シクロヘキサンの破壊前駆電流と破壊の進展速度に及ぼす四塩化炭素の添加効果

正員 山 田 弘 (岩手大)

非会員 谷 口 宏 (岩手大)

正員 藤 原 民 也 (岩手大)

非会員 玉 田 耕 治 (東京高専)

Additive Effect of Carbon Tetrachloride on Prebreakdown Current and on Streamer Propagation Velocity in Cyclohexane

Hiroshi Yamada, Member, Hiroshi Taniguchi, Non-member, Tamiya Fujiwara, Member, (Iwate University), Koji Tamada, Non-member (Tokyo National College of Technology)

The electrical breakdown phenomena in mixtures of cyclohexane and carbon tetrachloride for point-to-plane electrode configuration have been investigated using a photo optical current measuring system and a 760 ns rectangular high-voltage pulse generator. Discharges from positive points generally were more intense and faster than those from negative points. The time lag was precisely measured from the prebreakdown current. The average velocity of streamer propagation is estimated from the linear relation between formative time lag and gap spacing. The propagation velocity for a negative point in cyclohexane is exceedingly increased by a small amount of carbon tetrachloride as an additive, more extremely than that for a positive point. An polarization effect and a space charge effect on ionization of liquid molecule in the prebreakdown process are proposed to account for the additive effect.

キーワード：破壊遅れ，ns 破壊，破壊前駆電流，ストリーマ速度，添加効果

1. ま え が き

針対平板電極系を用いた液体絶縁物のパルス電圧による破壊は一般に針電極からの前駆放電チャネル(ストリーマ)の進展により始まる。この前駆放電チャネルの進展速度については、液体中の固体沿面放電の場合も含め、次のような特徴が知られている。ギャップの長さや印加電圧などの条件が同じなら、正針における前駆放電チャネルの進展速度は負針のそれよりも大きい⁽¹⁾が、印加電界が極めて高い場合には極性差が認められなくなる⁽¹⁾。また、ハロゲン化合物では進展速度がn-ヘキサンなどの炭化水素と比べ1~2 オーダ大きいなど、液体による差異が大きい⁽²⁾。他方、負極性の放電チャネルの進展速度は圧力が高くなると大きくな

る⁽³⁾ことも報告されている。更に、ベンゼンやトルエンでは前駆放電チャネルの進展速度とショック波の伝搬速度が等しいことから電離過程における π 電子の役割も指摘されている⁽⁴⁾。このような実験結果に対し液体絶縁物の破壊進展の基本モデルが幾つか提案されているが、説得力をもち広く受け入れられているものはないといえる。破壊機構の究明にはいっそうの実験的データの集積が望まれるが、その一つとして電氣的負性添加物として知られながら液体中での実際の働きについては不明点が多いハロゲン化合物の添加効果を詳細に調べる事が挙げられる。

以上のことをふまえ、著者らは絶縁耐力などの電氣的特性がよく知られているシクロヘキサンと四塩化炭素を選び、シクロヘキサンに対する四塩化炭素の添加

効果に着目した。ここでは光電変換系と 760 ns のパルス高電圧を用いて破壊前駆電流を測定し、その波形より破壊遅れを求め、得られた結果より ns から μ s 領域の絶縁液体の破壊機構に関する考察を行っている。

