A. Yamane, T. Tomimura, T. Okamoto and S. Nakamura : “Thermal Conductivity of Boron Nitride-Polyethylene Composites” ， Int. Conf. on Elec. Eng. 2002, Proceed. Vol. 3, pp. 1260-1263 (Jeju Island in Korea, 2002-7)
- (18) 中村修平：「高分子材料におけるパーコレーション現象」，静電気学会誌，Vol. 25, No. 33, pp. 142-147 (2001)
- (19) 高分子学会編：「高分子データ・ハンドブック（応用編）」，培風館，1986
- (20) 家田，高橋，成田，柳原：「電気・電子材料ハンドブック 初版」，朝倉書店，1987，pp. 84-85

第4章 PDMS-TEOS系有機無機ハイブリッドの電気絶縁特性と耐熱性

4-1 まえがき

有機無機ハイブリッド材料は、有機材料の持つ加工性や柔軟性などの特性と無機材料が持つ高強度や高耐熱性などの特性を兼ね備えた特長を示す可能性から基礎的な面からの研究がなされている⁽¹⁾⁽²⁾。1-1節に述べたように、電力・産業機器には、小型化、低コスト化の実現が要求されていて、単位体積あたりの出力密度増大が課題である。一般に、出力密度の増大は電気機器の電流密度の増大を意味し、導体の発熱をもたらす。つまり、導体の温度を上げることで、機器を小型化・低コスト化できるが、電気絶縁を担う有機材料の耐熱性が上昇温度を制限しているのが現状である⁽³⁾。そこで、高い柔軟性と耐熱性を兼ね備えた材料としてポリジメチルシロキサン (PDMS) 系有機無機ハイブリッド材料を取り上げ、その電気絶縁材料としての可能性を検討した。

PDMS系有機無機ハイブリッド材料は、金属アルコキシドを出発原料とした無機成分とポリジメチルシロキサンを出発原料とした有機成分をゾルゲル法によって合成して得られる。このようなPDMS系有機無機ハイブリッド材料は、柔軟性が高いこととゾル状態では充填剤の混練が容易であることから極めて魅力的な材料である⁽⁴⁾。PDMS系有機無機ハイブリッド材料は1980年代にSchmidtにより報告されたORMOSILS⁽⁵⁾、Wilkesにより報告されたCERAMER⁽⁶⁾に対する研究に端を発する。Huangらは分子量が1,700以下のPDMSを利用して触媒の種類やTEOS量をパラメータとして、透明性や機械的な特性がどのように変化するかについて検討した⁽⁷⁾。その結果、TEOS量が48%、60%の時に均一で伸張性が高いハイブリッド材料が得られることを報告している。短いオリゴマーを用いること、酸触媒の量を最適化することによって相分離を抑制し、均一な特性を得ることができるとしている。MachenzieはPDMSとTEOSのモル比を変えたPDMS-TEOS系ハイブリッド材料を合成し、さらにその中にフェームドシリカを分散する試験を行い、強固なハイブリッドを得ている⁽⁸⁾。気相合成されたフェームドシリカを分散することによって市販されているゴムと比較して高い耐熱性を持つエラストマーが得られることを見出した。片山らは分子量3,000のPDMSと化学修飾した金属アルコキシドを出発原料として化学構造や機械的特性について評価している⁽⁹⁾。その結果、ハイブリッド中に2-3nm程度の金属酸化物クラスターが分散した構造であり、このクラスターがシロキサン結合によってPDMSと結合していることを述べている。さらに、200°Cの窒素雰囲気中で100時間熱劣化させても高い柔軟性を持つことが示されている。

PDMSを有機成分の出発原料としたハイブリッド材料は各種検討されていて、無機成分として、Ti系、Zr系、Si系などがある。この中から本論文では、Si系を選択した。図4-1は、Si系、Ti系、Zr系の各金属アルコキシドあるいはプロポキシドの加水分解、重縮合過程における酸素原子の結合種を液体NMRの強度から検討した図である⁽¹⁰⁾。Si系の場合、反応開始直後から、Si-OHの数が減少し、Si-O-Siの数が増大する。これは、末端のOH基が縮合反応によって架橋していく過程を示していると考えられ、Si-Oのネットワークが形成される過程を示している。溶液中のH₂Oの量が変化しないのは、金属アルコキシドの加水

分解反応に消費されると同時に脱水反応によって生成される H_2O と相殺されるためであると考えられる。一方、Ti系の場合、Ti-O-Ti および Si-O-Si が増大するのに対して、Si-O-Ti の数が大きく減少している。これは、Si-OH と Ti の結合は見られず、 TiO_2 が増大することを示している。Si-O-Si の数が増えている理由としては、Ti系アルコキシドが触媒となり、Si-OH 同士の結合が進んでいることが推測される。これらのことから、Ti系の場合、 TiO_2 が Si-OH と架橋点を形成することはなく、粒子として独立して析出していることが予想される。Zr系についてもTi系と同様の振る舞いを示している。これらの結果から、金属酸化物微粒子を架橋点として PDMS が結合している理想的なハイブリッド材料を得るためには、Si系が最適と考えられる。

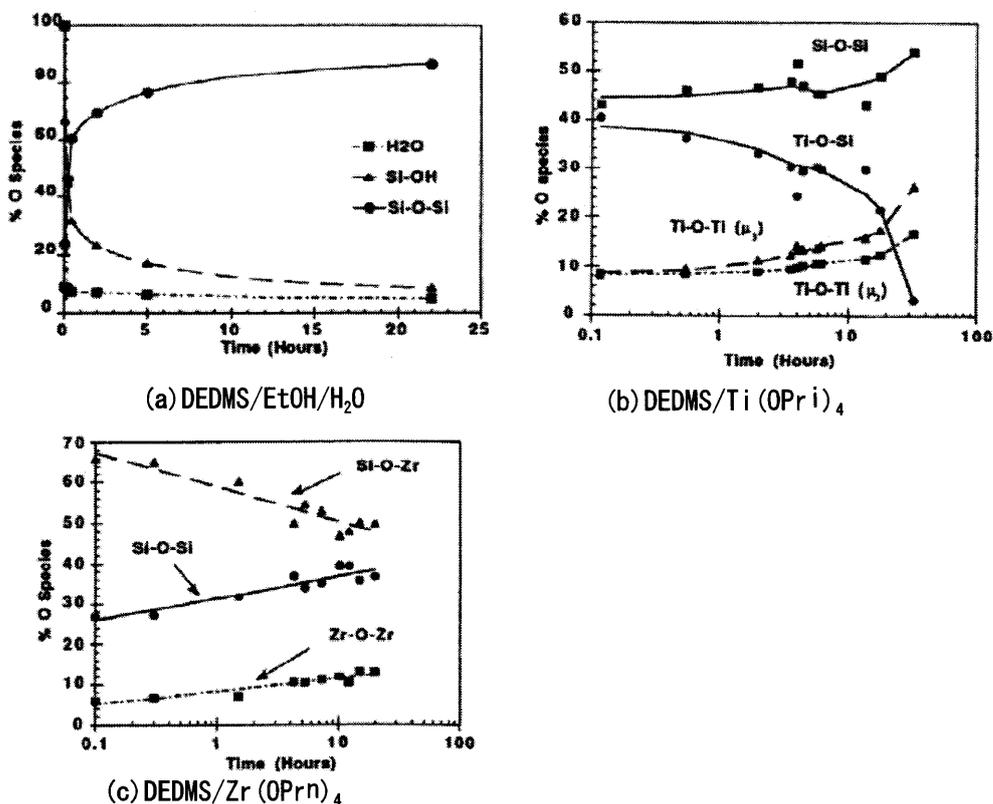


図4-1 Si系、Ti系、Zr系の各金属アルコキシドあるいはプロポキシドの加水分解、重縮合過程における酸素原子の結合種を液体 NMR の強度から検討した図

Si系アルコキシドには、2官能、3官能、4官能のアルコキシドが存在する。図4-2は、ハイブリッド材料の重合度と出発原料の官能基の量の相関を示している⁽¹¹⁾。3官能を利用した場合の重合度が高く、そこから官能基の量が増えるに従って重合度が低下する様子が示されている。PDMSの末端 Si-OH とテトラエトキシシランの4つの官能基の内一つが結合すれば、3官能のPDMSを形成することが可能である。このような理由から、本論文では、主に2官能から4官能までであるアルコキシドの中で、4官能のTEOSを選択し、有機無機ハイブリッドの合成を検討した。

これまで世の中で検討されてきたハイブリッドは、いずれも分子量が 4,200 以下の PDMS を出発原料として用いている。重電機器に使用する電気絶縁材料に必要とされる耐熱性は、所謂長期耐熱性である。長時間高温下に保管されたときの物性変化が小さいことが重要である。長期的な耐熱性を向上させるためには、低分子量のシロキサンを低減し、TEOS 由来のシリカを介しての架橋点を増やすことが有効であると考えられる。分子量が小さな PDMS は、低分子環状シロキサンを含む割合が一層多くなる傾向にある。そこで、有機成分の出発原料として、分子量が 20,000 という従来使用されてきた PDMS より分子量が大きい PDMS を用いることで高い耐熱性を得ることが期待される。しかしながら、分子量が大きい PDMS は、高粘度で TEOS と均一に混ざりにくい。これに対して、比較的高温で混合することによって高分子量の PDMS を用いても均一なゾル液を得る方法が提案された⁽¹²⁾。本章では、この手法を参考に PDMS-TEOS 系有機無機ハイブリッド材料を合成し、その耐熱性と電気絶縁性について議論した。

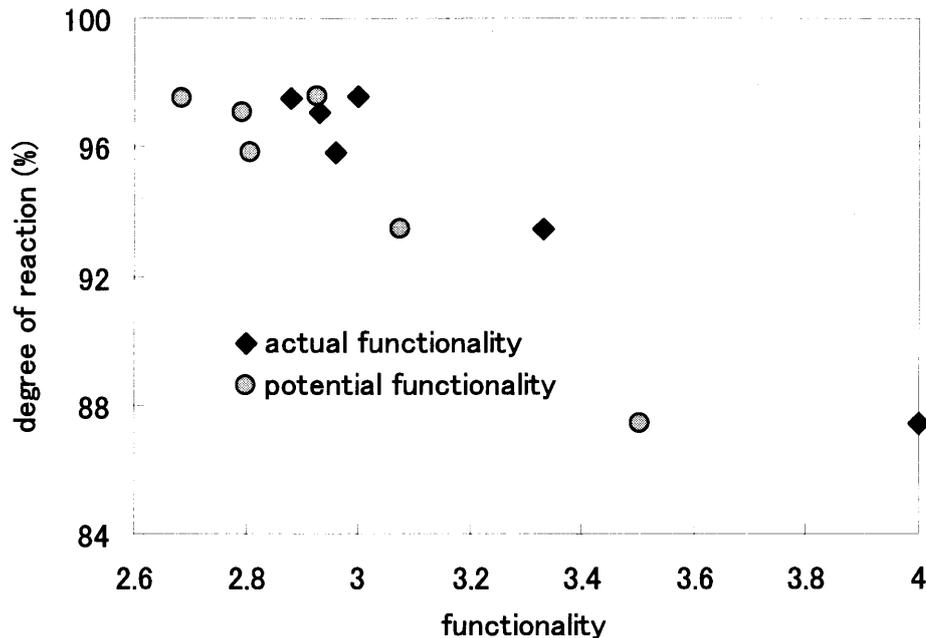


図 4-2 ハイブリッド材料の重合度と出発原料の官能基の量の相関

4-2 用いた材料と試料の作製方法および試験方法

4-2-1 用いた材料と試料の作製方法

PDMS 系有機無機ハイブリッド材料は、ゾルゲル法により合成した。無機成分の前駆体として金属アルコキシドであるテトラエトキシシラン (TEOS: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を用い、有機成分の前駆体として両末端にシラノール基を持つポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いた。分子量は平均で 20,000 と大きいですが、分布があり、低分子量成分も含んでいる。

ゾルの作製方法を図4-3に示す。また、合成に用いた原材料のモル比を表4-1に示す。PDMS、TEOS および 2-エトキシエタノール ($C_4H_{10}O_2$) を表4-1に示すモル比で混合し、A液を得た。また、酢酸 (CH_3COOH)、水 (H_2O) および $C_4H_{10}O_2$ を表4-1に示すモル比で混合し、B液を得た。A液をホットマグネチックスターラーで攪拌しながら $90^{\circ}C$ まで加熱し、そこでB液を少量ずつ滴下し、全量滴下後30分間で加熱を停止し攪拌しながら室温まで冷却してハイブリッドゾルを調製した。以上の工程は湿度20%以下に保たれたグローブボックス内にて行った。調整したゾルはテフロン製シャーレに流し込み、アルミホイルで蓋をした簡易密閉状態にて $150^{\circ}C$ 24時間でゲル化させた後 $250^{\circ}C$ 5時間硬化させ、ハイブリッドシートを作製した(図4-4)。ここで、硬化時間が機械的、電気的特性に与える影響を評価するために、 $250^{\circ}C$ で24時間加温した試料も作製した。ただし、TEOSを含まないPDMS単体のときは、図4-4の温度条件では十分に硬化できなかったことから、 $250^{\circ}C$ での硬化時間を24時間とした。

