

ポリプロピレンにおける球晶と水トリーの関係

柳 原 昌 輝・柏 谷 順 洋*

Relation between spherulites and the water tree in polypropylene

Masateru YANAGIWARA and Nobuhiro KASHIWAYA*

(2004年11月22日受理)

A water tree will be generated if the high voltage is impressed where the cable insulator for electric power is dipped in water. However, there are many unknown things about a water tree. Therefore, we investigated from various viewpoints about a water tree. As a result, generating voltage and the insulated destructive voltage of a water tree are low compared with an electric tree. And The water tree was understood that tree width is thick compared with an electric tree.

1. 緒言

ポリプロピレン (PP) は絶縁性能が高く、加工性にも優れていることから、電力ケーブルなどの高電圧機器の絶縁材料として広く使用されている。このポリプロピレンを、溶解状態から徐冷すると、その過程で球晶と呼ばれる結晶が形成される。その形成された球晶が絶縁破壊現象であるトリーイング劣化現象に影響を与えるのではないかと検討されてきた。^{(1), (2)}

一方、試料を水に浸漬した状態、つまり海底ケーブルや地中配電線用ケーブルに交流高電圧を印加した場合、材料中のボイド等から水トリーが発生することが知られているが、球晶が水トリーの発生・進展に与える影響については、報告が少ない。⁽³⁾

本研究では、電力用ケーブル絶縁体をモデル化したポリプロピレンの試料に交流電圧を印加して絶縁破壊実験を行い水トリーを発生させた。この発生した水トリーの進展速度、水トリーの発生電圧、絶縁破壊電圧などの関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の作製⁽⁴⁾

試料の構成を図1に示す。試料には厚さ25 μm

のPPフィルム (10mm×10mm) を8枚重ね、それをカバーガラス (24mm×24mm) で挟み、その間に電解研磨した直径50 μm の軟銅線を挿入し、これを針電極とする。挿入した針電極を少しだけ引き抜き、図2のように針電極先端に微小空隙を作製し、その空隙に水を注入し、水電極とする。このように作製した試料を重さ5kgの鋼板でプレスしつつ恒温槽に入れ、200℃程度まで昇温することでポリプロピレンを熔融させた。その後1℃/分の割合で徐冷し、100℃から150℃範囲で析出、0℃の水で急冷した。急冷することにより球晶の成長を止め、球晶を生成させた。絶縁破壊試験を行うため、水電極の先端から1000 μm の位置に銀ペイントを塗布し、これを平板電極とした。

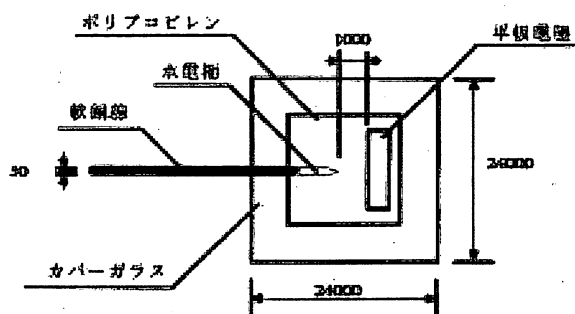


図1 試料構成 (単位: μm)

* 秋田高専専攻科学生

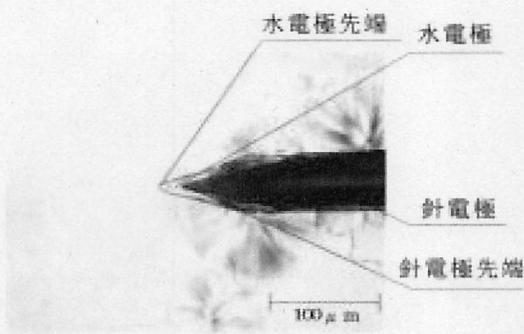


図2 水電極および針電極

2.2 短時間絶縁破壊試験

絶縁破壊試験回路を図3に示す。作製した試料に高電圧をかける時に生じる沿面放電を防ぐためにシリコン油の中に入れ、50Hzの交流100Vを、ネオン変圧器を用いて昇圧し、0Vから1秒間に200Vずつ上げトリックを発生させるという短時間絶縁破壊試験を行い、発生電圧、絶縁破壊電圧等について計測した。

