マイカエポキシ複合体の絶縁破壊

正員 木村 健 (三菱)

正員 平林 庄司 (三菱)

1. ま え が き

マイカは従来より熱的電氣的に優れ、特に耐部分放電性が優秀である絶縁材料として、回転機絶縁を中心として使用されてきた。マイカは単独で用いることはまれで、大部分は合成樹脂と組合せたマイカ複合体として使用される場合が多い。この複合体の絶縁破壊には、複合体中のボイドやクラック内で生じる部分放電の影響が大きいことが知られていたため、部分放電と貫通破壊との関連性について従来から精力的な研究が進められてきた⁽¹⁾。一方、複合体中のボイドやクラックは作製時の樹脂の性質と、使用中の樹脂の劣化によって生ずるため、新樹脂と作製技術の開発に力が注がれ、その進歩は著しい。例えば、回転機絶縁に当初使用されていたアスファルトコンパウンド方式と比較して、現在開発されているエポキシ樹脂は各種の劣化に対して極めて優れた性質を有していることが認められている⁽²⁾⁽³⁾。またマイカも従来のはがしマイカから、更に改良の加わった集成マイカも使用されている。このような材料の進歩により絶縁破壊値は向上し、劣化は抑制されている現状において、特に高電界下の複合体の破壊現象を再検討する必要性が生じている。

このような背景のもとに、我々はマイカエポキシ複合体の短時間破壊の研究を実験段階でも続けてきた。研究の初期段階では単体の誘電率、導電率を測定し、複合体内部電界を計算し、複合体の破壊電界を検討した⁽⁴⁾。しかし、複体内のミクロな組成や高電界下の各物性値の非線形性および破壊電界の厚さ効果を

組込まないと、正しい類推とならない可能性がある。このため本報では、まず実験事実を中心に記述し、複合体の破壊の特徴的傾向から定性的に破壊機構を検討する。

マイカエポキシ複合体は体積比率では樹脂分が半分以上を占める場合が多く、エポキシ樹脂にマイカが充てんされた系と考えられる。従って、この特殊な充てん剤であるマイカを樹脂に導入した場合の破壊値の変化についてまとめた。複合体の構成として、はがしマイカ1枚が加った場合と微小マイカ片が樹脂中に平行に分散した場合につき検討した。また温度をパラメータとして、材料の物性の変化と関連した破壊値の変化を追求した。試料は Mckeown 氏が開発した球対球エポキシ注型試料を主に使用した。これは材料内部の性質をより反映させるため、均一で良好な電極条件を必要としたためである。現在、基本的な破壊値の傾向がまとまったので、以下、定性的考察を加えて報告する。

2. 実験方法

〈2・1〉 試料作製法 複合体試料はマイカ分布と破壊値の関連性を探る目的で、第1図のような3種類の構成について実験した。(a)図のはがしマイカ1枚がエポキシ樹脂に接した構造で、以下、二層複合体と

第1図 マイカエポキシ複合体の構造

Fig. 1. Structures of mica-epoxy composites.

Dielectric Breakdown of Mica/Epoxy Composite. By Ken Kimura, Member & Shoji Hirabayashi, Member (Manufacturing Development Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation).

木村 健: 正員, 三菱電機株式会社生産技術研究所
平林庄司: 正員, 三菱電機株式会社生産技術研究所

称する。球対球電極下の最大電界部に比べてこのマイカ片の面積は十分に大きく、マイカの端の効果が破壊時に影響しないように考慮した構成となっている。(b)図は樹脂中に微細なマイカ片が平行に分散した構造で、以下、集成マイカ複合体と称する。(c)図の試料は(b)図の集成マイカ複合体であるが、マイカ片の配向を(b)図の場合に対し θ 変化させたものである。このほか樹脂中にマイカをランダムに混入させた場合や、はがしマイカが数層入った場合も想定できるが、いずれも試料作製技術上の問題から実験できなかった。

