UDC 621.315.616.96.015.533

論文

50-A52

水トリーの発生と進展のメカニズム

古河電気工業株式会社 松 葉 博 則

古河電気工業株式会社 川 井 栄 一

1. ま え が き

水トリーはその発見以来、プラスチックケーブルの絶縁劣化要因の一つとして考えられ、現在まで多くの研究がなされてきた。その結果判明した主なことは、

- (1) 水トリーは水と電界との存在下で起きる。
- (2) 水トリーは直径数 μm 以下の水で満たされたボイドの集団で構成されている。
- (3) 水トリーは比較的低電界で起き得る。
- (4) 水トリーは絶縁体中の異物、導電層の不整部、ボイド等高電界が生じる場所を起点に起きる。
- (5) 水トリーは直流印加では観測されず交流で観測され、また高周波では促進される。
- (6) 水トリーは高温部に水が存在する（例えば、導体浸水など）場合に出やすく、伸びやすい。
- (7) 水トリー生成過程で放電に基づくパルスは観測されていない。
- (8) 水トリー発生部では機械的ひずみが生じている。
- (9) 水トリーの発生、進展は数箇月から数年以上を必要とする。

などであり、これらの知見に基づき種々の水トリー発生メカニズムが提案されている。

田中氏⁽¹⁾は、水が絶縁体中に誘電泳動で集まり微小ボイド中に水が満たされると、その部分が誘電加熱もしくはジュール加熱により水の膨張が生じて、ポリエチレン中に応力が働き、力学-化学プロセスによりサブマイクロボイドが生じる。この過程の繰り返しが水トリーの進展原因であるとしている。

さて、ボイド中の水の温度上昇は、簡単な計算の結果次式で表わされる。

$$\Delta T = \frac{a^2}{3} \sigma \left(\left| \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2^* + 2\varepsilon_1} \right| \right)^2 E_0^2 R \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 a ：ボイド半径、 ε_1 ：絶縁体の誘電率、 σ ：水の導電率、 ε_2^* ：水の複素誘電率、 R ：絶縁体の固有熱抵抗、 E_0 ：絶縁体中の電界

ボイド中の水に起こるあり得る最大の温度上昇を与えるデータとして水を純水、絶縁体を架橋ポリエチレン、 $a=1\mu\text{m}$ 、 $E_0=600\text{ kV/mm}$ （絶縁体の真性破壊電界）と考えると(1)式から計算しても

$$\Delta T = 0.003^\circ\text{C} \quad \dots\dots\dots (2)$$

と非常に小さく、加熱は考えにくい。また、力学-化学プロセスもボイドをだ円体としている点、およびストレスのかかり方などの数値的説明がないため、まだはっきりしないと思われる。

新田氏⁽²⁾は、水トリーは直径 $10^{-4}\mu\text{m}$ 程度の毛細管状の連続体であり、その先端で真性破壊が部分放電が起きているとした。この考え方は電気トリーの考え方と似ているが、電子顕微鏡などの観察結果ではボイドの集団であると考えられているし、このような毛細管も見つかっていない。

井上氏ら⁽³⁾は、非常に多数の実験とマイクロ観察により、水トリーは水で満たされたマイクロボイドの集団であり、この発生原因として電界により水分子が過飽和状態になるまで集まり、クラスターを形成する。それが会合成長し液滴核が生成し、液体ボイドとなるとしている。このことを熱力学的に考えると過飽和状態とは水が気相（この場合は水分子がポリエチレン中に分散している状態）より液相（水ボイドとして集まっている状態）のほうが安定であることを意味する。しかし、なぜ過飽和になるまで水が集まってくるかの説明はない。電界により水が余分に集まったからと言って、この状態で過飽和状態であるとは言えない。むしろ逆で、水が飽和状態より遠いからこそ外部の水が電界により集まってくるのである。過飽和になるのは温

The Mechanism of Water Tree Initiation and Propagation. By H. MATSUBA, Member & E. KAWAI, Member (The Furukawa Electric Co. Ltd).

松葉博則：正員、古河電気工業株式会社
川井栄一：正員、古河電気工業株式会社

度、圧力など外部条件の変化が拡散速度より速い場合に起こるので、拡散のみによって過飽和になるというのは熱力学の法則に反する。また、この理論は直流電界で水トリーが発見されていないことを説明できない。

本論文では、水トリーとは外部の水もしくはあらかじめ絶縁体中に含まれていた水が電界の作用により水集団として成長してゆくという過程を熱力学と電磁気学を結合した理論⁽⁵⁾を用いて解析し、水トリーの種々の現象を説明する。なお、本稿にでてくる記号の一覧表を掲げる。