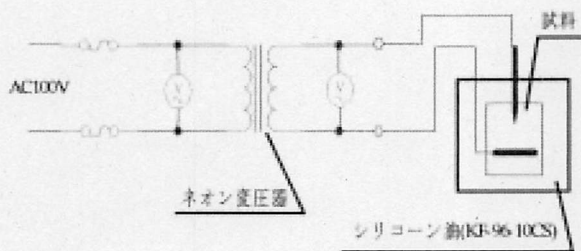


図3 絶縁破壊試験回路

3. 球晶の分布状態

球晶分布状態は、析出温度によって、(a) 球晶分布状態なし、(b) 球晶分布状態まばら、(c) 球晶分布状態飽和に分類することができる。各球晶分布状態を図4に示す。球晶は析出温度120℃付近で発生し始め110℃付近で飽和に至る。

4. 球晶の構造⁽⁵⁾

結晶性高分子材料であるポリプロピレンはいったん熔融状態から徐冷すると、結晶化が進み球晶が発生する。この球晶は微小な異物等を中心にして板状結晶が放射状に成長して球形になったものである。

この板状結晶はラメラと呼ばれ、分子鎖が100Å

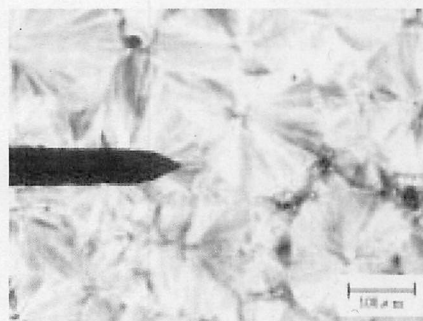
程度の長さで板面に対して垂直方向に折りたたまれた構造をしており、ラメラとラメラの間は非晶質である。図5に球晶の構造の概念図を示す。



(a) 球晶分布状態無し（析出温度150℃）



(b) 球晶分布状態まばら（析出温度118℃）



(c) 球晶分布状態飽和（析出温度100℃）

図4 球晶分布状態の分類

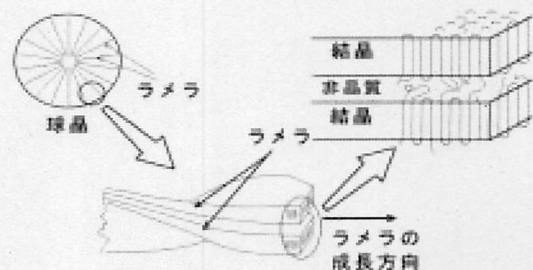


図5 球晶の微細構造

5. 実験結果

5.1 発生電圧・絶縁破壊電圧と析出温度の関係

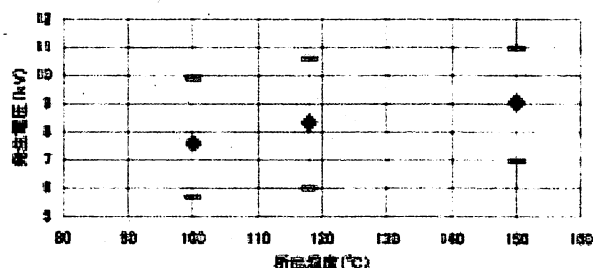
発生電圧と析出温度の関係について、電気トリーと水トリーにおける関係を図6(a)、図6(b)に示す。電気トリーの場合、100℃で7.59kV、118℃で8.35kV、150℃で9.07kVであることがわかる。また、水トリーの場合、100℃で7.05kV、118℃で7.04kV、150℃で8.31kVであることがわかる。次に絶縁破壊電圧と析出温度の関係について、電気トリーと水トリーにおける関係を図7(a)、図7(b)に示す。電気トリーの場合、100℃で8.77kV、118℃で9.3kV、150℃で10.86kVであった。また、水トリーの場合、100℃で8.17kV、118℃で7.39kV、150℃で8.35kVであることがわかる。

