

## ナノコンポジット技術による耐部分放電特性の向上

---

---

### 5.1 まえがき

絶縁材料の長期絶縁劣化現象を解明する上で、その評価試験方法として主に絶縁耐力試験と絶縁特性試験の二つに大別できる。前章（第 3, 4 章）では、絶縁耐力試験として電気トリーイング V-t 試験による評価を行なった<sup>(1-5)</sup>。絶縁特性としては、実際に機器絶縁は部分放電に曝されて絶縁破壊を起す場合もあり、新たな材料では耐部分放電性の評価が必要になる。そこで本章では、これまでにトリーイング V-t 特性試験で得られているナノシリカフィラーの添加効果が部分放電試験においても得られるかどうかについて評価を行なった<sup>(6-7)</sup>。研究に供した試料として、これまで用いてきたナノシリカをベースとした試料、層状シリケートをベースとした試料、さらに高熱伝導を意図したマイクロコンポジット試料に対し、ナノシリカを添加したナノシリカ-マイクロアルミナベース試料、そしてベース樹脂としてエポキシ以外の樹脂との比較としてポリプロピレンをベースとした試料との比較を行なった。この部分放電試験は、電極間を橋絡しない局所的な放電であり、1) ギャップ放電、2) 沿面放電、3) ボイド放電の三つに分類できる。本章ではこのうち、1) ギャップ放電による耐部分放電試験を評価し、コンポジット材料の絶縁特性の向上について検討した。

### 5.2 試験方法 (Rod 電極を用いた気中放電試験法)

本章では、Rod 電極を用いた気中放電試験法によりこれまでに用いてきた各コンポジット試料における耐部分放電特性を評価した。

耐部分放電試験用試料における Rod 電極（タングステン製）は、直径 1 mmφ、先端曲率半径 0.5 mm であり、Rod 電極先端と平板電極間距離を 0.2 mm とした。試験電圧は 4 kVrms、周波数 600 Hz として、試料表面を加速劣化させ評価を行なった。試験時間は 60 Hz 換算で 120 hrs 相当 (600 Hz で 12 hrs)、240 hrs 相当および 480 hrs 相当である。図 5.2.1 に Rod 電極試料の構成図と実際の写真を示す。試料表面の劣化深さは、レーザ顕微鏡による形状測定装置(VK-9510 : KEYENCE 製)を用い、試料表面形状から最大劣化部と未劣化部の高低差とし算出した(図 5.2.2)。

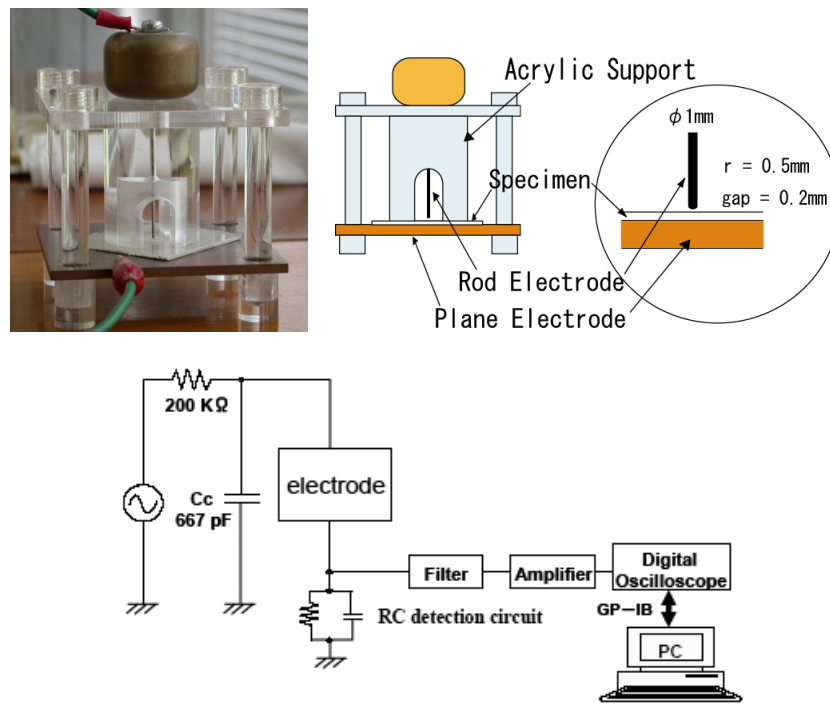


図 5.2.1 PD 試験用回路と Rod 電極治具

Fig 5.2.1 Rod-to-plane electrode system used for PD erosion test.

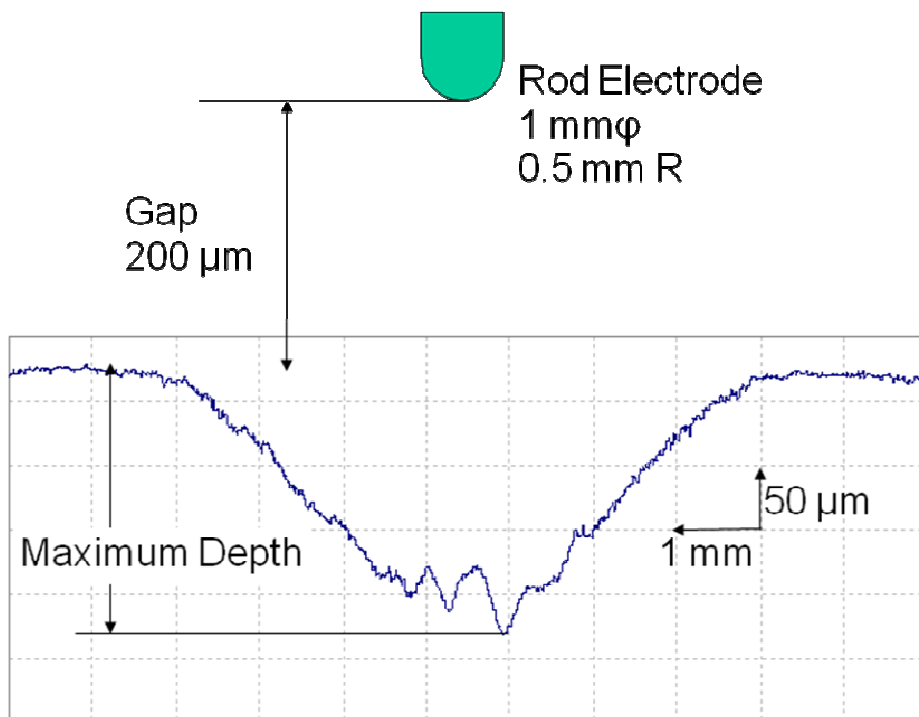


図 5.2.2 PD 劣化試験における試料表面形状の深さ計測方法

Fig 5.2.2 Example of a measured erosion depth profile.

