

地中配電用高分子絶縁材料の
長期信頼性と劣化診断に与える
水分の影響・効果に関する研究

平成7年1月

熊澤孝夫

地中配電用高分子絶縁材料の
長期信頼性と劣化診断に与える
水分の影響・効果に関する研究

学位論文：博士(工学)1994-26

熊 澤 孝 夫

目 次

第 1 編 水トリー劣化 C V ケーブルの 直流成分電流発生機構に 関する実験的考察

第 1 章 序 論

1. 1	C V ケーブルと水トリー劣化	1
1. 2	C V ケーブルの劣化診断	5
1. 3	直流成分電流の発生に関する従来モデル	6
1. 4	研究の背景と目的	8
1. 5	本論文の概要	9
	参考文献	

第 2 章 模擬貫通水トリーにおける 直流成分電流の発生

2. 1	はじめに	13
2. 2	実験方法	13
2. 3	実験結果	15
2. 4	考 察	21
2. 5	ま と め	25
	参考文献	

第 3 章 直流成分電流の発生に及ぼす 半導電層の吸水の影響

3. 1	はじめに	27
3. 2	実験方法	27
3. 3	実験結果	29
3. 4	考 察	29
3. 5	ま と め	38
	参考文献	

第 4 章 水 - 銅酸化物の界面モデル による直流成分電流の発生

4. 1	はじめに	42
4. 2	実験方法	42
4. 3	実験結果	43
4. 4	考 察	48
4. 5	ま と め	53
	参考文献	

第 5 章 直流成分電流の発生機構と 活線劣化診断

5. 1	はじめに	56
5. 2	直流成分電流の発生モデル	56
5. 3	直流成分電流の発生条件	59
5. 4	活線劣化診断への適用	62
5. 5	ま と め	64
	参考文献	

第 6 章 総 括

6. 1	本研究により得られた知見	67
6. 2	本研究の工学的意義	69
6. 3	今後の課題と展望	70

第2編 電気絶縁用エポキシ樹脂の 吸水劣化特性とその評価

第1章 序 論

1. 1	地中配電用機器における固体絶縁材料	71
1. 2	基本劣化モード	74
1. 3	研究の背景と目的	76
1. 4	本論文の概要	78
	参考文献	

第2章 環境加速劣化

2. 1	はじめに	82
2. 2	試料	82
2. 3	加速劣化条件	84
2. 4	まとめ	85
	参考文献	

第3章 吸水による絶縁破壊強度 と引張強度の変化

3. 1	はじめに	86
3. 2	実験方法	86
3. 3	実験結果	87
3. 4	考察	98
3. 5	まとめ	101
	参考文献	

第 4 章 吸水による物理的・化学的構造変化

4. 1	はじめに	103
4. 2	表面および内部構造変化の観察	103
4. 3	化学的構造変化の観察	114
4. 4	考 察	122
4. 5	ま と め	131
	参考文献	

第 5 章 直流および交流破壊特性に及ぼす吸水の影響

5. 1	はじめに	134
5. 2	実験方法	134
5. 3	実験結果	135
5. 4	考 察	138
5. 5	ま と め	143
	参考文献	

第 6 章 総 括

6. 1	本研究により得られた知見	145
6. 2	本研究の工学的意義	147
6. 3	今後の課題と展望	148

謝 辞

研究業績

第1編 水トリー劣化CVケーブルの 直流成分電流発生機構に 関する実験的考察

第1章 序 論

1.1 CVケーブルと水トリー劣化

近年、都市空間のアメニティ志向が高まる中、インフラ整備の一貫として地中配電設備が飛躍的に増大している。その中心的役割を果たすのが、6.6kV級CVケーブル（架橋ポリエチレン絶縁ポリ塩化ビニルシースケーブル；Cross-Linked Polyethylene Insulated Polyvinylchloride Sheathed Cable またはXLPE Cable）である。図1-1に、その構造を示す。CVケーブルは、昭和40年代後半から広く採用され始めたが、当初、内部半導電層および外部半導電層がテープ巻のT-Tタイプケーブルであったほか、水蒸気架橋方式が採用されていた。その後、昭和50年代に入り、内部半導電層と絶縁体を同時に押出したE-Tタイプケーブルに代わったが、引続き水蒸気架橋方式が採用されていた。さらに、昭和60年代以降、内部半導電層、絶縁体、外部半導電層の3層を同時に押出したE-Eタイプケーブルになるとともに、架橋方式も乾式に代わり、現在に至っている。

こうしたCVケーブルの変遷は、まさに、水トリーとの戦いの歴史であったと言っても過言ではない⁽¹⁾。水トリーは、CVケーブルの残存破壊電圧、すなわち余寿命に大きな影響を与え、その発生個数や長さとの相関性を調査した報告も多い⁽²⁾。水トリーは、大別して内部半導電層を起点とする内導トリー、外部半導電層を起点とする外導トリー、および絶縁体中のボイド・異物を起点とするボウタイトリーに分けられる。図1-2に、それぞれの水トリーの代表的な写真を示す。水トリーの構造は、 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ mオーダーの無数のボイドがマイクロパスにより連結されたものと考えられているが⁽³⁾、絶縁体中の水トリーの発生に関しては、様々な理論的解釈が試みられているものの、依然として統一的な理論は示されていない。しかしながら、少なくとも、水分・起点（ボイド・異物や突起など、電界集中しやすい部分）・電界の共存が、その発生に不可欠であることは、すでに共通した認識となっている。事実、T-Tタイプ

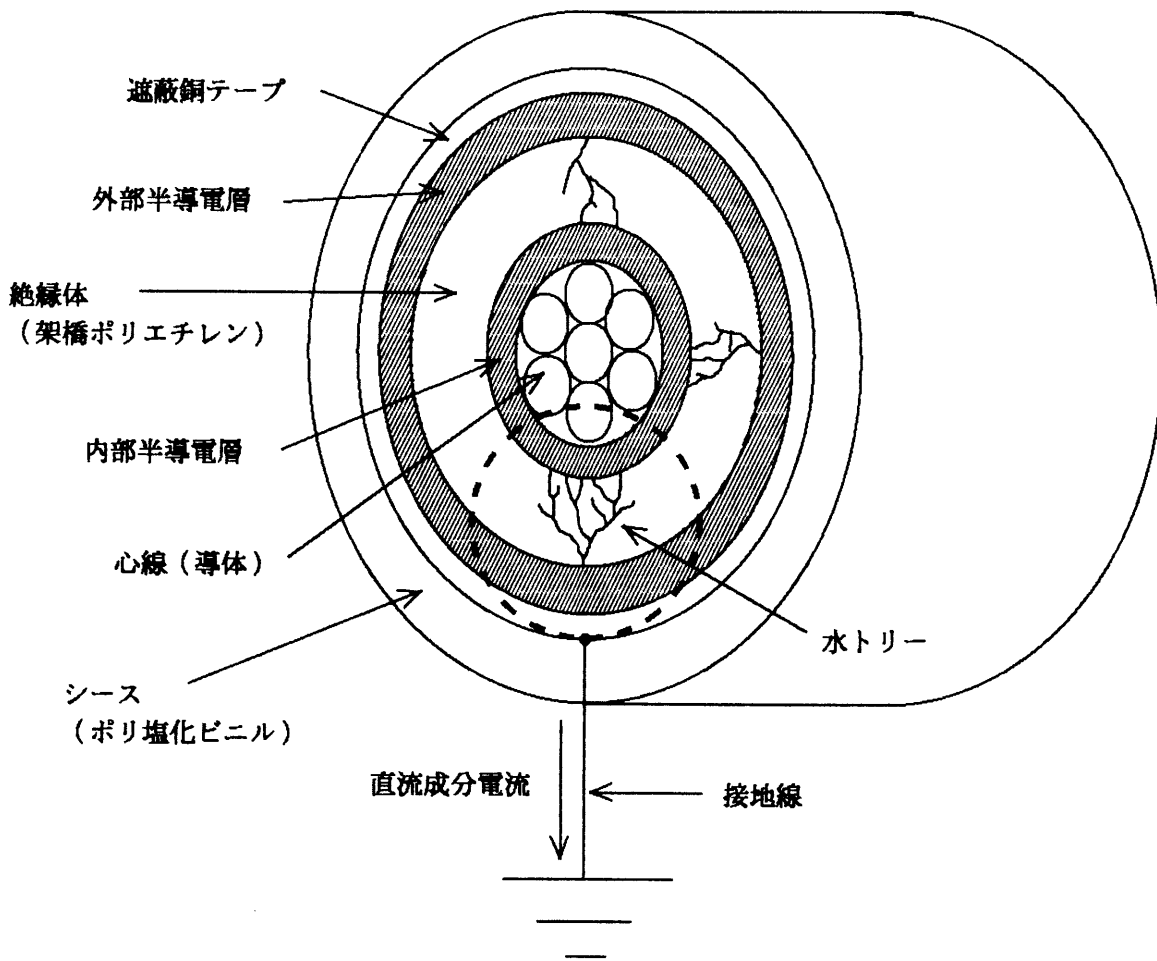


図 1 - 1 CVケーブルの構造
 Fig.1-1 Structure of XLPE cable.

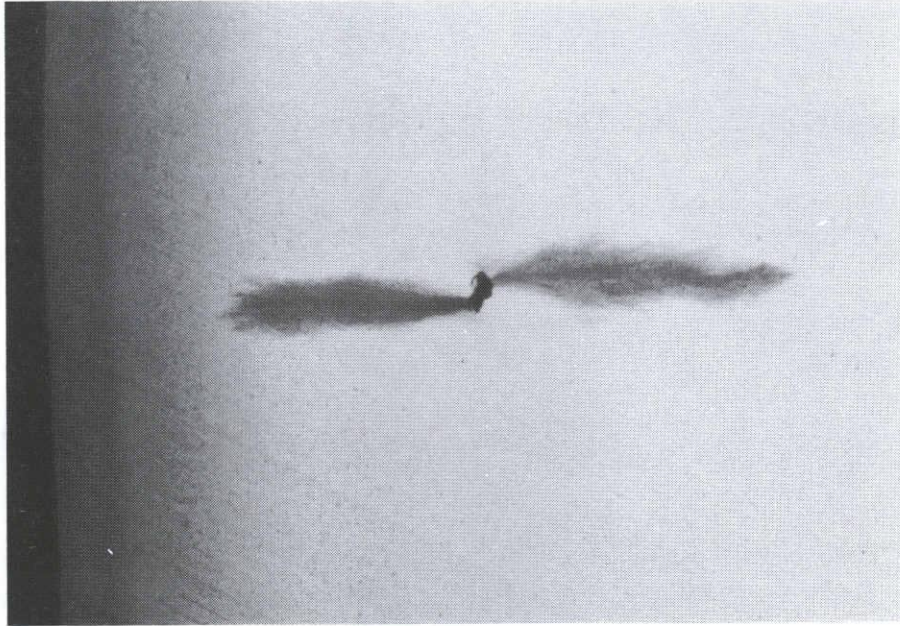


(a) 内導トリー (525 μm)
(a) vented tree which grew
from inner semiconducting layer



(b) 外導トリー (950 μm)
(b) vented tree which grew
from outer semiconducting layer

図1-2 絶縁体中の水トリー
Fig.1-2 Water trees in XLPE.



(c) ボウタイトリー (1075 μm)

(c) bowtie-tree

図1-2 絶縁体中の水トリー

Fig.1-2 Water trees in XLPE.

やE-TタイプCVケーブルでは、テープ式半導電層のため界面突起（毛羽や空隙）が存在し、さらに、水蒸気架橋方式のため初期水分量やボイドが多いことから、水トリーが極めて発生しやすいことが、加速劣化ケーブルや現場撤去ケーブルの調査からも明らかになっている⁽²⁾。

現在、T-TタイプCVケーブルはほとんどなく、主にE-TタイプやE-EタイプCVケーブルが布設されている。すでに述べた理由により、E-TタイプCVケーブルでは、外導トリーおよびボウタイトリーが、またE-EタイプCVケーブルでは、事実上ボウタイトリーのみが発生する。このうち、外導トリーは、絶縁体を貫通するまで成長することがあるが、通常、6.6kV級CVケーブルにおいては、ただちに永久故障にいたることはない。33kV以上のCVケーブルでは、貫通する以前に永久故障となることを考えると、この差異はきわめて大きい。すなわち、6.6kV級CVケーブルの劣化診断は、直流漏れ電流のように、比較的大きな劣化シグナルが、永久故障にいたる前に得られる点で有利である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。また、将来的にもその技術の発展がおおいに期待されるのである。なお、ボウタイトリーは、絶縁体を貫通することがないものの、とくに、内部半導電層や外部半導電層に接触した場合の有害性を指摘した報告もある^{(6)~(8)}。

1. 2 CVケーブルの劣化診断

CVケーブルの残存破壊電圧あるいは余寿命が、発生した水トリーに支配されるという事実は、水トリーが関与する何等かの電気的信号を適確に捕らえることにより、劣化の程度が予想できることを意味する。たとえば、絶縁体を貫通した外（内）導トリーの直流コンダクタンスが極めて大きいことを利用した直流漏れ電流法、交流損失電流の増加現象を利用した誘電正接法（ $\tan\delta$ 法）、また、空間電荷の蓄積を利用した残留電荷法など種々実用化されている⁽⁹⁾。とくに、直流の10kVあるいは16kVを印加する直流漏れ電流法は、貫通水トリーによる局所劣化を検出でき、広く採用されている。これらの劣化診断法は、いずれも当該ケーブルの停電を伴うもので、試験体が配電系統から完全に切離されている関係上、種々の制約を受けにくく、比較的精度の高い劣化診断が期待できる。

一方、今日の電力依存型社会においては、劣化診断のための停電は、益々困難な状況になりつつあり、活線（無停電）状態での劣化診断が強く望まれるようになってきた。活線で劣化診断を行うには、何等かの信号（低電圧の直流もしくは超低周波）を注入する能動的な方法⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾と、水トリーの関与による広い意味での変調信号（たとえば、 $\tan\delta$ や接地線電流に含まれる直流成分電流、

あるいは現在検討されている交流損失電流の高調波歪みなど)を検出する受動的な方法^{(12)~(14)}がある。これらの方法の中には、充電部分または接地型変圧器(GPT)との接続を要するものや、直流電圧の注入のように、配電系統に与える影響(零相電圧の上昇やGPTの温度上昇、あるいは磁気飽和など)を考慮しなければならないものもある。そのため、最も簡便に行えるのは、こうした制約を受けない直流成分電流法ということになる。図1-3に、直流成分電流法による実際の活線劣化診断の回路を示す。直流成分電流は、図1-1、図1-3からわかるように、CVケーブル絶縁体(水トリー)→接地線→大地→GPT中性点→GPTコイル→CVケーブル導体→CVケーブル絶縁体で構成される直流閉回路中を流れる。直流成分電流の検出は接地線の中途で行うが、活線劣化診断装置では、予め測定器に内蔵されたローパスフィルタにて、充電電流および交流損失電流を除去したのち、直流成分電流を測定する機構になっている。ただし、実布設されたCVケーブルでは、ビニールシースから流入(出)する迷走電流が直流成分電流とともにフィルタを通過するため、そのキャンセルがきわめて重要であり、すでに様々な方法が提案されている⁽¹⁵⁾。

1. 3 直流成分電流の発生に関する従来のモデル

水トリー劣化したCVケーブルで観測される直流成分電流の発生機構は、これまでも鋭意検討が加えられ、主として水トリー先端部の“整流作用”に基づくモデルが提案されている⁽¹⁶⁾。これには、直流漏れ電流に極性差が見出されたこと(水トリー側に正極性よりも負極性の直流電圧を印加した場合、直流漏れ電流の絶対値が大きい)、および直流漏れ電流が直流印加電圧の2乗に比例する、いわゆる空間電荷制限電流の機構を示したことが論拠となっている。こうした事実は、水トリー先端部における高電界領域からの負電荷の注入が、対向する半導電層よりも優勢であり、また、注入された負電荷が、水トリー先端部近傍に蓄積されることを示唆する。

図1-4に、水トリー劣化したCVケーブルにおける、直流成分電流の発生に関する従来の定性的なモデル⁽¹⁶⁾を示す。まず、水トリー側の電圧が負の半サイクルにあるとき、水トリー先端部近傍に負電荷(ホモ空間電荷)が蓄積され、つぎに、正の半サイクルになったとき、一部の空間電荷の吸い上げまたはホールの注入による中和が起きる。この繰り返しにより、水トリー先端部近傍の負電荷が増加して、絶縁体バルクに直流電界(空間電荷電界)が発生し、直流成分電流が流れると考えられている。また、直流成分電流の交流印加電圧依存性は、低交流電界域では、直流電界の上昇によるドリフト電流の増大、直流成分電流の変動が顕著になる高交流電界域では、水トリー先端部または外部遮

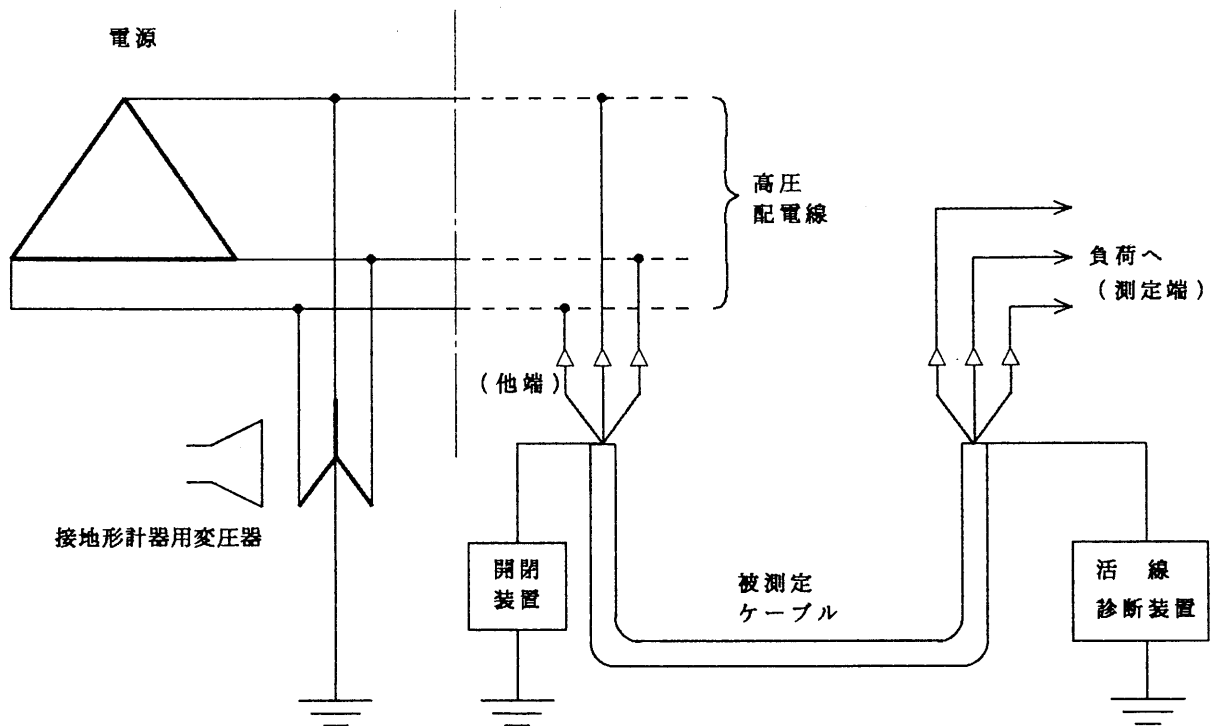


図 1 - 3 直流成分電流法による活線劣化診断
 Fig.1-3 Insulation diagnosis of live cables
 by DC component current method.

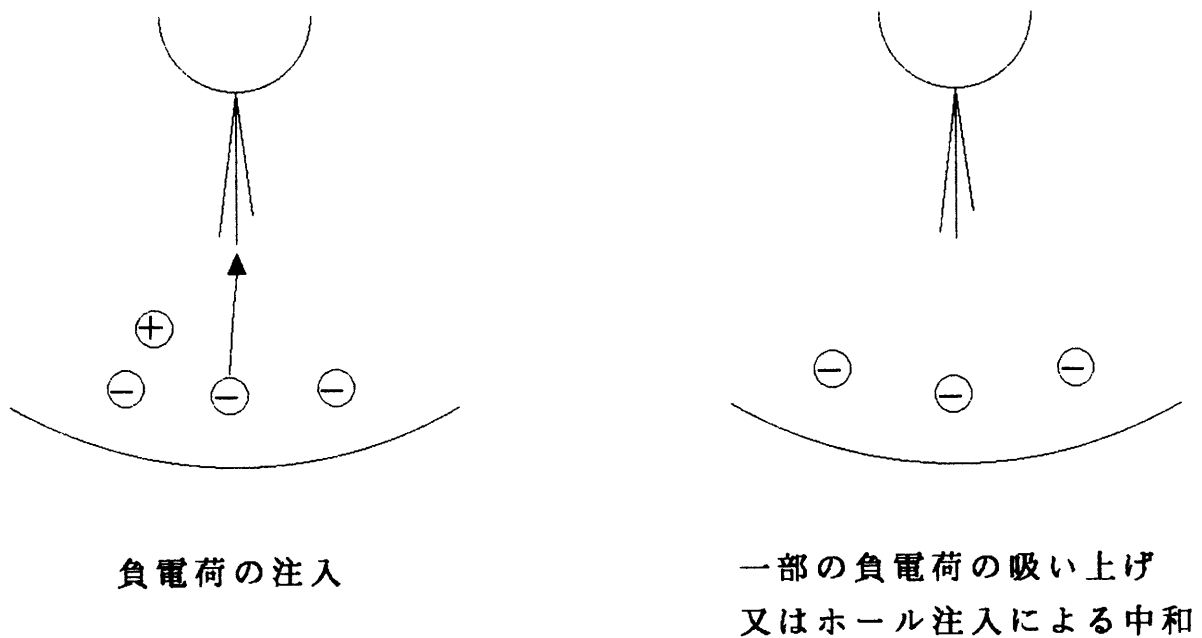


図 1 - 4 直流成分電流の従来の発生モデル
 Fig.1-4 Conventional model for evolution
 of DC component current.

蔽電極への空間電荷の放電によって説明される。

このモデルが提案された80年代中期は、今日のような空間電荷の測定技術が確立されておらず、ダストフィガー法により、水トリ-先端部近傍における負電荷の存在が示唆されたにとどまる⁽¹⁷⁾。しかしながら現在では、空間電荷の測定技術が著しく進歩し、最近では、水トリ-劣化したCVケーブルの空間電荷が、パルス静電応力法を用いて測定されている⁽¹⁸⁾。その結果によれば、外導トリ-が発生した6.6kV CVケーブルの水トリ-部分に、22.5kVおよび16kVの直流電圧を印加した場合、起点となる半導電層界面の電圧極性と同極性の空間電荷（ホモ空間電荷）が、 $-0.1\text{nC}/\text{mm}^3$ 程度蓄積され、安定的に残留するようである。ただし、水トリ-の大きさおよび個数と空間電荷分布の具体的な相関性は、まだ良くわかっていない。

このように、水トリ-先端部で負電荷が蓄積されることが明らかになりつつあるものの、対地電圧3.8kV印加時において、残存する健全XLPE部にドリフト電流（直流成分電流）を発生させる程度の直流電界が、空間電荷によって作られるかどうか、また、架橋ポリエチレンの極めて小さい移動度を考慮して現実的に起き得る現象かどうか、依然として不明である。近年、低密度ポリエチレンシートの電気伝導に及ぼす空間電荷の影響が報告されているが、それによれば、直流10kV/mm印加時で電流密度は数pA/mm²程度である⁽¹⁹⁾。したがって、単純に比較はできないものの、従来モデルにおいて、少なくともnAオーダーの直流成分電流が生じるための空間電荷電界は、非常に強くなければならないと考えられる。さらに、この空間電荷電界と平均運転電界（約1.1kV/mmであるが、水トリ-先端部ではさらに高い）との合成電界が、電気トリ-を発生させる程度に強くなる可能性も否定できない。しかしながら、後述のように、安定的に直流成分電流が流れる場合には、電気トリ-の発生に伴う部分放電は検出されていない。この事実は、貫通直前にある水トリ-の先端部から、電気トリ-を発生させるための平均印加電界が7kV/mm程度⁽²⁰⁾であることを考慮しても、水トリ-先端部の合成電界がそれ程強くないことを示している。

1.4 研究の背景と目的

直流成分電流を水トリ-劣化判定の指標とする場合、どのような水トリ-劣化に対して有効であるかといった、基本的かつ重要な問題が存在する。前述のように、従来モデルでは、水トリ-先端部と対向する半導電層間に残存する健全XLPE部で、直流成分電流が発生するとされており、水トリ-が絶縁体を貫通する以前に、直流成分電流が劣化信号として観測される可能性を示している。しかしながら、すでに述べた理由から、この直流成分電流が健全XLPE部を流れ

ることに対して、疑問視する考え方もある。石川氏らは、1個の模擬貫通水トリーを用いた実験を行い、少なくとも水トリーが絶縁体を貫通しない限り、劣化診断指標となる1nAを越える直流成分電流は生じないことを報告した⁽²¹⁾。同様の結果は、川井氏らによっても確認され⁽²²⁾、現在では、直流成分電流は貫通水トリー部を流れるとする考え方が一般的になりつつある。そのほかに、これまでわかっている直流成分電流のおもな特徴としては、

- ・ 貫通水トリーを構成する微小ボイドおよびマイクロパスが、水で充填されていなければ、観測可能なレベルの直流成分電流が生じない⁽²¹⁾。
- ・ 上記の条件が満足されても、必ずしも直流成分電流が生じるものではなく、さらに複数の発生条件が必要である。
- ・ 水トリー内部の化学的構造変化は直流成分電流の発生に関与しない⁽²¹⁾。
- ・ 水トリーの発生起点と直流成分電流の極性との間には、明確な因果関係が見出だされない⁽²³⁾。
- ・ 直流成分電流が安定的に流れる場合は、部分放電を伴わない⁽²⁴⁾。
- ・ 直流電圧重畳時において、直流成分電流の交流印加電圧依存性は、交流損失電流のそれと類似する⁽²⁵⁾。

などがある。以上の特徴は、従来の発生モデルとは異なる機構が存在する可能性を提起するが、さらに重要なことは、直流成分電流による劣化診断が、ある特定の条件下において、貫通水トリーが存在する場合にのみ有効であることを強く示唆していることである。

こうした背景から、本研究では、まず、部分放電を伴わず、安定的に流れる直流成分電流の発生条件、すなわち発生起源と電流制限機構の双方を明らかにし、さらに、従来とは異なった視点から新たに直流成分電流の発生モデルを構築することを目的とした。なお、本研究の成果は、活線劣化診断技術の向上を図る上で極めて重要であり、直流成分電流法を適用するための指標を与えるものとする。

1. 5 本論文の概要

本研究では、直流成分電流の起源が、絶縁体バルクではなく、その外部に存在する種々の界面（たとえば、絶縁体-半導電層、半導電層-水分、水分-銅）にあると仮定し、発生機構を実験的に考察した。これは、直流成分電流の発生を界面現象として捉えても前述の諸々の特徴と矛盾しないこと、逆に、従来のモデルよりも合理的に事実を説明し得ることが、思考実験から明らかになったことによる。本論文は6章から構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第2章では、水トリリー劣化した6.6kV CVケーブルから採取された貫通水トリリーを1個有する絶縁体(XLPE)に、半導電層および銅板電極対(対の一方は、遮蔽銅テープの腐食を模擬した表面処理銅)を密着させた試料系で発生する直流成分電流について考察を行った。この試料系で観測された直流成分電流は、水トリリーの起点とは無関係に、表面処理銅から測定器に向かって流出する傾向を強く示した。さらに、半導電層の吸水状態を変化させたところ、乾燥が進むと直流成分電流の絶対値が減少することが判明した。これらの結果は、直流成分電流の起源が、絶縁体バルク以外に存在することを示唆している。また、直流成分電流の交流印加電界依存性を調べた結果、水トリリー部にPoole-Frenkel型の電流制限機構が存在することを見出した。

第3章では、前章の結果を踏まえ、半導電層および銅板電極対のみで構成された試料系で発生する直流成分電流について考察を行った。この試料系でも同様に、観測された直流成分電流は、表面処理銅から測定器に向かって流出する傾向を強く示したほか、半導電層の乾燥が進むと直流成分電流の絶対値が減少することが判明した。また直流成分電流の交流印加電圧依存性は、半導体整流器の場合と類似するものの、最終的には飽和傾向を示すとともに、変動が大きくなった。これらの結果は、半導電層内部の水分と銅板電極対が、直流成分電流の起源に直接関与していることを示しており、直流成分電流の起源が、(表面処理)銅と水との間の界面現象に帰着する可能性が高いことがわかった。

第4章では、(表面処理)銅を水に浸漬した試料系を用いて、両者の間に生じる界面現象を考察した。観測された直流成分電流は交流印加電圧に依存し、これまでと同様に、表面処理銅から測定器に向かって流出する傾向を強く示したほか、水に対する電極電位の差から、直流成分電流の極性と一致する起電力も発生することが判明した。ただし、この起電力は安定的で、直流成分電流の交流印加電圧依存性を説明できないため、さらに、試料系の直流電圧-電流特性を調べた結果、原点に対して非対称な特性を示し、広義の整流作用が確認された。整流作用の発現は、表面処理銅に生じた Cu_2O (現場撤去されたCVケーブルの遮蔽銅テープにも見られる)がp型半導体であることから、これと水との接触による整流作用もしくは、特殊な接触状態を要しない酸化-還元反応の平衡性の破れによる、見掛上の整流作用と推察された。

第5章では、前章までの実験結果を基に、直流成分電流の発生機構をモデル化した。このモデルは、直流成分電流の起源として、銅酸化物(遮蔽銅テープに対応)と半導電層中の水分との界面で整流作用が発現し、見掛上の起電力が生じることを根幹としている。さらに、この起電力によって、Poole-Frenkel則に支配される導電率を有した貫通水トリリー部を直流成分電流が流れると考える。また、劣化診断への適用について、他の方法との使い分けが必要であることを提案した。

第6章では、本研究の総括を行うとともに、得られた知見を基に、直流成分電流法の精度向上を図る上での技術的展望を述べた。

参考文献

- (1) 津久井・植松：「水トリーの発見の背景とその後に与えた影響について」，誘電・絶縁材料－電気技術史合同研究会資料，DEI-91-38;HEE-91-4（平3）
- (2) たとえば、速水：CVケーブル，コロナ社（1990）
- (3) 絶縁材料耐電界性常置専門委員会：「有機絶縁材料における水トリーについて(2)」，電気学会技術報告（Ⅱ部），No.95（昭55）
- (4) 山田・亀田・中村・山之内・福永：「CVケーブルの絶縁劣化診断法について」，絶縁材料研究会資料，EIM-78-81（昭53）
- (5) 速水：「高圧CVケーブルの直流漏れ電流を中心とした絶縁劣化診断法」誘電・絶縁材料研究会資料，DEI-91-20（平3）
- (6) 絶縁材料直流・インパルストリーイング調査専門委員会：「有機絶縁材料における水トリーについて(3)」，電気学会技術報告（Ⅰ部），No.134（昭57）
- (7) 田中・中川・佐野・内海・前川：「ボウ・タイ状水トリーの有害性の検討」，平成3年電気学会全国大会，No.1469
- (8) 戸谷・村岡・片貝・日渡・金岡：「CVケーブルのボウタイトリーの有害性の検討」，平成6年電気学会全国大会，No.1592
- (9) 地中配電用ケーブルの信頼性向上調査専門委員会：「地中配電用ケーブルの信頼性向上技術」，電気学会技術報告（Ⅱ部），No.404（平4）
- (10) 中島・柏木・村田・福田・北井・弘津：「CVケーブルの活線劣化診断法の開発」，絶縁材料研究会資料，EIM-87-76（昭62）
- (11) 鹿島・熊井：「低周波重畳法によるCVケーブル活線劣化診断法の検討」，昭和63年電気学会全国大会，No.1335
- (12) 海老沼・藤原・相原：「電力ケーブルの活線誘電正接測定」，絶縁材料研究会資料，EIM-88-60（昭63）
- (13) 大西・浦野・内田・柚・小谷・市川：「CVケーブルの水トリー活線劣化診断法の開発」，絶縁材料研究会資料，EIM-84-75（昭59）
- (14) 横山・脇所・坂本・森：「水トリー劣化CVケーブルの交流損失電流第3調波の位相特性」，平成6年電気学会全国大会，No.1597
- (15) 伊賀：「直流成分法における水トリー電流の分離検出法の考察」，電気学会論文誌，Vol.111B，No.12，pp.1285-1294（平3）

- (16) 大西・浦野・望月・柚・小谷・神尾：「C Vケーブルの水トリー活線劣化診断装置」，絶縁材料研究会資料，EIM-86-35（昭61）
- (17) 柚・小谷・山本・柴田：「トリーを含むXLPEの電気伝導と空間電荷」，絶縁材料研究会資料，EIM-84-5（昭59）
- (18) 穂積・岡本・池田・今城：「水トリー劣化したC Vケーブルの空間電荷測定」，平成5年電気学会全国大会，No. 296
- (19) 菊田・高井・宮田・高橋：「低密度ポリエチレンの電気伝導に及ぼす空間電荷の影響」，平成5年電気学会全国大会，No. 380
- (20) 篠田・堀田・中村・橋詰・谷：「撤去C Vケーブルの残存破壊電圧値と水トリーの関係」，平成5年電気学会全国大会，No. 1576
- (21) 石川・長谷川・橋詰・堀田・谷：「直流成分電流による水トリー活線劣化診断に関する一考察」，誘電・絶縁材料研究会資料，DEI-91-63（平3）
- (22) 川井・海老沼：「直流成分の発生についての検討」，第24回電気絶縁材料シンポジウム予稿集，pp.167-170（平4）
- (23) 伊賀・岡本・穂積・佐々木：「直流成分電流によるC Vケーブル劣化診断法の現場適用性検討」，電気学会論文誌，Vol. 111B，No. 11，pp.1243-1249（平3）
- (24) 坂本・森・堺・中川：「水トリー劣化C Vケーブルの直流成分に関する検討」，平成5年電気学会全国大会，No. 1581
- (25) 坂本・井上・堺・中川：「水トリー劣化C Vケーブルの直流重畳法による直流成分電流発生機構に関する検討」，平成4年電気学会全国大会，No. 1434

第 2 章 模擬貫通水トリーにおける 直流成分電流の発生

2. 1 はじめに

本実験においては、直流成分電流の起源が、絶縁体バルクの現象に帰着するのか、あるいは何等かの界面現象に帰着するのかを明らかにすることを目的として、水トリー劣化したCVケーブルの構造自体をなるべく忠実に再現したモデルにより展開することとした。従来、この種の研究においては、界面現象を想定したアプローチは少なく、水トリーが関与する絶縁体バルクの現象として主に検討されてきた⁽¹⁾⁽²⁾。こうした理由から、とくに半導電層の吸水状態や外部電極の種類（加工の容易なアルミ箔や錫箔がしばしば用いられる）に関する議論は非常に少ない⁽³⁾。

そこで、本章では、水トリー劣化したCVケーブルから採取された絶縁体と、吸水状態の異なる半導電層および腐食状態の異なる銅板電極で構成した試料系を用いて、実験を行い、直流成分電流の起源と電流の制限機構を検討した。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 試料

図2-1に示すように、試料は、外導トリーが多数発生した6.6kV E-TタイプCVケーブルの絶縁体(XLPE)から、その一部をマイクロームにより切出したもので、このときに先端部がカットされた外導トリーを1つ選択し、模擬貫通水トリーとして採用した。当該水トリー部での試料厚さは、1.6mmおよび2.6mmで、各試料に1時間煮沸前処理を施した。

半導電層には半導電性テープ(古河電工製 Cテープ)を用い、60℃、408時間の乾燥処理を施したのち、さらに60℃の温水浸漬による吸水処理を施して、その前後の重量変化から水分量を評価した。

電極(5mm×5mm)には、タフピッチ銅板(JIS H3100, C1100P, 厚さ0.1mm)を用いた。さらに電極対の一方には、実布設ケーブルにみられる遮蔽銅テープの腐食を模擬するため、図2-2に示すように、あらかじめ蒸留水に2枚の銅板を浸漬し(銅板間隔40mm, 浸漬部面積5mm×40mm)、両銅板間にAC1kV_{r.m.s.}を1時間印加して表面腐食処理を施した。なお、本章以降では、このような銅板電極を“処理銅”、ケーブル心線を模擬するための腐食処理しない銅板電極を“未処理銅”と呼ぶことにする。



試料
 撤去ケーブル
 6.6 kV C V
 250 mm²
 (E-Tタイプ)

図 2 - 1 貫通水トリー試料

Fig.2-1 Cut out sample containing a water tree linking between inner and outer semiconducting layer.

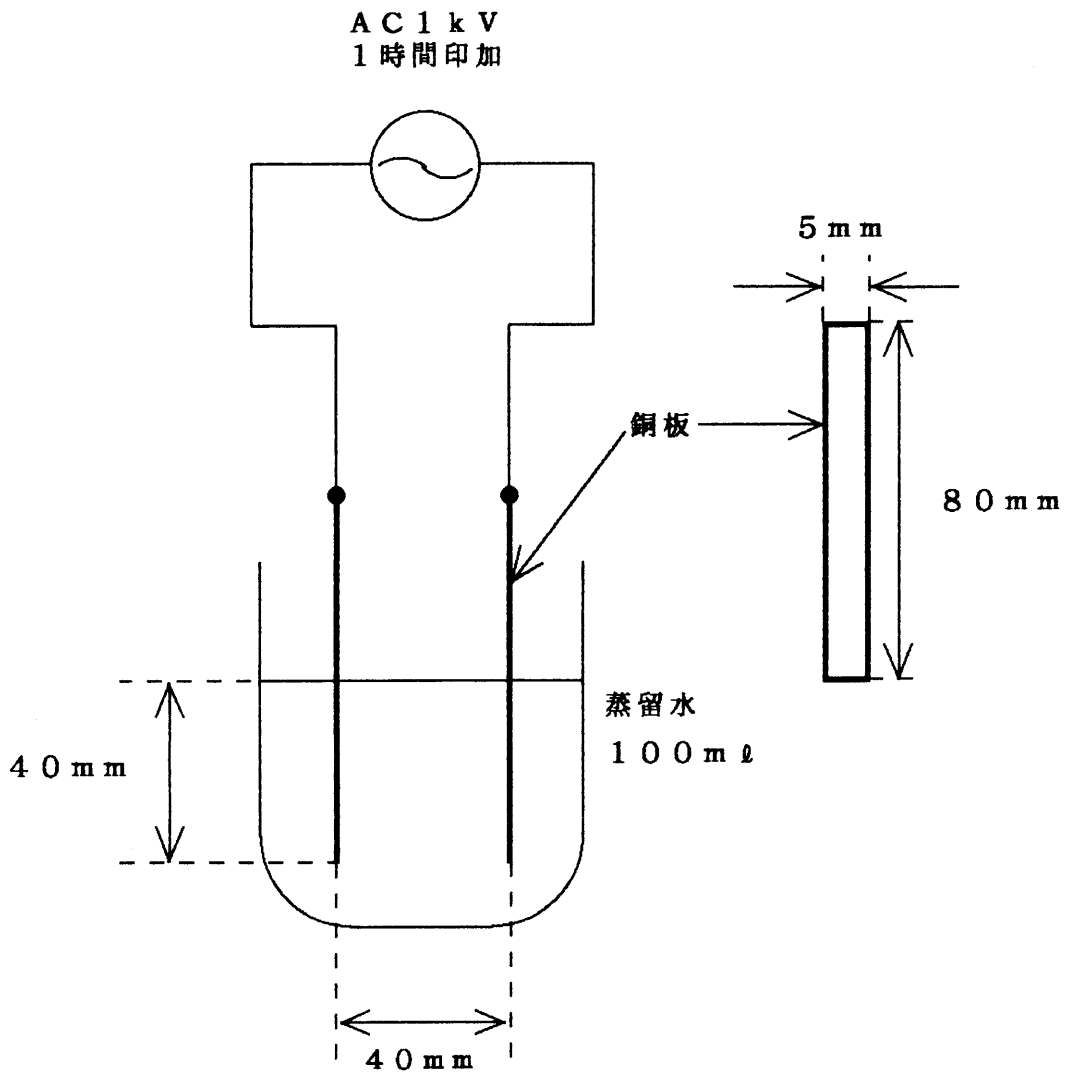


図 2 - 2 銅板電極の表面処理方法

Fig.2-2 Surface treatment of copper electrode.

上記により作製した半導電層および処理銅・未処理銅を、絶縁体試料中の模擬貫通水トリ一部に密着させて、水トリ劣化CVケーブルの構造を部分的に再現した。

2. 2. 2 実験方法

図2-3に、直流成分電流の測定回路を示す。電源から流入する恐れのある不要ノイズや直流分はLC帯域フィルタで除去した。フィルタの直後に挿入した10MΩの抵抗は、XLPE短絡時の回路保護用である。この状態においては、発生した直流成分電流も、このLC帯域フィルタで遮断されるため、試料と並列に、10MΩの抵抗（試料の絶縁抵抗よりも十分小さい）を接続して直流閉回路を構成し、ここを流れる直流成分電流を評価することとした。試料には、3.8kV_{rms}の交流電圧を印加し、測定器（四国計測工業製 DISC-10G）により、30秒間の直流成分電流の平均値および最大・最小値を求めた。このとき、半導電層および処理銅・未処理銅を1測定ごとに新たに作製したものと取り替えた。また、半導電層の吸水率を変化させて、同様の測定を行った。

なお、本論文では、直流成分電流が高圧側から絶縁体（半導電層）を介して低圧側へ流れる場合を正極性とした。

2. 3 実験結果

図2-4、図2-5に、模擬貫通水トリを有する2種類の試料における直流成分電流の測定結果を示す。各図の(a)、(b)は、それぞれ半導電層が乾燥状態および吸水状態にあるときに測定された直流成分電流を、左側より測定値の大きい順に表示しており、宜便上、実験番号を付してある。図2-4の(a)と図2-5の(a)から、半導電層が乾燥状態にある場合には、観測される直流成分電流は、±0.5nA以内に集中しており、測定系の誤差（測定器の誤差や接続部の熱起電力による電流など）を考慮すると、ほとんど発生していないと考えてもよい。また、処理銅・未処理銅の組み合わせによる差異は見られない。

一方、図2-4の(b)と図2-5の(b)から、半導電層が吸水状態にある場合には、乾燥状態に比べて絶対値の大きい直流成分電流が観測されるケースが現れており、半導電層の吸水により直流成分電流が流れやすくなっている。さらに、処理銅・未処理銅の組み合わせに着目すると、高圧側に未処理銅、低圧側に処理銅を用いた場合、大部分が正極性を示すほか、劣化指標の目安となる1nAを超える直流成分電流が生じるケースが、図2-4の(b)で3例、図2-5の(b)で2例それぞれ見られる。これとは逆に、高圧側に処理銅、低圧

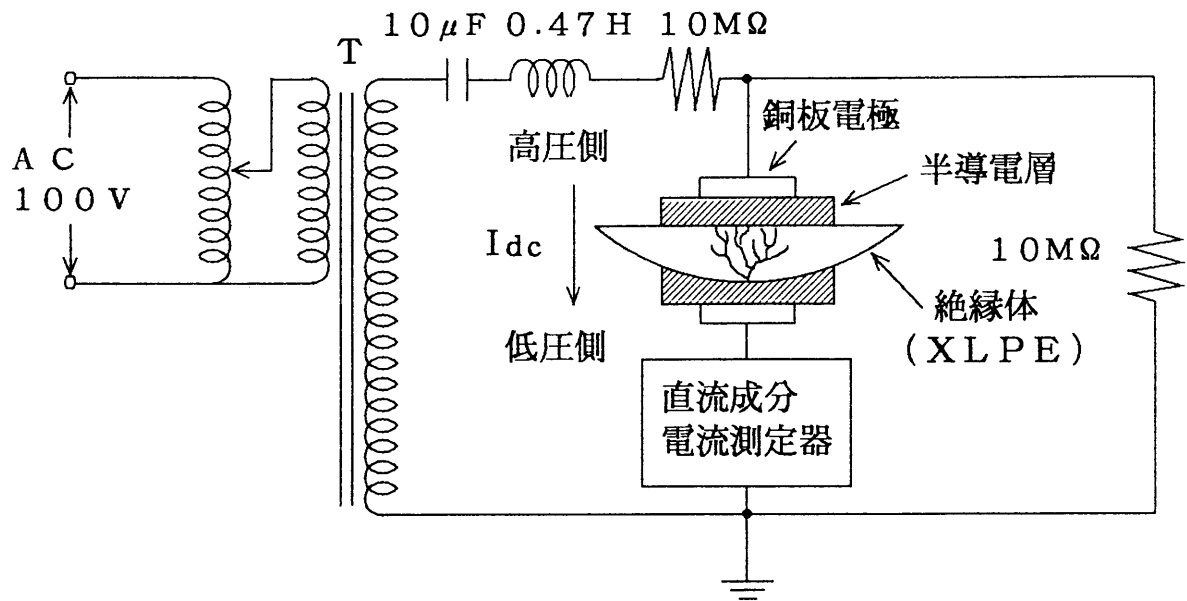
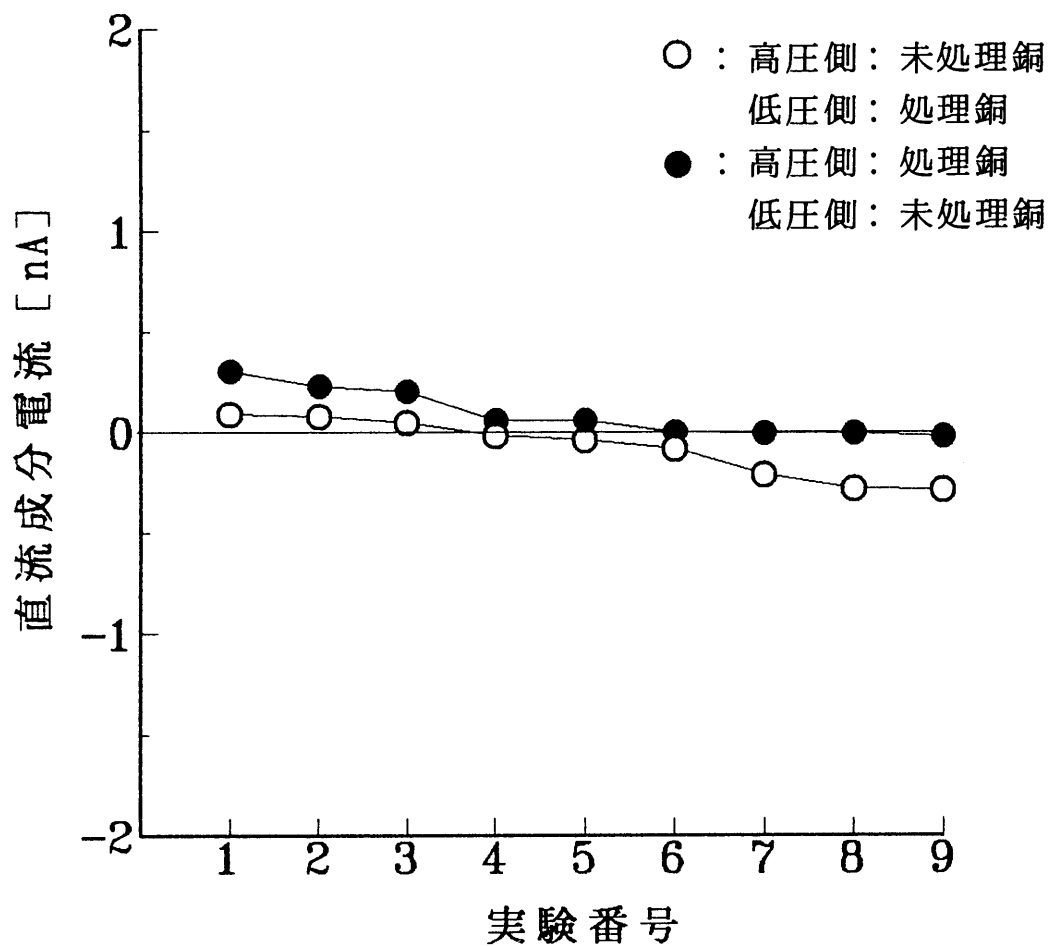


図 2 - 3 直流成分電流の測定回路

Fig. 2-3 Experimental circuit for measurement of DC component current.



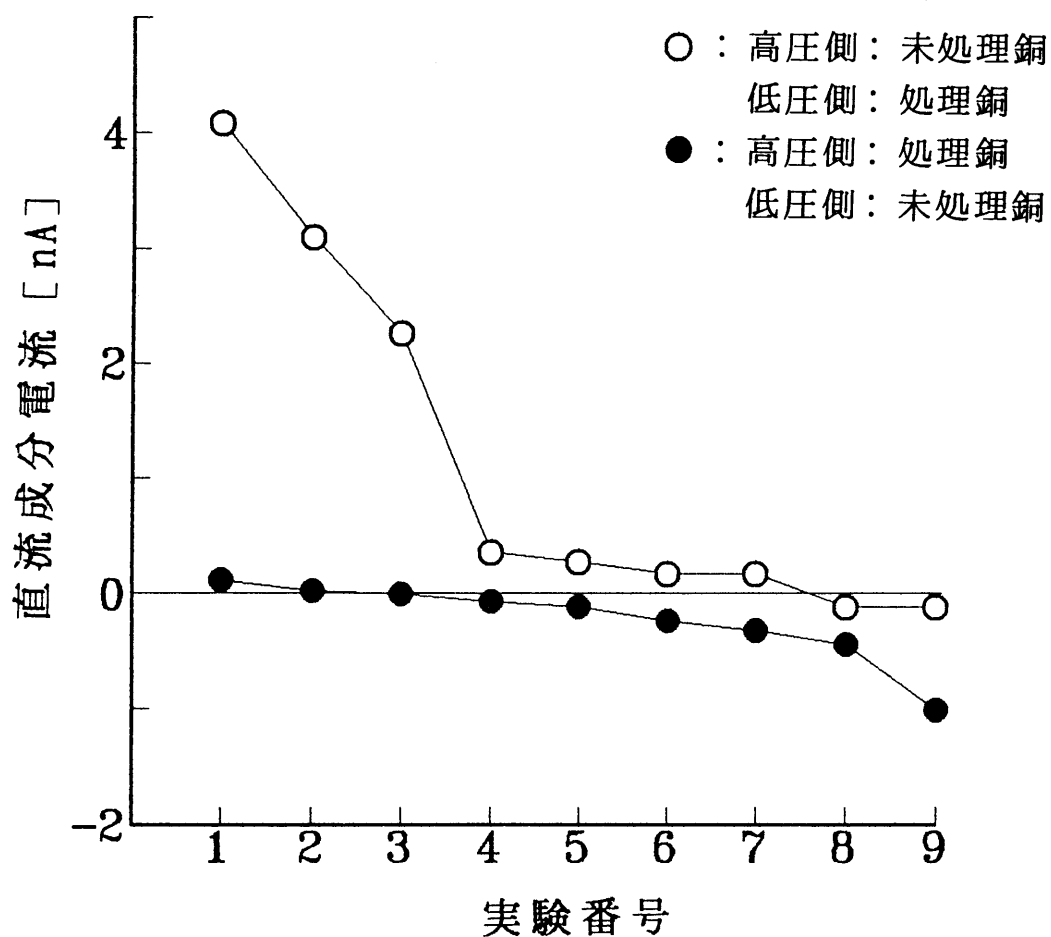
(a) 半導電層の吸水率 : 0 %

(a) water content of semiconducting layer:0%

図 2 - 4 直流成分電流の測定結果 (試料厚さ:1.6mm)

Fig.2-4 A result of measured DC component current.

