

絶縁材料の熱劣化 (I)

研究部化学研究第二課 土 田 敬

Thermal Deterioration of Insulating Materials (I)

By Takashi Tsuchida

(Chemical Research 2nd Sect., Research Dep't.)

Synopsis

The thermal deterioration about insulating materials is one of the most important characters for electric machines. This paper consists of the following articles.

- I. Judgement of life time.
- II. Testing method of thermal deterioration.

I. ま え が き

一般に絶縁材料あるいは構造材料として有機高分子化合物を使用しているうちに、変質して性能が低下することを劣化 (degradation, deterioration) という。従来時にはこの現象を老化 (aging) という言葉であらわしていることもあるが最近では劣化の方が妥当であると一般に考えられ、使用されているので、以下劣化を用いることとする。

また本稿ではこの劣化現象のうち熱が単独あるいは空気とともに有機材料に作用してあらわれる熱劣化のみに限って述べる。

さて近年高分子化学の進歩にもない、新しい有機高分子材料が数多く開発されている。これらのものを電気機器用材料として使用する場合、その熱劣化特性を確実に知ることは設計上の必要条件の一つである。それではこれら材料の正確な劣化試験法が問題となるわけである。これら材料の熱劣化試験にあたり、機器の設計上一番必要とするのはできるだけ実用条件に近い状態での長期劣化試験の結果である。しかしこの試験には非常に長時間を要するので、できればこの試験と等価の促進劣化試験の結果がほしいということになる。すなわち実用に近い条件での長期劣化試験と促進劣化試験とをどのように関係づけるか、またどのような方法を用いれば長期試験の結果とくいちがわない促進劣化の結果がえられるかが大きな問題となるのである。

以下このような有機高分子材料の、

- 寿命の判定法
- 劣化試験法

についてのべる。

II. 材料の寿命の判定法

1. 温 度 則

電気機器の寿命と温度上昇の関係が初めて問題にされたのは AIEE の 1898 年会議であったが、その後 Rayner, Steinmetz, Lamme らは高温になると劣化反応が急速に進むことをあきらかにした。Hobart は 1923 年に促進劣化試験として短時間高温試験を提案した。これは寿命—温度曲線の形は試料が異なっても大差ないと仮定して、曲線の形を推定し、これにより高温での測定値を使用温度まで外そうして、寿命を求めようとするものである。次に Montsinger はワニスクロスの加熱劣化試験を油中で行ない、その温度 $T^{\circ}\text{C}$ と寿命 t との関係をもとめて、第 1 図の結果を得た。この第 1 図の曲線中の直線部分は、

$$t = Ae^{-MT} \dots\dots\dots(1)$$

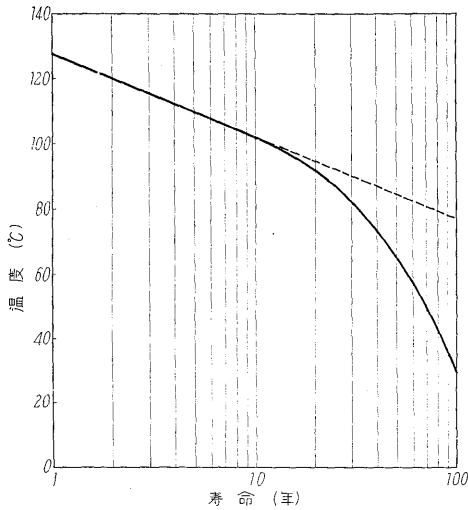
であらわされることになる。ここで、

$$\begin{cases} t: \text{寿命 (年)}, T: \text{温度 } (^{\circ}\text{C}), \\ A: \text{定数} = 7.15 \times 10^4, M: \text{定数} = 0.088 \end{cases}$$

である。すなわちこの(1)式によるとほぼ 8°C の温度上昇により寿命は半減することとなる。これは Hobart の結果ともよく一致する。

以上のような、温度上昇 $8\sim 10^{\circ}\text{C}$ ごとに寿命が半減するという考え方は、非常にわかりやすく、かつ取りつきやすいため、劣化の温度則として広く用いられてきた。この第 1 図のように寿命の対数と温度の関係が直線になるという結果はその後数多く報告され、この温度則の妥当なことを証明しているかのようであるが、Smith, Scott は広い温度範囲ではこの関係が満足されないことを明らかにした。

