

配電用ケーブル（Fケーブル）の熱劣化による炭化部についての二・三の考察

菊地光一・河村鴻允*

Some Comments on Carbonization Caused by
Heat Failure in Flat Type Distribution Cable
(F Cable)

Koichi KIKUCHI, Koin KAWAMURA

(昭和55年10月30日受理)

In this paper, the flat type distribution cable (F cable) made of polyvinyl chloride resin was given heat by an electric furnace and electric resistance was measured as typical match of physical properties.

Also, the carbonized residues which were deposited on the surface of F cable by heat failure were observed with an optics microscope and an X ray analysis device.

From these experimental results, it was clear that the carbonized residues were free carbon and CaCl_2 , and that graphite was not included in the carbonised residues.

Also, it was clear that F cable combined with fillers such as kaoline clay and CaCO_3 had low resistance to tracking.

1. ま え が き

Fケーブルとは600Vビニル平形ビニル外装ケーブル(Flat type poly-vinyl chloride sheathed cable: JIS-3342ではこれを記号VV-Fと規定している)の略称であり、施行が簡単で作業能率が良く、経済的である等の理由で屋内用配線に多用されている。Fケーブルの構成材料として⁽¹⁾その基材は塩化ビニル樹脂、可塑剤は絶縁用には2エチルヘキシルフタレート、シース用には、n-ジオクチルフタレート等、安定剤として、耐候性を向上するため三塩基性硫酸鉛等、絶縁向上剤としてClay plyment 33(か焼カオリンクレー33 mesh)等、滑材としてパラフィン、ステアリン酸等が用いられ充填材としては、塩酸吸収剤無煙化混和物として炭酸カルシウム等が用いられ、着色剤としては公害対策等の理由から従来用いられていた重金属無機顔料が有機顔料に転換しつつあるのが現状である。可塑剤・充填材・安定剤・絶縁向上剤等の種類や含有%はメーカーによって相違があるので物理的・化学的特性には若干の相違はあると思われる。

前報⁽²⁾⁽³⁾では漏電火災の電氣的発火現象の本質を追求するため、Fケーブルに特定の損傷を与えたも

のを供試料とし、発火のモードを追求し、発火に至るプロセスがある程度判明した。すなわち、限定された条件のもとではあるが、①発火に至るモードは三つに類型化することが出来、それぞれの分野は地絡電流の大きさと発火発生率が異なる。②地絡電流4[A]以下の場合には発火危険性はない。③発火の場合形成された炭化層はX線回析の結果5%以上のグラファイトは発見出来ない。

これらの結果より、Fケーブルの発火の機構を追求するひとつの方途として、本研究では心線を抜いたFケーブルを電気炉で加熱して、化学的变化、物理的变化の対応として、電氣的特性の代表的性質を、電気抵抗という形でとらえた。同時に形成される炭化部を光学顕鏡、X線回析で追求するとともに、発生ガスの検出等を実施して熱劣化により発生する炭化部が、どのような性質を持ち、電気伝導にどのように関与するかを考察した。

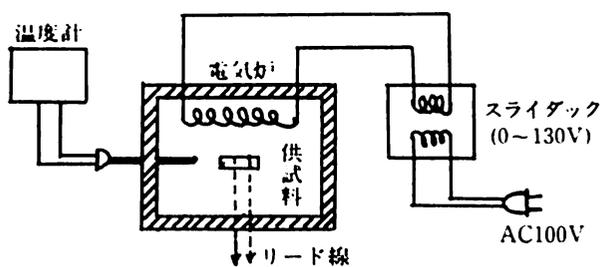
2. 実験装置と方法

2・1 供試料および電気低抵抗測定装置

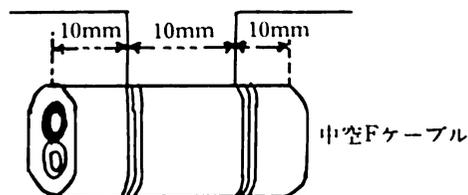
実験装置は〔Fig. 1〕に示す。供試料は〔Fig. 2〕に示すとおりのもので二芯のFケーブルの心線を抜いたものである。この心線を0~1000〔C〕まで温度調節の出来るU.S.A, SYBRON Thermolyne製の

