

超高压ケーブル用絶縁紙の V-t 特性と吸湿速度との関係

Correlation of Volt-time Breakdown and Absorption Velocity of Water Vapor by Insulating Paper for High Voltage Cable

下山田 富保*
Tomiyasu Shimoyamada

内 容 梗 概

超高压ケーブル用絶縁紙は交流長時間破壊特性にすぐれていなければならない。この特性は繊維層内の微細構造、つまり繊維間結合状態によって影響を受けることを実験的に確かめた。

一般に繊維層内の微細構造が明らかに空隙部分を含み、完全に二層に分れた部分が見られる場合は、交流長時間破壊電圧が低い。薄紙の場合は繊維層内空隙は小さいので、厚さの均一性のほうがより影響するようになる。また繊維層内に空隙を含む紙は高湿度（98% RH）における吸湿速度を比較すると、吸湿速度が大きい結果が得られた。

本報では約20種の高電圧ケーブル用紙の交流長時間破壊特性から求められる耐コロナ性と吸湿速度こう配との間に、相関係数 0.69 の相関関係が認められ、紙シートの繊維間結合状態の重要性が裏付けられたので、この結果を報告する。

1. 緒 言

275 kV 以上の超高压ケーブル用紙は 100, 70, 50, 40 μ などのようにその種類も多く、絶対乾燥状態(120°C で 100 時間の真空乾燥後の状態をここでは絶対乾燥状態と定義する)の機械的強度の改善、高湿度における誘電正接上昇の抑制、交流長時間破壊特性(以下 V-t 特性と略す)の向上などは、今後一層の研究によってさらにすぐれたものにすることができると考えられる。

われわれケーブル製造に従事する者は、自己設備の活用によって多くの絶縁紙の電気的諸特性の知識が得られる。しかししばしば電気的特性に著しく差があったり、ばらつきが大きかったりしてその原因の解釈に困惑を感じさせられる。このような場合、電気的特性に影響する紙シートの物理的、化学的特性および繊維間結合状態の微細構造などを検討し、この結果を製紙メーカーに訴える相互連携が必要であろう。

またこの反対に製紙メーカーの詳細な物理的、化学的諸特性の情報を受ければ、ケーブルメーカーは電気的特性を十分に評価して物理的、化学的特性と電気的特性との関係が累積されることになり、相互に利益を受けることになるであろう。

かつて Phelps Dodge Copper Product Corporation の高電圧ケーブル研究主宰者 W. A. Del Mar 氏⁽¹⁾ は ASTM (American Society for Testing Material) と TAPPI (The Technical Association of the Pulp and Paper Industry) の合同講演会において、以上に述べたと同様の考え方で超高压ケーブル用紙の必要な電気的性質と、これに対する物理的、化学的特性との関係について講演を行っている。

彼は紙と油を組み合わせると、繊維間の曲りくねった通路は長い油通路になると考えた。このため 1.5m 間を放電できる 1,000 kV インパルス発生器に対して、油浸紙はわずか 25 mm の厚さをもって数回の放電に耐えることができると述べ、油浸紙のすぐれた特長を説明している。今日われわれが超高压ケーブル用紙について V-t 特性を測定する場合に遭遇する問題点は、ちょうど以上の意見にあてはめて考えることができる。

すなわち紙は木材繊維をある一定の厚みに積み重ね、毛細管を備えた多孔構造の織物であると考えられるから、繊維層内の繊維間結合状態—つまり微細構造—は V-t 特性に関係してくることが当然で

ある。筆者の扱った数十例の高電圧ケーブル紙(超高压ケーブル用紙も含む)の V-t 特性は前にも述べたように、同一出所で密度、気密度などほぼ同一でありながら V-t 特性に著しく異なる紙に遭遇し、この解釈に苦しむ場合がある。

この点について筆者は試料の V-t 特性測定後に縦断面をつくり、繊維層内の繊維間結合状態を顕微鏡的に比較検討を行った。また紙の高湿度における吸湿速度を比較すると、V-t 特性のすぐれている紙のそれは、20~50 時間内で飽和曲線となるが、劣る紙のそれは同一時間でも平衡に達しないで、吸湿率は時間とともにますます増加する。ある紙の場合の例では吸湿率 20% を越えてもなお増加を示し、両者間に明らかな吸湿特性上の差異が認められた⁽²⁾。

本報告では超高压ケーブル用紙 20 種の V-t 特性は高湿度における吸湿速度こう配に、相当に依存性(相関係数 0.69)のあること、またこのことは繊維層内が均一に緻密につまっており、繊維間の曲りくねった通路を長くするような微細構造と深く関係していることを報告している。ただし薄紙の場合には一般に繊維層内の空隙の形状は非常に小さく、厚さの不均一性のほうが V-t 特性に影響してくる。

以上のように物理的諸特性の基礎となる繊維間結合状態の微細構造は、また電気的特性特に V-t 特性と深い関係にあることを新たな問題点として検討した報告である。

2. 紙の吸湿現象

Emill Ott 氏⁽³⁾らの著書 High Polymer にはセルローズ繊維の吸湿と、それに伴う現象について従来の研究結果が総括されている。これらの総括された繊維の吸着に関する研究結果の内容は、筆者の絶縁紙試料間の吸湿速度こう配に差のできる現象を説明する上に、多大の便宜があるので、その概要を簡単に述べる。

繊維の吸着理論式においては、繊維は大きな内部表面(水を吸着できる未結合原子価、あるいは極性基の吸着センタを含んでいる)をもっているものと仮定している。また高湿度においては膨潤状態となり、そこに毛細管ができて水蒸気はここに凝縮水となって付加される。あるいは膨潤されて新たに現われた吸着センタに多重層になって吸着されることを仮定にしている。

繊維が吸湿すると水分子の分子容と同体積の膨潤を起す。その最終的膨潤量は繊維の幾何学的網目構造によって異なる。すなわち最近の繊維微細構造の研究から繊維には高度に配向したきわめて狭い範囲の結晶域を数多く含む部分(ラテラルオーダーと呼ばれている)

* 日立電線株式会社電線工場

が存在し、このため繊維は幾何学的網目構造をとるようになる。このような網目構造は化学的クロスリンクと同様の働きをするので、はなはだしく膨潤を制限するようになるといわれる。

ラテラルオーダーが小さい繊維は、低い相対湿度においても、膨潤を起し、セルローズ分子間の水素結合を破って、より多くの吸湿がおこるように活性な吸着センタの数を増す。高湿度においては網目構造をした繊維も膨潤し、水蒸気の透過度 (permeability)、あるいは拡散速度 (diffusion velocity) を増す結果となり、単位時間の吸湿割合、すなわち吸湿速度こう配を指数関数的に増加するようになる。

水分あるいは膨潤剤の迅速な拡散は、可塑剤に似た作用をしてセルローズ分子鎖間のけん引力を弱める。したがってセグメントのブラウン運動が活発化する。こうなると拡散はますます迅速になり、この結果繊維は柔軟性に富んでくる。

以上に述べた繊維の吸湿現象の概要から、紙シートが吸湿する場合の現象を理解することは困難でない。すなわち紙シートは個々の繊維からなるマットであるから、繊維間の結合状態は吸湿現象に大きく影響することになる。もし繊維層内に未結合繊維 (空隙部分) が多く存在すると、部分的に水蒸気の透過あるいは拡散速度が大きくなるため、繊維層全体が緻密につまった紙シートにくらべて吸湿速度こう配が大きくなることが容易に理解できる。また繊維素分子内の化学的クロスリンクに相当する繊維間の結合にも強い水素結合から、はなはだ弱い水素結合に至るまで存在し、その分布状態にも粗密がありうるわけで、この状態は水蒸気の吸湿拡散に当然影響を与えるであろう。

紙シート表面の繊維間結合状態を電子顕微鏡で観察すると、フィブリル間に沿って $1 \sim 5 \times 10^{-4}$ mm の微小孔の存在が見られる。孔の大きさとその分布状態、また一方の面から他の面に通ずる通路の長短は千差万別であろう。このように繊維層は非常に複雑な多孔構造をしているが、この多孔構造の状態が実は電気的特性、特に交流破壊強度 (前述の W. A. Del Mar 氏の例のように) に重要な意味をもっているのである。

すなわち油浸紙の特長である繊維層内の曲りくねった油通路が長いことは電気用絶縁紙特に超高压ケーブル用紙にとって必要な条件となる。つまり油通路が、長くなる繊維層をつくる抄造法の研究が必要なのである。

筆者は前述の油通路となる繊維層内の多孔構造の状態を紙の吸湿速度こう配によって研究し、紙の縦断面の薄片について行った顕微鏡観察から定性的に求められる繊維の充てん状態と比較対照した。さらにこれから V-t 特性における耐コロナ性との相関関係を求めた。

3. 実験の方法

3.1 試料

試料の詳細は第1表に示したとおりであって、20種の試料について実験を行った。試料の略号Cはコンデンサ用紙、その他は超高压ケーブル用紙である。このうち SP は特に試抄した超高压ケーブル用紙の略称である。

結晶化度は L. E. Hessler, R. E. Power 氏⁽⁴⁾らの沃度吸着法によって測定した値を示したが、試料間の差はほとんどないと思われる。

重合度は酸化銅アンモニア法⁽⁵⁾による粘度測定値から求めたが、試料 No. 6, 7, 13 および 15 の $\bar{P} = 1,300 \sim 1,400$ で、その他は $1,100 \sim 1,200$ の範囲にあって原料パルプはほぼ同質と考えられる。

繊維層内の繊維間結合状態を見るため、縦断面または横断面の薄片をつくり、第1～5図に示す顕微鏡写真によって比較した。G系列はK系列の超高压ケーブル用紙にくらべて、繊維層内の繊維は定性的であるが、緻密であることが見られる。SP系列の超高压ケー