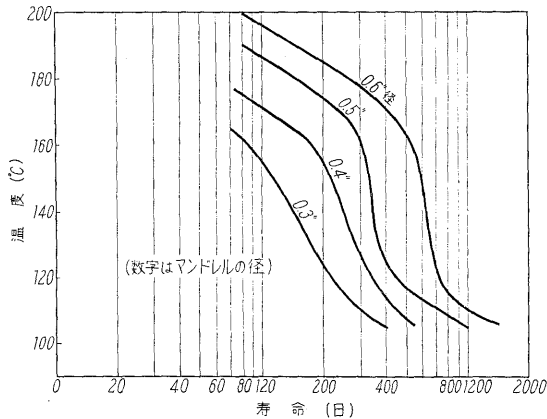
第 2 図はワニスクロスのたわみを基準にした場合の一



$t = Ae^{-MT}$, $A = 7.15 \times 10^4$, $M = 0.088$,
 $T = \text{温度 } (^{\circ}\text{C})$, $M = \text{寿命}$

第1図 A種絶縁物(油中)の寿命温度特性

Fig. 1. Relation between life time and temperature (class A, in oil)



第2図 A種絶縁物中の寿命温度特性

Fig. 2. Relation between life time and temperature (class A)

例であり、高温促進試験の結果に温度則を適用して、実用温度での寿命を推定することは危険であることを示している。その後 Dakin⁶⁾、日月⁷⁾ は反応速度論的な見地よりこの $8 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 半減則の矛盾を指摘した。すなわち絶縁材料の寿命が反応速度恒数に逆比例するものと考えて、反応速度式に温度則を適用すると、反応の活性化熱が温度の関数となって、熱力学の理論に反することとなる。また活性化熱が温度の関数でないとすれば寿命が半減するに要する温度差が劣化させる温度によって変化し温度則が成立しなくなる。温度則はこのような非常に大きな矛盾をふくむものであって、新しい有機高分子材料に適用しうるか否かはきわめて疑わしいといわざるを得な

い。

2. 反応速度論的考え方

温度則は上記のごとく重大な矛盾をふくむことが判明したが、熱劣化とはいかなる現象によるものかを考えれば、おのずからなんらかの解決が生れるはずである。絶縁材料が熱劣化を受けた場合、酸化、解重合、可塑剤の揮散などにより、機械的特性が低下し、次に絶縁破壊するという経過はよく知られているところであるが、Dakinはこのような考えから化学反応速度論を寿命判定法に取り入れて温度則の矛盾を解決しようとした。この考え方を次にのべる。

今反応物質の濃度を c 、反応速度恒数を k 、時間を t とすると、一般に n 次反応の場合には、

$$\frac{dc}{dt} = -k c^n \dots\dots\dots(2)$$

が成立する。加熱減量、曲げ弾性係数、抗張力、抗折力、あるいは $\tan \delta$ などの物理量 P が濃度 c と同様に(2)式を満足するものと仮定し $c=P$ とおいて(2)式をとけば、

$$f(P) = -kt + f(P_0) \dots\dots\dots(3)$$

となる。 P_0 は $t=0$ の時の P の値すなわち反応の初期値である。(2)式において、反応の次数を1次とすれば、

$$\ln P = -kt + \ln P_0 \dots\dots\dots(4)$$

となる。反応速度恒数 k については次式(5)がある。

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \dots\dots\dots(5)$$

$\left\{ \begin{array}{l} A: \text{常数}, E: \text{反応の活性化熱}, R: \text{ガス恒数} \\ T: \text{絶対温度 } (^{\circ}\text{K}) \end{array} \right.$

この(5)式を(4)式に代入して $\ln t$ についてとけば、

$$\ln t = \ln \left(\frac{1}{A} \cdot \ln \frac{P_0}{P} \right) + \frac{E}{R \cdot T} \dots\dots\dots(6)$$