この試料の作製は次のように行なった。二層複合体は35~40 μm のはがしマイカ1片と約160 μm 厚さのエポキシ板を重ね、後述するMckeown試料中で周囲をエポキシで充てんし硬化させた。集成マイカ複合体は厚さが2~3 μm 以下の微細なマイカ片を集積した0.1mmの集成マイカと称するシートを2枚重ね、エポキシ樹脂を真空含浸し、ガラス板間で加圧硬化させた試料である。配向用試料も同様に含浸硬化した厚い複合体をダイヤモンドカッタを用いて一定角度で板状に切り出したものである。各々の複合体のマイカ分率は体積比で表現した場合、二層複合体では20%集成マイカ複合体では36%前後である。試料は作製時に生ずるばらつきも考えて大体150~200 μm に統一した。

真空含浸時および後述のMckeown試料作製時の真空脱気操作および硬化温度の調整は、複合体中の弱点の発生と関係すると思われるので慎重に行なった。現在の技術では定量的にこの作製時に決定してしまう欠陥の分布を完全に制御できない。従って、このばらつきが破壊電界のばらつきに寄与する効果は避けられない。この意味から、同一条件で作った複合体の断面を研磨し、直接金属顕微鏡および走査形電子顕微鏡の観察を行なった。

使用したエポキシ樹脂は第1表で掲げたビスフェノール系エポキシ樹脂である。硬化条件は単体、複合体

の場合とも同一で行なった。

マイカははがしマイカ、集成マイカとも Clear Muscovite マイカ $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$ である。表面に付着している有機物を除くため、複合体作製直前にマイカはすべて550°C、30分加熱処理した。

〈2・2〉 Mckeown 試料⁽⁵⁾と試験方法 本報の破壊試験は次節の微小マイカ片の場合以外、すべて第2図で示すようなMckeown試料を用いた。この試料の特長は良好な電極条件として、(1)平滑で均一な球電極を用い、(2)電極試料間の微小ギャップで生じる表面部分放電を抑制するため、試料電極系全体をエポキシ樹脂で一体注型した点にある。試料は少量で済み、また真球に近い場合でも中心がずれた場合でも電極間は平等電界が保たれるなど作製技術上の利点も多い。鋼球は1/2in 径で真球度・公差とも0.8 μm が保証されている。試料厚に対し球径は十分に大きく最大電界部の平等電界が保たれ、またブロックゲージとダイヤルゲージで上下球最大距離を2 μm 以内の誤差で測定しているため、試料厚さは1%以内で測定できる。この試料の作製方法はMckeown氏の場合と同じなので省略するが、本報では周囲エポキシは試料で使ったものと同一の樹脂を使用し、界面の誘電率差などが無いようにした。

この試料は対称の棒電極で支持され、200kV コッククロフト形直流電源および110kV 交流電源を用いて1kV/sの昇圧速度で油中で破壊試を行なった。一点の測定値に対し5~20個の試料を破壊させ、平均値と標準偏差で表示した。交流破壊値は波高値で表示してある。

室温条件では周囲は鉱油を用い、高温条件ではシリコン油を用いた。高温試験の場合、油中に試料保持したまま温度調整器付投込みヒータとプロペラスターで15分以上等温に保温した後、油中より試料以外の装置を取除き、速やかに電圧印加を行なった。熱電対を試料片の位置に埋込んだMckeown試料によ

第1表 エポキシ樹脂
Table 1. Epoxy resin.

配 合 材 料	配 合 比 (wt.)
Bisphenol A diglycidyl ether	60
1-4 Butandiol diglycidyl ether	40
Methyl THPA	90
Zinc caprylate	0.7
硬 化 条 件	125°C 15 h + 200°C 4 h
T_g (TMA)	80°C

第2図 Mckeown 試料

Fig. 2. Mckeown sample.

第3図 薄膜マイカ破壊試験装置

Fig. 3. Breakdown apparatus for thin mica film test.