(sample thickness:1.6mm)



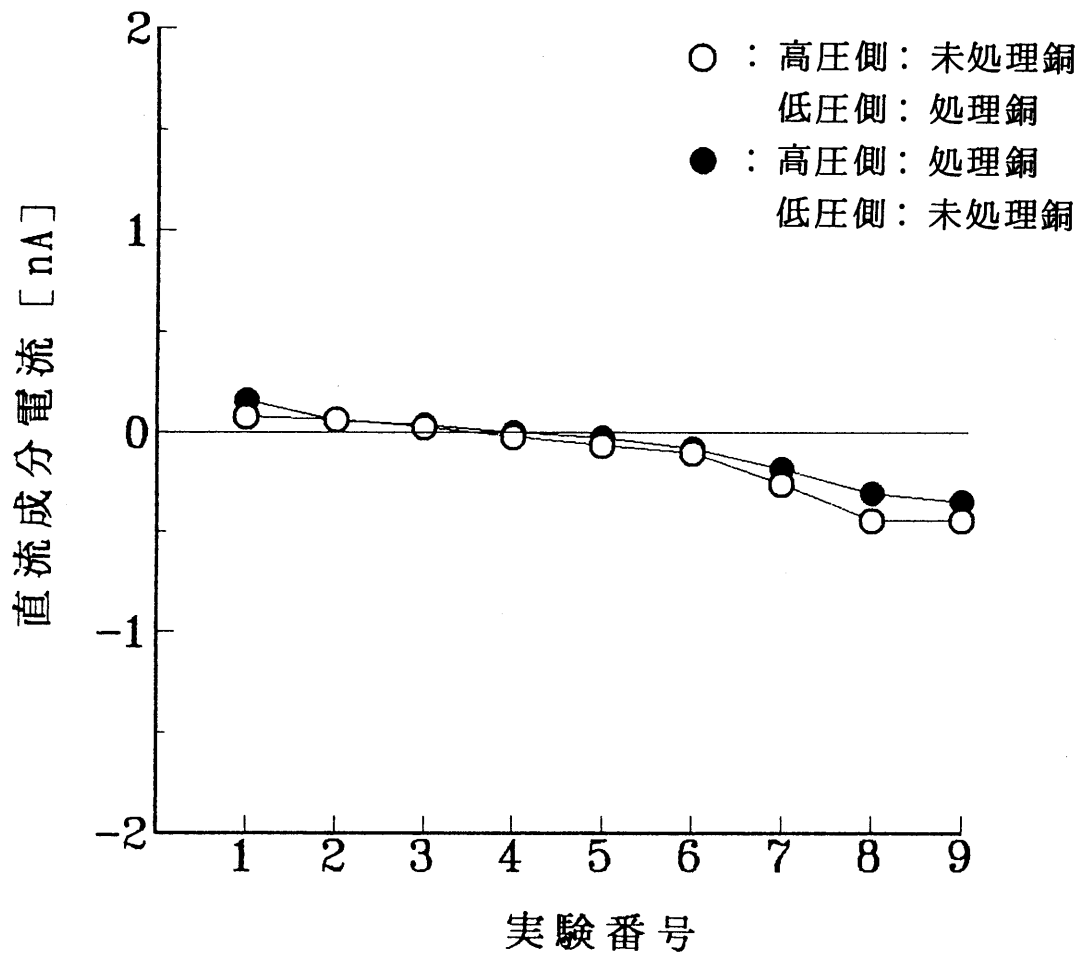
(b) 半導電層の吸水率: 1.6 %

(b) water content of semiconducting layer: 1.6%

図 2 - 4 直流成分電流の測定結果 (試料厚さ: 1.6mm)

Fig. 2-4 A result of measured DC component current.

(sample thickness: 1.6mm)



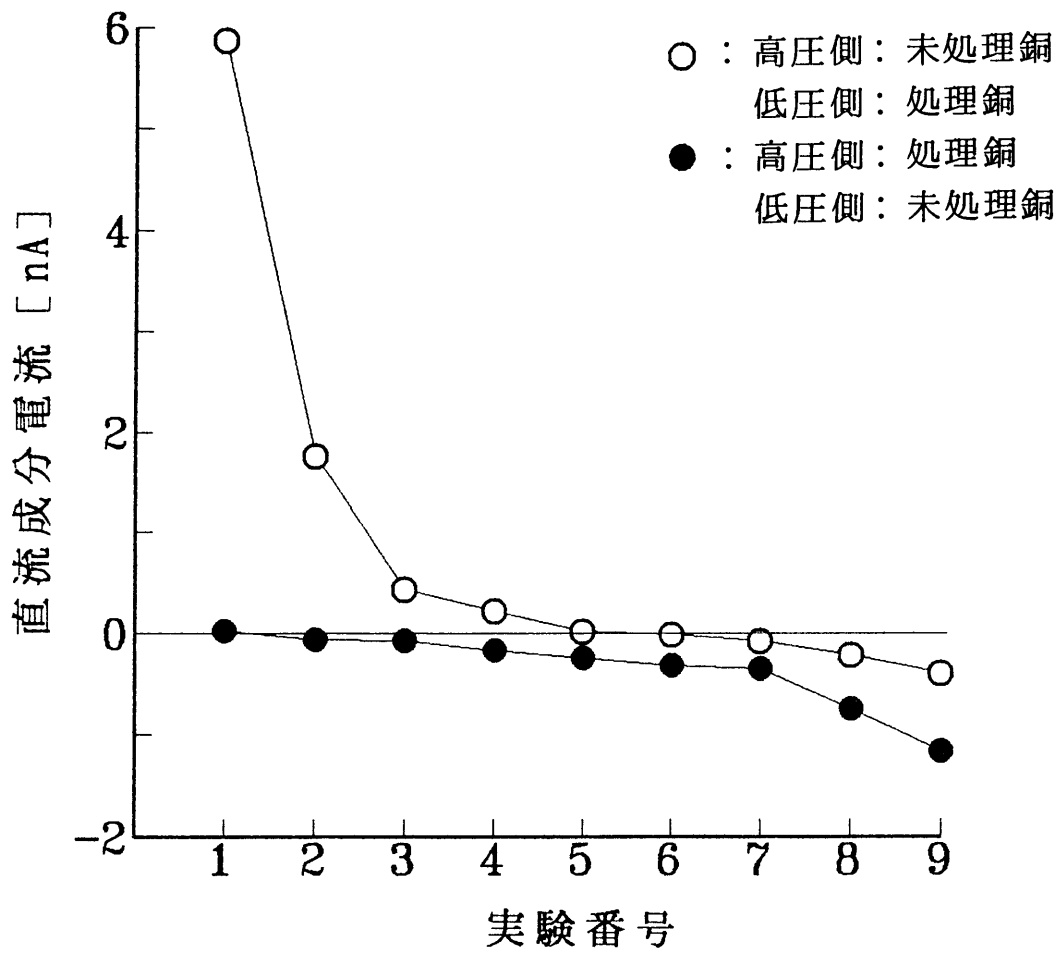
(a) 半導電層の吸水率 : 0 %

(a) water content of semiconducting layer:0%

図 2 - 5 直流成分電流の測定結果 (試料厚さ:2.6mm)

Fig.2-5 A result of measured DC component current.

(sample thickness:2.6mm)



(b) 半導電層の吸水率：1.6 %

(b) water content of semiconducting layer:1.6%

図 2 - 5 直流成分電流の測定結果 (試料厚さ:2.6mm)

Fig.2-5 A result of measured DC component current.

(sample thickness:2.6mm)

側に未処理銅を用いた場合、上記のようなケースは見られず、また、観測される直流成分電流のほとんどすべてが負極性であり、極性が処理銅・未処理銅の組合わせに依存する傾向を強く示している。

2. 4 考 察

2. 4. 1 水トリーと直流成分電流の関係

本実験により、直流成分電流の極性は、処理銅・未処理銅の組合わせに依存することが判明した。仮に、絶縁体バルクに直流成分電流の起源（見掛上の起電力）が存在するならば、その極性は、絶縁体外部の因子に影響されないことになり、上記の結果と矛盾する。したがって、直流成分電流の起源は、絶縁体バルクすなわち水トリー部ではなく、その外部に存在すると考えられる。なお、この可能性については、第3章で詳述する。ここでは、まず、最も基本的な問題である水トリーと直流成分電流の関係について考察する。

直流成分電流の発生には、半導電層の吸水が重要な鍵を握っていることが示されたが、吸水による半導電層の体積固有抵抗の減少が、直流成分電流を増大させたとは考えられない。なぜならば、半導電層は、乾燥状態にあるとしても、依然として貫通水トリーより絶縁抵抗はるかに低いため、直流成分電流を制限することはできないからである。したがって、直流成分電流を制限する因子は、絶縁体バルク（貫通水トリー）に存在するとしなければならない。実際に、直流成分電流が発生するためには、見掛上の起電力を含む直流閉回路が構成されている必要がある。貫通水トリーは、明らかに直流成分電流の経路に対して直列に存在するエレメントであり、上述のように何等かの電流制限機構を有していることは十分に考えられる。

最近、貫通水トリー部の電気伝導に関して、イオンのホッピング伝導よりもむしろPoole-Frenkel型の電気伝導（キャリア種は明らかでない）の可能性があると報告されている⁽⁴⁾。とくに、貫通水トリーが多数存在すると、分極損失よりも導電損失が支配的に現れることから、貫通水トリー部では、交流コンダクタンスに対する直流コンダクタンスの寄与が極めて大きいと考えられる。さらに、交流損失電流と直流電圧重畳時の“直流電流成分”が、互いに類似した交流印加電圧依存性を示す⁽⁵⁾ことも、直流コンダクタンスの寄与が極めて大きいとするならば、定性的な解釈が可能である。したがって、直流成分電流は、印加交流電界によって増大した貫通水トリー部の直流コンダクタンスに制限されると考えられる。

これらから、直流成分電流と交流印加電界の関係が、形式的にSchottkyプロット⁽⁶⁾に対して直線になれば、貫通水トリー部において、直流成分電流に対

する Poole-Frenkel 型のバルク制限機構が存在する可能性が示される。ただし、厳密には、直流成分電流の発生源（見掛上の起電力）と交流印加電界との関係も明らかにする必要がある（これについては第 3 章で述べる）。そこで、図 2-3 に示した実験回路により、交流印加電界と直流成分電流の関係を調べた。図 2-6 に、直流成分電流の交流印加電界依存性を示す。同図より、両者の値はほぼ直線上にプロットされることがわかる。この結果は、上記の考察から、直流成分電流が Poole-Frenkel 型のバルク制限電流であること、また、見掛上の起電力の交流印加電界依存性が比較的弱いことを示唆している（電池作用のような比較的安定した電圧源が存在する可能性もある）。

なお、図 2-6 に示した直線性は、直流成分電流の平均値よりも最大値を用いた方が良かった。これは、電流制限機構もしくは見掛上の起電力が不安定で、それらが最も安定な状態にあるときに、直流成分電流の最大値が観測されるためと考えられる。このことから、従来、平均値による評価が中心であった直流成分電流は、水トリ-劣化した CV ケーブルの場合、最大値（負極性のときは最小値）で評価した方が、理論的に意味を持つことがわかる。

2. 4. 2 水トリ-劣化 CV ケーブルと直流成分電流

図 2-4 (b)、図 2-5 (b) から、高圧側に未処理銅、低圧側に処理銅を用いたとき、少なくとも半導電層が吸水状態にあれば、正極性の比較的大きな直流成分電流が観測されることがわかる。この状態は、CV ケーブルが長期間布設され、遮蔽銅テープの腐食や、半導電層の吸水がある程度進行している場合に相当する。一方、半導電層が乾燥状態にあれば、直流成分電流は、ほとんど観測されない（測定系の誤差を含めて、おおむね $\pm 0.5 \text{ nA}$ 以内）。

そこで、CV ケーブルにおいても上記の実験結果と類似した傾向が現れるかどうか、水トリ-劣化した CV ケーブルを用いて、水分量と直流成分電流の関係を調べた。ただし、半導電層の水分量に関する測定実績がないため、布設環境の評価指標を与える意味で、ここでは絶縁体外層部の平均水分量を用いた。なお、絶縁体外層部の水分量に関しては、金属遮蔽層の外側に巻かれた押さえテープの水分量に対して相関性を有するとの報告⁽⁷⁾がある。したがって、水分の拡散経路を考えれば、外部半導電層と絶縁体外層部のそれぞれの水分量には相関があると推定される。

試料は、直流漏れ電流測定で不良となり、撤去された E-T タイプ CV ケーブル 29 条（87 相）で、予め十分な交流課電を施し、残留電荷の吐出しに留意した。直流成分電流測定器はこれまでの実験で使用したものと同一である。表 2-1 に水分量と直流成分電流の測定結果を示す。表 2-1 から、1 相以上正極性を示すケーブルは、3 相すべて負極性を示すケーブルよりも絶縁体外層部の水分量が多く、また直流成分電流と $\tan \delta$ が相対的に大きな値を示すことがわか

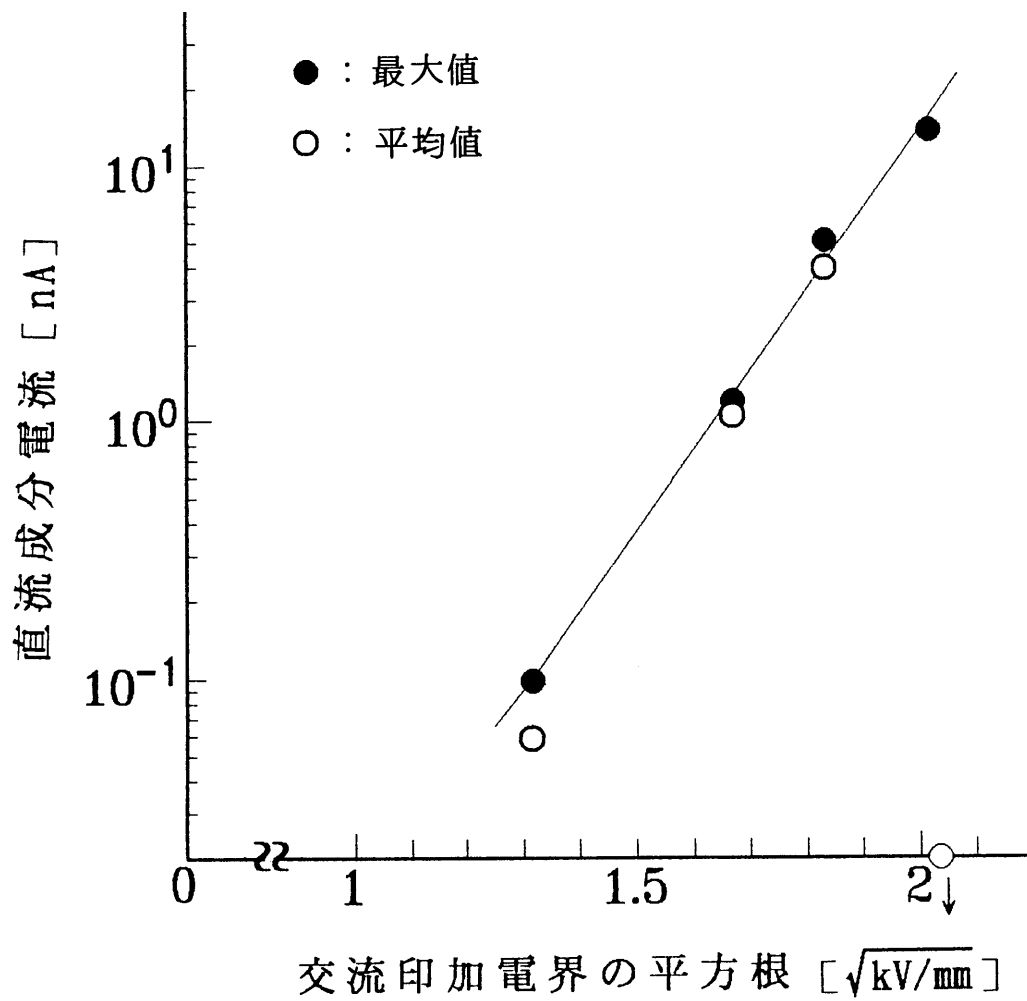


図2-6 直流成分電流の交流印加電界依存性 (試料厚さ:1.6mm)

Fig.2-6 Dependence of DC component current on applied AC electric field (sample thickness:1.6mm).

表 2 - 1 撤去 C V ケーブルの調査結果

Table 2-1 Investigative result of removed XLPE cables.

極 性	条 数	水分量 (ppm)	直流成分電流 (nA)	t a n δ (%)	絶縁破壊電圧 (kV)
1相以上					
正 極 性	12	715	4.41	0.110	21
3相全て					
負 極 性	17	475	-0.51	0.087	22

る。したがって、半導電層の水分量が絶縁体外層部の水分量に対応して増減するとすれば、この調査結果は、本章の実験結果と矛盾しない。

一方、水トリ－先端部の整流作用に基づく従来の直流成分電流発生モデルにおいては、E-TタイプCVケーブルの場合、外導トリ－が多発するため正極性の直流成分電流が発生することになり⁽¹⁾、やはり矛盾しない。しかしながら、絶縁体あるいは半導電層の水分量と直流成分電流との関係については、水トリ－先端部からの電荷放出に及ぼす水分量の影響が不明であり、従来の発生モデルによる定性的な解釈は困難と思われる。

2. 5 ま と め

貫通水トリ－を有する絶縁体(XLPE)に、半導電層および銅板電極対(一方は表面腐食処理した銅板電極)を取付け、これに交流電圧を印加して直流成分電流を測定した結果、以下の知見を得た。

- ① 半導電層が乾燥している場合には、直流成分電流が流れ難く、おおむね $\pm 0.5 \text{ nA}$ 以内に集中して観測される。
- ② 半導電層が吸水している場合には、直流成分電流が流れ易く、劣化指標の目安となる 1 nA を大きく超えるケースが現れる。
- ③ 直流成分電流の方向は、銅板電極対の組合わせに依存し、表面腐食処理しない銅板(未処理銅)から、絶縁体を介して表面腐食処理した銅板(処理銅)へ流れる傾向が強い。
- ④ 直流成分電流の起源は、水トリ－部ではなく、絶縁体バルクの外側に存在する可能性が高い。
- ⑤ 直流成分電流は、交流印加電界に対してPoole-Frenkel型の依存性を示し、貫通水トリ－部が、直流成分電流の重要な制限要素になっていると考えられる。
- ⑥ 現場撤去された水トリ－劣化CVケーブルの調査においては、上記のモデル実験と矛盾しない結果を得た。

参考文献

- (1) 寺部・伊藤・斉藤・小谷・柚：「CVケーブル活線診断装置の開発」, 電気絶縁材料－高電圧合同研究会資料, EIM-89-16 ; HV-89-16 (平元)
- (2) 石川・長谷川・橋詰・堀田・谷：「直流成分電流による水トリ－劣化診断に関する一考察」, 誘電・絶縁材料研究会資料, DEI-91-63

(平3)

- (3) 川井・海老沼：「直流成分の発生についての検討」，第24回電気絶縁材料シンポジウム予稿集，pp.167-170 (平4)
- (4) 坂本・井上・塚・中川：「水トリー劣化CVケーブルの交流誘電特性の検討 ($\tan\delta$ の電圧特性と温度特性)」，平成4年度電気学会全国大会，No.1426
- (5) 坂本・井上・塚・中川：「水トリー劣化CVケーブルの直流重畳法による直流成分電流発生機構に関する検討」，平成4年度電気学会全国大会，No.1434
- (6) たとえば、電気学会通信教育会：誘電体现象論，電気学会(1973)
- (7) 地中送電設備管理技術調査専門委員会：「特別高圧CVケーブルの設備実態と絶縁診断技術の動向」，電気学会技術報告(Ⅱ部)，No.266 (昭62)

第 3 章 直流成分電流の発生に及ぼす 半導電層の吸水の影響

3. 1 はじめに

前章において、貫通水トリーは、直流成分電流の大きさを決定する重要なファクターとして作用し、他方、直流成分電流の起源（見掛上の起電力）に対して、直接的な影響を及ぼさないことが示された。このことは、直流成分電流の起源が、半導電層、水分および処理銅・未処理銅と密接な関係にあることを強く示唆する。本章では、モデルをさらに単純化するために絶縁体を取除き、半導電層および処理銅・未処理銅のみで構成された試料系で発生する直流成分電流の検討を行った。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 試料

試料は、前章の実験で使用したものと同一の半導電層（古河電工製 Cテープ）とし、これに、60℃、408 時間の乾燥前処理を行ったのち、60℃の温水浸漬により吸水処理を施して、その重量変化から吸水率を求めた。ただし、直流成分電流に及ぼす半導電層中の微量な水分の影響を検討するため、吸水率は、前章の実験（1~2%）よりもさらに低くし、数百~数千 ppm の範囲とした。

3. 2. 2 実験方法

図 3-1 に、直流成分電流の測定回路を示す。まず、2 枚の半導電層（15mm×10mm）を貼合わせ、さらに、外部電極（3mm×3mm）として処理銅・未処理銅（それぞれの作製方法は前章に準じる）を密着させた。つぎに、この電極間を流れる電流が、貫通水トリーを有する CV ケーブルの交流損失電流程度⁽¹⁾⁽²⁾（ $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{A}$ ）となる範囲で交流電圧を印加したのち、測定器（四国計測工業製 DISC-10G）により、30 秒間の直流成分電流の平均値および最大・最小値を求めた。また、吸水率が異なる半導電層を用いて、同様の測定を行った。このとき、処理銅・未処理銅は新たに作製したものと取替えた。なお、図 3-1 に示した 10MΩ の抵抗は、前章で述べたように、直流閉回路を構成するためのものであるが、半導電層の抵抗はこれより十分小さいため、直流成分電流は、明らかにこの抵抗によって制限される。

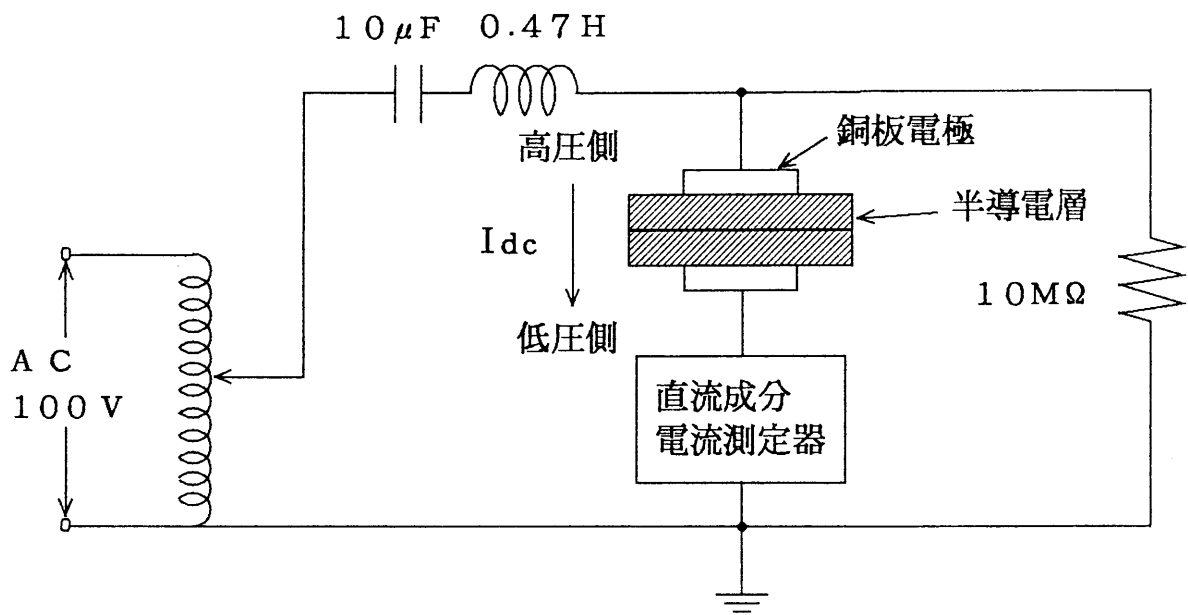


図 3 - 1 直流成分電流の測定回路

Fig.3-1 Experimental circuit for measurement of DC component current.

3. 3 実験結果

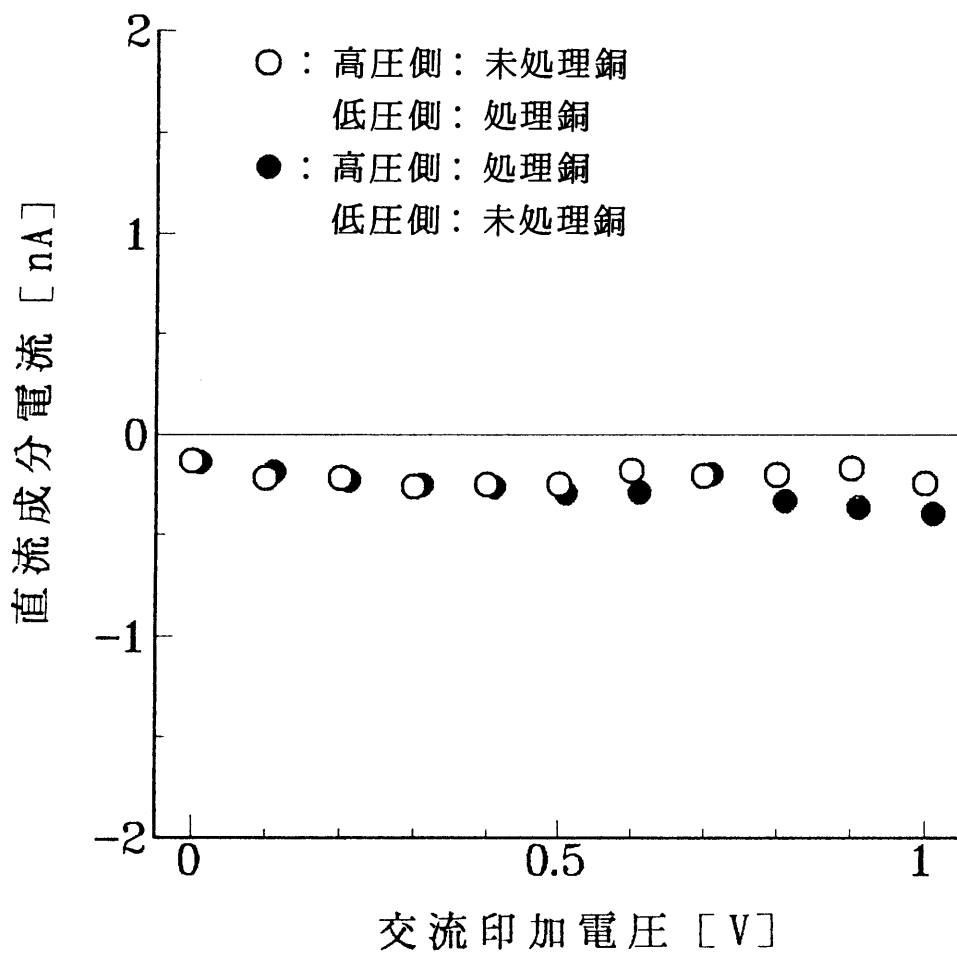
図3-2に、吸水率の異なる半導電層および処理銅・未処理銅からなる試料系で測定した直流成分電流（平均値）を示す。同図より、半導電層が吸水するにつれて、直流成分電流の交流印加電圧依存性が顕著になり、その絶対値が増大する傾向がみられる。さらに処理銅・未処理銅の組合わせに着目すると、同図（a）から、半導電層が乾燥状態（吸水率0%）にあるときは、これらの組合わせの違いによる直流成分電流の差異はほとんど見られない。また、交流印加電圧依存性も極めて弱い。一方、同図（b）、（c）から、半導電層の吸水が進むと、処理銅・未処理銅の組合わせの違いにより、まったく逆の交流印加電圧依存性を示すことがわかる。すなわち、高圧側に未処理銅、低圧側に処理銅を用いた場合、交流印加電圧の上昇に伴って、直流成分電流は負極性から正極性に反転するように増大するのに対し、高圧側に処理銅、低圧側に未処理銅を用いた場合、逆に負極性のまま絶対値のみ増大するように変化する。

なお、同図に示した結果は、いずれも -250pA 程度の直流成分電流が別に重畳している（負のバイアスが印加されている）ような挙動を示している。この電流は、試料系を反転して装着しても極性が変わらなかったため、たとえば端子接続部の熱起電力など、測定系に起因していると考えられる。

3. 4 考 察

3. 4. 1 半導電層および水分の影響

図3-2（a）より、半導電層が乾燥している場合には、直流成分電流がほとんど発生しないことから、直流成分電流の発生に対する半導電層の直接的な関与は存在しないと考えられる。さらに同図（b）、（c）を比較して、処理銅・未処理銅の組合わせの違いにより、直流成分電流の交流印加電圧依存性がほぼ逆対称になることから、直流成分電流の起源（見掛上の起電力）は、半導電層の吸水によって新たに生じた処理銅・未処理銅と水の界面に存在する可能性が高い。このような界面では、処理銅・未処理銅と半導電層表面の微量な水分がソフトな接触状態（水中浸漬をハードな接触状態とするならば）にあると考えられる。また、吸水率が0.047%から約2.5倍の0.116%に増加しても、直流成分電流の交流印加電圧依存性に顕著な変化がないことは、逆に数百ppm以下の領域でこの接触状態が大きく変化し、直流成分電流の起源が事実上消失すること暗示する（表面の水分量を数十ppmに制御することは困難なため、検証は行っていない）。ちなみに、E-EタイプCVケーブルの半導電層の水分量は、製造後の初期状態で800ppm程度あり⁽³⁾、布設後に乾燥が進行しない限り、直

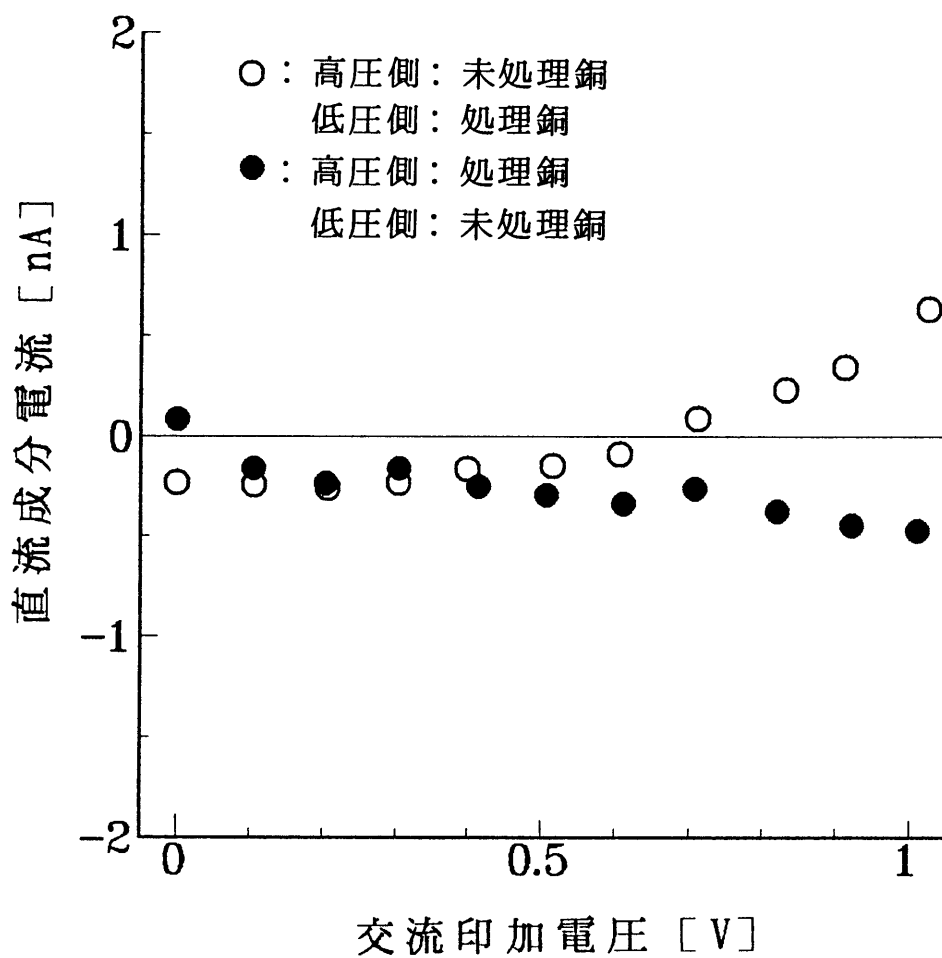


(a) 半導電層の吸水率：0%

(a) water content of semiconducting layer:0%

図3-2 直流成分電流の交流印加電圧依存性

Fig.3-2 Dependence of DC component current on applied AC voltage.

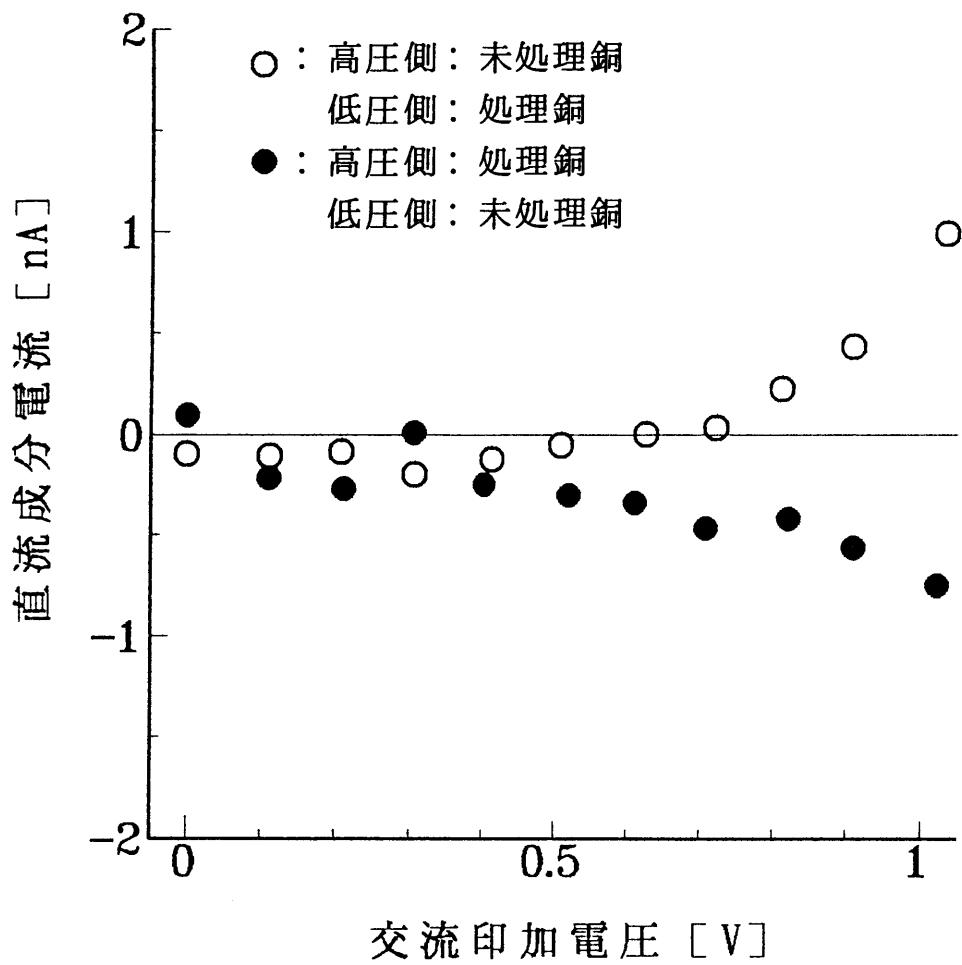


(b) 半導電層の吸水率 : 0.047 %

(b) water content of semiconducting layer:0.047%

図 3 - 2 直流成分電流の交流印加電圧依存性

Fig.3-2 Dependence of DC component current on applied AC voltage.



(c) 半導電層の吸水率：0.116 %

(c) water content of semiconducting layer:0.116%

図 3 - 2 直流成分電流の交流印加電圧依存性

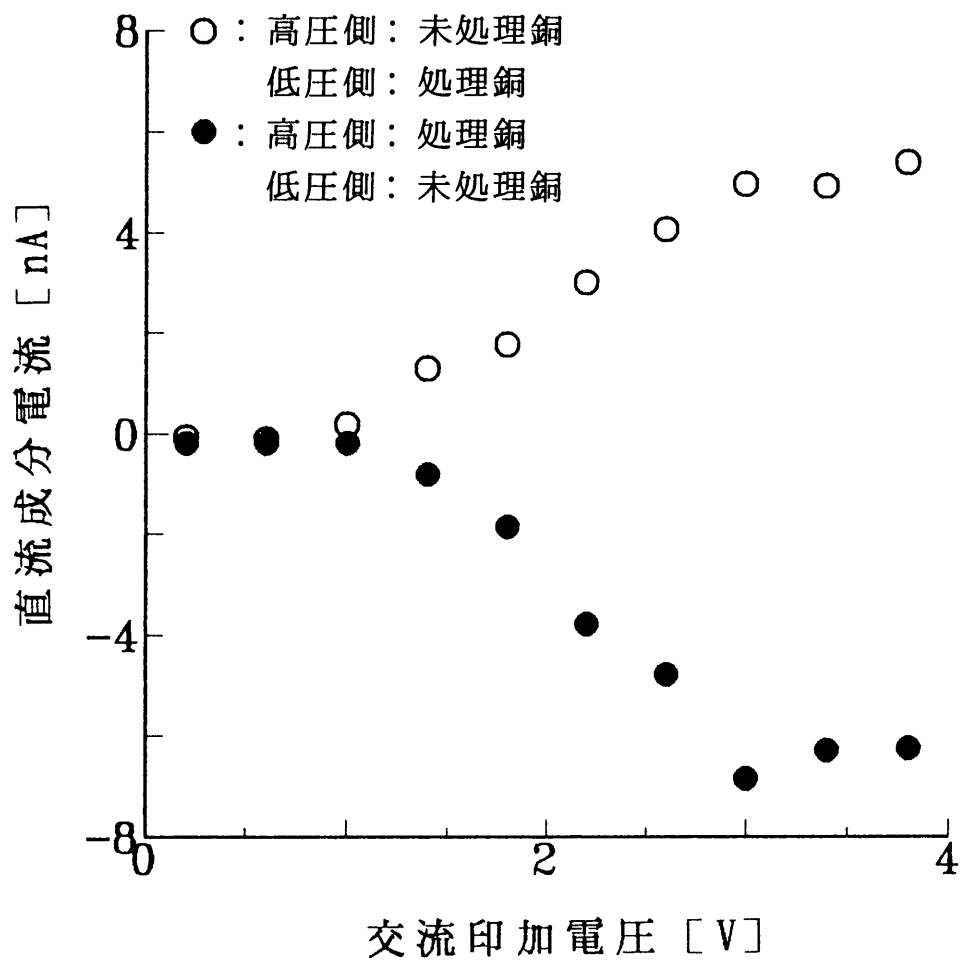
Fig. 3-2 Dependence of DC component current on applied AC voltage.

流成分電流の起源に影響を及ぼすことはないであろう。

ところで、測定される直流成分電流は、図3-1に示した実験回路中の $10\text{M}\Omega$ の抵抗に制限されるため、図3-2より、見掛上の起電力を見積もることができる。たとえば、前述の約 -250pA の定電流を補正すると、交流印加電圧 1V のときに、 $\pm 10\text{mV}$ 前後の値が得られる（吸水率 0.116% ）。著しく水トリ劣化したCVケーブルにおいて、その絶縁抵抗を 3.8kV 印加時で $10^7 \sim 10^8 \Omega$ 程度とすると⁽⁴⁾、 nA オーダーの直流成分電流が生じるためには、見掛上の起電力が、絶対値で $10^{-2} \sim 10^{-1}\text{V}$ 程度でなければならない。さらに前章で指摘したように、貫通水トリ存在下では、直流成分電流が交流印加電界に対してPoole-Frenkel型の依存性を示すことから、この電界領域においては、見掛上の起電力が、ほぼ一定でなければならない。

図3-3に、処理銅・未処理銅の大きさを $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ または $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ とし、交流印加電圧をさらに上昇させて測定した直流成分電流（平均値）の交流印加電圧依存性を示す。同図(a)、(b)より、電極面積による差異はなく、ほぼ同様の依存性を示している、すなわち、交流印加電圧が約 0.5V 以下では、端子接続部の熱起電力などによる定電流（約 -250pA ）の影響が現れているが、その後、交流印加電圧が 3V 前後に達するまで、直流成分電流は非線形に増加している。同図(c)は、同図(a)、(b)の負極性の直流成分電流について片対数表示したもので、この非線形性は、先のPoole-Frenkel則ではなく、半導体整流器の静特性（電圧の指数関数）に類似したものである。交流印加電圧をさらに上昇させると、直流成分電流は飽和域に達し、おおむね $\pm 7 \sim 8\text{nA}$ に収束する。このときの見掛上の起電力は、ほぼ一定の $\pm 70 \sim 80\text{mV}$ となり、前述の要請を満たしている。電極面積が3倍近く異なることを考慮すると、見掛上の起電力は、処理銅・未処理銅の面積には依存しないと考えてよい。したがって、水トリ劣化したCVケーブルでも交流 3.8kV を印加したとき、半導電層と遮蔽銅テープ（心線）の間に、約 1.5V 以上（本実験では半導電層が2枚重ねてあるため、 3V の $1/2$ とした）の電位差が生じていなければならない。仮に、この電位差が前述の絶縁抵抗を有する貫通水トリ一部と半導電層との抵抗分圧で生じるとすると、 $10^4 \sim 10^5 \Omega$ 以上の抵抗が必要となる。少なくとも、半導電層のスポット抵抗（点電極による測定値）は、この領域にあると推察され⁽⁵⁾⁽⁶⁾、貫通水トリを経た損失電流が半導電層中をスポット的に通過すると考えれば、この電位差は現実的な値といえる。ただし、電流スポットが存在するとして、その有効断面積を求めると、半導電層の固有抵抗が $10^3 \Omega\text{cm}$ 、厚みが 0.025cm のとき、 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 以下となるが、第5章で述べるように、理論的にはさらに小さいと考えられる。

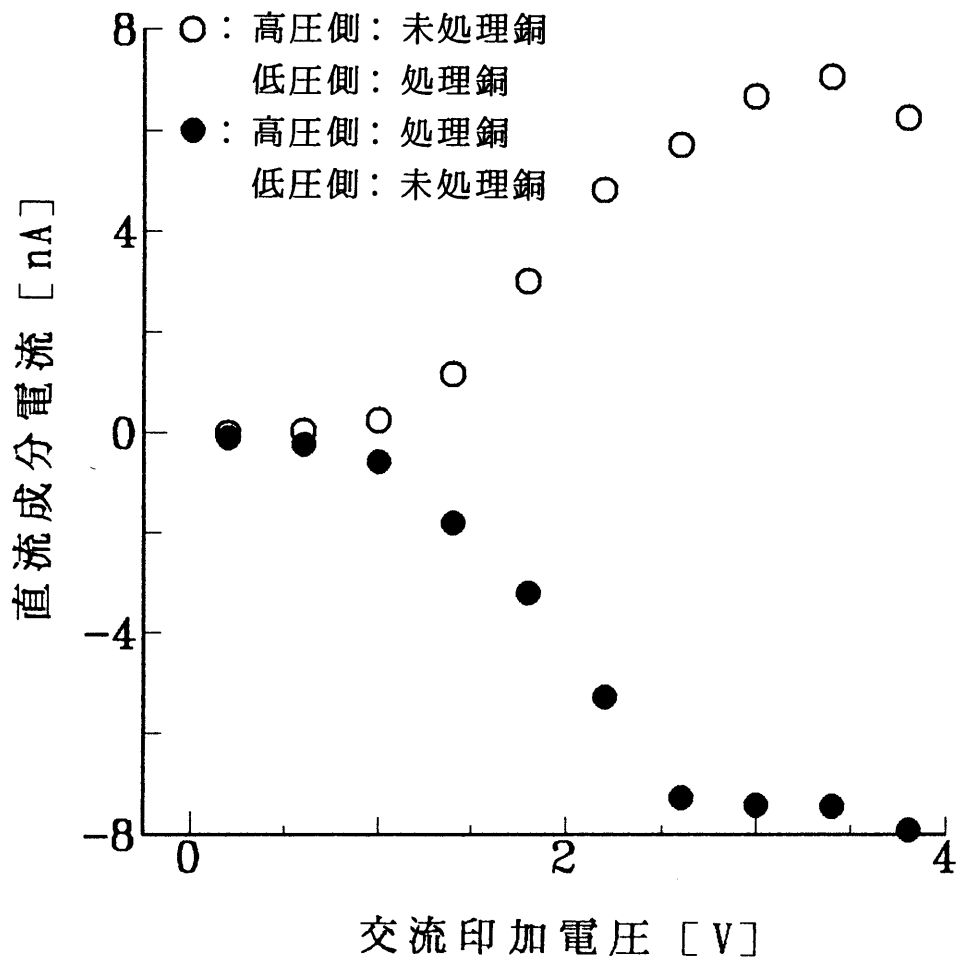
なお、図3-4に、上記の測定で得られた直流成分電流の波形を、交流印加電圧別に示す。同図(a)、(b)、(c)の比較から、直流成分電流の変動



(a) 3mm×3mm

図 3 - 3 電極面積を変えたときの直流成分電流の交流印加電圧依存性
 (半導電層の吸水率 : 0.82%)

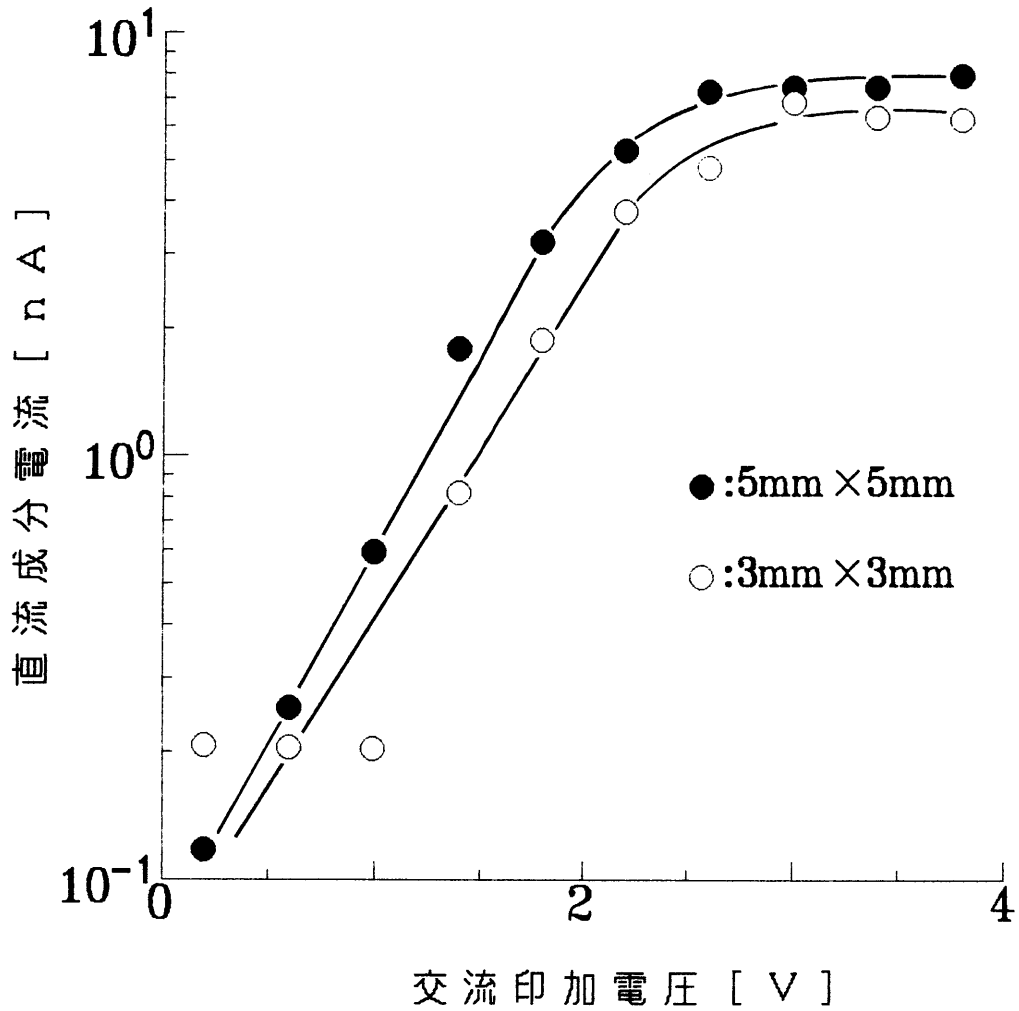
Fig.3-3 Dependence of DC component current
 on applied AC voltage for various area of electrodes.
 (water content of semiconducting layer:0.82%)



(b) 5mm×5mm

図3-3 電極面積を変えたときの直流成分電流の交流印加電圧依存性
 (半導電層の吸水率：0.82%)

Fig.3-3 Dependence of DC component current
 on applied AC voltage for various area of electrodes.
 (water content of semiconducting layer:0.82%)

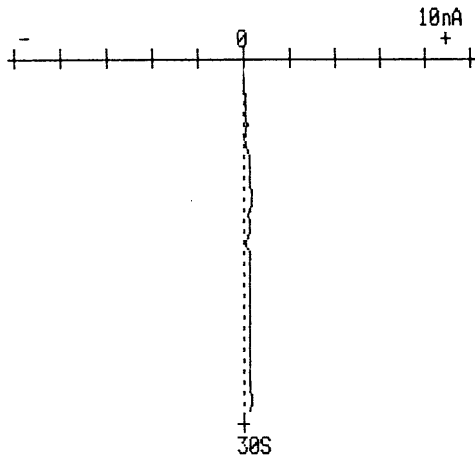


(c) 3mm×3mm, 5mm×5mm (semi-log scale)

図 3 - 3 電極面積を変えたときの直流成分電流の交流印加電圧依存性
(半導電層の吸水率 : 0.82%)

Fig. 3-3 Dependence of DC component current
on applied AC voltage for various area of electrodes.
(water content of semiconducting layer:0.82%)

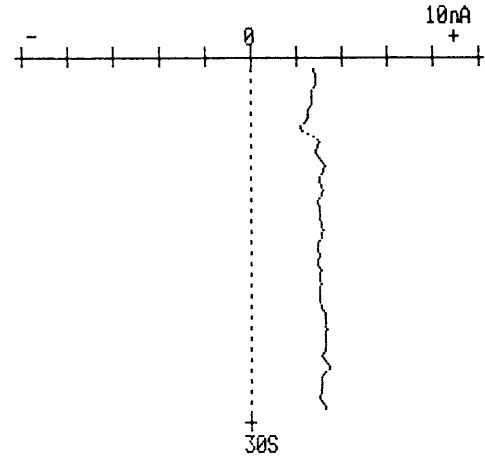
項目	ヨウチユウイ	
Idc	245.9 pA	30S
Idc max	390.4 pA	
Idc min	0.0 pA	
Idcl	54.36 nA	
Rs	9.131 MΩ	10S
Iac	32.7 uA	
Es	2.2 mJ	



(a) 交流印加電圧 : 1.0 V

(a) applied AC voltage: 1.0 V

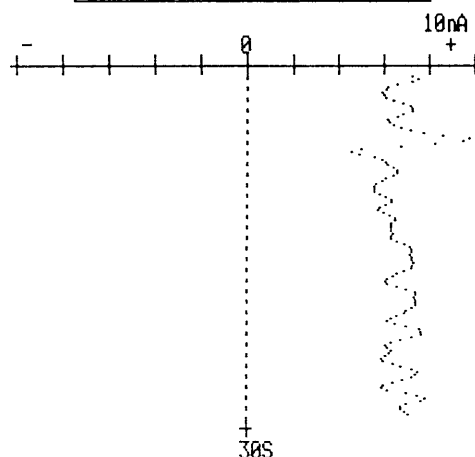
項目	ヨウチユウイ	
Idc	3.01 nA	30S
Idc max	3.46 nA	
Idc min	2.19 nA	
Idcl	50.03 nA	
Rs	9.346 MΩ	10S
Iac	32.7 uA	
Es	28.2 mJ	



(b) 交流印加電圧 : 1.8 V

(b) applied AC voltage: 1.8 V

項目	ヨウチユウイ	
Idc	6.68 nA	30S
Idc max	9.88 nA	
Idc min	4.63 nA	
Idcl	42.72 nA	
Rs	9.503 MΩ	10S
Iac	32.7 uA	
Es	63.5 mJ	



(c) 交流印加電圧 : 3.4 V

(c) applied AC voltage: 3.4 V

図 3 - 4 直流成分電流の観測波形の一例 (半導電層の吸水率 : 0.82%)

Fig.3-4 An example of observed waveforms of DC component current.