2. 実験方法

実験装置は既報告⁽⁶⁾の場合と基本的に同じであり、高電圧パルス発生器、テストセルおよび電流測定系の三つからなる。電極構成は針対平板であり、針には先端曲率半径 5 μ m 程度のタングステン線、平板電極には表面が鏡面研磨された直径 20 mm のステンレス鋼製円板を用いた。針電極に印加される高電圧パルスの電圧値は 45 kV 一定とした。パルス電圧の波形を図 1 に示す。パルスの立上りは 20 ns、パルス幅は 760 ns である。電流測定系は発光ダイオード(横河ヒューレットパッカード社製 5082-4488)、ライトガイド、光電子増倍管(浜松ホトニクス社製 R 955)、オシロスコープ(テクトロニクス社製 7633)よりなる。発光ダイオードは針電極側に配置され、発光ダイオードと針電極の大部分を上部カバー電極で囲み、このカバー電極にも針電極と同時に電圧が印加されるため、針電極先端部から注入される電流成分と変位電流のみが測定される。発光ダイオードからの光信号はライトガイドを経て光電子増倍管に導かれ、再び電気信号に変えられストレージオシロスコープに送られる。この電流測定系の応答速度は発光ダイオードの立上り時間と立下り時間で決まり、約 10 ns である。検出可能な最低電流は約 10 μ A であり、オシロスコープの入力電圧と針電極を流れる電流は 12 mA まで比例関係を保つ。用いた試料は純度 99.0% 以上のシクロヘキサン、四塩化炭素およびそれらの混合液である。混合比はシクロヘキサンと四塩化炭素の分子数の割合で 999 対 1、99 対 1、9 対 1 の 3 種類とした。

以下では、混合比をシクロヘキサン対四塩化炭素で表す。購入した後の試料の純化は行わず、実験は室温、大気圧下でなされている。

図 1 印加電圧波形
Fig. 1. Applied voltage trace.

3. 実験結果および考察

〈3・1〉 破壊前駆電流 混合比が 999 対 1、99 対 1、9 対 1 および四塩化炭素のみの場合の破壊前駆電流を図 2~図 5 に示す。それぞれの図で電流 0 のレベルを記号 0 で示し、またパルス電圧の印加開始時、電圧の立下り時、全路破壊時をそれぞれ記号 ON, OFF, B で示す。この場合、電流急増の開始時を全路破壊時とした。前駆電流を互いによく比較できるように、全路破壊時が 680 ns から 940 ns のものをこれらの図として選んである。

しかし、次節で述べるようにシクロヘキサンでの破壊進展速度は四塩化炭素に比べて極めて小さいため、

図 2 シクロヘキサンと四塩化炭素の混合比が 999:1 の場合の負極性電流波形
Fig. 2. Current trace for a negative point at the mixing ratio of cyclohexane to carbon tetrachloride of 999:1 by number of molecules.

図 3 シクロヘキサンと四塩化炭素の混合比が 99:1 の場合の負極性電流波形
Fig. 3. Current trace for a negative point at the mixing ratio of cyclohexane to carbon tetrachloride of 99:1 by number of molecules.

ギャップの長さ 1.40 mm

図 4 シクロヘキサンと四塩化炭素の混合比が 9:1 の場合の負極性電流波形

Fig. 4. Current trace for a negative point at the mixing ratio of cyclohexane to carbon tetrachloride of 9:1 by number of molecules.

ギャップの長さ 8.00 mm

図 5 四塩化炭素のみの場合の負極性電流波形
Fig. 5. Current trace with a negative point for plain carbon tetrachloride.

これらの図においてギャップの長さは混合比が 999 対 1 では 0.95 mm, 四塩化炭素のみでは 8.00 mm とする。

図 2 では電圧印加直後の大きなピークとそれより 170 ns 後の小さなピークを除き、電圧のパルス幅内に顕著な電流は認められない。最初の大きな電流ピークと同時に針電極先端領域においてパルス状の発光が起ることから、この大きなピークは吸収電流と針先端から注入される自由電荷による電流が合わさったものと考えられる。針の先端電界は 5.4 GV/m であることより針端から電子の電界放出⁽⁶⁾が起きているものと思われる。図 2 では電圧の立下り開始より 180 ns 後に全路破壊に至っている。これは電圧の立下り部でも放電チャネルが継続進展したことによると考えられる。このような電圧の立下り開始以後の全路破壊は針

ギャップの長さ 2.75 mm

図 6 シクロヘキサンと四塩化炭素の混合比が 999:1 の場合の正極性電流波形

Fig. 6. Current trace for a positive point at the mixing ratio of cyclohexane to carbon tetrachloride of 999:1 by number of molecules.