り、この過程の温度変化を予備測定し $\pm 2^\circ\text{C}$ の精度で温度調整されていることを確認した。

〈2・3〉 微小マイカ片の破壊試験 従来からマイカは高い破壊値と厚さ効果が知られているが、その報告間の差異もあり⁽⁶⁾⁽⁷⁾、本実験の複合体に使用したマイカの破壊値を測定した。はがしマイカを直接はがした $5\mu\text{m}$ 厚以上のマイカに対しては、 $300\mu\text{m}\phi$ の球電極対平板電極でシリコン油中で破壊させた。試料厚はマイクロメータで測定した。

$4\mu\text{m}$ 厚以下のマイカは直接はがす場合が困難なので次のように試験を行なった。まず集成マイカはくを水で分散させ、Au 蒸着したガラス板上にマイカを含んだ水滴を滴下し、乾燥させた試料を準備した。これを第3図の装置に置く。金属顕微鏡の対物レンズに取付けた針先にはステンレス鋼細線を付け、その先端を放電溶融により約 $50\mu\text{m}\phi$ の準球電極とした。試料はその視野内で位置決めと電極の接触が行なわれる。球電極の接触は横方向から tool scope によって確認し、その後、低粘度シリコン油を滴下し電圧印加を行なった。平板側を高圧側とした。破壊後放電路は対物レンズを上昇させて再確認し、電極直下で破壊しているものを採用した。試料の厚さは装置に取付ける前に表面粗さ計で測定している。

以上の電源は 30 kV の直流電源を使用し、 500 V/s 程度の昇圧速度とした。

3. 実験結果と検討

〈3・1〉 破壊電界の温度特性 本節では Mckeown の試料を用いたエポキシ単体、マイカ単体および複合体の直流・交流破壊電界値の温度特性について報告する。

第4図 エポキシ樹脂の破壊特性

Fig. 4. Breakdown characteristics of epoxy resin.

第5図 はがしマイカの破壊特性

Fig. 5. Breakdown characteristics of mica split.

第4図はエポキシ単体（試料厚さ $150\sim 200\mu\text{m}$ ）の破壊値の温度特性である。低温側の破壊値は直流では 7.5 MV/cm 、交流では 5 MV/cm （波高値表示）である。直流交流とも試料のガラス転位温度付近から破壊値が急激に低下する。Beard 氏は室温中の各種のエポキシ樹脂の直流破壊値は $5.1\sim 8.7\text{ MV/cm}$ と報告しており⁽⁸⁾、本報の結果と同程度である。一方、直流と交流の破壊値の差については、有極性の熱可塑性高分子（ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートなど）の室温中の同一電極構成下での破壊値の報告結果⁽⁵⁾と同傾向である。また温度特性については、一般の高分子におけるガラス転位点付近の物性値の変化と類似しており、エポキシ樹脂の破壊が分子鎖運動と関連していることを予想させる。

第5図ははがしマイカを Mckeown 試料内に入れて測定した温度特性である。無機結晶であるマイカは 150°C 程度では物性的に安定で、室温の状態と差異は小さい。この傾向は直交流破壊値にも反映している。交流の破壊値が若干低い、誘電損失の小さい材料であり、実験誤差であるのか、本来的な性格であるのかは不明である。

第6図は二層複合体の直交流破壊値である。直流破

第 6 図 二層複合体の破壊特性

Fig. 6. Breakdown characteristics of two layer composite.

第 7 図 集成マイカ複合体の破壊特性

Fig. 7. Breakdown characteristics of reconstituted mica composite.

壊の場合、マイカが陽極側の場合が多少高く極性効果があるようであるが、本報では議論しない。直流の温度特性はエポキシ単体の場合のように急激に低下する。一方、交流破壊値は低温側では直流値の半分以下であり、温度に対する破壊値の低下もゆるやかである。はがしマイカが体積比率で約 20% 入っただけであるが、破壊値はエポキシ単体と比べ低温側では 50% に低下している。

第 7 図は集成マイカ複合体の破壊特性である。直流では二層複合体と比べ、温度に対し急激な低下はなく徐々に低下する。また交流では室温の値が 2 MV/cm と二層複合体より低く、高温までほとんど一定である。

第 8 図は直流破壊についてエポキシ単体と複合体の値を比較した図である。エポキシの温度特性と比べて二層複合体ではその低下温度が多少ずれるが、比較的類似した傾向であるが、集成マイカは全く傾向は異なっている。第 9 図は交流破壊についてのまとめであるが、複合体はエポキシ単体とは全く異なる傾向を示すが、二層複合体と集成マイカ複合体では絶対値が異なるだけで温度特性は同一と考えられる。

第 8 図 エポキシ樹脂とマイカ複合体の直流破壊特性

Fig. 8. DC breakdown characteristics of epoxy resin and mica composites.

