UDC 621.315.616.9.015.5: 620.193.91

論文

47 A-41

窒素中の部分放電による絶縁材料の劣化

日立製作所 津久井 勤

日立製作所 加子泰彦

1. ま え が き

電力機器の大容量化とこれに伴う絶縁の高電界化により、部分放電による絶縁劣化の問題は近年ますます重要視されるにいたった。これについてはすでに国内外で多くの研究がなされ、わが国でも昭和 36 年電気学会内に絶縁材料コロナ劣化専門委員会が設立され、以来、多くの成果が得られている。^{(1)~(3)}

委員会における研究は、主として空気中ふんい気におけるものであり、空気の 4/5 を占める窒素中ふんい気での検討はあまりなされていない。空気中のふんい気でも酸素が消費されると窒素中のふんい気となるので、この窒素中ふんい気での部分放電による材料の劣化現象を検討しておくことは、実用上、電力機器絶縁

層内に存在するボイド内放電による劣化現象を究明するうえで欠くことができない条件であると思われる。

ここでは、主としてポリエチレン試料を使って窒素純度の良いふんい気で部分放電により試料が破壊するまでの時間、すなわち、寿命を測定し空気中の寿命と比較するとともに、微量酸素を含むふんい気中の部分放電による発生ガスおよび重量変化を定量し、破壊に及ぼす微量酸素の影響を検討したので報告する。

2. 平行平板電極による絶縁材料の重量変化

〈2・1〉 実験の方法 絶縁材料の部分放電による重量変化を測定するため、IEC 法と呼ばれる第 1 図(a)に示す電極系⁽¹⁾を使用した。ガラスセルの材質は誘電損失が小さく、かつ化学的に安定なホウケイ酸ガラスを用い、印加電圧は安定な放電が起こる部分放電開始電圧の約 1.5 倍の 6kV を標準とした。

第 1 図(a)に示すように、このガラスセルの構造は A、B の試料をはり付け、A 試料(直接暴露)は部分放電による直接的影響を受け、B 試料(間接暴露)は部分放電でふんい気の変化した後のふんい気の影響を受ける。このガラスを第 1 図(b)に示す容器に入れ、五酸化リンによる乾燥ふんい気で実験した。試料は 0.05 mm 厚の中圧法ポリエチレンフィルムを使用した。また、第 3 章以下でも同じポリエチレンフィルムを使用した。

この容器は、空気中ならびに窒素中に 0.1~0.2% 程度の微量酸素を含む場合の実験に使用した。

第 1 図 材料の部分放電劣化装置 (平行平板電極)

Fig. 1. Testing apparatus for deterioration of insulating materials due to partial discharge. (Parallel electrodes)

Deterioration of Insulating Materials due to Partial Discharges in Nitrogen Gas. By T. TSUKUI, Member & Y. KAKO, Member (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.).
津久井 勤: 正員, 日立製作所日立研究所高電圧絶縁担当
加子泰彦: 正員, 日立製作所日立研究所, 高電圧絶縁担当

さらに高純度窒素中の実験には後述の第4図(b)に示すガラス電極系と同じ構造で、寸法のみ多少異なる電極系(試料 PE 0.05mm 厚, 40×90mm²)を使用した。この容器はセルと容器とを兼ね、密閉できると同時に内部には試料以外の有機物をなくすることができる特長をもっている。

なお、この場合の印加電圧は 7.5kV とした。以上の実験はすべて常温で行なった。

〈2・2〉 初期酸素濃度と試料の重量変化との関係

空気中ならびに窒素中の部分放電劣化による重量変化特性を第2図に示す。図に示す結果では、微量酸素が混入しているとむしろ重量減少速度が大きくなっているが、変化量は時間とともに飽和に達し、しかも、この飽和減量は初期酸素濃度に比例している。もっとも、純窒素中の場合はガスクロマトグラフ法で酸素濃度が 0.05% 以下であることを確かめているが、他はオルザット法で測定しているため、酸素量調節の精度はそれほど高くなく、これが重量減のばらつきを多くしている。また、図中点線線上の点から重量減が飽和するに従って放電が不安定となっており、(詳細については第5章に述べる)これは酸素が消費されたことに対応している。