### 5.3 試験結果と考察

#### 5.3.1 エポキシベース試料での評価

部分放電試験を行なうに際し、これまでに用いた Aerosil 試料と Nanopox 試料での評価を予備試験として行なった結果を図 5.3.1 に示し、ニート試料に対し、ナノフィラー添加による効果を得られていることが分かった。

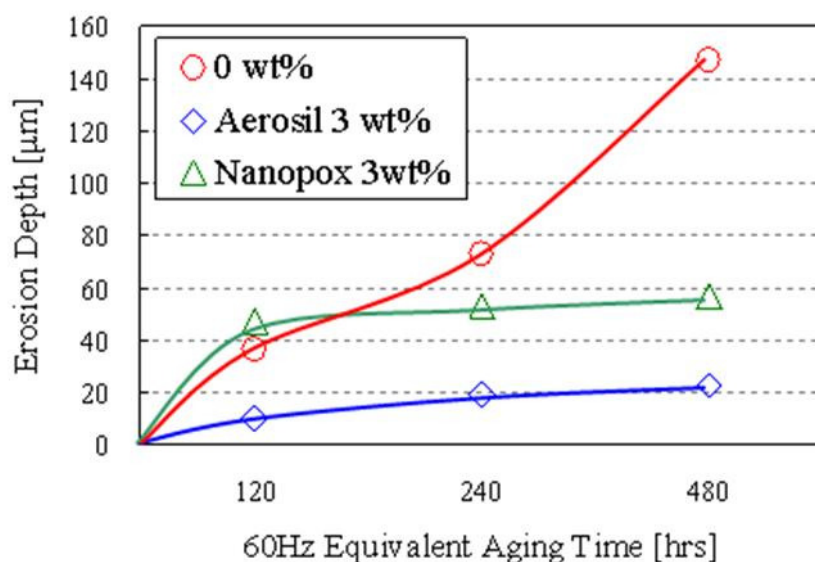


図 5.3.1 Aerosil 試料と Nanopox 試料における PD 劣化深さの比較 (60Hz 換算)

Fig 5.3.1 Dependence of PD erosion depth on 60Hz equivalent aging time.

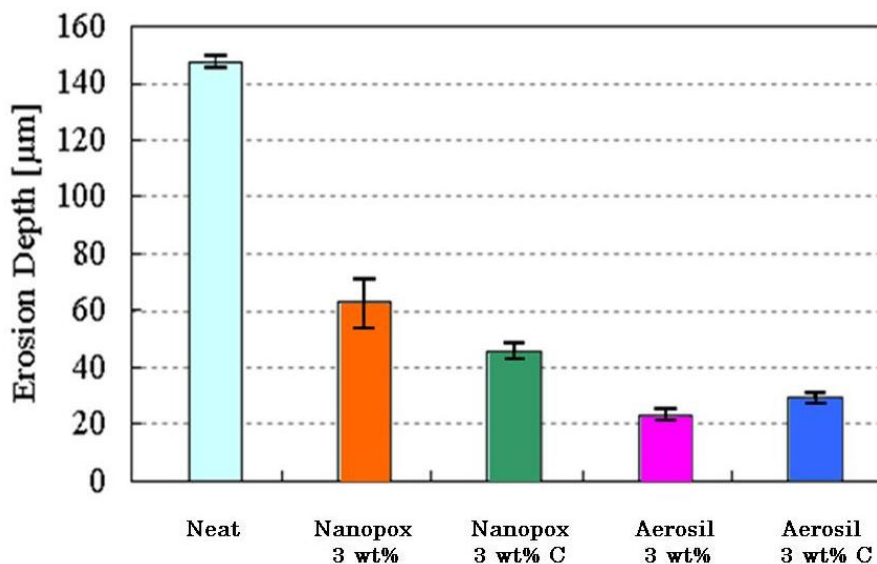


図 5.3.2 PD 試験 480 時間印加後における

ニートエポキシ試料とナノコンポジット試料の比較

Fig 5.3.2 PD erosion depth for neat epoxy and several kinds of nanocomposites. at 480 h (60Hz equivalent aging time)

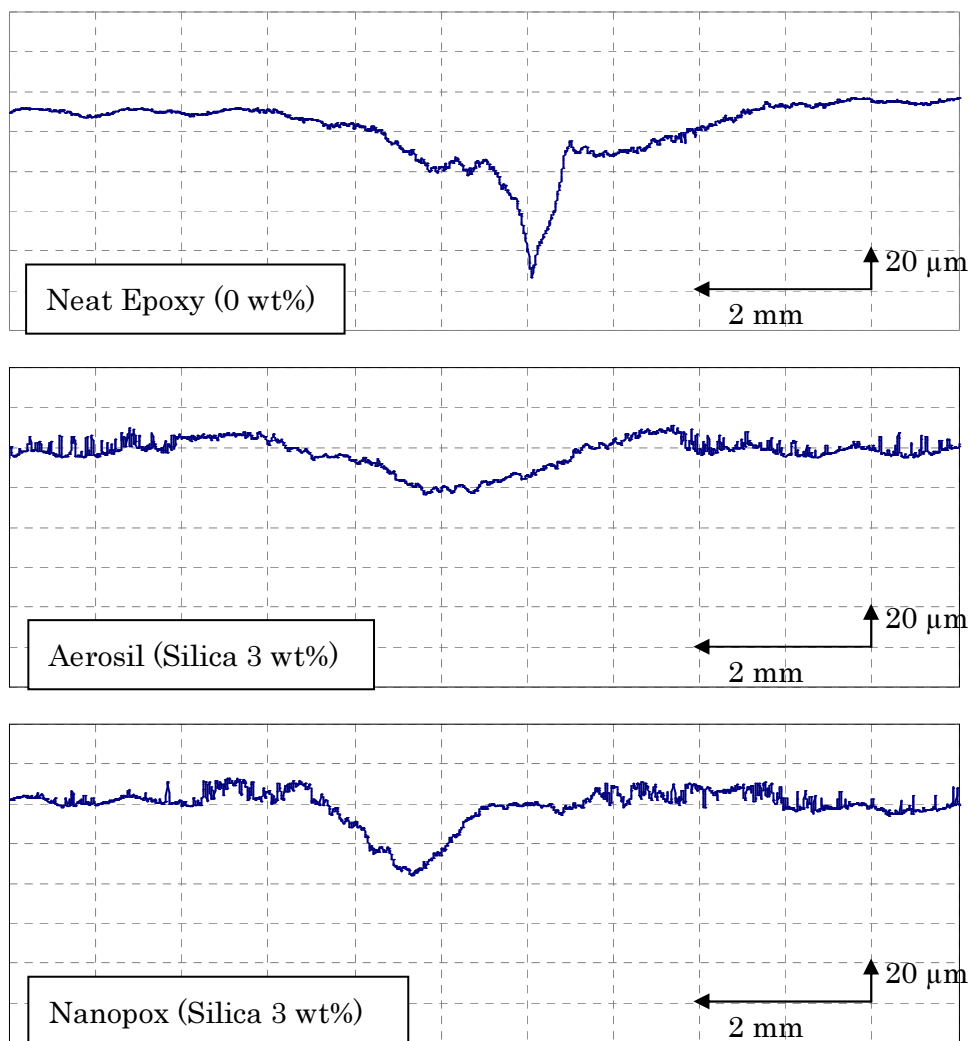


図 5.3.3 480 時間印加後における各試料の PD 劣化深さの表面形状プロファイル  
 Fig.5.3.3 Shape of PD erosion depth. (480 hrs)

