

平成22年3月31日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19360130

研究課題名（和文） ナノコンポジット材料による電力機器用電気絶縁材料の高性能化

研究課題名（英文） Technical advantages of an nanocomposite materials for a power equipment

研究代表者

長尾 雅行 (NAGAO MASAYUKI)

豊橋技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：30115612

研究成果の概要（和文）：本研究では、絶縁材料への適用を目指した MgO ナノコンポジット絶縁材料の様々な絶縁特性を同一の研究機関において多方面から解明することを目的とした。主な結果は下記の通り。

- (1) 直流ランプ下において、少量の MgO ナノフィラーの添加により絶縁破壊の強さが向上すること、低電界においては MgO 添加試料は空間電荷が形成されるが印加電界の上昇とともにその蓄積した空間電荷が減少すること、上記した空間電荷が減少する電界付近で伝導電流値が急激に上昇すること、および MgO 無添加試料においては絶縁破壊前に局所発熱が観測されるが MgO 添加試料においては局所発熱が観測されないことなどが明らかとなった。これらの結果から、空間電荷が伝導電流値を決定し、その伝導電流が絶縁破壊に至らしめる熱的破壊過程が示唆された。
- (2) ナノフィラー添加試料は耐水トリー特性や耐電気トリー特性が優れ、直流のみならず交流においても無添加試料に比べ優位な電気特性を示す。
- (3) 架橋分解残渣などの物質が高分子絶縁体に塗布されると伝導電流値が上昇することに着目し、塗布物質の絶縁材料中における拡散係数を評価する方法を提案した。この手法は、ナノコンポジット絶縁材料の電気特性を決定づけるナノフィラーの分散性の評価にも応用できるものと考えられた。

研究成果の概要（英文）：To understand basic electric properties of nano-sized magnesium oxide (MgO) / low-density polyethylene (LDPE) nanocomposite under voltage application, various properties were investigated. The main results are summarized below.

- (1) Compared to that of the LDPE sample, the sample containing a MgO nanofiller (hereafter, called a nanocomposite) had a higher DC breakdown strength. The positive charge in nanocomposite increased as the average field increased up to 250 kV/mm, and then decreased with the average field until the breakdown. The conduction current in the nanocomposite sample increased rapidly at the field bringing the decrease of the space charge. The local heating in nanocomposite sample was observed just prior to the breakdown while their in the LDPE sample did not. From these results, The increase in the DC breakdown strength by the addition of a MgO nanofiller is probably due to the suppression effect of the conduction current determined by the space charge rather than the suppression effect of an electronic avalanche.
- (2) The nanocomposite sample under an AC voltage also exhibited the excellent properties such as water tree retardation and electrical treeing retardation compared to that of the LDPE sample as well as those under a DC voltage.
- (3) A new method for assessing the diffusion coefficient using the conduction current was proposed. This method could bring the assessing the diffusion coefficient more easily and practically. This method also would lead to the estimation of the filler dispersion in the composite insulating materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	9,200,000	2,760,000	11,960,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：ナノコンポジット絶縁材料、電気的物性の解明、簡便な分散評価

1. 研究開始当初の背景

近年の電力流通コスト低減の要求から、電力機器の小型化が進められており、絶縁系に加わる設計ストレスは材料の本質的な破壊ストレスに近づいている。その要求に応えるため、素材の性質の補強またはその改質を行う目的で添加剤・充填剤が高分子絶縁材料に配合される。ナノフィラーは粒径そのものが小さく、高分子絶縁体本来の結晶性を妨げる割合が小さくなるため絶縁特性が向上する可能性や押し出し絶縁ケーブルを製作する際にはその押し出し性が低下しない可能性が高いまた、同一体積分率ではナノフィラーの方がマイクロフィラーに比べ、その充填量を減少させることができるため、生産性の向上と同時にコスト低減が計れる可能性もある。

2. 研究の目的

MgO ナノコンポジット絶縁材料の絶縁特性を総合的・多角的に検討することによって分散性との関係も含めてその絶縁物性を解明し、有力な電気絶縁材料の一つとしてその実用化に対する基本的指針を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) 絶縁破壊特性
- (2) 空間電荷特性
- (3) 伝導電流特性
- (4) 表面温度観測
- (5) 直流絶縁破壊機構の検討
- (6) 耐トリ－特性
- (7) 簡便な分散評価方法の提案
- (8) まとめ・今後の展望