記号一覧表

μ :	化学ポテンシャル (J/kg)
E_0 :	絶縁体内電界 (V/m)
ϵ_0 :	真空の誘電率 (8.85×10^{-12} F/m)
ρ :	密度 (kg/m ³)
ϵ :	比誘電率
μ_1 :	絶縁体中の拡散水の化学ポテンシャル
μ_{00} :	外部の水の化学ポテンシャル
μ_2 :	微小水集団 (水で満たされた微小ボイド) 中の水の化学ポテンシャル
ϵ_2 :	水の比誘電率
σ :	水の導電率 ($\Omega \cdot m$)
ω :	電界の角周波数 (rad/s)
U :	微小水集団と絶縁体材料との界面エネルギー (J)
U_e :	界面電荷による界面エネルギー
U_s :	界面張力による界面エネルギー
τ :	誘起双極子モーメント
V :	微小水集団の体積 (m ³)
α :	界面張力係数 (Newton/m)
S :	微小水集団の表面積 (m ²)
P_s :	界面張力により微小水集団に発生する圧力 (Newton/m ²)
P_e :	絶縁体内の応力とつり合う微小水集団の圧力
e :	回転双極子の離心率

2. 電界の存在する系の化学ポテンシャル

ポリエチレンなどの絶縁体中の水の挙動を考える場合、水に対する熱力学的考察が必要となる。水トリーは電界の存在する系での水の移動に関するものであるから、物質の移動を表わす量である化学ポテンシャルを考えればよい。水の移動はそれの持つ化学ポテンシャルの大きいほうから小さいほうへ起こる。従って、平衡状態ではあらゆる部分の水の化学ポテンシャルは等しい。そこで、第1図のような系の各部分の化学ポテンシャルを導こう。簡単のため各部の温度はすべて等しく、絶縁体は水の浸入により膨潤しないと考える。まず電界、界面圧力および絶縁体の弾性による圧力を考えない場合の平衡状態を考えると、外部の水の層、絶縁体中に分散された水分子、絶縁体中の微小な水集団各々の化学ポテンシャル μ_{00} , μ_1 , μ_2 はすべて等しい。

さて、この状態で絶縁体中に電界を生じたと考える

第1図 各部の化学ポテンシャル

Fig. 1. Chemical potential of each parts.

と、水の単位質量あたりの化学ポテンシャルは次の一般式で与えられる。

$$\mu = \mu_0 - \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 μ_0 : 電界のないときの化学ポテンシャル、 E : 電界の強さ

なお、電界を考えると交流ではその瞬時の電界値に応じて化学ポテンシャルが変化するが、この早さは粒子の移動に比べてはるかに早く、電界としては E^2 の平均値、すなわち実効値を用いればよい。また、このあと出てくる式もすべて E^2 の関数となるので、実効値として取り扱ってよい。

3. 誘電率の変化⁽⁴⁾

(2)式を計算するために誘電率 ϵ の密度による変化を求める必要がある。

〈3・1〉 絶縁体中の誘電率変化 ここでは架橋ポリエチレンを考えてみる。親水基をもたない疎水性高分子では水を含む量は非常に少なく、多くても1%以下であり、通常の状態では水はせいぜい数十分子の集団として拡散してゆく程度である。このような分散された水と高分子の系では、誘電率についてローレンツの内部電界の考え方が適用でき、比誘電率は

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{3(K_p \rho_p + K_w \rho_w)}{3 - (K_p \rho_p + K_w \rho_w)} \quad \dots \dots \dots (3)$$

で表わされる。ここで、 K_p はポリエチレンについての定数でクラウスモソッティの式から計算でき、 3.1×10^{-3} m³/kg 程度の値である。また K_w は水についての定数で、有極性分子についてのランジュバンデバイの式から常温では 4.12×10^{-3} m³/kg 程度の値をもつ (付録参照)。 ρ_p , ρ_w は各々ポリエチレン、水の密度である。ポリエチレンが膨潤しないと考えると、(3)式を ρ_w について偏微分した誘電率変化を(2)式に代入することによって水分子のもつ化学ポテンシャルが得られる。

〈3・2〉 水の誘電率変化 有極性液体では誘電率についてオンサガーの式が使えるが、この式は複雑な形をしている。しかし、この式は近似的には誘電率は密度の一次関数であることを示している。水の低周波での比誘電率が 81、光周波数での誘電率が 1.8 程度であることを考えると、オンサガーの式の近似式(4)が得られる。

$$\varepsilon_2 = 1.8 + K_0 \rho \dots \dots \dots (4)$$

K_0 は $79 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ とすると実測値と合わせることができる。

4. 各部の化学ポテンシャル⁽⁵⁾

〈4・1〉 絶縁体部の水の化学ポテンシャル

(3)式を(2)式に代入して次式が得られる。

$$\mu_1 = \mu_{10} - \frac{9}{2} \frac{\varepsilon_0 K_w E_0^2}{\{3 - (K_p \rho_p + K_w \rho_w)\}^2} \dots \dots (5)$$