図 5.3.2 には 480 時間印加後におけるニートエポキシ試料とナノコンポジット試料の比較を示す。結果より、ニート試料 (0 wt%) では 146  $\mu\text{m}$  程度の劣化深さに対し、Nanopox 試料では 57  $\mu\text{m}$  程度、Aerosil 試料では 23  $\mu\text{m}$  程度に抑制されていることが分かった。これらの結果より、各試料における耐部分放電特性は、絶縁破壊特性と同様、ナノコンポジット試料 (Aerosil 試料) はニート試料よりも著しく特性が向上していることが分かった。さらにナノコンポジット試料においても Nanopox 試料に対し Aerosil 試料の方が優れていることが分かった。なお放電劣化による表面の形状を図 5.3.3 に示し、Rod 電極による試料表面中心部分が最も深く侵食されていることが分かる。また、堆積物の影響を取り除くために試料に対し、超音波洗浄を行なったが、洗浄前後での劣化深さは大きく変化することはなかった。

### 5.3.2 シリカベース・コンポジット試料での評価

マイクロシリカが 60~65 wt%混合されているコンポジットにナノシリカを 2.5~5 wt%それぞれ添加したシリカベースのコンポジットにおける耐部分放電試験結果を図 5.3.4, 図 5.3.5 に示す.

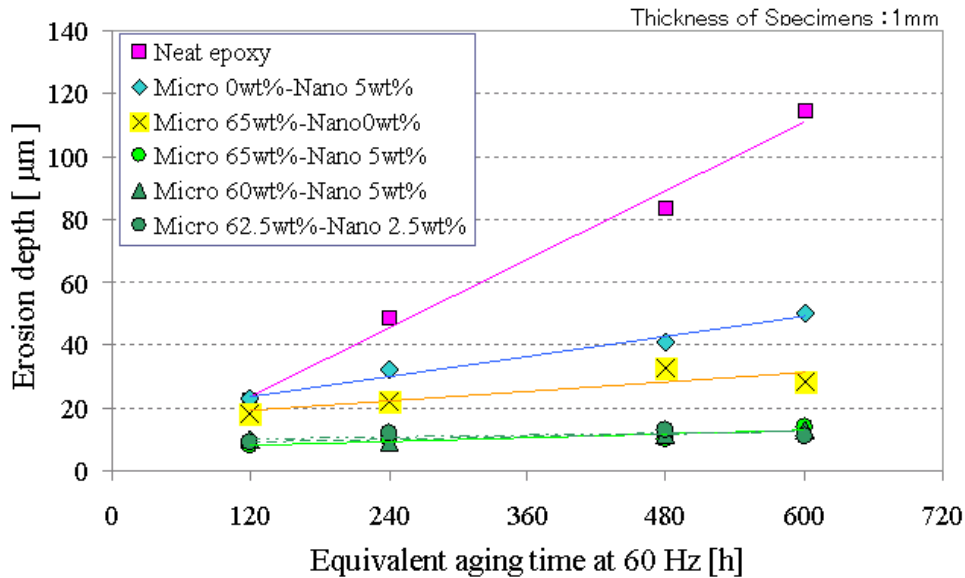


図 5.3.4 シリカベース・コンポジット試料における印加時間に対する PD 劣化深さの関係

Fig. 5.3.4 Temporal change in erosion depth for nanopox-based composites.

図 5.3.4 にはシリカベース・コンポジット試料での比較, 結果より, ニートエポキシ試料では印加時間に比例し侵食深さが 120 h では 25  $\mu\text{m}$  程度の侵食深さであったものが, 600 h では 120  $\mu\text{m}$  近く表面侵食していることが分かった. これに対し, ナノコンポジット化した試料については, 120 h で 20  $\mu\text{m}$  程度であったものが, 600 h には 50  $\mu\text{m}$  程度の侵食深さであり, ニートエポキシ試料における侵食深さと比較すると, 1/2 程度に抑制していることが分かった. さらに, ナノ-マイクロコンポジット化した試料では 100 h では 10  $\mu\text{m}$  程度の侵食深さであったものが, 600 h でも 13  $\mu\text{m}$  程度であり, 表面侵食をエポキシ試料の 1/10 程度に抑制していることが分かった.

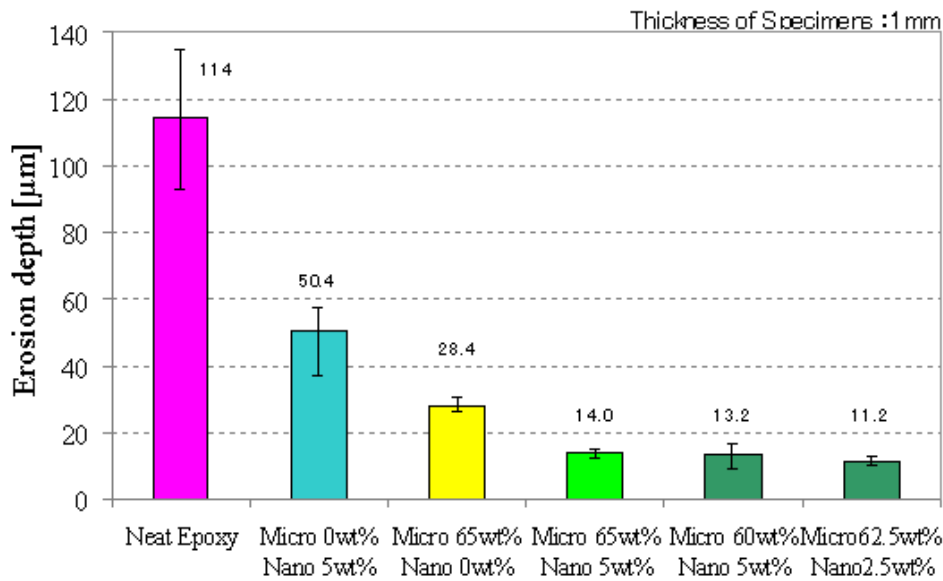


図 5.3.5 シリカベース・コンポジット各試料における 600 時間印加後の PD 劣化深さ

Fig. 5.3.5 Erosion depth for nanopox-based composite at aging time 600 h.

