

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月31日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560323

研究課題名（和文） アゾベンゼンをコートしたナノ粒子混入によるPEの耐トリーイング性向上

研究課題名（英文） Improvement of Resistance to Electrical Tree in LDPE by Mixed Addition of Nano-Particles and Azobenzoic Compound

研究代表者

山野 芳昭（YAMANO YOSHIAKI）

千葉大学・教育学部・教授

研究者番号：90134791

研究成果の概要（和文）：交流課電時における耐トリーイング特性の向上を図る目的から、アゾベンゼン系化合物と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ナノ粒子の両方を LDPE に添加した高分子複合ナノ絶縁材料を作製した。試験の結果、複合添加によりトリー発生電圧が上昇することが明らかになった。その上昇率はアゾベンゼンの種類に依存する。最も高い上昇率は 300% で、アゾベンゼンが 2.0 wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が 3wt% の試料で測定された。また複合添加は、特にトリー潜伏期間におけるトリーの発生速度を無添加試料の 1/2000 以下に抑制する効果もあった。しかしこの抑制効果は、アゾベンゼンの添加濃度の変化と印加電圧の変化に大きく影響を受けることがわかった。

研究成果の概要（英文）：The Polymer nano-composite was prepared by mixed addition of azobenzoic compound and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-particle into LDPE to improve the electrical treeing resistance under ac voltage application. The experimental results showed that tree initiation voltage was increased by the mixed addition. The increasing ratio for the mixed addition depends on the kind of azobenzoic compound. The highest increasing ratio of 300% was obtained in the mixed addition of the compound and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at the concentrations of 2.0 wt% and 3.0 wt%, respectively. The mixed addition was also effective for control of tree development especially in its incubation. The incubation period of the mixed addition was 2000 times longer than that for the specimen without any additive. However, the control effect depended significantly on the concentration of the compound and magnitude of applied voltage.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：ナノコンポジット・高分子絶縁材料・耐トリーイング性

1. 研究開始当初の背景

(1) 固体高分子絶縁材料の長時間電圧印加に

よる絶縁破壊は、多くの場合、トリーの発生が原因となる。耐トリーイング性に優れた固

体高分子絶縁材料の開発は、重電機器のみならず、高電圧電源が組み込まれた電子機器の安全性・信頼性にとっても重要である。電子機器では、小型化・軽量化が重要視されるため、100 kV/cm 程度の高電界強度にて絶縁材料が使用されることが多い。従来は絶縁物中のボイド、異物や材料の欠陥を除去する方法で耐トリッキング性がはかられてきた。しかし、厳しい電界強度の下での絶縁信頼性をさらに向上させるには、耐トリッキング性を発揮する新たな機能を絶縁材料に付加させることが必要である。

(2) 我々は、金属フタロシアニンとナノ粒子( $Al_2O_3$ )の両方を低密度ポリエチレン(LDPE)に混入したナノコンポジット LDPE を作製して、トリッキング発生・進展を抑制しようとする研究を行ってきた。これは、金属フタロシアニンはトリッキング発生電圧の上昇に有効であるという我々の実験結果と、ナノ粒子がトリッキング進展速度の抑制に有効である<sup>(1)</sup>という報告に基づいたものであった。つまり、金属フタロシアニンとナノ粒子の両方を同時に LDPE に混入すれば、トリッキング発生電圧の上昇する効果と、発生したトリッキングの進展の抑制の効果が同時に発揮できると考えたからである。その結果、トリッキング発生電圧が約 1.7 倍の上昇、進展速度が約 1/2 倍へ抑制という成果が得られているが、以下のような課題も残されている。

①金属フタロシアニンは結晶性微粒子(溶剤に不溶)であり、それを絶縁物中に分散させると、高電圧印加時には結晶性微粒子に電界が集中し、そこがトリッキング発生の要因となり、トリッキング発生電圧の更なる上昇が阻止されることになる。

②ナノ粒子とポリエチレンとの界面における電気二重層とその拡散層が、ナノコンポジット LDPE のトリッキング進展速度の抑制に効果を及ぼすと言われているが<sup>(2)</sup>、更なる進展の抑制効果を発揮させるためには、何らかの方法でナノ粒子界面の電気二重層の制御を行う必要がある。

