UDC 621.315.616.96.015.51.024.1: 678.643'5'43

論文

56-A15

エポキシ樹脂の直流破壊電圧に及ぼす 充てん剤の効果

正員 能登文敏 (秋田大)

正員 吉村 昇 (秋田大)

正員 西田 真 (秋田大)

准員 蛭沢勝英 (秋田大)

正員 藤田成隆 (八戸工大)

非会員 田村昌靖 (東芝ケミカル)

1. ま え が き

近年の高分子材料の進歩には目覚ましいものがあり、種々の優れた電気的あるいは機械的特性を有する材料が改質あるいは改良を加えられて登場してきた。そのなかにおいて、エポキシ樹脂についても種々の目的に応じて改良が加えられ、現在は電気絶縁材料としての用途が注目をあびている。

一般に、エポキシ樹脂を電気絶縁材料として用いる場合、単体での利用よりも種々の特性要求に合わせて各種充てん剤を混合して利用することが多い。充てん剤としては無機系の粉末粒子が広く用いられている。エポキシ樹脂に充てん剤を混入することによる材料の各種の特性については検討が加えられている⁽¹⁾。しかし、電気絶縁材料として最も基本的であり、かつ重要な電気的特性の一つである絶縁破壊強度ならびに絶縁破壊機構についての具体的な検討は少ない⁽²⁾。

以上の背景により、本論文では

- (1) エポキシ樹脂単体の絶縁破壊機構
- (2) 絶縁破壊強度に及ぼす充てん剤（無機系粉末粒子）の影響
- (3) 絶縁破壊機構に及ぼす充てん剤の影響

の3点について、室温（20℃）より220℃までの広い温度範囲で検討した。以下に得られた実験および検討

結果について報告する。

2. 試料および実験方法

〈2・1〉 試料 本論文で用いた試料の種類は、ビスフェノールA形注型エポキシ樹脂（密度：1.20，比誘電率 ϵ_{25} ：3.0）である。硬化条件は（115℃で15時間）+（130℃で10時間）である。第1表に充てん剤として用いた無水アルミナの諸特性を示す。

実験に用いた試料は、充てん剤の部数（樹脂）+（硬化剤）100部に対する量）別では0，5，40，100，200，250 および 300 部の7種類である。7種類の試料の部数を体積比 v_f （%）に換算した値を第2表に示す。同表中の粒子密度 n は、充てん粒子の平均半径を

第1表 無水アルミナの諸特性

Table 1. Various properties of alumina particle.

種 類	無水アルミナ
比 重	3.95
比 誘 電 率 ϵ_{25}	7.0
形 状	球 形
平均直径 D	$\approx 5\mu\text{m}$
粒度分布	$D=1\sim 20\mu\text{m}$ 最大 $50\mu\text{m}$

第2表 実験に用いた各部数の試料の体積比、
粒子密度と平均粒子間隔

Table 2. Ratio of volume of filler, filler density and average distance of filler.

部数	0	5	40	100	200	250	300
諸定数							
体積比 v_f (%)	0	1.5	10.8	23.3	37.8	43.2	47.7
粒子密度 $(n) \times 10^3$ (個/ $10^6\mu\text{m}^3$)	0	3.57	25.5	54.6	88.8	101.0	111.7
平均粒子間隔 $(\bar{d})^*$ (μm)		16.2	8.4	6.5	5.6	5.3	5.2

*：粒子の中心間距離

Effect of Filler upon DC Breakdown Voltage of Epoxy Resin. By Fumitoshi Noto, Member, Noboru Yoshimura, Member, Makoto Nishida, Member, Shoei Ebisawa, Associate (Mining College, Akita University), Shigetaka Fujita, Member (Hachinohe Institute of Technology) & Masayasu Tamura, Non-member (Toshiba Chemical Co.).

能登文敏：正員，秋田大学鉱山学部電気工学科

吉村 昇：正員，秋田大学鉱山学部電気工学科

西田 真：正員，秋田大学鉱山学部電気工学科

蛭沢勝英：准員，秋田大学鉱山学部電気工学科

藤田成隆：正員，八戸工業大学電気工学科

田村昌靖：非会員，東芝ケミカル(株)入舟工場

第 1 図 試料表面の電子顕微鏡写真

Fig. 1. Photographs of sample surface by scanning electron microscope.

