電解液-紙基材フェノール樹脂積層板界面における溶出金属の挙動とトラッキング現象

正 員 河 村 鴻 允 (秋田大)

正 員 坂 本 三 郎 (秋田大)

1. ま え が き

紙基材フェノール樹脂積層板は、各種の集積回路用プリント基材⁽¹⁾、および蓄電池スイッチなどの絶縁部品⁽²⁾として広く使用されている。この絶縁部品が空気中のほこりによる汚損および結露などの外的条件によって電食されることがあり⁽¹⁾、電子部品業界ではその対応策に苦慮している。また、蓄電池スイッチの絶縁材料として使用されているフェノール樹脂において、溶出金属を伴ったトラッキングが直接の原因と疑われる火災事故例が報告されている⁽³⁾。

上記の事例に関連し、特に自動車用蓄電池の電圧領域での湿潤汚染下における有機絶縁材料表面上の溶出金属の挙動に関する基礎的な研究は少なく、従ってその電食およびトラッキングの防止対策も不十分であるのが実状である。

本論文では、直流低電圧下で電解液と紙基材フェノール樹脂積層板との界面における電極から溶出される金属（以後、溶出金属と呼ぶ）の電気化学的挙動と、それによるトラッキング劣化過程について精細に検討を行なうと共に、走査電子顕微鏡およびX線回折装置による溶出金属の分析を行ない、トラッキング劣化とのかかわりについて研究したので報告する。

2. 溶出金属の生成とトラッキング劣化過程

〈2・1〉 供試料、実験装置および方法 供試料は市販されている紙基材フェノール樹脂積層板である。

Behavior of Dissolved Metals and Tracking Phenomena at Interface between Electrolyte and Paper Phenolic Laminated. By Kohin Kawamura, Member & Saburo Sakamoto, Member (Department of Electrical Engineering, Faculty of Mining, Akita University).

河村鴻允：正員，秋田大学鉱山学部電気工学科
坂本三郎：正員，秋田大学鉱山学部電気工学科

試料の寸法は $20 \times 25 \times 3 \text{ mm}$ である。これらの試料をエチルアルコールでふき、48 時間以上デシケータ中に保存して実験に供した。

実験装置は IEC 耐トラッキング性試験法に準拠した装置で、直流電源にはさきに報告した三相ブリッジ整流回路⁽⁴⁾と自動車用蓄電池を使用した。前者による出力電圧は $20 \sim 40 \text{ V}$ までで、その容量は 3.5 kVA である。後者の場合は 14 V の出力電圧が得られる。しかし、自動車用蓄電池のみ使用した場合には放電に伴いその端子電圧が降下するので、 14 V 、 1.5 A の安定化電源を並列に接続する方式をとった。図 1 に電源回路と実験回路を示す。試験時の電圧および電流波形は、ビジグラフおよびデジタルメモリーによって観測される。デジタルメモリーの記憶容量は $8 \text{ bit} \times 1,024 \text{ word}$ で、書き込み速度は $50 \text{ ns/word} \sim 1 \text{ s/word}$ である。

試験電圧は 14 、 20 、 30 V および 40 V とし、各試験電圧による実験回路の短絡電流は 3 A とした。トラッキング判定条件は 1.5 A 、 2 s 以上とした。電極間に滴下する試験液は $3\% \text{ NH}_4\text{Cl}$ 水溶液（抵抗率 $17 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $\text{pH } 5.0$ 、 20°C ）である。試験液の滴下方法は次のとおりである。

まず、課電前に電極間に 20 mm^3 の試験液を滴下する。次に、課電後電解液が蒸発してシンチレーションが発生し始めてから 30 s 後に 10 mm^3 の試験液を滴下し、以後同様の方法によって供試料がトラッキング破壊をするまで滴下を続けた。電極材質は銅、6-4 黄銅および白金である。

〈2・2〉 実験結果および考察 図 2 および図 3 に、それぞれ銅電極および黄銅電極を用いた場合の溶出金属の生成過程と、その際の電圧波形および電流波形との関係の例を示す。なお、黄銅電極の場合の電圧

図 1 電源回路および実験回路

Fig. 1. Power source circuits and experimental circuit.