電極の極性にかかわらずシクロヘキサン、四塩化炭素のみの場合に限らず、どの混合比でも全路破壊が起こる最大のギャップ長付近で観測される。また、混合比が 999 対 1 の場合の全体的な電流波形はシクロヘキサンのみの場合と変わらないが、同じギャップの長さではシクロヘキサンのみの場合の破壊遅れが大きい。

図 3 に示す混合比が 99 対 1 では破壊前駆電流の顕著な増加が見られる。これは電圧のパルス幅内で全路破壊に至った場合である。電圧印加直後の大きなピークに続き、多くの小さな電流パルスを重畳しながら破壊前駆電流が緩やかに増加し、全路破壊時に電流が急増する。B 点以後は光電子増倍管内の空間電荷効果が加わるため波形は正しい電流値を示さない。針の先端電界値 5.3 GV/m は図 2 の混合比 999 対 1 の場合とほぼ等しいことから、電流の増加は四塩化炭素の添加効果と考えられる。

図 4 の混合比が 9 対 1 では更に前駆電流とこれに重畳するパルスが顕著に発達し、全体的な波形は後述する正針の場合のそれとよく似ている。図 5 の四塩化炭素のみの場合の波形は正針の同じギャップの長さの場合と比べほとんど相違はない。

図 5 では電圧印加後 260 ns に電流の急増が起り、730 ns 後に全路破壊に至っている。後で述べる破壊遅れとギャップの長さとの関係(図 11)において、破壊遅れの 730 ns から 260 ns を差し引いた 470 ns のプロットは最小の破壊遅れを表す直線上にある。このことより、電圧印加後 260 ns までは針電極近傍で比較的進展速度の小さい放電が起り、その後この放電領域より大きい速度(16 km/s)をもつ放電チャネルが平板電極に向かって進展したと思われる。亜音速の正極性

放電チャンネルから 10 km/s を超える超音速のチャンネルへの非連続的変化がモノクロロベンゼン⁽⁷⁾で観測されている。

正針でも混合比が 999 : 1 の場合の波形とシクロヘキサンのみの場合の電流波形には相違が認められない。図 6 に正針の混合比が 999 対 1 における破壊前駆電流を示す。同図の場合の針端における電界は、4.7 GV/m であることから針端では電界電離⁽⁸⁾が起きている可能性が高い。図 6 ではパルスの立下り部で電流が急減した後、全路破壊に伴う電流ピークが認められる。針電極よりいったん放電チャンネルが進展を開始すれば放電チャンネル内の空間電荷がつくる電界がその後のチャンネルの進展に大きく影響すると思われる。すなわち、電圧パルス幅内の時間に放電チャンネルが進展する場合でも空間電荷効果は無視できないと考えられる。なお、図 6 の OFF 点直後に認められる電流成分は主にパルス電圧立下り後に少し電圧が残っていることによる。

正針において四塩化炭素の混合比を更に 99 対 1、9 対 1 と増すに従い、同じギャップの長さで比較した破壊前駆電流は大きくなる。しかし、負針の場合ほど顕著に波形は変化せず、ギャップの長さが 3 mm 以下では図 5 の 260 ns 以後に見られるような飽和状の破壊前駆電流が観測される。

〈3・2〉 破壊遅れと破壊の進展速度 シクロヘキサンのみ、混合比が 999 対 1、99 対 1、9 対 1 および四塩化炭素のみの場合の破壊遅れとギャップの長さとの関係をそれぞれ図 7～図 11 に示す。一般的に、

図 7 負の 45 kV 印加でのシクロヘキサンのみの場合の破壊遅れとギャップの長さとの関係
Fig.7. Dependence of time to total breakdown on gap spacing for plain cyclohexane at a fixed voltage of negative 45 kV.