4. 研究成果

- (1) 絶縁破壊特性

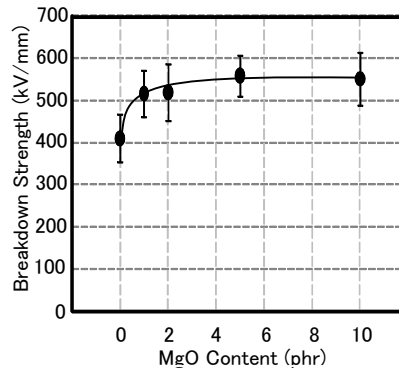


図1 直流絶縁破壊の強さ

(30℃、上昇率:0.5 kV/(mm·s))

図1に直流絶縁破壊の強さを示す。1 phr 試料の直流絶縁破壊の強さはLDPE 試料のそれと比較して上昇したが、それ以上の MgO ナノフィラー添加量では直流絶縁破壊の強さは飽和する傾向を見せた。この直流絶縁破壊の強さの改善効果を調査するため、以下の実験においては 1 phr 試料をナノコンポジット(NC)材料の代表として用いた。

(2) 空間電荷特性

図2に(a)LDPE 試料および (b)NC 試料の空間電荷分布を示す。図中の数値は平均電界を示している。同図(a)に示したように LDPE 試料においては負電荷の蓄積が優勢となった。一方、同図(b)に示したように NC 試料におい

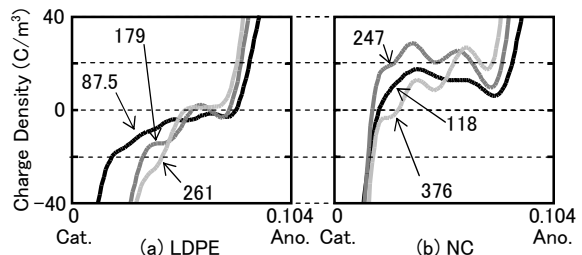


図2 空間電荷分布

(30℃、上昇率:0.5 kV/(mm·s))

ては正電荷の蓄積が優勢となった。平均電界が約 200 kV/mm までは平均電界の増加とともにその正電荷が増加したが、それ以上の平均電界では電界の増加とともに正電荷は減少した。

(3) 伝導電流特性

図 3 に伝導電流の電界依存性を示す。同図の伝導電流値は測定値から変位電流成分を差し引いた値である。平均電界が約 100 kV/mm 以下においては NC 試料の伝導電流の方が LDPE 試料のそれより小さく、平均電界がそれ以上になると、その電流値の大小関係は逆転した。また、平均電界が約 150~180 kV/mm 付近で NC 試料の電流上昇率が平均電界約 150 kV/mm 下におけるそれに比べ増加し、平均電界が約 180 kV/mm 以上における NC 試料の電流上昇率は平均電界約 150 kV/mm 下におけるそれに比べ減少した。

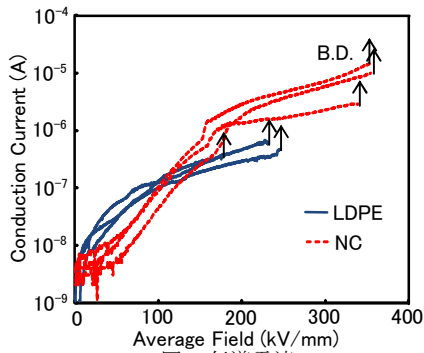
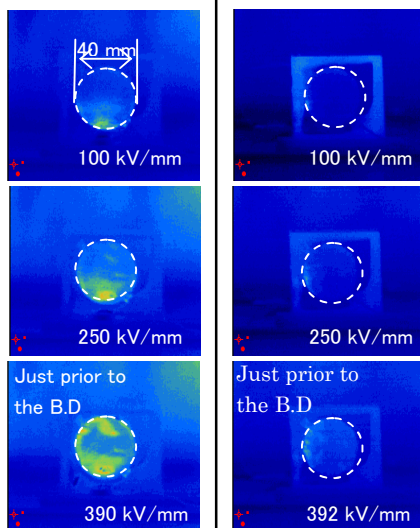


図 3 伝導電流

(30°C、上昇率:0.5 kV/(mm·s))

(4) 表面温度観測

図 4 および図 5 に両試料の各平均電界下における表面温度分布およびホットスポット



(a) LDPE (b) NC

図 4 表面温度分布

(30°C、上昇率:0.5 kV/(mm·s))

