

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560373

研究課題名(和文) 高分子絶縁材料のトリ－劣化抑制に関する研究

研究課題名(英文) Research on Restraint of Treeing Degradation in Polymer Insulator

研究代表者

飯田 和生 (IIDA, Kazuo)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80135425

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：3種類の金属水酸化物(水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ペーライト)及び炭酸カルシウムのトリ－劣化抑制剤としての効果をエポキシ樹脂に充填することにより確かめた。複合体の課電寿命はエポキシ樹脂単体での寿命に比べて100倍を示した。トリ－進展に対する抑制効果に影響を及ぼす要因について実験的に確認するとともに得られた結果の分析から抑制効果の機構について検討を進めた。トリ－に曝された充填剤の形態変化は大変大きいものの、水酸化物あるいは炭酸塩から酸化物へと変化しているのは充填剤の表面から0.2μm程度のごく薄い層に留まっていることが、TEMを利用した電子線回折分析から分かった。

研究成果の概要(英文)：Metal hydroxides, such as magnesium hydroxide and hydrated alumina, and calcium carbonate have the property of endothermic reaction at a high temperature. It was confirmed that these fillers have a restraint effect on the growth of an electrical tree and that the lifetime of the polymer insulator can be improved. The electric breakdown life of epoxy resin with 30 phr of one of these fillers was 100 times longer than the epoxy resin without it. Oxide such as magnesium oxide and calcium oxide was detected by the electron beam diffraction analysis of the fillers located near electrical tree, and it showed that the endothermic reaction was took place. In other words, as an explanation of the restraint effect of an electric tree, the effect of the energy dispersion of partial discharge was suggested.

研究分野：電気電子材料

キーワード：絶縁材料 高分子材料 トリ－ 劣化抑制 耐電圧寿命 充填剤 金属酸化物 金属炭酸塩

1. 研究開始当初の背景

高電圧機器に用いられている高分子絶縁材料は、多くの場合、絶縁体内部の異物や電極の突起などの電界集中部分で生じたトリ－あるいはボイドでの部分放電から生じたトリ－を経て全路破壊に至る。従って、トリ－発生と進展の抑制は絶縁材料の耐電圧寿命を延ばす効果をもたらすので、いろいろなことが実験的にも理論的にも検討され、実施されている。例えば、トリ－発生の基点となる電界集中部やボイドをなくす、あるいは、小さくすることによりトリ－の発生が抑制される。また、トリ－の進展に対してバリア効果を示す無機充填剤を充填することにより、トリ－が充填剤の周りを迂回することにより経路が長くなることなどのために、トリ－の電界方向への進展が抑制される。

2. 研究の目的

(1) 高電圧機器で用いられる絶縁体は部分放電などをきっかけとして、徐々に成長するトリ－劣化を経て、電氣的破壊に至る。信頼性向上にはトリ－発生電圧を上げることとトリ－の進展を抑制する二つの手法があり、後者については充填剤のバリア効果によりトリ－進展を遅らせることしかなかった。本研究は、高温になると分解して結晶水を放出する過程でエネルギーを吸収する金属水酸化物及び金属炭酸塩を絶縁体に充填し、トリ－細管内で生じる放電エネルギーを吸収することにより、トリ－進展を積極的に抑制する方法について検討する。

(2) 金属水酸化物及び金属炭酸塩がトリ－抑制剤としての効果を示すのはトリ－に曝されたときに吸熱分解反応が生じることにより放電によって高分子樹脂が分解・蒸発するのを抑制することに依ると考えられる。このトリ－劣化抑制機構を分析により明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 高電圧機器の絶縁材料に多用されているエポキシ樹脂に充填剤として水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの充填した複合体を試料としてトリ－劣化に対する充填剤の効果について検討する。

(2) スライドガラス上にトリ－進展の状況を観察できる図1のような簿葉試料を作成し、絶縁破壊までのトリ－進展の観察を通して、充填剤の充填効果を可視化する。

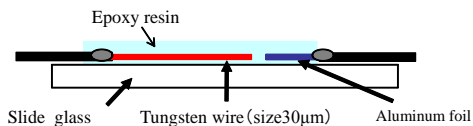


図1 簿葉試料

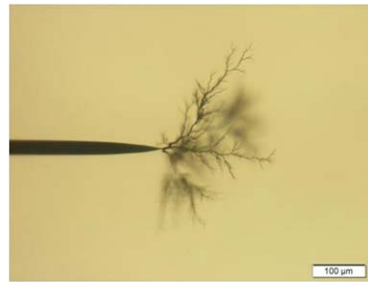
(2) 15、17.5、20kVの電圧での破壊までの寿命を測定し、エポキシ樹脂単独樹脂試料に比べた寿命向上に対する効果を評価する。

