

傾斜機能材料とナノコンポジットによる
電力機器の電気絶縁性能向上に関する研究

栗本宗明

傾斜機能材料とナノコンポジットによる 電力機器の電気絶縁性能向上に関する研究

目次

第1章 はじめに	1
1.1 電気エネルギーと電力機器	1
1.2 電力・高電圧分野における固体絶縁技術	2
1.3 固体絶縁物に使用する複合材料	6
1.4 新機能を有する複合材料	13
1.5 傾斜機能材料 (FGM: Functionally Graded Materials)	15
1.5.1 FGM の研究動向	15
1.5.2 FGM の製作技術	18
1.6 ナノコンポジット (NC: Nanocomposite)	19
1.6.1 NC の研究動向	19
1.6.2 NC の製作技術	24
1.7 本研究の目的および本論文の構成	27
1.7.1 本研究の目的	27
1.7.2 本論文の構成	28
[第1章の参考文献]	30
第2章 FGM による電界緩和型誘電材料の開発	35
2.1 まえがき	35
2.2 FGM スペーサの電界シミュレーション	35
2.2.1 スペーサ沿面電界緩和型 FGM	35
2.2.2 スペーサ界面電界緩和型 FGM	39
2.3 誘電率傾斜材料の作製技術	41
2.3.1 誘電率連続傾斜技術	41
2.3.2 使用材料と作製プロセス	41
2.3.3 誘電率分布の測定方法	46
2.4 誘電率分布の制御技術	49
2.4.1 遠心方向に高誘電率化する FGM	49
2.4.2 遠心方向に低誘電率化する FGM	53
2.4.3 U字型誘電率分布を持つ FGM	57
2.5 まとめ	64
[第2章の参考文献]	65

第3章 FGM の電気絶縁性能の検証	67
3.1 まえがき.....	67
3.2 FGM のインパルス絶縁性能の実験的検証.....	67
3.2.1 供試サンプル.....	67
3.2.2 実験方法.....	71
3.2.3 SF ₆ ガス中におけるインパルス絶縁破壊特性.....	71
3.3 FGM の長時間絶縁性能の解析的検証.....	75
3.3.1 長時間 V-t 特性.....	75
3.3.2 FGM スペーサの絶縁寿命推定.....	77
3.4 まとめ.....	87
[第3章の参考文献]	87
第4章 ナノコンポジットにおけるナノ粒子分散技術の開発	89
4.1 まえがき.....	89
4.2 ナノ粒子分散技術の開発.....	89
4.2.1 超音波と遠心力によるナノ粒子分散技術.....	89
4.2.2 エポキシ/アルミナナノコンポジットの作製プロセス.....	90
4.2.3 ナノ粒子分散性の評価技術.....	98
4.3 超音波と遠心力によるナノ粒子分散効果.....	100
4.3.1 ナノ粒子分散性の SEM 観察.....	100
4.3.2 凝集最大サイズの縮小効果.....	100
4.3.3 粒子充填率の増加効果.....	105
4.3.4 ナノ粒子分散制御効果.....	108
4.4 まとめ.....	110
[第4章の参考文献]	110
第5章 ナノコンポジットの誘電特性におけるナノ粒子分散性の影響	111
5.1 まえがき.....	111
5.2 実験方法.....	111
5.3 ナノコンポジットの誘電特性の周波数依存性.....	112
5.3.1 超音波と遠心力が誘電特性に与える影響.....	112
5.3.2 ナノ粒子分散性が誘電特性に与える影響.....	116
5.4 ナノ粒子分散性が比誘電率に与える影響.....	119
5.4.1 ナノ粒子分散性向上による低誘電率化.....	119
5.4.2 ナノコンポジット誘電率の複合誘電率との比較.....	122
5.4.3 ナノ粒子凝集体の等価誘電率.....	125
5.5 まとめ.....	128
[第5章の参考文献]	129

第6章 総括	131
6.1 まえがき.....	131
6.2 本研究で得られた成果.....	132
6.2.1 FGM による電界緩和型誘電材料の開発.....	132
6.2.2 FGM の電気絶縁性能の検証.....	132
6.2.3 ナノコンポジットにおけるナノ粒子分散技術の開発.....	133
6.2.4 ナノコンポジットの誘電特性における ナノ粒子分散性の影響.....	134
6.3 今後の課題.....	135
謝辞	137
本研究に関して発表した論文	139

第 1 章 はじめに

1.1 電気エネルギーと電力機器

近年，生活水準の向上，電化製品と情報関連機器の普及により，世界の電力消費量は一貫して増加している．電力消費量の増加率は，2000 年から 2006 年まで年平均 3.7%と高い値を示していることから，今後も電力需要量は増加していくと見込まれている^[1]．その一方で，エネルギー利用に伴う二酸化炭素排出量の割合は，世界全体の温室効果ガス排出量の約 6 割にまで達している^[2]．このため，電力需要量の増加に応えながら，エネルギー利用に伴う二酸化炭素の排出量を削減する必要がある．

このようなエネルギー事情に対応した電力システムを構築するためには，発電・送電・変電・配電といった各設備において，一貫した高効率エネルギー技術の開発を行っていく必要がある．とりわけ，送電・変電設備は，発電所から需要地へ大電力を経済的にかつ確実に送り届ける重要な役割を担っている．このため，架空送電線や電力ケーブル，およびガス絶縁開閉装置(GIS)や変圧器などといった送変電機器は，より一層の高性能化・高信頼化が要求されている．さらに，電力需要の高い大都市地域に電力を送る上で，設備用地を省スペース化することは，経済性を確保する上で重要である．このため，送変電機器は一層の小型化が必要とされている．送変電機器の高性能化，高信頼化，小型化の要請に応えるためには，電気絶縁技術の果たす役割はますます増加している．

現在，1000kV 級の高電圧(UHV)を用いた送電プロジェクトが，中国，インド，南アフリカ，日本をはじめとした世界中で進められている^[3]．中国においては，2009 年 1 月に 1000kV の営業運転が一部開始されている^[4]．これらの高電圧・大電力送電プロジェクトへの適用を目指した次世代送変電機器の開発が活発に行われている^[5-8]．

1.2 電力・高電圧分野における固体絶縁技術

図 1.1 に、UHV 機器実証試験で使用された 1000kV GIS・変圧器の概観を示す^[9]。また図 1.2 に送電用に開発された 550kV GIS の概観を示す。前節でも述べたように、送変電機器に要求される仕様は、高い電気絶縁性能を必要としている。現在、高い絶縁性能とメンテナンス性の良さから、SF₆ガスを主な絶縁媒体とするガス絶縁機器が、送変電設備の主流として用いられている。図 1.3 に GIS の内部構造を示す。機器内部においては、高電圧導体を機械的に支持しつつ電気的に絶縁する必要性から絶縁支持スペーサが使用されている。すなわち、ガス絶縁機器内部において固体誘電体とガスの複合絶縁系が構成されている。

固体誘電体とガスの複合絶縁系を有する機器において、スペーサ周囲の電界分布が歪む。図 1.4 に絶縁支持スペーサ周囲の電位分布、電界分布を示す。機器の耐電圧とサイズを決める設計因子として、雷インパルス電圧印加時のスペーサ沿面の絶縁破壊特性がある。一般に SF₆ガスのインパルス比は小さく、GIS などの耐電圧試験時に印加される交流電圧と雷インパルス電圧の比を考えると、実機器設計時には雷インパルス絶縁性能が重要視される。SF₆ガスの絶縁性能の電界依存性が大きいことから、スペーサ沿面のインパルス絶縁破壊特性を向上するためには、スペーサ沿面の最大電界を低減する必要がある。

図 1.5 に、スペーサ材料に多用されるエポキシ樹脂の交流長時間絶縁破壊特性の実験データを示す^[10]。電圧印加時間の増加に従い絶縁破壊電界は下がるため、スペーサ材料の長時間 V-t 絶縁破壊特性(V-t 特性)は、機器絶縁の信頼性を決める重要な設計因子である^[11-18]。V-t 特性の傾きは、エポキシ内部電極界面における固体絶縁材料の劣化の進展のしやすさを示している。このことから、長時間絶縁破壊特性は、主に固体絶縁物と電極界面における電界によって決定される。

これらのことから、ガス絶縁機器の高電界化、高信頼化を達成するためには、固体絶縁物の周囲やその電極界面の電界分布を制御する必要がある。



Fig.1.1 1000kV GIS and transformer for verification tests^[9].



Fig.1.2 550kV GIS with 1 break GCB.

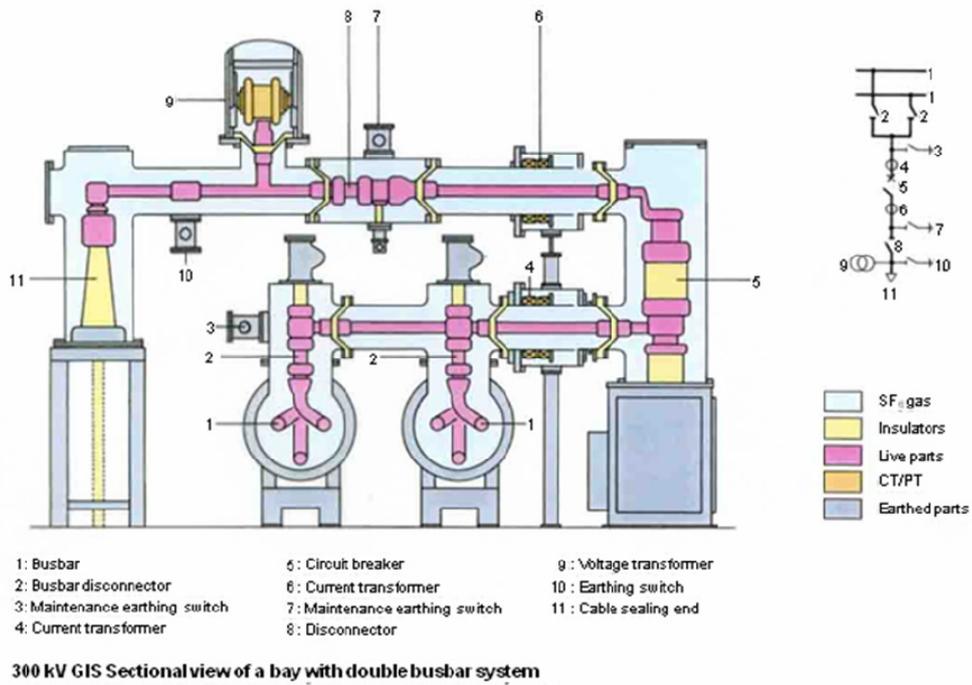


Fig.1.3 Sectional view of 300kV GIS.

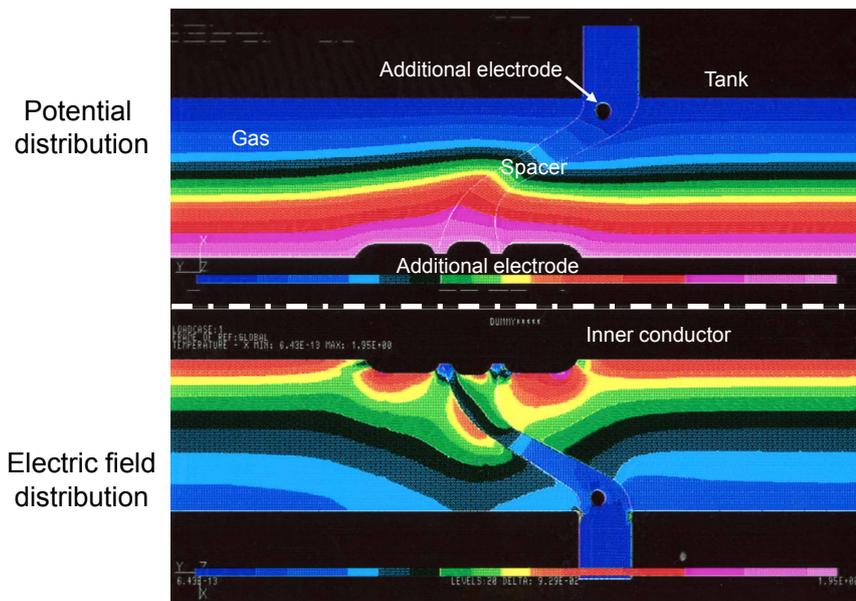


Fig.1.4 Potential and electric field distribution around cone spacer in GIS.

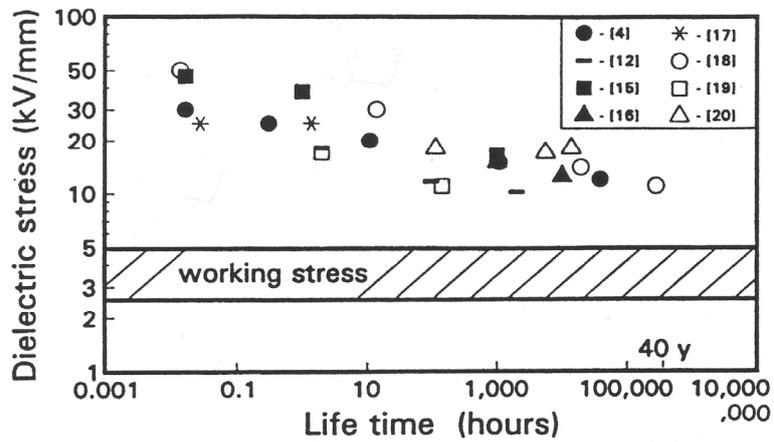


Fig.1.5 Lifetime V-t curve of epoxy spacer in GIS^[10].

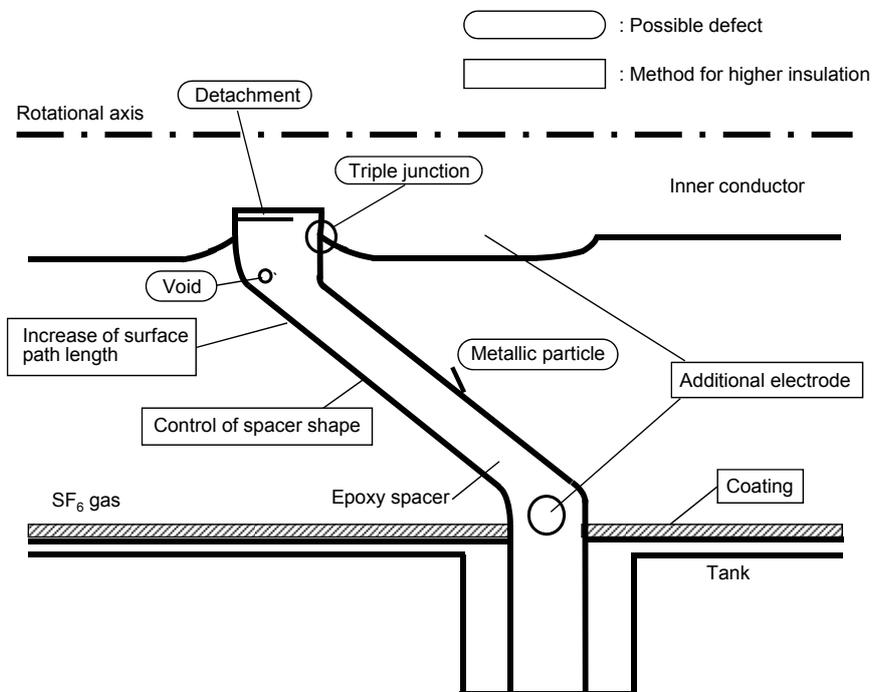


Fig.1.6 Possible defects and methods for the field relaxation around spacer.

従来、固体絶縁物周囲や電極界面の集中電界を低減する手法として、固体絶縁物の形状制御や固体絶縁物内部への埋め込み電極の設置、電界緩和電極の使用などが検討および実施されてきた^[19-21]。これを図 1.6 に示す。しかしながら、これらの従来手法は電極と固体絶縁物間の剥離防止の必要性や製造上の制約などが指摘されており、機器全体のコンパクト化やコスト削減を妨げる要因となっている。

以上のことから、次世代電力機器においては、従来の固体絶縁物の設計概念にとらわれず、固体絶縁物の機能設計、材料設計を含めた、新しい方法で電界を制御する設計概念を確立する必要がある。

1.3 固体絶縁物に使用する複合材料

図 1.7 に、550kV GIS に用いられる絶縁支持スペーサの概観を示す。スペーサは、高電圧導体を支持しつつ電気絶縁する必要性に加えて、絶縁物形状の寸法精度が高い。そのため、樹脂材料と充電部を一体に成形したモールド品として製造される。スペーサに用いる絶縁材料にはエポキシ樹脂にセラミックスの粒子を充填した複合材料が主に用いられる。スペーサ材料内部の SEM 画像を図 1.8 に示す。エポキシ樹脂中に、数十 μm サイズのアルミナ粒子が充填されていることがわかる。エポキシ樹脂が用いられる理由として、電気絶縁性と機械的強さに優れているだけでなく、金型に注型されて硬化する場合に、副生成物がなく他の合成樹脂に比べて硬化時の体積収縮が少ない特徴を有していることが挙げられる^[22]。表 1.1 に各種エポキシ樹脂の物性を示す^[23]。セラミックスの充填粒子が使用される理由として、熱膨張率を縮小、熱伝導性の向上、表面硬度を高めることなどが挙げられる。さらに、複合する材料の成分比や種類を調整することにより、使用部位の要求される性能に対応できる利点がある^[23-25]。表 1.2 に各種充填粒子の物性を示す^[24]。



Fig.1.7 Cone spacer of 550kV GIS.

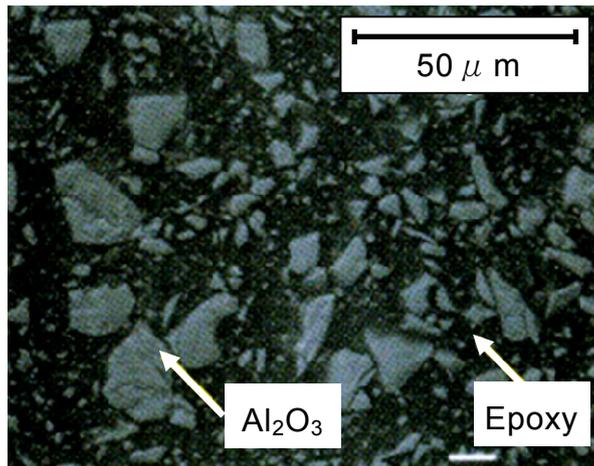


Fig.1.8 SEM image inside spacer material.

Table 1.1 Type of epoxy resins.

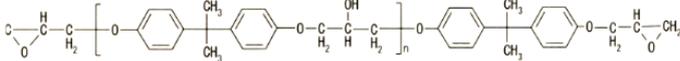
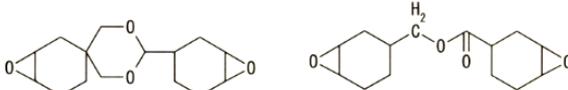
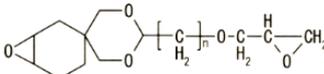
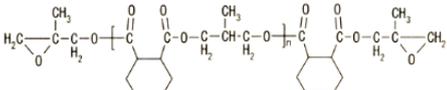
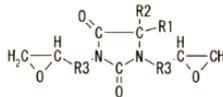
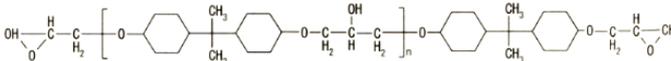
	種類	化学式・特徴
I	ビスフェノールA型	 <p>屋内用として実績のある優れた樹脂、電力機器用としてエポキシ当量約400のものが多く使用されている。しかし、耐トラッキング性と汚損時の耐アーク性が悪く、屋外用には使用できない。</p>
II	環状脂肪族型 (環内エポキシ型)	 <p>耐熱性・耐トラッキング性がよく、屋外用として最初に使用された樹脂、耐クラック性が悪く、単独では注形用には使用できないので、その特色を生かせない。</p>
III	環状脂肪族型 (環内エポキシ + グリシジル エーテル型)	 <p>耐トラッキング性や機械的強さはIVに匹敵するが、耐クラック性はI程度でIVより劣る。耐水性はIVより優れていると考えられる。</p>
IV	環状脂肪族型 (グリシジル エステル型)	 <p>高温での耐水性に問題があるが、実用上の支障はない。①は特に耐候性、耐トラッキング性がよい。②も長期屋外使用の実績がある。I、IIIよりも耐クラック性はよいが、単独では大型注形はできない。</p>
V	環状脂肪族型 (メチルグリシジル エステル型)	 <p>可とう性の大きい樹脂。n=4~5のものが得られ、IVに配合すれば、反応性をおだやかにし、耐クラック性を大幅に向上させて、大型注形用にも適用可能となる。</p>
VI	ヒダントイン型	 <p>耐熱性・耐トラッキング性にすぐれている。耐クラック性もかなり良いが、IVより劣る。高温での耐水性はIV並みと考えられる。大型注形には単独では使用不可能である。</p>
VII	水素添加 ビスフェノール型	 <p>耐熱性が低く、IV系・VI系樹脂と配合して使用する。nは最大0.6程度でVより可とう性付与効果は小さい。耐水性は良いが、水素添加が不完全なため、耐候性、耐トラッキング性はIV・Vよりやや悪い。</p>

Table 1.2 Physical properties of fillers.

Material	Specific gravity [g/ml]	Hardness	Reflective index	Specific heat [cal/g·°C]	Thermal conductivity [W/m·°C]	Expansivity [$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]	Relative permittivity	Electric resistivity [$\Omega \cdot \text{cm}$]
Crystal SiO ₂	2.65	7	1.54	0.20	1.4	10	4.5	10 ¹⁶ ~10 ¹⁸
Fused SiO ₂	2.20	7	1.54	0.20	1.4	0.5	3.7	10 ¹⁶ ~10 ¹⁸
Alumina	3.95	9	1.76	0.26	30	7	9.3	10 ¹⁵ ~10 ¹⁸
MgO	3.50	5		0.25	35	13	9.7	>10 ¹⁴
TiO ₂ anatase crystal	3.90	6	2.52	0.19	6	9	31	>10 ¹⁴
TiO ₂ rutile crystal	4.20	6.5	2.71	0.18	6	9	114	>10 ¹⁴
CaCO ₃	2.70	3	1.49	0.26	5	13	8.5	>10 ¹⁴
MgCO ₃	2.20	3	1.52	0.24	6	12	8.1	>10 ¹⁴
Dolomite	2.2	3.5	1.65	0.25	6	12	8.3	>10 ¹⁴
Talc	2.70	1	1.57	0.25	3	6	9.0	>10 ¹⁴
Kaolin clay	2.82	2.5	1.56	0.27	3	4	8.0	>10 ¹⁴
Mica	2.85	3	1.60	0.21	0.7	6	6.4	10 ¹¹ ~10 ¹⁴
Synthetic mica	2.85	3.5	1.60	0.20	1.0	15	6.2	10 ¹⁴ ~10 ¹⁶
Glass fiber	2.54	6	1.55	0.19	1.0	5	6.5	10 ¹² ~10 ¹⁴
Potassium titanate fiber	3.30	4		0.22		5	6.5	10 ¹⁵ ~10 ¹⁶
Hydro-alumina	2.42	3	1.57	0.28	3	15	3.6	>10 ¹⁴
Ca(OH) ₂	2.24	2.5	1.55	0.27			8.7	10 ⁸ ~10 ¹⁰
Mg(OH) ₂	2.40	3	1.56	0.28				10 ⁸ ~10 ¹⁰
Sb ₂ O ₃	5.20							
Anhydro-calcium sulfate	2.60	2.5	1.55	0.32	1.3			>10 ¹⁴
BaSO ₄	4.35	3	1.64	0.14	1.5		11.4	>10 ¹⁴
BN	2.26	10		0.12	60	1.0	4.2	>10 ¹⁴
SiC	3.21	10		0.28	60	4	45	10~50
AlF ₃	3.10	4	1.43	0.22	15	25	5.0	>10 ¹⁴
CaF ₂	3.18	4	1.43	0.23	9	25	6.8	>10 ¹⁴
MgF ₂	3.13	4	1.38	0.24	10	25	6.5	>10 ¹⁴

現行のスペーサにおいて主に使われている構成材料を表 1.3 に示す. スペーサ構成材料においては充填粒子の配合割合はエポキシ樹脂に対して重量比で 2.0 ~2.5 倍(全体の体積に対しては, 30~50vol%)と高い. そのため, スペーサの特性はエポキシ樹脂自身ではなく充填粒子との相乗効果によって決定される. 充填粒子の異なるスペーサの特徴を表 1.4 に示す^[24,25]. 同表より, 特に比誘電率と熱伝導率が無充填のエポキシ樹脂と異なっていることがわかる.

ここで, 2 種材料の複合体の構成をモデル化することにより, 複合体の比誘電率を, それらの体積分率から計算によって求めることが検討されている^[26]. 一般的に, 2 種材料の複合体における比誘電率は, 下式によってあらわされる.

$$\varepsilon^k = V_p * \varepsilon_p^k + (1 - V_p) * \varepsilon_m^k \quad \cdot \cdot \cdot \quad (1.1)$$

ε_p は粒子の比誘電率, ε_m はマトリックスの比誘電率, V_p は粒子の体積分率(充填率)である. 複合体の構成を k の値に反映しており, k 値は理論式や実験データをもとに決定している. 並列コンデンサは $k = 1$ で最大値となり, 直列コンデンサは $k = -1$ で最小値となる. 各式において, マトリックスの比誘電率を 3 (エポキシ樹脂相当), 粒子の比誘電率を 9 (アルミナ相当)とした場合の代表的な式の計算結果を図 1.9 に示す. 特に, **Random arranged model** は, 並列コンデンサと直列コンデンサの幾何平均であり, 上式の k の範囲においては中間的な値をとるため, 材料によらない式といえる. 同図に示すように, 粒子の比誘電率がマトリックスより高ければ充填率が増加するほど全体の比誘電率は高くなる.

これまで新材料を用いた充填粒子の開発および, その GIS スペーサへの適用が検討されてきた^[27]. しかしながら, 粒子の充填量を増加させると, 樹脂の流動性が悪化し注型が難しくなるなどの問題が生じるため, 充填粒子の種類や充填量を増やすことによる特性改善には限界がある. そこで, 抜本的な材料特性を向上する材料技術が必要とされている.

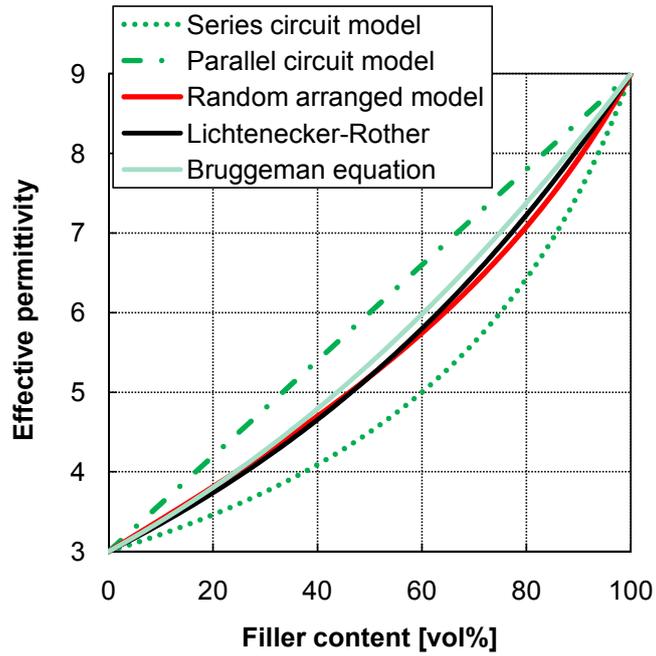
Table 1.3 Main component of spacer material.

組成		原材料	配合割合(重量比)
ベース樹脂	主材	ビスフェノールA型, ノボラック型, シクロ型, 多官能型エポキシ	100
	難燃樹脂	ブロム化エポキシ樹脂	-
	硬化剤	PA,THPA,HHPA,メチルTHPA*	30
添加剤	硬化促進剤	イミダゾール, アミン化合物	-
	離型剤	脂肪族エステル, 脂肪酸	-
	着色剤	カーボンブラック, 染料	-
	難燃助剤	三酸化アンチモン	-
充填材		シリカ, アルミナ, 溶解石英, 水和アルミナ, シラン処理シリカ	200~250

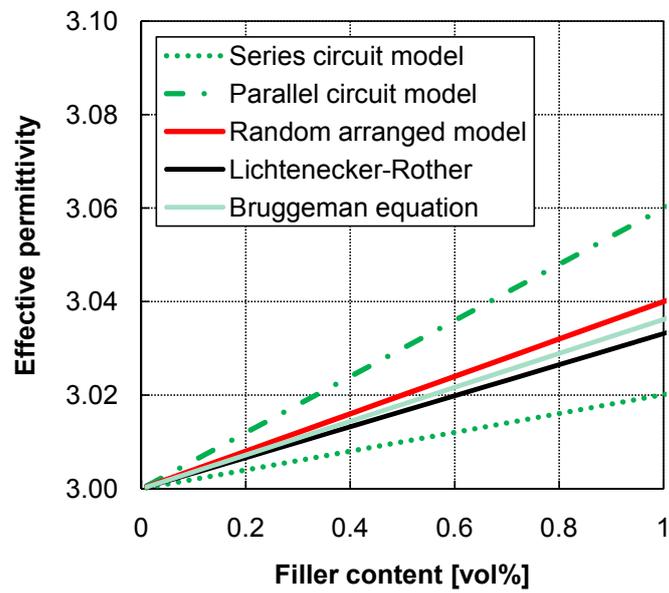
PA:無水フタル酸, THPA:テトラヒドロ無水フタル酸, HHPA:ヘキサヒドロ無水フタル酸

Table 1.4 Characteristics of material with fillers.

	エポキシ樹脂			エポキシ成形品	ガラス強化 ポリエステル
	無充填	シリカ充填	アルミナ充填	ガラス繊維充填	
比誘電率	3.2~4.5	3.5~5.0	6~	3.5~5.0	5.3~7.3
比重 [g/cm ³]	1.11~1.40	1.6~2.0	1.4~1.8	1.6~2.0	1.65~2.30
引張り強度 [X10 ⁴ kg/cm ²]	280~915	490~915	490~845	700~2100	210~700
圧縮強度 [kg/cm ²]	1050~1750	1050~2450	1050~2300	1750~2800	1400~2100
熱伝導率 [X10 ⁻⁴ cal/sec・°C・g]	4.0~5.0	10.0~25.0	15.0~25.0	4.0~10.0	10.0~16.0
比熱 [cal/°C・g]	0.25	0.20~0.27	0.21~0.26	0.19	0.25
ガラス転移温度 [°C]	150	104	127	-	-



(a) Filler content range of 0 vol% - 100 vol%



(b) Filler content range of 0 vol% - 1.0 vol%

Fig.1.9 Effective permittivity as a function of filler content
(Relative permittivity of matrix and filler = 3 and 9).

1.4 新機能を有する複合材料

前節までに述べたように，次世代送変電機器の高電界化，高信頼化のためには，従来にない固体絶縁技術が必要である．そこで，本研究では，傾斜機能材料(FGM: Functionally Graded Material)を適用することにより，固体絶縁物周囲の電界分布を制御する新しい複合材料技術を開発する．さらに，ナノコンポジット(NC: Nanocomposite)を適用することにより，固体絶縁材料の材料特性を向上する新しい複合材料技術の開発を行う．

FGM は，「空間的に一つの機能から他の機能へと連続的または段階的に変化する一体の材料」として定義される^[28]．図 1.10 にその概念図を示す．同図に示すように，特性の異なる材料の配合比を連続的に変化させることにより，特性を傾斜させることが可能となる．FGM は，材料定数一様の材料を用いる場合に比べて，単純な材料形状を有したままで物理ストレスを一様化，低減化することができ，材料の性能向上や小型化を達成できると考えられる．

NC とは，ナノメートルサイズの構造を持つナノ材料を複合した材料である^[29]．一般に，ナノ材料は，少なくとも一次元の大きさが 100 nm 以下の構造を持つ材料である．現在，主に用いられているナノ材料の形状は粒子，繊維や平板であり，図 1.11 に示すような開発ステップにより 3 次元ナノ構造の実現に向けて研究開発が進められている^[30]．特に NC は，マイクロメートルサイズの構造を持つ材料を複合するよりも，充填材料の界面面積が大きいことや，微小な構造であるため，透明性やガスバリア性などのこれまでにない機能が報告されている．

次節では，傾斜機能材料(FGM)とナノコンポジット(NC)の研究動向と製造技術について詳細に述べる．

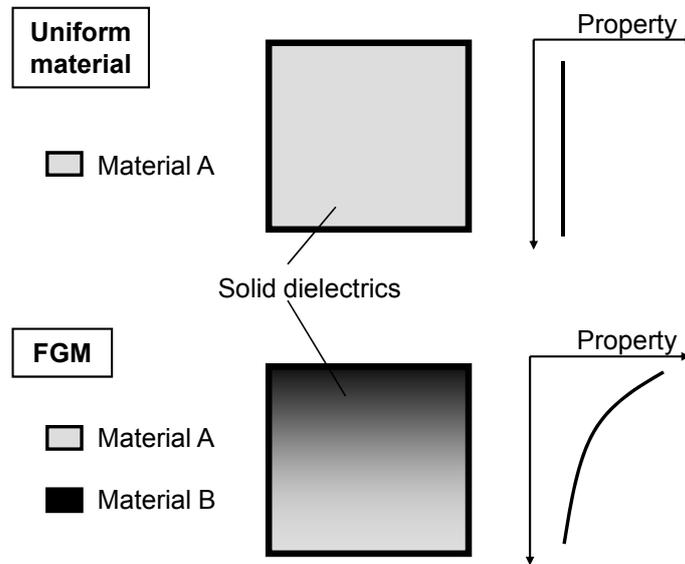


Fig.1.10 Concept of FGM.

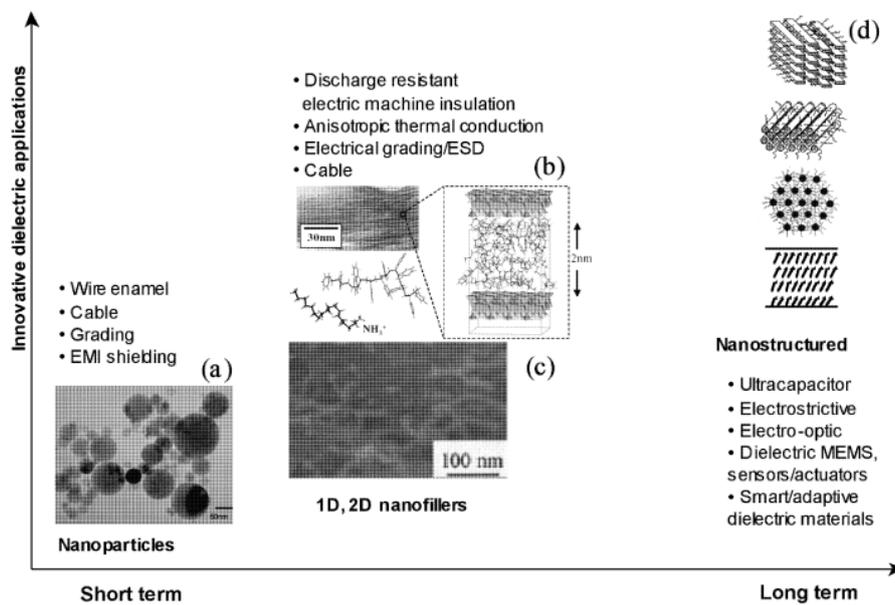


Figure 13. Time scale in the development of nanodielectrics with novel properties/applications for illustration only: a, TEM photo of alumina nano particles dispersion; b, a bright-field TEM detail of the PS/octadecyl-ammonium silicate intercalate and the simulation of the structure: a styrene 12mer and the octadecyl-ammonium surfactant molecule [63]; c, SEM photo of carbon nanotube filled Poly(methyl methacrylate) with unique mechanical, electrical and thermal properties [64]; d, Proposed supramolecules/assembly with design-in dielectric properties. Some of the structures taken from [8, 65].

Fig.1.11 Development of nanomaterial^[30].

1.5 傾斜機能材料(FGM : Functionally Graded Materials)

1.5.1 FGM の研究動向

1980年代中頃に、スペースシャトルの機体表面に張り付けられた耐熱タイルの剥離防止のために提案されたのが、傾斜機能材料(FGM)の始まりである。この FGM は、機体の金属から耐熱タイルのセラミックスへと組成を連続的に変化させたものであり、熱膨張係数を連続的に変化させ、界面での熱応力を低下する効果を持つ。現在、FGM は機械・構造材料やエネルギー関連材料、エレクトロニクス材料、光通信材料、生体材料といった幅広い分野に用いられている^[31-34]。これまでに適用されているまたは適用が検討されている主な分野を表 1.5 に示す^[31]。FGM の概念は汎用的であるため、様々な分野での応用が期待されている。

電気機器への応用としては、変圧器の鉄損低減を目的とした傾斜 Si 鋼板材料の利用^[35]や、傾斜機能圧電アクチュエータの実現を目的とした FGM の制動特性の検討^[36]が報告されている。また、モータなどにおけるケーブル接合部のインピーダンス不整合に起因する電界ストレスやそれに起因する熱勾配の緩和を目的とした SiC、ZnO 系 FGM の適用^[37]が検討されている。

電気絶縁分野においては、誘電率が連続的に傾斜分布した FGM を GIS のスペーサモデルに適用した場合の電界緩和効果をシミュレーションにより検討している^[38-40]。図 1.12 に示すような GIS スペーサ沿面の電界分布を均一化するような最適な誘電率分布を自動計算によって明らかにしている^[40]。しかしながら、実際の放電現象は電界に加えて、初期電子やガス種といった実験的な要素が重要であり、絶縁特性改善に関する実験的検討は十分に行われていない。

また、FGM の基礎的な実験モデルとして、図 1.13 に示すような積層状に誘電率が分布したモデルを用いて絶縁破壊電圧の向上が報告されている^[41,42]。しかしながら、誘電率分布の界面において電界が局所的に変歪するため、誘電率が連続的に傾斜分布した FGM の作製技術が必要である。

Table 1.5 Application fields of FGM.