2.5 μm とし、これが試料全体に平等に分布していると仮定した場合の $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$ に含まれる平均粒子数である。また平均粒子間隔 $\bar{d}$ (粒子の中心間距離) は、電極間に平均半径 2.5 μm の粒子が並んだ場合の粒子間の距離を意味する。

第 1 図に 40 部および 200 部充てんエポキシ樹脂表面の 5,000 倍に拡大した電子顕微鏡写真を示す。同図で白く見える部分が無水アルミナの粒子である。40 部に比較して 200 部充てん試料のほうの白色部分が濃くなっていることがうかがわれる。

〈2・2〉 実験方法 負極性直流電圧を 1kV/s の昇圧速度で絶縁破壊が生じるまで昇圧した。なお、一部の試験に 0.5kV/s、0.1kV/s の昇圧速度を採用した。昇圧速度の調整は、記録計の出力を見ながらスライダックにより手動操作で行なった。室温 (20 $^{\circ}\text{C}$) での試験は、 10^{-2} Torr 下で 1 時間脱気処理を行なった高圧トランス油を、60 $\sim$ 220 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における試験は、トランス油と同一の条件で脱気処理したシリコン油 (50cs) を周囲媒質として用いた。

絶縁破壊強度 E_{BD} は (V_{BD}/d) より求めた。ここで、 V_{BD} は直流破壊電圧、 d は試料厚さ (電極間距離) である。なお、一つの条件での試験試料個数は 5 $\sim$ 12

個であり、その相加平均値をデータとして採用した。

3. 実験用試料形状決定のための予備的検討

予備実験に用いた試料は、250 部充てんエポキシ樹脂である。用いた試料形状は 5 種類であり、それを第 2 図に示す。(a)~(c) 図は厚さ 2mm の注型板材から (d), (e) 図は厚さ 5mm の注型板材から、それぞれ第 3 図に示す過程を経て作成した。試料は歯科医用研磨器を用いて #100 のサンドペーパーと同一程度に研磨して所定の厚さとした。研磨の際に生じた切粉を洗い落とすため、超音波洗浄を 1 時間行なった後、恒温そうを用いて 60 $^{\circ}\text{C}$ 、2 時間の乾燥処理を行なった。電極は半球-平板あるいは半球-半球のいずれかとし、両面に導電性銀ペイントを塗布した。電極間の距離は 150 μm である。実験配置は、正確さを期すためと、絶縁破壊試験を重ねていくに従って伴う周囲媒質の汚れが E_{BD} にどのように影響するかを考慮するために、ラテン方格法を採用した⁽³⁾。トランス油は第 2 図 (a)~(e) まで 5 種類の試料を一同り実験するごとに新しいものと交換した。電圧印加は試料を油に浸せきしてから 5 分後に行なった。

第 3 表に実験結果の集計を示す。同表から各々の試料形状の絶縁破壊強度 E_{BD} をプロットしたのが第 4 図である。なお、実験においてはすべての試料形状につき絶縁破壊は電極直下の最薄部で起こり、例外は認められなかった。

実験結果を要約すると次のようになる。

(1) 試料形状 (c), (d), (e) 間に E_{BD} の有意差が認められない。これらの試料の加工度は一定 (片面

第 2 図 予備実験に用いた試料の形状

Fig. 2. Shapes of sample used.

第 3 図 試料の作成過程

Fig. 3. Preparation process of sample.

第3表 実験計画法による実験結果の集計

Table 3. Table of experimental results due to experimental planning method.

繰返し順番	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	$(R_{total})_i$	R_i 平均
R_1	(a) 12.0	(b) 12.0	(c) 25.0	(d) 26.0	(e) 17.0	106.0	21.2
R_2	(e) 32.0	(a) 21.0	(b) 5.0	(c) 24.0	(d) 24.0	106.0	21.2
R_3	(d) 26.0	(e) 24.0	(a) 20.0	(b) 16.0	(c) 22.5	108.5	21.7
R_4	(c) 27.8	(d) 23.0	(e) 26.4	(a) 15.5	(b) 7.0	99.7	20.0
R_5	(b) 9.5	(c) 25.0	(d) 35.8	(e) 27.5	(a) 18.5	116.3	23.3
$(O_{total})_i$	121.3	105.0	112.2	109.0	89.0	536.5	
O_i 平均	24.2	21.0	22.4	21.8	17.7		21.5
形状別 Total	(a) 101.0	(b) 49.5	(c) 124.3	(d) 134.8	(e) 126.5	536.5	
各試料の平均破壊電圧	(a) 20.2	(b) 9.5	(c) 24.8	(d) 27.0	(e) 25.6		21.5

第4図 絶縁破壊強度における試料形状の効果

Fig. 4. Effect of shape of sample on DC breakdown strength.

