顕微赤外分光による XLPE 絶縁体中の添加剤濃度分布の分析と絶縁破壊強度に及ぼす効果

正員 石田 政 義 (電力中研)

正員 岡本 達 希 (電力中研)

正員 穂積 直 裕 (電力中研)

FT-IR Micro Focus Analysis of Additive Content Distribution in XLPE Insulation and Additive Effect on Dielectric Breakdown Strength

Masayoshi Ishida, Member, Tatsuki Okamoto, Member, Naohiro Hozumi, Member (Central Research Institute of Electric Power Industry)

This paper describes the method of improving the interfacial region between the insulation and the semiconducting layer by using an additive. This method provides the diffusion layer of an additive at the interface. Several kinds of nonionic surfactant which were various in molecular weight distribution and HLB value were selected as additives.

The additive concentration in the insulation was measured with FT-IR having micro-beam accessory. To investigate the effect of additives on ac and impulse breakdown strengths were measured and additive content profiles in the insulation were quantitatively analyzed.

The dielectric breakdown strength at 1% Weibull breakdown probability is improved about 2.3 times in AC and about 1.2 times in impulse breakdown strength than that of the conventional materials. An additive which improves the ac breakdown strength also improves the impulse breakdown strength.

The concentration profile is affected by the kind of additive. There exists a close correlation between the weight concentration of additives and the breakdown strengths. Both AC and impulse breakdown strengths increase as the weight concentration of additives diffused in the insulation near the interface increases up to about 1%.

キーワード：赤外分光，架橋ポリエチレン，添加剤，半導電層，絶縁破壊強度

1. はじめに

架橋ポリエチレンを絶縁体に用いた電力ケーブル (CV ケーブル) は、保守・管理の容易さから、利用が拡大しつつある。66 kV 以下の電圧階級ではほとんど CV ケーブルとなっており、超高圧級でも 275 kV 用の接続部が開発されて送電線路の建設が進められている。

最近では製造上の品質管理が高度となり、性能を低下させる原因とされていた異物、ボイド、突起などの

初期欠陥の除去技術が大幅に改善された。ポリエチレンの真性破壊強度は 100 kV/mm 以上であるといわれており、設計電位傾度をより高められる可能性は十分にある。

著者らは、絶縁破壊の起点が絶縁体と半導電層との半導電界面にあることに着目し、添加剤を使った半導電層界面での絶縁破壊強度の改良法を提唱している⁽¹⁾。これは半導電層に添加剤をあらかじめ混入しておき、ケーブル製造時の三層同時押し後の高温架橋工程において添加剤を絶縁体中に拡散移行させるもの

である。界面から数百 μm 以内だけの改良では、誘電損失を増やさず、添加剤の使用も少量に抑えながら絶縁破壊強度の向上が期待できる。

本論文では添加剤拡散による拡散層の形成とそれに伴う絶縁破壊強度の向上について検討した結果を述べる。すなわち、提唱する添加剤拡散法によって交流・インパルス絶縁破壊強度ともに向上すること、更に絶縁体中の添加剤拡散濃度分布と絶縁破壊強度の向上との関係について述べた。界面近傍の絶縁体中に拡散した添加剤の濃度分布は、顕微赤外分光法によって測定した。

2. 供試試料および絶縁破壊実験

〈2・1〉 添加剤 絶縁材料と半導電性材料との異種材料間の界面からの絶縁破壊強度を改善する立場から、添加剤には主に界面活性剤を用いた。また、高

R: アシル基または水素

図 1 添加剤の分子構造
Fig 1. Molecular structure of additives.

表 1 添加剤の特性
Table 1. Additive characteristics.