## 2. 研究の目的

アゾベンゼン系物質(以下 Az 系物質と記す)とナノ粒子( $Al_2O_3$ )の両方を添加して、トリッキング発生電圧の大幅な上昇とトリッキング進展の抑制の両方の機能を兼ね備えた複合ナノコンポジットポリエチレンを開発することを目的とする。すなわち、トリッキング発生電圧の更なる上昇とトリッキング進展速度の更なる抑制をめざし、溶剤に可溶である Az 系物質を用いて、それを  $Al_2O_3$  ナノ粒子にとともに LDPE に添加する。もし添加した Az 系物質ナノ粒子の表面をコートすれば、ナノ粒子界面の電気二重層をコントロールできる可能性がある。そして、耐トリッキング性の観点から添

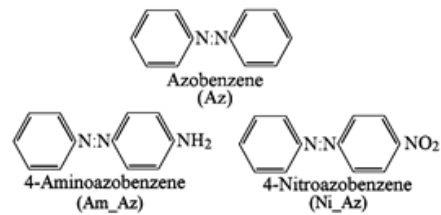


図1 実験に使用した Az 系物質

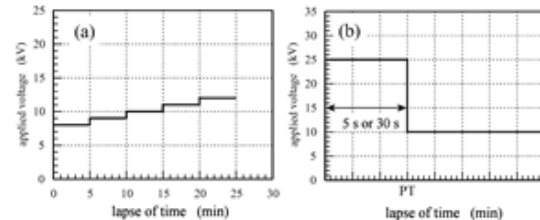


図2 電圧印加手順

加する Az 系物質の種類と濃度を変えながらナノ粒子の表面改質の有効性について検討を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 添加剤および試料作成方法 使用したナノ粒子は平均粒径が 22.2 nm~47.7 nm の範囲にある  $Al_2O_3$  である(以下 A1 と記す)。また、使用したアゾベンゼン系物質(以下、Az 系物質)は図 1 に示す 3 種類のものである。これらは、基の付加がないアゾベンゼン(Az)、Az にニトロ基(電子受容基)を付加した Ni\_Az、そして Az にアミノ基(電子供与基)を付加した Am\_Az である。

作製した添加物質入りの LDPE をブロック状に加熱成型すると同時に電極針を挿入した。使用した電極針は、直径 1mm、先端角度 30°、先端曲率半径 5  $\mu$ m のオグラ宝石精機製のものである。針先端と LDPE ブロック底面との間の距離(電極間隔)を 3 mm に設定した。なお以下では、たとえば Ni\_Az と A1 を添加した LDPE を”PE/(Ni\_Az+A1)”、Az のみを添加した LDPE を”PE/Az”、そして無添加 LDPE を”PE”と略記する。

(2) トリッキング発生電圧(TIV)の測定 試験試料の針に交流高電圧(50Hz)を印加して、トリッキング試験を行った。試験試料はシリコン油中に浸してある。トリッキングに基づく PD パルスをオシロスコープで観測する。電圧印加手順を図 2 (a)に示す。電圧印加は、まず 8kV まで印加電圧を瞬時に上昇させ、その後トリッキングに基づく PD パルスがオシロスコープにて観測されるまで 1kV/5min で印加電圧を上昇させる。なお、PD パルスの最小検出感度は 3 pC である。

(3) トリー発生から絶縁破壊に至るまでの時間の測定 試料に一定の電圧を印加してから絶縁破壊に至るまでの過程を大きく2つに分けた。一つは電圧印加からトリー発生までの過程であり、もう一つはトリー発生から絶縁破壊までの過程である。前者の過程に要する時間を“トリー潜伏時間”、後者の過程に要する時間を“トリー進展時間”と呼ぶ。まず、トリー潜伏時間であるが、一定電圧を印加し続けて、トリー発生に基づくPDパルスが検出されるまでの時間を測定した。