だけから研磨したという意味)であることから、実験範囲で沿面距離の大小は E_{BD} に影響を及ぼさない。

(2) 電極面を片面のみから研磨した(c), (d), (e)の E_{BD} に比較し、両面から研磨した(a), (b)の E_{BD} が低い。

試料の研磨加工によって E_{BD} が影響を受ける要因として、以下が挙げられる。

- (i) 表面の粗さ
- (ii) 加工熱による材料の変質
- (iii) 加工時に生ずるとされるひび割れ(マイクロクラック)

両面から研磨した(a), (b)の E_{BD} が片面のみから研磨した(c)~(e)の E_{BD} に比較して小さくなるのは、これらの要素が複雑に作用した結果によるものであろう。なお、(i)項の表面粗さの要因については、表面の仕上げ方法がパフ研磨仕上げ、機械仕上げ、あるいは #100 のサンドペーパー仕上げ程度の差では、 E_{BD} の間にはほとんど差が現われないという報告⁽⁴⁾があり、表面粗さの影響は比較的小さいものと考えられる。

以上の予備的検討結果より、以下本論文では第2図(e)の試料形状を試料として採用した。電極間距離は主として 150 μm であるが、 E_{BD} の厚さ依存性の実験のときは 50 μm , 100 μm も採用した。

4. 絶縁破壊に関する実験結果

〈4.1〉 絶縁破壊強度の温度依存性 第5図に充てん部数をパラメータにした絶縁破壊強度 E_{BD} の温度依存性を示す。なお、0部の室温(20°C)における結果のみは、試料厚さ $d=100\mu\text{m}$ にて行なったものである。電源の関係で $d=150\mu\text{m}$ では破壊しない。この条件(0部, 20°C)では第7図に示すように厚さ依存性が認められないため、 $d=100\mu\text{m}$ と $d=150\mu\text{m}$ はほぼ等しい E_{BD} を有するものと考えた。

E_{BD} の温度依存性は、各部数とも傾向が類似している。すなわち、室温(20°C)から100°C付近にかけて $\partial E_{BD}/\partial T \approx 0$ の傾向を持つ領域 I_(dc)、100°Cから160°Cにかけて急激に E_{BD} が低下し $\partial E_{BD}/\partial T \ll 0$ の傾向を持つ領域 II_(dc)、160°Cから220°Cにかけて $\partial E_{BD}/\partial T < 0$ となる領域 III_(dc) に分けることができる。領域 III_(dc) においては、充てん部数の違いによらず E_{BD} はほぼ一定となる。 E_{BD} に及ぼす充てん部数の影響は、領域 III_(dc) を除いた他の領域において、部数が多くなるほど E_{BD} は全体的に低下する。

〈4.2〉 絶縁破壊強度に及ぼす充てん量の効果

第6図に試料温度をパラメータにした場合の E_{BD}

第5図 絶縁破壊強度の温度依存性

Fig. 5. Temperature dependence of DC breakdown strength.

第 6 図 絶縁破壊強度における
充てん剤体積比の効果

Fig. 6. Effect of volume of filler upon DC breakdown strength.

第 7 図 無充てんエポキシ樹脂の絶縁破壊
強度の厚さ依存性

Fig. 7. Thickness dependence of epoxy resin without filler upon DC breakdown strength.

と充てん剤の体積比 v_f の関係を示す。実験結果を要約すると次のようになる。

(1) 試料温度が室温 (20°C) から 100°C までの温度範囲 (第 5 図中の I_{dc} 領域に対応) では、 v_f が 0~23.3% (充てん部数 100 部) にかけて $\partial E_{BD}/\partial v_f < 0$ の傾向を持つ。一方、 v_f が 23.3% (100 部)~47.7% (300 部) にかけては、ほぼ $\partial E_{BD}/\partial v_f \approx 0$ となる。

(2) 試料温度が 100°C から 160°C までの温度範囲 (第 5 図中 II_{dc} 領域に対応) では、(1) 項の室温から 100°C までの温度範囲における傾向と類似するか、試料温度の上昇に伴い E_{BD} の値は低下する。

(3) 試料温度が 160°C から 220°C までの温度範囲 (第 5 図中 III_{dc} 領域に対応) では、実験範囲内の充てん剤の体積比 v_f において、 $\partial E_{BD}/\partial v_f \approx 0$ の傾向を持つ。

〈4.3〉 絶縁破壊強度における厚さ依存性 第 7 図に無充てんエポキシ樹脂の試料温度をパラメータにした E_{BD} の厚さ依存性を示す。室温 (20°C) において

第 8 図 250 部充てんエポキシ樹脂の
絶縁破壊強度の厚さ依存性

Fig. 8. Thickness dependence of epoxy resin with 250 parts filler upon DC breakdown strength.

第 9 図 絶縁破壊強度の電圧上昇速度依存性

Fig. 9. Dependence of rate of DC voltage rise on breakdown strength.