波形および電流波形は、銅電極と同様となるので図示しなかった。試験電圧はいずれの場合も 30V である。

これによると、銅電極を用いた場合には課電直後負極で気泡が発生しているのが観察される。課電後 1

図 2 銅電極による溶出金属の形成過程と電圧波形および電流波形

Fig. 2. Formative processes of dissolved metals and waveforms of voltage and current for copper electrodes.

図 3 黄銅電極による溶出金属の形成過程

Fig. 3. Formative processes of dissolved metals for brass electrodes.

秒で青色の溶出金属が溶出してくる。課電後 20 秒で正極から溶出した溶出金属が負極に達すると同時に負極側から黒色の金属が析出してくる。この時期には約 3.2mA の一定電流が流れる。試験電圧が 14~40V の範囲での電流値は 1.5~4.2mA である。その後、析出金属は時間の経過と共に負極側から正極側に向かって樹枝状に伸展し、課電後約 1 分 8 秒で析出金属が正極に到達する。この瞬間から約 460mA の一定電流が継続して流れるようになり、試験液の蒸発が始まる。なお、試験電圧が 14~40V の範囲での電流値は 215~613mA である。課電後、約 1 分 45 秒で正極近傍に形成されたドライバンドでシンチレーションが発生する。シンチレーションが発生してから 30 秒後(課電後 2 分 16 秒)に 2 滴目の試験液が滴下され、課電後 2 分 36 秒で、試料表面が乾燥され再びシンチレ

ーションが発生する。

上記した実験手順によって試験液の滴下を繰返すと、課電後約10分4秒でこの試料はトラッキング破壊に至った。

一方、黄銅電極を用いた場合には銅電極の場合と同様に課電直後、負極近傍で気ほうが発生し、1秒後には正極から淡青色の溶出金属が溶出してくる。課電後約1分55秒で正極から溶出した溶出金属が負極に達すると同時に負極側から黒色の金属が析出してくる。この時期の電圧値および電流値は銅電極の場合とほぼ同一である。

その後、析出金属は徐々に負極側から正極側に向かって樹枝状に伸展し、課電後約2分25秒で析出金属が正極に到達する。この瞬間から約415mAの一定電流が流れるようになり、試験液の蒸発が始まる。試験電圧が14~40Vの範囲での電流値は194~553mAである。課電後約3分45秒で、正極近傍に形成されたドライバンドでシンチレーションが発生する。シンチレーションが発生してから30秒後（課電後4分16秒）に2滴目の試験液が滴下され、課電後4分33秒で再びシンチレーションが発生する。3滴目の試験液は課電後5分3秒で滴下され、課電後5分18秒で試験液が蒸発した後にシンチレーションが発生する。このような試験液の滴下方法を続けると、この試料においては課電後約12分20秒でトラッキング破壊に至った。

なお、電極材質に白金を使用した場合には正極および負極の両電極側から気ほうが発生するのみで、ドライバンドが形成されてもシンチレーションは発生せず、トラッキング破壊には至らなかった。

以上の実験結果から、電極材質に銅および黄銅を使用した場合には、課電してからトラッキング破壊に至るまでの過程は4段階に分けられる。すなわち、第1段階は負極近傍で気ほうが発生すると同時に正極から溶出金属が溶出される時期で、これを以後、金属溶出期と呼ぶ。第2段階は負極から黒色の金属が析出し、それが正極側に伸展して、ついには正極に到達する時期で、これを以後、金属析出期と呼ぶ。第3段階は金属析出期の終りから最初に滴下した試験液が乾燥してシンチレーションがドライバンドで発生し始める時期で、これを以後、試験液乾燥期と呼ぶ。第4段階はシンチレーションが発生してからトラッキング破壊に至るまでの時期で、これを以後トラッキング形成期と呼ぶ。

金属溶出期において負極近傍で発生するガスの分析を行なうため、図4に示す内容積約3,000ccの試験

図4 ガス捕集装置と電極および試料配置

Fig. 4. Assembly of gas collector and relative arrangement of electrodes and specimen.