トリーの進展時間は、発生するトリー形状(“トリー状”、“樹枝状”、“まりも状”)に大きく依存する。“トリー状トリー”に比べて“まりも状トリー”は進展しにくい。トリー形状は印加電圧の大きさによって変化する場合が多い。トリー形状が異なる2種類の試料のトリーの伸びを比較しても、絶縁材料のトリー進展の抑制効果を評価したことになる。すなわち、同一のトリー形状で発生する状況で比較する必要がある。そこで本研究では、図2(b)に示すように、まず25kVを5sあるいは30sの間(図2(b)のPT)試料に印加してトリーを発生させて、その後、印加電圧を10kV一定の状態に保って、破壊が生じるまでの時間を測定した。印加電圧を10kVに保った時点から発生するトリーの形状は、“トリー状トリー”となることを確認してある。なお、図2(b)のPTに相当する時間を“トリー誘導時間”と呼ぶ。

なお、トリー潜伏時間とトリー進展時間の測定における印加電圧の周波数は、100 Hzあるいは250 Hzである。

#### 4. 研究成果

(1) Az系物質およびAlの添加がTIVに及ぼす影響 図3は実験に用いた各種試料のTIV特性を示すワイブルプロットである。Az系物質およびAlの添加濃度は、それぞれ1wt%および3wt%である。これらの値は、これ以降の実験結果が示すように、耐トリーング性の効果が確実に現れる濃度である。図3(a)は単体添加試料、すなわちAz系物質のみを添加した試料およびAlのみを添加した試料のTIV特性を示している。図3(b)は複合添加試料、すなわちAlとAz系物質の両方を添加した試料のTIV特性を示している。

まず、無添加試料および単体添加試料のTIV特性(図3(a))について説明を行う。“PE”のTIVの平均値は約12kVである。“PE/Al”のTIVについては、“PE”とほぼ同じ特性を示すが、図3(a)上ではプロットが重なるため、図3(b)に示してある。Az系物質を添加した単体添加試料については、図に示すようにTIVが“PE”(無添加試料)よりも約8kV以上も高い値を示す。また、Az系単体添加試料におけるTIVのAz系添加剤の種類への依

