

ゴムの浸水課電特性

Water Resistance under AC Voltage Stress for Rubber

須 貝 一 義* 熊 谷 竹 男*
Kazuyoshi Sugai Takeo Kumagai

要 旨

ゴムの耐水性については古くから研究されているが、最近では課電状態での電気的性質の吸水劣化について注目されている。この浸水課電劣化の現象は複雑多岐にわたっており、画一的な取り扱いはず、劣化機構も明らかでないが、現象的にはほぼ明らかにされた。要因の影響もある程度明らかとなり、浸水課電寿命と要因との関係式が求められた。しかし、ブチルゴムケーブルに見られる導体内浸水劣化はいまだ解明されない異常な現象である。酸、アルカリ液に浸漬すると劣化が促進されるとともに、水道水に比べ、より複雑な劣化現象を示すことを確認した。

1. 緒 言

ゴムが絶縁材料として使用されるうえにおいて、その耐水性は重要な問題である。海底ケーブルのように常時浸水して用いられる特殊な場合でなくとも、汎用のブチルゴム電力ケーブル (BN ケーブル) でも地下直埋、あるいはダクト埋設の湿地下で使用される場合が多い。さらに送電線からの引込線として屋外で使用された場合、3年の短期間で絶縁破壊をおこす場合があることが報告⁽¹⁾されている。これは、接続部の端末処理が不完全で、ここより導体内に水が浸入したことによる、いわゆる導体内浸水劣化と考えられている。

ゴムが単なる防水材として使用される限りにおいては、その吸水速度、吸水量が重要な問題となるけれども、絶縁材料として見た場合には、吸水することによる電気的性質の劣化が重要である。さらに、絶縁材料であるからには課電の影響を無視することはできない。

ゴムの課電状態での吸水劣化、すなわち浸水課電劣化については、古くは R. B. McKinley 氏によって報告⁽²⁾されているが、その後、組織的、系統的な研究は見あたらない。3, 4年前に BN ケーブルの導体内浸水事故が多く発生して以来、ゴム、プラスチックの浸水課電特性が国内において注目を集めている。

日立電線株式会社においては早くからゴムの吸水機構を究明⁽³⁾するとともに、浸水課電劣化についても広く実験を行ない、多くの知見を得ている。以下、おもな現象について報告する。

2. ゴムの浸水課電特性

2.1 実験方法

ゴム、プラスチックの浸水課電特性を検討するために、日立電線株式会社では図1に示すようなシート状試料を用いて実験している⁽⁴⁾。本法によると配合組成と浸水課電劣化の関係の検討が比較的容易であることの利点がある。シートの中にアルミ板をはさみ適当な条件で加硫成形し、この内部電極を接地し、浸漬液を高圧にして課電し、浸水状態で測定した。誘電特性は 60 Hz, 1 kV の条件でシェーリングブリッジを用い、絶縁抵抗は DC-500V でマイクロ・

