直流ケーブル用高分子絶縁材料の開発(その2)

正員 鈴木 建 哉 (東京電力)

正員 丹 羽 利 夫 (藤倉電線)

正員 高 橋 享 (藤倉電線)

正員 宮 田 裕 之 (藤倉電線)

Development of New Polymer Insulating Materials for HV DC Cable (Part 2)

Tatsuya Suzuki, Member (Tokyo Electric Power Company), Toshio Niwa, Member, Tohru Takahashi, Member, Hiroyuki Miyata, Member (Fujikura Ltd)

In a previous report, we described the process for the selection of modified HDPE, as a new insulating material for HV DC cable. The effect of insulation thickness and the long-term $V-t$ characteristics for DC breakdown of the modified HDPE cable were continuously investigated and promising results for an application to HV DC cable were obtained.

In order to clarify the mechanism of the excellent DC characteristics of modified HDPE cable, we examined the quantitative space charge characteristics of modified HDPE compared with XLPE, by using a pulsed electro-acoustic method. XLPE gives hetero space charge distribution, although modified HDPE gives homo space charge distribution. In addition, in modified HDPE, the small dependence of space charge amount on DC applied time and DC applied stress are thought to be the reason for such excellent DC characteristics. The advantageous space charge distribution in modified HDPE is found to be the complex effect of a modified group and additives which are included in modified HDPE.

キーワード：DC ケーブル，直流破壊，空間電荷，変性 HDPE

1. ま え が き

超高压直流送電ケーブルは，現在，油浸電力ケーブルが用いられており，メンテナンスの容易さ，防災面からも，交流ケーブルにおける，架橋ポリエチレン (XLPE) ケーブルに代表されるようなプラスチック絶縁ケーブルへの要求は大きい。プラスチック絶縁ケーブルの超高压直流ケーブルへの適用を目的に既に多くの検討がなされているが，直流高電圧に対する信頼性の問題から実用化には至っていない。

直流ケーブル用高分子絶縁材料の検討として，過去に報告されている多くの高分子絶縁材料の直流破壊特性，およびこの特性と深く関係する空間電荷特性の結果を参考として絶縁材料のスクリーニング試験を行

い，この試験での材料選択ステップの過程から，直流特性に極めて優れる新種絶縁材料を見いだすに至った経緯を前報で述べた⁽¹⁾。この新種絶縁材料は側鎖に少量の酸変性基を導入した高密度ポリエチレン (変性 HDPE) であり，直流特性を含むその基本的材料物性およびモデルケーブル (絶縁厚 3.5 mm) による，初期直流破壊特性の段階までの検討結果を前報で述べた⁽¹⁾。

本論文では，次のステップとして，この変性 HDPE について，下記の検討を行った結果を述べる。

(1) 超高压直流ケーブル実用化に向けての直流破壊特性のケーブル絶縁厚さ効果および長期課電特性。

(2) 主に空間電荷特性の観点から，変性 HDPE の直流特性発現機構の検討。

2. 変性 HDPE ケーブルの直流破壊特性

変性 HDPE は側鎖に 1 重量%未満の少量の酸変性基を導入した高密度ポリエチレンであり、優れた直流破壊特性を示す理由について、まだ不明な点が多いが、ポリエチレンの結晶化度が高いことによる固有破壊強度の向上と変性基の導入による空間電荷の制御の効果と推定された⁽¹⁾。変性 HDPE のケーブルの絶縁破壊特性として、前報では、絶縁厚 3.5 mm のモデルケーブルにより初期破壊特性を調べ、特に直流 (DC) および DC 極性反転破壊では、現在、交流用高電圧電力ケーブルとして汎用されている XLPE ケーブルに比べ 1.5~2.0 倍の極めて良好な特性を示すことを述べた⁽¹⁾。本章では、超高压直流ケーブルへの適用に向けて必要な破壊特性の絶縁厚さ効果、および直流長期課電特性について調べた結果を述べる。