(3) 試料断面を電子顕微鏡によって観察し、トリ－に曝された充填剤部分を電線回折などの分析手段を用いて充填剤のトリ－抑制メカニズムを明らかにする。

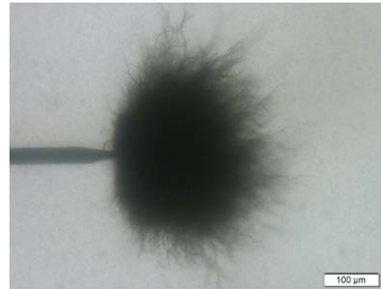
4. 研究成果

(1) トリ－形状及びトリ－長の計測

図2にエポキシ樹脂及び水酸化アルミニウムを充填した試料のトリ－形状を示す。充填剤を充填した複合体でのトリ－はエポキシ樹脂単体に比べて枝分かれが多く、進展が遅いことが分かる。



(a) エポキシ(電圧印加時間 2.5分)



(b) 水酸化アルミニウム(60分)

図2 トリ－形状 (印加電圧 15kV)

図3はエポキシと5重量部の水酸化アルミニウムを充填した試料のトリ－の長さの時間変化を示したものである。エポキシ単体に比べてトリ－の伸びが抑制されているのが分かる。

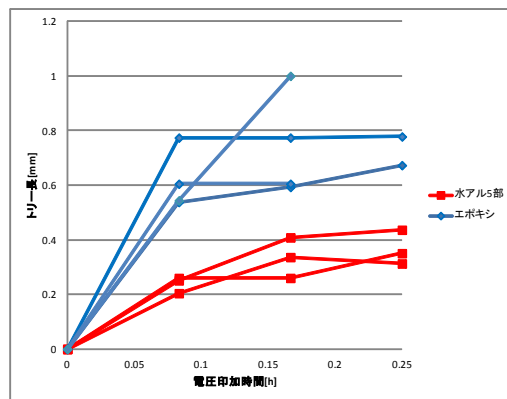


図3 トリ－の長さ (15 kV)

(2) 水酸化マグネシウムの課電寿命に対する効果

図4は3種類の平均粒径がおおよそ $1\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウムの課電寿命を示す。そのうちの1つの水酸化マグネシウムはエポキシ樹脂との界面の接着性を向上するためのシランカップリング剤処理をしたものも用い、水酸化マグネシウムとエポキシ樹脂の界面の接着性の寿命への影響についても検討した。

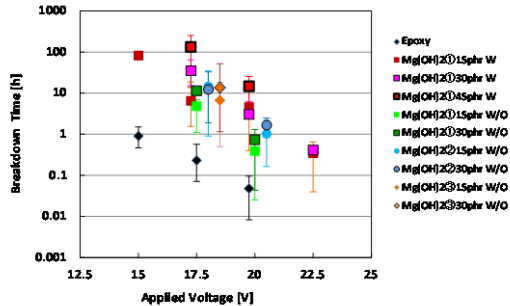


図4 水酸化マグネシウム充填試料の課電寿命

水酸化マグネシウムを充填すると課電寿命はエポキシ樹脂単体のものよりも寿命は伸びるもののシランカップリング剤処理をしていない充填剤を充填して試料では15重量部充填することにより寿命が10倍以上に伸びているのに対して30重量部充填しても寿命の伸びは大きくない。それに対して、シランカップリング剤処理をした試料では、処理していない試料よりも寿命が伸びた。

図5は17.5kVを印加した際の課電寿命の水酸化マグネシウムの充填量に対する依存性を示している。シランカップリング剤処理した試料では充填量が増えるに従い寿命が伸びるが、カップリング剤処理していない試料では寿命の飽和傾向が強い。このことはシランカップリング処理をしていない試料では充填剤と樹脂の界面が欠陥となって、界面の寿命を縮める効果と充填剤が寿命を伸ばす効果の釣り合いで充填量に対する振る舞いが決まっているものと考えられる。

