

論 文

四塩化炭素を加えたシクロヘキサンにおける
破壊進展の超高速度カメラによる観測

山田 弘*, 玉田 耕治**, 藤原民也*, 谷口 宏*
(1992年6月5日受理)

High-speed Photography of Prebreakdown Process in Mixtures
of Cyclohexane and Carbon Tetrachloride
Hiroshi YAMADA,* Koji TAMADA,** Tamiya FUJIWARA*
and Hiroshi TANIGUCHI*
(Received June 5, 1992)

The electrical breakdown phenomena in mixtures of cyclohexane and carbon tetrachloride have been studied by using an image converter camera in conjunction with a photo optical current measuring system. It was shown that the negative streamer in cyclohexane is remarkably changed to a faster one by a small amount additive of carbon tetrachloride, more so than the positive streamer. The negative streamer in mixtures with about 10% carbon tetrachloride is more filamentary than that in plain cyclohexane and resembles the positive streamer. The results are consistent with models of a breakdown mechanism based on a field ionization process for positive polarity and Auger-like electron emission process for negative polarity.

1. まえがき

液体絶縁物に添加物を加えてその絶縁耐力を向上させることを目的として、従来いくつかの研究がなされてきた。気中と類似の放電進展が液体中でも起こるとすれば、自由電子を捕獲する電気的負性添加物を液体に加えることにより衝突電離や解離が抑制されるので絶縁耐力が高くなることが考えられる。このような考えに沿い、森川らは¹⁾ 絶縁油にフレオノン (CCl_2F_2) を加えコロナ電流とストリーマ(破壊前駆放電チャネル)の成長を観測している。山下らは^{2,3)} 絶縁油中の部分放電と破壊電圧に及ぼす SF_6 とヨウ素の添加効果を調べている。これら二つの研究では電気的負性添加物によりストリーマ進

展が抑制される結果が得られている。しかし、電気的負性添加物の一つである四塩化炭素では n-ヘキサンやベンゼンなどの炭化水素と比較してパルス電圧印加によるコロナ開始電圧が針電極の両極性ともに低く、また、ストリーマの進展速度が n-ヘキサンなどの炭化水素よりも 1 オーダ大きい 10 km/s のオーダであり⁴⁾、必ずしも従来の電子捕獲の考え方からは説明できない実験結果も報告されている。他方、電離エネルギーとの関係を調べるため Kelley ら⁵⁾ は低い電離エネルギーと高い電子親和力をもつジメチルアニリン (DMA) を添加物として選び、これを加えた Marcol 70 (Exxon 社製合成絶縁油) では電圧の印加開始から正ストリーマの発生までの時間が長くなることを見出している。Hebner ら⁶⁾ と Forster ら⁷⁾ は n-ヘキサン、トルエン、Marcol 70 にジメチルアニリンを添加し、正極性ではストリーマ速度は変わらずストリーマの形のみが変わることを報告している。Devins ら⁸⁾ も各種絶縁油に SF_6 、ジメチルアニリン、ジメチルナフタレン、塩化エチルを微量混入しストリーマ速度の変化を調べている。しかし、Hebner ら⁶⁾ と Forster ら⁷⁾ の報告とは異なり、電離エネルギーの低い添加物は正ストリーマ速度を大きくし、電子捕獲性の高い添加物は負ストリーマ速度を大きくする結果を得てい

キーワード：マイクロ秒破壊、破壊前駆現象、破壊前駆電流、ショーリーレン法、混合液体

* 岩手大学工学部電気電子工学科 (020 盛岡市上田 4-3-5)
Department of Electrical and Electronic Engineering,
Iwate University, Ueda 4-3-5, Morioka, 020
Japan

** 東京工業高等専門学校電気工学科 (193 八王子市鶴田町
1220-2)

Department of Electrical Engineering, Tokyo
National College of Technology, Kunugidacho
1220-2, Hachioji, 193 Japan