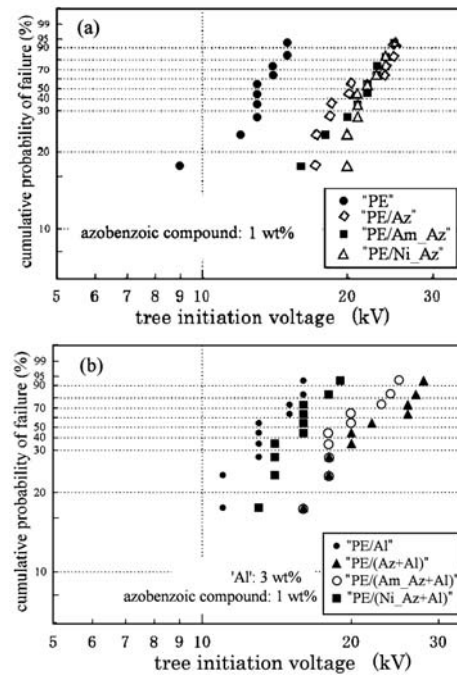


図3 各種試料のTIVのワイブルプロット

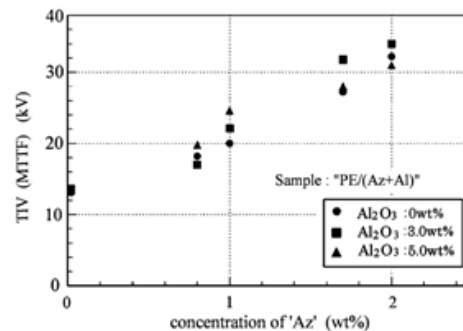


図4 “PE/(Az+Al)”における添加剤の濃度とTIVとの関係

存性はほとんど見られない。

次に複合添加試料のTIV特性(図3(b))について説明する。複合添加試料の場合のTIVは、添加するAz系物質の種類によって変化する。3種類のAz系物質の中で最も高いTIVを示す試料は“PE/(Az+Al)”である。そして、“PE/(Am\_Az+Al)” > “PE/(Ni\_Az+Al)”の順にTIVが低下する。ただし、TIVの最も低い“PE/(Ni\_Az+Al)”であっても、その値は無添加試料のTIVよりも高い。Az系物質の添加によりTIVが上昇する主な原因として、Az系物質が持つ $\pi$ 電子の励起によるエネルギー吸収波長が、電極より放出された電子の運動エネルギーにおおよそ等しい範囲にあることが考えられる<sup>(3)</sup>。また、“PE/(Az+Al)”のTIVが他の2つのAz系物質の添加試料よりも高い値を示すことについては、AzとLDPEとの相溶性、ナノ粒子表面へのAzの付着性やナノ粒子の分散性が要因

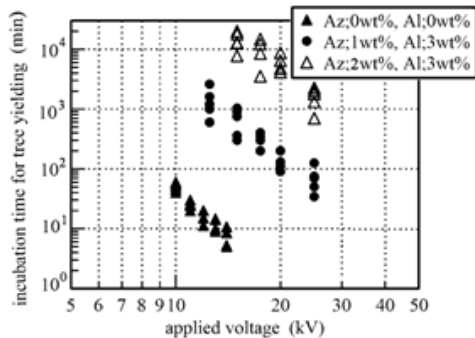


図5 “PE/(Az+Al)”におけるトリー潜伏時間と印加電圧との関係

と考えられるが、まだ詳しく検討するには至っていない。

図4は、“PE/(Az+Al)”においてAzとAlの添加濃度の変化がTIVに及ぼす影響を示している。Azの添加濃度の増加に対してTIVはほぼ直線的に上昇し、Az=2wt%の“PE/(Az+Al)”のTIVは無添加試料と比較して約20kVほど上昇する。一方、Alの添加濃度の増加に対する“PE/(Az+Al)”のTIVの上昇は顕著には見られない。図4に示すように、Alの添加濃度が0wt%である“PE/Az”のTIVとAlの添加濃度が5.0wt%である“PE/(Az+Al)”のTIVの差は約5kVであり、その差はAzの添加濃度が変わってもほとんど変化しない。このことは、“PE/(Az+Al)”のTIVの顕著な上昇は、主としてAzそのものが大きな働きをしていることを示している。

(2) Az系物質およびAlの添加がトリーの潜伏過程ならびにトリーの成長過程に及ぼす影響

図5は、代表的な添加濃度における“PE/(Az+Al)”のトリー潜伏時間と印加電圧との関係を示したものである。たとえば、添加濃度がAz=1wt%、Al=3wt%の複合添加試料に一定の電圧を印加した状態で、電圧印加から部分放電パルスが検出されるまでの時間をプロットしたものである。印加電圧を低下させていくと、“PE/(Az+Al)”のトリー潜伏時間は長くなる。添加濃度Az=1wt%、Al=3wt%の複合添加試料において、印加電圧が10kVのときのトリー潜伏時間は図5から推定すると約5000minとなり、無添加の試料と比較してほぼ $5 \times 10^3$ 倍の長さとなる。Azの添加濃度が高いAz=2wt%、Al=3wt%の複合添加試料においては、印加電圧10kVにおけるトリー潜伏時間は無添加と比較して $7 \sim 8 \times 10^4$ 倍の程度まで長くなる。このようなトリー潜伏時間を著しく長くなる効果は複合添加試料のみに現れるものであり、PE/AzやPE/Alのような単体添加試料では観測されない。

(3) Az系物質およびAlの添加がトリーの成長過程に及ぼす影響 図2(b)に示した電圧印加手順によって得られるトリー進展時

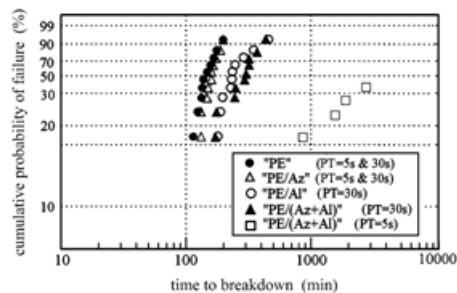


図6 トリー進展時間のワイブルプロット (50Hz換算)