セルでガスの捕集を行なった。試験セル内のふんい気は高純度窒素である。捕集されたガスはガスクロマトグラフィによって分析される。ガスクロマトグラフィの分析の条件は、キャリアガスとしてHeガスを、カラムの充てん剤として活性炭をそれぞれ用い、流速は21.0ml/min、カラムの温度は0°Cとした。その結果、銅電極および黄銅電極を使用した場合の負極近傍で発生するガスは水素ガスであることが明らかとなった。これは、(1)式で示す電気化学反応⁽⁶⁾に基づくものと考えられる。

また、正極側において(2)式の化学反応に基づく酸素ガスの発生が考えられるが、しかし本実験では酸素ガスの発生が見られなかった。

これらのことから、銅電極および黄銅電極を用いた場合にそれぞれ正極から溶出される青色および淡青色の溶出金属は、電極からの陽イオン金属の水和および塩素化に基づくものと考えられ、従って酸素ガスは発生しない。

金属析出期に見られる負極側で析出する析出金属の生成は、正極から溶出された溶出金属化合物の銅イオ

図 5 銅電極による試験電圧と各時期に至る経過時間との関係

Fig. 5. Relation between test voltage and production process time to various stages for copper electrodes.

ンが還元されることに基づくものと考えられる。両電極間が析出金属によって橋絡されると、その際の電流は金属溶出期の電流に比べ約 140 倍となることから、この析出金属は導体あるいは半導体物質であることが考えられる。この時期から、シンチレーションを発生させる源となるドライバンドを形成するための試験液の蒸発が促進されることから、析出金属がトラッキング劣化に大きな影響をもつことが明らかである。これらの溶出金属および析出金属については、次章でその詳しい分析結果を述べる。

図 5 および図 6 に、それぞれ銅電極および黄銅電極を用いた場合の試験電圧と、前述した各時期の時間特性を示す。各試験電圧における試料個数は 10 個で、平均点を結んである。これによると、各時期の時間と電圧との関係は指数関数で示される。また金属析出期と金属溶出期との時間差に着目すると、試験電圧の上昇に伴ってその差が小さくなる。これは、試験電圧の上昇に伴って負極側から析出する黒色の物質の伸展速度が速くなることによる。電極材質に着目すると、銅

図 6 黄銅電極による試験電圧と各時期に至る経過時間との関係

Fig. 6. Relation between test voltage and production process time to various stages for brass electrodes.

電極の場合に比べて黄銅電極のほうが金属溶出期には差はないものの、金属析出期、試験液乾燥期およびトラッキング形成期に至る時間が長い。これは黄銅電極の構成金属である亜鉛が銅に比べてイオン化傾向が大きいため、まず亜鉛の溶出および析出が行なわれ、次いで銅の溶出および析出が行なわれることに起因するものと考えられる。

これまで述べてきたように、トラッキング劣化に直接関与している物質として負極から析出する析出金属が挙げられるが、この析出金属の生成に関する一般性を調べるため、供試料として磁器プレートを用いて実験を行なった。図 7 に黄銅電極を用いた場合の実験結果を示す。試験電圧は 20 V である。これによると、課電を開始してから 2 分後に負極から黒色の析出金属が伸展し始める。一度伸びだすと、析出金属は約 0.4 mm/s の伸展速度で正極に向かって伸展する。2 分 42 秒後にはその太さを増して 3 分後には扇形となり、ついには正極に到達した。析出金属の伸展速度は一定でなく、断続的に伸展していく。また析出金属が伸展す

図 7 黄銅電極による磁器プレート表面上の析出金属の形成過程

Fig. 7. Formative processes of deposited metals on surface of porcelain plate for brass electrodes.