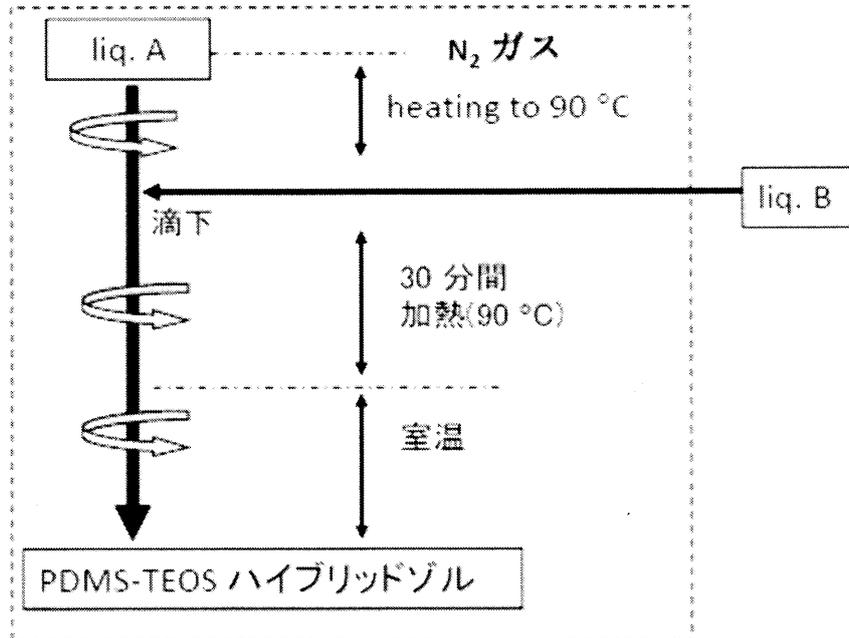


図4-3 ゾル液の作製方法

表4-1 合成に用いた原材料のモル比

	材料	化学式	分子量	モル比
liq. A	PDMS		20.000	0.1
	TEOS	$Si(OC_2H_5)_4$	208.33	1
	2-ethoxy ethanol	$C_4H_{10}O_2$	90.1	2
liq. B	water	H_2O	18	4
	acetic acid	CH_3COOH	60.65	0.05
	2-ethoxy ethanol	$C_4H_{10}O_2$	90.1	1

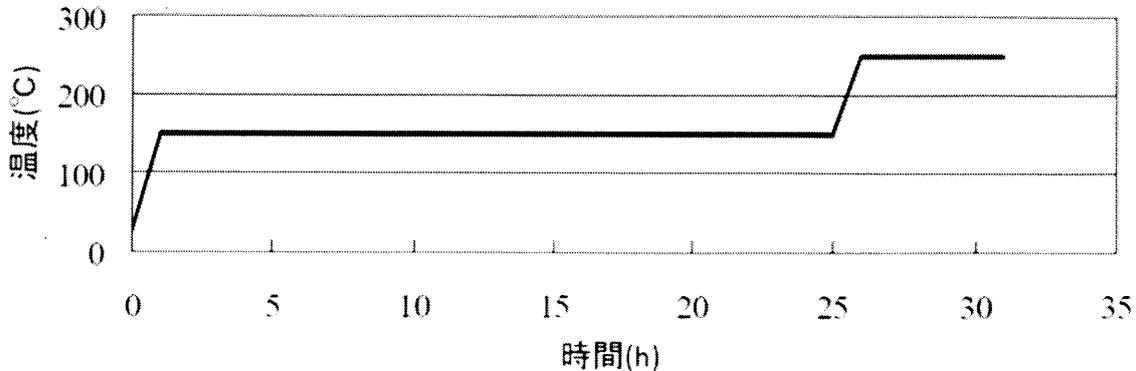


図4-4 硬化条件

4-2-2 ゲル分率の測定方法

作製した試料の合成状態を確認する手法として、ゲル分率を測定した。試料を有機溶媒であるトルエン中に 24 時間室温にて浸漬し、取り出して乾燥させた後に質量を測定した。浸漬前後の質量の変化よりゲル分率を算出した。

4-2-3 電気特性の測定方法

電気的特性として、比誘電率、誘電損率、体積抵抗率および絶縁破壊強度を測定した。比誘電率および誘電損率は PRECISION CAPACITANCE MEASUREMENT SYSTEM 1621 型 (General Radio 社製)、体積抵抗率は 6430 SUB-FEMTOAMP REMOTE Source Meter (KEITHLEY 社製) により測定した。測定値は 15 分値を採用した。なお、体積抵抗率測定時の印加電圧は約 180V である。これらの測定には、膜厚約 500 μm の試料を用いた。電極は、シリコングリースを薄く塗り、アルミ箔を切り抜いて配置した。絶縁破壊強度は、球 (直径 5.5mm) - 平板 (直径 50mm) 電極で短時間昇圧法にて測定した。破壊試験はフロリナート (FluorinertTM) 中で行い、昇圧速度は 2kV/sec.、周波数は 50Hz であり、測定に用いた試料は約 1mm の厚みである。

4-2-4 熱特性の測定方法

示差操作熱分析 (DSC) 装置 DSC6200 (Seiko Instruments 社製) を用いて、硬化材料の熱分析を行った。試料は約 10mg で、アルミニウムパンを用いて測定した。初めに試料を -150°C まで 3°C/分で冷やし、装置を安定させるために 30 分間放置した後、3°C/分で昇温しながら測定した。

熱重量減少は、TGA/DTA6200 (Seiko Instruments 社製) を用いて測定した。空気中で 2°C/分で昇温しながら 500°C まで測定した。

4-2-5 長期耐熱性の測定方法

長期的な熱劣化特性を評価するために、等温加熱劣化時の重量減少を測定した。180°C、200°Cおよび 220°Cでの重量を測定し、初期の重量を基準として熱重量減少率を算出した。なお質量の測定は、室温で行った。水分の影響を取り除くために、120°Cの雰囲気中で1時間以上加熱した後、取り出して1分後の値を測定値とした。

4-2-6 化学構造の分析方法

化学構造分析は、NMR (Chemagnetics 社製 CMX-400) および TPD-GCMS (Agilent Technologies 社製 5973N) により行った。NMR は、 ^{29}Si に注目し、DD/MAS 法を用いて行った。パルス幅は $5\mu\text{s}$ 、600 秒間積算して測定値とした。

短時間で昇温した際の分解ガスを分析するために TPD-GCMS を用いた。500°Cまで 10°C/分で昇温し、60mL/分のヘリウムを流しながら測定した。分解ガスを捕捉するカラムは Ultra Alloy-DX30 (0.25mm×30m) を使用し、-196°Cで分解ガスを捕捉した。

低温での分解ガスを検出するために、ガスクロマトグラフを用いて 35°C~200°Cまで 50°C/分で昇温したときの分解ガスを計測した。0.5mL/分のヘリウムを流しながら、捕捉した分解ガスを 150°C5 分間加熱し分解ガスの同定を行った。

4-2-7 機械的特性の測定方法

機械的特性は室温にて引っ張り試験機 (島津製 AGS-J) を用いて測定した。試験片は、図 4-5 に示すように、JIS6251 に準拠したダンベル状である。引っ張り速度は 500mm/分である。

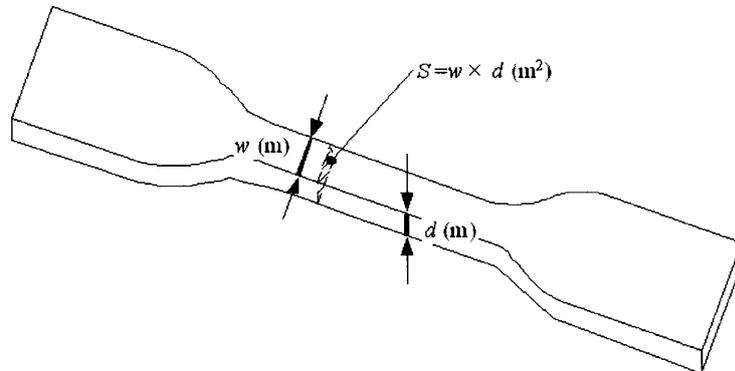


図 4-5 引っ張り試験サンプルの形状

4-3 実験結果

4-3-1 PDMS-TEOS 系ハイブリッドおよび PDMS 単体の化学構造

ハイブリッドおよび PDMS 単体のゲル分率は、それぞれ、92%および 95%であった。PDMS 単体のゲル分率がハイブリッドと比較して高いのは、PDMS 単体では、硬化が十分に進まなかったので 250°Cでの硬化時間を長くした影響であると考えられる。

図4-6は、PDMS-TEOSハイブリッドとPDMS単体に対して行った ^{29}Si の固体NMRチャートを示す。両者の差は見られず、いずれにも、PDMSのジメチルシロキサン中のSi原子に由来する-22ppm付近のケミカルシフトが観測された。表4-2に示すように、TEOS由来のピークは、-80~-110ppm付近に現れることが予測されたが図4-7には見られない。ゾルゲル法による合成反応を液体NMRで測定した結果については、これまで報告があり、TEOSの水酸化による-80~-110ppm付近のピークの変化やPDMSとTEOSの化学結合に伴う-17.6ppm付近のピークが現れるとされている⁽¹⁴⁾。今回の測定でこれらの予測されるピークが観測されない理由は次のように考えている。ケミカルシフトを観測した報告では、1,700や500程度の低分子量のPDMSを使用していて、さらに、TEOSのPDMSに対するモル比率も高い。一方で、今回用いているハイブリッドでは、分子量20,000という高い分子量のPDMSを出発原料とし、さらに、TEOS/PDMSのモル比率も10程度である。ハイブリッドを特徴付けるTEOS由来のケミカルシフトは、TEOSの比率が極めて小さいため観測されなかったと考えている。

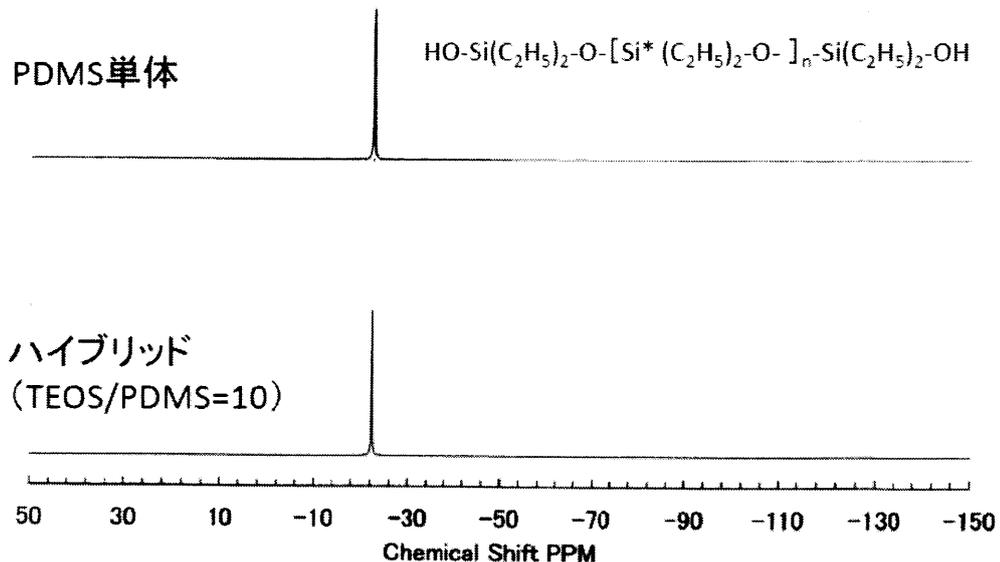


図4-6 PDMS-TEOSハイブリッドとPDMS単体に対して行った ^{29}Si の固体NMRチャート

表4-2 PDMS-TEOS系ハイブリッドで予測されるケミカルシフト

	$-\delta\text{ppm}$	Chemical Formula
<i>D</i>	20.1-22.0	$\text{HO-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-O-}[\text{Si}^*(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-O-}]_n\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-OH}$
<i>Q0</i>	79.0-82.0	$\text{Si}^*(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
<i>Q1</i>	85.0-89.0	$\text{Si}^*(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{-O-Si}$
<i>Q2</i>	91.0-97.0	$\text{Si}^*(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{-O-Si}_2$
<i>Q3</i>	100.0-103.0	$\text{Si}^*(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{-O-Si}_3$
<i>Q4</i>	108.0-110.0	$\text{Si}^*\text{-O-Si}_4$

Each peak shows Si*

4-3-2 PDMS-TEOS系ハイブリッドの熱特性

図4-7は、PDMS-TEOS系ハイブリッドとPDMS単体のDSC曲線を示す。ハイブリッド、PDMS単体ともに -130°C から -115°C の範囲にガラス転移による見られる変極点が存在する。ガラス転移点前後の曲線を外挿するとガラス転移点は、PDMS単体が -122°C 、ハイブリッドが -121°C であり、報告されている -123°C と一致する⁽¹⁵⁾。