分野	応用例	材料の組み合わせ, 期待される効果
核融合	第一壁およびその周辺(リミッタ, ダイバータ)材料 電気絶縁材料(トラス構造用, 超電導材料用など) プラズマ計測, 制御用窓材	耐放射性, 耐熱応力, 低Z性 電気絶縁性 透光性, 耐放射線性
機械部品	セラミックエンジン 耐摩耗性機械部品 耐熱性機械部品 耐腐食性機械部品 その他機械部品	セラミックと金属 ガラスと金属 プラスチックと金属 異種の金属 異種のプラスチック 従来では不可能であった材料が強固に 接合できる
医学的・ 生体部品	人口歯 人口骨 人工関節 人工臓器	セラミックの気孔分布の制御 セラミックとプラスチック セラミックと金属 生体用有機材料の傾斜組成制御 従来材料より生体適合性, 信頼性機能の 向上が期待される
電気・ 電子デバイス	セラミックフィルタ セラミック発振子 超音波振動子 磁気ディスク 永久磁石, 電磁石 三次元複合電子部品 シリコン, 化合物半導体混成IC 長寿命ヒータ	圧電体の傾斜組成 磁性体の傾斜組成 金属の傾斜組成 シリコンと化合物半導体 特性の向上, 軽量化, 小型化が可能になる
センサ	マウント一体化センサ 媒体とマッチングのよい音響センサ ソナー, 超音波診断装置 空間的に感度が分布したセンサ	センサ材料とマウント材料の間の傾斜組成 圧電体の傾斜組成 測定精度の向上 過酷な環境下での測定
光学デバイス	高性能レーザロッド 大口径GRINレンズ 光ディスク	光学材料の傾斜組成 高性能光学部品
化学	機能性高分子膜触媒, 燃料電池	金属, セラミック, プラスチック, ガラス, たんぱく質, セメント

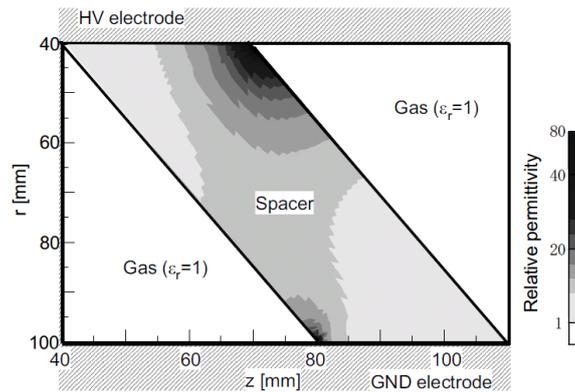
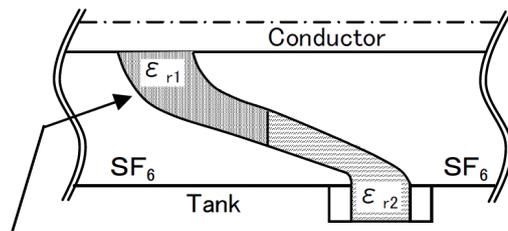
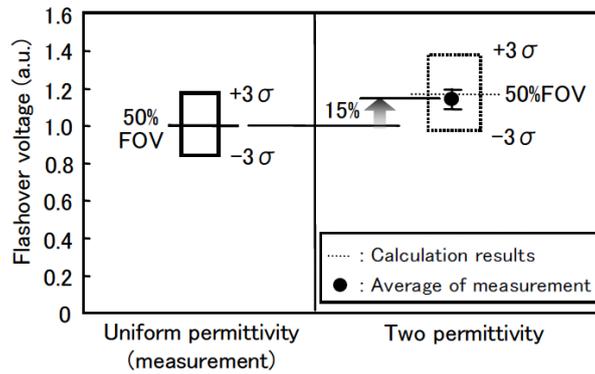


Fig.1.12 Optimized permittivity distribution of FGM for reducing electric field stress around cone spacer^[40].



Cone spacer with two permittivity materials
(a) Cone spacer



(b) Flashover voltage characteristics

Fig.1.13 Flashover voltage characteristics of the cone spacer with two permittivity layer^[42].

1.5.2 FGM の製作技術

FGM の製作技術は種々あり，それらの分類法も多数存在する^[28,31]．そこで，FGM の組成分布の制御手法によって分類すると，階層的に組成を変化させる方法および連続的に組成を変化させる方法に分けられる．以下に，各分類における代表的な製作法を示す．

(1) 階層的变化方法：化学蒸着法，薄膜積層法，粒子配列法，プラズマ溶射法

(2) 連続的变化方法：遠心力法

化学蒸着法とは，金属や半金属を含むハロゲン化合物ガスを加熱分解し，金属や半金属を基板上表面に析出させる方法である．薄膜積層法とは，金属とセラミックスの粉末を用いて組成の異なるシートを製作し，これらを目的とする組成傾斜になるように積層し，脱脂，焼結させる方法である．粒子配列法とは，金属粉末やセラミックス粉末などの粒子状の原材料を，組成を変えながら金型に積層充填しホットプレスする方法である．プラズマ溶射法とは，2 台のプラズマトーチを用い，各トーチの溶射条件を制御することにより基材に傾斜組成皮膜を形成させる方法である．遠心力法とは，遠心力場中において液状媒質と分散粒子との比重差に起因する移動速度差を用いて組成制御する方法である．

上記の方法の他にも FGM の製作方法は様々あり，目的に合わせた製作方法が選択されている．遠心力法は物理的手法であり，化学的手法に比べて比較的大きな FGM の製作が可能であるため，スパーサなど電力機器用固体絶縁物への FGM 適用時に有用な製作方法であると考えられる．遠心力法による FGM 製作には，金属の熔融液中におけるセラミックス粒子の組成制御に関して理論的，実験的に検討された報告もあり，FGM 製作に強く影響する組成制御パラメータとして粒子径が挙げられている^[43,44]．しかしながら，電力機器で適用されるエポキシ樹脂とセラミックス粒子を用いた FGM を製作する技術，任意の誘電率分布を制御する技術など開発すべき課題が多く残っているのが現状である．

1.6 ナノコンポジット(NC : Nanocomposite)

1.6.1 NC の研究動向

ナノコンポジット(NC)は、金属、セラミックス、有機ポリマーのうちいずれか二つまたは、同じ種類の材料を複合した材料で構成される。その中でも、マトリックスが有機ポリマーである NC に注目する。これに対して、GIS などの固体絶縁物には、エポキシ材料と数 μm ~ 数 $10\mu\text{m}$ の大きさの粒子の複合材料が用いられている。これはマイクロコンポジット(MC)と呼ばれる。NC は、近年のナノテクノロジーの発展によって、ナノ粒子を製造する技術と、ナノ粒子を分散させる技術が発展したため、その研究開発が盛んに行われている^[45]。

NC は、MC では得られない表 1.6 のような新機能を発現する特徴を有する。そのため、材料特性の大幅な向上が期待でき、多分野において注目されている^[29]。NC による物性の変化は、電氣的・機械的・熱的特性向上等の性能タイプとガスバリア性、難燃性等の機能タイプとに大別することができる。現在では、これらの機能を利用して、NC を用いたプラスチック成型材料やコーティング剤等が商品化されている。電気分野においても NC は注目されており、ナノコンポジット化による電氣的性質に関する報告は年々増加している。

誘電・絶縁材料の分野における NC 研究の走りとして、T.J.Lewis により 1994 年に” Nanometric Dielectrics ” と題する論文が発表された^[46]。これはナノメートルレベルでの誘電体の挙動への洞察がなされており、これを起点にして誘電・絶縁の観点から NC の研究開発が開始された^[47]。2002 年以降から、NC の材料特性に関する実験データが数多く報告されるようになってきた。また、近年では、それらの特性をまとめたレビューも数多くなされるようになってきた^[47-52]。材料特性については、概ね表 1.7^[51]がまとめられており、一方、変電機器をはじめとする電力機器への適用については、表 1.8^[48]が一案として提唱されている。

Table 1.6. Various characteristics of nanocomposite^[29].

性 質	項 目	もとのポリマーに比しての向上程度
1) 機械的熱的性質 <ul style="list-style-type: none"> ・引張強さ ・破断伸び ・曲げ強さ ・弾性率(引張, および曲げ) ・衝撃強さ ・引張クリープ ・摩擦係数 ・摩耗性 ・熱変形温度 ・熱膨張係数 	<ul style="list-style-type: none"> 向上する 著しく減少する 向上する 向上する やや減少か(?) 向上する(データ不足) 減少する(データ不足) 向上する 上昇する 減少する(データ不足) 	<ul style="list-style-type: none"> 約 20% 程度上昇 約 100% の伸びが 10% 以下に減少 約 50% 程度上昇 1.6~2 倍程度に上昇 PA 6 で相当向上 PA 66 で約半分になる PA 66 で摩耗量半減 非晶性ポリマーでは 10~20°C 上昇 結晶性ポリマーでは 80~90°C 上昇 40% 程度減少か
2) 機能的性質 <ul style="list-style-type: none"> ・水蒸気透過度 ・ガス透過度 ・燃焼性 ・耐候性 ・生分解性 	<ul style="list-style-type: none"> 減少 減少 向上(なお確認が必要) なお不明(データ不足) なお不明(データ不足) 	<ul style="list-style-type: none"> 1/2~1/5 になる 1/2~1/5 になる 発熱速度(熱伝達)が著しく遅くなる 向上と低下の両データあり
3) 成形性 <ul style="list-style-type: none"> ・溶融時の流動性 ・成形収縮率 ・ウェルド強度 	<ul style="list-style-type: none"> 向上 不変または減少 やや低下(データ不足) 	<ul style="list-style-type: none"> バーフロー長など増加 同程度から 20% 程度減少まで
4) その他 <ul style="list-style-type: none"> ・比重 ・透明性 ・吸水性, 寸法安定性 	<ul style="list-style-type: none"> ほとんど不変 向上 向上 	<ul style="list-style-type: none"> ほとんど不変(1~2% 増加) PA 6 で透過率 10% から 40% に 吸水速度半減(平衡吸水率は同じ); 寸法変化率 1/3~1/4 に

Table 1.7 Structure of nanometric dielectrics and their characteristics^[51].

Form	Phenomena	Factors	Materials or States	Area
Inside Bulk	Cooperative Phenomena Self-ordering Electrically-induced Ordering	Dipoles van der Waals	Ferroelectrics Liquid crystals Liquid crystal polymers	Bioscience
	Interaction or Interdependence	Electric field Mechanical forces Chemical potential gradient Entropic potential gradient Piezoelectricity	Smart devices, sensors and actuators	MEMS
Dielectric-metal interfaces	Helmholtz layers Gouy-Chapman layers	Electric field Coulombic interactions Dipolar interactions	Electric double layers Electroactivity	Electrochemistry Insulation
	Inner Helmholtz layers as highly oriented form	Electric field & Chemical reaction Polar molecules	Electric double layers	Redox process
	Quantum mechanical Tunneling	Ultra-thin barriers	LB Films Molecular structures	Electronics Materials Science
Interactions In the plane of interfaces	Lateral charge transport	Molecularly ordered layers Ion-rich space-charge layers	Polymer insulator FET like devices	Insulation
	Self-assembly	Multi-layers	Conducting polymers backed by insulating polymers	Electronics
Interfacial planar dipole arrays	Molecular scale quasi-2D dipole orientation	Ferroelectricity	Nanometric devices for information processing	Electronics
STM and AFM embedded polymers	Tunneling and hopping currents	Dielectric properties Conduction	Inside Helmholtz layers and molecular layers	Insulation

Note: STM and AFM stand for scanning tunneling and atomic force microscopes, respectively.

Table 1.8 Link between nanodielectric and its potential impact on applications^[48].

Nanodielectric Quality (vs existing)	Potential Application Impact
Unique	
Significant lowering of space charge	dc designs
Enhanced	
ac breakdown and endurance	reduced insulation
	reduced overall size
	improved design
Mechanical properties	improved design options
Permittivity	lower capacitance
Slightly enhanced	
Thermal rating	improved design margin
Processing (mixing/extrusion/etc.)	improved performance
	and reliability
Uncertain	
Environmental	plus or minus
Conclusion	potential impact in several areas

現在では、種々のポリマーと充填材の組み合わせに対して得られる誘電・絶縁材料の基礎材料特性の実験データが多く報告されている。Nelson らは、NC の短時間絶縁破壊強度を取得している^[53]。図 1.14 に結果を示す。同図から、特に MC に比べて NC の効果が現れる領域は 10 wt% 程度の低充填率であるとしている。さらに、ナノサイズとマイクロサイズの酸化チタン粒子を充填した材料について、針-平板電極での課電寿命の測定を行っている^[54]。得られた結果を図 1.15 に示す。MC に比べて NC では、500 kV/mm 印加時で寿命が約 10 倍に、100 kV/mm 印加時に、寿命が 1 万倍以上に延びるとの結果を得ている。

一方で、NC に関するメカニズ的な考察はほとんどなされておらず、わずかに「Multi-core model」や「Interfaces of finite dimension in nanometric systems」とよばれる定性的なモデルが提唱されている。「Multi-core model」の概念図を図 1.16 に示す^[55]。Multi-core model では、ナノコンポジットに現れる特有の物理現象を、ナノ粒子と母材の界面に生じる 3 つの層に起因するとしている。この 3 層は、ナノ粒子の特性および母材の特性とも異なるいわば界面層を形成しており、第 1 層目からポリマーと粒子が結合している結合層、ポリマーが粒子によって相互作用を受ける束縛層、束縛層の存在によりポリマーの運動が影響を受ける遊離層からなるとしている。「Interfaces of finite dimension in nanometric systems」の概念図を図 1.17 に示す^[56]。これは、粒子内部の界面における結晶構造の特性が、粒子のナノサイズ化により粒子全体の特性として顕在化するモデルである。これらの検討は定性的なものであり、今後十分な裏付けが必要である。

固体絶縁材料の誘電特性は電気的特性の中でも最も基礎的なものであり、数多くのデータが取得されている。特に本研究で対象としているエポキシ樹脂についての代表的な研究データを紹介する。Singha らは、エポキシにアルミナを充填した場合の誘電率特性について報告している^[57]。図 1.18 に結果を示す。NC の母材はエポキシ、充填材として平均粒径 45 nm のアルミナ粒子を用いており、

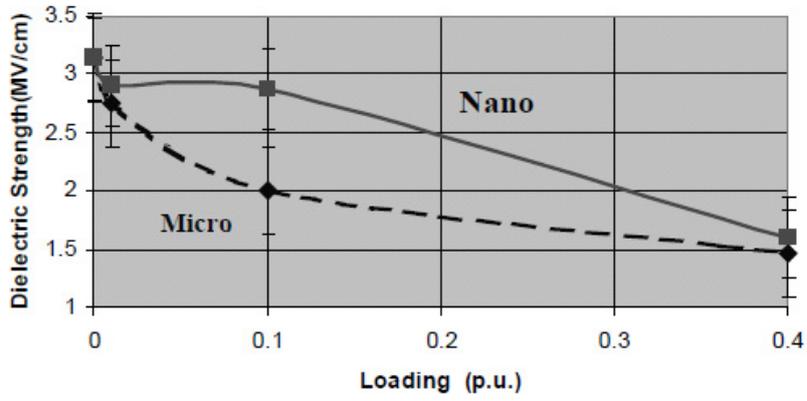


Fig.1.14 Short term breakdown strength of NC and MC^[53].

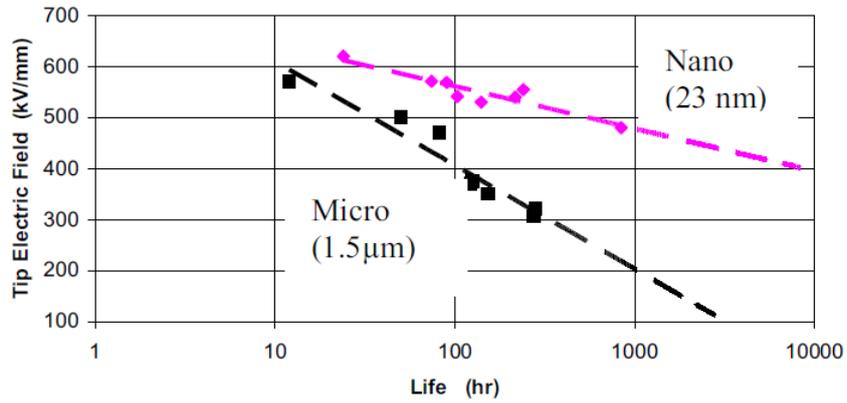


Fig.1.15 Long term breakdown strength of NC and MC^[54].

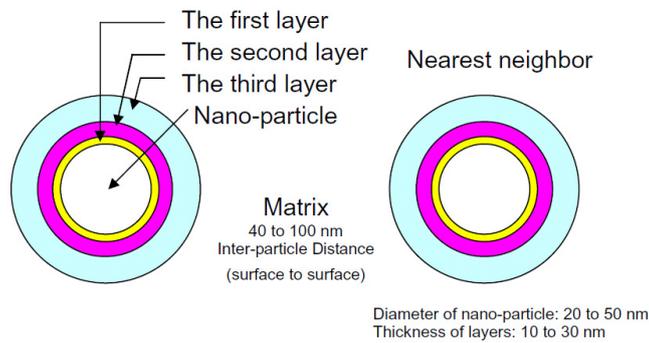


Fig.1.16 Multi-core model^[55].

充填率は 0.1 wt % , 0.5 wt % , 1 wt % である . 1 kHz ~ 1 MHz の高周波数領域において , NC の誘電率は無充填エポキシと比較して低下することがわかる . これは , ナノサイズの粒子によって , 粒子周囲のエポキシ鎖の分子運動が拘束されるため , 無充填エポキシより低誘電率化したためと説明している .

Zhang らは , 誘電率および誘電損の周波数依存性について調査している^[58] .

図 1.19 に結果を示す . NC の母材はエポキシ , 充填材として平均粒径 13 nm のアルミナ粒子を用いており , 充填率は 5 wt % , 10 wt % である . この場合 , NC の誘電率は無充填エポキシよりも高い傾向が得られており , 前記の報告とは逆の結果となっている . また , 誘電損は充填率にあまり依存しないことがわかる .

以上をまとめると , 実験条件などにより異なるものの , 一般に誘電率については , 無充填時に対してマイクロサイズの充填材を混合した場合には上昇する . これに対して , ナノサイズの充填材を混合した場合には , 上昇する場合と低下する場合とがある . また , 誘電損については , 無充填時に対して NC の場合にはほとんど変化しないか若干低下する傾向が得られていることがわかる . これらの違いは , 材料の混合攪拌プロセスに依存することなどが報告されており^[59,60] , NC の製作プロセスの違いが誘電特性をはじめ電気的特性に与える影響を定量的に明らかにする必要がある .

1.6.2 NC の製作技術

NC の場合 , 分散相はナノ次元の超微粒子であるため , 低濃度でも粒子間距離は極端に短くなり , 粒子の全表面積は歴大なものとなる . このような粒子分散状態を凝集なく形成させることが NC 製造の最大の技術的ポイントである . そのため , 均一にナノ粒子を分散させるためには , 粒子表面処理技術と粒子分散技術の両面からの技術開発が重要である . NC の製造法は種々あるが , 代表的な製法を以下に示す^[29,45] .

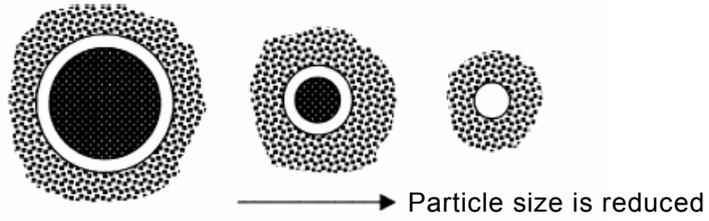


Fig.1.17 Interfaces of finite dimension in nanometric systems^[56].

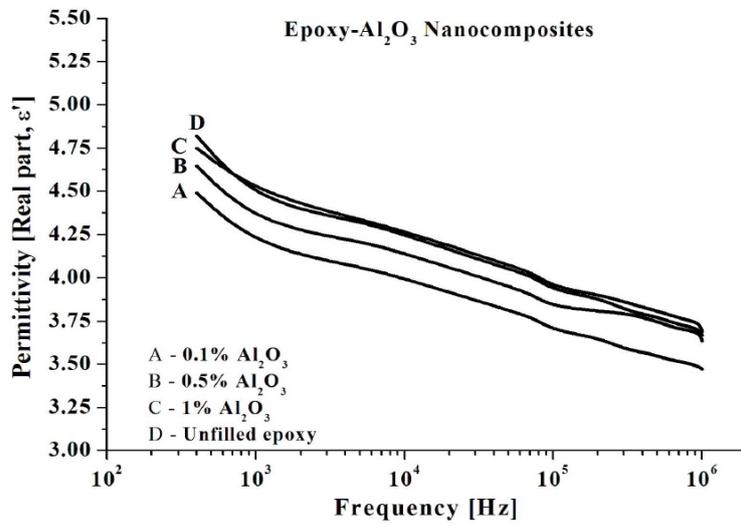


Fig.1.18 Relative permittivity of nanocomposite^[57].

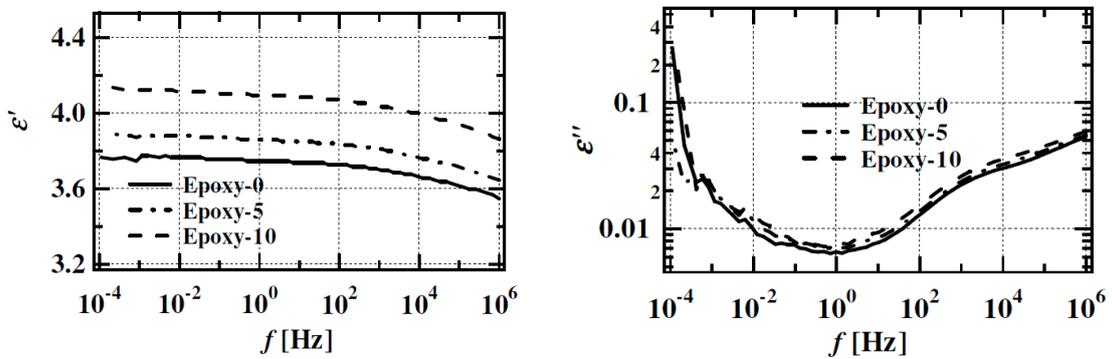


Fig.1.19 Relative permittivity and dielectric loss of nanocomposite^[58].

- (1) 層間挿入法
- (2) ゴルーゲル法
- (3) モレキュラーコンポジット形成法
- (4) ナノ粒子表面改質法
- (5) 直接分散法

層間挿入法は、無機層状物質の層間にモノマーまたはポリマーを挿入させ、重合または溶融混練の過程で層状物を1層ずつ剥離してポリマー中に分散させる方法で、NCの製造法の主流をなしている。ゴルーゲル法は、ナノ粒子とNCの形成が同時進行する製造方法である。モレキュラーコンポジット形成法は、PA、PETなどの屈曲性ポリマー中に剛直性ポリマーを分子次元に分散させる方法である。ナノ粒子表面改質法は、シラン処理や、シランカップリング剤の添加により、ナノ粒子の表面を変性してポリマーに混合し、凝集なく均一に分散させる方法である。直接分散法は、物理的な分散方法であり、主に押出機や混練機を用いて強いせん断力により分散させる方法や、超音波による高周波の圧力振動により分散させる方法が挙げられる。

上記の方法の他にもNCの製作方法は様々あり、技術開発が進められている。しかしながら、ナノ粒子の分散度合を向上するために、カップリング剤等の化学的添加材を用いることやその量、種類を増やすことにより、添加材自身の特性がNCの物性に影響する。そのため、製作方法の違いがNCの電気的特性に与える影響を検討することが困難となっている。これに対して、NCのメカニズムを解明するために、化学的添加物が少ない条件で使用材料を選ばずに、高度にナノ粒子を分散させる技術や分散度合を制御する技術は有効と考えられる。

その一方で、NCの製作プロセスの違いによる粒子分散状態の違いを評価するために、エポキシ硬化物などの固体内部のナノ粒子分散状態を評価することが必要である。X線回折強度を測定することにより、ナノ粒子分散状態が評価さ

れている^[61]。しかしながら、X線回折強度は、粒子や硬化したポリマーの結晶状態を示しているため、ナノ粒子分散状態を直接現わしているとは言い難い。また、固体内部の走査電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察し、ナノ粒子同士の距離から、ナノ粒子分散状態の良否を定性的に検討している報告がある^[47]。しかしながら、SEM、TEM画像においては、電子の侵入深さの違いによって、画像上の粒子同士の距離がナノ粒子同士の3次元距離を表しているとは言い難い。そのため、エポキシなどの硬化物中でのナノ粒子の分散状態を定量的に評価する技術が必要である。

以上のように、NC材料技術を確立する上で、高度にナノ粒子を分散させる技術や分散度合を制御する技術が必要である。そして、これと同時にナノ粒子分散状態を定量評価する技術が必要である。また、NC特有のメカニズムを得るために必要な粒子分散性に関する知見を得ることは、NCの実機器適用を検討する上でも重要な知見である。

1.7 本研究の目的および本論文の構成

1.7.1 本研究の目的

次世代電力機器のさらなる高電界化、高信頼化を実現するためには、機器内部に用いられる固体絶縁物にますます高い絶縁性能が求められる。この要請にこたえるためには、固体絶縁物周囲の電界分布を制御する技術と固体絶縁材料の材料特性を向上する技術の開発が必要である。

そこで、固体絶縁物周囲の電界分布を制御する新しい複合材料技術として、傾斜機能材料(FGM)を固体絶縁物に適用する技術の開発を行う。FGMのGISスペーサ適用に関する検討はシミュレーションが主であり、実験的検討はほとんど行われていない。特に、本研究においては、エポキシ樹脂をベースとするFGMの作製技術を確立し、FGMをスペーサに適用した場合に、単純な絶縁物形状を

有しながら電気絶縁性能を向上する効果について検討を行う。

さらに、固体絶縁材料の材料特性を向上する新しい複合材料技術として、ナノコンポジット(NC)材料技術を検討する。NCに関する検討は、ナノ粒子特有の材料特性のみを報告する研究がほとんどであり、NCの本質的な特性であるナノ粒子の分散状態(ナノ粒子分散性)と電気的特性の関係を明らかにする検討は行われていない。本研究においては、エポキシ樹脂中でナノ粒子分散性を制御する技術と定量的に評価する技術の開発を行う。そして、作製したNCの基礎的電気特性である誘電特性を取得することにより、ナノ粒子分散性が誘電特性に与える影響について定量的な検討を行う。

1.7.2 本論文の構成

本論文は6章から構成されており、第2章以降の各章の概要は以下のとおりである。

第2章では、電力機器の絶縁性能を向上するために有効なスペーサ内部の誘電率傾斜分布について、電界シミュレーションにより検証する。次に、電力機器の固体絶縁物に広く用いられているエポキシ樹脂にセラミックス粒子を充填した複合材料を用いて、遠心力法を基礎とした誘電率分布制御技術を構築する。そして、遠心条件、充填材の種類、充填量を調整することにより、様々な誘電率分布を持つFGMが作製可能であることを示す。

第3章では、第2章で実際に作製した誘電率の傾斜分布を持つFGMを用いて、その電気絶縁性能を検証する。電気絶縁性能として、ガス絶縁開閉装置のスペーサにFGMを適用した場合を想定し、電界緩和効果についてシミュレーションにより明らかにするとともに、スペーサの耐インパルス絶縁破壊特性と長時間絶縁特性について検証する。

第4章では、エポキシ樹脂にアルミナ粒子を充填した複合材料を基に、エポ

キシ/アルミナナノコンポジット(NC)の作製技術を確立する。エポキシ樹脂中でアルミナナノ粒子を分散させるため、超音波と遠心力によるナノ粒子分散技術を構築し、それを用いてNCを作製する。また、作製したNCのSEM画像解析と遠心分離後の充填率を用いて、ナノ粒子分散性の定量評価を行う。これらの結果より、超音波と遠心力によるナノ粒子分散技術の有用性を確認する。

第5章では、第4章で実際に作製したNCを用いて、その誘電特性を実験的に検証する。特に、超音波照射時間、遠心加速度、遠心時間を変化させた場合における誘電特性について検討を行う。さらに、第4章で得られたナノ粒子分散性の検討を踏まえて、ナノ粒子分散性が誘電特性に与える影響について明らかにする。

第6章では、本研究を総括し、本研究で得られた結果および主要な知見をまとめる。

第 1 章の参考文献

- [1] 資源エネルギー庁：「平成 20 年度エネルギーに関する年次報告」，第 2 部，pp.150-151 (2009)
- [2] 資源エネルギー庁：「平成 20 年度エネルギーに関する年次報告」，第 1 部，pp.75-76 (2009)
- [3] 日本 AE パワーシステムズ：「電力供給信頼度を支える変電機器の最新技術」，AE パワーレビュー，Vol.2，pp.3-6 (2009)
- [4] 日高，池田：「日本発の技術を国際標準へ」，電気学会誌，Vol.129，No.5，pp.303-306 (2009)
- [5] R.Hemmi, M.Onodera, H.Yatsuzuka, K.Hirasawa: “Development of 1100 kV 50 kA Double-Break Dead Tank Type Gas Circuit Breaker”，平成 20 年電気学会全国大会，No.6-202，pp.339 (2008)
- [6] 長島，松下，佐々木，坂内：「中国 UHV 送電向け 1100kV ガス遮断器」，平成 20 年電気学会全国大会，No.6-203，pp.340 (2008)
- [7] R.Hemmi, M.Onodera, Y.Enokida, N.Yamamoto, K.Hirasawa: “Development and Delivery of 1100 kV 50 kA Double-Break Gas Circuit Breaker”，平成 21 年電気学会全国大会，No.6-212，pp.356 (2009)
- [8] 中村，米田：「800kV GIS 用ガス絶縁計器用変圧器の開発」，平成 21 年電気学会全国大会，No.6-215，pp.361 (2009)
- [9] 武部，駒場：「大きく進歩した送電技術」，電気学会誌，Vol.116，No.10，pp.651-653 (1996)
- [10] CIGRE WG 15.03: “LONG-TERM PERFORMANCE OF SF6 INSULATED SYSTEMS”，CIGRE Report 15-301 (2002)
- [11] M. Honda, A. Aoyagi, M. Koya, N. Kobayashi, M.Tamura : “V-t characteristic of epoxy resin insulation for sustained AC voltage”，IEEE Transactions on Power Applications. and Systems, vol. PAS-103, No.5, pp.1017-1023 (1984)
- [12] H. Aoyagi, S. Yamada, H. Murase, T. Oshima, T. Ieda : “V-t characteristics of GIS insulating spacer model for a sustained AC voltage”，9th International Symposium on High Voltage Engineering, Graz, No. 1923-1 (1995)
- [13] A. Bargigia, G. Mazza, L. Centurioni, G. Vescovo, P. Vismara : “Endurance test on solid insulating materials used for GIS cast insulators”，Fourth International Symposium on High Voltage Engineering, Athen, paper 4.11 (1983)
- [14] A. Diessner, G. Luxa, W. Neyer : “Electrical ageing tests on epoxy insulators in GIS”，IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 24, No.2 p. 277 (1989)

- [15] W. Schmidt, T. Hibma, P. Pflüger : “Zur elektrischen Festigkeit und Alterung von Epoxid-Isoliermaterialien”, ETG-Fachberichte 16, Sept.16, Berlin, pp. 9-13
- [16] Y. Murakami, S. Menju : “Fundamental Techniques for Gas-Insulated Apparatus”, Toshiba Review 117, pp. 1-8 (1978)
- [17] D. Kind, D. Koenig : “AC breakdown of epoxy resins by partial discharges in voids”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-3, no.2, May (1967)
- [18] M. Crucius, A. Diessner, G. Luxa, H. Winkelkemper : “Long duration tests on epoxy insulators in SF6-Gas”, CIGRE Report 15-07, Paris (1978)
- [19] 寺澤, 安納, 内海, 遠藤, 山極 : 「1000kV GIS 用スパーサの開発」, 電気学会開閉保護・高電圧合同研究会, SP-94-74, HV-94-145 (1994)
- [20] 寺澤, 宮田, 井波, 笹森 : 「1000kV GIS 用スパーサの開発」, 電気学会開閉保護・高電圧合同研究会, SP-94-75, HV-94-146 (1994)
- [21] 寺澤, 小山, 石川, 尾形 : 「1000kV 管路母線の開発」, 電気学会開閉保護・高電圧合同研究会, SP-94-70, HV-94-141 (1994)
- [22] タカオカ化成工業 : 「モールド製品」, 技術ガイドブック, Vol.1, pp.5-8 (1990)
- [23] 江副, 中西, 蒲田 : 「エポキシ樹脂注型品の耐電界性」, 日東技報, Vol.32, No.1 (1994)
- [24] エポキシ樹脂技術協会 : 「総説エポキシ樹脂 応用編 I」, エポキシ樹脂技術協会, pp.71-129 (2003)
- [25] 電気学会 : 「固体絶縁材料の添加剤・フィラー効果」, 電気学会技術報告(Ⅱ部), No.342, pp.30-48 (1990)
- [26] Gorur G. Raju: Dielectrics in Electric Fields, Marcel dekker, inc., pp.80-81 (2003)
- [27] McGraw-Hill : “Modern Plastics Encyclopedia”, Vol.49, No.10A, pp.142-164 (1972)
- [28] 中條, 野田, 篠原, 渡辺 : 「傾斜機能材料の開発と応用」, シーエムシー出版, pp.1-31 (2003)
- [29] 中條 : 「ポリマー系ナノコンポジットの最新技術と応用」, シーエムシー出版, pp.71-184 (2001)
- [30] Y.Cao, P.C.Irwin and K.Younsi: “The Future of Nanodielectrics in the Electrical Power Industry”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.11, No.5, pp.797-807 (2004)
- [31] ティー・アイ・シー編 : 「幅広い分野に展開する傾斜機能材料の作り方と応用」, ティー・アイ・シー, pp.1-40 (2000)
- [32] ニューマテリアル研究会編 : 「これだけは知っておきたい 新材料・新素材のすべて 第4版」, 日刊工業新聞社, pp.4-6, pp.97-98 (1998)
- [33] 新野, 熊川, 佐々木 : 「傾斜機能材料ースペースプレーンから人工骨までー」, 電気

- 学会誌, Vol.110, No.1, pp.35-42 (1990)
- [34] 山下, 山田, 加島, 林, 内田, 比嘉, 渡辺: 「傾斜機能材料の特性」, 電気学会基礎・材料, 共通部門大会, No.18-9 (2000)
- [35] 浪川, 他: 「傾斜高珪素電磁鋼板」, 電気学会全国大会シンポジウム, No.S.12-7 (1999)
- [36] Manas C. Ray: “Hybrid Damping of Smart, Functionally Graded Plates Using Piezoelectric, Fiber-Reinforced Composites”, IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, vol.53, pp.2152-2165 (2007)
- [37] F. P. E. Cortes, S. H. Jayaram and E. A. Cherney: “Stress grading materials for cable terminations under fast rise time pulses”, 2005 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 7A-12 (2005)
- [38] 大久保, 加藤, 伴, 早川, 匹田: 「傾斜機能材料(FGM)を応用した高電圧 GIS スペーサの絶縁設計」, 平成 7 年電気学会全国大会, No.1534, pp.481 (1997)
- [39] K.Kato, K.Kimura, S.Sakuma, H.Okubo: “Functionally Gradient Material (FGM) for GIS Spacer Insulation”, 12th International Symposium on high voltage engineering, No.4-44, pp. 401-404 (2001)
- [40] H. Okubo, H. Shumiya, M. Ito and K. Kato: “Optimization Techniques on Permittivity Distribution in Permittivity Graded Solid Insulators”, IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp.519-522 (2006)
- [41] K.Kato, M.Kurimoto, K.Kimura, S.Sakuma, H.Okubo: “Experimental Study on Permittivity Graded Spacer for Control of Electric Field Distribution”, 12th International Symposium on high voltage engineering, No.4-90, pp.549-553 (2001)
- [42] 六戸, 八木橋, 内海, 片桐, 竹澤, 大森, 遠藤: 「二層誘電体コーンスペーサの開発」, 平成 18 年電気学会全国大会, No.6-213, pp.356 (2006)
- [43] 渡辺, 福井, 中西, 武田, 山中: 「遠心力を利用した傾斜機能材料の組成制御」, 機械学会論文誌 A.58, 556, pp.240-245 (1992)
- [44] 木内, 久手, 伊藤, 早田: 「1997 年度傾斜機能材料論文集」, 傾斜機能材料研究会, p.95 (1997)
- [45] 東レリサーチセンター: 「ナノ粒子・超微粒子の新展開-ナノテクによる微粒子創製と用途展開-」, pp.50-51 (2005)
- [46] T.J.Lewis: “Nanometric dielectrics”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.1, No.5, pp.812-825 (1994)
- [47] 電気学会技術報告 1051 号 「ポリマーナノコンポジット材料の誘電・絶縁技術応用」, (2006)
- [48] M.F.Frechette, C.W.Reed: “The emerging field of nanodielectrics: an annotated

- appreciation”, ISEI, pp.458-465 (2006)
- [49] Cigre Task Force D1.16.03: “Various dielectric characteristics of polymer nanocomposites”, Cigre, D1-305 (2006)
- [50] C.Zou, J.C.Fothergill, M.Fu, J.K.Nelson: “Improving the dielectric properties of polymers by incorporating nano-particles”, 10th INSUCON, pp.125-130 (2006)
- [51] T.Tanaka, C.G.Montanari, R.Mulhaupt: “Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future applications”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.11, no.5, pp.763-782 (2004)
- [52] T.Tanaka: “Dielectric nanocomposites with insulating properties”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.12, No.5, pp.914-928 (2005)
- [53] J.K.Nelson, Y.Hu, J.Thiticharoenpong: “Electrical properties of TiO₂ nanocomposites”, IEEE Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena, pp.719-722 (2003)
- [54] J.K.Nelson: “The promise of dielectric nanocomposite”, 16th IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp.452-457 (2006)
- [55] T.Tanaka, M.Kozako, N.Fuse, Y.Ohki: “Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.12, No.4, pp.669-681 (2005)
- [56] T.J.Lewis: “Interfaces are the Dominant Feature of Dielectrics at the Nanometric Level”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.11, No.5, pp.739-753 (2004)
- [57] S. Singha, M. J. Thomas : “Reduction of Permittivity in Epoxy Nanocomposites at Low Nano-filler Loadings”, 2008 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp.726-729 (2008)
- [58] C.Zhang, R.Mason, G.C.Stevens : “Dielectric properties of epoxy and polyethelene nanocomposites”, International Symposium on Electrical Insulating Materials, pp.393-396 (2005)
- [59] M. Reading, A. S. Vaughan : “Dispersion and Rheology of Poly(ethylene oxide) / MMT Nanocomposites”, 2008 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp.37-40 (2008)
- [60] L. Hui, R.C.Smith, et.al : “Quantification of Particulate Mixing in Nanocomposites”, 2008 Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena, pp.317-320,(2008)
- [61] C.D.Green, A.S.Vaughan: “Polyethylene / Montmorillonite Nanocomposites: Effect of

masterbatch composition and maleic anhydride on AC electrical breakdown performance” ,
ICSD, pp.364-367 (2007)

第 2 章 FGM による電界緩和型誘電材料の開発

2.1 まえがき

本研究では、ガス絶縁電力機器内の絶縁特性を向上させる手法として FGM (傾斜機能材料)を固体絶縁物に適用し、シンプルな固体絶縁物形状を有したまま絶縁特性を向上させることを実験的に検討することを目的としている。また、FGM を固体絶縁物へ適用する際には、適用する機器の電界分布を考慮した上で FGM に与える誘電率分布を制御する必要がある。そのため、任意の方向と傾斜をもつ連続傾斜分布の作製技術が確立できれば、FGM 適用効果が最大限に引き出され、固体絶縁物のさらなる性能向上が実現可能であると考えられる。

