

第5章

超微粒子やナノ構造 複合粒子など 材料創製への応用

5-1 電気事業における超微粒子の利用	38
5-2 AlN 超微粒子の合成	38
5-2-1 AlN の高純度化方策	
5-2-2 原材料 Al 粒子の注入条件	
5-3 AlN 球状ナノ構造複合粒子の合成	39
5-3-1 複合粒子の円形度	
5-3-2 ミクロンオーダーの粒子と超微粒子の体積比	
5-3-3 ミクロンオーダーの粒子と超微粒子の粒径比	
5-4 AlN 複合粒子を充填したエポキシ樹脂の熱伝導率 と絶縁破壊強度	41
5-4-1 複合粒子を充填したエポキシ樹脂	
5-4-2 全固体変圧器用絶縁材料への適用性	

5-1 電気事業における超微粒子の利用

電気事業においては、より一層のコスト低減が求められており、機器の更なる高効率化や寿命延伸などによる設備およびメンテナンスコストの低減が望まれている。また、発電・送配電の全般において環境適合性が求められており、このようなニーズに対応していくために種々の新材料を利用してることが不可欠である。材料の製造法のうちアークプラズマを用いる方法は、電気事業においてこれまでも溶射による耐食・耐磨耗コーティングや遮熱コーティングなどに用いられてきたが、近年、実験室規模では、将来、電気事業への適用が期待される高付加価値の材料の創製にも用いられるようになってきている。その中でも超微粒子はサイズが100nm以下と小さく、その比表面積が大きいなどの特徴を持つため、発電プラントにおける反応吸収剤や触媒などへの利用⁽¹⁾や、温度、圧力、振動、ガスなどを感知する各種センサーへの適用⁽²⁾が検討されている。また、最近では、電力ケーブルやエナメル線の絶縁材料への適用も検討され始めている⁽³⁾。これらの超微粒子の実機器への適用の際の課題として、製造コストの低減⁽¹⁾、超微粒子の大量創製技術の開発などが挙げられる。

一方、当研究所では、電力流通設備の中の変電所に着目し、絶縁油や地球温暖化係数の高いSF₆ガスに代えて固体絶縁を全面的に活用した全固体変電所を提案している⁽⁴⁾。また、この変電所の中の主要機器である変圧器に注目し、変圧器の固体絶縁材料として、熱伝導率の高い窒化アルミニウム(A_lN)の粒子を充填したエポキシ樹脂について検討を進めてきた⁽⁵⁾⁽⁶⁾。このA_lN粒子を超微粒子として利用することを考え、超微粒子の低コストかつ大量の創製が期待できるアークプラズマ法を使用し、A_lN超微粒子などの合成を試みた^{(7)~(9)}。また、合成したA_lN粒子をエポキシ樹脂に充填してその熱伝導率および絶縁破壊強度の評価を行った⁽¹⁰⁾。

5-2 A_lN超微粒子の合成

本節では、移行形アークプラズマを用いたA_lN生成特性について検討し、高純度A_lN超微粒子を得る条件を明らかにするとともに、原材料Al粒子の大量蒸発が期待できるプラズマへの注入条件を選定した。

5-2-1 A_lNの高純度化方策

まず、Alと反応ガス(窒素(N₂)とアンモニア(NH₃)の混合ガス)からA_lNを合成するプロセスに関して化学平衡計算を行い生成条件について解析した。その結果、AlからA_lNへの転換率を高くするにはA_lNの生成温度と未反応のAlが凝縮する温度の間でAlとNを反応させる必要があり1,800~2,000℃の温度領域に反応ガスを吹き込むことが必要であることが分かった。次に、図5-1に示す実験装置において、圧力30~50kPaのチャンバー内に発生させたプラズマに反応ガス(トーチガス、回収筒内の反応・急冷ガス)と原材料Al粒子を吹き込みA_lN超微粒子の生成実験を行った。トーチガス種および回収筒内の反応・急冷ガス種のA_lN生成特性への影響を調べた。その結果、図5-2に示すように、トーチガスをN₂、反応・急冷ガスをNH₃