(water content of semiconducting layer:0.82%)

幅は、交流印加電圧の上昇とともに増大する傾向にあり、実際のC Vケーブルで観測される波形に類似するようになる⁽⁷⁾。これは、見掛上の起電力が変動するためと考えられるが、図3-3から明らかのように、直流成分電流を平均値で評価しても、見掛上の起電力の本質は損なわれない。

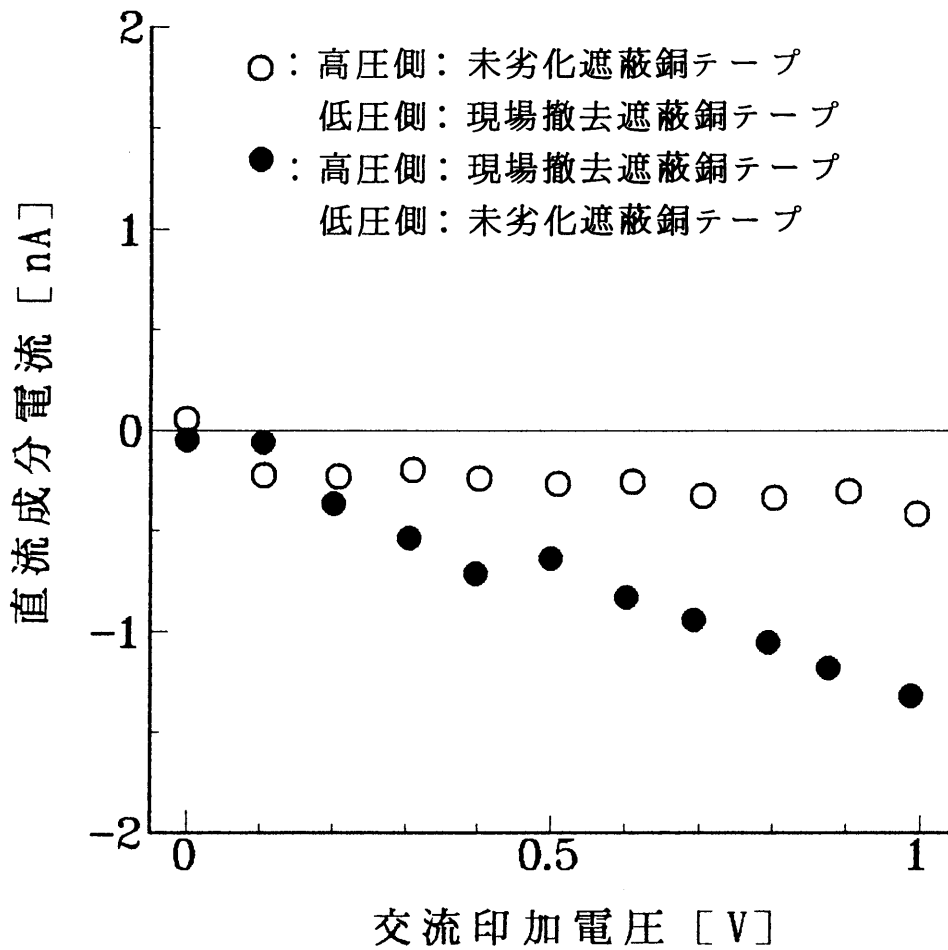
3. 4. 2 実験モデルとC Vケーブルとの等価性

本実験は、その再現性および定量化に主眼を置いており、C Vケーブルの内・外部半導電層に半導電性テープ（Cテープ）、心線に未処理銅、遮蔽銅テープに処理銅を対応させて行った。そこで、これらの等価性を確認するため、処理銅に現場撤去C Vケーブルの遮蔽銅テープ、未処理銅に未劣化C Vケーブルの遮蔽銅テープ（心線を用いるべきであるが形状が不適当なため代用した）をそれぞれ用いた試料系で発生する直流成分電流を、図3-1に示した実験回路により測定した。なお、半導電層は未劣化C Vケーブルから採取した。図3-5に、半導電層の吸水状態を変えたときの、直流成分電流の測定結果の一例を示す。同図および図3-2を比較すると吸水率0%における直流成分電流の交流印加電圧依存性がやや異なるものの、半導電層の材質を含めて試料系による顕著な差異は見られず、本実験モデルの等価性を支持する結果が得られた。このことは、実際の水トリ劣化C Vケーブルにおいても、本実験モデルと同一の直流成分電流の起源が存在することを強く示唆しているほか、絶縁体バルクの外側に起源が存在する可能性を指摘した前章の考察結果を裏付けている。

3. 5 ま と め

半導電層に、銅板電極対（一方は表面腐食処理した銅板）を取り付け、交流電圧を印加して、直流成分電流を観測した結果、以下の知見を得た。

- ① 半導電層が乾燥している場合、観測される直流成分電流は、測定系の誤差の範囲内に留まる。
- ② 半導電層の吸水が進むにしたがい、直流成分電流は流れ易くなり、かつ、交流印加電圧に対する依存性が顕著になる。
- ③ 直流成分電流は、表面腐食処理しない銅板（未処理銅）から、半導電層を介して表面腐食処理した銅板（処理銅）へ流れる傾向を強く示す。
- ④ 交流印加電圧に対する直流成分電流の飽和域が存在し、このときの見掛上の起電力は、交流印加電圧約3V（電極対の一方では約1.5V）以上で、±70~80mVである。
- ⑤ この飽和域での交流印加電圧は、水トリ劣化C Vケーブルにおいて、貫通水トリ一部と半導電層のそれぞれの抵抗による対地電圧（3.8kV）の

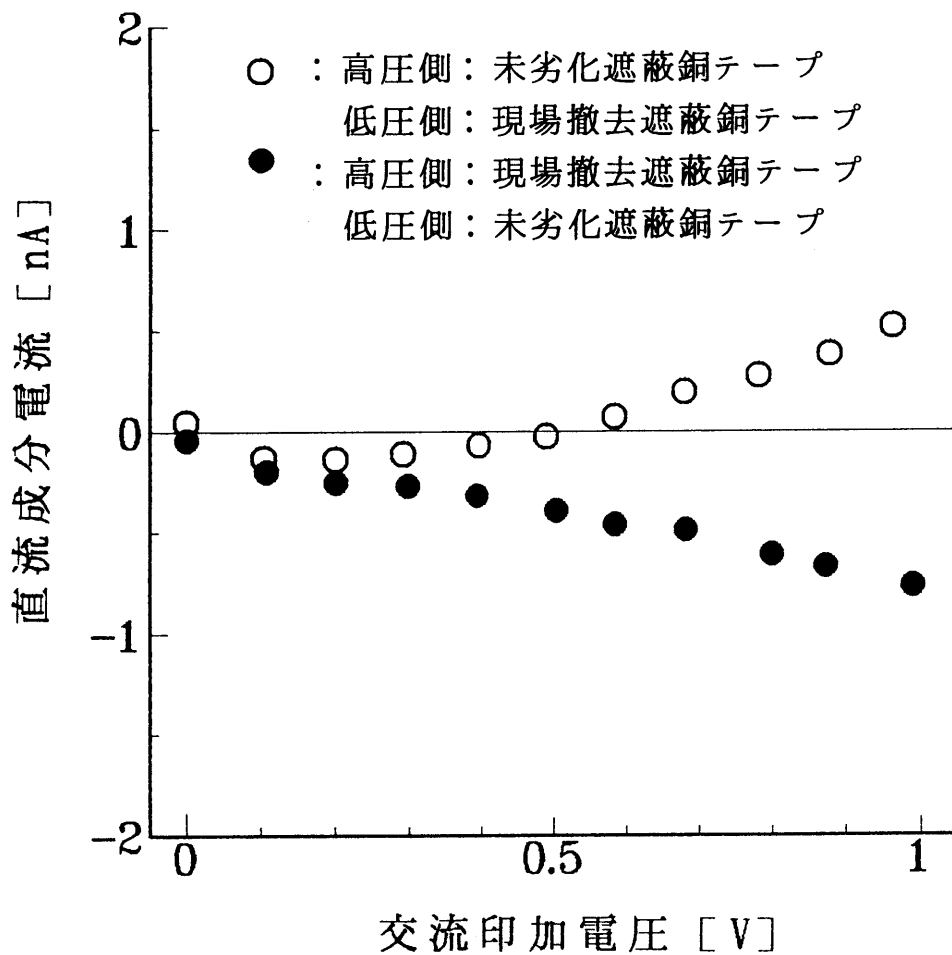


(a) 半導電層の吸水率：0%

(a) water content of semiconducting layer:0%

図3-5 撤去CVケーブルの半導電層-遮蔽銅テープからなる試料系を用いたときの直流成分電流測定結果

Fig.3-5 Result of measured DC component current which consists of semiconducting layer and shielding tape of removed XLPE cable.



(b) 半導電層の吸水率：2%

(b) water content of semiconducting layer:2%

図3-5 撤去CVケーブルの半導電層-遮蔽銅テープからなる試料系を用いたときの直流成分電流測定結果

Fig.3-5 Result of measured DC component current which consists of semiconducting layer and shielding tape of removed XLPE cable.

分圧で生じる範囲である。

- ⑥ C Vケーブルの部材を用いた実験においても、本モデル実験と同様な結果が得られ、モデルの等価性が示された。

参考文献

- (1) 坂本・井上・堺：「水トリー劣化C Vケーブルの交流充電電流の電圧特性と高調波成分の測定」，平成3年度電気学会全国大会，No.1479
- (2) 坂本・井上・堺・中川：「水トリー劣化C Vケーブルの交流誘電特性の検討 ($\tan\delta$ の電圧特性と温度特性)」，平成4年度電気学会全国大会，No.1426
- (3) 池田・今城：「6.6kV 乾式架橋・E-E方式C Vケーブルの長期絶縁性能」，電力中央研究所報告，電事連依頼報告W91513 (平4)
- (4) 坂本・井上・堺・中川：「水トリー劣化C Vケーブルの直流重畳法による直流成分発生機構に関する検討」，平成4年度電気学会全国大会，No.1434
- (5) 速水：C Vケーブル，コロナ社 (1990)
- (6) 増田・谷・仁田：「高圧電力ケーブルの半導電層用カーボンブラックに関する再検討(1)」，矢崎技術リポート，No.17，pp.13-21 (平4)
- (7) 大西・浦野・内田・柚・小谷・市川：「C Vケーブルの水トリー劣化診断法の開発」，電気絶縁材料研究会資料，EIM-84-75 (昭59)

第 4 章 水－銅酸化物の界面モデル による直流成分電流の発生

4. 1 はじめに

直流成分電流の起源に対する半導電層の直接的な関与が見出されなかったことは、半導電層中の水分と処理銅・未処理銅との界面に、ある種の相互作用が存在することを予想させる。すなわち、電池作用あるいは何等かの機構による整流作用である。電池作用（電気化学的作用）の観点からは、すでに、電解質溶液と金属電極の反応による直流成分電流の発生を検討した例が報告⁽¹⁾されているものの、絶縁体バルクはもとより、前述のような界面における整流作用の存在を示す実験的証拠はまだ見つかっていない。これは、整流作用が存在するとしても、きわめて効率が悪く、とくに実際のケーブルあるいはケーブル模擬試料では種々の制約、たとえば残留電荷⁽²⁾や依然として高い貫通水トリ部の絶縁抵抗などがあり、直接確認することが不可能であることに起因している。しかしながら、前章までの実験的考察から、直流成分電流の起源が、水と処理銅・未処理銅との界面現象に帰着する可能性が示されたことにより、さらにシンプルなモデルを用いれば、上記の制約を受けることなく、整流作用の存在が検証できると考えられる。

本章では、このような界面現象を想定し、処理銅・未処理銅を水中に浸漬して、そこで発生する直流成分電流の特性解明、整流作用の検証、界面の観察を行い、直流成分電流の起源を明らかにした。なお、本実験は、これまでの一連の実験に先だって行ったものであるが、論文の構成上、本章で述べることとした。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試料

試料は、前章までの実験に用いてきた外部電極用の処理銅・未処理銅で、それぞれの作製方法もすべて同じである。

4. 2. 2 実験方法

初めに、電極試料となる処理銅（未処理銅）と未処理銅を蒸留水中に浸漬した実験モデルで発生する直流成分電流を観測した。浸漬部の大きさと電極間隔は、処理銅の作製条件と同一で、それぞれ5mm×40mmおよび40mmとした。図4-

1に、実験回路を示す。電源からの不要なノイズや直流電流は、LC帯域フィルタにより除去し、さらに、10M Ω の抵抗を挿入して直流閉回路を構成した。この閉回路を流れる直流成分電流の30秒間における平均値および最大・最小値を、測定器（四国計測工業製 DISC-10G）により求めた。なお、交流印加電圧は、前章の実験と同様に、貫通水トリーを有する劣化CVケーブルの交流損失電流程度（ $10^{-5}\sim 10^{-4}$ A）となる範囲とした。

つぎに、上記の実験モデルにおける整流作用の存在を確認するため、図4-2に示すように、電極試料間に直流電圧を印加して、その間を流れる直流電流を調べた。すなわち、電圧-電流特性（静特性）が、原点（電圧：0V、電流：0A）に対して非対称になれば、整流作用の存在を示す有力な実験的証拠が得られることになる。直流電圧および直流電流は、それぞれ電圧計（岩通電子製 VOAC7510）、電流計（KEITHLEY製 195A）により測定した。なお、後述のように、腐食した銅表面に光を照射すると起電力が発生する現象⁽³⁾があり、これによる影響を除去するため、電極試料系を遮光用ケースに入れた。

4. 3 実験結果

図4-3に、高圧側電極に未処理銅、低圧側電極に処理銅をそれぞれ用いて、交流電圧を印加したときに測定された直流成分電流の一例を示す。これらの直流成分電流値は、いずれも30秒間の平均値である。同図から、交流電圧印加前では、常に約8nAの“直流電流”が観測されるが、このような挙動は、何等かの起電力による定電圧源が存在することを示している（測定系で発生する直流電流は、すでに述べたように ± 250 pA程度で、これとは明らかに異なる）。一方、交流電圧印加時の直流成分電流は、印加前のそれと比較して増加している。この増加量は、交流印加電圧が上昇するにつれて顕著になり、明らかに交流印加電圧に依存する。また、極性反転もなく、常に正極性を示している。この極性は、模擬貫通水トリーを用いた試料系（第2章）および半導電層のみを用いた試料系（第3章）で発生する直流成分電流の極性とよく一致している。図4-4は、高圧側電極、低圧側電極双方に未処理銅を用いたときに測定された直流成分電流である。この場合、交流電圧印加前および印加後ともに、直流電流（直流成分電流）はほとんど発生しない。

図4-5に、処理銅・未処理銅を用いたときの、直流印加電圧Vと電流Iの関係を示す。ここで、電流Iは、未処理銅から蒸留水を介して処理銅へ流れる向きを正とした。同図から、直流印加電圧が0Vのとき、電流はほぼ0Aであるが、ここを原点とすると、電圧-電流特性は、わずかであるが非対称性を示している。すなわち、未処理銅に正極性の電圧を印加した場合は、その逆の場合より

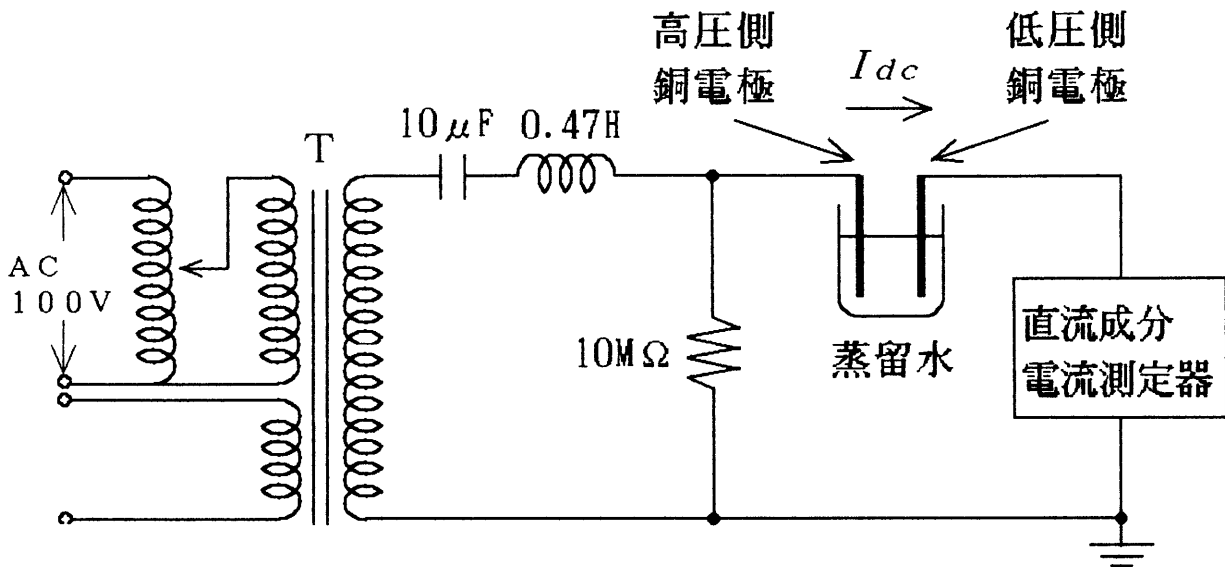


図 4 - 1 銅 - 水界面モデルによる実験回路

Fig. 4-1 Experimental circuit based on the interface model between copper and water.

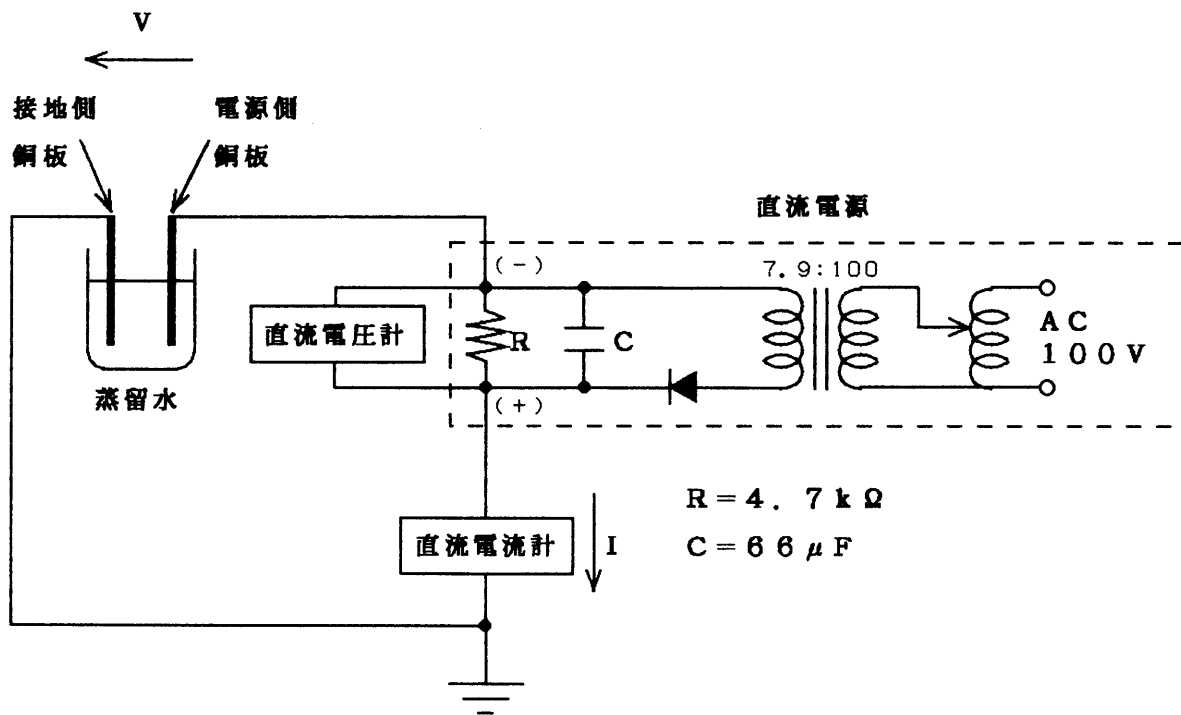


図 4 - 2 電圧 - 電流特性測定回路

Fig. 4-2 Experimental circuit for measurement of V-I characteristic.

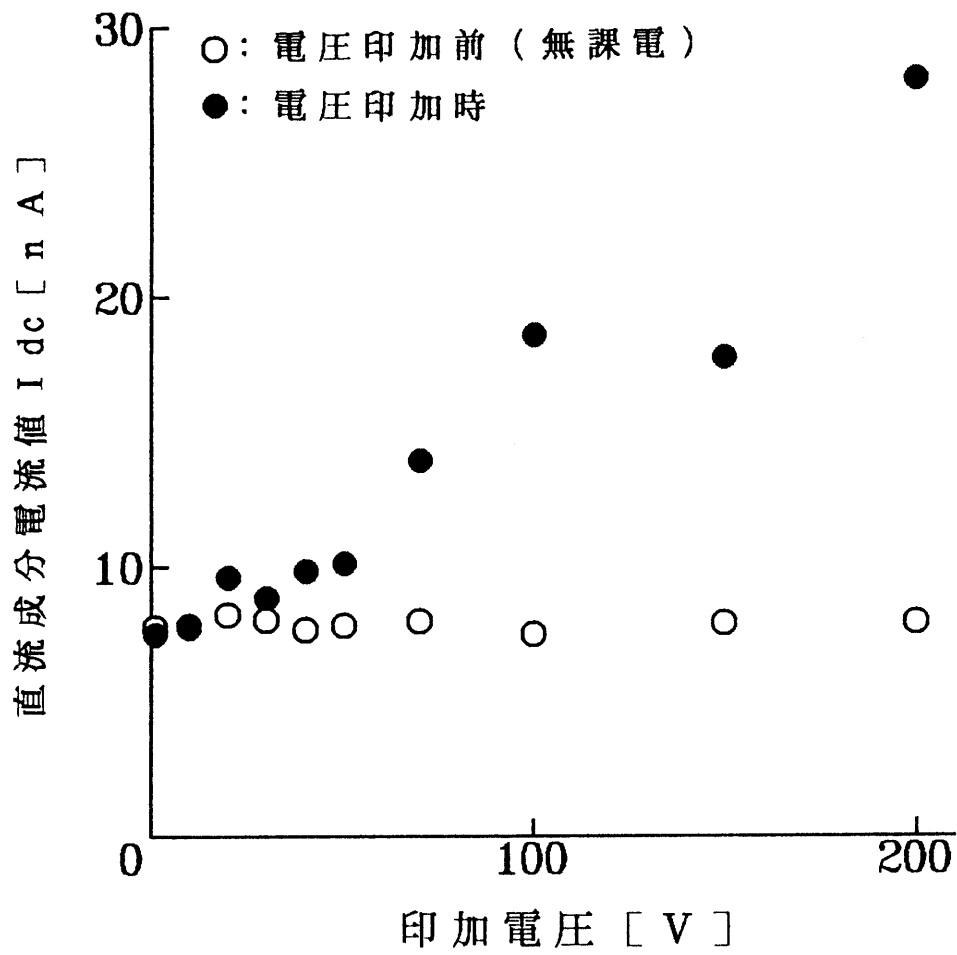


図4-3 直流成分電流の測定結果（処理銅－未処理銅）
 Fig. 4-3 Result of measured DC component current.
 (treated copper vs. non-treated copper).

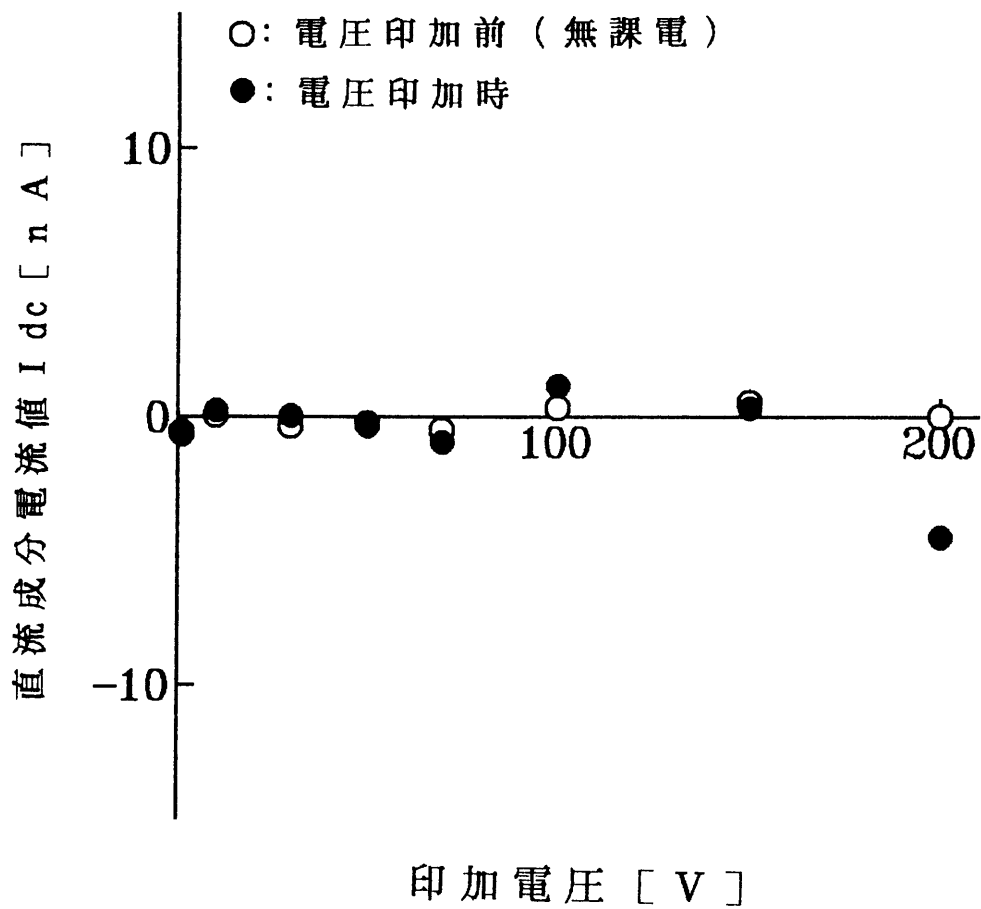


図 4 - 4 直流成分電流の測定結果 (未処理銅 - 未処理銅)
 Fig.4-4 Result of measured DC component current.
 (non-treated copper vs. non-treated copper)

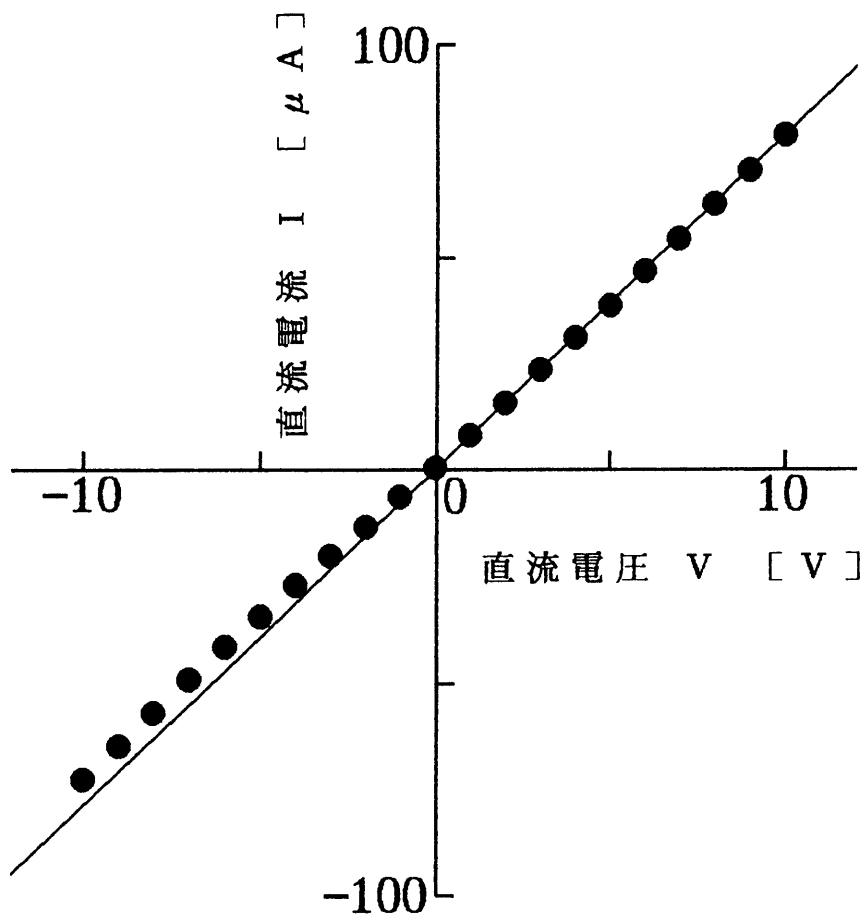


図 4 - 5 電圧 - 電流特性 (処理銅 - 未処理銅)
 Fig. 4-5 V-I characteristic.
 (treated copper vs. non-treated copper)

も電流が流れやすい。この非対称性により、広義の整流作用が発現するとすれば、整流された電流（直流成分電流）は、明らかに正極性となり、図4-3の結果と矛盾しない。

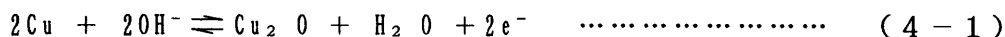
図4-6は、高圧側電極、低圧側電極双方に未処理銅を用いたときの直流電圧-電流特性である。同図では、前述のような非対称性は現れておらず、直流成分電流がほとんど観測されなかった図4-4の結果と、この場合も矛盾しない。

4. 4 考 察

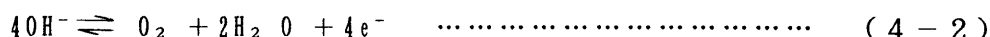
4. 4. 1 電極試料の表面構造

処理銅・未処理銅と水との間の界面現象を検討するため、まず、処理銅の表面を粉末X線回折（理学電機製 XRD ; ガイガーフレックス2024）により観察した。図4-7に、処理銅表面のX線回折結果を示す。同図より、Cuと亜酸化銅（Cu₂O）の回折ピークが見られることから、処理銅表面には、わずかながらCu₂Oの被膜が形成されていると考えられる。

また、図4-8に、現場から撤去された劣化CVケーブルの遮蔽銅テープ表面（外部半導電層側）におけるX線回折結果の一例を示す。なお、測定装置および測定条件は処理銅を測定した場合と同様である。同図より、実布設ケーブルにおいても遮蔽銅テープ表面では銅が酸化し、処理銅と同様にCu₂Oの被膜が形成されると考えられる。遮蔽銅テープの腐食は、緑青の生成を伴うことがあるが、とくにH₂Oの存在下では、電気化学的劣化プロセスにより、Cu₂Oの被膜形成を経て緑青を生成する可能性が報告されている⁽⁴⁾。この亜酸化銅の形成過程は、次式のようにになると推察される⁽⁵⁾。



すなわち、交流電圧が印加された場合、プラスの半サイクルでは（4-1）式の右向きの反応（Cuの酸化反応）が起こり、マイナスの半サイクルでは左向きの反応（Cu₂Oの還元反応）が起こる。ただし、プラスの半サイクルで（4-2）式の右向きの反応が、マイナスの半サイクルで（4-2）式の左向きの反応と（4-3）式の反応が同時に起きる⁽⁶⁾。すなわち、マイナスの半サイクルでは、水素の発生を伴い、この反応により、Cu₂Oの還元に必要な電子の一部が費やされることになる。



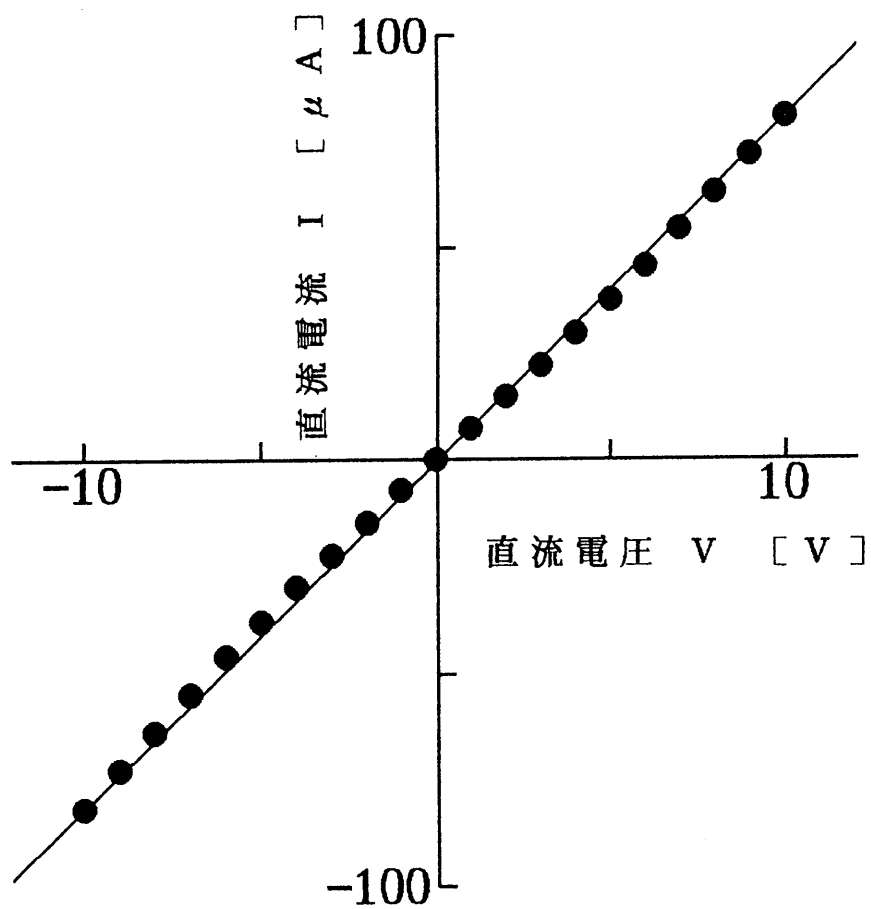


図 4 - 6 電圧 - 電流特性 (未処理銅 - 未処理銅)
 Fig. 4-6 V-I characteristic.
 (non-treated copper vs. non-treated copper)

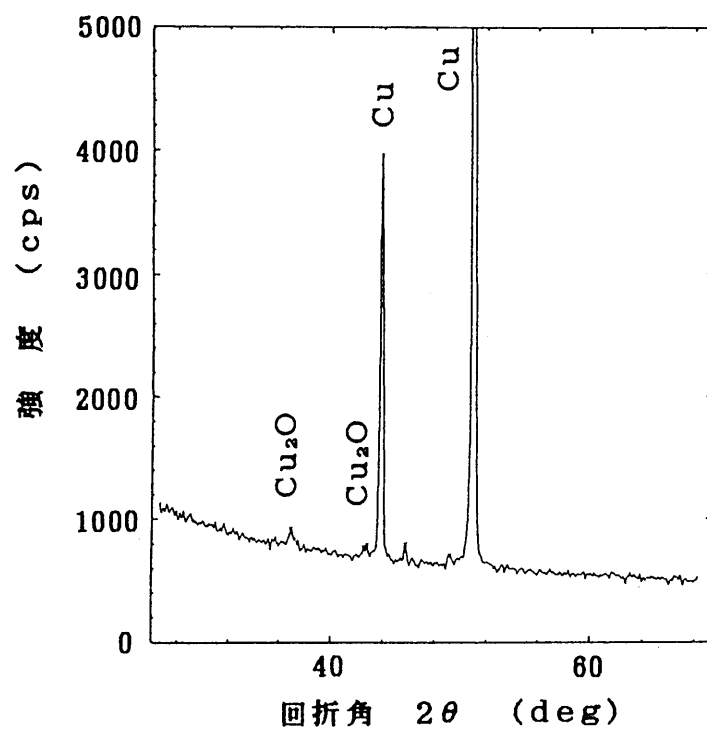


図 4 - 7 処理銅表面の X 線回折結果

Fig. 4-7 X-ray diffraction pattern of treated copper.

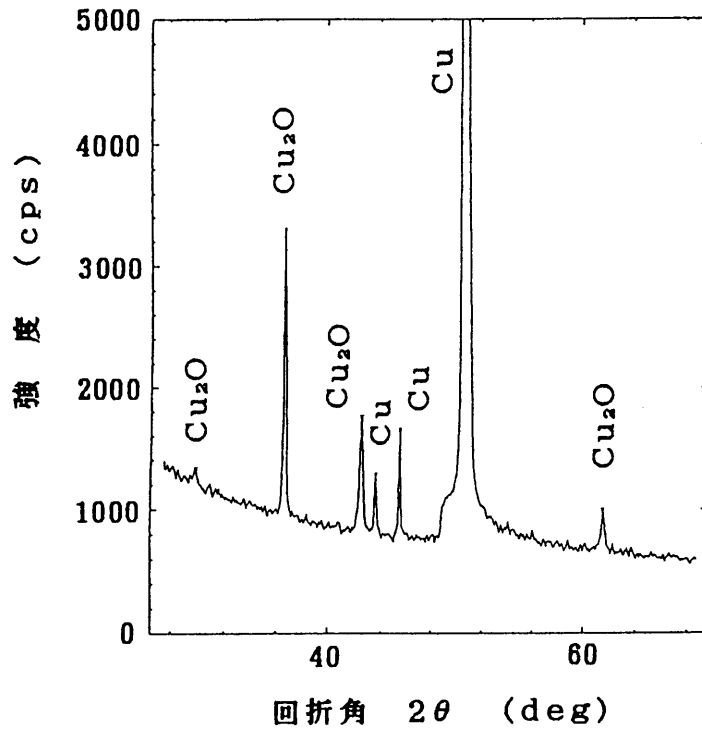


図4-8 遮蔽銅テープのX線回折結果(撤去CVケーブル)
 Fig.4-8 X-ray diffraction pattern of shielding tape
 of removed XLPE cable.



したがって、交流電圧印加時にはプラスの半サイクルで生成したCu₂Oが、次のマイナスの半サイクルですべて還元されずに銅表面に残存し、徐々にCu₂Oの生成が進むと考えられる。

このように、処理銅および劣化CVケーブルの遮蔽銅テープの双方の表面にCu₂Oが見出されたこと、さらに、銅表面が露出した未処理銅-未処理銅の電極試料では直流成分電流がほとんど発生しなかったことは、Cu₂Oの存在が直流成分電流の起源に直接関与することを意味する。

4. 4. 2 界面の整流作用

図4-5の結果から、順方向抵抗と逆方向抵抗の差を求めると、直流電圧が絶対値でおおむね6Vを超えるとほぼ一定の約10kΩ、それ以下の電圧領域で数kΩである。そこで、水との界面において、腐食した遮蔽銅テープが処理銅と同様のV-I特性をもつものと仮定する。貫通水トリ-を有する劣化CVケーブルの絶縁抵抗が、交流電圧3.8kV印加時に10⁸Ω程度、また、界面での順方向抵抗を0Ω、逆方向抵抗を10kΩとすると、測定される損失電流に重畳する直流分(直流成分電流) I_{dc}は

$$\begin{aligned} I_{dc} &= 3800\text{V} / 10^8 \Omega - 3800\text{V} / (10^8 \Omega + 10^4 \Omega) \\ &= 3 \times 10^{-9} \text{A} \dots\dots\dots (4-4) \end{aligned}$$

となる。この値は、通常、水トリ-劣化CVケーブルで観測される直流成分電流のオーダーで、発生している損失電流の1/10000程度が直流分として出てくることを示している。したがって、損失電流波形にわずかな非対称性が生じるわけであるが、この点では従来の直流成分電流発生モデルと同じである。

つぎに、図4-3に示したV-I特性の非対称性が生じる原因について考察する。Cu₂Oは典型的なp型半導体であり、前述の光起電力もこれによって生じると考えられる。したがって、Cu₂Oを介した直流閉回路においては、半導体の関与も考慮しなければならない。すなわち、Cu₂OとCuの界面あるいは、Cu₂O水との界面で整流作用が生じる可能性がある⁽⁷⁾。ただし、前章までの結果において、直流成分電流が発生するためには、半導電層がある程度吸水していなければならないことを考慮すると、少なくとも半導体が関与する整流作用が発現するとすれば、その場所は、Cu₂Oと水との界面に限られる。しかしながら、一般に、半導体と金属あるいは導電性物質の接触は特殊な条件を必要とし(たとえば、Cu₂Oの被膜が空乏層よりも厚くなければならない)、半導

体による整流作用は考えにくい一面もある。

一方、銅表面に存在している Cu_2O の量の違いにより、酸化・還元反応の平衡性が破れて、見掛上の整流作用が発現する可能性もある。すなわち、処理銅と未処理銅を浸漬して、直流電圧を印加した場合、 Cu_2O が表面に存在しない未処理銅では、(4-1)式の右向きの反応(Cu の酸化反応)が起こり易く、 Cu_2O が表面に豊富に存在する処理銅では、左向きの反応(Cu_2O の還元反応)がそれぞれ起きやすいと考えられる。このことは、未処理銅を陽極、処理銅を陰極とした場合は、その逆よりも電流が流れやすいことを示しており、図4-5の結果を説明できる。整流作用が発現する機構は、上記のどちらかと推察されるが、本実験ではその特定が困難であったものの、直流成分電流の起源が整流作用に直接結び付く実験的証拠を得たことは、重要な成果であると考えられる。

4. 4. 3 起電力効果

図4-3の測定結果において、交流電圧印加前に生じる直流電流の発生原因を検討するため、処理銅と未処理銅間の起電力を調べた。図4-9に、交流電圧1kV(実効値)を印加して銅電極を処理する時間(以下、処理時間とする)を変化させたときの、蒸留水中における処理銅・未処理銅間の電位差を示す。同図より、処理時間が長くなるに従い処理銅の電位は高くなり、処理時間がおおむね20分を超えると約0.08Vに飽和する。前述の直流成分電流の測定に使用した処理銅は、処理時間が1時間のものであり、これらの結果から推定して、処理銅・未処理銅間には、交流電圧印加前において、約0.08Vの起電力が生じていたはずである。したがって、図4-3に示した交流電圧印加前に生じる直流電流(約8nA)は、この起電力と直流閉回路中にある10M Ω の抵抗によって発生したと考えられる。

前章では、直流成分電流の起源(見掛上の起電力)は、交流印加電圧にほとんど依存しないことを述べたが、その意味では、上記の起電力効果は候補になり得る。しかしながら、前章の実験においても直流閉回路中に10M Ω の抵抗が挿入されており、本来ならば交流印加電圧0Vのときに約8nAの直流電流が観測されなければならないが、図3-2に示したとおり観測されていない。したがって、起電力効果は、処理銅・未処理銅と水とのハードな接触がある場合(浸漬の場合)に限定されることになり、さらには、水トリー劣化CVケーブルの直流成分電流の起源には無関係であることがわかる。

4. 5 まとめ

蒸留水中に、銅板電極対を浸漬し、これに交流電圧を印加して直流成分電流

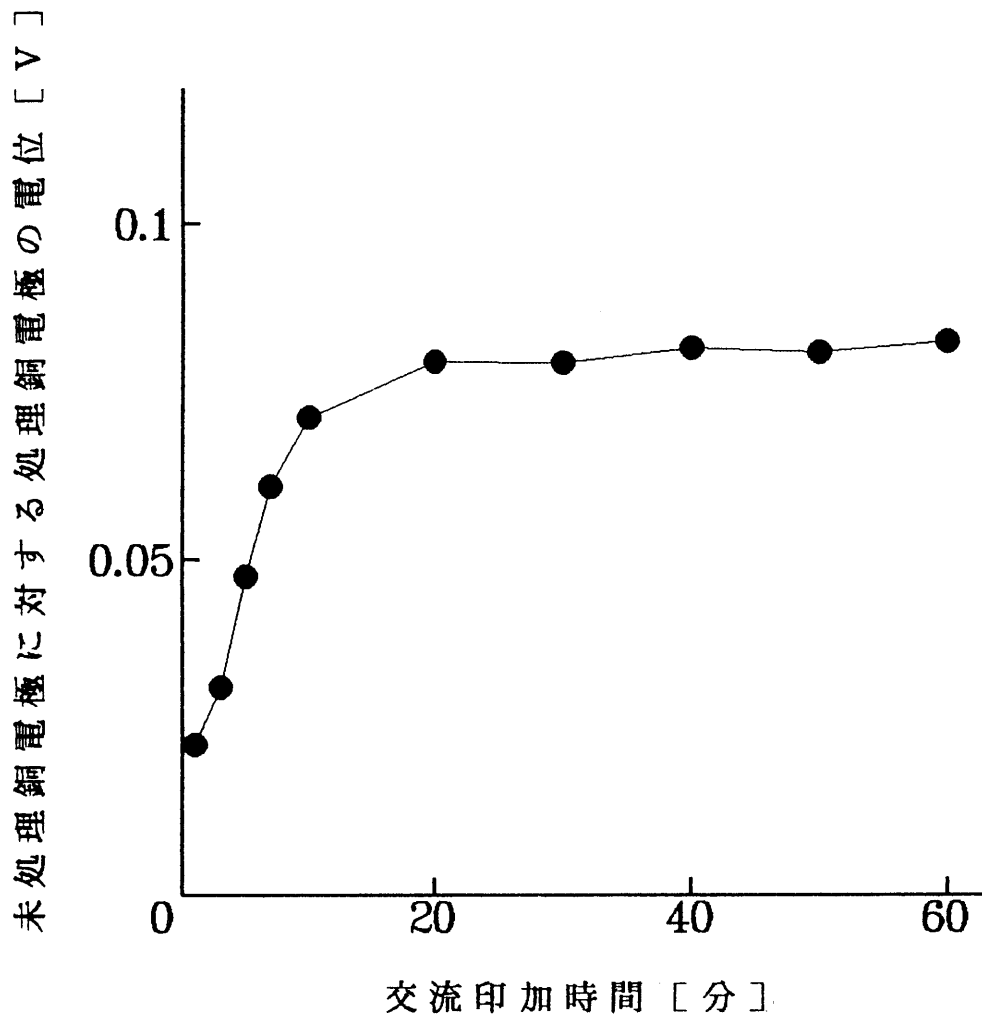


図4-9 交流電圧印加時間と起電力との関係 (交流印加電圧: 1 kV)
 Fig.4-9 Relationship between the time duration
 of voltage application and electromotive force.
 (applied AC voltage:1kV)

を観測した結果、以下の知見を得た。

- ① 銅板電極対の一方が表面腐食処理した銅板（処理銅）の場合、交流印加電圧に依存した直流成分電流が発生する。
- ② 直流成分電流は、表面腐食処理しない銅板（未処理銅）から、蒸留水を介して処理銅に向かって流れる。
- ③ 処理銅－未処理銅間には電位差が存在し、最大約0.08Vの起電力として作用するが、直流成分電流の起源とは本質的に異なる。
- ④ X線回折の結果、処理銅および現場撤去CVケーブルの遮蔽銅テープには、p型半導体である亜酸化銅（ Cu_2O ）が形成されており、これと水の界面で発現すると思われる弱い整流作用が確認された。
- ⑤ 整流作用には、半導体が関与している可能性があるほか、酸化・還元反応の平衡性の破れに起因する可能性もある。
- ⑥ この整流作用によって生じるとと思われる直流成分電流の方向は、これまでの一連の実験結果と一致し、絶縁体の有無および半導電層の有無には関係しない。

参考文献

- (1) 川井・海老沼：「直流成分の発生についての検討」，第24回電気絶縁材料シンポジウム予稿集，pp.167-170（平4）
- (2) 池田・田中：「CVケーブルの水トリー劣化診断法－残留電荷測定器の開発－」，電力中央研究所報告，W86008（昭61）
- (3) たとえば，松波：半導体工学，昭晃堂（平3）
- (4) 真喜志・加藤：「酸存在下における銅導体腐食機構の解明および腐食防止法の開発」，平成5年電気学会全国大会，No.1595
- (5) 箕浦・遠藤・立木：「アルカリ溶液中における銅アノード被膜の形成に及ぼす溶存酸素および光照射の影響」，電気化学および工業物理化学，Vol.44，No.1，pp.62-66（昭51）
- (6) たとえば，前田：電極の化学，技報堂（昭36）
- (7) たとえば，植村・菊池：半導体の理論と応用（上巻），裳華房（昭35）

第5章 直流成分電流の発生機構と活線劣化診断

5.1 はじめに

前章までの考察から、直流成分電流は、貫通水トリリーを有するCVケーブルの劣化信号として、明確な意味を持つことが示された。しかしながら、直流漏れ電流や誘電正接(tanδ)などの劣化信号と比較して、その発生に関しては、多くの条件を必要とすることも明らかになった。現実問題として、直流成分電流法は、仮に迷走電流を完全に除去できたとしても、水トリリー劣化に対して、直流漏れ電流法や誘電正接法⁽¹⁾と同等の診断精度を得るのはそれ程容易ではないと思われる。そこで、本章では、これまでの実験結果を総合して、直流成分電流の起源とその制限機構についてモデルを提案し、それより導かれる活線劣化診断への適用範囲などについて述べる。

5.2 直流成分電流の発生モデル

直流成分電流が観測されるためには、明らかに、その起源(見掛上の起電力)と直流コンダクタンスがある程度増大している閉回路の共存が必要である。心線(導体)表面よりも遮蔽銅テープ表面の方が酸化されやすい環境にあることを前提とすると、直流成分電流の起源は、外部半導電層側の遮蔽銅テープ表面を覆ったCu₂Oと外部半導電層中に存在する水分との接触によってできた界面にあると考えられる。図5-1に、その模式図を示す。

水トリリー劣化CVケーブルに対地電圧 $V = 3.8\text{kV}$ を印加したとき、この界面に加わる交流電圧実効値 V_{1f} (厳密には外部半導電層と遮蔽銅テープ間の交流電圧実効値)が、貫通水トリリー部の導電損失に起因した交流損失電流を制限する抵抗 R_t と半導電層のスポット抵抗 R_s の分圧によって生じるとすると

$$V_{1f} = V R_s / (R_t + 2 R_s) \simeq V R_s / R_t \quad \dots\dots\dots (5-1)$$

と表される。ただし、 $R_t \gg R_s$ とした。

第4章の実験結果から、この界面では、Cu₂Oと水(p型半導体と導電性物質)の接触または、酸化・還元反応の平衡性の破れにより、弱い整流作用が発現する。このとき、第3章の実験結果から、 V_{1f} によって生じる見掛上の起電力 V_{dc} は、 V_{1f} が約1.5V以下(実験では、半導電層が2枚重ねてあるため約3V

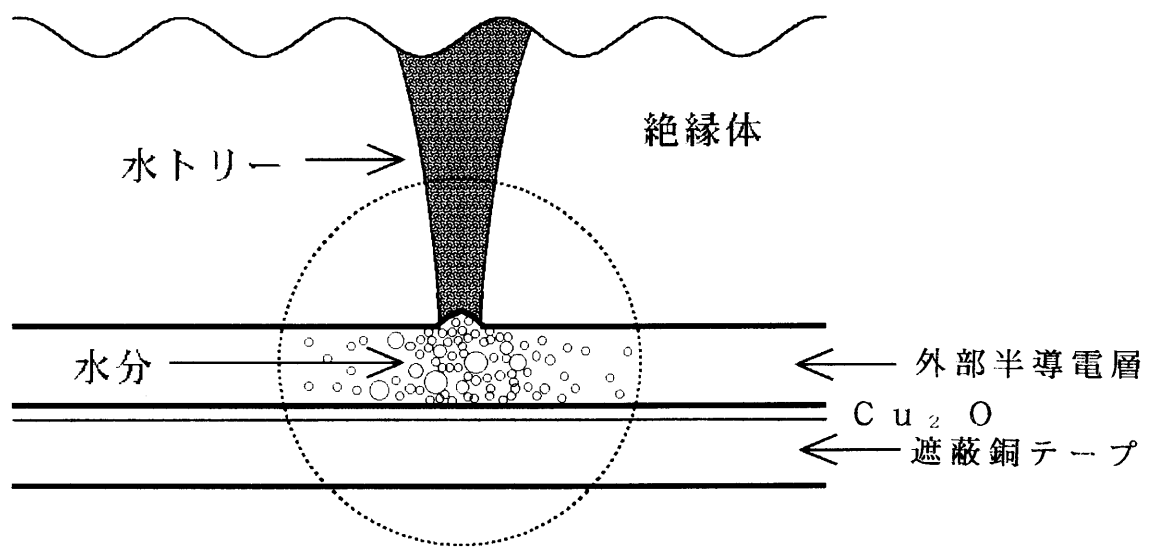


図5-1 界面の模式図

Fig.5-1 Schematic diagram of interface.