PDMS単体の曲線には、 -85°C 付近に発熱ピーク、 -50°C 付近に吸熱ピークが観測される。それぞれ、架橋していない低分子量のPDMS（以下、Free PDMSと記述する）の結晶化とFree PDMSの結晶熔融に伴うピークであり、架橋密度が増大するに従って消失する。図4-6に示したPDMS-TEOS系ハイブリッドの曲線においても、 -85°C および -50°C 付近のピークは観測されていないことから、TEOSが導入されることによって架橋が進んだと考えられる。

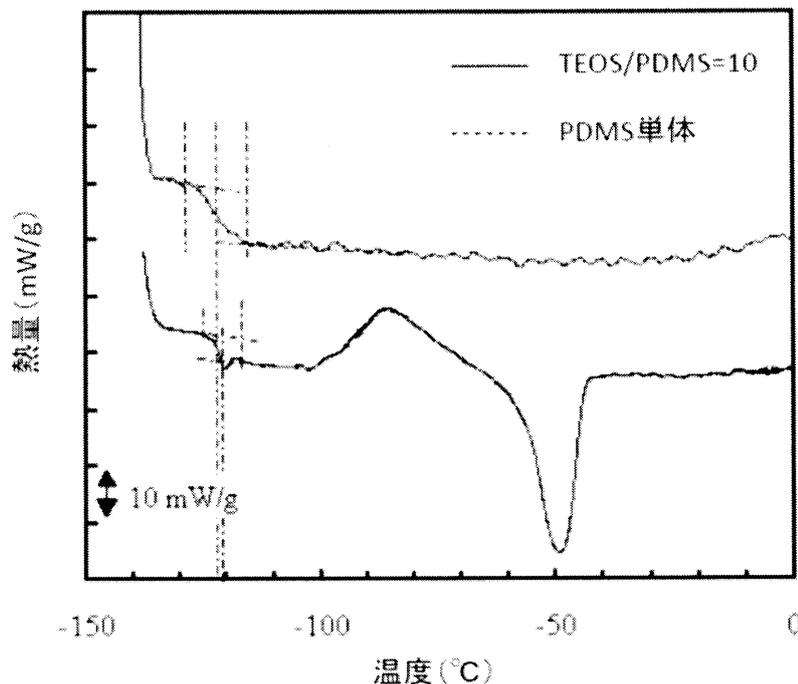


図4-7 PDMS-TEOS系ハイブリッドとPDMS単体のDSC曲線

図4-8は、ハイブリッド材料とPDMS単体のTGA曲線を示す。いずれの試料も 250°C 付近から急激な重量減少を示した。PDMSが 460°C 付近まで減少し続け、 500°C に64%程度になるのに対して、ハイブリッド材料では、 440°C 以上では減少がとまり、PDMS単体と比較して10%程度残存率が高かった。 300°C 以上の温度領域において、シロキサンのメチル基が分解することが知られている。今回の結果においても、 300°C 以上の減量は、メチル基の分解によるものと考えられ、TEOS導入によってそれが抑制されていることが予想される。

シリコンゴムの熱分解は、2つのプロセスで進むと考えられる。一つには、三次元架橋が進み、硬くなっていくプロセスと、二つには低分子量の環状シロキサン化することによって柔らかくなるプロセスである。三次元架橋が進むと最終的にはシリカになることが知

られている。ハイブリッド材料中では、微細なシリカが三次元的にネットワークを形成していることが予想され、そのため、PDMS 単体と比較すると残存率が 10%程度高くなったと考えられる。図 4-8 中において、200°C~250°Cの範囲では、ハイブリッド材料と PDMS 単体の変化率はほとんど同等である。

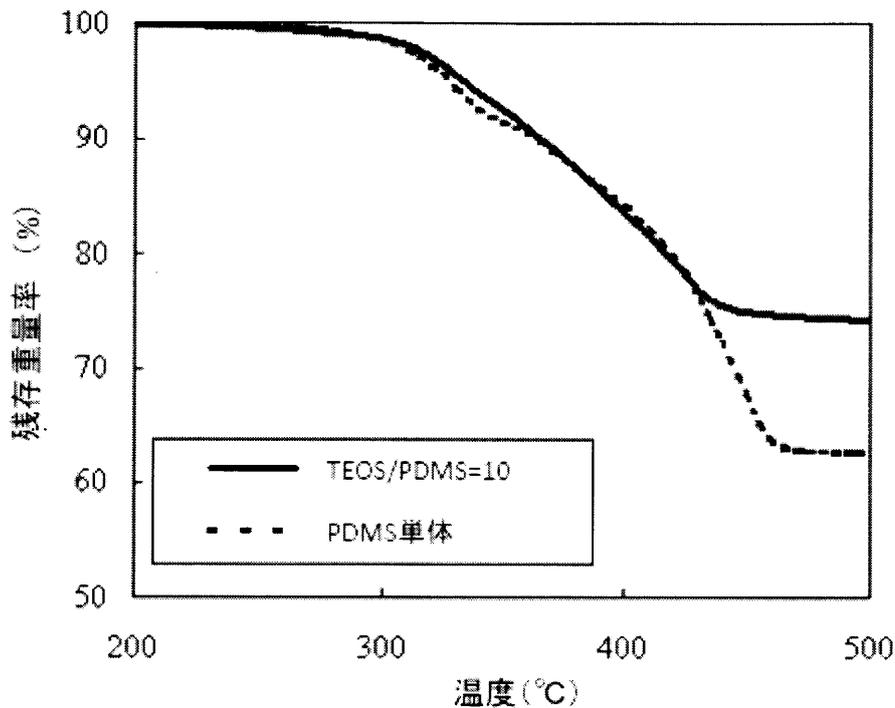


図 4-8 ハイブリッド材料と PDMS 単体の TGA 曲線

350°C以上の領域での熱分解は、TPD-MS を用いて分析した。図 4-9 は、トータルイオンのプロファイルを示す。分解ガスの結果からも 350°C以上におけるガスの増大が見られる。PDMS 単体において、イオン強度の増大は 350°C以上で観測された。一方で、ハイブリッド材料は 400°C付近にピークがあり、PDMS 単体と比較するとその強度は小さい。このことからハイブリッド材料では 350°C以上での分解が抑制されていることが示され、メチル基の熱分解によると考えられる。

工業材料分野においては、短期的な耐熱性よりも長期的な耐熱性が重視される場合が多い。そこで、長期耐熱性を等温熱劣化中の熱重量変化として計測した。図 4-10 は、ハイブリッド材料と PDMS 単体の空气中 200°Cでの熱劣化の違いを示す。480 時間経過後の重量変化は、3%程度であった。この変化量は、重電機器によく使用されるエポキシ樹脂と比較すると小さく、高い熱安定性を持つと推測される。

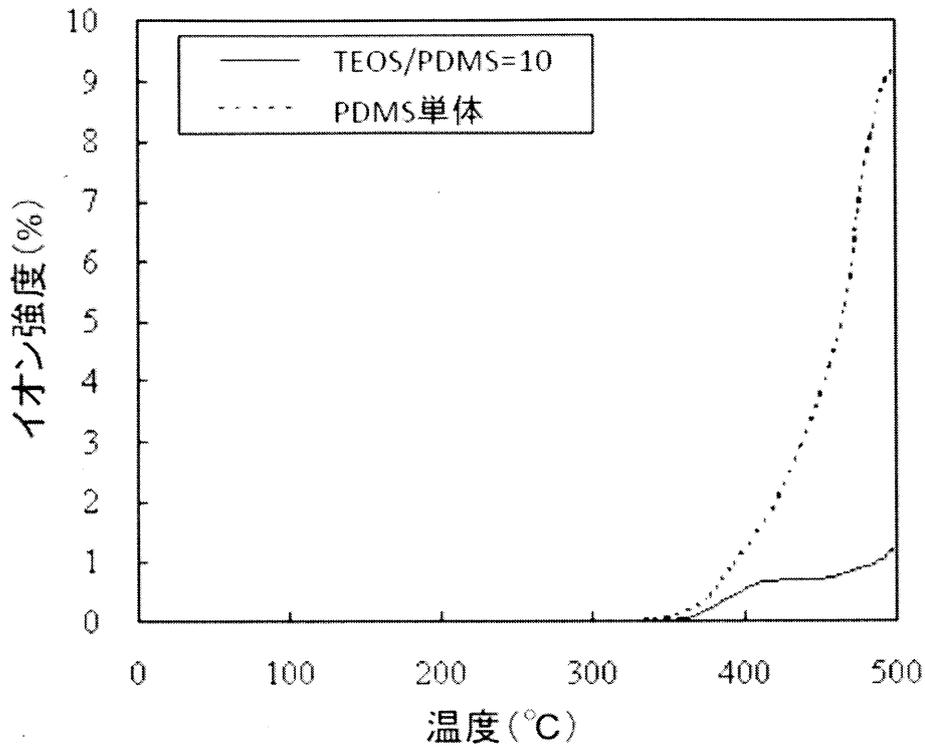


図4-9 トータルイオンのプロファイル

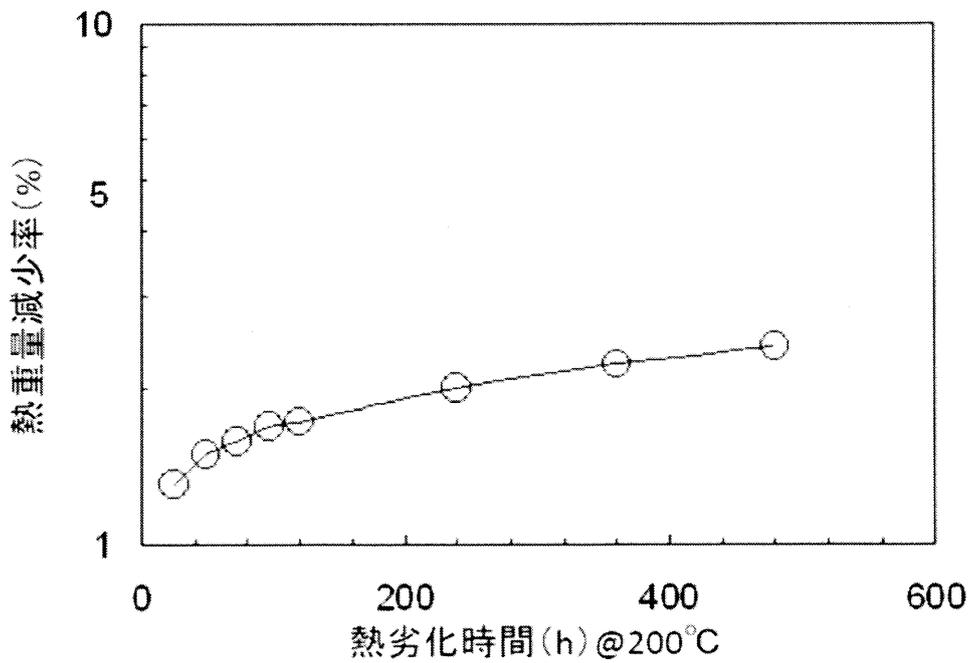


図4-10 ハイブリッド材料とPDMS単体の空气中200°Cでの熱劣化の違い

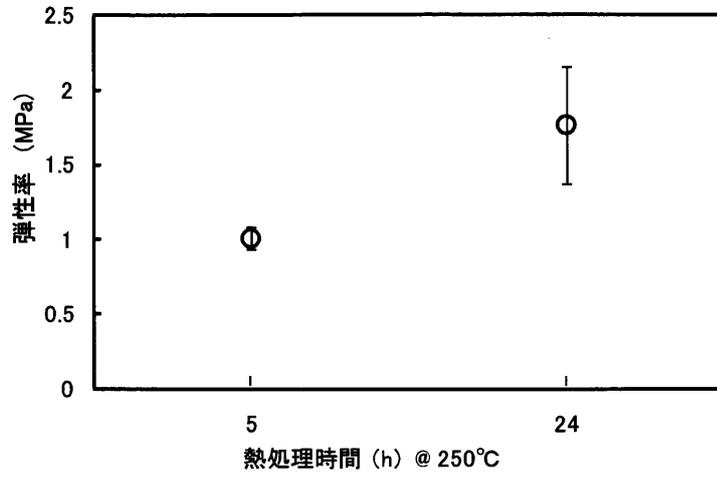
4-3-3 熱処理時間による電気絶縁性と機械特性の変化

表4-3は、ハイブリッド材料の熱処理時間を変えたときの電気絶縁特性と機械特性の変化を示す。図4-11は、機械特性の熱処理時間による違い、図4-12は、電気絶縁特性の熱処理時間による違いをそれぞれ示す。電気絶縁特性として、体積抵抗率 ρ 、比誘電率 ϵ_r' および誘電正接 $\tan \delta$ (1kHz)を測定した。250°Cでの熱処理を5時間と24時間とした2種類のサンプルで比較した。熱処理時間を長くすると、比誘電率が1割程度上昇した。この変化は、熱処理時間を長くすることによって、架橋が進むことを示している。これに伴い、弾性率も倍近く上昇し、変わって、破断伸びが半分程度になった。体積抵抗率は、熱処理時間を長くすると高くなった。この変化は、誘電損率の減少にも見られる。この変化は、印加電圧が非常に低いこと ($4 \times 10^5 \text{V/m}$) を考えると、ショットキーやトンネリングなどの電子伝導ではなく、イオン伝導の変化によると予想される。体積抵抗率の増大や誘電損率の減少は、イオンキャリアの消失や架橋密度が増大することによる移動度の減衰によると考えられる。