第1表 試料の諸特性

種別 (数字は厚さを示す)	密度 (g/cm ³)	気密度※ (s/100cc)	結晶化度 (沃度法)	重合度 (P)	耐コロナ性※ (%)	吸湿速度こう配(α)※※
1 K-40	0.80	4,000	66	1,220	70.4	7.4
2 G-40	0.86	640	67	1,200	86.4	8.7
3 C-K-60(1)	0.80	920	—	1,090	60.2	8.1
4 C-K-60(2)	0.77	796	—	1,140	56.8	9.1
5 C-K-60(3)	0.78	913	—	1,150	57.4	8.5
6 C-K-60(4)	0.62	—	—	1,350	70.0	9.4
7 C-A-60(1)	0.81	988	—	1,300	57.2	8.5
8 C-A-60(3)	0.71	4,740	—	1,180	58.4	9.3
9 C-M-60(1)	0.63	1,025	—	1,090	73.3	9.0
10 C-M-60(2)	0.69	16,200	—	1,130	68.2	9.8
11 C-M-60(4)	0.64	1,870	—	1,250	66.3	9.2
12 C-M-60(5)	0.61	2,818	—	1,220	60.6	8.8
13 K-70 (1)	0.87	1,550	71	1,310	52.9	11.4
14 G-70	0.90	1,820	70	1,040	84.4	8.5
15 K-100	0.73	360	68	1,400	68.5	9.1
16 G-100	0.71	480	68	1,130	91.2	7.2
17 SP-K 40	0.92	5,000	—	1,210	80.7	7.1
18 SP-K 50	0.82	700	72	1,160	78.6	8.8
19 SP-K 70	0.86	1,200	69	1,090	78.8	8.1
20 SP-K100	0.77	640	69	1,200	85.5	7.1

※ 気密度はガーレデンソメータによる

※ 耐コロナ性(%) = $\frac{10^6 \text{ サイクル}(E)}{10^2 \text{ サイクル}(E)} \times 100$

※※ 吸湿速度こう配(α) = $\frac{m_{100} - m_{20}}{\log \frac{t_2}{t_1}}$

m_{20} , m_{100} は、それぞれ t_1 , t_2 における吸湿量(%),
 t_1 , t_2 は吸湿時間(h)を表わす

ブル紙 (No. 17~20) もそれぞれG系列にくらべて繊維層はほぼ同程度の緻密さが見られる。しかし 40μ の薄紙の内部状態における差異はいずれも少なく、厚さの均一性のほうが V-t 特性に大きい影響を与えるようになることが認められた。

3.2 交流長時間破壊特性 (V-t 特性) における耐コロナ性

交流長時間破壊特性は、常温 ($20 \sim 25^\circ\text{C}$) で吸湿を避けるため、乾燥空気を封じた油中で測定した。使用した電極は有効直径 $30\text{mm } \phi$ で、電極端における電位傾度を緩和するため、特別の曲率半径をもったもので、さらにポリエステル樹脂で補強した。全体の外径は $58\text{mm } \phi$ で荷重は 1kg になるよう調整した。

V-t 特性を測定するため、 50c/s の一定電圧を印加し、破壊に至るまでの時間を短時間はサイクルカウンタ、長時間はタイマにより測定した。この場合電極の損傷を少なくするため高速度遮断器を用い、 0.5 サイクル程度で回路の遮断を行うようにした。なお試料破壊ごとに電極表面を研磨して平滑にし、破壊の跡を残さないようにして行った。

3.3 吸湿率—時間特性の測定法

吸湿率の測定は秤量びん法により、調湿には一定濃度の塩類を入れたデシケータを使用した。吸湿率の測定温度は約 20°C 、吸湿率の基準になる乾燥条件は 105°C 、3時間の空気乾燥における値とした。

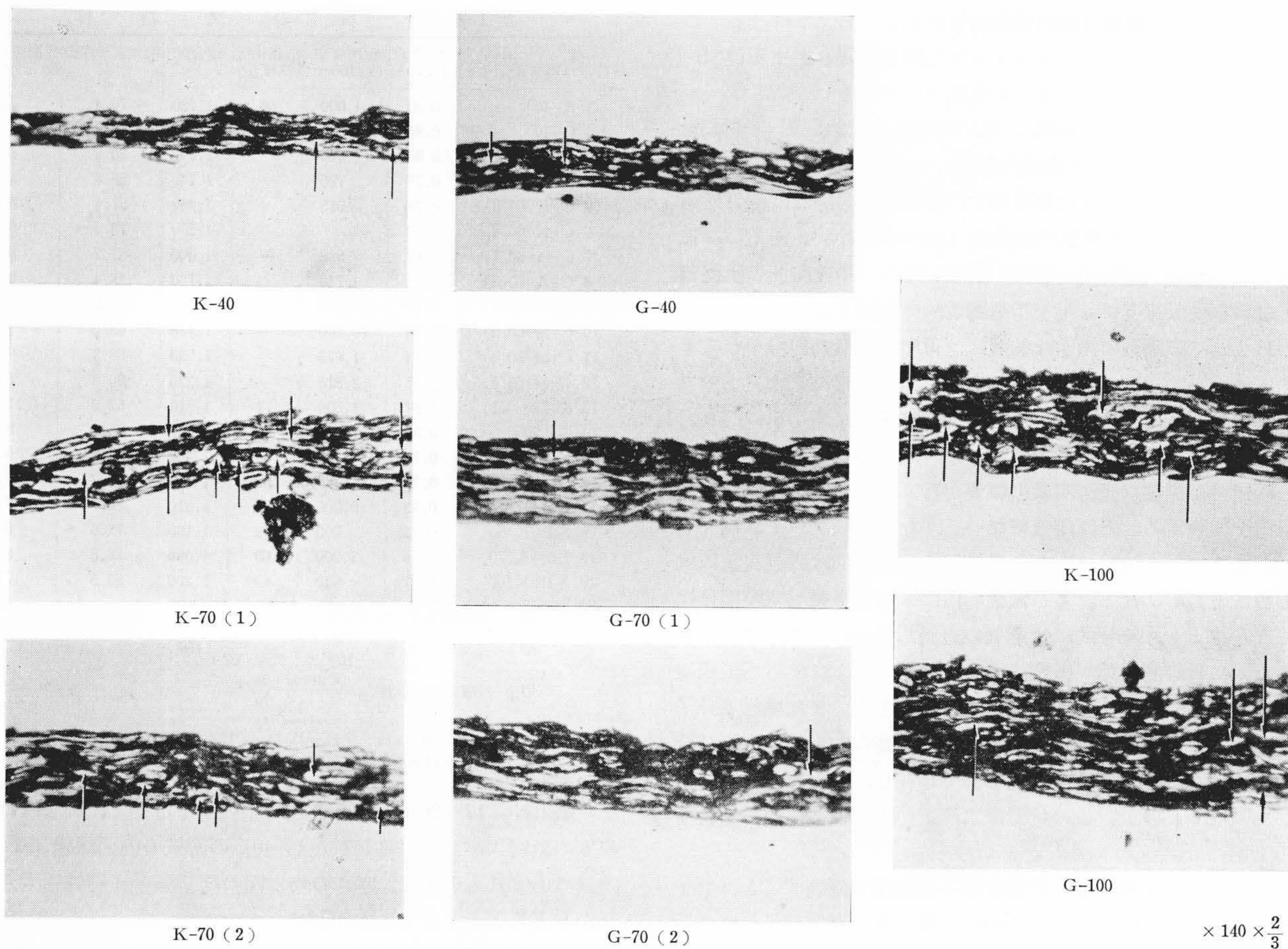
4. 実験の結果

4.1 吸湿等温曲線

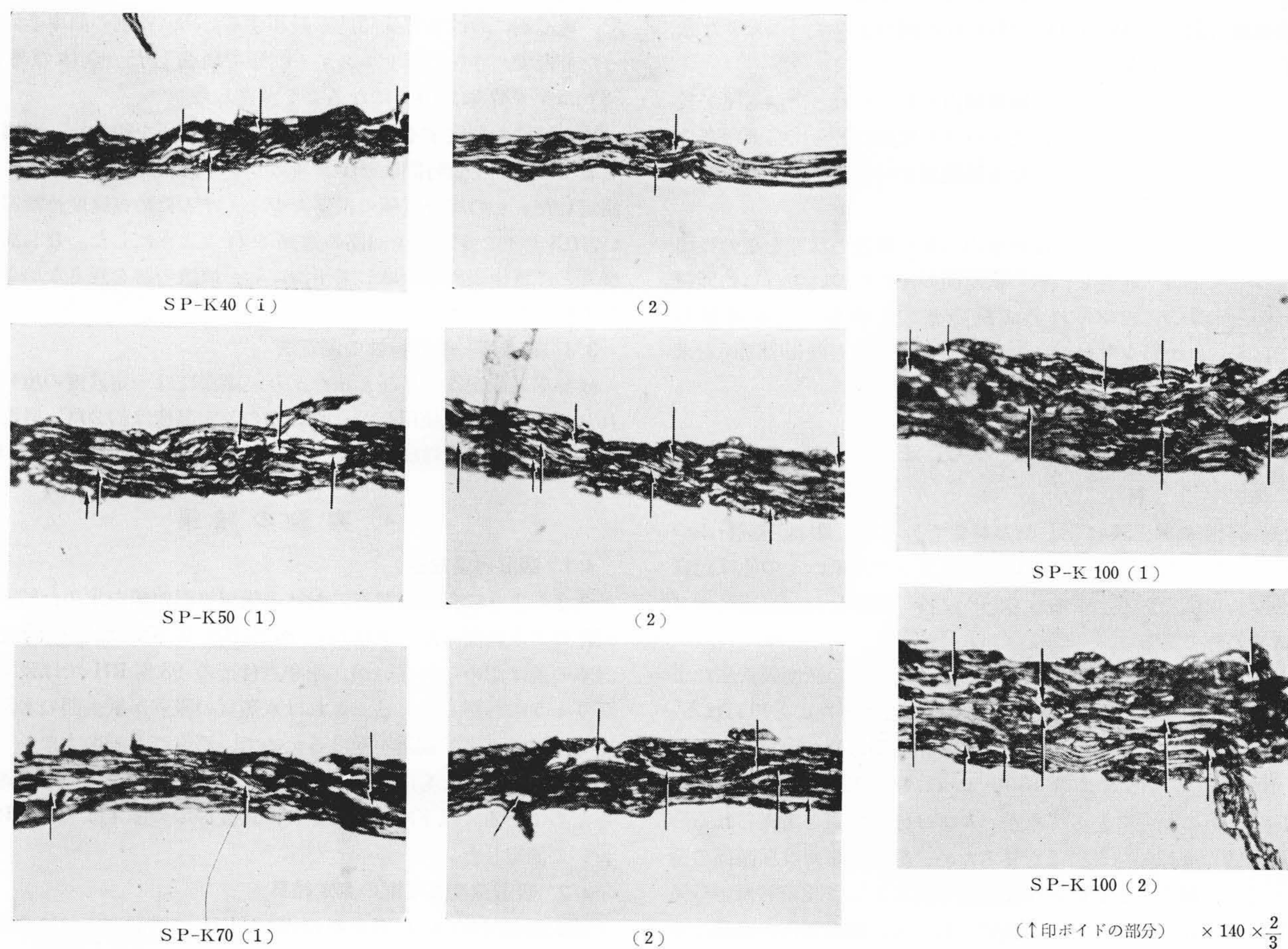
3.3 のように各相対湿度における吸湿等温曲線を求めた結果は第6図のようになった。すなわち $80\% \text{ RH}$ 以下では試料相互間に吸湿率の差は認められないが、飽和点付近の $98\% \text{ RH}$ では吸湿率が明りょうにちがってくる。これは水蒸気の吸着が紙表面の水蒸気濃度こう配によって制限を受けるため、濃度こう配の大きい $98\% \text{ RH}$ では吸湿とともに繊維は急速に膨潤して水蒸気の拡散が速くなるためである。以下にのべる試料間の吸湿率の測定は $98\% \text{ RH}$ において測定した。