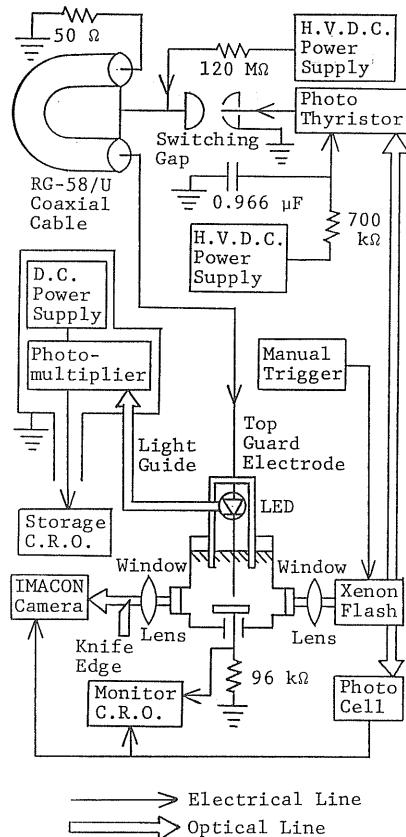


図1 実験装置の概略

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up.

る。

このように、これまで得られているハロゲン化合物の添加効果には一部に定性的一致が認められるものの、その液体絶縁物中における役割についてはいまだに不明な点が多いといえる。また、従来の添加効果の研究ではストリーマの進展様相のみを調べることが主でありストリーマの進展過程における破壊前駆電流は詳しく測定されていないため、ストリーマ進展様相と注入電荷との関係は知られていない。

筆者らは、このような観点からハロゲン化合物として電気的特性が比較的よく知られており、取扱いも容易な四塩化炭素をシクロヘキサンに対する添加物として選び、ストリーマ進展様相と破壊前駆電流に及ぼす添加効果を調べた。ここではパルス幅 4 μs の方形波パルス高電圧を印加し、放電進展の様相をイメージコンバータカメラにより捕らえ、併せて応答速度が高くノイズの極めて少ない光電変換法により破壊前駆微弱電流を測定している。得られた結果より μs 領域の破壊進展機構の考察を進めている。

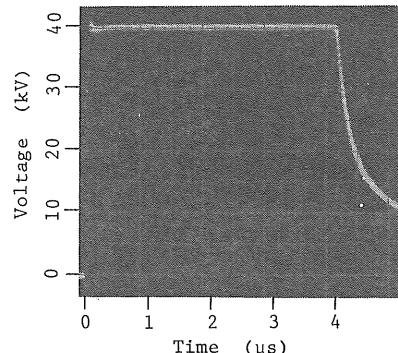


図2 印加電圧波形

Fig. 2 Applied voltage trace.

2. 実験方法

実験装置の概略を図1に示す。実験装置は高電圧パルス発生器、テストセル、電流測定系およびシュリーレン光学系の四つの基本構成部よりなり、ストリーマ進展様相のカメラ撮影と破壊前駆電流の測定が同時に行われる。この装置の始動では、まずキセノンフラッシュのパルス光をテストセルを含むシュリーレン光学系に与える。同時に、このパルス光は方形波パルス高電圧発生器のスイッチングギャップの短絡と、イメージコンバータカメラの始動に用いられる。カメラ撮影では連続駒撮り法を用い、1駒の露出時間は 0.1 μs、駒と駒の間は 0.4 μs である。電極構成は針対平板であり、針には先端曲率半径 5 μm 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。ギャップの間隔は 4 mm、高電圧方形波パルスの電圧値は 45 kV の一定とした。ただし、図2に示すパルス電圧の波形は電圧測定用プローブ（テクトロニクス社製 P6015）の定格値 40 kV を印加した場合である。パルスの立ち上がりは 20 ns、パルス幅は 4 μs である。電流を光信号に変換する発光ダイオードは針電極側に配置されている。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 10 ns、検出可能な最低電流は約 10 μA であり、針電極を流れる電流と光電子増倍管の出力電圧とは 12 mA まで比例関係を保つ。用いた試料はシクロヘキサンおよびシクロヘキサンと四塩化炭素の混合液体であり、それぞれの純度は 99.0% 以上である。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