* 秋田大学鉱山学部電気工学科助教授

配電用ケーブル(Fケーブル)の熱劣化による炭化部についての二・三の考察



〔 Fig. 1 〕 実験装置



〔 Fig. 2 〕 供試料

電気炉中で加熱し、加熱温度に対応する電気抵抗を電子式抵抗計で測定した。

2・2 X線回析装置

X線回析装置はGX-II B形島津製自記X線回析装置で、X線管の規格および検出管の実験条件は次のとおりである。

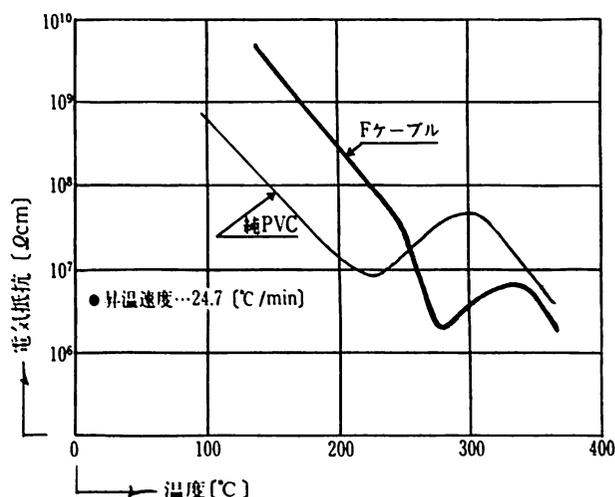
- X線管 陽極 Fek₂, 電圧30〔kV〕
電流 8〔mA〕
- 検出管 電圧 1500〔V〕, 時定数1.25〔sec〕
フルスケール100, 分散スリット1〔mm〕
検出スリット0.5〔mm〕

3. 実験結果と考察

3・1 温度による電気抵抗の変化

電気炉中で供試料を昇温速度24.7〔°C/min〕で昇温しながらFケーブルと可塑剤・充填材を含まない純粋な塩化ビニル（以後塩化ビニルをPVCと記す）樹脂について電気抵抗を測定した結果を〔Fig. 3〕に示す。

純粋なPVCの製法はPVCのpolymer粉末100g（n = 1100）を溶媒THF（600〔CC〕）を用い、Water Bathにて50~60〔°C〕の温度で48時間溶解し、ガラス板1〔mm〕厚のスペーサ（直径18〔cm〕）に流し込んだ後、乾燥器に入れて50~60〔°C〕で3時間溶媒を脱気するとシート板試料が出来る。そのシート状試料を室温で24時間強制脱気して供試料を作り、適当な大きさに切断して実験に供する。この実験の結果Fケーブルについてはメーカーによって若



〔 Fig. 3 〕 温度による電気抵抗の変化

干の相違はあるが、Y社製品について昇温速度24.7〔°C〕で実験の結果、供試料10個の平均値から、およそ次のような点が観察された。

- ・約120〔°C〕で発煙開始
- ・約150〔°C〕で供試料の切り口が若干変形
- ・約205〔°C〕で供試料が熔融
- ・約220〔°C〕~300〔°C〕で発煙盛ん
- ・約300〔°C〕より炭化物らしきものが目視される。

なお発生ガス中のCl₂ガスを検出すると200〔°C〕付近でCl₂ガスの発生が盛んで300〔°C〕付近より、その量が少なくなる。400〔°C〕付近ではCl₂ガスの検出量は小でCO₂ガスが検出される。

また〔Fig. 3〕のFケーブルの電気抵抗特性を考察すると100〔°C〕~270〔°C〕までは抵抗率は減少の一途をたどり、約270〔°C〕より上昇し、約320〔°C〕でピークに達して、また下降する。

PVCがClを含むのは消炎性を持たせるため有効ではあるが、しかしHClの発生は被覆の絶縁性を悪くする。Fケーブルの場合も純粋なPVCの場合も〔Fig. 3〕において曲線に谷を作るのは、谷部の温度領域でHCl等の発生により表面抵抗を減少させる要因の影響があるためと思われる。

赤松氏⁽⁴⁾によると一般に多環有機化合物にハロゲンをわずかに添加しても導電性が著しく増加することが述べられ、本実験の結果とも符合する側面がある。Fケーブルが純PVCに比して、約100〔°C〕~230〔°C〕の温度領域でより高い抵抗値を示すのはFケーブル中の安定剤・絶縁向上剤や、塩酸吸収剤等の影響ではないかと思われる。