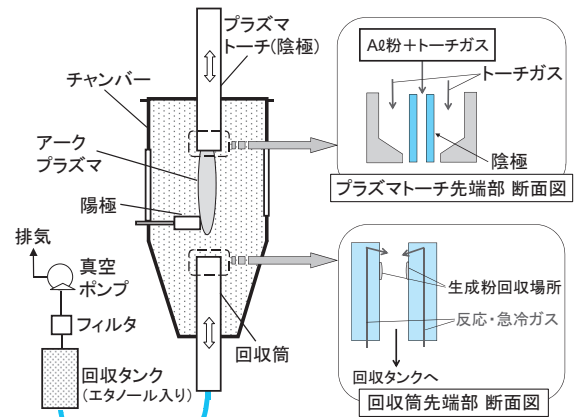


図5-1 粉体制御プラズマ基礎実験装置

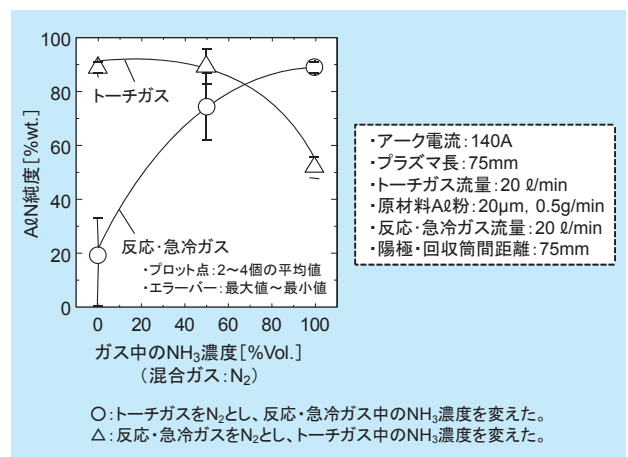


図5-2 生成粒子中A_lN純度のトーチガス種および反応・急冷ガス種依存性

とすることにより、AlN 純度 90wt. の超微粒子が得られた。なお、このときの超微粒子の平均粒径は 30nm 程度であった。

また、エタノールが AlN とは反応せずに Al と反応することを利用して、上記の超微粒子を高純度化させる検討を行った。回収筒の下流側にエタノール入りタンクを設置し、それを通過した粉をフィルタで回収することによって、AlN 純度が 99wt. 以上と高い超微粒子が得られた。

5-2-2 原材料 Al 粒子の注入条件

原材料の Al 粒子のプラズマ場への適切な注入条件を明らかにするために、数値解析による Al 粒子注入条件の選定を試みた。図 5-3 において代表的な注入位置 A ~ D を選択し、Al 粒子の注入角度と搬送ガス流量を変え、プラズマの電磁流体方程式および Al 粒子の運動と Al 粒子への伝熱を解析することにより Al 粒子の蒸発挙動を求めた。この結果、アークプラズマ内における十

分な熔融・蒸発が得られた条件として、注入位置 C、注入角度 0 度、搬送ガス流量 1 ~ 15 l/min を選定した。

選定したこの条件で Al 粒子注入実験を行った結果、Al 蒸発による Al 原子の輝線（波長 396nm）の観測領域が、数値解析で求めた Al 粒子の蒸発領域（図 5-3 のグレーの領域）とほぼ一致し、また生成粉はその平均粒径が 100nm 以下であった。このことから Al 粒子の蒸発・凝縮により生成されたと推定できる。さらに Al 注入量を 10 倍程度に増加させた場合も生成粉の平均粒径が 100nm 以下であったため、上記で選定した注入条件は Al 注入量増加時にも妥当と考えられた。