つまり P が P_0 よりある一定の値 P_1 になるまでの時間 t_e を寿命とすれば

$$\ln t_e = A' + \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(7)$$

A' : 常数

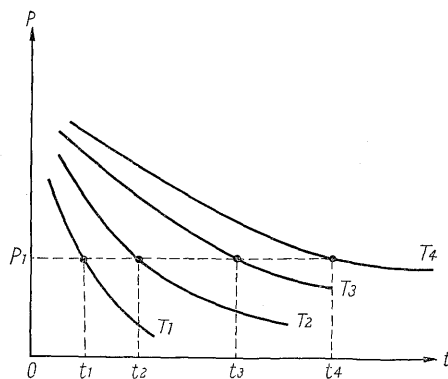
という式が得られる。この(7)式の $\ln t_e$ と $1/T$ の直線関係を用いて高温での促進劣化試験の結果を外そうして、機器の使用温度での寿命が推定できるわけである。

また一定の値 P_1 の代りに初期値 P_0 に一定の値 α をかけた αP_0 を用いることもある(たとえば物理量が 50%低下した場合は $\alpha=0.5$ となる)。

さてこの(7)式から絶縁材料の寿命を求める方法を具体的に述べれば次の通りである。

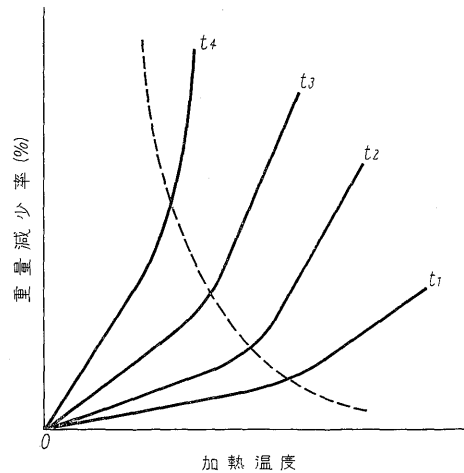
少なくとも促進熱劣化の試験温度を 3~4 変えた $T_1 \sim$

T_4 における物理量 P と時間の曲線第3図をもとめ、 P_1 に対応する $T_1 \sim T_4$ 曲線上の時間 $t_1 \sim t_4$ をもとめ、この $t_1 \sim t_4$ と $1/T_1 \sim 1/T_4$ の関係を第4図のごとく、 $\ln t$ と $1/T$ を両軸とする図上にプロットし、この各点をむすぶ。この各点を結んで得られた直線を機器の使用時の温度 T_0 の点まで延長し、 T_0 の温度での時間 t をもとめる。これがその温度での寿命となるわけである。

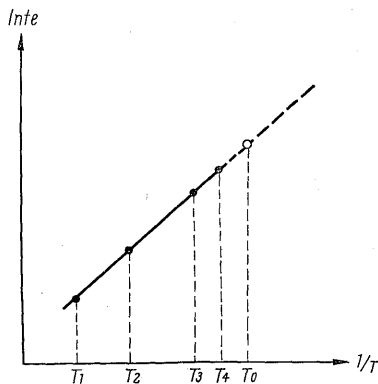


第3図 劣化時間—特性曲線
Fig. 3. Relation between deterioration time and character

度を求めるものである。この Ehlers の方法はこの漸近温度をその材料の限界温度とするもので、劣化の基準値を人為的に定める II. 2 の方法にくらべて劣化の終点が明白である。しかしながらこの方法でえられる漸近温度は限界温度であるから使用時の寿命を判定することはできない。



第5図 温度—加熱減量曲線
Fig. 5. Relation between temperature and loss of weight



第4図 寿命温度曲線
Fig. 4. Relation between temperature and life time

3. 最高使用温度(限界温度)の測定

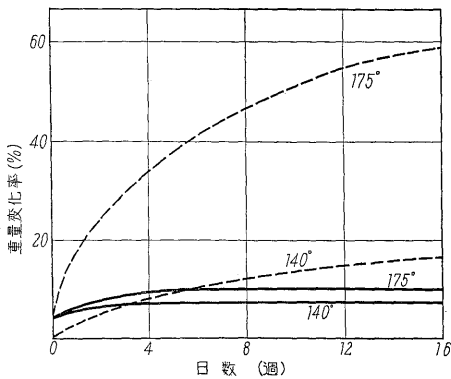
有機絶縁材料の化学変化の最初の徴候は、その重量変化である。この変化がさらに進んで機械的劣化となり、さらに電気的劣化としてあらわれるという考えのもとで⁸⁾ Ehlers は重量変化から最高使用温度を求める方法を述べている。すなわち加熱日数をパラメータとして加熱温度と重量減少率との関係を求めると第5図のように曲線に折点があられる。この折点は加熱時間の長くなるほど低温側に移行するが、一定の温度に漸近する。この温