る途中では、その先端からも気ほうが発生しているのが観察された。

以上の実験事実から、導体あるいは半導体と考えられる析出金属は、いったん伸び出すと実質的に負電極とみなされ、その先端に電界が集中して、更にその先端に析出金属が析出するという過程をたどって陽極に伸展していくものと考えられる。これらの現象は供試料の有機質または無機質に関係なく発生する。

3. 走査電子顕微鏡および X 線回折装置による溶出金属および析出金属の分析

前章で述べたように、溶出金属を伴う場合のトラッキング現象は電気化学反応による影響を受ける。特に正極から溶出金属が溶出する金属溶出期、および負極から析出金属が析出され正極に到達する金属析出期の形成時間が、トラッキング破壊に至るまでの時間に影響を及ぼす。従って、溶出金属および析出金属の解析が耐トラッキング性をはあくするうえで重要な因子となる。本章では溶出金属および析出金属を走査電子顕微鏡および X 線回折装置によって分析し検討する。

〈3・1〉 供試料、実験装置および方法 図 8 に走査電子顕微鏡による分析を行なうための供試料の寸法と電極配置を示す。紙基材フェノール樹脂を直径 10 mm の円板状に作成した。供試料表面上に電極を設置

図 8 供試料および電極の寸法と配置

Fig. 8. Dimension and relative arrangement of specimen and electrodes.

表 1 実験手順

Table 1. Process of experiment.

番号	電極材質	実験手順
1	銅	正極から青色の溶出金属が溶出したとき課電停止
2	銅	負極から析出する析出金属が正極に達したとき課電停止
3	黄銅	正極から淡青色の溶出金属が溶出したとき課電停止
4	黄銅	負極から析出する析出金属が正極に達したとき課電停止
5	白金	1 滴目の試験液が蒸発してドライバンドが形成されたとき課電停止

し、表 1 に示す実験手順に従って供試料を作成した。いずれの供試料とも、金蒸着を施し走査電子顕微鏡の試料に供した。

図 9 走査電子顕微鏡で得られた結晶構造

Fig. 9. Crystal structures obtained by scanning electron microscope.

一方、X線回折に供する試料は、表 1 に示す実験手順に従って実験を行ない、ろ紙によって試験液を取除き、溶出物および析出物を取り出した。更にこの試料を 50℃、3 時間乾燥した後、メノールで粒度を整え粉末状にして、鉋物用スライドガラスに粉末試料を圧着した。X線回折装置の管球の対陰極は Cu で管球電圧は 3kV、管球電流は 14mA、走査速度は 4°/min、発散スリットは 1°、受光スリットは 0.3mm、散乱スリットは 1° である。

〈3・2〉 実験結果および考察 図 9 に走査電子顕微鏡写真を示す。これによると、銅電極の場合には正極側に溶出される溶出金属は (a) 図に示すように球状

結晶で、負極側に析出される析出金属は (b) 図に示すように針状結晶である。

黄銅電極の場合には、正極側に溶出される溶出金属は (c) 図に示すように針状結晶と球状結晶が混在した結晶で、負極側に析出される析出金属は (d) 図に示すように板状結晶となっている。このことは、正極側の溶出金属と負極側の析出金属との化学組成は全く異なることを意味する。また電極材質に着目すると、電極材質が異なれば同一極性であっても溶出および析出される金属化合物が異なることもわかる。

(e) 図および (f) 図にそれぞれ黄銅電極および白金電極の場合に得られた塩化アンモニウムの結晶を示

図 10 X線回折法によって分析されたX線図

Fig. 10. X-ray diagram analyzed by X-ray diffraction method.

