UDC 621.315.616.96:678.742.2
620.199.152

誌上討論

53-A2

橋詰俊成・曾禰元隆・鳥山四男氏らの「水トリー
と PE の物理的性質との関係」* に対する討論

正員 新田 義孝 (電中研)

表記論文⁽¹⁾は、従来の水トリー発生・進展説を一步進めて PE の物理的性質と関連させて考慮を加えたものである。その中で水トリーの進展は放電劣化による点、ならびに水銀ポロシメータで PE のフリーボリウムが測定できるという点で疑問点を若干のデータを添えて提出したい。

1. 水トリーの進展機構について 水トリーの進展には放電を伴わないとする根拠に関して、曾禰氏は三つの条件の異なる電極構成を注意深く作り、どの場合にも水トリーが発生・進展したことをもって、その判断を下しておられる。水トリーが放電劣化であると仮定した場合、試料および水に溶存している酸素ガスの存在が劣化の必要条件になるという思想の下に結論を下されたものである。

放電が発生すれば、水は容易に分解して O_2 と H_2 を形成する⁽²⁾。この O_2 が直ちに PE を酸化劣化するなら水トリーには赤外線吸収スペクトルにカルボニル基の吸収が認められるはずであるが、現実の水トリーにはこれが認められない⁽²⁾。よって、いわゆる酸化劣化を含んだ放電劣化ではないと推定できる。しかし、酸化劣化を含まない放電劣化であることを否定できるであろうか。

著者が以前に提案したように⁽³⁾、水が微小放電により分解し、分解ガスの圧力が高いために PE の組織が破壊されるという機構は曾禰氏らの実験結果から否定することはできない。

松葉氏ら⁽⁴⁾は実際の水トリーが水粒子の集合体であって、上述のような酸化を伴わない放電劣化である場合に予想される劣化チャネルが存在しないことから放電説に妥当性がないと報告されているが、PE のようにミクロ的に不均一（プレス成形した低密度 PE では球晶の半径が $1\sim 5\mu m$ である）な物質中に局部的にこのような酸化を伴わない放電劣化を生じた場合、最も弱い部分が選択的に破壊されるので、見かけ上ボイド（粒子）が集合したようになったとしても不思議ではない。

2. 水銀ポロシメータによりフリーボリウムが測定可能か

(1) フリーボリウム（自由容積）の定義 フリーボリウム（自由容積, free volume）は WLF の式で次

Discussion on the Paper "Relation of Water Tree and Physical Properties of PE" by Toshinari Hashizume, Mototaka Sone & Yotsuo Toriyama. By Yoshitaka Nitta, Member, (Central Research Institute of Electrical Power Industry).

新田義孝：正員，電力中央研究所

*：電気学会論文誌 A，97 巻，1 号，p. 41（昭 52-1）

のように表わすのが通常である⁽⁵⁾。

$$f = f_g + \alpha(T - T_g)$$

ここに、 T_g はその物質のガラス温度、 f_g は物質固有の自由容積、 α は自由容積の膨張率で、 f は温度 T における自由容積である。熱膨張はこの自由容積の増大によると考えることができる。この自由容積は分子のオーダの大きさを持つもので、分子間空けきと考えることができる。よって試料片の表面近傍にも存在するが、試料内部にも存在し、しかも大部分は表面につながった開空孔ではなく、それぞれ独立したものである。

(2) ミクロボイド PE 内部には自由容積の他にラメラのオーダのミクロボイドがある。ミクロボイドは非晶質部分のラメラ間空けきであるから、これも試料片を考えるとときその表面にも存在するが、内部にもそれぞれ独立して存在する。よって大部分開空孔とはなっていない。

(3) 水銀ポロシメータで何が測定可能か 水銀ポロシメータは本来試料の開空孔分布を測定するための装置である。試料片を第 1 図のようにあらかじめ十分に真空引きした容器に入れ、水銀を注入する。第 1 図の (b) から (c) へと圧力を ΔP だけ増大すると、水銀のメニスカスは、キャピラリー中を Δh だけ下降する。その分を体積 ΔV で示すと、 S をキャピラリー断面積として $\Delta V = S \cdot \Delta h$ になる。ここで ΔV の物理的意味を考えてみよう。 ΔP により PE 試料片は圧縮されるから、この分を ΔV_1 とする。仮に試料片に開空孔（表面に口をあけた穴）があれば、その中に水銀が圧入された量を ΔV_2 とする。以上から $\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2$ と考えることができる。

以下は著者の得た実験結果をもとに検討を加えたものである。PE (M. I. 3. 34, 密度 0.920) の棒（直径 8 mm, 長さ約 52 mm）4 本を用意した。1 本を n 等分すれば 1 本あたりの表面積 S' は $S' = 2\pi r h + 2\pi n r^2$ で与えられる。ここに、 r は PE 棒の半径、 h は長さである。 n を大きくすれば 1 本あたりの表面積は増大する。

第 1 図 水銀ポロシメータの測定原理
Fig. 1. Schematic diagram of mercury porosimeter.