〈2・1〉 絶縁破壊特性の厚さ効果 表 1 に示す絶縁厚 3.5, 6, 12 mm の変性 HDPE 絶縁ケーブルを供試試料とした。ケーブルは内部および外部半導電層同時押出の 3 層構造であり、導体サイズは、それぞれの絶縁厚に対し、絶縁内径 (d_1) と絶縁外径 (d_2) の比がほぼ同じ ($d_2/d_1=1.60\sim1.66$) になり、相似形となるように選んだ。ケーブル製造はシリコン油を加圧熱媒体としてケーブルの架橋、冷却を行う完全乾式 XLPE ケーブル製造機 (FZCV 方式) により行ったが⁽²⁾、変性 HDPE ケーブルは未架橋であるので架橋筒は押出後の熱処理ゾーンとして用い、その後、冷却

表 1 供試ケーブル構造および破壊試験条件
Table 1. Cable structure and test condition of breakdown voltage.

絶縁厚クラス	3.5 mm 級	6 mm 級	12 mm 級
構造			
導体サイズ (mm ²)	60	200	800
絶縁厚 (mm)	3.5	6.0	12.0
d_2/d_1^{*1}	$\frac{18.7}{11.7}=1.60$	$\frac{31.4}{19.4}=1.62$	$\frac{60.4}{36.4}=1.66$
破壊試験条件			
DC (-)	-20 kV/10 分 ステップ	-30 kV/10 分 ステップ	-50 kV/10 分 ステップ
DC 極性反転	± 20 kV/10 分 3 回ステップ	± 30 kV/10 分 3 回ステップ	± 50 kV/10 分 3 回ステップ
Imp (-)	-20 kV/3 回 ステップ	-20 kV/3 回 ステップ	-30 kV/3 回 ステップ
DC+Imp 重畳	DC=-100 kV Imp+20 kV/3 回 ステップ	DC=-200 kV Imp=+20 kV/3 回 ステップ	—

* 1: d_1 : 絶縁内径 (mm), d_2 : 絶縁外径 (mm)

* 2: いずれも予想破壊値 70% よりスタート

筒に導き製造した。

直流ケーブルに必要な破壊特性として、破壊試験は、DC, DC 極性反転, インパルス (Imp), DC+Imp 重畳の 4 種とし、その試験条件を表 1 に併記した。DC+Imp 重畳は最も厳しいケースとして逆極性 Imp 重畳とし、また前報で述べたように⁽¹⁾、直流では高温時の破壊値の低下が顕著であることから、試験温度は 90°C とした。各電圧に対して、絶縁厚 3.5 mm のケーブルでは 5 点、絶縁厚 6 mm および 12 mm のケーブルでは 2 点の平均から各々の絶縁破壊強度 E_b (kV/mm) を求めた。

図 1 に DC E_b の絶縁厚さ特性を示す。XLPE ケーブルの DC E_b については多くの報告があり^{(3)~(5)}、図 1 にこれらの報告値を併せて示した。また表 2 には各電圧に対する E_b を示した。

図 1 のように変性 HDPE の DC E_b は XLPE に比べて極めて高く、XLPE では絶縁厚の増加による E_b の低下が顕著であるのに対し、変性 HDPE の絶縁厚さ効果は非常に小さいことがわかる。XLPE ケー

図 1 直流破壊強度とケーブル絶縁厚
Fig. 1. DC breakdown strength vs. cable insulation thickness.

表 2 各電圧種に対する破壊電界 (kV/mm)
Table 2. Breakdown strength (kV/mm) for each type of voltage.

電圧種	絶縁厚 3.5 mm	6 mm	12 mm
DC	170	140	137 ↑
DC 極性反転	131	132	117
Imp	146	143	128
DC+Imp 重畳	111	107	—

(90°C)