す。これによると、(e)図は試験液が蒸発する際飛散した場合の写真で、これは急冷によって網目状に結晶成長したものと考えられる。(f)図は電極間中央部に残留した塩化アンモニウムそのものの結晶である。従って、走査電子顕微鏡の試料に供した銅電極および黄銅電極を用いた場合の溶出金属および析出金属には、(a)～(d)図のように塩化アンモニウムは存在していないことがわかる。

図 10 に銅電極を用いた場合の正極側に溶出する溶出金属のX線回折図を示す。このX線回折図をもとに θ - d 対照表⁽⁶⁾を用いて化学組成の解析⁽⁷⁾⁽⁸⁾を行なった。これによると正極側に溶出する溶出金属は、銅電極の場合には $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ および $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ で、黄銅電極の場合には $\text{Cu}(\text{OH}\cdot\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ である。一方、負極側に析出する析出金属は銅電極の場合には Cu で、黄銅電極の場合には Cu および Zn である。

以上のX線回折の結果から、正極側の溶出金属は電極から溶出される銅イオンと、試験液の電気分解の結果生成する $(\text{OH})^-$ および Cl^- との電気化学反応によって形成されたものと考えることができる。一方、負極側の析出金属は銅イオンおよび亜鉛イオンが還元されて Cu および Zn となったものと考えることができる。

なお、黄銅電極の場合の溶出金属中に亜鉛化合物が存在しない理由は、亜鉛が銅に比べてイオン化傾向が大きいことと、亜鉛イオンの移動度が銅イオンの移動度より大きいことによるものと考えられる。従って、亜鉛イオンのほうが速く陰極に達して還元されるのに対して、銅イオンは試験液中に残留して $(\text{OH})^-$ および Cl^- と電気化合反応をするためと考えることができる。

4. あとがき

直流低電圧領域での電解液と紙基材フェノール樹脂積層板との界面における溶出金属および析出金属の挙動とトラッキング現象について検討した。本論文で得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 溶出金属を伴う場合でも課電直後に負極近傍で水素ガスが発生する。

(2) 銅電極および黄銅電極を用いた場合の正極側に溶出する溶出金属は、それぞれ $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ と $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ および $\text{Cu}(\text{OH}\cdot\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ で、いずれも結晶性の物質である。

(3) 試験電圧が 14～40V の範囲では、金属溶出期に流れる電流は両電極ともに 1.5～4.2mA である。

(4) 銅電極および黄銅電極を用いた場合の負極側に析出する析出金属は、それぞれ Cu および Cu と Zn である。

(5) 析出金属が負極側から正極側に向かって樹枝状に伸展し、ついには両電極間を橋絡する。この時点で流れる電流は、試験電圧が 14～40V の範囲で、銅電極の場合 215～613mA、黄銅電極の場合 194～553mA である。

(6) 金属析出期に流れる電流のジュール熱によって試験液の蒸発が促進され、シンチレーションの発生の源となるドライバンドを形成する。

(7) 試験電圧が 14～40V の直流低電圧領域での電極材質の違いによる紙基材フェノール樹脂積層板の耐トラッキング性の順位は、小さい順に銅電極、黄銅電極、白金電極となる。

終りに、金属分析にあたり御指導いただいた本学鉱山学部地下資源研究施設本多朔郎教授に心からお礼申し上げる。また、卒業研究にたずさわった味山雅彦

氏（現、松下電器産業株式会社）および実験に際しご
助力くださった本学電気工学科 佐藤忠雄技官に深謝
する。
(昭和 56 年 3 月 23 日受付)

文 献

- (1) 斎藤：「電子技術と高分子材料」，高分子の電気物性とその応用，p. 53 (昭 47) 日刊工業新聞社
- (2) 村山：「積層材料と積層品」，フェノール樹脂，p. 354 (昭50) 日刊工業新聞社
- (3) 松浦：「直流低電圧によるフェノール樹脂絶縁物の絶縁劣化とそれに伴う着火現象」，日本火災学会誌，28, 3, 17 (昭 53-6)
- (4) 河村・能登：「直流による紙基材フェノール樹脂積層板のトラッキング現象」，電学論A, 100, 415 (昭 55-7)
- (5) 電気学会：電気工学ハンドブック，p. 1608 (昭 47)
- (6) 久保・加藤：X線回折による化学分析，p. 431 (昭 46-12) 日刊工業新聞社
- (7) ASTM: Index (Inorganic) Powder Diffraction File (1965)
- (8) D. K. Smith, et al.: Selected Power Diffraction Data for Minerals, JCPDS (1974)