電子線照射架橋ポリエチレンの熱刺激 電流特性

正員 花井 節 (昭和電線)
 正員 相原 貢 (昭和電線)
 正員 会田 二三夫 (昭和電線)
 正員 塩野 武男 (昭和電線)

1. ま え が き

電子線による照射架橋方式は、架橋ポリエチレン絶縁電線の工業的な製造方法の一つとして有用であり、広く用いられている。しかし、照射時に絶縁体中に蓄積される空間電荷の影響について議論されている例はほとんどない。

そこで著者らは、電子線照射による蓄積電荷がケーブル性能に及ぼす影響を詳細に把握することが必要と考え、検討を行なった。その結果、照射による空間電荷の交流破壊に及ぼす影響を熱刺激電流 (Thermally Stimulated Current; TSC) を用いると有益な知見が得られることがわかったので報告する。

2. 電子線照射架橋について

電子線照射によるポリエチレン (PE) の架橋原理について解説する。図1に示すように、未照射の PE は二次元構造をとっている〔(a)図〕。PE に電子線を照射すると PE の炭素と水素の結合が切れ、ラジカルを生成する〔(b)図〕。そのとき水素ラジカルは近くの PE 中の水素を引き抜き水素分子となる。残った PE のラジカルどうしが結合し、いわゆる架橋を行ない、分子構造が三次元構造となる〔(c)図〕。このような機構により、PE は架橋され耐熱性、耐薬品性などが向上することになる。

現在、PE の架橋には種々の架橋方式が採用されている。各エネルギーコストを比較すると被覆物の厚さが薄い領域では、電子線照射架橋方式は極めて有効な手段であると言われている。

一般に、電子線をプラスチック材料に照射する場合、均一度は照射される物体の形状、厚さが重要な因子となる。電子線の透過深さは、それを発生させる加速器の能力および物質の比重により決まる。比重1の物質中に照射した場合の透過深さと物質中の相対的エネルギー損失(吸収線量)との関係を図2に示す⁽¹⁾⁽²⁾。比重が ρ なる物質の場合は、図2の横軸(透過能力)を $1/\rho$ 倍すればよい。

図1 電子線照射架橋の模式図

Fig. 1. Illustration of crosslinking of polyethylene by electron beam radiation.

図2 電子線の透過能力

Fig. 2. Transparency of electron beam for polyethylene.

Thermally Stimulated Current of Crosslinked Polyethylene by Electron Beam Irradiation. By Misao Hanai, Member, Mitsugu Aihara, Member, Fumio Aida, Member & Takeo Shiono, Member (Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd.).

花井 節: 正員, 昭和電線電纜(株)
 相原 貢: 正員, 昭和電線電纜(株)
 会田二三夫: 正員, 昭和電線電纜(株)
 塩野武男: 正員, 昭和電線電纜(株)

図 3 リヒテンベルグ放電の一例

Fig. 3. Richtenberg figures in crosslinked polyethylene.

従って、透過深さの能力よりも厚い物質に電子線を照射すると電子が物質中に捕えられ、負の電荷が蓄積される。また、相当量の電荷が内部に蓄積されると、リヒテンベルグ放電が生じることが知られている⁽³⁾⁽⁴⁾(図3参照)。

このような放電が絶縁体内に生じた場合は、耐電圧特性が低下するのはもちろんであるが、リヒテンベルグ放電が生じていなくても、電子線の絶縁体中への透過深さが加速器の透過能力を越えるような厚さの絶縁体では、相当量の電荷が蓄積されていることが予想される。

これまでも PE の電気的性質に与える放射線の効果については、特に電気伝導を明らかにする目的で活発に研究されてきた⁽¹⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。最近では、高分子中にはキャリアに対する各種のトラップが存在し、これが電気伝導に対して重要な役割を果たすことが明らかになってきている⁽⁷⁾。ところが、PE の電子線照射架橋時の残留電荷と耐電圧特性を詳細に扱った例はまだまだない。