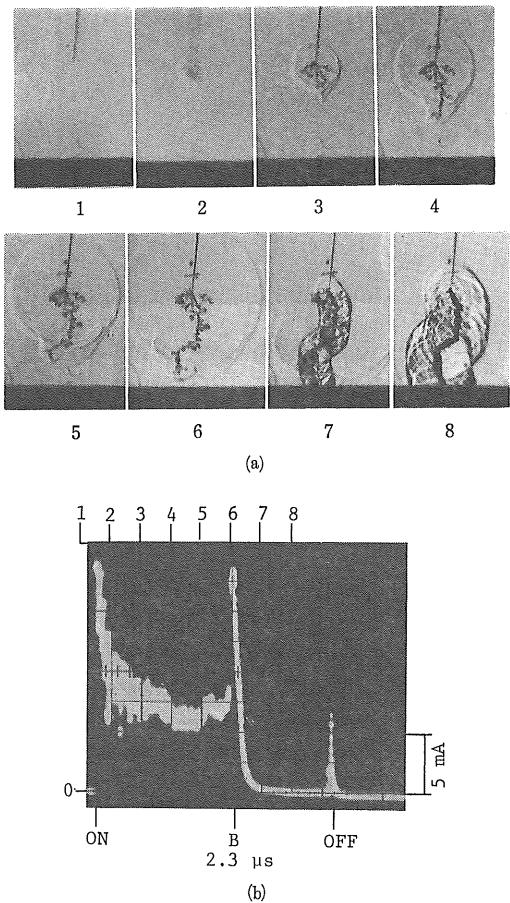


図3 (a) シクロヘキサンの正極性ストリーマ進展
(b) 対応する電流波形

Fig. 3 (a) Positive streamer propagation in plain cyclohexane.
(b) The corresponding current trace.

る。

3. 実験結果

3.1 正極性ストリーマ進展

図3(a)にシクロヘキサンのみの場合のイメージコンバータカメラによる放電進展の様相を示す。2駒目に密度変化領域が針端近くに現れている。3駒から6駒にかけて樹枝状のストリーマ(放電チャネル)が針端から平板に向かって進展し、針端を中心とするショック波が同心円状に広がっている。これは電圧印加直後に針端近傍で急激な圧力の変化が起きたことを示す。4駒から6駒までに示すように、これとは別のショック波が平板電極側に進展する樹枝状のストリーマを包み込む形状で進展している。全路破壊は6駒と7駒の間で起こり、この貫通破壊に伴う放電路から新たなショック波が生じている。

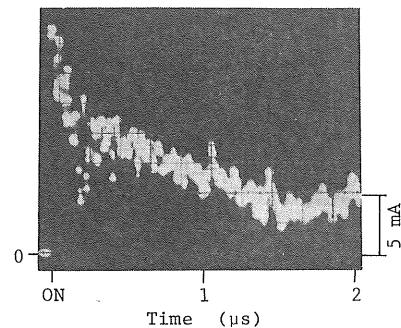


図4 シクロヘキサンの正極性の電流波形

Fig. 4 The current trace for positive point in plain cyclohexane.

(b)図には同時に撮影された破壊前駆電流を示す。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、電圧の立ち下がり時、全路破壊時をそれぞれ記号ON, OFF, Bで示す。ONからOFFまでの時間が4μsである。また、(a)図の駒番号は(b)図の上部のそれと時間的に対応する。電流波形において電圧印加直後に現れる大きなパルスは瞬時の充電電流による。この大きな電流パルスの後、多くの小さなパルスを重畠した破壊前駆電流が続く。全路破壊時に電流は急増し、電圧の立ち上がりから2.3μs後に全路破壊に至っている。全路破壊が起こると、LEDの強い発光により光電子増倍管中では過剰な空間電荷が生まれるため電子の増倍効率が低くなる。この空間電荷効果によりB点以後の電流波形は正しい電流値を示さない。オシロスコープ画面上の観測時間域を狭めると、図4に示すように破壊前駆電流には20個程度のパルス状電流が重畠していることが観測される。ポリエチレン^⑨の場合を含めた多くの観測例から、前駆電流に重畠しているパルスの数とストリーマの枝の数はほぼ一致する。Heimanらはストリーマが進展を停止した直後にこのようなパルス状電流が流れることを報告している¹⁰。さらに図3(a)ではいったん進展を停止したストリーマの枝が再び進展することはほとんどなく、ギャップの平板電極に近い領域では、大きな枝分かれを起こさないで一本の枝のみが平板に向かって進んでいる。