4. 試験片の形について

熱劣化試験を行なう試験片はできるだけ機器に用いられる形に近いものが望ましいのは当然のことである。たとえばワニス塗膜やシート状絶縁物の場合の試験片の形態としては、

- 1) 定められた径の円筒に重ね巻きしたもの
 - 2) 2本の平角銅線にそれぞれ巻きつけ、これを重ねあわせたもの
 - 3) 原形のまま
- などがある。

さらにシート状絶縁物の場合にその厚さの効果も当然考えに入れなければいけない。⁹⁾ Whitman の報告によれば厚さ約 5 mil のワニス含浸クラフト紙を 2~4 枚重ねたものは 7~18 枚重ねたものにくらべて寿命は短い。これは厚くなるほど酸素の内部拡散、揮発物の揮散に長時間を要するためである。¹⁰⁾ 同様に Reimer はフェノール樹脂をベースにした塗料はその塗膜の厚さにかんにより、重量減少の傾向が著しく異なるものがあることを報告している。その一例が第6図である。これ以外にも金属に接触しているか否か、接触している金属の材質にかんによっても結果が異なり、また絶縁材料に前もって力が加わっているか否か(すなわちたとえば伸びを与えてあるか否か)によっても寿命が大幅に異なってくることも報



第6図 重量変化に及ぼす厚さの影響
点線 4mm 実線 0.2~0.3mm
Fig. 6. Curve of thickness and weight loss

告されている。

5. 熱劣化の実験条件

現在まで報告されている熱劣化実験で採用されている実験条件はいろいろあるがその代表的なものをあげると

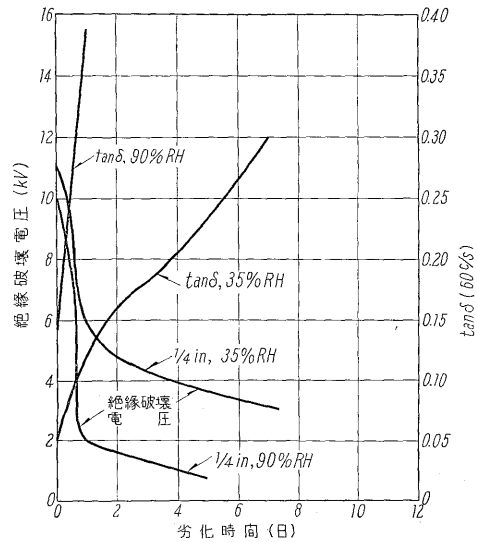
- 1) 連続加熱
- 2) 加熱, 冷却を1サイクルとするもの
- 3) 加熱, 冷却, 吸湿を1サイクルとするもの
- 4) 加熱, 冷却, 振動, 吸湿を1サイクルとするものなどである。

1) の場合にも連続加熱と同時に試験電圧を印加し, 印加しない加熱のみのもとの比較し熱劣化にコロナ劣化, 電解の影響が加わった場合と熱劣化単独のものとの差を知ろうとする試みもある。

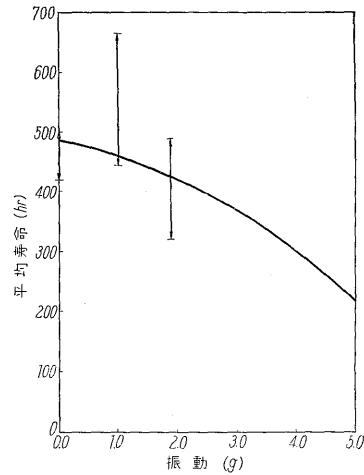
2) は熱膨張と収縮がくりかえされるわけであるから, 自動的に内部ひずみ加わるから機械的效果も同時に知ることができる。この場合には熱劣化温度が異なっても, ほぼ同じサイクル数で試験片が劣化することが望ましいから, 1サイクル当りの加熱時間を低温で長く高温になるほど短くするようにしている。