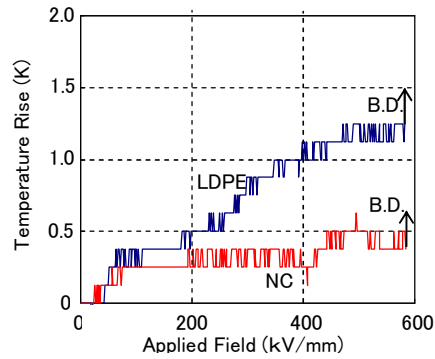


図 5 局所発熱点における温度上昇

(30°C、上昇率:0.5 kV/(mm·s))

における温度上昇の時間変化をそれぞれ示す。LDPE 試料においては、明らかな局所発熱が平均電界約 170 kV/mm 付近から観測され、絶縁破壊まで平均電界の増加に伴いホットスポットにおける表面温度は徐々に増加した。NC 試料においては LDPE 試料と比較して局所発熱が抑制された。これは、局所発熱を引き起こす可能性があるマイクロボイドなどの欠陥数が MgO ナノフィラーの添加によって減少したと考えられる。

(5) 直流絶縁破壊機構の検討

図 3 に示したように平均電界約 180 kV/mm 以上における NC 試料の伝導電流値は、LDPE 試料の絶縁破壊時の伝導電流値より大きいにもかかわらず、NC 試料の絶縁破壊は生じていない。MgO ナノフィラーの添加は試料内での伝導電流の均一性をもたらしめている可能性が考えられる。図 1 に示したように NC 試料の絶縁破壊の強さは LDPE 試料よりも高い。また、図 2(a)および(b)に示したように両試料において最終的に絶縁破壊直前には陰極近傍に負電荷が観測された。これは絶縁破壊直前にはホモ空間電荷効果によって陰極電界が緩和されることを意味している。絶縁破壊が、電子なだれの初期電子供給が容易な陰極の電界では決定されていないことが示唆される。これらのことを勘案すると、MgO ナノフィラーの添加にともなう空間電荷形成が高電界における伝導電流を決定し、弱点部における伝導電流の抑制効果が NC 試料の高い直流絶縁破壊の強さをもたらしめているものと思われる。

(6) 耐トリー特性

① 耐電気トリー特性

図 6 に各試料のトリー開始電圧のワイブルプロットを示す。トリー開始電圧における 0、1、5 および 10 phr 試料の 63.2%値はそれぞれ 4.44、4.60、4.95 および 5.66 kVrms となり、ナノフィラー添加量の増加とともに、トリー開始電圧が上昇した。針先端付近において電子が高い電子親和力をもつ MgO ナノフィラーにトラップされ、電子雪崩の発生および進展が抑制されたため MgO ナノフィラー添加量の増加にともなってトリー開始電圧が上昇したと考えられた。

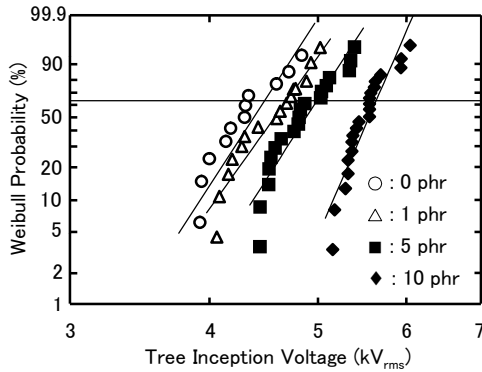


図6 各フィラー濃度におけるトリー開始電圧のワイブル確率分布

(室温、上昇率:0.5 kVrms/s、周波数: 60 Hz)

ランプ電圧印加の場合は、トリー橋絡から最終的な絶縁破壊に至る過程における破壊の時間遅れは観測できなかったが、トリー開始電圧下にお(2)はこれらの過程が観測できた。表1にトリー開始電圧下におけるトリー橋絡時間および破壊遅れ時間をトリー開始電圧および絶縁破壊時間とともに示す。すべての結果において、ナノフィラー添加量の増加とともに耐電気トリー特性が向上した。

表1 トリー開始電圧下における実験結果
(室温、周波数: 60 Hz)

	開始電圧 (kVrms)	橋絡時間 (min)	破壊遅れ時間 (min)	破壊時間 (min)
10 phr	5.66	10.51	4.39	14.57
5 phr	4.95	8.15	2.23	10.32
1 phr	4.60	5.13	1.51	7.11
0 phr	4.44	3.84	0.78	5.27