電気トリーの場合は、析出温度が上がる（球晶分布状態が疎になる）につれ、発生電圧、絶縁破壊電圧ともに上がっていることがわかる。しかし、水トリーの場合は、球晶分布状態がまばらのときよりも、密のときのほうが両方の電圧が高くなっている。これは、水電極の先端が球晶内部にある場合、水トリーは発生しにくいため、球晶分布状態まばらよりも球晶分布状態飽和のほうが発生電圧が高くなっているのではないかと考えられる。また、水トリーは非晶部を進展し、球晶に衝突すると進路を変える性質があるため、球晶分布状態まばらよりも球晶分布状態飽和のほうが進展が困難なため絶縁破壊電圧が高くなっているのではないかと考えられる。

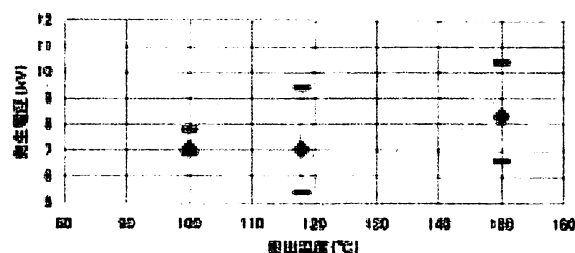
5.2 球晶と水トリーの関係

球晶が水トリーに及ぼす影響を調べたところ図8のように水トリーの進展方向に球晶がある場合、水トリーは球晶に衝突後分岐を起こし、球晶を避けて進展した。これは球晶部の密度が高く電氣的に強いため水トリーは球晶の中に入り込まず避けるように進展していくものと考えられる。また、水トリーは、電気トリーに見られるような細かな分岐がなく、水トリーの終端付近では放射状に交わるようにして進展していることがわかる。

電気トリー太さは針電極先端付近で約3.5 μm 、電気トリーの終端付近で2 μm なのに対し、水トリー太さは水電極先端付近が最も太く約16 μm で、水トリーの終端付近の太さは、約4 μm となり、電気トリー太さより水トリー太さの方が太いことがわかった。