ルの場合、DC E_B の厚さ効果が大きい理由の一つとして、特に高温側では直流漏れ電流の増大に帰因する熱破壊的要因も考えられており⁽³⁾、この場合、絶縁厚が厚いほど、熱的不安定が生じやすく E_B の低下が大きくなる。変性 HDPE の E_B の厚さ効果が小さいことは、前述の熱破壊要因が破壊の支配的因子にはなっていないことを示している。一方、空間電荷特性面からは、次節で述べるように、変性 HDPE の空間電荷分布は電極近傍にホモ電荷があり、短時間で飽和し、印加電界による空間電荷の増加が少ないのに対し、XLPE では電極近傍はヘテロ電荷であり、直流印加時間、印加電界に依存して空間電荷量の増大が大きい。DC 破壊に対し、ホモ空間電荷は電極近傍の電界を緩和し、ヘテロ空間電荷は強調させる。前報で述べたように⁽¹⁾、変性 HDPE の材料固有の破壊強度が高いこと、および上述の空間電荷特性が XLPE に比べ高い DC E_B を与える一因と考えられる。 E_B の絶縁厚効果は DC 極性反転、Imp、DC+Imp 重畳に対しても同様に優れた結果となっている(表 2)。変性 HDPE のホモ空間電荷分布は DC 極性反転、逆極性 Imp 重畳に対しては電極近傍の電界を強調し、破壊値を低下させているが、例えば DC 極性反転 E_B は DC E_B の 80~90% を維持しており、その絶対値は十分高い。

〈2・2〉 直流長期課電特性 絶縁厚さ 3.5 mm の変性 HDPE ケーブルを用い DC 初期破壊値の 80、70、60、50% の一定直流 (負極性) 電圧 (V) を印加し、破壊するまでの時間 (t) を求める直流 V - t 特性試験を行った。試験温度は 90°C とした。

結果を図 2 に示す。 V - t 特性は垂下特性を示し、 $V^n t = \text{Const.}$ より求まる n は $n=13\sim 14$ となる。直流 V - t 特性の垂下特性は XLPE ケーブルの場合にも報告されており、この場合 $n=10\sim 14$ の値が得られている⁽³⁾。交流ケーブルの場合の V - t 特性の垂下は高電界側では部分放電劣化が考えられるが、直流の場合の V - t の垂下の理由についてはわかっていない。

図 2 直流 V - t 特性
Fig. 2. DC V - t characteristics.

電界強度が大きい場合、直流による部分放電現象も報告されていること⁽⁶⁾、および長時間直流印加による空間電荷蓄積による電界変歪が原因と考えられるかもしれない。

V - t 試験の最低試験電圧である約 90 kV/mm では、2,500 時間で破壊せず試験を打切った。このケーブルについて、残存 DC 破壊電圧 (90°C) を求めた結果 140 kV/mm であり、初期破壊電圧の約 80% に低下していた。後述のように、この残存破壊値の低下度合は直流長期課電により蓄積した空間電荷が形成する電界とほぼ一致した。

3. 直流特性発現機構の検討

前章で示したように、変性 HDPE の直流破壊特性が、ケーブル実用化を考慮した絶縁厚効果、直流長期課電特性を含めて十分に発揮されていることが確認された。本章では、変性 HDPE の直流特性の発現メカニズムを XLPE と比較して、主に空間電荷特性の観点から検討を行った。

〈3・1〉 変性 HDPE の空間電荷特性 肉厚絶縁体の空間電荷分布を定性的に知る方法として、ダストフィギャ (粉像) 法が知られている。絶縁厚 12 mm の変性 HDPE ケーブルを用いて、次の条件で直流電圧を印加した後、ケーブルを切断しその断面上に硫黄 (黄色: 正電荷に付着) と鉛丹 (赤色: 負電荷に付着) の混合粉を振りかけて空間電荷分布を調べた。

(直流印加条件)

電界: 10 kV/mm, 30 kV/mm, 60 kV/mm,

100 kV/mm

温度: 室温 (RT), 90°C

時間: 6 時間 (導体側負極性)

表 3 にダストフィギャパターンの特徴をまとめた。また、図 3 にその一例を写真に示した。変性 HDPE の空間電荷分布はホモ空間電荷分布であることがわかる。ダストフィギャ粉の付着程度から、空間電荷量は電界が高いほど大きく、室温と 90°C の比較では 90°C のほうがかなり大きい様子を示している。空間電荷の少ない室温では、一様に負の電荷分布のみを示す場合が多いが、90°C では内導側に負、外導側に正の両電極にホモ空間電荷分布となる。高温側で空間電荷が大きくなるのは、本絶縁材料のベースポリエチレンである HDPE では 60~70°C 程度の温度で結晶域に関する分子運動が始まることが知られており⁽⁷⁾、この運動に伴って電極からの注入電荷のトラップが増加することもあると考えられる。熱刺激電流 (TSC) によるポリエチレンの空間電荷の評価からも、分子運動との関係で同