絶縁体中の残留電荷を調べる方法には、(i)ラジオアイソトープトレーサ技術、(ii)表面電荷計による電荷の測定、(iii)熱刺激電流の測定、(iv)熱発光の測定〔以上は参考文献(8)〕および(v)ダストフィギュア⁽⁹⁾などがある。

(i)の手法は可塑性ポリ塩化ビニルにラジオアイソトープでラベルしたイオン性不純物を可塑剤、安定剤と共にドライブレンドして、通電後 GM 管で分布を測定したものである。(ii)は添加剤入りポリエチレンまたは架橋ポリエチレンで注入電荷の極性と電界強度を測定したものである。(iii)は TSC 測定であり、トラップされた電荷を昇温時の熱エネルギーの注入によ

り、自由に解放し電流として検出するものであり、PE シートだけでなく架橋ポリエチレンケーブルについても研究されている。この方法によれば、注入電荷の総量と電荷注入の平均距離を求めることができる。(iv)は主として低温(77 K)での電子トラップ状態を、昇温時の発光を観測して調べるものである。(v)は鉛丹とイオウの粉末を混合し、これを電荷の残存している絶縁体断面に振りかけ、断面上の電荷の分布を赤色と黄色の像として捕えるものである。

以上の方法の中で熱刺激電流の測定が一番取扱いやすく、得られる情報が豊富で精度も良い。

そこで、0.5 MeV の加速器にて照射架橋した電線を用い、交流破壊電圧および熱刺激電流を測定し、その相関性を検討した。

3. 照射による交流破壊電圧の変化

〈3・1〉 試料 ポリエチレン(PE, 比重 0.92)絶縁厚の異なる(0.4~1.85 mm)電線6種類を用いた。照射条件は 0.5 MeV, 25 mA であり、照射線量はすべて 15 Mrad とした。照射方法は両面照射法を利用し、電線の絶縁体に均一に照射した。

〈3・2〉 交流破壊電圧(AC BDV)測定法 破壊試験は常温で行ない、まず 7 kV を 5 分間課電し、以後 1 kV/min の昇圧で行なった。

〈3・3〉 結果 絶縁厚の異なる電線について、電子線照射前後の AC BDV を図4に示し、破壊孔の一例を図5に示した。

図4より電子線照射架橋を行なうと、AC BDV は若干低下するようである。特に、使用した加速器(0.5 MV)の電子線透過能力を超える絶縁厚 1.55 mm 以上の電線では極端な低下が認められた。

図 4 照射架橋が交流破壊に及ぼす影響

Fig. 4. Influence of radiation crosslinking on AC breakdown voltage of XLPE.

(a) 照射ケーブルの破壊孔の例
(絶縁厚 1.55 mm の電線)

(b) オリジナルケーブルの破壊孔の例
(絶縁厚 1.3 mm の電線)

図 5 破壊孔の一例

Fig. 5. AC breakdown hole.

また図 5 より、絶縁厚 1.55 mm の照射電線の破壊孔〔(a)図〕には破壊孔にほぼ垂直に大きなトリーが発生し、未照射電線の破壊孔〔(b)図〕とは明らかに様相が異なっていることがわかる。このとき、絶縁厚 1.55 mm 以上の電線にリヒテンベルグ放電のこん跡は認められなかった。

図 5 (a) は図 3 に示したリヒテンベルグ放電のものと比較的似ている。このことから、照射による電荷の蓄積が何らかの形で耐圧低下をもたらしているものと考え、TSC による蓄積電荷の測定を行なった。

4. 照射による TSC 変化

〈4.1〉 試料 絶縁厚 1.55 mm、有効長 1.4 m の電線を用いた。

〈4.2〉 TSC 測定法 TSC の測定回路を図 6 に示す。導体と外部しゃへいのアルミはくを微小電流計を通して接続し、必要に応じてコレクティング電圧を印加した。室温から 150°C まで 1.6°C/min の速度で加熱昇温を行ない、回路に流れる電流を記録した。