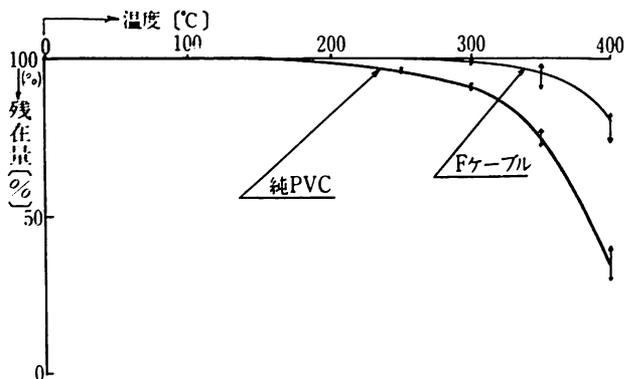
しかし約250〔°C〕~350〔°C〕の範囲では純PVCの方が高い抵抗値を示す。これはFケーブルが熱分

解をして生じた残査中に純PVCに比して電気抵抗を減少させる要因があるからであろう。

なお温度によるFケーブルの反応速度は、昇温速度、供試料の量、酸素の供給量等によって異なるので測定条件が均一になるよう配慮した。

3・2 温度による重量変化

〔Fig. 4〕は電気炉中で0～400〔℃〕間のそれぞれの測定点で、電気抵抗測定時と同じ昇温速度24.7



〔 Fig. 4 〕 温度による重量変化

〔℃/min〕で昇温し、測定点の温度に達した時供試料を取り出し、加熱前後の重量を直示天秤で測定した。なお実験前の重量を100〔%〕とし実験後と実験前の値の比〔%〕を残存量〔%〕とし、温度と残存量

との関係を図示したものである。

実験の結果純PVCはFケーブルに比して、温度による減量が著しい。400〔℃〕では純PVCの残存量は約35〔%〕でFケーブルの残存量は約80〔%〕である。

Fケーブルの残存量の多いのは、可塑剤・安定剤絶縁向上剤・充填剤等が含まれ、それ等は純PVCに比して残存量を多くする要素を含んでいるからであろう。

なお残存量は温度が高くなるにしたがって、それぞれの測定点のバラツキが大きくなる傾向がある。

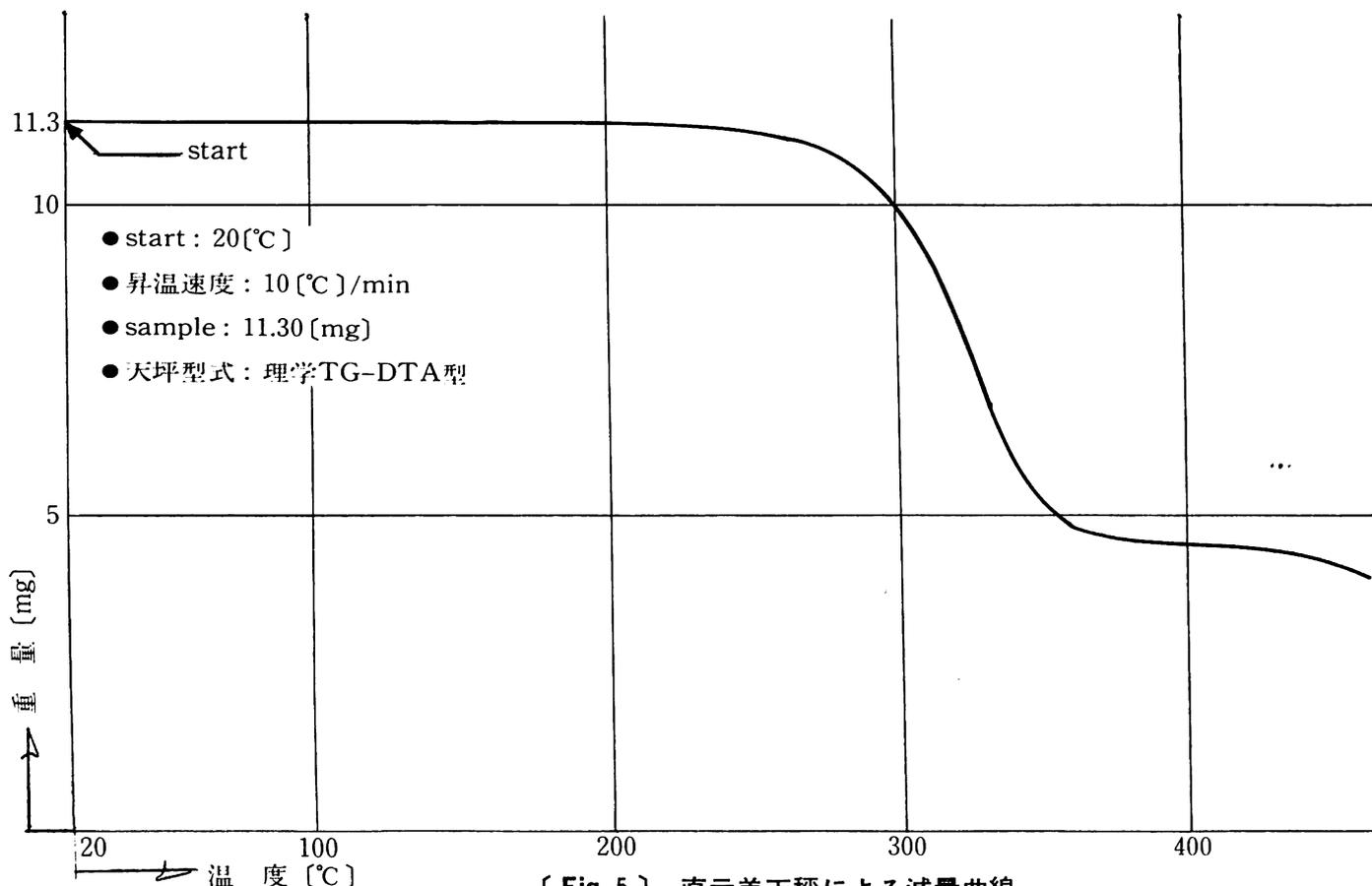
以上の供試料は〔Fig. 2〕に示すとおり、Fケーブルの心線を抜いたもので、シース層と絶縁層を一括して測定したものである。