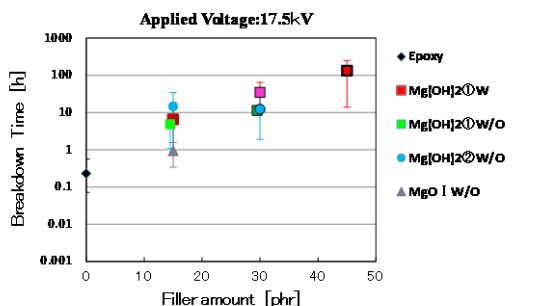
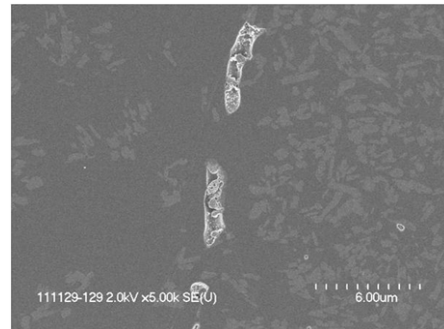


図5 課電寿命の充填量依存性

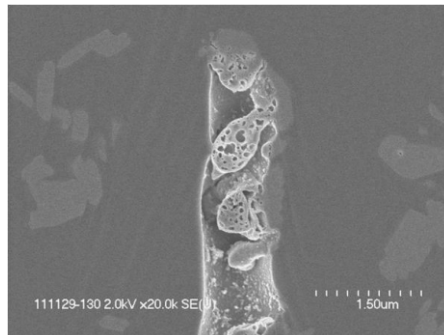
(3) 充填剤のトリー抑制効果の機構

図6は水酸化マグネシウム充填試料のトリーが広がっている部分の断面を示す。(a)はトリーの周辺部分を含む断面であり、(b)、

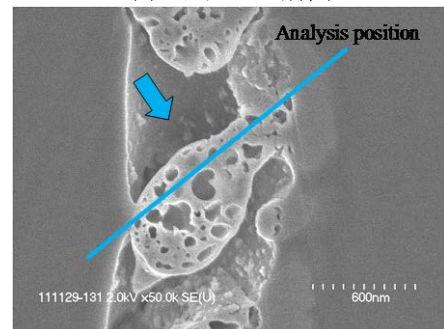
(c)、(d)はそれらの拡大画像である。トリーに曝された水酸化マグネシウムは蓮根のように大きな穴が開くように大きく変質していることが分かる。



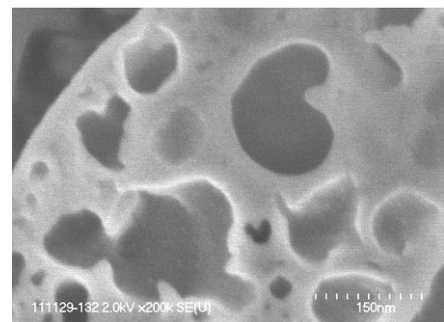
(a) トリー細管及びその周辺



(b) トリーの断面

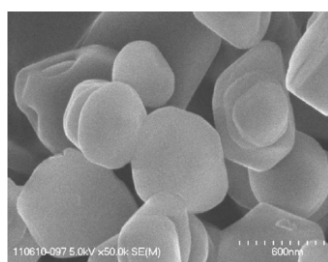


(c) トリーによって変質した水酸化マグネシウム

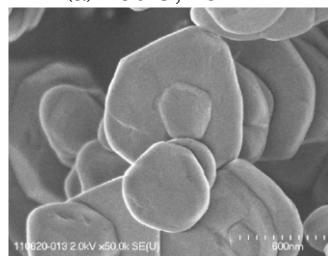


(d) 水酸化マグネシウムの変質部分
図6 トリー及び水酸化マグネシウムの断面

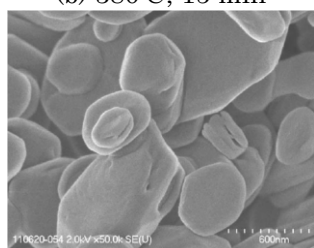
図7は水酸化マグネシウムのこのような変質がどのような温度で生じるかを検討するため、充填剤を高温に加熱して観察した結果を示す。380℃は水酸化マグネシウムが吸熱脱水反応により酸化マグネシウムに変化する温度であるがそれを超える500℃でも目立った変化は起きず、1000℃で表面に小さな穴