第2図より明らかなように、微量酸素含有窒素中では直接暴露での初期重量増および間接暴露での重量増はないが、混入酸素も 5% 程度に達すると空気中の特性に近くなっている。

3. 絶縁材料の部分放電劣化寿命

〈3・1〉 実験の方法 寿命試験用として使用した電極系を第3図に示す。この電極系では主電極は同図に示す 25φ 電極を使用しているため、電荷-電圧のリサージュ図形より電気的特性の測定が可能である。

実験手順としては次に示す方法によって行なった。まず、空気中で行なう場合には内部に五酸化リンを入れ、約 20 時間放置後電圧を印加した。また、窒素中で行なう場合には、内部電極をあらかじめ 100℃ にて約 5 時間予備乾燥したのち五酸化リンを入れて組立て約 10 時間減圧乾燥し、窒素を導入後約 10 時間放置して電圧を印加した。窒素中の酸素濃度は初期には 0.02% 以下を示し、50~60 時間の寿命試験に相当する時間放置しても 0.05% 以下であることを確かめている。また、ふんい気の温度はすべて常温で行なった。

〈3・2〉 部分放電劣化寿命 窒素中、ならびに空気中のポリエチレンの部分放電劣化寿命を第1表に示す。(なお、この表には電荷-電圧のリサージュ図形か

O ₂ 濃度 (%)	記号		w (mJ/サイクル)	q _r (nC/サイクル)	e ₀ (kV)
	直接	間接			
0 *	◇	なし	6.4	8.1	4.0
0.1~0.2	○	●	1.6	2.3	3.7
0.5	△	▲	3.3	5.9	2.8
1.0	□	■	3.3	5.9	2.8
5.0	◇	●	2.5	4.4	2.8
空気	—	—	2.5	4.2	3.0

* 印: 第4図の電極系使用
(印加電圧 7.5kV, 50Hz)

第2図 窒素、酸素混合気中の部分放電による PE の重量変化

Fig. 2. Weight variation of polyethylene due to partial discharge in several contents of O₂ in N₂.

ら求められる放電維持電圧(e₀), 真の放電電荷量(q_r)ならびに放電電力(w)も示したが、これらの電気的特性については第5章で検討する)

従来、窒素中の寿命は空気中に比較して大差ないと発表が多く、⁽⁴⁾⁽⁵⁾ あっても数倍程度である。今回の実験で約 40 倍の寿命があったことより、従来、窒素中の寿命とされていたものは微量酸素の存在する窒素中の寿命であったと考えられる。しかし、今回の実験においても 0.05% 以下ではあるが微量酸素を含んでおり、第1表の実験値が純窒素中の寿命とは必ずしもいえない。厳密な意味での純窒素中の部分放電劣化特性を定量的に測定するのは困難であるが、酸素が存在しなければ寿命はきわめて長くなるものと考えられる。

4. 部分放電で発生したガス組成の分析

〈4・1〉 実験の方法 第1図に示した実験容器で第2章で述べた部分放電によるポリエチレンの重量減の測定前、オルザット法により炭酸ガス発生量と酸素の減量を測定した。

さらに、部分放電による発生ガス量の時間特性を詳

第3図 寿命試験用電極

Fig. 3. Electrode for life test.

第1表 ポリエチレンの部分放電劣化寿命

Table 1. Life of polyethylene due to partial discharge.

ふんい気 No. 項目 周波数		窒 素 中					空 気 中				
		厚 み (mm)	寿 命 (h)	e_0 (kV)	$(\times 10^{-7} C/\frac{1}{3}$ サイクル)	v (W)	厚 み (mm)	寿 命 (h)	e_0 (kV)	$(\times 10^{-7} C/\frac{1}{3}$ サイクル)	v (W)
1.5 kHz	1	0.208	21.52	2.1	4.1	2.6	0.190	0.72	1.67	5.7	2.9
	2	0.215	45.88	2.1	4.0	2.5	0.186	0.87	—	—	—
	3	0.195	57.82	2.1	4.3	2.7	0.211	1.28	1.67	5.2	2.6
	4	0.197	59.38	2.1	4.1	2.6	0.266	1.97	1.67	4.9	2.5
	平 均	0.205	46.65	2.1	4.1	2.6	0.213	1.20	1.67	5.3	2.7
	50Hz 換 算	—	1.37×10^3	—	—	—	—	36.0	—	—	—
50 Hz	1	0.20	3,308	2.3	4.1	0.094	0.196	94.18	1.65	5.4	0.089
	2	0.205	500<	2.3	4.0	0.092	0.185	105.67	1.65	4.9	0.081
	3	—	—	—	—	—	0.188	108.92	1.65	4.9	0.081
	4	—	—	—	—	—	0.219	197.95	1.65	5.0	0.082
	平 均	—	—	2.3	4.1	0.093	0.197	126.60	1.65	5.1	0.084