〈4.3〉 結果 照射および未照射電線の TSC を図 7 に示す。照射電線には 40°C 近傍に TSC のピークがあり、このピークは未照射電線にはない。更に、照射電線を一度 TSC を測定し冷却後、再度測定を行なうとピークは完全に消滅していた。これらの結果より、照射時に絶縁体中に注入された電子が空間電荷として残留していることが推察された。

さきに述べた交流耐圧の低下に、この空間電荷がどのような形で関与しているかを検討するため、照射前後に熱処理を行なった試料につき TSC と交流破壊電圧を測定した。

図 6 TSC 測定回路概要(ケーブル)

Fig. 6. TSC measuring circuit for a model cable.

図 7 照射電線の TSC (熱処理なし)

Fig. 7. TSC of polyethylene model cable crosslinked by radiation (without thermal treatment).

5. 熱処理による TSC と交流耐圧の変化

絶縁体中に残留する電荷を去除するため予備加熱処理を行ない、高温下で照射する方法（予熱後照射）および照射後に熱処理を行なう方法（照射後加熱）の二つの加熱処理方法を検討した。用いた電線は絶縁厚 1.55 mm のものを用いた。

〈5・1〉 予熱後照射 通常、電子線照射を行なう場合、照射室内の温度は室温である。しかし、ここでは 90℃ の恒温槽にて 24 時間加熱した電線を標準線速表に従って照射した。照射室入口で絶縁体表面の温度は約 60℃ であり、出口では約 40℃ であった。なお、導体は接地した。

このような照射電線について求めた TSC、および AC BDV を図 8 および表 1 に示す。

図 8 より、TSC は常温電線とはピークの位置や電流の大きさは若干異なるが、未照射電線に見られないピークがあり、更に同一試料を冷却後再度測定すると、そのピークが消滅していることがわかる。また表 1 より、予熱後照射電線の AC BDV は常温照射ケーブルとほとんど差がないことがわかる。

これらの結果より、今回行なった予熱条件では電荷の蓄積を防ぐことはできず、空間電荷が形成され交流耐圧は向上されなかったと考えられる。

〈5・2〉 照射後加熱 照射後加熱処理した実施例を表 2 に示した。また 100℃ 30 分および 150℃ 30 分熱処理を行なった電線の TSC を図 9 に示した。

これらより、100℃ 30 分の加熱処理では、照射電線

図 8 予熱後照射電線の TSC

Fig. 8. TSC of polyethylene model cable crosslinked by radiation after thermal treatment.

表 1 予熱後照射電線の AC BDV

Table 1. AC breakdown voltage of model cables after radiation.

試 料	AC BDV (kV)
常温照射ケーブル	8
予熱後照射したケーブル	8~10

表 2 各種熱処理条件*と AC BDV

Table 2. AC breakdown voltage due to various thermal treatment conditions.

No.	照射ケーブル試料	熱 処 理 条 件			AC BDV** (kV)
		加熱方法	加熱条件	絶縁体外部しゃへい	
1	常温照射ケーブル	赤外線ランプ	100℃, 30分	導電塗料 + アルミはく	8
2		"	100℃, 5分	"	8
3		恒温槽	100℃, 30分	"	8~9
4		赤外線ランプ	150℃, 30分	"	32

*: 熱処理時、導体・絶縁体外側両者を短絡接地

** : 未照射ケーブル 50 kV, 照射ケーブル未処理 8 kV

図 9 照射後加熱処理電線の TSC

Fig. 9. TSC of poeethylene model cable thermally treated after crosslinking by radiation.

