

小論文

## CV ケーブルの熱刺激電流特性への影響要因について

汪士楠\*, 小田哲治\*\*

(1995年5月31日受理)

### Main Factors to Influence Thermally Stimulated Discharge Current Characteristics of CV Cables

Shinan WANG\* and Tetsuji ODA\*\*

(Received May 31, 1995)

The TSDC curves of the CV cable were strongly affected by its aging history. The authors investigated influence of crystallization of polyethylene films and acetophenon which is cross-linked residues and added artificially into the sample film as additives. TSDCs and FT-IR absorption spectra of low density polyethylene (LDPE) and cross-linked polyethylene (XLPE) films were observed. The results indicated that the influence of contamination of acetophenon and crystallization of the XLPE can explain the TSDC characteristics of aged CV cable qualitatively.

#### 1. はじめに

筆者らは、高温高電界印加サイクルを繰り返すことによって CV ケーブルの熱刺激電流特性 (TSDC) が変化する様子を観測し、TSDC のヘテロ及びホモ電流<sup>1)</sup> ピークが高温高電界サイクルを重ねると共に高温側に移動することを前報で報告した<sup>2)</sup>。これはこの高温サイクルによって CV ケーブル用絶縁材料架橋ポリエチレン (XLPE) の架橋残渣が減少したこと及び XLPE の結晶性が変化したために生じたと推定されるが、確証はない。今回、この仮説を検証するために、XLPE 及び低密度ポリエチレン (LDPE) 薄膜を対象として、架橋残渣 (アセトフェノン) の添加効果、アニール処理による結晶性の变化と TSDC 特性との相関などを実験的に調べた。その結果を報告する。

#### 2. 実験方法

実験に用いた試料を表 1 に示す。CV ケーブル用絶縁

キーワード：熱刺激電流、架橋残渣、アセトフェノン、アニール処理、FT-IR

\* 昭和電線電纜株式会社電力研究開発部 (210 川崎市川崎区小田栄 2-1-1)

Power Technology and Development Department, Showa Electric Wire & Cable Co. LTD., 1-1, 2-chome, Odasakae, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210 Japan

\*\* 東京大学工学部電気工学科 (113 東京都文京区本郷 7-3-1) Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, the University of Tokyo, 3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan

材料として LDPE, XLPE, 脱気 XLPE 薄膜 (ケーブルメーカ提供), 並びに、自作した LDPE 薄膜<sup>3)</sup> (市販品, Scientific Polymer Products, INC., USA; 一部, アセトフェノンを人為的に混入) を用いて以下の実験を行った。

試料は従来と同じく、コロナ荷電によって帯電させた<sup>4)</sup>。TSDC 測定は当研究室で開発した自動 TSDC 測定装置で行い<sup>4)</sup>、試料の両面は共に電極を付けていない。コロナ荷電終了後、直ちに、試料はアルミニウム箔で包んで短絡し、TSDC 測定直前まで保存しておく。保存時間は約 5 分から 3 時間である。TSDC 測定時の昇温速度は 1°C/分である。温度掃引範囲は室温 (20°C) から 110°C あるいは 120°C までである。TSDC は同種の試料を 5 枚ほど測定し、その再現性が確認できた結果のみを採用した。

架橋残渣アセトフェノンなどを検出するためには、フーリエ変換型赤外線吸収スペクトル測定装置 (Shimadzu 8600 あるいは Shimadzu 4000) を用いた。

本論文では前報<sup>2)</sup>と同様、薄膜の TSDC ピークの極性は荷電電圧の極性と同一ならば、ホモ電流と呼ぶ。また、逆の場合は、ヘテロ電流と呼ぶ。

#### 3. 実験結果

##### 3.1 TSDC 特性へのアセトフェノンの影響

負コロナ荷電 ( $V_g = -9$  kV, 室温, 10 分) した未処理 XLPE 薄膜, 脱気 XLPE 薄膜, LDPE 薄膜の TSDC 特性を図 1 に示す。LDPE 薄膜のヘテロ電流ピークは

表 1 XLPE 薄膜, 脱気 XLPE 薄膜, LDPE 薄膜試料

Fig. 1 XLPE film, degassed XLPE film and LDPE films.

Sample	XLPE film	Degassed XLPE film	LDPE film
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	200	200	(1) 200 (2) 100 (self-made)
Specification	Cross-linked polyethylene without age resister	XLPE film degassed at 50°C for 24H	(1) without additives (2) with or without acetophenon additives

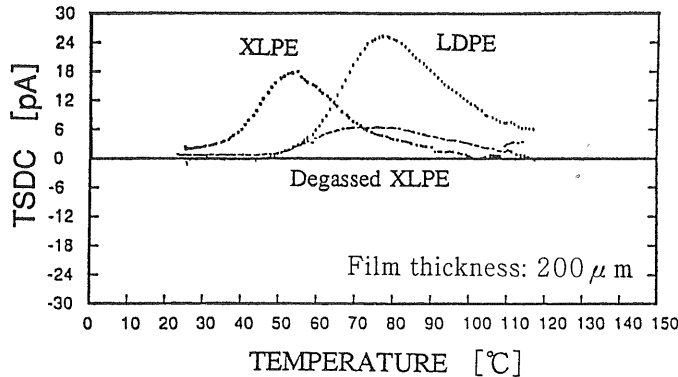


図 1 XLPE 薄膜, 脱気 XLPE 薄膜, LDPE 薄膜の TSDC 特性

Fig. 1 TSDCs of XLPE film, degassed XLPE film and LDPE film.

