ボウ・タイ状水トリーの発生・進展に与える水分とイオン拡散の影響

正員 熊澤 孝夫* 正員 中川 渡**
正員 鶴丸 秀一**

Influence of Water and Ion Diffusion on Generation and Progress of Bow-tie Tree

Takao Kumazawa*, Member, Wataru Nakagawa**, Member, Hidekazu Tsurumaru**, Member

Bow-tie tree(BTT) generated from contaminant, *e.g.*, metal, carbon, amber(over cured resin) or void is a deterioration factor of XLPE cable. In particular, BTT in contact with inner or outer semi-conductive shield could significantly lower residual AC breakdown voltage of HV power cable. To evaluate influence of water and ion diffusion on generation and progress of BTT, we investigated relationship between water content of XLPE and the generation of BTT by various accelerated aging. The number of BTT in XLPE samples with accelerated aging under open condition, involving evaporation of water in which samples were immersed, was very large compared with closed condition. Furthermore, when samples were intermittently immersed in water, the number of BTT in samples was large compared with samples immersed continuously. In these experiments the generation of BTT seemed to have nothing to do with changes in water content before and after accelerated aging. Therefore, it was suggested that diffusion of ions rather than water in XLPE played an important role in the generation of BTT.

キーワード：CVケーブル，水トリー，ボウ・タイ状水トリー，劣化

Keywords：XLPE cable, water tree, bow-tie tree, deterioration

1. まえがき

乾式3層同時押し出し方式で製造されたCVケーブルの長期信頼性能は飛躍的に改善されたが⁽¹⁾，絶縁体中の微小な異物やボイド等を発生起点とするボウ・タイ状水トリー(以下，BTTと略記)は，今なお劣化要因として残っている⁽²⁾。特に内部または外部半導電層と接触しているBTTは，絶縁破壊電圧を著しく低下させることがあり⁽³⁾，特別高圧ケーブルにおいては重要な寿命決定因子となっている。

BTTの発生・進展メカニズムについては，架橋ポリエチレン(XLPE)中の水分量が無課電時の飽和水分量に達したときにBTTの発生数が急増するとして，水分の凝集・液化に基づいたモデルが提案されている⁽⁴⁾。“噴流説”とも呼ばれるこのモデルでは，XLPE中に飽和水蒸気として存在するガス状の水分が異物近傍の電界集中部で凝集・液化し，高圧力の噴流となって分子鎖切断に至ると考えられてい

る⁽⁴⁾。そのほかに，近年では水トリー劣化部においてカルボニル化合物等の酸化生成物が観測されており，不純物として存在する金属イオンの触媒作用によりXLPEが酸化・分子鎖切断に至るとする化学的な発生・進展機構も考えられている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

BTTは内・外導水トリーと異なり，その発生起点が絶縁体バルクに存在するため，必然的に水分やイオンの拡散機構が密接に関係する。一般に分子やイオンの種類が異なればその拡散プロファイルも異なることから，BTTの発生・進展に及ぼす水分やイオンの影響は，それらの拡散機構に関わるものと何らかの物理的もしくは化学的な反応に関わるものに分けて評価すべきであろう。このような観点から，すでに我々は水トリー中の無機不純物の挙動を詳しく調査することにより，特定の金属元素の異常な増減や同位体組成比の有意な変化を捉えた。そして，水トリーの発生・進展時に金属イオンが関与する未知の反応を伴っている可能性が示唆されることを報告した⁽⁷⁾。

そこで今回は，水分やイオンの拡散が及ぼす影響を評価するため，様々な手法を用いてそれらをXLPE試料内部に供給することにより，BTTの発生状況の違いを詳しく観察した。さらに上述の未知反応が存在する場合，金属イオンの拡散がこれを律速(制限)するモデルについて検討した。

* 中部電力(株)技術開発本部 電力技術研究所
〒459-8522 名古屋市長区大高町字北関山 20-1
Chubu Electric Power Co.,Inc. Electric Power R&D Center
20-1, Kitasekiyama Ohdaka, Midori-ku, Nagoya 459-8522