4.2 吸湿速度こう配の測定結果

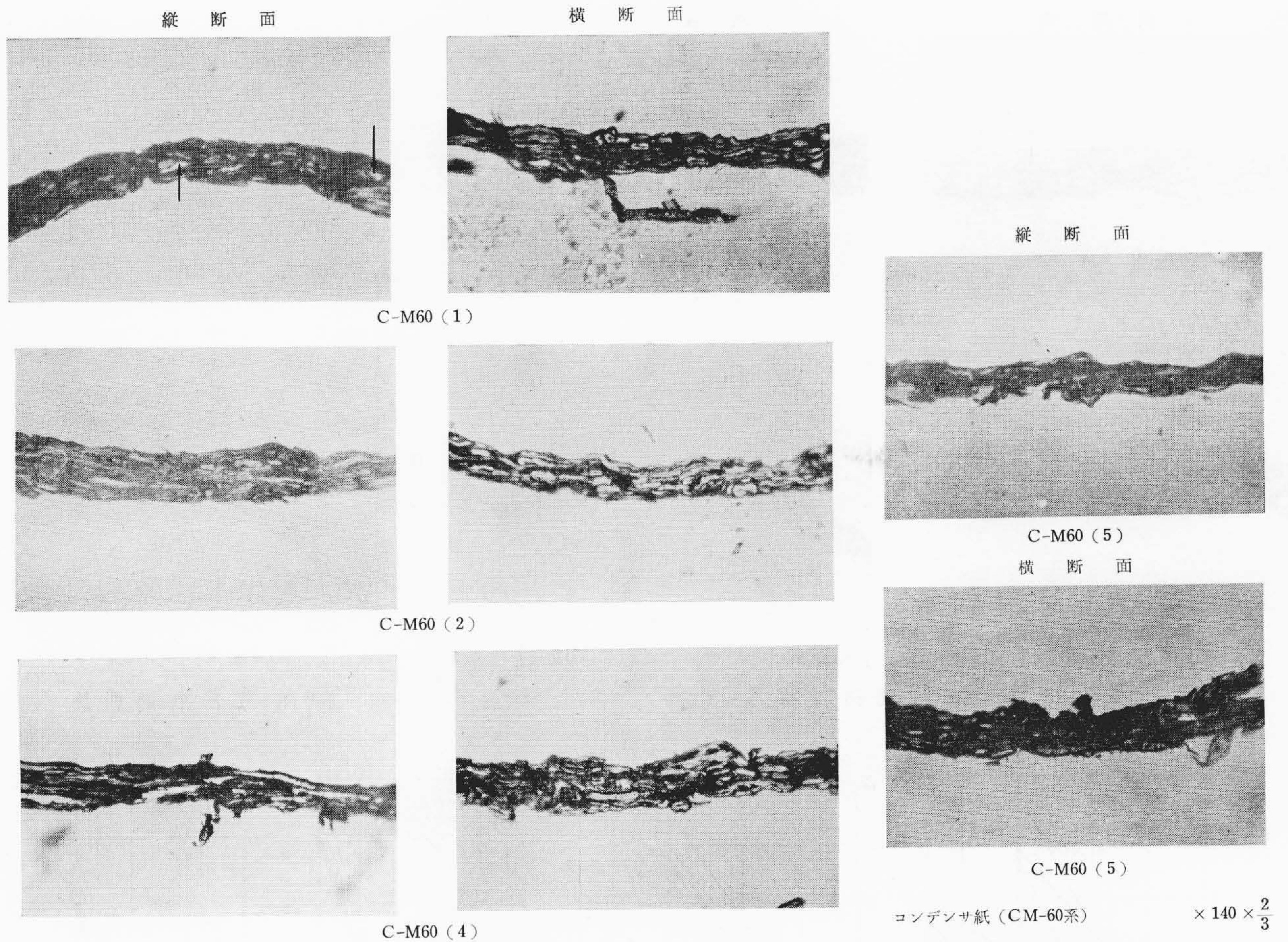
第7図(1)~(4)に各試料の $98\% \text{ RH}$ の高湿度における吸湿率を測定し、横軸に時間の対数を取り吸湿率をプロットすると、吸湿



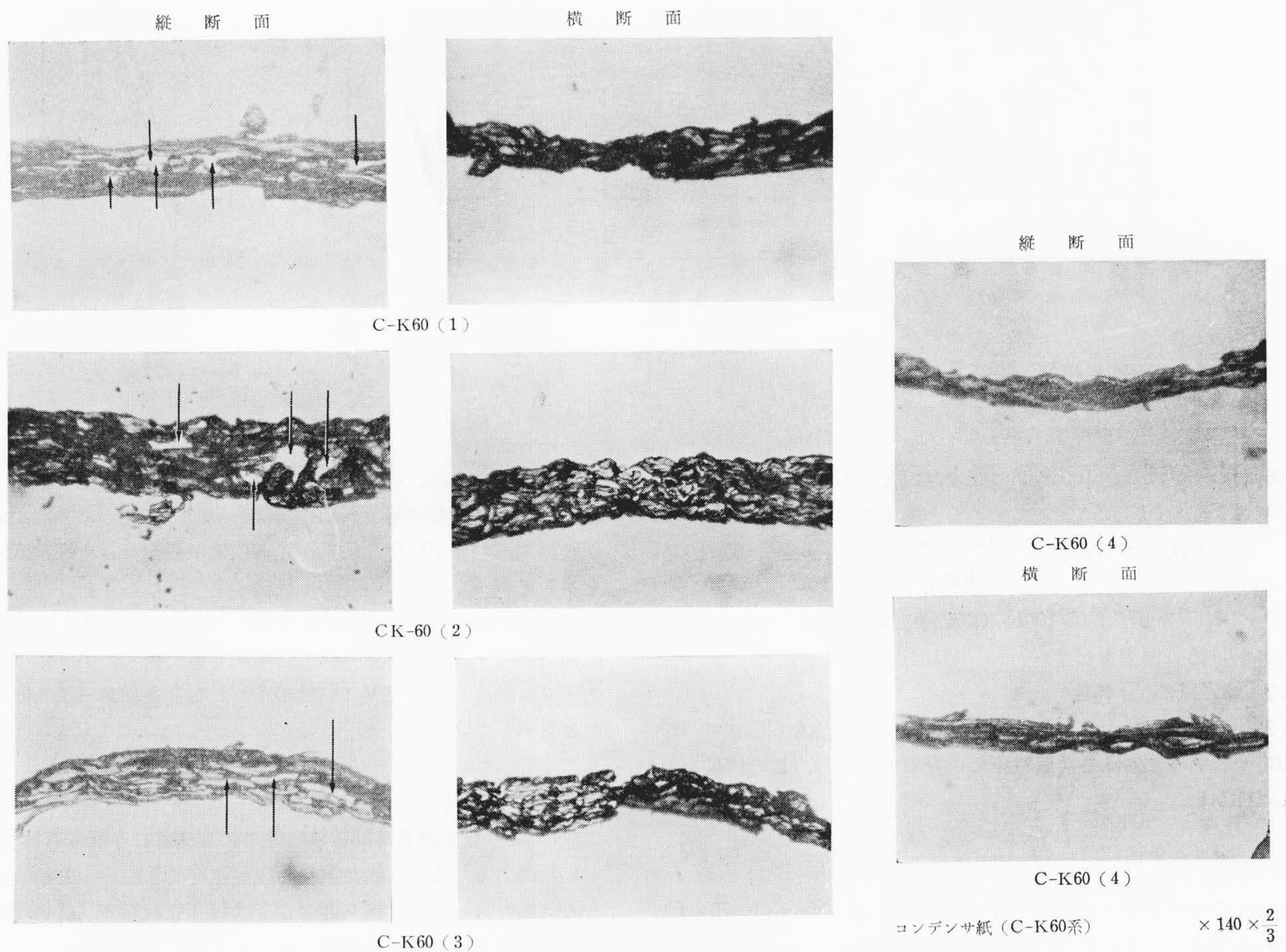
第1図 試料縦断面の繊維間結合状態(その1)