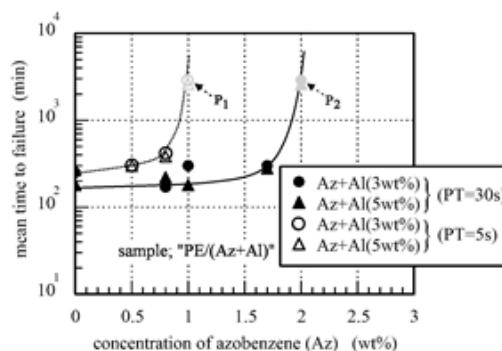


図7 “PE/(Az+Al)”におけるAzの濃度とトリー進展時間(MTTF)との関係 (250Hz印加, 50Hz換算, P1, P2:プロットの時間で測定を打ち切り)

間は、電圧を印加してトリーが発生した後のトリーについて、その進展のしやすさを示すものである。図6は“PE”、“PE/Al”、“PE/(Az+Al)”についてトリー進展時間を測定した結果のワイブルプロットである。図に示すように、“PE/Az”のトリー進展時間は、PT=5sとPT=30sのいずれの場合も、無添加試料(“PE”)のトリー進展時間と変わらない。つまり、Az単体添加は、トリー発生電圧を上昇させる効果はあるが、トリーの進展を抑制する効果はないことになる。

しかし、“PE/Al”と“PE/(Az+Al)”のトリー進展時間は、PT=30sの場合、“PE”のトリー進展時間よりそれぞれ約2倍あるいは約2.5倍長い値を示す。すなわち、Alの添加は、単体添加と複合添加の両方で、程度の差はあるがトリー進展時間を長くする効果を有する。

PT=5sの場合、“PE/(Az+Al)”のトリー進展速度は、図6に示すように著しく長くなり、3000minを超えるケースが6/10の確率で発生した。ここでは、測定時間が3000minを超える場合は測定を打ち切ったため、測定できた4個のプロットのみ図に載せてある。このことは、“PE/(Az+Al)”におけるトリー進展時間は、PTによって大きく変化することを示している。言い換えると、PT=5sの場合に顕著であった進展抑制効果は、トリーが成長し

てしまう PT=30 s になるとその効果が現れにくくなる。つまり、“PE/(Az+A1)” の複合添加は、トリ－潜伏期間、あるいはごく初期トリ－の段階で、トリ－の発生あるいは成長を大幅に遅らせる効果があるといえる。

図 7 は “PE/(Az+A1)” における Az の添加濃度とトリ－進展時間の平均値 (MTTF) との関係を示している。なお、A1 の添加濃度も 3 wt% と 5 wt% の両方について試験を行ったが、図に示すように A1 の添加濃度の違いはトリ－進展時間に顕著な影響を与えない。まず PT=5 s の場合、Az の添加濃度が 1 wt% になるとトリ－進展時間が 3000 min (50 Hz 換算) を経過しても破壊に至らない (図中の P1)。PT=30 s の場合は、図中の P2 が示すように、Az の濃度が 2 wt% になるとトリ－進展時間が 3000 min 以上となる。“PE/(Az+A1)” において 50 Hz 換算で 3000 min を経過しても破壊に至らない Az の添加濃度を、“トリ－抑制濃度” と呼ぶことにする。たとえば、図 7 の PT=5 s におけるトリ－抑制濃度は Az=1 wt%, A1=3 wt% である。

(4) “PE/(Az+A1)” におけるトリ－発生抑制の機構 図 3～図 7 の結果とそれらに基づく検討から、Az と A1 を用いた複合添加試料の耐トリ－イング特性は、実験を行った添加濃度の範囲では、以下のようにまとめることができる。① TIV の上昇効果は、Az の添加によるものである。A1 添加の有無は TIV 上昇効果に影響を及ぼさない。② トリ－潜伏時間の長期化ならびにトリ－進展速度の抑制の効果は、Az と A1 の両方の添加が必要である。③ 上述の効果をも十分に発揮するには、Az の添加濃度を高める必要がある。