は $\partial E_{BD}/\partial d \approx 0$ であるが、160°C および 220°C では $\partial E_{BD}/\partial d < 0$ の傾向を持つ。第 8 図は 250 部充てんエポキシ樹脂の試料温度をパラメータにした E_{BD} の厚さ依存性である。 E_{BD} の厚さ効果は、20°C および 160°C とも $\partial E_{BD}/\partial d \approx 0$ となる。

〈4.4〉 絶縁破壊強度の印加電圧上昇速度依存性

無充てんエポキシ樹脂の絶縁破壊強度の印加電圧上昇速度依存性を室温 (20°C) と 100°C について実験した結果を第 9 図に示す。 E_{BD} は室温では印加電圧上昇速度にほとんど依存しないが、100°C では印加電圧上昇速度の増加と共に上昇する傾向を持つ。

〈4.5〉 実験データのばらつきについて

すべての充てん部数に共通して、第 5 図中 II_{dc} 、 III_{dc} の高温領域での絶縁破壊強度 E_{BD} の標準偏差 σ は、 I_{dc} の室温領域の σ に比べて小さい。また部数別での E_{BD} のばらつきの一例として室温 (20°C) における σ の結果を第 10 図に示す。また、 σ の大きさと第 6 図に示した E_{BD} の大きさの比、すなわち、変動係数 $\{(\sigma/E_{BD}) \times 100(\%) \}$ についても同図中に示す。変動係数を用いると、各充てん量におけるばらつきの大きさ

第 10 図 絶縁破壊強度(E_{BD})の標準偏差(σ)と充てん剤の体積比(v_f)の関係

Fig. 10. Relation between standard deviation of E_{BD} and v_f .

を比較することができる。第 10 図中では、 $v_f=1.5\%$ のときに変動係数が 22% と最も高く、他の v_f では 14~19% となっている。全実験を通じて変動係数の最大値は 33% ($d=100\mu\text{m}$, $T=20^\circ\text{C}$, 充てん部数=5 部, $\sigma=1.21\text{MV/cm}$) であり、最小値は 7% ($d=150\mu\text{m}$, $T=220^\circ\text{C}$, 充てん部数=250 部, $\sigma=0.07\text{MV/cm}$) である。

5. 実験結果の検討

〈5・1〉 無充てんエポキシ樹脂の絶縁破壊機構

(1) I_{dc} 領域 ($20\sim 100^\circ\text{C}$) における絶縁破壊機構
この領域での絶縁破壊強度 E_{BD} に関する諸特性を整理すると、(i) $\partial E_{BD}/\partial d \approx 0$, (ii) $\partial E_{BD}/\partial T \approx 0$, (iii) $\partial E_{BD}/\partial a \approx 0$ [a : 印加電圧上昇率 (kV/s)] となる。すなわち、この領域における絶縁破壊機構としては、定性的には電子的過程を考えることができる。電子的過程のなかで考えられるものとしては、真性破壊および電子なだれ破壊がある⁽⁶⁾。真性破壊では、第 11 図に示すように $7 \times 100\mu\text{s}$ 衝撃電圧波形を印加した際に現われる E_{BD} の厚さ効果 ($\partial E_{BD}/\partial d < 0$) を説明することが難しい。なお、衝撃電圧印加による絶縁破壊強度 E_{BD} は、予想破壊電圧の 10% 程度の過電圧を印加する方法により求めたものである⁽⁶⁾。

一方、電子なだれ破壊については、 E_{BD} の厚さ効果がほとんど認められないことから、この過程についても断定し難い。しかし、この領域における直流電圧と衝撃電圧波形 ($7 \times 100\mu\text{s}$) による絶縁破壊強度を比較すると (第 12 図), $(E_{BD})_{dc} > (E_{BD})_{imp}$ であることより、空間電荷効果が働いて絶縁破壊機構に何らかの寄与をしている可能性も推測される。

(2) II_{dc} および III_{dc} 領域 ($100\sim 220^\circ\text{C}$) における絶縁破壊機構 この領域での E_{BD} の諸特性を整理すると、(i) $\partial E_{BD}/\partial d < 0$, (ii) $\partial E_{BD}/\partial T < 0$

第 11 図 直流および衝撃電圧による絶縁破壊強度の厚さ依存性

Fig. 11. Thickness dependence of epoxy resin without filler on DC breakdown strength.

第 12 図 直流および衝撃電圧による絶縁破壊強度の温度依存性

Fig. 12. Temperature dependence of epoxy resin without filler.