以下) ではおおむね

$$V_{dc} = V_0 \{ \exp(\alpha V_{if}) - 1 \}$$

$$= V_0 \{ \exp(\alpha V R_s / R_t) - 1 \} \dots\dots\dots (5-2)$$

V_0, α : 定数

の形式で表され、見掛上、半導体整流器と同じになる⁽²⁾。ただし、 V_{dc} は、 V_{if} が上記の電圧領域を超えると、おおむね70mV~80mVに収束し

$$V_{dc} = \text{const.} \dots\dots\dots (5-2')$$

となる。すなわち、第2章の実験結果から、実際には V_{dc} のVに対する依存性がほとんどないと考えられるため、通常、直流成分電流が観測される場合には、 V_{if} 、 V_{dc} はこの程度の値であろうと推測される。

一方、貫通水トリ一部はPoole-Frenkel型の電流制限機構を有するため、貫通水トリ一部の抵抗 R_t を

$$R_t = R_0 \{ \exp(\beta E_t^{1/2}) \}^{-1} \dots\dots\dots (5-3)$$

R_0, β : 定数 E_t : 貫通水トリ内部の平均電界(実効値)

と表すと⁽³⁾、観測される直流成分電流 I_{dc} は、(5-2)、(5-3)式より

$$I_{dc} = V_{dc} / R_t$$

$$= (V_0 / R_0) \{ \exp(\alpha V R_s / R_t) - 1 \}$$

$$\times \{ \exp(\beta E_t^{1/2}) \}$$

$$= (V_0 / R_0)$$

$$\times [\exp \{ \alpha V R_s \exp(\beta E_t^{1/2}) / R_0 \} - 1]$$

$$\times \exp(\beta E_t^{1/2}) \dots\dots\dots (5-4)$$

となり、また、見掛上の起電力 V_{dc} が一定になるような V_{tr} の電圧領域では、
 (5-2')、(5-3) 式より

$$I_{dc} = (V_{dc} / R_0) \exp(\beta E_t^{1/2}) \dots\dots\dots (5-4')$$

となる。厳密には、 $1/R_t$ は、直流コンダクタンスを表すわけではない。しかしながら、後述のように、貫通水トリー部では、直流コンダクタンスが交流コンダクタンス（この場合、導電損失に起因した交流損失電流を制限する抵抗の逆数）と極めて類似した交流電界依存性を示すと考えられ、単に $I_{dc} = V_{dc} / R_t$ としても、本質は損なわれない。これらの関係において、第3章の実験結果に示した V_{dc} の変化から、交流印加電圧の上昇によって、(5-4) 式から (5-4') 式に徐々に移行するものと考えられる。

図5-2に、以上の関係式から導かれる等価回路を示す。 V_0 は、半導電層中の水分量や Cu_2O 被膜の均一性・厚みに、また R_0 は、貫通水トリーの数やそれらの形状（有効断面積）のほか水分の凝集状態などに、それぞれ影響を受けるものと考えられる。なお、上記の諸定数の中には、温度依存ファクターである $1/kT$ (k :ボルツマン定数、 T :絶対温度) を含むものもあるが、ここでは省略した。

5.3 直流成分電流の発生条件

第3章の結果から、直流成分電流が有意な値として観測される場合には、(5-4') 式の関係が見いだされ、(5-4) 式の関係は現れていない。その理由は、(5-4) 式を満たすような低電界領域では、 R_t が極めて大きく、おそらく直流成分電流が観測にかからない程小さいためと考えられる。逆に、直流成分電流が観測される場合には、この低電界領域を既に脱しており、 R_t の減少に伴って R_0 / R_t がある程度大きな値を有し、さらに、 V_{dc} もほぼ一定になっていると考えられる。そこで、直流成分電流が有意な値として観測される条件を考えてみると、次のようになる。

- ・ V_{dc} がほぼ一定の $70\text{mV} \sim 80\text{mV}$ 前後 (V_{tr} が約 1.5V 以上)。
- ・ 上記を満たすため、さらに (5-1) 式から、交流 3.8kV 印加時において、 R_0 / R_t がおおむね 4×10^{-4} 以上。

たとえば、半導電層のスポット抵抗を $100\text{k}\Omega$ とすると、 R_t は、 $250\text{M}\Omega$ 以下でなければならない、その結果、 280pA 以上の直流成分電流が生じる。

これらの条件に従えば、実際の水トリー劣化 CV ケーブルで、診断の指標となる 1nA 以上の直流成分電流が発生するためには、対地電圧 3.8kV 印加時にお

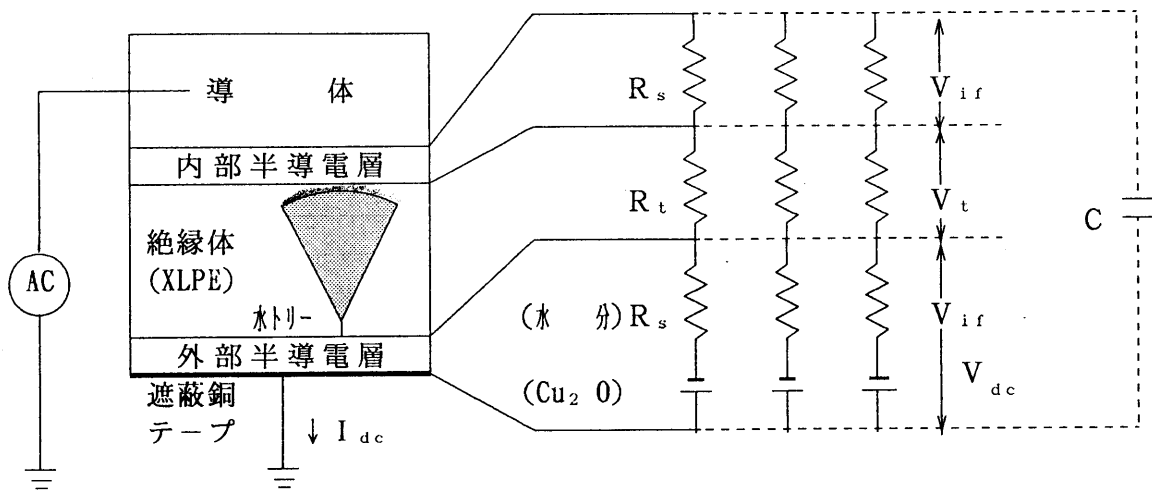


図 5 - 2 直流成分電流発生 の 等価回路

Fig.5-2 Equivalent circuit for evolution of DC component current.

いて、 R_s は約70~80M Ω 程度まで低下していなければならない（ただし、半導電層のスポット抵抗にもよる）。この R_s および R_t は、図5-2の等価回路にあるように、半導電層のスポット抵抗と貫通水トリー部の抵抗のそれぞれ並列合成抵抗と考えることができる。なお、第3章では、貫通水トリー部直下の半導電層に電流スポットが存在し、その有効断面積を500 $\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 程度以下と仮定したが、並列合成抵抗として考える限り、この大きさよりもさらに小さいと考えるのが妥当と思われる。

それでは、 R_s が100M Ω を下回って、1nA以上の直流成分電流が発生しているとすると、CVケーブルは、どのような水トリー劣化状態にあるのであろうか。少なくとも交流損失電流は、40 μA を超えるはずである。すでに、多数の貫通水トリーを模擬した試料を用いて交流誘電特性を調べた実験も報告⁽⁴⁾されており、その結果から推定すると、たとえば、貫通またはその寸前にある水トリーがおおむね500~800個存在する場合に、30 μA 程度（交流印加電界1.1kV/mm）の導電損失に起因した交流損失電流が生じると考えられる。（5-4'）式は、直流成分電流が、こうした貫通水トリー部の交流損失電流（ V/R_s ）に比例するとして導出されているが、この関係は、貫通水トリーが多数存在する試料で、直流電圧重畳時に、交流損失電流と直流成分電流が極めて類似した交流電界依存性を示したとする実験結果⁽⁵⁾により支持されると考える。なぜならば、ほぼ一定の直流成分電流の起源（見掛上の起電力）が絶縁体外部に存在する状態は、本質的には直流電圧重畳と何等の相違が無いためである。

以上の考察に基づけば、 $\tan\delta$ との関係についてもある程度の推定が可能である。ただし、分極損失は、ケーブルの巨長はもとより、半導電層の劣化状態にも関係すると考えられ⁽⁶⁾、交流損失電流に対する寄与もよくわかっていないため、ここでは無視して、理論上の最低 $\tan\delta$ 値を概算により求めてみる。導体サイズ250 mm²、巨長100mの6.6kV級CVケーブルの充電電流を80mAとして、たとえば2nAの直流成分電流が観測される場合、導電損失に起因する交流損失電流は約80 μA となり、 $\tan\delta$ は0.1%となる。この値は、表2-1に示した撤去CVケーブル（E-Tタイプ）の調査結果の値と同じオーダーである。

従来は、貫通水トリーの存在が不可欠であるとする立場から、直流成分電流と直流漏れ電流との相関についての議論が中心であったが⁽⁷⁾、本研究で提案した直流成分電流の発生モデルは、導電損失に起因した交流損失電流と密接な関係にあり、概略的に $\tan\delta$ との関係も論じることが可能になった。なお、直流漏れ電流については、貫通水トリーが存在する以上、診断が可能な状態であるが、その大きさは印加電圧の2乗に比例するため⁽⁸⁾、上記の交流損失電流程度の電流が得られるわけではない。

一方、第2章の図2-6に示した、貫通水トリー1個における直流成分電流の交流印加電界依存性から、6.6kV級CVケーブルの平均運転電界1.1kV/mmま

で外挿すると、直流成分電流は10pAオーダーとなる（1個の貫通水トリーでは、低電界での絶縁抵抗が依然として高く、平均運転電界に対する直流成分電流は極めて小さいため、(5-4)式が成立つと仮定して外挿する必要がある）。この値は、すでに報告⁽⁹⁾されている数nA程度と比較するとかなり小さい。その理由としては、半導電層や電極種別の違いのほか、模擬貫通水トリー部（通常は切削加工などにより絶縁体が実際よりも薄くなる）に3.8kVを印加すると、当該水トリー部の電界が平均運転電界より高くなる場合もあり、それによって、直流コンダクタンスが増大することも考えられる。また、約350個の貫通またはその直前にある水トリーを有する試料を用いて直流成分電流の時間変化を調べた実験⁽¹⁰⁾では、交流電界1.2kV/mmを印加して30時間経過後、水トリー1個当たり約0.1nAに収束する傾向を示したとの報告もあり、今回の値が必ずしも小さすぎるとは言いきれない。

なお、貫通水トリー1個当たりの直流成分電流が10pAオーダーとすると、nAオーダーの直流成分電流が観測されるためには、少なくともケーブル全長に亘って、やはり数百個の貫通またはその直前にある水トリーが必要とり、前述の推定値と一致する。

これまで、貫通水トリーの個数を中心に発生条件を述べてきたが、その他の条件としては、導電路としての貫通水トリー内部に水分が凝集していること、半導電層の水分量が数百ppm以上あること、外部半導電層側の遮蔽銅テープ表面が、Cu₂Oで覆われていることなどが挙げられる。表5-1に、これらの条件をまとめて示す。

5. 4 活線劣化診断への適用

前述の発生条件は、直流成分電流法が、水トリー劣化がかなり進行した段階での劣化診断に適用可能であることを示唆している。この理由により、貫通水トリーが1個存在し、それが数GΩの絶縁抵抗を有していても検出できる直流漏れ電流法と同程度の診断精度を期待することは難しいといえる。近年では、直流成分電流法の感度を上げる観点から、直流重畳法⁽¹⁾も提案されている。すでに述べたように、本研究で提案した直流成分電流の発生モデルにおいては、直流重畳の概念と本質的に差はない。そこで、直流重畳法の診断精度に関して、若干の考察を加え、これらの活線劣化診断法の適用範囲を考えてみる。

直流成分電流が観測され難い劣化ケーブルは、貫通水トリーが少なく（たとえばケーブル全長で数十個）、同一の交流印加電界で比較した場合、交流（直流）コンダクタンスはおおむね1/10以下であろうと推察される⁽⁴⁾。したがって、6.6kV級CVケーブルの平均運転電界1.1kV/mmにおいては、直流成分電流

表 5 - 1 直流成分電流の発生条件

Table 5-1 Condition of evolution of DC component current.

項 目	条 件
水トリーの発生状態	ケーブル全長で百個単位の貫通水トリーが発生
半導電層の吸水量	数百 ppm 以上
半導電層のスポット抵抗	$10^5 \Omega$ 程度以上
遮蔽銅テープの腐食状態	Cu_2O の発生が顕著
交流損失電流	数十 μA 以上 (概略で $\tan \delta$ は 0.1 % 程度以上)

劣化診断法	貫通水トリーの個数			
	1	10	10^2	10^3
直流成分電流法		
直流重畳法	
直流漏れ電流法
誘電正接法

図 5 - 3 活線劣化診断への適用範囲

Fig.5-3 Applicable condition to insulation diagnosis of live cables.

の閉回路中のインピーダンスも極めて大きいばかりか（3.8kV印加時で数GΩ）、見掛上の起電力自体、（5-2）式の関係から数mV程度ときわめて微弱となり、直流成分電流もおそらくpAオーダーと推察される。この状態で直流電圧を重畳することは、見掛上の起電力に、さらに外部から起電力を直列に加えることと等価である。たとえば配電用変電所の地絡継電器の感度を考慮し、4~5Vを重畳すると、上記の見掛上の起電力と直流コンダクタンスのそれぞれの減少分を補完して、nAオーダーの直流電流（人為的な直流電圧源が存在するため、“直流電流”とした）が流れる可能性がある。この場合、直流重畳電圧と直流電流の関係は、低電圧域ではほぼオーミックであることが報告されているが⁽⁷⁾、明らかに直流重畳電圧が $R_t(E_t)$ に影響を及ぼさない範囲においては、（5-3）式によりこの結果を説明できる。

これまでの考察では、第1章で述べたように、部分放電は勿論、キック性の変動を伴わない定常的な現象としての直流成分電流を対象としてきた。一方、電気トリートの発生による部分放電を伴う場合（針-平板の整流作用が関与するといわれている）、非常に大きな直流成分電流（100nAオーダー）が生じるとの報告⁽¹⁰⁾もあるが、少なくとも対地電圧3.8kVでは、水トリート先端部に電気トリートが発生する可能性は事実上なく⁽¹¹⁾、また、これまでの中部電力における不良撤去ケーブルの調査でも確認されていない。したがって、現実問題として、このように大きな直流成分電流が実線路で観測されることは考えにくい。

以上の考察結果を基にして、図5-3に、代表的な劣化診断法の適用範囲を半定量的に示した。同図から、これらの劣化診断法は使い分けが必要で、たとえば予備診断として直流成分電流法（おおむね貫通水トリート数百個以上）、直流重畳法（同、数十個以上）、活線での誘電正接法（多数の未貫通水トリートおよびボウタイトリート）が適当と考えられる。また、本診断として停電が必要な直流漏れ電流法（貫通水トリート1個以上）が望ましいと考える。

5.5 まとめ

界面の整流作用に着目した新しい直流成分電流の発生モデルを提案し、また、活線劣化診断への適用性を検討した結果、以下の知見を得た。

- ① 直流成分電流の起源（見掛上の起電力）は、遮蔽銅テープ表面の Cu_2O と外部半導電層中に存在する水分との接触によってできた界面での広義の整流作用に基づく。
- ② その界面に加わる交流電圧は、貫通水トリート部の導電損失に起因する交流損失電流の影響を受けるが、通常では、見掛上の起電力が飽和域（±70~80mV）に達するような交流電圧（約1.5V以上）となっている。

- ③ 1個の貫通水トリーが流すことのできる直流成分電流は、その水トリーの直流コンダクタンスの影響を受け、高々数十pAである。nAオーダーの直流成分電流が観測されるためには、ケーブル全長に亘って数百個以上の貫通またはその直前にある水トリーが存在しなければならない。
- ④ 直流重畳法は、ケーブル全長に亘って数十個以上の貫通またはその直前にある水トリーが存在する場合に、nAオーダーの直流電流が観測される可能性がある。
- ⑤ 劣化診断法は使い分けが必要で、たとえば予備診断として直流成分電流法、直流重畳法、活線誘電正接法が適当と考えられる。また、本診断として停電が必要な直流漏れ電流法が望ましいと考える。

参考文献

- (1) 地中配電用ケーブル信頼性向上調査専門委員会：「地中配電ケーブルの信頼性向上技術」，電気学会技術報告（Ⅱ部），No.404（平2）
- (2) たとえば，高橋：半導体工学，森北出版（昭54）
- (3) 電気学会通信教育会：誘電体现象論，電気学会（昭48）
- (4) 坂本・井上・塚・中川：「水トリー劣化CVケーブルの交流誘電特性の検討（ $\tan\delta$ の電圧特性と温度特性）」，平成4年電気学会全国大会，No.1426
- (5) 坂本・井上・塚・中川：「水トリー劣化CVケーブルの直流重畳法による直流成分発生機構に関する検討」，平成4年電気学会全国大会，No.1434
- (6) 海老沼・久保田・川井・藤原：「22kV CVケーブルの絶縁劣化測定法の検討」，平成5年電気学会電力・エネルギー部門大会，No.43
- (7) 伊賀・岡本・穂積・佐々木：「直流成分電流によるCVケーブル劣化診断法の現場適用性検討」，電気学会論文誌、Vol.111B, No.11, pp.1243-1249（平3）
- (8) 寺部・伊藤・斉藤・小谷・柚：「CVケーブル活線診断装置の開発」，電気絶縁材料－高電圧合同研究会資料，EIM-89-16;HV-89-16（平元）
- (9) 石川・長谷川・橋詰・堀田・谷：「直流成分電流による水トリー劣化診断に関する一考察」，誘電・絶縁材料研究会資料，DEI-91-63（平3）
- (10) 坂本・森・塚・中川：「水トリー劣化CVケーブルの直流成分に関する検討」，平成5年電気学会全国大会，No.1581
- (11) 篠田・堀田・中村・橋詰・谷：「撤去CVケーブルの残存破壊電圧値

と水トリーとの関係」, 平成5年電気学会全国大会, No.1576

第 6 章 総 括

6. 1 本研究により得られた知見

本研究は、6.6kV 級 CV ケーブルの活線劣化診断法として注目されている直流成分電流法を対象として、実線路への適用に直接影響を与える直流成分電流の発生機構を実験により系統的に解明した。ここでは、その発生機構を、従来の水トリ-先端部における整流理論とは全く異なった、ある種の界面現象としてとらえるとともに、直流成分電流の起源とその制限機構の両面から、モデル実験および実際の現場撤去ケーブルの調査を通して検討し、種々の観測事実を合理的に説明できることを示した。さらに、これらの結果に基づいて、新しい直流成分電流の発生機構を提案し、活線劣化診断法として適用するための留意点を示した。以下に、本研究により得られた知見を要約する。

6. 1. 1 模擬貫通水トリ-における直流成分電流の発生（第 2 章）

貫通水トリ-を有する絶縁体 (XLPE) に、半導電層および銅板電極対（一方は表面腐食処理した銅板電極）を取付け、これに交流電圧を印加して直流成分電流を測定した結果、以下の知見を得た。

- ① 半導電層が乾燥している場合には、直流成分電流が流れ難く、おおむね $\pm 0.5 \text{ nA}$ 以内に集中して観測される。
- ② 半導電層が吸水している場合には、直流成分電流が流れ易く、劣化指標の目安となる 1 nA を大きく超える場合が出現する。
- ③ 直流成分電流の方向は、銅板電極対の組合わせに依存し、表面腐食処理しない銅板（未処理銅）から、絶縁体を介して表面腐食処理した銅板（処理銅）へ流れる傾向が強い。
- ④ 直流成分電流の起源は、水トリ-部ではなく、絶縁体バルクの外側に存在する可能性が高い。
- ⑤ 直流成分電流は、交流印加電界に対して Poole-Frenkel 型の依存性を示し、貫通水トリ-部が、直流成分電流の重要な制限要素になっていると考えられる。
- ⑥ 現場撤去された水トリ-劣化 CV ケーブルの調査においては、上記のモデル実験と矛盾しない結果を得た。

6. 1. 2 直流成分電流の発生に及ぼす半導電層の吸水の影響（第 3 章）

半導電層に、銅板電極対（一方は表面腐食処理した銅板）を取り付け、交流電圧を印加して、直流成分電流を観測した結果、以下の知見を得た。

- ① 半導電層が乾燥している場合、観測される直流成分電流は、測定系の誤差の範囲内に留まる。
- ② 半導電層の吸水が進むにつれて、直流成分電流は流れ易くなり、かつ、交流印加電圧に対する依存性が顕著になる。
- ③ 直流成分電流は、表面腐食処理しない銅板（未処理銅）から、半導電層を介して表面腐食処理した銅板（処理銅）へ流れる傾向を強く示す。
- ④ 交流印加電圧に対する直流成分電流の飽和域が存在し、その時の見掛上の起電力は、交流印加電圧が約3V（電極対の一方では約1.5V）以上で、±70～80mVである。
- ⑤ この飽和域での交流印加電圧は、水トリー劣化CVケーブルにおいて、貫通水トリー部と半導電層のそれぞれの抵抗による対地電圧（3.8kV）の分圧で生じる範囲である。
- ⑥ CVケーブルの部材を用いた実験においても、本モデル実験と同様な結果が得られ、モデルの等価性が示された。

6. 1. 3 水-銅酸化物の界面モデルによる直流成分電流の発生（第4章）
蒸留水中に銅板電極対を浸漬し、これに交流電圧を印加して直流成分電流を観測した結果、以下の知見を得た。

- ① 銅板電極対の一方が表面腐食処理した銅板（処理銅）の場合、交流印加電圧に依存した直流成分電流が発生する。
- ② 直流成分電流は、表面腐食処理しない銅板（未処理銅）から、蒸留水を介して処理銅に向かって流れる。
- ③ 処理銅-未処理銅間には電位差が存在し、最大0.08Vの起電力として作用するが、直流成分電流の起源とは本質的に異なる。
- ④ X線回折の結果、処理銅および現場撤去CVケーブルの遮蔽銅テープには、p型半導体である亜酸化銅（ Cu_2O ）が形成されており、これと水の界面で発現すると思われる弱い整流作用が確認された。
- ⑤ 整流作用には、半導体が関与している可能性があるほか、酸化・還元反応の平衡性の破れに起因する可能性がある。
- ⑥ この整流作用によって生じるとされる直流成分電流の方向は、これまでの一連の実験結果と一致し、絶縁体の有無および半導電層の有無には関係しない。

6. 1. 4 直流成分電流の発生機構と活線劣化診断（第5章）

界面の整流作用に着目した新しい直流成分電流の発生モデルを提案し、また、活線劣化診断への適用性を検討した結果、以下の知見を得た。

- ① 直流成分電流の起源（見掛上の起電力）は、遮蔽銅テープ表面の Cu_2O

と外部半導電層中に存在する水分との接触によってできた界面での広義の整流作用に基づく。

- ② その界面に加わる交流電圧は、貫通水トリー部の導電損失に起因した交流損失電流の影響を受けるが、通常では、見掛上の起電力が飽和域（±70～80mV）に達する交流電圧（約1.5V以上）となっている。
- ③ 1個の貫通水トリーが流すことのできる直流成分電流は、その水トリーの直流コンダクタンスの影響を受け、高々数十pAである。nAオーダの直流成分電流が観測されるためには、ケーブル全長に亘って数百個以上の貫通またはその直前にある水トリーが存在しなければならない。
- ④ 直流重畳法は、ケーブル全長に亘って数十個以上の貫通またはその直前にある水トリーが存在する場合に、nAオーダの直流電流が観測される可能性がある。
- ⑤ 劣化診断法は使い分けが必要で、たとえば予備診断として直流成分電流法、直流重畳法、活線誘電正接法が適当と考えられる。また、本診断として停電が必要な直流漏れ電流法が望ましいと考える。

6. 2 本研究の工学的意義

本研究の工学的意義は以下のとおりである。

- ① 水トリー劣化したCVケーブルには、半導電層中の水分と亜酸化銅被膜に覆われた遮蔽銅テープとの接触界面に、広義の整流作用が厳密に存在することを実証し、直流成分電流の起源としてきわめて高い妥当性を有することを示した。これまでは、水トリー先端部の空間電荷の挙動に着目したバルクの現象の定性的なアプローチが主であったが、本研究では、界面現象により直流成分電流の起源を明確に示した点で、工学上の意義は大きい。
- ② 直流成分電流の制限機構は、その起源とならんで劣化診断への適用の可否を決定する重要なファクターであるが、これまでに水トリーとの関係が検討された例はなく、直流成分電流法の最も基本的な問題が未解決のままであった。本研究では、先の直流成分電流の起源（見掛上の起電力）と貫通水トリーによって構成された直流閉回路において、貫通水トリー内部にPoole-Frenkel型のバルク制限機構が存在することを実験的に明らかにした。すなわち、直流成分電流が貫通水トリーによって変調された劣化信号であることを明らかにした点で、今後の活線劣化診断技術の発展に寄与すると考える。
- ③ 直流成分電流の発生には、直流漏れ電流、交流損失電流（誘電正接）等と比較して多くの条件を必要とすることを示し、その詳細を明らかにした。

また、運転電界において、1個の貫通水トリーを流れる直流成分電流を評価し、活線劣化診断への適用範囲を示した点で、重要な成果であると考えられる。

- ④ 直流成分電流法の最大の利点は、無停電でCVケーブルの劣化診断を行えることであるが、劣化信号がきわめて微弱であるため、更なる技術改良が必要と考えられる。その過程において、本研究で提案した新しい直流成分電流の発生モデルが、多少なりとも参考になれば、工学上の意義は十分見出されるであろうと確信する。

6.3 今後の課題と展望

直流成分電流法は、何等の信号注入も行わない受動的な診断法であるがゆえに、ケーブルの活線劣化診断法の中では最も簡便であり、そこに大きな魅力を感じずるのも事実である。ただし、劣化信号が $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{A}$ ときわめて小さく、直流漏れ電流と比較しても1/10000程度であることを考えると、背負うべき代償も大きいといわざるを得ない。また、迷走電流のオーダとも重なり、これを確実にキャンセルすることが最優先されなければならない現状は、直流成分電流法のさらなる普及を遅らせるかもしれないことを暗示する。しかしながら、すでに技術開発も進んでいることから、解決への道程もそう険しくはないであろうとも思われる。そこで、本研究から得た知見を基に、今後の展望を以下に記す。

- 直流成分電流の起源には、厳密に広義の整流作用が関与しており、何等かの方法により、この“整流比”を向上させてやれば、極めて大きな直流成分電流が得られるはずである。
- 上記により得られる直流成分電流の理論上の最大値は、明らかに交流損失電流程度であり、迷走電流の100~1000倍に達する。
- これにより、直流成分電流を完全に弁別できるようになり、直流漏れ電流法に相当する劣化診断が可能になるであろう。
- さらに、半導電層の吸水状態、遮蔽銅テープの腐食状態が非破壊で評価できれば、さらに精度が向上する可能性がある。

以上

第2編 電気絶縁用エポキシ樹脂の 吸水劣化特性とその評価

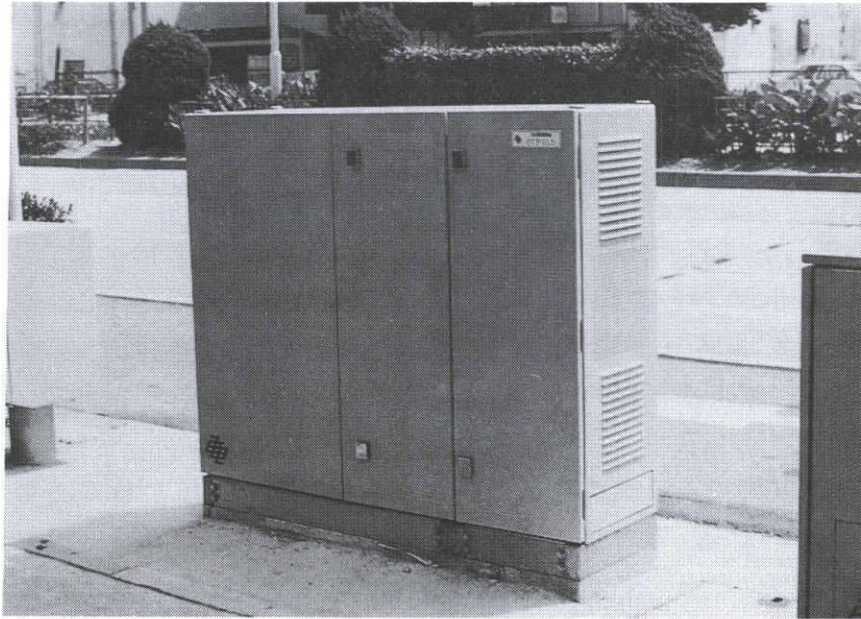
第1章 序 論

1. 1 地中配電用機器における固体絶縁材料

6.6kV級配電用機器の固体絶縁材料は、柱上開閉器あるいは柱上変圧器などのブッシングにみられるように普通磁器⁽¹⁾が主流であるが、この無機絶縁材料は、熱酸化劣化のほかトラッキング劣化や紫外線劣化等がなく、優れた耐候性を有していることが大きな特長である。しかしながら、高分子絶縁材料と比較すると重量があり、また、割れやすい（脆性破壊しやすい）など取扱い上の不便さがあるほか、成型時の収縮が大きく高い寸法精度が得にくいなど製造上の短所もある。こうした理由から、耐候性がほとんど要求されないような環境で使用される場合においては、数は少ないものの以前から高分子絶縁材料が使われてきたことも事実である。たとえば、中部電力（株）では、小型の金属ケースで隠蔽された計器用変成器コイルのエポキシモールド、ビルの地下室等の開閉所に設置された真空多回路開閉器のエポキシブッシングなどは、20年を超える使用実績がある。さらに、近年では、高分子絶縁材料を屋外にも適用するため、材料の評価やモールド機器の長期信頼性評価など盛んに行われるようになってきた⁽²⁾⁽³⁾。

ところで、昭和60年以降、わが国では都市部を中心に地中配電が急速に進み、多くの“変圧器塔”や“開閉器塔”が路上に設置されるようになったが、これらの地中配電用機器に用いられる固体絶縁材料のほとんどすべてがエポキシ樹脂である。図1-1に、代表的な地中配電用機器を示す。これらの機器は、第1種接地された金属キャビネットにて、充電部あるいは固体絶縁部が完全に隠蔽されているため、先の真空多回路開閉器と同様、エポキシ樹脂の使用環境は、屋内の延長上にあると考えることができるわけである。

一般に、電気絶縁用エポキシ樹脂には、汎用エポキシ樹脂（エピビス系）が最も多く使われ、ついで特殊エポキシ樹脂（グリシジルエステル系または環状脂肪族系）が使われる。表1-1に、これらの分子構造の例を示す⁽⁴⁾。とくに環状脂肪族系は耐トラッキング性に優れ、欧米においては高分子絶縁材料としてしばしば用いられてきた。硬化剤は、重電用として、酸無水物（ヘキサヒ



(a) ガス絶縁多回路開閉器

(a) Gas insulated multi-circuit switch



(b) 変圧器塔

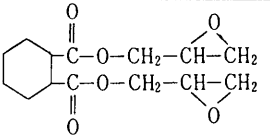
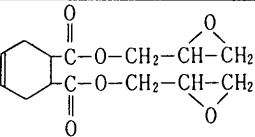
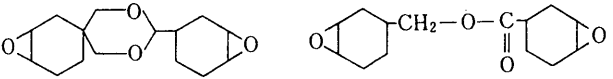
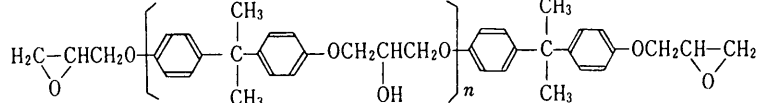
(b) Pad mounted transformer

図1-1 6.6kV 地中配電用機器

Fig.1-1 Equipment for 6.6kV underground distribution.

表 1 - 1 エポキシ樹脂の分子構造の例

Table 1-1 An example of molecular structure of epoxy resin.

エポキシ樹脂の種類	分子構造の一例	
グリシジルエステル系	HHPA系 	THPA系 
環状脂肪族系		
エピビス系		

ドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、またはこれらの混合物など)が主に用いられる。電気絶縁用途では、さらに60~65wt.%程度の無機充填材(シリカ; SiO_2 、アルミナ; Al_2O_3 、3水和アルミナ; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ など)がブレンドされる。これは、熱伝導性や耐クラック性の改善、熱膨脹や硬化収縮の低減を図るほか、重量比コストをおさえることが目的である⁽⁵⁾。地中配電用機器においては、ブッシングや可動(固定)電極部あるいは母線支持部にエピビス系またはグリシジルエステル系エポキシ樹脂がよく用いられている。また、充填材にはシリカが比較的多く使用されるが、とくに SF_6 ガス絶縁多回路開閉器では、開閉時のアーク放電で生成される分解ガス(SF_4 , SO_2)が水分と反応してフッ化水素ができ、これによりシリカが腐食するため⁽⁶⁾、アルミナが用いられている。

このような複合材料系では、吸水(湿)により複合材料固有の特性低下挙動を示すことがあり、すでに、充填材の表面をシラン処理し、樹脂と化学的に結合させて耐吸水(湿)性の向上を図る方法⁽⁶⁾が開発されている。しかしながら、地中配電用機器のエポキシ樹脂については、基本的に屋内での使用の延長上にあること、シラン処理はアルミナ系充填材に対して効果が小さく、これに代わる処理方法がまだ見出されていないこと、さらにコストが上昇することなどの理由により、シラン処理はされていない。シラン処理に関しては、配合の最適化等の検討が必要であるとする考え方⁽⁷⁾や長期的に部分放電量が未処理のものより増大するとの実験結果⁽⁸⁾もあり、必ずしも確立された技術とも言いきれないようである。

なお、開閉器など操作時に衝撃が加わるような箇所においては、可とう性付与剤⁽⁴⁾を加えてガラス転移温度を低めに設定し、クラックの発生を防止するなどの対策を行うこともある。

1. 2 基本劣化モード

図1-2に示すように、地中配電用機器の直下には、必ずケーブルオフセット用のハンドホール(数 m^3 程度の地中スペースで、ケーブルを機器に接続する際に必要な若干のケーブル余長をここで調節する)が設けられる。その内部には、雨水をはじめ生活排水が流れ込むことがあり、こうして生じたハンドホール内の溜水は、比較的安定した地中の温度に、さらにケーブルの運転電流による温度上昇が加わって、水蒸気を恒常的に発生させる。発生した水蒸気の一部は、路上設置機器下部から侵入し、内部が多湿になることがあるほか、急激な温度変化の下では結露が生じることもある。これは、公衆保安の確保から側面および上面が気密構造になっていることに起因しているが、勿論、このよう

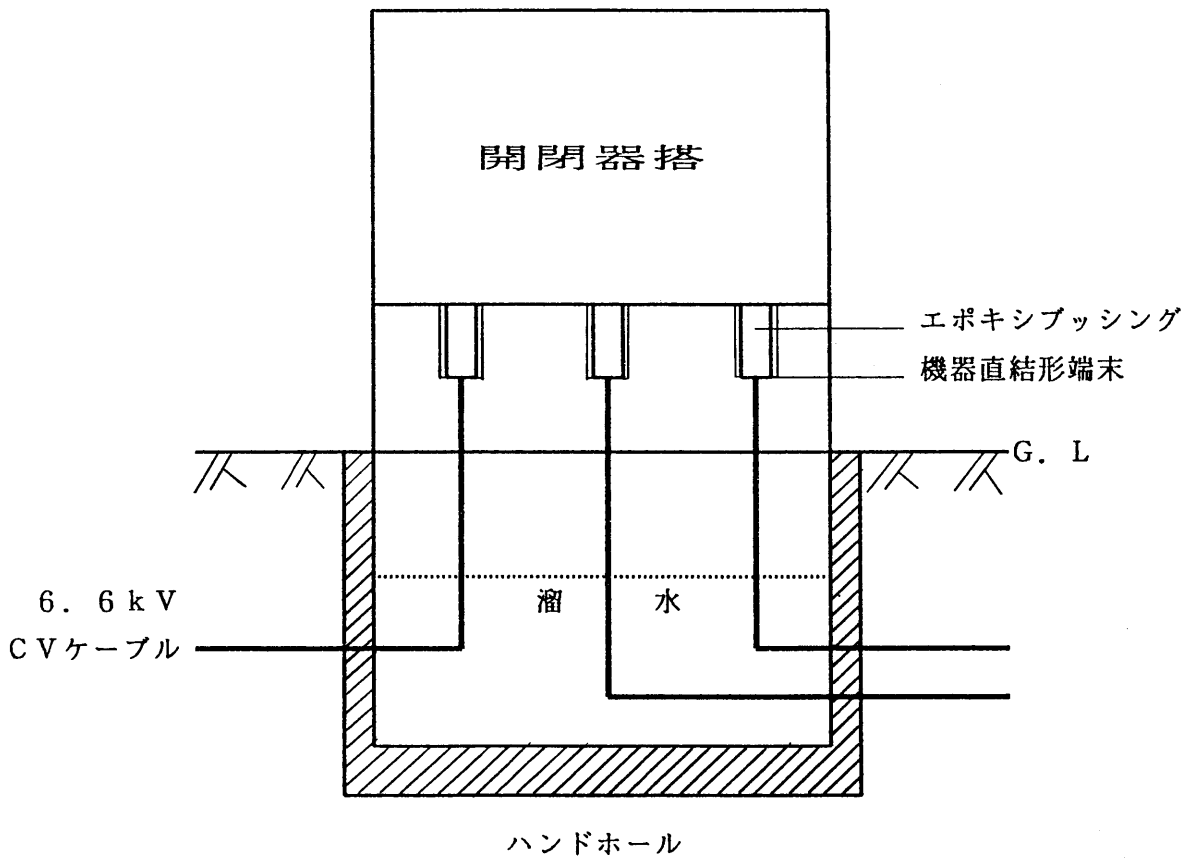


図 1 - 2 機器用ハンドホール内部の断面

Fig.1-2 Internal cross section of hand-hole for equipment.

な状態が、ただちに機器の運転に支障をもたらすわけではない。たとえば、エポキシブッシングは、一般にケーブル末端の“絶縁筒”と呼ばれる半導電性のエチレンプロピレンゴム（EPR）製カバーで大部分覆れているほか、露出部には電界遮蔽用の導電性塗料（錫の溶射）が施されており、樹脂表面に直接結露することはない。ただし、EPRや錫の溶射部（透水性がある）を透過する水分が存在し、電力ケーブルの絶縁体と同様に、微視的にも水分の侵入経路が遮断されているわけではない⁽⁹⁾。

上述の環境を踏まえると、必ずしもエポキシ樹脂の使用環境が屋内の延長上にあるとは言いきれない面もある。しかしながら、少なくとも隠蔽構造であることから、屋外の使用もしくは屋内の使用でも隠蔽構造でない場合と比較して、高分子絶縁材料の劣化モードの種類は少ないはずである。たとえば、絶縁体の表面汚損が進みにくいため、トラッキング劣化やシンチレーションの発生による放電劣化、あるいは放電に伴うNO_xの生成と硝酸イオンの吸着による表面抵抗の減少など⁽¹⁰⁾は、比較的起きにくいと思われる。実際、中部電力（株）で行った、先の真空多回路開閉器（20年使用）のサンプリング解体調査においても、これらの痕跡は確認されていない。したがって、地中配電用機器のエポキシブッシングについて考えてみると、その基本劣化モードは、熱劣化、吸水（湿）劣化、電界劣化の3種類が考えられる。表1-2に、基本劣化モードと評価手法を示す。このうち、熱劣化、電界劣化については、従来から経験則を用いた寿命評価⁽¹⁰⁾が行われている。一方、吸水（湿）劣化については、拡散理論に基づいてブッシング等の吸水特性を検討した例⁽⁸⁾もあるが、一般的に加速性の評価が難しいこともあり、寿命に対する影響がまだ十分解明されていない。なお、熱劣化の評価については、表1-2のほか、加熱による発生ガスの定量分析なども検討⁽¹¹⁾されている。

本研究では、多湿雰囲気中での劣化に主眼を置いており、厳密には“吸湿劣化”とすべきであろうが、加速劣化処理の方法に、吸湿および吸水の双方を用いており、以降では、とくに両者を区別することなく、単に“吸水劣化”と呼ぶことにする。

1. 3 研究の背景と目的

地中配電用機器は、日射や運転時の発熱により内部の温度上昇を生じるが、変圧器塔より比較的発熱が少ない開閉器塔においても、定格電流通電時でブッシング表面温度が60℃程度になる（中部電力の長期課通電試験による）。また、温度勾配を考慮すると、ブッシング内部の導体近傍では、これよりさらに高いと考えられる。一般に、配電用機器はA種絶縁が採用され、たとえば導体接続

表 1 - 2 基本劣化モード

Table 1-2 Typical deterioration mode.