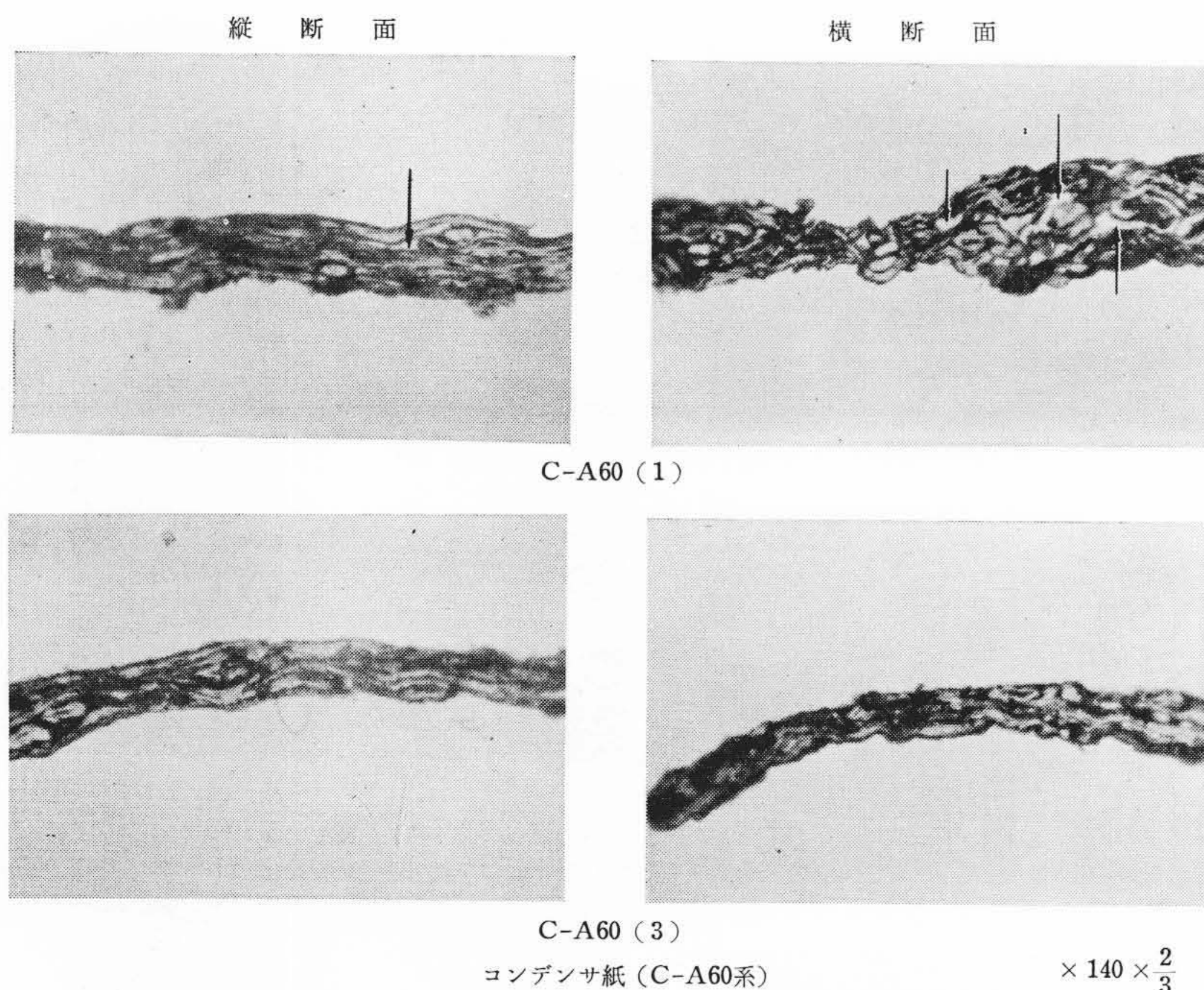
第2図 試抄超高压ケーブル用紙の縦断面における繊維間結合状態(その2)



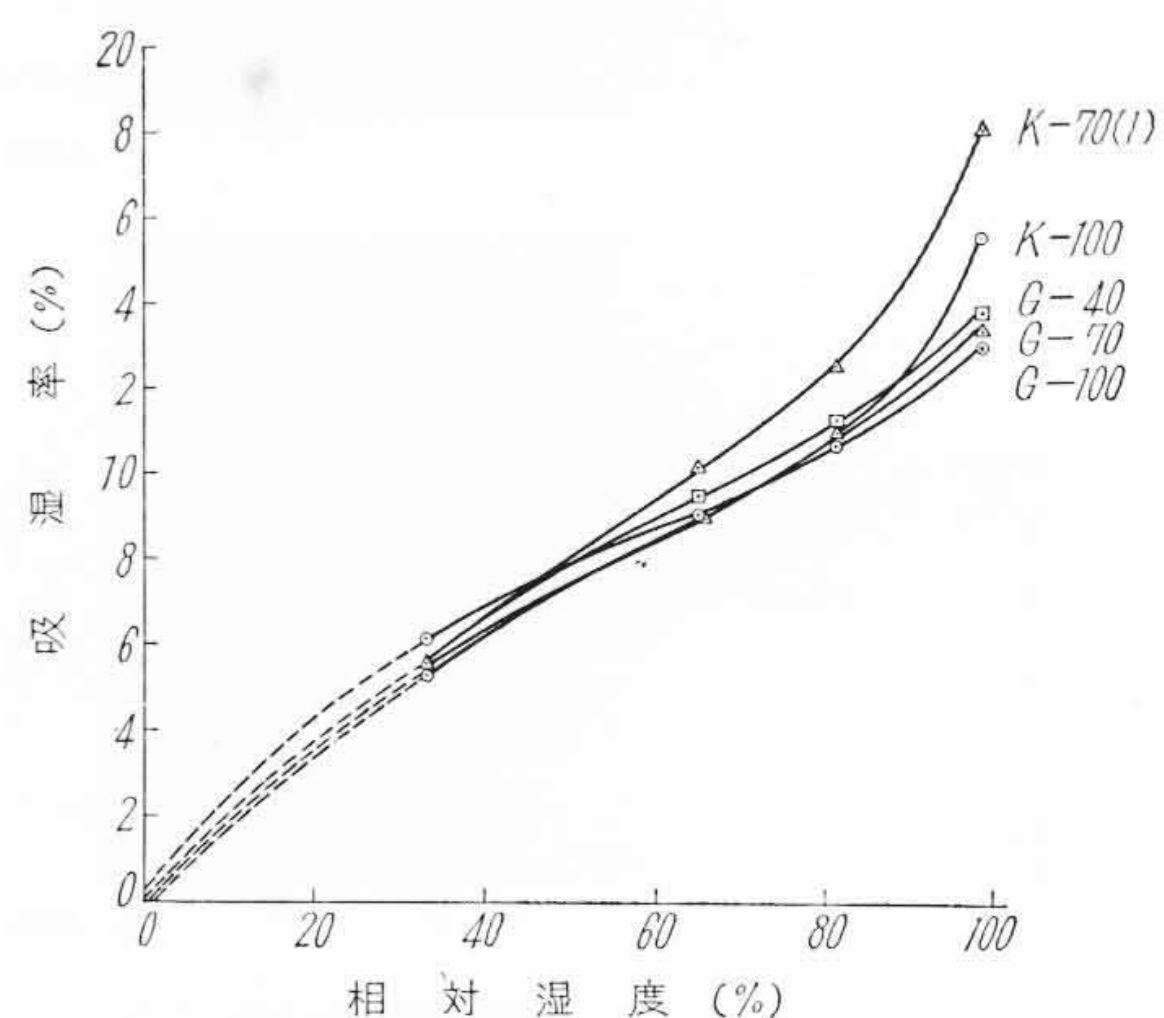
第3図 断面の繊維間結合状態 (その3)



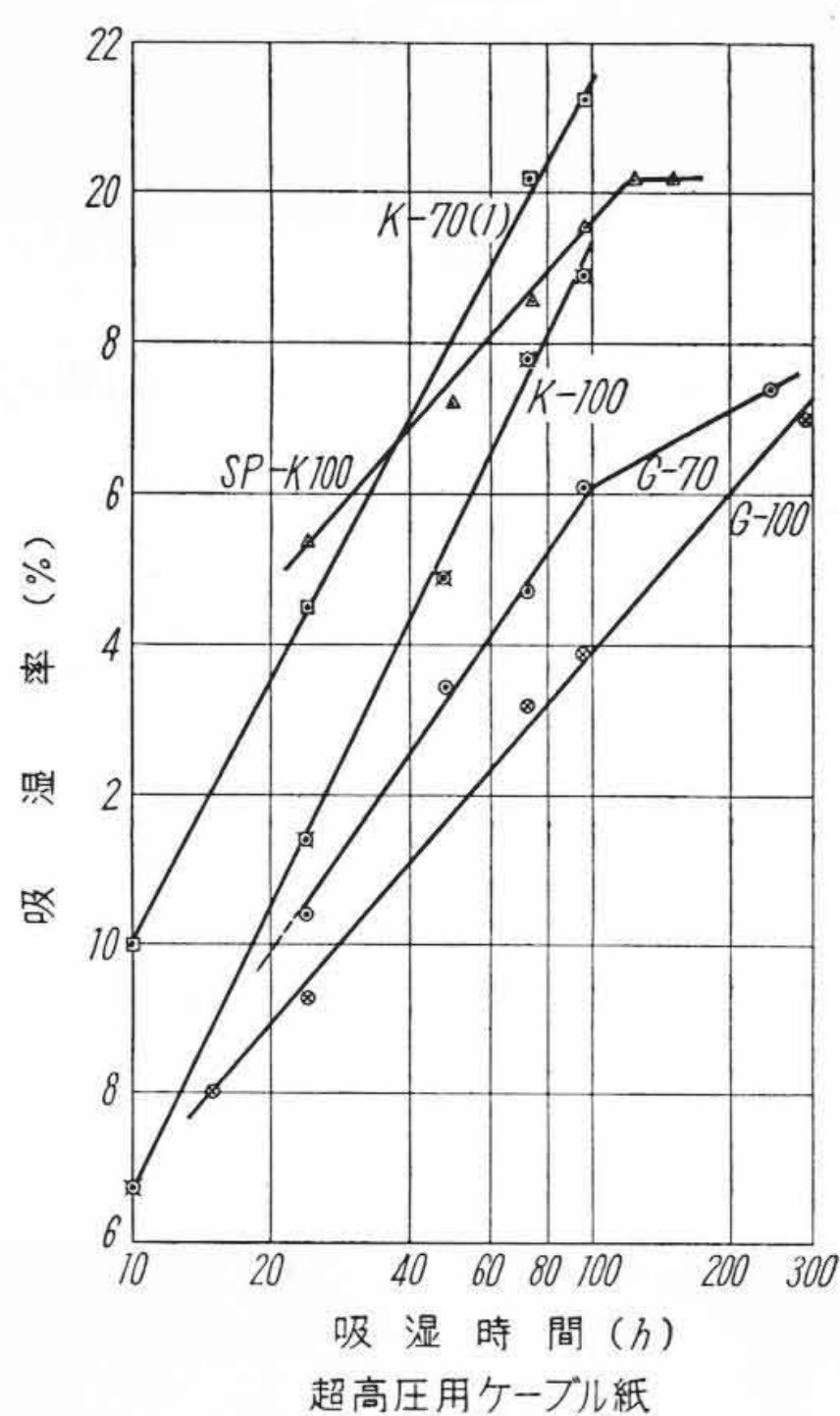
第4図 断面の繊維間結合状態 (その4)