第 9 図 エポキシ樹脂とマイカ複合体の交流破壊特性

Fig. 9. AC breakdown characteristics of epoxy resin and mica composites.

以上、150~200 μm 前後の厚さの試料に対して破壊値の相互比較を行なったが、マイカとは直接比較しなかった。これは厚さが 1 けた近く異なるため、厚さ効果を無視した比較は無意味であると考えられるからである。

〈3・2〉微小マイカ片の絶縁破壊 第 10 図は球対平板電極下のシリコン油中におけるマイカ片の直流破壊値である。集成マイカはくとはがしマイカとの破壊値は一応連続的に分布しており、大きな差はないようである。厚さ効果は 4 μm から 30 μm までは $E = Ad^n$ 形の厚さ依存性を仮定すると $n \sim 0.4$ 程度である。3 μm 以下では 10 MV/cm を越して一定値に飽和する。この傾向は Austen Whitehead の厚さ効果の報告と異なる⁽⁶⁾。また、第 5 図で示した McKeown 試料条件下におけるはがしマイカの破壊値はこの第 10 図に一致する。エポキシなどの破壊値を同一厚みで比較するためには、150~200 μm のマイカを McKeown

第 10 図 マイカ直流破壊の厚さ効果
Fig. 10. Effect of thickness on DC breakdown of mica.

第 11 図 集成マイカ複合体の直流破壊値の厚さ効果

Fig. 11. Effect of mica orientation on DC breakdown of reconstituted mica composite.

試料に作製するか、または樹脂のフィルムを 30~40 μm にして測定すればよいが、相方とも作製技術が極めて困難なので中止した。図よりマイカの厚さ効果は明白であるが、エポキシ樹脂の場合も著しいという報告がある⁽⁹⁾。従って、どの厚みで両者を比較するかという問題もあり、本報では直接マイカとエポキシの破壊値を比較することは避ける。

〈3.3〉 集成マイカ複合体破壊値の配向効果

第 11 図は集成マイカ複合体のマイカ層の方向を、電界方向に垂直から平行方向へと、 θ を変化させたときの直流破壊値の低下を示している。図中の $\theta=0^\circ$ の値は 0.1~0.6 mm の試料厚さの結果から外そうした値である。試料厚さは切削技術上、1 mm 前後とした。切削時に生じる可能性のあるマイカ層方向のクラックは、一応周囲のエポキシで埋込まれると予想される。

しかし、後述するミクロなクラックに関しては確認が困難である。第 11 図の破壊値の急激なバルク中のマイカ配列、またはそれに付随すると予想されるミクロなクラックの配列が、複合体破壊値に著しく影響を与えていることを示していると思われる。

〈3.4〉 絶縁破壊後の放電路について Mckeown

試料の場合、再び試料片を取出すことは困難なので、放電路の確認は大部分、油入容器の窓を通して横方向から行なった。周囲樹脂および油の透明性を利用して単体試料の場合は特に容易に確認できるが、複合体試料の場合は以下のような問題があった。すなわち、試料作製時に周囲エポキシに残留する応力が試料片の端に集中し、貫通破壊時のエネルギーによって放電路とは別に Mckeown 試料にクラックが生じる場合が多かった。放電路からの炭素と周囲の油がクラック内に浸透し、外部だけでは判定し難い。このため一部試料に急激なヒートショックを与えて球を分離させ、更に再び周囲を樹脂で硬化させた後、電界方向から観察した。この場合、二層複合体では最大電界部で破壊していたが、集成マイカ複合体では最大電界部から 1~3 mm まで放電路が横に移動している試料が多かった。しかし、破壊電界と放電距離には特に有意な相関性は見られなかった。

〈3.5〉 破壊値のばらつきについて

以上の破壊値の結果はすべて平均値と標準偏差で表示してきたが、ばらつきの分布にも目を向ける必要がある。第 12 図は室温におけるエポキシ単体および集成マイカ複合体の交直流破壊値に対し、ワイブル確率紙上に再プロットしたものである。試料総数が少ないため精密な統計的判断はできないが、各々の条件下の破壊値は大体 $m=4.5$ のワイブル分布に乗っていると判定できる。

第 12 図 集成マイカ複合体とエポキシの破壊値のワイブル分布

Fig. 12. Weibull distributions of breakdown strength of reconstituted mica composite and epoxy resin.