(II_{dc} 領域), $\partial E_{BD}/\partial T < 0$ (III_{dc} 領域), (iii) $\partial E_{BD}/\partial a > 0$ となる。(i) の特性を説明する過程としては、次の三つの過程を挙げるることができる。

(イ) 電子なだれ破壊

(ロ) 材料中に存在する電気的弱点を基点にした破壊 (通常面積効果あるいは体積効果が考えられる)。なお、この場合、電子なだれ破壊機構により最終的に破壊することも考えられる。

(ハ) 純熱破壊

以下、それぞれの可能性について検討する。(イ) の過程では、(ii) の実験事実を説明することができず否定的である。次に、もし(ロ)の過程であるとなると、 I_{dc} 領域においても $\partial E_{BD}/\partial d < 0$ になることが期待されるが、(1)項でも述べたように、 $\partial E_{BD}/\partial d \approx 0$ と厚さ効果が認められないことから否定的である。最後の(ハ)の過程とすると、(ii)および(iii)の実験事実も矛盾なく説明することができる。従って、 II_{dc} およ

び III_(dc) 領域における絶縁破壊機構としては、純熱破壊過程が支配的であるものと推測される。

〈5・2〉 絶縁破壊強度に及ぼす充てん剤の影響

(1) I_(dc) 領域 (20~100°C) における絶縁破壊強度に及ぼす充てん剤の影響 この領域における E_{BD} の充てん剤の体積比 v_f に対する特性は、

$$(i) \partial E_{BD} / \partial v_f < 0 \quad (0 \leq v_f \leq 23.3\%)$$

$$(ii) \partial E_{BD} / \partial v_f \approx 0 \quad (23.3\% < v_f \leq 47.7\%)$$

である。 v_f の増加に伴い E_{BD} が低下する原因としては、電極間に存在する充てん剤粒子(無水アルミナ)界面での電界の集中効果による可能性が考えられる。そこで、簡単なモデルとして第 13 図に示すように平等電界下に 1 個の球形粒子が存在する場合の静電界分布の計算を試みる(付録参照)。付録で得られる計算結果より、静電界分布は次式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} E_x &= \{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)\} (a^3/r^3) \\ &\quad \times (3 \cos \theta - 1) E_0 + E_0 \\ E_y &= (3/2) \{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)\} (a^3/r^3) E_0 \sin 2\theta \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

最大電界が生じる位置とその大きさを求めるために

$$f(\theta) = |E/E_0|^2 \quad (\text{ここで, } E^2 = E_x^2 + E_y^2) \dots\dots\dots (2)$$

とおき、これに(1)式を代入して微分すると

$$(df/d\theta) = -6\eta_2 \sin 2\theta \{(1/2)\eta_2 + 1\} \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここで、 $\eta_2 = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)$ である。

(1/2) $\eta_2 + 1 \neq 0$ より、 $(df/d\theta) = 0$ において極値を生ずる θ を求めると、 $\theta = 0$ 、 $\theta = \pm(\pi/2)$ を得る。(1)式より、その際の極値電界は次のように求められる。

(i) $\theta = 0$ のとき ($y = 0$)

$$\left. \begin{aligned} E_x &= \{2\eta_2(a^3/x^3) + 1\} E_0 \\ E_y &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

(ii) $\theta = \pm(\pi/2)$ のとき ($x = 0$)

$$\left. \begin{aligned} E_x &= \{1 - \eta_2(a^3/y^3)\} E_0 \\ E_y &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

(4)、(5)式より最大および最小電界は

第 13 図 静電界を計算するためのモデル

Fig. 13. Model for calculation of static electric stress.

$$\left. \begin{aligned} E_{\max} &= (2\eta_2 + 1) E_0 \quad (x = a, y = 0) \\ E_{\min} &= (1 - \eta_2) E_0 \quad (x = 0, y = a) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

と得られる。上式にエポキシ樹脂の比誘電率 $\varepsilon_{18} = 3.0$ 、無水アルミナの比誘電率 $\varepsilon_{25} = 7.0$ をそれぞれ代入し、この系における電界集中係数 m^* を求めると

$$m^* = E_{\max}/E_0 = 1.62 \dots\dots\dots (7)$$

を得る。すなわち、平等電界下に置かれた孤立充てん粒子の界面には、最大 $1.62E_0$ の集中電界が形成される。(4)式で示した E_x は距離の 3 乗に比例して減少するので、 $a/x = 1/2$ の位置では

$$E = 1.62 \times (1/2)^3 E_0 \approx 1.08 E_0 \dots\dots\dots (8)$$

となり、ほぼ平等電界にもどる。この結果より、粒子間隔 (2 個の粒子の中心間の距離) が $4a = 10 \mu\text{m}$ (無水アルミナの平均粒子半径は $2.5 \mu\text{m}$) 程度離れた粒子系であれば孤立した粒子として扱うことができる。