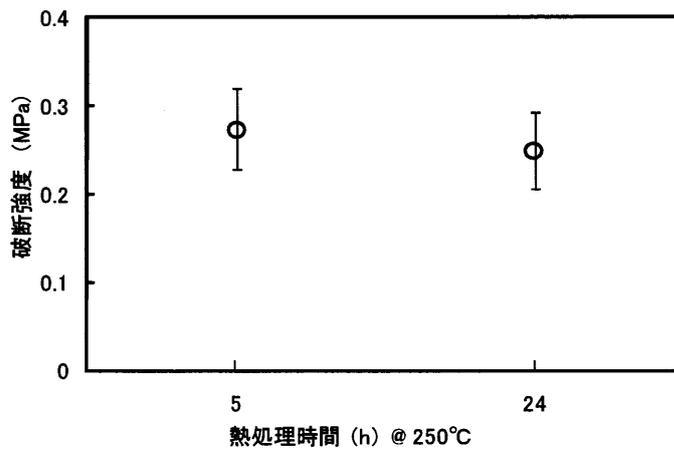
シリコンオイルに対して、200°C以上の温度領域で保管すると側鎖にあるメチル基が分解され、架橋点が増大することにより、粘度が上昇することが知られている。同様の変化は、シリコンゴムに対しても報告があり、高温雰囲気下で硬く脆くなることが知られている。今回のハイブリッドに対しての250°C24時間の熱処理による変化は同様の変化であると考えている。

表4-3 ハイブリッド材料の熱処理時間を変えたときの電気絶縁特性と機械特性の変化

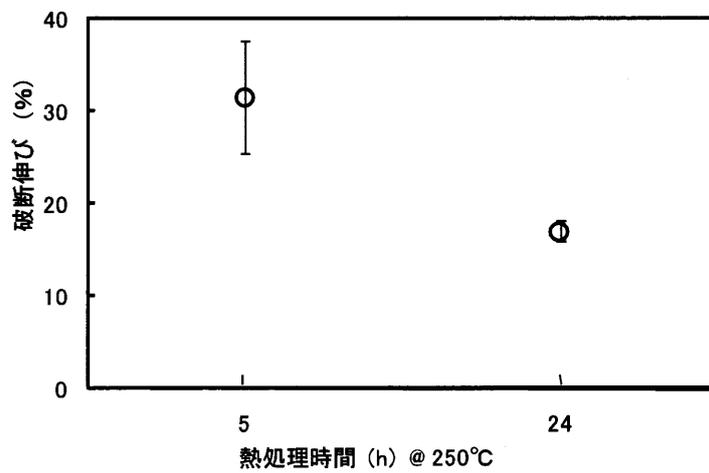
		電気的特性			機械的特性		
		$\log \rho$ ($\Omega \cdot \text{m}$)	ϵ_r' @ 1kHz	$\tan \delta$ ($\times 10^{-5}$) @ 1kHz	弾性率 (MPa)	破断強度 (MPa)	破断伸び (%)
熱処理時間 (250°C)	5h	12.9 ± 0.5	2.9 ± 0.3	17 ± 4	1.00 ± 0.07	0.27 ± 0.05	32 ± 7
	24h	13.7 ± 0.5	3.2 ± 0.2	5.5 ± 0.6	1.8 ± 0.4	0.25 ± 0.04	17 ± 2



(a) 弾性率

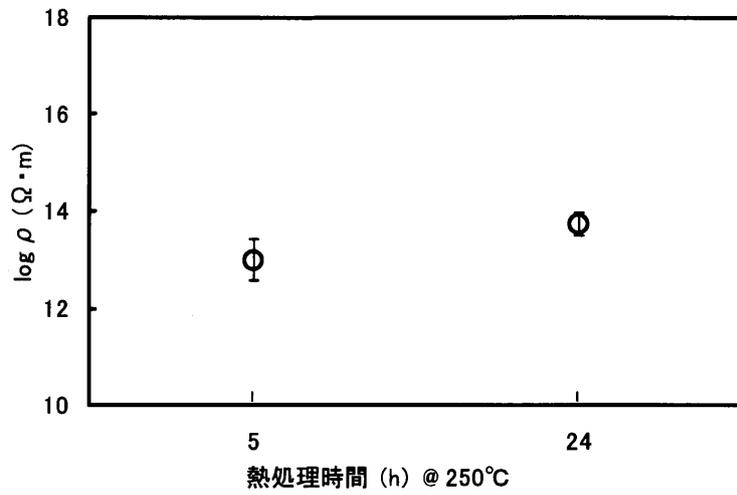


(b) 破断強度

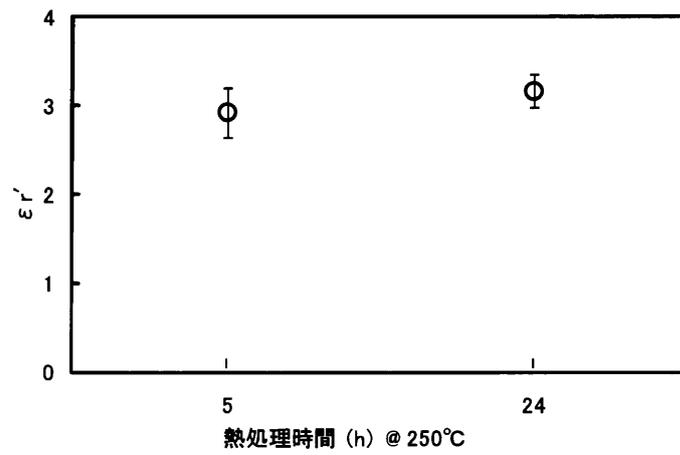


(c) 破断伸び

図4-1-1 機械特性の熱処理時間による違い



(a) 体積抵抗率



(b) 比誘電率

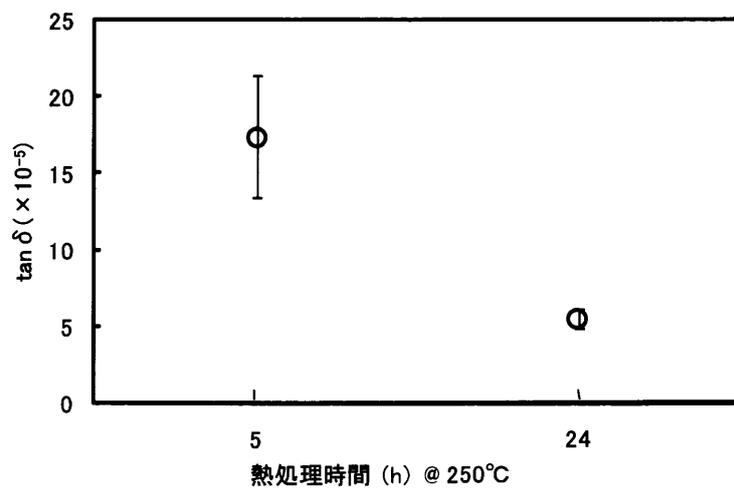
(c) $\tan \delta$

図 4-12 電気絶縁特性の熱処理時間による違い

4-3-4 熱劣化に伴う電気絶縁性と機械特性の変化

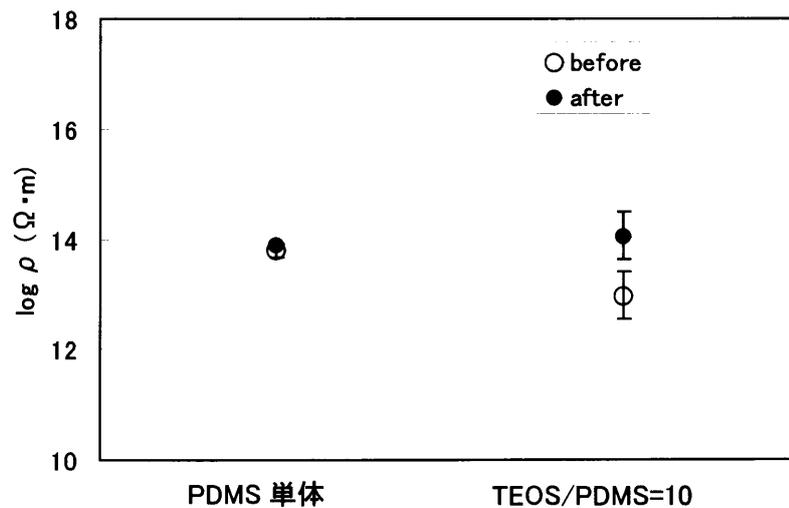
表4-4は、ハイブリッド材料とPDMS単体それぞれを200°C480時間等温劣化した時の電気絶縁特性と機械特性の変化を示す。図4-14はハイブリッド材料とPDMS単体それぞれを200°C480時間等温劣化した時の電気絶縁特性の変化、図4-15はハイブリッド材料とPDMS単体それぞれを200°C480時間等温劣化した時の機械特性の変化をそれぞれ示す。電気絶縁特性として、体積抵抗率 ρ 、比誘電率 ϵ_r' および誘電正接 $\tan\delta$ (1kHz)を測定した。比較として、重電機器で良く使用されるエポキシ樹脂のデータも併記した。比誘電率は、熱劣化前後ともにハイブリッド材料、PDMS単体ともに大きな違いはなく、熱劣化に伴い若干の増大が観測された。この変化は、前項の熱処理時間を長くしたときと同様、架橋密度が増大することによると考えられる。一方、熱劣化前において、ハイブリッド材料の体積抵抗率はPDMS単体と比較して低く、ハイブリッド材料の誘電正接はPDMS単体と比較して大きい。この差は、ハイブリッド材料のイオンキャリア濃度やキャリア移動度がPDMS単体と比較して高いためと考えられる。熱劣化後は、ハイブリッド材料とPDMS単体は、ほぼ同じ値を示し、熱劣化により電気抵抗率の増大、誘電正接の減少が観測された。この変化は、熱処理時間を長くしたときの変化と同様である。絶縁破壊強度は熱劣化前後で大きな変化は見られなかった。

熱劣化前のハイブリッド材料は、PDMS単体と比較して、弾性率が低く、破断伸びが大きい。ここで、ハイブリッド材料とPDMS単体の硬化条件が異なっていることに注意が必要である。ハイブリッド材料は、240°C5時間であるのに対して、PDMS単体は24時間かけて硬化処理を行っている。熱劣化前において、ハイブリッド材料と比較して、PDMS単体の弾性率が高く、破断伸びが小さい理由は、硬化条件の違いである可能性も考える必要がある。熱劣化により、ハイブリッド材料とPDMS単体ともに弾性率と破断強度の上昇、破断伸びの低下が観測された。この変化は、反応が進むことによる架橋密度の増大が要因と考えられる。エポキシ樹脂の値を比較すると、ハイブリッド材料は、比誘電率が低く、誘電正接が小さい。この点は、電気絶縁材料として適している。一方、機械的特性では、弾性率が低く伸びはあるもののもろい特性を持つ。このような点は、フィラーの充填によって改善される可能性もあるので、このような観点からの研究が必要と考えている。

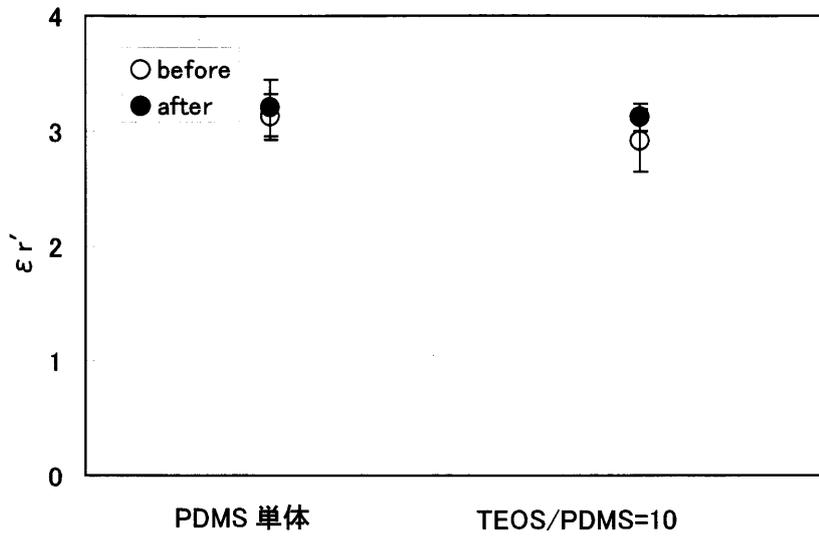
表4-4 ハイブリッド材料と PDMS 単体それぞれを 200°C480 時間等温劣化した時の電気絶縁特性と機械特性の変化