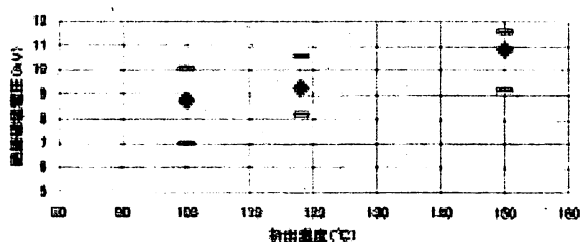


(a) 電気トリー

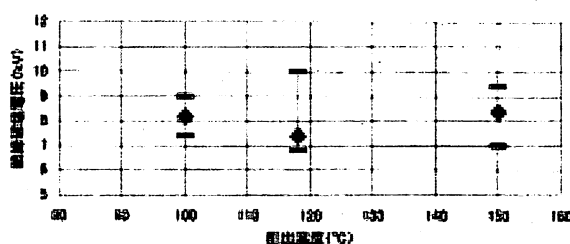


(b) 水トリー

図6 発生電圧と析出温度の関係



(a) 電気トリー



(b) 水トリー

図7 絶縁破壊電圧と析出温度の関係

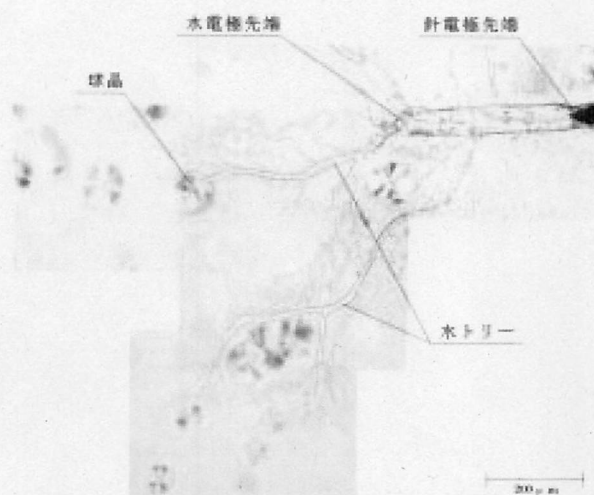


図8 球晶と水トリーの関係

5.3 トリーの進展速度と球晶分布状態の関係

5.3.1 球晶分布状態がまばらの場合

印加時間に対するトリー長およびトリー進展速度の関係を図9に示す。このグラフは118℃（球晶分布状態まばら）に析出した試料である。作製した試料の一例を図10に示す。また、印加後27秒、印加後28秒、印加後39秒の画像を図11(a)、図11(b)、図11(c)に示す。図9より、印加時間が27秒を過ぎたあたりでトリーが発生し、一気に約300 μm までのび、その後39秒あたりまで停滞し、40秒で絶縁破壊を起こしている。また、トリー進展速度においては、28秒のとき約300 $\mu\text{m}/\text{s}$ と最も早く、その後はだんだん減速している。また、図9と、図11(b) 印加後28秒、(c) 印加後39秒の画像より、トリー長が停滞している間は、トリーが球晶にぶつかり、分岐していていることがわかる。

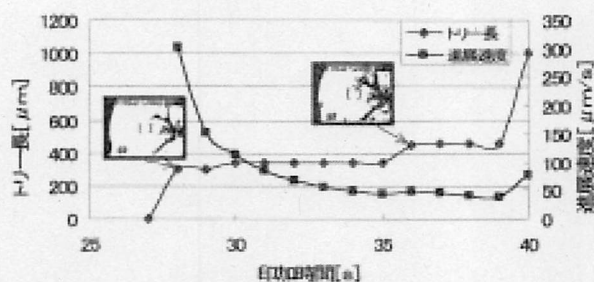


図9 トリー長・進展速度と印加時間の関係
(球晶分布状態まばら)

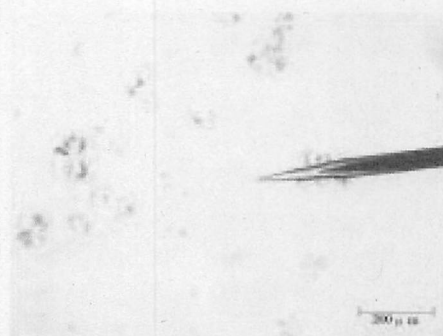
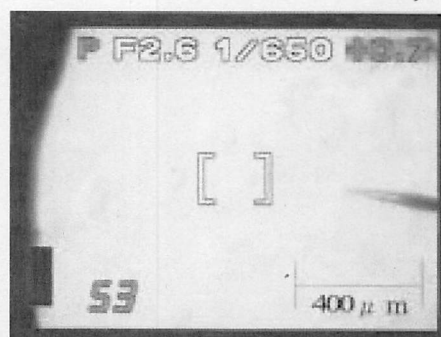
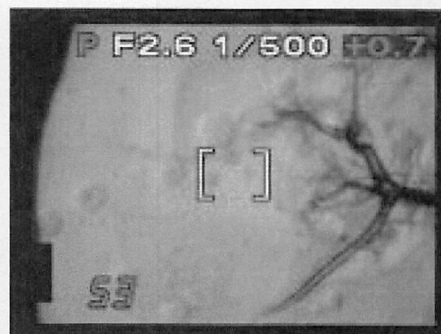


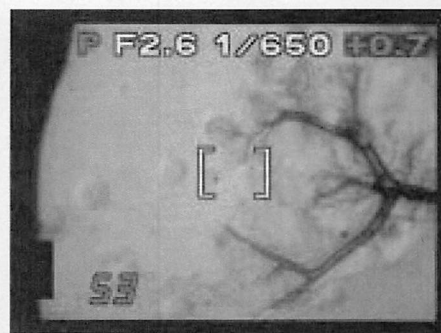
図10 析出温度118℃における試料
(球晶分布状態まばら)