添加剤番号	化学組成	数平均分子量	多分散度	HLB 値
0	無添加			
1	デカグリセリトリステアレート	758	1.55	7.5 (3)
2	デカグリセリヘプタステアレート	1,250	1.43	3.5 (8)
3	ヘキサグリセリンポリシノレート (15)	2,980	1.63	— (7)
4	デカグリセリペンタオレレート	1,080	1.34	5.0 (6)
5	ヘキサグリセリンポリシノレート (21)	2,940	1.91	— (10)
6	ヘキサグリセリンポリシノレート (25)	2,550	1.87	— (9)
7	ヘキサグリセリンポリシノレート (33)	2,770	2.39	— (11)
8	ステレンマイレン共重合体	1,850	2.13	5~8 (4)
9	ポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレンブロック共重合体	2,800	1.10	— (1)
10	トリアジンテオール	GPC 測定不能		—
11	ジPOB(2)アルキルエーテルリン酸	439	1.42	6.5 (5)
12	ジPOB(6)アルキルエーテルリン酸	610	1.34	9.0 (2)

HLB 値の () の数字は推定した親水性に近い順位

電界が印加されるという観点から非イオン性のものを選んだ。これらは架橋ポリエチレン中へ拡散させることを念頭に、分子量分布 (数十~数万) および HLB 値^{*1} (2~10 程度) の異なる添加剤を種々選んだ。

選択した添加剤は、直鎖状であるポリグリセリン系のもので、ステアリン酸やオレイン酸やリシノレイン酸などの重合度を変化させたもの (図 1) とした。重合度の違いによって、おのずと分子量分布とか親水性や親油性を表すパラメータである HLB 値が異なってくる。概念的には分子量の大きな添加剤分子は拡散しにくく、また親油性を有するポリエチレンには親水性の高い添加剤は拡散しにくいと考えられる。

表 1 に今回使用した添加剤および分子量分布の測定結果、ならびに判明している分の HLB 値を示す。分子量分布の測定には、ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (GPC) 法を用いた。HLB 値については有機概念図法⁽²⁾ によって推定した値である。更に、親水基および疎水基の数などから推測した親水性に近い順番を付記した。

添加剤は架橋工程時に高温にさらされるため、熱的な安定性が要求される。それゆえ、窒素雰囲気中で熱重量 (TGA) 分析を行い、いずれの添加剤も 250°C 以下で熱重量変化が 1% 以内であることを確認した。

添加剤は常温では固形フレーク状のも和高粘性液状のものがあるが、100°C 以上ではすべて液状となり、半導電層材料への混練は容易である。

〈2・2〉 絶縁破壊試験試料の作製 絶縁材料および半導電材料には超高压級 CV ケーブル製造に使用されている材料を用いた。絶縁材料コンパウンドには日本ユニカ (株) 製 HFDJ-4201 を、半導電材料コンパウンドには同社製 NUCV-9561 を採用した。

絶縁破壊試験を行うにあたり、交流破壊では円盤形状、インパルス破壊ではケーブル形状の試料を用いることにした。これらの形状および寸法を図 2 に示す。

円盤状試料については、絶縁材料、半導電材料ベレットをそれぞれ蒸気ロールを用いて板状に粗成型する。この段階で半導電材料中に添加剤を重量比 100:5 の割合で混入した。添加剤を一時に大量に混ぜると、材料にうまく混練せず、材料が塊となって滑ってしまい、一体に成型することが困難になる。そのため、極めて少量ずつを徐々に加えながら混練した。次に高電圧側半導電層、絶縁体層、接地側半導電層の各構成部品を別々に予備成型した。その後、それぞれの部品を重ね合せて、蒸気熱プレスにより架橋させた。

* 1 界面活性剤の親水性と親油性のバランスを表す指標

図 2 改良半導電層絶縁破壊試験試料
Fig. 2. Specimens with the improved semiconducting layer for dielectric breakdown tests.

プレス条件は可能な限り実際のケーブル製造条件と同じにすることを基本としたが、蒸気熱プレス装置の制約上 175°C 以上には昇温できなかったため、130°C 2 分の予熱処理後に、プレス圧 200 kgf/cm² で 170°C 20 分の条件にて架橋させた。

一方、ケーブル形状試料では、半導電材料をペレット化する前に添加剤を混入した。円盤状試料製作のときの経験から混練を容易にするため、添加量は重量比 100:3 に減らした。1 mmφ の銅線を導体として、通常の三層同時押し出しと同じ方法で製作した。押し出し成型後に温度 330°C の架橋管に引入れ、圧力 10 kgf/cm² の窒素雰囲気中にて約 4 分の架橋反応を行った。ただし、このときの外部半導電層表面の温度は約 260°C と推定される。