②耐水トリー特性

図7に各温度におけるMgO/LDPEの水トリー長さの累積分布を示す。周囲温度313 KにおいてはMgO添加量を増やすにつれて水トリー長さは減少しており、MgO添加による耐水トリー性の向上を確認できた。一方、周囲温度333 KにおいてはMgO添加量が2 phrまでは無添加とほぼ同等の耐水トリー性を示すが、MgOを5 phr添加すると水トリー長さが明確に短くなり、耐水トリー性の向上が認められた。周囲温度が333 Kになると、313 Kと比較して全ての添加量において水トリーが若干伸び易くなることがわかった。

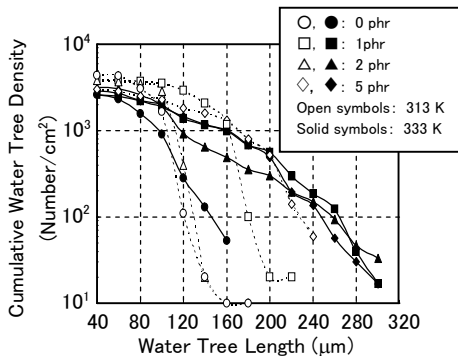


図7 MgO/LDPEの水トリー累積分布
(水トリー発生条件: 5 kVrms、400 Hz、96 時間)

(7) 簡便な分散評価方法の提案

図8に電極系を示す。センサ用試料の高圧電極面側に被測定用試料を設置した後、センサ用試料に直流電圧2 kVを印加し、伝導電流を10秒おきに180分間測定した。電圧印加5分後には被測定用試料の片面にアセトフェノンを滴下した。

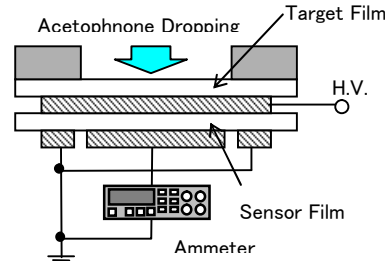


図8 電極形状(室温、DC2 kV)

図9に被測定用試料のセンサ用試料と接していない面(上面)に電圧印加5分後にアセトフェノンを塗布した場合の伝導電流の時間変化を示す。同図の横軸の"0"はアセトフェノン塗布時間を示している。アセトフェノン塗布約30分後から徐々に電流値が上昇した。これは、被測定試料の上面に塗布したアセトフェノンが濃度拡散によりセンサ用試料の高電圧電極面(被測定試料下面)に達したためと考えられる。同図中の直線は電流上昇開始時間から電圧印加180分後までの電流値を用いて最小二乗法により求めたものである。その直線と時間軸との交点(到達時間)は被測定用試料が0、1および5 phr試料の場合、到達時間はそれぞれ3回の平均で29.5、34.1および56.5分となった。

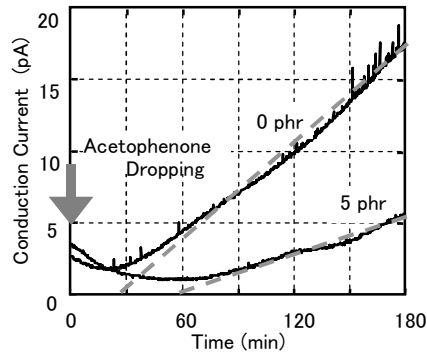


図9 被測定用試料の伝導電流の時間変化

本実験のように被測定用試料の上面にアセトフェノンを塗布した場合など、その濃度が不均一であるときはその塗布物質が高濃度側(被測定用試料上面)から低濃度側(被測定用試料下面)へ濃度拡散により移行する。その拡散過程は以下の一次元拡散方程式を解くことにより数値計算できる。0 phr 試料の伝導電流測定から評価した到達時間は29.5分であったが、被測定試料下面のアセトフェノン濃度(電流上昇を引き起こす濃度)が既知であれば、到達時間と拡散係数を関連づけることができる。被測定試料下面の濃度が上面濃度に対して約7.2%の場合、0 phr 試料において伝導電流測定からの拡散係数とFT-IRからのそれが一致する。図10に拡散係数推定方法を示す。また、