		電気絶縁特性				機械特性		
		$\log \rho$	ϵ_r'	$\tan \delta$ ($\times 10^{-5}$)	絶縁破壊強度 (kV/mm)	弾性率 (MPa)	破断強度 (MPa)	破断伸び (%)
PDMS 単体	劣化前	13.8 ± 0.2	3.1 ± 0.2	8 ± 4	25.1 ± 3.9	1.9 ± 0.3	0.23 ± 0.01	15 ± 9
	劣化後	13.90 ± 0.02	3.2 ± 0.3	5.1 ± 0.2		2.4 ± 0.4	0.25 ± 0.2	10 ± 5
ハイブリッド材料	劣化前	12.9 ± 0.5	2.9 ± 0.3	17 ± 4	25.4 ± 3.8	1.00 ± 0.07	0.27 ± 0.05	32 ± 7
	劣化後	14.0 ± 0.5	3.1 ± 0.2	4.9 ± 0.2	26.1 ± 3.2	2.1 ± 0.3	0.5 ± 0.2	22 ± 8
イキシ		13-4.3	3.4-4.7 ^{a)}	200-800 ^{a)}	12-15 ^{a)}	1400-3000	28-91	1-3

a) 50Hz のデータ



(a) 体積抵抗率



(b) 比誘電率

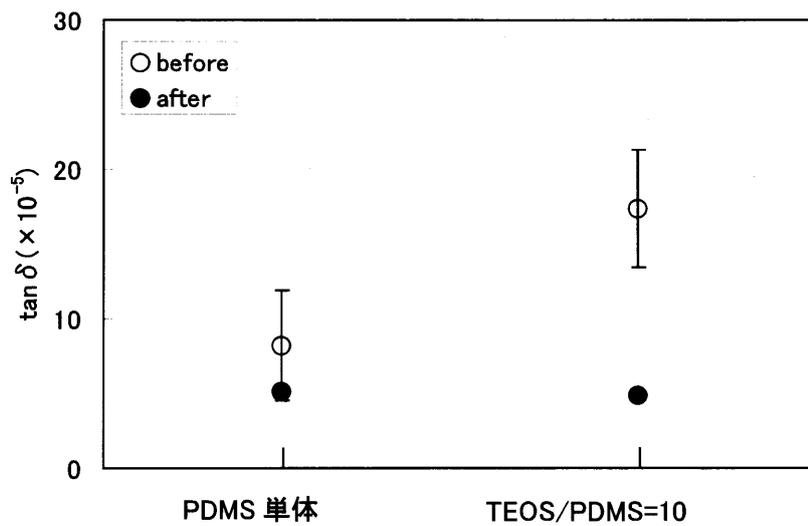
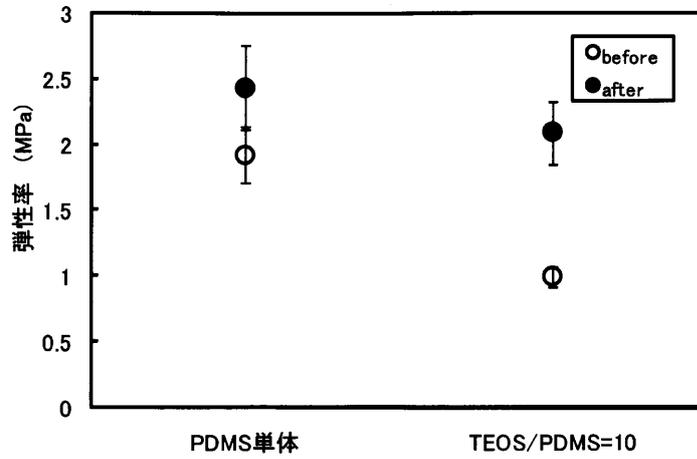
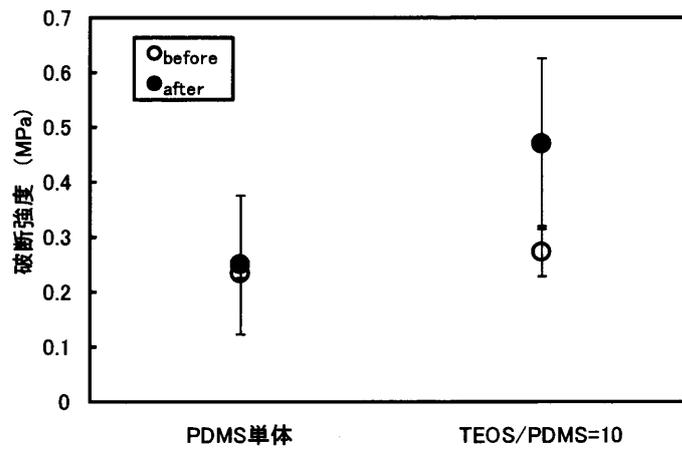
(c) $\tan \delta$

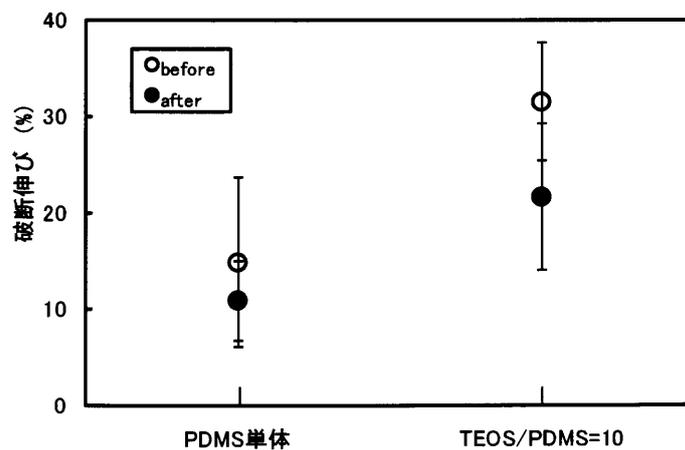
図4-14 ハイブリッド材料とPDMS単体それぞれを200°C480時間等温劣化した時の電気絶縁特性の変化



(a) 弾性率



(b) 破断強度



(c) 破断伸び

図4-15 ハイブリッド材料とPDMS単体それぞれを200°C480時間等温劣化した時の機械特性の変化

4-4 第4章のまとめ

分子量 20,000 の PDMS と TEOS を出発原料とした有機無機ハイブリッドを合成し、PDMS のみで硬化させた材料と物性比較を行った。その結果、ハイブリッド材料は高い耐熱性を持ち、電気絶縁材料として使用可能な電気絶縁性を有していることが明らかになった。一方で、機械的な特性に関しては、柔軟性は高いが脆い性質を持ち、熱劣化させると弾性率、破断強度が上がり、破断伸びが低下する。この点の改善が、ハイブリッド材料の実用化に必要なである。

第4章の参考文献

- (1) M. Ochi, R. Takahashi and A. Terauchi: "Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids", *Polymer*, Vol. 42, pp. 5151-5158 (2001)
- (2) J. D. Mackenzie, Q. Huang and T. Iwamoto: "Mechanical Properties of Ormosils", *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, Vol. 7, pp. 151-161 (1996)
- (3) 佐藤, 中村, 幡野: 「世界最大容量水素間接冷却タービン発電機」, *東芝レビュー*, Vol. 59, NO. 2, pp. 62-65 (2004)
- (4) 信藤, 小西, 中村, 神谷: 「ZTP-PDMS系有機-無機ハイブリッド材料-複合化による機能化-」, *電気情報通信学会有機エレクトロニクス研究会*, OME2003-102, pp. 25-29 (2003-11)
- (5) H. Schmidt: "New Type of Non-Crystalline Solids Between Inorganic and Organic Materials", *J. Non-Cryst. Sol.*, Vol. 73, pp. 681-691 (1985)
- (6) G. L. Wilkes, B. Orlor and H. H. Huang: "Ceramers: Hybrid Materials Incorporating Polymeric/Oligomeric Species into Inorganic Glasses Utilizing a Sol-Gel Approach", *Polymer Prep.*, Vol. 26, pp. 300-302 (1985)
- (7) H. Huang, B. Orlor and G. L. Wilkes: "Structure-Property Behavior of New Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Species into Sol-Gel Glasses. 3. Effect of Acid Content, Tetraethoxysilane Content, and Molecular Weight of Poly(dimethylsiloxane)", *Macromolecules*, Vol. 20, pp. 1322-1330 (1987)
- (8) J. D. Mackenzie, Q. Huang and T. Iwamoto: "Mechanical Properties of Ormosils", *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, Vol. 7, pp. 151-161 (1996)
- (9) S. Katayama, Y. Kubo and N. Yamada: "Characterization and Mechanical Properties of Flexible Dimethylsiloxane-Base Inorganic/organic Hybrid Sheets", *J. Ceram. Soc.*, Vol. 85, pp. 1157-1163 (2002)
- (10) F. Babonneau: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 346, pp. 949-960 (1994)
- (11) R. H. Glaser and G. L. Wilkes: *J. Non-Cry. Solids*, 113, p. 73 (1989)
- (12) 信藤, 菱田, 杉浦, 中村, 神谷: 「ゾルゲル法による有機-無機ハイブリッド膜の電気

物性 (Ⅲ)」, 平成 16 年度電気学会全国大会講演論文集, #2-082 (2004)

- (13) S. Katayama, Y. Kubo and N. Yamada : “Characterization and Mechanical Properties of Flexible Dimethylsiloxane–Base Inorganic/organic Hybrid Sheets” , J. Ceram. Soc., Vol. 85, pp. 1157–1163 (2002)
 - (14) T. Iwamoto, K. Morita and J. D. Mackenzie : “Liquid State ^{29}Si NMR Study on the Sol–Gel Reaction Mechanisms of Ormosils” , J. Non–Cryst. Solids, Vol. 159, pp. 65–72 (1993)
 - (15) N. Yamada, I. Yoshinaga and S. Katayama : “Synthesis and Dynamic Mechanical Behaviour of Inorganic–Organic Hybrids Containing Various Inorganic components” , J. Mater. Chem., Vol.7, No. 8, pp. 1491–1495 (1997)
-

第5章 PDMS/TEOS モル比を変えた PDMS-TEOS 系有機無機ハイブリッドの電気絶縁特性と耐熱性

5-1 まえがき

第4章で述べたように、PDMS 単体に対して、ハイブリッド材料は、高い熱安定性を示した。ハイブリッド材料は、優れた電気絶縁性を持つが、機械的な特性に関しては、改善する余地がある。本章では、出発原料の内、無機成分に対応するテトラエトキシシランと有機成分のポリジメチルシロキサンのモル比率を変えて、合成した有機無機ハイブリッドの電気的、熱的、機械的特性を評価する。

5-1 用いた材料および試料の作製方法および試験方法

5-1-1 試料の作製方法

PDMS 系有機無機ハイブリッド材料は、ゾルゲル法により合成した。無機成分の前駆体として金属アルコキシドであるテトラエトキシシラン (TEOS : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を用い、有機成分の前駆体として両末端にシラノール基を持つ平均分子量 20,000 のポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いた。

ゾルの作製方法は第4章と同様である。また、合成に用いた原材料のモル比を表5-1に示す。PDMS、TEOS および 2-エトキシエタノール ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$) を表5-1に示すモル比で混合し、A 液を得た。また、酢酸 (CH_3COOH)、水 (H_2O) および $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ を表5-1に示すモル比で混合し、B 液を得た。A 液をホットマグネチックスターラーで攪拌しながら 90°C まで加熱し、そこで B 液を少量ずつ滴下し、全量滴下後 30 分間で加熱を停止し攪拌しながら室温まで冷却してハイブリッドゾルを調製した。以上の工程は湿度およそ 20% 以下に保たれたグローブボックス内にて行った。調整したゾルはテフロン製シャーレに流し込み、アルミホイルで蓋をした簡易密閉状態にて 4-1-1 項と同じ温度条件により硬化させ、ハイブリッドシートを作製した。ただし、TEOS を含まない PDMS 単体のときは、その温度条件では十分に硬化できなかったことから、250°C での硬化時間を 24 時間とした。

表5-1 合成に用いた原材料のモル比

	材料	化学式	分子量	モル比
liq.A	PDMS		20,000	0.1, 0.2, 0.5, 1
	TEOS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	208.33	1
	2-ethoxyethanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	90.1	2
liq.B	water	H_2O	18	4
	acetic acid	CH_3COOH	60.65	0.05
	2-ethoxyethanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	90.1	1