混合比が999対1, 99対1, 9対1の場合の正ストリーマ進展の様相と破壊前駆電流の全体的形態にはシクロヘキサンのみの場合と比べ著しい変化は認められず図3および図4と同様の波形が得られる。しかし、シクロヘキサンのみの場合では破壊達時は2.0~2.5μsであるが、四塩化炭素の添加により破壊遅れのばらつきが大きくなり、その範囲は1.7~2.5μsとなる。この場合、混合比が999対1から9対1と四塩化炭素の比率が高まる

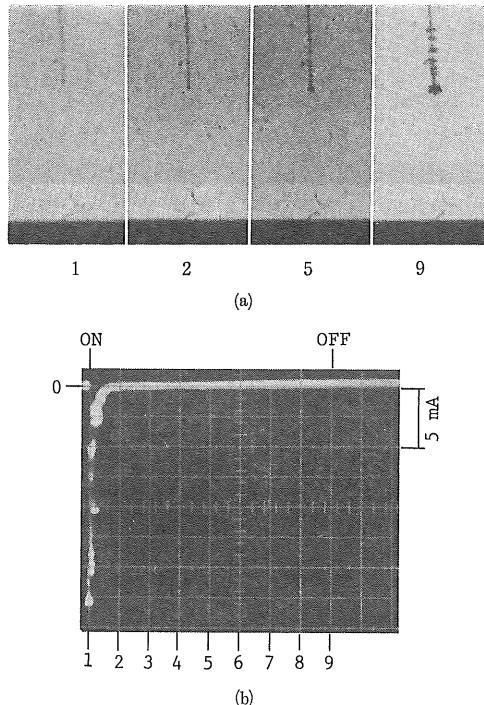


図5 (a) シクロヘキサンの負極性ストリーマ進展
(b) 対応する電流波形

Fig. 5 (a) Negative streamer propagation in plain cyclohexane.
(b) The corresponding current trace.

につれ $1.7 \mu\text{s}$ に近い破壊遅れが多くなり、 $2.5 \mu\text{s}$ に近い破壊遅れが少なくなる。

3.2 負極性ストリーマ進展

シクロヘキサンのみの場合のシュリーレン駒撮り写真と電流波形をそれぞれ図5(a)と(b)に示す。他の多くの炭化水素液体同様に⁴⁾、同じ電圧印加条件では正ストリーマと比べ負ストリーマは進展しにくい。図5(a)の2駒目では針端に小さな球状の放電領域が現れて、電圧パルスの立ち下がり近くの9駒目までその直径がわずかに大きくなるが平板電極側に向かって進展するストリーマには成長しない。針端より上部の針電極側面の数か所にも同様の放電領域が見られる。図5(b)の電流波形では電圧印加直後の大电流パルスのみが観測される。

図6は四塩化炭素の混合比999対1の場合のストリーマ進展と電流波形を示す。破壊前駆電流波形には最初の大きなピークの後に数個の小さな電流ピークが現れる。電圧パルス幅の $4 \mu\text{s}$ 以内には(図中のONからOFFまでの間には)全路破壊に至っていないが、わずか0.1%の四塩化炭素の混合によりストリーマが著しく成長しやすくなる。ストリーマのおよその直径を比較すると正ストリーマでは約 $40 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲にありフィラメント

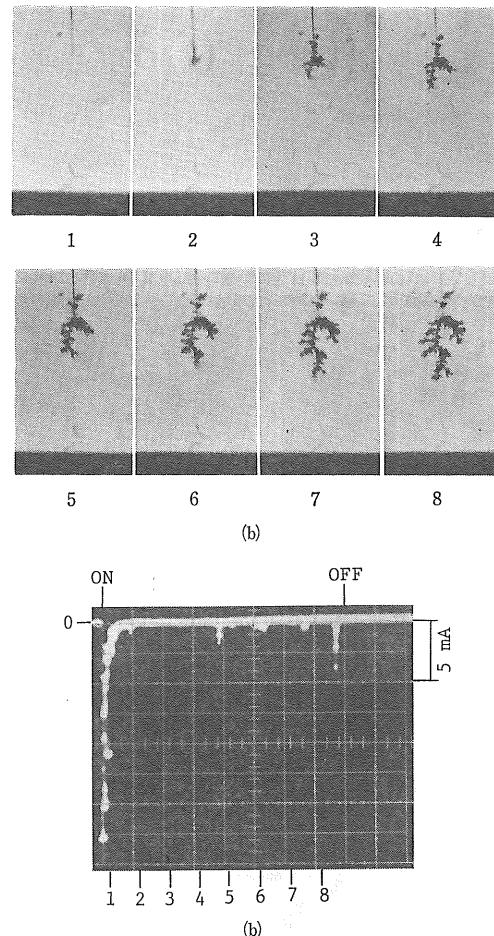


図6 (a) シクロヘキサンと四塩化炭素の混合比が 999:1 の場合の負極性ストリーマ進展
(b) 対応する電流波形

Fig. 6 (a) Negative streamer propagation for the mixing ratio of cyclohexane to carbon tetrachloride of 999:1 by number of molecules.
(b) The corresponding current trace.

ト状であるのに対し、この場合の負ストリーマでは約 $80 \sim 210 \mu\text{m}$ の範囲にありブッシュ状に近い。これらの値の範囲は写真フィルム上の影像から単純に算出している。

図7は混合比99対1で破壊遅れが $4.0 \mu\text{s}$ 、すなわち電圧パルスの立ち下がり開始時に(図中のOFFに)全路破壊に至った例である。(a)図において8駒目の直後に全路破壊に至っている。ストリーマの枝の直径は999対1の場合よりも小さく約 $60 \sim 120 \mu\text{m}$ の範囲となる。全路破壊が起こる場合がすべての電圧印加試行の73%であり、全路破壊に至らない場合は27%である。全路破壊はすべてパルス電圧の立ち下がり開始時とそれ以後に

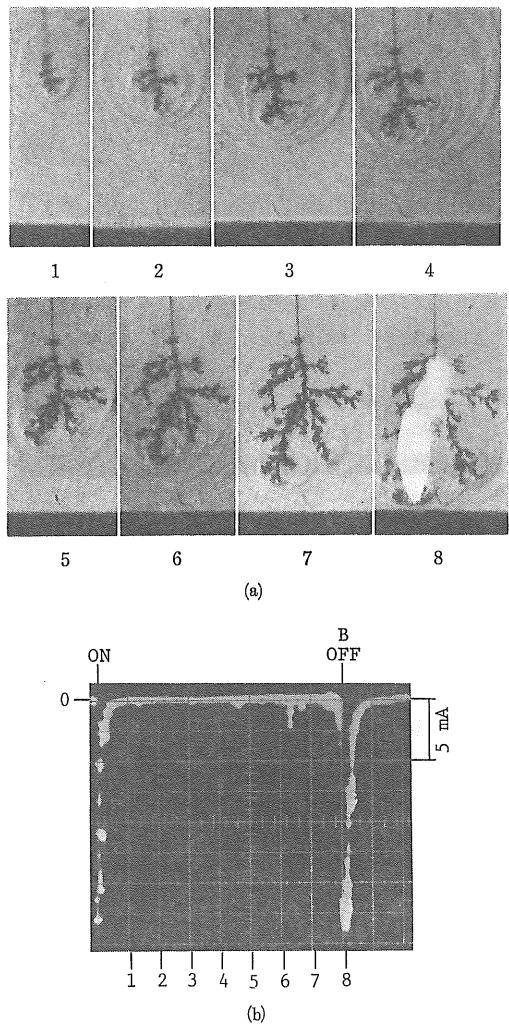


図7 (a) シクロヘキサンと四塩化炭素の混合比が 99:1 の場合の負極性ストリーマ進展
(b) 対応する電流波形

Fig. 7 (a) Negative streamer propagation for the mixing ratio of cyclohexane to carbon tetrachloride of 99:1 by number of molecules.
(b) The corresponding current trace.