〈4・2〉 微小な水集団の化学ポテンシャル 微小水集団内部の電界は、この集団の形を球として

$$E_1 = \{3\varepsilon_1/(\varepsilon_2^* + 2\varepsilon_1)\} E_0 \dots \dots \dots (6)$$

ε_2^* : 水の複素誘電率 $\sim 81 - j(\sigma/\omega\varepsilon_0)$

で与えられるので、これと(4),(2)式より

$$\mu_2 = \mu_{20} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 K_0 \left(\left| \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2^* + 2\varepsilon_1} \right| \right)^2 E_0^2 \dots (7)$$

5. 絶縁体への水の拡散⁽⁶⁾

(5)式は絶縁体に外部から電界により水が拡散してゆくことを示す。すなわち、外部の水には電界がないから、その化学ポテンシャルは μ_{00} であり、これが μ_{10} に等しかったのであるから

$$\mu_1 < \mu_{00} \dots \dots \dots (8)$$

が成立する。これは外部の水が絶縁体中に入ってゆくことを意味する。なお従来、電界により水が入ってゆくメカニズムは誘電泳動力であるとし、ポールによる式が提案されている。しかし、ポリエチレン中のような水分子がせいぜい数十分子動く系では、コロイド状誘電体分散系に適用した巨視的な量の「水の誘電率」はあてはめられない。さて外部の水が平衡状態での程度絶縁体中に入るかは

$$\mu_{00} = \mu_1 \dots \dots \dots (9)$$

を解くことにより得られる。 μ_{00} は温度と圧力の関数で、そのもつ飽和蒸気の化学ポテンシャル(第2図)に等しいから⁽⁷⁾

$$\mu_{00} = f(T) + KT \ln p \dots \dots \dots (10)$$

で与えられる。 p は水の飽和蒸気圧である。また電界のない場合の絶縁体中の水分の化学ポテンシャルは温

第2図 水の化学ポテンシャル

Fig. 2. Chemical potential of water.

度と含有水分率 m との関数であるので、平衡時には

$$\mu_{10}(T, m) = \mu_{00} = f(T) + KT \ln p \dots \dots (11)$$

が成立している。 p は水蒸気圧を表わす。もし水が絶縁体と理想混合系を作るならば p と m は比例関係にあり、その比例係数 $S = m/p$ を溶解度係数と呼ぶ。 S は一般に温度の関数である。なお、物質の含水率について Freundlich の経験式があり、それによると

$$m = a p^{1/b} \dots \dots \dots (12)$$

ここで、 a, b : 温度のみの関数

が成立する。(12)式と(11)式より絶縁体中の水の化学ポテンシャルを求めると

$$\mu_{10}(T, m) = f(T) - bKT \ln a + bKT \ln m \dots \dots \dots (13)$$

第3図に架橋ポリエチレンの含水率と蒸気圧の実測値を示す。これは水蒸気圧を種々変化させ、それぞれの蒸気圧に対応する架橋ポリエチレンの平衡状態での含水量を求めたものであり、ほぼ p と m は比例関係にある。

さて(9)式を解いてみよう。(13),(10),(5)式を(9)式に代入して電界のない場合の平衡含水率 m_0 と電界のある場合の平衡含水率 m_1 との関係

$$\frac{m_1}{m_0} = \exp \left[\frac{\varepsilon_0}{2bKT} \frac{9K_w E_0^2}{\{3 - (K_p \rho_p + K_w \rho_w)\}^2} \right] \dots \dots \dots (14)$$

が求められる。第3図より架橋ポリエチレンでは $b = 1$ であり、また K は気体の熱力学の計算より求められて水蒸気の場合、単位重量あたりの化学ポテンシャルに対して次の値を持つ。

$$K = N_0 k = 462 \text{ J/kg} \dots \dots \dots (15)$$

N_0, k : 各々 1 kg の分子数、プランク定数

第3図 平衡状態での架橋ポリエチレン中での水蒸気圧に対する水分含有量変化

Fig. 3. Water content variation versus steam pressure at equilibrium in Crosslinked Polyethylene.

また(14)式で

$$\rho_w = \{m_1/(1-m_1)\} \rho_p \dots\dots\dots (16)$$

の関係があるので m_1 を求めるのは容易でないように思えるが、含有水分率が小さい場合 ρ_w の値の変化が(14)式の右辺に与える影響は非常に少なく、例えば m_0 の値を代入してもさしつかえない。(14)式により架橋ポリエチレンの場合を計算すると、 m_0 の現実にある数値のすべての値に対し常温 (300 K) 付近では