3) において加熱冷却以外に吸湿を加えたのは, 機器の運転休止による冷却, 吸湿という実用条件を加えたこと, およびクラック発生などの現象をより速く発見しようとするためである。第7図は 225°C で加熱後 20時間 35RH% または 90RH% で吸湿させた後試験結果を加熱時間に対してプロットしたものである。¹¹⁾

4) の振動は明らかに機械的破壊の原因の一つとなる。このような振動を加味した試験は主として, マグネット線の場合に多く, 一般の絶縁材料ではあまり採用されていない。第8図は Brancato¹²⁾ の報告であるが, これはホルマル線コイルの 60% による振動の効果を示したものである。



第7図 油変性アルキッドワニスにおける吸湿効果
Fig. 7. Effect of humidity on alkyd varnish



第8図 160°C 35V (DC) 印加時の振動効果
Fig. 8. Effect of vibration

これら 1)~4) までの条件以外に機器の使用時の周囲の媒体についてもその影響を考えなくてはならない。たとえば窒素気中においては, 酸化反応がほとんど抑制されるため劣化は進行しにくい。Stewart¹³⁾などはB種およびH種に属するある種のワニスは窒素気中で寿命が著しく増大すると報告している。しかし一方窒素気中の方が劣化が著しいセルローズ紙のような場合もある。¹⁴⁾

6. 劣化の判定基準

有機絶縁材料の劣化特性を知るためにII. 2 の反応速度論的な考え方で実験する場合に, 劣化特性の判定の基準となる測定可能な物理量と, 劣化の終点を合理的に定

めなくてはならない。この定め方いかんにより実用状態と著しくかけはなれた結果が求められる心配がある。先にも述べたように有機材料の劣化は酸化、解重合などの結果揮発、硬化、きれつなどの物理的、機械的变化があらわれ最後に電気的性質が低下するというプロセスを経るのが普通である。したがって抗張力、伸び、たわみ性などの機械的性質、絶縁破壊電圧などの電気的性質が基準物理量として用いられることが多い。また II. 2 におけるべたごとく劣化の終点の取り方に二つあり、その一つは物理量のパーセント低下であり、他は許容最低値によるものである。前者は初期値いかんにより変動し終点における物理量が一定しない欠点はあるが、II. 2 における P_1 の代りに初期値 P_0 の一定の α に低下したときの値 αP_0 を用いれば

$$\ln t_e = \ln \left(\ln \frac{100}{\alpha} \right) - \ln A + \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(8)$$

となる。この式の右辺第1項は α が定まれば既知となるから一定パーセントの試験により A および E を定めておけば他の任意のパーセント低下率での寿命が推定できる利点があり、いくつかの物理量による試験結果を比較する場合などに好都合である。後者は一般に試験規格などに採用されている。

ワニス塗膜、ワニスクロスのたわみ性試験としては所定の径のマンドレルに巻きつけて、きれつ発生の有無をしらべる方法が一般に用いられているが、その径が問題になる。¹⁵⁾ Morgan らはこの方法は条件が過酷であるため実用的でないとし“deflected beam”による方法を提案した。これは試料を可撓性ビーム上に固定し、その両端を支点とし中央を押して試料の外側に軽いひずみをあたえるもので、電動機試験の結果とよく一致すると報告している。また Gilliam¹⁶⁾ らは Alkanex 線についてパーセント重量減少試験とパーセント絶縁破壊電圧試験による結果が非常によく一致することをみだし報告しているが、このような関係が多くの材料について明らかになれば、判定基準の選定も容易になるであろう。

絶縁破壊電圧は機器の使用条件に関係深い量であるから広く判定尺度として利用され広範囲の材料の劣化特性比較に最も適当なものと考えられており、劣化の終点としては空気の絶縁破壊電位傾度または機器の定格にもとづいて最低電圧をきめたものの 50% 絶縁破壊電圧を採用することが多い。

これらのほか $\tan \delta$ 、絶縁抵抗、コロナ発生電圧などを判定の尺度とすることもある。

以上述べたことのほかに注意しなければならない重大

事は有機化学的に当然のことであるが、高温と低温で劣化機構の異なるもの、Auto Catalytic に劣化するものなどがあり(7)式が成立しない場合があることである。後者は誘導期 (Induction Period) の存在により特長づけられるものが多く、この期間の終点を判定の尺度と定める。いずれにしてもこのような(7)式が広い温度範囲にわたって成立しないものが割合数多く認められるから(7)式を用いて寿命を推定する場合、数種変える試験温度のうちその最低の温度を、機器を実用した場合の最高温度にできるだけ近づけることを要する。一般にその温度が 20~40°C 以上離れないようにすることは絶対必要であるとされている。