5-3 AlN 球状ナノ構造複合粒子の合成

5-1 節で述べたように、当研究所では、環境性や防災性の観点から全固体変圧器の開発研究を推進している。この絶縁材料にはエポキシ樹脂よりも高い熱伝導率、エポキシ樹脂と同等の絶縁破壊強度が必要である。熱伝導性に優れた AlN の異種サイズの球状粒子を混合しエポキシ樹脂に高充填することによりその実現が期待できる。このためには、球状のマイクロオーダーの粒子の表面に 100nm 以下の超微粒子が付着した複合粒子（AlN 球状ナノ構造複合粒子；以下、複合粒子と記す）を利用することが考えられるが、より簡易な合成プロセスの開発が望まれている。また、その合成プロセスでは、複合粒子の形状、マイクロオーダーの粒子と超微粒子との体積比および粒径比などの粒子寸法条件を制御する必要がある⁽¹¹⁾。これらの課題を解決するためには、当研究所が超微粒子の大量合成ツールとして着目している移行形アークプラズマを利用し、プラズマ中の原材料粒子の蒸発挙動および原材料蒸気の凝縮挙動を制御する合成法が有望と考えられる。

本節では、絶縁材料用充填材として適切な粒子寸法条件を明らかにするための第 1 段階として、移行形アークプラズマを用いて複合粒子の合成を試み、その複合粒子の円形度、マイクロオーダーの粒子と超微粒子の体積比および粒径比を制御する操作条件を明らかにする。なお、円形度は、2 次元の粒子の写真から求めた面積 S と周囲の長さ L から $4\pi S/L^2$ で定義される。円であればこの値は 1 で最大となり、円から歪んだ形になるほど周囲長が大きくなるので小さい値になる。

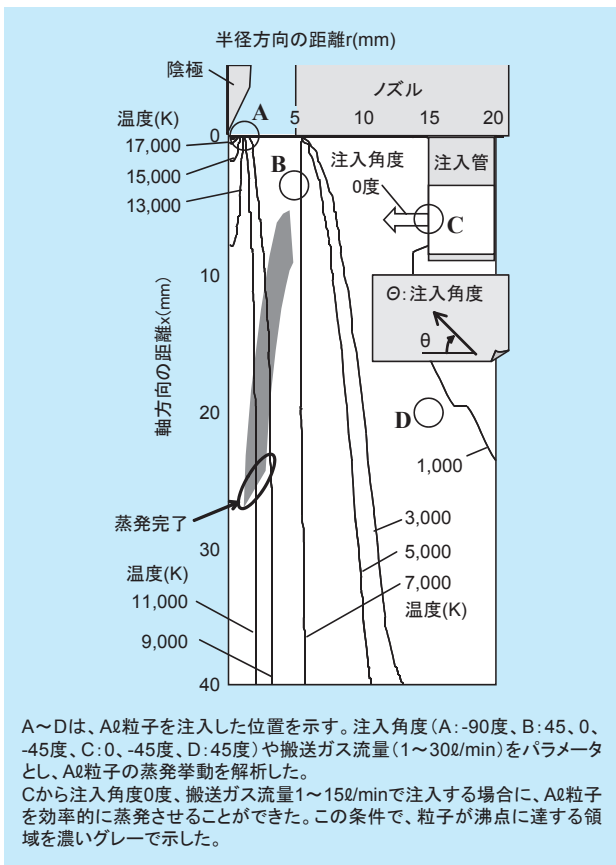


図5-3 Al 粒子の蒸発挙動の数値解析結果

前掲の図5-1と類似の実験装置を用いて、減圧下チャンバー内の窒素プラズマに原材料としてAlN 破砕粒子を注入し、プラズマ中の滞留時間およびプラズマ下流部の反応・急冷ガスの流量を変化させて、以下の結果を得た。

5-3-1 複合粒子の円形度

図5-4に、原材料粒子および合成した複合粒子のSEM写真を示す。また、図5-5に、複合粒子の円形度に及ぼす原材料粒子のプラズマ中の滞留時間の影響を示す。これらの図から、円形度が0.75程度の原材料粒子をプラズマ中に2ms以上滞留させることにより、その円形度を0.9程度まで向上でき、ほぼ円形の粒子の表面