〔Fig. 5〕はFケーブルの絶縁特性に影響力をもつ絶縁層について、絶縁層（黒い部分）の一部を切り取り、重量11.3〔mg〕を供試料とし、示差熱天秤（理学TG-PTA型）を用い、温度と重量減少との関係を記録したものである。

約240〔℃〕付近より、急激な減量が起こり、約360〔%〕付近より減量がゆるやかになる。

300〔℃〕および400〔℃〕では残存量はそれぞれ約82〔%〕、約40〔%〕を示す。

〔Fig. 4〕のFケーブルに比して、〔Fig. 5〕の場合は供試料の量が微量であること、加熱条件が異なる



〔 Fig. 5 〕 直示差天秤による減量曲線

配電用ケーブル(Fケーブル)の熱劣化による炭化部についての二・三の考察

ること等から反応速度が異なり、残存量は小さい数値を示すものと思われる。

3・3 X線回析装置による炭化部分の考察

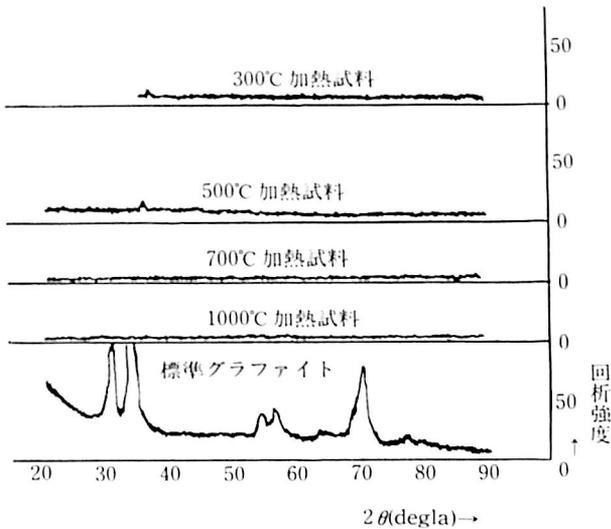
X線回析装置は古い装置なので、正常であるかどうかを確認するためSiで検定した。検定の結果は正

常であった。

電気炉で500〔℃〕、700〔℃〕、900〔℃〕、1000〔℃〕の温度で10分間加熱した供試料について、X線回析装置で島津製標準グラファイトと比較した結果は〔Fig. 6〕のとおりである。それぞれの供試料は粉末として実験に供した。島津製標準グラファイト