でき上がった試料の絶縁厚さは、円盤状試料で 0.35~0.55 mm で分布しており、ケーブル形状試料では約 0.8 mm であった。

更に、これらの試料には 70°C 120 時間程度の熱処理を施して架橋残渣を除去した。

〈2・3〉 絶縁破壊実験とその結果 絶縁破壊実験の手法および得られた破壊特性について以下に述べる。

(1) 交流破壊特性 交流破壊実験は、円盤状試料を常温のシリコン油中に浸漬させた状態で、50 Hz 正弦波交流電圧を印加することにより行った。課電は 0 kV から 20 kV までは連続上昇させ、その後 2 kV ステップで上昇し、各電圧において 30 秒間保持した。初期およびステップ間の電圧上昇速度は 400 V/s とした。最大印加電圧は課電装置の制限から 50 kV である。

全試料のうち約 85% が内部で貫通破壊を起こしたが、残り約 15% は外部破壊(沿面破壊)などであった。外部破壊を起こした試料の破壊強度は、当然、真の破壊強度よりは低い値を示している。しかし、貫通破壊を起こしている試料より高い値であること、少なくともその値以上の性能を有していることを勘案し、外部破壊電圧そのままの値をデータとした。また、50 kV になっても破壊を起こさなかった試料についても、同様の考えから 50 kV をデータとした。

実験では高速遮断装置を用いて、破壊孔が極力小さくなるようにした。試験後に試料を解体し、光学顕微鏡を用いて絶縁厚の最も薄い部分の厚さである有効絶縁厚を測定すると共に、欠陥などの異常がないか検査を行った。各破壊電圧を有効絶縁厚で除して絶縁破壊強度を算出した。各添加剤の種類とも最低 10 回の試行回数を確保して、ワイブルプロットを行った。最小二乗法により直線をあてはめ、各破壊確率における破壊強度を求めた。また、直線の傾きを算出してワイブル形状パラメータとした。

これらの値をまとめて表 2 に示す。50% および 1% ワイブル破壊強度について、従来材料である無添加試料の 50% ワイブル破壊強度を 1 とした相対値を図 3 に棒グラフとして表す。ほとんどの添加剤で従来材料より交流破壊強度が向上しており、最も高くなった No. 2 添加剤では、50% ワイブル破壊強度で約 1.2 倍、1% ワイブル破壊強度で約 2.3 倍の向上となっている。ただし、このように高い破壊強度をもつ試料に関しては、外部破壊データや 50 kV での打ち切りデータが含まれているため、実際より若干 50% ワイブル破壊強度は低く、1% ワイブル破壊強度は高く見積もっている可能性はある。

(2) インパルス破壊特性 インパルス破壊強度の測定は、ケーブル形状試料を用いて常温気中で行った。ケーブル長さ 25 cm を有効長としてその部分にアルミはくを密に巻き接地側電極とした。その両端約 1 m の外部半導電層を抵抗端末として利用した。印加電圧波形には 1.2/50 μs の標準雷インパルスを用いた。100 kV/3 回課電後、20 kV/3 回のステップで試料が絶縁破壊を起こすまで昇圧した。試験後は破壊孔部分を解体し、円盤状試料のときと同様、異常の有無を検査して絶縁厚さを計測した。

各添加剤について、それぞれ 20 本の試料を用いて得られた絶縁破壊強度から、交流破壊実験の時と同じワイブル統計解析を行った。インパルス破壊強度の特性を表 3 にまとめる。また、従来試料の 50% ワイブル破壊強度を基準とした相対破壊強度を図 4 に棒グラフ

表 2 改良半導電層円盤状試料の交流絶縁破壊特性値

Table 2. Characteristic values of disc specimens in ac breakdown test.