$$m_1/m_0 = \exp(1.35 \times 10^{-19} E_0^2) \dots\dots\dots (17)$$

が成立する。これより電界による含水量変化が目だってくるのは

$$E_0 \sim 2700 \text{ kV/mm} \dots\dots\dots (18)$$

となり、架橋ポリエチレンの破壊強度 600 kV/mm を超える。このことはもっと単純な考察、すなわち1個の水分子の持つ熱エネルギー kT と電界によるポテンシャルエネルギー ME (M は水分子の双極子モーメント) は各々濃度拡散、電界による拡散の程度を表わすと考えられるので、この両者を等しいとおいた電界

$$E = kT/M = 680 \text{ kV/mm} \dots\dots\dots (19)$$

を超えないと電界による拡散が支配的にならないことからわかる。以上より電界による水分子の集まりは、電界による拡散のメカニズムが変わることを考えない限り、考えとしてはあり得ても現実にはその大きさは濃度拡散に比して非常に少ない量であると考えられる。実際の絶縁体は数 kV/mm 以下で使用されており、この電界で水が集まるとは考えにくい。また実験においても絶縁体中の水分が周囲の水蒸気と平衡に達するのはせいぜい数日で十分であるのに、電界を印加して水分が増加してゆくのはそれに比べてはるかに

長い時間を要する。このことは電界による拡散が考えにくいことを示していると考えられる。

6. 微小水集団の成長と発展

さて電界による水の拡散が問題となるような量でないことはわかったが、それでは水トリ発生部の異常な水分量は何によって起こるのであろうか。ここではこれを微小水集団の成長がその原因として考え解析を進める。このような微小水集団は異物や微小ボイドなどに存在しやすく、また絶縁物質にわずかに含まれるクラスターなども知られている。また、この水集団は絶縁体中をそのままの形で動くことはできないことも知られている。

〈6・1〉 微小水集団の内部電界および圧力による化学ポテンシャル変化 絶縁体中に何らかの微小水集団が存在していたとすると、これはどうなっているであろうか。絶縁体中に電界が新たに発生したとき、その水の持つ化学ポテンシャルは(7)式で与えられる。この水集団の周りの絶縁体には、既に述べたようにその外側の水の化学ポテンシャルに等しいだけの水分が拡散してきていたから、(7)式より

$$\mu_2 < \mu_1 = \mu_{20} = \mu_{00} \dots\dots\dots (20)$$

が成立する。従って、この水集団に水分子が入ってくる。絶縁体が動かないとすると、この結果圧力が増大し、圧力による化学ポテンシャルの増大により絶縁体中の水分と平衡になるが、後の考察のためにも圧力変化による化学ポテンシャルの変化を求めておこう。ここで最初の圧力を p_0 、変化後の圧力を p 、 p_0 に対応する水の密度を ρ_0 とする。熱力学的関係式により⁽⁷⁾

$$(\partial \mu / \partial p)_T = 1/\rho \dots\dots\dots (21)$$

が一般に成立する。水は圧力によってほとんど密度を変えないから、積分にあたっては ρ は定数 ρ_0 を持つとして積分してもさしつかえない。よって、(21)式より

$$\mu(p) = (p - p_0)/\rho_0 \dots\dots\dots (22)$$

が得られ、この関係式を(7)式に付加すれば

$$\mu_2 = \mu_{20} + (p - p_0)/\rho_0 - \frac{1}{2} \epsilon_0 K_0 \left(\frac{3\epsilon_1}{\epsilon_2^* + 2\epsilon_1} \right)^2 E_0^2 \dots\dots\dots (23)$$

となり、圧力と電界の関数として表わした水集団の水の化学ポテンシャルが得られる。

〈6・2〉 微小水集団の界面圧力 前節では化学ポテンシャルの圧力依存性を示す式を導いたが、圧力を及ぼす要因として水集団と絶縁体との間の界面エネルギーを考慮しなかった。この界面エネルギーは水集団

の界面の大きさを変えるために、ある仕事をする必要があることより生ずる。従って、体積に対して界面の変化率が大きい領域、すなわち微小水集団の大きさが小さい場合に大きな影響をもつ。まず簡単のため微小水集団は半径 r の球形であるとしよう。球形でない場合にはその表面の二つの主曲率半径 r_1, r_2 との間に

$$2/r = 1/r_1 + 1/r_2 \quad \dots\dots\dots (24)$$

の関係があるとして r を出し計算することができるが、この議論では本質的なことではない。界面エネルギー U はその形が球の場合⁽⁵⁾

$$U = U_e + U_s \quad \dots\dots\dots (25)$$

U_e は表面電荷のエネルギーで

$$U_e = -\tau E_0/2 \quad \dots\dots\dots (26)$$

τ は表面電荷の持つ誘起双極子モーメントで

$$\begin{aligned} \tau &= \varepsilon_0 V \{3(\varepsilon_2^* - \varepsilon_1)/(\varepsilon_2^* + \varepsilon_1)\} E_0 \\ &\simeq 3\varepsilon_0 V E_0 \quad \dots\dots\dots (27) \end{aligned}$$