水銀ポロシメータの基本概念は $\Delta P = -(4\gamma \cos \theta)/D$ である (γ : 水銀の表面張力, θ : 接触角, D : 開空孔半径)。原論文で第3図の横軸は D であるが、この式を用いて ΔP に置きかえると、縦軸の読み (曾禰氏のいわゆる累積フリーボリウム) は ΔP に対してほぼ直線関係を示す。つまり、 ΔV と ΔP は、 ΔV が 0~1,000 kg/cm² (D に換算すると約 20~10⁵ Å) で直線関係にあることを確認したので、 $\Delta P=500$ kg/cm² のときの ΔV の値 $\Delta V_{(500)}$ を ΔV の代表として採用することにする。

仮に $\Delta V = \Delta V_2$ とすれば、 S の増大に伴い開空孔の数も増大するから、試料内部に水銀が圧入されやすくなるであろう。すなわち、 S' の増大に伴い $\Delta V_{(500)}$ も増大を続けることが予想される。

次に $\Delta V = \Delta V_1$ を考える。PE の圧縮応力・ひずみ線図は圧縮応力が 0~5,500 kg/cm² の範囲で原点を通る直線である⁽⁶⁾。 $\Delta P=500$ kg/cm² は降伏応力の 1/10 以下である。PE がこの圧力で異方変形するとは考えられない。また、本実験に用いた PE の密度を測ったところ中心と表面で 0.9203、その中間点で 0.9195 であった。この程度の差では圧力伝達の異方性は期待できない。

以上の理由により、 ΔV_1 は S' に依存せず一定の値をとるはずである。第2図で $\Delta V_{(500)}$ が $S' \geq 20$ cm² で一定値をとることから、 $\Delta V = \Delta V_1$ と考えるのが妥当ではなかろうか。ただし、第2図で $n=0$ のときに ΔV_1 が極めて小さい値をとる理由は未解決である。 $\Delta V = \Delta V_1$ が自由容積を示す可能性は、しかしながら残されている。PE が外圧 ΔP により圧縮されるとき自由容積が収縮すると考えることは可能である。

第2図 試料表面積と1gあたりの ΔV の関係

Fig. 2. Sample surface area vs. ΔV per one gram.

しかし、水銀の接触角 θ を用いて ΔP と ΔV から開空孔容積を形式的に求め、この値が自由容積に直接関係した値であり、その直径をも示すのは論理的に無理があると思われる。 ΔV と自由容積との相関性の有無は今後の課題である。

(昭和52年4月11日受付、同52年6月4日再受付)

文 献

- (1) 橋詰, 他: 電学論A, 97, 41 (昭52-1)
- (2) 福田, 他: 電中研報告 No. 71051, p. 8 (昭47)
- (3) Y. Nitta: IEEE Trans. Elect. Insulation EI-9, 109 (1974)
- (4) 松葉・川井: 電学論A, 95, 401 (昭50-10)
- (5) 和田: 「高分子の物理」p. 155 (昭41) 丸善
- (6) 高分子学会編: 「高分子材料の力学的性質」p. 43 (昭42) 地人書館

新田義孝氏の討論に対する回答

正員 橋 詰 俊 成 (武蔵工大)

正員 曾 禰 元 隆 (武蔵工大)

名誉員 鳥 山 四 男 (武蔵工大)

1. 水トリーの進展機構、放電酸化機械的クラックについて 質問の主旨に対し解答する前に、放電劣化の位置づけを説明する。

上記されるように、放電劣化を水トリーの発生、進展の原因として考えるには、放電イオンの直衝による機械的熱的劣化と放電酸化が挙げられる。ここで、水トリーの発生、電界が通常知られているように低いことから、放電酸化の可能性が低い。また文献(1)に示されるように、熱的劣化を伴う放電劣化は極めて激しい

放電を必要とし (例えば、沿面ブラッシ放電)、低電圧、微少空けきという条件下では考え難い。従って、放電酸化ではないという点で論文論旨を限るべきと言えよう。

H₂O の放電下での挙動に対しては、筆者の今までの研究では、N₂ と H₂O の混合気体の含浸試料について検討されたものだが、放電劣化は生じていない。これらの事実から、新田氏の指摘の H₂O を分解による放電酸化は考え難いと考えている。