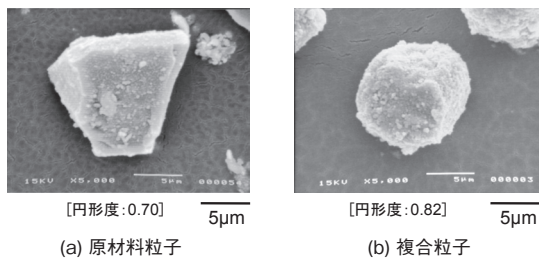


図5-4 粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真

に超微粒子が付着した複合粒子が得られることが分かった。

5-3-2 ミクロンオーダーの粒子と超微粒子の体積比

プラズマ中の原材料粒子の滞留時間を2～5msとすることにより、ミクロンオーダーの粒子と超微粒子の体積比を8：2から5：5程度まで制御できた(図5-6の○印)。また、プラズマ中の粒子の直径の減少を考慮した蒸発挙動計算を行った結果、実験結果と概略一致し(図5-6の破線)、プラズマ温度、原材料粒子の直径およびプラズマ中の滞留時間を用いて、ミクロンオーダーの粒子と超微粒子の体積比を予測できることが明らかになった。

5-3-3 ミクロンオーダーの粒子と超微粒子の粒径比

プラズマ中に原材料粒子を2～5ms程度滞留させ、反応・急冷ガス流量を5～20 l/minと変化させることにより、ミクロンオーダーの粒子と超微粒子の粒径比を30：1から250：1程度まで制御できた。