基本劣化モード	強制劣化処理	加速性評価
熱劣化	高温加熱処理	アーレニウス則
吸水（湿）劣化	恒温・恒湿処理 温度パラメータ 湿度パラメータ	屋外暴露処理品 撤去品との比較 （経験則なし）
電界劣化	電圧加速 周波数加速	n 乗則 周波数倍率

部の温度上昇は90℃以下に制限されている。上記の温度は、この制限の範囲内にあること、さらに、常時運転電流が、おおむね定格電流の60~80%程度であることから、現実問題として、温度上昇による熱劣化は緩慢であろうと考えられる。このことは、先のモールド型計器用変成器や真空多回路開閉器の実績をみても明らかである。しかしながら、前述のような多湿環境下においては、エポキシ樹脂の温度上昇が、材料内部の水分の拡散を急激に増大させ、さらに吸水による物理的・化学的構造変化を加速する可能性があり、機器の長期信頼性に少なからず影響を及ぼすことは十分に予想される。このように、地中配電用機器の使用環境は高温・多湿であり、従来の使用環境と比較しても極めて過酷なものになり得る事実は、劣化様相の把握、長期信頼性の評価、さらには寿命予測が一層重要であることを示唆する。

ところで、前述の基本劣化モードは、それぞれ独立したものではなく、現実には複合劣化モードを想定しなければならない。たとえば、吸水によるガラス転移温度の降下は、耐熱特性・機械特性を低下させるほか、絶縁体がガラス転移温度近傍まで温度上昇した場合には、誘電正接や導電率の急増により損失電流が増大し、広義の電界劣化をもたらす⁽¹²⁾。また、それによって熱劣化が促進される可能性もある。このような複合劣化に関する研究は、現実の劣化モードを再現する意味で重要であり⁽¹⁰⁾、すでに幾つかの報告⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾もあるが、一般に、試験条件を定めるパラメータが必然的に多くなり、定量評価が非常に複雑化することが避けられないのも事実である。

そこで、本研究では、まず、電気絶縁用エポキシ樹脂の吸水劣化を単独の劣化モードとして取上げることとし、それによって生じる物理的・化学的構造変化を多面的に調査・分析することにより、今後の複合劣化に関する研究に向けての基礎データを獲得することを目的とした。調査の項目は、破壊および非破壊試験による電気的特性、機械的特性、熱的特性（分子構造を含む）、表面および内部の微視的構造等で、とくに、これらの特性あるいは構造の変化が、相互にどのような影響を及ぼし合っているのか、総合的に考察することに主眼をおいた。

なお、本研究の成果は、地中配電用機器における長期信頼性の評価を行うための基礎データとして重要であるばかりではなく、樹脂-充填材の界面効果（現象）の解明においても、多くの示唆を与え得るものと考えられる。

1. 4 本論文の概要

本研究では、地中配電用機器の長期信頼性評価、寿命評価を最終的な目標ととらえ、その前段として、まず、電気絶縁に多用される充填材入りエポキシ樹

脂の吸水劣化に着目した。地中配電用機器内部の環境は高温・多湿になることがあり、実際にエポキシ樹脂が遭遇する環境は、従来の使用環境と大きく乖離（かいり）している。このため、長期的にはエポキシ樹脂の特性変化が起き得る可能性があり、それが、どのようなプロセスを辿るのか、また、どのようなメカニズムによって変化するのか、種々の実験および観察結果から総合的に考察した。本論文は6章から構成されており、以下に各章の概要を記す。

第2章では、実際の地中配電用機器の使用状態を考慮しながら、環境加速劣化の条件設定に関する基本的な考え方を述べた。条件の設定にあたっては、地中配電用機器の常時運転電流が定格電流の60~80%程度であること、定格電流運転状態でも、エポキシブッシングの上昇温度は最高許容温度の90℃を上回らないことなど、地中配電用機器の実使用状態を考慮した。これより、エポキシブッシングの最高許容温度近傍の温・湿度雰囲気は、常時運転状態および定格電流運転状態における温・湿度雰囲気に対し、十分な加速性を付与し得る環境であることが示される。

第3章では、環境加速劣化によるエポキシ樹脂の吸水率、絶縁破壊強度および引張強度の変化を測定し、さらに、これらの変化に見られる種々の特徴について考察を行った。その結果、吸水特性は、ガラス転移温度はもとより、樹脂・充填材のマイクロ界面での拡散の特異性にも影響を受けることが判明した。また、引張強度の低下においては、その吸水率依存性が顕著に変化する屈曲点が存在し、複数のステージによる劣化の進行が考えられた。また、屈曲点での引張強度保持率には、強い充填材依存が見られ、屈曲点近傍の吸水率領域では、樹脂-充填材界面に状態変化が起きていることが示唆された。絶縁破壊強度は、この吸水率領域をやや超えたところで急激に低下する傾向を示し、樹脂-充填材界面の状態変化が大きく関与している可能性が示された。

第4章では、走査型電子顕微鏡（SEM）、水銀ポロシメータおよびレーザ走査型超音波顕微鏡（SLAM）による物理的構造変化の観察、ならびに示差走査熱量計（DSC）および赤外全反射（ATR）スペクトルによる化学構造変化の分析を行い、これらの結果を総合的に説明することを試みた。また、物理的・化学的構造変化と直結する引張強度の低下に対しても、その機構を考察した。まずSEM観察では、吸水によると思われる樹脂-充填材の界面剥離（はくり）が検出された。剥離によって生じた隙間は0.1μmオーダー以下で、増加した細孔のサイズとほぼ一致することが、水銀ポロシメータ測定により判明した。さらにSLAM観察では、超音波の吸収・散乱の増加が、この物理的構造変化に起因することが示唆された。一方、赤外ATRスペクトル測定では、吸着した水分が樹脂中の酸素と水素結合する可能性が示された。DSCによるガラス転移温度（ T_g ）測定では、未劣化状態での T_g を挟む形で T_g がスプリットすることがあり、架橋密度の低下が界面近傍の樹脂マトリックスで、また、高

架橋密度領域の拡大が相対的に界面から離れた樹脂マトリックスで、それぞれ起きている可能性が示された。これらより、引張強度は、試料表面近傍における樹脂-充填材界面の密着力とともに低下し、界面剥離が生じた後では、吸水率依存性が弱くなると考えられた。また、このときの引張強度保持率には充填材依存があり、その理由は、弱いながら密着性を保持している界面で吸収し得る歪みエネルギーの差によると推察された。

第5章では、温水浸漬にて吸水劣化させた充填材入りエポキシ樹脂試料を用いて、交流および直流破壊電圧ならびに誘電特性等を調べ、吸水による破壊電圧低下の機構を考察した。その結果、直流破壊電圧の低下には、体積固有抵抗 (ρ_v) が大きく関与し、樹脂-充填材界面の剥離は、直接的には関与しないことが示唆された。交流破壊電圧(実効値)と直流破壊電圧の差は、界面の剥離が顕著な試料ほど大きく、界面の剥離が分極損失の増大に直接的に関与している可能性が示された。これにより、試料表面近傍で界面の剥離が多数発生している場合は、誘電損失率が局所的に極めて大きくなること、また、誘電損失率に対する分極損失の寄与も支配的になることが予想された。そこで、誘電正接が大きい“異常樹脂層”と充填材との間に、さらに水が存在する層(界面剥離層)がある4層誘電体モデルを提案した。このモデルでは、試料表面近傍で異常樹脂層と界面剥離層が同程度の体積を占め、誘電損失率が局所的に急増し得ることを定性的に示した。

第6章では、本研究の総括を行うとともに、現在進めている複合劣化モードでの研究に対する展望などについても述べた。

参考文献

- (1) たとえば、田中・犬石：電気材料，オーム社（昭39）
- (2) 菱川：「屋外用モールド絶縁材料」，電気絶縁材料研究会資料，EIM-89-96（平元）
- (3) 高橋・本間・東原・長谷川：「屋外用モールド機器の長期信頼性」，電気絶縁材料研究会資料，EIM-89-97（平元）
- (4) 大長・東原・地内・華井・池田・森・中村：「屋外用モールド樹脂の研究」，高岳レビュー，Vol.32-3，No.107，pp.169-180（昭60）
- (5) 技術ガイドブックVol.1.1 “モールド製品”，高岳製作所（昭60）
- (6) 固体絶縁材料の添加剤・充てん剤効果調査専門委員会：「固体絶縁材料の添加剤・充てん剤効果」，電気学会技術報告（Ⅱ部），No.342（平2）
- (7) H. C. Kärner and M. Ieda: "Technical Aspects of Interfacial

- Phenomena in Solid Insulating Systems', Proc. 3rd ICPADM, pp. 592-597 (1991)
- (8) F. S. Brugner: 'Interpretation of Power Factor Values Throughout The Life of Cast Epoxy Condenser Bushings', IEEE Int. Symposium Elect. Insul. Conf. Rec., pp. 252-257 (1984)
- (9) 速水: CVケーブル, コロナ社 (昭61)
- (10) 家田・吉田: 「固体絶縁材料の加速劣化試験法の現状と問題点」, 電気学会雑誌, Vol. 105, No. 3, pp. 227-234 (昭60)
- (11) 絶縁材料耐熱性短時間試験方法調査専門委員会: 「耐熱性短時間試験方法の検討-発生気体分析法について-」, 電気学会技術報告(Ⅱ)部, No. 329 (平2)
- (12) たとえば, 新田: 電気絶縁材料の化学, 培風館 (昭58)
- (13) 萬屋・高須・斉藤・宮川・谷垣: 「エポキシ樹脂の複合劣化」, 平成2年電気学会全国大会, No. 325
- (14) 萬屋・高須・斉藤・宮川・谷垣: 「エポキシ樹脂の複合劣化時の劣化現象と破壊形態」, 平成3年電気学会全国大会, No. 358

第 2 章 環境加速劣化

2. 1 はじめに

絶縁材料の長期信頼性評価を行うためには、劣化モードごとに、実際に遭遇するであろう最悪の環境を想定し、さらに厳しい環境に絶縁材料を暴露して劣化を加速しなければならない⁽¹⁾。前章で述べたように、たとえば、電界劣化や熱劣化については経験則があり、加速性の定量評価もある程度可能な状況にあることから、加速劣化条件の設定も比較的容易で、種々の規格も作られている。しかしながら、吸水劣化が関与する場合には、とくに規格もなく、加速劣化に関する上記の基本的な考え方を踏襲して、ケースバイケースで行うのが一般的である。

このような理由から、本研究では、地中配電用機器の使用環境を考慮し、エポキシブッシングの最高許容温度近傍において、実際の多湿環境を再現した。また、湿度の影響がどの様に発現するかを調査・分析するため、相対湿度をパラメータとした。ただし、厳密な意味で加速性をどこに見出すかが問題となるが、少なくとも、常時運転電流における絶縁体の温度上昇値よりも、30℃以上高い環境を想定しているため、エポキシ樹脂中の水分の拡散を加速させることは明らかで、この意味においては、加速性が付与されていると考える。

2. 2 試 料

表 2-1 に、実験に用いたエポキシ樹脂試料とそれらの初期特性を示す。樹脂の種類は、グリシジルエステル系 2 種類、環状脂肪族系 1 種類、エピビス系 2 種類の計 5 種類で、地中配電用機器に使われているものと同じである。充填材は、シリカ粉もしくはアルミナ粉で、含有量は、No. 2のみ 73.9wt.%とやや多いものの、他の試料については 62~64wt.% の範囲でほとんど差はない。これらの充填材は、すでに述べたようにシラン処理はされていない。また、硬化剤はすべて酸無水物である。

初期特性では、いずれの試料も絶縁破壊強度が 22~25kV/mm でほとんど差がないものの、引張強度においては、グリシジルエステル系の No. 1 および No. 2 が、85~87MPa と、他の試料よりも 10~20MPa 程度高くなっている。ガラス転移温度は、No. 1 と No. 3 が他の試料と比較して 70℃ 前後と低いが、これは可とう性付与剤による効果と考えられる。同様に、5%減量時温度も No. 1 と No. 3 が 330℃ 前後、他の試料が 370℃ 前後で、やや低くなっている。

表 2 - 1 供試エポキシ樹脂と初期特性

Table 2-1 Specimens and initial characteristics.

試料 No.	1	2	3	4	5
樹脂の種類	グリシジルエステル系	環状脂肪族系	環状脂肪族系	エポキシ系	エポキシ系
硬化剤	酸無水物系				
充填材	石英粉	アルミナ粉	石英粉	アルミナ粉	石英粉
充填材含有量/wt. %	62.4	73.9	63.3	64.1	63.9
絶縁破壊強度/kV/mm	22.3	21.4	25.2	24.8	24.2
引張強度/MPa	85	87	59	65	74
ガラス転移温度/°C	70	96	69	127	104
5%減量時温度/°C	329	377	331	365	376

表 2 - 2 環境加速劣化条件

Table 2-2 Conditions of environmental accelerated aging.

劣化处理	温度	湿度	最長暴露期間
A	85°C	30%RH	142日
B	85°C	60%RH	90日
C	85°C	98%RH	49日

試料はすべてテストピースとし、基本的にJIS K6911(1979) もしくは、JIS K7113(1981) に準拠した。形状等詳細については各章で述べる。

2. 3 加速劣化条件

加速劣化条件を設定する上で考慮した点は、

- ・ 定格電流運転時における、地中配電用機器のエポキシブッシングの温度上昇
- ・ 結露が生じ得る多湿環境

である。前章で触れたように、定格電流においては、本研究で対象としている地中配電用機器のエポキシブッシングの表面温度上昇は60℃前後である。通常は、地中管路内の温度上昇により、配電ケーブルの常時の運転電流が、地中配電用機器の定格電流の70%程度以下に抑制されてしまうため、定格電流での運転状態は、将来、機器が遭遇するかも知れない最も過酷な条件と考えることができる。このため、常時の運転電流において、エポキシブッシングの表面温度は、最高許容温度の90℃と比較すると、少なくとも30℃を超えるクリアランスがあると考えられる。したがって、最高許容温度近傍の温・湿度雰囲気を経験した環境加速劣化条件とすれば、この条件は、常時の運転状態で生じるエポキシ樹脂中の水分の拡散を十分に加速させると考えられる。

実際、Kärnerらが報告⁽²⁾しているように、たとえば、シリカ充填の環状脂肪族系エポキシ樹脂における拡散係数は、40℃で $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{ s}$ 、60℃で $7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{ s}$ 、90℃で $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{ s}$ 程度の値を有し、顕著な温度依存性を示す。ただし、拡散係数は、樹脂-充填材界面の状態に影響を受け、とくに両者の密着が良くない場合には見掛上さらに増大する⁽³⁾。拡散係数のこのような増加は、先の最高許容温度近傍の温・湿度雰囲気が、常時の運転状態における温・湿度雰囲気に対し、十分な加速性を付与し得る環境であることを示している。ただし、本研究では、テストピースを用いてエポキシ樹脂の物理的・化学的構造変化を経時的に追跡し、相互の変化を定性的に関係付けることを目的としているため、形状の異なる実際のエポキシブッシングでの水分の拡散⁽⁴⁾と、それによる劣化特性に関する議論には立ち入らない。

以上の検討に基づいて設定した環境加速劣化条件を表2-2に示す。温度は、最高許容温度近傍の85℃とし、湿度については、乾燥状態、標準状態、多湿状態の影響を個別に評価するため、それぞれの状態に30%RH：処理A、60%RH：処理B、98%RH：処理Cの相対湿度(RH)を対応させ、3種類の環境加速劣化処理を行うこととした。

使用した恒温・恒湿槽は、処理AがPR-4GM、処理BおよびCがPSL-4G(いず

れもタバイエスベック製)で、劣化処理温度85℃は、これらの恒温・恒湿槽が、98%RHを維持・制御できる最高温度である。なお、すべての試料には23℃、50%RHの雰囲気中で48時間以上保持する前処理を行い、その後、環境加速劣化に供した。

2. 4 ま と め

地中配電用機器に実際に使用されている代表的なエポキシ樹脂5種類(グリシジルエステル系2種類、環状脂肪族系1種類、エピビス系2種類で、充填材は、シリカもしくはアルミナ)のテストピースを試料とし、これらに環境加速劣化を施すための条件設定に関する基本的な考え方を以下のとおり示した。

- ① 地中管路内の温度上昇により、配電ケーブルの常時の運転電流が、地中配電用機器の定格電流の70%程度以下に抑制されてしまうため、定格電流運転状態は、将来、機器が遭遇するかも知れない最も過酷な条件と考えることができる。また、定格電流運転状態では、エポキシブッシングの上昇温度は、最高許容温度の90℃よりも約30℃低い。
- ② 樹脂中の水分の拡散理論から、エポキシブッシングの最高許容温度近傍の温・湿度雰囲気は、常時の運転状態および定格電流運転状態における温・湿度雰囲気に対し、十分な加速性を付与し得る環境である。
- ③ 湿度については、乾燥状態、標準状態、多湿状態の影響を個別に評価するため、それぞれの状態に30%RH、60%RH、98%RHの相対湿度を対応させる。

参考文献

- (1) 家田・吉田：「固体絶縁材料の加速劣化試験法の現状と問題点」, 電気学会雑誌, Vol. 105, No. 3, pp. 227-234 (昭60)
- (2) H. C. Kärner & U. Stietzel, "The Influence of Moisture on the Electrical Properties of Polymeric Insulating Materials", IEEE Int. Symposium Elect. Insul. Conf. Rec., pp. 51-55 (1982)
- (3) 岡田：「エポキシ樹脂の吸湿特性」, 材料技術, Vol. 6, No. 8, pp. 330-334 (平元)
- (4) F. S. Brugner, "Interpretation of Power Factor Values Throughout The Life of Epoxy Condenser Bushings", IEEE Int. Symposium Elect. Insul. Conf. Rec., pp. 252-257 (1984)

第3章 吸水による絶縁破壊強度 と引張強度の変化

3.1 はじめに

エポキシ樹脂は、 $-OH$ や $=O$ など親水性の原子団を有し、かつ結晶領域が存在しないため、ケーブル絶縁体である架橋ポリエチレン (XLPE) と比較すると、はるかに吸水しやすい。このため、吸水による種々の特性低下に関しては、多くの研究が行われてきた。たとえば、高分子材料の絶縁破壊電圧が、体積固有抵抗 (ρ_v) あるいは誘電損失率 (ϵ'') と相関を持つことを表す Swanson らの実験式は、非破壊特性値である ρ_v 、 ϵ'' から絶縁破壊電圧をある程度予測できることを示している⁽¹⁾。

このような現象は、比較的最近に至るまで、しばしばバルクの性質と関連させて議論される傾向が強かったが、固体絶縁材料における様々な界面⁽²⁾、とくに無機充填材を含む複合高分子材料では樹脂-充填材の界面や電極との界面などが、電気絶縁特性に重大な影響・効果を与え得ることが明らかになるにつれて、界面の現象・効果が“主体的”に議論されるようになった⁽³⁾。本研究では、こうした背景から、吸水による絶縁破壊強度や引張強度の変化に対して、樹脂-充填材の界面現象・効果を意識的に関連させることに重点を置いた。

ここでは、まず、環境加速劣化による電気絶縁用エポキシ樹脂試料の吸水率、絶縁破壊強度および引張強度の変化を調べ、それぞれの特性変化が樹脂の種類あるいは充填材の種類にどのように依存するかを明らかにした。さらに、これらの特性変化をもたらす界面効果や欠陥因子について、若干の考察を加えた（詳細な考察は第4章および第5章で行う）。

3.2 実験方法

3.2.1 試料

吸水率測定用試料と絶縁破壊強度測定用試料は、JIS K6911(1979) に準拠し、それぞれ、厚さ3mm、直径50mmの円板および厚さ2mm、一辺100mmの正方形角板を用いた。また、引張強度測定用試料は、JIS K7113(1981) に定める1号ダンベル片を用いた。

3.2.2 測定

試料を恒温・恒湿槽に入れ、適当な時間間隔ごとに所定の環境加速劣化処理

中の試料を取りだし、各測定試験を行った。

吸水率は、環境加速劣化処理前後における試料の重量を電子天秤（処理A：メトラー社製 PE360、処理BおよびC：島津製作所製 AEL-160）により測定し、各試料No. ごとに重量増加分を平均して求めた（N値：3）。

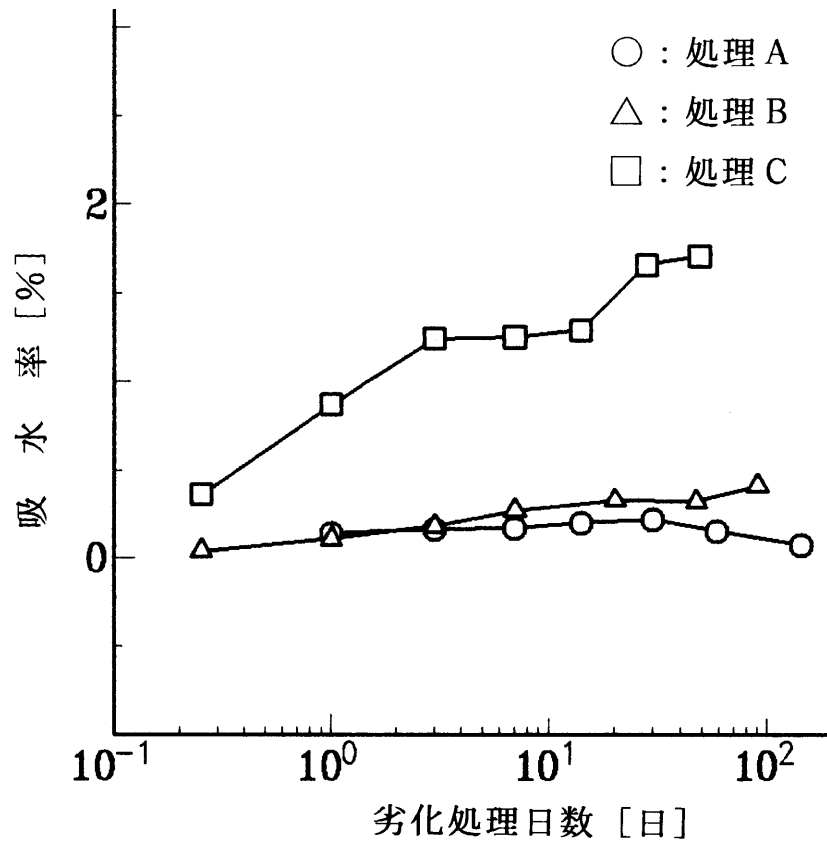
絶縁破壊強度測定は、JIS K6911(1979)に定める球-平板電極を用い、さらに本規格の短時間破壊試験に準じ、JIS C2320(1988)に定める1種-2号絶縁油中にて、試料が電圧印加後に平均10~20秒で破壊するような交流ランプ電圧を印加して行った。破壊電圧は、波形記録装置（日置電機製 メモリハイコーダ8830）にストレージし計測した。また、各試料の絶縁破壊強度は、破壊電圧を、マイクロメータによる5ポイントずつの厚み測定から求めた平均試料厚で除したのち、各試料No. ごとに破壊電界強度を平均して求めた（N値：3）。引張強度は、1mm/minの割合で試料にテンションを加え、引張強度試験機（インストロン社製 “万能材料試験機” Model 1185）により測定し、各試料No. ごとに引張強度を平均して求めた（N値：5）。

3. 3 実験結果

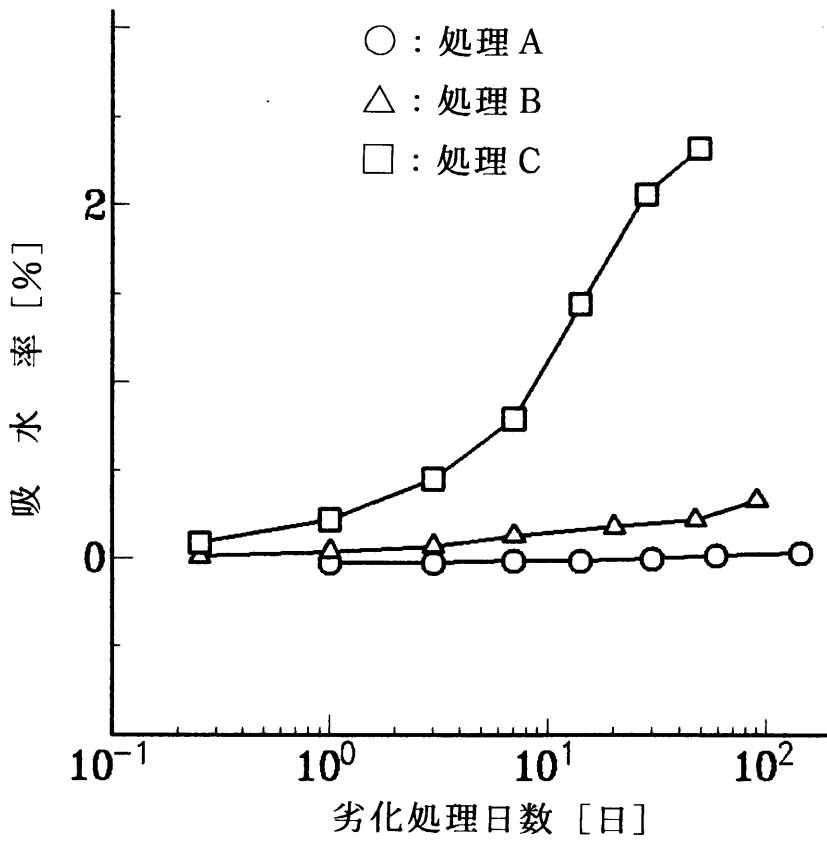
3. 3. 1 吸水特性

図3-1に、各試料における吸水率と劣化処理日数の関係を示す。処理Aでは、No.1とNo.3で0.2%前後の吸水が見られるものの、他の試料においては、ほぼ0%の吸水率を維持している。処理Bでは、No.1とNo.3およびNo.4とNo.5の各グループで、それぞれ傾きの異なる直線的な経日変化を示している。最終到達吸水率（90日処理）で比較すると、No.1とNo.3のグループが約0.4~0.5%、No.4とNo.5のグループが約0.2%である。また、No.2は、下向きにやや凸の経日変化を示し、最終到達吸水率が約0.3%である。さらに、最も過酷な処理Cでも、これらのグループにおける経日変化の類似性がそのまま維持されている（ただし、No.1とNo.3のグループは直線的ではなく上向きに凸である）。最終到達吸水率（49日処理）で比較すると、No.1とNo.3のグループが約1.4~1.7%、No.4とNo.5のグループが約0.6~0.7%である。しかしながら、No.2は、下向きに凸の経日変化がより顕著になり、これらのグループにおける経日変化とは全く異なっている。とくに処理日数14日以降は、他の試料と比較して最高の吸水率を示し、最終到達吸水率においても約2.3%と、きわめて大きな値を示している。

なお、処理Aを除いて、最長処理期間後（処理B：90日、処理C：49日）の吸水率は未だ飽和域に達しておらず、依然として緩やかな吸水が持続していることから、加水分解による重量減少もほとんど発生しなかったと考えられる。



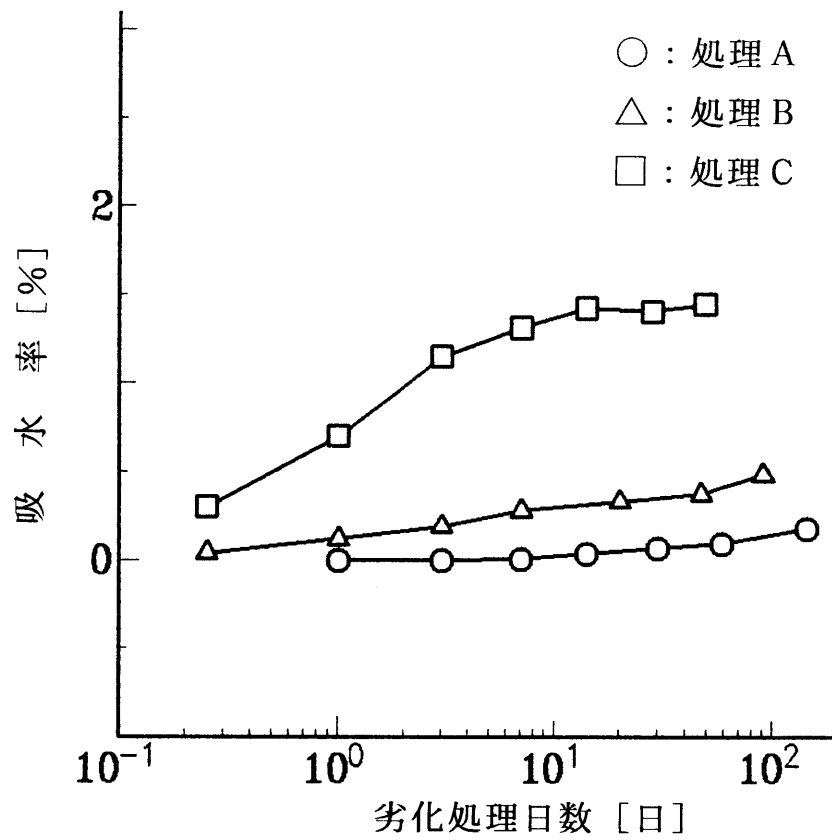
(a) 試料No.1
(a) specimen No.1



(b) 試料No.2
(b) specimen No.2

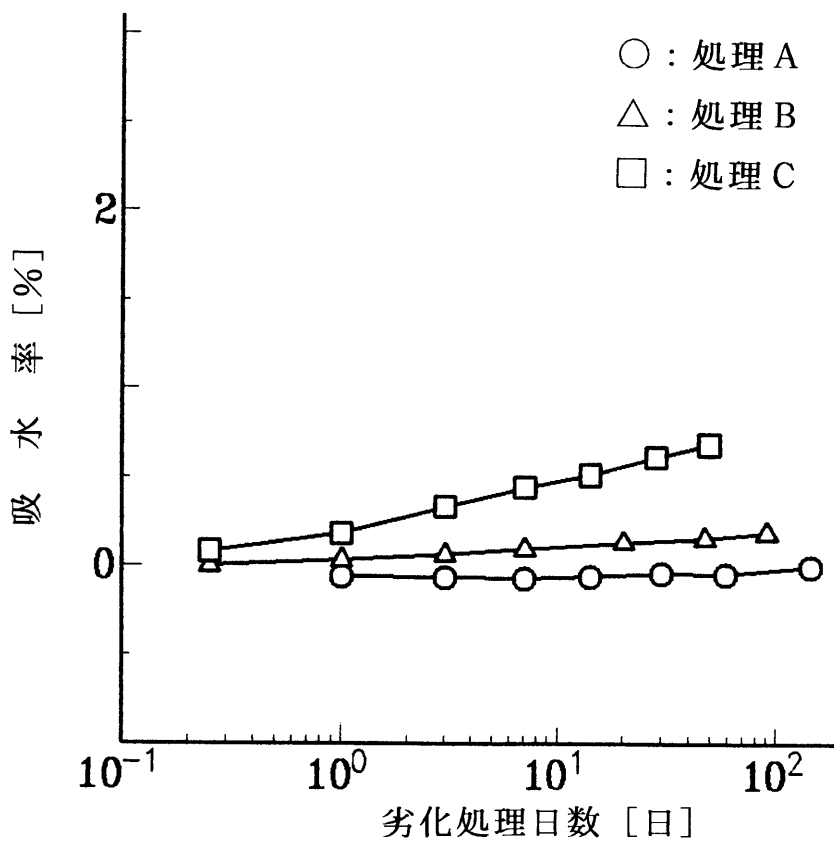
图 3 - 1 吸水特性

Fig.3-1 Changes in water content.



(c) 試料No. 3

(c) specimen No. 3

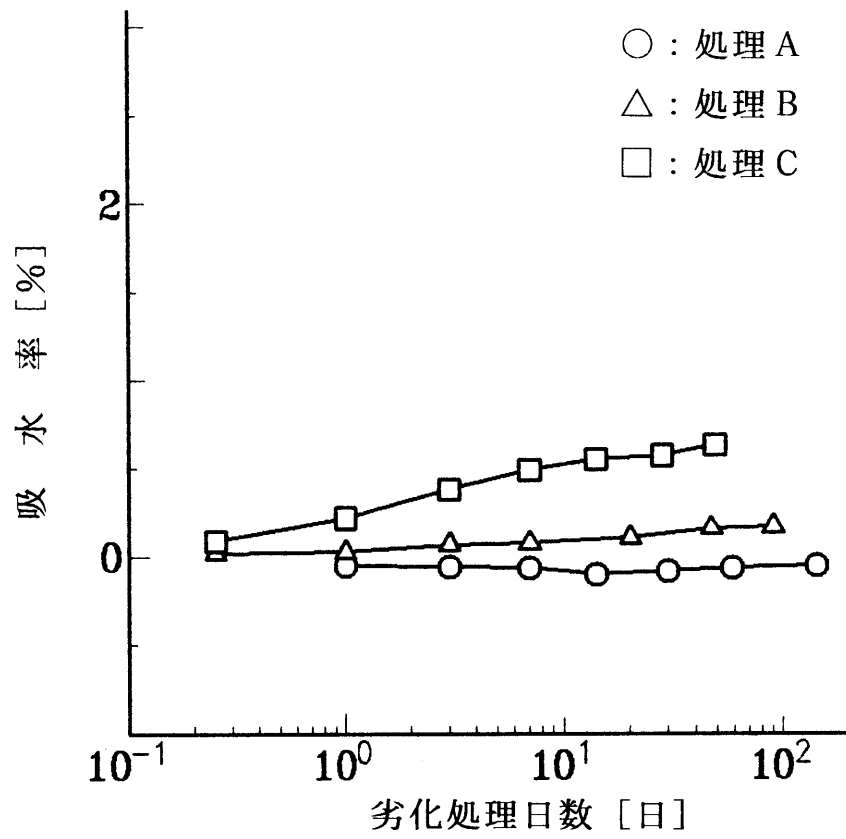


(d) 試料No. 4

(d) specimen No. 4

図 3 - 1 吸水特性

Fig.3-1 Changes in water content.



(e) 試料No.5

(e) specimen No.5

图 3 - 1 吸水特性

Fig.3-1 Changes in water content.

3. 3. 2 電気絶縁破壊特性

図3-2に、各試料における絶縁破壊強度保持率（保持率：劣化処理後に保持されている強度の初期強度に対する百分率）と吸水率の関係を示す。なお、図中の吸水率は、いずれも絶縁破壊強度測定用試料ではなく、吸水率測定用試料のものである。この理由は、同一形状の試料で測定した吸水率を共通の劣化パラメータとして、電氣的・機械的特性の変化や物理的・化学的構造変化を相互に比較できるようにするためである。

各図から試料別に比較すると、絶縁破壊強度保持率の低下は、No.1、No.2およびNo.3が顕著であり、とくに処理Cでは最終的にすべて20%を下回っている。これに対し、No.4およびNo.5では、最低でも保持率が80~90%程度であり、吸水による絶縁破壊強度の低下は比較的小さい。絶縁破壊強度保持率の吸水率依存性は、いずれの試料においてもほぼ共通しており、保持率が、

- ・吸水率：0.3%以下……………変化無しまたはやや上昇（保持率100~130%）
- ・吸水率：0.3~0.6%……………急激に低下
- ・吸水率：0.6%以上……………収束（保持率10~20%）

を示す傾向にある（吸水率は概略値）。ただし、No.4およびNo.5については、最終到達吸水率がほぼ上記の中間吸水率領域にあるものの、絶縁破壊強度保持率の低下は、No.1、No.2およびNo.3に比べて緩慢である。

3. 3. 3 引張強度特性

図3-3に、各試料における引張強度保持率と吸水率の関係を示す。なお、図中の吸水率は、前述と同様に吸水率測定用試料のものである。各図から試料別に比較すると、最も劣化していないNo.4でも最低の保持率が約45%となっているほか、他の試料も10~30%程度の最低保持率となっており、吸水による引張強度保持率の低下は、樹脂・充填材の種類によらず顕著に現れている。引張強度保持率の吸水率依存性は、いずれの試料においてもほぼ共通している点では、絶縁破壊強度の場合と類似するが、その内容は異なる。すなわち、保持率は、

- ・吸水率：0.2%以下……………急激な低下（0%近傍では、保持率がやや上昇）
- ・吸水率：0.2~0.4%……………吸水率依存性の変化（屈曲点の出現）
- ・吸水率：0.4%以上……………緩やかな低下

をそれぞれ示す傾向にある（吸水率は概略値）。ただし、No.4の保持率については、最終到達吸水率が上記の高吸水率領域にあるものの、吸水率依存性の変化がNo.1、No.2およびNo.3と比較して小さいため、屈曲点が不明瞭になっている。屈曲点近傍の引張強度保持率は充填材の種類に依存する傾向が強く、シリカ系充填材のNo.1、No.3およびNo.5が30%前後、アルミナ系充填材のNo.2が50%前後の値をそれぞれ示している。また、No.4については屈曲点が不明瞭であるが、おおむね80%前後である。

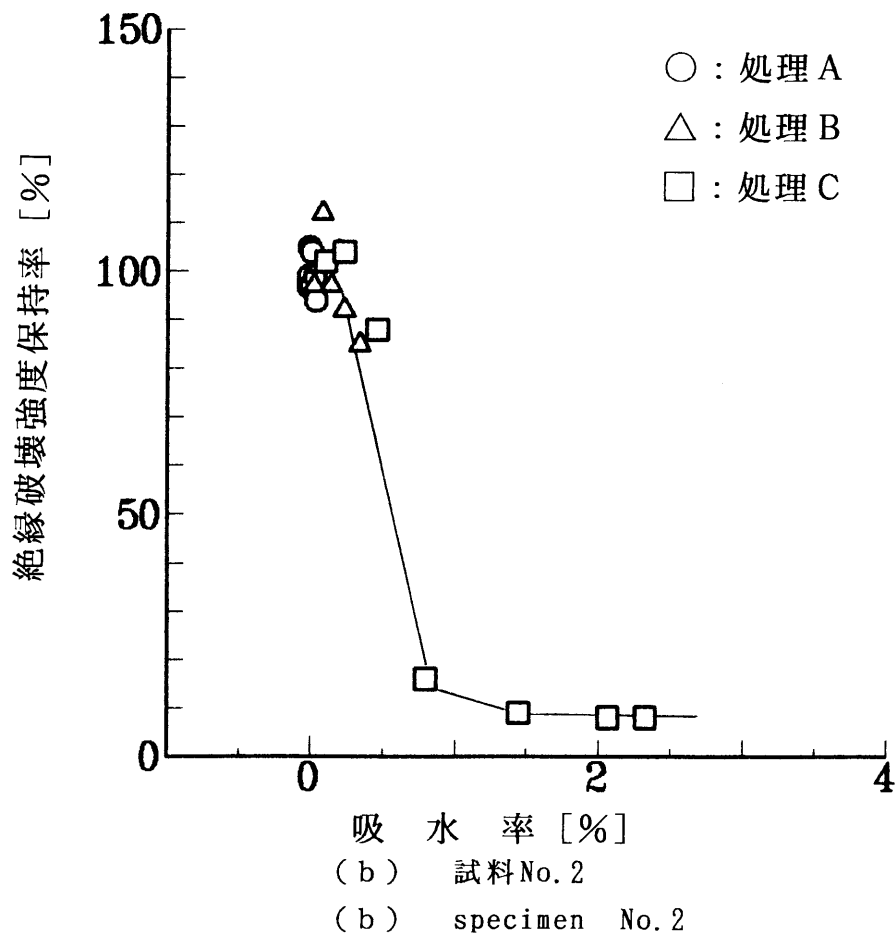
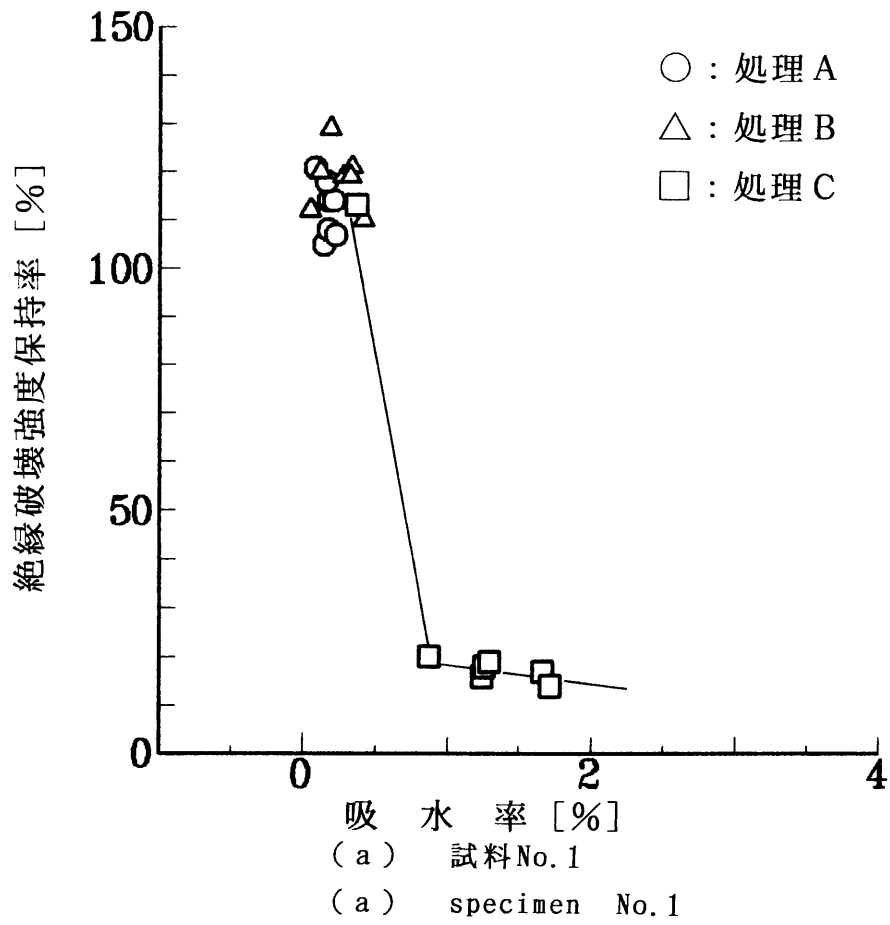
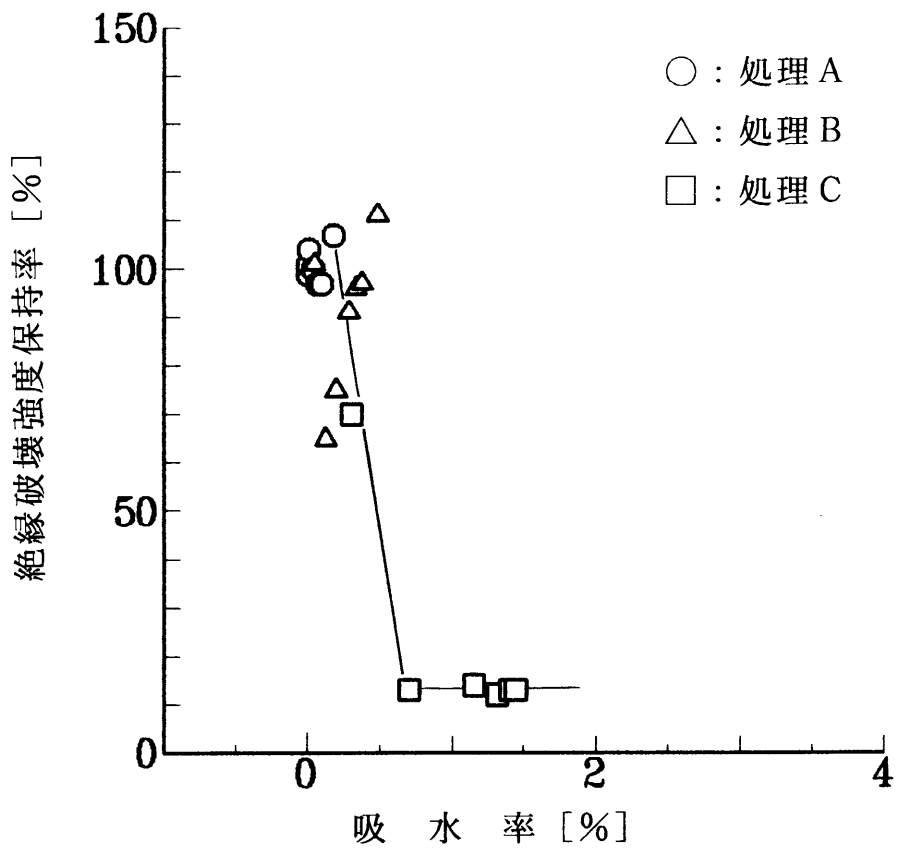
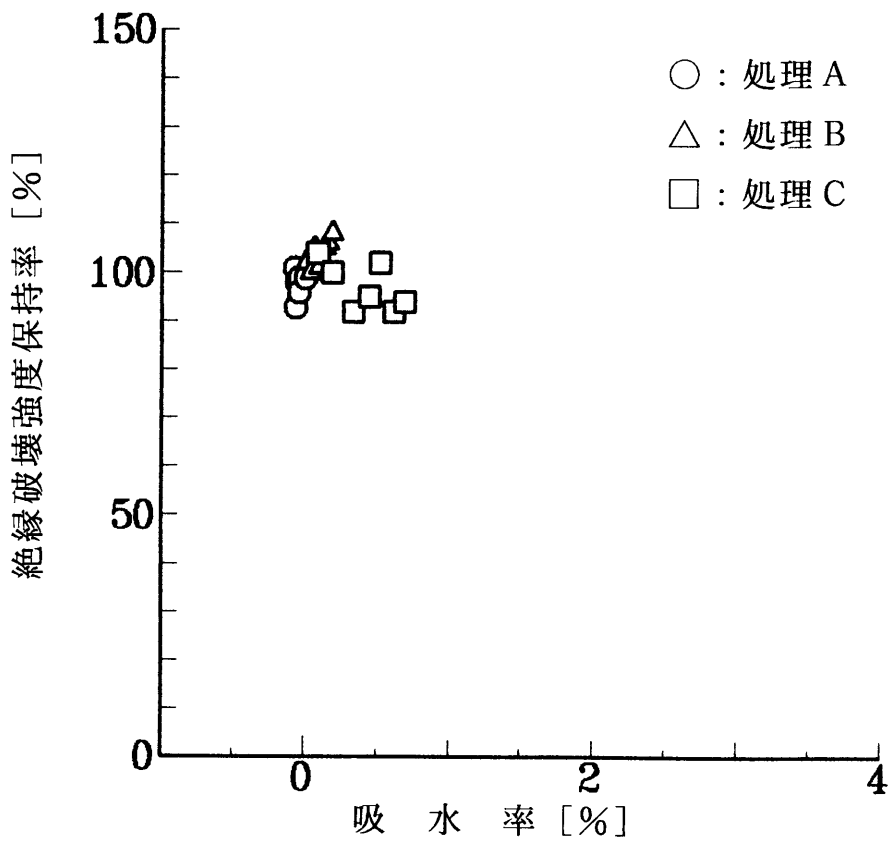


図3-2 絶縁破壊強度保持率の吸水率依存性
Fig.3-2 Dependence of percentage retention of AC breakdown voltage on water content.

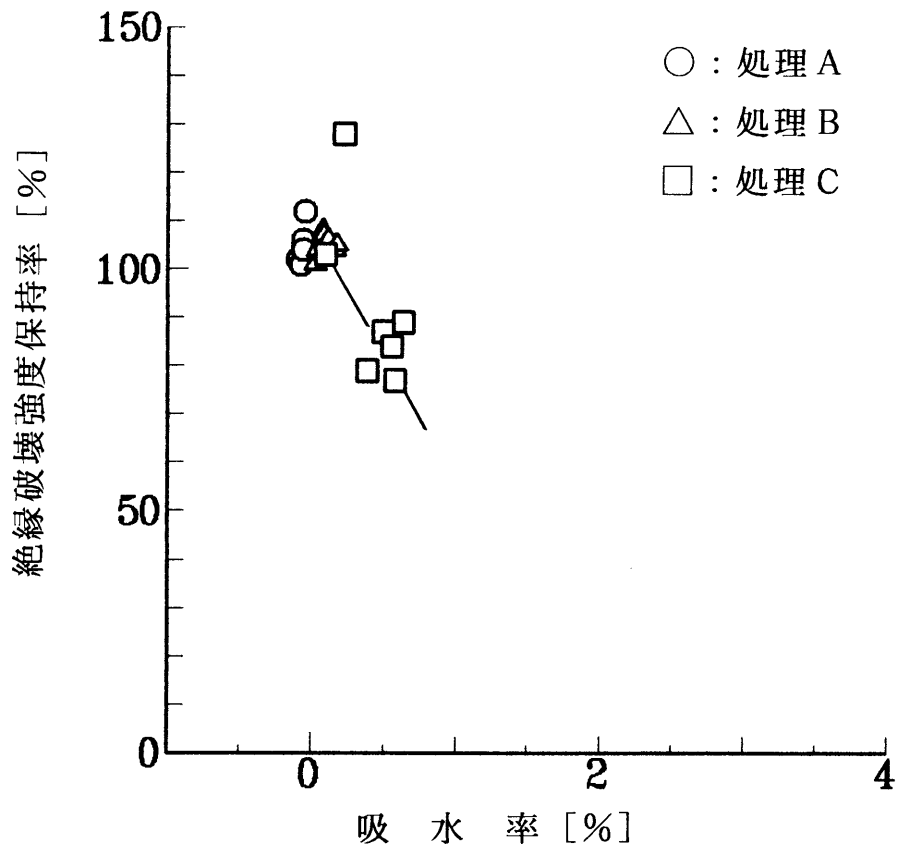


(c) 試料No. 3
(c) specimen No. 3



(d) 試料No. 4
(d) specimen No. 4

図 3 - 2 絶縁破壊強度保持率の吸水率依存性
Fig. 3-2 Dependence of percentage retention of AC breakdown voltage on water content.

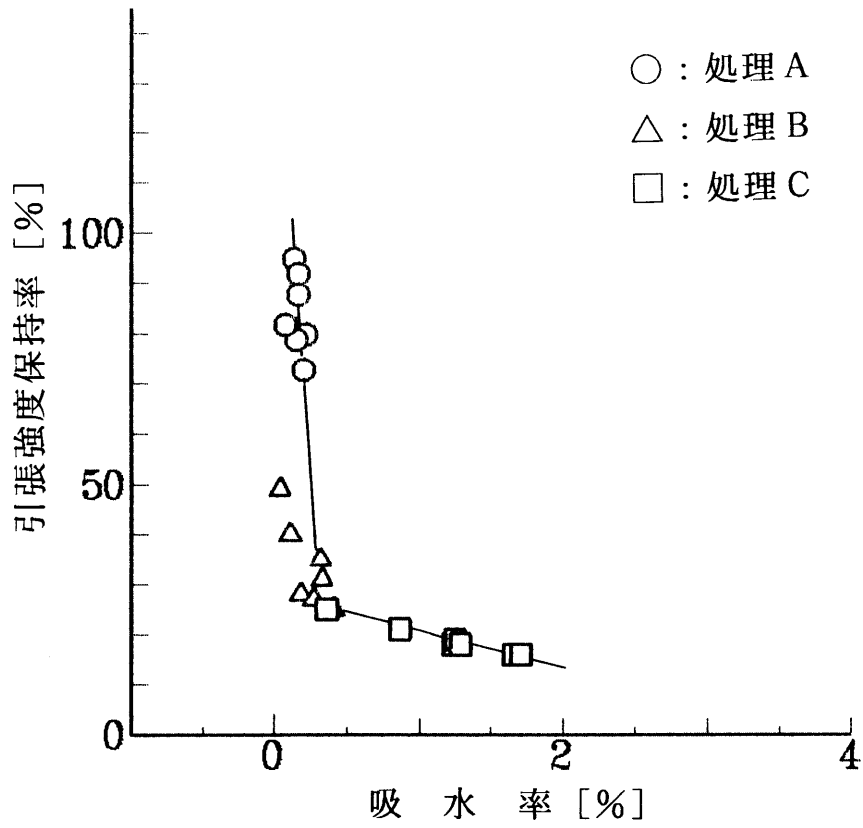


(e) 試料No.5

(e) specimen No.5

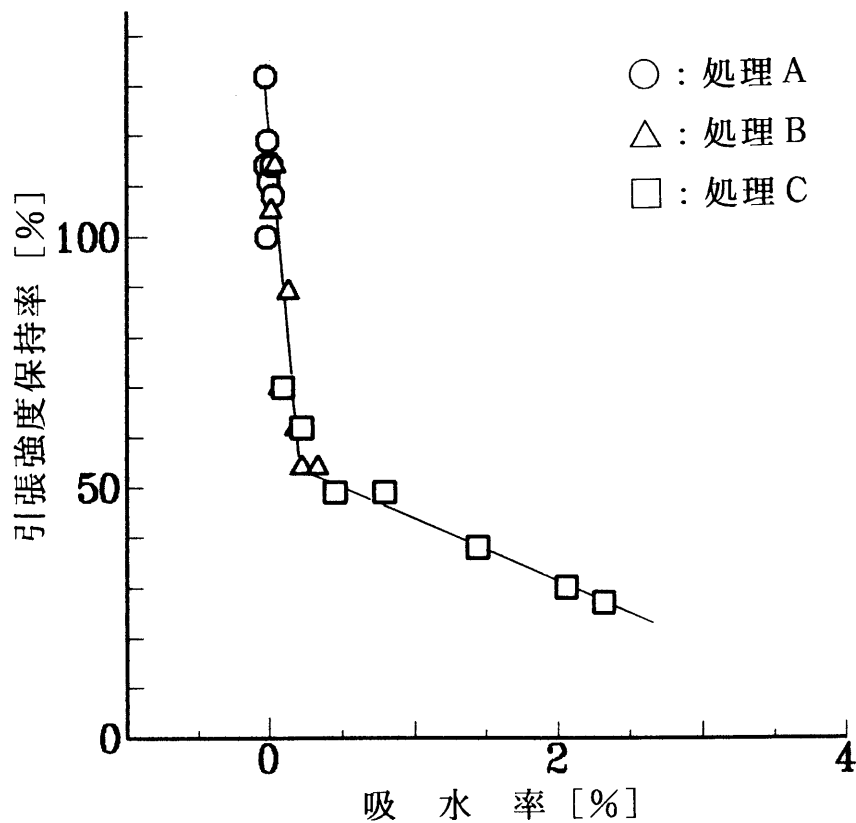
図3-2 絶縁破壊強度保持率の吸水率依存性

Fig.3-2 Dependence of percentage retention of AC breakdown voltage on water content.