電圧印加条件を一定に保った場合の最小の破壊遅れが形成遅れと定義される。ただし、ここでは全路破壊ごとに針先端から平板電極に至る放電チャンネルの経路に相違が生じる。このため、最小の遅れは形成遅れのなかでも放電チャンネルが電極軸に最も近いものといえる。また、液体誘電体の破壊進展速度が一般にギャップ全般にわたり⁽⁹⁾、またはギャップの一部⁽⁵⁾で比較的一定である報告を考慮すると、図 7～図 11 のギャップ

図 8 負の 45 kV 印加でのシクロヘキサンの四塩化炭素の混合比が 999 : 1 の場合の破壊遅れとギャップの長さとの関係

Fig.8. Dependence of time to total breakdown on gap spacing for the mixing ratio of cyclohexane to carbon tetrachloride of 999 : 1 by number of molecules, at a fixed voltage of negative 45 kV.

図 9 負の 45 kV 印加でのシクロヘキサンの四塩化炭素の混合比が 99 : 1 の場合の破壊遅れとギャップの長さとの関係

Fig.9. Dependence of time to total breakdown on gap spacing for the mixing ratio of cyclohexane to carbon tetrachloride of 99 : 1 by number of molecules, at a fixed voltage of negative 45 kV.

図 10 負の 45 kV 印加でのシクロヘキサンと四塩化炭素の混合比が 9 : 1 の場合の破壊遅れとギャップの長さとの関係

Fig. 10. Dependence of time to total breakdown on gap spacing for the mixing ratio of cyclohexane to carbon tetrachloride of 9 : 1 by number of molecules, at a fixed voltage of negative 45 kV.

ブの長さでそれぞれ 0.2, 0.9, 0.9, 7.0 mm 以上では統計遅れが含まれていると考えられる。これらのことから、各図の実線の傾きは放電チャネルの平均の速度を表すと考えられる。シクロヘキサンのみと四塩化炭素のみの進展速度は $2 \times 190 \mu\text{s}$ インパルス電圧とイメージコンバータカメラを用いて得られた値⁽²⁾とオーダが一致する。シクロヘキサンのみと混合比が 999 対 1 の場合の平均の進展速度を比較すると、わずか 0.1% の四塩化炭素の混合によりシクロヘキサン中の破壊進展速度が急増することがわかる。全路破壊が起こる最大のギャップの長さも 0.25 mm から 0.90 mm に増す。Devince らは⁽¹⁰⁾ モル濃度で 0.006% 以上の塩化エチルを Marcol 70 に添加すると負極性の放電チャネルの進展速度が急増することを見いだしている。

ハロゲン化合物液体中の破壊進展速度は一般に正針、負針の場合共に他の液体炭化水素よりも 1 オーダ以上大きいことから⁽²⁾、ハロゲン原子の存在が放電チャネルの進展に大きく影響すると思われる。混合比が 999 : 1 の状態の分子配列を一次元方向でみれば、おおまかにシクロヘキサン分子 10 個に四塩化炭素分子 1 個となる。室温における液体中のシクロヘキサンと四塩化炭素の分子の直径は共に 0.12 nm 程度であり大きな相違はない。また、酸素を含む液体中の自由電子の自由行程はせいぜい分子の直径の 1~2 倍程度の長さ⁽¹¹⁾と考えられている。仮に自由電子の平均自由行程がこれよりも大きく、自由電子に対するシクロヘ

図 11 負の 45 kV 印加での四塩化炭素のみの場合の破壊遅れとギャップの長さとの関係
Fig. 11. Dependence of time to total breakdown on gap spacing for plain carbon tetrachloride at a fixed voltage of negative 45 kV.