III. 劣化試験法

熱を主因とし酸素または空気の影響を考慮に入れての促進劣化試験法は数多く考案せられているが以下代表的なものをあげる。

1. 空気加熱法

これは一定温度の加熱空気を恒温そう内に大気圧の下に循環させ試験片を一定時間加熱する方法である。加熱方法には空気恒温浴法 (Air oven method) (ギャー氏法)、試験管法 (Test tube method)、恒温セル法 (Cell type method) などがある。これは日本では JIS 規格、アメリカでは ASTM 規格としてそれぞれ用いられている。

1) 空気恒温浴法

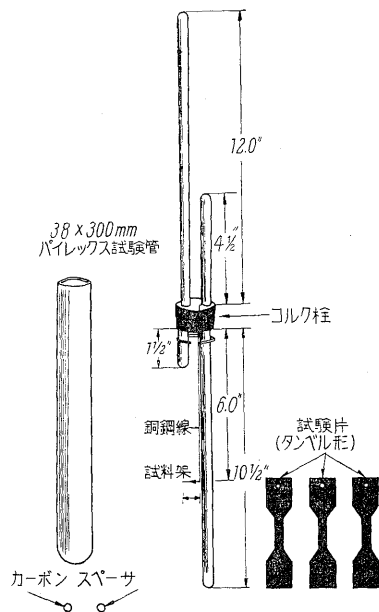
これは大気圧のもとで空気を循環させ、通常試験片は恒温そう内の回転架台に吊り下げて、絶えず回転させながら熱空気にふれさせる。またそう内の空気は換気扇によってつねにかきまぜる。恒温浴の大きさなどは ASTM 規格および日本通研仕様書に規定されている。浴そうの内法は最小 30 cm × 30 cm × 30 cm、最大 91 cm × 91 cm × 121.92 cm となっている。浴そう内の温度差は 2°C 以下とされている。試験温度は ASTM では 70°C ± 1°C を標準とする。期間は通常 2 日、4 日、7 日、または 14 日としているが、高温を要する時は 80°C、90°C、100°C、120°C で行なう場合がある。この試験法における注意事項としては

- (1) 試験片を相互につけないこと
- (2) 加熱された電熱線からの熱放射により直接試験片が加熱されないこと
- (3) ゴム試験の場合、空気かくはん用モータのスパークにより生ずるオゾンがそう内にはいらぬように防止する必要がある

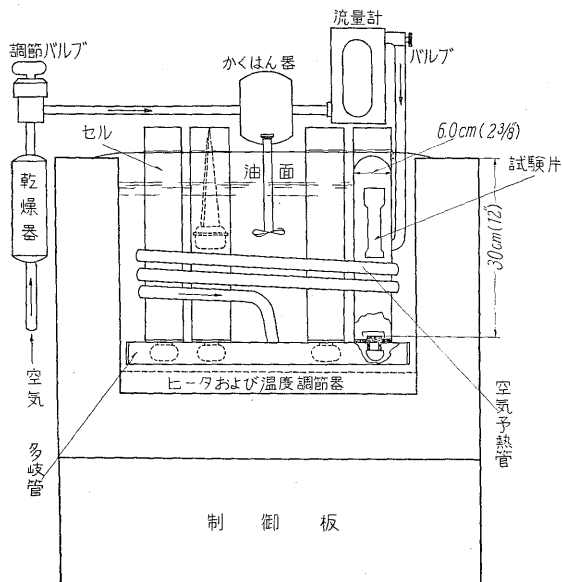
(4) 配合の著しく異なる試験片を同時に試験することは極力を避けること
以上の諸点である。

2) 試験管法

ASTM に規定されている簡便な方法である。この方法は第9図のような試験片3点(同一組成1組)を直径38mm, 長さ300mmのパイレックスガラス製試験管に入れて第9図のように管内にパイレックス製の2本のパイプをコルク栓を通してそう入し, 空気を充分循環させる。試料の種類数に応じてこのような試験管(試験管1