に特有の TSC ピークを示し、交流耐圧の回復も認められなかった。しかし、150℃ 30 分の熱処理を行なうと TSC ピークは完全に消滅し、交流耐圧も未照射電線の水準にまで回復した。つまり、照射により耐圧が低下した電線でも絶縁体の融点を越える加熱を行なうことにより、耐圧特性は照射前の水準に回復することがわかった。

以上のことから絶縁厚 1.55 mm の電線に 0.5 MV の電子線を照射した場合に生ずる交流耐圧特性の低下は、あらかじめ絶縁体内に発生した永久劣化（例えば、リヒテンベルグ放電）に起因するのではなく、残留電荷による電界の変わいの影響であるとするほうが考えやすい。その理由として、

- ① 加熱処理により、耐圧が回復すると共に TSC ピークも消滅している。
- ② リヒテンベルグ放電が観察されなかった。

ことなどが挙げられる。

6. 考 察

照射による注入電子が残留電荷として絶縁体中に存在し、耐圧特性に影響を及ぼしていると思われるの

図 10 種々のコレクティング電圧における TSC の変化

Fig. 10. Variations of TSC due to collecting voltages.

図 11 コレクティング電圧と電荷量の関係

Fig. 11. Charges of TSC vs. collecting voltages characteristics.

で、その電荷量とそれによって電極表面に形成された電界の強さにつき考察した。

電荷量とその平均存在深さを推定する手段として、TSC 測定時にコレクティング電圧 (V_c) を印加し、このときの TSC ピーク面積と V_c の関係から算出する方法がある⁽¹⁰⁾が、本論文もこの方法を用いて推定した。

絶縁厚 1.55 mm, 常温照射電線を試料とし、 V_c を変化させて測定した TSC 曲線を図 10 に示す。これより電荷量を求め、 V_c との関係を示したものが図 11 である。ここで電荷量は高温側で零とならないため、115°C で線を引き、ここまでの囲まれた面積から算出している。試料中に存在する電荷の総量 Q は、 V_c が正および負の飽和電荷量 Q_1 , Q_2 より

$$Q = Q_1 + Q_2$$

図 11 より

$$Q_1 = 1.6 \times 10^{-6} \text{ C}$$

$$Q_2 = 0.7 \times 10^{-6} \text{ C}$$

であるから、

$$Q = 2.3 \times 10^{-6} \text{ C}$$

が得られる。単位長さあたりの残留電荷量 q は

$$q = 1.64 \times 10^{-6} \text{ C/m}$$

となる。

次に、平均存在深さ $\bar{x}$ (絶縁体外側よりの距離) は

$$\frac{Q_1(t)}{Q(t)} = \frac{1}{d} \frac{\int_0^d x \rho(x, t) dx}{\int_0^d \rho(x, t) dx} = \frac{1}{d} \bar{x}(t)$$

ただし、 d = 絶縁体厚 (mm), t : 時間
で計算できる⁽¹⁰⁾。これにより計算すると $\bar{x} = 1.08 \text{ mm}$ となる。

以上の結果から、照射により外部から注入された電荷は導体の近くに存在しており、0.5 MeV の電子線の透過能力とほぼ一致していると言える。

ここで、残留電子が導体上に電荷を誘起し、これが作る電界をガウスの定理を用いて試算すると

$$E = q/\epsilon \approx 30 \text{ kV/mm}$$

となる。未照射の試料の平均破壊ストレスは、図 4 より約 45 kV/mm (波高値換算) であり、照射した試料では絶縁厚 1.55 mm のとき約 15 kV/mm (波高値換算) に低下している。

以上より、照射の有無による平均破壊ストレスの差は、残留電子による誘起電界に一致しており、電子線照射による交流耐圧低下の原因は、照射により絶縁体内に残留した電子が導体表面上、ないしはその近傍に電界を誘起し、これが交流電界に重畳したためと考えられる。

次に、PE シートを用い、蓄積電荷の検討を行なった。2mm 厚のプレス成型シートを 0.5 MeV の加速器にて 10 Mrad 照射し、TSC を測定した⁽¹¹⁾。測定条件は〈4・2〉節と同様である。

図 12 に測定回路および結果を示す。照射シートには 40°C 近傍よりピークが見られるが、未照射シートおよび照射シートを一度測定後、再度測定を行なうとピークはない。これらの結果から電線の場合と同様、PE シート中にも照射時に注入された電子が空間電荷として残留していることが確認された。

そこで、結晶化度の異なる各種 PE を用い、同様の手法により照射したシートの TSC をコレクティング電圧 570 V 印加して測定した。その一例を図 13 に示した。その結果、結晶化度が異なると TSC 面積の

図 12 照射 PE の TSC (シート)

Fig. 12. TSC of electron radiated polyethylene (film model).