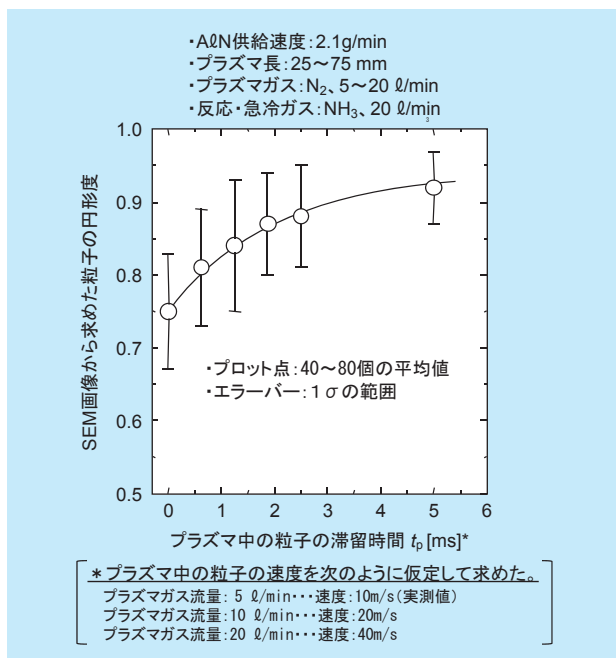


図5-5 プラズマ中の原材料粒子の滞留時間が合成粒子の円形度に及ぼす影響

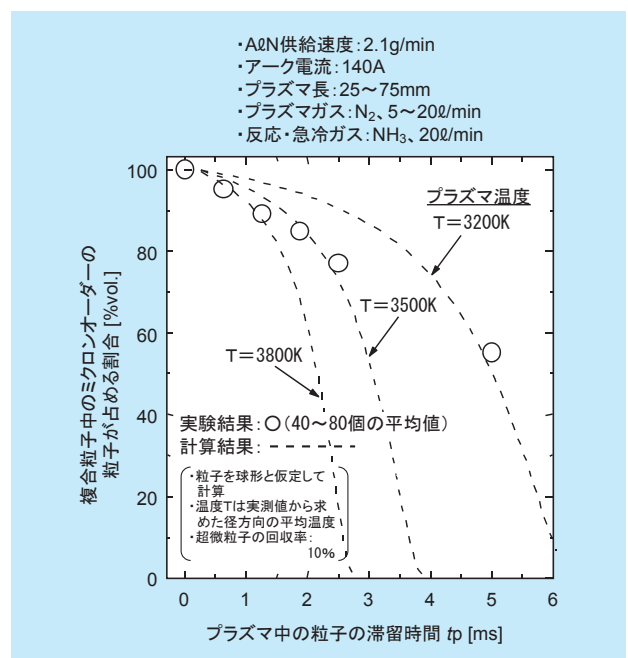


図5-6 複合粒子中のミクロンオーダーの粒子が占める割合

5-4 A₂N 複合粒子を充填したエポキシ樹脂の熱伝導率と絶縁破壊強度

合成した A₂N 複合粒子をエポキシ樹脂に充填し、その全固体変圧器用絶縁材料への適用性を明らかにするために、その熱伝導率および交流絶縁破壊強度を評価した。

熱伝導率を高くするために A₂N 純度が 99% 以上と高く、絶縁破壊強度を高くするためにミクロン粒子の円形度が 0.9 程度と高い複合粒子を合成し、その複合粒子をエポキシ樹脂に充填し、その熱伝導率および交流絶縁破壊強度をそれぞれ常温で計測し、以下の結果を得た。

5-4-1 複合粒子を充填したエポキシ樹脂

複合粒子をエポキシ樹脂に充填した結果、図 5-7 に示すように、ミクロン粒子どうしの中にナノ粒子が分散している様子が観察された。これにより、エポキシ樹脂に 40vol.% まで充填でき、同形状を持つ市販の球状化粒子に比べて高充填化できた。

5-4-2 全固体変圧器用絶縁材料への適用性

全固体変圧器用絶縁材料に必要とされる熱伝導率と交流絶縁破壊強度の計算結果（図 5-8 の実線）に、常温における熱伝導率および交流絶縁破壊強度から推定した高温での値を併せて示す。複合粒子および破碎粒子は全固