5-1-2 短期耐熱性評価の試験方法

TGA を用いて短期間の耐熱性を評価する。熱重量減少は、TGA/DTA6200 (Seiko Instruments 社製) を用いて測定した。不活性ガス中で TGA を用いた熱重量変化を測定すると、図 5-1 で示すように、100%から 0%までの 1 段での熱重量変化を示すことが知られている。このような 1 段での熱重量変化が、アレニウスの一次反応に対応すると仮定すれば、Kissinger らにより提唱された手法⁽¹⁾を用いて、TGA による熱重量変化の曲線から材料の活性化エネルギーが算出できる。アレニウスの反応速度論の式より、

$$dc/dt=(1-c)^n \exp(-E/RT) \quad \dots (5-1)$$

と表される。ここで、 c は、反応系の濃度。 n は、反応次数。 E は活性化エネルギー。 R は気体定数。 T は反応時の絶対温度を示す。系の温度が $r=dT/dt$ で変化するとき、

$$dc/dt=r(dc/dT)=(1-c)^n A \exp(-E/RT) \quad \dots (5-2)$$

が初期条件 $(1-c)_{t=0} = 1$, $T_{t=0} = T_a$ (アンビエント) の元に成立する。

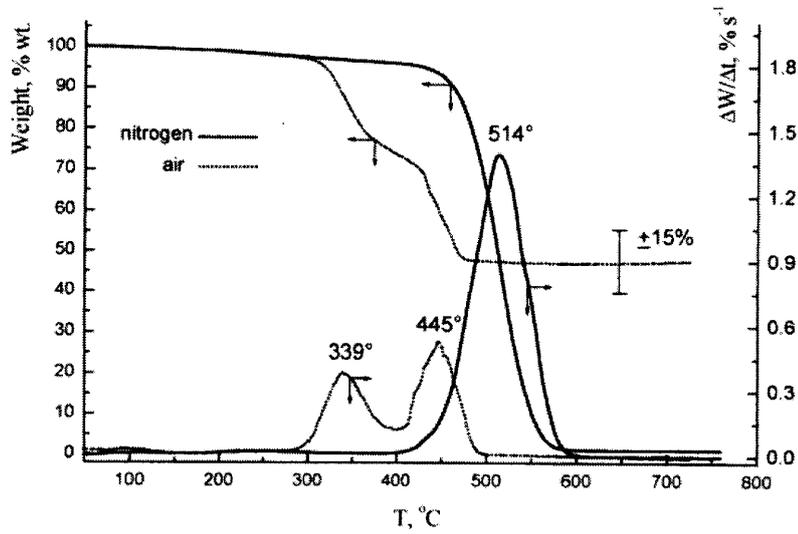
ここで、特に、 c の変化量が最大となる点、すなわち、

$$d^2(1-c)/dt^2=0 \quad \dots (5-3)$$

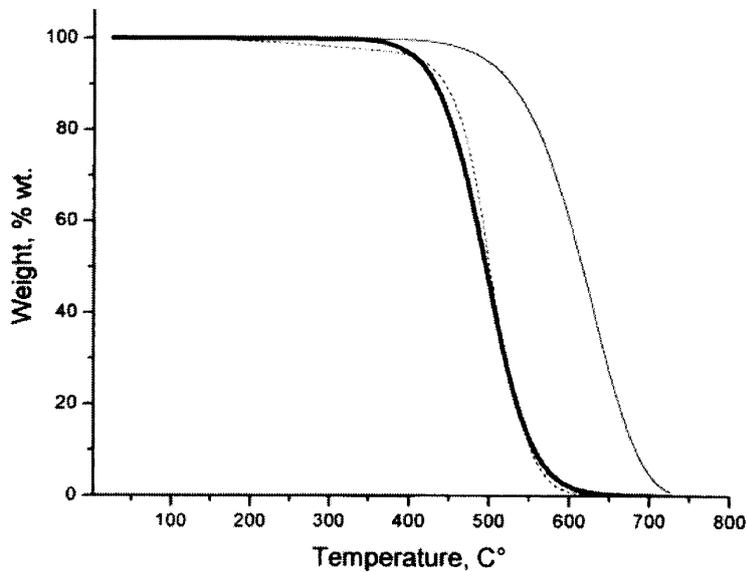
となる点に注目すると、上述の式から、

$$A/r=E/RT_{\max}^2 \exp(-E/RT_{\max}) \quad \dots (5-4)$$

が成立する。ここで、 T_{\max} は、 c の変化量が最大となる温度である。TGA の曲線より、熱重量変化が最大となる温度と昇温速度の関係が求めれば、式 (5-4) を用いて活性化エネルギーを算出できる。このようにして求めるた活性化エネルギーを E_{paa} と記述する。



(a) 空气中



(b) 窒素中

図5-1 空气中および窒素中でのPDMSの熱重量変化

5-2 TEOS と PDMS のモル比率が耐熱性、電気絶縁性、機械的特性に与える影響

5-2-1 耐熱性

図5-2は、PDMS/TEOS モル比率が異なるサンプルの 200°Cにおける熱重量変化を示す。時間経過に伴い、初期段階で大きな変化をした後、漸増する傾向を示した。図5-3は、480 時間後の変化を示すが、モル比率が増大するに従って、熱重量減少率が小さくなる傾向

を示した。この TEOS 量を増やすことによる熱重量減少の低減は、TEOS が導入されることによって、高分子化が進み、架橋点が増大したためであると考えられる。4-3-2 項に記載したように、TEOS を PDMS に導入すると低分子量の PDMS の量が減少することがガスクロマトグラフによって計測されている。このように、TEOS/PDMS のモル比を増大されると、熱重量減少が小さい、すなわち、耐熱性が向上することが明らかになった。

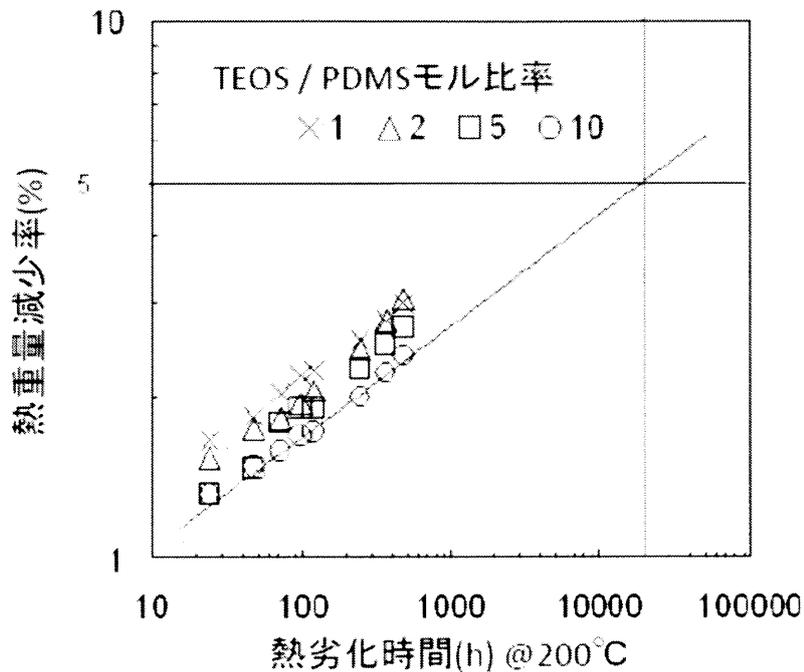


図5-2 PDMS/TEOS モル比率が異なるサンプルの 200°Cにおける熱重量変化

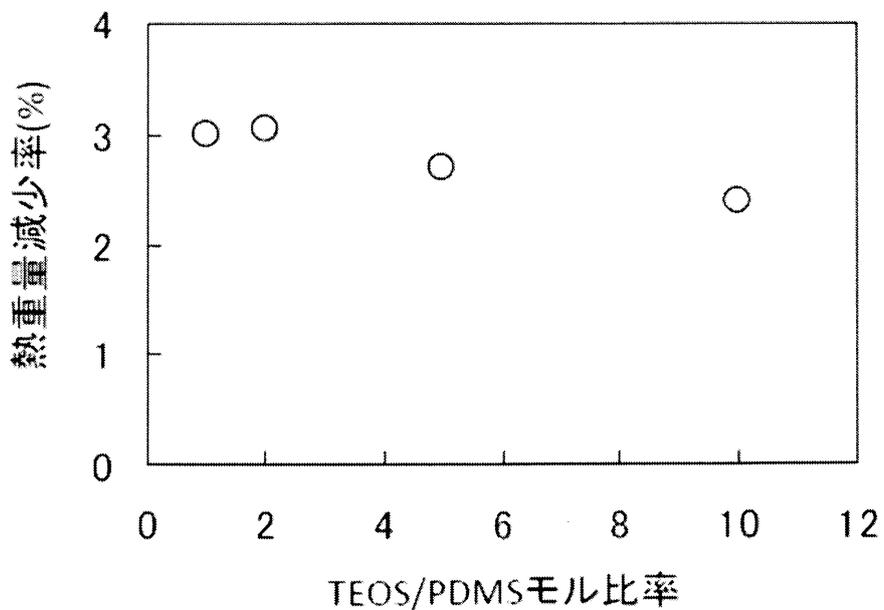
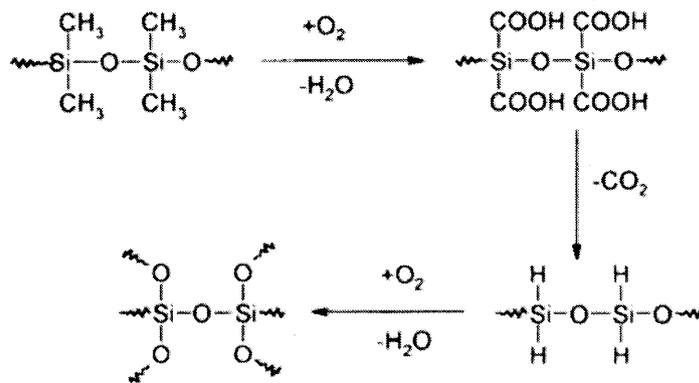


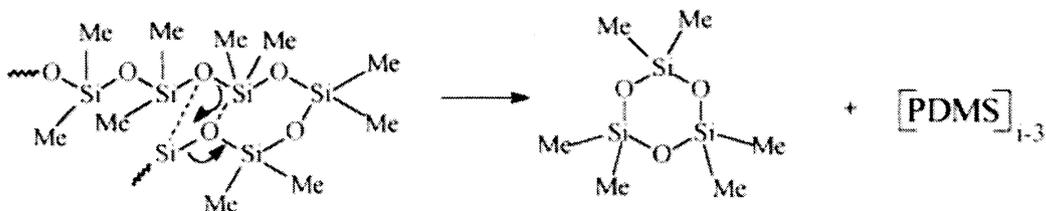
図5-3 480 時間後熱重量減少の PDMS/TEOS モル比率による変化

短時間の熱重量減少を TGA で測定し、活性化エネルギーを算出する。PDMS の熱劣化は、酸素中での劣化と窒素中での劣化で劣化機構が異なることが示唆されている。高温酸素中では、第4章で既述したようなメチル基の酸化による架橋密度の増大が起きる。この PDMS の酸化劣化を示す化学式として、図5-4 (a)が提案されている⁽²⁾。メチル基が酸化し、架橋密度が増大、より強固なシロキサン結合になる。このため、図5-1に示したように高温になってもシリカが残差として残る。一方、窒素中の劣化では、図5-4 (b)に示すように、最小の環状シロキサン(ヘキサメチルシクロシロキサン)が形成される⁽²⁾。この反応は、PDMS の鎖が環状シロキサンを形成できない長さまで繰り返されるため、窒素中での熱劣化は、図5-1 (b)に示したように完全に熱分解される。

図5-5は、窒素中で PDMS に対する TEOS のモル比 TEOS/PDMS=2 試料について TGA を測定した結果を示す。昇温速度をパラメータとして測定した。それぞれの曲線から、TGA の傾きが最大になる温度を T_{max} として、 $\ln(RT_{max}^2/r)$ と T_{max} の逆数に対してプロットした図を図5-6に示す。この傾きから、活性化エネルギー E_{paa} が算出できる。活性化エネルギーと TEOS/PDMS のモル比の関係を図5-7に示す。TEOS/PDMS を増大するに従って、活性化エネルギーが増大することが示された。これは、TEOS により三次元架橋が進み、分子鎖の切断が抑制されたためと考えられる。