第 2 表に示したように各充てん部数、体積比 v_f に対応した平均粒子間隔 $\bar{d}$ (粒子の中心間距離) は 5 部で $16.2 \mu\text{m}$ 、40 部で $8.4 \mu\text{m}$ 、100 部で $6.5 \mu\text{m}$ 、200 部で $5.6 \mu\text{m}$ 、250 部で $5.3 \mu\text{m}$ 、300 部で $5.2 \mu\text{m}$ である。5 部 ($v_f = 1.5\%$) から 100 部 ($v_f = 23.3\%$) の範囲内での $\bar{d}$ は、充てん部数の増加に伴い減少する傾向にあるが、100 部 ($v_f = 23.3\%$) から 300 部 ($v_f = 47.7\%$) での $\bar{d}$ は大きく変化しない。

以上のことより、5 部 ($v_f = 1.5\%$) 充てんエポキシ樹脂の E_{BD} が 0 部の無充てんエポキシ樹脂の E_{BD} に比べて低下するのは、粒子界面での電界が $1.62E_0$ に増し、界面が電氣的破壊の基点として働くためと考えることができる。また、充てん部数が 5 部 ($v_f = 1.5\%$) から 100 部 ($v_f = 23.3\%$) の範囲内での E_{BD} は v_f の増加と共に低下する。例えば、20°C の場合について、無充てんの場合の $(E_{BD})_0$ と比較すると

$$v_f = 1.5\% : \{(E_{BD})_{1.5}/(E_{BD})_0\} \times 100\% = 71\%$$

$$v_f = 10.8\% : \{(E_{BD})_{10.8}/(E_{BD})_0\} \times 100\% = 51\%$$

$$v_f = 23.3\% : \{(E_{BD})_{23.3}/(E_{BD})_0\} \times 100\% = 43\%$$

が得られる。この低下は、平均粒子間隔 $\bar{d}$ と密接に関係しているものと思われる。上述したように、充てん部数 5~100 部の範囲内で、平均粒子間隔 $\bar{d}$ は充てん部数の増加と共に小さくなる。特に $\bar{d} < 10 \mu\text{m}$ の場合、第 13 図に示したような平等電界中での孤立した 1 個の粒子として取り扱うことはできず、近接作用による新たな影像電荷を考慮する必要がある⁷⁾。この場合 m^* の増加が考えられ、界面の電界を高め、従って界面での電氣的破壊が起こりやすくなるであろう。

一方、充てん部数 100 部 ($v_f = 23.3\%$) 以上では平均粒子間隔 $\bar{d}$ が大体 $5 \sim 6 \mu\text{m}$ 程度とほとんど差が

なく、従って粒子界面における電界強度があまり増加せず、 E_{BD} も一定になるものと推測される。

なお、この領域における充てん部数をパラメータにした E_{BD} の温度依存性(第5図)が、無充てんエポキシ樹脂の温度依存性と同一の傾向 ($\partial E_{BD}/\partial T \approx 0$) を持つことから、絶縁破壊機構については〈5・1〉節(1)項と同様、電子的破壊過程に充てん部数の増加に伴う界面での電界集中係数の増大の要素を加えたものと考えられる。

充てん剤の添加によるエポキシ樹脂の絶縁破壊強度(E_{BD})の低下する原因としては、電界集中効果のほかに充てん剤-樹脂界面の化学的、ならびに物理的不整(例えば、接着あるいは密着不良、気層の存在など)が考えられる。長時間寿命特性($V-t$ 特性)およびトリイグ破壊の場合には、無充てん試料と比較して充てん試料の寿命が長い結果を得ている⁽⁸⁾。この場合、トリイの枝は充てん剤-樹脂界面を進展することが明らかにされており⁽⁸⁾、界面の化学的、物理的不整が大きな影響を持つものと思われる。

一方、本論文のような比較的短時間破壊試験結果では、無充てん試料の E_{BD} のほうが充てん試料の E_{BD} に比較して高い傾向を示している。また絶縁破壊は電子的過程によるものと考えられ、この場合、界面における電界集中効果のほうが化学的・物理的不整よりも大きな要因になるものと考えた。

(2) $II_{(dc)}$, $III_{(dc)}$ 領域($100 \sim 220^\circ\text{C}$)における絶縁破壊強度に及ぼす充てん剤の影響 エポキシ樹脂の導電率 κ は、ガラス転移点温度 T_g を境に、これ以上の高温領域で急激に増加する⁽⁹⁾。この原因としては、ミクロブラウン運動の活発化に伴う凍結されていた不純物イオンの解放、あるいはエポキシ自身の熱的解離に基づく電荷担体密度の急激な増加が考えられる。