第9図 試験管法
Fig. 9. Test tube method



第10図 恒温セル
Fig. 10. Cell type oven

個につき試験片3個以上)を適當数準備し, 規定の温度($\pm 1^\circ\text{C}$)の油浴中に入れて加熱する。通常油浴温度 $121^\circ\sim 149^\circ\text{C}$ で加熱時間 10, 20, 40, 70 および 168時間である。この試験法の特長は比較的簡単であって, 配合, 組成の違う試料相互間の影響がないのが都合よい。

3) 恒温セル法

ASTM 規定に定められた加熱空気の循環速度制御可能なセル形恒温浴である。直径6cm以上, 長さ30cm以上の円筒形セルを数個, 恒温油浴中に垂直に立て, 各セルの下部から加熱空気を導入し, 上部の細穴から排気するようになっている。温度は恒温浴の温度と 5°C 以内で一致するように予熱する。還流速度は $25\sim 30\text{cm}/\text{min}$ で $50\sim 175^\circ\text{C}$ の温度範囲で使用でき温度偏差は, $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に保つ。装置の概略は第10図に示す。

試験片はセル内に垂直に下げ, 壁につかないようにする。この方法は加熱中に発生する揮発分をつねにセル外に排出するため, その影響をうけることが少ないのが利点である。加熱減量あるいは加熱劣化などに用いられる。

2. 空気加圧加熱法

これは耐熱を要求されるようなシリコンゴムのようなゴム材料の熱劣化を評価する場合に用いられるもので詳細は ASTM に規定されている。これは III. 3において述べる加圧酸素の代りに $80 \pm 2\text{psi}$ の空気を入れ, $126 \pm 1^\circ\text{C}$ (通常油浴) で 3.5, 8, 12, 20 および 30 時間の中いづれかを採用する。変化する物理量としてはそれぞれの時間の伸び, または抗張力を測定する。この方法は爆発の危険防止のため, 安全弁は $200\text{lb}/\text{in}^2$ で作動する必要がある, 銅または黄銅の部品が加圧空気中で空気にふれないように注意がはらわれている。また試験時間が他の促進劣化試験に比べて短いので, 試験片を容器に入れて規定温度に達するまでの時間が, 試験時間の 5% 以上を要したときはその 1/2 の時間を追加することを規定している。

3. 酸素加圧加熱法

通常ビーラー・デビス法 (Bierer and Davis) あるいは酸素ポンプ法 (Oxygen bomb method) として取り上げられているが, 日本でも実用されている。この方法は, ゴム試験片を規定温度 (通常 $70 \pm 1^\circ\text{C}$) の油浴中に保持した耐圧容器に入れ, 酸素圧を $300 \pm 10\text{psi}$ に保ち, 通常 24, 48, 72 および 96 時間加熱後に取り出し, 変化の状態を測定するものである。ゴムのような有機材料を加圧下に加熱するのであるから爆発の危険が伴うので容積 1in^3 につき試験片の量が 2.0g を越さぬよう注意されている。また安全弁をつけて使用しなければなら

らない。もちろん異種試料を同時に劣化させることは避けなければならぬ。

4. 湿熱試験

高温、多湿の状態では有機材料の劣化を調べるものである。その時の重量、形の変化などを促進させるものである。熱硬化性および可塑性プラスチックに適用されているASTMの方法を第1表に示した。この表からわかるように温度および湿度を与えるだけでなく、温度に変化を与え、繰り返しを与えて試料に急激な変化を生じさせる方法であって試験後の外観、および重量の変化を測定し、あるいは衝撃試験や抗折力試験を行ない処理前後を比較する。なお、試験条件がかわる場合すなわち第1表