図 5.3.5 では、シリカベース・コンポジット各試料における 600 時間印加後の PD 劣化深さを示す。結果より、最も侵食が著しかった試料はエポキシ試料であり、最大侵食深さは 136 μm であった。ナノフィラーを 5 wt% した試料では 50 μm 程度であり、マイクロフィラーを 65 wt% 添加した試料では 30 μm 程度であった。さらに、ナノ・マイクロコンポジット試料では 12~17 μm 程度の表面侵食深さであった。以上の結果では耐部分放電試験におけるフィラー粒子の添加効果はナノ・マイクロ試料、マイクロ試料、ナノコンポジット試料の順となり、ニート試料に対しナノ・マイクロ試料では表面侵食深さを 1/10 程度に抑制されている結果となった。なお、ナノ・マイクロ試料間における異なるフィラー添加量をもつ試料間での表面侵食深さには有差異は見られなかった。

### 5.3.3 層状シリケートベース・コンポジット試料での評価

マイクロシリカが 65 wt%混合されているコンポジットにナノシリカを 5 wt%それぞれ添加したシリカベースのコンポジットにおける耐部分放電試験結果を図 5.3.6, 図 5.3.7 に示す。なお、ニートエポキシ及びマイクロコンポジットに対し層状シリケートの分散処理剤としてオクタデシルアミン, ジメチルドデシルアミンそれぞれの有機修飾を用いている。図中における有機修飾の違いをオクタデシルアミンのものは”OC”, ジメチルドデシルアミンのものを”DI”と表記している。

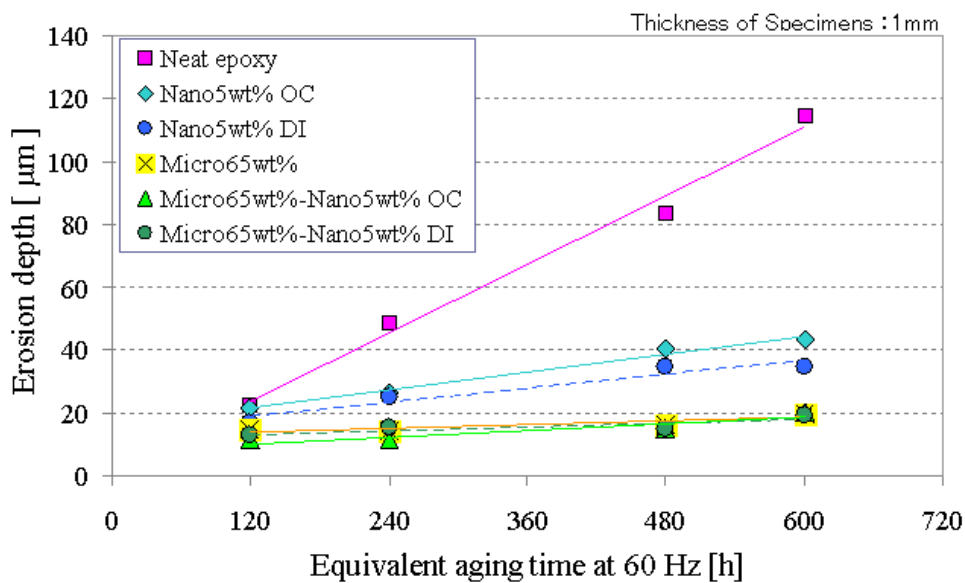


図 5.3.6 層状シリケートベース・コンポジット試料における印加時間に対する PD 劣化深さの関係

Fig. 5.3.6 Temporal change in erosion depth for layered-silicate based composites.

図 5.3.6 に層状シリケートベース・コンポジットにおける PD 劣化深さと印加時間との関係を示す。結果より、ナノ、マイクロ試料及びナノ-マイクロコンポジット試料の表面侵食深さの時間経過を示す。結果より、ナノコンポジット試料では印加時間 120 h では 17 μm 程度であったが、600 h 印加後で 43 μm 程度の侵食深さとなった。マイクロコンポジット試料では、120 h では 18 μm 程度であったものが、600 h でも 21 μm 程度であった。同様に、ナノ-マイクロコンポジット試料でも印加時間 120 h では 13 μm 程度のものが、600 h でも 20 μm 程度に表面侵食深さが抑制されていることが分かった。

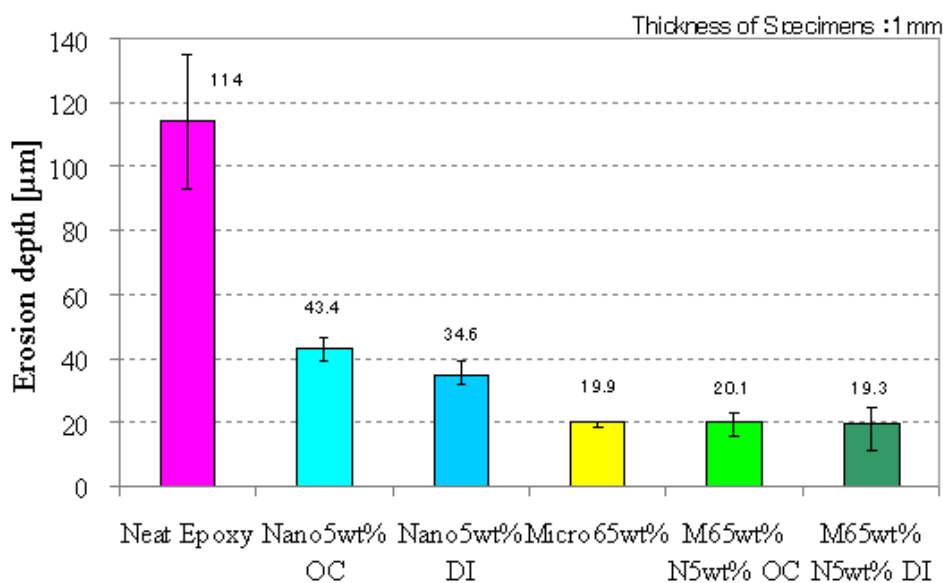


図 5.3.7 層状シリケートベース・コンポジット各試料における  
600 時間印加後の PD 劣化深さ

Fig. 5.3.7 Erosion depth for layered-silicate based composites at aging time 600 h.