表 2 に FT-IR と伝導電流測定から評価した拡散係数を示す。1 phr および 5 phr 試料の伝導電流測定による拡散係数は、上記した到達時間および電流上昇をもたらす被測定用試料の下面の濃度 7.2% を用いて一次元拡散方程式を解くことにより評価した。同表より、伝導電流から評価した拡散係数と FT-IR からのそれは比較的良好一致している。したがって、本実験のように基準となる拡散係数が既知の試料と伝導電流の測定結果を用いて電流上昇をもたらす被測定試料下面の濃度を決定すれば、同一ベースポリマーをもつ試料の拡散係数を評価することができるものと思われる。また、この手法は実際に電気絶縁特性が変化する濃度において拡散係数の評価しているのにより実用的と思われる。さらに、ナノフィラーの分散性は伝導電流の到達時間に影響を与えることが予想されるため、この手法はナノコンポジット絶縁材料の電気特性を決定づけるナノフィラーの分散性の評価にも応用できるものと考えられる。

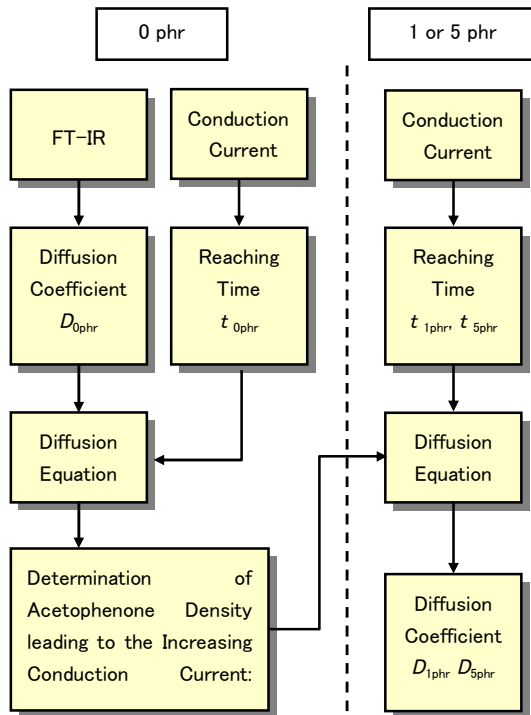


図 10 拡散係数の推定方法

表 2 トリー開始電圧下における実験結果

	FT-IR		Conduction Current	
	Diffusion Coefficient (m ² /s)	Rate	Diffusion Coefficient (m ² /s)	Rate
0 phr	6.5 × 10 ⁻¹³	1.00	6.5 × 10 ⁻¹³	1.00
1 phr	5.3 × 10 ⁻¹³	0.82	5.6 × 10 ⁻¹³	0.87
5 phr	3.9 × 10 ⁻¹³	0.60	3.4 × 10 ⁻¹³	0.52

(8) まとめ・今後の展望

上記したように MgO/LDPE ナノコンポジット材料は電気特性、特に直流に対して優れた特性をもつことが明らかとなった。当該研究のようにそ

のナノフィラーの分散法および簡便な分散評価方法まで含めてナノコンポジット絶縁材料の多方面からの総合的絶縁特性評価を行っている研究機関は申請者らが知る限り無い。電力機器の開発(小型化)は絶縁材料の開発といっても過言ではなく、前記したように従来のマイクロコンポジット絶縁材料の設計ストレスは材料の本質的な破壊ストレスに近づいている。ナノコンポジット材料の絶縁材料への適用は、更なる電力機器の小型化および高信頼性を可能にする数少ない方法の一つであり、有望な電気絶縁材料として今後の発展が大いに期待されるものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 1 件)

- ① Yoshinobu Murakami, Masanori Nemoto, Suguru Masuda, Shynsuke Okuzumi, Masayuki Nagao, Naohiro Hozumi, Yoitsu Sekiguchi and Yoshinao Murata: "DC Conduction and Electrical Breakdown of MgO/LDPE Nanocomposite", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.15, No.1, pp.33-39(2008), 査読有
- ② Suguru Masuda, Shunsuke Okuzumi, Yoshinobu Murakami, Rudi Kurnianto, Masayuki Nagao, Yoshinao Murata and Yoitsu Sekiguchi: "DC Conduction and Electrical Breakdown of MgO/LDPE Nanocomposite", 2007 Annual Report. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp.290-293(2007), 査読有
- ③ Masayuki Nagao, Yoshinobu Murakami, Yasuhiro Tanaka, Yoshinao Murata, Yoshimichi Ohki and Toshikatsu Tanaka: "Material Challenge of MgO/LDPE Nanocomposite for High Field Electrical Insulation", CIGRE2008 Set of papers CD-ROM, Vol.42, No.D1-301, pp.1-8(2008), 査読有
- ④ A. Fujita, K. Tohyama, M. Nagao, Y. Murakami, M. Goshowaki, Y. Sekiguchi and Y. Murata: "Charge Behavior Observation in LDPE/MgO Nanocomposite Material under AC High Field", Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM) CD-ROM, No.MVP1-4-6, pp.151-154(2008), 査読有
- ⑤ Yoshinobu Murakami, Shunsuke Okuzumi, Masumi Fukuma, Masayuki Nagao, Yoitsu Sekiguchi, and Manabu Goshowaki: "The Space Charge Measurement in MgO/LDPE Nanocomposite up to the Breakdown under DC Ramp Voltage", Proceedings of 2008 ISEIM CD-ROM, No.MVP1-4-5, pp.159-162(2008), 査読有
- ⑥ M. Nagao, S. Watanabe, Y. Murata, Y.