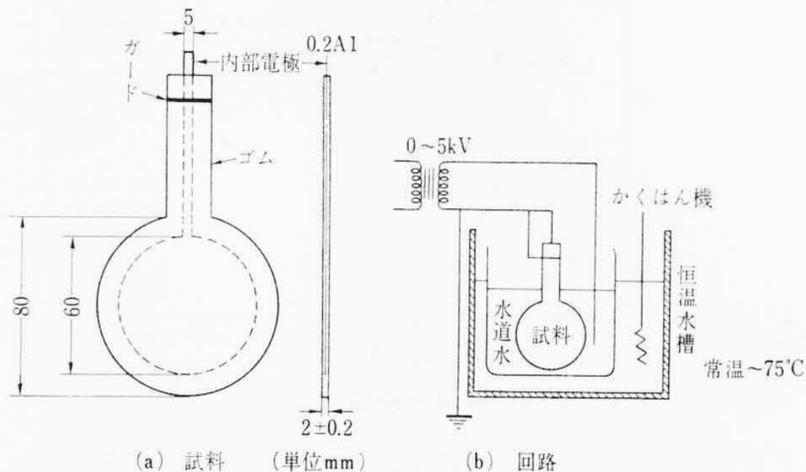


図1 浸水課電実験方法

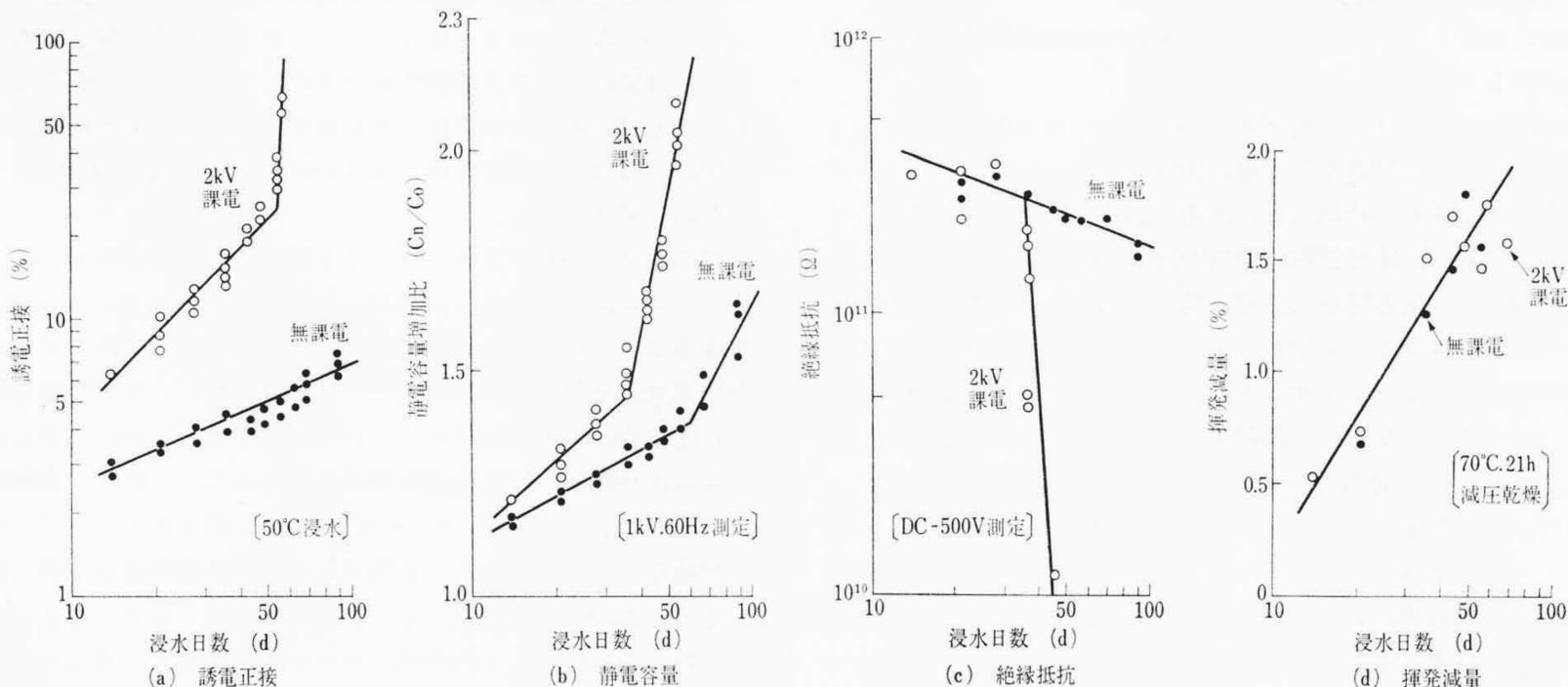


図2 ブチルゴムの浸水課電劣化現象

* 日立電線株式会社研究所

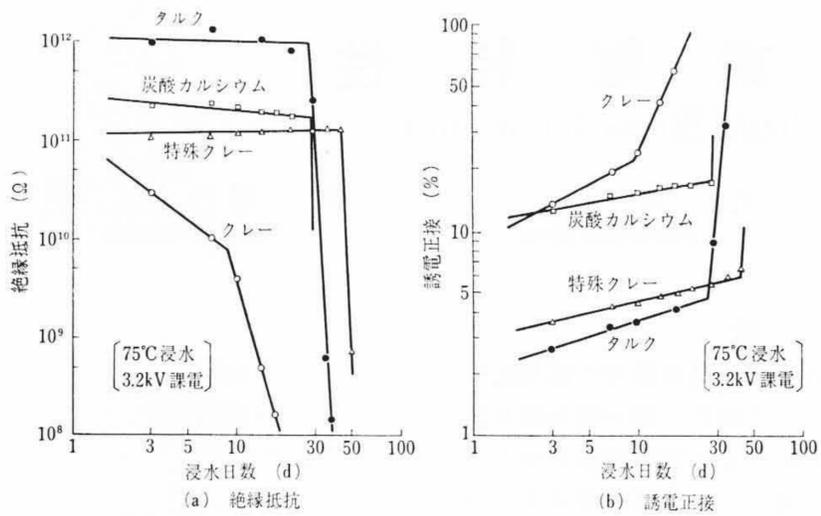


図3 充填(じゅうてん)剤と浸水課電特性の関係

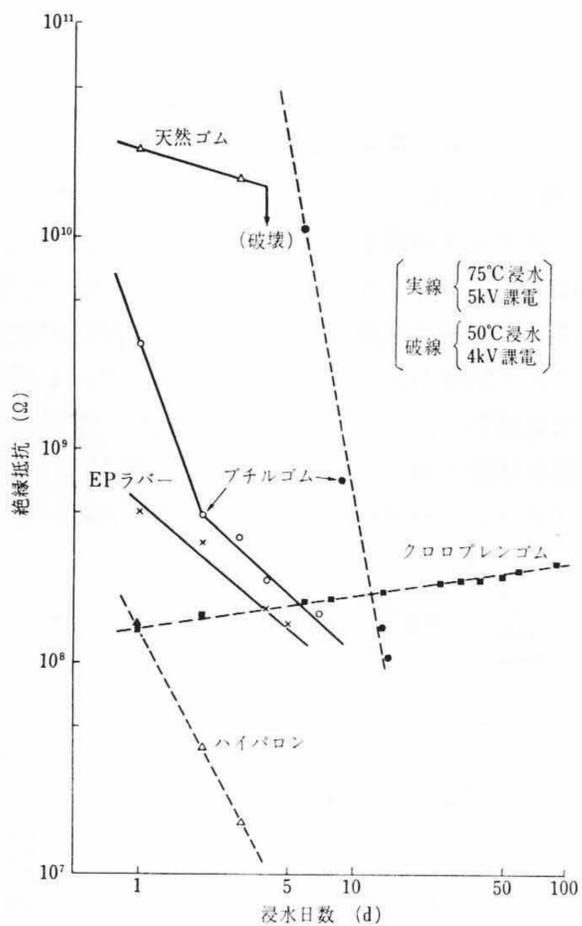


図4 ゴムの種類と浸水課電特性の関係

マイクロアンメータを用いて測定した。課電圧は最高5kVまで、浸水温度は75°Cまでである。

2.2 浸水課電劣化現象

耐水性のあまりよくないブチルゴム配合の浸水課電劣化現象を示したのが図2である。

無課電試料に比べ課電試料は明らかに特異な電気的性質の変化を示した。誘電特性は初期から課電の影響がでて高い値を示し、一定時期がたつと急上昇が認められ、課電(2kV)中に破壊するようになる。これに対し、絶縁抵抗は初期の段階では課電の影響がまったく見られないで、ある時点で急激に低下してくる。また、その低下時点はほかの特性低下より早目に現われる。絶縁破壊強さについても絶縁抵抗と同じ傾向を示すことが認められているが、低下の時期は遅い。配合組成、あるいは試験条件によりこの急激な特性低下の時点は異なるが、終局的には以上のような特性低下が観測された。

試料の一部を減圧乾燥してもとめた揮発減量はおおよその吸水量を示すものと考えられるが、この揮発減量には課電の影響は見られない。また電気特性の変化にも対応していない。別の実験で重量増加を測定して吸水量を求めた場合でも、同様に課電の影響はないことが確かめられている。また、ポリエチレンの浸水課電劣化においても揮発減量は課電の影響はないとされている⁽⁵⁾。このため、現状ではゴムの吸水量は課電に影響されないと考えてよい。