(a) 金属顕微鏡による

(b) 走査形電子顕微鏡による

第 13 図 集成マイカ複合体の微細構造

Fig. 13. Micro structure of reconstituted mica composite.

分布の形状パラメータ m が同一であるため、ばらつきの統計的性格に関しては、同一の破壊現象と考えられ、特に複合体破壊としての特徴はでていない。従って以下の考察においては、破壊値分布については特に考慮せず議論を行なう。

〈3・6〉 集成マイカ複合体の組成観察 第 1 図(b)の構造を確認するため、集成マイカ複合体組織の断面観察を行なった。第 13 図(a)はバフ研磨をした表面を金属顕微鏡で、(b)図は走査形電子顕微鏡で観察したものである。(a)図は判断しやすいように樹脂中に集成マイカはくが出ている部分を示しているが、各マイカ片が相互に平行に十分重なり合っていることがわかる。(b)図は(a)図では確認できない層状のボイドがマイカエポキシ界面に存在しているのが観察される。断面を全体的に調べた結果では最大厚み $2\sim 3\mu\text{m}$ の層状ボイドが点在し、また界面に $0.1\mu\text{m}$ 程度の横方向に長い割れ目が分布していた。球状ボイドは全く発見されなかった。この層状ボイドは含浸不良というよりも界面のはくり、またはクラックと考えられる。試料の切断や研磨には十分注意を払ったが、この過程でクラックが発生した可能性も考えられる。しかしこの確認は極めて困難である。マイカとエポキシの界面が比較的是りやすいと考えると、複合体中に本来の存在する可能性が大きいのではないと思われる。

4. 考 察

2 種類の固体から構成したマイカエポキシ複合体の

特性は本来、2 種の単体の特性を測定し、その幾何学形状を考慮した統計処理により特性を推量してゆくのが正攻法であろう。前述のように、研究当初はこの考え方に沿って単体の誘電率や線型領域の導電率から複合体中の電界分担を求め、単体破壊値を用いて複合体の破壊理論値を検討した。しかし、高電界下で生じる諸物性値の変化、および単体破壊値の厚さ効果という 2 種類の非線形効果を取り入れる必要性は避けられないことが判明し、また完全に固体だけで構成されているとする根拠が弱いので、本報では実験結果を中心に考察をするにとどめる。

〈4・1〉 破壊値の温度特性からの推論 測定温度点が少ないため精密には議論できないが、まず単体の場合には材料固有の性格を反映した破壊の温度特性を示していると考えられる。

これに対し複合体は、電圧波形やマイカの分布により傾向が変化してゆく。直流の場合には比較的エポキシの傾向に近い。二層複合体の場合は集成マイカ複合体よりもエポキシの傾向に近く、マイカ分布の影響が反映しているようである。直流電圧印加の場合は内部電界分布は電流分布に支配され、電流の分布はマイカの分散の程度により明らかに変化するであろう。従って、破壊機構自体が樹脂の場合と同一であるかは不明であるが、電界分布の影響が複合体直流破壊の傾向に反映しているのではないと思われる。

一方、交流の場合にも内部電界分布が誘電率に応じて生じるため、二層複合体と集成マイカ複合体間に差が生じてよいと思われるが、複合体間では絶対値だけの差となっており、またエポキシ樹脂単体の傾向とは著しく異なる。このことは複合体の交流破壊機構は樹脂の場合と全く別なものではないかと想像させる。

以上、複合体の温度特性は交直流およびマイカの状態によって複雑に変化するが、内部電界を決定するための高電界下の現象が定量的にはあくできないため、部分的な解釈に現在のところ限定される。

〈4・2〉 ミクロな組成と破壊値比較からの推論 材料間の破壊値を比較してまず明白な点は、マイカを樹脂中に充てんすることはエポキシ樹脂の破壊値を低下させるという事実である。これより、少なくとも $150\sim 200\mu\text{m}$ の試料厚で、良好な電極条件下の短時間破壊では、経験的に知られているバルク中のマイカの破壊に対する効果は存在しないと言える。