そこで本章では、はじめに GIS のスペーサ絶縁性能を向上する誘電率分布について、電界シミュレーションを用いて検討する。具体的には、スペーサ沿面の最大電界を低減する誘電率分布と、スペーサ内部電極界面の電界を低減する誘電率分布について検討を行う。次に、遠心方向に誘電率が連続的に分布する FGM の作製技術について検討する。そこで比較的大型の FGM 作製に適した遠心力法をベースにした傾斜分布制御技術を提案する。また、より自由度の高い誘電率分布制御を達成するため、遠心力付加前の組成を変化させる手法を提案する。そして、使用する材料の選定を行った上で、遠心条件など作製パラメータを種々変化させて FGM サンプルを作製し、誘電率分布を測定することにより、構築した作製技術の妥当性を検証する。

2.2 FGM スペーサの電界シミュレーション

2.2.1 スペーサ沿面電界緩和型 FGM

絶縁性能の電界依存性が大きい SF₆ ガスを主な絶縁媒体とする GIS において、スペーサ沿面のインパルス絶縁破壊特性を向上するためには、スペーサ沿面の

最大電界を低減する必要がある。特に、スペーサ沿面上に存在する電極、ガス、スペーサの三重点(TJ : Triple junction)での集中電界を低減することがいずれのスペーサ形状においても重要である。図 2.1 に示すようなコーンスペーサモデルを用いて、スペーサ沿面の最大電界を緩和する誘電率分布について、電界シミュレーションにより検証した。電界シミュレーションには多誘電体の計算に有効な有限要素法を適用した^[1]。図 2.2(a)にスペーサモデルに与えた誘電率分布を示す。誘電率分布は、エポキシ樹脂の比誘電率に相当する 3 から、アルミナの比誘電率に相当する 9 の間で連続的に変化させた。ここで、高電圧側に高い誘電率材料、接地側に低い誘電率材料を配置することにより、TJ を有する高電圧側の電位をスペーサ内部に分担させ、TJ 集中電界を緩和させることを考えた。

図 2.3 に、低誘電率一定のスペーサ(図 2.2(a)中の分布 E)と、誘電率の連続傾斜分布を与えた FGM スペーサ(図 2.2(a)中の分布 D)における電界分布を示す。同図より、FGM をスペーサに適用することにより、電界分布が変化していることがわかる。図 2.1 中の path #1(高電圧側に TJ を配するスペーサ沿面)上の電界分布を図 2.4 に示す。比誘電率の高い材料をスペーサの高電圧側に、比誘電率の低い材料を接地側に配置し、その誘電率を傾斜させることにより、スペーサ沿面上の最大電界を緩和可能なことが確かめられた。

表 2.1 に、TJ に最も近いスペーサ沿面上の要素の電界値を示す。FGM をスペーサに適用することにより、TJ 付近の最大電界の緩和効果は、低誘電率材料に比べて大きいことがわかった。特に、分布 D の誘電率傾斜を持つ FGM において最も大きな電界緩和効果が得られた。その一方で、図 2.4 に示すように分布 D を有する FGM の沿面電界分布上に凸部形状の電界変歪があることがわかった。また、比誘電率一定分布 E は、比誘電率一定分布 A より誘電率が大きく、最大電界も大きいことがわかる。以上の検討から、最適な誘電率傾斜方法の指針として、以下 3 点が考えられる。

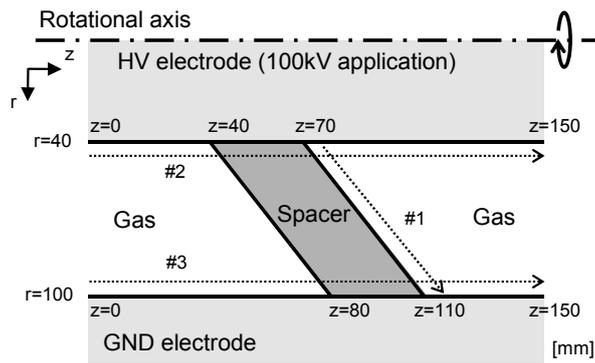
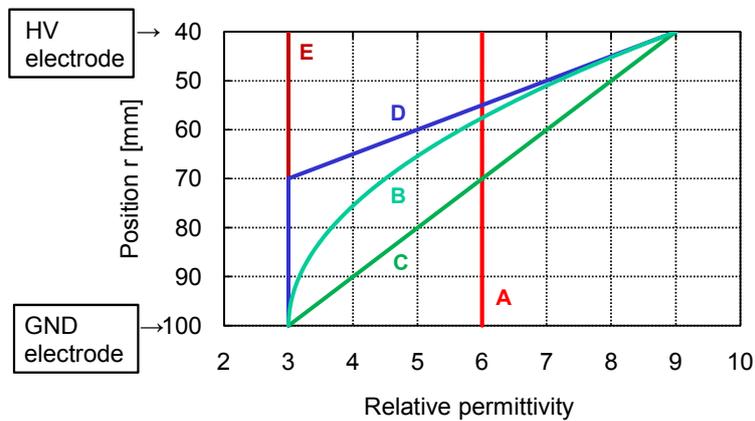
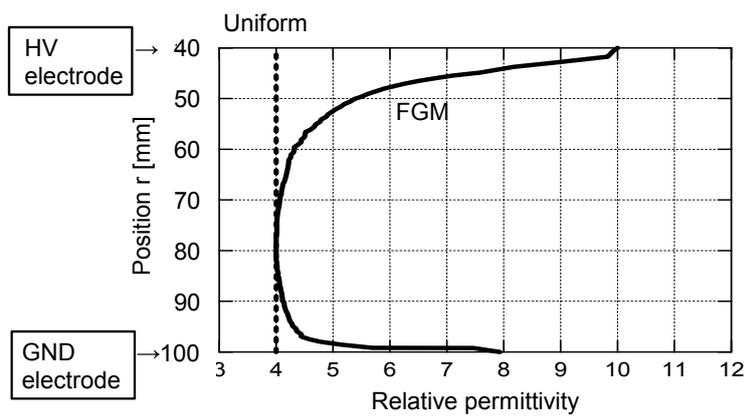


Fig.2.1 Calculation model of cone spacer.



(a) Relative permittivity of FGM for reducing electric field stress along spacer surface



(b) Relative permittivity of FGM for reducing electric field stress in spacer / electrode interface (U-shape FGM)

Fig.2.2 Permittivity distribution of the cone spacer.

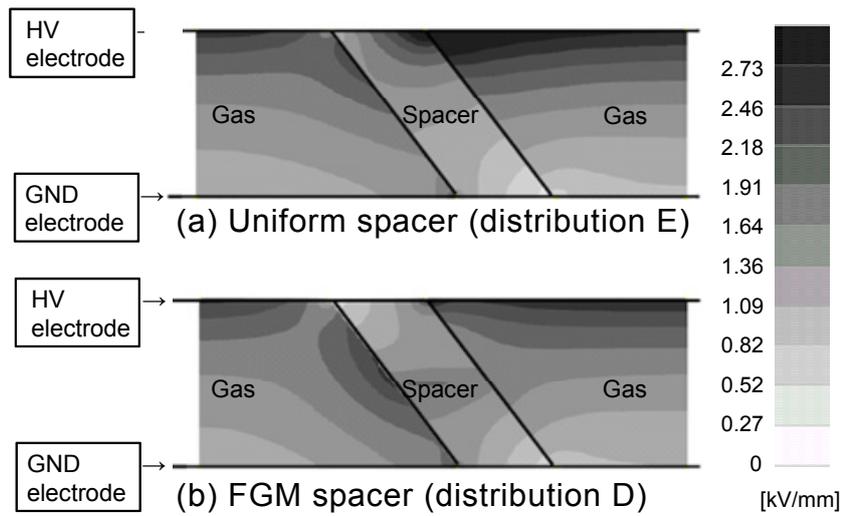


Fig.2.3 Electric field distribution around cone spacer.

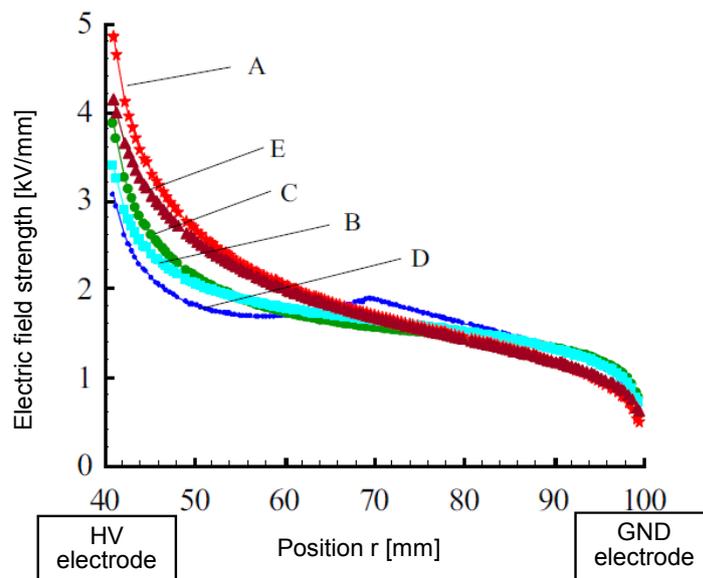


Fig.2.4 Electric field distribution along the spacer surface (#1).

Table.2.1 Reduction of intensified field strength around triple junction.

Permittivity distribution type	Intensified field strength
A	1.18
B	0.81
C	0.93
D	0.74
E	1

- (1) 電界集中近傍に高誘電率材料を，低電界部分に低誘電率材料を与え，両材料間の誘電率分布の傾斜を大きくする．
- (2) 誘電率の傾斜が急激に変化しないように連続的に誘電率分布を与える．
- (3) スペーサは可能な限り小さな比誘電率の材料で作製する．

2.2.2 スペーサ界面電界緩和型 FGM

GIS 内のスペーサの長時間絶縁特性を決定する因子の一つとして，電極/スペーサ界面の電界が挙げられる．そこで，図 2.1 に示すようなコーンスペーサモデルを用いて，電極/スペーサ界面電界を緩和する誘電率分布を電界シミュレーションにより検証した．界面電界を低減させるためには，電極界面付近のスペーサ材料の誘電率が高く，界面から離れた部分の誘電率が低くなるような，いわゆる U 字型誘電率分布を持たせることが有効であると考えられる．そこで，図 2.2(b)に示すような U 字型誘電率分布をスペーサに与えた．U 字型誘電率分布をスペーサに適用することにより，電極/スペーサ界面側の電位はスペーサ内部に分担されるため，界面電界の低減が達成可能と考えられる．また，与えた U 字型誘電率分布形状は，コーンスペーサ周囲の電界ストレスが最小になるように自動計算により求められた誘電率分布を基に決定している^[2]．

図 2.5 にスペーサ内部および周囲の電界分布を示す．FGM の適用により，高電圧側と接地側のスペーサ内部電極界面の電界が変化していることがわかる．図 2.1 における path #2(高電圧側)，#3(接地側)の電極表面上電界分布において，FGM スペーサの有する電界値を誘電率一定スペーサの電界値で除した値を図 2.6 に示す．FGM の適用により，高電圧側，接地側ともに電極/スペーサ界面における電界が緩和可能であることを明らかにした．

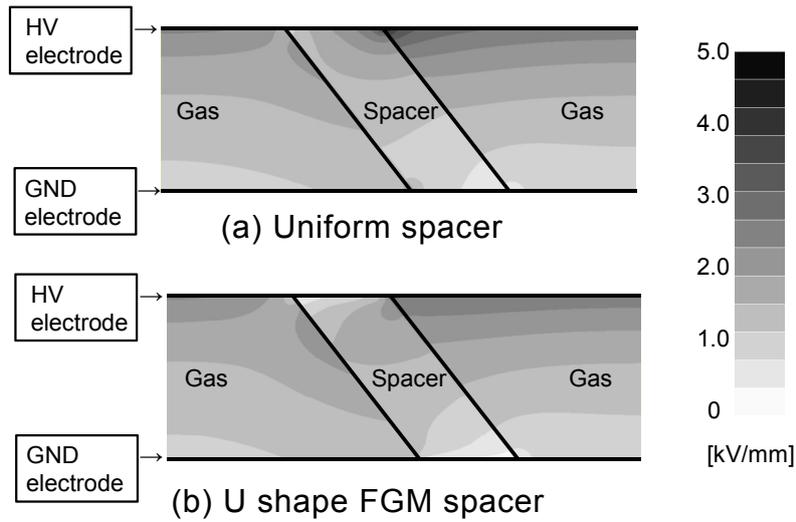
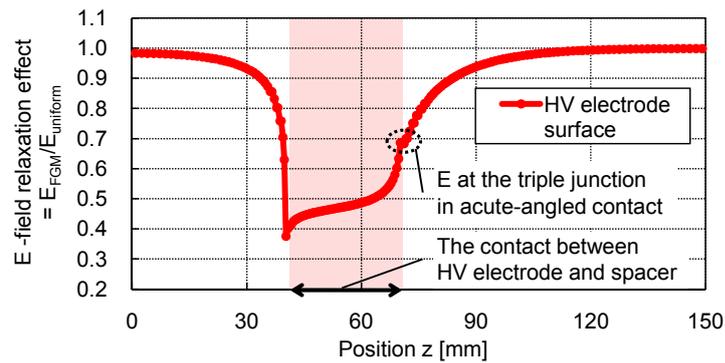
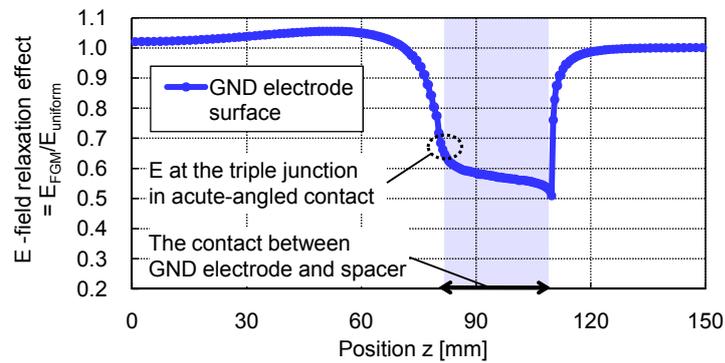


Fig.2.5 Electric field distribution around the spacer.



(a) HV electrode surface (#2)



(b) GND electrode surface (#3)

Fig.2.6 Electric field relaxation effect ($E_{FGM} / E_{uniform}$) by introduction of the U-shape FGM spacer.

2.3 誘電率傾斜材料の作製技術

2.3.1 誘電率連続傾斜技術

FGM の実機器適用を念頭に置き、誘電率が分布する連続傾斜材料の作製技術について検討する。ここで、FGM 作製には遠心力法を採用する。遠心力法とは、母材・充填材などの複合材料に遠心力を付加することによって、その組成を連続的に変化させる方法である^[3,4]。図 2.7 にそのイメージ図を示す。本研究では、エポキシ樹脂に誘電性粒子を充填し、遠心力を付加することによって樹脂中の粒子密度を偏在化させ、以下に述べる通りサンプルの誘電率を遠心方向(回転対称軸からの径方向)に連続的に分布させることを可能とした。

2.3.2 使用材料と作製プロセス

本研究において FGM サンプルの作製は、母材にエポキシ系樹脂を、充填材に誘電性粒子を選定した。FGM 作製を想定した母材および充填材の材料特性を表 2.2, 2.3 に示す。母材には実器スペーサに用いられるビスフェノール A 型エポキシ樹脂を用いた。また、硬化剤には酸無水物系硬化剤を、硬化促進剤にはイミダゾール系硬化促進剤をそれぞれ選定した。さらに、充填材にはアルミナ、二酸化ケイ素、酸化チタンの粒子を用いた。充填材の粒度分布はレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(測定粒径：0.02~2,000 μm)を用いて測定した。代表的な粒子の粒度分布を図 2.8 に示す。

サンプル作製においては、エポキシ混合物が高粘度になる場合が想定されるため、遊星式攪拌・脱泡装置を導入した。概観および主な仕様を図 2.9 に示す。遊星式攪拌・脱泡装置は自転と公転の 2 軸の遠心力を付加することにより発生する剪断力によって、高精度な攪拌・混練と脱泡を同時に短時間で行うことができる。また、エポキシ樹脂中の充填材粒子密度分布を形成するため、高速遠心機(最高回転数：22,000 rpm)を導入した。概観および主な仕様を図 2.10 に示す。

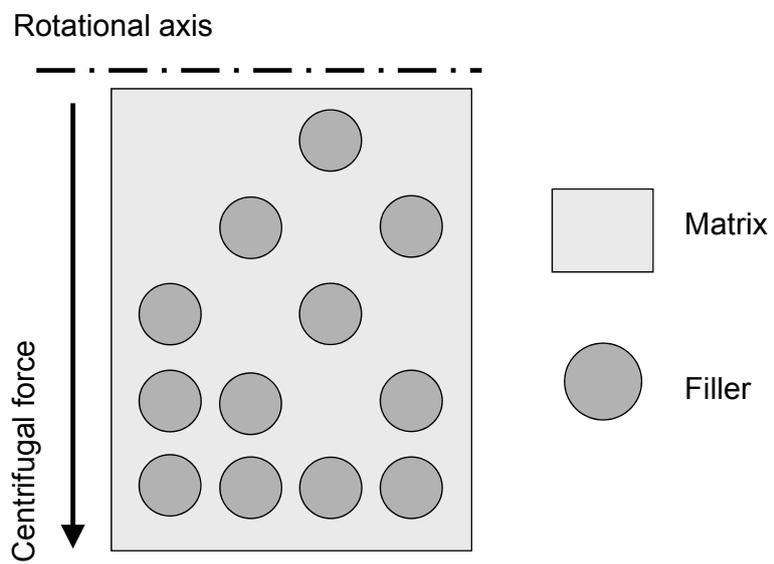


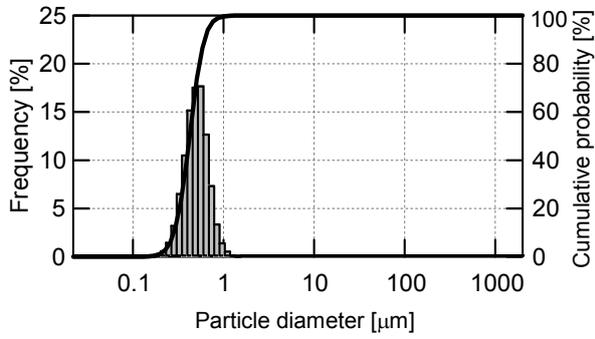
Fig.2.7 Centrifugal force technique for controlling filler distributions.

Table 2.2 Specifications of base resins.

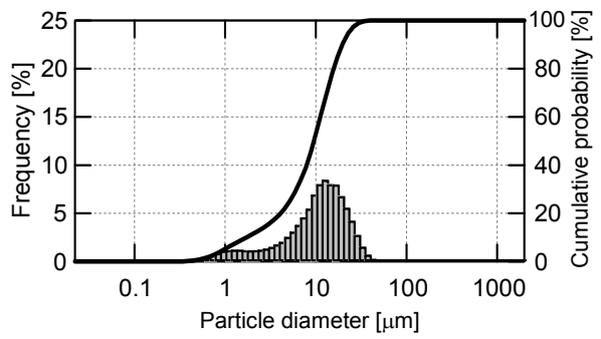
	Chemical structure	Company	Specific gravity [g/ml]	Relative permittivity (1kHz, 20°C)	Viscosity (20°C) [Pa·sec]
Epoxy	Bisphenol A epoxy resin	Japan Epoxy Resins	1.17	3.5	13.6
	Bisphenol F epoxy resin		1.20		3.67
Hardener	3 or 4-methyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride	Hitachi Chemical	1.21		0.061
	1-isobutyl-2-methylimidazole	Japan Epoxy Resins	0.94		0.007

Table 2.3 Specifications of filler materials.

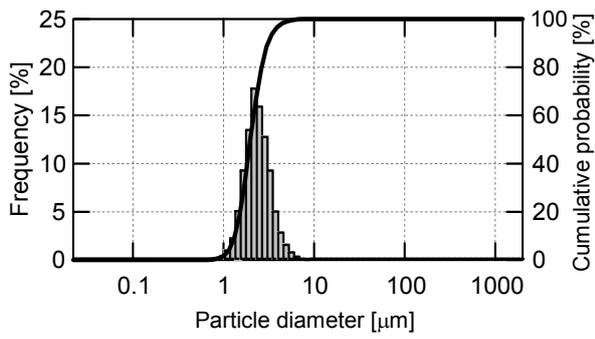
Chemical structure	Company	Specific gravity [g/ml]	Relative permittivity (1kHz, 20°C)	Mean diameter [μm]	Particle form
Al ₂ O ₃	MICRON	3.95	9.1	4.0	Spherical
	Admatechs			0.4	
Fused SiO ₂		DENKA	2.21	3.7	
	2.0				
	8.1				
				42	
Crystal SiO ₂	FUKUSHIMA YOGYO	2.65	4.5	5.9	Angular
TiO ₂ rutile crystal	Wako Pure Chemical Industries	4.2	114	0.6	
	KINSEIMATEC			8.7	
				22	



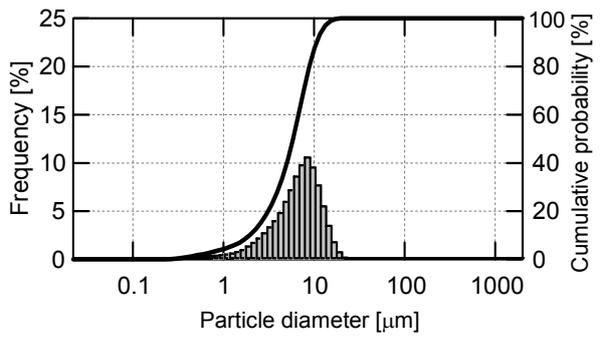
(a) Al_2O_3
(Mean diameter: $0.4\mu\text{m}$)



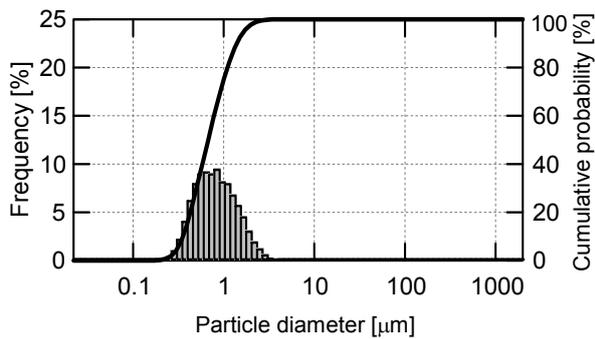
(b) Al_2O_3
(Mean diameter: $9.5\mu\text{m}$)



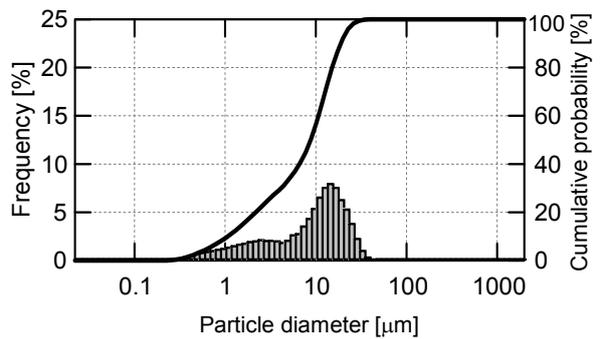
(c) Fused SiO_2
(Mean diameter: $2.0\mu\text{m}$)



(d) Crystal SiO_2
(Mean diameter: $5.9\mu\text{m}$)



(e) TiO_2
(Mean diameter: $0.6\mu\text{m}$)



(f) TiO_2
(Mean diameter: $8.7\mu\text{m}$)

Fig.2.8 Particle diameter distribution of fillers.



主な仕様

最大処理量		300g×2カップ
速度制御	公転	9段階 (80~1058rpm)
	自転	10段階 (公転速度に対して 1.0~0.0倍)
回転半径	公転	130mm
	自転	40mm
使用温湿度		10~40℃ 20~80%RH

Fig.2.9 Planetary mixing and degassing machine.



主な仕様

最大処理量	3000ml
速度制御	220段階 (100~22000rpm)
温度調節(冷却機能)	-20~40℃
使用温湿度	10~40℃ 30~85%RH
遠心固定ロータ	スイングロータ I
最大遠心力	20700G
ロータ半径	140mm
最大処理量	50ml cell x 4
遠心固定ロータ	スイングロータ II
最大遠心力	4160G
ロータ半径	160mm
最大処理量	200ml cell x 4

Fig.2.10 Centrifugal machine.

図 2.10 における遠心力とは、サンプルに付加される最大加速度を重力加速度によって規格化した値[G]($G : 9.8\text{m/sec}^2$)を示している。サンプルに遠心力を付加する際には、2 種類のスイング式ロータ(スイングロータ I およびスイングロータ II)を用いた。本遠心機はスイングロータ I を用いると最大容量 50 ml, 直径 29 mm のテストセルをその高さ方向に最高 20700 G の遠心力をかけることが可能であり、スイングロータ II を用いると最大容量 200 ml, 直径 57 mm のテストセルをその高さ方向に最高 4160 G の遠心力をかけることが可能である。なお、100 G までの到達時間・静止時間は 30 秒であり、10,000 G の場合は 2 分である。FGM サンプルの作製プロセスを図 2.11 に示す。

- (1) エポキシ樹脂, 硬化剤, 充填材を遊星攪拌・脱泡装置によって攪拌する
- (2) 混合したサンプルをテストセルに注型し, 脱気して気泡を取り除く
- (3) 遠心機によってサンプルに遠心力を所要の時間に達するまで付加する
- (4) 恒温オーブンにてサンプルを熱硬化させる

サンプル作製の際には、遠心力の大きさ、遠心付加時間、充填材の材料、粒子径、充填率をパラメータとした。遠心時には遠心機槽内温度は 20°C 一定とし、スイングロータ I を適用した。

2.3.3 誘電率分布の測定方法

作製した FGM サンプルの誘電率分布を測定するため、サンプルを直径 24 mm, 厚さ 1.0 mm でスライスし、円形の薄板サンプルを作製した。そして、LCR メータを用いてスライスしたサンプルの静電容量を測定し、そこから比誘電率を算出した。図 2.12 に測定系を示す。測定周波数は代表値として 1 kHz を採用した^[5]。同一条件でサンプルを作製したときの比誘電率のばらつきは 5 %以内である。

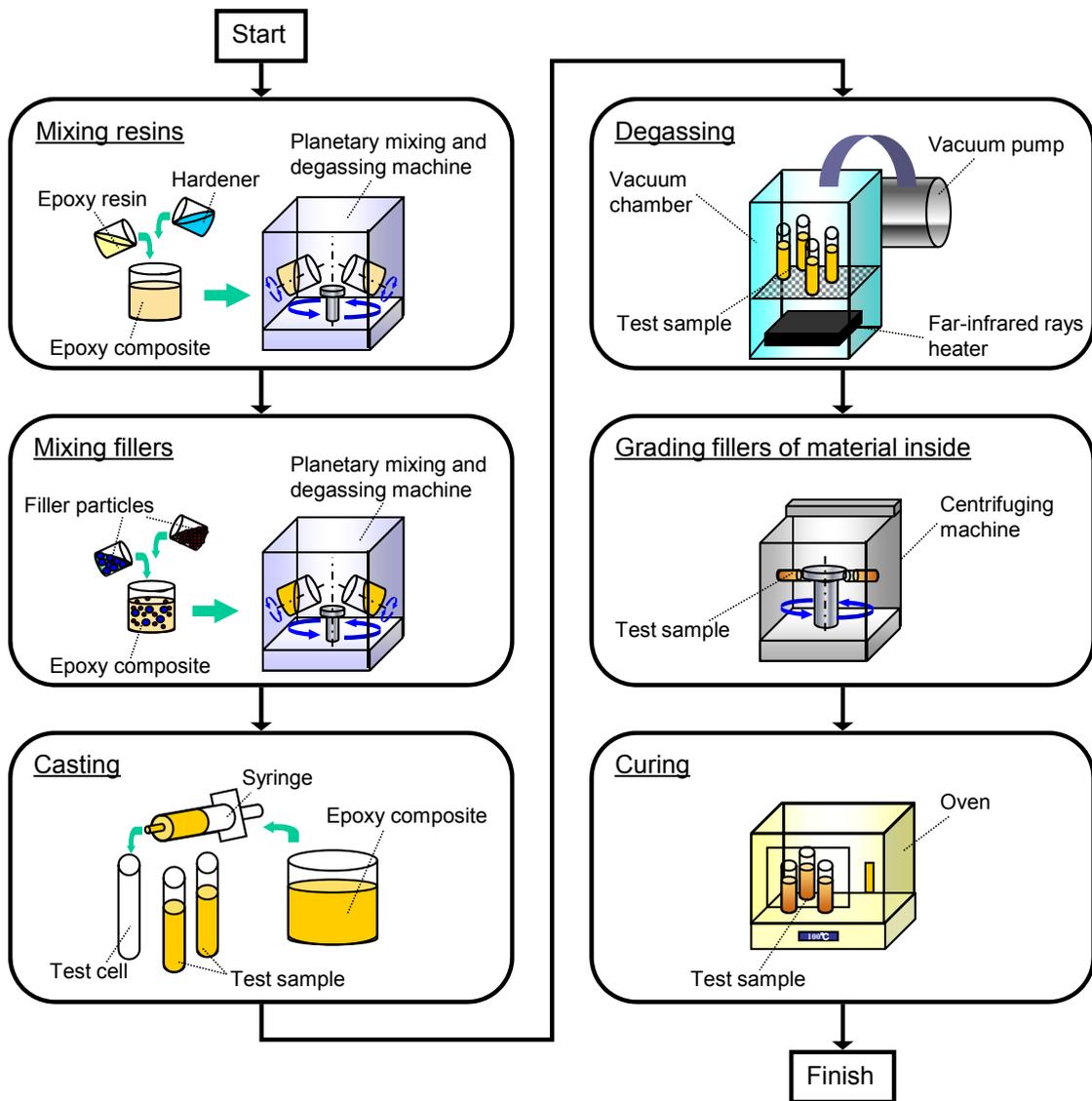
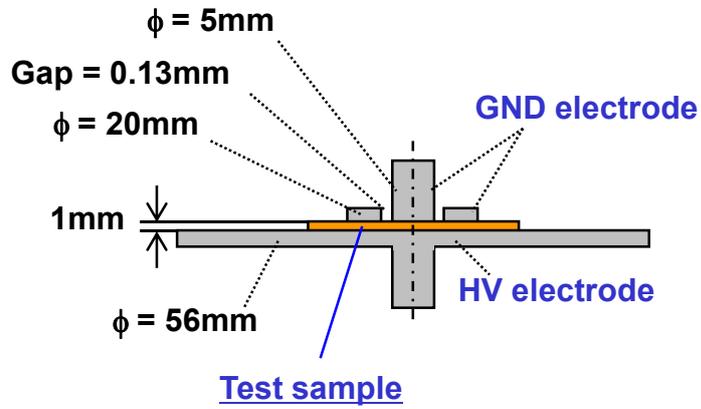
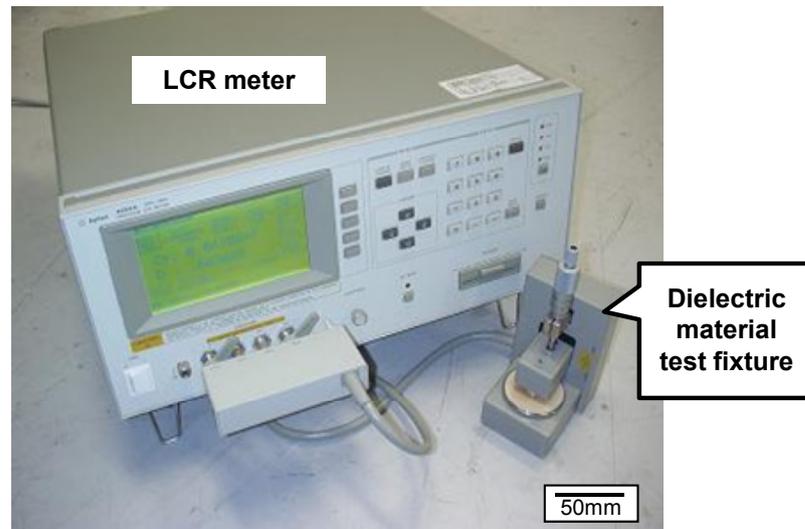


Fig.2.11 Fabrication process of FGM.



(a) Electrode configuration of dielectric material test fixture.



(b) LCR meter and dielectric material test fixture.

Fig.2.12 Setup for capacitance measurement.

2.4 誘電率分布の制御技術

使用する材料，遠心力付加前の組成，遠心条件など作製パラメータを変化させることにより，誘電率分布の制御技術を検討する．2.2.1 節で検討したスペーサ沿面電界緩和型FGMとして，以下の誘電率傾斜FGMについて次節で述べる．

- ・遠心力方向に高誘電率化する FGM
- ・遠心力方向に低誘電率化する FGM

そして，スペーサ界面電界緩和型 FGM として，以下の誘電率傾斜 FGM について次節で述べる．

- ・遠心力方向に U 字型に分布する FGM

2.4.1 遠心方向に高誘電率化する FGM

スペーサ沿面電界緩和型 FGM として，遠心力方向に高誘電率化する FGM (GHP-FGM : FGM of Grading to Higher Permittivity along centrifuging direction)の制御技術について検討する．GHP-FGM は，スペーサ高さ方向に電界が分布しているポストスペーサなどを対象とした FGM である．GHP-FGM は，大粒径の高誘電率粒子を母材に充填し，それらを均一に攪拌した後，遠心力を付加することによって作製する．図 2.13 に GHP-FGM の作製コンセプトを示す．同図に示すように，遠心力を付加することにより粒子が偏在化し，遠心方向に連続的に粒子密度が分布する．母材に比べて比誘電率が高い誘電性粒子を用いるため，遠心方向に高誘電率化する FGM(GHP-FGM)の作製が可能となる．

以上のことを踏まえ，GHP-FGM を作製した．作製条件を表 2.4 に示す．Sample A は TiO_2 粒子を用いた FGM であり，Sample B は Al_2O_3 粒子を用いた FGM である．また，GHP-FGM サンプルの誘電率分布測定結果を図 2.14, 2.15 に示す．同図より，付加した遠心力の方向に高誘電率化する分布(GHP-FGM)を確認できる．

さらに，粒子の材料，充填率，遠心条件を変化させることにより，比誘電率

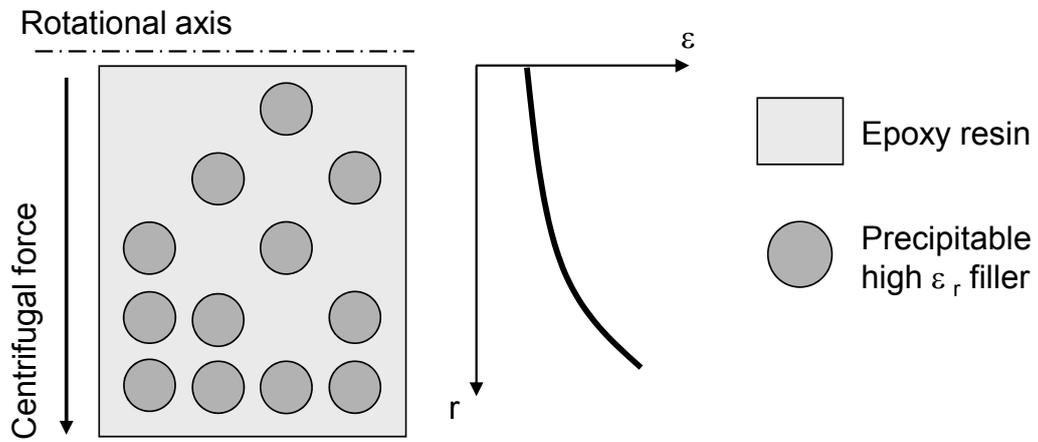
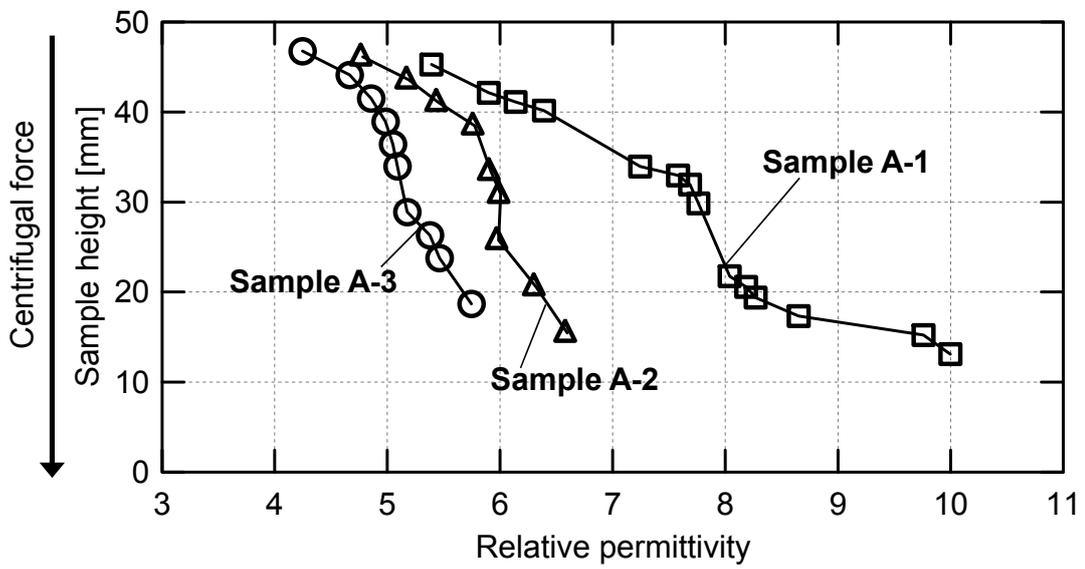


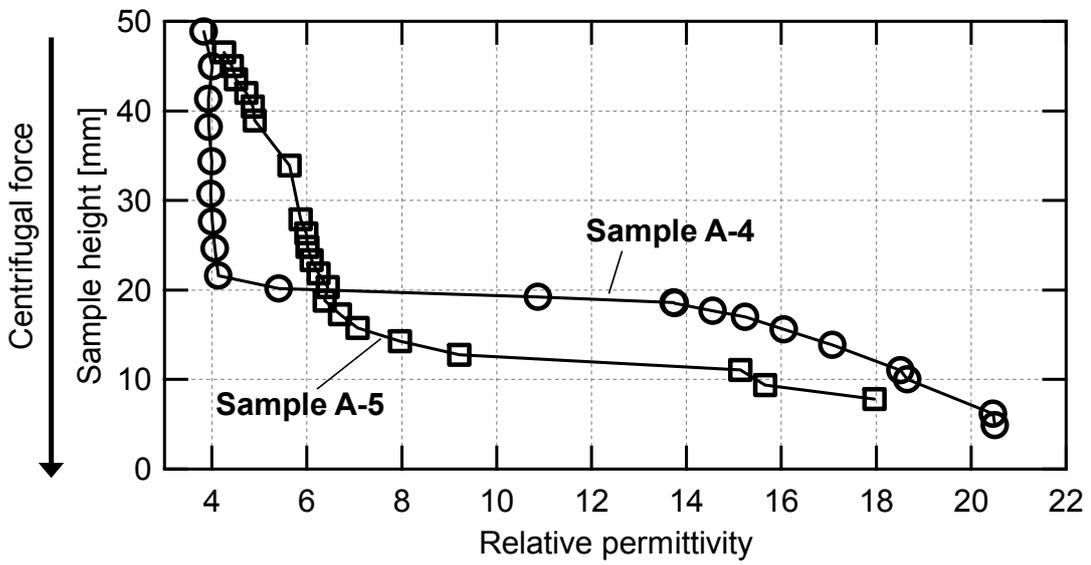
Fig.2.13 Concept of GHP-FGM.