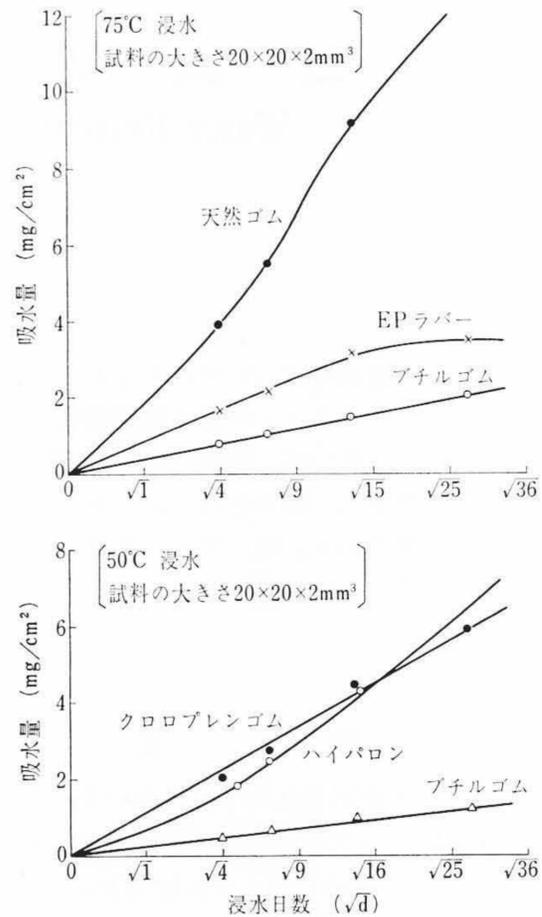


図5 ゴムの種類と吸水性の関係

ポリエチレンの浸水課電劣化ではトリー、またはクラックといった欠陥がポリマに認められており、いったん劣化したものは乾燥後にふたたび吸水させるとただちに乾燥前、すなわち劣化状態にもどる⁽⁶⁾。しかしゴムの場合には劣化後に乾燥して再度同一条件で実験をくり返すと前とほぼ同じ劣化現象を示し、またトリーのような欠陥は観測されていないので、ゴムの浸水課電劣化には本質的劣化は考えられていない。もっとも、充てん剤配合ゴムは不透明であるため、トリー状の欠陥を観測できない実験上の大きな障害がある。

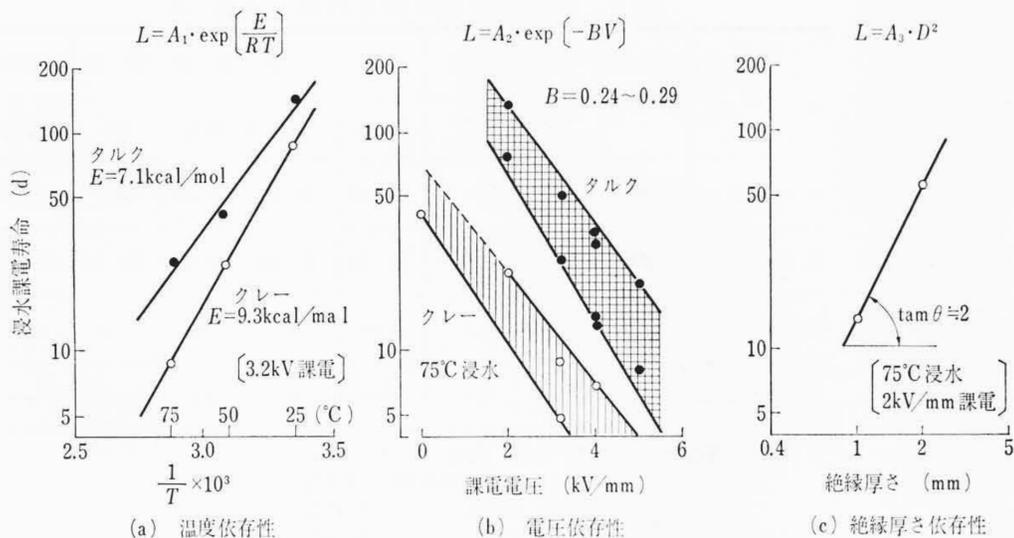
2.3 配合組成と浸水課電特性の関係

実用されるゴムには相当量の充てん剤が配合されており、また老化防止剤、加硫剤も含まれており、これら配合組成が程度に差はあるが、ゴムの浸水課電特性に関係している。

図3は、ブチルゴムに代表的充てん剤をそれぞれ100phr配合した場合の劣化現象である。クレーは絶縁配合に広く使用されるものであるが、タルクや炭酸カルシウムに比べかなり見劣りがする。したがって、最近はこのを適当に表面处理した耐水性の改良された特殊クレーが市販されるようになった。これらの充てん剤と耐水性の関係は定性的にはかなり明確なものとなっている。この充てん剤の影響は、充てん剤の表面状態、または構造が、水の吸着状態、粒子凝集性によるゴムの分散状態、あるいはゴムとの親和性に関係しているためと考えられる。

ブチルゴムが絶縁材料としてとりあげられた理由の一つに、それまでのゴムに比べ吸水性が少ないことがあげられている。しかし、浸水課電による電気的性質の劣化の面から見た場合には、ブチルゴムの耐水性に絶対の信頼性を置くことはできない。電気絶縁材料としての耐水性は、配合組成に大いに関係することを特に注意したい。