(a) 印加後27秒の画像



(b) 印加後28秒の画像



(c) 印加後39秒の画像

図11 各時間の分割画像

5.3.2 球晶分布状態が飽和の場合

100℃（球晶分布状態飽和）に析出した試料の印加時間に対するトリー長およびトリー進展速度の関係を図12に示す。作製した試料の一例を図13に示す。また、印加後36秒、印加後41秒の画像を図14(a)、図14(b)に示す。図12より、印加時間が36秒を過ぎたあたりでトリーが発生し、39秒までで約650 μm まで伸びている。その間トリー進展速度は、37秒のとき約80 $\mu\text{m/s}$ 、39秒のとき約220 $\mu\text{m/s}$ と加速していることがわかる。その後42秒あたりまで停滞し、43秒で絶縁破壊を起こしている。その間トリー進展速度は減速していることがわかる。これらと、図13、図14(b) 印加後41秒の画像より、トリー発生後はボイドなど電気的強度が低い部分をゆっくりと進展し、分岐するまでは加速する。電気的強度が高い部分に接触し分岐する際には球晶分布状態がまばらのときと同様に、トリー長が停滞し、トリー進展速度は減速していることがわかる。

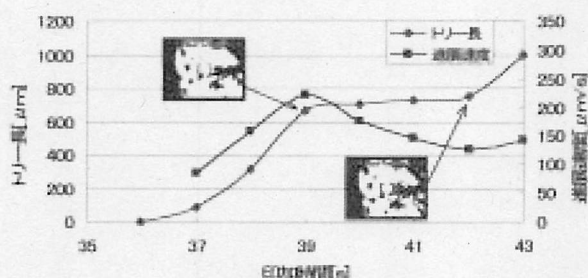


図12 トリー長・進展速度と印加時間の関係
(球晶分布状態飽和)

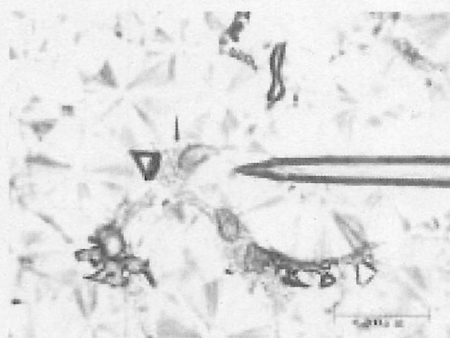
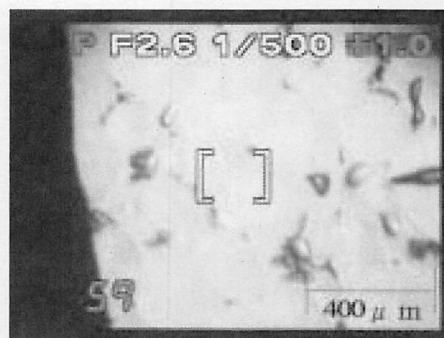
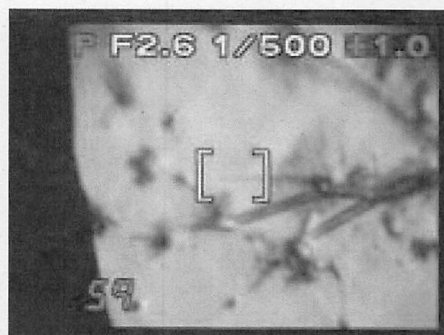


図13 析出温度100℃における試料
(球晶分布状態飽和)



(a) 印加後36秒の画像



(b) 印加後41秒の画像

図14 各時間の分割画像

5.3.3 球晶分布状態がなしの場合

150℃（球晶分布状態なし）に析出した試料のトリー長と印加時間について図15に示す。作製した試料の一例を図16に示す。また、印加後40秒、印加後48秒の画像を図17(a)、図17(b)に示す。図15より、印加時間が47秒を過ぎたあたりでトリーが発生し一気に絶縁破壊に至っている。