〔Table 1〕 2θと面間隔回折強度との関係

| 2θ | 面間隔d〔Å〕 | 回折強度 | 備考 |
|-------|---------|------|----|
| 33.25 | 3.35 | 100 | 正常 |
| 70.16 | 1.67 | 80 | |
| 54.00 | 2.13 | 50 | |
| 55.50 | 2.04 | 50 | |



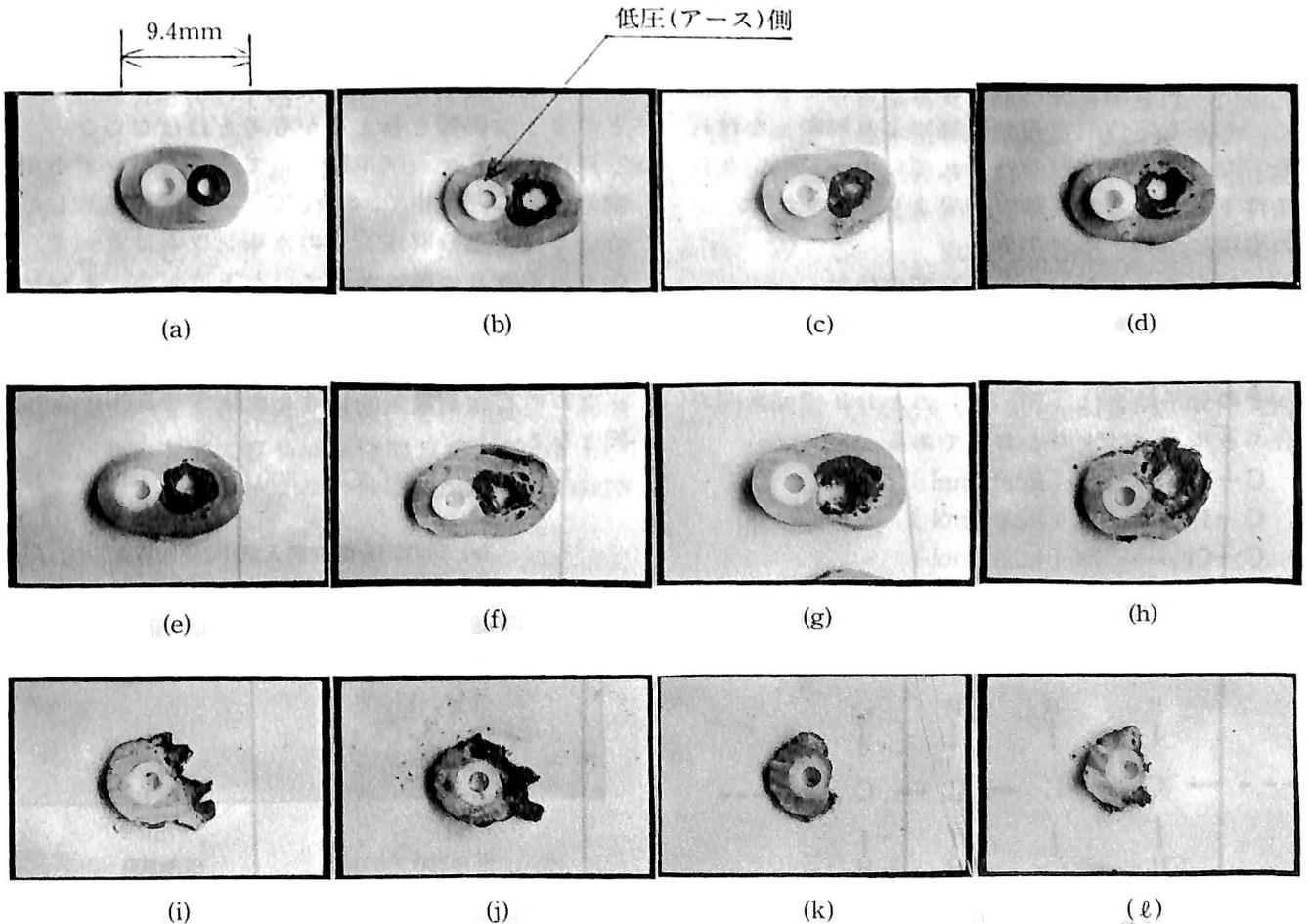
〔Fig. 6〕 X線回析結果

トについてASTMカードを利用して2θより面間隔を求めると〔Table 1〕のとおりで、正常なグラファイトの回折を示している。

〔Fig. 6〕の結果より、電気炉で加熱した供試料の炭化部分よりはグラファイトは検出されず、炭化部分は無定形の炭素と思われる。

3・4 Fケーブルの地路電流による炭化プロセス

前報告⁽²⁾と同じ実験方法で地路電流によるFケー



〔Fig. 7〕 Fケーブルの地路電流による炭化のプロセス

ブルの炭化のプロセスの一例を〔Fig. 7〕に示す。図は前報の実験⁽²⁾において、実験の進行に伴ってトタン板と接触する心線の周辺より漸次炭化が進み、溶融脱落し、二心線が短絡発火した場合の発火直前までの炭化部の成長過程の断面を心線を抜いて示した一例である。(断面切断時に炭化部分が若干脱落した。)炭化の主原因はトタン板と心線の接触抵抗、トタン板分離時のスパーク等による発熱によるもので、炭化が進むに従って二心線間の導電率が大きくなり、炭化部分に電界が集中し、電界劣化も加わる。

(a)は実験前の供試料で炭化が進行するにつれ、トタン板と接触部分の心線部分より漸次(b)→(c)→(d)……と炭化が進むにつれ溶融変形し、炭化部分が一部脱落し、(e)のような状態となって、遂に二心線間が、直接的、また間接的に短絡して発火に至る。前述⁽²⁾⁽³⁾のとおり、これ等の炭化部分にはX線回析の結果5%以上のグラファイトは確認出来なかった。

3・5 考 察

Fケーブルを劣化させる主要な原因は熱的劣化、機械的劣化、電気的劣化等があるが、本報告では主に熱的劣化について追求する。