ゴムの種類によってその加硫系が異なるので、厳密な意味の比較はむずかしいが、図4はクレーを100phrを配合してそれぞれの代表的加硫系を用いて加硫した各種ゴムの浸水課電特性を比較したものである。この結果でも決してブチルゴムがすぐれているとはいえない。むしろ極性ゴムの代表例、クロロプレンゴムが著しく安定であることがわかる。これはたぶんに加硫系に左右されていることもあり、ブチルゴムも加硫系を変えることによりかなりの改良は可能である。おのおのの吸水特性は図5に示すとおりである。これからは



L: 浸水課電寿命 E: 活性化熱 R: 気体常数 T: 浸水温度
 V: 課電電圧 D: 絶縁厚さ A, B: 常数

図6 浸水課電寿命の温度電圧絶縁厚さ依存性

吸水性と電気的性質の関係は見られない。

加硫剤、老化防止剤によっても浸水課電特性は異なり、その選択には注意しなければならない。また、鉛酸化物やシリコンを少量添加することにより浸水課電特性が改良されることが認められており、その実用価値は大きい。

2.4 温度、電圧、絶縁厚さ依存性

浸水課電劣化においては絶縁抵抗の低下がほかの特性に比べ明確に観測され、しかも比較的早く低下するので、この絶縁抵抗の急激に低下する時点を浸水課電寿命と定義して、浸水温度、課電電圧、絶縁厚さとの関係を示したのが図6である。ゴムはブチルゴムである。

温度依存性はほぼアレニウス関係が成りたつことが認められ、見かけの活性化熱はタルク配合で7.1 kcal/mol、クレール配合で9.3 kcal/mol となり、活性化熱は充てん剤によって大きな差がないことがわかる。なお、この活性化熱の値は、水の拡散の活性化熱の値と近似しているが、一般の化学反応の活性化熱(約20~30 kcal/mol)に比べて約1/2~1/3で非常に小さい。このことから、浸水課電劣化は水の拡散に依存していることが考えられる。また、この値は、SBR電線で絶縁抵抗が1/10になる時点を寿命として報告⁽⁷⁾されている活性化熱、6 kcal/molにも近似している。

電圧依存性については、この実験範囲では寿命の対数が電圧に比例して低下するものと見ることができる。

浸水課電劣化が水の拡散に依存することから、浸水課電寿命は絶縁厚さの2乗に比例することが考えられる。同電位傾度で実験した結果、これが裏付けされた。

以上の関係をまとめ、次式に示すような浸水課電寿命の実験式が得られた。

$$L = A \cdot D^2 \cdot \exp\left[\frac{E}{RT} - BV\right] \dots\dots\dots(1)$$

- ここに、 L: 浸水課電寿命 (d)
- E: 活性化熱 (kcal/mol)
- R: 気体常数 (kcal/dag·mol)
- T: 浸水温度 (°K)
- V: 課電電圧 (kV/mm)
- D: 絶縁厚さ (mm)
- A, B: 常数

(1)式を用いてBNケーブルの浸水課電寿命を推定して見た結果、表1のようにクレール配合によるケーブルの寿命が、導体内浸水事故ケーブルの寿命にほぼ近い興味ある値が得られた。

しかし、実験は温度こう配やヒートサイクルのない連続加熱であ

表1 ケーブルの浸水課電推定寿命 (a)

ケーブルサイズ		温度 (°C)	クレール配合	タルク配合
電圧*	絶縁厚さ			
3 kV (600V/mm)	3 mm	50	2.4	12.8
		75	1.0	5.0
5 kV (700V/mm)	6 mm	50	6.2	33.6
		75	2.5	13.7

* () 内は実負荷平均電位傾度概算値

り、平等電位傾度の連続課電であるので、実用している場合のケーブルの浸水寿命や、導体内浸水寿命にどの程度この推定値が近似するものかは確実なことはいえない。

なお、本供試配合は標準的配合によるものであり、配合によってはさらに長時間の寿命を持つものが得られる。

2.5 浸漬液の影響

浸漬液が酸、アルカリ液となると劣化の様相は異なる。その一例をブチルゴム配合の場合について示したのが図7である。食塩水では浸透圧の関係から予想されるとおり、水道水よりさらに寿命は長くなっている。ゴムは酸によって劣化が促進され、さらにアルカリ液にきわめて弱いことが認められる。絶縁抵抗と誘電特性の変化が浸漬液によって傾向が異なることも特徴である。アンモニア水では絶縁抵抗の低下が著しい割には誘電特性の変化は大きくない。しかし、カ性ソーダ水では静電容量の増大がまず見られ、その後絶縁抵抗が低下してくる。硫酸では静電容量の増加が先行している。非イオン界面活性剤と電解質を入れた汚損液でも劣化促進が見られ、この場合も静電容量の増加が時期的に早い。