Table 2.4 Condition of GHP-FGM fabrication.

Sample number	Centrifuging conditions		Filler (Mean diameter [μm])	Loading (Volume ratio of fillers vs. epoxy) [vol%]
	Force [G]	Time duration of centrifuging [min]		
A-1	5000	15	TiO_2 (8.7)	40
A-2				30
A-3	10000	240		
A-4				
A-5	5000	15	TiO_2 (22.8)	100
B-1	500	1	Al_2O_3 (9.5)	
B-2		10		
B-3		30		



(a) Sample A-1~A-3



(b) Sample A-4, A-5

Fig.2.14 Permittivity distribution of GHP-FGM samples with using TiO_2 filler.

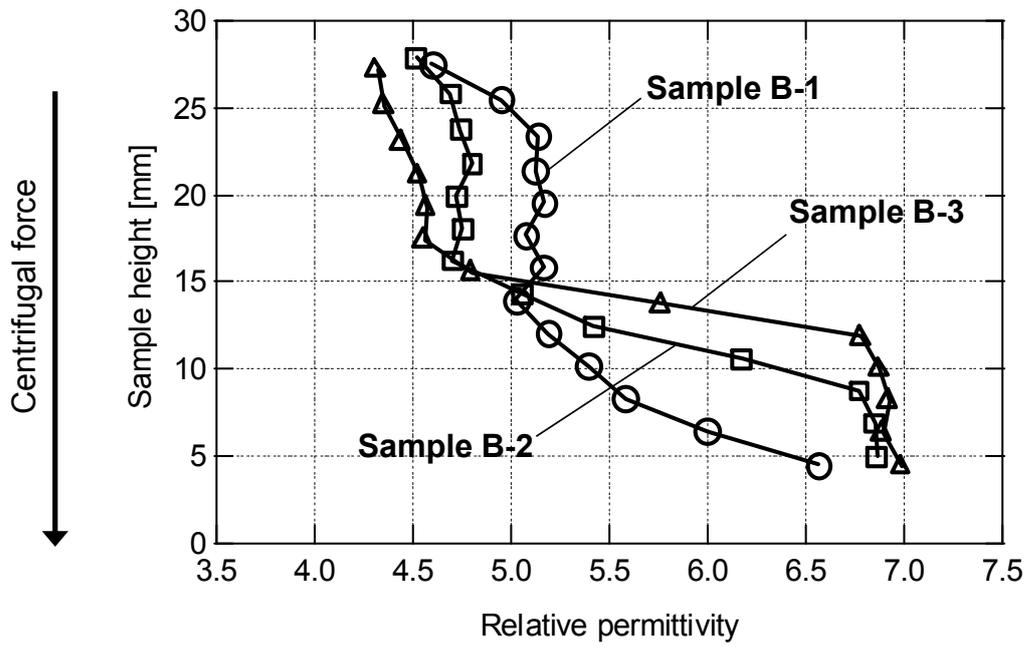


Fig.2.15 Permittivity distribution of GHP-FGM samples with using Al_2O_3 filler.

が4~21の範囲で、傾斜分布の形状を変化させることが可能なことがわかった。

次に、作製したサンプルの粒子偏在化を評価するため、作製した GHP-FGM サンプル断面の拡大画像を顕微鏡によって取得した。観察画像を図 2.16 に示す。同図より、作製した FGM サンプル内部の誘電性粒子の粒子密度が遠心力方向に分布していることがわかる。この偏在化した粒子密度分布によって、誘電率連続傾斜分布の作製が達成されていることを確認した。以上の結果から、遠心力法を用いることにより、連続的な誘電率分布を有する FGM を作製可能であることを明らかにした。

2.4.2 遠心方向に低誘電率化する FGM

スペーサ沿面電界緩和型 FGM として、遠心力方向に低誘電率化する FGM (GLP-FGM : FGM of Grading to Lower Permittivity along centrifuging direction)の制御技術について検討する。GLP-FGM は、電界が同軸方向に変化しているコーンスペーサやディスクスペーサを対象とした FGM である。GLP-FGM は、遠心力によって偏在化しにくい小粒径の高誘電率粒子と、遠心力によって偏在化しやすい大粒径の低誘電率粒子の二種類の誘電性粒子を充填し、それらを均一に攪拌した後、遠心力を付加することによって作製する。図 2.17 に GLP-FGM の作製コンセプトを示す。同図に示すように、遠心方向に、小粒径の高誘電率粒子は偏在化させず、大粒径の低誘電率粒子のみの密度分布を作る。このとき、母材と小粒径の高誘電率粒子の混合材料を高誘電率母材とみなすことができる。ここで、高誘電率母材よりも低い誘電率の大粒径粒子を選定することにより、遠心方向に低誘電率化する FGM(GLP-FGM)の作製が可能となる。

以上のことを踏まえ、GLP-FGM の作製を行った。作製条件を表 2.5 に示す。作製した GLP-FGM サンプルの誘電率分布を図 2.18 に示す。同図より、付加した遠心力の方向に低誘電率化する分布(GLP-FGM)を確認できる。すなわち、前

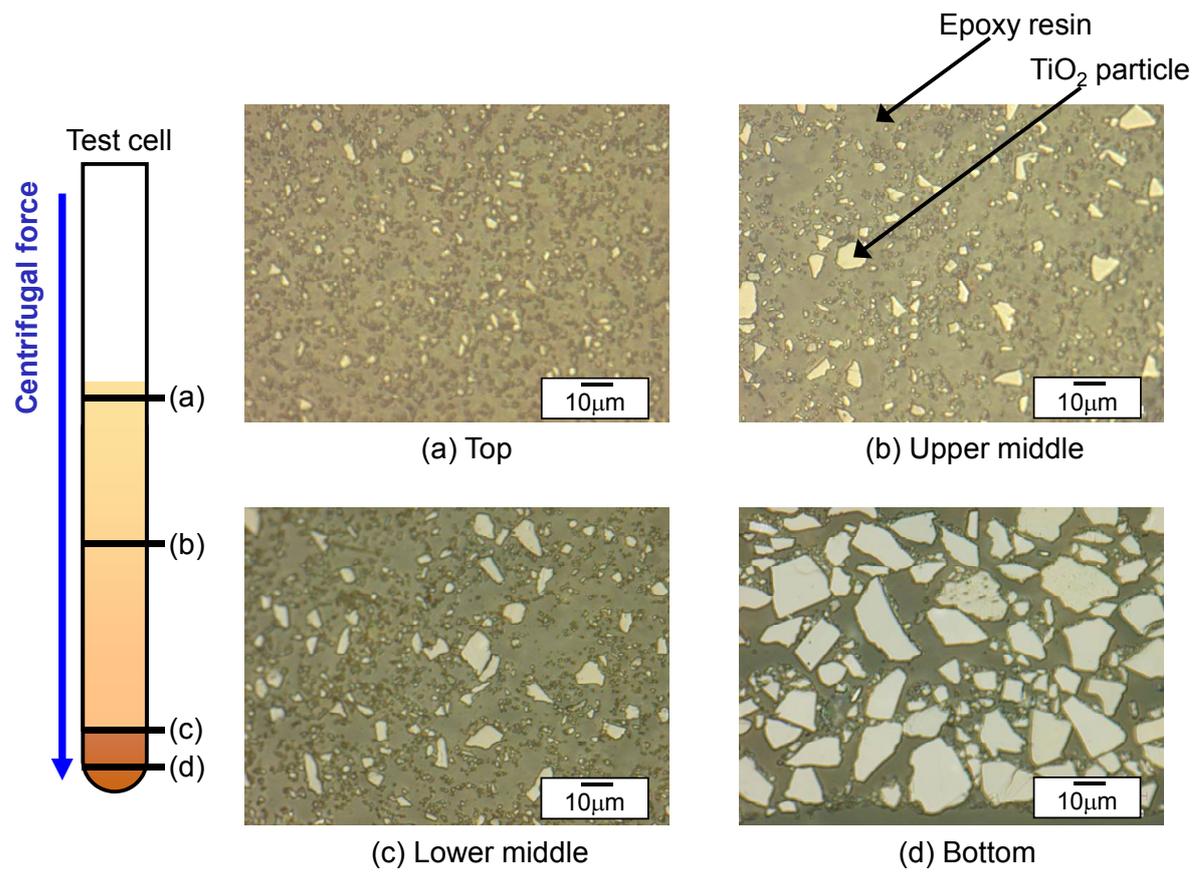


Fig.2.16 Particle density distribution of GHP-FGM sample (A-5).

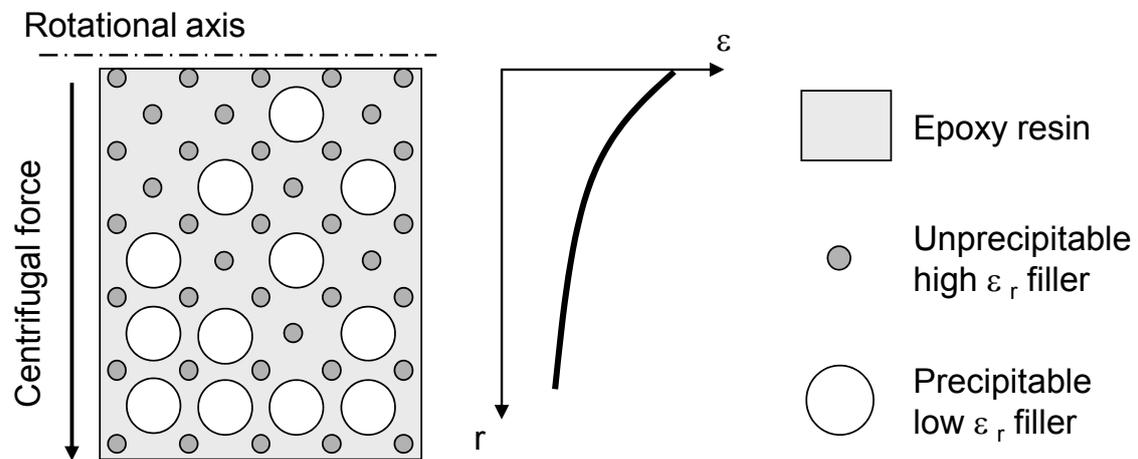


Fig.2.17 Concept of GLP-FGM.

Table 2.5 Condition of GLP-FGM fabrication.

Sample number	Centrifuging conditions		Filler (Mean diameter [μm])	Loading (Volume ratio of fillers vs. epoxy) [vol%]
	Force [G]	Time duration of centrifuging [min]		
C-1	4100	120	TiO ₂ (0.59) and Crystal SiO ₂ (5.89)	TiO ₂ : 30 Crystal SiO ₂ : 60
C-2		240		TiO ₂ : 40 Crystal SiO ₂ : 60
C-3	10000			TiO ₂ : 40 Crystal SiO ₂ : 60

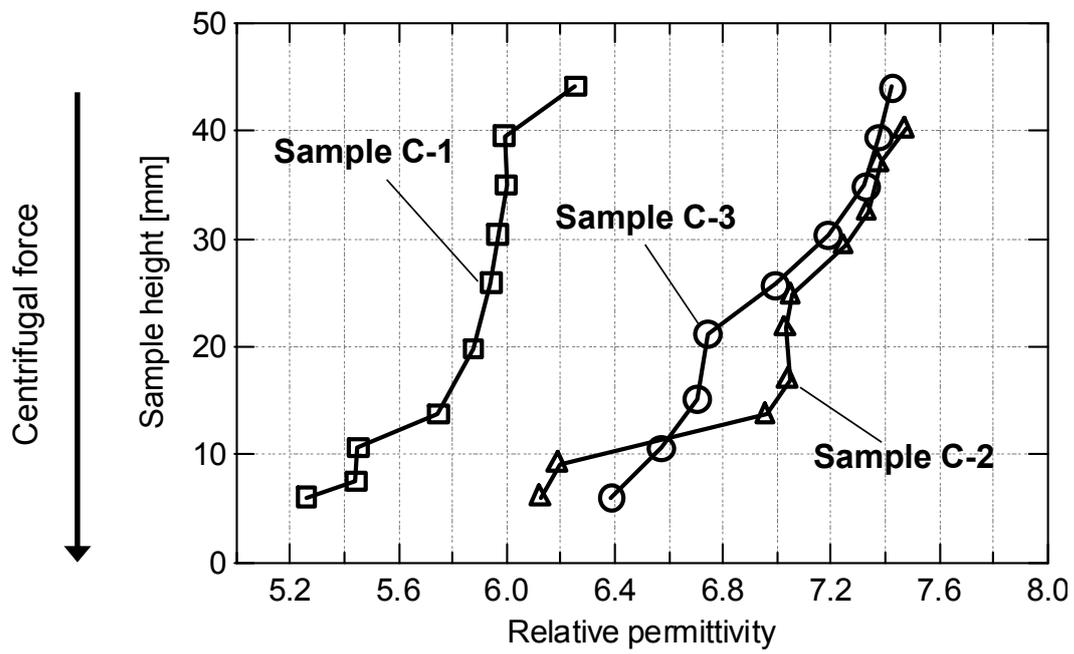


Fig.2.18 Permittivity distribution of GLP-FGM samples.

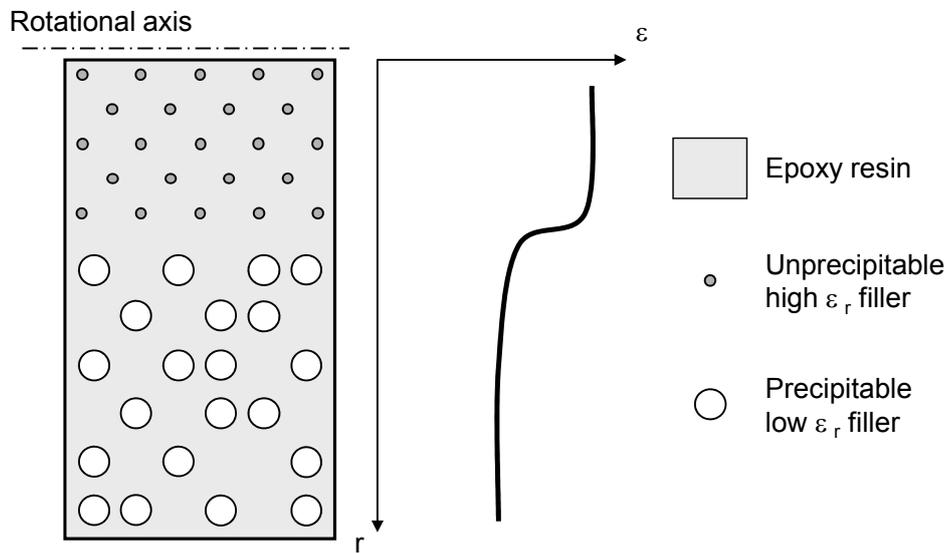
項の GHP-FGM の結果も合わせて、GLP-FGM においても誘電性粒子の材料および充填率、遠心条件を変化させることにより、作製する傾斜分布の誘電率の範囲や傾斜分布の分布形態を制御することが可能となると考えられる。

2.4.3 U 字型誘電率分布を持つ FGM

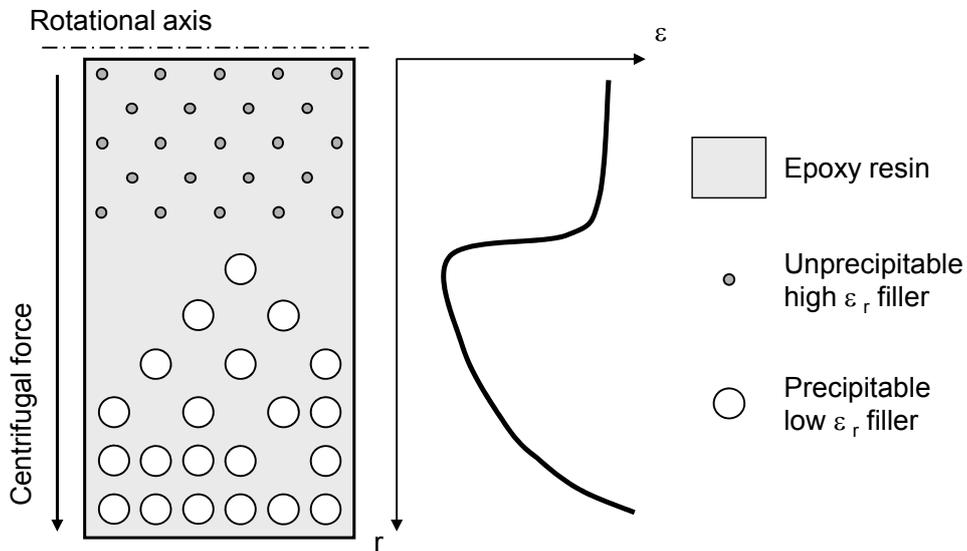
スペーサ界面電界緩和型 FGM として、遠心方向に U 字型に誘電率が分布する FGM の制御技術について検討する。U 字型誘電率 FGM の実現方法として、小粒径と大粒径の高誘電率粒子を 2 積層状に充填し、大粒径の高誘電率粒子のみ偏在化する遠心力を付加することにより、誘電率分布を制御する方法を提案する。その作製コンセプトを図 2.19 に示す。図 2.19(a)のように、サンプル上部に遠心力によって偏在化しにくい小粒径の高誘電率粒子を充填し、サンプル下部に遠心力によって偏在化しやすい大粒径の高誘電率粒子を充填する。そこに遠心力を付加することにより、図 2.19(b)のように、大粒径の粒子のみを選択的に偏在化させる。これにより、サンプル中央部では高誘電率粒子の密度が低くなるため、誘電率は低くなると考えられる。また、サンプル下部では高誘電率粒子の密度が高くなるため誘電率は高くなると考えられる。このとき、サンプル上部では小粒径の高誘電率粒子の偏在化が顕著に起こらず誘電率は変化しないため、U 字型誘電率分布が実現可能と考えられる。

以上で述べたコンセプトに基づき、U 字型誘電率分布作製に用いる材料を選定した。小粒径の粒子として平均粒径 $0.59 \mu\text{m}$ 、比誘電率 114 の酸化チタンを、大粒径の粒子として平均粒径 $4.0 \mu\text{m}$ 、比誘電率 9.3 のアルミナを用いた。作製条件を表 2.5 に、注型条件図と作製サンプルの外観を図 2.20 に示す。

作製したサンプルの誘電率分布を図 2.21, 図 2.22 に示す。図 2.21 より、Sample H-1 と Sample H-2 の誘電率分布はほぼ同様であることから、Sample H-2 の遠心条件では高誘電率粒子はほとんど偏在化しないと考えられる。しかし、遠心付



(a) Before application of centrifugal force.

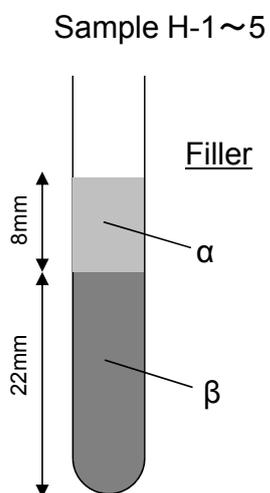


(b) After application of centrifugal force.

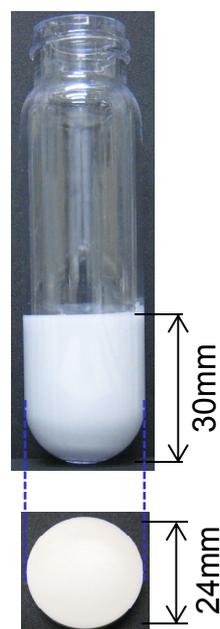
Fig.2.19 Concept of fabricating FGM with U-shape permittivity distribution.

Table 2.6 Fabricating condition of FGM with U-shape permittivity distribution.

Sample number	Centrifuging conditions		Filler (Mean diameter [μm])	Loading (Volume ratio of fillers vs. epoxy) [vol%]
	Force [G]	Time duration of centrifuging [min]		
H-1	No operation		α filler: TiO_2 (0.59)	α filler: 40
H-2	500	5		
H-3		30	β filler: Al_2O_3 (4.0)	β filler: 80
H-4	3000	5		
H-5		10		



(a) Casting conditions



(b) Overview

Fig.2.20 Casting conditions and overview of the sample of FGM with U-shape permittivity distribution.

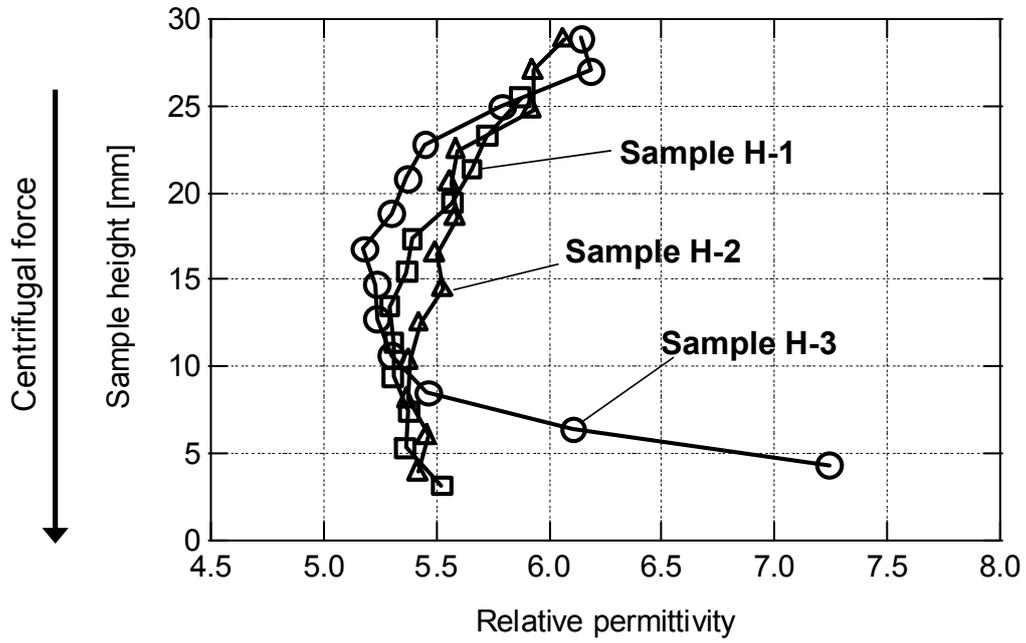


Fig.2.21 Permittivity distribution of the samples with U-shape (500G).

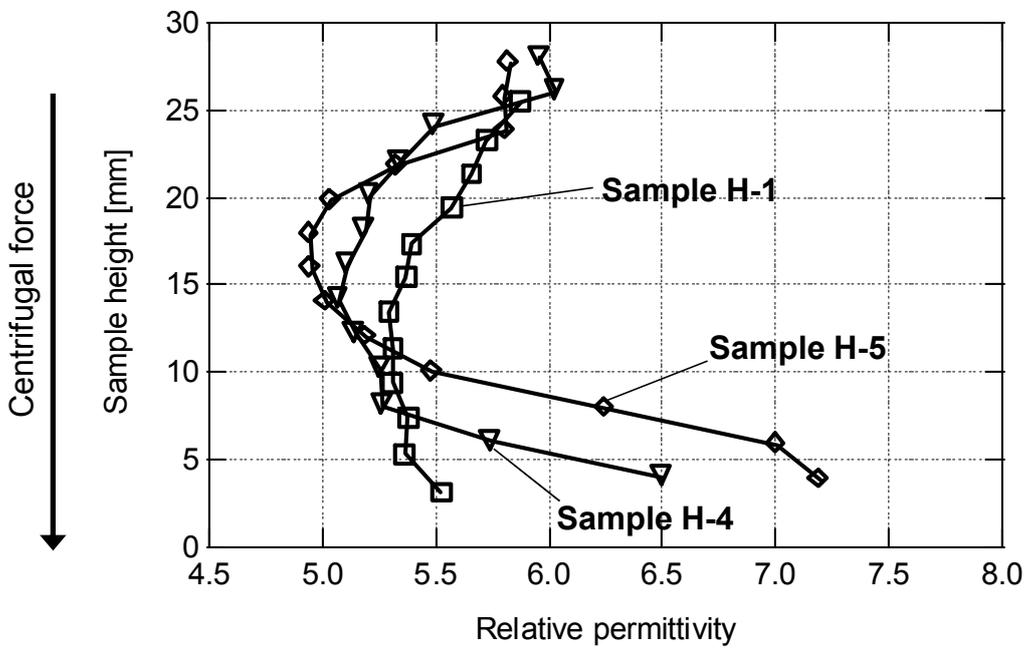


Fig.2.22 Permittivity distribution of the samples with U-shape (3000G).

加時間を 30 分と長くすることにより (Sample H-3), 高誘電率粒子が偏在化したため U 字型誘電率分布が実現している. さらに, Sample H-2 と図 2.22 中の Sample H-4 との比較により, 同じ遠心力付加時間でも, 遠心力を大きくすることによって U 字型誘電率分布を実現することが可能である. さらに, 遠心力の大きさおよびその付加時間をともに大きくしたサンプル (Sample H-5) が, 最も広い U 字型分布の誘電率幅を有することがわかった. 以上より, 本節で提案した誘電率分布の制御手法を用いることにより U 字型誘電率分布を持つ FGM の作製を実現し, 遠心条件によって様々な U 字型形状を制御できることを明らかにした.

次に, 作製したサンプルの粒子の偏在化を評価するため, 走査電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) によってサンプル断面の拡大画像を取得した. 断面観察には Sample H-3 を選定し, サンプル上部から 1, 3, 5, 8, 13 番目のスライス試料を用いた. SEM 観察に用いた試料を図 2.23 に示す. なお, 各観察試料は下記の理由により選定した.

- ・ Point 1 . . . 誘電率が高い点
- ・ Point 3 . . . 2 階層の界面付近 (サンプル上部側)
- ・ Point 5 . . . 2 階層の界面付近 (サンプル下部側)
- ・ Point 8 . . . 誘電率が低い点
- ・ Point 13 . . . 誘電率が高い点

観察したサンプル断面の SEM 写真を図 2.24 に示す. 図中で黒い部分はエポキシ樹脂を, 不定形の白い部分は酸化チタン粒子を, 球形の白い部分はアルミナ粒子をそれぞれ示している. なお, 観察倍率は 1,000 倍とした. また, 断面観察は各観察試料に対して 10 点行い, サンプル断面内では位置によって各充填粒子密度にばらつきが無いことを確認した. 同図において, まず不定形粒子である酸化チタンに着目する. 図 2.23 (a) より Point 1 ではほぼ酸化チタン粒子が占めており, その後 Point 3, Point 5, Point 8, Point 13 とサンプル下部へ行くにし

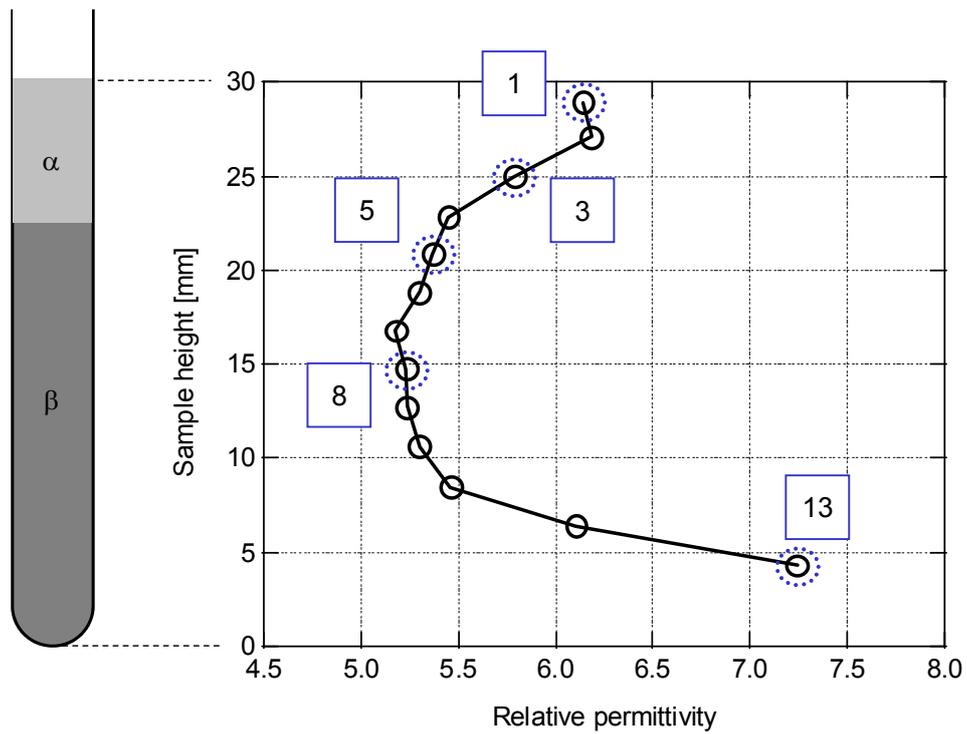


Fig.2.23 Observed points of the section in the sample with U-shape (H-3).

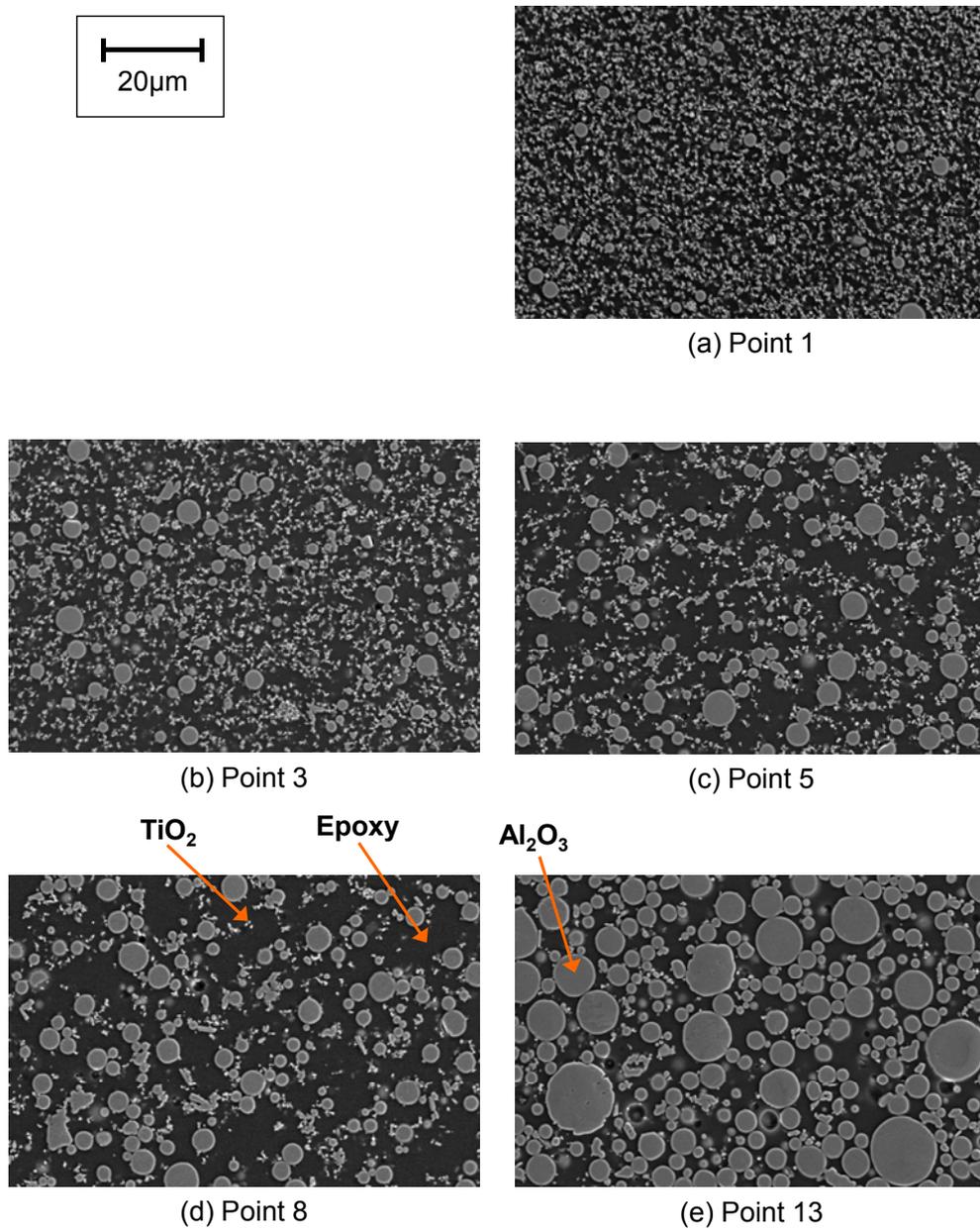


Fig.2.24 Observed image of the section in the samples with U-shape (H-3).

たがって、その密度が低くなっていることがわかる。次に、球形粒子であるアルミナに注目する。酸化チタンの場合とは逆に、サンプル下部へ行くにしたがってその密度が高くなっており、Point 13 ではほぼアルミナ粒子が占めていることが確認できる。

以上より、サンプル中の粒子組成が空間的に連続的に傾斜していることを確認した。また、図 2.23 および図 2.24 より、観察した各試料のアルミナ粒子および酸化チタン粒子の密度と誘電率分布とは対応がとれており、作製した U 字型の誘電率分布 FGM 中の各粒子の挙動を検証することができた。

2.5 まとめ

本章では、FGM の実機器適用に必要とされる誘電率傾斜分布を電界シミュレーションにより検証し、さらに誘電率傾斜分布を持つ FGM 作製技術として、遠心力により充填粒子密度を偏在化させることにより、誘電率分布を制御する技術について提案・検証した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) スペーサ沿面電界を緩和する誘電率分布として、最大電界近傍に高誘電率材料を配し、他の低誘電率材料へ連続的に傾斜させる誘電率分布が有効であることを、電界シミュレーションにより明らかにした。
- (2) スペーサ内部電極界面の電界を緩和する誘電率分布として、界面電界近傍に高誘電率材料を配し、スペーサ内部に低誘電率材料を配した U 字型誘電率分布が有効であることを、電界シミュレーションにより明らかにした。
- (3) スペーサ沿面電界を緩和する FGM として、充填する粒子種類と粒子径、遠心条件を調整することにより、遠心方向に高誘電率化あるいは低誘電率化する誘電率分布を持つ FGM を作製可能であることを明らかにした。
- (4) スペーサ内部電極界面の電界を緩和する FGM として、充填する 2 種類の粒子を層状に積層した後に遠心力を付加することにより、U 字型誘電率分

布を持つ FGM を作製可能であることを明らかにした。

第 2 章の参考文献

- [1] 河野, 宅間 : 「数値電界計算法」, コロナ社, pp.9-12 (1980)
- [2] H. Okubo, H. Shumiya, M. Ito and K. Kato: “Optimization Techniques on Permittivity Distribution in Permittivity Graded Solid Insulators”, IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp.519-522 (2006)
- [3] ティー・アイ・シー編 : 「幅広い分野に展開する傾斜機能材料の作り方と応用」, ティー・アイ・シー, pp.10-12 (2000)
- [4] 渡辺, 福井, 中西, 武田, 山中 : 「遠心力を利用した傾斜機能材料の組成制御」, 機学論 A. 58, 556, pp.240-245 (1992)
- [5] 電気学会 : 「電気絶縁材料の誘電率および誘電正接試験方法通則」, 電気学会 電気規格調査会標準規格, JEC-6150-2000 (2000)

第 3 章 FGM の電気絶縁性能の検証

3.1 まえがき

本章では、ガス絶縁電力機器内で使用されるスペーサに FGM を適用することを想定し、FGM の電気絶縁性能の検証を行う。一般に、SF₆ ガス絶縁開閉装置などの実器設計時においては耐インパルス絶縁性能が重要視される。また、ガス絶縁電力機器内のスペーサの長時間絶縁特性を決定する因子の一つとして、電極/スペーサ界面の電界が挙げられる。そこで、誘電率を空間的に連続的に傾斜させた FGM(GHP-FGM)を適用したスペーサを作製し、SF₆ ガス中における雷インパルス絶縁破壊試験によってその絶縁性能向上効果を実験的に検証する。さらに、U 字型誘電率分布を持つ FGM をスペーサモデルへ適用し、電極/スペーサ界面の電界を緩和する効果が交流長時間絶縁特性に与える影響について、電界解析と長時間 V-t 特性を用いて検討する。

3.2 FGM のインパルス絶縁性能の実験的検証

3.2.1 供試サンプル

FGM のインパルス絶縁性能を検証するサンプルとして、SF₆ ガス中において平行平板電極間を円錐台形スペーサで支持した絶縁系を考える。ここで、上記の絶縁系を構成する際に形成される集中電界の緩和効果を FGM 適用効果として検討する。供試サンプルを図 3.1 に示す。供試サンプルは平行平板電極間に直径 20/40mm、高さ 10mm の円錐台形状スペーサを挟んだモデルであり、GIS スペーサなどの固体誘電体と電極、ガスの 3 重点(TJ : Triple junction)部における電界集中を模擬した。ここでは、FGM スペーササンプルとともに、FGM との比較のために、同一形状で一樣な誘電率分布を持つ Conventional スペーササンプルを作製した。FGM スペーササンプルに用いた誘電率分布は、前章において検討

した最適な誘電率分布の設計指針をもとに、GHP-FGM(SampleA-5)を選定した。遠心力を付加する条件は、サンプル作製に用いたスイングロータⅡに合わせて再度設計した。

両サンプルの作製に用いた母材材料は前章と同じであり、充填粒子には平均粒径 $22.8 \mu\text{m}$ の酸化チタン粒子と平均粒径 $5.89 \mu\text{m}$ の結晶シリカ粒子を用いた。作製条件を表 3.1 に示す。作製した材料を円錐台形状に切り出すことにより、実験用スペーササンプルを作製した。作製したスペーササンプルの外見を図 3.2 に示す。また同条件で作製したスペーササンプルから誘電率分布を測定した結果を図 3.3 に示す。同図より、両サンプルともに所定の誘電率分布を達成していることがわかる。両サンプルの誘電率分布は以下の通りである。

- FGM スペーササンプル： $4 < \epsilon_r < 12$ の連続傾斜分布(GHP-FGM)
- Conventional スペーササンプル： $\epsilon_r = 4$ 一定

ここで、作製した FGM スペーササンプルの適用効果を評価するため電界シミュレーションを行った。計算結果を図 3.4 に示す。同図は両サンプル周囲の電界分布を示している。電界値は電極に 100kV を与えた場合の値とした。同図より、FGM を適用することによって電界集中点である TJ 近傍の電界を低減できることがわかる。これより、作製した FGM スペーサの電界コントロール効果を確認している。

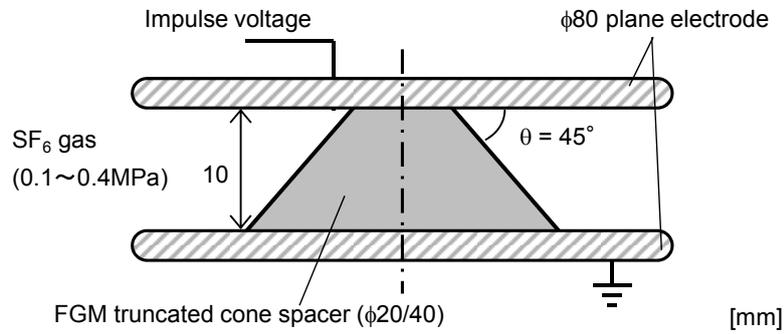


Fig.3.1 Configuration of experimental setup.