様なことが多数報告されている⁽⁸⁾。一方、XLPE ケーブルのほぼ同様の条件でのダストフィギヤ法による空

間電荷の評価結果では、両電極近傍にヘテロ空間電荷分布となることが報告されており⁽⁹⁾、変性 HDPE とは逆のパターンである。

表 3 ダストフィギヤパターンの特徴
Table 3. Feature of dust figure pattern.

電 界	温度	ダストフィギヤ特徴	
10kV/mm	RT	⊖	内導からのみ広く、薄く、ホモ空間電荷分布
	90℃	⊖ ⊕	薄いホモ空間電荷分布
30kV/mm	RT	⊖	RT,10kV/mmと同傾向
	90℃	⊖ ⊕	ホモ空間電荷分布 (90℃、10kV/mm より厚い)
60kV/mm	RT	⊖ ⊕	ホモ空間電荷分布 (30kV/mm より厚い)
	90℃	⊖ ⊕	ホモ空間電荷分布 (RT,60kV/mm より厚い)
100kV/mm	RT	⊖	内導からのみホモ空間電荷分布 (RT,60kV/mm と同程度)
	90℃	⊖ ⊕	ホモ空間電荷分布 (60℃、60kV/mm より厚い)

内導 外導 (: 中性層)

ケーブル：変性 HDPE (絶縁厚 12 mm) ケーブル
課電条件：90℃, 100 kV/mm 6 時間

図 3 変性 HDPE ケーブルのダストフィギヤ例
Fig. 3. Example of dust figure pattern in modified HDPE cable.

図 4 パルス静電応力法測定の構成図
Fig. 4. Block diagram of pulsed electroacoustic measuring

図 5 変性 HDPE ケーブルの空間電荷分布
Fig. 5. Space charge distribution in modified HDPE cable.

図 6 パルス静電応力法測定用シート試料
Fig. 6. Sheet sample for pulsed electroacoustic measuring.

表 4 直流電圧印加条件
Table 4. Applying condition of DC voltage.

時 間	10 分, 1 時間, 2 時間, 24 時間
電 界	20 kV/mm, 30 kV/mm, 40 kV/mm
温 度	60°C, 90°C

間電荷のある部分から弾性波 $g(t)$ が発生する。この弾性波を圧電素子で受止め、電圧に変換して出力とする。空間電荷の位置に応じて弾性波に遅れが生ずるので空間電荷分布を知ることができる。変性 HDPE ケーブルについてパルス静電応力法による空間電荷分布の例として、図 5 に前述の $V-t$ 試験供試ケーブルの 90%, 約 90 kV/mm $\times$ 2,500 時間課電後試験を打切った試料について測定した結果を示す。ダストフィギュアの場合同様、ホモ空間電荷分布が得られている。図 5 の結果より空間電荷の形成する電界を求めると約 30 kV/mm となり、この値はケーブルの DC 初期破壊 (170 kV/mm) と残存破壊値 (140 kV/mm) の差にほぼ一致することは興味深い。

次に、変性 HDPE と XLPE の空間電荷特性を定量的に知るために、図 6 に示す有効部絶縁厚 1.5 mm の両面に半導電電極を熱融着させたりセス状シート試料を作成し、種々の条件で直流電圧を課電後、その空間電荷分布をパルス静電応力法により評価した。直流電圧印加条件を表 4 に示す。なお、試料の電極材料はケ

図 7 空間電荷の印加時間特性
(90°C, 40 kV/mm)

Fig. 7. Time dependence of space charge (90°C, 40 kV/mm)

図 8 空間電荷の電界特性 (90°C, 24 時間)
Fig. 8. Electrical field dependence of space charge (90°C, 24 h).

図 9 空間電荷の温度特性
(40 kV/mm, 24 時間)

Fig. 9. Temperature dependence of space charge (40 kV/mm, 24 h).