図 5.3.7 に印加時間 600 h での各表面侵食深さを比較してみると、ニートエポキシ試料と比べ、ナノコンポジット試料では 1/3 程度、マイクロコンポジットでは 1/6 程度、ナノ・マイクロコンポジット試料でも 1/6 程度に表面侵食が抑制されている結果となった。しかし、ニートエポキシ試料のナノコンポジット化による表面侵食の抑制効果は得られたが、マイクロコンポジット試料とナノ・マイクロコンポジット試料の表面侵食深さの有意差は得られなかった。

しかしながら、フィラー粒子の分散処理剤による違いはナノフィラー添加率 5wt% 時の試料ではジメチルドデシルアミンを用いた試料の方が表面侵食深さをより抑制していることが分かった。しかしナノ・マイクロ試料ではその差異は見られなかった。



### 5.3.4 ナノシリカ・マイクロアルミナベース・コンポジット試料での評価

マイクロシリカが 90 wt% 混合されているコンポジットにナノシリカを 5 wt%, ナノアルミナを 5 wt% それぞれ添加したナノシリカ・マイクロアルミナベース・コンポジットにおける耐部分放電試験結果を図 5.3.8, 図 5.3.9 に示す. なお, ナノシリカ・マイクロアルミナベース・コンポジット試料では, 試料の厚さを 200  $\mu\text{m}$  とし, 印加電圧は 2  $\text{kV}_{\text{rms}}$  とした.

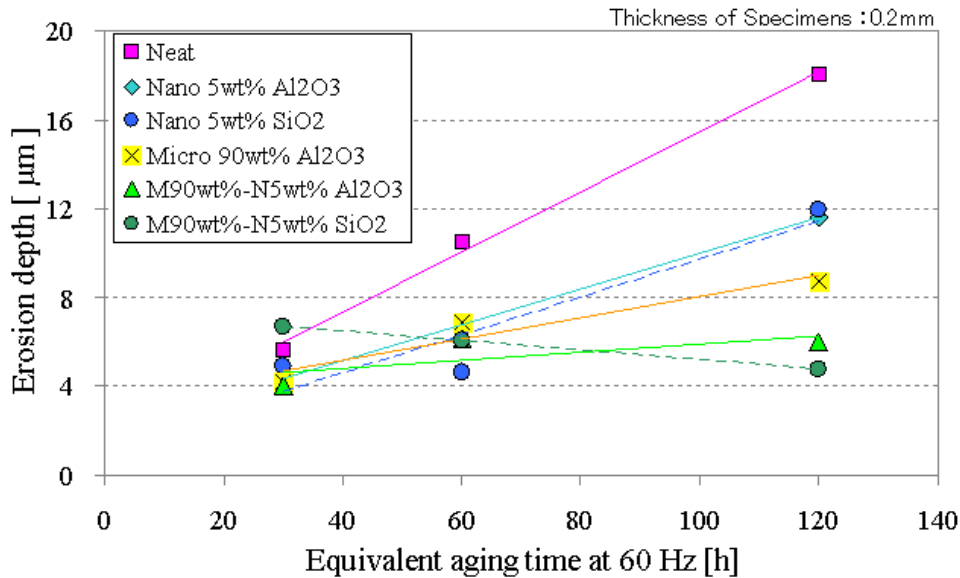


図 5.3.8 ナノシリカ・マイクロアルミナベース・コンポジット試料における印加時間に対する PD 劣化深さの関係

Fig. 5.3.8. Temporal change in erosion depth for specimens of epoxy/ alumina microcomposites nano-structured with alumina or silica nano-fillers.

図 5.3.8 には, ナノシリカ・マイクロアルミナベース・コンポジット試料における印加時間に対する表面侵食深さを示す. 結果より, ニートエポキシ試料では印加時間 30 h において 7  $\mu\text{m}$  程度であったものが, 120 h 印加後では 18  $\mu\text{m}$  程度にまで侵食深さがあった. これに対し, ナノコンポジット試料, マイクロコンポジット試料では, 30 h では 5  $\mu\text{m}$  程度であったものが, 120 h では 12  $\mu\text{m}$  程度, 9  $\mu\text{m}$  程度であった. 同様にナノ・マイクロコンポジット試料においては, 印加時間 30 h では 4  $\mu\text{m}$  程度であったものが, 120 h では 5~6  $\mu\text{m}$  程度であることが分かった.

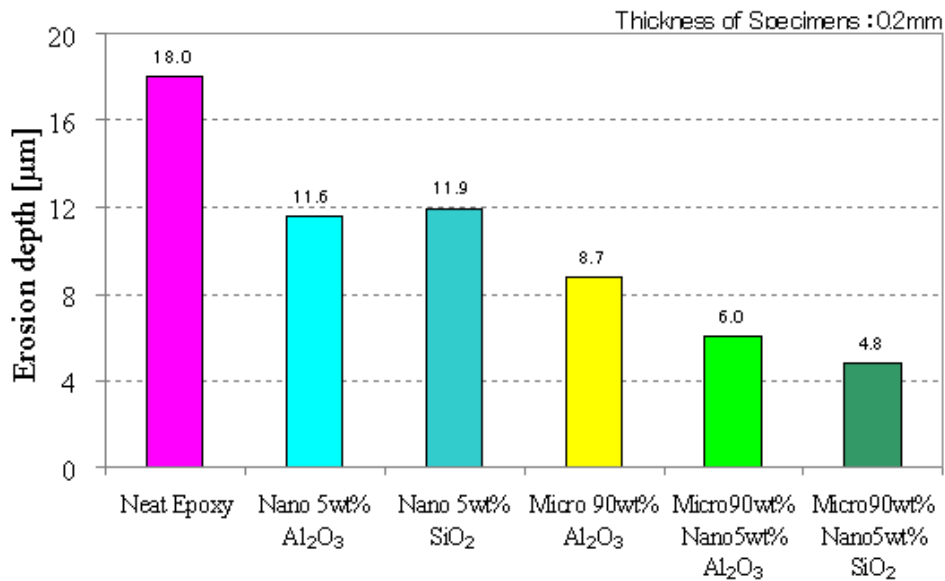


図 5.3.9 ナノシリカ・マイクロアルミナベース・コンポジット各試料における 120 時間印加後の PD 劣化深さ

Fig. 5.3.9 Erosion depth for specimens of epoxy/alumina microcomposites nano-structured with alumina or silica nano-fillers at aging time 120 h.