一方、集成マイカ複合体中の放電路がマイカ層方向に沿う傾向は、マイカのバリア効果を示しているかに見える。しかし、マイカとエポキシの界面には極めて微細ではあるが、層状のミクロボイドが確認された。

従って、以下のように説明するのは自然であろう。すなわち、マイカの周囲のマイクロボイドは何らかの破壊値の低下要因として作用し、このため放電路はボイドを経由するためにマイカを回避するかのように横方向へ移動する。この考え方をを用いると、二層複合体よりも集成マイカ複合体の方が界面が広くボイドが多いために破壊値は低下し、また配向効果もボイドが電界方向に整列するために生じると説明できる。

このような層状ボイドがマイカ複合体の破壊を支配するモデルは、既に寺瀬氏によって提出されている⁽¹⁾。但し、この場合の考察の対象は実機段階の比較的大きな層状ボイドが存在している場合である。部分放電は気体の放電特性の一つであるパッシェン曲線に支配される。パッシェンミニマムと呼ばれる放電電圧の最小値のギャップの長さは、大気圧下では 10 μm 前後である。そして、 μm 以下の超微小ギャップの放電機構に関しては議論の多い領域である。本実験の場合は実際の大きなボイドではなく、このマイクロボイド放電と固体との関係が問題であり、今後追求すべき領域であると思われる。

以上、マイカ複合体の短時間破壊を温度特性とマイクロな組成の両面から定性的に論じた。総合すると、複合体は電圧波形やマイカ分布による内部電界の変化の影響を受けながら、マイカ導入に伴うマイカ界面の層状マイクロボイドが貫通破壊を大きく支配しているのではないかという推定に達した。

5. ま と め

マイカエポキシ複合体の破壊機構を検討するため、単体および 3 種の複合体に対し主に Mckeown 試料条件で破壊特性を測定し、次のような結果を得た。

(1) エポキシ、マイカ単体の破壊値の温度特性はその材料の物性に対応するが、複合体では電圧波形お

よび複合体構成によって複雑に変化する。

(2) 一般にエポキシ中にマイカを導入した場合、貫通破壊値は低下する。

(3) 低下率はマイカが分散し、電界方向にマイカ層が配向するほど大きい。

(4) 集成マイカ複合体では、放電路はマイカ層方向に沿う傾向がみられる。

(5) 走査形電子顕微鏡によって、集成マイカ複合体中にはマイカエポキシ界面に μm オーダの層状マイクロボイドが分布していることが確認された。

以上の結果より、Mckeown 試料のような理想的な平等電界下におけるマイカエポキシ複合体の破壊機構を特徴づけるものは、いわゆるマイカのバリア効果ではなく、複合体構成や電圧波形で変化する内部電界分布とマイカ界面のマイクロボイドの部分放電であろうと推定された。

終りに、本研究を進めるにあたり、御助力いただいた三菱電機株式会社神戸製作所 川上係長、生産技術研究所絶縁技術部および中央研究所材料計測グループの諸氏に深く感謝いたします。

(昭和 50 年 10 月 11 日受付、同 51 年 7 月 22 日再受付)

文 献

- (1) 寺瀬：非破壊試験法 244 (1964) (オーム社)
- (2) 柴山・岡橋・北川：三菱電機技報 48, 3, 291 (1974)
- (3) 鈴木：電力中央研究所報告 No. 175075 (1976)
- (4) 木村・川上・平林：絶縁材料研究会資料 EIM-75-36 (1975)
- (5) J.J. Mckeown: Proc. Inst. Elect. Engrs 112, 824 (1965)
- (6) A.E.W. Austen & S. Whitehead: Proc. Roy. Soc. A 176, 33 (1940)
- (7) 松延・有井・犬石：電学誌 90, 1168 (1970)
- (8) J.H. Beard & S. Orman: Proc. Inst. Elect. Engrs 114, 989 (1967)
- (9) K.O. Tangen, ϕ . Lund & P.I. Fergestad: CIGRE, International Conf. on Large High Voltage Electric Systems 15-03 (1974)