** タツタ電線(株)
〒578-8585 東大阪市岩田町 2-3-1
Tatsuta Electric Wire&Cable Co.,Ltd.
2-3-1, Iwata-cho, Higashi-Osaka 578-8585

2. 実験方法

〈2・1〉 試料 CVケーブルの絶縁体に混入する可能性がある微小異物の一つに金属（導体金属の粉体等）がある。今回は入手が容易な工業用の銅粉を用いてこれを模擬し、BTTの発生核とした。表1に銅粉の大きさと形状を示す。銅粉はほぼ球形で、平均直径は $30.7\mu\text{m}$ である。小型ミキサーと熱ロールにより、この銅粉をXLPE中に500ppm添加および混練し、図1に示す形状のサンドイッチシートをプレス成型により作製した。架橋剤の分解残渣ならびに水分を取り除くため、全ての試料に予め熱処理（90℃雰囲気にて48時間放置）を施し、初期水分量が5ppm未満になるように調整した。その後、一部の試料については所定の吸水処理（80℃の温水に5時間浸漬）を施し、初期水分量を50～100ppmの範囲で調整した。

〈2・2〉 開放系課電と密閉系課電 BTTの発生・進展に及ぼす試料へのイオン供給の影響について調べるため、開放系と密閉系の2つのシステムを用いて試料（初期水分

量は全て5ppm未満に調整）に課電し、両者のBTT発生状況を比較した。

開放系課電については図2に示すように、SUS製ウォーターバスに水道水を注入し試料を浸漬した。この方法では課電中に水道水の蒸発・揮散が起きるため（水道水の減量分は適宜補給）、溶存している無機不純物（イオン）が徐々に濃縮される。密閉系課電については図3に示すように、セパラルビーカー内に水道水を注入して試料を浸漬したのちセパラルカバーを被せた。これを水道水で満たしたSUS製ウォーターバス内にセットした。この方法は水道水の蒸発・揮散が起きないため、無機不純物の濃度をほぼ一定に保つことができる。

開放系課電、密閉系課電ともにウォーターバス内の水道水を60℃に保持しながら、試料に2,400Hz、2kV/mmの電界を240時間印加した。なお、図2および図3では電極配置がやや異なるが、試料内部の電界分布はほぼ同じと考えられる。

〈2・3〉 間欠浸漬課電と連続浸漬課電 BTTの発生・進展に及ぼす試料への水分供給の影響について調べるため、間欠的もしくは連続的に水分供給が可能なシステムを

表1 BTT発生核

Table 1. Size and shape of core in test sample.

Core	Particle size (μm)	Content (ppm)	Particle density (N/mm^3)	Note
Copper powder	7~116* (Median D.: 30.7)	500	11.3	Shape: Spheroid

* Laser scattering particle-size/ -distribution analyzer

図1 試料形状

Fig. 1. Construction of XLPE sample for accelerated aging.

図2 電極配置（開放系課電）

Fig. 2. Configuration of aging test under open condition.

図3 浸漬条件(密閉系課電)

Fig. 3. Configuration of aging test under closed condition.

用いて試料に課電し、両者の BTT 発生状況を比較した。

課電は間欠浸漬および連続浸漬のほか、参考として気中放置（密封なしおよび密封あり）の各条件で行った。試料形状を図 4 に示す。試料(a)は連続浸漬、間欠浸漬および気中放置（密封なし）に用いたもので、浸漬条件によらず印

図 4 試料形状

Fig. 4. Construction of sample for accelerated aging.

図 5 試料と電極配置

Fig. 5. Configuration of samples and electrodes.

図 6 BTT 観察用試料片の採取方法

Fig. 6. Collecting method of sample for BTT observation.

加電界を同一とするため、図 1 の試料に接地電極として表面に導電性ペーストを塗布した。試料(b)は気中放置（密封あり）に用いたもので、内部の水分が揮散しないよう試料(a)をベースにアルミ箔、ビニールテープおよびエポキシ樹脂（厚さ約 3mm）を用いて 3 層の密封処理を施した。

連続浸漬については、図 2 に示した開放系課電の方法を用いた。間欠浸漬については、図 5 に示すようにタイマー機能を付加した自動制御電動ジャッキを用いてウォータースタックを上下に移動させ、浸漬状態および気中状態を 24 時間ずつ交互に繰り返すようにセットした。同図において、間欠浸漬と気中放置は接地電極が電線にて直接接地されており、浸漬水を介して接地される常時浸漬と異なる。しかしながら、いずれの試料も表面の導電性ペーストと内部の半導電性電極との間に分担される電圧は印加電圧にほぼ等しいため、試料内部の電界分布は実質的に同じになると考えられる。