キサンと四塩化炭素の衝突断面積が同程度とすれば、四塩化炭素の存在により分子の電離速度や自由電子の移動速度は最大 10% 程度の影響を受ける可能性がある。

測定された速度の増加はこれよりもはるかに大きいことから、四塩化炭素分子の電離速度の影響により破壊進展速度が大きくなることは考えにくい。同様に中性の四塩化炭素分子の存在により自由電子の移動速度が変わり、そのために放電チャネルの進展速度が変わることも考えにくい。このような微量添加物を含む場合の破壊進展機構を、この実験結果からのみ推察することは困難であるが、四塩化炭素の添加がもたらす現象として、分子分極⁽⁷⁾と空間電荷の形成の二つが考えられる。四塩化炭素は大きな分子分極を起こすために、その添加により高電界下において周囲のシクロヘキサン分子の電子のエネルギーが添加前より高くなるといった、分子分極の波及効果の存在が考えられる。このような分子分極は電界からエネルギーを得た一種の戻り現象とみなすことができる。このため大きな分子分極を起こした中性分子は、自由電子との衝突において電離を起こしやすくなり破壊進展速度が大きくなることが期待できる。

次に、四塩化炭素分子は大きい電子親和力をもつため自由電子を捕捉し電荷密度の大きい空間電荷を形成することが考えられる。その結果、微量添加にもかかわらず比較的大きな空間電荷効果が期待できる。この効果により、放電路の先端では加算的に電界が上昇するため破壊進展速度が大きくなることが考えられる。

図8では形成遅れの最小値を示すプロットは傾きの異なる二つの直線上にあり、その傾きから平均の放電進展速度として1.6 km/sと1.1 km/sが得られる。著者らの知る限り、負針の場合に音速と等しい進展速度をもつ放電チャネルの報告はこれまでにないようであるが、1.1 km/sの進展速度はシクロヘキサン中の室温の音速1.2 km/sとほぼ一致する⁽¹²⁾。これに対し、シクロヘキサンの正針において、電圧印加直後に針端から伝搬するショック波面と放電チャネル先端が一致して進展する様相がイメージコンバータカメラにより観測されている⁽⁵⁾。他方n-ヘキサン⁽³⁾⁽¹³⁾、トルエン⁽³⁾⁽¹³⁾およびベンゼン⁽⁴⁾では、進展途中で放電路の形状と速度が変わることが報告されている。この場合小さい速度から大きい速度に変わり、その反対は起こらない。このことから図8のギャップの長さ0.4 mm以上の実線上的プロットに関する破壊では、まず針電極より1.1 km/sの速度で進展を開始した放電チャネルが、ギャップの途中で1.6 m/sのチャネルに変わり平板電極に至ったと思われる。混合比が99対1から9対1と四塩化炭素の比率が高まるに従い、破壊の平均進展速度も更に1.9 km/sから3.1 km/sと増し、全路破壊が起こる最大ギャップ長も、1.2 mmから1.7 mmと延びる。

なお、図9のギャップの長さ0.3 mm以下および図10の1.0 mm以上でも、明瞭ではないが傾きの異なる直線性が現れており、放電チャネルは図中の直線が示す速度のほかに、それとは異なる速度をもつ可能性がある。図11の四塩化炭素のみでは破壊の平均進展速度として16 km/sが得られ、これはほぼ同じ電圧印加条件でのn-ヘキサンなどの炭化水素液体よりも2オーダー大きい⁽³⁾⁽¹³⁾。

負針と同様に破壊遅れとギャップの長さの関係より正針における破壊進展速度を求めると、シクロヘキサンのみ、混合比が999対1、99対1の場合、共に5 km/sの同じ値となり、9対1の混合比でわずかに増加し6 km/sとなる。四塩化炭素のみでは24 km/sの大きい進展速度が得られた。

4. ま と め

本論文で得られた結果と結論を要約する。

(1) シクロヘキサンにおける破壊前駆電流と破壊遅れに及ぼす四塩化炭素の添加効果は、正針よりも負針の場合が大きい。負針ではその微量添加により前駆電流と破壊進展速度の顕著な増加が見られる。