で与えられる。 V は微小水集団の体積である。

一方、 U_s は表面張力のエネルギーで

$$U_s = \alpha S = 4\pi(3V/4\pi)^{2/3}\alpha \quad \dots\dots\dots (28)$$

で与えられる。 α は水と絶縁体材料との表面張力係数である。さて、この界面エネルギーによる圧力 P_s は

$$P_s = \frac{\partial U}{\partial V} = \frac{2\alpha}{r} - \frac{3}{2} \varepsilon_0 E_0^2 \quad \dots\dots\dots (29)$$

で与えられるから、この圧力を考えた微小水集団の水の化学ポテンシャルは、(23)式で p の値の項目に P_s と絶縁体の弾性による圧力の項 P_e を考えた式 $p - p_0 = P_s + P_e$ を代入して

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_{20} + \frac{P_e}{\rho_0} + \frac{2\alpha}{r\rho_0} - \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_0}{\rho_0} E_0^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} \varepsilon_0 K_0 \left(\left| \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2^* + 2\varepsilon_1} \right| \right)^2 E_0^2 \quad \dots\dots (30) \end{aligned}$$

で与えられる。さて、この水集団と周りの絶縁体中の水との平衡条件は

$$\mu_2 = \mu_1 \quad \dots\dots\dots (31)$$

で与えられる。周りの絶縁体には外部の水から拡散した水で平衡状態にあるから $\mu_1 = \mu_{00} = \mu_{20}$ が成立している。従って、平衡状態では (30), (31) 式より

$$\begin{aligned} P_e &= \frac{3}{2} \varepsilon_0 E_0^2 + \frac{1}{2} \rho_0 \varepsilon_0 K_0 \left(\left| \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2^* + 2\varepsilon_1} \right| \right)^2 E_0^2 \\ &\quad - 2\alpha/r \quad \dots\dots\dots (32) \end{aligned}$$

が成立する。もし $P_e > 0$ ならば、絶縁体は水集団に弾性による圧力を加えている。この力は作用、反作用の法則によりこれに対応する水集団内の圧力 P_e' とつり合っている。従って、この弾性による圧力が絶縁体材料の熱的動きなどで緩和されてボイドが大きくな

った結果、 $P_e' > P_e$ となると (30) 式よりわかるように

$$\mu_2 < \mu_1 \quad \dots\dots\dots (33)$$

となり、再び水集団に絶縁体中の水が入ってくることになる。このように水集団は絶縁体材料に圧力を加えつつ成長してゆくことになる。 $P_e < 0$ だと逆に絶縁体にはボイドに向かって動く力が加わるためボイドは小さくなってゆく。従って、

$$\begin{aligned} r &> \frac{2\alpha}{\left\{ \frac{3}{2} \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \rho_0 \varepsilon_0 K_0 \left(\left| \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2^* + 2\varepsilon_1} \right| \right)^2 \right\} E_0^2} \\ &\quad \dots\dots\dots (34) \end{aligned}$$

が成長し得る水集団の半径を与える式となる。 $-\text{CH}_2$ 基と水に対する α はおよそ $3.0 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ であるので、これをもとにポリエチレン、架橋ポリエチレンについて具体的数値を入れてみる。印加周波数は 50 Hz とし $\varepsilon_2^* = 81 - j \cdot 1500$, $\varepsilon_1 = 2.3$ を代入すると

$$r > 4.5 \times 10^9 / E_0^2 \quad \dots\dots\dots (35)$$

が得られ、これが微小水集団の成長の条件となる。これは水トリーの発生の条件と考えられるので重要であり、(35)式を第4図にグラフにして示す。これよりわかることは、電界だけでなく最初にあった水集団の大きさが問題となることである。このような水集団は大きなものでは絶縁体中の異物、ボイド、小さなものではクラスター、マイクロボイドなどが考えられる。なお実際の絶縁体材料では種々の添加物、架橋残査、親水基の存在などが考えられ、 α の値はの場合さらに小さくなるので、水集団の成長臨界半径は小さくなると考えられる。

なお、 $E_0 = 0$ の場合は成長し得る水集団はない。この事実は凝結核形成の理論としてよく知られており、この場合、このような水集団が成長し得るのは (31) 式の μ_1 の値が外部水の化学ポテンシャル μ_{00} よりも大きい、すなわち過飽和の場合のみである。このような条件は例えば高温下で水分を絶縁体中に多量に拡散させておき急冷した場合に起きる。いわゆる、架橋ポリエチレン中の白濁リングは製造時の蒸気加硫工程に入った水分が冷却時に過飽和となり、微小水集団が成長したものである。電界によって過飽和になることがあり得ないのは、平衡時には両者の化学ポテンシャルが等しいという熱力学の法則からも明らかである。

〈6・3〉 微小水集団の成長時の形 これまで微小水集団の形を球形としてきたが、水集団の成長時には表面電荷のかたまりのため電界方向に引伸ばされた扁長回転だ円体になる。このことは、これまでの解析を無意味とすることはないが、新しい成長の条件が現わ

第4図 水ボイド成長の臨界半径

Fig. 4. Critical radius for development of watervoid.