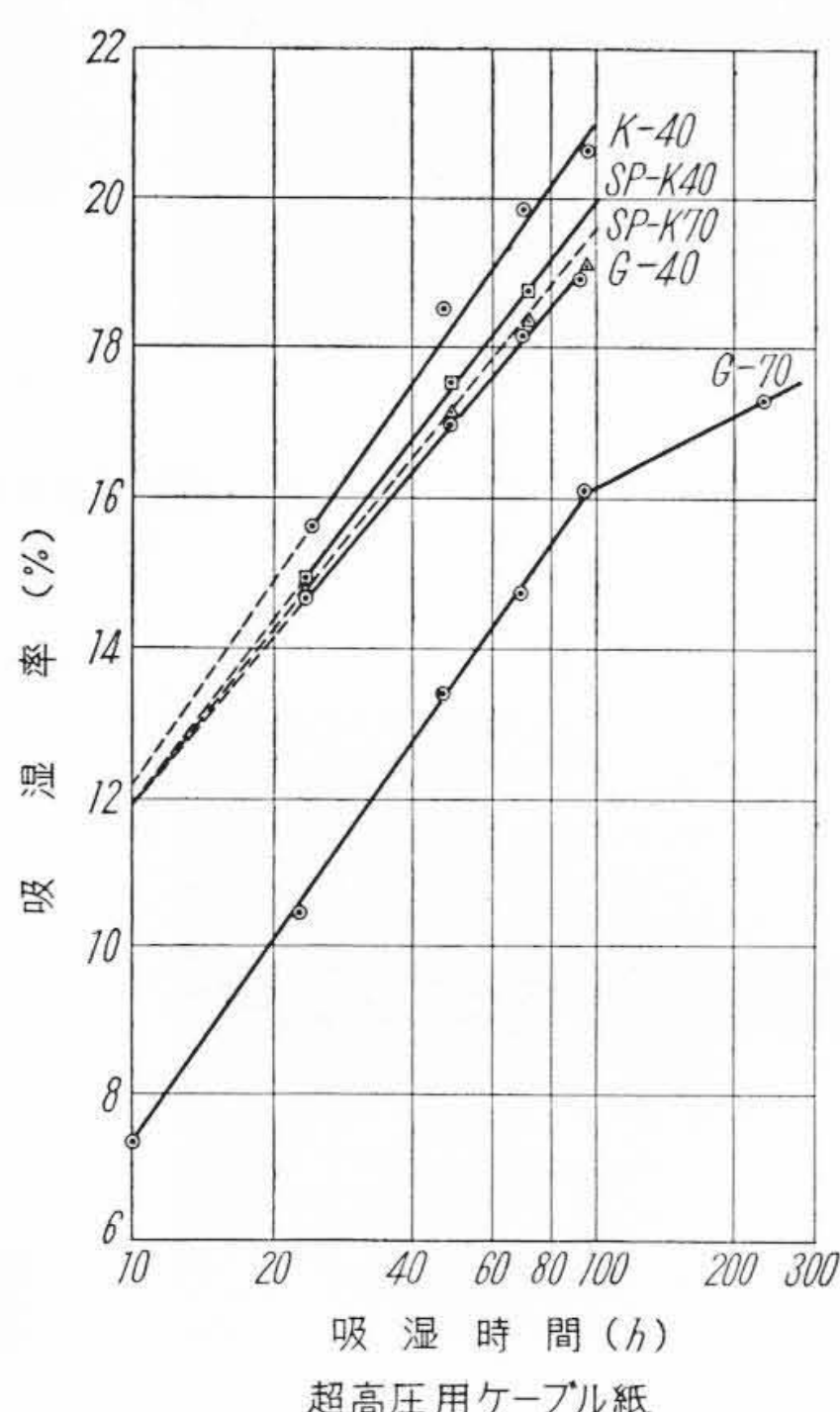
第5図 断面の繊維間結合状態(その5)



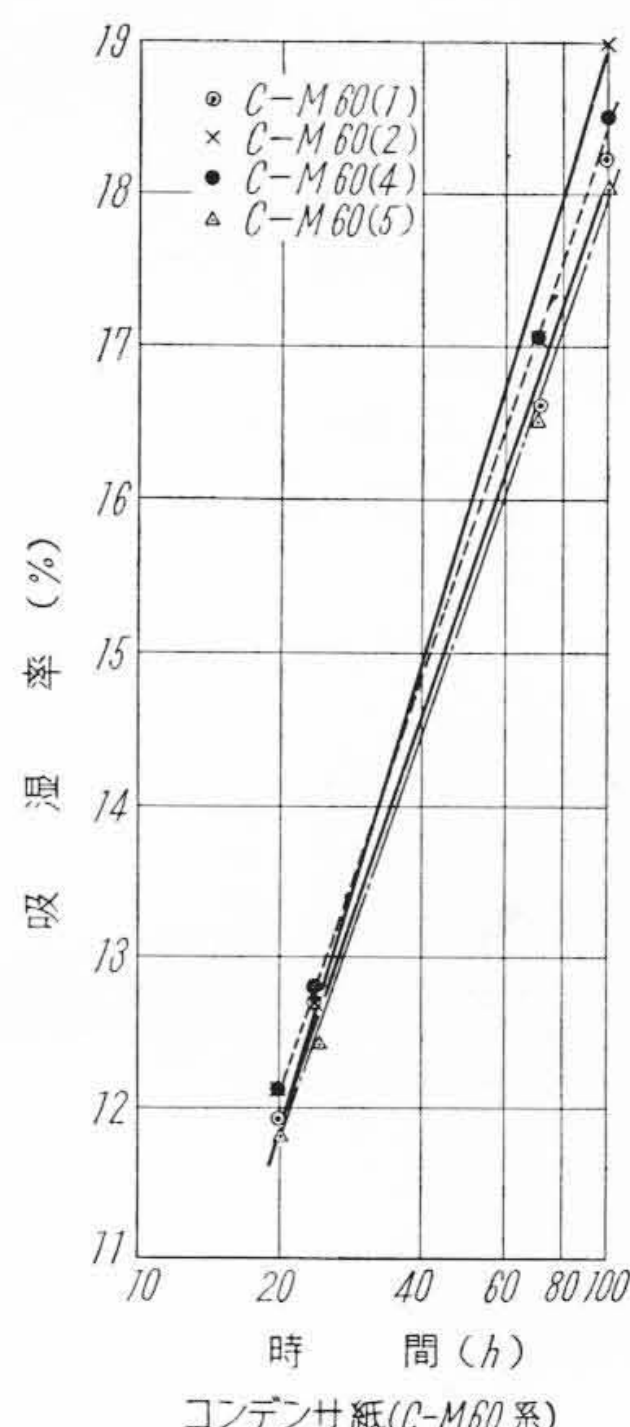
第6図 等温吸湿曲線



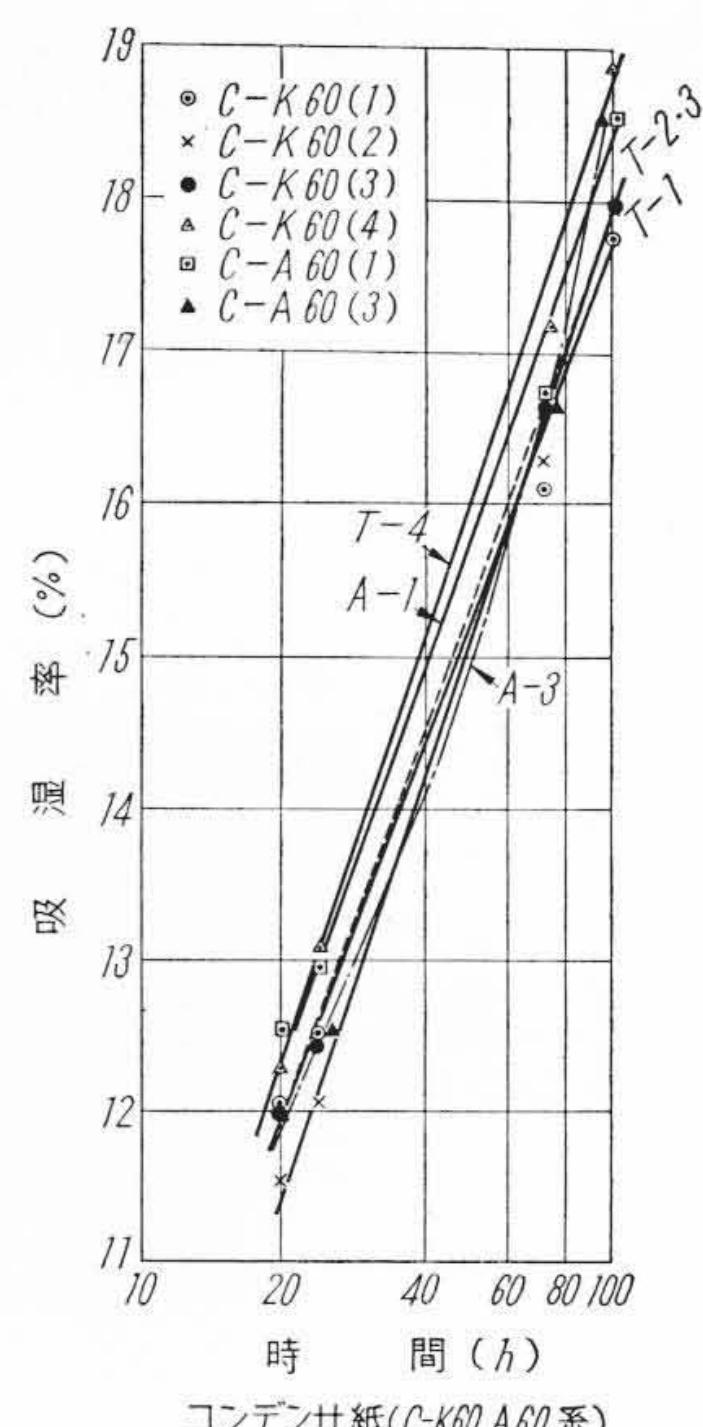
(1)