浸漬水はすべて水道水とし、各試料に 2,400Hz, 2kV/mm の電界を 240 時間もしくは 480 時間印加した。なお、課電期間中の水温は 18~23℃、気温は 15~26℃、湿度は 28~72%RH であった。

〈2・4〉 試料の観察 図 6 に BTT 観察用試料片の採取方法を示す。まず、BTT 発生部分(平等電界部)から観察体積が一定(約 1020mm³)になるように切り出し、これを 0.5mm 厚にスライスしたのち、クリスタルバイオレット溶液で煮沸染色した。この試料片について、光学顕微鏡により 100 μm 以上の BTT を観察した。試料の水分量はカルフィッシャー法により測定した。

3. 結果および考察

〈3・1〉 開放系と密閉系の比較 図 7 に観察した BTT の一例を示す。確認された BTT は、全て電界の方向とほぼ平行に進展していた。BTT が発生した核と未発生の核では、

図 7 銅粉から発生した BTT の例（開放系課電）

Fig. 7. A sample of BTT generated from copper powder under open condition. E : Direction of electric field.

図8 発生核の大きさと BTT の伸びの関係(開放系)

Fig. 8. Relation between BTT core size and BTT length in aging samples.

図9 発生核の大きさと BTT の伸びの関係(密閉系)

Fig. 9. Relation between BTT core size and BTT length in aging samples.

表2 BTT の発生概況と試料の水分量

Table 2. Number and maximum length of BTT and water content before and after aging.

Aging condition	Water content		Number of cores (N/mm ³)	BTT		
	Before (ppm)	After (ppm)		Number (N)	Generating ratio (%)	Max. length (μm)
Open	<5	59	11.3	1167	10.1	600
Closed	<5	56		56	0.49	520

Observed sample volume: 1020mm³, Observed BTT length: $\geq 100 \mu\text{m}$

見かけ上の違いはない。

図8および図9に、それぞれ開放系課電および密閉系課電にて発生したBTTの核の大きさと伸びの関係を示す。また、水分量の測定結果ならびにBTTの発生概況を表2に示す。これらの図から、開放系課電では密閉系課電と比べてBTTの最大伸びは同程度であるものの、発生数は著しく増加していることがわかる。これをBTTの発生総数で比較すると、表2より約20(=1167/56)倍の増加となっている。

ところで240時間後における試料の水分量は、開放系課電で59ppm、密閉系課電で56ppmであり、ほとんど差が見られない。いずれの試料も課電前においては5ppm未満

に調整されていることから、BTTの発生数の違いを課電前後の水分量の変化によってキャラクタライズするのは困難である。したがって従来から提唱されている発生・進展機構の1つである“噴流説”では、これらの実験結果の解釈に矛盾が生じることになる。

〈3・2〉 間欠浸漬と連続浸漬の比較 表3に間欠浸漬課電、連続浸漬課電および気中課電(参考)におけるBTTの発生状況をまとめて示した。また、一例として図10～図12に、それぞれ間欠浸漬課電(初期水分量:61ppm)、連続浸漬課電(同:59ppm)および気中課電(同:53ppm、密封処理なし)により発生したBTTの核のサイズと伸びの関係を示す。なお、連続浸漬課電については浸漬部分の観察データを用いた。これらの図を比較すると、BTTの発生総数は

間欠浸漬課電>連続浸漬課電>>気中課電

の順で増加していることがわかる。

一方、課電前後の水分量の変化に着目すると、間欠浸漬においては初期水分量が5ppm未満の試料では吸水が進行し、同じく61ppmおよび50ppmの試料では脱水が進行している。このような初期水分量に依存した吸水または脱水の進行は、連続浸漬においても見られるが、間欠浸漬と比較すると概して吸水は速く(脱水は遅く)なっている。したがって試料内部の水分の濃度分布は試料毎に大きく異なると考えられるが、観察されたBTTの空間分布には特徴的な偏在が全く見られず、結果としてこれら2つの分布を関連づけることはできなかった。