れ、直流で水トリーが発生しないことを示すことになる。まず第5図に示す扁長回転だ円体を考える。この場合、表面エネルギーは(25), (26), (28)式に

$$\tau = \varepsilon_0 V \frac{\varepsilon_2^*/\varepsilon_1 - 1}{1 + (\varepsilon_2^*/\varepsilon_1 - 1)n} E_0 \dots\dots\dots (36)$$

ここで、 n は離心率 $e = \sqrt{1 - b^2/a^2}$ を使って⁽⁵⁾

$$n = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left(\ln \frac{1+e}{1-e} - 2e \right) \dots\dots\dots (37)$$

また表面積 S は

$$S = \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} V^{2/3} (1 - e^2)^{-1/6} \times \left\{ (1 - e^2)^{1/2} + \frac{1}{e} \sin^{-1} e \right\} \dots\dots\dots (38)$$

を代入して得られる。安定状態での形は体積一定の場合の表面エネルギー最小を与える条件から得られる。すなわち、それを求めるには

$$(\partial U / \partial e)_V = 0, \quad (\partial^2 U / \partial e^2)_V > 0 \dots\dots\dots (39)$$

を解けば良い。 E_0 が小さな場合は球形に近い形で安定するが、 E_0 が非常に大きくなった場合には離心率 e が1に近い形で安定することが想像される。この場合に安定であれば、それより小さい E_0 では球に近い形で安定であることは明らかであるので、 $1 - e = h^2 \ll 1$ において U についての近似式を作ると

$$(\partial U / \partial h)_V = -1.692 V^{2/3} h^{-3/2} \alpha + \varepsilon_0 V \left| \frac{\varepsilon_2^*}{\varepsilon_1} - 1 \right|^2 E_0^2 h \left(\ln \frac{1}{e^2 h^2} - 1 \right) \dots\dots\dots (40)$$

第5図 だ円体ボイド近傍の電界強度

Fig. 5. The field strength near the ellipsoid void.

$$(\partial^2 U / \partial h^2)_V = 2.54 V^{2/3} h^{-5/2} \alpha + \varepsilon_0 V \left| \frac{\varepsilon_2^*}{\varepsilon_1} - 1 \right|^2 E_0^2 \ln \frac{2}{e^2 h^2} \dots\dots\dots (41)$$

(40)式より E_0 が大きい場合、 h の0に近い解があり

$$h = \alpha^{2/5} (\varepsilon_0 V |\varepsilon_2^*/\varepsilon_1 - 1|^2 E_0^2)^{-2/5} \dots\dots\dots (42)$$

で与えられる。具体的数値を入れると、体積 $1(\mu\text{m})^3$ の水集団については h の十分小さい電界とは $E_0 \sim 10^6$ kV/mm と極端に大きく、実際の水集団は球形にかなり近い形をしていることがわかる。なお、(42)式を(41)式に代入し大きさを比較すると

$$(\partial U / \partial h^2)_V > 0 \dots\dots\dots (43)$$

が成立している。すなわち、(39)式を満たすこの形の安定が示される。そこで球形に近い形について検討してみる。 $e \sim 0$ の場合 $e^2 = x \ll 1$ と考え U の近似式を作ると

$$U = -\frac{3}{2} \varepsilon_0 V E_0^2 \left(1 + \frac{2}{5} x \right) + 3 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} V^{2/3} \alpha \left(1 + \frac{7}{180} x^2 \right) \dots\dots\dots (44)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_V = \frac{7}{30} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} V^{2/3} \alpha x - \frac{3}{5} \varepsilon_0 V E_0^2 \dots\dots\dots (45)$$

さて、(45)式を0とおいて e^2 を求めると

$$e^2 = 1.60 \varepsilon_0 V^{1/3} E_0^2 / \alpha \dots\dots\dots (46)$$

この場合、界面圧力 P_s は $x \sim 0$ であるとしたから

$$P_s = \frac{\partial U}{\partial V} = 2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \alpha V^{-1/3} - \frac{3}{2} \varepsilon_0 E_0^2 = 2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \alpha V^{-1/3} (1 - 0.291 e^2) > 0 \quad (47)$$

なお、任意の e の値に対して形の安定状態では $P_s > 0$ が成り立ち、かつ(47)式で見られるように P_s は体積および離心率に対して減小関数であることは(36)~(38)式の近似式を用いず極端に長い計算の結果わかるが、この検討結果からも十分言えるであろう。従って、界面圧力は体積の増加、すなわち水集団の成長に伴って減小し、かつ(46)式からわかるように離心率が増大してくるので、水集団内部の電界

$$E_1 = E_0 / \{ 1 + (\varepsilon_2^*/\varepsilon_1 - 1)n \} \dots\dots\dots (48)$$