Murakami, Y. Sekiguchi and M. Goshowaki: "Water Tree Retardation of MgO/LDPE and MgO/XLPE Nanocomposites", Proceedings of 2008 ISEIM CD-ROM, No.P2-27, pp.483-486(2008), 査読有

⑦ Y. Murakami, T. Okazaki, M. Nagao, S. Okuzumi, Y. Sekiguchi, C. C. Reddy and Y. Murata: "Temperature Dependent Space Charge Formation Up to the Breakdown Under DC Ramp Voltage in MgO/LDPE Nanocomposite", 2008 Annual Report. CEIDP CD-ROM, pp.686-689(2008), 査読有

⑧ Shunsuke Okuzumi, Yoshinobu Murakami, Yoitsu Sekiguchi, Masayuki Nagao, Ch. Chakradhar Reddy and Yoshinao Murata: "DC Breakdown Strength and Conduction Current of MgO/LDPE Composite Influenced by Filler Size", 2008 Annual Report. CEIDP CD-ROM, pp.722-725(2008), 査読有

⑨ Masato Kawano, Yoshinobu Murakami, Yoitsu Sekiguchi, Masayuki Nagao, C. C. Reddy and Yoshinao Murata: "Treeing Breakdown Phenomena in MgO/LDPE Nanocomposite Material", Proceedings of 9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, No.H-28, pp.837-840(2009), 査読有

⑩ T. Okazaki, S. Okuzumi, Y. Murakami, S. Imazawa, M. Nagao, Y. Sekiguchi, C. C. Reddy and Y. Murata: "Electric Characteristics of MgO/LDPE Nanocomposite up to Breakdown under DC Ramp Voltage", 2009 Annual Report. CEIDP CD-ROM, No.7B-5(2009), 査読有

⑪ Y. Murakami, T. Okazaki, Y. Sekiguchi, M. Nagao, C. C. Reddy and Y. Murata: "Space Charge Formation in Low-Density Polyethylene Up to Breakdown Influenced by Addition of MgO Nano-Filler Under DC Ramp Voltage", 2009 Annual Report. CEIDP CD-ROM, No.7B-12(2009), 査読有

[学会発表] (計18件)

① 村上義信、長尾雅行、村田義直、関口洋逸: 「伝道電流測定を用いた高分子絶縁材料中のアセトフェノンの拡散係数評価」, 第38回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集, No. A-2, pp. 23-26(2007. 11. 21 狛江)

② 奥墨俊介、増田優、長尾雅行、村上義信、村田義直、関口洋逸: 「MgO/LDPE ナノコンポジット材料の絶縁破壊特性」, 第38回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集, No. F-3, pp. 141-146(2007. 11. 21 狛江)

③ 川野正人、村上義信、関口洋逸、長尾雅行、C. C. Reddy、村田義直: 「MgO/LDPE ナノコンポジット材料のトリーイング破壊現象」, 第39回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集, No. P-3, pp. 167-168(2009. 8. 26 松

江)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 微粒子分散状況の評価手法

発明者: 長尾雅行、村上義信、関口洋逸、
村田義直、御所脇学

権利者: 国立大学法人豊橋技術科学大学、
株式会社ジェイ・パワーシステムズ

種類: 特許

番号: 特願 2007-265858

出願年月日: 2007年10月11日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0件)

[その他]

www.dei.ee.tut.ac.jp

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長尾 雅行 (Masayuki Nagao)

豊橋技術科学大学・工学部・教授

研究者番号: 30115612

(2) 連携研究者

村上 義信 (Murakami Yoshinobu)

豊橋技術科学大学・工学部・講師

研究者番号: 10342495