気中放置の場合には間欠浸漬と酷似した脱水が見られるものの、BTTの発生数は極端に少なくなっている。なお、密封処理の有無による水分量の違いはほとんどなく、この処理に対する実効性は認められなかった。

以上の結果から、本実験においてもBTTの発生数の違いを課電前後の水分量の変化、あるいは水分の濃度分布によってキャラクタライズするのは困難である。

〈3・3〉 無機不純物の影響 これまでの実験結果を総合すると、試料中の水分量の増減はBTTの発生を支配する重要なファクターとは考えにくい。すなわち、水分自体は不純物イオンの生成に不可欠であるが、その拡散についてはBTTの発生・進展に対する直接的かつ明確な関与が認められない。ゆえに可能性として挙げられるのは、試料および浸漬水(水道水)に含まれる無機不純物である。そこで、浸漬水に含まれる幾つかの無機元素について定量分析を行ってみた。表4に、開放系課電および密閉系課電における浸漬水中の無機元素の定量分析結果を示す。開放系課電では課電終了後に3～4倍(濃度で数ppm～数十ppm)の顕著な濃度上昇が起きているが(Siを除く)、これは浸漬水の蒸発と補給の繰り返しによって、無機元素が時間とともに濃縮されていったためと考えられる。他方、密閉系課電では数ppm以下の僅かな濃度低下が見られるが(Siを除く)、これは系内の無機元素の絶対量は変化しないものの、その一部が試料中に拡散したためと考えられる。

表 3 水分供給状況別の銅粉混入試料の BTT 発生状況と水分量 (観察体積 : 1020mm³, 観察 BTT 長 : 100 μ m 以上)
 Table 3. Characteristics of generating BTT and water content in XLPE including copper powder under various aging conditions.

Immersing condition		Water content (ppm)				Generating number		Generating ratio		Maximum length	
		240h		480h							
		Before	After aging	Before	After aging	240h	480h	240h	480h	240h	480h
Intermittent immersing in water at room temperature		<5	<5	<5	7	61	77	0.53	0.67	340	460
		61	15	50	<5	28	58	0.24	0.50	440	310
Continuous immersing in water at room temperature		<5	In air * 25	<5	In air * <5	11	10	0.095	0.087	290	210
			In water 31		In water 5	6	42	0.052	0.36	235	420
		59	In air * <5	70	In air * 5	4	33	0.035	0.29	240	240
			In water 15		In water 16	12	51	0.10	0.44	200	380
Without immersing	*1	<5	<5	<5	<5	0	0	0	0	—	—
	*2	52	<5	51	<5	0	0	0	0	—	—
	*1	53	15	52	<5	0	18	0	0.16	—	260

*1: Without prevention against moisture volatilization. *2: With prevention against moisture volatilization.

* In air: Just upper section of water surface

Observed sample volume : 1020mm³, Observed BTT length : $\geq 100\mu\text{m}$

図 10 発生核の大きさと BTT の伸びの関係(間欠浸漬)
 Fig. 10. Relation between BTT core size and BTT length in aging samples with intermittent immersing. Initial water content: 61ppm.

図 12 発生核の大きさと BTT の伸びの関係(気中)
 Fig. 12. Relation between BTT core size and BTT length in aging samples without immersing. Initial water content: 53ppm.

図 11 発生核の大きさと BTT の伸びの関係(連続浸漬)
 Fig. 11. Relation between BTT core size and BTT length in aging samples with continuous immersing. Initial water content: 59ppm.

表 4 課電前後における水道水中の無機元素定量分析結果

Table 4. Analytical results of inorganic elements in tap water before and after aging.

Aging condition	Element	Concentration(ppm)					
		Mg	Si	Ca	Zn	Na	K
	Minimum limit of determination	0.005	0.01	0.01	0.05	0.5	2.0
Open	Before	2.1	7.3	14	0.1	13	2.3
	After	6.3	3.2	39	0.4	47	8.6
Closed	Before	2.2	3.3	12.4	0.1	15.1	3.0
	After	1.8	4.8	9.7	—	9.5	2.3

Method of analysis : ICP atomic emission spectrochemical analysis

Bao ら⁽⁸⁾の実験によると、ポリエチレンフィルム中のカチオン (Ca^{2+}) の拡散速度は水溶液の濃度とともに増加するが、その関係は線形ではなく、例えば濃度を 10 倍にした場合 10~15%増加する。したがって開放系課電においては、XLPE 中のカチオンの拡散速度は密閉系課電よりも数%以上は速かったと推察される。