(a) 酸素中



(b) 窒素中

図5-4 酸素および窒素中のシロキサン結合の分解

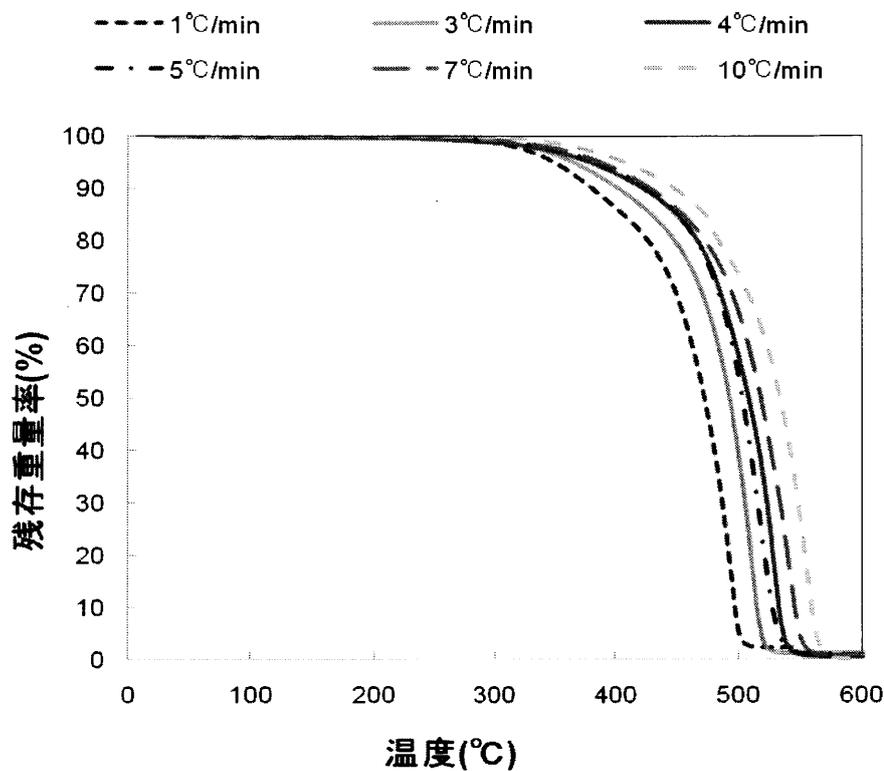


図5-5 窒素中でPDMSに対するTEOSのモル比TEOS/PDMS=2試料についてTGA測定結果

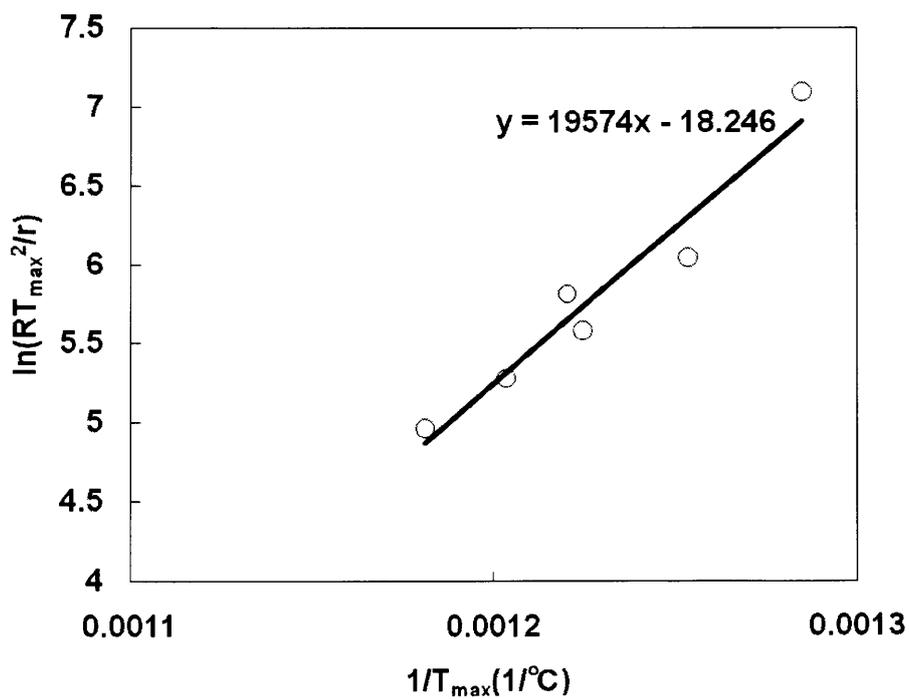


図5-6 $\ln(RT_{\max}^2/r)$ と T_{\max} の逆数に対してプロットした図

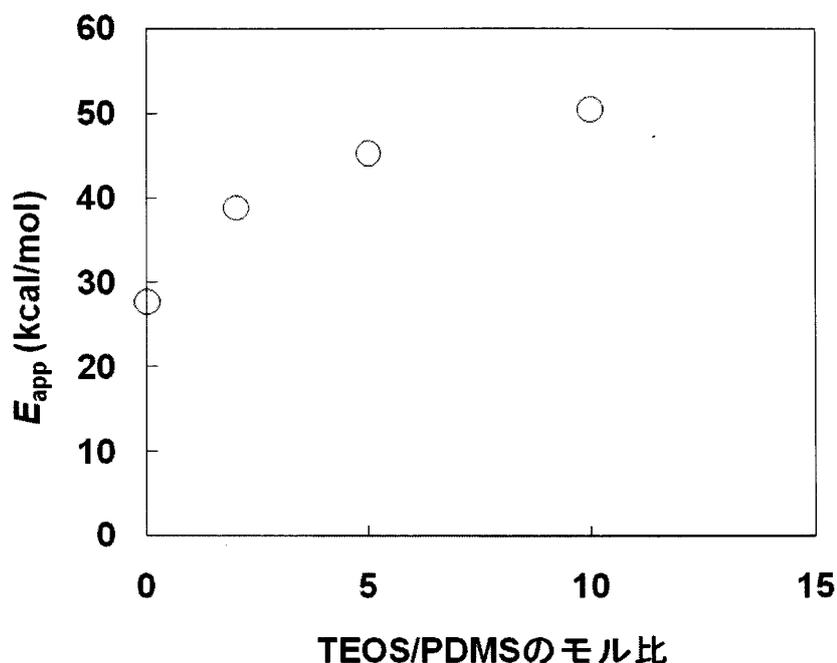


図5-7 活性化エネルギーと TEOS/PDMS のモル比の関係

5-2-2 電気絶縁性

図5-8は、TEOS/PDMS のモル比に対する初期の電気的特性の依存性を示す。図中には、200°Cで480時間等温劣化させた後のデータも併記した。白丸のデータは初期の特性、黒丸のデータは熱劣化後の特性をそれぞれ示す。比誘電率 ϵ_r' は、TEOS/PDMS=2 の試料が最も低く2.8程度であり、TEOS/PDMS のモル比が増えるにしたがって、増大した。この比誘電率の変化は、モル比率を増大することによって Si-O の極性基が導入されたためと考えられる。PDMS 単体が最も高い値を示したのは、PDMS 単体の焼成時間がハイブリッド材料より長いこと、架橋密度が増大したためと考えられる。

図5-8に示すように $\tan \delta$ は TEOS/PDMS のモル比が増えるにしたがって、増大した。また、体積抵抗率 ρ は、TEOS/PDMS のモル比が増えるにしたがって、若干減少した。体積抵抗率を測定した際の測定電界は 40kV/m 以下であることから、電気伝導は、イオン伝導であると考えられる。TEOS の導入により、キャリアが増大したと考えられる。この変化は、 $\tan \delta$ にも見られる。TEOS/PDMS のモル比が増大するに従って $\tan \delta$ は増大した。絶縁破壊電圧は、TEOS/PDMS のモル比に対してほとんど変化しなかった。絶対値は、25kV/mm であり、一般的なシリコンゴムの 5-25kV/mm⁽³⁾ に対して、同等以上の特性を持っている。

200°C480 時間熱劣化した後の $\tan \delta$ は劣化前の半分程度まで低減した。同様に体積抵抗率は熱劣化により増大し、モル比による違いが小さくなった。この変化は、伝導に寄与するキャリア密度の減少、あるいは、キャリア移動度の低下を示唆する。比誘電率は、熱劣化により若干増大増大した。熱劣化により、低分子量成分の揮発や架橋密度の増大が起き

ることで、これらの変化をもたらしたと考えられる。一方、絶縁破壊強度はあまり大きな変化が無く、安定した電気絶縁性を有することが明らかになった。

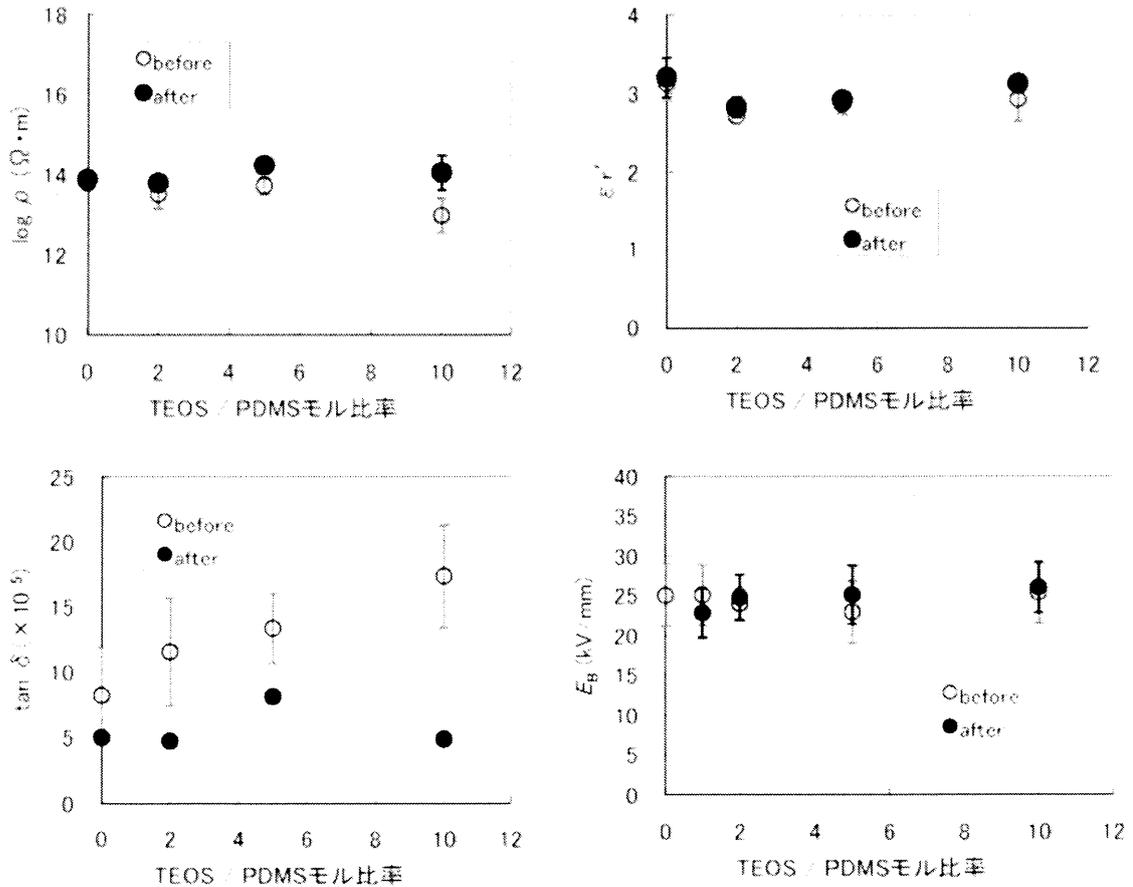


図5-8 初期および熱劣化後の電気的特性のTEOS/PDMSのモル比に対する依存性

5-2-3 機械的特性

図5-9は、機械的特性に対するTEOS/PDMSモル比率の影響と熱劣化後の特性を示す。TEOS/PDMSが増大するに従って、弾性率は増大し、破断強度も向上した。一方で、破断伸びは減少した。この変化は、架橋密度の増大として考えることができる。TEOSが導入されることにより、架橋密度が増大したと考えられる。熱劣化後の機械的特性は、モル比率の増大と同様、弾性率の増大、破断強度の向上、破断伸びの低下をもたらした。これも、熱劣化により、高分子化が進み、架橋密度が増大したためと考えられる。