は増加し、これらはすべて水集団の化学ポテンシャルの減小として働くので、体積が大きいほどその成長要因は大きくなってゆくと考えられる。

さて $P_s > 0$ がわかったが、これにより電界が直流すなわち $\omega = 0$ の場合を考えてみよう。この場合には水の複素誘電率 $\varepsilon_2^* = 80 - j(\sigma/\omega \varepsilon_0) = \infty$ となる。従って、(32)式は

$$P_e = -P_s < 0 \quad \dots\dots\dots (49)$$

となり水集団は成長しないことがわかる。ここでわかる大事なことは、微小水集団の内部電界が水集団の成長要因であり、界面圧力は成長を妨げる要因として働くことである。

〈6.4〉 水集団の並び 実際の水トリーは水集団で構成されていて、その水集団は電界方向に並んでいるかのように見える。また、その線状の並びが電界方向の両側（片側に電界のない導電層の突起などでは片側）に伸びてゆくかのように見える。この理由を考えてみる。

まず最初に成長しつつある水集団が一つあったとする。この大きさは周りの水集団に比べかなり大きいと考える。この水集団の存在のために第4図に示すように周りの電界を強める。この大きさを E_s とすると、水集団を回転だ円体と考え $\varepsilon_2^* \gg \varepsilon_1$ を考えると⁽⁵⁾

$$E_s = V_x E_0 / n \quad \dots\dots\dots (50)$$

ここで、 V_x はだ円体表面から垂直方向に立てた単位長さの法線の電界方向成分の大きさである。従って、最大電界は電界方向の前後表面付近で得られ、その大きさは

$$E_s = E_0 / n \geq 3 E_0 \quad \dots\dots\dots (51)$$

従って、電界方向前後表面付近では(34)式で表わされる条件を非常に小さい水集団でも満足し得るようになり、かつ水集団の成長も早い。従って、この点には新たな水集団が発生し成長してゆく。この繰り返りで水集団の並びが電界方向にできるが、この並び自体電気的に見れば近似的に非常に離心率の大きい回転だ円体と考えられる。この場合、 $n \sim 0$ と考えられ、その並びの両端には(51)式でわかるように非常に大きい電界が発生する。従って、この方向の水集団の成長は加速されるが、その横方向では(50)式でわかるように電界は弱くなり、新たな水集団は成長を抑えられるか(34)式を満たさなくなり成長しなくなる。このように水集団の成長は何か大きな水集団を種として電界方向に直線状に近い水集団の並びを作ってゆく。これが水トリーが電気トリーに比して直線に近い形に見える理由である。この成長過程の図解を第6図に示した。

7. 水トリーの種々条件での発生特性

これまでの検討によって次のことが言える。

〈7.1〉 発生場所 前にも述べたように(34)式の条件を満たした所で発生する。(34)式を見ると電界が強いだけではだめで、ある大きさを超える水の核が必要である。この核としては親水性異物、ボイドなどが適していて、核となると同時に周りの電界を強めるので最適である。従って、水にぬれやすい異物、ボイドなどからは非常に水トリーが出やすい。従って、形が同じならば電界を強める作用は同じと考えられるので、出やすい順に

繊維<ボイド>導電層突起、金属>焼け樹脂などと言えるであろう。なお、電界が非常に強くなれば絶縁体中に多数あると考えられるマイクロボイド、クラスターなどからも発生するであろう。

〈7.2〉 直流印加 既に説明したように水集団内部の電界がないため、もともとあった水集団は若干の変形を起こすだけで成長せず水トリーは発生しない。

〈7.3〉 温度こう配 ケーブルで導体の温度が外部より高い場合を考えてみよう。外部にのみ水がある場合は、その水の化学ポテンシャルは低く、一方、絶縁体内の微小水集団は温度が低いので化学ポテンシャルは大きい(第2図参照)。この化学ポテンシャルの差は電界によるものよりは普通は大きく、この場合水トリーは発生しない。次に導体側に水がある場合は逆で、絶縁体の温度が高いことと合わさって非常に水トリーは出やすい。なおこの場合、電界がなくても出そう

第6図 水ボイドの成長
Fig. 6. Development of water void.