Table 3.1 Fabricating conditions of spacer samples.

(a) Applied filler and loading conditions

	Applied filler (Average particle diameter[μm])	Loading (Volume ratio of fillers vs. epoxy) [vol%]
FGM	TiO ₂ (22.8)	30
Conventional	SiO ₂ (5.89)	50

(b) Centrifuging and cut off conditions

	Centrifuging conditions			Cut off condition of Truncated cone spacer
	Force [G]	Time duration of Centrifuging [min]	Radius of centrifuging [mm]	
FGM	4000	600	160	

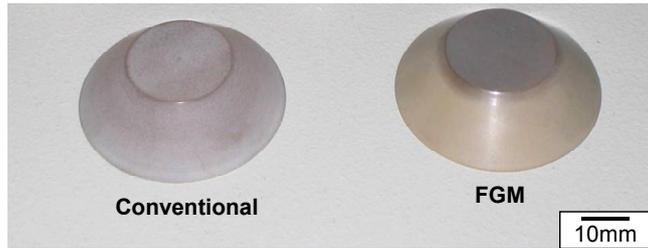


Fig.3.2 Truncated cone spacer samples for impulse breakdown test.

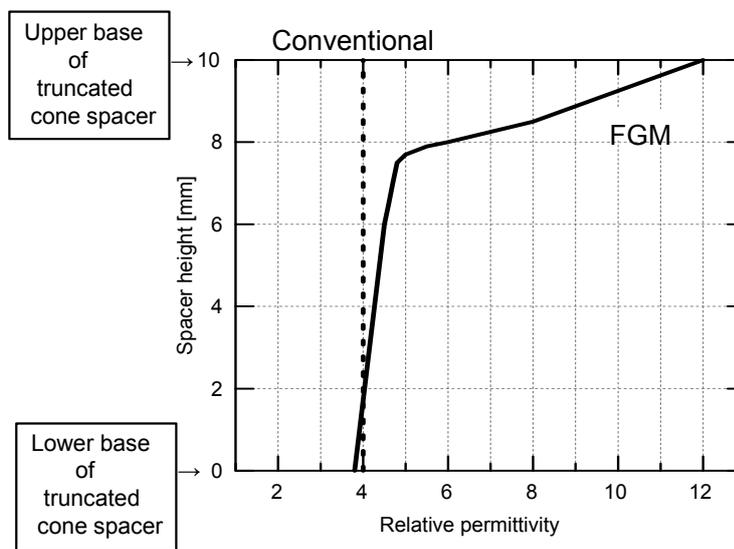


Fig.3.3 Permittivity distribution of truncated cone spacer samples.

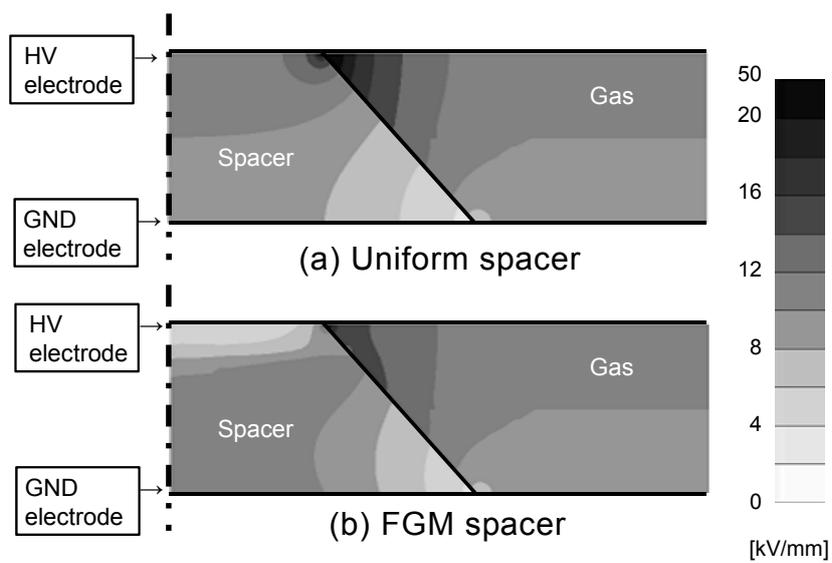


Fig.3.4 Electric field distribution around truncated cone spacer.

3.2.2 実験方法

実験系を図 3.5 に示す。前項で作製した FGM, Conventional の合計 2 種類のスペーササンプルを絶対圧 0.1~0.4MPa の SF₆ ガス中に設置し、正極性および負極性の標準雷インパルス電圧を上昇法に基づき印加して絶縁破壊試験を行った。また、整合抵抗を介した放電電流波形の取得および発光電子増倍管(P.M.T)による光強度波形の取得によって、50pC の検出感度によるインパルス部分放電(PD)測定も併せて行った。

3.2.3 SF₆ ガス中におけるインパルス絶縁破壊特性

実験で得られた絶縁破壊電圧(BDV)を図 3.6 に示す。同図より、正極性と負極性両方のインパルス電圧印加時においても、FGM を適用することにより絶縁破壊電圧を向上できることがわかる。また、同図における●は PD を発生せずに絶縁破壊した場合、▲は PD を発生したら直ちに絶縁破壊した場合を示しており、色で塗りつぶしたものは正極性、白抜きのは負極性の結果(3~6 回の平均値、エラーバーは最大値と最小値)を示している。これより、FGM スペーササンプルはすべての実験において PD を発生せず直ちに BD に至っていることがわかる。

また、図 3.7 に FGM スペーササンプルと Conventional スペーササンプルとの BDV の比を示す。同図より、正極性と負極性両方のインパルス電圧印加時においても、FGM の適用によって BDV を向上でき、特に正極性においては、その向上効果は高気圧領域においてより顕著になることがわかる。特に、従来材料で弱点と考えられる正極性インパルス電圧印加時において BDV を最大 78% (0.3MPa)改善できることがわかる。これらの特性は、FGM 適用によって電界集中点近傍の電界強度を改善できた結果、放電の開始が抑制されたためと考えられる。また、負極性においては、高気圧領域において BDV 向上効果が小さくなっている。これは、高気圧領域において、電極表面の微小突起先端から発生す

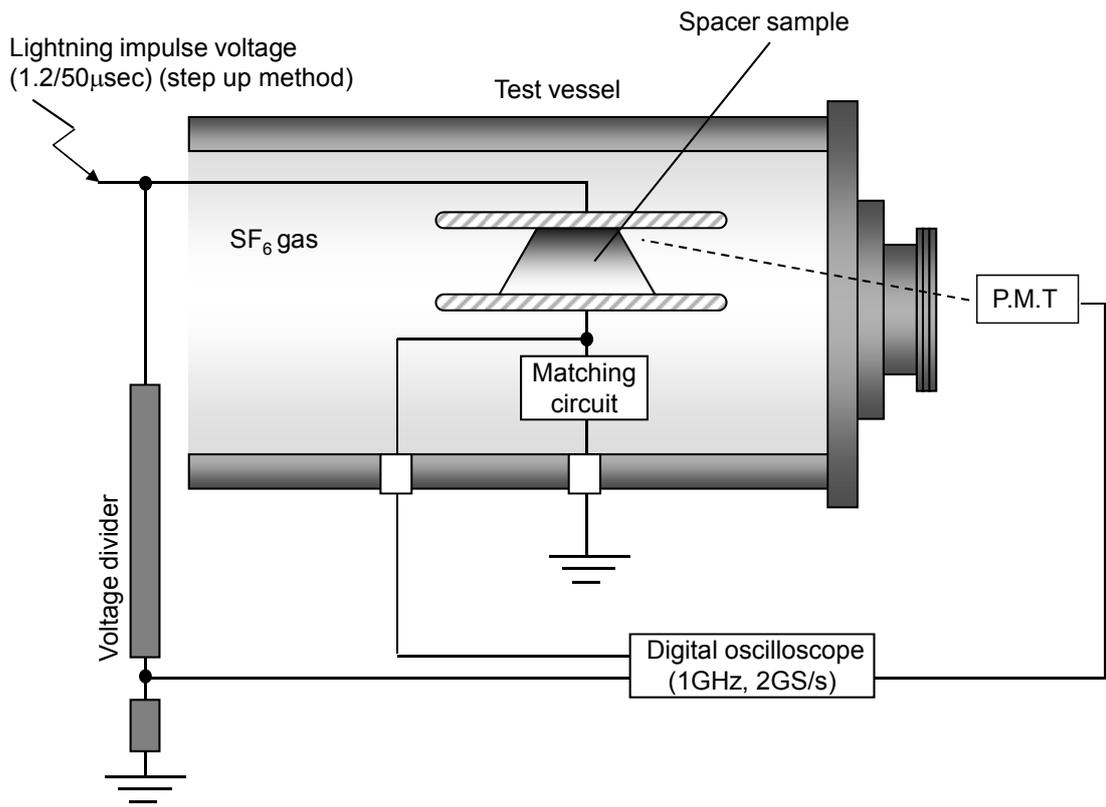


Fig.3.5 Experimental setup of breakdown test.

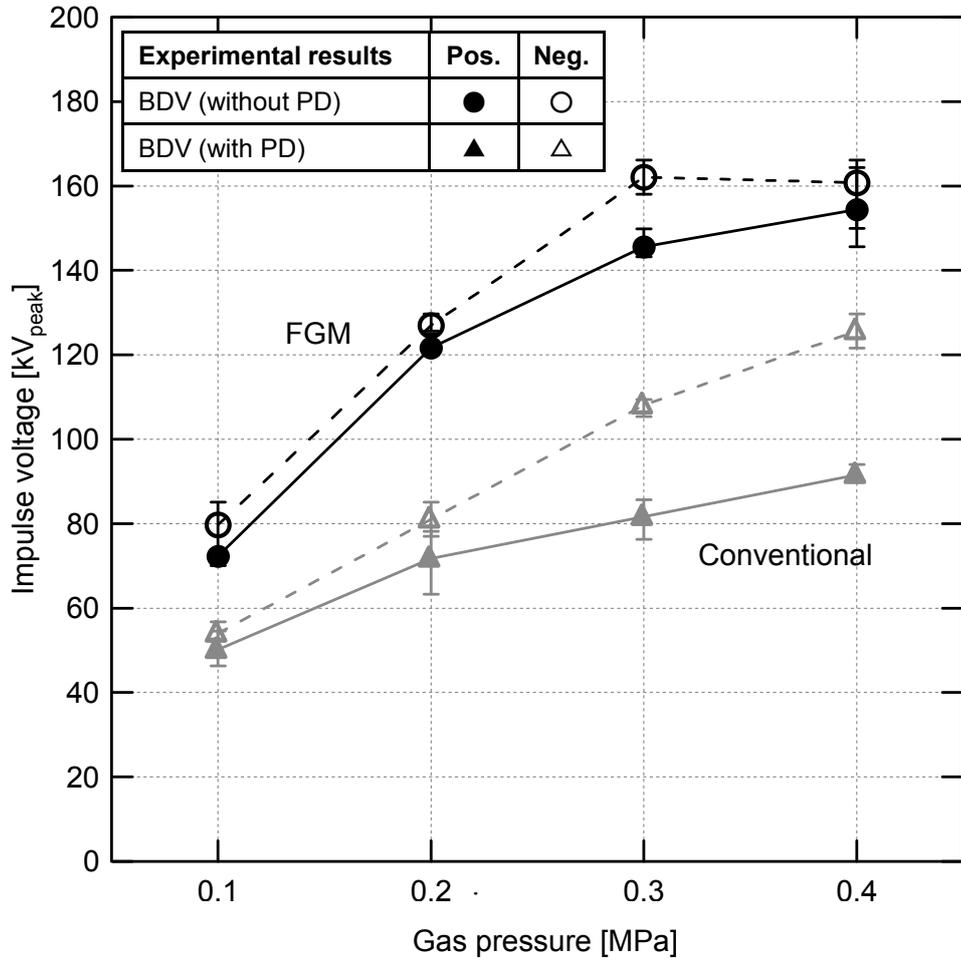


Fig.3.6 Insulation performance in SF₆ gas applied FGM under impulse conditions.

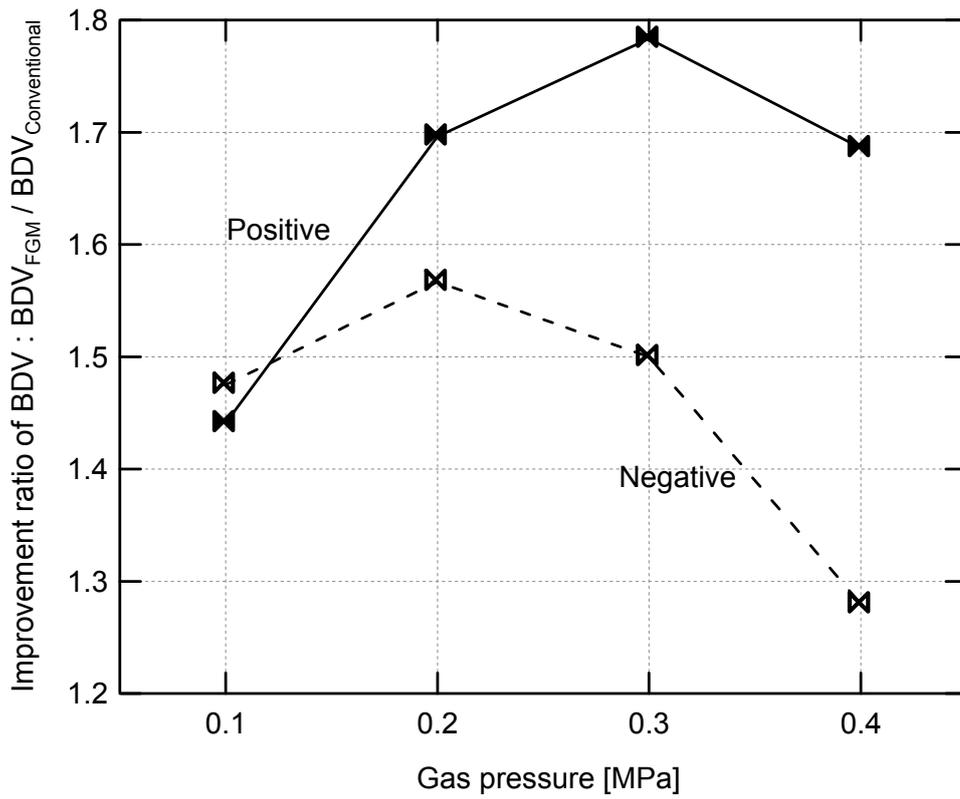


Fig.3.7 Improvement ratio of BDV ($BDV_{FGM} / BDV_{Conventional}$).

る電界電子放出の影響が顕著に表れたと考えられる。しかしながら、高気圧化により局所的な弱点が顕在化したとしても FGM の BDV 向上効果は得ることができると言える。

3.3 FGM の長時間絶縁性能の解析的検証

3.3.1 長時間 V-t 特性

送変電機器の信頼性において、長時間交流課電によるスペーサ材料内部の絶縁劣化特性は重要であり、絶縁破壊電圧と破壊時間(V-t)特性や、絶縁破壊電界と破壊時間(E-t)特性によって評価される。E-t 特性は式(4.1)で表され、エポキシ樹脂にセラミックス粒子を充填した複合材料の n 値が 8 ~ 20 であることが実験的に得られている^[1]。

$$E = E_{t=0} * t^{-1/n} \quad \dots (3.1)$$

そこで本節では、エポキシコンポジット材料の E-t 特性の傾き(n)と長時間絶縁破壊電圧を主に決定する電極/スペーサ界面の最大電界を用いて、FGM スペーサの長時間絶縁性能を式(3.2)より推定した。

$$t_{FGM} = t_{Uniform} * (E_{FGM} / E_{Uniform})^{-n} \quad \dots (3.2)$$

図 3.8 にその概念図を示し、具体的な手順を以下に示す。

- (1) FGM および Uniform スペーサ($\epsilon_r = 4$)の電極/スペーサ界面における最大電界(E_{op})を電界シミュレーションより取得する。
- (2) 式(3.2)より、FGM スペーサ適用による絶縁寿命時間 t を計算する。ここで n 値の代表値として 16 を用いる。

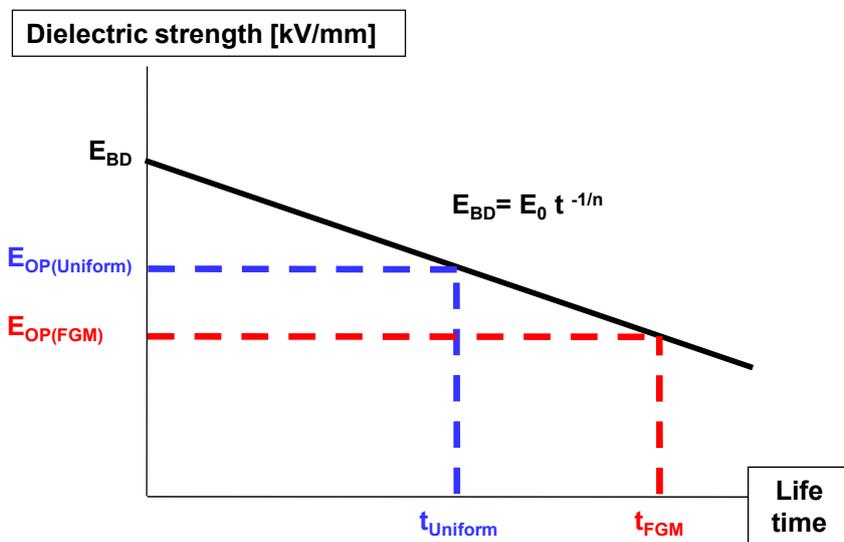


Fig.3.8 Schematic illustration of the life time curve of electrical insulation for spacer material.

3.3.2 FGM スペーサの絶縁寿命推定

上記の手法により、U字型誘電率分布を持つ FGM を平行平板コンデンサモデル(model-1)へ適用した場合の長時間絶縁性能を推定する。平行平板コンデンサモデルのギャップ長は 25mm である。コンデンサに与えた誘電率分布を図 3.9 に示す。また、与えた誘電率分布は、前章の図 2.22 の誘電率分布の高さ 4mm から上部側へ 29mm の範囲を上下反転した、誘電率幅 5.2~7.2 の分布である。

表 3.2 に電極表面上の電界値と、その平等電界値による規格値、FGM 適用による絶縁寿命延長効果を示す。両図表より、FGM の適用により電極界面の電界が緩和できていることが確かめられる。FGM 適用による電界緩和率は、高電圧電極側界面において 23%、接地電極側界面において 8%である。さらに、接地電極界面の電界は、高電圧電極側より高いため、絶縁寿命に関わると考えられる。そこで、接地電極界面の電界を用いて(3.2)式より絶縁寿命時間を計算した。平行平板コンデンサモデルに FGM を適用することにより、FGM は誘電率一定の材料に比べて、4.1 倍の絶縁寿命延長効果が得られることが明らかになった。

次に、コーンスペーサやディスクスペーサモデルへ U字型誘電率分布を持つ FGM を適用した場合の長時間絶縁性能を検討する。適用したスペーサモデル(model-2, 3)およびスペーサに与えた誘電率分布を図 3.10 に示す。なお、FGM スペーサに与えた誘電率分布は、図 3.9 の FGM サンプルの誘電率分布の高さ 4mm から 29mm の範囲を、同軸スペーサモデルのギャップ長 60mm に拡大して与えた。

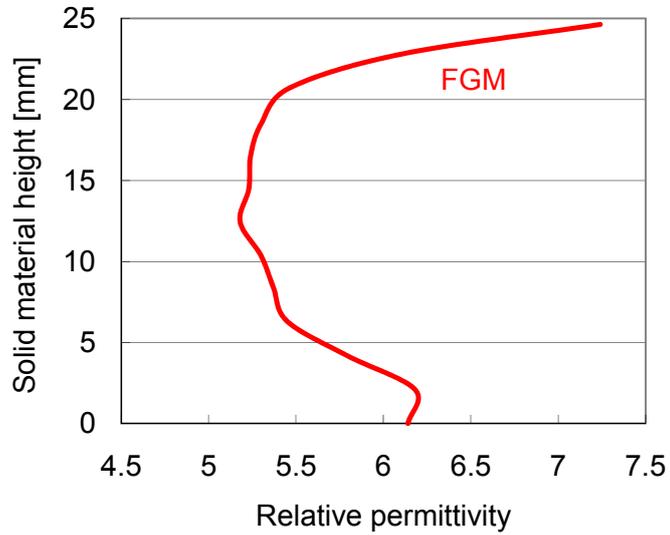
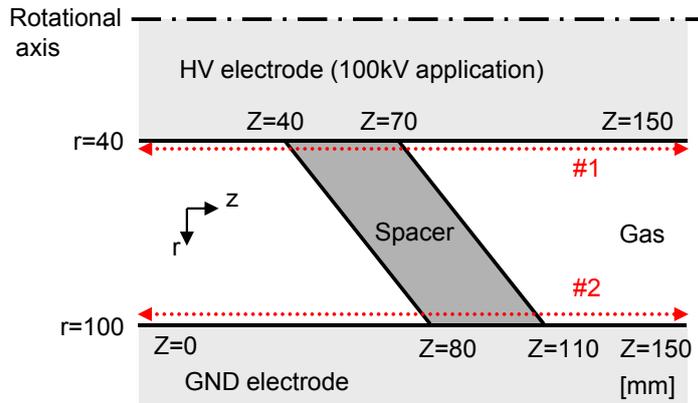


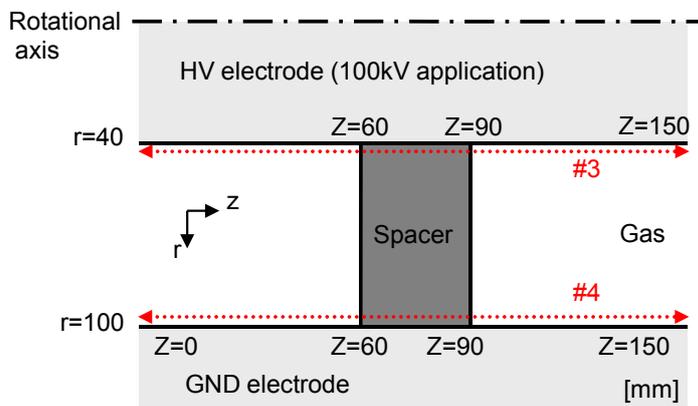
Fig.3.9 Permittivity distribution of the solid spacer between parallel electrodes (model-1).

Table 3.2 Electric field strength at electrode surface distribution of model-1 and Life time by introduction of the U-shape FGM.

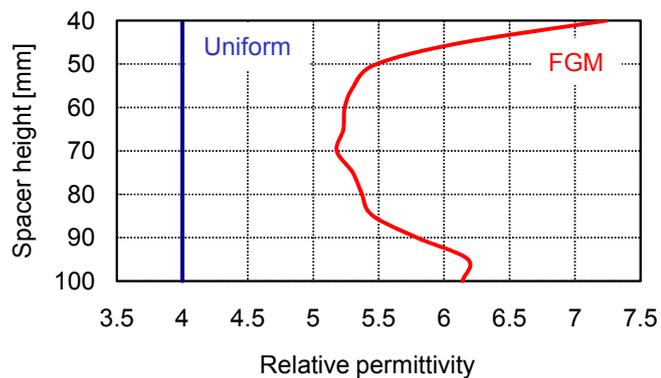
	E_{FGM} [kV/mm]	$E_{FGM} / E_{uniform}$	$t_{FGM} / t_{uniform}$
Electric field strength at HV electrode surface	3.1	0.77	
Electric field strength at GND electrode surface	3.7	0.92	4.1



(a) Calculation model for cone spacer (model-2)



(b) Calculation model for disk spacer (model-3)

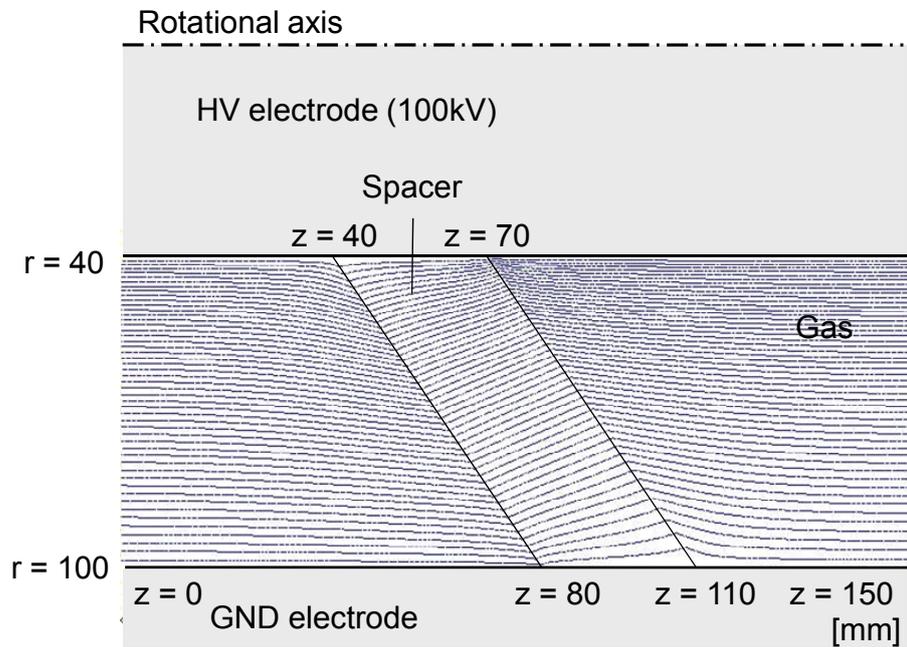


(c) Permittivity distribution of the spacer (model-2,3)

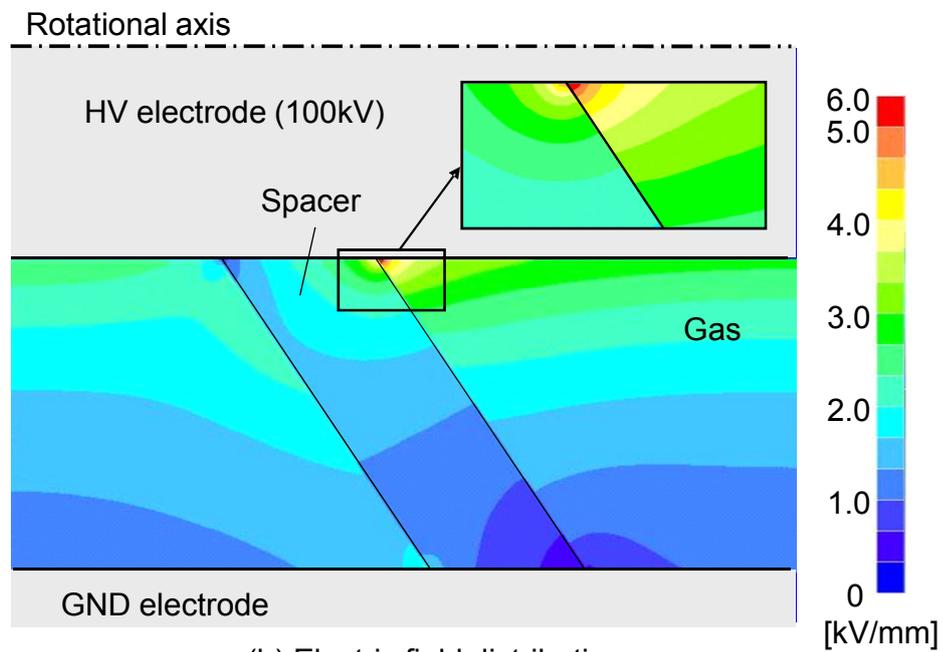
Fig.3.10 Calculation model of solid spacer between coaxial electrodes (model-2,3).

コーンスペーサモデル(model-2)に FGM スペーサと Uniform スペーサをそれぞれ適用した場合について、スペーサ周囲の電位分布および電界分布を図 3.11 と図 3.12 にそれぞれ示す。同図より、FGM をコーンスペーサモデルへ適用することによって、電極/スペーサ界面の電界が低減されていることがわかる。ここで、図 3.10(a)に示す path #1(高電圧電極側), #2(接地電極側)の電極表面上電界分布を図 3.13 に示す。さらに電極/スペーサ界面における最大電界値、FGM 適用による絶縁寿命延長効果を表 3.3 に示す。両図表より、FGM の適用により電極/スペーサ界面における最大電界値が、高電圧電極側、接地電極側でそれぞれ 8 %, 2 % の低減効果であることがわかった。さらに、電界値が高い高電圧電極/スペーサ界面電界(path #1)を用いて絶縁寿命時間を計算した。コーンスペーサモデルに FGM を適用することにより、誘電率一定のスペーサ材料に比べて、4.4 倍の絶縁寿命延長効果が得られることが明らかになった。

ディスクスペーサモデル(model-3)に FGM スペーサと Uniform スペーサをそれぞれ適用した場合について、ディスクスペーサ周囲の電位分布および電界分布を図 3.14 と図 3.15 にそれぞれ示す。ここで、図 3.10(b)に示す path #3(高電圧電極側), #4(接地電極側)の電極表面上電界分布を図 3.16 に示す。さらに電極/スペーサ界面における最大電界値を表 3.4 に示す。両図表より、FGM の適用により電極/スペーサ界面における最大電界値が、高電圧電極側、接地電極側でそれぞれ 19 %, 7 % の電界低減効果であることが分かった。さらに、電界値が高い高電圧電極/スペーサ界面電界(path #3)を用いて絶縁寿命時間を計算した。ディスクスペーサモデルに FGM を適用することにより、誘電率一定のスペーサ材料に比べて、32.2 倍の絶縁寿命延長効果が得られることが明らかになった。

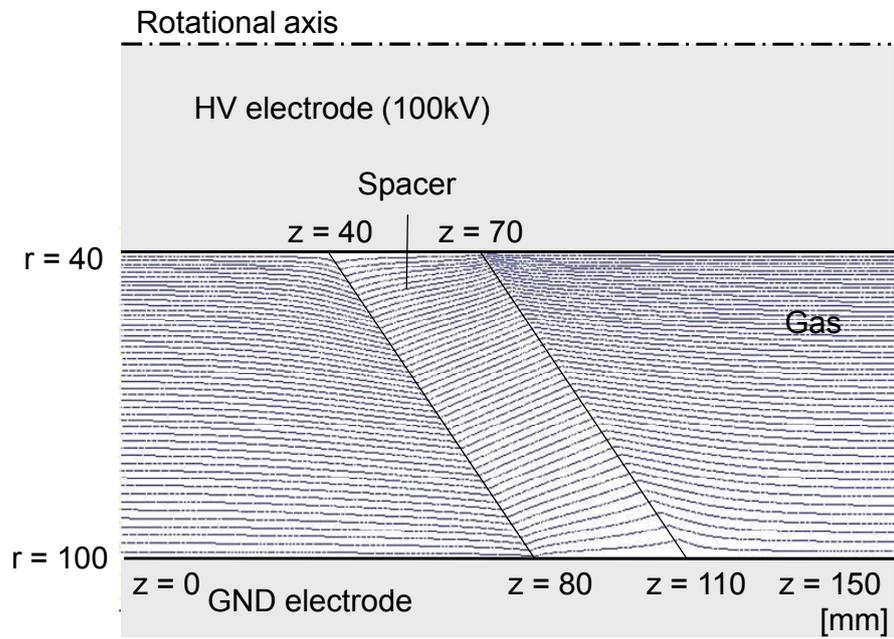


(a) Potential distribution

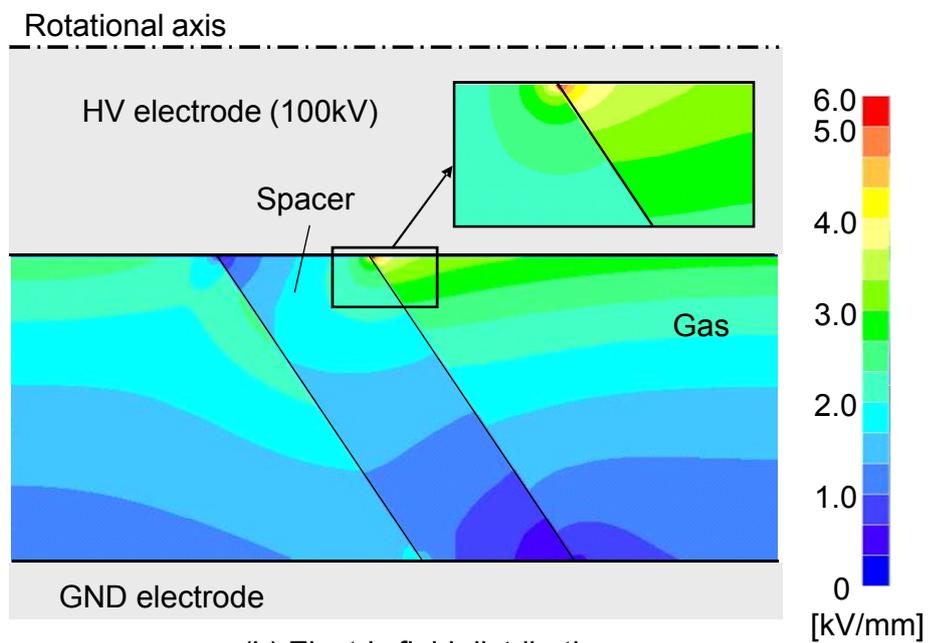


(b) Electric field distribution

Fig.3.11 Potential and electric field distribution of cone spacer (model-2) by introduction of uniform spacer.



(a) Potential distribution



(b) Electric field distribution

Fig.3.12 Potential and electric field distribution of cone spacer (model-2) by introduction of FGM spacer.

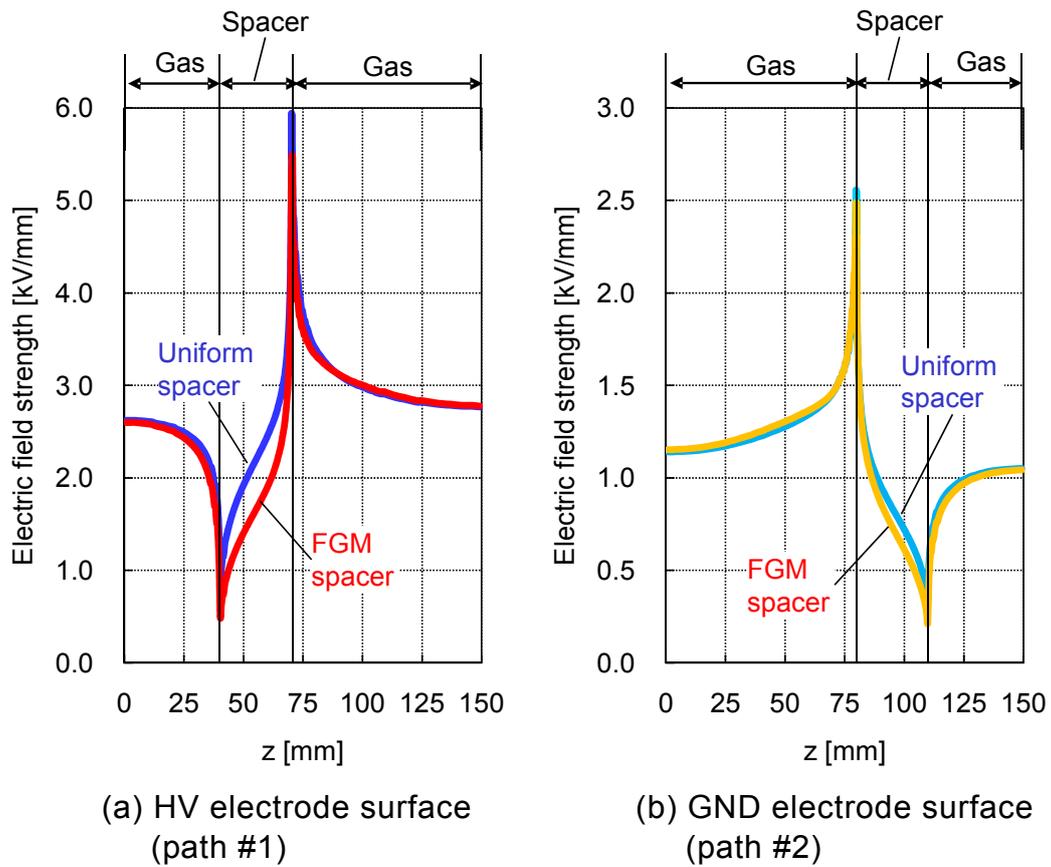
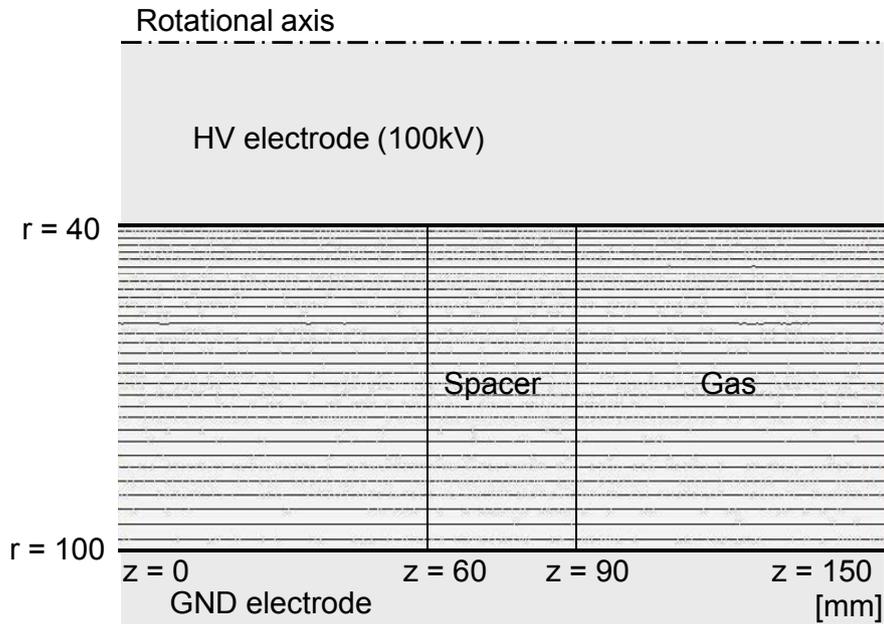


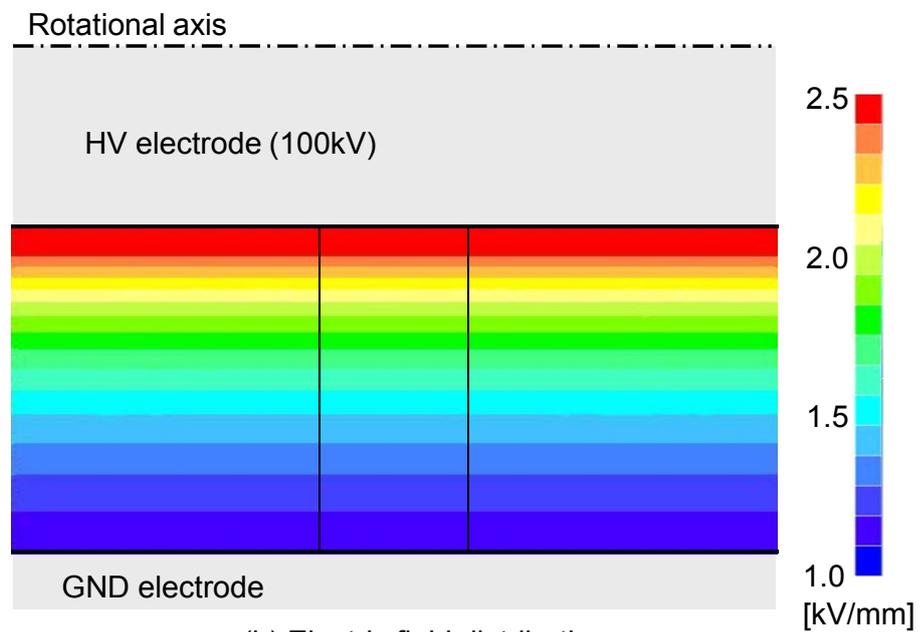
Fig.3.13 Electric field distribution along electrode surfaces (model-2).