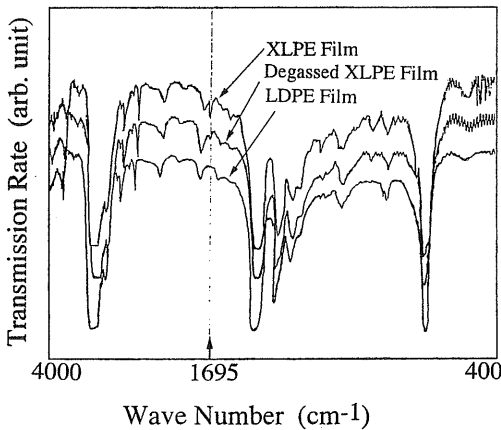


図 2 XLPE 薄膜, 脱気 XLPE 薄膜, LDPE 薄膜の赤外線吸収スペクトル

Fig. 2 FT-IR spectra of XLPE film, degassed XLPE film and LDPE film.

80°C 付近に大きな値で見られる。架橋した XLPE 薄膜のヘテロ電流ピーク温度は 53°C である。これを脱気した XLPE 薄膜のヘテロ電流ピーク温度は 70°C と高温

側にシフトすると共に、その電流ピーク値自身も減少している。XLPE では、架橋残渣 (アセトフェノン, クミルアルコール,  $\alpha$ -メチルスチレン) が多く存在するため、イオン性分極などによる大きな TSDC ピークが観測される。一方、脱気した XLPE 薄膜においては架橋残渣アセトフェノンなどの大半は揮発するが、一部は依然として表面層に少量存在し、表面抵抗率が低下し、分極は少ないため見かけ上電荷の注入量が少なくなったと思われる。LDPE 薄膜の TSDC 電流ピークは 2 種類の薄膜の場合より高い温度側に認められることから、XLPE 薄膜では架橋残渣の影響により TSDC 電流ピークが低い温度側に現れたものと思われる。図 1 の実験に用いた薄膜の赤外線吸収スペクトルを図 2 に示す。未処理 XLPE 薄膜では  $1,695\text{ cm}^{-1}$  に吸収ピークが観測される。このピークは CO ケトンによる伸縮振動、すなわち、架橋残渣アセトフェノンによるものと推定される<sup>5)</sup>。脱気 XLPE 薄膜においてはこの吸収ピークは小さくなり、LDPE 薄膜ではこの吸収ピークは全く観測されない。従って、架橋残渣アセトフェノンの揮発により XLPE 薄膜の TSDC 電流ピーク温度が高い温度側に移

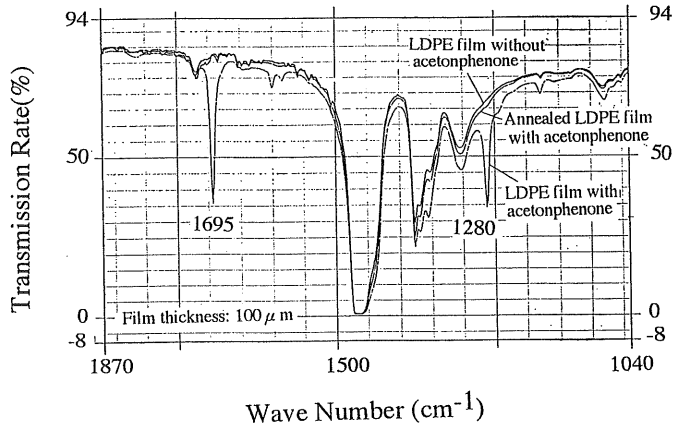
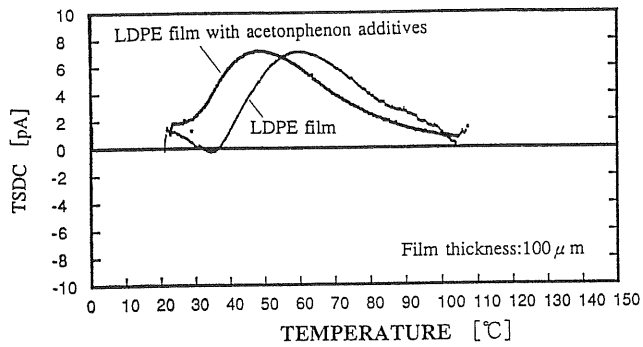
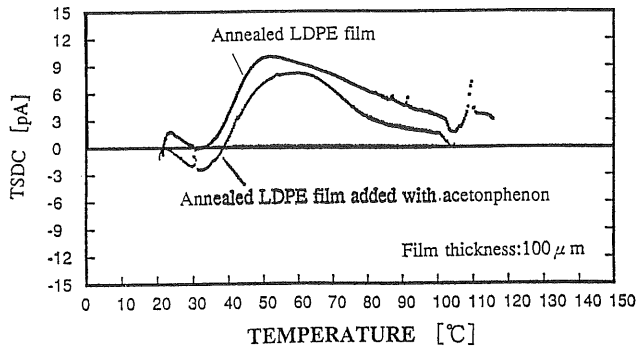