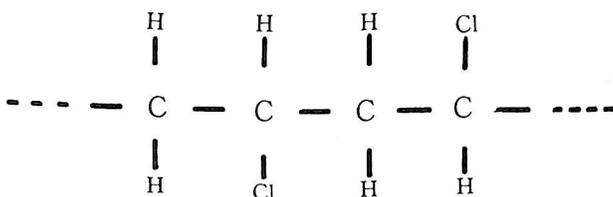
Fケーブルの熱分解機構は非常に複雑でつかみにくく、しかも定性、定量分析等により解明しなければならない多くの問題が残されているが、限定された条件下における本実験の結果より、次のような二・三の事項について検討する。

(1) 結合エネルギーから熱反応の検討

塩ビレジンは可塑剤・充てん剤等に比して、反応速度が早いので、塩ビレジンについて検討してみると、その分子結合は〔Fig. 8〕のとおりで元素間の結合エネルギーは次のとおりである。

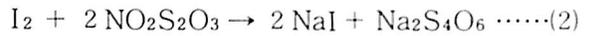
- C—C…… 124〔kcal/mol〕
- C—H…… 98〔kcal/mol〕
- C—Cl…… 78〔kcal/mol〕

加えられる熱エネルギーが、元素の結合エネルギーより大きくなると、結合が切れると仮定すると



〔Fig. 8〕 塩ビの分子結合

①C—Cl切断……まずC—Cl切断が起り、Cl₂ガスの発生が予想されるので、電気炉より発生ガスを引き出して(1)、(2)式に示す化学的手法によって200〔°C〕、300〔°C〕の温度で10分間加熱したケーブル供試料について、Cl₂ガスの存在が確認出来た。



②C—H切断……C—H切断によってH₂OとHClが発生し、塩化水素(塩酸)は充填材中のCaCO₃と反応し、次のような反応を生ずる。



この結果、無機質の炭酸カルシウムが吸湿性の強い塩化カルシウムに変質したことになり、戸田氏もこのような反応の発生を述べ、CaCl₂の存在を確認している⁽⁵⁾

③C—C切断……更に温度が高くなると、塩ビレジンの骨格C—Cの切断が始まり、Cの一部は空気中のO₂と反応してCO₂ガスとなるが、反応温度により残査の量は異なる。

(2) 熱分解残査中のカルシウム塩についての検討

トラッキング等により、炭化部分が形成される現象は、間欠的な反応が多く、劣化の成長を考える場合、単に炭化部分のみでなく劣化によって、どのような残査が発生し、その残査の特性が導電特性に、どのような影響を与えるかも考えねばならない。