Table 3.3 Maximum electric field strength on the electrode surface (model-2).

	E_{\max} [kV/mm]		$E_{\max}/E_{\max(\text{Uni})}$		$t_{\max}/t_{\max(\text{Uni})}$	
	#1	#2	#1	#2	#1	#2
Uniform	5.97	2.55	1	1	1	
U-shape FGM	5.49	2.49	0.92	0.98	4.4	

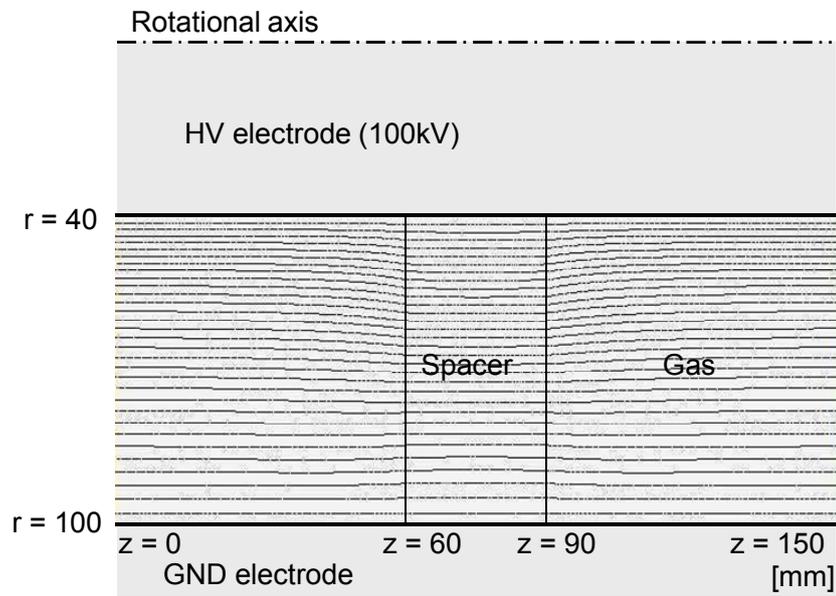


(a) Potential distribution

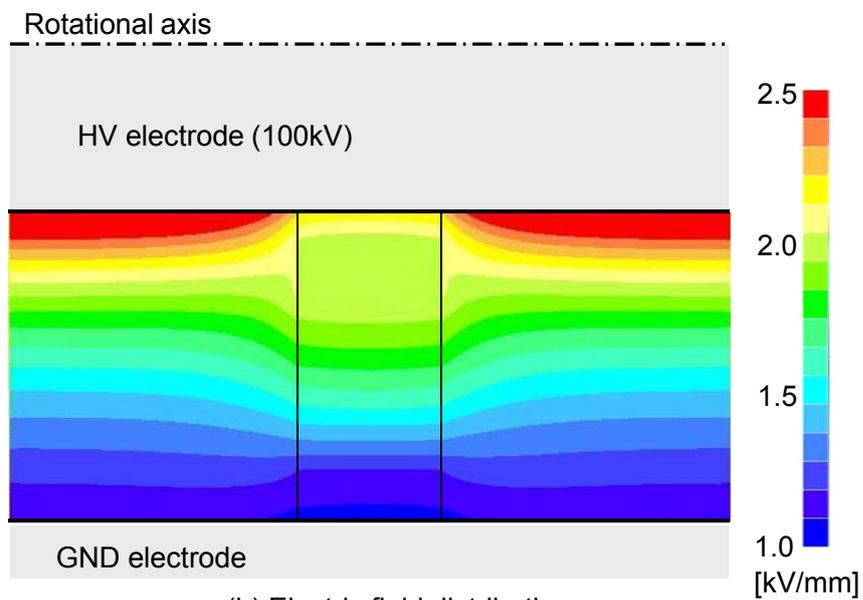


(b) Electric field distribution

Fig.3.14 Potential and electric field distribution of disk spacer (model-3) by introduction of uniform spacer.



(a) Potential distribution



(b) Electric field distribution

Fig.3.15 Potential and electric field distribution of disk spacer (model-3) by introduction of FGM spacer.

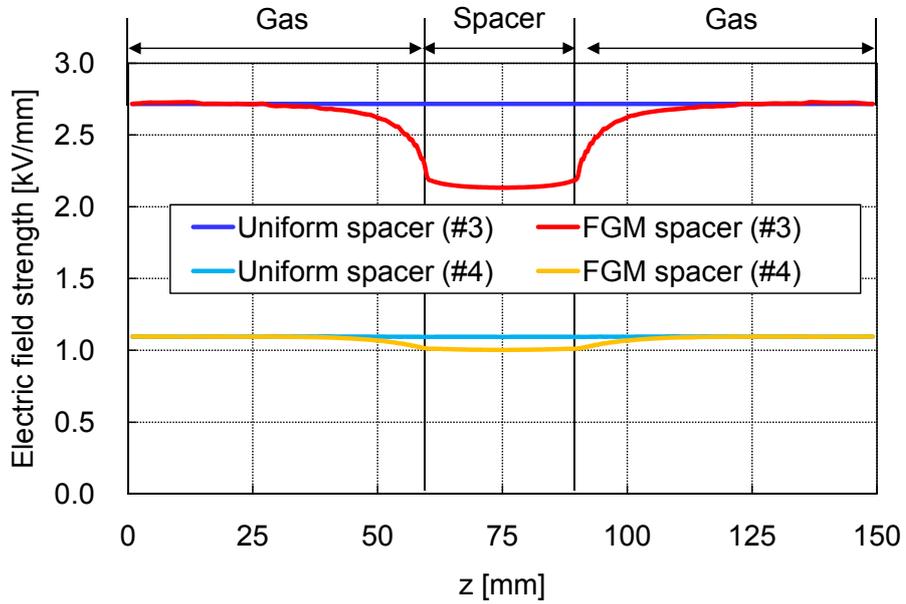


Fig.3.16 Electric field distribution along electrode surfaces (model-3).

Table 3.4 Maximum electric field strength on the electrode surface (model-3).

Path	E_{\max} [kV/mm]		$E_{\max}/E_{\max(\text{Uni})}$		$t_{\max}/t_{\max(\text{Uni})}$	
	#3	#4	#3	#4	#3	#4
Uniform	2.72	1.09	1	1	1	
U-shape FGM	2.19	1.01	0.81	0.93	32.2	

3.4 まとめ

ガス絶縁電力機器内で使用されるスペーサに FGM を適用した場合の、FGM スペーサの電気絶縁性能を検証した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 誘電率を連続的に傾斜させた FGM を適用した円錐台形状スペーサを 10mm ギャップ級で作製することができた。
- (2) 作製した FGM スペーサの 0.1~0.4MPa における SF₆ ガス中インパルス絶縁破壊特性を実験的に検証した。スペーサの誘電率を連続的に傾斜させることより、絶縁破壊電圧が最大 78% 向上することを明らかにした。
- (3) 作製した U 字型誘電率分布を持つ FGM は、平行平板コンデンサモデル、ディスクスペーサモデル、コーンスペーサモデルのいずれのスペーサモデルに適用しても、固体絶縁材料劣化の支配要因である電極/スペーサ界面の電界を緩和することができ、スペーサの電気絶縁寿命が延長可能であることを明らかにした。

第 3 章の参考文献

- [1] CIGRE WG 15.03: “LONG-TERM PERFORMANCE OF SF₆ INSULATED SYSTEMS”, CIGRE Report 15-301, 2002.

第4章 ナノコンポジットにおけるナノ粒子分散技術の開発

4.1 まえがき

本研究では、固体絶縁材料の材料特性を向上する新しい複合材料技術として、電力機器で多く用いられるエポキシ樹脂にナノサイズのアルミナ粒子を充填したナノコンポジットの材料開発を行う。ナノ粒子は、その重さに対して歴大な表面積を持つことから凝集しやすく、異なる製造プロセスによる粒子分散性の違いがナノコンポジットの特性に影響を与える。本章では、ナノ粒子を母材中で高度に分散する方法として、超音波と遠心力を用いたナノ粒子分散技術を提案し、エポキシ/アルミナナノコンポジットに適用する。さらに、作製した材料における内部断面のSEM画像解析と粒子充填率測定により、ナノ粒子分散効果を定量的に評価する。

4.2 ナノ粒子分散技術の開発

4.2.1 超音波と遠心力によるナノ粒子分散技術

本研究では、高いナノ粒子分散性を実現し、かつナノ粒子分散性を制御する技術として、超音波と遠心力を用いた方法を提案する。図4.1に超音波と遠心力の分散効果イメージを示す。まず超音波によりナノ粒子の凝集(凝集体)を解砕し、続いて残存した凝集体を遠心分離することにより高い分散状態を作ることが期待できる。この分散効果イメージは、粒度分布を用いて図4.2のように示すことができる。超音波により全体の粒度分布を小粒径化し、遠心力によって凝集体の最大粒径を小さくすることが可能であると考えられる。特に、超音波の照射によりマイクロサイズとサブマイクロサイズの凝集体を有する粒度分布は、一次粒子の分布に近づくため狭い分布になる。

4.2.2 エポキシ/アルミナナノコンポジットの作製プロセス

超音波と遠心力によるナノ粒子分散技術を用いてエポキシ/アルミナナノコンポジット(NC)を作製した。NCの作製材料には、母材にエポキシ樹脂、硬化剤に酸無水物系、充填材にアルミナナノ粒子を用いた。これらの主な材料特性を表4.1に示す。アルミナナノ粒子の平均粒径は31 nmであり、図4.3にその粒度分布を示す。アルミナナノ粒子は全体積に対して0.5 vol%充填し、さらにシランカップリング剤をエポキシ樹脂に対して1 wt%添加した。

超音波により凝集体を解砕するため、超音波照射装置を導入した。概観および主な仕様を図4.4に示す。また、残存した凝集体を遠心分離するため、高速遠心機を導入した。概観および主な仕様を図4.5に示す。

NCの作製プロセスを図4.6に示す。

- (1) エポキシ樹脂に硬化剤と硬化促進剤を配合し、攪拌を行う。
- (2) 上記混合液にナノ粒子とシランカップリング剤を配合し、攪拌を行う。
- (3) 超音波を照射した後、遠心分離を行う。
- (4) 遠心分離後に、沈殿部分を混合液から取り除き、再度攪拌を行う。
- (5) 真空脱泡を行った後、熱硬化させる。

作製の際には、表4.2に示すような超音波照射時間、遠心加速度、遠心付加時間、遠心時の遠心機槽内温度を変化させた。このときの超音波の照射周波数は40 kHz、振動振幅は13.0 μm である。また、上記(4)で再度攪拌を行う理由は、遠心分離後の粒子密度分布を均一化し、エポキシ樹脂分子の配向の可能性をなくすためである。図4.7に作製した無充填エポキシサンプルとNCサンプルの概観を示す。サンプル形状は厚み10mm、直径50mmである。同図において、N_Cbは粒子分散性の悪いNCであり、N_U30/C12は粒子分散性の良いNCである。両NCサンプルは、ほぼ同充填率であるにも関わらず、粒子分散性の良いNCは透明性が高いことがわかる。これは、NC特有の光学的特性を示している^[1]。

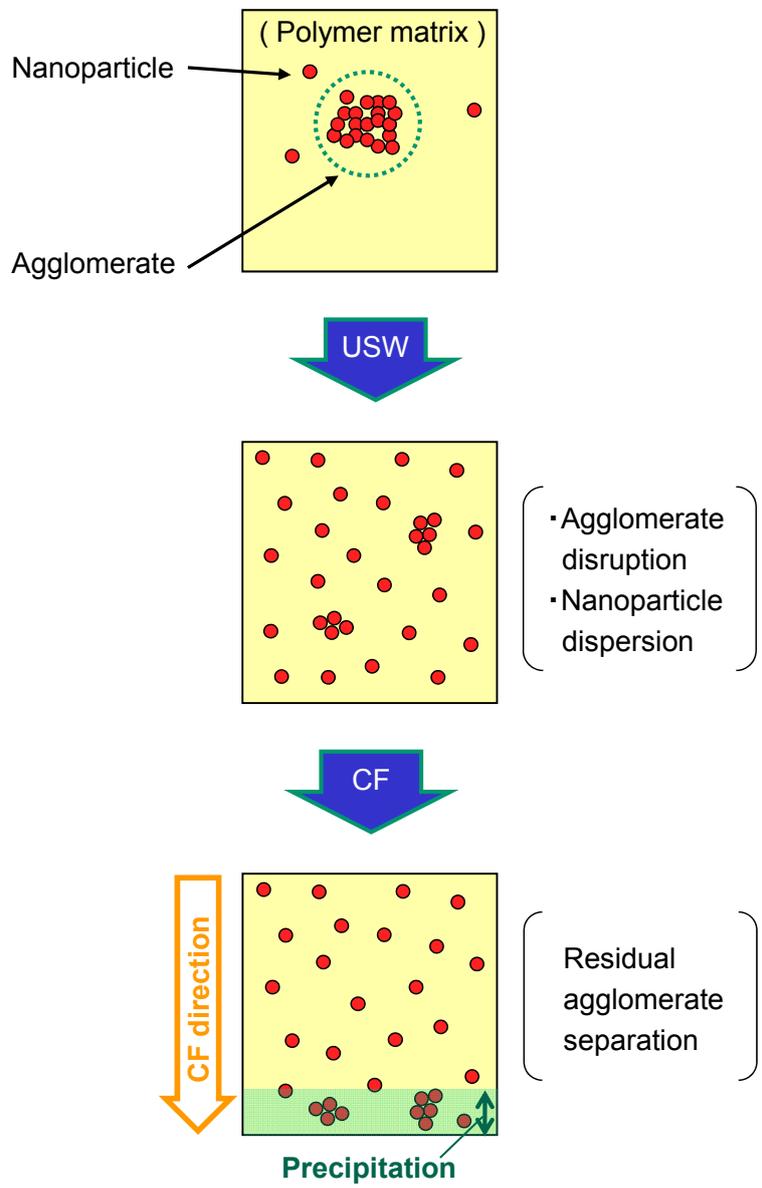


Fig.4.1 Schematic illustration of particle dispersion effect by application of ultrasonic wave (USW) and centrifugal force (CF).

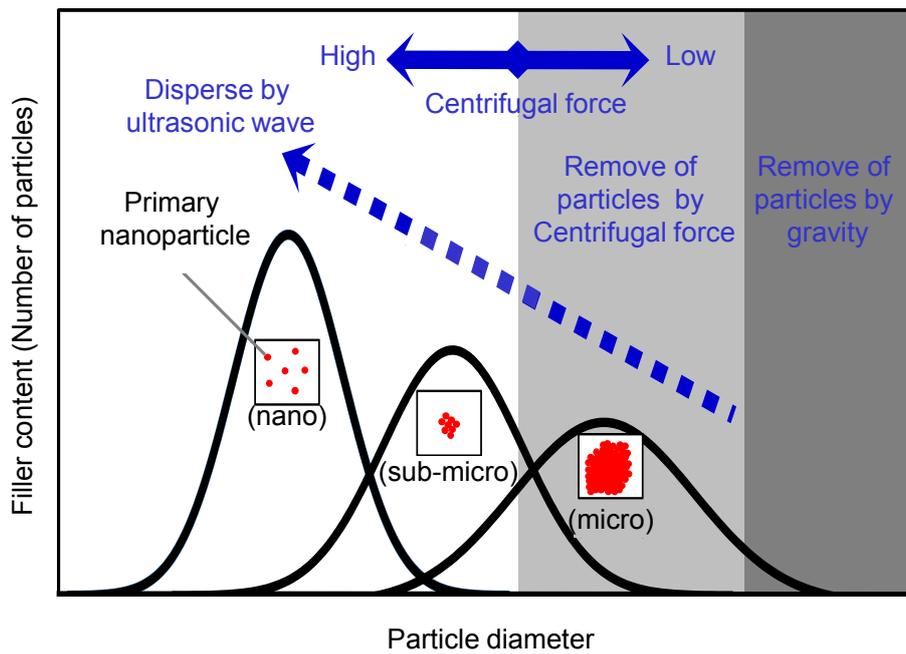


Fig.4.2 Schematic Illustration of improving dispersibility by ultrasonic wave and centrifugal force.

Table.4.1 Specifications of applied materials for epoxy/alumina nanocomposite.

	Epoxy	Hardener	Filler
Chemical structure	Bisphenol-A epoxy resin	Anhydride-type	Al ₂ O ₃
Specific gravity [g/ml]	1.17	1.21	3.95
Particle shape	-		Spherical
Average diameter of particles [nm]	-		31

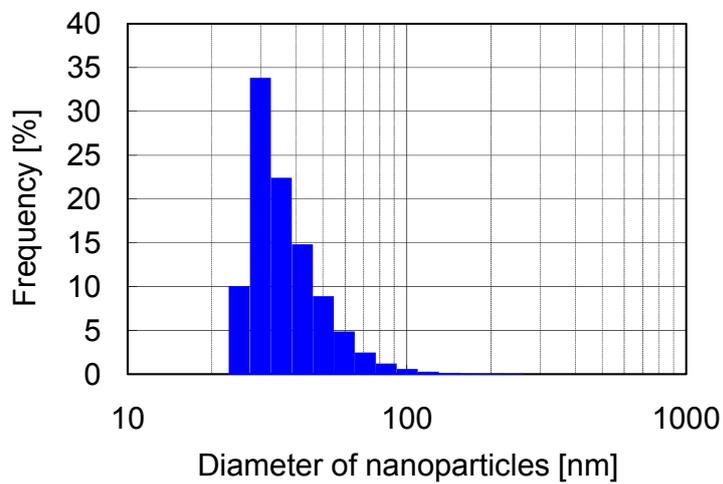


Fig.4.3 Particle distribution of alumina nanoparticles with an average diameter of 31nm.



主な仕様

最大処理量	250ml
周波数	40kHz
振幅	100段階 (3.5~22.5 μ m)

Fig.4.4 Ultrasonic dispersion machine.



主な仕様

最大処理量	3000ml
速度制御	220段階 (100~22000rpm)
槽内温度調節(冷却機能)	-20~40 $^{\circ}$ C
使用温湿度	10~40 $^{\circ}$ C 30~85%RH
遠心固定ロータ	スイングロータ
最大遠心力	20700G
ロータ半径	140mm
最大処理量	50ml cell x 4

Fig.4.5 Centrifugal machine.

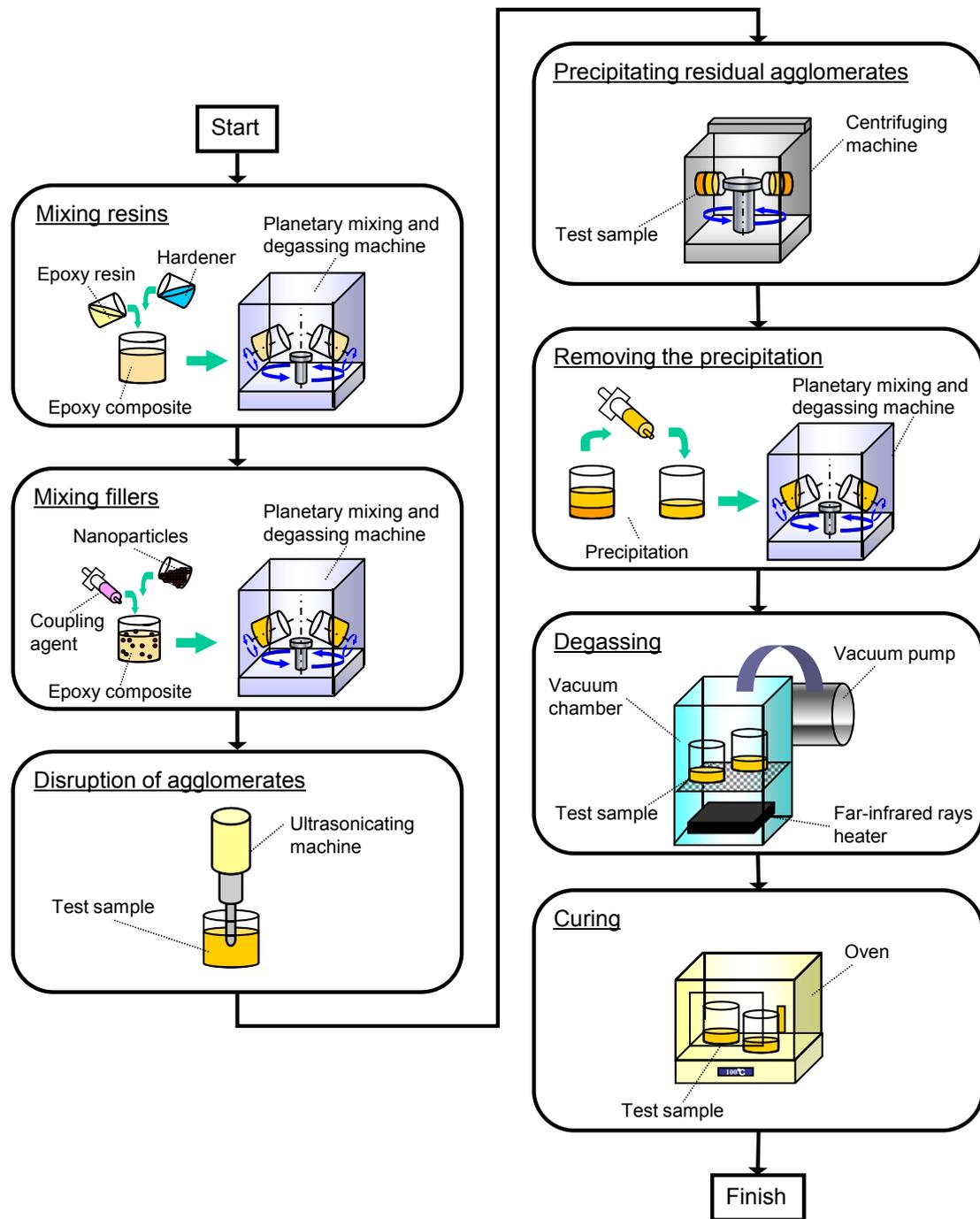


Table.4.6 Fabrication process of NC.

Table.4.2 Application conditions of ultrasonic wave and centrifugal force.

Specimens	Ultrasonic wave conditions	Centrifugal force conditions		
	Duration	Force	Duration	Temperature
N_MM	No operation	1 G	-	-
N_Ca		200 G	1 hour	20 °C
N_Cb		2,000 G		
N_Cc		20,000 G		
N_U1	1 min	1 G	-	-
N_U1/C1		20,000 G	1 hour	47°C
N_U1/C12			12 hour	
N_U5	5 min	1 G	-	-
N_U5/C1		20,000 G	1 hour	47°C
N_U5/C12			12 hour	
N_U30	30 min	1 G	-	-
N_U30/C1L		20,000 G	1 hour	20 °C
N_U30/C12H				47°C
N_U30/C3			3 hour	
N_U30/C6			6 hour	
N_U30/C9			9 hour	
N_U30/C12			12 hour	

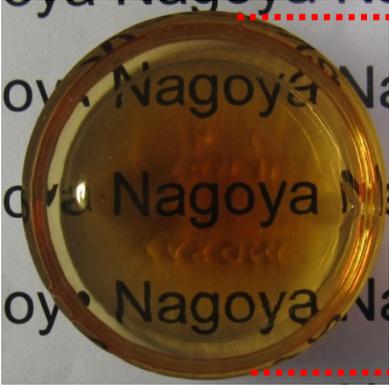
<p>Unfilled epoxy specimen</p>	 <p>A circular, transparent epoxy specimen is shown. A red dashed line indicates its diameter, and a red double-headed arrow on the right indicates a height of 50mm.</p>
<p>NC specimen (N_Cb) (Filler content = 0.25 vol%)</p>	 <p>A circular, opaque, light yellow specimen is shown.</p>
<p>NC specimen (N_U30/C12) (Filler content = 0.26 vol%)</p>	 <p>A circular, opaque, light yellow specimen is shown.</p>

Table.4.7 Overview of fabricated specimens.

4.2.3 ナノ粒子分散性の評価技術

作製した NC サンプルのナノ粒子分散性を、走査電子顕微鏡 (SEM) 画像と粒子充填率から定量的に評価した。以下にその方法の概要を示す。

サンプル内部断面の SEM 画像を解析することにより、微視的な観点からナノ粒子分散性を定量的に評価した。SEM 画像において、ナノ粒子分散性を表すパラメータとして凝集体の最大サイズ(凝集最大サイズ)に注目した。凝集最大サイズは、SEM 画像上の凝集体断面の最大径と同じと仮定し、画像解析により抽出した。不定形な凝集体断面の最大径は、面積が同じ円の直径として求めた^[2]。また、椿らによる、マイクロサイズ粒子の粒度分布を画像解析から求めた分布とレーザー散乱法から求めた粒度分布を比較した結果^[2]を踏まえて、画像解析による測定誤差が 5%以下になるように、10,000 個以上の凝集体を測定した。

粒子充填率を測定することにより、巨視的な観点からナノ粒子分散性を定量的に評価した。特に、遠心分離後の粒子充填率に注目した。図 4.8 に、粒子充填率による粒子分散性の評価方法を示す。図 4.8(a)において、凝集体が存在する NC に、遠心力を付加することにより凝集体は沈殿する。その結果、試料上部における粒子充填率は、遠心力付加前に比べて減少する。これにより、凝集体の存在を評価することができる。さらに、図 4.8(b)において、超音波を照射することにより、凝集体は解砕し分散粒子が増加する。そのため、遠心力を付加したとしても遠心力付加前に比べて、試料上部における粒子充填率は大きく減少しない。これより、凝集体の解砕と分散粒子の増加を評価することができる。また、粒子充填率は、NC サンプルと無充填エポキシサンプルの比重を測定し、その比率から求めた。

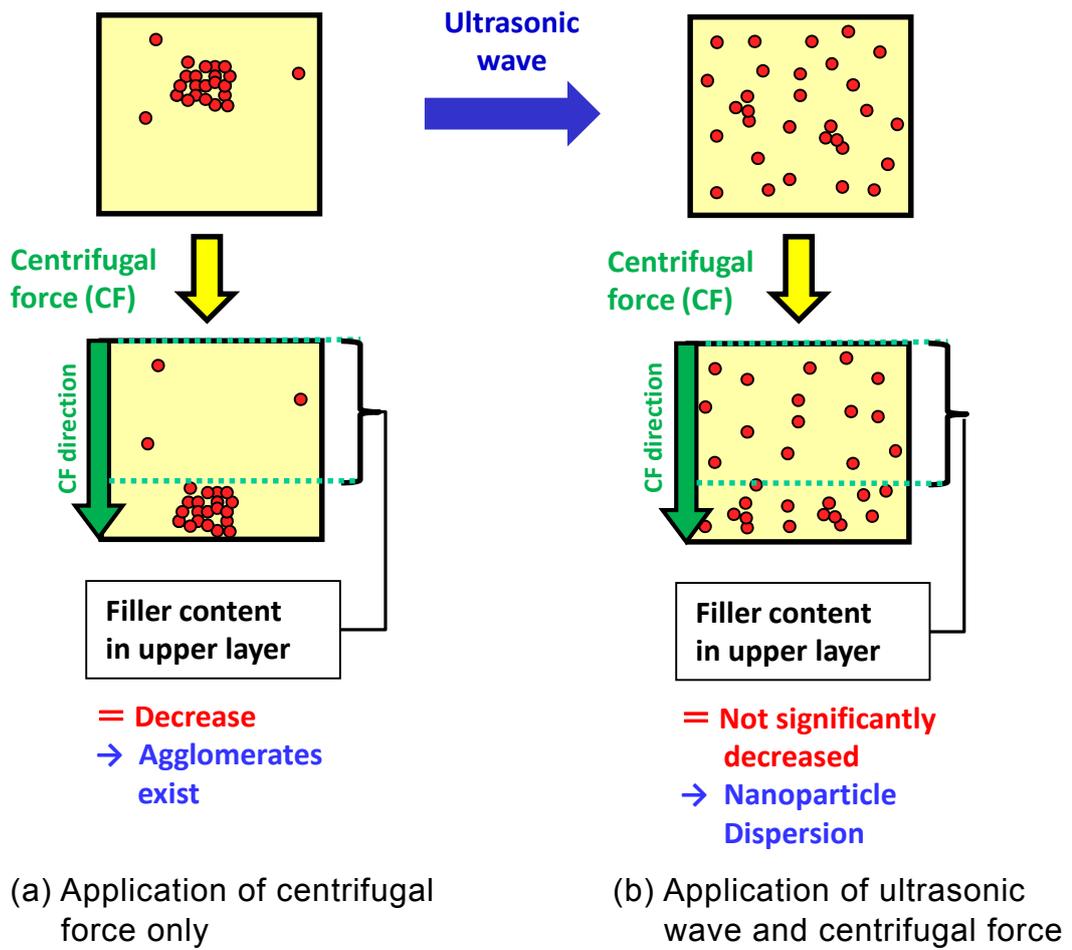


Table.4.8 Relationship of filler content in upper layer of specimens and particle dispersibility.

4.3 超音波と遠心力によるナノ粒子分散効果

4.3.1 ナノ粒子分散性の SEM 観察

図 4.9 に作製した NC サンプルの SEM 画像を示す。白色部分はアルミナ、黒色部分はエポキシ樹脂を示している。1,000 倍の SEM 画像において、超音波照射によりマイクロサイズ凝集体の個数密度が減少し、そこに遠心分離を行うことにより残存するマイクロサイズ凝集体が除去されていることがわかる。また、20,000 倍の SEM 画像において、超音波照射によりナノメートルサイズの粒子の個数密度が増加し、そこに遠心分離を行うことにより残存する数百ナノメートルサイズの凝集体が除去されていることがわかる。以上の観察により、超音波と遠心力によるナノ粒子分散向上効果が定性的に確認できた。次項では、ナノ粒子分散向上効果を凝集最大サイズと粒子充填率を用いて、定量的に評価する。

4.3.2 凝集最大サイズの縮小効果

図 4.10 に、凝集体サイズの超音波照射時間依存性を示す。SEM 画像から解析される凝集体サイズのうち、大きいものから順に 10 個のデータを選択しプロットしている。同図より、超音波のみを照射した凝集最大サイズは、超音波照射時間が長くなると、わずかに縮小する傾向にあることがわかる。これは超音波により凝集体が解砕されたためと考えられる。

図 4.11 に 20°C 中で遠心力を 1 時間付加した場合の凝集最大サイズの遠心加速度依存性を示す。超音波照射の有無にかかわらず、遠心加速度を増すほど凝集最大サイズが小さくなり、遠心加速度 20,000G において 500~900nm まで小さくなることがわかる。ここで同図中における直線は、遠心力下における粘性液体中の凝集体の運動について計算した結果である。凝集体の形状を球形と仮定し、遠心力付加後に残存する凝集最大サイズの大きさを式(4.1)により求めた^[3]。また、同式はエポキシ樹脂の硬化進展に伴う粘度の増加率を考慮に入れている。

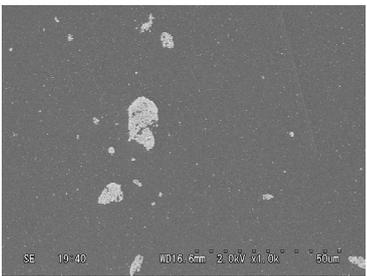
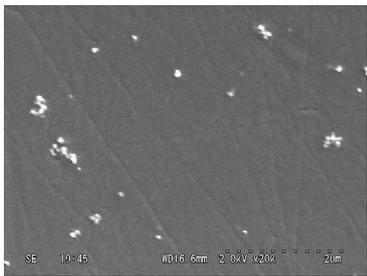
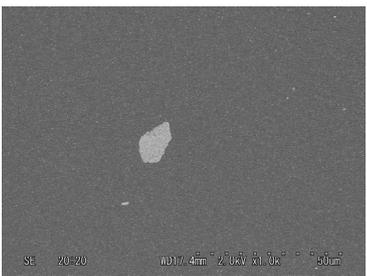
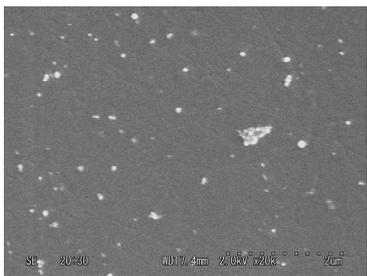
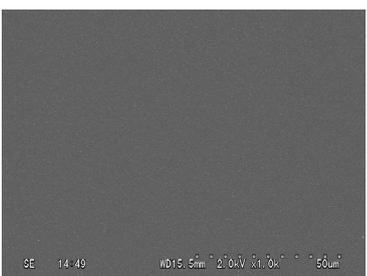
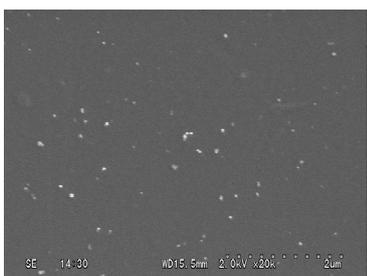
Specimen	USW	CF	x 1,000	x 20,000
N_MM	No operation	No operation		
N_U30	30 min	No operation		
N_U30/C12	30 min	20,000 G / 12hour		

Fig.4.9 SEM micrographs of epoxy/alumina nanocomposite .

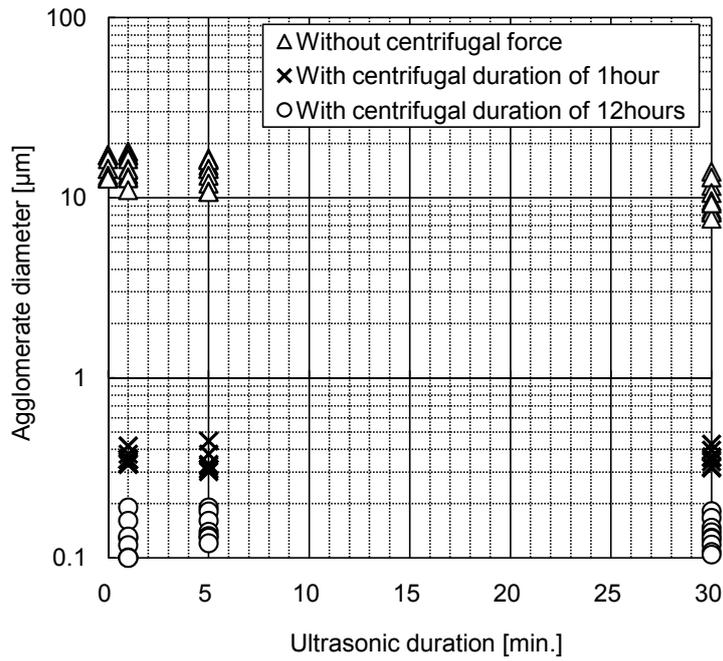


Fig.4.10 Ultrasonic duration characteristics of agglomerate diameter (CF: 20,000 G, 47°C).