(a) 試料No.1

(a) specimen No.1

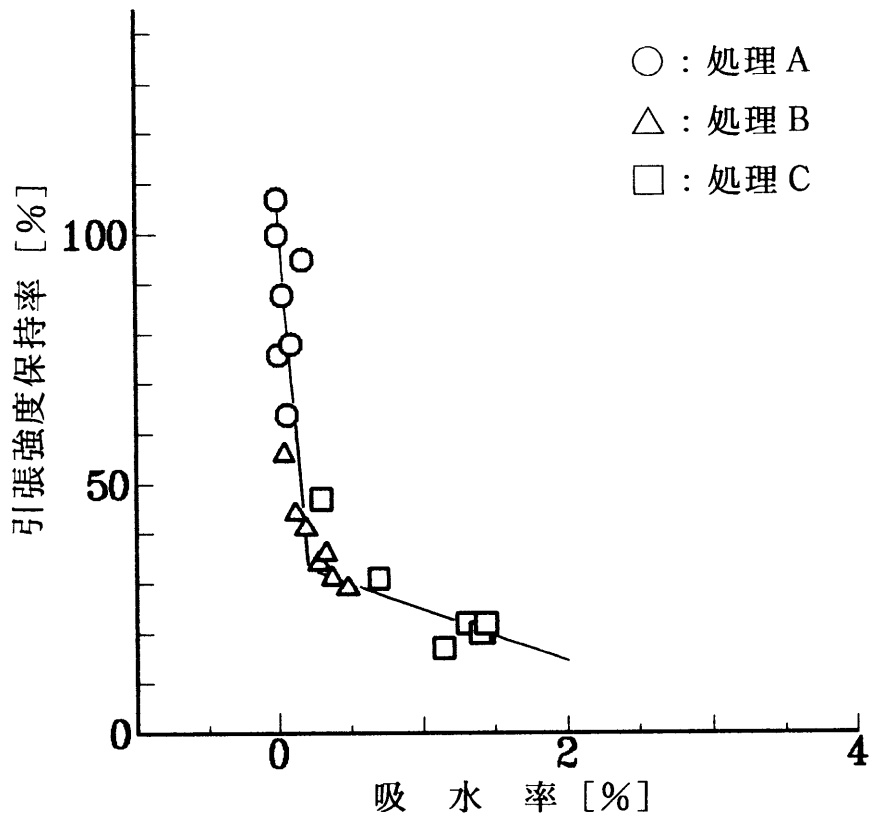


(b) 試料No.2

(b) specimen No.2

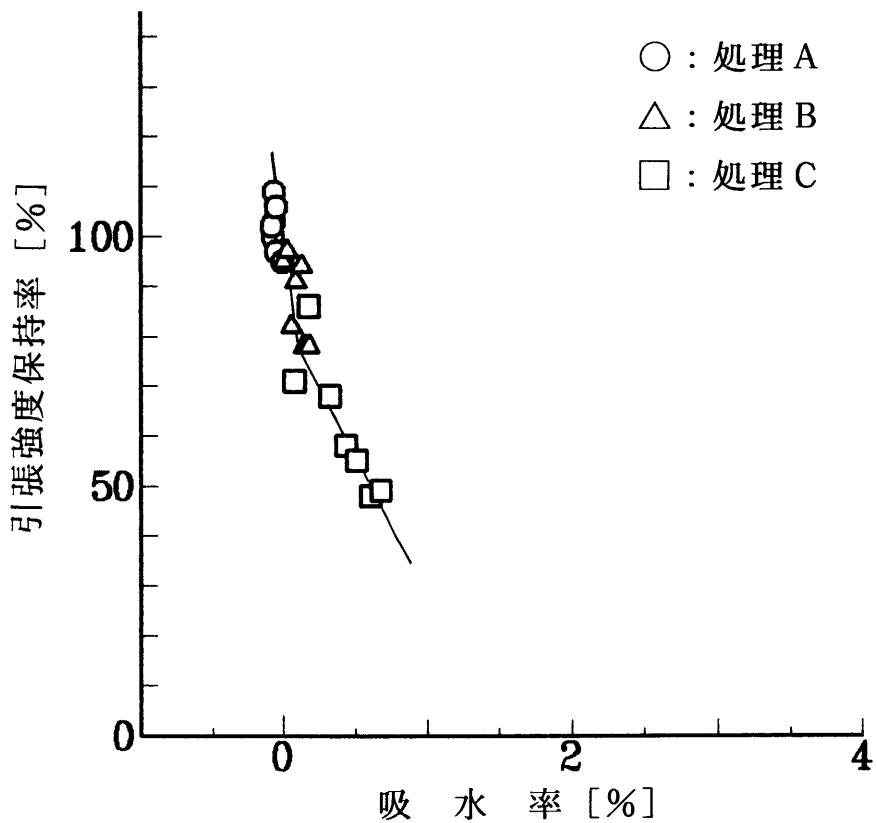
図3-3 引張強度保持率の吸水率依存性

Fig.3-3 Dependence of percentage retention of tensile strength on water content.



(c) 試料 No. 3

(c) specimen No. 3

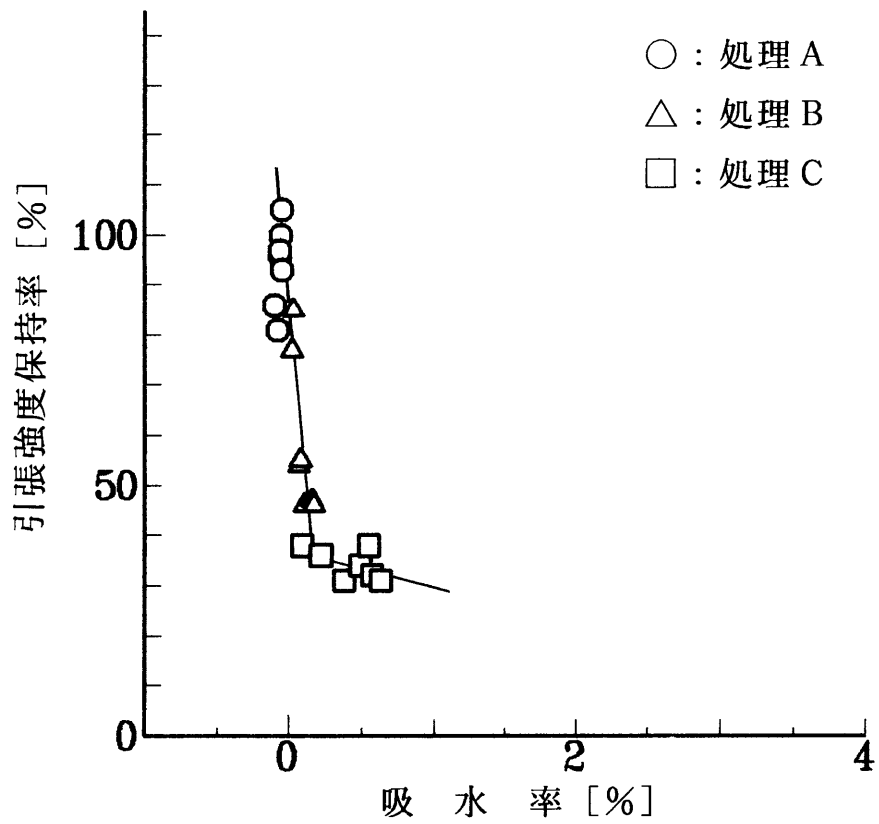


(d) 試料 No. 4

(d) specimen No. 4

図 3 - 3 引張強度保持率の吸水率依存性

Fig. 3-3 Dependence of percentage retention of tensile strength on water content.



(e) 試料No.5

(e) specimen No.5

図 3 - 3 引張強度保持率の吸水率依存性

Fig. 3-3 Dependence of percentage retention of tensile strength on water content.

3. 4 考 察

3. 4. 1 水分の拡散プロセス

高分子材料内部への水分の拡散プロセスは、Fickの第2法則

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2 \quad \dots \dots \dots (3-1)$$

$$D = D_0 \exp(-\phi / kT) \quad \dots \dots \dots (3-2)$$

c : 水分濃度 [mg/cm³] t : 時間 [s] D : 拡散係数 [cm²/s]
x : 位置 [cm] D₀ : 定数 φ : 活性化エネルギー k : ボルツマン定数
T : 絶対温度

により定量化することができる⁽⁴⁾。たとえば、充填材がブレンドされたエポキシ樹脂の拡散係数が85℃で1.5×10⁻⁸cm²/s程度とすると、深さ300μmの内部の水分濃度は、6時間経過した後においても、まだ表面の水分濃度の半分である。したがって、飽和吸水率（平衡吸水量）に達するまでには、きわめて長い時間を要する。

拡散係数は、(2)式に示すように樹脂の温度および活性化エネルギーに依存するが、平衡吸水量については、温度依存性がなく、相対湿度によって決定されるとする報告⁽⁵⁾もある。このことは、エポキシブッシングが、常時多湿環境に暴露されれば、ある期間を経過した後、電気絶縁特性に影響を与え得る吸水量に達することを意味している。すなわち、その期間が温度に依存するため、温度が長期信頼性を決定する重要な因子となる。さらに、Kärnerら⁽²⁾が指摘するように、複合材料においては異種材料間のマイクロ界面が必ず存在し、種々の特性を大きく支配する。たとえば、充填材含有量を増せば見掛上の拡散係数は、水分が充填材を迂回するために減少するはずであるが、実際には増加する現象も、このマイクロ界面における拡散の特異性によると考えられる⁽⁵⁾。したがって、温度パラメータによる寿命評価には、こうした複合材料の特異性にも十分注意を払う必要があると考える。

一方、水分の拡散は、分子のセグメント運動（マイクロブラウン運動）にも大きく影響を受ける。吸水によるガラス転移温度（T_g）の低下は、分子間の水素結合の分断により説明されるが⁽⁶⁾、これにより加速劣化処理中の試料のT_gは、初期値よりも低下していたはずである（加速劣化処理後のT_gは次章で述べる）。少なくとも処理温度（85℃）は、No. 1、No. 3の初期のT_gを10~15℃上回っているため、No. 2、No. 4およびNo. 5とは異なる吸水特性を示すと考えられる。

実験結果で述べたように、吸水特性の違いにより試料を3つのグループ、す

なわち、No. 1とNo. 3、No. 4とNo. 5およびNo. 2に分けたが、これらのグループは、単純に充填材や樹脂の種類では分類できない。そこで、前述のマイクロ界面における拡散の特異性やT_gを考慮すると、次のように各グループを特徴づけることができる。

- No. 1、No. 3は、初期のT_gが処理温度よりも低く、分子のセグメント運動が水分の拡散に大きな影響を与えている。
- 同一樹脂であるNo. 4、No. 5は、分子のセグメント運動の寄与がなく（吸水しにくいいため、T_gの低下は小さいと推察される）、かつ吸水特性が充填材の種類にほとんど依存しないため、マイクロ界面における拡散の特異性も現れていない。
- No. 2は、充填材が最も多く吸水しにくいはずであるが、逆の結果となっていることから、水分がマイクロ界面にも多く存在すると考えられ、上記の拡散プロセスとは異なる。

なお、これらの特徴は、単に試料の吸水特性を定性的に分類したに過ぎないが、本章以降に述べる種々の実験結果ならびに吸水劣化のメカニズムに関して、重要な示唆を与えるものである。

3. 4. 2 特性低下に与える吸水の影響

実験結果において、絶縁破壊強度、引張強度が、やや異なった吸水率領域で、それぞれ大きく低下することを示したが、とくに絶縁破壊強度の低下は、引張強度の屈曲点（吸水率依存性が大きく変化する点）を超える吸水率領域で始まる傾向が強い。屈曲点における引張強度保持率には充填材依存があるため、絶縁破壊強度の低下に対して、樹脂-充填材界面の状態変化が、ある種のトリガとして作用している可能性もある。また、いずれの領域も吸水のごく初期段階であることは共通であることから、引張強度では、樹脂表面層の吸水が鋭敏に影響すること、さらに絶縁破壊強度では、それよりも内層の水分量が影響することが示唆される。少なくとも引張強度測定では、劣化・未劣化を問わず、すべての試料が充填材入りエポキシ樹脂で通常みられる脆性破壊もしくは小規模降伏を示したことから⁽⁷⁾、吸水による表面（表層）欠陥の重要性を指摘することができる。

このような特性低下あるいは欠陥が、可逆的（修復可能）か不可逆的（修復不能）か調べるため、試料を60℃、98%RHの雰囲気中に184日間暴露したのち、室温で28日間真空乾燥処理を行い、絶縁破壊強度、引張強度の変化を調べた。表3-1に、その結果を示す。絶縁破壊強度は、ほとんど可逆的に特性が回復しているものの、引張強度は容易に特性が回復せず、不可逆的な傾向を示している。したがって、絶縁破壊強度に影響する欠陥因子は機能回復という点で修復可能であることから、仮に不可逆的な物理的・化学的構造変化が生じていた

表 3 - 1 乾燥処理による絶縁破壊強度と引張強度の各保持率の変化
 Table 3-1 Changes in percentages retention of AC breakdown voltage
 and tensile strength after drying process.

試 料	吸 水			乾 燥		
	吸水率 [%]	引張強度保持率 [%]	絶縁破壊電圧保持率 [%]	吸水率 [%]	引張強度保持率 [%]	絶縁破壊電圧保持率 [%]
No. 1	1.31	10	36	0.52	22	98
No. 2	0.75	41	18	0.04	51	114
No. 3	1.08	20	19	0.41	31	66
No. 4	0.42	60	106	0.08	83	107
No. 5	0.37	35	109	0.07	42	106

としても、水分が存在しない限り単独では欠陥因子になり得ないと考えられる。これに対し、引張強度では、物理的・化学的構造変化が単独でも欠陥因子になり得ると考えられる。なお、本章以降では、種々の実験・観察を通して特性低下に影響を与える欠陥因子の考察を詳細に行う。

3. 5 ま と め

環境加速劣化により、電気絶縁用エポキシ樹脂の吸水率、絶縁破壊強度および引張強度の変化を調べた結果、以下の知見を得た。

- ① 吸水特性は、一般にFick則により定量化されるが、ガラス転移温度はもとより、樹脂・充填材のミクロ界面での拡散の特異性にも影響を受けるため、その評価には、これらの要素も考慮する必要がある。
- ② 絶縁破壊強度の保持率は、吸水率がおおむね0.3~0.6%となる領域で急激に低下し、最終的には10~20%の値に収束する。
- ③ 引張強度の保持率は、0.2%以下の吸水率領域で急激に低下し、さらに、0.2~0.4%で吸水率依存性が大きく変化したのち、0.4%以上で緩やかに低下する（吸水率はいずれも概略値）。
- ④ 吸水率依存性が大きく変化する屈曲点近傍における引張強度の保持率は、充填材の種類に関係し、シリカ系充填材で約30%、アルミナ系充填材で約50~80%である。
- ⑤ 絶縁破壊強度の低下は、上記の屈曲点を超える吸水率領域で始まる傾向が強く、樹脂-充填材界面の状態変化が、ある種のトリガとして作用している可能性がある。
- ⑥ 真空乾燥処理による保持率の回復は、絶縁破壊強度が顕著であるが、引張強度については容易ではなく、不可逆な物理的・化学的構造変化が劣化に関与している可能性がある。

参考文献

- (1) 齊藤：「高分子材料の電気特性におよぼす水分の影響」，絶縁材料研究会資料，EIM-76-54（昭51）
- (2) H. C. Kärner & M. Ieda： “Technical Aspects of Interfacial Phenomena in Solid Insulating Systems ”，Proc. 3rd ICPADM，pp. 592-597（1991）
- (3) 固体絶縁材料の界面効果調査専門委員会：「固体絶縁材料の界面効果」

- ， 電気学会技術報告 No. 488 (平6)
- (4) たとえば、大石：プラスチックの耐久性，工業調査会 (昭52)
- (5) 岡田：「エポキシ樹脂の吸湿特性」，材料技術，Vol. 6，No. 8，pp. 330-334 (平元)
- (6) 高分子学会：材料と水分ハンドブック，共立出版 (昭43)
- (7) Y. Nakamura, M. Yamaguchi, M. Okubo and T. Matsumoto: "Effect of Particle Size on The Fracture Toughness of Epoxy Resin Filled with Spherical Silica" , Polymer , Vol. 33, No. 16 , pp. 3415-3425 (1992)

第4章 吸水による物理的・化学的構造変化

4.1 はじめに

吸水による電気的あるいは力学的特性の変化には、何等かの物理的・化学的構造変化が付随していると考えられるが、電気絶縁用エポキシ樹脂が代表的な複合材料であることを考えれば、そうした構造変化を樹脂-充填材の界面に求めるのは、ある意味で自然なことといえる。その一つは、シラン処理シリカと未処理シリカをそれぞれ充填したエポキシ樹脂について、これらの吸水による特性変化の比較によりアプローチする方法である。すでに多くの実験結果も報告されており⁽¹⁾、水分と界面の関係を直観的に把握するうえでは、極めて有力である。

一方、第1章で述べたように、シラン処理そのものが、必ずしも確立された技術とは言いきれない部分もあることから、こうした現状を踏まえると、樹脂-充填材の界面近傍でどのような変化が起きつつあるのかといった、直接的かつ基本的な問題も依然として重要である。それには、たとえば微細構造の観察や分子構造の解析などによりアプローチする方法があるが、このような種々の観察・測定結果に基づいて、統一的に構造変化を説明する試みは少ないようにも思われる。

そこで、本研究では、吸水による物理的・化学的構造変化のプロセスを、表面および内部の微細構造観察ならびに熱分析・赤外吸収スペクトル分析などにより追跡し、それらの結果から、とくに界面近傍で起き得る構造変化を考察した。また、このような不可逆的要素が強い構造変化と密接に関係すると思われる引張強度特性についても、その低下のメカニズムを考察した。

4.2 表面および内部構造変化の観察

4.2.1 走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察

劣化処理試料ならびに未劣化試料の大きさはすべて $3\times 3\times 5\text{mm}$ で、観察前に、 23°C 、 $50\%RH$ の雰囲気中に48時間以上放置したのち、観察面をアルミナ粉もしくはダイヤモンド粉でゆっくり（摩擦加熱および充填材の剥離を防ぐため）湿式研磨した。つぎに、研磨した試料の表面を蒸留水で洗浄し、再び 23°C 、 $50\%RH$ の雰囲気中に48時間以上放置したのち、Pt-Pdをコーティングした。

上記により作製した各試料の表面を、走査型電子顕微鏡 (SEM ; Scanning

Electron Microscope、日立製作所製 S-570、加速電圧：20kV)を用いて、複数の視野で観察した。図4-1に、処理Cの49日試料の表面観察写真を試料No. 別に示す。未劣化試料については、いずれも充填材の界面剥離は見られなかったが、劣化処理試料については各図に示すように、No. 1、No. 2およびNo. 3で大きな界面剥離が見られた。とくにNo. 2が顕著であり、樹脂-充填材の間隙は最大で0.1 μ m オーダに達する。

表4-1に、各試料における界面剥離の発生状況の比較を示す。No. 4およびNo. 5は、いずれの劣化処理においても界面剥離が発生していない。一方、No. 1およびNo. 3では、処理Bの47日試料と90日試料ならびに処理Cの7日試料と49日試料にそれぞれ界面剥離が発生している。また、No. 2では、処理Cの7日試料と49日試料のみに発生している。

4. 2. 2 水銀ポロシメータ測定による表面観察

劣化処理試料および未劣化試料の大きさは、すべて10×20×3mmで、23℃、50%RHの雰囲気中に48時間以上放置したのち測定に供した。測定の手順は、まず、1測定につき8個の試料を電子天秤(島津製作所製 AEL-160)で重量測定し、続いて、それらをセル(15cm³)に入れて約1時間減圧(真空度：10⁻²Torr)してから水銀を注入した。水銀の圧入には、ポロシメータ(カルロエルバ社製ポロシメータ2000)を使用し、細孔に圧入された水銀の体積減少分を圧力の関数として記録した。

細孔半径は次式

$$r = -2\sigma \cos\theta / P \quad [\text{cm}] \quad \dots\dots\dots (4-1)$$

r : 細孔半径 [cm] P : 圧力 [dyne/cm²]

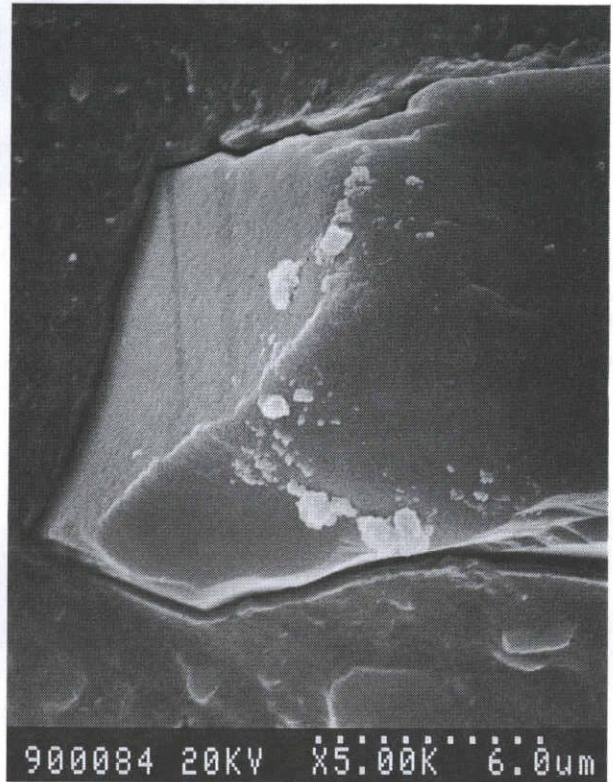
σ : 水銀の表面張力 [dyne/cm] θ : 水銀の試料に対する接触角 [°]

により算出できるが、本測定では、 $\sigma = 480$ [dyne/cm]、 $\theta = 141.3^\circ$ とした。圧力Pを増加させながら、逐次、水銀の体積減少分(=細孔容積)を測定すると、(4-1)式より細孔半径分布が得られる。図4-2に、No. 2の未劣化試料および処理Cの7日試料にける細孔半径分布を示す。このヒストグラムは、細孔半径と、その半径の細孔容積の全細孔容積に対する割合(細孔容積分率)を表している。また、実線は累積細孔容積である。同図から明らかなように、劣化処理により細孔が増加しているが、それらの半径のほとんどは1000Å(0.1 μ m)以下に集中している。このような変化は、No. 2以外の試料でもほぼ同様で、増加した細孔の大きさは、樹脂や充填材の種類には依存しない。

次に、開口した細孔が円筒状であると仮定して

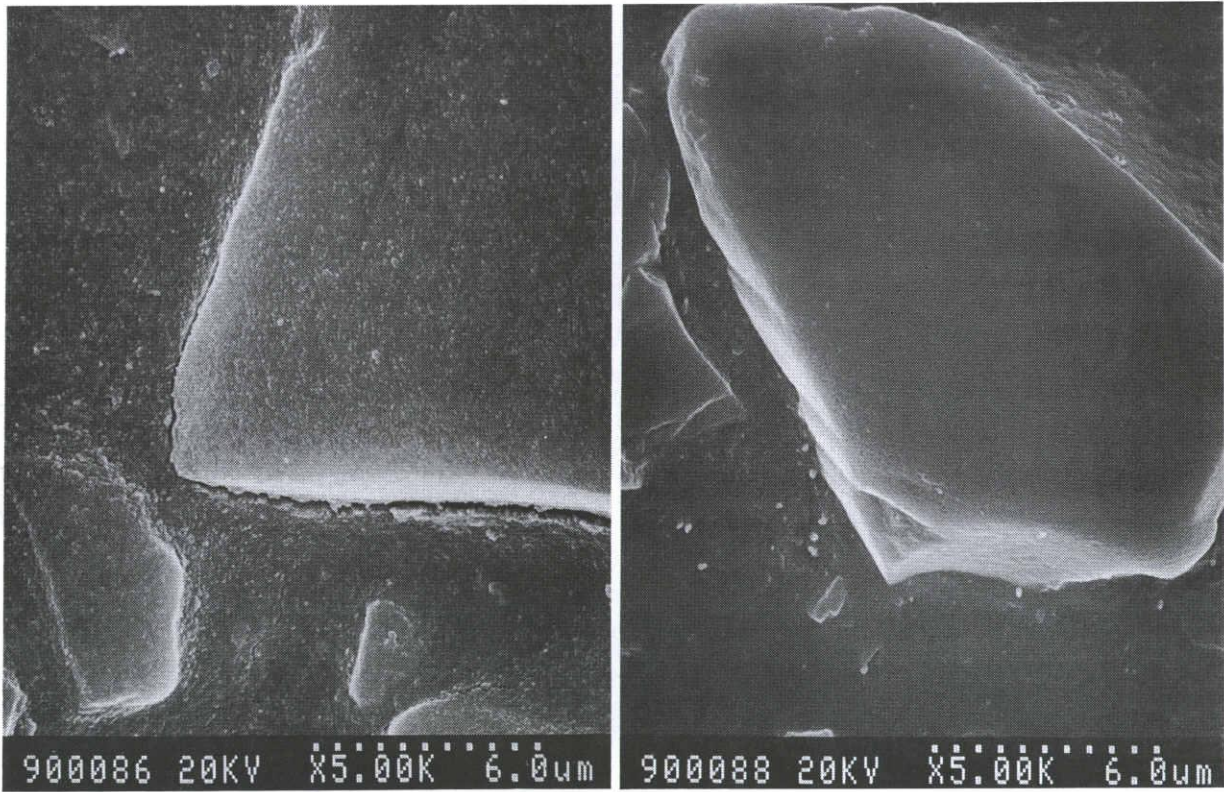


(a) 試料No.1
(a) specimen No.1



(b) 試料No.2
(b) specimen No.2

図4-1 SEM観察像(処理C, 49日試料)
Fig.4-1 Microscopic images by SEM observation.
(aged specimens at 85℃, 98%RH for 49 days)



(c) 試料No.3

(d) 試料No.4

(c) specimen No.3

(d) specimen No.4

図4-1 SEM観察像(処理C, 49日試料)

Fig.4-1 Microscopic images by SEM observation.

(aged specimens at 85℃, 98%RH for 49 days)



(e) 試料No.5

(e) specimen No.5

図4-1 SEM観察像(処理C, 49日試料)

Fig.4-1 Microscopic images by SEM observation.
(aged specimens at 85℃, 98%RH for 49 days)



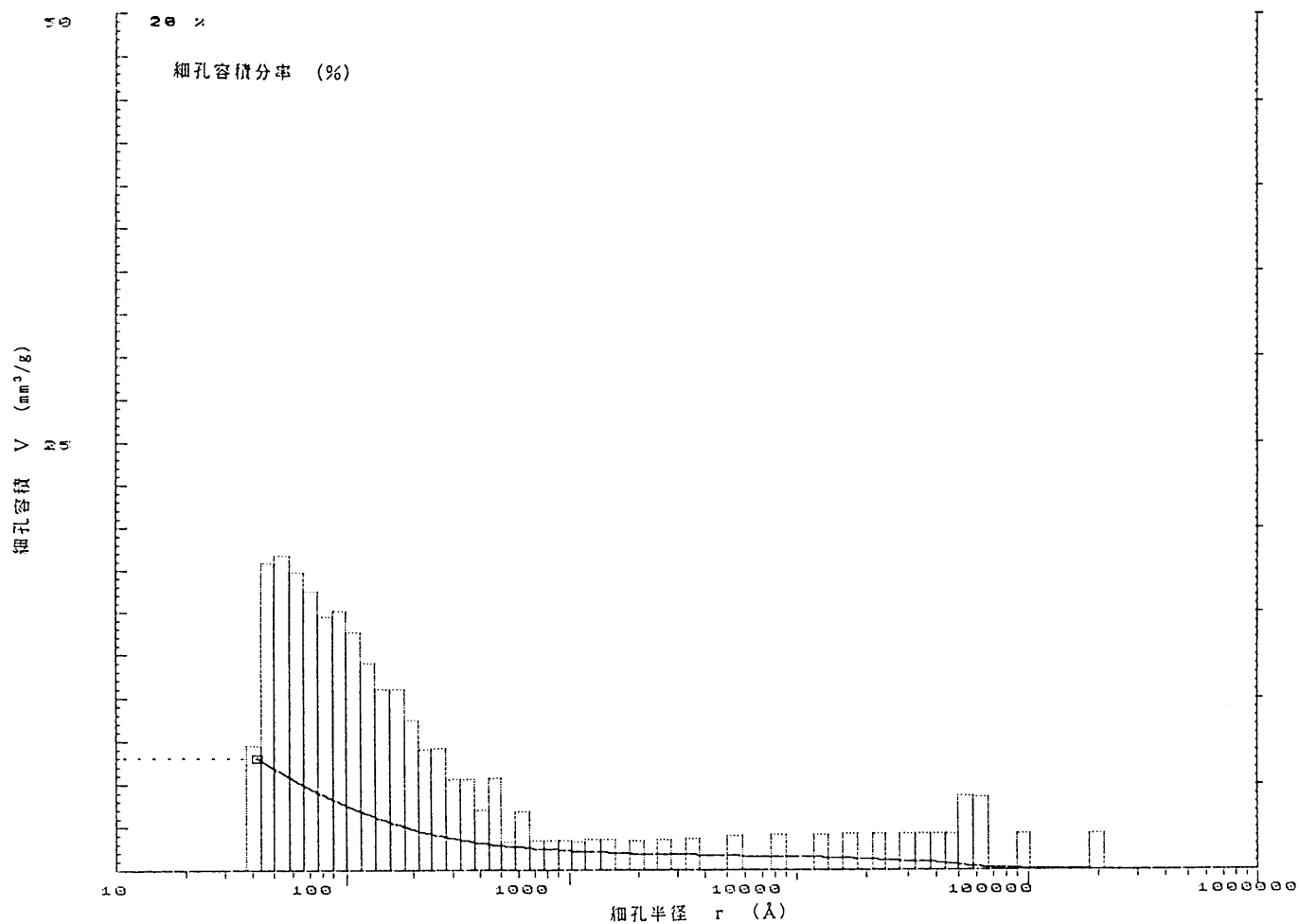
(e) 試料No.5

(e) specimen No.5

図4-1 SEM観察像(処理C, 49日試料)

Fig.4-1 Microscopic images by SEM observation.

(aged specimens at 85℃, 98%RH for 49 days)

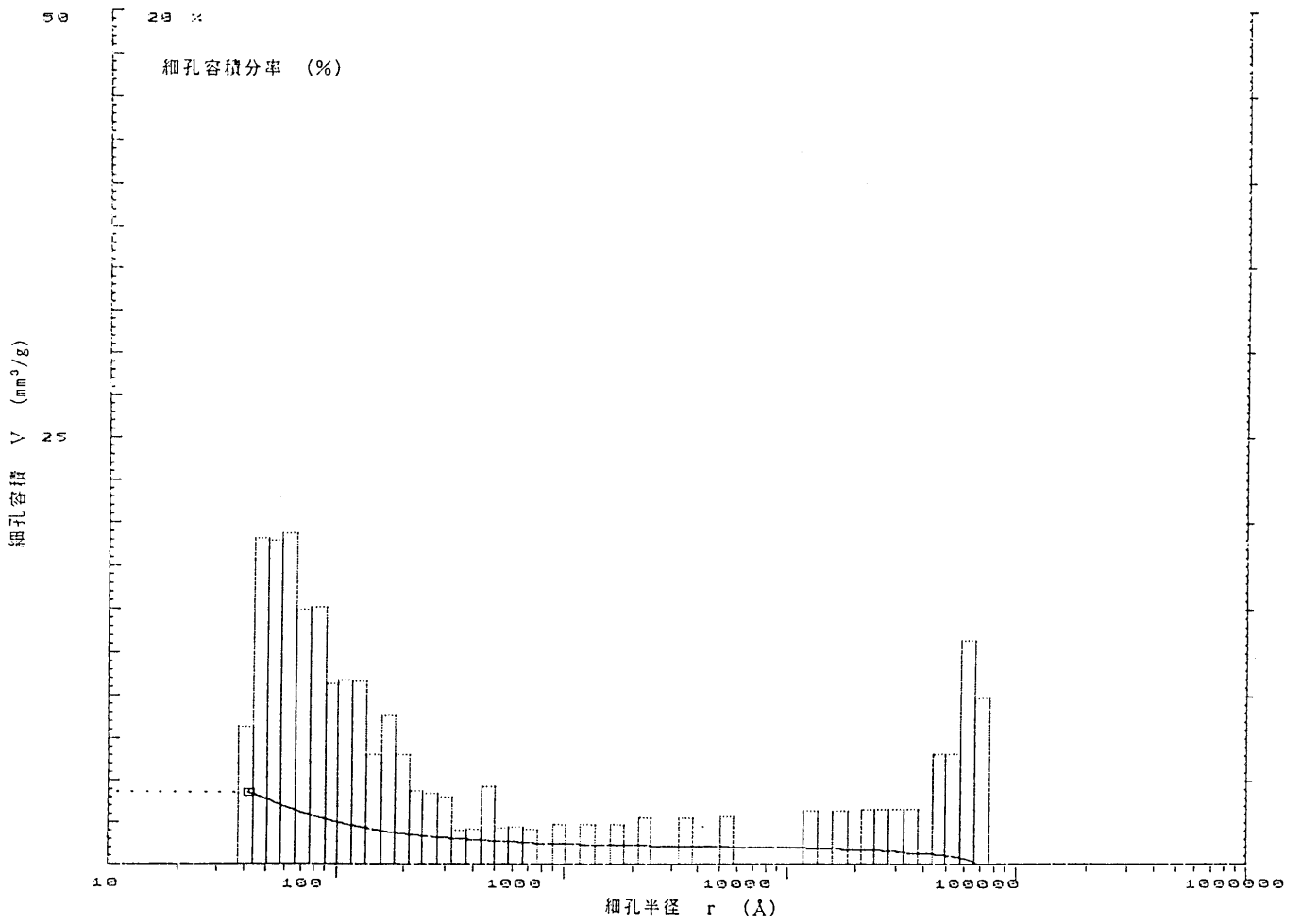


(a) 未劣化試料

(a) non-aged specimen

図 4 - 2 細孔径分布の一例 (試料No.2)

Fig. 4-2 An example of distribution of micro-pore radii (specimen No.2).



(b) 処理 C の 7 日 試料

(b) aged specimen at 85 °C, 98%RH for 7 days

図 4 - 2 細孔径分布の一例 (試料 No. 2)

Fig. 4-2 An example of distribution of micro-pore radii (specimen No. 2).

$$V_p = n \pi r^2 l / w \quad \dots \dots \dots (4-2)$$

V_p : 細孔容積 (試料単位質量あたり) [cm³ /g]
 n : 圧力 P での細孔数 [個]
 l : 圧力 P での細孔の長さ [cm]
 w : 試料質量 [g]

とくと、(4-2) 式より

$$\begin{aligned}
 S_p &= 2 n \pi r l / w \\
 &= 2 (n \pi r^2 l / w) / r = 2 V_p / r \quad \dots \dots \dots (4-3)
 \end{aligned}$$

S_p : 細孔の比表面積 (試料単位質量あたり) [cm² /g]

となり、細孔容積から細孔比表面積が得られる。また、(4-3) 式において、 r で累積 (積分) すると、累積細孔比表面積を求めることができる。表 4-2 に、累積細孔容積と累積細孔比表面積を示す。いずれの試料も、処理 A および処理 B では、未劣化試料と比較して、大きな変化が見られない。一方、処理 C では、No. 2 が累積細孔容積および累積細孔比表面積がともに顕著に増加している。また、No. 1 および No. 3 もやや増加しているが、No. 2 にみられるような経日による単調増加とは大きく異なっている。すなわち、7 日試料で累積細孔容積および累積細孔比表面積がともに最大を示し、さらに 49 日試料では、逆に 0.25 日 (6 時間) 試料と同程度か下回るまで減少している。なお、No. 4 および No. 5 については、いずれも変化量は小さい。

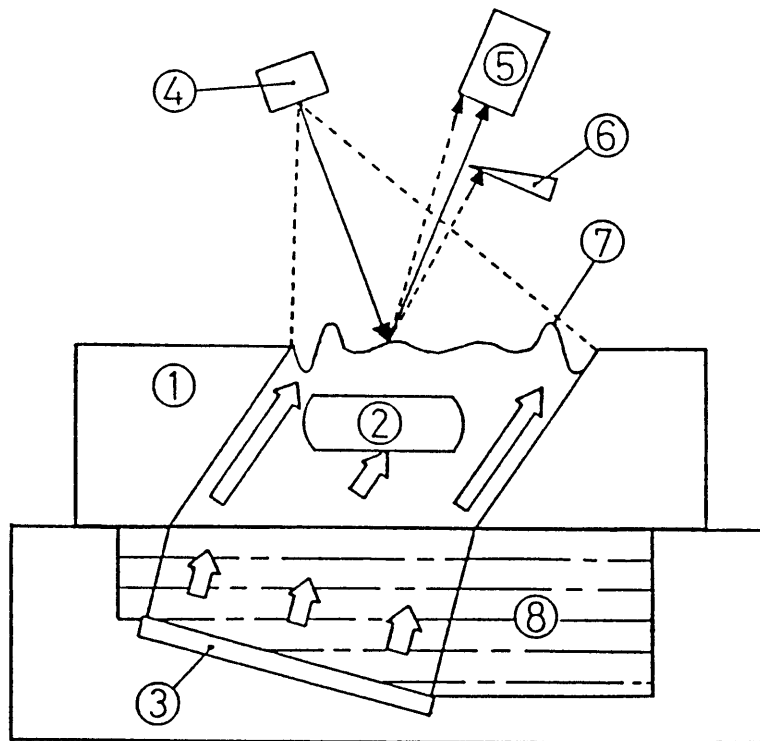
4. 2. 3 レーザ走査型超音波顕微鏡 (SLAM) による内部観察

はじめに、SLAM⁽²⁾⁻⁽⁴⁾ (Scanning Laser Acoustic Microscope) の原理を簡単に述べる。図 4-3 に示すように、試料下面より入射させた超音波は、試料中を伝搬して上面に振動面を形成する。この面にレーザ光を走査しながら照射し反射光を検出する。その反射角は試料上面の振動により変動するが、走査の影響により変動周期はドップラー変調されるため、この反射光信号と超音波の発振信号を重ね合わせると、モニタに縞模様の干渉像が得られる。超音波の波長が材料内部の弾性的に不均一な部分よりも短い場合には、超音波の著しい散乱・吸収が生じるため、その大きさ、位置、あるいはモルフォロジーなどを評価できる。逆に、長い場合には、独特な“木目 (きめ)”を持つ画像が得

表 4 - 2 累積細孔容積および累積細孔比表面積の変化

Table 4-2 Changes in cumulative volume and relative surface area of micro-pores.

劣化 処理	処理 日数	累積細孔容積 [mm ³ / g] / 累積細孔比表面積 [m ² / g]				
		試料				
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
未劣化	0	6.3/1.22	4.4/0.68	6.3/1.21	7.0/1.39	8.1/1.56
A	3	6.7/1.28	4.2/0.84	6.5/1.23	6.8/1.41	7.9/1.61
	30	7.0/1.33	4.1/0.75	6.2/1.27	7.0/1.35	7.8/1.60
	142	6.8/1.34	4.2/0.84	6.2/1.24	6.8/1.37	8.2/1.61
B	7	6.5/1.24	4.7/0.68	6.4/1.26	6.9/1.40	7.9/1.67
	47	6.1/1.35	4.2/0.91	5.8/1.28	6.6/1.41	7.7/1.70
	90	6.4/1.33	4.0/0.89	6.1/1.25	6.4/1.38	7.3/1.59
C	0.25	7.2/1.40	4.5/0.68	6.4/1.26	7.6/1.50	8.2/1.64
	7	8.0/1.65	6.4/1.20	7.9/1.51	7.4/1.50	8.3/1.71
	49	7.1/1.31	15.2/1.83	6.2/1.33	7.3/1.56	8.2/1.81



- ① Sample
- ② Inner defect
- ③ Ultrasonic transducer
- ④ Laser beam scanner
- ⑤ Photodiode
- ⑥ Knife edge
- ⑦ Dynamic ripple
- ⑧ Coupler
- ← Ultrasonic wave
- ← Laser beam

図 4 - 3 S L A M の 模 式 図

Fig. 4-3 Schematic diagram of SLAM.

られ、材料評価に応用できる。

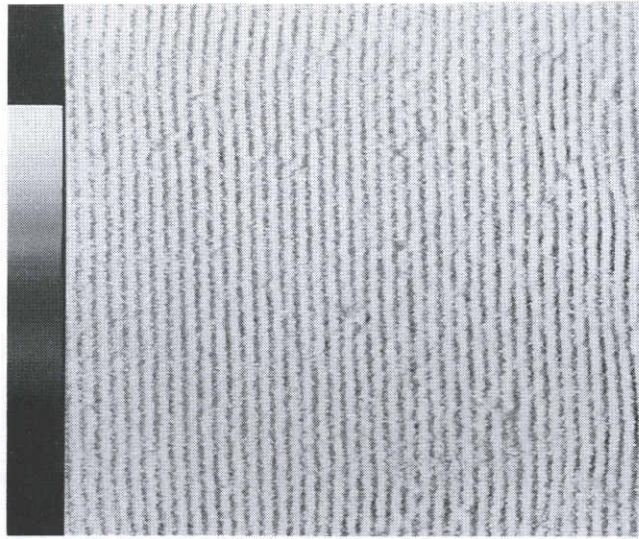
つぎに、観察方法について述べる。劣化処理試料および未劣化試料の大きさは、すべて $40 \times 30 \times 1 \text{ mm}$ で、 23°C 、 $50\% \text{RH}$ の雰囲気中に48時間以上放置したのち、SLAM（ソノスキャン社製 Sonomicroscope System 130）を用いて観察した。なお、超音波の周波数は 31 MHz 、入射角は 0° で、試料を透過した超音波の減衰量（ただし、試料と超音波の伝搬媒体である水との接触界面における反射も含む）も測定した。

図4-4に、No. 4の未劣化試料と処理C、49日試料で得られたSLAM干渉像を一例として示す。超音波減衰量は、(a)図で 35.8 dB 、(b)図で 53.2 dB であるが、この場合、コントラストが極めて小さくなり、SLAM干渉像がほとんど消滅している。表4-3に、各試料の超音波減衰量の変化を示す（測定の上限は約 54 dB ）。いずれの試料も、処理Aおよび処理Bでは、 $\pm 5.5 \text{ dB}$ 以内の小さな変化にとどまっている。一方、処理Cでは、No. 1、No. 2およびNo. 3が7日試料まで単調に増加しているが、49日試料においては挙動が大きく異なっている。すなわち、No. 2では、依然として 54 dB 以上であるが、No. 1、およびNo. 3では、前述の累積細孔容積や累積細孔比表面積の変化と同様に、0.25日（6時間）試料の値を下回るまで回復している。No. 4およびNo. 5については、いずれも変化量は比較的小さいが、No. 4の49日試料のみ 53.2 dB とやや大きな値を示している。なお、超音波減衰量は、劣化処理後に試料が乾燥しても、ほとんど変化がなかった。

4. 3 化学的構造変化の観察

4. 3. 1 示差走査熱量計（DSC）によるガラス転移温度の測定

試料は、 $1 \times 2 \times 2 \text{ mm}$ の大きさで、前述のSLAM観察用の試料から切出したものである。劣化処理試料には、経時変化によって複雑化したガラス転移シグナルを本来の単純な形状（階段状）に戻すため、短時間の前熱処理（No. 1、No. 3： $95^\circ\text{C}/0.1 \text{ min}$ 、No. 2、No. 4： $130^\circ\text{C}/0.1 \text{ min}$ 、No. 5： $150^\circ\text{C}/0.1 \text{ min}$ ）を施した。前熱処理を施した後、試料（ 15 mg ）を入れたアルミ製標準容器を試料セルに、さらに空のアルミ製標準容器を参照セルにそれぞれ置き、 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ の等速昇温を行い、示差走査熱量計（パーキン-エルマー社製 DSC-2C）により、昇温曲線を求めた。DSC（Differential Scanning Calorimetry）は、昇温中に試料の吸（発）熱現象が生じて両者の温度が常に等しくなるように両セルへの供給電力量を制御する機構になっているが、昇温曲線は、この供給電力量の差（単位時間当たりの供給エネルギー量の差）を温度の関数として記録したものである。



(a) 未劣化試料
(a) non-aged specimen



(b) 処理 C の 49 日 試料
(b) aged specimen at 85 ℃ , 98%RH for 49 days

図 4 - 4 S L A M 干渉像の一例 (試料 No. 4)
Fig.4-4 An example of acoustic image in interference mode of SLAM (specimen No.4).

表 4 - 3 超音波減衰量の変化

Table 4-3 Changes in attenuation of acoustic energy.

劣化 処 理	処 理 日 数	超音波減衰量 [d B]				
		試 料				
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
未劣化	0	18.2	31.2	33.5	35.8	39.6
A	3	18.1	35.6	35.9	37.1	39.3
	30	17.2	33.6	37.9	37.2	39.3
	142	17.1	33.6	39.0	38.2	38.3
B	7	18.1	35.3	37.0	37.2	37.4
	47	16.8	35.6	34.8	37.2	39.4
	90	18.3	35.6	36.9	37.2	39.3
C	0.25	26.2	34.5	53.0	37.2	38.4
	7	>54	>54	>54	37.1	40.3
	49	24.2	>54	31.7	53.2	43.3

図4-5に、No.1の処理Cにおける昇温曲線（DSC曲線）の一例を示す。同図より、昇温中にDSC曲線が吸熱現象により階段状に変化している。ガラス転移温度（ T_g ）は、①変化の前後の安定した領域でそれぞれ接線を引く、②さらに、変化が最大となる点で接線を引く（最大傾斜となる接線を引く）、③これらの接線の交点（2点）の温度を読取り、それらの値を算術平均することにより求めた。なお、本測定では、このDSC曲線を温度で微分した“微分DSC曲線（DDSC曲線）”も求めた。図4-6に、図4-5から得られたDDSC曲線を示す。ガラス転移温度は、吸熱ピークでの温度に対応するが、図から明らかなように、DDSC曲線は、DSC曲線と比較して吸熱ピークが極めて明瞭に現れる点で優れている。この例では、劣化処理により吸熱ピークが分裂し、ガラス転移温度が明らかに2つ存在することがわかる。

表4-4に、上記により求めた各試料のガラス転移温度の経日変化を示す。階段状の変化が2か所認められる試料については、2つのガラス転移温度を併記した（DDSC曲線の副ピークの温度が括弧内に対応）。まず、処理Aでは、No.5のみガラス転移温度が上昇する傾向にあるほかは、顕著な変化が認められない。ただし、No.3の変化量は比較的大きいが、その挙動は不安定である。処理Bでは、No.1とNo.3が降下する傾向にあり、とくに、No.3は、ガラス転移温度を2つ有するようになってきている。これに対し、No.2とNo.4はほとんど変化がみられない。No.5は、処理Aと同様、上昇する傾向にある。一方、処理Cでは、No.5を除いて、いずれの試料も降下する傾向にあり、ほとんどの試料でガラス転移温度が2つ存在する。No.5は、上昇する傾向にあるものの、その変化量は処理A、処理Bよりも小さくなっている。

4.3.2 赤外全反射（ATR）スペクトルによる化学構造分析

まず、ATR⁽⁵⁾（Attenuated Total Reflection）法の原理について簡単に述べる。図4-7に示すように、屈折率 n_1 の内部反射エレメントを屈折率 n_2 の試料で挟み込み（ただし、 $n_1 > n_2$ ）、これに赤外線を入射させると、入射角が臨界角 $\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$ よりも大きいならば、界面で全反射が生じる。すなわち、光ファイバーと全く同じで、内部反射エレメントがコア、試料がクラッドにそれぞれ対応し、内部反射エレメント中をエバネッセント波が伝搬する。エバネッセント波の試料中への染込み深さ（振幅が $1/e$ となる深さ）は、赤外線波長の0.2~0.4倍程度で、試料の表面からおおむね $10\mu\text{m}$ 前後の深さまでの赤外吸収スペクトルが得られる。本測定でATR法を採用した理由は、錠剤法や“薄削法”（透過でスペクトルを得るため、試料を数十 μm の厚さになるまで薄く研磨する方法）では、試料の加工時に加熱あるいは脱水（乾燥）が起きる可能性があること、また、これらの方法では十分な感度が得難いことによる。

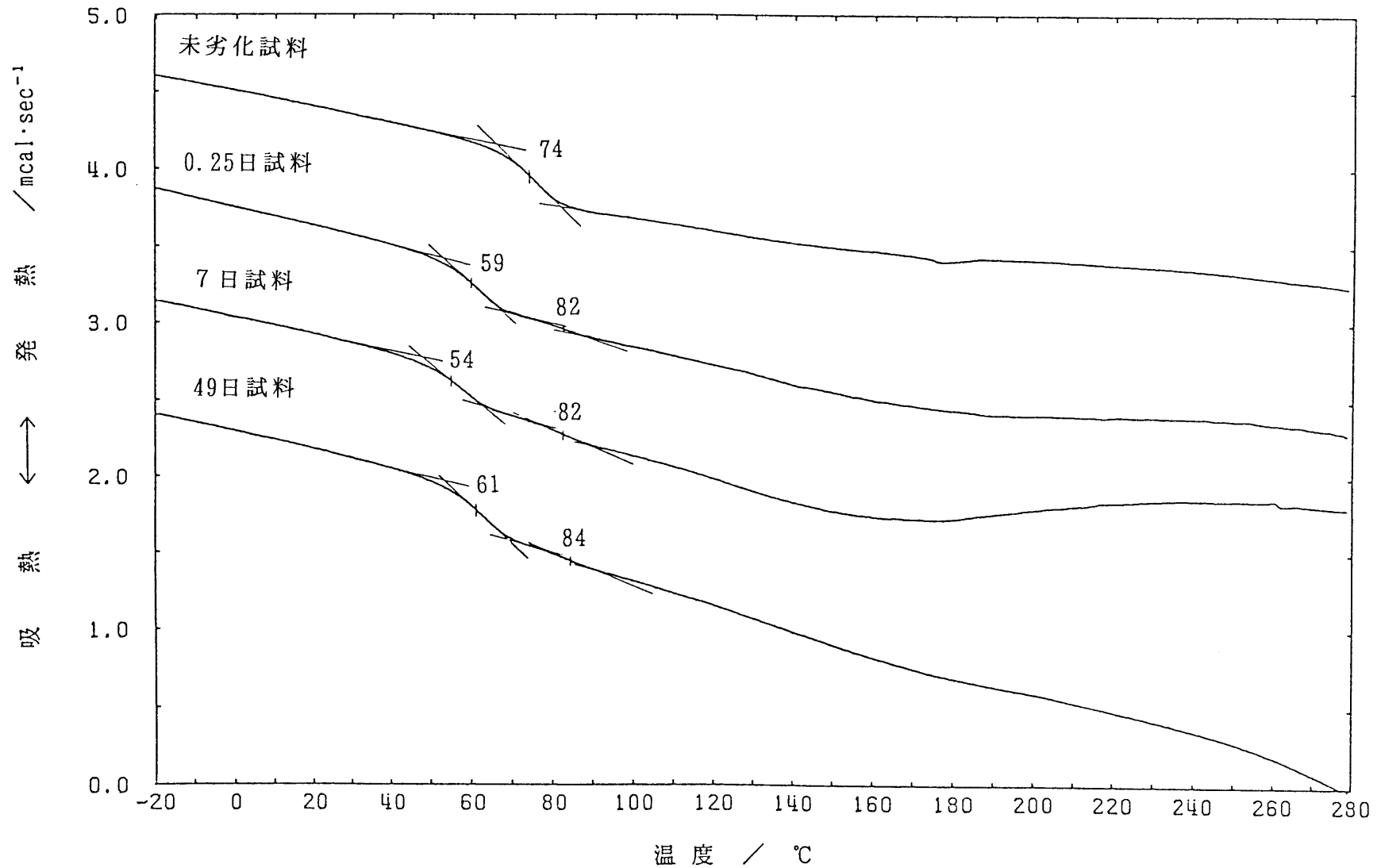


図4-5 DSC曲線の一例(試料No.1)

Fig.4-5 An example of DSC thermogram (specimen No.1).