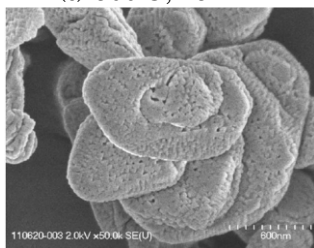
(a) 150°C, 15 min



(b) 380°C, 15 min



(c) 500°C, 15 min

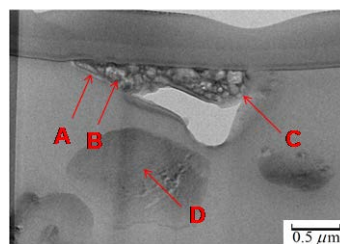


(d) 1000°C, 15 min

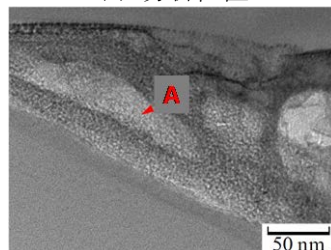
図7 水酸化マグネシウムの加熱処理による形態変化

ができていのが分かる。トリーに曝された部分の温度の評価はできていないが、水酸化マグネシウムの形態変化からは局所的にかなりの高温で生じる形態変化が生じたものと考えられる。

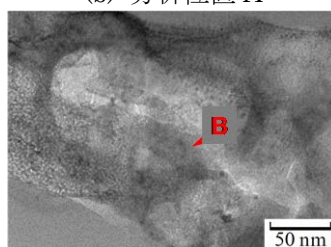
トリーに曝された水酸化マグネシウムで生じた変化について検討するため、図6(c)に示した断面位置でTEM試料を作成し、電子線回折を行った。図8は断面TEM画像と電子線回折の分析箇所を示し、(b)~(d)はそれぞれの高倍率での像を示す。(a)の中央やや上の白い部分がトリーによる空洞部で、その上でこぼこ模様の水酸化マグネシウム粒子がある。図6からも分かるように元は一つの水酸化マグネシウム粒子であったものが放電に曝されたことにより多数の粒子の凝集体のように形態が変わったものと見られる。各分析部の拡大写真をみると、トリーに曝された粒子表面から少し離れたA点は斑点模様で、トリー近くのB、C点は斑点模様の少ない状態であった。斑点模様は、均一な結晶性を示していると思われる。電子線回折により