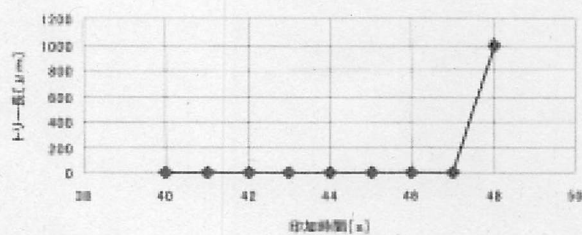


図15 トリー長と印加時間の関係
(球晶分布状態なし)

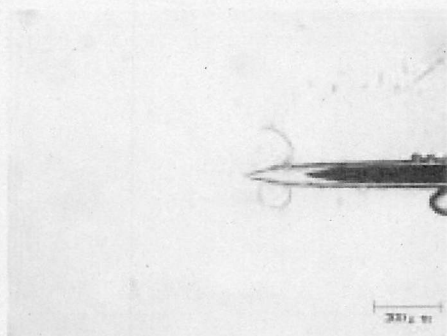
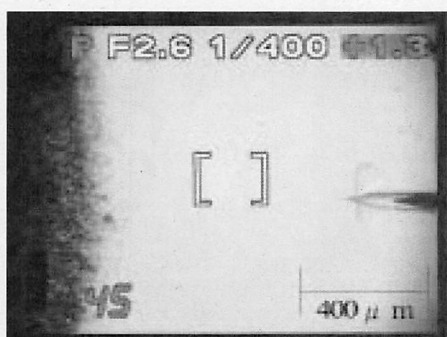


図16 析出温度150°Cにおける試料
(球晶分布状態なし)



(a) 印加後40秒の画像



(b) 印加後48秒の画像

図17 各時間の分割画像

5.3 トリー長とトリー太さの関係

トリー長とトリー太さの関係について、球晶分布状態まばらの試料を用いて調べた。そのとき用いた試料の一例を図18に示す。また、その試料におけるトリー長とトリー太さの関係を表2に示す。分岐後1, 分岐後2については図19に示す。表2より、水トリーの分岐は、分岐前のほうが太く、分岐後のほうが細い。また、必ずしも分岐前の太さは、分岐後1, 分岐後2の太さを合わせた太さに等しいわけではないことがわかった。また、図20にトリー長とト

リー太さの関係をグラフにした。グラフより、トリー太さはトリー長が長くなるにつれて細くなる傾向があることがわかった。

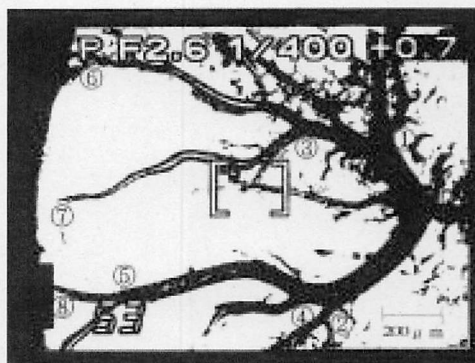


図18 球晶分布状態まばらにおける水トリー

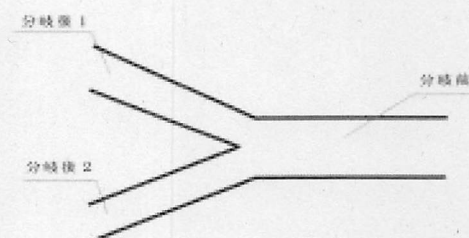


図19 分岐前と分岐後1・分岐後2の関係

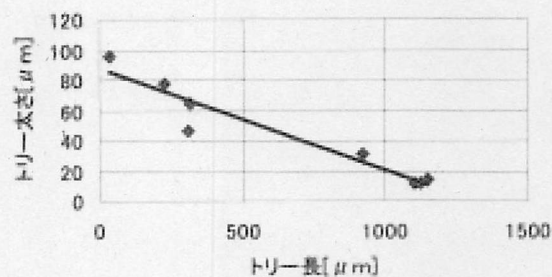


図20 トリー長とトリー太さの関係

表2 トリー長とトリー太さの関係

トリー位置 [μm]		トリー太さ [μm]		
		分岐前	分岐後 1	分岐後 2
①	32	96	45	47
②	225	78	62	26
③	310	47	30	37
④	315	65	49	24
⑤	920	31	22	19
⑥	1102	12		
⑦	1122	11		
⑧	1152	14		