ケーブルの場合と同じ半導電電極としたが、一部の試料について金蒸着電極との違いについても検討した結果、空間電荷分布にはほとんど差は認められなかった。

直流電圧印加の時間特性、電界特性、温度特性の代表的結果を図7～図9に示す。この結果をまとめると次のようになる。

(1) 変性 HDPE は電極近傍にホモ空間電荷分布、XLPE はヘテロ空間電荷分布となる。

(2) 電圧印加時間による空間電荷の形成は変性 HDPE では1時間以内に飽和するが、XLPE では時間と共に増大し24時間でも飽和しない。長時間側(24時間)の空間電荷量の比較では、XLPE の空間電荷量は変性 HDPE の約4倍となっている(図7)。

(3) 印加電界による空間電荷の増加は変性 HDPE より XLPE のほうが大きい(図8)。

(4) 高温ほど、空間電荷量は大きくなる(図9)。

以上より、第2章で示した変性 HDPE ケーブルの優れた絶縁破壊特性は、空間電荷特性面からは DC 破壊に対し電極近傍の電界緩和に作用するホモ空間電荷分布であり、その空間電荷量は XLPE と異なり、短時間で飽和し、電界の増加による増大も少ないことが一因と考えられる。ホモ空間電荷分布の場合、電極近傍の電界は緩和されるが、バルクの電界は強調されることになるので、空間電荷の絶対量が少ないことも直流破壊特性の向上因子と考えられる。また DC 極性反転や逆極性 Imp 重量での特性の多少の低下は、上記のホモ空間電荷分布に起因していると推定される。

〈3・2〉 変性 HDPE の変性基、添加剤の影響

ポリエチレンなど高分子絶縁材料の直流破壊特性は添加剤や充填剤などによって大きく影響される⁽¹²⁾。変性 HDPE の場合、HDPE の側鎖に少量の酸変性基が導入されているほかに、製造プロセス上必要な微量添加剤として、耐熱安定剤、HDPE 重合時の触媒残渣、押出し加工時の金属腐食を防止するための触媒残渣の塩素を中和する塩酸吸収剤が含まれる(表5)。この変性基、添加剤が直流破壊特性、空間電荷特性に及ぼす影響を明確にするために表5に示した試料について試験を行った。

DC E_b は前報と同様の方法により⁽¹⁾、有効部絶縁厚200～300mmのリセス状シート試料を用い、試験温度は90℃とした。空間電荷特性はパルス静電応力法により図6と同じ試料形状で、直流印加条件は表5の条件の中で空間電荷の最も顕著な90℃、40kV/mmとし、印加時間は1時間以内に空間電荷は飽和する傾向であったので1時間とした。

表5 変性基、添加剤を加えた試料

Table 5. Modified group & additives for each sample.

変性基&添加剤 試料	酸変性基	耐熱安定剤 (フェノール系)	塩酸吸収剤 (エポキシ系)	触媒残渣 (Cl, Al, Mg, etc)
	1%未満	0.1～0.2%	約0.2%	数十ppm
変性 HDPE (標準)	○	○	○	○
変性 HDPE (無添加)	○	—	—	○
変性 HDPE (塩酸吸収剤添加)	○	—	○	○
変性 HDPE (耐熱安定剤添加)	○	○	—	○
無変性 HDPE	—	○	○	○

図10 変性基、添加剤の空間電荷、DC E_b への影響

Fig.10. Influence of modified group & additives on space charge and DC E_b .

図10にDC E_b と空間電荷の測定結果を対比して示す。変性の効果として変性 HDPE(標準)と無変性 HDPE を比べると、無変性 HDPE では負電極近傍がヘテロ空間電荷となり、DC E_b は変性 HDPE(標準)よりかなり低い。添加剤の効果として変性 HDPE(標準)と変性 HDPE(無添加)を比べると無添加では両電極近傍でヘテロ空間電荷となり、DC E_b は標準添加よりやや低下している。各々の添加剤の効果として、耐熱安定剤を添加したものはホモ空間電荷となるが、正電極側の電荷量は極めて大きく、DC E_b は大きく低下するが、塩酸吸収剤の添加では変性