図 5.3.9 では、ナノシリカ・マイクロアルミナベース・コンポジット各試料における 120 時間印加後の PD 劣化深さを示す。結果より、ニートエポキシ試料に対し、ナノコンポジット試料、マイクロコンポジット試料では 1/2 程度、ナノ・マイクロコンポジットでは 1/3 程度であることが分かった。この結果より、ナノフィラー粒子だけの添加率が同率 (5 wt%) ならば、フィラー粒子の違い (シリカとアルミナ) による有意差はそれほど見られなかった。これに対しナノ・マイクロ試料ではナノシリカフィラーを添加した試料の方が表面侵食深さをより抑制している結果となった。

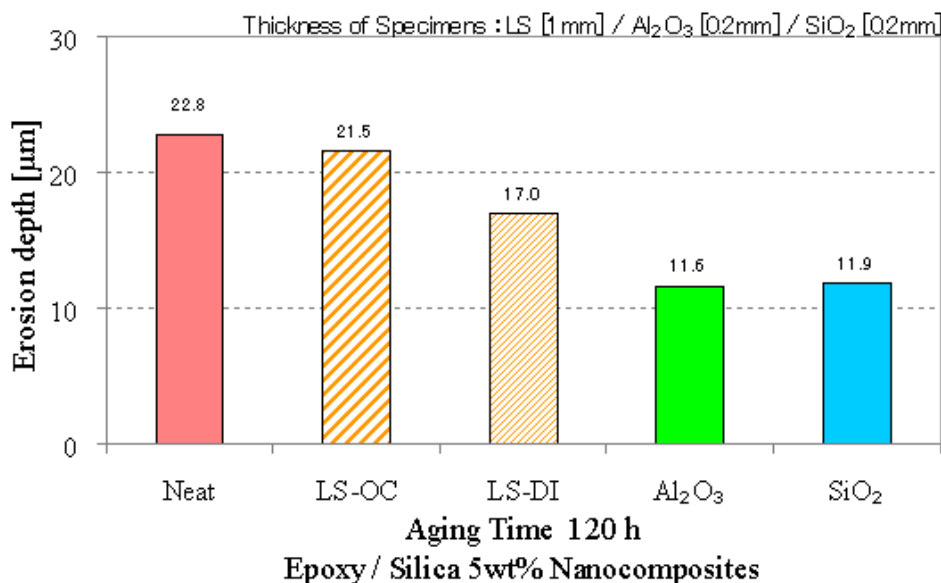


図 5.3.10. 120 時間印加後におけるエポキシベースにおける各フィラー粒子による違い  
Fig. 5.3.10. Erosion depth for epoxy / several filler nanocomposites at aging time 120 h.

図 5.3.10 にエポキシ試料にナノシリカ・ナノアルミナ・層状シリケート粒子（以下 LS）をそれぞれ 5 wt%することにより，どのフィラーであっても表面侵食深さを抑制する結果を示す．結果より，耐部分放電性は，シリカやアルミナよりも層状シリケートが弱いということが分かった．層状シリケート添加効果は有機修飾剤で補強することができるが，それでもシリカやアルミナよりも効果が薄く，オクタデンシルアミン(OC) 剤よりも，ジメチルドデシルアミン(DI)剤を用いた試料の方が侵食深さをより一層抑制していることが分かる．これは有機修飾剤の違いによるものと考えている．なお有機修飾剤における違いについては，ナノマイクロ試料の場合でも同様に DI 剤を用いた試料の方が OC 剤試料よりも表面侵食深さを抑制する結果が得られている．なぜ有機修飾剤の種類により耐部分放電性に違いがでるかは，現時点では解析できないが，フィラーと樹脂の結合が強いと耐部分放電性が向上することを考えると，DI 剤の方が OC 剤よりも樹脂フィラー間結合を強化するのではないかと考察できる．

なお，LS 充填試料とアルミナ充填試料，シリカ充填試料では試料の厚さが異なるためそれぞれにおける電界強度を同程度にするために LS 試料では印加電圧を 4 kV とし，アルミナ試料とシリカ試料に対しては 2 kV 印加とした．

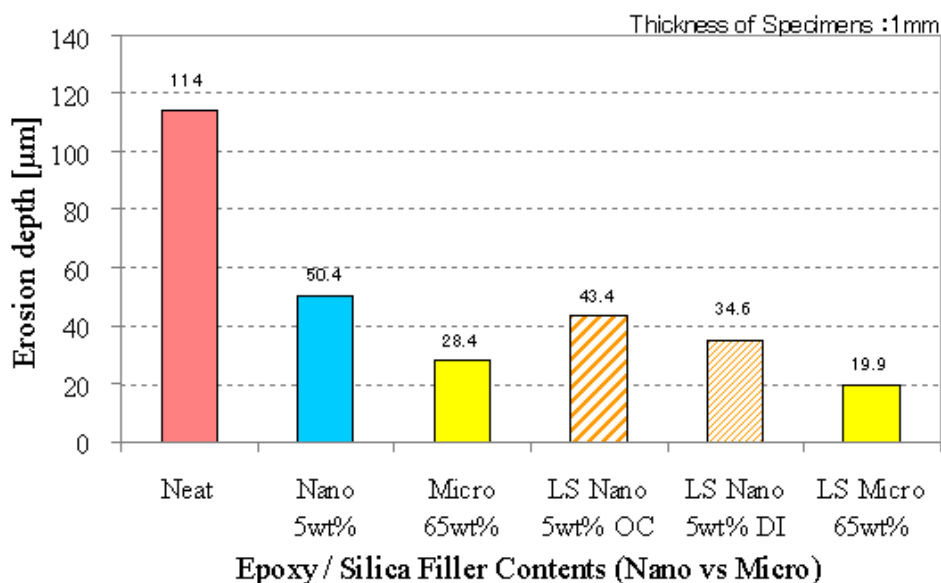


図 5.3.11 600 時間印加後におけるエポキシベース試料の部分放電侵食深さへの  
フィラー粒径と添加量の効果

Fig. 5.3.11 Erosion depth for epoxy / silica filler contents  
(nano vs micro) at aging time 600 h.