(注) 試料 PE; 0.2mm 厚, e_0 ; 維持電圧, 電圧; 5kV, qr ; 単位時間あたりの真の放電電荷量, v ; 放電電力, 第3図の電極系使用

細に調べるため第4図(a)に示す容器を使用し, ガスクロマトグラフにより発生ガス量の定量分析を行なった。この場合, 分析が容易なように発生ガス濃度を上げるため容積を 40cc と小さくし, 電極金属が化学反応に関係するのを阻止するため, 電極に 0.07mm 厚のマイカ板をはり付けた。

さらに, 高純度窒素中の実験は第4図(b)に示す電極系を使用した。この容器を減圧乾燥約 10 時間行なったのち窒素を封入(約 740mmHg)し, 溶封してコックを切り離した。その後, ゲッタのある部分を外部より熱し, 内部の微量酸素を除去した。この場合の酸素濃度はガスクロマトグラフでは感度の点より測定できなかったが, ppm 程度に低下していると考えられる。

〈4・2〉 発生ガス量と試料の重量減の比較

第1図に示す電極系を使用し, 部分放電による炭酸ガスの発生量と酸素の減少量の測定結果, および試料

の重量減を比較して第2表に示す。

オルザット法であるためガス分析の精度は高いとはいえないが, 酸素濃度が1% 以下ではポリエチレンの減量, 炭酸ガスの発生量および酸素の減少量はほぼ燃焼の割合 ($CH_2 + 3/2 O_2 = CO_2 + H_2O$) となっている。また, オゾン特有の臭気もなく, これらの結果は別に行なった試料の赤外分析でカルボニル基の生成も認められなかったことより妥当な結果と考えられる。

酸素濃度が5% 程度に達すると, このような簡単な関係は成立せず, 特に酸素の減少量が大きい。これはオゾンによる試料および容器内の有機物質の酸化⁽¹⁾による酸素の消費が原因と考えられる。これは第2図で初期酸素濃度5% になると間接暴露の試料に重量増がみられるようになることと対応し, 酸化による重量減以外に酸素が消費されていることを示している。

〈4・3〉 ガス発生時間特性 第4図(a)に示した放電容器を使用して, 初期酸素濃度を1.55%, 2.45

第2表 微量酸素含有窒素中放電によるポリエチレンの重量減と発生ガス量

Table 2. Weight loss and generating gas at polyethylene due to partial discharge in nitrogen containing little oxygen.

No.	初期酸素濃度 (%)	放電時間 (h)	ポリエチレン減量		CO ₂ 発生ガス		O ₂ 減量		成分モル比	
			(mg)	(10 ⁻⁴ mol)	(%)	(10 ⁻⁴ mol)	(%)	(10 ⁻⁴ mol)	CO ₂ /PE	O ₂ /PE
1	0.4	49	5.95	4.25	0.4	5.0	0.4	5.0	1.18	1.18
2	1	45	8.80	6.28	0.6	7.5	1.0	13.0	1.19	2.07
3	1	26	4.15	2.96	0.2	2.5	0.5	6.3	0.845	2.13
4	1	35	5.25	3.75	0.3	3.8	0.4	5.0	1.01	1.33
	平均	—	—	—	—	—	—	—	1.06	1.68
5	5	20	1.55	1.11	0.2	2.5	1.2	15.0	2.25	13.50
6	5	40	2.55	1.82	0.5	6.3	1.8	23.0	3.46	12.60
	平均	—	—	—	—	—	—	—	2.86	13.10

(注) 第1図に示す電極系と容器使用, 容器の大きさは約 2.5 l, ガス圧 0.2 気圧(ゲージ圧), オルザット法によるガス分析
印加電圧: 6 kV, 50 Hz, ポリエチレンのモル数は CH₂ としての値である

第4図 ガス分析実験用放電容器

Fig. 4. Vessel analysis of gasses due to partial discharge.