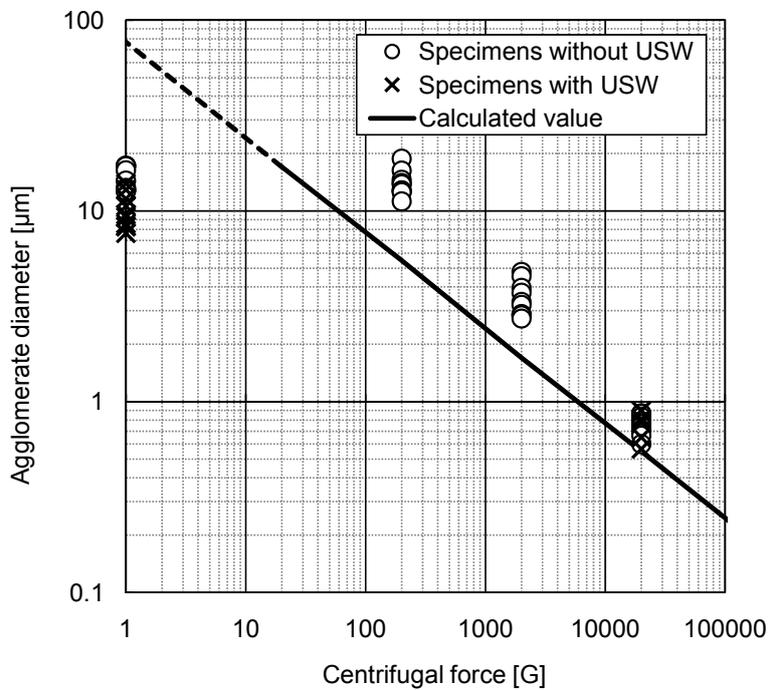


Fig.4.11 Centrifugal force characteristics of agglomerate diameter (USW: 30min, CF: 1 hour, 20°C).

$$D_p^2 = \frac{18\eta_c A}{F\pi^2(\rho_p - \rho_f)(1 - e^{-At})} R_1 \ln \frac{R_1}{R_0} \quad \dots \quad (4.1)$$

ここで D_p は粒子径， η_c は母材の初期粘度， A は硬化に伴う母材粘度の時間増加率， ρ_p と ρ_f は粒子と母材の比重， t は遠心時間， R_1 と R_0 は遠心外半径と遠心内半径， F は R_1 での遠心加速度である．また， A は予備実験により実測している．同図より，計算値と実験値は傾向的に一致しており，遠心加速度を増すほど凝集最大サイズが小さくなることがわかる．これより，10,000G の遠心力を 1 時間付加することにより，凝集最大サイズを 1 μ m 以下にできることがわかる．また，重力場の 1G において実験値が計算値を大きく下回っている．これは，熱硬化前/遠心力付加前にもともと存在している凝集最大サイズが計算値より小さいためと考えられる．

図 4.12 に，凝集体サイズの遠心時間依存性を示す．ここでは，超音波を 30 分照射した後の NC サンプルに，47 $^{\circ}$ C 中で 20,000G の遠心力を付加している．同図より，遠心時間を長くするほど凝集最大サイズが小さくなり，遠心力を 12 時間加えることにより 180nm まで小さくなることがわかる．また，超音波を 1 分，5 分照射した後の NC サンプルに，47 $^{\circ}$ C 中で 20,000G の遠心力を付加した場合の凝集最大サイズも測定を行ったが，超音波照射時間が 30 分の時と顕著な差は見られない．そのことから，凝集最大サイズは主に遠心力の付加条件により決定されることが考えられる．

次に，凝集最大サイズの実験値と計算値の差に注目する．図 4.12 のナノサイズオーダーの凝集最大サイズは，図 4.11 のマイクロサイズオーダーの凝集最大サイズに比べて，実験値と計算値がよく一致している．これは，凝集最大サイズが小さくなるほど，凝集体に内包されるエポキシ量や水分等の不純物が少なくなり式(4.1)式で用いた仮定に近づくため，実験値が計算値に近づいたと考え

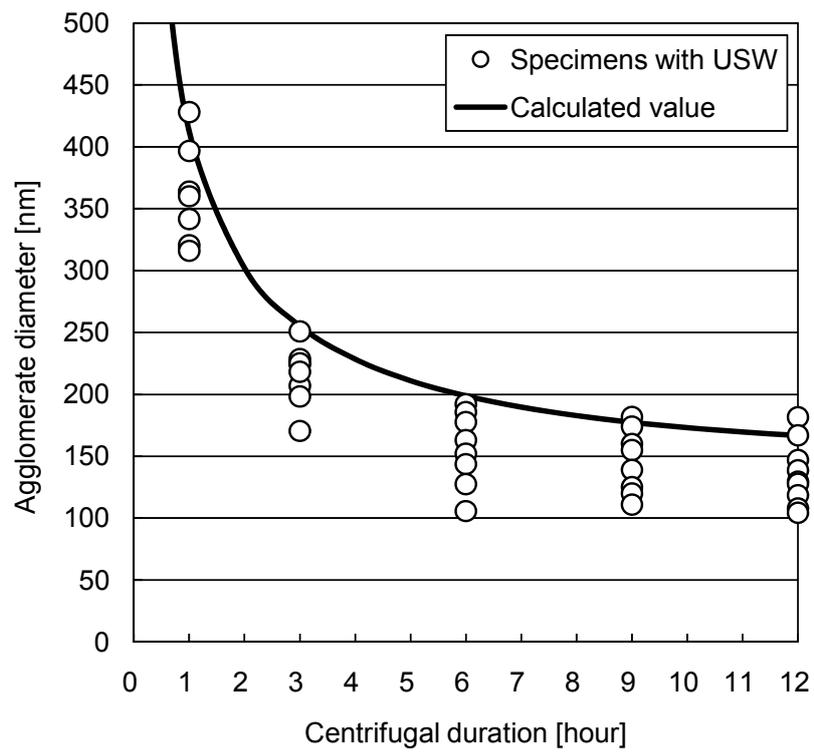


Fig.4.12 Centrifugal duration characteristics of agglomerate diameter (USW: 30min, CF: 20,000G, 47°C).

られる。さらに、遠心力を付加した時の雰囲気温度が、凝集最大サイズに与える影響について検討する。20,000G の遠心力を 1 時間付加した条件において、図 4.11 中の 20℃では凝集最大サイズの実験値が 500~900nm であるのに対して、図 4.12 中の 47℃では 310~430 nm であった。これは温度の上昇によりエポキシ粘度が低下したためと考えられる。

4.3.3 粒子充填率の増加効果

図 4.13 に、粒子充填率の超音波照射時間依存性を示す。同図より、照射時間が長くなるほど充填率が増加している。これは超音波により凝集体が解砕し、重力や遠心力では沈殿しない分散粒子の個数が増加したためと考えられる。

図 4.14 に粒子充填率の遠心加速度依存性を示す。このときの遠心時間は 1 時間である。同図より、超音波を照射していない NC サンプルにおいて、遠心加速度を増すほど粒子充填率が減少することがわかる。これは、遠心力により凝集体が沈殿し、遠心力付加後にサンプルから沈殿部分を取り除いたためである。一方、超音波を 30 分照射した NC サンプルに対して、20℃中で 20,000G の遠心力を 1 時間付加しても、粒子充填率の減少幅が少ないことがわかる。図 4.11 で示すように、同条件の遠心力を付加した場合の凝集最大サイズは超音波照射有無によらず 900nm であることを踏まえると、これは、超音波照射により凝集体が解砕し、同条件の遠心力を付加しても沈殿しない 900nm 未満の分散粒子の個数が増加したためと考えられる。

図 4.15 に、粒子充填率の遠心時間依存性を示す。このとき、超音波を照射した NC サンプルに 47℃中で 20,000G の遠心加速度を付加したものである。同図より、超音波を 1 分照射したサンプルの粒子充填率は、遠心時間を増すほど減少し、12 時間の遠心時間において 0.05vol%まで減少している。さらに、同遠心条件で超音照射時間を長くするほど、粒子充填率は増加していることがわかる。

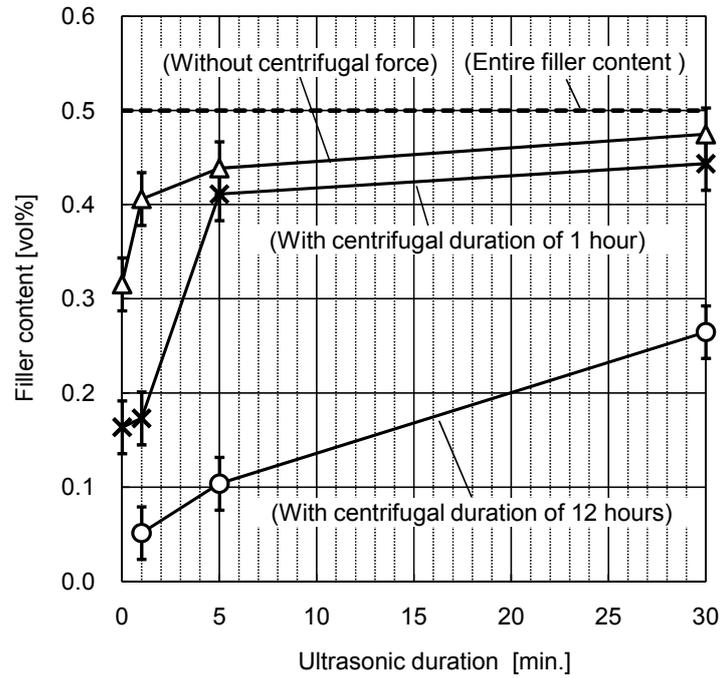


Fig.4.13 Ultrasonic duration characteristics of filler content (CF: 20,000 G, 47°C).

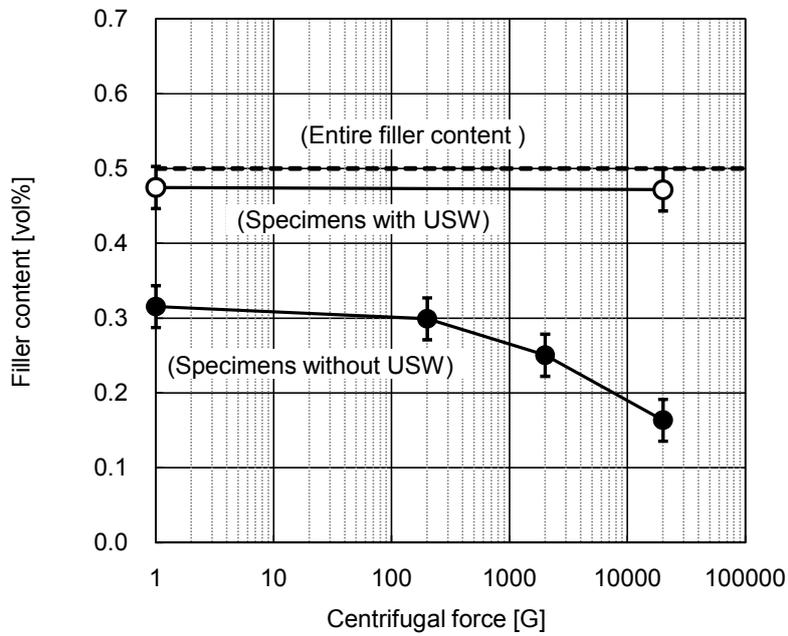


Fig.4.14 Centrifugal force characteristics of filler content (USW;30min, CF: 1 hour, 20°C).

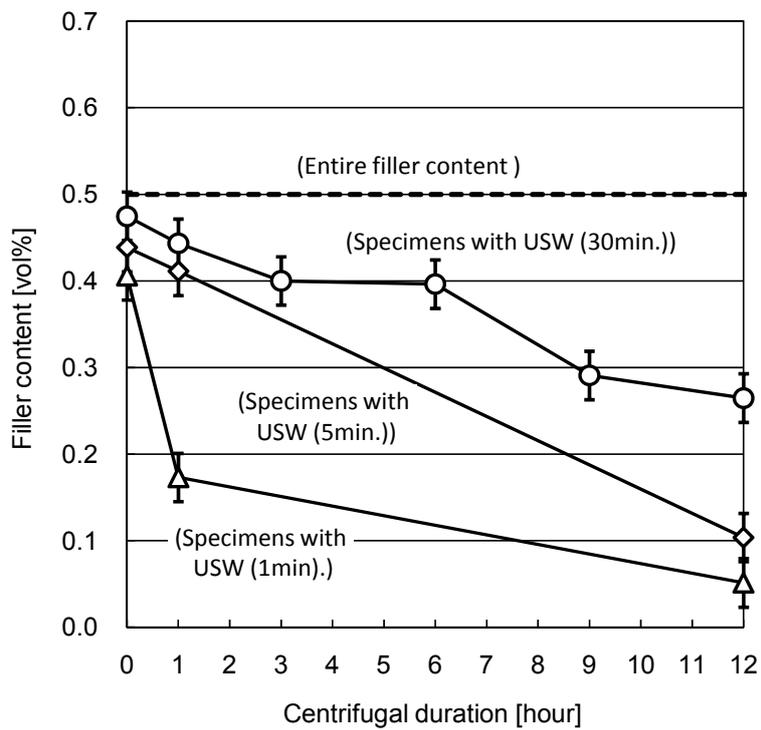


Fig.4.15 Centrifugal duration characteristics of filler content (CF: 20,000G, 47°C).

これは、図 4.10 において 12 時間の遠心力を付加した NC の凝集最大サイズが、超音波照射時間によらず 180nm であることを踏まえると、超音波照射時間の増加により 180nm 未満の分散粒子の個数が増加したためと考えられる。このことから、30 分の超音波照射の後に 47°C 中で 20,000G の遠心力を 12 時間付加することより、180nm 以上の凝集体をすべて取り除いた NC を作製することができた。

4.3.4 ナノ粒子分散制御効果

図 4.16 に、作製したすべての NC サンプルの凝集最大サイズと粒子充填率の関係を示す。同図より、超音波照射時間と遠心加速度、遠心時間、遠心時の温度を制御することにより、様々な凝集最大サイズと粒子充填率を持つ NC を作製できた。さらに、所定の付加条件により N_Cb と N_U30/C12 のように、同充填率で粒子分散性の異なる NC サンプルを作製することができる。N_Cb は、凝集最大サイズが 4.8 μ m、粒子充填率が 0.25vol% の粒子分散性の悪い NC サンプルであり、N_U30/C12 は、最大凝集サイズが 180nm、粒子充填率が 0.26vol% であり、作製した中で最も良い粒子分散性を持つ NC サンプルである。この両者の誘電特性を比較することにより、粒子分散性が誘電特性に与える影響について考察することができると考えられるため、次章で検討を行った。

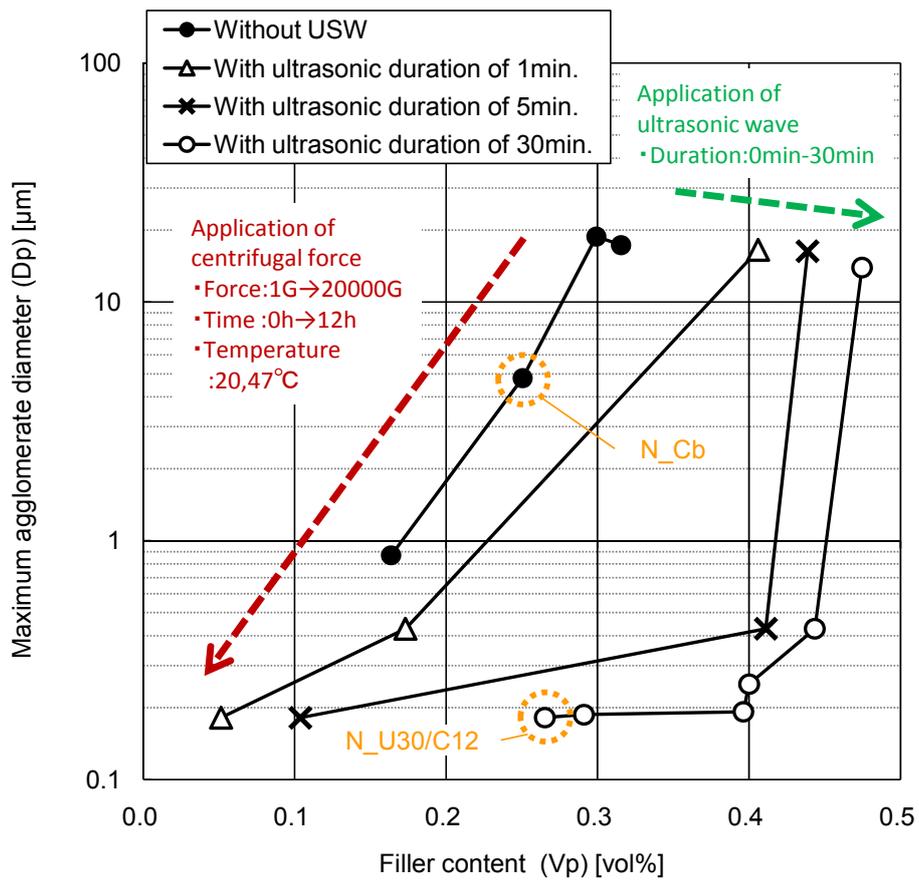


Fig.4.16 Relation between maximum agglomerate diameter and filler content.

4.4 まとめ

本章では、超音波と遠心力を用いたナノ粒子分散技術を提案し、それを用いてエポキシ樹脂にアルミナナノ粒子を充填したナノコンポジット（NC）を作製した。そして、SEM 画像解析と粒子充填率測定を用いることより、ナノ粒子分散効果を定量的に評価した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 超音波を照射した後に遠心力を付加するナノ粒子分散技術により、高いナノ粒子分散性を持つ NC を作製することができた。
- (2) 超音波によるナノ粒子分散性向上効果は、凝集体を解砕し、分散粒子の個数を増加させる効果であることを定量的に明らかにした。
- (3) 遠心力によるナノ粒子分散性向上効果は、凝集体を分離し、残存する粒子の最大サイズを小さくする効果であることを定量的に明らかにした。
- (4) 超音波照射時間と遠心加速度，遠心時間，遠心時の温度を制御することにより，様々なナノ粒子分散性を持つ NC を作製できることを明らかにした。

第 4 章の参考文献

- [1] 中條:「ポリマー系ナノコンポジットの最新技術と応用」, シーエムシー出版, pp.157 (2001)
- [2] 椿, 鈴木 他: 粒子・粉体工学, 日刊工業新聞, pp.215-229 (2002)
- [3] H. Shumiya, K. Kato, et.al : “Fabrication and Prediction Techniques for FGM (Functionally Graded Materials) Application to Solid Insulators”, 2005 Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena, pp.673-676, (2005)

第 5 章 ナノコンポジットの誘電特性における ナノ粒子分散性の影響

5.1 まえがき

本章では、エポキシ/アルミナナノコンポジット(NC)の基礎的電気特性である誘電特性を取得する。特に、前章において作製した NC の誘電特性を測定することにより、NC の本質的な特性であるナノ粒子分散性が誘電特性に与える影響について検討する。まず、超音波と遠心力の付加条件の異なる NC サンプルの誘電特性を比較することにより、超音波と遠心力が誘電特性に与える影響を検証する。次に、粒子分散性を評価した NC の誘電特性を比較することにより、粒子分散性の違いが NC の誘電特性に与える影響を検証する。さらに、NC の比誘電率を、無充填エポキシの比誘電率や比誘電率の計算値と比較することにより、分散したナノ粒子やナノ粒子凝集体の存在が NC の比誘電率に及ぼす影響を定量的に評価する。

5.2 実験方法

前章で作製したエポキシ/アルミナナノコンポジットの誘電特性を評価するため、サンプルを直径 50 mm、厚さ 1.0 mm でスライスし、円形の薄板サンプルを作製した。そして、スライスしたサンプルをガード電極付の平行平板電極で挟み、恒温槽内 30 °C 中に設置した。その静電容量と誘電正接を図 2.12 で示した LCR メータにより測定した後に、静電容量とサンプル形状から比誘電率を算出した。このとき、NC の特異な誘電特性が、ナノ粒子近傍におけるエポキシ鎖の分子運動に起因した配向分極に影響を及ぼすことが考えられるため、測定周波数には 1 kHz~1 MHz を用いた。また、測定精度を確かめるため、PTFE の標準試料を用いて静電容量と誘電正接を測定している。

5.3 ナノコンポジットの誘電特性の周波数依存性

5.3.1 超音波と遠心力が誘電特性に与える影響

超音波と遠心力が NC の誘電特性に与える影響を検討する上で、無充填エポキシの誘電特性に超音波と遠心力が与える影響について検証する必要がある。表 5.1 に示すような超音波と遠心力の付加条件を与えて、無充填エポキシサンプルを作製した。図 5.1 に無充填エポキシサンプルの比誘電率における周波数依存性を示す。いずれのサンプルにおいても、周波数の増加とともに比誘電率が減少することが確認できる。これは、エポキシ鎖の分子運動に起因した配向分極の誘電分散と考えられる。同図より、超音波と遠心力を付加することにより、無充填エポキシの比誘電率に与える影響は小さいと考えられる。また、超音波と遠心力が誘電正接に与える影響は、比誘電率と同様に小さいことを確かめている。以降の検討においては、無充填エポキシサンプルの比誘電率を、それぞれの周波数において平均した値を NC サンプルとの比較に用いる。

図 5.2 に、異なる超音波照射時間を持つ NC サンプルの比誘電率の周波数依存性を示す。同図の NC サンプルは、遠心力は付加せず超音波のみを照射している。超音波を照射していない NC サンプルに比べて、超音波を照射した NC サンプルは、超音波照射時間が長くなるほど低誘電率化し、無充填エポキシサンプルに近づくことがわかる。図 5.3 に、異なる超音波照射時間を持つ NC サンプルの誘電正接($\tan \delta$)の周波数依存性を示す。超音波照射時間の $\tan \delta$ への影響は小さいと考えられる。

図 5.4 に、異なる遠心加速度を持つ NC サンプルの比誘電率の周波数依存性を示す。同図の NC サンプルは、超音波を照射せず 1 時間の遠心力を 20 °C 中で付加している。同図より、遠心力を付加していない NC に比べて、遠心力を付加した NC は、遠心加速度が大きくなるほど低誘電率化し、無充填エポキシサン

Table 5.1 Different application conditions of USW and CF for unfilled epoxy specimens.

Specimens	Ultrasonic wave application		Centrifugal force application		
	Frequency	Duration	Force	Duration	Temperature
E_MM	No operation		1 G (gravitation)	-	-
E_U	40 kHz	30 min			
E_C	No operation		20,000 G	12 hour	47 °C
E_U/C	40 kHz	30 min			

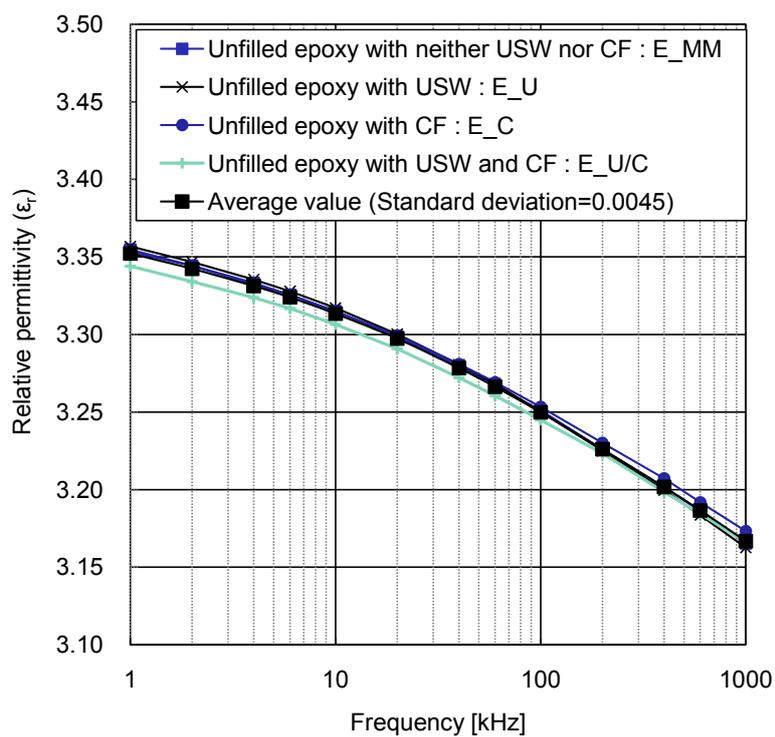


Fig.5.1 Frequency characteristics of relative permittivity of unfilled epoxy specimens with different application conditions of USW and CF.

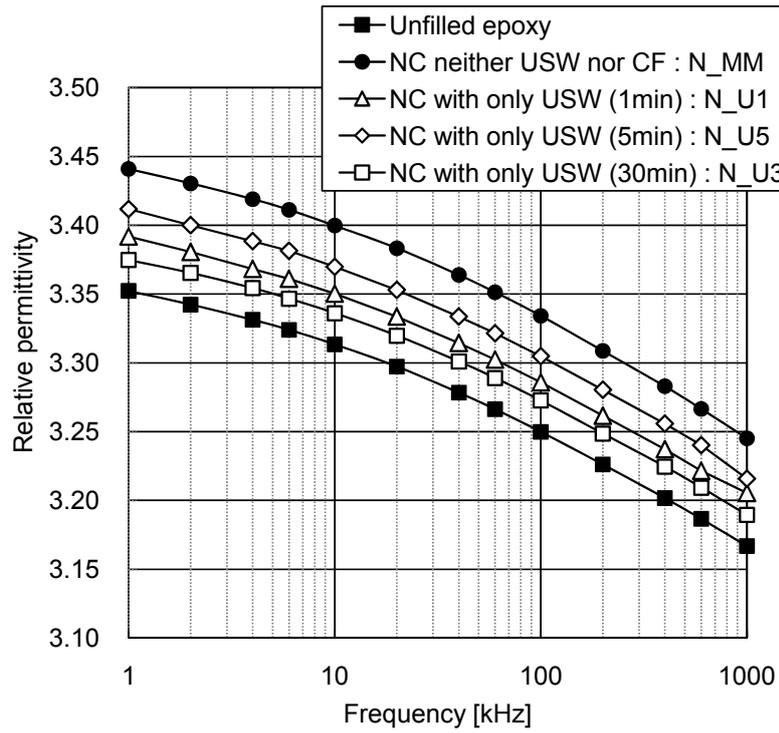


Fig.5.2 Frequency characteristics of relative permittivity with respect to ultrasonic duration.

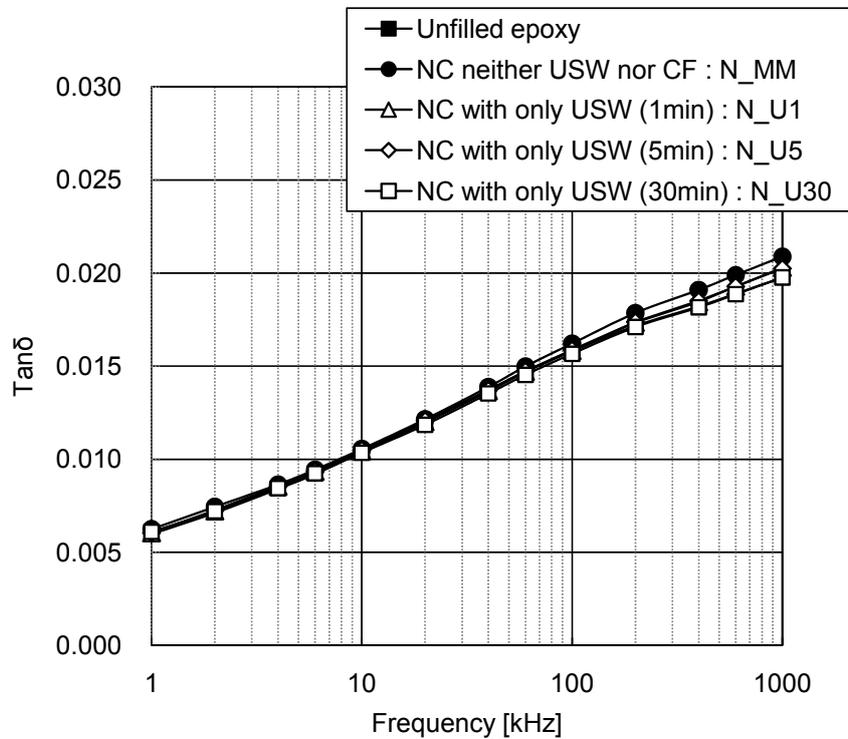


Fig.5.3 Frequency characteristics of $\tan\delta$ with respect to ultrasonic duration.

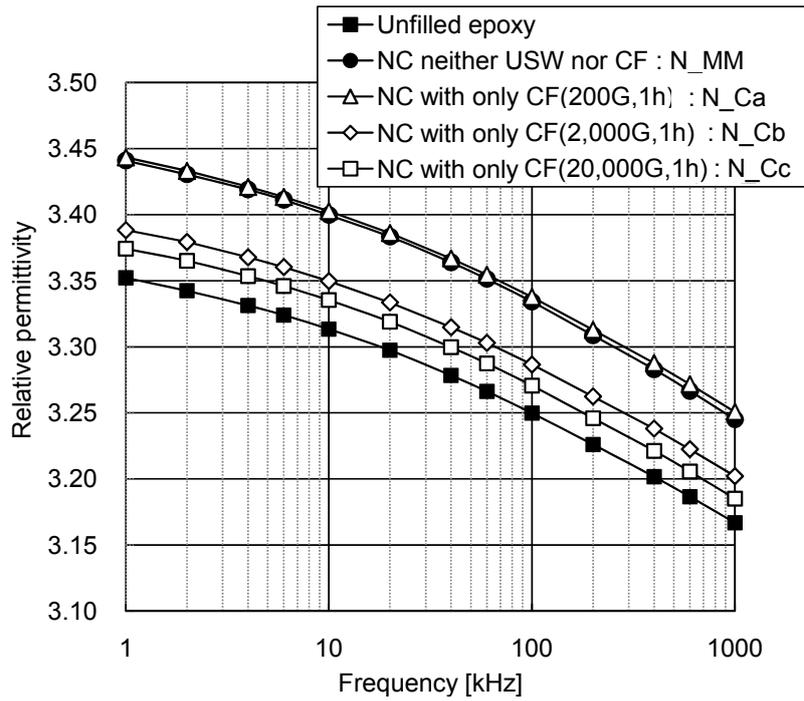


Fig.5.4 Frequency characteristics of relative permittivity with respect to centrifugal force.

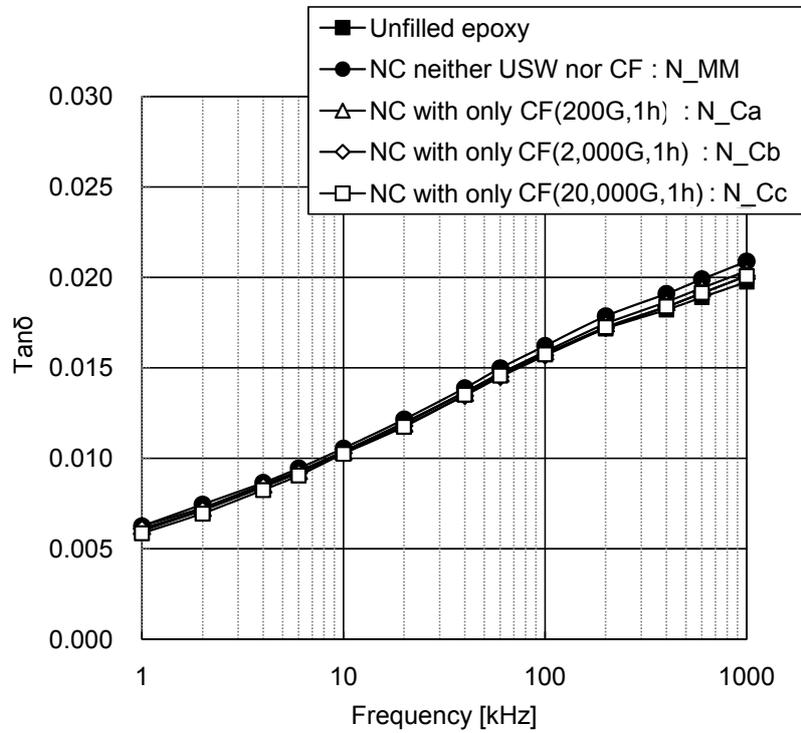


Fig.5.5 Frequency characteristics of $\tan\delta$ with respect to centrifugal force.

プルに近づくことがわかる。図 5.5 に、異なる遠心加速度を持つ NC サンプルの $\tan \delta$ の周波数依存性を示す。遠心加速度の $\tan \delta$ への影響は小さい。

図 5.6 に、超音波と遠心力を順に付加した NC サンプルの比誘電率の周波数依存性を示す。同図より、NC サンプルの比誘電率は、超音波を 30 分照射することにより低下し、さらに 20,000 G の遠心力を 47°C 中で 12 時間付加することにより、無充填エポキシよりも低下することがわかる。図 5.7 に、NC サンプルの誘電正接の周波数依存性を示す。超音波/遠心条件下の NC サンプルの誘電正接は、無充填エポキシの誘電正接よりも 100 kHz~1 MHz の範囲で減少が見られた。

以上の結果より、超音波と遠心力が無充填エポキシの誘電特性に与える影響が小さいことから、超音波と遠心力による NC の低誘電率化は、ナノ粒子分散性の変化が影響していると考えられる。次項において、ナノ粒子分散性が NC の低誘電率化に与える影響について検討を行う。

5.3.2 ナノ粒子分散性が誘電特性に与える影響

超音波と遠心力の付加条件を制御することにより、同一の充填率でナノ粒子分散性の異なる NC サンプル(N_Cb と N_U30/C12)を、4.3.4 節において作製した。これらの比誘電率の周波数依存性を図 5.8 に示す。同図には、無充填エポキシサンプルの比誘電率を比較のため示す。ここで、粒子分散性の良い N_U30/C12 は、粒子分散性の悪い N_Cb より低い比誘電率であることがわかる。さらに、N_U30/C12 の比誘電率は無充填エポキシサンプルより低いことがわかる。この N_U30/C12 の無充填エポキシに比した低誘電率効果については、次節でさらに検討を行う。図 5.9 に、N_Cb と N_U30/C12、無充填エポキシサンプルの誘電正接の周波数依存性を示す。粒子分散性の向上により、100 kHz~1 MHz の誘電正接に減少が見られた。これらの結果より、ナノ粒子分散性の違いが NC の誘電特性に影響していることがわかる。

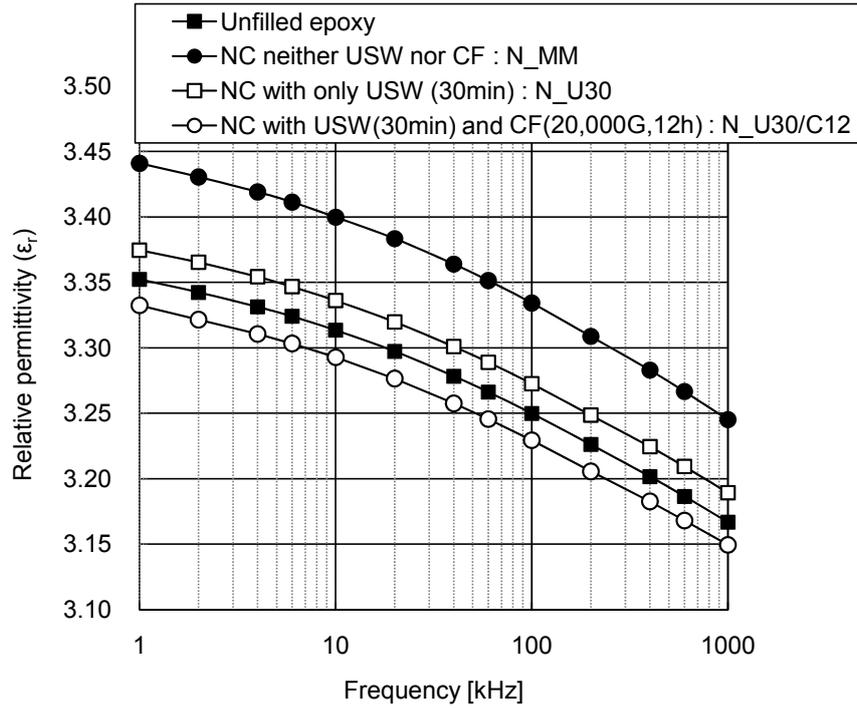


Fig.5.6 Frequency characteristics of relative permittivity for different ultrasonic wave and centrifugal force conditions.

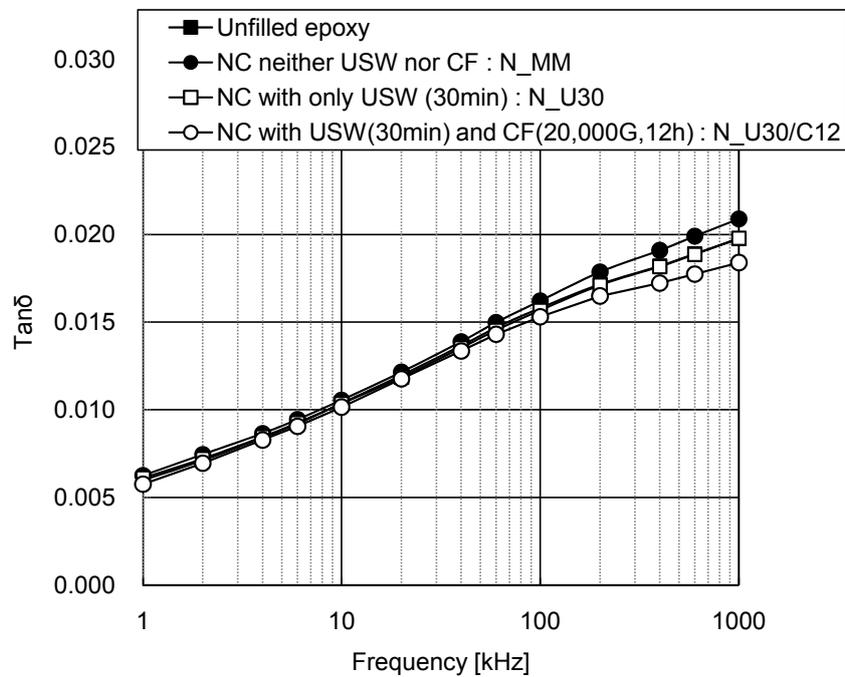


Fig.5.7 Frequency characteristics of $\tan\delta$ for different ultrasonic wave and centrifugal force conditions.

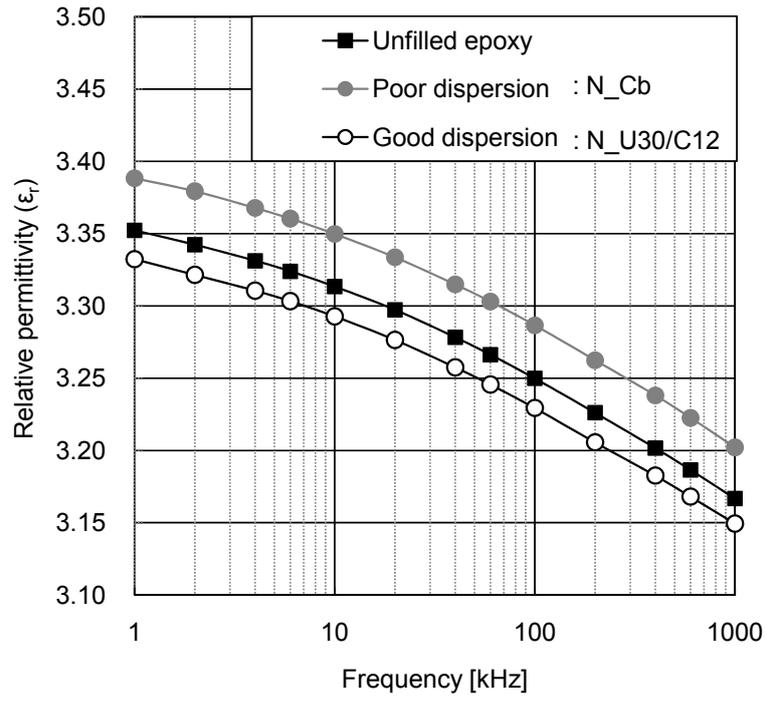


Fig.5.8 Frequency characteristics of relative permittivity at the same filler content with different particle dispersibility.