第1表 試験条件
Table 1. Conditions of tests

| 方法 No. | 第1期 | | | 第2期 | | | 第3期 | | | 予想される 劣化現象 |
|-----------|-----------|------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|
| | 温度 (F) | 湿度 (RH) | 時間 (h) | 温度 (F) | 時間 (h) | 温度 (F) | 時間 (h) | 温度 (F) | 時間 (h) | |
| 1 | 140±2 | 88% | 24 | 140±2 | 24 | — | — | — | — | 重量変化, ひずみ |
| 2 | 140±2 | — | 72 | — | — | — | — | — | — | Cure不足の場合 合されつ |
| 3 | 160±2 | 70~75 | 24 | 100±2 | 24 | — | — | — | — | 1), 2)に 同じ |
| 4 | 175±2 | 蒸溜水 をおく | 24 | 175±2 | 24 | — | — | — | — | |
| 5 | 175±2 | 70~75 | 24 | -40±2 または -70±2 | 24 | 175±2 | 24 | — | — | さらに第2 期をくりか えすされつ |
| 6 | 100±2 | 100 | 24 | 140±2 | 24 | — | — | — | — | 1) に同 じ |
| 7 | 120±2 | 100 | 24 | 120±2 | 24 | — | — | — | — | |

の第1期→第2期の間、および劣化後の試料は空のデンケータ中に10~30分放置して室温にもどした後、外観、重量、寸法などをしらべる。(以下次号)

参考文献

- 1) E.H. Rayner: JIEE. March, 9 (1905)
- 2) C.P. Steinmetz, B.G. Lamme: Proc., AIEE., 32 113 (1913)
- 3) H.M. Hobart: Electric Motors, 1 P. 134, Pitman & Sons, London (1923)
- 4) V.M. Montsinger: AIEE. Trans., 49 776 (1930)
- 5) J.J. Smith, J.A. Scott: AIEE Trans., 58 435 (1939)
- 6) T.W. Dakin: AIEE. Trans., 67 113 (1948)
- 7) 日月紋次: 日立評論, 36 1397 (昭. 29)
- 8) G. Ehlers: E.T.Z.-A 76 469 (1954)
- 9) L.C. Whitman, P. Doigan: AIEE. Trans., 75 102 (1956)
- 10) C. Reimer: Kunststoffe., 46 149 (1956)
- 11) T.W. Dakin, H.M. Philofsky, W.C. Divens: AIEE. 74 289 (1955)
- 12) E.L. Brancato, R.S. Phillips: ibid p. 293
- 13) H.C. Stewart, L.C. Whitman: ibid 72 267 (1953)
- 14) L.J. Berberich: Elec., Manuf., 103 (July 1954)
- 15) H.I. Morgan, K.W. Mathes: Wire & Wire Products.. 29 967 (1954)
- 16) W.F. Gilliams, E.M. Boldebeck, J.R. Elliott: AIEE. Trans., 74 557 (1955)

以上の外に電気学会有機材料劣化専門委員会編: 高分子材料の劣化, コロナ社刊, 昭 33 を参考とした。

セレン整流器

(特許 第 251589 号)

たとえば噴射法によりセレン層上に設けられた対電極を持つ従来のセレン整流器は、一般にある電圧以上で逆方向抵抗が急激に低下します。この欠点を除去するため、対電極にタリウムを含有させますが、タリウムは対電極とセレン層との間の中間層に化学的に結合されて存在するとき有効で、このためにはタリウムの量を正確に定量しなければなりません。もし過剰のタリウムが存在する場合には、中間層を通してセレン層に達し導電度を下げ、劣化現象を呈します。この点に関し本発明はセレン半導体層上に設けられる対電極中に3%以下のタリウムを含ませることを提唱するものです。実験の結果によれば約0.01%の添加量で逆耐電圧を従来のものより著しく高められることが判明しました。本発明を実施するに当っては、対電極を設ける前セレンを約215°Cの温度で熱処理し、整流板を冷却した後3%以下のタリウムを添加した金属あるい

は合金を噴射法あるいは陰極スパッタリングでセレン層上に着けます。対電極を着けた後の電気化成は0.03 A/cm²以下の電流密度で行なうのが好適です。この発明により製造されたセレン整流器の無負荷時の電流電圧曲線は実効交流電圧40Vまでは多少曲った連続曲線であり、正方向に対して電流電圧曲線は従来のものと実質上等しくなります。したがって整流比は従来のものよりいちじるしく向上します。

従来の整流器では直流による化成に際して多量の熱が発生し、対電極が溶融しあるいは堰層の貫通により整流器が破損する欠点がありましたが、化成は直流、交流あるいは脈流のいずれによっても行なうことができ、化成によって形成される堰層の抵抗は数秒の間に急激に上昇するから電流による過度の温度上昇が避けられ、化成時間もいちじるしく短縮することができま

(特許課 常盤)



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。