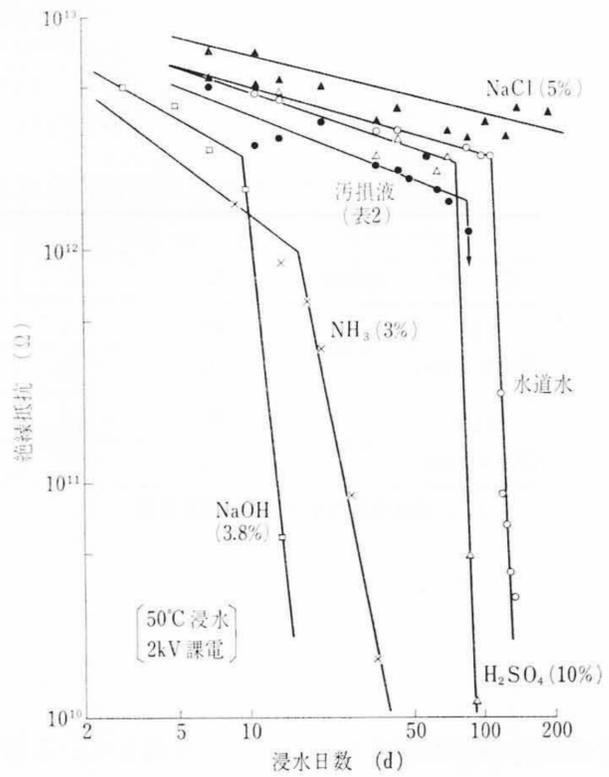
水道水浸漬の場合は、ゴムの種類よりも配合された充てん剤に大きく影響されるが、酸、アルカリ液に浸漬した場合にはゴムの種類によって大きく差が出てくる。また、ゴムによりおのおの影響度は異なってくる。表2は各種ゴムの比較を示したものである。全体的にはブチルゴムが比較的良好な結果を示している。

これら浸漬液による劣化現象は、水道水の場合と同一視できないと思われ、それが今後に残る問題の一つである。化学的、機械的性質の変化を見た場合、ブチルゴム、EPラバーは耐酸、耐アルカリ性にすぐれているが、電気的性質から評価すると、これらのゴムはきわめて耐久性に乏しい面があることに注意しなければならない。

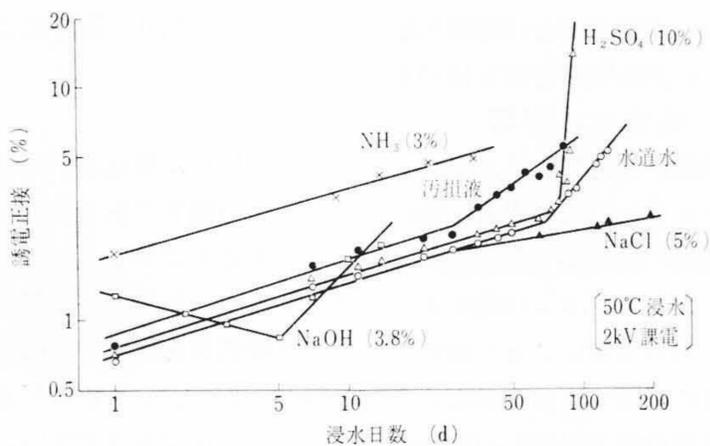
3. 導体内浸水劣化の異常性

BNケーブルの導体内に水がはいると2,3年で絶縁破壊をおこしている⁽⁴⁾。しかし、同じサイズのBNケーブルで外部から浸水して絶縁破壊した例は、外傷や蟻(ぎ)害の例を除いては知られていない。また、鉄線がい装のみを施してシースのないブチルゴム海底ケーブルが10年の実用実績を持ち、ほとんど吸水劣化を示していない⁽⁸⁾ことを考えると、導体内浸水劣化は異常な現象である。