添加剤番号	単純平均特性		ワイブル確率分布特性			
	平均破壊強度 (kV/mm)	破壊強度の標準偏差 (kV/mm)	50%ワイブル破壊強度 (kV/mm)	10%ワイブル破壊強度 (kV/mm)	1%ワイブル破壊強度 (kV/mm)	ワイブル形状パラメータ
0	84.2	17.7	85.0	52.4	28.7	3.90
1	71.2	18.6	71.4	41.9	21.5	3.53
2	99.3	8.88	100.0	84.0	67.4	10.7
3	101.2	15.5	102.2	74.8	50.6	6.02
4	99.5	18.5	100.6	63.3	35.6	4.07
5	91.5	24.7	96.3	57.8	30.6	3.69
6	89.3	22.5	92.7	53.0	26.4	3.37
7	94.2	20.6	94.8	59.5	33.2	4.04
8	107.3	25.1	108.8	65.6	34.9	3.72
9	112.8	16.6	111.8	81.9	55.5	6.05
10	91.9	31.3	97.9	54.8	26.6	3.25

図 3 半導電層の改良による交流破壊強度の測定結果

Fig. 3. AC dielectric breakdown strength of specimen with improved semiconducting layer by additives.

フとして示す。ほとんどの添加剤についてインパルス破壊強度の向上が認められた。特に1%ワイブル破壊強度では1.25倍向上するものがあり、これは交流破壊強度でも最も向上したNo.2添加剤であった。

(3) 交流およびインパルス破壊特性の関係 交流、インパルス破壊強度の両者において最も向上した添加剤が同一であったことから、同じ添加剤試料に関して交流とインパルス破壊強度との関係を図5にプロットしてみた。図より50%,1%ワイブル破壊強度ともに、ほぼ直線的な相関性を有することが判明した。すなわち、今回使用した添加剤では交流破壊強度を向上させるものは、インパルス破壊強度も改善させることが明らかとなった。

表 3 改良半導電層ケーブル形状試料のインパルス絶縁破壊特性値

Table 3. Characteristic values of miniature model cable specimens in impulse breakdown test.

添加剤番号	単純平均特性		ワイブル確率分布特性			
	平均破壊強度 (kV/mm)	破壊強度の標準偏差 (kV/mm)	50%ワイブル破壊強度 (kV/mm)	10%ワイブル破壊強度 (kV/mm)	1%ワイブル破壊強度 (kV/mm)	ワイブル形状パラメータ
0	327	45	330	255	189	7.56
1	293	36	296	232	180	8.48
2	345	32	348	292	235	10.83
3	336	40	340	283	209	8.72
4	342	42	346	270	210	8.48
11	345	48	349	262	196	7.33
12	340	35	344	287	225	10.00

図 4 半導電層の改良によるインパルス破壊強度の測定結果

Fig. 4. Impulse dielectric breakdown strength of specimen with improved semiconducting layer by additives.

図 5 交流破壊強度とインパルス破壊強度との相関

Fig. 5. Relationship between AC and impulse dielectric breakdown strength.

3. 添加剤濃度分布の計測

〈3・1〉 顕微赤外分光による添加剤の分離 絶縁破壊強度の向上に最も効果を及ぼすと予想されるパラ

メータの一つに、絶縁体中の添加剤濃度分布がある。これを精度良く計測する方法として、フーリエ変換形赤外分光分析装置 (FT-IR) を用いた。FT-IR は従来の分散形分光計に比較して、感度、精度、S/N 比などが飛躍的に向上し、 $10\text{ }\mu\text{m}\phi$ 程度の微小領域における分光が可能となる。最近では顕微赤外分光が絶縁材料の分野で利用されている例⁽³⁾⁽⁴⁾が多くなってきている。

絶縁体中に含まれている添加剤の濃度を定量化するためには、以下の条件が必要となる。

- (1) 絶縁体を赤外光が十分透過する試料厚さであること (厚すぎない)。
- (2) 添加剤の濃度を定量化できるだけの試料厚さと観測面積を有すること (薄すぎない、S/N 比を上げる)。
- (3) 絶縁厚さ方向に関してできるだけ詳細な分布がとれるようなアパーチャ (光学視野紋り) サイズとすること (絶縁厚さ方向のアパーチャ幅をできるだけ小さくする)。
- (4) フリンジ (干渉波) が発生しないようなアパーチャサイズ、試料厚さを選択すること (赤外光波長と同じようなサイズとしない)。