% ならびに 3.4% と変えてガス発生時間特性を調べた。分析ガスは O₂, CO₂, CO, H₂ ならびに CH₄ である。この一例を第5図に示す。

この図に示すように、電圧印加初期には水素の発生は少ないが、酸素がある程度まで減少すると増加すること、炭酸ガスも最大値を示したあと減少して、代わりに一酸化炭素の発生が増加すること、水素の発生量の急増にほぼ同期してメタンの発生がみられること、などが特徴的である。

次に、第4図(b)に示した完全密閉容器を用いて行った実験結果から、得られた発生ガスと電氣的諸量を第3表に示す。この表からわかるように、部分放電劣化の履歴のない試料について1回目の実験における水素の発生は電圧印加後1時間以内で終わり、引き続

いて電圧を印加しても、もはや水素の発生がないことを示している。これに対し2回目の実験では、試料は1回目のものを継続して使用し、最初の実験のあと、いったん大気に開放して再び窒素封入を行なっているが、この場合には水素発生量も多くなっているうえに一酸化炭素も検出された。

〈4・4〉 水素発生速度の時間特性

第4図(a)に示した放電容器を使用して、種々酸素濃度を変えた場合、部分放電によって発生する水素を印加時間との関係で求め第6図に示す。

第5図から水素の発生速度は次の三つの過程に分けて考えることができる。すなわち、初期の水素発生速

度の小さい段階(A段階)、水素発生速度が増大して最大を示す段階(B段階)ならびに水素発生速度が飽和に近づく段階(C段階)である。第6図に示す各種実験条件下の特性も、初期酸素濃度によりそれぞれの期間の長さに差はあるが、同じようなA, B, C 3段階の経過をたどっていると推定される。たとえば、電圧印加後10分の時点でみれば、初期酸素濃度約3%以上ではA段階、2~3%でB段階、約2%以下ではC段階の特性を示していると考えられる。

第5図をみると、酸素が容器内で減少していく過程で水素発生速度の最大値の生ずることが示され、上述の水素発生時間特性に最も密接な関係をもつものは酸素濃度であると考えられる。

この3段階を示す機構は、本実験では発生水蒸気の

第5図 発生ガスの時間特性

Fig. 5. Characteristic curve of generating gasses versus time.

定量を行っていないので明確な結論は得られないが、代表的な実験例から次のように考えられる。すなわち、電圧印加初期のA段階では主として原子状酸素により分子鎖の切断が起こり、発生した水素および低分子炭化水素は放電空間で完全に酸化される。したがって、外部に出る発生ガスはほとんど炭酸ガスと水とになる。このことは放電容器が違うので直接の比較はできないが、第2表に示した初期酸素濃度 0.4~1%の結果よりも推定される。さらに、電圧印加を続けると放電空間において酸素濃度が減少し、同時に発生ガス濃度が多くなり原子状酸素の濃度は減少していく。このためポリエチレンの分子鎖切断の速度も次第に減少するが、一方、空間における発生ガスの酸化速度はさらに小さくなるため水素の濃度は急速に増大し、同

第3表 純窒素中放電によるガス発生量

Table 3. Generating gas volume due to partial discharge in pure nitrogen.

項目	e_0 (kV)	$qr (\times 10^{-7} \text{C} / \frac{1}{2} \text{サイクル})$	印加時間 (h)	H_2 全 発生量 (cc)	CO 全 発生量 (cc)
1 回目	1	3.0	2.54	1.05	0.15
	2	3.0	2.54	7.75	0.16
	3	3.0	2.54	14.43	0.15
2 回目	1	3.0	2.54	1.08	0.39
	2	3.0	2.54	12.25	0.49

(注) 試料: PE 0.2mm 厚, e_0 : 維持電圧, 電圧: 6kV, 1.5kHz
 qr : 単位時間あたりの真の放電電荷量, 第4図(b)の電極系使用

1回目とはバージンの試料を使用した場合の実験をいい、2回目とはいったん窒素中で放電を行なった後容器の封じを切って空気にふれた試料を使用した場合の実験をいう

第6図 窒素と酸素混合ガス中での水素発生量

Fig. 6. Generating hydrogen due to partial discharge in several contents of O_2 in N_2 .