(2)



(3)



(4)

第7図 超 高 圧 ケ ー ブ ル 紙 の 吸 湿 特 性

率—時間の関係は 20~100 時間の間で直線となる。この結果から吸湿速度こう配を(1)式によって求めると第1表のようになる。

$$\text{吸湿速度こう配 } (\alpha) = \frac{m_{100} - m_{20}}{\log \frac{t_2}{t_1}} \dots\dots\dots (1)$$

ここに $t_1 (=20h)$, $t_2 (=100h)$ は吸湿時間を表わし, m_{20} , m_{100} は t_1 , t_2 における吸湿率を示す。

4.3 油浸紙の V-t 特性

3.2 のようにして V-t 特性を測定し, 耐コロナ性を(2)式の 10^2 と 10^6 サイクルにおける破壊電圧の百分率で表わし, この結果を第1表に併記した。

$$\text{耐コロナ性 } (\%) = \frac{10^6 \text{ サイクル } (E)}{10^2 \text{ サイクル } (E)} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

No. 16 G-100 が耐コロナ性 91.2% で最も高く, No. 13 K-70 (1) のそれは 52.9% で最も低い。耐コロナ性を密度について整理して見ると第8図のように二つの群にわかれる。すなわち従来から発表⁽⁶⁾

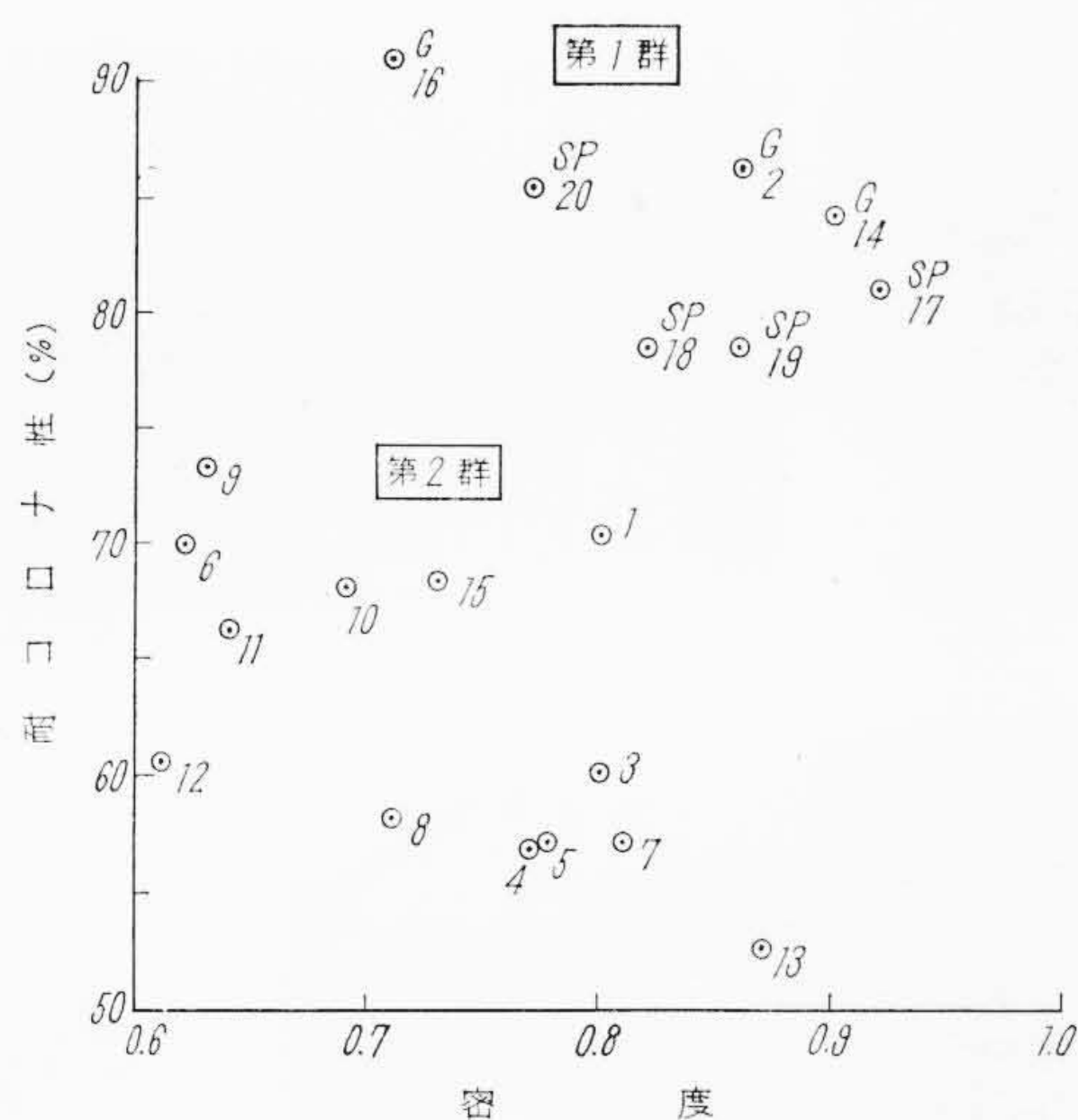
されているように, いずれの群でも同傾向であるが第2群について見ると, 低密度紙の耐コロナ性は高い(印加時間の増加による油浸紙破壊電圧の低下は少ない)が, 高密度紙の耐コロナ性は低い傾向を示している。

第1群の G および SP 系列も前述と同様に高密度紙の耐コロナ性は低い傾向を示すが, 耐コロナ性の絶対値が高く, 第2群の高電圧ケーブル紙にくらべて V-t 特性のすぐれた高電圧ケーブル紙であることを示している。

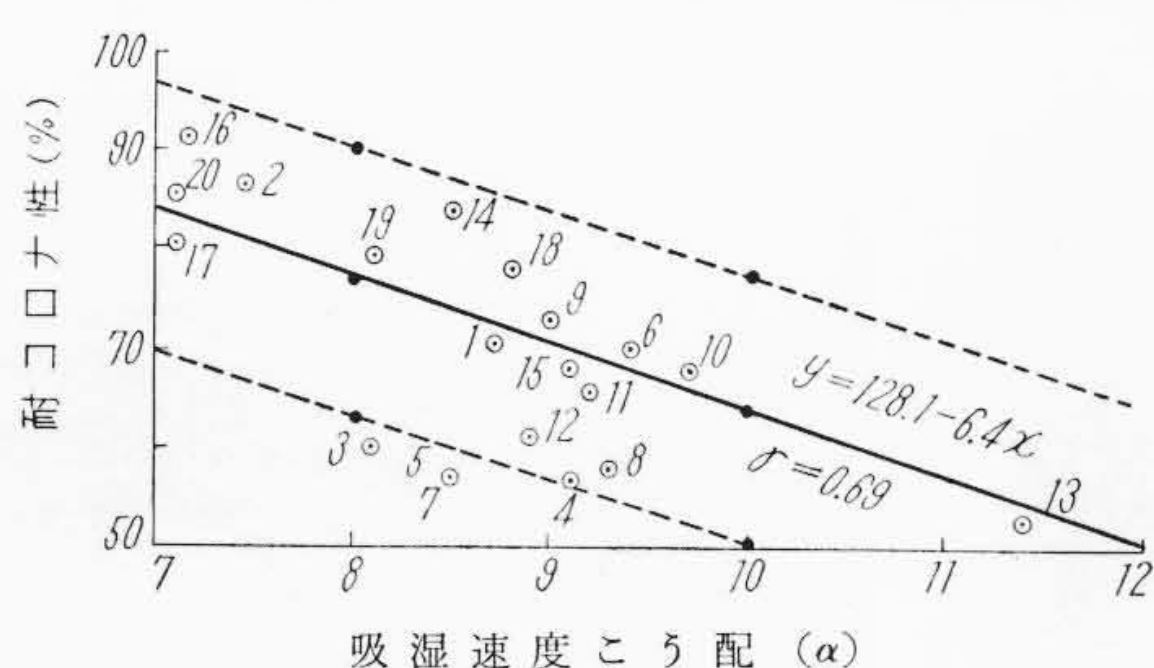
5. 考 察

5.1 油浸紙交流長時間破壊特性の吸湿速度こう配依存性

4.2 によって求められた試料の吸湿速度こう配 (α) と耐コロナ性との関係を図示すると第9図のように相関係数 0.69 (計算は紙面の都合で省略する) で, 絶縁紙の耐コロナ性はその吸湿速度こう配に依存性のあることが厚さの不均一性の大きい試一 No. 3, 5, 7 を除