高分子絶縁材料中のイオンの拡散に関しては、その半径や質量あるいは電界依存性等の報告^{(8)~(10)}はあるものの、過去から詳しく研究されている水分の拡散と比べると、依然として不明な点も多い。基本的には水分と同様にイオンの拡散機構も化学ポテンシャルの差に基づいて説明されるが、両者の振る舞いには明らかに異なる点もある。例えば気中放置状態では、試料の脱水・乾燥は起きても自発的な脱イオンは生じない。こうした事実を踏まえると、試料中のカチオンの拡散機構は以下のように考えることができる。

(1) 間欠浸漬および連続浸漬においては試料の浸漬時に化学ポテンシャルの差（濃度勾配）が生じるため、これが主な駆動力となってカチオンは方向性を持った運動をする→BTT の発生・進展

(2) この化学ポテンシャルの差は時間とともに減少し、最終的には平衡状態に達して方向性を持たない運動（どの方向にも等しい確率で変位するランダムな熱運動）に収斂する→発生・進展の鈍化または停止

(3) 間欠浸漬においては化学ポテンシャルの差が減少（消失）しにくく、結果としてカチオンは方向性を持った運動を持続しやすい→発生・進展の促進

(4) 気中放置においては化学ポテンシャルがマクロ的に平坦となるため、前処理によって取り込まれたカチオンは方向性を持たない運動をする→発生・進展の抑制

以上の考察から BTT の発生・進展には、①XLPE 内部の無機不純物（カチオン）が方向性を持った運動をしており、②その運動がある程度持続するような環境が必要と考えら

れる。このようなカチオンの運動は粒子の流れ (flow) として、例えば物質の燃焼を支える空気の流れのようなイメージで捉えることができる。周知のように、物質の燃焼が持続するには酸素分子の方向性を持った運動すなわち対流が不可欠であるが、対流が生じない（酸素分子がランダムに熱運動する）無重量状態では燃焼が持続しない。すでに我々は水トリー中の無機不純物（金属イオン）の挙動に関する詳しい調査を行い、質量数が特殊な関係にある元素の異常な増減が見られること、一部の元素の同位体組成比が自然界のものと有意にずれていることなどを報告⁽⁹⁾した。これは、水トリーの発生・進展時に金属イオンが関与する未知の反応を伴っていることを示唆している。図 13 は、この様子を金属イオンの拡散と関連づけて模式的に示したものである。仮に何らかの反応が存在するならば、前述の考察からその生起確率（断面積）は金属イオンがランダムな運動をしているよりも、同図に示すように方向性を持った運動をしているほうが大きいと考えられる。また、高周波電界下で金属イオンが激しく揺動している場合はさらに大きくなる可能性もある。今後、電界下における XLPE 中の金属イオンの役割が解明できれば、いわゆる周波数加速性の理論的な裏付けにつながるかも知れない。

4. あとがき

C V ケーブルの劣化要因であるボウ・タイ状水トリー (BTT) の発生・進展について、XLPE 中の水分やイオンの拡散が及ぼす影響を実験的に評価した。得られた主な知見は以下のとおりである。

(1) XLPE 試料を浸漬した水溶液（水道水）が蒸発・揮散する開放系課電と蒸発・揮散しない密閉系課電においては、前者で BTT の発生が顕著であった。

(2) 水溶液浸漬の連続性に関しては、
間欠浸漬課電 > 連続浸漬課電 >> 気中課電
の順で BTT の発生が顕著であった。

(3) 課電前後における XLPE 試料の水分量の変化により、BTT の発生数の違いをキャラクタライズするのは困難であった。

(4) BTT の発生には、XLPE 内部の無機不純物（カチオン）が方向性を持った運動をしており、その運動がある程度持続するような環境が必要と考えられた。

最後に、本実験でご協力頂いた元タツタ電線株式会社の伊達 博氏に感謝いたします。

(平成 16 年 10 月 21 日受付, 平成 17 年 4 月 22 日再受付)

図 13 イオンの拡散に伴う BTT の発生

Fig. 13. BTT generation due to ion diffusion.