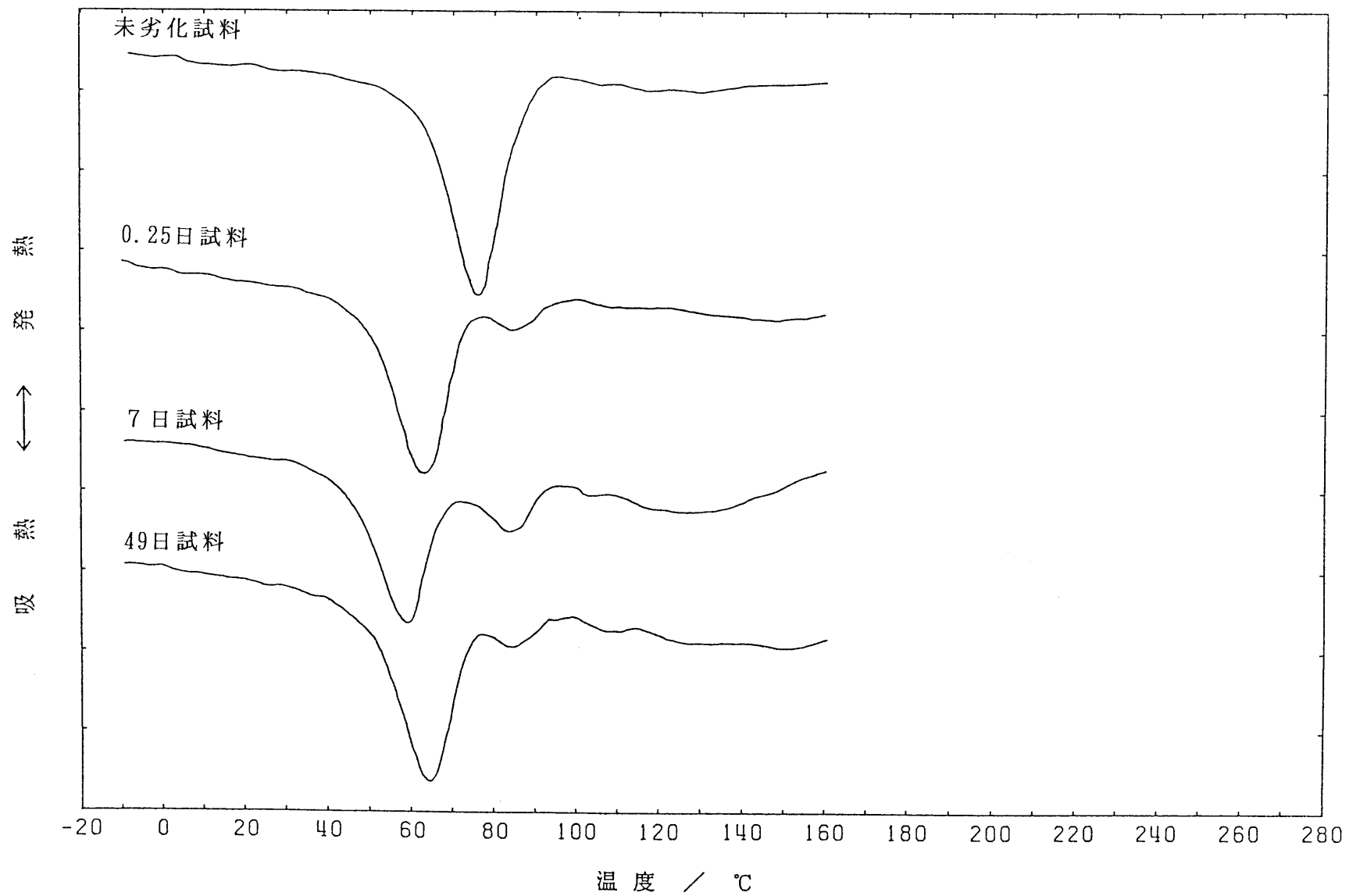


図4-6 DDSC 曲線の一例 (試料No.1)

Fig.4-6 An example of DDSC thermogram (specimen No.1).

表 4-4 ガラス転移温度の変化

Table 4-4 Changes in glass transition temperature.

() は、ガラス転移温度がスプリットしたことを示す。

劣化 処理	処理 日数	ガラス転移温度 [°C]				
		試料				
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
未劣化	0	74	103	69	124	102
A	3	73	103	76	123	101
	30	73	101	68	123	105
	142	73	101	74	124	108
B	7	71	99	69(86)	121	104
	47	69	104	64(81)	122	109
	90	68	102	64(80)	121	110
C	0.25	59(82)	94(109)	64(87)	119	101
	7	54(82)	89(111)	59(87)	118	106
	49	61(84)	104	52(75)	117	104(116)

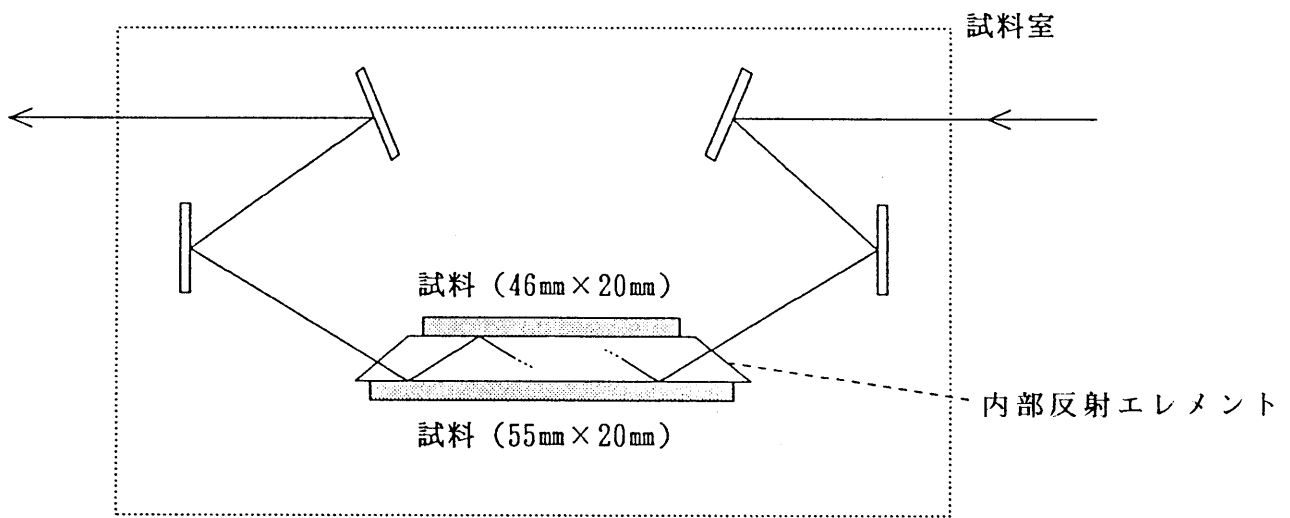


図 4 - 7 赤外 A T R スペクトル法の模式図
 Fig.4-7 Schematic diagram of infrared ATR spectroscopy.

供試試料は、独自に処理 C (85℃, 98%RH) を140 時間施した電気絶縁破壊試験用の試料から、55×20×2mm および46×20×2mm の大きさに切り出したものである。これらを対として内部反射エレメント (KRS-5; 屈折率2.37) に密着させ、赤外線分光器により、9 回全反射における赤外吸収スペクトルを測定した。なお、表 4-5 に、各試料の吸水率を示す。

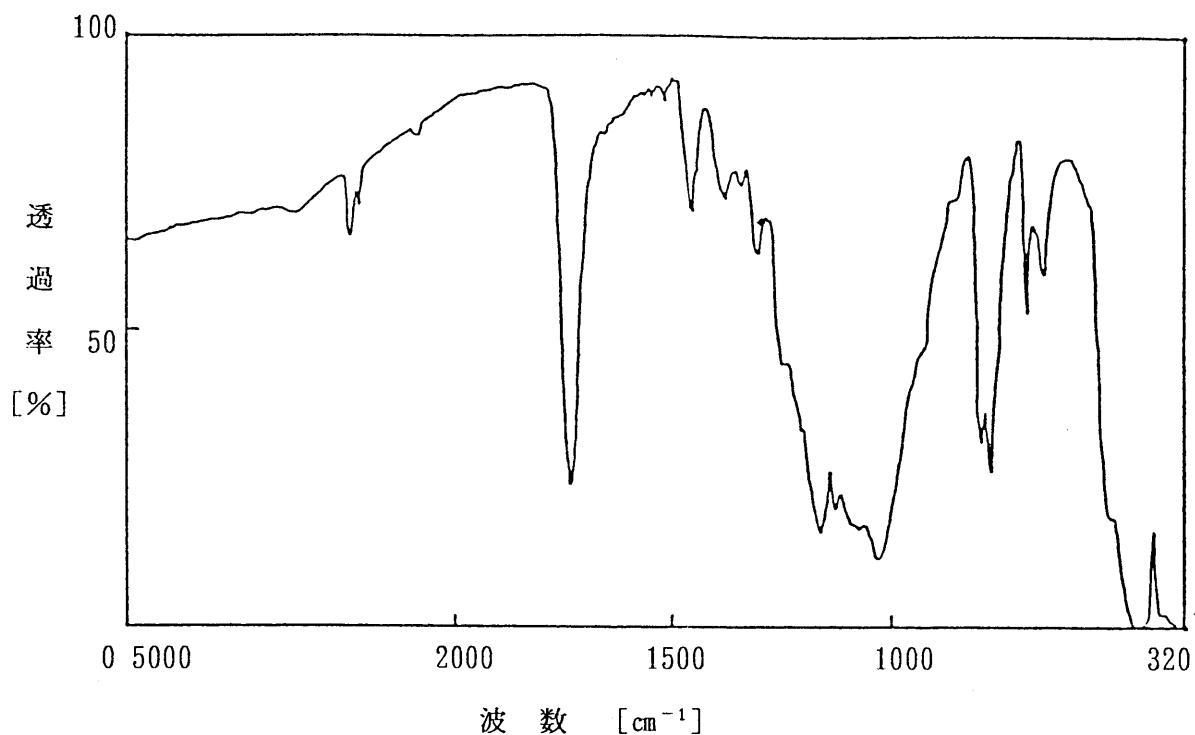
図 4-8 から図 4-12 に、それぞれ No. 1 から No. 5 の未劣化試料と劣化処理試料の赤外吸収スペクトルを示す。劣化処理試料の赤外吸収スペクトルについては、新たに発生した吸収ピークを明示した。これらの吸収ピークは、吸水率が比較的大きい No. 1~No. 3 において顕著であり、いずれも吸着した水分によるとみられる。3400 cm⁻¹ 付近の吸収 (s) は、H₂O の伸縮振動、1600 cm⁻¹ 付近の 2 つの吸収 (b) が同じく変角振動にそれぞれ対応している。変角振動による吸収ピークがスプリットしている理由は、一部の水分子において、樹脂中の酸素との水素結合により、高波数側に吸収ピークがシフト⁽⁶⁾ したためと解される。なお、その他の吸収ピークについては、劣化処理後において、特徴的な変化は認められない。これは、処理 C (85℃, 98%RH) を60日施した同一試料について、熱天秤により5%減量時温度を測定した実験結果⁽⁷⁾ とともに、熱劣化による分子構造の変化が極めて緩慢であったことを示している。

4. 4 考 察

4. 4. 1 物理的構造変化のプロセス

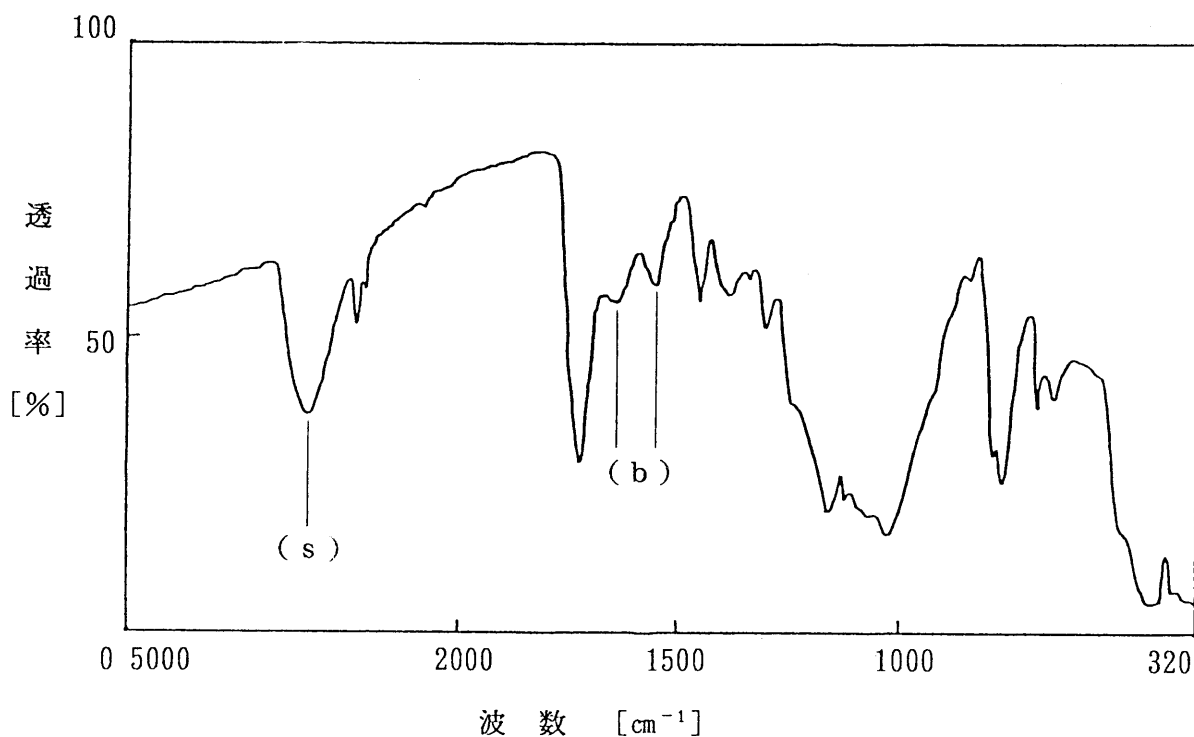
SEM による表面観察の結果、最終到達吸水率が相対的に大きい No. 2 で、最も顕著な樹脂-充填材の界面剥離が見られたことは、前章で指摘したとおり、樹脂-充填材の界面に水分が存在した可能性を強く裏付けている。したがって、規模は小さいものの同様な界面剥離が見られた No. 1 と No. 3 でも、樹脂-充填材の界面に水分が存在していたと考えられる。剥離によって生じた隙間は、SEM 観察された範囲においておおよそ 0.1 μm オーダ以下であり、劣化処理試料の水銀ポロシメータ測定により得られた細孔半径分布ヒストグラムで、増加の大半を占めた細孔の大きさと一致する。このことは、水銀の圧入が、試料表面で発生した界面剥離部分に及んだことを示唆しており、結果的に、ポーラスな性状への変化として観察されたと思われる。

ところで、処理 C で見られたように、No. 1 と No. 3 では、累積細孔容積および累積細孔比表面積が経日的に単調増加とはならず、ピークを形成したのち減少に転じることもあり、必ずしも一方的にポーラスな性状に変化するとは限らない。すなわち、界面剥離に起因する物理的構造変化は、吸水の増加→界面密着強度の低下→界面剥離といった単純なプロセスでは説明できない。No. 1 と No. 3



(a) 未劣化試料

(a) non-aged specimen

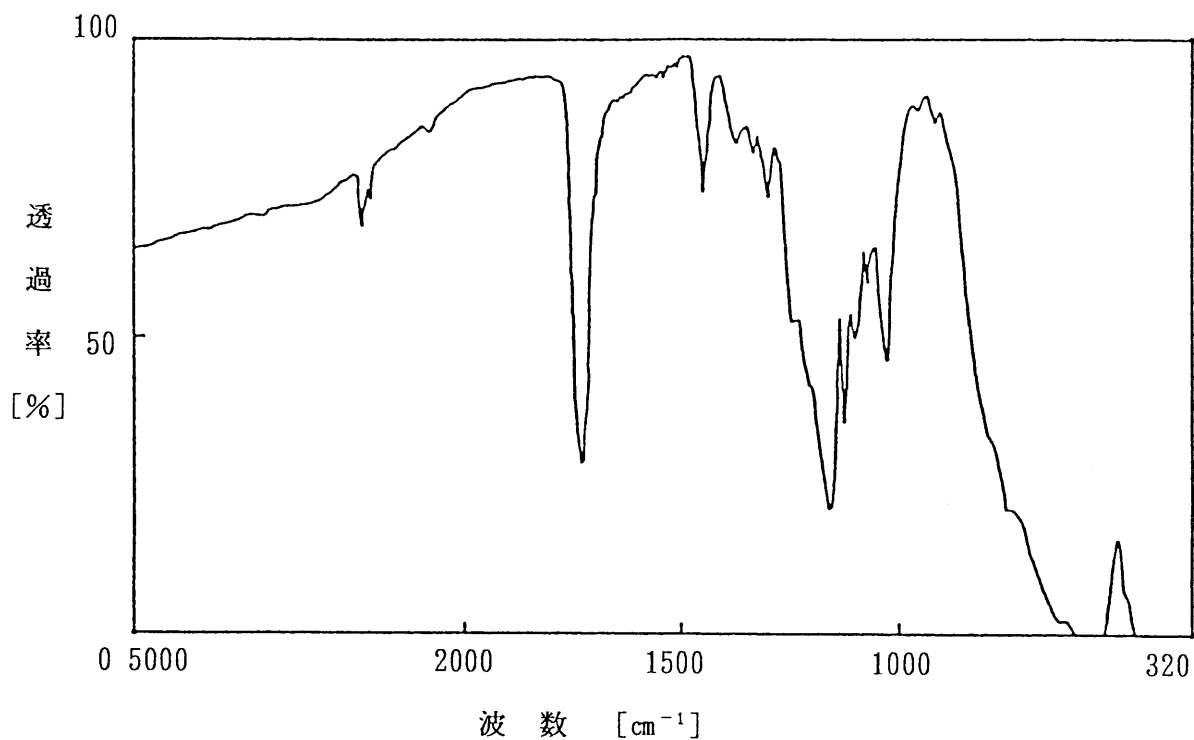


(b) 吸水劣化試料

(b) aged specimen by water absorption

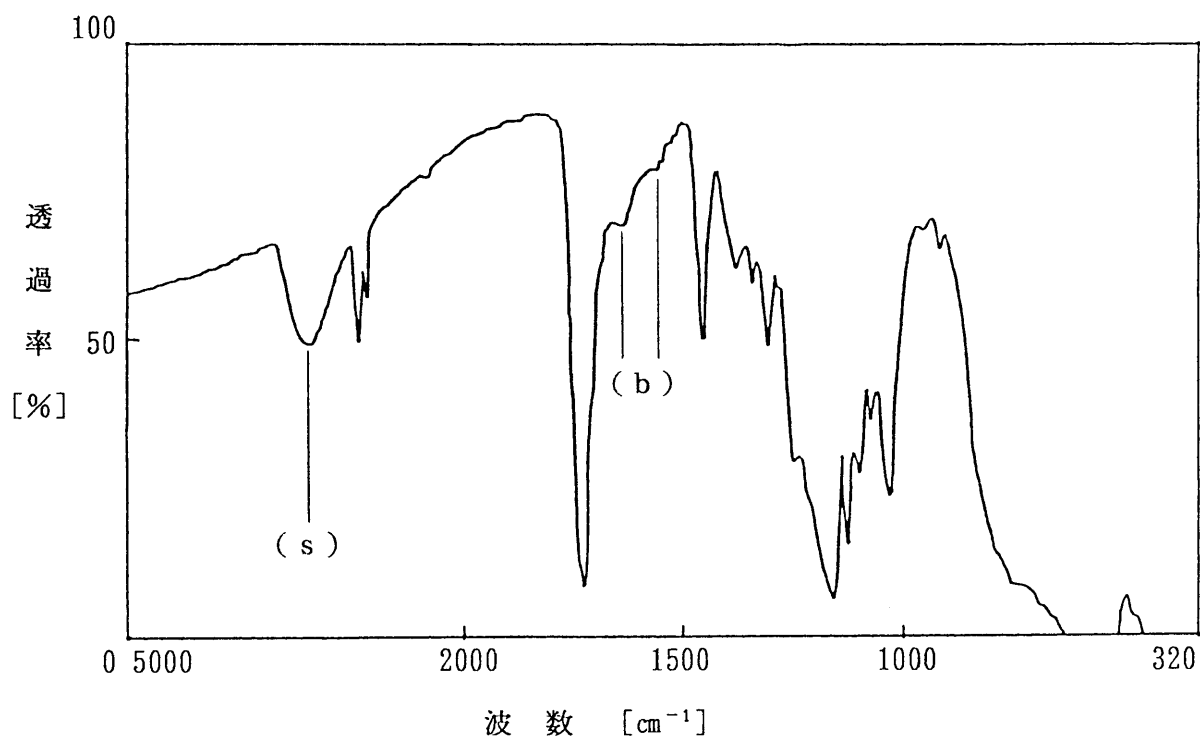
図4-8 赤外ATRスペクトル(試料No.1)

Fig.4-8 Infrared absorption spectrum obtained by ATR spectroscopy (specimen No.1).



(a) 未劣化試料

(a) non-aged specimen

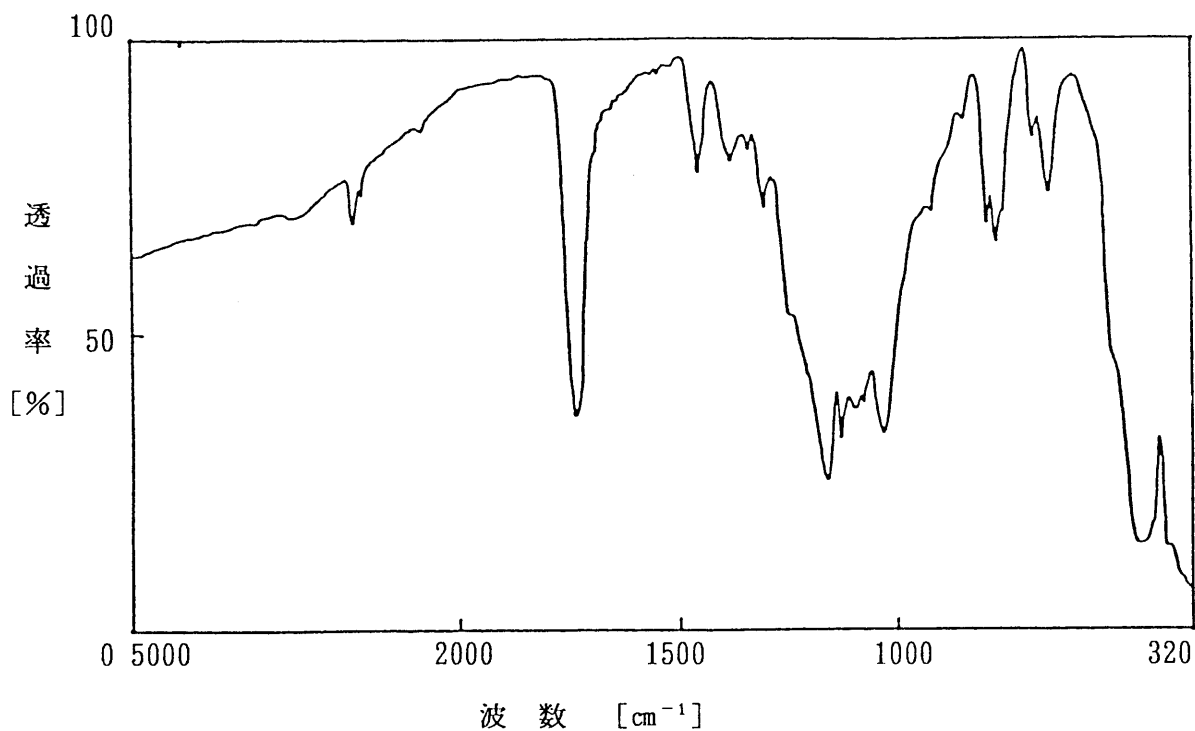


(b) 吸水劣化試料

(b) aged specimen by water absorption

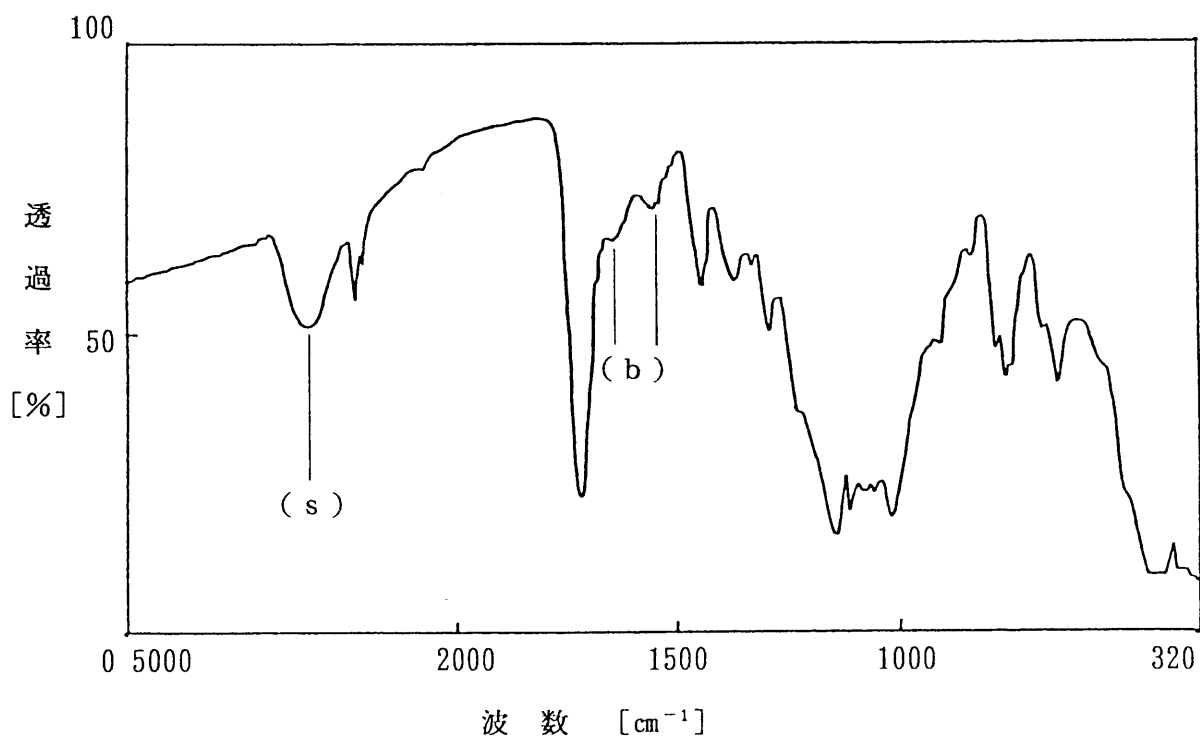
図4-9 赤外ATRスペクトル(試料No.2)

Fig. 4-9 Infrared absorption spectrum obtained by ATR spectroscopy (specimen No. 2).



(a) 未劣化試料

(a) non-aged specimen

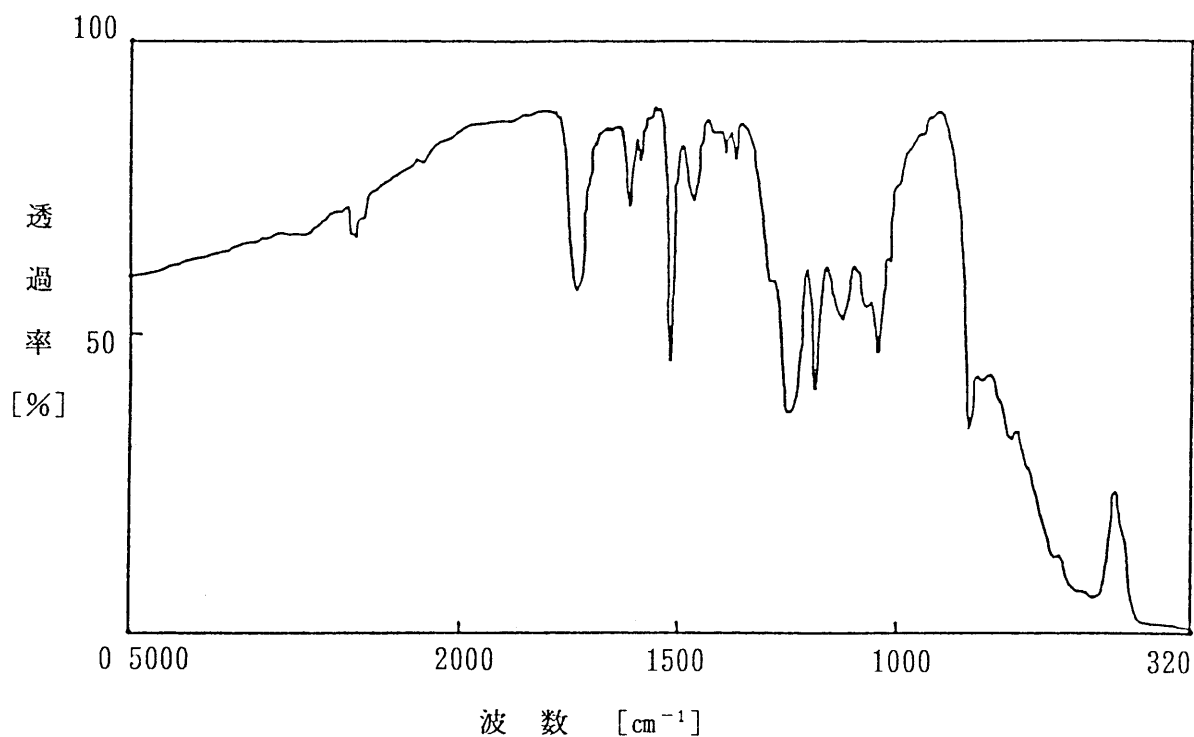


(b) 吸水劣化試料

(b) aged specimen by water absorption

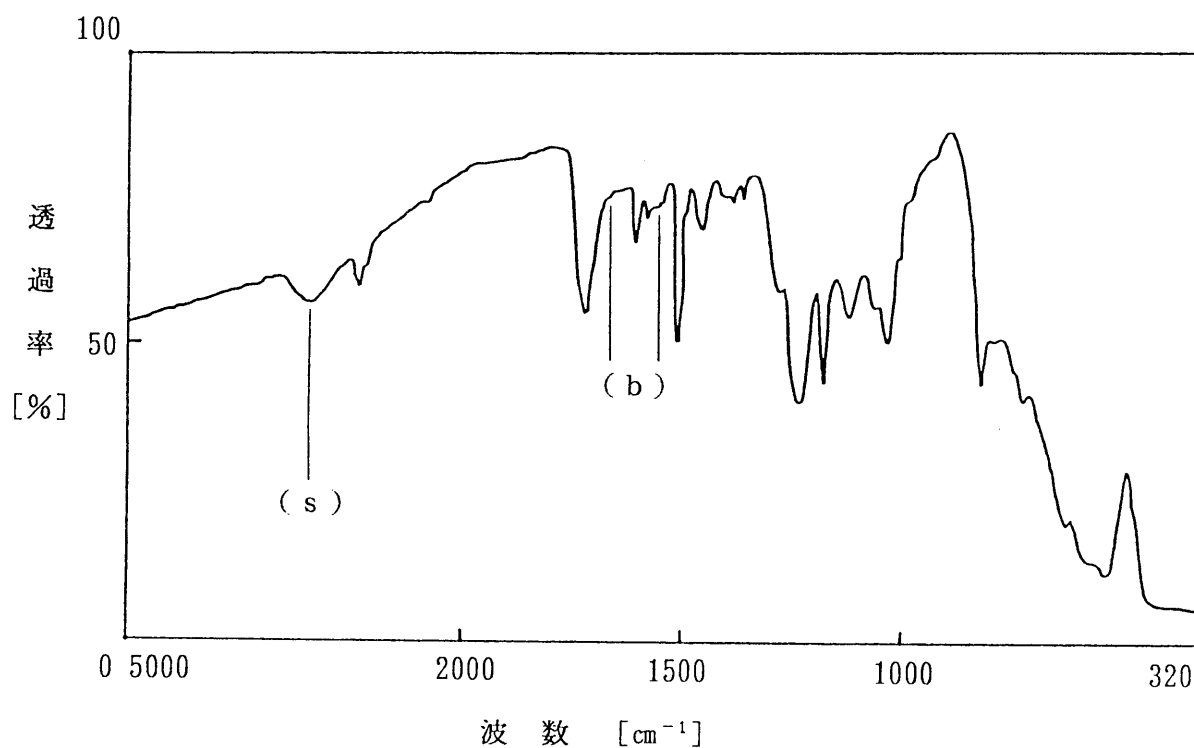
図4-10 赤外ATRスペクトル(試料No.3)

Fig.4-10 Infrared absorption spectrum obtained by ATR spectroscopy (specimen No.3).



(a) 未劣化試料

(a) non-aged specimen

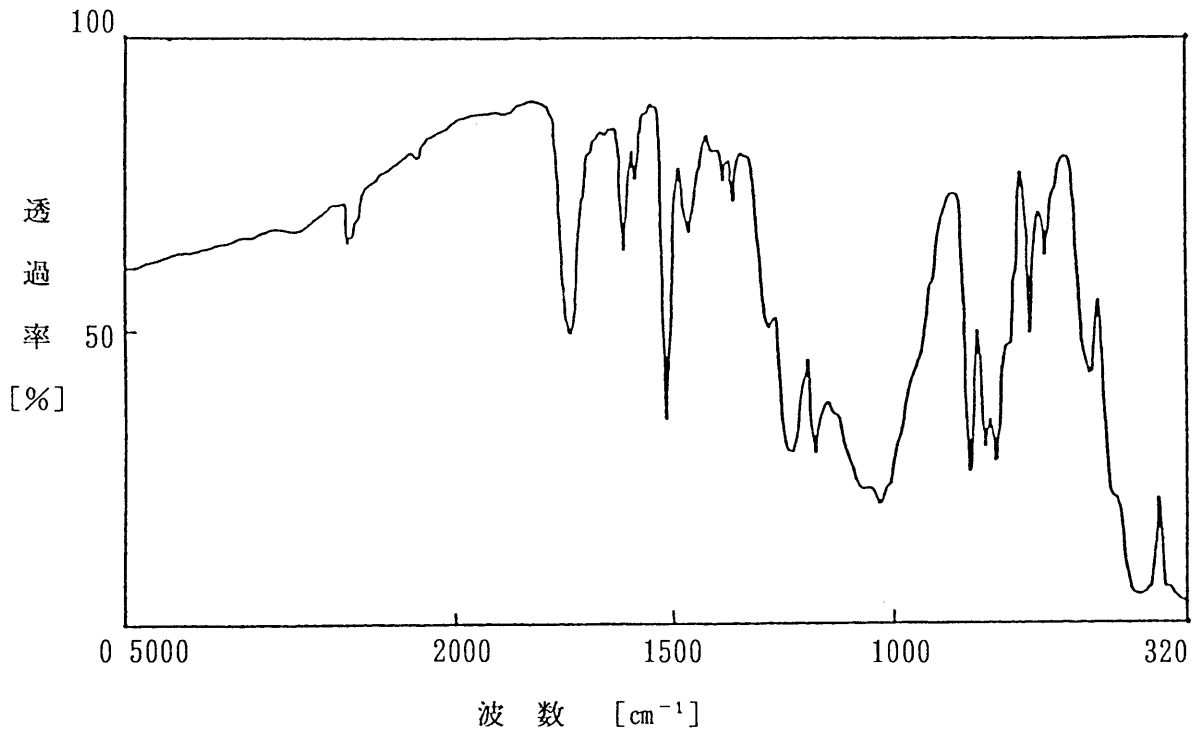


(b) 吸水劣化試料

(b) aged specimen by water absorption

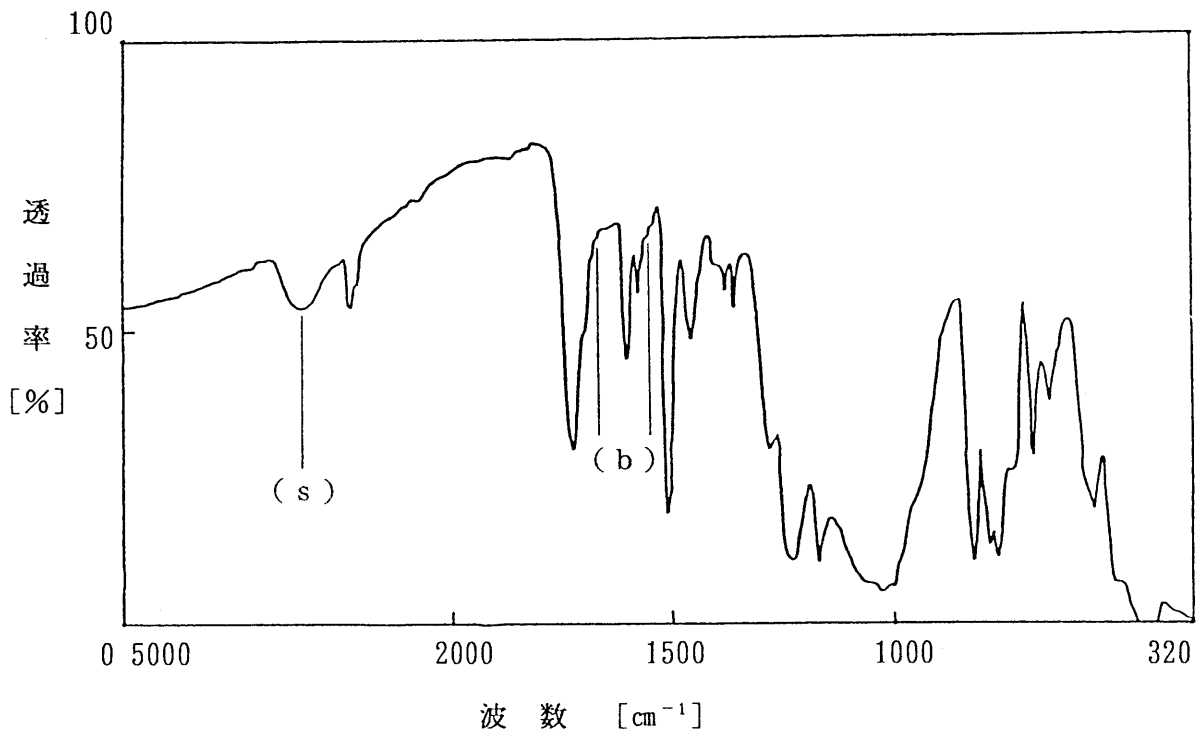
図4-11 赤外ATRスペクトル(試料No.4)

Fig.4-11 Infrared absorption spectrum obtained by ATR spectroscopy (specimen No.4).



(a) 未劣化試料

(a) non-aged specimen



(b) 吸水劣化試料

(b) aged specimen by water absorption

図4-12 赤外ATRスペクトル(試料No.5)

Fig.4-12 Infrared absorption spectrum obtained by ATR spectroscopy (specimen No.5).

表 4 - 5 赤外 A T R スペクトル用試料の吸水率
 Table 4-5 Water contents of specimens
 for infrared ATR spectroscopy.

試 料	吸水率 [%]
No. 1	1. 6 0
No. 2	0. 8 1
No. 3	1. 9 1
No. 4	0. 5 2
No. 5	0. 5 3

表 4 - 6 試料中の超音波の波長 (31MHz)
 Table 4-6 Acoustic wave length in specimen (31MHz).

		試 料				
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
未 劣 化	ヤング率 [GPa]	1 4	1 7	1 5	1 0	1 0
	密度 [$\times 10^3$ kg/m ³]	1. 9	2. 5	1. 9	2. 2	1. 8
	縦波音速 [km/s]	2. 7	2. 6	2. 8	2. 2	2. 4
	波 長 [μ m]	8 8	8 4	9 1	6 9	7 6
49処 理 日 C	ヤング率 [GPa]	7. 4	3. 1	7. 3	9. 1	9. 8
	密度 [$\times 10^3$ kg/m ³]	2. 0	2. 4	1. 9	2. 2	1. 8
	縦波音速 [km/s]	2. 0	1. 1	2. 0	2. 0	2. 3
	波 長 [μ m]	6 3	3 6	6 4	6 6	7 5

が、このような特異な変化を示す理由は、おそらく、それらの試料のガラス転移温度に関係していると思われる。この理由は、とくにNo. 1とNo. 3において、ガラス転移温度が未劣化状態でも処理温度より15℃程度低く、処理中に樹脂がゆっくり軟化⁽⁸⁾ (Plasticization) し、最終的には細孔の減少(縮小)に転じる可能性があるためである。同様の経日変化は、SLAMでの超音波減衰量にも見られるが、超音波の散乱・吸収因子が、表面細孔や内部の界面剥離による隙間に関係するとすれば(乾燥しても超音波減衰量が変わらないため、水分による超音波の吸収は除外される)、両者の挙動を統一的に説明することができる。

ところで、試料中での縦波音速 v 、波長 λ は

$$v \doteq (E / \rho)^{1/2} \quad [\text{m/s}] \quad \dots\dots\dots (4-4)$$

$$\lambda = v / f \quad [\text{m}] \quad \dots\dots\dots (4-5)$$

E : ヤング率 [Pa] ρ : 密度 [kg/m^3] f : 周波数 [Hz]

により求めることができる。表4-6に、未劣化試料および処理C49日試料におけるヤング率、密度、縦波音速、波長を示す。なお、ヤング率の測定は、ダンベル片に歪みゲージ(共和電業製 KFC-5-C1-11)を取付けて、引張強度測定時の応力-歪み曲線から求め、また、密度は、吸水率測定用試料から求めた。表4-6より、試料中における超音波の波長は、未劣化試料で約70~90 μm 、また、劣化試料で、No. 2の36 μm を除くと約60~75 μm であり、やや波長が短縮される傾向にある。これらの値は、SEM写真で見える限り充填材のサイズよりもかなり大きく、また、これ程の隙間等も見出だされていない。したがって、超音波が顕著な減衰を示すのは、波長の短縮による散乱・吸収が増加したためというよりも、むしろ、弾性的に不均一なマイクロ領域、たとえば表面細孔や内部の界面剥離による隙間が、3次元的に多数分布したためと考えられる。また、処理中に樹脂がゆっくり軟化すれば、超音波の減衰量が減少に転じる可能性がある。

以上のように、吸水によるエポキシ樹脂の物理的構造変化は、吸水の増加→界面密着強度の低下→界面剥離といった単純なプロセスではなく、樹脂マトリックスの熱的性質、すなわちガラス転移温度にも影響を受けると考えられ、見掛上、構造回復を呈する場合もある。

4. 4. 2 化学的構造変化のプロセス

赤外ATRスペクトル測定では、分子構造の変化を示す直接的な証拠は見出

されなかったものの、吸着された水分子が、樹脂中の酸素と水素結合している可能性が示唆された。この水素結合は、もともと存在する高分子間の水素結合を切断してガラス転移温度の低下をもたらすと考えられ、DSC測定の結果を支持している。ここで最も注目されるのは、処理Cで見られた2つのガラス転移温度の存在である。ガラス転移温度は、高分子の架橋度を反映するパラメータであり、2つのガラス転移温度は、そのまま、架橋度が異なる領域が存在することを示している。

エポキシ樹脂の化学的構造に関しては、従来の均一な無限高分子ネットワークではなく、相対的に低架橋密度の樹脂マトリックス中に高架橋密度の小さな領域が“浸されている”ような高分子ネットワーク⁽⁸⁾も考えられている。その様な化学的構造であれば、厳密には、ガラス転移温度が2つ存在しなければならない。しかしながら、Apicellaらが行ったエポキシ樹脂の温水浸漬による吸水劣化試験⁽⁸⁾では、ガラス転移温度は1つであり、なおかつ低下が認められない（これは、水分が樹脂マトリックス中ではなく、大部分が微小空隙に存在するとした論拠になっている）。

高分子ネットワークは樹脂の硬化条件に大きく依存し、必ずしもガラス転移温度が2つ測定されるとは限らないであろう。このことから、本実験では、すでに小規模ながら架橋密度の異なる領域が存在し、さらに吸水によってDSC（DDSC）曲線に反映される程度に顕在化したと考えられる。すなわち、表4-4から、2つのガラス転移温度は、未劣化試料のガラス転移温度を挟む形でスプリットしており、低温側が、水分の吸着によるガラス転移温度の低下（架橋密度の低下）、高温側は、高架橋密度領域の拡大（DSC測定におけるガラス転移温度の顕在化）によって生じたと考えられる。また、樹脂のダメージが、低架橋密度領域にあると仮定したApicellaらの指摘と矛盾するものではない。ガラス転移温度がスプリットした試料では、表4-1との比較から、樹脂-充填材の界面剥離を伴うものが多く、架橋密度の低下が界面近傍の樹脂マトリックスで、また高架橋密度領域の拡大が、相対的に界面から離れた樹脂マトリックスでそれぞれ起きている可能性が指摘される。

4. 4. 3 引張強度の低下に及ぼす物理的・化学的構造変化

これまでは主に、樹脂-充填材の界面剥離に関連する物理的・化学的構造変化のプロセスを追ってきたが、界面剥離の“瞬間”を物理的構造変化の開始とするならば、それに至る段階は構造変化として認識できない。しかしながら、少なくとも、剥離するまでには、界面で何等かの変化があったはずであり、すでに、架橋密度の低下が界面近傍の樹脂マトリックスで起きる可能性を指摘した。剥離に至る過程では、明らかに界面の密着力の低下が起きるため、こうした吸水による架橋密度の低下と相関があることは十分考えられる。界面の密着

力の低下が重要である理由は、図3-3に示したように、引張強度の急激な低下が、極めて初期の吸水段階（おおむね0.2%以下の吸水率）で始まり、SEM観察やSLAM観察、あるいは水銀ポロシメータ測定でも界面剥離を示す徴候が見出されないからである。

引張強度測定では、未劣化試料および劣化試料いずれも、充填材入りエポキシ樹脂にみられる脆性破壊もしくは小規模降伏を示したが、脆性材料の力学的強度は、内部や表面の欠陥の有無、あるいはこれらの大きさや分布の状態に極めて敏感である⁽⁹⁾。したがって、引張強度の急激な低下の最大要因は、試料の表面近傍における、樹脂-充填材界面の密着力の低下による欠陥の生成にあると考えられる。このような密着力の低下については、動的弾性率から評価すると、吸水によりほぼ無接着に近い状態⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾になり得ることや、充填材の引抜きが多く観察⁽¹²⁾されることなどを指摘した報告もある。

ところで、引張強度の吸水率依存性が大きく変化して屈曲点が生じる、0.2~0.4%の吸水率領域では何が起きているのであろうか。上記の欠陥生成過程において、吸水率依存性が急に弱くなることは、樹脂-充填材界面の密着強度が最低の状態に達したこと、すなわち試料の表面近傍で、最も影響の大きな欠陥である界面剥離が発生し始めたことを示唆する。表面および内部観察で、界面剥離を示す徴候が得られるのも、この吸水率領域からである。ただし、このときの、引張強度保持率は、アルミナ系充填材とシリカ系充填材で明らかに差があり、それぞれに同様な界面剥離が生じて、破壊の機構はやや異なると考えられる。エポキシ樹脂の破壊靱性に与える充填材粒子径の影響に関する実験によれば、クラックの伝搬過程において、樹脂-充填材界面が剥離しながら、部分的に歪みエネルギーの吸収が起きることが報告⁽¹³⁾されている。このことから、吸水により界面剥離した欠陥部近傍では、弱いながらも界面の密着性が依然として保持されている部分があり、そこで歪みエネルギーが吸収される可能性がある。すなわち、アルミナ系充填材とシリカ系充填材では、保持されている界面密着強度が異なり、結果的に吸収できる歪みエネルギーに差が生じて、両者に引張強度保持率の違いが現れたと推察される。

なお、表3-1に示したように、いずれの試料も屈曲点を越えて吸水しているが、乾燥による引張強度保持率の回復が難しいのは、試料表面近傍での界面剥離が不可逆的であることに起因しているためと考えられる。

4.5 まとめ

環境加速劣化処理を施したエポキシ樹脂試料について、SEM、水銀ポロシメータおよびSLAMによる物理的構造変化の観察、ならびにDSCおよび赤

外 A T R スペクトルによる化学的構造変化の分析を行った結果、以下の知見を得た。

- ① S E M 観察の結果、吸水によると思われる樹脂－充填材の界面剥離が検出された。また、その剥離によって生じた隙間は、おおよそで $0.1\mu\text{m}$ オーダ以下であった。
- ② 水銀ポロシメータ測定では、累積細孔容積、累積細孔比表面積の増加が認められた。増加した細孔のサイズは、その大部分が上記の隙間のサイズと一致したため、ポーラスな性状への変化は界面剥離に起因する可能性がある。
- ③ S L A M 観察では、超音波の減衰量が累積細孔容積、累積細孔比表面積と類似した経日変化を示しことから、試料中の超音波の波長を考慮して、弾性的に不均一なマイクロ領域（表面細孔や内部の界面剥離による隙間）が、3 次元的に多数発生したと考えられる。
- ④ D S C によるガラス転移温度 (T_g) 測定においては、未劣化状態での T_g を挟む形で T_g がスプリットする試料があった。これを界面剥離の検出結果と対応させると、架橋密度の低下が界面近傍の樹脂マトリックスで、また高架橋密度領域の拡大が、相対的に界面から離れた樹脂マトリックスでそれぞれ起きている可能性がある。
- ⑤ 赤外 A T R スペクトルの測定では、吸着された水分と樹脂中の酸素との水素結合の存在が示唆された。これにより高分子間の水素結合が切断され、架橋密度の低下がもたらされたと考えられる。
- ⑥ 引張強度保持率は、吸水率が $0.2\sim 0.4\%$ 以下で、試料表面近傍における樹脂－充填材界面の密着力とともに低下し、界面剥離が生じた後では、吸水率依存性が弱くなると考えられる。このときの引張強度保持率には、充填材依存があるが、その理由は、弱いながら密着性を保持している界面で吸収し得る歪みエネルギーの差によると推察される。