第8図 密度と耐コロナ性



注：数字は試料番号を示す

第9図 耐コロナ性の吸湿速度こう配依存性

いて明りように認められる。

これは前章2で述べたように同一原料から製造した紙でも叩解、抄紙の条件によって繊維層内の繊維間のつまり方に違いができるようである。この結果は吸湿速度こう配の差になってあらわれ、吸湿速度こう配の大きいものは繊維層内の繊維間結合状態があらく、なかにはかなり大きな空隙を含み、また繊維層内が完全に二層に分離している部分を含む試料(たとえば No. 13 K-70(1))も見られた。

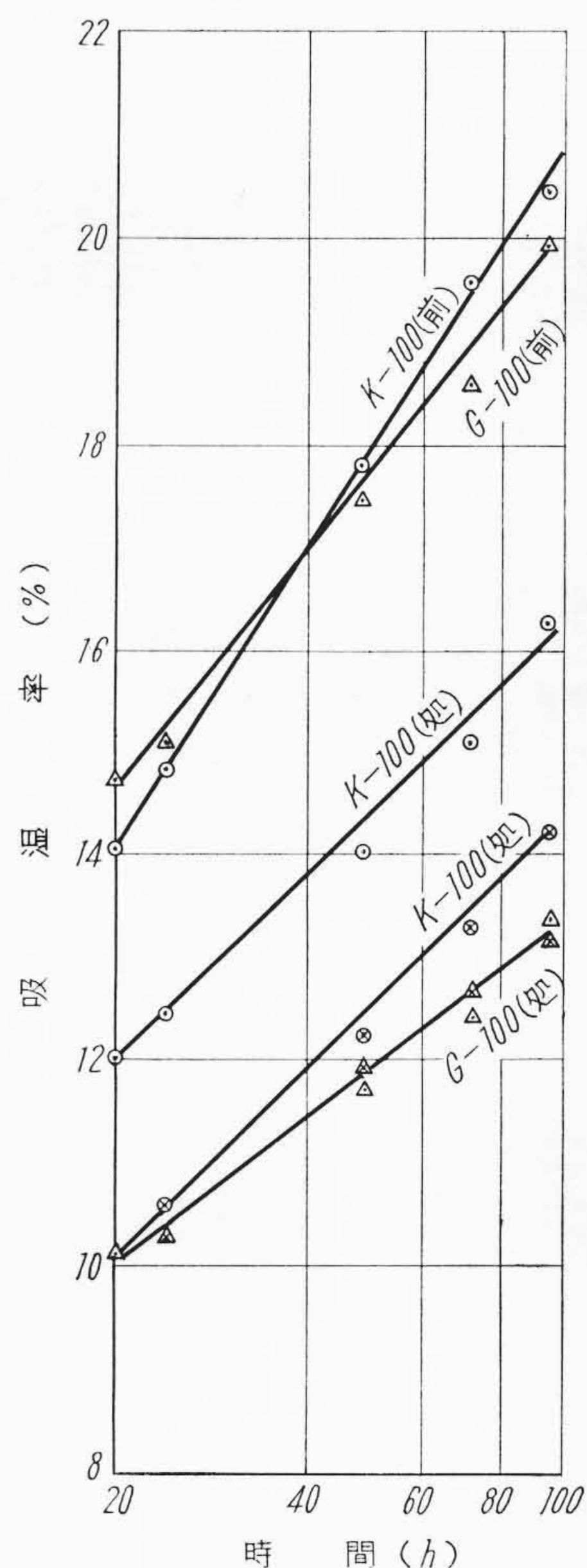
このように繊維層内のマクロ的にあらい多孔構造の紙は、耐コロナ性は一般に小さく、交流長時間破壊電圧は印加時間とともに低下する割合が大きくなることを示した。超高压ケーブル用紙は特に繊維層内の多孔構造の油通路を長くし、均一な繊維のつまり方が重要特性の一つであることを意味する。この点に留意した抄造法を製紙メーカーにわれわれは期待したい。

5.2 繊維層内の多孔構造(繊維間結合状態)と吸湿速度こう配との関係

繊維層内の多孔構造がいかに吸湿速度こう配、耐コロナ性に影響するかを見るため、紙層内に空隙を多く含む No. 15 K-100 と耐コロナ性の上位にある No. 16 G-100 について次のような実験を行った。

すなわち試料を水：アルコール(局法)が10：90のアルコールに1時間浸漬して膨潤させたのち、アルコール、ベンゾール、四塩化炭素などの有機溶剤で順次脱水後真空乾燥を行った。処理後の各試料について前述のように98% RHにおける吸湿速度こう配を比較すると、第10図のように処理前にくらべて両試料とも吸湿速度こう配の低下が認められた。

この吸湿速度こう配低下の原因は、処理前後の試料について第11図に示した縦断面の顕微鏡写真から、繊維層内の多孔構造が幾何学的に変化したこと、すなわち繊維のつまり方が均一になったことを示している。また有機溶剤による吸湿性物質が紙シートから洗浄されることも考えられたが、今回はこの点の検討は行わなかった。



第10図 水、アルコール、ベンゾール、四塩化炭素処理の吸湿特性に及ぼす影響

5.3 モデルケーブルによる紙層内結合状態と耐コロナ性との関係

吸湿速度こう配と耐コロナ性の異なる G-70 と K-70(1) および K-100 の3種についてモデルケーブルを第12図のように作り、同一 OF 油を含浸して耐コロナ試験⁽⁷⁾を行った。

誘電正接の変化率を印加時間とともに図示すると第13図のようになり、吸湿速度こう配の小さい G-70 は誘電正接の変化率が最も少ない。このことは G-70 の繊維層内における多孔構造のほう、より緻密な繊維間結合状態にあることを意味する。すなわち大きい空隙を含むことなく、油通路が長い構造であると考えられ、実際のケーブルに使用されて絶縁の安定性において大きく寄与できることを示している。

6. 結 言

高电压ケーブル用絶縁紙の交流長時間破壊電圧は、今後いっそう重視される。同一出所の絶縁紙でもかなり交流長時間破壊特性が異なるので、この原因について実験を行った。結果を要約するとつぎのようになる。

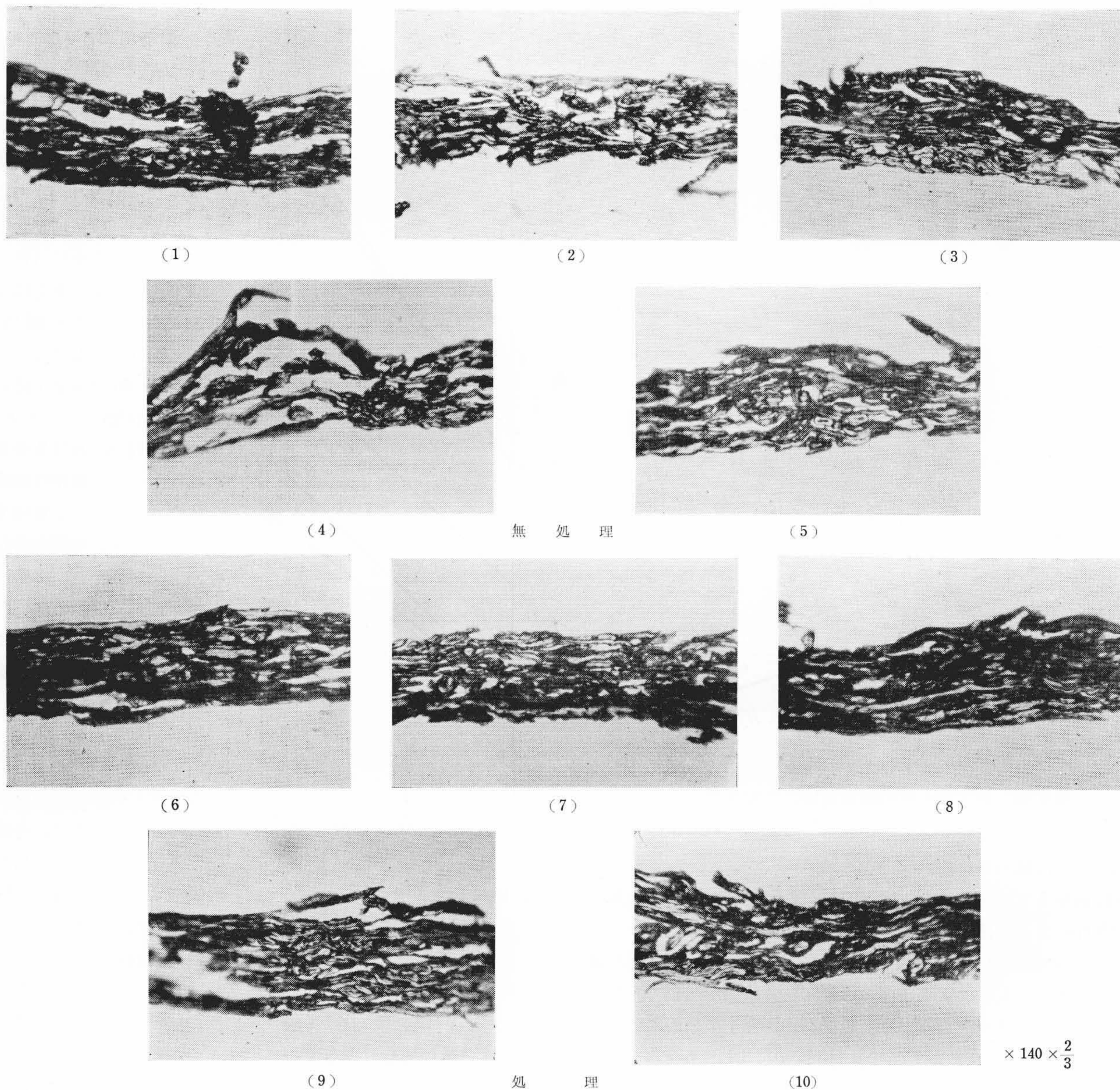
- (1) V-t 特性における耐コロナ性の低い絶縁紙は、一般に繊維層内の微細構造には空隙が多いことが認められた。このことは試片の縦方向に薄片をつくり、顕微鏡観察によって定性的に認められる。
- (2) 以上の違いは高湿度の 98% RH における、試料の吸湿速度から求まる速度こう配の比較によっても認められた。これは繊維層内の微細構造が吸湿により膨潤しやすい構造であるかどうかの違いから起ると考えられる。
- (3) 試料の吸湿速度こう配と耐コロナ性との間には、相関係数 0.69 の相関関係が認められた。すなわち耐コロナ性は吸湿速度こう配から考えられる繊維層内の多孔構造の状態に相当に影響されることが認められた。