第7図 水素発生速度と初期酸素濃度との関係

Fig. 7. Correlation between generating hydrogen and initial O_2 contents in N_2 .

時に不完全酸化反応の結果として一酸化炭素の発生速度が増加し、炭酸ガスおよび水分の発生速度が減少する。(B段階) さらに時間が経過すると酸素濃度もさらに低下し、原子状酸素濃度がいっそう減少するのでポリエチレンの分解速度自体も非常に小さくなり、すべての発生ガスは飽和状態に近づく。(C段階)

〈4・5〉 水素発生速度と酸素濃度との関係 第6図に示した水素発生量の時間特性より、電圧印加後10分までの平均水素発生速度を求め、それらと初期酸素濃度との関係を第7図に示す。さらに、図中には50Hzの電圧で実験した場合の45分までの平均水素発生速度の特性をも示す。

ここに示した酸素濃度は初期値であるし、また放電時のギャップ中のガス組成は容器中の平均的ガス組成とはかなり異なることが考えられ、さらに水素発生速度は各段階の平均値であるため、これらの特性より定量的な解析はできないが、図の特性より次のことがわかる。すなわち、ポリエチレンの分子鎖の切断によっ

て生ずる水素の発生には、電子やイオンの衝撃よりも酸素が大きく関与し、酸素濃度の増大とともに水素発生速度が増大する。しかし、ある値で最大値を示し、これ以上の酸素濃度では急速に減少する。この減少は発生水素が気中で酸素と結合し水蒸気になるためと考えられる。また第7図のような表示方法では、水素ガス発生速度の最大を示す酸素濃度の値は当然実験条件によって異なり、50Hz 電圧と 1.5kHz 電圧の実験では大きく異なっている。

高純度窒素中での水素発生速度を求めることはむずかしいが、実験的には第4図(b)に示すような全ガラスの完全密閉容器を用いた高純度窒素中での実験で、ある時間経過後の水素発生速度をとれば真値に近い値が得られると考えられる。このような値は第3表の第1回目の実験に示すようにほとんど零になり、きわめて小さい値であることがわかる。ところで、この実験において、最初みられる水素の発生は残存微量酸素(ppm 程度)の影響が大きいと考えられる。なぜなら約 18cm^3 の表面積に対し 0.16cc の飽和水素が発生していることは、 CH_2 をポリエチレンの最小単位と考え、その数と水素分子数が対応すると考えれば、平均約 150 層の CH_2 から水素がでたことになり、低エネルギー電子などの衝撃でこのように多量の分子が分解し、しかも、そこで分解が止まることは考え難いからである。

なお、第3表で第1回目の実験より第2回目の実験で水素が増加するのは、第1回目の窒素中の放電でポリエチレン自体に化学的な活性点が生じ、これが空気中の酸素にふれたとき酸素と結合し、微量の酸素を余分に吸収するためと考えられる。また、このような酸素の吸収は空気中にふれた時間によって増加すると考えられるが、窒素中の放電によって生ずるポリエチレンの活性点は電子のエネルギーが低いことよりもごく表面に限られるものと推定される。

第3表に示す第2回目実験の試料は、大気に何日も放置されているので、じゅうぶん酸素は吸収した状態であったと考えられる。

〈4・6〉炭酸ガス、一酸化炭素の発生速度 一連の第5図のような実験結果から、炭酸ガスと一酸化炭素の和の時間特性を求め第8図に示す。

炭酸ガスは通常の状態では最も安定な化合物であるが、第5図にその一例を示したように、放電時間とともに炭酸ガス量が減少することにより放電空間の条件によっては再分解が起こること、および密閉条件の放電の場合には発生ガス全体として一酸化炭素などの酸素の割合の少ない化合物が多くなってゆくと考えられ