増加したイオンは電気伝導過程のなかで充てん剤粒子と衝突すると、第14図に示すように一部は界面に沿って伝導キャリアとなり、そして一部は界面の近傍に渋滞して定常状態に達すると、比較的密度の高いイオン性空間電荷を形成するようになるものと考えられる。これらの空間電荷は充てん粒子の誘電分極を一層強める作用と、一方では周りの電界を低減する二つの働きがあり、第14図に示すような電界分布となる。結果として、界面における電界集中係数 m^* は誘電分極が強められるために増大するが、一方、界面から少し離れた部分では逆に電界は低くなる。

ところで、この温度領域におけるエポキシ樹脂の絶縁破壊機構が純熱破壊過程であることは、〈5・1〉節(2)項で既に述べた。純熱破壊過程における支配的因子の

第14図 球状粒子近傍の電界分布

Fig. 14. Electric stress distribution near sphere particles.

一つは加熱の項 κE^2 である。第14図に示したように、イオン性空間電荷が形成された充てん剤粒子の界面の近傍では電界が増大する一方において、キャリアとしてのイオンがほとんど動けないために、加熱の項 κE^2 は充てん剤粒子の存在しない他のエポキシ樹脂だけの部分に比べて小さくなるものと思われる。そのため、充てん剤粒子近傍の空間電荷が占める空間領域では純熱破壊過程に基づく破壊は起こりにくく、破壊はむしろ粒子近傍から離れたエポキシ樹脂単体の部分のみで起こるものと考えられる。

以上の考察より、 $III_{(dc)}$ 領域($160 \sim 220^\circ\text{C}$)における E_{BD} が充てん剤の体積比 v_f に依存せずほぼ一定となるのは、絶縁破壊過程がエポキシ樹脂の部分のみで生じ、充てん剤粒子がこの過程に寄与しないためであろう。 $100 \sim 160^\circ\text{C}$ までの $II_{(dc)}$ 領域においては、 E_{BD} が $0 \sim 23.3\%$ の範囲内で v_f の増加と共に徐々に小さくなる傾向を持つ。これはキャリアとしてのイオン密度が十分大きくなく、空間電荷の形成が遅れ、破壊過程に対する充てん剤の影響が徐々に低減されていくためと考えられる。

〈5・3〉実験データのばらつきと粒子の分散について

〈4・5〉節で述べたように、実験データのばらつきについては、次のようにまとめることができる。

(1) 変動係数と温度の関係では、室温付近での変動係数が高温でのそれよりも大きい傾向を示す。

(2) 変動係数と充てん剤の体積比 v_f の関係では、5部充てん試料の変動係数が大きい。

5部充てん試料の E_{BD} のばらつきの大きい原因としては、電極間の空間に存在する充てん剤粒子の分散状態のばらつきによるものであろう。試料作成時に5部の充てん剤粒子の試料中に均一に分散されるのは、實際上難しく、粒子の分散にばらつきが生じるものと考えられる。第5図の結果は、わずかに5部を充てんしただけでも E_{BD} の低下の著しいことを示している。

5部を充てんした場合には、粒子の分散のばらつきにより、試料の場所によっては充てん部数が5部以上あるいは5部以下になっていることが推測され、従って E_{BD} のばらつきも大きくなるものと考えられる。

6. む す び

ビスフェノールA形エポキシ樹脂の絶縁破壊機構、絶縁破壊強度に及ぼす充てん剤粒子の影響および絶縁破壊機構に及ぼす充てん剤の影響の3点につき検討、考察を行なった。結果を以下に要約する。

(1) 絶縁破壊機構の検討 室温 (20°C)~100°C までの温度範囲の $I_{(dc)}$ 領域では、定性的には電子的過程で説明されるが、空間電荷効果なども考えられ明確な破壊機構を断定することは難しい。一方、100~220°C の温度範囲の $II_{(dc)}$, $III_{(dc)}$ 領域では絶縁破壊強度 E_{BD} の温度依存性、厚さ依存性、電圧上昇率依存性より、純熱破壊過程により説明される。

(2) 絶縁破壊強度に及ぼす充てん剤の影響

室温 (20°C)~100°C の $I_{(dc)}$ 領域においては、静電界分布計算より電界集中係数 $m^*=1.62$ を得た。すなわち、充てん剤の体積比 v_f が 0~23.3% (充てん部数 100 部) の範囲内では充てん粒子の界面での電界が増加し、その場合 v_f の増加に伴って m^* が増加するため E_{BD} は低下する。 v_f が 23.3% 以上では m^* に大きな変化がなく、従って E_{BD} は v_f に依存せず一定の値となる。160~220°C の温度範囲における $III_{(dc)}$ 領域では、純熱破壊機構およびイオン性空間電荷効果の作用により、見かけ上の充てん剤の効果がほとんど見られなくなる。なお 100~160°C の $III_{(dc)}$ 領域は、 $I_{(dc)}$ から $III_{(dc)}$ の状態へ移るための遷移領域であると解釈される。