HDPE (標準) と同程度のホモ空間電荷分布であり DC E_B も高い。

以上のことから、変性基、添加剤がそれぞれに DC E_B 、空間電荷に影響を及ぼすことがわかった。変性 HDPE の変性基と添加剤のそれぞれの作用機構は明らかでないが、両者の複合効果により電極近傍に量の少ないホモ空間電荷分布となる現象を示し、良好な直流破壊特性を与えると考えられる。

4. む す び

超高压直流ケーブル用高分子新種絶縁材料として選択された変性 HDPE のケーブル直流破壊特性、およびこの特性の発現機構について検討し、以下のことがわかった。

(1) 変性 HDPE ケーブルでは、XLPE ケーブルと異なり、絶縁厚が増大しても直流破壊強度の低下は極めて小さく、厚肉の超高压直流ケーブルへの適用に有望であることがわかった。

(2) 変性 HDPE ケーブルの直流 $V-t$ 特性は高電界側で垂下特性を示し、 $V^n t = \text{Const.}$ より求まる n は $n=13\sim14$ となる。90°C、約 90 kV/mm $\times$ 2,500 時間課電の試験打ち切り試料であっても、その残存直流破壊強度は 140 kV/mm (90°C) を維持していた。

(3) 変性 HDPE の空間電荷特性を定量的に評価(パルス静電応力法による)し、ケーブルでの優れた直流破壊特性を裏付けることができた。すなわち、空間電荷分布は XLPE では電極近傍にヘテロ、変性 HDPE ではホモとなり、また変性 HDPE では直流電圧の印加時間、印加電界の増加による空間電荷の増加は小さい。

(4) 上述の変性 HDPE の直流特性に有利な空間電荷特性は HDPE に対する酸変性基の導入および変性 HDPE に含まれる添加剤の複合効果により現れることがわかった。(平成 4 年 3 月 2 日受付)

文 献

- (1) 久保田, 他: 電学論 A, 112, 215 (平 4-3)
- (2) 大島, 他: 藤倉電線技報, 59, 1 (昭 53)
- (3) 今城, 他: 電中研報告, No. 177086 (昭 53)
- (4) P. Michel, et al.: Ji cable'87, B2-2, p. 111
- (5) 峰村, 他: 昭 63 電気学会全大, 1326: 1327
- (6) 一色, 他: 第 8 回電気絶縁材料シンポジウム, I-6 (昭 50)
- (7) K. Wolf: Z. Electrochem., 65, 604 (1961)

- (8) 電気学会技報 (II 部), No. 194 (昭 60)
- (9) 緒方, 他: 平元電気学会全大, 1464
- (10) T. Takada, et al.: IEEE Trans. Electr. Insulation, 123, No. 3 (1988)
- (11) 福永, 他: 電学論 A, 110, 647 (平 2-9)
- (12) 電気学会技報 (II 部), No. 342 (平 2)

鈴木 建哉 (正員)

昭和 32 年 4 月 20 日生。57 年東京工業大学大学院修士課程修了。同年東京電力(株)入社。現在、開発研究所大容量送電研究室主任研究員。主として、電力ケーブルの研究に従事。IEEE 会員。

丹羽 利夫 (正員)

昭和 18 年 12 月 21 日生。43 年 3 月広島大学大学院理学研究科修士課程修了。同年 4 月藤倉電線(株)入社。主として、超高压電力ケーブル絶縁材料の研究に従事し、現在、研究開発本部基盤材料研究所化学機能材料開発部長。高分子学会会員。

高橋 享 (正員)

昭和 49 年 3 月北海道大学大学院理学研究科修士課程修了。同年 4 月藤倉電線(株)入社。現在、基盤材料研究所化学機能材料開発部主任研究員。主として、高電圧電力ケーブルの絶縁材料の研究開発に従事。

宮田 裕之 (正員)

昭和 32 年 6 月 29 日生。56 年 3 月神戸大学工学部工業化学科卒業。平成元年 5 月より藤倉電線(株)化学機能材料開発部に勤務。主として、直流ケーブル用絶縁材料に関する研究に従事。