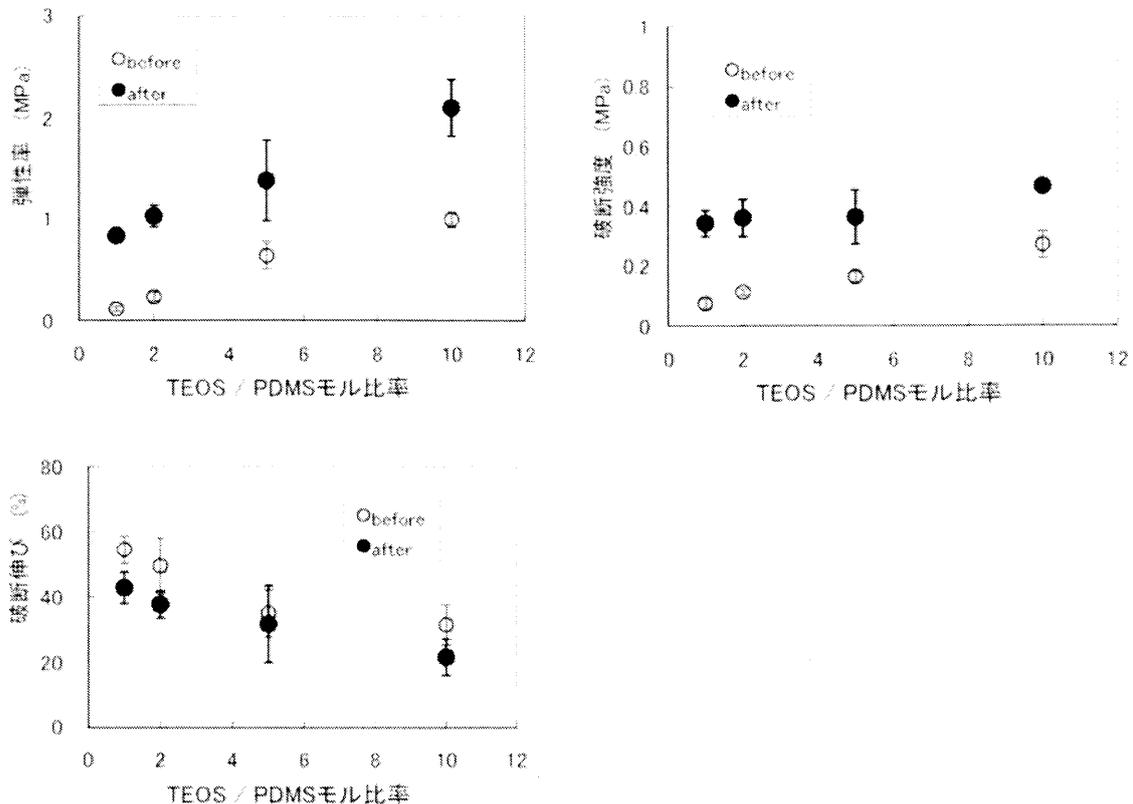


図5-9 機械的特性に対する TEOS/PDMS モル比率の影響と熱劣化後の特性

5-3 第5章のまとめ

TEOS と PDMS のモル比を変えた試料について、電気的、機械的、熱的特性を評価し、電気絶縁材料としての可能性を検討した。その結果、電気抵抗率や絶縁破壊電圧は、熱劣化前後の変化が少なく、耐熱性の高い電気絶縁材料として有用性が確認された。熱劣化に伴う、 $\tan \delta$ の変化は大きい、絶対値は、エポキシ樹脂など他の絶縁材料と比較して小さく、変化量は実用上問題ないと考えられる。比誘電率が低いことも魅力的な特性である。比誘電率が低いと材料中に発生したボイド中の電界が下がり、部分放電を発生させにくくなると期待される。一方で、機械的特性は、熱劣化に対して大きく変化し、硬く脆い特性に変化するため、この点を改善することが望まれる。機械的特性の変化は熱劣化による架橋密度の増大によると考えられ、最終的に得られた材料が十分に反応を完了していないことが示唆される。製造条件を最適化し、さらに良好な特性を得ることが必要である。

また、このハイブリッド材料は、テープやシート材料として使用するために機械的特性が不十分である。微細なフェームドシリカを充填剤として用いることで機械的特性が改善することも報告されている。また、回転機絶縁用に用いられるマイカを充填剤とすれば、

電氣的にも優れた材料を得られる可能性があり、このような観点からの研究が望まれる。今回の PDMS-TEOS 系有機無機ハイブリッドに対する試験結果から、この材料は、電気絶縁材料として高いポテンシャルを有していることが分かったが、機械的特性などさらに改善する必要がある。この点については、フィラーの添加が有効である。また、反応を確実に進めるためには、高い温度を長時間のプロセスが必要となるため、これらの点を改善する研究が必要であると考えている。

第 5 章の参考文献

- (1) HE Kissinger: Anal Chem Vol. 29, No. 1702 (1959)
 - (2) G. Camio, S. M. Loakin and M. Lazzari: "Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects", Polymer, Vol. 42, pp. 2395-2402 (2001)
 - (3) 伊藤: シリコンハンドブック, 日刊工業新聞社(1990)
-

第6章 総括

本論文は、重電機器に使用する電気絶縁材料の高機能化を検討した。本研究で取り扱った電気絶縁性、熱伝導性、耐熱性の向上策は、今後の重電機器を高性能化する基礎になると考えている。

第2章では、電界緩和材料に関して、粒子充填系複合体である電界緩和材料を取り上げ、粒子の分散状態が電気物性に与える影響をパーコレーション現象の観点から検討した。その中で、二粒子系複合体のパーコレーション現象の考え方を提案した。一方の粒子のパーコレーション現象を考える際に、他方の粒子を除く体積空間に対して、一粒子系のパーコレーション現象を適用することにより、一粒子系複合体に対して理論的に得られる物性値と体積比率のべき乗則が成立し、一粒子系に対して得られる臨界指数と同じ指数を得ることを実験的に検証した。さらに、ここで得られた二粒子系複合体のパーコレーション現象に対する考え方をを用いて、発電機に使用する電界緩和材料を開発し、安定的に優れた放電抑制能力を持つ絶縁システムを確立した。

第3章では、二粒子系パーコレーション現象を基礎とした高熱伝導材料の開発を検討した。窒化ホウ素のみを含む複合体に対して、カーボンブラックやナノサイズのアルミナなど、微細粒子を複合することによって熱伝導性が向上することを見出した。カーボンブラックの電気抵抗が低いことを利用して、カーボンブラックの体積比率と電気物性の関係から、微細粒子の分散状態を検討し、熱伝導率の変化と比較することによって、熱伝導性の上昇が、微細粒子単独の熱伝導性によるものではないと考えられる。今後、この研究で得られた絶縁材料の重電機器への適用が期待される。

第4章と第5章では、耐熱性が高い柔軟性材料として、PDMS-TEOS系ハイブリッドを検討した。分子量20,000の分子鎖が長いPDMSを有機成分の出発原料としてハイブリッド材料を合成し、PDMS単体で硬化させた試料との比較、ならびに、TEOS/PDMSのモル比を変えた試料について各種特性の比較を実施した。ハイブリッド材料は、優れた電気絶縁特性を持ち、熱劣化に対しても高い安定性を示した。一方で、機械的な特性は、柔軟性は高いが、熱劣化によって、硬く脆い特性を持つことが明らかになった。このようにして合成したハイブリッド材料は、電気絶縁性は良好で、機械的特性、熱劣化時の特性安定性も改善された。しかしながら、重電機器の絶縁材料として使用するためには、更なる機械的特性の改善が必要であり、充填剤との組み合わせやガラスクロスなどの基材を使用することを検討する必要がある。

本研究により得られた各電気絶縁材料は、重電機器を小型化、高効率化するために有効であり、今後、具体的な絶縁部材として検討を進める予定である。

謝 辞

本論文は私が三重大学大学院 工学研究科 博士後期課程に在籍中に行った研究結果をまとめたものです。本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始有益なご指導、ご意見を賜りました三重大学工学部 中村修平教授に謹んで感謝いたします。また、本論文の内容を深め、整理するにあたり、有益なご指導、ご議論を頂きました平松和政教授、飯田和生教授に深く感謝いたします。本論文の第2章に記述した高圧発電機に使用する電界緩和材料の研究においては、株式会社東芝の井上良之氏、河原誠氏、山田利光氏、澤史雄氏を初めとして、多くの方々のご支援ならびに具体的な製品に関する議論をさせていただきましたことを大変に感謝いたしております。実験についてサポートして頂いた、当時三重大学工学部に所属されていた富村哲也氏、高橋伸幸氏に御礼申し上げます。また、本論文の第3章に記述した高熱伝導材料の開発に関しては、株式会社東芝の澤史雄氏にご協力いただきました。ここに深く感謝いたします。実験についてサポートして頂いた、当時三重大学工学部在学学生山根章弘氏、谷本直樹氏に改めて御礼申し上げます。さらに、本論文の第4章および第5章の有機無機ハイブリッド材料に関して、実験サポートや議論いただいた当時三重大学工学部在学学生杉浦誠氏に深く感謝申し上げます。

最後に、これまで大学での学習・研究活動を行うにあたって、常に支えてくれた妻晶代、長女真乃、次女佳乃、両親に、この場を借りて感謝の意を記させていただきます。

業績リスト

関連論文

(査読付論文)

- ① 「2粒子系複合体のパーコレーション現象と電界緩和材料の開発」, 電気学会論文誌 A, Vol. 126, No. 10, pp. 1004-1012 (2006).
- ② “Electrical Insulating and Heat-Resistive Properties of PDMS-TEOS Hybrid with Different Molar Ratio of TEOS to PDMS” , Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 464, Issue 1, pp. 253-261 [835-843] (2007).
- ③ “Thermal Endurance, Electrical Insulating, and Mechanical Properties of Hybrid Made with Poly(dimethylsiloxane) and Tetraethoxysilane” , Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 1, pp. 521-526 (2008).

(査読付国際会議口頭発表)

- ① “Development of Potential Grading Layer for High Voltage Rotating Machine” , Conference Record of the 2004 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp. 210-215 (2004).

(国際会議 Proceeding)

- ① “Percolation Phenomena of Field Grading Materials Made of Two Kings of Filler” , Int. Symp. on Elect. Insul. Mater., pp. 83-96 (2001)
- ② “Dielectric Property of Composites Made with Polyethylene, Boron Nitride and Carbon Black” , Conf. on Elect. Insul. and Dielec. Phenomena, pp. 574-577 (2002).
- ③ “Thermal Conductivity of Boron Nitride-Polyethylene Composites” , Int. Conf. on Elect. Eng., pp. 1260-1263 (2002).
- ④ “Properties of High-Thermal Conductive Composite with Two Kinds of Fillers” , Int. Conf. on Properties and Applications of Dielec. Mater., pp. 1142-1145 (2003).
- ⑤ “Electrical Properties of Composite Materials and their Functionalization” , Eleventh Annual International Conference on Composites/Nano Engineering, pp. 527-530 (August 8-14, 2004). (招待基調講演)

- ⑥ “Electrical Insulating and Heat-Resistive Properties of PDMS-TEOS Hybrid with Different Molar Ratio of TEOS to PDMS”, Organic Materials for Electronics and Photonics, KOREA-JAPAN JOINT FORUM 2005, p. 61 (2005).
- ⑦ “Mechanical Properties of Composite Materials Made with PDMS-Ethyl Silicate Hybrid and Silica Powder”, Organic Materials for Electronics and Photonics, KOREA-JAPAN JOINT FORUM 2006, p. 167 (2006).
- ⑧ “Application of a hybrid material made with ethoxy-altered PDMS and TEOS to thermostable adhesives”, Organic Materials for Electronics and Photonics, KOREA-JAPAN JOINT FORUM 2006, p. 168 (2006).
- ⑨ “Change in Heat Resistive, Electrical Insulating and Mechanical Properties of Hybrid Made with PDMS and TEOS for the Mole Ratio of Them”, Conf. on Elect. Insul. and Dielec. Phenomena, pp.55-60 (2006).
- ⑩ “New Challenges for Stator Coil Insulation of Turbo/Hydro Generators”, Int. Conf. on Elect. Machines and Systems 2006, DS1F4-01 (2006).

(受賞歴)

- ①平成 14 年度 電気学会優秀論文発表賞 (2002)
- ②平成 19 年度 株式会社東芝 電力システム社カンパニー社長表彰業務表彰努力賞 (2007)
- ③平成 20 年度 電気学術振興賞論文賞 (2008)

(口頭発表)

- ①「フィラー充填型非線形抵抗材料の電気伝導特性(I)」, 第 32 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム pp.37-40 (2000).
 - ②「高熱伝導複合体の開発(II)」, 第 34 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム pp.61-64 (2002).
 - ③「2種類の充填材を用いた複合体のパーコレーション現象(II)」, 第 34 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム pp.49-52 (2002).
-

- ④ 「ゾルーゲル法による PDMS - TEOS 系ハイブリッド材料の耐熱性および電気的特性の評価」, 信学技法 Vol.105, No. 425 電子情報通信学会技術研究報告 OME2005-88, pp. 47-51 (2005).
- ⑤ 「PDMS 系有機—無機ハイブリッドの絶縁破壊強さ」, 電気学会基礎・材料・共通部門大会 (2005).
- ⑥ 「耐熱性 PDMS-TEOS 系ハイブリッド材料の熱分解」, 第 53 回応用物理学関係連合講演会 (2006).
- ⑦ 「位置選択的ゾルーゲル法によるポリイミド—シリカハイブリッドフィルムの熱的性質」, 第 53 回応用物理学関係連合講演会 (2006).
- ⑧ 「耐熱性 PDMS-TEOS 系ハイブリッド材料の絶縁破壊強さ」, 第 53 回応用物理学関係連合講演会 (2006).

(関連する特許)

- ①特許第 4091402 「電界緩和材料及びこの材料を用いた電界緩和部材並びに電磁コイル」:
日本
- ②公開番号 P2004349115 「高熱伝導性絶縁部材及びその製造方法、電磁コイルおよび電磁機器」: 中国、フランス、ドイツ、スイス、アメリカ (アメリカ許可)
- ③公開番号 P2005199562 「テープ部材或いはシート部材並びにテープ部材或いはシート部材の製造方法」: 中国、フランス、ドイツ、スイス、スウェーデン、アメリカ (審査中)