しかし、さきの構成図に示したように、放電酸化以外の酸化(自動酸化)が全く否定された訳ではなく、あくまで放電酸化を起り得ないということである。自動酸化は水の集合と密接な関係があり、文献(4)の報告にもあるように、水トリーの発生部での酸化が生ずる可能性を含んでいる。

さて、水の分解による圧力の増加が原因となって機械的なクラックを生ずる可能性についてであるが、過去多くの水トリーの報告の中に、新田氏の報告した「オートクレーブ用 PE Sample の圧力瞬時開放時みられる」クラックは見受けられない。ただし、水トリー発生試料を液体窒素中で割った場合、その面に見える球晶らしきパターンには似ている。しかし、このパターンは水トリーではなく、割ったときに生ずるものである。

2. ポロシメータによる微小空けき測定値の意義

本論文中で述べたように、ここでは細孔を代表した表現にしており、厳密なフリーボリウム¹⁾の定義とは異なるかも知れない。むしろ、超微小空けきとした方がよいのかも知れない。しかし、本論文の主旨は電氣的・物理的に寄与度大きいと考えられる、開孔（孔という表現が異ましくない）を対象としていることに注意していただきたい。通常、破壊導電現象、水の移動、水の吸脱着などは開孔形式の微小空けきで考えるべきだと思われる。また微小空けき、細孔、マイクロボイド、フリーボリウムなどの表現に微妙な違いがある。絶縁材料の特性がこれらの空けき論で行なう必要があると考えている訳で、今後の詳細な検討により、物質固有の分子間空けき、非晶質部のクローズパッケージを問題とするか、PE 製造中に混入する微小空けきを問題とするかなど、それぞれの役割がわかれば良いと考える。従って、その外部から導入および移動を対象とした研究であるために、むしろ水銀圧入式が有効であって、クローズパッケージを調べても密度を議論するだけと思われる。

さて、水銀圧入式のポロシメータにより何を測定しているかについて説明を加える。上述したように、測定可能なものは開孔の細孔であって、それ以外は考えていない。とすると、試料の厚みと開孔との関係が問題になる訳で、指摘のとおり開孔容積と圧縮容積を考えなければならない。しかし圧縮容積について、論文中小および新田氏も指摘のとおり「圧力に対し線形に増加する」のとおりである。しかし、これは PE の降伏点 ($1,000 \sim 1,500 \text{ kg/cm}^2$) までの現象で、降伏点を

過ぎると指数的に増加する。そこで、この検討を行なうために新田氏の行なわれた実験と同様に、より詳細に検討したものが別報⁽⁵⁾で報告したものである。すなわち、開孔から水銀が圧入された場合、次の点に留意する必要がある。

(1) 圧入には時間がかかり、真値と測定値との間に時間遅れがある。この点で十分に時間をかける必要がある。

(2) 試料の厚み方向に水銀が圧入されるので、ある厚み以上になると水銀の圧入がなくなる。この点では厚みが 4mm が限界で、これ以上では体積をいかに増しても FV 量は飽和しているように測定される。従って、新田氏の測定では 8mm を用いているので FV は見かけ上、飽和していると考ええる。

(3) 圧縮量は容積により、その量は増加し、(2) 項との差が反転して、圧縮量のみを見かけ上測定する可能性を持つ。従って、試料容積は 1cc 前後が好ましい（厚さ 4mm とすると 2.5 mm^2 が適当）。

これらの点をすべて考慮した測定を行なって、論文中のデータが作成されている。この点について考慮をしていただきたい。

さて、測定された FV 量のうち、圧縮の効果がどの範囲で影響しているかについて説明を加える。 $1 \sim 2 \times 10^4 \text{ psia}$ 以下では、圧縮性はさきの条件を満足していれば考えなくてもよい。誤差以内 (0.008 cc/g) と、しかし、この気圧以上では PE の降伏点を越え、指数的に増加する。従って、この点以上で定性的、定量的議論をするのは問題と思われる。

従って、ご指摘の測定された $0 \sim 1,000 \text{ kg/cm}^2$ で線形に見えるのは、圧縮のみを測定しており、圧入ではないと考える。

文 献

- (1) 曾禰, 他: 絶縁材料研究会資料 EIM-77-34
- (2) 曾禰, 他: 電学論 A, 92, 374 (昭 47-8)
- (3) 曾禰, 他: 昭 50 電気学会全大 [2]-338
- (4) 森田, 他: 昭 51 電気学会全大 [2]-238
- (5) 横田, 他: 同上 [2]-234