予備検討の結果、上記の条件を満たすには、試料厚さ $200\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ 、絶縁厚さ方向のアパーチャ幅 $30\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、データ積算回数 $500\sim 1,000$ が適切であることが判明した。そこでマイクロトームを使用して試料を界面と垂直に $250\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さに切出し、検体試料とした。アパーチャには $46.7\text{ }\mu\text{m}\phi$ の円形窓を用い、積算回数を 512 回としてスペクトルデータを収集した。

半導電層と絶縁体との界面を基準に、円形アパーチャの中心が絶縁深さ方向に $50\text{ }\mu\text{m}$ ずつずれるように試料ステージを動かして測定した (図 6)。図 7 には添加剤に存在するカルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$) に由来する波数 $1,735\text{ cm}^{-1}$ の吸収が、界面からの距離とともに減少していく様子を示す。このように半導電層から拡散した添加剤のグレーディング層ができていることが明らかとなった。

使用した絶縁材料および半導電材料には、架橋剤、酸化防止剤 (老化防止剤)、押出しを滑らかにする滑剤などが含まれ、架橋反応後にはアセトフェノン、 α -キミルアルコールなどの架橋残渣が発生するなど、多種多様な物質が入り混ざっている。改良のための添加剤を加えない従来材料でも、波数 $1,735\text{ cm}^{-1}$ のカルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$) 吸収のグレーディングが存在し、既に半導電層から添加剤らしき物質が拡散してい

図 6 試料絶縁体中における赤外吸収測定位置

Fig. 6. Data acquisition location in insulation of specimens.

図 7 界面からの距離に伴う赤外吸収スペクトルの変化

Fig. 7. Change in absorption spectrum as a function of distance from interface.

ることが確認されている⁽¹⁾。

添加剤の拡散濃度分布を測定するためには、他の添加剤および絶縁体と分離する必要がある。赤外分光法では、他にはない特有の吸収帯を用いる手法が一般的である。しかし、今回加えた添加剤は、従来試料でも拡散が確認されている物質と種類が似かよっているせいか、区別できる吸収帯がなかった。それゆえ、添加剤混入試料の各位置での吸収スペクトルから、無添加試料の同じ位置での吸収スペクトルを差引く方法をとった。このとき、試料厚さの違いによって完全に差をとれない場合があるが、従来試料のスペクトルを任意数倍することで絶縁体による吸収ピークをできるだけ取除くようにした。すなわち、任意位置における任意の波数の添加剤混入試料の吸光度を A_s 、界面から同距離における無添加試料の吸光度を A_0 とすると、その位置での拡散した添加剤の吸光度 A_A は、

$$A_A = A_s - \alpha A_0 \dots \dots \dots (1)$$

図 8 絶縁体中で観測された添加剤の赤外吸収スペクトル

Fig. 8. Infrared adsorption spectrum of an additive in insulation.

ここに $\alpha = t_s/t_0$, t_s : 添加剤混入試料の透過光距離, t_0 : 無添加試料の透過光距離

で得られる。この計算を全波数範囲で行えば、差スペクトルが得られる。

添加剤と他の物質とが混合した拡散現象となるので、差スペクトルが正確に添加剤濃度に対応しているとは限らない。しかし、差の分は添加剤を加えることによって変化した分であること、また、そのほとんどは添加剤である方の可能性が高いことを想起し、単純に差の分を添加剤の拡散と仮定した。最も破壊強度が向上した No. 2 添加剤試料における差スペクトルの変化を図 8 に示す。図のように界面からの距離が遠くなるにつれ全体的に吸光度が減少する一方、指紋領域*2 (波数 1,300~800) におけるスペクトルの形状が変化していることが観察される。これには分子量の異なった成分に由来するなどの原因が考えられる。

〈3・2〉 添加剤濃度の定量化 赤外分光において定量的取扱いの基本となるのは、Lambert-Beer の法則である。通常、高分子材料の赤外吸収強度と試料厚さおよび濃度には、

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = abc \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 A : 吸光度, I/I_0 : 透光度, a : 吸光係数 (一定波数で物質固有の値), b : 試料透過光距離 (試料厚さ), c : 物質濃度

の関係がある⁽⁵⁾。吸光係数は各添加剤で固有の値であるため、各添加剤について既知濃度の四塩化炭素溶液を作り、赤外吸収スペクトルを測定して濃度と吸光度との検量線をそれぞれ求めた。また、試料厚さの検量には添加剤の影響を受けないポリエチレンの特性吸収帯 (ベースライン 3,637~3,584 cm^{-1}) を用いた。

図 9 重量濃度検量線の例

Fig. 9. A calibration curve for reducing to additive weight concentration in insulation.