参考文献

- (1) 固体絶縁材料の界面効果調査専門委員会：「固体絶縁材料の界面効果」，電気学会技術報告，No. 488 （平 6）
- (2) R. Adler, A. Korpel and Desmares : “An Instrument for Making Surface Visible ” , IEEE Trans. Sonics and Ultrason. , Vol. 15, No. 3, pp. 157-161 （1968）
- (3) L. W. Kessler and D. E. Yuhas : “Acoustic Microscopy 1979” , Proc. IEEE, Vol. 67, No. 4, pp. 526-535 （1979）

- (4) M. Oishi, K. Noguchi and K. Murayama : "Measurement of Elastic Constants of Ceramics by Scanning Laser Acoustic Microscope" , JSME Int. J. Series I , Vol. 33, No. 1 pp. 96-100 (1990)
- (5) たとえば, 鶴田 : 応用光学 I , 培風館 (平 2)
- (6) M. Pavlovic, G. Baranovic and D. Lovrekovic : "Raman Study of The Bending Band of Water" , Spectrochimica Acta. , Vol. 47A , No. 7 pp. 897-906 (1991)
- (7) 熊澤・大石・十時 : 「電気絶縁用エポキシ樹脂の吸湿劣化とその評価」 電気学会論文誌、Vol. 112A, No. 4, pp. 321-327 (平 4)
- (8) L. Apicella, L. Nicolais, L. Centurioni and L. Egiziano : "The Effect of Water Sorption on Electrical, Mechanical and Thermal Properties of Organic Insulating Materials" , IEEE Int. Symposium Elect. Insul. Conf. Rec. , pp. 111-116 (1984)
- (9) D. G. S. Davies : "The Statistical Approach to Engineering Design in Ceramics" , Proc. Brit. Ceram. Soc. , Vol. 22, pp. 429-452 (1973)
- (10) 野村・日比・山下・大矢部 : 「エポキシモールド樹脂の力学的性質に対する吸水の影響 (その 1)」 , 平成 3 年電気学会全国大会, No. 355
- (11) 野村・日比・吉田・小島 : 「エポキシモールド樹脂の力学的性質に対する吸水の影響 (その 2)」 , 平成 3 年電気学会全国大会, No. 356
- (12) 臼井・中西・日比・山下 : 「エポキシモールド樹脂の力学的性質に対する吸水の影響」 , 平成 4 年電気学会全国大会, No. 336
- (13) Y. Nakamura, M. Yamaguchi, M. Okubo and T. Matsumoto : "Effect of Particle Size on The Fracture Toughness of Epoxy Resin Filled with Spherical Silica" , Polymer , Vol. 33, No. 16 , pp. 3415-3425 (1992)

第 5 章 直流および交流破壊特性に 及ぼす吸水の影響

5. 1 はじめに

吸水による電気絶縁性能の低下は、広い意味で水トリ劣化も含めるならば、高分子材料が出現して以来、絶えずつきまどってきた問題であり、著しく高電圧化が進んだ今日においても、未だ解放されていない。たとえば、電気絶縁用エポキシ樹脂に限ってみると、複合材料特有の誘電特性⁽¹⁾が、吸水による電気絶縁性能の低下機構をより複雑にし、解明へのアプローチを難しくしているのも事実である。

前章では主に物理的・化学的構造変化を、樹脂-充填材界面の状態変化ととらえて、種々の結果を統一的に説明することを試みた。少なくとも材料のマクロ的な構造変化が力学的性質に直接関与する現象をしばしば経験することもあり、前章においては、引張強度と樹脂-充填材界面の状態変化の関係を考察した。しかしながら、電気絶縁性能（絶縁破壊強度）の低下に対して、このような構造変化を直接リンクさせることはできない。なぜならば、絶縁破壊強度の低下には、熱破壊⁽²⁾を起こすためのエネルギー発生源（電源からみれば損失源）がその間に介在しなければならないからである。ここでは、直流および交流電圧印加時における電気絶縁性能の差に着目し、さらに前章で得られた樹脂-充填材界面の状態変化に関する結果を踏まえて、絶縁破壊に関与する熱エネルギーの発生源を実験的に考察した。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 試料

試料は、第 3 章の実験において、吸水による絶縁破壊強度の低下が顕著であった No. 1（シリカ充填グリシジルステル系エポキシ樹脂）、No. 2（アルミナ充填グリシジルステル系エポキシ樹脂）および No. 3（シリカ充填環状脂肪族系エポキシ樹脂）の 3 種類で、表 2-1 に示したものと同一である。各試料の形状は、すべて厚さ 2mm、1 辺 100mm の正方形角板である。

5. 2. 2 実験方法

試料には、あらかじめガラス転移温度以下の乾燥前処理（60℃ 雰囲気）に 10 日間保持）を施したのち、恒温水槽（東京理科機器製 NTT-1100）を用いて、温

水浸漬による吸水劣化処理を行った。温度条件は、エポキシブッシングの最高許容温度である90℃一定とした。また、吸水劣化処理中に適当な時間間隔を設けて、直流および交流破壊電圧、体積固有抵抗、誘電正接 ($\tan\delta$) を測定した。直流および交流破壊電圧の測定は、JIS K6911(1979) に準拠した電極(球-平板)を用い、1種-2号電気絶縁油中にて、試料が電圧印加後、平均10-20秒で破壊するように直流もしくは交流のランプ電圧(一定上昇率)を印加する短時間法により行った。絶縁破壊時の電圧は、試料と並列に接続された倍率器(中日電機製 RV-30YN)からの出力を、オシロスコープ(日立製 VC6100)で取込んだのち、これをGP-1B インターフェースを介してパーソナルコンピュータにストレージし、波形分析により求めた。体積固有抵抗は、導電性塗料(藤倉化成製 DOTITE D-550)を使用して、試料の両面にJIS K6911(1979) に準拠した電極を塗布したのち、室温にて直流500Vを印加し、それより30分経過したときの電流(電流検出抵抗両端の電圧)をデジタルマルチメータ(IWATSU製 VOAC7510)により測定して求めた。誘電正接 ($\tan\delta$) は、同じく導電性塗料を使用して、試料の両面にJIS K6911(1979) に準拠した電極を塗布したのち、室温にて交流500V_{r.m.s.}を印加し、高圧自動シェーリングブリッジ(総研製 DAC-HA-3)により測定した($\tan\delta$ および静電容量は同時測定)。なお、上記の測定を行う前に、電子天秤(A & D製 HA120M)を用いて各試料の重量を測定し、吸水劣化処理前後の重量変化から吸水率を求めた。

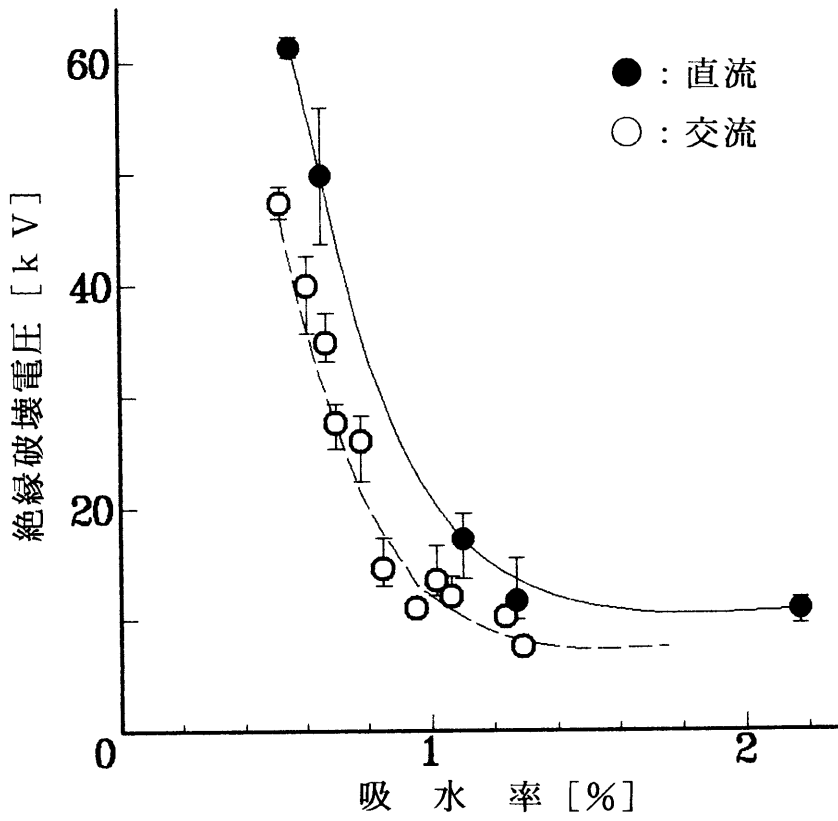
5. 3 実験結果

5. 3. 1 交流および直流破壊電圧の吸水率依存性

図5-1に、No.1からNo.3における交流および直流破壊電圧の吸水率依存性を示す。これらの吸水率は、前述のように当該測定試料のものであるため、第3章の図3-2に示した絶縁破壊強度保持率の吸水率依存性とはやや異なり、直接比較はできない。

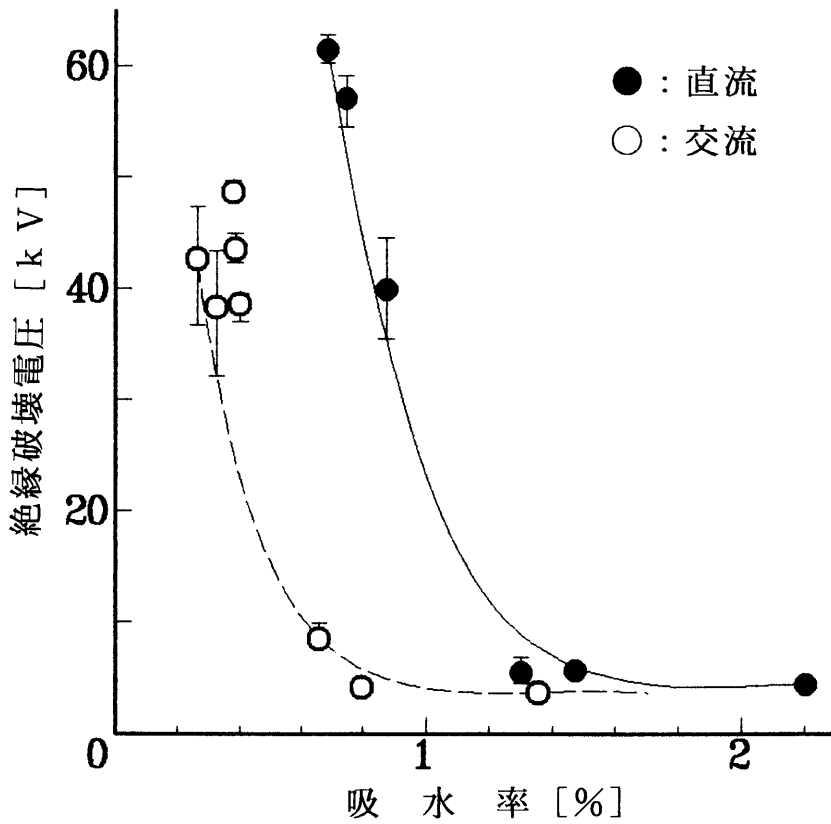
図から明らかなように、同一の吸水率で比較した場合、いずれの試料も交流破壊電圧(実効値)が直流破壊電圧を下回っているが、吸水が進むにつれて、両者の差は縮小し、最終的にはほぼ同じ破壊電圧の5~10kV程度に収束する。交流および直流破壊電圧は共に急激な低下を示すため、両者の差を厳密に比較することは難しいが、No.1およびNo.3では、おおむね10kV前後であるのに対し、No.2では交流破壊電圧が収束域に達しても、直流破壊電圧は依然として未劣化状態の水準にあり、最大で50kVを超える差が生じる。

一方、同一の吸水率で交流破壊電圧を比較すると、概略的に、No.1が最も高く、続いてNo.3、最も低い試料がNo.2となっている。また、直流破壊電圧を比



(a) 試料No.1

(a) specimen No.1

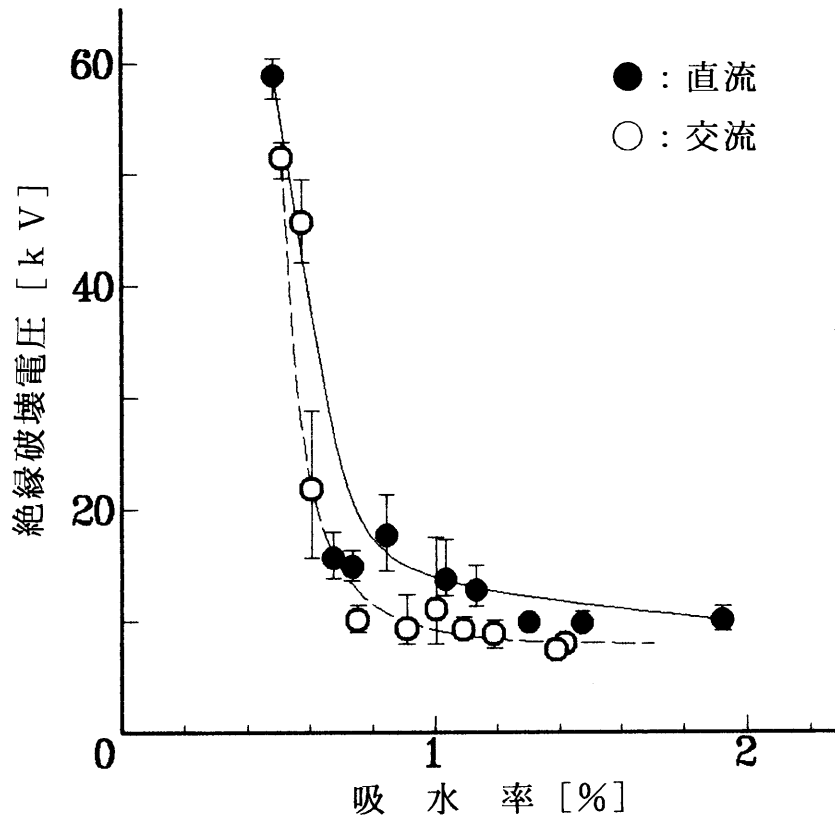


(b) 試料No.2

(b) specimen No.2

図5-1 直流および交流破壊電圧の吸水率依存性

Fig.5-1 Dependence of AC and DC breakdown voltage on water content.



(c) 試料No.3

(c) specimen No.3

図5-1 直流および交流破壊電圧の吸水率依存性

Fig.5-1 Dependence of AC and DC breakdown voltage on water content.

較すると、収束域に達するまでは、No. 2が最も高く、続いてNo. 1、最も低い試料がNo. 3となっている。

5. 3. 2 体積固有抵抗の吸水率依存性

図5-2に、No. 1からNo. 3における体積固有抵抗の吸水率依存性を示す。各試料における変化の様子は、いずれも類似している。すなわち、吸水率が1.5%前後に達するあいだに、体積固有抵抗はおおむね $1/10^7$ まで顕著に低下するものの、この吸水率を超えると低下の割合が急激に減少し、最終的に $10^{10}\Omega\text{cm}$ 程度に収束する。体積固有抵抗は、この場合も急激な低下を示すため、同一の吸水率で厳密に比較することは難しいが、直流破壊電圧が顕著に低下する1%前後の吸水率領域で比較すると、オーダ的にNo. 1はNo. 3の1~10倍程度、No. 2は同じくNo. 3の100~1000倍程度である。

5. 3. 3 誘電正接の吸水率依存性

図5-3に、No. 1からNo. 3における誘電正接 ($\tan\delta$) の吸水率依存性を示す。いずれの試料も $\tan\delta$ は吸水率とともに増加しているが、交流破壊電圧が顕著に低下する吸水率領域 (約0.5~1%) では、急増する傾向が見られる。とくにNo. 2では、その傾向が著しく、約0.8%以下の吸水率領域では、No. 1およびNo. 3と比較して最大4%程度の差があるが、この領域を超えると、No. 1と同程度の値になっている。なお、No. 3については、0.7%以上の吸水率領域で、 $\tan\delta$ が測定限界の18%超過したため、その挙動は不明であるが、 $\tan\delta$ の急増は劇的であったと考えられる。

5. 4 考 察

5. 4. 1 直流破壊電圧に与える吸水の影響

吸水した高分子材料の電気絶縁破壊強度は、体積固有抵抗 (ρ_v) および誘電損失率 (ϵ'') に依存し、これらをパラメータとして論じることができるが、Swanson らは、交流破壊電圧 V_b が、

$$V_b = A + B \cdot \log (\rho_v / \epsilon'') \dots\dots\dots (5-1)$$

A, B : 定 数

で表されることを指摘した⁽³⁾ (ただし19種類の高分子材料に基づく)。

(5-1)式によれば、直流では ϵ'' への寄与は導電損失のみであるから、実

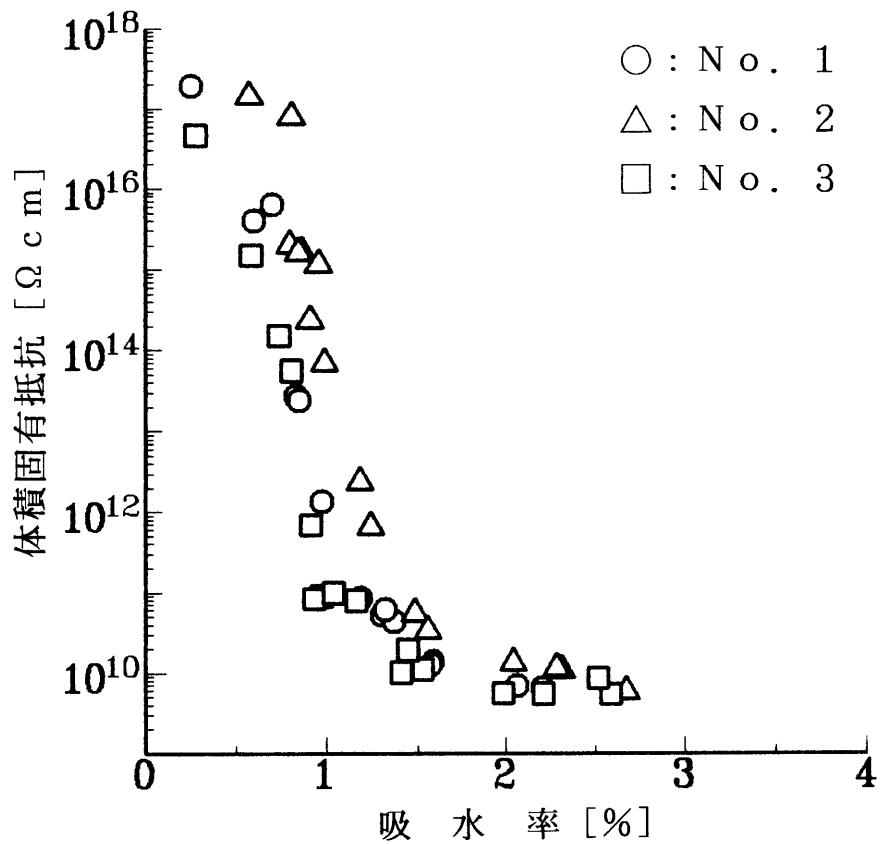


図5-2 体積固有抵抗の吸水率依存性

Fig.5-2 Dependence of volume resistivity on water content.

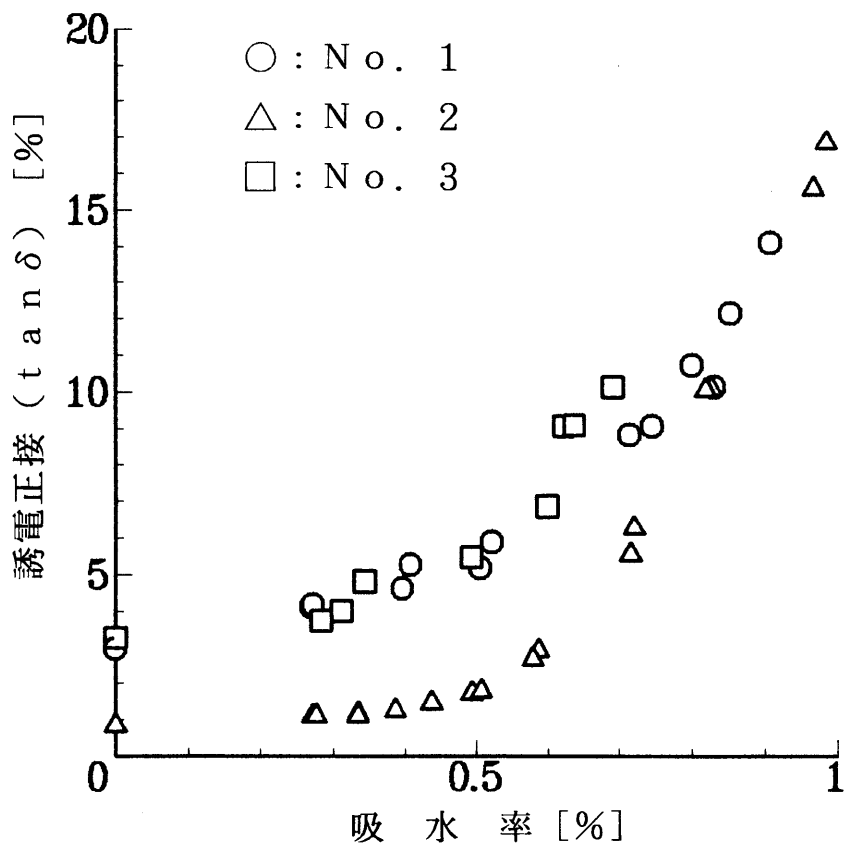


図5-3 誘電正接 (tanδ) の吸水率依存性

Fig.5-3 Dependence of loss tangent (tanδ) on water content.

質的に直流破壊電圧は、 ρ_v に大きく依存する。

吸水したエポキシ樹脂の絶縁破壊は、熱破壊によると考えられるが⁽²⁾、これは、 ρ_v の減少により、電界が最も強い部分あるいは ρ_v が局所的に低い部分でジュール熱がスポット的に発生して最弱点化することにより説明される。本研究において、同一吸水率で比較した直流破壊電圧の試料別の順位は、体積固有抵抗の場合と全く逆であり、こうした理論と矛盾しない。ただし、 ρ_v は、水分の拡散過程を考えると、平衡吸水率に達しない限り、ミクロ的には厚み方向に依存すると考えるのが妥当であろう。すなわち、試料の表面近傍では ρ_v の低下が速やかであり、内部では、かなりの時間差をもって低下し、結果的にこの部分によってジュール熱が制限される（直流破壊電圧が決定される）と考えられる。

一方、SEM観察の結果、試料表面近傍で最も顕著な樹脂-充填材界面の剥離が見られたNo. 2において、逆に最も高い直流破壊電圧を示したことは、このような物理的構造変化が、直流破壊電圧の低下に直接的には関与しないことを示唆する。ただし、ミクロ的な ρ_v の分布は、樹脂マトリックス中の水分の拡散状態に依存すると考えられるものの、すでに述べたように、樹脂-充填材界面の密着状態により、見掛上の拡散係数が増大する現象もあることから、界面の剥離が ρ_v の分布に影響を与える可能性はある。

エポキシ樹脂の電気伝導については、Schottky放出またはPoole-Frenkel効果（特定はできていない）により説明されているが⁽⁴⁾、とくに吸水による伝導機構の変化はないとされている。また、近年では、樹脂-充填材の界面における伝導機構も研究されている⁽⁵⁾。

5. 4. 2 交流破壊電圧に与える吸水の影響

第2章の図3-2および図3-3に示したように、交流破壊電圧の低下は、時経列的に引張強度の低下よりもやや遅れて始まる。さらに詳しく見てみると、引張強度の吸水率依存性が大きく変化する、いわゆる屈曲点近傍から、交流破壊電圧の低下が始まる傾向が強く現れている。前章で述べたように、屈曲点近傍では、樹脂-充填材界面の剥離が発生し始めることが示唆されたことから、交流破壊電圧の低下が、このような物理的構造変化と密接に関係することが十分に考えられる。

吸水した高分子材料の交流絶縁破壊電圧は、直流と同様に低周波域では(5-1)式の ρ_v に大きく依存するとの指摘⁽³⁾もあるが、本実験では図5-1に示したように、直流と交流の破壊電圧の差が顕著に現れており、とくにNo. 2においては、 ρ_v よりも ϵ'' の依存性が極めて強い。図5-4に、測定した静電容量および $\tan\delta$ から求めた比誘電損失率 ϵ_r'' の吸水率依存性を示す。No. 2が他と比較してやや小さい値であるものの大きな差異は認められない。 ϵ_r''

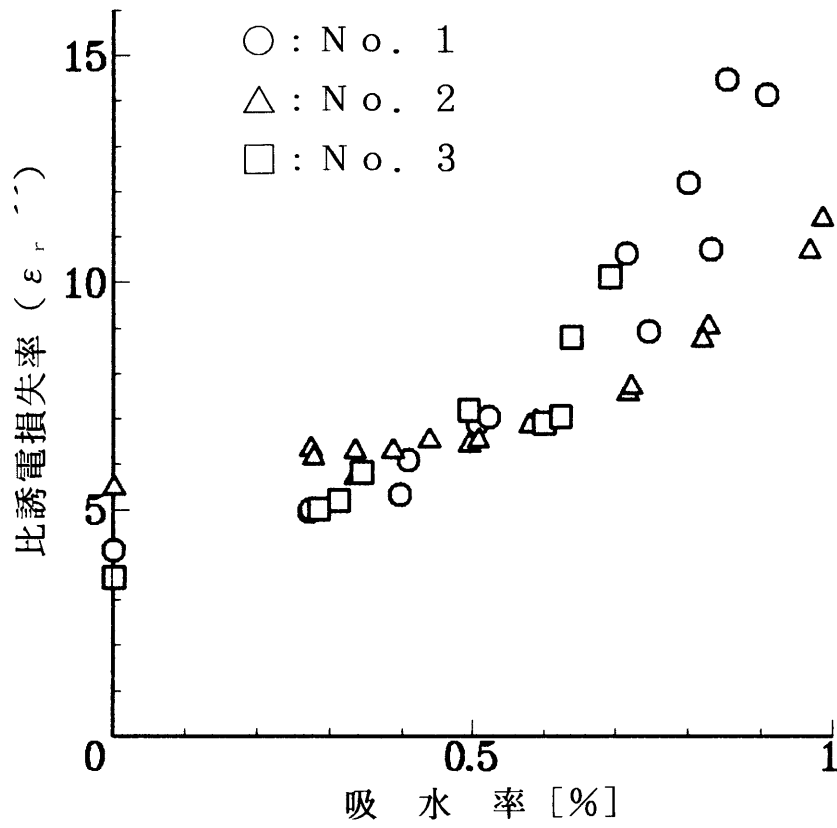


図5-4 比誘電損失率 (ϵ_r'') の吸水率依存性
 Fig. 5-4 Dependence of relative dielectric loss factor (ϵ_r'') on water content.

には導電損失（ジュール損失）も含まれるが、No. 2では ρ_v がNo. 1、No. 3よりかなり大きいことから推定して、 ϵ_r'' への寄与は分極損失が支配的であると考えられる。これらのことから、交流破壊電圧と直流破壊電圧の差は、樹脂-充填材界面の剥離に関係した分極損失の増大に起因する可能性が高い。事実、SEM観察で最も顕著な界面剥離が検出されたNo. 2において、交流破壊電圧と直流破壊電圧の差が最大となったことは注目すべき結果である。

複合絶縁材料（充填材入りエポキシ樹脂）の吸水による $\tan\delta$ の増加は、樹脂-充填材界面の誘電的性質に大きく依存する。これは、樹脂単体では、吸水しても $\tan\delta$ の増加はほとんど生じない⁽²⁾からである。樹脂-充填材に相互作用が無い場合には、一般に2層誘電体モデルにより誘電特性を論じることができるが、実験値が理論値よりも大きい場合があり、必ずしも2層誘電体モデルでは説明できない。門谷氏は、この現象を界面近傍における“異常樹脂層”の形成を仮定した3層誘電体モデル⁽⁶⁾⁽⁷⁾により説明している。異常樹脂層は、まず、エポキシ樹脂に吸収された水分と酸無水物との化合により-OH基を2個有する極性の強い遊離酸ができて界面に吸着され、さらにそれがエポキシ樹脂と化合してできると考えられている。また、その厚みはサブミクロンオーダーで、 $\tan\delta$ は樹脂マトリックスより1桁以上大きいと推定されている。一方、界面が剥離して空気層ができて $\tan\delta$ が上昇するとの報告⁽⁸⁾もあり、これは、静電容量にアンバランスが生じることで説明されている。

SEM観察の結果では、界面剥離層の厚み（隙間）は0.1 μm オーダー以下で、異常樹脂層の厚みと一致するほか、界面剥離層には水分が存在する可能性が示唆されている。したがって、異常樹脂層と充填材との間に、さらに水が存在する層（界面剥離層）がある4層誘電体モデルも考えられる。ただし、水分の拡散過程を考えると、 $\tan\delta$ (ϵ_r'') は、 ρ_v と同様に平衡吸水率に達しない限り、ミクロ的には厚み方向に依存すると思われる。そこで、試料表面近傍で界面が剥離した状態（ただし水分が充填されている）を仮定すると、その領域では界面剥離層と異常樹脂層の体積は同程度となり、3層誘電体モデルから類推して、試料表面近傍では極めて大きな $\tan\delta$ (ϵ_r'') になると予想される。これらから、吸水による交流破壊電圧について、つぎのプロセスを考えることができる。

- ① 吸水の進行により、異常樹脂層の厚みとともに $\tan\delta$ (ϵ_r'') が増加し、
- ② さらに界面剥離層が形成されると、それらが急増して、
- ③ 絶縁破壊のトリガとして作用する。

実際、Kärnerらの報告⁽²⁾では、充填材入り環状脂肪族系エポキシ樹脂の吸水による $\tan\delta$ 、 ϵ_r （ただし $\epsilon_r'' = \epsilon_r \tan\delta$ ϵ_r : 比誘電率）の急増は劇的である。なお、 ϵ_r'' に対する分極損失の寄与を議論するためには、吸水した試料の誘電分散をさらに調べる必要があるが、今後の課題としたい。

絶縁破壊時の熱挙動に関しては、乾燥させたエポキシ樹脂に交流電圧を印加した場合、界面ではなく、樹脂内部のミクロな不均一構造に起因した誘電損失により局部発熱が発生し、その部分で破壊が起きるとの報告⁽⁹⁾もある。しかしながら、吸水により界面剥離層が形成されるとすれば、その部分の ϵ_r'' が局所的に急増するため、一種のトリガとして作用することになり、結果的に最弱点箇所が界面に移行すると考えられる。また、この樹脂を乾燥させた場合には、 ϵ_r'' も急激に減少し、界面剥離層（ただし水分の充填は無い）は残るものの、最弱点箇所が再度移行して、絶縁破壊電圧が回復すると考えられる。なぜならば、直流破壊電圧の低下で述べたように、界面剥離そのものは、熱破壊にほとんど関与していないことが示されているからである。

5. 5 ま と め

温水浸漬により吸水劣化させた充填材入りエポキシ樹脂試料を用いて、交流および直流破壊電圧、ならびに誘電特性を調べた結果、以下の知見を得た。

- ① 直流破壊電圧の低下には、体積固有抵抗 (ρ_v) が大きく関与し、体積固有抵抗が小さい試料ほど直流破壊電圧が低い。また、樹脂-充填材界面の剥離そのものは、熱破壊にほとんど関与しない。
- ② 交流破壊電圧の低下は、樹脂-充填材界面の剥離が生じ始めた段階で発生する可能性が高い。さらに、同一の吸水率で比較すると、交流破壊電圧（実効値）は直流破壊電圧よりも低い。
- ③ 交流破壊電圧（実効値）と直流破壊電圧の差は、界面の剥離が顕著な試料ほど大きく、界面の剥離が分極損失の増大に直接的に関与している可能性がある。また、界面の剥離が顕著な試料では、比誘電損失率 (ϵ_r'') に対する分極損失の寄与が極めて大きことが考えられる。
- ④ 誘電正接 ($\tan\delta$) が大きい“異常樹脂層”と充填材との間に、さらに水が存在する層（界面剥離層）がある4層誘電体モデルを導入すると、試料表面近傍で、異常樹脂層と界面剥離層が同程度の体積となり、界面剥離によって、それらの領域の $\tan\delta$ (ϵ_r'') が急増する可能性がある。
- ⑤ 試料が平衡吸水率に達する以前においては、 ρ_v 、 ϵ_r'' はミクロ的に厚み方向に依存すると考えられ、直流破壊電圧は局所的に最も高い ρ_v （ジュール熱が制限される）に、また、交流破壊電圧は試料表面近傍の最も高い ϵ_r'' に依存すると推察される。
- ⑥ ϵ_r'' は、乾燥により減少すると考えられることから、交流破壊電圧は、界面の剥離状態が保持されても回復する。

参考文献

- (1) 電気学会通信教育会：誘電現象論，電気学会（昭48）
- (2) H. Kärner, U. Stietzel, M. Saure and W. Goltz: "Determination of Small Water Contents in Solid Organic Insulating Materials and The Influence of Moisture on The Dielectric Properties", CIGRE Rep., 15-02, pp.1-10 (1984)
- (3) 斉藤：「高分子材料の電気特性に及ぼす水分の影響」，絶縁材料研究会資料，EIM-76-54（昭51）
- (4) R. Lovell: "Decaying and Steady Currents in An Epoxy Polymer at High Electric Fields", J. Phys. D:Appl. Phys. Vol. 7, pp. 429-452 (1974)
- (5) A. Kawamoto, Y. Suzuoki, T. Ikejiri, T. Mizutani and M. Ieda: "Effects of Interface on Electrical Conduction in Epoxy Resin Composites", Proc. 3rd ICPADM, pp. 619-622 (1991)
- (6) 門谷：「複合材料の吸水特性」，電気学会論文誌，Vol. 99A, No. 5, pp. 207-212（昭54）
- (7) 門谷：「集成マイカ・エポキシ複合体の誘電率」電気学会論文誌，Vol. 102A, No. 2, pp. 96-101（昭57）
- (8) 門谷・佐藤・舟幡・加子：「マイカ絶縁コイルの $\tan\delta_0$ の考察」，電気学会論文誌，Vol. 99A, No. 5, pp. 213-218（昭54）
- (9) 萬屋・高須・斉藤・宮川・谷垣：「エポキシ樹脂の電圧印加時の発熱挙動」，平成2年電気学会全国大会，No. 343

第 6 章 総 括

6. 1 本研究により得られた知見

本研究では、地中配電用機器の固体絶縁材料として多く用いられるようになった充填材入りエポキシ樹脂が、実際に遭遇する高温・多湿の状態でのどのような劣化プロセスを辿るのか、また、電気的および力学的特性がどのようなメカニズムによって変化するのか、種々の実験結果から総合的に考察した。

以下に、本研究により得られた知見等を列挙する。

6. 1. 1 環境加速劣化（第 2 章）

地中配電用機器に実際に使用されている代表的なエポキシ樹脂 5 種類（グリシジルエステル系 2 種類、環状脂肪族系 1 種類、エピビス系 2 種類で、充填材はシリカもしくはアルミナ）のテストピースを試料とし、これらに環境加速劣化を施すための条件設定に関する基本的な考え方を以下のとおり示した。

- ① 地中管路内の温度上昇により、配電ケーブルの常時の運転電流が、地中配電用機器の定格電流の 70% 程度以下に抑制されてしまうため、定格電流運転状態は、将来、機器が遭遇するかも知れない最も過酷な条件と考えることができる。また、定格電流運転状態では、エポキシブッシングの上昇温度は、最高許容温度の 90℃ よりも約 30℃ 低い。
- ② 樹脂中の水分の拡散理論から、エポキシブッシングの最高許容温度近傍の温・湿度雰囲気は、常時の運転状態および定格電流運転状態における温・湿度雰囲気に対し、十分な加速性を付与し得る環境である。
- ③ 湿度については、乾燥状態、通常状態、多湿状態の影響を個別に評価するため、それぞれの状態に 30%RH、60%RH、98%RH の相対湿度を対応させる。

6. 1. 2 吸水による絶縁破壊強度と引張強度の変化（第 3 章）

環境加速劣化により、電気絶縁用エポキシ樹脂の吸水率、絶縁破壊強度および引張強度の変化を調べた結果、以下の知見を得た。

- ① 吸水特性は、一般に Fick 則により定量化されるが、ガラス転移温度はもとより、樹脂・充填材のマイクロ界面での拡散の特異性にも影響を受けるため、その評価には、これらの要素も考慮する必要がある。
- ② 絶縁破壊強度の保持率は、吸水率がおおむね 0.3~0.6% となる領域で急激に低下し、最終的には 10~20% に収束する。
- ③ 引張強度の保持率は、0.2% 以下の吸水率領域で急激に低下し、さらに、

0.2~0.4%で吸水率依存性が大きく変化したのち、0.4%以上で緩やかに低下する（吸水率はいずれも概略値）。

- ④ 吸水率依存性が大きく変化する屈曲点近傍における引張強度の保持率は、充填材の種類に関係し、シリカ系充填材で約30%、アルミナ系充填材で約50~80%である。
- ⑤ 絶縁破壊強度の低下は、上記の屈曲点を越える吸水率領域で始まる傾向が強く、樹脂-充填材界面の状態変化が、ある種のトリガとして作用している可能性がある。
- ⑥ 真空乾燥処理による保持率の回復は、絶縁破壊強度が顕著であるが、引張強度については容易ではなく、不可逆な物理的・化学的構造変化が劣化に関与している可能性がある。

6. 1. 3 吸水による物理的・化学的構造変化（第4章）

環境加速劣化処理を施したエポキシ樹脂試料について、SEM、水銀ポロシメータおよびSLAMによる物理的構造変化の観察、ならびにDSCおよび赤外ATRスペクトルによる化学的構造変化の分析を行った結果、以下の知見を得た。

- ① SEM観察の結果、吸水によると思われる樹脂-充填材の界面剥離が検出された。また、その剥離によって生じた隙間は、おおよそで0.1 μ mオーダー以下であった。
- ② 水銀ポロシメータ測定では、累積細孔容積、累積細孔比表面積の増加が認められた。増加した細孔のサイズは、その大部分が上記の隙間のサイズと一致したため、ポーラスな性状への変化は界面剥離に起因する可能性がある。
- ③ SLAM観察では、超音波の減衰量が累積細孔容積、累積細孔比表面積と類似した経日変化を示すことから、試料中の超音波の波長を考慮して、弾性的に不均一なマイクロ領域（表面細孔や内部の界面剥離による隙間）が、3次的に多数発生したと考えられる。
- ④ DSCによるガラス転移温度（ T_g ）測定においては、未劣化態での T_g を挟む形で T_g がスプリットする試料があった。これを界面剥離の検出結果と対応させると、架橋密度の低下が界面近傍の樹脂マトリックスで、また高架橋密度領域の拡大が、相対的に界面から離れた樹脂マトリックスでそれぞれ起きている可能性がある。
- ⑤ 赤外ATRスペクトルの測定では、吸着された水分と樹脂中の酸素との水素結合の存在が示唆された。これにより高分子間の水素結合が切断され、架橋密度の低下がもたらされたと考えられる。
- ⑥ 引張強度保持率は、吸水率が0.2~0.4%以下で、試料表面近傍における樹

脂-充填材界面の密着力とともに低下し、界面剥離が生じた後では、吸水率依存性が弱くなると考えられる。このときの引張強度保持率には、充填材依存があるが、その理由は、弱いながら密着性を保持している界面で吸収し得る歪みエネルギーの差によると推察される。

6. 1. 4 直流および交流破壊特性に及ぼす吸水の影響（第5章）

温水浸漬により吸水劣化させた充填材入りエポキシ樹脂試料を用いて、交流および直流破壊電圧、ならびに誘電特性を調べた結果、以下の知見を得た。

- ① 直流破壊電圧の低下には、体積固有抵抗 (ρ_v) が大きく関与し、体積固有抵抗が小さい試料ほど直流破壊電圧が低い。また、樹脂-充填材界面の剥離そのものは、熱破壊にほとんど関与しない。
- ② 交流破壊電圧の低下は、樹脂-充填材界面の剥離が生じ始めた段階で発生する可能性が高い。さらに、同一の吸水率で比較すると、交流破壊電圧（実効値）は直流破壊電圧よりも低い。
- ③ 交流破壊電圧（実効値）と直流破壊電圧の差は、界面の剥離が顕著な試料ほど大きく、界面の剥離が分極損失の増大に直接的に関与している可能性がある。また、界面の剥離が顕著な試料では、比誘電損失率 (ϵ_r'') に対する分極損失の寄与が極めて大きことが考えられる。
- ④ 誘電正接 ($\tan\delta$) が大きい“異常樹脂層”と充填材との間に、さらに水が存在する層（界面剥離層）がある4層誘電体モデルを導入すると、試料表面近傍で、異常樹脂層と界面剥離層が同程度の体積となり、界面剥離によって、それらの領域の $\tan\delta$ (ϵ_r'') が急増する可能性がある。
- ⑤ 試料が平衡吸水率に達する以前においては、 ρ_v 、 ϵ_r'' はミクロ的に厚み方向に依存すると考えられ、直流破壊電圧は局所的に最も高い ρ_v （ジュール熱が制限される）に、また、交流破壊電圧は試料表面近傍の最も高い ϵ_r'' に依存すると推察される。
- ⑥ ϵ_r'' は、乾燥により減少すると考えられることから、交流破壊電圧は、界面の剥離状態が保持されても回復する。

6. 2 本研究の工学的意義

本研究における工学上の意義は、以下のとおりである。

- ① 電気絶縁用エポキシ樹脂の吸水プロセスは、樹脂-充填材の界面の密着状態のほか、設定されたガラス転移温度にも影響を受ける（吸水劣化の寿命に影響する）可能性が示された。このことは、添加剤の使用に重要な示唆を与えるものと考えられる。

- ② 複合材料の性能を左右する界面現象のうち、最も基本的かつ重要な吸水による樹脂－充填材界面の剥離を直接的および間接的に確認した。さらに、その大きさも把握できたことは、今後の界面現象の解明に寄与するものと考えられる。
- ③ 吸水による引張強度の低下挙動は、その初期においては樹脂－充填材の組合せに依存しないが、さらに吸水が進むと、充填材依存性が顕著に現れることが示された。これまで、吸水による力学特性の低下は、界面密着強度に依存した単一の劣化ステージにより説明されたきたが、本研究では複数の劣化ステージが存在することを提案した。
- ④ 直流破壊電圧は、吸水により体積固有抵抗とともに低下するものの、交流破壊電圧は、必ずしも体積固有抵抗には依存せず、樹脂－充填材界面の剥離に大きく影響を受けることを示した。これまでは、体積固有抵抗の減少に関連したジュール損失の増大が支配的とも考えられてきたが、樹脂－充填材界面の剥離に起因する物理的構造変化が、熱破壊プロセスに直接関与する実験的事実を提示した点で、その意義は大きいと考える。
- ⑤ 試料表面近傍における樹脂－充填材界面の剥離は、誘電損失率 (ϵ'') の著しい増大を引き起こす可能性があり、交流破壊電圧を決定する重要な因子になり得ることを示した。界面剥離層の存在は、従来の3層誘電体モデルをさらに発展させた4層誘電体モデルの提唱を促すものであり、複合誘電体におけるマイクロ界面の現象解明に寄与すると考える。

6. 3 今後の課題と展望

6. 3. 1 今後の課題

本研究では、電気絶縁用エポキシ樹脂の基本的な性能として、絶縁破壊強度と引張強度を取上げ、それらが、吸水による種々の状態変化にどのように関わるのか、多面的なアプローチにより、包括的に説明することを試みた。実際、複合材料の様々な特性に対して、ある種の異常性に直面したとき、大きな困難を伴うことなく、界面効果（現象）であろうと推察することも多い。しかしながら、それをモデル化して実証することは容易ではなく、多面的なアプローチを試みた最大の理由もここにあるわけである。勿論、全体を網羅しているわけではなく、さらに解明しなければならない課題も多い。たとえば、

- 材料の吸水過程において、破壊電圧を決定する体積固有抵抗や誘電損失率の厚み方向依存性の評価
- 交流破壊電圧に直接関与する誘電損失率 (ϵ'') の増大と界面剥離層の生成をリンクさせる実験モデルの確立

・ 誘電損失率への分極損失の寄与に関する評価
などである。

材料の選定に着目した場合、本論文では触れなかったが、耐トラッキング性の評価試験結果では、グリシジルエステル系および環状脂肪族系が優れており、吸水劣化が緩慢であったエピビス系とは逆の性能を有していることが判明している。屋外での使用を視野に入れるならば、これらの両立が不可欠である。少なくとも、吸水劣化がシラン処理により抑制されることから、グリシジルエステル系や環状脂肪族系エポキシ樹脂に、シラン処理シリカを充填する方法が一般的になりつつあるが、必ずしもシラン処理が万全ではないことは、すでに述べたとおりである（とくに、腐食防止のためSF₆ガス開閉器に多用されるアルミナ系充填材の表面処理が課題である）。こうした界面処理方法の確立あるいは最適化を図るためには、本研究で取上げたように、破壊電圧（寿命）を決定し得る界面効果・現象の解明が、優先されるべきであろうと考える。

6. 3. 2 複合加速劣化と今後の展望

本研究の最終的な目的は、地中配電用機器の長期信頼性の評価あるいは寿命推定にある。機器の寿命が絶縁材料の寿命と等価であると考えても良いことは、日常経験するところである。したがって、これまでの単一劣化モードからさらに発展させた複合劣化モードにおける長期性能の把握が重要になる。そのためには、少なくとも課電可能な試料を用いなければならないが、すでに、SF₆ガスを封入した模擬開閉器にエポキシブッシングを装着し、電圧加速および高温・多湿の環境加速を同時に施して、複合劣化を開始している。複合劣化エポキシブッシングの解体によって得られる種々の実験・観察結果は、これまでのテストピースによるもの（ほかに、40℃, 98%RH、60℃, 98%RHにおける吸水劣化データも蓄積している）と相互に比較が可能であり、実際の機器における劣化プロセスがある程度予測可能な状態になりつつあるほか、劣化診断の方向性も徐々に明らかになってきている。今後、現場で使用された地中配電用機器に関するデータ等を集積しながら、長期信頼性の評価や寿命推定について検討を行っていくが、これにより、複合加速劣化手法に関する一つのメニューを提供できれば、本研究は、極めて貴重な成果につながっていくと考えている。

以 上

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり、終始懇篤なご指導・ご鞭撻を賜りました岐阜大学教授の有馬泉先生に衷心より感謝申し上げます。

また、終始有益なるご討論・ご指導をいただきました同大学教授の渡辺貞司先生、ならびに同大学助教授の高木伸之先生に深く感謝申し上げます。さらに、修士課程時代の恩師でもあります同大学教授の清水宏晏先生には、とくに分光学的見地からご討論・ご指導をいただき、深く感謝申し上げます。

本研究の実験において、多大なる協力をいただきました岐阜大学大学院博士前期課程の加藤充博氏（現日立製作所）、同都築律統氏（現日立製作所）、同吉田朋正氏（現トヨタ自動車）、同2年の山本貴志氏、同1年の錦見淳一氏、田中伸行氏ほか、有馬研究室の皆様にご心から感謝いたします。また、岐阜大学工学部4年の梶原誠氏（現任天堂）、同大学院博士前期課程1年の内田敦士氏、ほか、清水研究室の皆様にご心から感謝いたします。

本研究は、中部電力株式会社技術開発本部電力技術研究所における研究テーマの一環として遂行されたもので、3年間にわたりご高配を賜りました技術開発本部長の大脇洋氏、技術顧問の家田正之先生（名古屋大学名誉教授）、前技術開発本部長の太田宏次氏（現取締役副社長）をはじめ、技術開発本部の皆様にご心から感謝申し上げます。また、電力技術研究所長の小林勇氏、同副所長の上山仁夫氏（電力担当部長兼任）、前所長の小杉久夫氏（現中部冷熱）、前副所長の鈴木整爾氏（現中部プラントサービス）、元副所長の石木芳徳氏（現テクノ中部）、流通担当部長の渡辺誠氏、前電力担当部長の大橋義夫氏（現名古屋支店工務部長）、絶縁グループ長の川島孝雄氏、前絶縁グループ長の平田宜弘氏（現岐阜支店担当副部長）をはじめ、電力技術研究所の皆様にご心から感謝申し上げます。

最後になりましたが、第1編において、試料の提供ならびに有益なる討論を重ねていただいた、矢崎電線株式会社の谷恒夫氏、橋詰俊成氏（工博）をはじめ、関係各位にご心から感謝申し上げます。また、第2編において、膨大な試料数に上る試験・測定にご協力をいただくとともに、有益なる討論を重ねていただいた、株式会社東レリサーチセンターの十時稔氏（理博）、大石学氏をはじめ、関係各位にご心から感謝申し上げます。

研究業績

1. 学 会 誌

題 目	発行年月	掲 載 誌	著 者
電気絶縁用エポキシ樹脂の吸湿劣化とその評価	平成4年4月	電気学会論文誌 Vol. 112A, No. 4 pp. 321-327	熊澤 孝夫 大石 学 十時 稔
High-humidity Deterioration and Internal Structure Change of Epoxy Resin for Electrical Insulation	1994年2月	IEEE Trans. Dielectrics and Elect. Insul. Vol. 1, No. 1, pp. 133-138	T. Kumazawa M. Oishi M. Todoki
水トリー劣化CVケーブルの直流成分電流発生機構に関する一考察	平成6年3月	電気学会論文誌 Vol. 114B, No. 3 pp. 317-321	熊澤 孝夫 加藤 充博 有馬 泉 渡辺 貞司 高木 伸之
水トリー劣化CVケーブルの直流成分電流発生機構に関する実験的考察	平成6年10月	電気学会論文誌 Vol. 114B, No. 10 pp. 988-993	熊澤 孝夫 都築 律統 有馬 泉 渡辺 貞司 高木 伸之

2. 国際会議

題 目	発表年月	予 稿 集	著 者
Development of flat by-pass cable best-suited for on-the-ground installation.	1991年6月 (France)	3rd Int. Conf. Polymer Insulated Power Cables (JICABLE'91) pp. 41-48	K. Futamatsu T. Kumazawa Y. Goto S. Hiyama K. kido T. Hagiwara

3. 口頭発表

- ① 第22回電気絶縁材料シンポジウム（平成2年）
「電気絶縁用エポキシ樹脂の劣化とその評価」
- ② 平成5年度電気学会電力・エネルギー部門大会（論文Ⅰ）
「水トリー劣化CVケーブルの直流成分電流発生機構に関する一考察」
- ③ 電気学会全国大会・電気学会電力・エネルギー部門大会（論文Ⅱ）
電気学会東海支部連合大会等23件

4. その他

- ① 平成2年度電気学会渋澤賞
- ② 平成5年度電気学会優秀論文発表賞