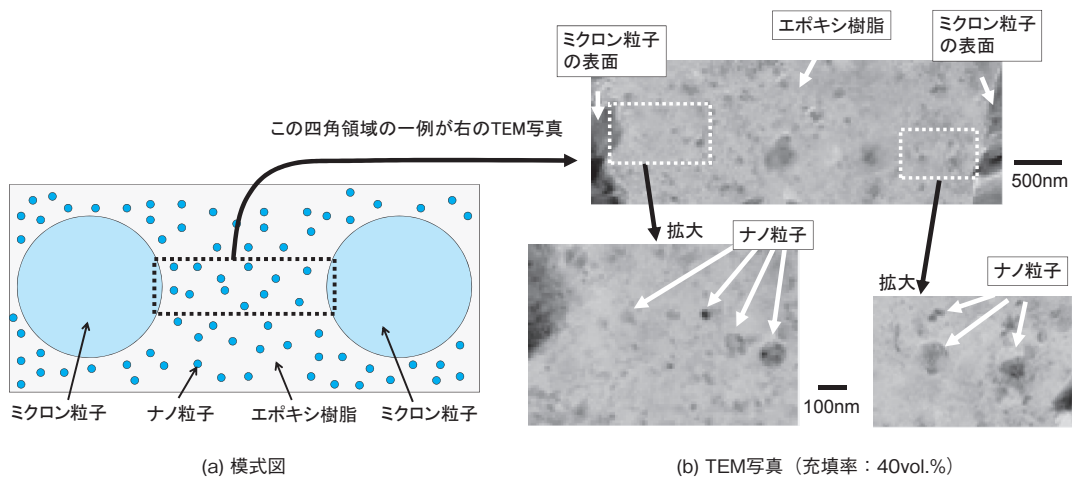


図5-7 A₂N複合粒子を充填したエポキシ樹脂のTEM（透過型電子顕微鏡）写真

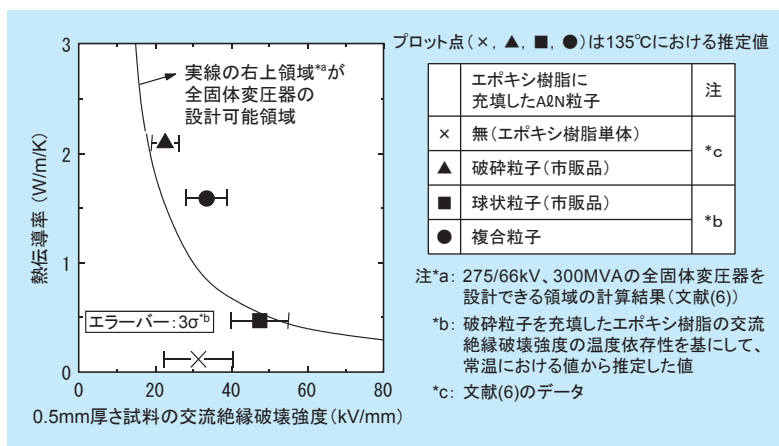


図5-8 全固体変圧器用絶縁材料に必要とされる熱伝導率と交流絶縁破壊強度の関係

体変圧器設計可能領域に含まれており、さらに破碎粒子に比べて複合粒子は、より高い設計裕度を確保できることが明らかになった。

参考文献

- (1) 伊藤茂男：超微粒子の利用と粉体の機能化に関する調査、電力中央研究所調査報告、W94039 (1995)
- (2) 先端材料事典編集委員会：先端材料事典、産業調査会、pp.158-166 (1995)
- (3) 電気学会 ナノコンポジット材料の誘電・絶縁応用技術調査専門委員会：ポリマーナノコンポジット材料の誘電・絶縁技術応用、電気学会技術報告 1051 号 (2006)
- (4) 渋谷正豊、岡本達希、葛間泰邦、合田豊、岩田幹正、門裕之、堀康彦、土田秀一、金神雅樹、高橋紹大、武田敏尚、田中慎一、古川静枝、水谷嘉伸、鈴木寛：全固体変電所の提案、電力中央研究所調査報告、W00047 (2001)
- (5) 水谷嘉伸、岩田幹正、堀康彦、岡本達希：全固体変圧器の要素技術の開発—絶縁材料と巻線構造の熱特性—、電力中央研究所研究報告、W01024 (2002)
- (6) 水谷嘉伸、岩田幹正、堀康彦、岡本達希：全固体変圧器の要素技術の開発（その2）—AlN 微粒子を充填したエポキシ樹脂の初期絶縁破壊強度と機械強度—、電力中央研究所研究報告、W02024 (2003)
- (7) 岩田幹正、足立和郎、古川静枝、天川正士：移行形アークプラズマを用いた高純度窒化アルミニウム超微粒子の生成特性、電力中央研究所研究報告、W02012 (2003)
- (8) 古川静枝、岩田幹正、足立和郎、天川正士：移行形アークプラズマを用いた窒化アルミニウム超微粒子の合成—原材料アルミニウム粒子の注入条件—、電力中央研究所研究報告、W02022 (2003)
- (9) 岩田幹正、古川静枝、天川正士、足立和郎：移行形アークプラズマを用いた窒化アルミニウム球状複合粒子の新しい合成法、電力中央研究所研究報告、W03031 (2004)
- (10) 岩田幹正、古川静枝、水谷嘉伸、足立和郎、天川正士：全固体変圧器の要素技術の開発（その4）—AlN 球状ナノ構造複合粒子を充填したエポキシ樹脂の熱伝導率と絶縁破壊強度—、電力中央研究所研究報告、H05008 (2006)
- (11) K. Sawai: The technical trend of epoxy molding compounds for surface mount device, *SEMI Technology Symp.*, pp.473-483 (1989)