添加剤の特性吸収帯には基本的にカルボニル基による 1,735 cm^{-1} ピークを用い、ベースラインを 1,760~1,710 cm^{-1} として計測した。カルボニル基は今回採用したほとんどの添加剤に存在するが、無添加材料中で観測される赤外スペクトルにも存在している。しかし、他の吸収ピークと重ならず、吸収が非常に強いことから高い精度で定量化できると考えた。また、添加剤の化学的性質がカルボニル基を含む官能基に起因していることも選定理由に含まれる。図 9 に No. 2 添加剤の濃度検量線の例を示す。図のように低い濃度領域では一般にほぼ比例関係が成り立っている。

〈3・3〉 添加剤濃度分布の測定 上記の過程を経て、得られた円盤状試料およびケーブル形状試料の絶縁体中の添加剤濃度分布をそれぞれ図 10, 図 11 に示す。なお、円盤状試料については高電圧側半導電層界面から、ケーブル形状試料については内部半導電層界面から、測定した分布である。いずれも接地側半導電層や外部半導電層側から測定した分布とほぼ同一の分布であった。

それぞれの図および両者の比較から次のことがわかる。No. 9 添加剤を除く添加剤は円盤状試料、ケーブル形状試料の両方において、界面から離れるにつれて添加剤濃度が徐々に低下するグレーディング層を形成している。また、添加剤による濃度の順位あるいは濃度こう配の状況は、No. 1 添加剤を除いて円盤状試料、ケーブル形状試料で大略的に同じである。すなわち、拡散条件が同一であれば、大ざっぱには添加剤の分子量分布などの性質によって拡散濃度分布が決まるものと考えられる。この場合、同一添加剤であっても円盤状あるいはケーブル形状による濃度分布の相違は、試料形状および架橋温度・時間が異なるために生じられると思われる。ただし、No. 1 添加剤については拡散の活性化エネルギーが他の添加剤と比べて大きく異

* 2 分子構造の特徴が現れやすいためこのように呼称される

図 10 円盤状試料における界面近傍の
添加剤濃度分布
Fig. 10. Concentration distribution of
additive in insulation of disk specimen.

図 11 ケーブル形状試料における界面近傍
の添加剤濃度分布
Fig. 11. Concentration distribution of
additive in insulation of miniature model
cable specimen.

なる可能性がある。No. 9 添加剤は今回実施した測定では拡散が確認されなかった。

4. 考 察

〈4・1〉 添加剤の絶縁体中への拡散 拡散に大きく影響を及ぼす因子は、添加剤の分子量分布である。ここで用いた添加剤は数百～数千にわたる分子量分布を有しており、分布の例を図 12 に示す。一般的には分子量が小さいほど拡散しやすい。これを確認するため、50～250 μm で測定された濃度の平均と各添加剤の数平均分子量との関係を図 13 にプロットした。図中黒丸印は親水性の強い (HLB 値>7) 添加剤を表している。図より、大略的には分子量が大きくなると拡散移行量は少なくなることがわかる。更に HLB 値が低いほど、すなわち親油性が強いほど拡散しやすい

図 12 添加剤の分子量分布の例
Fig. 12. Molecular distribution of additives.

図 13 添加剤の拡散浸透に対する
平均分子量の影響
Fig. 13. Relationship between diffused
additive concentration and number average
molecular weight.

ことが明らかである。例えば No. 9 添加剤の絶縁体中への拡散が観察されないのは、分子量分布が狭く比較的低分子量の成分がないことや親水性が高いことによるものと推測される。製造条件を変えずに絶縁体中での添加剤濃度分布をコントロールするには、これらの値を適切に選定することが重要となる。

〈4・2〉 絶縁破壊強度と添加剤濃度分布との関係

絶縁破壊強度に影響を与える添加剤の効果としては、添加剤の物理的な性質が直接作用する場合と、絶縁体の構造などを改質し結果として効果を与える場合やそれらの複合作用が考えられる。いずれにしても添加剤の移行量が絶縁破壊強度に重大な影響を及ぼしている。そこで、絶縁体中に拡散した添加剤の濃度と絶縁破壊強度とを比較した。

図 14 添加剤拡散濃度と交流絶縁破壊強度との相関

Fig. 14. Relationship between diffused additive concentration and ac dielectric breakdown strength.