ナノシリカと層状シリケート（以下 LS）試料におけるナノフィラーとマイクロフィラーの添加量を比較すると図 5.3.11 のようになる。ナノフィラー粒子 5 wt% 程度の添加量で得られる侵食深さとマイクロフィラー粒子 65 wt% の充填量で得られる侵食深さが同等であることが分かる。すなわち同一の耐部分放電性を得るには、ナノフィラーでは少量の添加でよいが、マイクロフィラーでは多量の充填が必要であると言える。

これまでに、エポキシ/シリカナノコンポジットにおいて、充填率を同一にして、粒径を 10 数 nm から 1000 nm の範囲で変化させた場合、粒径が小さいほど耐部分放電性が大きくなることが判明している。これらのことを考慮に入れると、侵食が進行すると深さ方向での粒子間距離も関係し体積的要素が加味されると考える。したがって深さ方向でも粒子間距離が重要となり、エポキシ樹脂中における粒子間距離が小さい程、耐部分放電性がより強いといえる。

これら粒径、充填量、カップリング剤などの効果から考えて、耐部分放電性はフィラー粒子間距離、ベースレジンとフィラー間におけるカップリング強さなどによるものと考えられた。またポリマーとフィラーの誘電率の比あるいは差などが考えられるが、本研究で検討した粒子間距離や充填剤樹脂間結合と比較してその影響は非常に小さいと考えられる。

### 5.3.4 ポリプロピレンベース試料との比較評価

これまでにエポキシ樹脂をベースとして耐部分放電特性を評価し、ナノフィラー添加による表面劣化への抑制効果が得られた。そこで、ベースとなる試料をコンデンサー用絶縁シートとして使用されているポリプロピレンと比較することでこれまでに得られてきたエポキシベース試料との比較を検討した。試料厚は  $120\ \mu\text{m}$  とし、印加電圧は  $2\ \text{kV}_{\text{rms}}$  である。

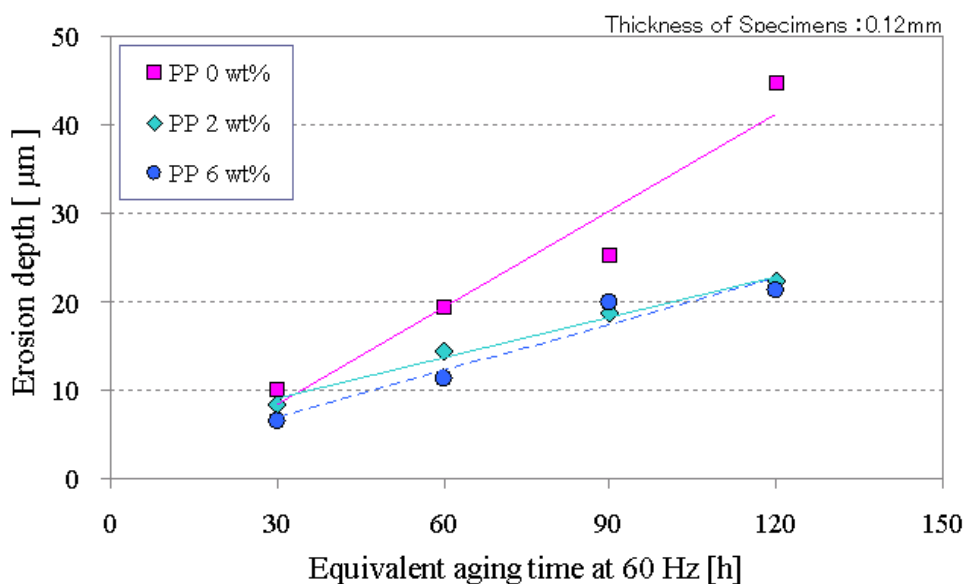


図 5.3.12 ポリプロピレン各試料における劣化深さの違い

Fig. 5.3.12 Temporal change in erosion depth for polypropylene/ silica nanocomposites.

図 5.3.12 には、ポリプロピレン各試料における劣化深さの違いを示す。結果より、ニート試料(PP 0%試料)では印加時間 30 h において  $10\ \mu\text{m}$  程度であったが、120 h 印加時では  $44\ \mu\text{m}$  程度の表面侵食深さとなった。PP 2 wt%試料では、印加時間 30 h において  $8\ \mu\text{m}$  程度であったものが、120 h には  $22\ \mu\text{m}$  程度の侵食深さであった。PP 6 wt%試料では、30 h において  $6\ \mu\text{m}$  程度であったものが、120 h には  $21\ \mu\text{m}$  程度の侵食深さであることが分かった。

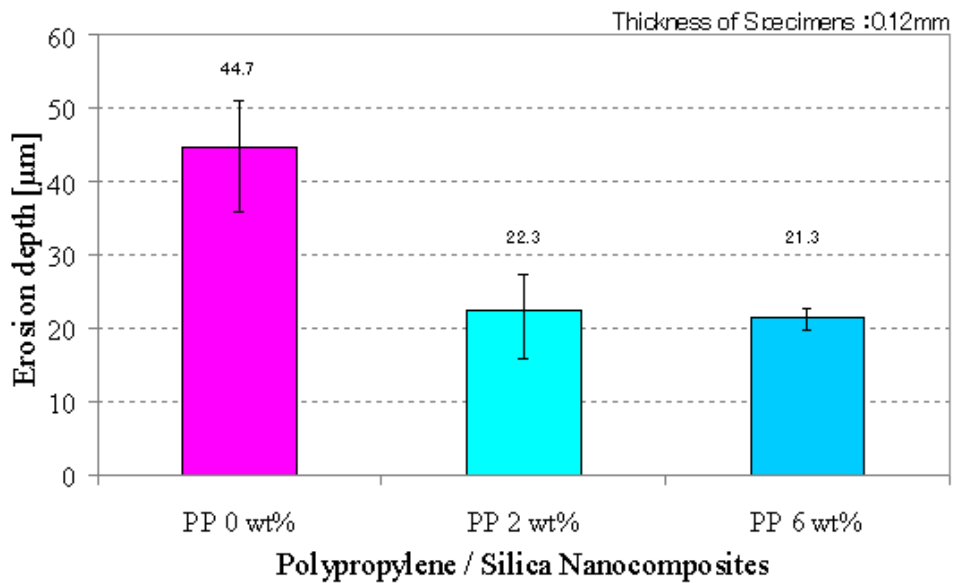


図 5.3.13. ポリプロピレン/ナノシリカコンポジット試料における  
120 時間印加後の劣化深さ

Fig. 5.3.13 Erosion depth for polypropylene/ silica nanocomposites at aging time 120 h.