気がするが、表面張力による項が大きいため大きな核がない限り発生しない。このように絶縁体部分に比して温度が高い部分に水があると水トリーは非常にやすくなる。なお、この議論は厳密に言うところと正しくなく、化学ポテンシャルによる粒子の移動は温度の等しい系でのみ論ぜられ、この場合、不可逆過程の熱力学を考える必要があり⁽⁸⁾、熱拡散係数が正であることから近似的にこのことが言える。

〈7・4〉 外部水に電解質が溶解している場合 水に電解質が溶解しているとその分だけ水の密度が減少する。従って、化学ポテンシャルは純水に比べて低く、絶縁体中の微小水集団の成長を抑える。

〈7・5〉 水トリー発生部の機械ひずみ 水トリー発生部は水集団が多数成長し水が全体として集まってくる。個々の水集団が絶縁体に圧力を加えるので全体としてある圧力が生ずる。これが機械的ひずみの発生原因であろう。

〈7・6〉 水トリー発生、進展に長期間を要する理由

水の絶縁体中の拡散は温度の関数であるが、常温付近でもかなり大きく、普通の絶縁体で平衡に達するのはせいぜい数日程度である。従って、水トリーがそれより遅く発生するのは絶縁体材料が水集団の成長に圧力を加えて抵抗し、この圧力が非常に長期間かかって緩和されてゆくことによるのであろう。

〈7・7〉 周波数加速 水トリーは印加周波数が高くなると発生しやすくなる。この理由は、(32)式で ϵ_2^* が周波数とともに減少し80に近づくことによると考えられる。この効果は微小水集団の内部電界を増大させる。従って、水トリーの進展速度が P_z に比例すると考えると周波数の低い段階では周波数の2乗に比例し、1 kHz程度で飽和すると考えられる。

〈7・8〉 水トリーに水が入ってない場合のある理由

水トリーは電圧印加中は水が入っているが、電圧を除去すると微小水集団の化学ポテンシャルは増大し、界面圧力により周りに拡散してしまわなくなってしまう。これは小さな水集団ほど著しい。しかし、圧力によってできたボイドは残っているから、しゃ沸水中に入れ出すことによる過飽和状態の凝結核となり、水が再び入って見ることができるのである。

8. 結 論

これまでの考察により次のことがわかった。

(1) 電界による水の移動は電界による拡散メカニズムの変化がない限り非常に少なく問題になる量ではない。

(2) 水トリーは絶縁体中に、電界の大きさに決ま

るある大きさを超える水集団の存在により始り、この水集団の内部電界の存在によりこの水の化学ポテンシャルが減少した結果、水集団が成長した結果である。

なお、ここでは紙数の都合で実験によるデータの例はあまり述べなかったが、これまで多数のデータが公表されているので、それを参照されたい。

(昭和49年7月1日受付, 同50年3月27日再受付)

文 献

- (1) 田中: 電中研報告 No. 72057 (昭 47)
- (2) 新田: 電気学会論文誌 94-A, 145 (昭 49)
- (3) 井上, 他: 大日電線時報 No. 57 (昭 49)
- (4) 大石, 他: 誘電体現象論, 電気学会
- (5) ランダウ, リフシッツ: 電磁気学 1, 東京図書
- (6) 高分子学会: 高分子と水分, 幸書房
- (7) ランダウ, リフシッツ: 統計物理学上, 下, 岩波書店
- (8) 妹尾: 不可逆過程の熱力学序論, 東京化学同人
- (9) (4)については誘電体論の更に詳しい本も参考となる。

付 録

無極性物質のポリエチレン中にわずかの水分子が拡散している場合、有極性水分子間の相互作用は無視できる。この場合にはローレンツの内部電界が適用できる。

$$\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} (N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2) \dots\dots\dots (付 1)$$

ここで、 N_1 はポリエチレンの全分極率 α_1 に寄与する部分分子の単位体積あたりの数、 α_2 は水分子の全分極率、 N_2 は水分子の単位体積あたりの数である。ここで M_1, M_2 を各々上記に対応する部分の質量とすると $M_1 N_1 = \rho_p, M_2 N_2 = \rho_w$ が成立する。従って

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} &= \frac{\alpha_1}{3 M_1 \epsilon_0} \rho_p + \frac{\alpha_2}{3 M_2 \epsilon_0} \rho_w \\ &= K_p \rho_p + K_w \rho_w \dots\dots\dots (付 2) \end{aligned}$$

ここで

$K_p = \alpha_1 / 3 \epsilon_0 M_1$: ポリエチレンについて決まる定数

$K_w = \alpha_2 / 3 \epsilon_0 M_2$: 水について決まる定数

(付2)式を ϵ_1 について解くと本文(3)式が得られる。

(付2)式で $\rho_w = 0$ とおくとクラウシスモソッティの式となり、水の無い ϵ_1 の実測値2.3より $K_p = 3.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ が得られる。水については $\rho_p = 0$ とおくと極性分子の相互作用を考えないランジュバン-デバイの式となる。この場合の液体水の誘電率の実測値は極性分子の相互作用があるため使えない。従って $\mu_0, M_2, \epsilon_0, \alpha, T, k$ の値を代入して

$$K_w = \frac{1}{3 \epsilon_0 M_2} \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3 k T} \right) = 4.12 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{kg})$$

が得られる。