上記①より、Az の存在がトリ－の発生そのものを抑制する効果があることになる。その原因としては、前述のように Az 分子中の  $\pi$  電子の励起作用がまず第 1 に考えられる<sup>(4)</sup>。すなわち、針電極先端から放出された電子が Az に衝突した際に、Az の励起効果により電子の運動エネルギーが低下し、結果として LDPE の劣化を抑制する効果である。

また、針先先端の LDPE の劣化を大幅に抑制できれば、トリ－潜伏時間も長くなる。図 5 に示したように、トリ－潜伏時間は “PE/(Az+A1)” において顕著に長くなっている。つまり、Az の存在のみではなく、A1 (ナノ粒子) も存在することによって、潜伏期間の大幅な長期化が実現している。一方、“PE/Az” の単体添加試料の場合、図 6 に示すようにトリ－進展速度は無添加と比べて 1/2 程度に抑制されているが、Az の励起作用のみでは電子の運動エネルギーの増加を抑えきれなくなり、LDPE が劣化してそれ以上のトリ－進展の抑制には結びつかないものと考えられる。

LDPE のバルク中の A1 (ナノ粒子) と LDPE との界面では、ナノ粒子が正極性に帯電した

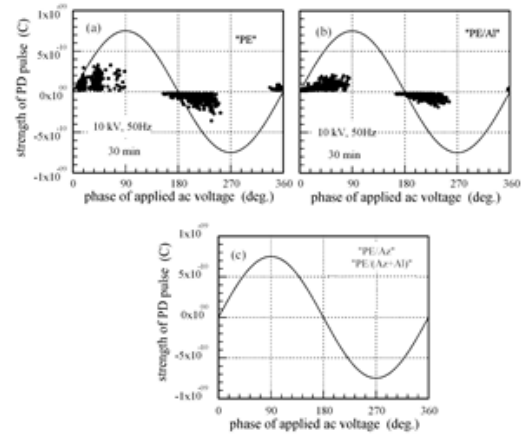


図 8 印加電圧の位相とトリ－発生にともなう部分放電パルスの強度との関係  
印加電圧：10kV, A1: 3 wt%, Az: 2 wt%

拡散電気二重層が形成される。したがって、負極性の空間電荷がナノ粒子の周りを覆っていることになるので、電子の運動は負極性の空間電荷によって制限される結果、LDPE の劣化の抑制に結びつくものと考えられる。また、ナノ粒子が存在すると、発生したトリ－はナノ粒子と LDPE との界面に沿って進展しやすいので、それだけトリ－の進展路が長くなり、実質的なトリ－の伸びは妨げられる<sup>(1,2)</sup>ということも考えられる。

図 8 は、トリ－成長速度の測定時に検出した部分放電に基づく電流パルスの発生特性 (PD パルスと発生位相との関係) をグラフにしたものである。これらのデータはトリ－誘導時間 (PT) が 5 s のときのものであり、電流パルスはその後 10 kV を印加してから 30 min 経過した時点で測定を行ったものである。図 8 (b) は “PE/A1” のパルス特性であるが、図 8 (a) に示す無添加試料 (“PE”) と比較すると、大きなパルスの発生が抑制されている。また、図には示していないが、“PE/A1” の PD パルスの発生数 (印加電圧 1 サイクルでの積算値) も “PE” と比較すると、30% 程度減少している。すなわち、A1 単体添加試料もトリ－の進展を抑制する効果があることを示している。図 8 (c) はトリ－発生に伴う PD パルスはほとんど発生しない。これは “PE/Az” と “PE/(Az+A1)” の PD パルス特性が該当する。本実験では、 $1 \times 10^{-11} \text{C}$  以上のパルスが検出されない。図 6 に示すように、この添加濃度では破壊までの時間が  $10^4 \text{ min}$  を超す長さになると予想されるので、図 8 (c) の結果 (すなわち、PD パルスが検出感度以下) と対応するものであると考えられる。

#### (5) 成果のまとめ

① 複合添加試料の TIV は、無添加と比べて上昇する。その上昇率は Az の添加濃度に大きく依存する。実験を行った範囲の Az の添加濃度では、添加濃度に対してほぼ直線的に