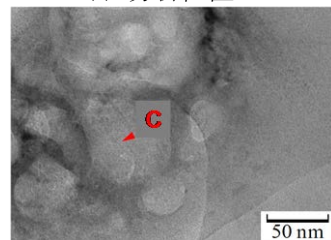
(a) 分析位置



(b) 分析位置 A



(c) 分析位置 B



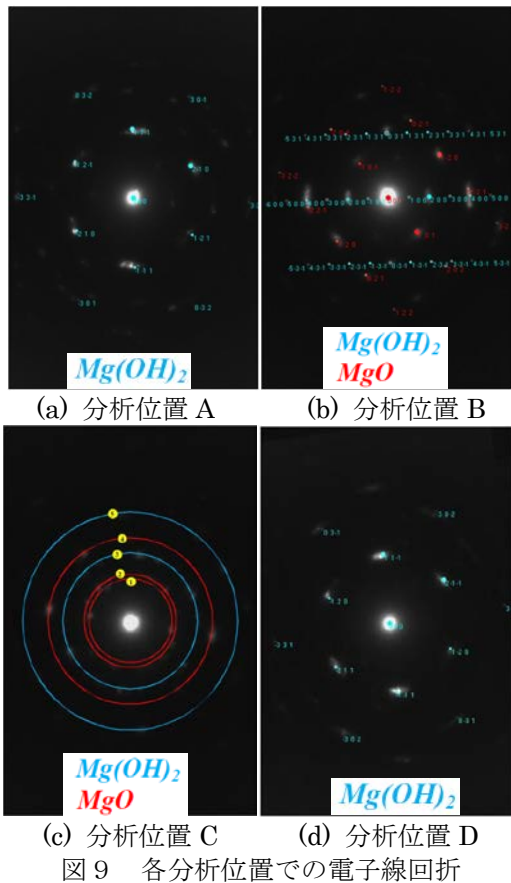
(d) 分析位置 C

図8 水酸化マグネシウムを含む位置でのトリー部分のTEM画像と電子線回折分析位置

各部分の構造を評価した。図9は各部の電子線回折像を示す。図には水酸化マグネシウムと酸化マグネシウムを示す回折スポットあるいはリングを重ねて示してある。粒子内部のトリーから少し離れたA点は水酸化マグネシウムのみで、粒子表面に近いB、C点は、水酸化マグネシウムと酸化マグネシウムが混在した領域と見られる。トリーに接しない隣の粒子D点は水酸化マグネシウムのままであり、A点は元の水酸化マグネシウムの結晶状態を保っているものと考えられる。

図6に示したように放電で水酸化マグネシウム粒子に大きな穴を開けるほどに形態変化を生じているが、同じ粒子の別の部分では脱水による酸化マグネシウムへの変化は粒子表面に限られている部分もあり、放電の粒子への影響は均一でなかったものと見られる。

以上のように、トリー細管内での部分放電によって水酸化マグネシウムが脱水により酸化マグネシウムへ変化を生じ、トリーの進展を阻害しているものと考えられる。



本報告書ではトリイ抑制効果については吸熱脱水反応に依ってその効果を示す金属水酸化物についての結果のみ示したが、高温で吸熱脱炭酸反応を示す炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムでも同様の効果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- ①太田司、飯田和生、エポキシ複合体の耐電圧寿命に及ぼす炭酸塩充填剤の効果、電気学会論文誌 A、査読有、135 巻、2015、印刷中
DOI:10.1541/ieejfms.135.???
- ② 太田司、飯田和生、エポキシ複合体の耐電圧寿命に及ぼすアルミナ水和物の効果、電気学会論文誌 A、査読有、135 巻、2015、47-54
DOI:10.1541/ieejfms.135.47
- ③太田司、飯田和生、エポキシ複合体の耐電圧寿命に及ぼす水酸化マグネシウムの効果、電気学会論文誌 A、査読有、134 巻、2014、327-333
DOI:10.1541/ieejfms.134.327

〔学会発表〕(計7件)

- ①太田司、萩原孝紀、飯田和生、エポキシ複合体の耐電圧寿命に及ぼす炭酸カルシウムの効果、電気学会全国大会、東京都世田谷キャンパス(東京都世田谷区)、2015年3月24-26日

- ②太田司、萩原孝紀、飯田和生、炭酸塩充填剤のトリイ抑制効果、電気学会誘電絶縁材料研究会、秋田大学(秋田県秋田市)、2014年11月28日
- ③杉田正樹、太田司、飯田和生、金属水酸化物におけるトリイ劣化抑制剤としての効果の解明、平成26年電気学会全国大会、愛媛大学(愛媛県松山市)、2014年3月18-20日
- ④ 太田司、杉田正樹、飯田和生、水酸化アルミニウムのトリイ抑制効果、電気学会第44回電気電子絶縁材料システムシンポジウム、穂の国とよはし芸術劇場プラット(愛知県豊橋市)、2013年11月25-27日
- ⑤ 太田司、飯田和生、エポキシ複合体の耐電圧寿命に及ぼす水酸化アルミニウムの効果、電気学会全国大会、名古屋大学(愛知県名古屋市)2013年3月20-22日
- ⑥ 太田司、飯田和生、エポキシ複合体の耐電圧寿命に及ぼす水酸化アルミニウムの効果、電気学会誘電絶縁材料研究会、愛知県産業労働センター(愛知県名古屋市)、2012年12月14日
- ⑦ 太田司、飯田和生、水酸化マグネシウムのトリイ抑制効果、電気学会第43回電気電子絶縁材料システムシンポジウム、三島市民文化会館(静岡県三島市)、2012年9月10-12日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯田 和生 (IIDA, Kazuo)
三重大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：8 0 1 3 5 4 2 5

(2) 研究協力者

太田 司 (OHTA, Tsukasa)