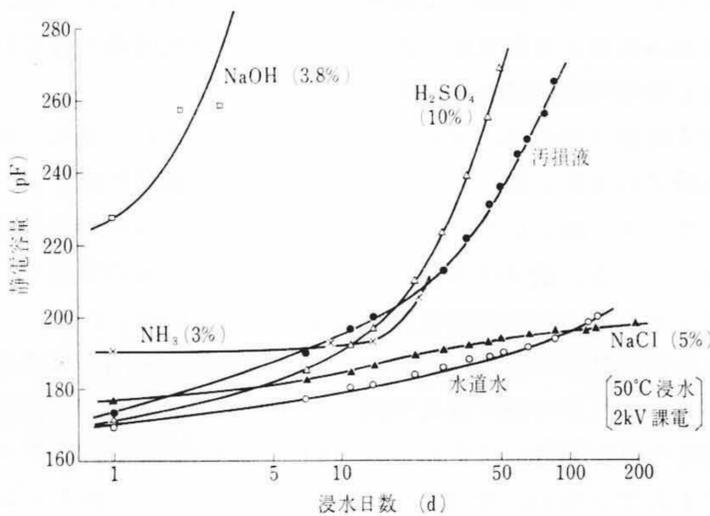
この異常さを温度こう配の関係⁽⁹⁾と見る立場がある。すなわち、絶縁体に温度こう配があるとき、高温側に水がある場合は低温側に水がある場合に比べ吸水性が大きい。ケーブルの実用時には温度こう配ができ、導体内浸水は高温側に水があることに相当し、絶縁体外部に水がある場合に比べ吸水性は大きくなるものと考えられる。



(a) 絶縁抵抗の変化



(b) 誘電正接の変化



(c) 静電容量の変化

図7 浸漬液の影響

換言すれば、導体内浸水と外部浸水では吸水速度に差があるためであるとする見方である。

しかし、図8に示すように温度こう配のない場合でも導体内浸水は外部浸水に比べ劣化が早いので、単に温度こう配のみが要因ではないと思われる。図8は、導体サイズ50mm²、絶縁厚さ5mmのブチルゴム線を用いて常温で連続課電した実験である。導体内浸水試料は図のように端末部を構成して常時浸水されているようにしてある。

結果は明らかに導体内に浸水したほうが劣化が早くなっている。試験後の絶縁破壊強さを測定した結果でも、導体内浸水12kV課電ケーブルが低下率37.6%を示したのに対し、外部浸水ケーブルでは

表2 浸漬液と浸水課電寿命の関係 (d)

浸漬液 濃度 ゴム	水道水	アンモニア水	カセイソーダ液	硫酸	酢酸	汚損液		
	—	1%	3%	3.8%	5%	10%	5%	
ブチルゴム	100	20~30	10~20	10~15	3~10	70~80	80<	80~90
EPラバー	100	13~15	1~2	15~20	7~10	15~35	25~30	50~60
天然ゴム	75	—	1>	—	1	10	—	—
シリコンゴム	3	—	1>	—	4	15	—	—