起こるため、破壊遅れの範囲はすべて 4.0~4.8 μ s となる。図7に示すようなパルスの立ち下がり開始時の破壊はすべての電圧印加試行の 44% の高い頻度で起こり、パルスの立ち下がり開始以後の破壊はすべての電圧印加試行の 29% である。一般に、他の炭化水素液体における負極性の破壊遅れのばらつきは正極性のそれと比較して大きく、また、電圧パルスの幅内で破壊が完了する場合には破壊遅れが一つの値に集中することはない¹¹⁾。このことから図7に示すような破壊が起こる場合には、電圧パルスの立ち下がり時に全路破壊が完了しやすい状態

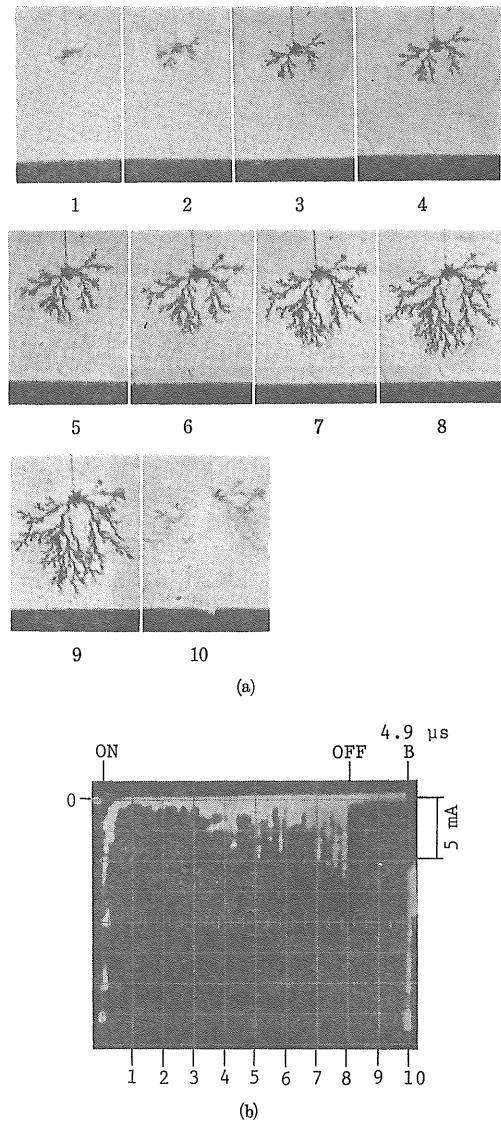


図8 (a) シクロヘキサンと四塩化炭素の混合比が 9:1 の場合の負極性ストリーマ進展
(b) 対応する電流波形

Fig. 8 (a) Negative streamer propagation for the mixing ratio of cyclohexane to carbon tetrachloride of 9:1 by number of molecules.
(b) The corresponding current trace.

になっているものと考えられる。このような電圧パルスの立ち下がり開始時の破壊完了は炭化水素液体¹¹⁾のみならずポリエチレン⁹⁾などでも報告されている。全路破壊完了の直前の時間に対応する(a)図の 8 駒目では針端からストリーマ先端に至る領域に強い発光が認められる。この進展様相は、急激な電圧の立ち下がりに起因する、より活発な電離がストリーマ内部で起こり、この電離領域