四塩化炭素の添加がもたらす現象として、四塩化炭

素の高い分子分極効果により高電界下において周囲のシクロヘキサン分子の電子のエネルギーが高くなる、分子分極効果が波及する現象が考えられる。また、四塩化炭素分子の高い電子親和力により空間電荷が形成され、放電チャネル先端の電界が高まる現象も考えられる。

(2) 四塩化炭素の多量の添加は、負極性の破壊前駆電流の形状を正極性のそれに近付ける効果をもたらす。

(3) 両極性のいずれの混合比でもパルス電圧の立下り後に全路破壊に至ることがある。これは放電チャネル内の空間電荷がつくる電界により放電チャネルが進展を継続したためと考えられ、チャネルの進展において空間電荷効果が無視できないことを示す。

(平成3年8月5日受付、同3年11月21日再受付)

文 献

- (1) 山田・佐藤・藤原: 「1 μ sパルス電圧印加時の絶縁油中の沿面放電から得られた破壊遅れ」, 電学論A, 110, 858 (平2-12)
- (2) S. Sakamoto & H. Yamada: "Optical Study of Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, EI-15, 171 (1980)
- (3) G.J. FitzPatrick, P.J. McKenny & E.O. Forster: "The Effect of Pressure on Streamer Inception and Propagation in Liquid Hydrocarbons", *ibid.*, 25, 672 (1990)
- (4) H. Yamashita & H. Arano: "Prebreakdown Phenomena in Hydrocarbon Liquids", *ibid.*, 23, 739 (1988)
- (5) H. Yamada, T. Murakami, K. Kusano & T. Sato: "Positive Streamer Propagation and Breakdown Time Lag in Cyclohexane under Micro-second Rectangular Pulse Voltage", *Proc. 10th Int. Conf. Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids*, p.410 (1990)
- (6) B. Halpern & R. Gomer: "Field Emission in Liquids", *J. Chem. Phys.*, 51, 1031 (1969)
- (7) H. Yamada, T. Sato & T. Fujiwara: "High-speed Photography of Prebreakdown Phenomena in Dielectric Liquids under Highly Non-uniform Field Condition", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23, 1715 (1990)
- (8) B. Halpern & R. Gomer: "Field Ionization in Liquids", *J. Chem. Phys.*, 51, 1048 (1969)
- (9) H. Yamada, S. Sakamoto & Y. Nakao: "Studies of the Breakdown Process in Dielectric Liquids using High Speed Photography", *J. Electrostatics*, 7, 155 (1979)
- (10) J. C. Devins, S. J. Rzaad & R. J. Schwabe: "Breakdown and Prebreakdown Phenomena in Liquids", *J. Appl. Phys.*, 52, 4531 (1981)
- (11) E. O. Forster: "The Search for Universal Features of Electrical Breakdown in Solids, Liquids and Gases", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, EI-17, 517 (1982)
- (12) 実吉・菊池・熊本: 超音波技術便覧, p. 1209 (昭53) 日刊工業新聞社
- (13) R. E. Hebner, E. F. Kelly, E. O. Forster & G. J. FitzPatrick: "Observation of Prebreakdown and Breakdown Phenomena in Liquid Hydrocarbons II, Non-uniform field Conditions", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, EI-20, 281 (1985)

山 田 弘 (正員)

昭和22年7月27日生。54年5月岩手大学工学部勤務，現在に至る。59年4月～61年3月MIT客員研究員。

藤 原 民 也 (正員)

昭和22年4月17日生。48年4月一関高専勤務。50年4月岩手大学工学部勤務，現在に至る。62年4月～63年3月MIT客員研究員。

谷 口 宏 (非会員)

昭和22年8月31日生。48年4月岩手大学工学部勤務，現在に至る。

玉 田 耕 治 (非会員)

昭和41年5月1日生。平成3年4月東京高専勤務，現在に至る。