第8図 ($\text{CO}_2 + \text{CO}$) 発生量 (第5図のような実験より)

Fig. 8. Generating volume of $\text{CO}_2 + \text{CO}$. (from the test such as Fig. 5)

る。このことから、酸素は放電によって分子状から一度原子状酸素となって酸化反応を起こすのみでなく、生成した酸化物が再び分解して原子状酸素となって、これが再び酸化反応に寄与すると考えられる。しかし、第8図に示すように ($\text{CO}_2 + \text{CO}$) の量が飽和に近い特性を示し、かつその飽和値は酸素濃度にはほぼ比例していることより、酸素は完全な触媒的な作用でなく、上記作用をくり返しつつ次第に反応系外にでるものが多くなると考えられる。

5. 窒素中の部分放電における電気的特性

窒素中の部分放電の電気的特性は、第2図および第1表に示したように空気中に比べて放電維持電圧は約20%大きく、真の放電電荷量は30~70%も小さい。したがって、放電電力は10~50%小さくなっている。

高純度窒素中の放電特性の一例として、第4図(b)の容器を用いた場合のリサージュ図形およびパルス発生状況を第9図に示す。リサージュ図形の線が何本も重なっているのは放電が不安定であることを示すもので、窒素中の放電の特徴である。次に第4図(a)の容器を用い、微量酸素を含有した場合の測定例を第10図に示す。

図に示すように初期酸素濃度のきわめて小さい場合には、最初から放電は不安定であるが、この場合の特徴は初期に無パルス性放電となっていることである。このような無パルス性放電は、酸素濃度の小さいときにある条件下で起こることが知られているが、第9図

試料 PE 0.2mm 厚, 第4図(b)の電極系使用

第 9 図 窒素中の放電特性

Fig. 9. Discharge properties of specimen due to partial discharge in N_2 .

試料 PE 0.2mm 厚, 第4図(a)の電極系使用, 印加電圧 5kV, 1.5kHz
 $N_2+O_2(<0.03\%)$

第 10 図 窒素, 酸素混合ガス中の放電による電氣的特性の変化

Fig. 10. Variation of state of partial discharge in several contents of O_2 in N_2 .

の高純度窒素中ではパルスが発生すること, 第10図でも時間の経過とともにパルス性となることなどより, 単に酸素濃度のみで条件を規定することもできず, その機構の解明は今後に残された問題である。

また, 初期酸素濃度が 2~3% があると, 最初は空気中と同様安定な放電特性を示すが, 酸素の消失とともに

に次第に窒素中の放電特性に近づくため時間の経過とともに不安定となることを確認している。

6. 劣化試料表面の観察と生成物

窒素中の放電による劣化試料表面を空気中の場合と比較して第11図に示す。この試料表面の観察は, 日立製走査形電子顕微鏡によった。撮影した試料表面は未劣化試料を除いて直接放電を受けた電極下の部分である。

同一実験条件でも試料により, また場所により表面状態に多少の差が見られるので, 第11図の写真よりガス組成および電源周波数と試料表面状態とを明確に関連づけることは困難であるが, だいたいの傾向としては 1.5kHz では空気中で表面侵食が, 窒素中で表面の平滑化が見られ, 50Hz 電圧の長時間実験では両者はほぼ類似の侵食状況が見える。これは 50Hz の場合, 窒素中の実験では課電時間が長いため, その間に微量の酸素の容器内への侵入があったためかと思われる。

また, 直接放電を受ける劣化試料表面には, 高純度の窒素ふんい気で 1.5kHz の電源を使用した実験においては濃黄色の粉末生成物が一様にみられた。この生成物を元素分析

したところ, 重量の割合で C: 45%, H: 約 5% で, 残り約 50% はほとんど窒素であった。また, 生成物を除去した後のポリエチレン試料の赤外分析(反射法)の結果, カルボニル基の生成はみられず, ポリエチレン自体は未劣化の場合と変わらないことがわかった。

この粉末生成物は, 場合によって濃黄色とならず,

劣化試料	印加電圧	1.5kHz, 5kV	50Hz, 5kV
	項目		
 試料PE 0.2mm厚 寸法 0 10μm	空気中劣化試料		
	電圧印加時間 (h)	1.3	105.7
窒素中劣化試料	1.5kHz, 6kV*	1.5kHz, 5kV	50Hz, 5kV
電圧印加時間 (h)	約 15	57.8	3,308

(注) 第3図の電極系使用、ただし*印は第4図(b)の電極系使用。
日立製走査形電子顕微鏡写真 (HMS-2 形)

第 11 図 劣化試料表面の電子顕微鏡写真

Fig. 11. Aspect of degraded surface by electron micrograph.