図 5.3.13 には、印加時間 120 h でのポリプロピレン/ナノシリカコンポジット試料の表面侵食深さを比較したものを示す。各試料において PP 0%試料と比べ、PP 2 wt%試料、PP 6 wt%試料ともにナノコンポジット化を行うことで表面侵食深さが 1/2 程度に抑制されていることが分かった。しかし、2 wt%と 6 wt%の充填率での有意差は得られなかった。

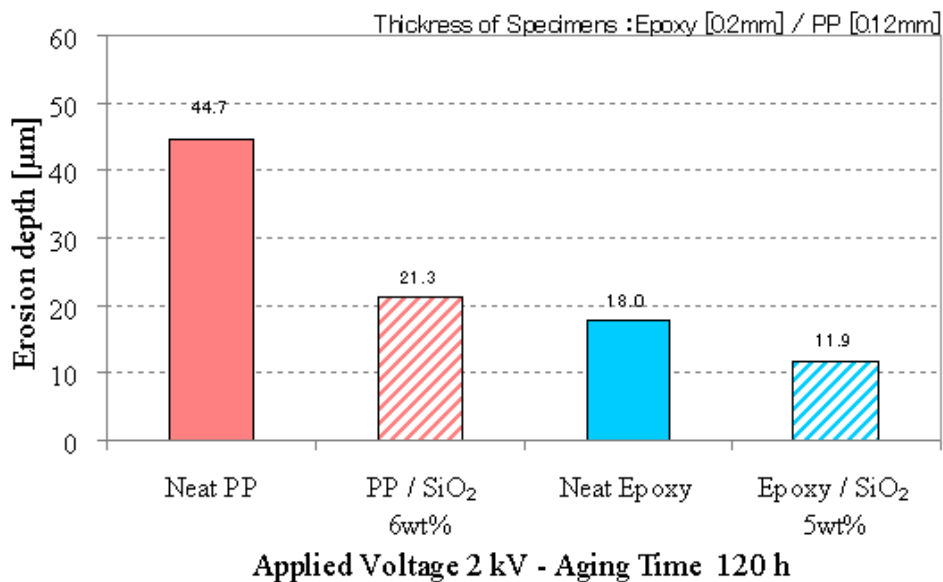


図 5.3.14 エポキシベース試料とポリプロピレンベース試料における 120 時間印加後の比較

Fig. 5.3.14 Erosion depth for polypropylene and epoxy/silica nanocomposites  
at aging time 120 h.

図 5.3.14 には、エポキシベース試料とポリプロピレンベース試料における 120 時間印加後の比較を示す。結果より、試料厚エポキシ試料 200  $\mu\text{m}$  とポリプロピレン試料 120  $\mu\text{m}$  の違いはあるが、誘電率の効果も考慮すると、部分放電を発生させるギャップにかかる電圧は、ほぼ同等 (印加電圧のほぼ 0.8 倍) となるので、電圧は同一条件と考えることができる。厳密には、PD 発生時に空気ギャップが短絡したときには、印加電圧と同じ大きさの電圧がフィルム両端に加わるが、劣化は電圧そのものではなく部分放電に曝されることになるが、ここでは同一の部分放電が発生して材料を侵食すると考えることにする。その結果、ニート試料ではポリプロピレン (以下 PP) 試料では 44.7  $\mu\text{m}$ , これに対しエポキシ (以下 EP) 試料では 18.0  $\mu\text{m}$  であった。侵食深さにはポリマー材料による違いが見られることが分かる。すなわち、EP の方が PP よりも耐部分放電性は強い。これは、EP には結合力の強い 2 重結合が含まれているが、PP には含まれていないことによるものと思われる。

5~6 wt% シリカを含むナノコンポジットにすると、侵食深さの絶対値は EP の方が PP よりも小さいが、ナノコンポジット化による侵食深さの改善度 (割合: この場合、小さい方が改善度大) は、EP : 11.9  $\mu\text{m}$  / 18.0  $\mu\text{m}$  = 66.1%, PP : 21.3  $\mu\text{m}$  / 44.7  $\mu\text{m}$  = 47.7% となり、EP よりも PP の方が、改善度が大きいといえる。電圧分担補正すると PP では ((47.7 / 200 mm)  $\times$  120 mm =) 28.6% となりやはり PP の方が、改善度が大きい。2 種の材料のみの結果であるが、この研究から、材料により耐部分放電性に差があること、およびニート材料で耐部分放電性が低くてもナノコンポジット化で大きく改善できることが明らかになった。

## 5.4 結論

ナノコンポジット技術による Rod 電極を用いた気中放電試験による耐部分放電特性の向上について評価を行なった。前章 (第 4 章) においてトリーチャンネルの伸展過程には PD 現象による侵食が考えられたため、PD 試験を行ない、ナノコンポジット化による絶縁特性の評価を行なった。結果より、トリーイング V-t 特性と同様にフィラー粒子を添加することで表面劣化深さを抑制する効果があることが分かり、これがトリーチャンネルの伸展を抑制する一因であると考えられた。顕著な結果として、印加電圧 4 kV<sub>rms</sub> を 480 時間印加した場合、ニート試料では劣化深さが 146  $\mu\text{m}$  の表面深さであったものが、ナノコンポジット化とすることで 20  $\mu\text{m}$  程度に抑制できることが分かった。また、用いるフィラーの種類によっても影響があり、前述のナノ試料 (3 wt%) に対し、同様の耐部分放電性をマイクロコンポジット試料で得るには 65 wt% ものフィラー充填が必要であることが判明した。異なった樹脂としてコンデンサー用絶縁シートに使用されているポリプロピレン樹脂の評価を行ったが、ナノコンポジット化の効果があることを確認し、エポキシ樹脂ばかりでなくナノコンポジット化による技術が他のポリマー絶縁材料にも広く適用できる可能性があることが示唆された。

## 第5章 参考文献

- (1) 飯塚智徳, 田中祀捷, “ナノフィラー粒子の粒径による違い・トリーイング破壊時間の評価”, IEEJ Trans. FM, Vol.130, No.9, pp.837-842 (2010).
- (2) 飯塚智徳, 内田克己, 田中祀捷, “エポキシ/シリカナノコンポジットにおける耐電界特性”, IEEJ Trans. FM, Vol.129, No.3, pp.123-129 (2009).
- (3) 飯塚智徳, 巽宏平, 田中祀捷, “エポキシ/シリカ・アルミナコンポジットのトリーイング開始 V-t 特性”, 電気学会-誘電研究会. No.DEI-11-030, pp.13-18 (2011).
- (4) T. Iizuka, and T. Tanaka, “Effect of Nano Silica Filler Size on Treeing Breakdown of Epoxy/Silica Nanocomposites”, Proc. IEEE-ICPADM. No.H-1, pp.733-736, 2009.
- (5) T. Iizuka, Y. Ohki and T. Tanaka, “Effect of Coupling Agent and Filler Dispersion on V-t Characteristics of Epoxy/Silica Nanocomposites”, IEEE-ISEIM. No.MVP1-1-1, pp.60-63, 2008.
- (6) 飯塚智徳, 田中祀捷, “いくつかのポリマーナノコンポジット耐部分放電特性の比較”, IEEJ Trans. FM, Vol.131, No.6, pp.414-420 (2011).
- (7) T. Tanaka, and T. Iizuka, “Generic PD Resistance Characteristics of Polymer (Epoxy) Nanocomposites”, Annual Rept. IEEE-CEIDP, No. 7A-1, pp.518-521, 2010.