上昇する。たとえば添加濃度 1 wt%および 2 wt%では、TIV はほぼ無添加試料と比べてそれぞれ約 80 %および 170 %上昇する。一方、複合添加試料の TIV は A1 の添加濃度には大きくは影響しない。

② 複合添加試料のトリー進展速度は、無添加試料と比較して遅くなる。Az の添加濃度がある境界値を超すと、進展速度は無添加と比較して著しく抑制され、1/10~1/100 以下となる。一方、Az および A1 の単体添加試料では、トリー進展速度の著しい抑制効果は観測されない。またトリー進展速度計測前に高電圧を印加する時間（トリー誘導時間：PT）を変化させると、トリー抑制濃度も変化する。

③ トリー抑制濃度（たとえば Az:2 wt%, A1:3 wt%）の複合添加試料におけるトリー潜伏時間は、無添加試料と比較して 1000 倍程度長くなる。

④ トリー進展速度の著しい抑制およびトリー潜伏時間の著しい長期化は複合添加試料でのみ観測される。これは、Az を添加すると LDPE 中のナノ粒子の凝集が緩和され、ナノ粒子の界面の総面積が増加することにより、トリー進展抑制に及ぼすナノ粒子界面の効果が大きく寄与しているためと考えられる。トリー進展抑制に及ぼすナノ粒子界面の効果としては、拡散電気二重層および界面への電荷蓄積などによる電界緩和効果が考えられる。

#### 参考文献

- (1) Takahiro Imai, Fumio Sawa, Toshiyuki Nakano, Tamon Ozaki, Toshio Shimizu, Masahiro Kozako and Toshikatsu Tanaka: IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 13, no. 1, pp. 319-326 (2006)
- (2) T. Tanaka, M. Kozako, N. Fuse, Y. Ohki: IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 12, no. 4, pp. 669-681 (2005)
- (3) Y. Yamano, M. Iizuka: IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 16, no. 1, pp. 189-198 (2009)
- (4) Y. Yamano, H. Endoh: IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 5, no. 2, pp. 270-275 (1998)

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 0 件）

〔学会発表〕（計 7 件）

- ① 山野芳昭, 飯塚正明, アゾベンゼン系化合物とナノ粒子の複合添加 LDPE による電気トリー抑制特性、電気学会 誘電・絶縁材料研究会、2011/12, 電気学会（東京）

- ② 山野芳昭, 飯塚正明, アゾベンゼン添加ナノコンポジット LDPE の電気トリー抑制特性、2011 静電気学会全国大会、2011/9、東京理科大学（東京）

- ③ Y. Yamano, M. Iizuka, Improvement of Electrical Treeing Resistance in LDPE by Mixed Addition of Nano-Particles and Azobenzoic Compound, ISEIM 2011 (IEEE), 2011/9, Kanbai-kan (Kyoto)

- ④ 平地義武, 山野芳昭, アゾベンゼン添加ナノコンポジットによる LDPE の電気トリーの劣化抑制、2011 年静電気学会春期講演会、2011/3、東京大学（東京）

- ⑤ 山野芳昭, 飯塚正明, アゾベンゼンとナノ粒子の混入による LDPE の電気トリー抑制特性、2010 年静電気学会全国大会講演会、2010/9、鳥取大学（鳥取）

- ⑥ 山野芳昭, アゾベンゼンコート A1203 ナノ粒子を添加した LDPE の電気トリー特性、平成 22 年電気学会全国大会、2010/3、明治大学（東京）

- ⑦ 山野芳昭, 表面コートナノ粒子コンポジット LDPE の電気トリー抑制特性、2009 年静電気学会講演会、2009/9、東京都市大学（東京）

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

山野 芳昭 (YAMANO YOSHIAKI)  
千葉大学・教育学部・教授  
研究者番号：9 0 1 3 4 7 9 1

##### (2) 研究分担者

飯塚 正明 (IIZUKA MASAOKI)  
千葉大学・教育学部・教授  
研究者番号：4 0 3 9 6 6 6 9