(3) 絶縁破壊機構に及ぼす充てん剤の影響

すべての領域において本質的な破壊の機構は、充てん剤粒子が介在しても変わらないものと推測される。(昭和 55 年 4 月 28 日受付, 同 55 年 7 月 28 日再受付)

文 献

- (1) 例えば H. Honjo, et al.: "Short-and Long-Term Strength Characteristics of Particulate-Filled Cast Epoxy Resin", *Polymer Engng. Sci.*, 14, 604 (1974)
- (2) R. Lovell: "The Effect of Specimen Size on the Electric Breakdown of Unfilled and Filled Epoxy Polymer", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, EI-11, 110 (1976)
- (3) 奥野・芳賀: 実験計画法, p. 82 (昭 45) 培風館
- (4) 仲西・渋谷: 「エポキシ注型絶縁物の平等電界における短時間絶縁破壊」, 昭53電気学会全大 176
- (5) J.J. O'Dwyer: *The Theory of Electrical Conduction and Breakdown on Solid Dielectrics*, p. 206 (1973) Clarendon Press, Oxford

- (6) 鮎沢, 他: 「注型エポキシ樹脂の絶縁破壊強度の厚さ依存性と dV/dt 効果」, 昭54電気学会全大 295
- (7) 竹山: 電磁気現象論, p. 132 (昭 44) 丸善
- (8) 福士・石川・磯貝: 「無機質粉充填エポキシ材料中のトリーと V - x 特性」, 電気学会絶縁材料研資 IM-73-36 (昭 48)
- (9) 池尻: 「エポキシ樹脂の電気伝導と絶縁破壊」, 材料, 21, 50 (昭 47)

付 録

平均電界により分極された誘電体球の内部電界は場所によらず一定である。この内部電界を E_{in} とすると、極座標で表わした中心 O に対する電位 $V(r, \theta)$ は

(1) $r > a$ (球外) で

$$V_{ex}(r, \theta) = (m/4\pi\epsilon_1 r^2) \cos\theta - E_0 r \cos\theta \quad \dots\dots\dots (付 1)$$

(2) $r < a$ (球内) で

$$V_{in}(r, \theta) = -E_{in} r \cos\theta \quad \dots\dots\dots (付 2)$$

ここで、 ϵ_1 : エポキシ樹脂の誘電率、 ϵ_2 : 充てん剤粒子の誘電率、 a : 充てん剤粒子の半径、 E_0 : 印加電界、 m : 中心 O に置かれた影像双極子モーメント

静電界分布において満足すべき境界条件は

$$\left. \frac{1}{r} \frac{\partial V_{in}}{\partial \theta} \right|_{r=a} = \left. \frac{1}{r} \frac{\partial V_{ex}}{\partial \theta} \right|_{r=a} \quad \dots\dots\dots (付 3)$$

$$\epsilon_1 \left. \frac{\partial V_{in}}{\partial r} \right|_{r=a} = \epsilon_2 \left. \frac{\partial V_{ex}}{\partial r} \right|_{r=a} \quad \dots\dots\dots (付 4)$$

であるから、(付 1), (付 2) 式をこの二つの条件に代入して

$$E_{in} = -(m/4\pi\epsilon_1 a^3) + E_0 \quad \dots\dots\dots (付 5)$$

$$\epsilon_2 E_{in} = (m/2\pi a^3) + \epsilon_1 E_0 \quad \dots\dots\dots (付 6)$$

この 2 式から m について解くと

$$m = \{(\epsilon_2 + \epsilon_1)\epsilon_1 / (\epsilon_2 + 2\epsilon_1)\} 4\pi a^3 E_0 \quad \dots\dots\dots (付 7)$$

(付 7) 式を (付 1) 式に代入して

$$V_{ex}(r, \theta) = \left\{ \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)} \right\} \times \left(\frac{a^3}{r^2} - 1 \right) r E_0 \cos\theta \quad \dots\dots\dots (付 8)$$

従って、極座標の電界成分 E_r, E_θ は

$$\left. \begin{aligned} E_r &= -\frac{\partial V_{ex}}{\partial r} = \left(2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \frac{a^3}{r^3} + 1 \right) E_0 \cos\theta \\ E_\theta &= -\frac{1}{r} \frac{\partial V_{ex}}{\partial \theta} = \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \frac{a^3}{r^3} - 1 \right) E_0 \sin\theta \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (付 9)$$

となり、この式を直交座標成分で表わすと、本文(1)式の形となる。