図 3 LDPE 薄膜, 添加 LDPE 薄膜, 脱気した添加 LDPE の赤外線吸収スペクトル  
 Fig. 3 FT-IR spectra of LDPE film, degassed LDPE film with acetophenone additives and LDPE film with acetophenone additives.



(a) 添加 LDPE 薄膜と LDPE 薄膜  
 (a) LDPE film with or without acetophenone additives



(b) アニール処理した添加 LDPE 薄膜と LDPE 薄膜  
 (b) Annealed LDPE film with or without acetophenone additives

図 4 LDPE 薄膜の TSDC 特性  
 Fig. 4 TSDCs of LDPE films.

動すると推定できる。

### 3.2 TSDC 特性のアニール効果

自作 LDPE 薄膜とアセトフェノンを 1% 添加した自作 LDPE 薄膜 (以下, 添加 LDPE と略す; 表 1 参照) を比較検討した。一部試料は 100°C 中で 14 時間アニール処理を行った。

LDPE 薄膜, 添加 LDPE 薄膜及びアニール処理を行った添加 LDPE 薄膜の赤外線吸収スペクトルを図 3 に示す。アセトフェノンを添加した LDPE 薄膜では, 1,695  $\text{cm}^{-1}$  と 1,280  $\text{cm}^{-1}$  に吸収ピークが観測される。アニール処理を行った添加 LDPE 薄膜では, LDPE 薄膜と同様にアセトフェノンの吸収ピークが見られない。

アニール処理をしてない添加 LDPE 薄膜と LDPE 薄膜の TSDC 特性 ( $V_g = -5 \text{ kV}$ , 10 分間, 室温) を図 4 (a) に示す。添加 LDPE 薄膜の TSDC ヘテロ電流ピークは LDPE 薄膜の場合より低い温度側に現れる。これはアセトフェノンの添加によりイオン性分極が起こることによって低い温度に TSDC ピークが生じたものと考えられる。同じ試料において, アニール処理を行った後の TSDC 特性を図 4 (b) に示す。アセトフェノンを添加していない場合には, アニール処理により, ピーク温度は低い温度側へ移動している。これはアニール処理により LDPE のラメラの形で結晶成長する時にできる結晶と非晶質との界面にコロナ荷電により注入された電荷あるいは不純物などにトラップされた電荷が, 低い温度で緩和されることによるものと考えられる (詳しい解釈は, 文献 3) を参照されたい)。一方, 添加 LDPE 薄膜では, アセトフェノンの影響により結晶成長が抑えられるため, 結晶と非晶質の界面に蓄積される電荷あるいはトラ

ップされる高い活性化エネルギーを持つ電荷が少なく, その緩和電流ピークは高い温度側に現れる<sup>3)</sup>。この結果は高温高電界印加サイクルを繰り返し行った CV ケーブルの TSDC ピークが高い温度側に移動していることと一致している。

## 4. ま と め

高温高電界印加サイクルを繰り返し行った CV ケーブルの TSDC 電流ピークが高温側に移動した原因が XLPE の架橋残渣アセトフェノンが揮発したこと及び高温処理を繰り返すことにより結晶性が変化したことによるものであるとの推定と矛盾しない結果を得た。

アセトフェノンを添加した LDPE 薄膜ではアニール処理による結晶成長が抑制され, 結晶と非晶質界面に蓄積される高い活性化エネルギーを持つ電荷が少なく, その TSDC 電流ピークは, アニールにより安定化されて未添加の場合と逆に, 高温側に移動した。

XLPE 及び LDPE 薄膜の TSDC 特性へのアセトフェノン, または, クミルアルコール,  $\alpha$ -メチルスチレンの添加による影響は複雑であるため, 今後さらに検討を続ける必要がある。

## 参 考 文 献

- 1) 汪 士楠, 小田哲治: 静電気学会誌, 19 (1995) 56
- 2) 汪 士楠, 小田哲治: 静電気学会誌, 19 (1995) 314
- 3) 汪 士楠, 小田哲治: 静電気学会誌, 18 (1994) 437
- 4) 小田哲治: 静電気学会誌, 8 (1984) 223
- 5) 泉 美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝 哲夫監修: 機器分析の手引き(1), 化学同人 (1992)