が高速度で平板電極まで伸びたことを示すものと思われる。

混合比 9 対 1 では破壊遅れのばらつきの範囲は 3.6~5.0 μs であり、混合比 99 対 1 の場合と比べ大きな違いはないが、電圧パルス幅内の 4 μs 内でも破壊が完了する場合がみられる。図 8 は電圧パルスの立ち下がり開始の後 0.9 μs に全路破壊に至った例である。図中の ON から OFF までが 4 μs である。混合比 99 対 1 の場合に比べ、(a) 図に示すようにストリーマの枝の直径はさらに小さく約 40~100 μm の範囲となり、全体的形状は n-ヘキサンの正針の場合⁶⁾に類似するようになる。(b) 図の電流波形には電圧パルス幅内の時間においてのみ連続する多数の電流パルスが現れ、電圧パルスの立ち下がり後に全破壊による大きな電流ピークが現れる。このような電圧パルスの立ち下がり後の破壊完了はベンゼン、トルエンにおける正針の場合に起こりやすいことが知られている¹¹⁾。四塩化炭素のみの場合の電流波形は正極性と負極性でほとんど相違がない結果¹¹⁾から推測すると、四塩化炭素の割合を高めれば負針における電流波形もさらに正針の場合に近づくことが期待される。以上のような負針における顕著な四塩化炭素の添加効果は Devins らの Marcol 70 に塩化エチルや SF₆ を添加した結果⁸⁾、および、森川らの絶縁油にフレオンを添加した結果¹²⁾と定性的に一致する。

4. 考察

両極性の場合とも破壊進展は μs 領域で起きていることより進展中のストリーマの大部分は気泡ではなく高密度のプラズマから形成されている可能性が高い¹⁰⁾。ハロゲン化合物を添加すると負極性ストリーマの進展様相が正極性のそれに近づく理由は、負および正のストリーマの構造を比較して以下のように考えられる。

負針の場合、針先端の電界値が 2.2 GV/m 程度であることから針端ではまず電子の電界放出¹³⁾が起こると思われる。しかし、シクロヘキサンなどの炭化水素液体中では、この放出初期の電子の平均自由行程が分子半径の 1~2 倍程度の極めて短い距離である¹³⁾ことから、液体誘電体における負極性の破壊進展モデルとして、オージェ電子を介する電離進展モデルも提案されている¹⁴⁾。これは針電極から放出された自由電子が中性分子に捕獲され、この電子がさらに捕獲分子中で低いエネルギー準位に遷移する過程において、クーロン相互作用により別の軌道電子を伝導帯に押し上げるというモデルである。この伝導帯に押し上げられた電子は電界よりエネルギーを得て衝突電離を起こし新たな自由電子をつくり、この自由電子は別の中性分子に捕獲される。これらの自由電子

間には静電反発力が働き互いに退け合うため、オージェ過程を繰り返し形成されていく負ストリーマの直径は比較的大きくなると考えられる。

他方、正針でも針端の電界値は 2.2 GV/m 程度であることより放電進展は電界電離¹⁵⁾により始まると考えられる。この場合、液体分子から電子を引き抜くことによりストリーマが進展する。電子が引き抜かれた後の中性分子は正イオンに変わり、これが背後の中性分子より順次電子を引き抜く。このような引き抜きにより形成された正イオンは互いに接触する状態で形成される。この正イオンの移動度は電子と比較して 5 オーダほど小さいため、ns オーダの時間内の移動距離は電子のそれと比較して無視できる。このように正イオンが連なった状態で形成されていくこと、および、短時間内には移動しにくいことが正ストリーマの電荷密度が極めて高く、負ストリーマと比較してストリーマの直径とその先端の曲率半径を小さい状態に保ちやすい理由と思われる。一方、ストリーマの内部抵抗が小さければ、主にストリーマ先端の電界はストリーマの電荷密度とその曲率半径で決まり、この電界により進展速度が決まると考えられる¹⁶⁾。正ストリーマ先端の電界は一般に負ストリーマのそれよりも高いため正ストリーマの進展速度は負ストリーマのそれよりも大きくなると考えられる。