図 13 結晶化度の異なる PE (照射後) の TSC

Fig. 13. TSC of polyethylenes with different crystallinities (after radiation).

図 14 PE 結晶化度と TSC 面積の関係

Fig. 14. Charges of TSC vs. crystallinities of polyethylene.

異なることがわかった (図 14)。つまり、結晶化度が高いと TSC 面積が大きくなる傾向が見られた。TSC 面積は蓄積電荷量と比例しているため、結晶化度が低いほど蓄積電荷量も少ないと言える。

更に、図 15 に TSC ピークと差動走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter; DSC) ピークとの

図 15 TSC ピークと DSC ピークの関係

Fig. 15. Relation between TSC peak and DSC peak.

関係を示した。この図より DSC のピークと TSC のピークが良い一致を示している。つまり、結晶が融解すると共に TSC のピークも増加していることがわかる。

以上より、PE 中に注入された電子は結晶-非晶界面、または結晶中にトラップされているものと考えられる⁽¹²⁾。

7. ま と め

電子線照射架橋を行なった電線およびシート試料の交流耐圧特性、熱刺激電流 (TSC) 特性測定の結果から、幾つかの興味ある知見が得られた。

(1) 照射架橋電線、照射シートの TSC には照射による電子注入に起因すると思われるピークが認められ、残留電荷が存在することが確認された。

(2) 照射により電線の耐圧特性が大きく低下することがあるが、これは加速器の電子線透過能力を越えた場合である。絶縁体中に透過しきれない電子が存在し、その残留電荷による誘起電界が破壊電圧を低下させていることが考えられる。従って、照射架橋 PE 電線製造の場合には残留電荷を生じないような適切な条件の選定が必須である。

(3) 交流破壊電圧が大幅に低下している電線でも、材料の融点以上で加熱処理を行なうことにより、耐圧特性を回復させることができる。

(4) 結晶化度の低い PE は蓄積電荷が少なく、耐圧特性の良いことが期待できる。

(昭和 58 年 11 月 24 日受付)

文 献

- (1) 篠原・柏原: 放射線と高分子 (昭 43) 桐書店
- (2) 坂本・水沢・柏木・谷口: 「電子線照射装置の工業利用の現状と動向」, 日新電機技報, 25, 2 (昭 55)
- (3) 光井・曾禰・堀井・島山: 「有機絶縁材料中への高エネルギー電子線照射による放電図形」, 電学誌, 90, 2532 (昭 45-12)
- (4) 上杉・上原: 「電線への照射応用」, 電気学会絶縁材料研究, EIM-75, 23 (昭 50)
- (5) 電気学会技術報告, 第 74 号 (昭 41); 第 79 号 (昭 42)
- (6) 矢作・篠原・森: 「 γ 線および電子線被曝下のポリエチレン, テフロン絶縁抵抗」, 電学誌, 83, 292 (昭 38)
- (7) 中村・沢・水谷・家田: 「 γ 線照射ポリエチレンの熱刺激電流」, 電学論 A, 94, 477 (昭 49-11)
- (8) 矢作: 「直流絶縁材料と試験法の諸問題」, 電学誌, 95, 425 (昭 50-5)
- (9) 安藤, 他: 電気学会絶縁材料研究, EIM-76-49 (昭 51)
- (10) 日野・山下: 「熱刺激電流による絶縁膜への注入電荷と注入距離の測定」, 電学論 A, 95, 79 (昭 50-2)
- (11) 相原・会田・塩野: 「電子線照射ポリエチレンの熱刺激電流」, 電気学会絶縁材料研究, EIM-82-78 (昭 57)
- (12) 家田・鈴置・水谷: 「高分子材料のキャリヤトラップ」, 高分子学会論文集, 36, 671 (昭 54-10)