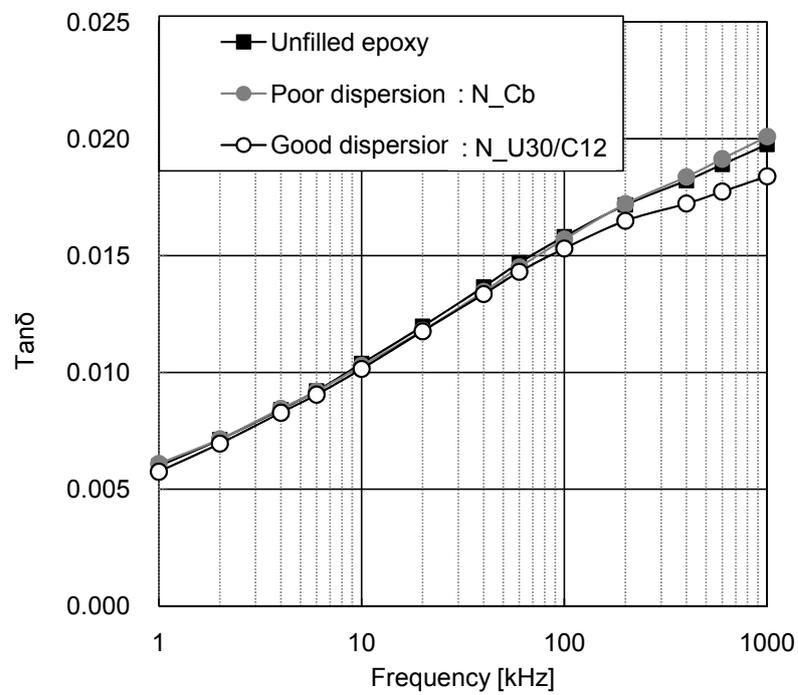


Fig.5.9 Frequency characteristics of tan δ at the same filler content with different particle dispersibility.

5.4 ナノ粒子分散性が比誘電率に与える影響

5.4.1 ナノ粒子分散性向上による低誘電率化

異なるナノ粒子分散性を持つ NC の 1 MHz の比誘電率を比較することにより、ナノ粒子分散性の違いが NC の低誘電率化に与える影響について検討を行う。図 5.10 に、NC の比誘電率の超音波照射時間依存性を示す。照射時間が長くなるほど NC サンプルは低誘電率化することがわかる。ここで、図 4.13 で示したように、超音波照射時間が長くなるほど凝集体が解砕し、沈殿しない分散粒子の充填率が増加する。一般に、アルミナ材料の比誘電率はエポキシ樹脂より高いため、粒子充填率が増加すると全体の比誘電率は高くなる^[1]。しかしながら、超音波を照射する場合は比誘電率が低下する。これは、ナノ粒子凝集体が解砕されることによる NC 特有の低誘電率効果であると考えられる。

さらに同図において、超音波照射後に付加する遠心力付加時間の違いに注目する。遠心力付加時間が長くなるほど低誘電率化することがわかる。図 4.13 において、遠心力付加時間が長くなるほど粒子充填率が低下している。このことから、ナノ粒子の凝集体の比誘電率は少なくともエポキシ樹脂よりは高く、それを分離することにより NC の比誘電率が低下したと考えられる。

図 5.11 に、NC における 1 MHz の比誘電率、凝集最大サイズ、遠心分離後の充填率に対する遠心付加時間依存性を示す。同図の NC サンプルの粒子分散条件は、超音波を 30 分照射した後に、47°C 中で 20,000 G の遠心力を付加したものである。同図より、遠心付加時間が増加するほど NC の比誘電率は低下していることがわかる。さらに、遠心付加時間 12 時間においては、アルミナナノ粒子が充填されているにも関わらず、無充填エポキシ樹脂より低誘電率化していることがわかる。これは、高いナノ粒子分散性を持つ NC 特有の低誘電率効果と考えられ、本実験で作製した NC においては、少なくとも 180 nm 以上の凝集体が取り除かれることにより顕著に現れると考えられる。

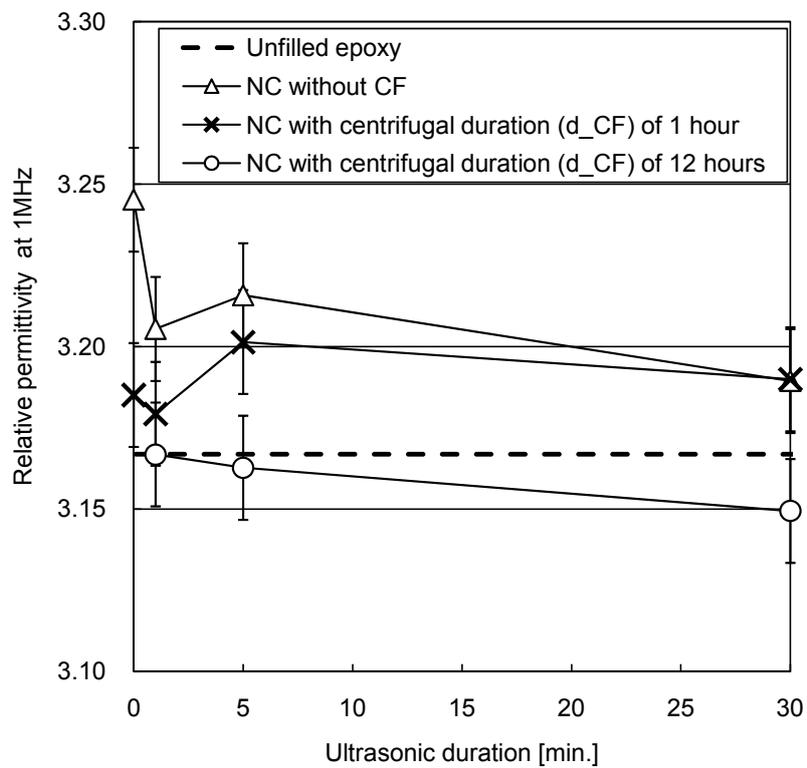


Fig.5.10 Relative permittivity at 1MHz as a function of ultrasonic duration (CF: 20,000G, 47°C).

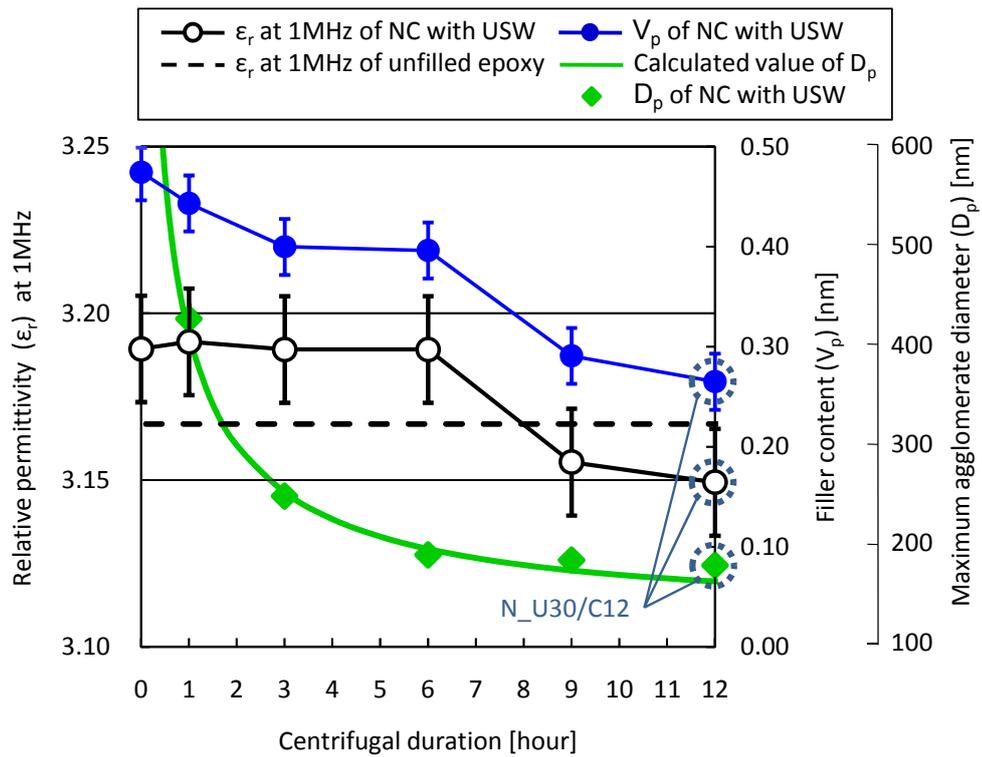


Fig.5.11 Relative permittivity (ϵ_r) at 1MHz, filler content (V_p) and maximum agglomerate diameter (D_p) of nanocomposite specimens under ultrasonic duration of 30 min as a function of centrifugal duration (CF: 20,000G, 47°C).

図 5.12 に、NC における 1 MHz の比誘電率(ϵ_r)、凝集最大サイズ(D_p)、遠心分離後の粒子充填率(V_p)に対する超音波照射時間依存性を示す。同図の NC サンプルの粒子分散条件は、超音波を照射した後に、47 °C 中で 20,000 G の遠心力を 12 時間付加したものである。これにより作製された NC は、180 nm より大きな凝集体はすべて除かれている。同図より、超音波照射時間が長くなるほど、粒子充填率が増加しているにもかかわらず、無充填エポキシに比した NC の低誘電率化が顕著になっている。これは、図 5.11 で示した高いナノ粒子分散性を持つ NC 特有の低誘電率効果が表れていると考えられ、超音波照射により 180 nm 未満の分散したナノ粒子の個数が増加したことが主な要因と考えられる。分散したナノ粒子の個数が増加し、粒子表面積の総和が増えたため、ナノ粒子界面に起因する低誘電率現象が NC 全体の比誘電率として顕在化したと考えられる。ナノ粒子界面に起因する低誘電率現象としては、ナノ粒子とエポキシ樹脂のシランカップリングを介した強い結合により、ナノ粒子近傍のエポキシ鎖の配向分極が抑制されたこと^[2]が考えられる。これは 1MHz より高い周波数の比誘電率とその温度特性を取得し、ナノ粒子界面特有の低誘電率現象の要因となる分極種類を特定することにより明らかになると考えられる。

5.4.2 ナノコンポジット誘電率の複合誘電率との比較

第 1 章の 1.3 節において示したように、マイクロサイズの粒子を充填したポリマーの比誘電率は、二つの誘電体の体積分率によって計算される。ここでは、アルミナ材料とエポキシ材料をコンデンサとしてランダムに配置する等価回路をもとにした Random arranged model^[1]を使用して計算した比誘電率と作製した NC の比誘電率の実験値を比較する。それによって、ナノ粒子分散性が比誘電率に与える影響について、粒子充填率の観点から検討を行う。

図 5.13 に、1 MHz の比誘電率の粒子充填率依存性を示す。ここでは、前章で

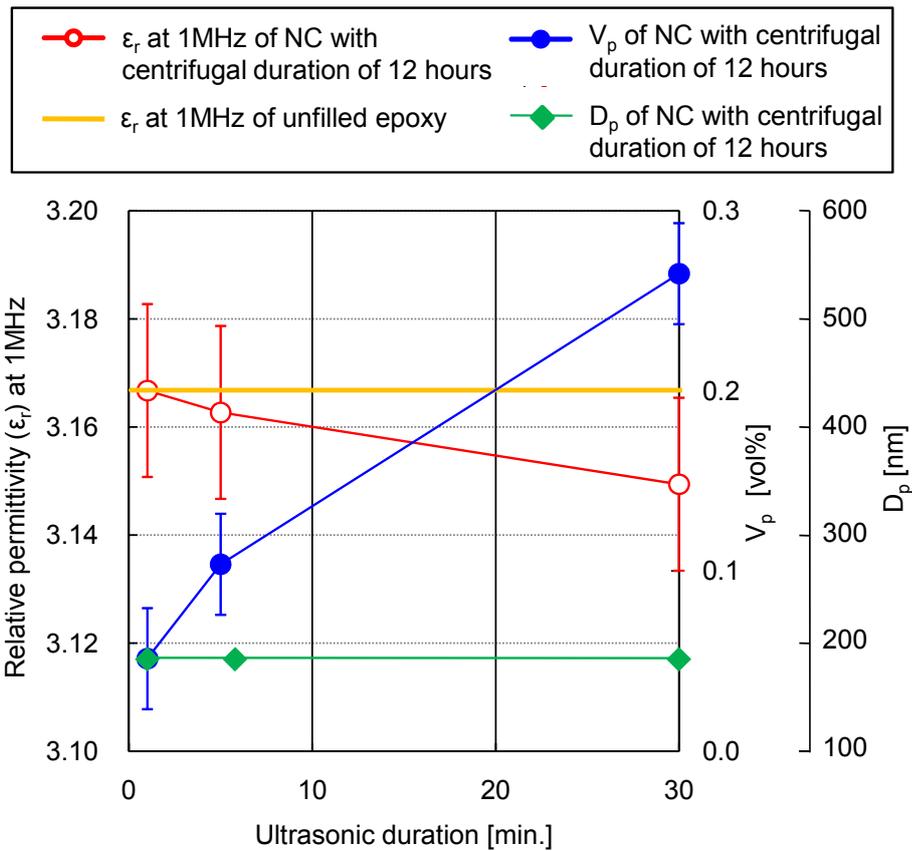


Fig.5.12 Relative permittivity (ϵ_r) at 1MHz, filler content (V_p) and maximum agglomerate diameter (D_p) of nanocomposites as a function of ultrasonic duration (CF: 20,000G, 12 hours, 47°C).

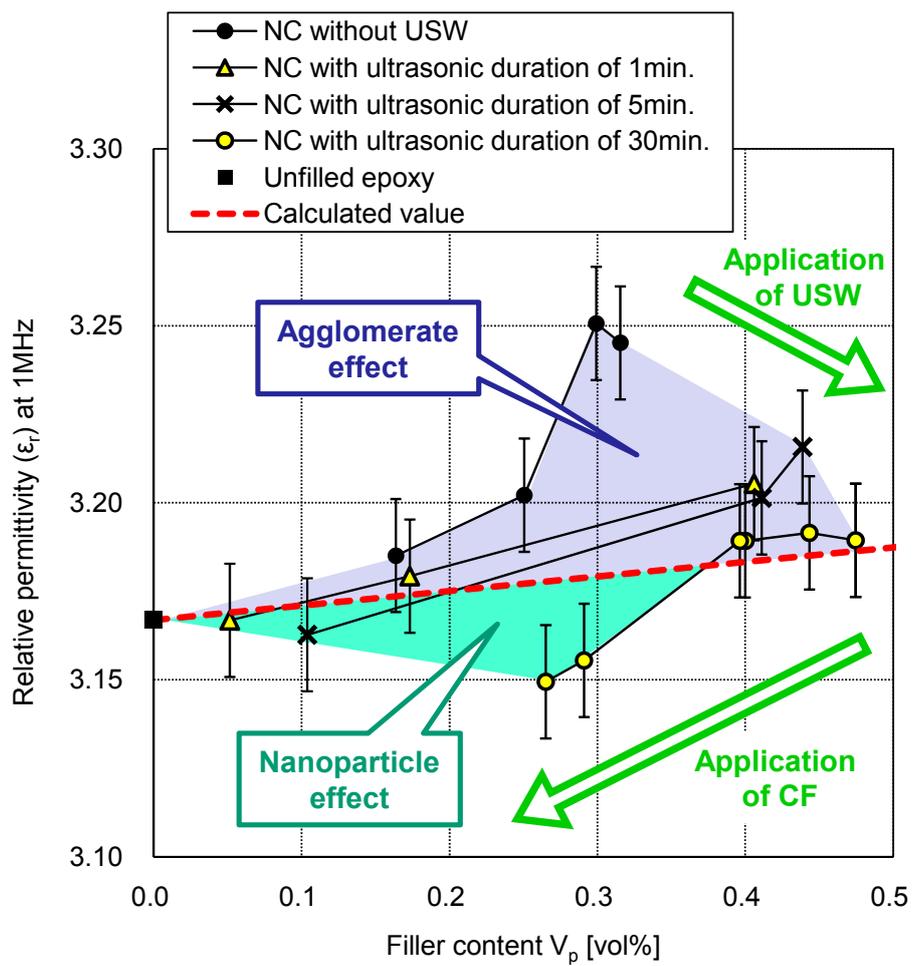


Fig.5.13 Filler content (V_p) dependence of relative permittivity (ϵ_r) at 1MHz.

作製したすべての NC サンプルの比誘電率を比較している。ここで、Random arranged model に基づいて、アルミナ材料とエポキシ材料の比誘電率と体積分率から NC 全体の比誘電率(実効誘電率)を式(5.1)より計算した^[1]。

$$\varepsilon_a = \sqrt{\frac{(\varepsilon_p - \varepsilon_m) * V_p + \varepsilon_m}{(1/\varepsilon_p - 1/\varepsilon_m) * V_p + 1/\varepsilon_m}} \quad \dots \quad (5.1)$$

ここで ε_p はアルミナの比誘電率 (9.3), ε_m はエポキシ母材の比誘電率(3.17), V_p は体積分率(粒子充填率)である。同図の鎖線に計算値を示す。超音波照射していない NC の比誘電率は、計算値よりも高いことがわかる。これは、低分散条件で作製した NC のため、凝集体が多く残っており、その影響であると考えられる。この詳細は、次項で検討する。これに対して、超音波を 30 分照射した後に遠心力を付加した NC の比誘電率は、計算値より低誘電率化していることがわかる。これは分散したナノ粒子特有の低誘電率効果が表れたと考えられる。超音波を 1 分と 5 分照射した NC サンプルにおいても、計算値よりも低誘電率化する効果が確認できるが、超音波を 30 分照射した NC サンプルよりも低誘電率化する効果が小さい。これは、超音波照射時間が短く、分散したナノ粒子の個数が少ないためと考えられる。図 5.14 に、1MHz の誘電正接の粒子充填率依存性を示す。超音波照射の有無に関わらず、粒子充填率の違いにより誘電正接に顕著な違いは現れなかった。

5.4.3 ナノ粒子凝集体の等価誘電率

図 5.15 に、超音波照射せず、遠心力のみを付加した低いナノ粒子分散性の NC サンプルの比誘電率と式(5.1)の計算値を示す。低いナノ粒子分散性の NC サンプルの比誘電率は、計算値よりも高いことがわかる。低いナノ粒子分散性の NC においては超音波を照射していないため、分散したナノ粒子の数は少なく、数

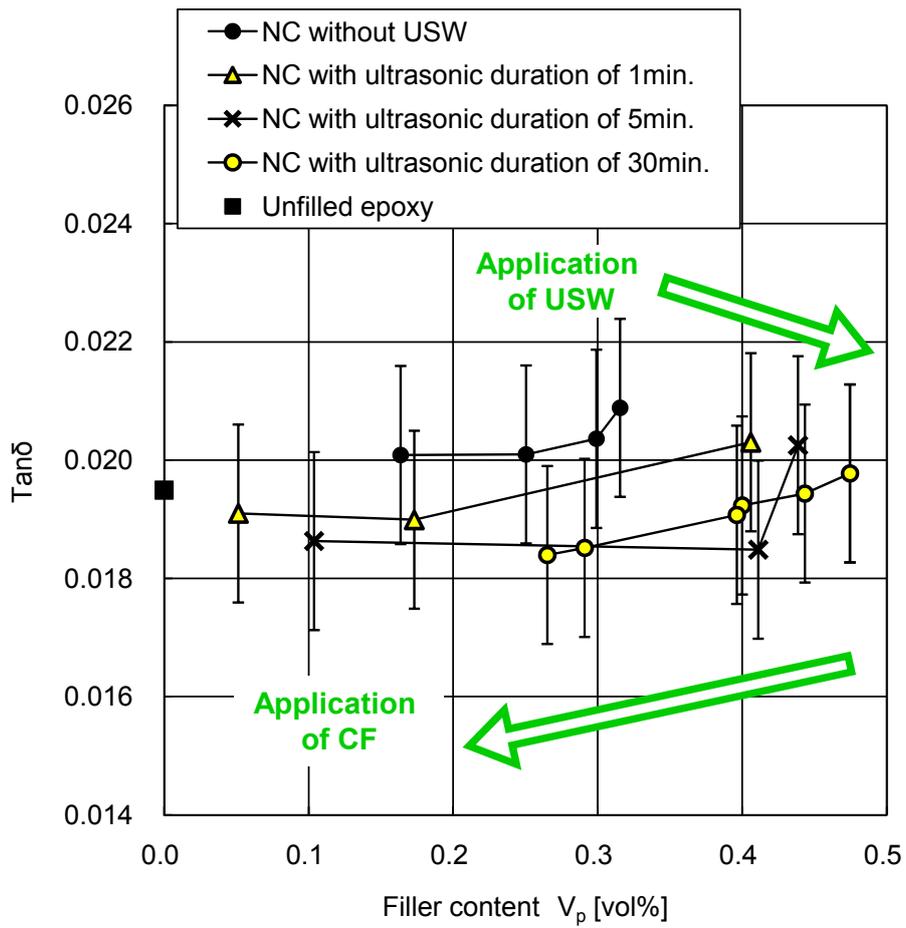


Fig.5.14 Filler content (V_p) characteristics of $\tan\delta$ at 1MHz.

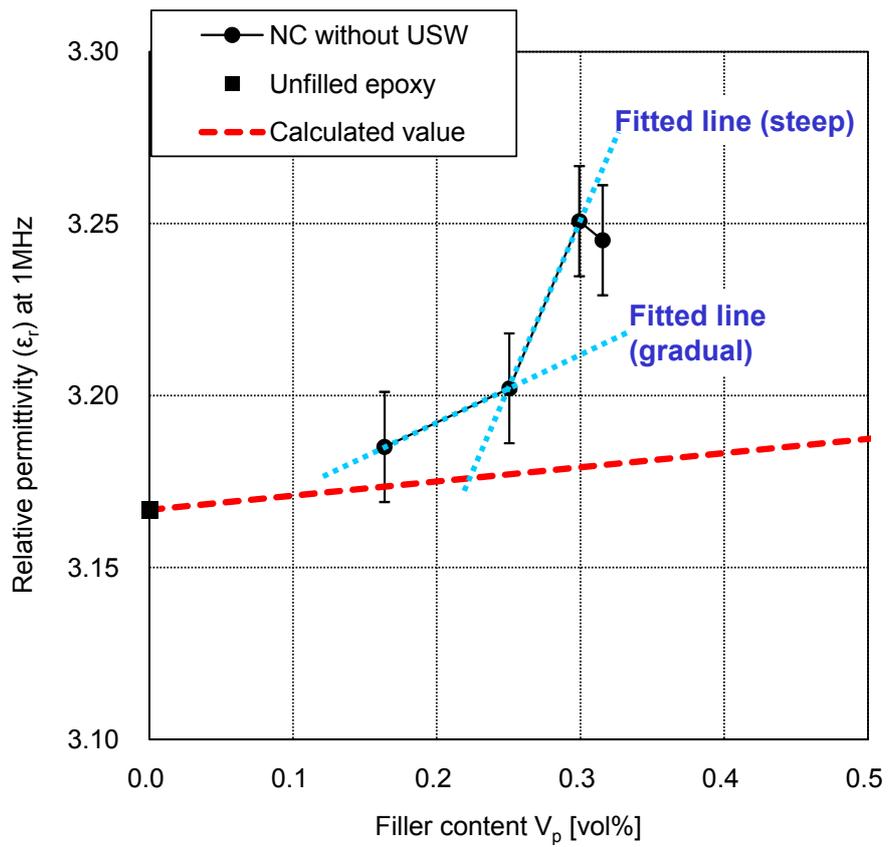


Fig.5.15 Filler content (V_p) characteristics of relative permittivity at 1MHz (NC without USW).

～数十 μm のマイクロサイズのナノ粒子凝集体の数が多い。このことから、マイクロサイズのナノ粒子凝集体の比誘電率がアルミナ材料よりも高いことが、計算値よりも高誘電率化した要因と考えられる。ここで、測定値の近似線（図 5.10 中 : Fitted line (steep/gradual)）の傾きを式(5.1)の V_p による微分値に代入することにより、ナノ粒子凝集体の等価誘電率を推定した。その結果、等価誘電率は 40～215 であり、アルミナ材料の比誘電率(9.3)より高い値であることがわかった。ここで、使用したナノ粒子の比誘電率を粉体の状態で測定した結果、70であることを確認している。ナノ粒子の粉体の比誘電率を高くする原因として水分であることが実験により報告されている^[3]。また、ナノ粒子は空気中において凝集体を形成していると考えられる。これらのことから、ナノ粒子凝集体の比誘電率が高い原因の一つとして、ナノ粒子が水分を介在し凝集したことが考えられる。

5.5 まとめ

本章では、超音波と遠心力を用いたナノ粒子分散技術により作製したエポキシ/アルミナナノコンポジット(NC)の誘電特性を取得した。そして、分散条件の異なる NC と無充填エポキシ、複合誘電体における比誘電率の計算値を比較することにより、ナノ粒子分散性の誘電特性への影響について検討した。その結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 超音波と遠心力を付加することにより NC の比誘電率は低下し、それがナノ粒子分散性の違いに寄与していることを明らかにした。
- (2) ナノ粒子凝集体の解砕と分離、分散ナノ粒子の増加のいずれのナノ粒子分散性向上効果においても、NC の比誘電率は低下することを明らかにした。
- (3) ナノ粒子特有の低誘電率効果として、高い粒子分散性の NC がエポキシ

母材よりも低誘電率化することを明らかにした。これは、分散したナノ粒子の個数が増加したことによる影響であることを示した。特に本実験で作製した NC において、これは 180 nm 以上の凝集体を分離することにより顕在化することを示した。

- (4) ナノ粒子凝集体特有の高誘電率効果として、低い粒子分散性の NC が実効誘電率より高誘電率化することを明らかにした。これはマイクロサイズの凝集体がアルミナ材料より高い比誘電率を持つことが影響していることを示した。

第 5 章の参考文献

- [1] Gorur G. Raju: Dielectrics in Electric Fields, Marcel dekker, inc.,pp77-95 (2003)
- [2] S. Singha, M. J. Thomas : “Permittivity and Tan Delta Characteristics of Epoxy Nanocomposites in the Frequency Range of 1 MHz–1 GHz”, IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.15, No.1, pp.2-11 (2008)
- [3] C. Zou, J. C. Fothergill et.al: “The Effect of Water Absorption on the Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.15, No.1, pp.106-117, (2008)

第 6 章 総括

6.1 まえがき

近年の高効率な電気エネルギー供給の必要性に対応するため、ガス絶縁開閉装置(GIS)などの電力機器は、一層の高性能化、小型化、高信頼度化が要請されている。これに伴い、機器内部で用いられる固体絶縁物にはますます高い電気絶縁性能が必要とされる。そのため、固体絶縁物周囲の電界分布を制御する技術と固体絶縁材料の材料特性を向上する技術の開発が求められている。

固体絶縁物の周囲及び内部の電界をコントロールして機器の電界利用率を向上する従来の技術として、電界緩和電極の使用、固体絶縁物の形状の改良などが行われてきた。しかしながら、これらの方法は電極と固体絶縁物間の剥離防止の必要性や製造上の制約などが指摘されており、性能向上には限界がある。また、固体絶縁物の材料特性を改良する従来の複合材料技術として、マイクロメートルサイズの誘電性粒子を充填する方法が行われてきた。しかしながら、注型プロセスには低粘度材料を必要とすることから充填量の増加には上限があるため、材料特性の向上には限界がある。

このような観点から本研究では、単純な固体絶縁物形状を有しながら電気絶縁性能を向上する電界コントロール技術の構築を目的として、誘電率を空間的に連続傾斜させた傾斜機能材料(FGM)の固体絶縁物への適用を検討した。ここでは、FGMにおける誘電率分布の制御技術を構築し、それにより作製した FGM を用いて耐インパルス絶縁破壊性能と長時間絶縁性能を評価した。また、固体絶縁材料の材料特性を向上する新しい複合材料技術の構築を目的として、ナノコンポジット(NC)の固体絶縁物への適用を検討した。ここでは、超音波と遠心力を用いたナノ粒子分散技術を構築し、それにより作製した NC の基礎的な電気的特性である誘電特性を評価した。以下に、得られた成果を各章ごとに示す。

6.2 本研究で得られた成果

6.2.1 FGM による電界緩和型誘電材料の開発

第 2 章では，電力機器の絶縁性能を向上するために有効なスペーサ内の誘電率傾斜分布について，電界シミュレーションにより検証し，それを基に誘電率傾斜 FGM の作製技術の構築を行った．はじめに，インパルス絶縁性能を向上するために重要なトリプルジャンクション近傍の最大電界を緩和する誘電率分布として，最大電界近傍に高誘電率材を配し，他の低電界部分へ低誘電率材を連続的に傾斜させる誘電率分布が有効なことを，電界シミュレーションにより明らかにした．さらに，長時間絶縁性能を向上させる上で重要なスペーサ内部電極界面における電界を緩和する誘電率分布として，界面電界近傍に高誘電率材を配し，スペーサ中央部に低誘電率材を配した U 字型の誘電率分布が有効であることを明らかにした．

次に，電力機器の固体絶縁物に広く用いられているエポキシ樹脂にセラミックスの粒子を充填した複合材料を用いて，遠心力法を基礎とした誘電率分布制御技術を提案した．トリプルジャンクション近傍の最大電界を緩和する FGM として，充填する粒子種類と粒子径，遠心条件を調整することにより，遠心方向に高誘電率化する誘電率分布を持つ FGM を作製した．さらに，複数種類の粒子を充填し遠心力を付加することにより，遠心方向に低誘電率化する誘電率分布を持つ FGM を作製し，さまざまな電力機器に適用できる可能性を示した．また，上記の作製技術をベースに，スペーサ内部電極界面における電界を緩和する FGM として，充填する 2 種類の粒子を層状に積層した後に遠心力を付加することにより，U 字型誘電率分布の作製技術を確立した．

6.2.2 FGM の電気絶縁性能の検証

第 3 章では，作製した FGM の固体絶縁物への適用効果を評価するため，コー

ンスペーサなどが有するトリプルジャンクション近傍を模擬した平行平板スペーサモデルを用いて、0.1～0.4MPa SF₆ガス中におけるスペーサのインパルス絶縁破壊特性を実験的に検討した。その結果、誘電率を連続的に傾斜させた FGM をスペーサに適用することにより、従来型スペーサに比べて絶縁破壊電圧が大幅に向上することを明らかにした。次に、作製した U 字型誘電率分布を、平行平板コンデンサモデル、ディスクスペーサモデル、コーンスペーサモデルへ適用し、電界解析と長時間 V-t 特性を用いることにより、長時間絶縁特性について数値解析的に検討した。その結果、いずれのスペーサモデルにおいても U 字型誘電率分布を適用することにより、固体絶縁材料劣化の支配要因である電極/スペーサ界面の電界を緩和することができ、スペーサの電気絶縁寿命を 4～32 倍に延長できることを明らかにした。これらのことから、誘電率が傾斜分布する FGM を固体絶縁物に適用することによって、固体絶縁物形状を複雑化することなく、単純な形状で大きな絶縁性能向上が期待できることを定量的に示した。

これらのことから、誘電率が傾斜分布する FGM を固体絶縁物に適用することによって、固体絶縁物形状を複雑化することなく、単純な形状で大きな絶縁性能向上が期待できることを定量的に示した。

6.2.3 ナノコンポジットにおけるナノ粒子分散技術の開発

第 4 章では、超音波と遠心力を用いて、エポキシ樹脂中でアルミナナノ粒子を高度に分散させる技術の構築を行った。電力機器の固体絶縁物に広く用いられているエポキシ樹脂にアルミナ粒子を充填した複合材料を基に、エポキシ/アルミナナノコンポジット (NC) を作製するためには、エポキシ樹脂中でナノサイズのアリミナ粒子(アリミナナノ粒子)を分散させる必要がある。そこで、超音波を照射したのちに遠心力を付加する NC 作製プロセスを提案した。そのプロセスを用いて、平均粒径 31nm のアリミナナノ粒子をエポキシ樹脂に充填した NC

を作製した。作製した NC の粒子分散性を SEM 画像解析と充填率測定から評価した。その結果、超音波によりナノ粒子の凝集を解砕し、ナノ粒子を分散させ、その後に加える遠心力によって残存凝集体を分離する効果を定量的に明らかにした。また、超音波と遠心力を加える条件を調整することによって、さまざまな粒子分散性を持つ NC が作製可能であることを示した。そして、最適な粒子分散条件を選定することによって、高いナノ粒子分散性を持つ NC を作製した。さらに、粒子分散条件を適切に選定することにより、ナノ粒子分散性が電気的特性に与える影響を検討する上で有用な NC として、同充填率で粒子分散性のみ異なる NC を作製可能であることを明らかにした。

6.2.4 ナノコンポジットの誘電特性におけるナノ粒子分散性の影響

第 5 章では、前章において作製したエポキシ/アルミナナノコンポジット(NC)の誘電特性を取得し、分散条件の異なる NC を比較することにより、ナノ粒子分散性が誘電特性に与える影響を検討した。超音波と遠心力を加えた NC と無充填エポキシの誘電特性を比較することにより、ナノ粒子凝集体の解砕と分離、ナノ粒子の分散のいずれの粒子分散向上効果においても、NC の比誘電率は低下することを明らかにした。そして、高い粒子分散性を持つ NC と無充填エポキシを比較した結果、ナノ粒子特有の誘電特性として、分散ナノ粒子が占める NC がエポキシ母材よりも低誘電率化することを明らかにした。特に、本実験で作製した NC においては、180 nm 以上の凝集体を分離することにより低誘電率化が顕在化することを示した。さらに、NC と複合誘電体則に基づく計算値を比較した結果、ナノ粒子凝集体特有の高誘電率効果として、ナノ粒子凝集体が占める NC が実効誘電率より高誘電率化することを明らかにした。

これらのことから、ナノ粒子特有の低誘電率化効果を明らかにし、それを得るために必要な粒子分散の程度を明らかにすることができた。

以上、本研究で得られた傾斜機能材料による固体絶縁物の電界コントロール技術と、ナノコンポジットによる材料特性向上技術に関する知見は、次世代電力機器の高性能化、高機能化に大きく寄与するものと考えられる。

6.3 今後の課題

本研究においては、電力機器を対象とした固体絶縁物の絶縁設計と材料技術の両面からの高機能化を目的とし、傾斜機能材料(FGM)とポリマーナノコンポジット材料(NC)の固体絶縁物への適用に関して、多くの提案を行うことができた。今後、これらの適用技術のより一層の高度化が要求されていくと思われる。本研究における今後の課題としては、以下に示す項目が挙げられる。

1. 導電率、熱伝導率を分布させたFGMの開発

単純な固体絶縁物形状で耐 DC ストレス性能や、冷却性能を向上させるための導電率や熱伝導率を分布させ FGM の開発

2. 高充填、粒子配列制御NC材料の開発

ナノ粒子の高充填率化に加えて、ナノ粒子の配列を制御することで、さらに高機能なナノ構造を有する NC 材料の開発

3. FGMとNCを組み合わせた高機能材料開発

傾斜機能とナノ構造の二つの機能を有する高機能材料 (ナノ FGM) の作製技術の構築と電気絶縁性能評価

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり，終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました 名古屋大学大学院工学研究科教授 大久保仁先生に深く感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり，有益なるご助言とご鞭撻を賜りました 名古屋大学大学院工学研究科教授 鈴置保雄先生に厚く感謝いたします。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり，有益なるご助言とご指導を賜りました 名古屋大学エコトピア科学研究所教授 早川直樹先生に厚く感謝いたします。

本論文の作成にあたり，有益なるご助言とご鞭撻を賜りました豊橋技術科学大学電気・電子工学系教授 長尾雅行先生に厚く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり，有益なるご助言とご指導を賜りました名古屋大学エコトピア科学研究所教授 遠藤奎将先生，助教 小島寛樹先生に厚く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり，終始懇切なるご指導とご助言を賜りました新居浜工業高等専門学校准教授 加藤克巳先生に深く感謝いたします。

本研究においてご協力を頂きました 株式会社東芝 電力・社会システム技術開発センター 花井正広氏，保科好一氏，武井雅文氏に厚くお礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり，ご協力を頂きました，名古屋大学大学院工学研究科 朱宮秀紀君(現 ソニー株式会社)，伊藤真弘君(現 三菱重工業株式会社)，甲斐昭宏君(現 日本ガイシ株式会社)に深く感謝いたします。ならびに，種々のご協力を頂きました名古屋大学大学院電子情報システム専攻エネルギーシステム講座(大久保研究室) 渡辺弘泰君，藤井祐樹君，下村淳揮君および先輩諸兄，秘書様に深く感謝いたします。

最後に本研究を遂行するにあたり，私生活の面から支えてくれた妻，家族，友人に心からの感謝の意を示すことで謝辞を締めくくらせていただきます。

本研究に関して発表した論文

章	論文題目	掲載雑誌	共著者
2章 3章	Application of Functionally Graded Material for Solid Insulator in Gaseous Insulation System	IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.13, No.1, pp.362-372 (2006)	K. Kato H. Shumiya H. Adachi S. Sakuma H. Okubo
	Application of Functionally Graded Material for Reducing Electric Field on Electrode and Spacer Interface	IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation (to be published)	K. Kato M. Hanai Y. Hoshina M. Takei H. Okubo
	Impulse Breakdown Characteristics of Permittivity Graded Solid Spacer in SF ₆	IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp.401-404 (2001)	K.Kato H.Adachi S.Sakuma H.Okubo
	Fabrication and Experimental Verification of Permittivity Graded Solid Spacer for GIS	IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp.789-792 (2002)	K.Kato H.Adachi S.Sakuma H.Okubo
	Permittivity Gradient Characteristics of GIS Solid Spacer	7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp.23-26 (2003)	H.Okubo H.Shumiya K.Kato H.Adach S.Sakuma
	Fabrication of Permittivity Graded Materials for Reducing Electric Stress on Electrode Surface	17th IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp265-268 (2008)	A. Kai K. Kato H. Okubo

4 章 5 章	Dielectric Properties of Epoxy/Alumina Nanocomposite Influenced by Control of Micrometric Agglomerates	IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation (to be published)	H. Okubo K. Kato M. Hanai Y. Hoshina M. Takei N. Hayakawa
	Permittivity Characteristics of Epoxy/Alumina Nanocomposite with High Particle Dispersibility by Combining Ultrasonic Wave and Centrifugal Force	IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation (to be submitted)	H. Okubo K. Kato M. Hanai Y. Hoshina M. Takei N. Hayakawa
	Improvement of Dispersibility of Nano-fillers in Epoxy/Alumina Nanocomposite by Application of Ultrasonic Wave	2nd International Symposium on EcoTopia Science, 23H04-07,1080 (2007)	A. Kai K. Kato H. Okubo
	Dielectric Properties of Epoxy/Alumina Nanocomposite Influenced by Particle Dispersibility	IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp.706-709 (2008)	H. Watanabe K. Kato M. Hanai Y. Hoshina M. Takei H. Okubo
	Dielectric Properties of Epoxy/Alumina Nanocomposite Influenced by Particle Dispersibility and Filler Content	9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp.749-752 (2009)	H. Watanabe K. Kato N. Hayakawa M. Hanai Y. Hoshina M. Takei H. Okubo
	Dielectric Characteristics of Epoxy/Alumina Nanocomposite with Particle Dispersion Techniques Using Ultrasonic Wave and Centrifugal Force	IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 6-3 (2009)	H. Watanabe K. Kato N. Hayakawa M. Hanai Y. Hoshina M. Takei H. Okubo