6. 結言

高分子絶縁材料であるポリプロピレンの試料において、短時間破壊試験法により水トリーを発生させた。その後パソコンによる動画処理で試料に発生した水トリーの発生電圧、絶縁破壊電圧、トリー進展速度、トリー長さ、トリー太さ等について調べ、球晶分布状態によるトリーイング劣化現象に与える影響を調べた。その結果を要約する。

(1) 水トリーにおける発生電圧は100℃で7.05kV, 118℃で7.04kV, 150℃で8.31kVであり、絶縁破壊電圧は100℃で8.17kV, 118℃で7.39kV, 150℃で8.35kVであった。これに対し電気トリーにおける発生電圧は100℃で7.59kV, 118℃で8.35kV, 150℃で9.07kVであり、絶縁破壊電圧は100℃で8.77kV, 118℃で9.3kV, 150℃で10.86kVであった。これより、水トリーにおける発生電圧、絶縁破壊電圧は電気トリーに比べて低いことがわかった。また、水トリーにおける発生電圧、絶縁破壊電圧は球晶分布状態飽和よりも球晶分布状態まばらのほうが低いことがわかった。

(2) 球晶が水トリーの進展方向にある場合、水トリーは球晶に衝突後、球晶を避けるように分岐を起こし進展した。また、水トリーは球晶内部に入り込まず球晶界面、球晶外の非晶質を進展していることがわかった。また、水トリーは、電気トリーに見られるような細かな分岐がなく、水トリーの終端付近では放射状に交わるようにして進展していることがわかった。電気トリー太さは針電極先端付近で約3.5 μm 、電気トリーの終端付近で2 μm なのに対し、水トリー太さは水電極先端付近が最も太く約16 μm で、水トリーの終端付近の太さは、約4 μm となり、電気トリーより水トリーの方が太いことがわかった。

(3) 水トリーにおける進展速度は球晶分布状態まばらの場合トリー発生時は約300 $\mu\text{m/s}$ 、その後は減

速していく傾向にあることがわかった。球晶分布状態飽和の場合、トリー発生時は約80 $\mu\text{m/s}$ で、その後約220 $\mu\text{m/s}$ まで加速していき、その後減速していく傾向にあることがわかった。球晶分布状態なしの場合、トリー発生直後、絶縁破壊することがなかった。

(4) 水トリーにおけるトリー太さは、トリー長が32 μm のところで96 μm 、トリー長が920 μm のところで31 μm と、トリー長が長くなるにつれて細くなる傾向にあることがわかった。水トリーの分岐は、分岐前のほうが太く、分岐後のほうが細いことがわかった。

本研究では高分子絶縁材料における球晶と水トリーの関係について、短時間破壊試験を行ってきたが、今後は長時間破壊試験における球晶と水トリーの関係についても研究を進めていきたい。

7. 参考文献

- (1) 絶縁材料トリーイング専門委員会
「有機絶縁材料のトリーイングについて一樹枝状放電劣化の調査と研究」電気学会技術報告, 第100号, (1971)
- (2) トリーイング劣化基礎過程調査専門委員会
「高分子絶縁材料におけるトリーイング劣化の基礎過程」電気学会技術報告, 第674号, (1998)
- (3) 柳原昌輝, 吉村昇*, 能登史敏**
「球晶中の水トリーについて」電気学会 放電・誘電・絶縁材料合同研究会, ED-93-75, DEI-93-92, pp.37, (1993)
(*秋田大学, **八戸工大)
- (4) 吉田一秋
「高分子材料中の球晶と水トリーの画像処理」秋田高専卒業研究報告書, (1992)
- (5) 池端秀雄, 松田直也
「トリーイング劣化現象に対する結晶化度の影響」秋田高専卒業研究報告書, (2000)