図 15 添加剤拡散濃度とインパルス絶縁破壊強度との相関

Fig. 15. Relationship between diffused additive concentration and impulse dielectric breakdown strength.

添加剤濃度は絶縁体中で分布しているが、ここでは界面近傍の添加剤効果を問題にしていることから、界面に最も近い $50\mu\text{m}$ 位置での濃度を選んだ。一般に界面に近いところの濃度が高いと、界面から遠いところでも濃度は高い。また、HLB 値が 7 以上の親水性の高い添加剤 (No. 1, 8, 9, 12) は、拡散および絶縁性能に対する効果の様相がそれぞれに特異であるため、ここでの議論から除外した。

図 14 に交流破壊強度と $50\mu\text{m}$ 位置での添加剤濃度との関係を、図 15 にインパルス破壊強度との関係を示す。両者とも添加剤濃度が高いほど絶縁破壊強度が高くなる傾向にあることがわかる。低い破壊確率において傾きが大きく、より顕著な効果があることを表している。低破壊確率において破壊強度が著しく改善されることは、破壊強度のばらつきの幅が狭くなることを意味する。すなわち、交流、インパルス破壊強度と

(a) 従来材料での界面ラメラ構造

(b) No. 9 添加剤による界面ラメラ構造

図 16 添加剤による界面ラメラ構造改質の例
Fig. 16. Modification of interfacial lamella structure by an additive.

もに添加剤濃度が増えるほど、ワイブル破壊強度の分布の傾きを表すワイブル形状パラメータが大きくなることがわかる。

以上から添加剤の拡散により界面近傍における電気的欠陥の無害化が有効に作用して、ワイブル形状パラメータを改善し、低破壊確率での破壊強度を向上させると推察される。この効果はプラスチック絶縁材料に絶縁油を膨潤させた場合と現象が類似している⁽⁶⁾。絶縁体中で非晶質部のように分子レベルで見ても間隙が多く絶縁性能の比較的劣る箇所が、添加剤で埋められ絶縁破壊強度が向上する。ところが、多量に入りすぎると本来プラスチックがもつ絶縁性能ではなく、それよりも低い添加剤の絶縁性能に依存してしまうため、絶縁破壊強度は逆に低下すると予想される。それゆえ、更に 1% 以上の量が拡散する場合には絶縁破壊強度が低下する可能性があると考えられる。

絶縁体中での添加剤拡散状態を決める基本的条件は、分子量分布および HLB 値である。No. 2 添加剤は絶縁体中へ適切量を拡散させるのに、他の添加剤と比較して適した値を有していたものと考えられる。No. 9 添加剤については、絶縁体中への添加剤の拡散が観測されないにもかかわらず、従来試料に比べ絶縁破壊強度が高くなっている。この試料については界面のぎりぎりまでアパーチャを合せて添加剤検出を試みたが、添加剤の拡散は認められなかった。しかし、赤外分光法では検出されない程度の拡散が界面のごくわ

ずかなところだけで実現している可能性もある。また、半導電層そのものの例えばカーボン粒子の分散性を改良しているかもしれない⁽⁷⁾。その一例として、この試料の界面を透過形電子顕微鏡で観察した結果を、従来試料の界面の観察結果と共に図 16 に示す。従来試料の界面とは大きく様相を異にしており、ラメラ晶が一様に短く乱雑になっていることが観察されている。界面におけるラメラ晶の並び方が絶縁破壊強度に影響を及ぼすことは既に報告されている⁽⁸⁾。このように、No. 9 添加剤が拡散移行とは異なる機構で架橋ポリエチレンの高次構造を改質することも考えられる。