文 献

- (1) 畑 良輔:「電力ケーブル技術の変遷」, 電学誌, Vol.121, No.2, pp.123-126 (2001-2)
- (2) 絶縁材料・インパルストリーニ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)-ボウタイ状水トリー」, 電気学会技術報告, I 部, No.134 (1982)
- (3) T. Hashizume, C. Shinoda, K. Nakamura, M. Hotta, and T. Tani: "Influence of Bow-tie Trees on Residual AC Breakdown Voltage of

Dry-Cured XLPE Power Cables under Immersed Accelerated Aging Test", *T. IEE Japan*, Vol.114-A, No.3, pp.258-266 (1994-3) (in Japanese)

橋詰俊成・篠田千春・中村和成・堀田昌弘・谷 恒夫：「浸水課電下における乾式架橋ポリエチレンケーブルの残存破壊電圧特性に及ぼすボウ・タイ状水トリーの影響」，電学論A，114，3，pp.258-266 (1994-3)

- (4) S. Kuma, K. Soma, and H. Sakaguchi: "Generation Mechanism of Bow-tie Trees and Development of their Suppression Method", *T. IEE Japan*, Vol.103-A, No.10, pp.45-52 (1983-10) (in Japanese)
限 彰二・杵謙一郎・坂口春典：「ボウタイ状水トリーの発生機構とその抑止」，電学論A，103，10，pp.45-52 (1983-10)
- (5) H. Ohno, G. Katsuta, I. Kajiki, K. Kato, Y. Sakaguchi, and G. Tanimoto: "A Study on Electrical Deterioration and Quality Control of XLPE Cable", Proc. 4th Annual Conf. Power & Energy Society, IEE Japan, No.44 (1993-8) (in Japanese)
大野博伸・勝田銀造・加治木勇・加藤賢司・坂口義則・谷本 元：「C V ケーブルの絶縁劣化と品質管理に関する一考察」，平成5年電気学会電力・エネルギー部門大会，No.44 (1993-8)
- (6) Z. Fan, H. Miyata, I. Fujimoto, and T. Niwa: "Relation between Oxidation ability of Various Ion and Growth of Water Trees", The Papers of Technical Meeting on Dielectrics and Electrical Insulation, IEE Japan, DEI-97-57 (1997)
- (7) T. Kumazawa, W. Nakagawa, and H. Tsurumaru: "A Syudy on Behavior of Inorganic Impurities in Water-tree", *IEEEJ Trans. FM*, Vol.124, No.9, pp.827-836 (2004-9) (in Japanese)
熊澤孝夫・中川 渡・鶴丸秀一：「水トリー中の無機不純物の挙動に関する一考察」，電学論A，124，9，pp.827-836 (2004-9)
- (8) T. Bao and J. Tanaka: "The Diffusion of Ions in Polyethylene", Proc. 3rd ICPADM, Vol.1, pp.236-239 (1991)
- (9) R. Patsch, M. Ortoft, and J.Tanaka: "Hydration of Ions ·How does it Influence Water Treeing?", Proc. 5th ICPADM, Vol.1, pp.410-413 (1997)
- (10) 大野博伸・戸谷 敦・西本美穂子・会田二三夫・藤原靖隆：「水トリー進展への不純物イオンの影響」，平成6年電気学会全国大会，No.398 (1994)

熊 澤 孝 夫

(正員) 1958年6月26日生。1983年3月岐阜大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月中部電力(株)入社。現在，同社電力技術研究所にて高分子絶縁材料の劣化様相解明や電力ケーブル・機器の劣化診断に関する研究に従事。1995年3月岐阜大学大学院工学研究科博士後期課程修了。工学博士。日本原子力学会員。

中 川 渡

(正員) 1948年8月10日生。1972年3月大阪大学基礎工学部卒業。同年4月タツタ電線(株)入社。主として，高分子絶縁材料を用いた電力ケーブルの改良・開発と絶縁劣化に関する研究に従事，現在に至る。

鶴 丸 秀 一

(正員) 1947年2月2日生。1969年3月同志社大学工学部工業化学学科卒業。同年4月タツタ電線(株)入社。主として，電力ケーブルの開発改良，高分子材料の劣化に関する研究に従事，現在に至る。