上で述べた正極性のストリーマの構造から、負極性でもストリーマ内の空間電荷密度を大きくする機構があればストリーマの直径が小さくなり、その進展速度が大きくなることが期待できる。負ストリーマ中の空間電荷密度を大きくするためには中性分子が自由電子を捕獲し局在化させる機構が必要である。さらに、負ストリーマの進展機構としては、このような電子捕獲が中性分子の電離を助長するものが要求される。このような条件を満たす負ストリーマ進展機構の一つとして前述のオージェ過程を介して電離が起こるものをあげることができる。

この実験結果からオージェ過程が起きている直接的根拠を挙げることはできないが、以上の考えに従えば、添加物の四塩化炭素がもつ高い電子捕獲効果により、自由電子の拡散が妨げられオージェ過程が優勢となったものと考えられる。そのため、添加前に比べ負ストリーマの電荷密度が大きくなり、ストリーマの直径が小さくなつたと考えられる。例えば図 8 (b) に示すように、電圧パルス立ち下がり後に全路破壊が起こるのは、負ストリーマの直径が小さいことにより、電圧の立ち下がり後もストリーマ先端の電界が高い状態に保たれ、ストリーマの継続進展が可能なためと考えられる。その場合生じたオージェ電子が液体中のハロゲン化合物により捕獲される場合とストリーマを形成する高密度プラズマ中のハロゲン

化合物に捕獲される場合の二つが考えられる。どちらの場合も自由電子の捕獲が容易に起こるために電荷密度が高くなる。その結果、形成されるストリーマの直径は小さくなり、ストリーマの進展速度が大きくなることが期待できる。

5. ま と め

シクロヘキサンにおける破壊前駆ストリーマ進展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ストリーマの進展長が著しく増し、破壊前駆電流には顕著に数個のパルス電流が現れるようになる。多量の四塩化炭素を添加すると負ストリーマの直径は小さくなりストリーマ進展の様相は正極性のそれに近づく。ストリーマの進展機構として、負針ではストリーマ先端においてオージェ過程を介する電離が、正針の場合には電界電離が起るものが考えられる。負ストリーマ進展では電子捕獲性の高い四塩化炭素を添加するとストリーマ中の空間電荷密度が大きくなり、ストリーマ先端の曲率半径が小さくなると思われる。このため、負ストリーマ先端の電界は高い状態に保たれるので負ストリーマの進展速度が大きくなると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 森川銳一, 山中千代衛: 電気学会論文誌A, **93** (1973) 405
- 2) 山下久直, 森 為可: 電気学会論文誌A, **93** (1973) 369
- 3) 山下久直, 天野 弘: 電気学会論文誌A, **99** (1979) 551
- 4) S. Sakamoto and H. Yamada: IEEE Trans. Elec. Insul., **15** (1980) 171
- 5) E.F. Kelly, R.E. Hebner, G.J. FitzPatrick and E.O. Forster: Conference Record of 1984 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, p. 284 (1984)
- 6) R.E. Hebner, E.F. Kelly, E.O. Forster, G.J. FitzPatrick: IEEE Trans. Elec. Insul., **20** (1985) 281
- 7) E.O. Forster: IEEE Trans. Elec. Insul., **20** (1985) 891
- 8) J.C. Devins, S. J. Rzad and R.J. Schwabe: J. Appl. Phys., **52** (1981) 4531
- 9) 山田 弘, 木村眞吾, 佐藤 淳: 素材物性学雑誌, **2** (1989) 35
- 10) F. Heiman, P. Sibillot and R. Coelho: J. Phys. D: Appl. Phys., **9** (1976) 95
- 11) H. Yamada and T. Sato: IEEE Trans. Elec. Insul., **20** (1985) 261
- 12) B. Halpern and R. Gomer: J. Chem. Phys., **51** (1969) 1031
- 13) E.O. Forster: IEEE Trans. Elec. Insul., **17** (1982) 517
- 14) K.C. Kao: J. Appl. Phys., **55** (1984) 752
- 15) B. Halpern and R. Gomer: J. Chem. Phys., **51** (1969) 1048
- 16) W.G. Chadband: IEEE Trans. Elec. Insul., **23** (1988) 697