5. ま と め

半導電層から絶縁体中へ添加剤を拡散させた場合の拡散濃度と絶縁破壊強度との関係を検討した。非イオン性界面活性剤を用いた試料を作製して、交流およびインパルス破壊実験を行った。更に、添加剤の拡散状況を顕微赤外分光法により測定し、以下の結果を得た。

半導電層からの添加剤拡散手法によって初期の 1% ワイブル破壊強度が、交流では約 2.3 倍、インパルスでは約 1.25 倍向上した。これにより同方法の有用性を示した。また、交流絶縁破壊強度を高める添加剤は、インパルス破壊強度も向上させる実験結果が得られた。

ワイブル統計での形状パラメータが従来の材料では交流で約 4 またはインパルスで約 7.5 であったものがいずれも 10 以上に大幅に向上すること、すなわち絶縁破壊強度のばらつきが小さくなることが判明した。これはケーブルが長尺になるほど有効性が高いことを示している。

絶縁体中での添加剤濃度分布は、添加剤の分子量分布、HLB 値を代表とする特性値に大きく影響される。絶縁破壊強度の向上は、HLB 値 7 以上の親油性の高い添加剤では絶縁体に移行した添加剤濃度との相関性が強く、界面付近において 1% 程度以下で濃度が高くなるほど絶縁破壊強度が向上することが明らかとなった。他方、添加剤は絶縁体の高次構造形成に対して影響を及ぼす可能性が示唆された。

最後にあたり、試料の作製に御尽力いただいた矢崎電線(株) 谷口竜男氏、谷 恒夫氏、仁田 真氏を始めとする関係者の方々に感謝の意を表する。

(平成 2 年 6 月 26 日受付、同 2 年 12 月 5 日再受付)

文 献

- (1) 岡本・石田・田中：「超高压 CV ケーブルの半導電層界面の

- 改良」, 電中研報告, No. W 86013 (昭 61)
 (2) 例えば, 北原・玉井・早野・原：「界面活性剤 物性・応用・化学生態学」, 講談社サイエンティフィック, p. 24 (昭 56-9) 講談社
 (3) 遠藤・渡辺・関井・嘉本・石田・石谷：「トリ部部の赤外線顕微鏡による分析及び絶縁破壊プロセスに関する一考察」, 昭 63 電気学会大会, No. 1329
 (4) 篠田・橋詰・仁田・増田・谷・谷口：「ボウタイトリー発生核の調査結果」, 平 2 電気学会大会, No. 1393
 (5) 例えば, 田中・飯田：機器分析, (昭 58) 裳華房
 (6) 新田・田中：「ポリプロピレンフィルムの膨潤と絶縁特性」, 電中研報告, No. 280074 (昭 58-6)
 (7) T. Okamoto, M. Ishida & N. Hozumi: "Effects of Agglomeration of Carbon Particles in the Semiconducting Material on the Dielectric Strength of XLPE Insulation", *IEEE Trans. Elect. Insulation.*, 23, No. 3 (1988)
 (8) T. Okamoto, M. Ishida & N. Hozumi: "Dielectric Breakdown Strength Affected by the Lamellar Configuration in XLPE Insulation at a Semiconducting Interface", *ibid.*, 24, No. 4 (1989)

石 田 政 義 (正員)

昭和 35 年 9 月 27 日生。60 年 3 月筑波大学大学院修士課程理工学研究科理工学専攻修了。同年 4 月(財)電力中央研究所入所。現在、横須賀研究所電力部新地中化研究室勤務。主として、高分子絶縁材料、高温用無機絶縁材料、高温超電導材料に関する研究に従事。

岡 本 達 希 (正員)

昭和 26 年 9 月 21 日生。51 年 3 月名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了。同年 4 月(財)電力中央研究所入所。現在、横須賀研究所電力部新地中化研究室勤務。主として、高分子絶縁材料に関する研究に従事。工学博士。58 年電気学会論文賞受賞。IEEE 会員。

穂 積 直 裕 (正員)

昭和 32 年 4 月 2 日生。58 年 3 月早稲田大学大学院理工学研究科電気工学専攻博士課程前期修了。同年 4 月(財)電力中央研究所入所。現在、横須賀研究所電力部新地中化研究室勤務。主として、電力ケーブル絶縁に関する研究に従事。平成元年電気学会論文賞受賞。