第1表に示したように、一応以上の目的にかなった超高压ケーブル用紙が得られたが、われわれはさらに今後一層の努力を続ける考えである。

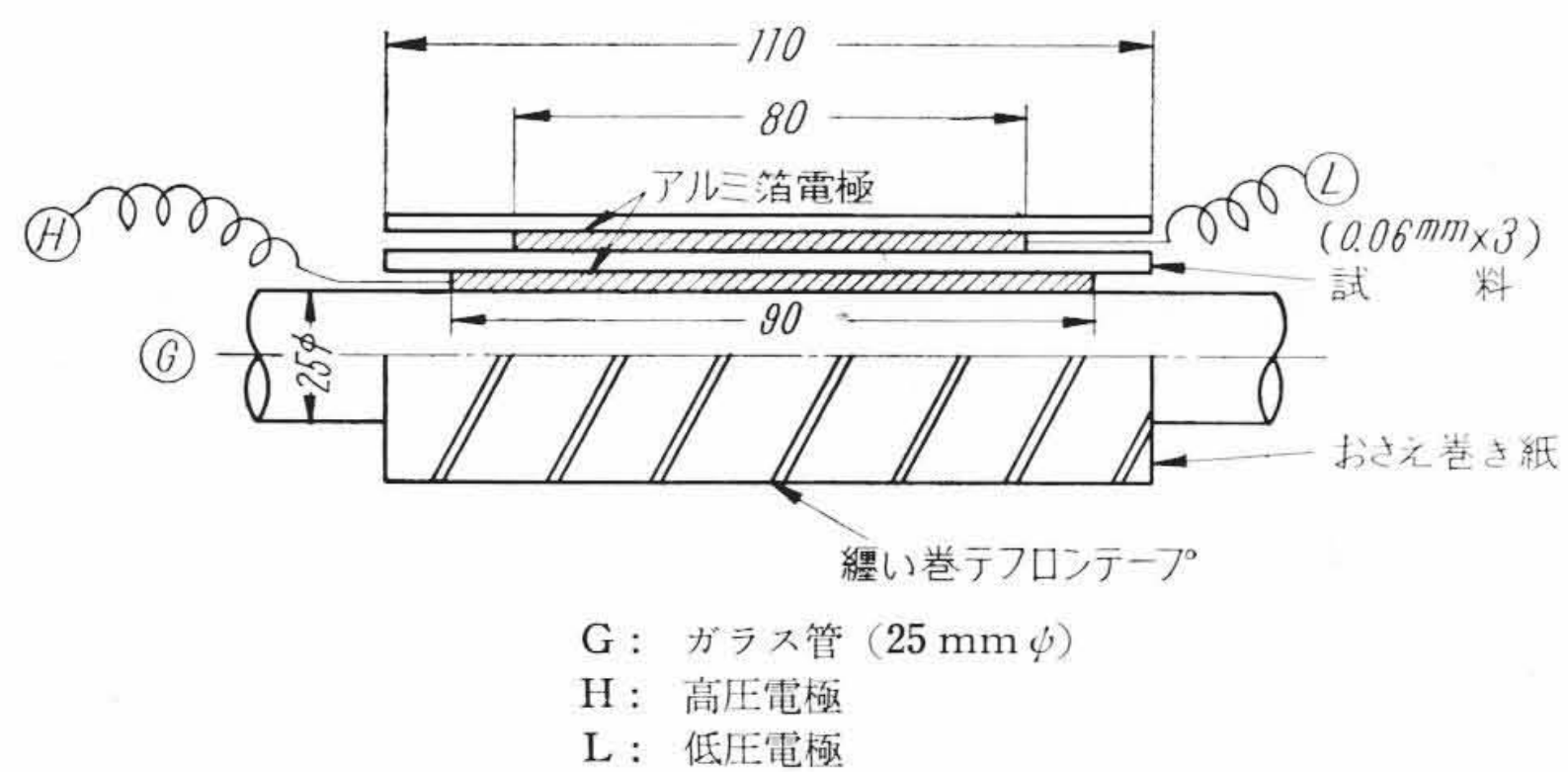
終りに臨み、ご指導を賜った東京工業大学斎藤教授、武蔵工業大学鳥山教授に深く感謝の意を表し、また絶えずご激励をいただいた日立電線株式会社久本部長、水上副部長、山本、吉川両課長に心からお礼申しあげる。なお、実験には佐藤、坂場両氏の協力をいただき、改めて謝意を表する次第である。

参 考 文 献

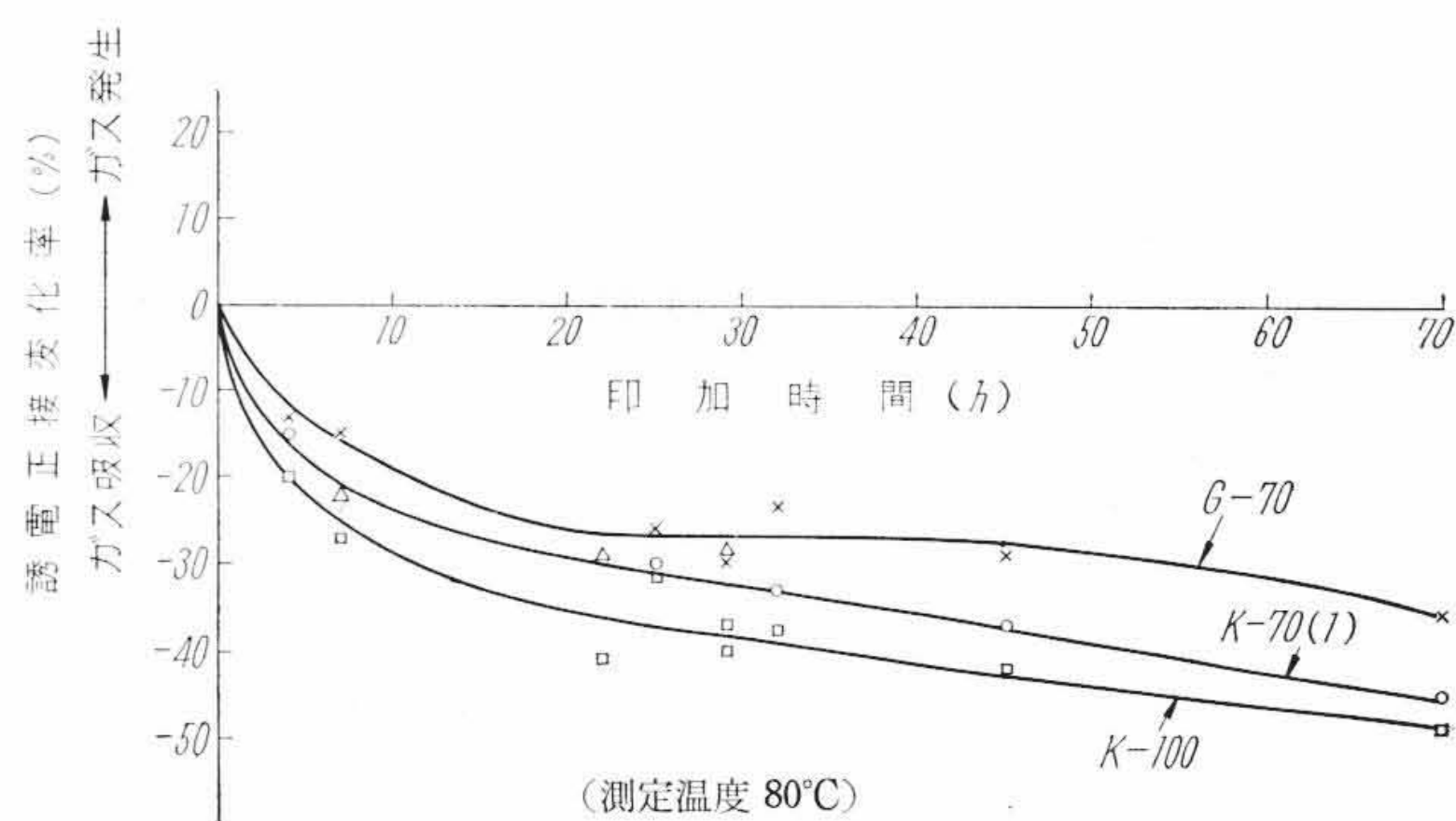
- (1) W. A. Del Mar: Wire and Wire Product 29, 754(1954)
- (2) 下山田, 阿部: 日立評論別冊 31 号 59 (昭34-7)



第 11 図 水，アルコール，ベンゾール，四塩化炭素処理による紙層内繊維間結合状態の変化



第 12 図 モデルケーブルの構造



第 13 図 超高压ケーブル用紙の耐コロナ性比較

- (3) Emil Ott, H. M. Spurlin, M. W. Grafflin: High Polymers Vol. V ptl. Cellulose and Cellulose Derivatives (Interscience Publishers Inc. New York, 1958)
(4) L. E. Hessler, R. E. Power: Tex. Res. J., 24, 822 (1954)
(5) 下山田, 常松: 日立評論 36 1823 (昭29-12)

- (6) たとえば 桐ヶ谷, 川井, 吉田, 増田: 電学誌 77, 1322 (昭32-10)
(7) 佐藤, 下山田, 安田: 日立評論 41, 951 (昭34-7)