戸田氏はFケーブルについて、石炭ルツボを用いた窒素ガス雰囲気中で、600〔°C〕2時間熱処理したものについて熱分解残査中のカルシウムはすべて、塩化カルシウムに置換されていたと述べているがおそらく空気中においても同様な傾向があると推定出来るので、大気中に放置すれば吸湿性のある塩化カルシウムの存在が電気的特性を悪化させるひとつの要因となる。

〔Fig. 9〕は500〔°C〕、300〔°C〕の温度でそれぞれ

- (a) 500°C 3分間加熱大気中2時間放置
- (b) 300°C " " "



(a) 倍率200 (b) 倍率200

〔Fig. 9〕 CaCl₂の水分を吸湿した状態

配電用ケーブル(Fケーブル)の熱劣化による炭化部についての二・三の考察

れ3分間加熱後、その残査を大気中に2時間放置したものの光学顕微鏡写真の結果で、相当に吸湿していることがよくわかる。

残査中に吸収された水分は、誘電特性へ直接的影響を与えると同時に、水分によりイオンの解離が行なわれ、導電特性にも大きな影響を与える。

(3) PVC 脱離反応の検討

PVCの脱離反応については、脱塩酸、脱塩素反応が中心で、これ等については、多くの研究があり、PVCは150〔°C〕以上でかなりの速度で脱塩酸反応が進行し、脱塩酸機構は条件により、ラジカル、イオン機構がともに含まれると言われている⁽⁶⁾

一般に熱分解速度はPVCの重合度が低いと速く、末端基の不安定構造が、開始点と考えられる⁽⁷⁾

なお末端だけでなく主鎖中の異常構造も、分解開始点となる可能性がある⁽⁸⁾

更にPVCの重合条件の相違や、可塑剤、充てん剤安定剤等の種類や量により、反応速度、反応プロセスが異なるので、脱離反応を整然と一般化することは困難であるが、〔Fig. 5〕の結果よりは約270〔°C〕～350〔°C〕間で脱離反応が著しく、〔Fig. 4〕の結果よりは300〔°C〕～400〔°C〕間(400〔°C〕以上実験せず)で脱離反応が著しく、それぞれの温度領域で脱塩酸、脱塩素反応が起っていると思われる。

4. ま と め

Y社製品のFケーブルについて、熱劣化および地絡電流による炭化のプロセスや、残査の特性等について、限定された条件のもとで調査したが、大要次のような事項が明らかとなった。

①PVCがClを含むのは消炎性を持たせるためであるが、熱によって容易に脱塩酸反応を起し、HClを生じ、HClはFケーブルの被覆表面の電気絶縁性を

を悪化させ、表面抵抗低下の要因となる。

②Fケーブルは1000〔°C〕程度までの熱反応によって生じる残査中の炭化物にはX線回析の結果5%以上のグラファイトの存在は確認出来なかった。

炭化物の大部分は無定形カーボンと思われる。

③Fケーブルには電気的特性改善のため、無機充填材としてCaCO₃が加えられているが、熱反応によって生じたHClと反応し、CaCl₂を生じ、大気中に放置すれば吸温することが確認された。

○ ————— ○

この研究にあたり、X線回析について、ご助言をいただいた秋田大学鉱山学部佐々木金一助教授並びに熱示差天秤の使用に当りご協力をいただいた本校工業化学科鶴田稔助教授に心より深謝する。

参 考 文 献

- (1) 日本塩ビニール産業編集委員会。
『日本塩化ビニール産業』工業調査会
p 513～p 535, 1979。
- (2) 菊地光一, 河村鴻允
秋田高専研究紀要 p 40～p 48 第15号, 1980。
- (3) 菊地光一, 河村鴻允, 能登文敏
電気学会東北支部連合大会 2 B11, 1980。
- (4) 赤松秀雄 化学の領域21 p 249 1967。,
- (5) 戸田芳徳 日本火災学会誌 p 168～p 171,
vol1.24, No.3.1974。
- (6) W.C.Geddes, Rubber chem & Teck, 40,
1976。
- (7) 大河原, 高分子化学反応(上)化学同人 p146
～p 148, 1976。
- (8) N.M. O'Mara, J. Polymer Sei. A - 1 7,
1887, 1970。