橙色や赤褐色を示す。また、第3図に示す密閉容器で初期に 1% 程度の微量酸素が混入している状態で、5 kV, 1.5kHz の電圧を印加して劣化実験を行なうと、約 50 時間程度でみられる生成物はいくぶん白味がかった黄色を示した。

これらの各場合の粉末生成物は微量のため元素分析を実施していないが、いずれも窒素を主体とした物質と考えられる。

このような粉末生成物の生ずるのは(酸素濃度/放電電力密度)のきわめて小さい場合のみであって、通常の 50Hz 電源を用いた実験では完全密閉の場合以外はその条件が成立することはなかった。このような粉末状窒素化合物の生ずることが窒素純度の一つの尺度と考えられる。

7. む す び

以上、微量酸素含有窒素中および高純度窒素中の部分放電によるポリエチレンの劣化特性についての検討結果を述べてきたが、おもなる結論を要約すると次のようになる。

(1) 高純度窒素ふんい気での部分放電による試料

の重量減はきわめて少なく、また破壊までの寿命も空気中の寿命に比べて格段に長く、実験的には約 40 倍の値が得られた。この値は従来数倍程度といわれていたよりもかなり大きい値であるが、さらに試料に溶解している酸素を除去するなどのことを行ない酸素の量を極度に低下させれば、部分放電劣化による試料の寿命は非常に長くなるものと推定される。

(2) 酸素濃度に関係した水素発生速度は、次に示す段階に分けて考えられる。すなわち、

(i) 密閉容器中の放電で初期酸素濃度のじゅうぶんなときには原子状酸素によって試料の化学結合の切断は盛んに起こり、水素の発生は多いが、発生した水素は直ちに放電空間で酸化され水となるため、見かけ上水素発生速度が小さい段階。

(ii) 酸素が消費されてある程度酸素濃度が減少すると、試料の分子鎖切断も放電空間での水の生成速度とともに減少するが、後者の速度が特に減少するため、かえって水素の発生速度が大きくなる段階。

(iii) 酸素が減少すると試料の分解速度自体が大幅に減少するため、水素発生速度も小さくなる段階。

の3段階である。

今回の実験では、窒素純度の高いふんい気を対象とし、試料の重量減、寿命ならびに発生する水素などを定量して局部侵食の要因を追求してきたが、ふんい気中に含まれている酸素ばかりでなく、試料に化学的結合で存在する酸素による影響もみられるので、厳密な意味で純窒素中の寿命を定量化するためにはさらに高純度ふんい気での実験が必要である。しかし、実用的な意味での窒素中の劣化特性は一通り明らかになったと考えられる。

終わりに、ご助言いただいた武蔵工業大学 鳥山教授はじめ絶縁材料コロナ劣化専門委員会のメンバの方々、ならびに日立製作所 日立研究所 高砂副所長、宮下主任研究員の各位に厚くお礼申し上げる。

(昭和 46 年 11 月 1 日受付)

文 献

- (1) 電気学会技術報告 I 部 74 号, p. 1 (昭 41-8) 絶縁材料コロナ劣化専門委員会
- (2) 電気学会技術報告 I 部 90 号, p. 1 (昭 44-7) 絶縁材料コロナ劣化専門委員会
- (3) 電気学会技術報告 I 部 取纏中 (昭 47) 絶縁材料コロナ劣化専門委員会
- (4) 平林・田畑・野村・山口: 絶縁材料コロナ劣化専門委員会資料 No. 12-5 (昭 38-1)
- (5) A. W. Stanet & R. J. Meats: C. E. R. L. International Conference Paper (1962-5)