(注) 課電条件: 50°C, 2kV 課電

汚損液組成 { 非イオン界面活性剤 1.5%
(NH₄)₂SO₄ 0.25%
NaHCO₃ 0.25%
CO(NH₂)₂ 0.25%

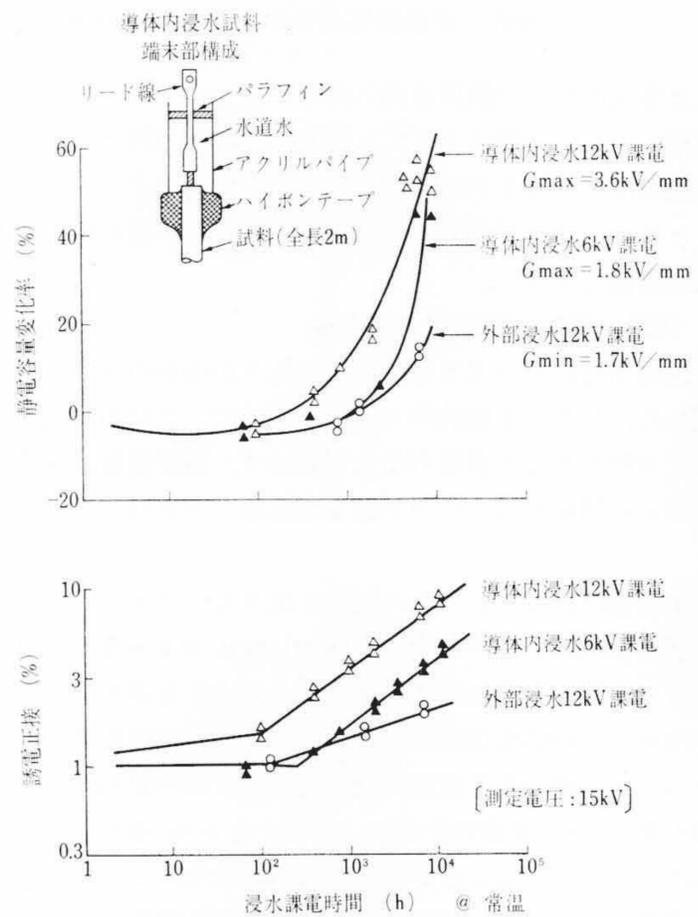


図8 導体内浸水劣化と外部浸水劣化の状態

14.4%の低下率にすぎなかった。また揮発減量はほとんど差のないことを認めている。

課電電圧が一定の場合、絶縁体外側に比べ導体側の電位傾度が高いことから、この現象は電圧依存性の影響とも考えることができる。しかし、電位傾度を外部浸水に課電とほぼ同じにした6kV課電導体内浸水の場合でも外部浸水に比べて劣化が著しいことが図のように認められた。このことから、電圧依存性だけが導体内浸水劣化を支配するものではないと考えられる。

図9は導体内浸水6kV課電試験で(試料は図8と同じ)、通電を連続にした場合と、断続させた場合、すなわちヒートサイクルさせた場合の比較を示したものである。注目されることは、誘電正接はヒートサイクルのほうが増大しているのに対し、静電容量の増加は同程度である。そしてまた、絶縁破壊強さの低下率はどちらも55%台で差が認められていない。その機構は説明できないが、実用ケーブルではこれに近いヒートサイクルが多少なりとも行なわれており、それがいくぶんかは劣化を促進する方向に働いているものと考えられる。

また、BNケーブルの内部半導電層をゴム混和物にすると、布テープにした場合より格段に導体内浸水劣化に抵抗性が見られること

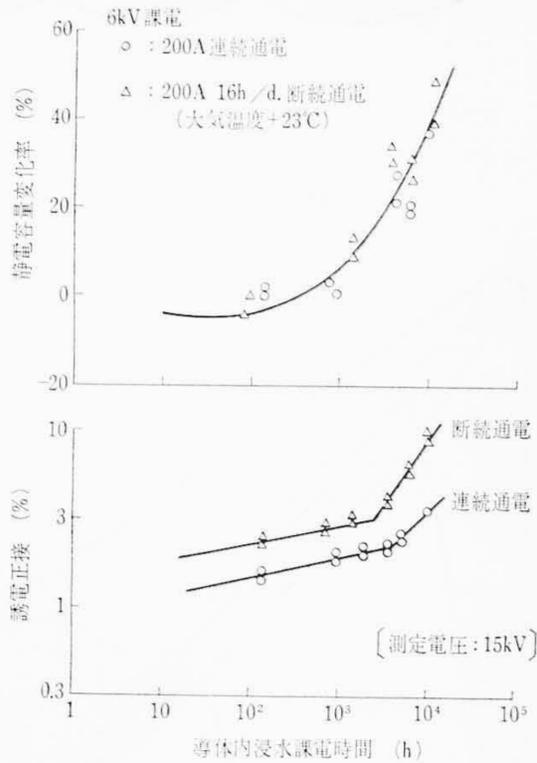


図9 ヒートサイクルの影響

を確認している。これは、テープに比べればゴム混和物ははるかに透水性が少なく、その厚さ増加の効果が容易に考えられるが、実際にはそれ以上の効果があることが認められた。図10は内層絶縁ゴム1mmに半導電性ゴム1mmを重ね加硫したシートと、絶縁ゴム2mmのシートを同電位傾度で実験した結果であるが、水と接触する面に半導電性ゴムのあるほうが寿命がながく、その低下の仕方も緩慢である。すなわち、半導電性ゴムは単なる厚さ効果以上のものを示している。これは、半導電性ゴムのため遮水され、絶縁ゴムの接する湿度が低下するため、直接水に接触する場合に比べて吸水条件がゆるくなるためと考えられる。実用ケーブルで外部浸水劣化事故がないことも、シース材を介してのこうした湿度低下があることに多分に影響しているものと考えられる。

ゴムの吸水現象は飽和することがなく、過渡現象しかとらえられない実験上の問題もあり、劣化機構の究明には至っていないが、ゴムの浸水課電劣化は充電剤の吸着水の形態に関係するものと考えられる。理由は明らかではないが、上述したように現象的にはケーブルの導体内浸水劣化は異常現象であり、その意味では一般に行なわれている外部浸水課電試験だけで、導体内浸水劣化に対処することはできないものと思われる。

もちろん、根本的に導体内に浸水しないよう端末処理を施すことがたいせつであるが、日立電線株式会社においては、前述したように配合組成を吟味して耐水性の良好な配合を開発しており、実用上十分な耐水性を持つケーブルを製造している。なお、充電剤入り架橋ポリエチレンについても、充電剤の影響でゴム同様の浸水課

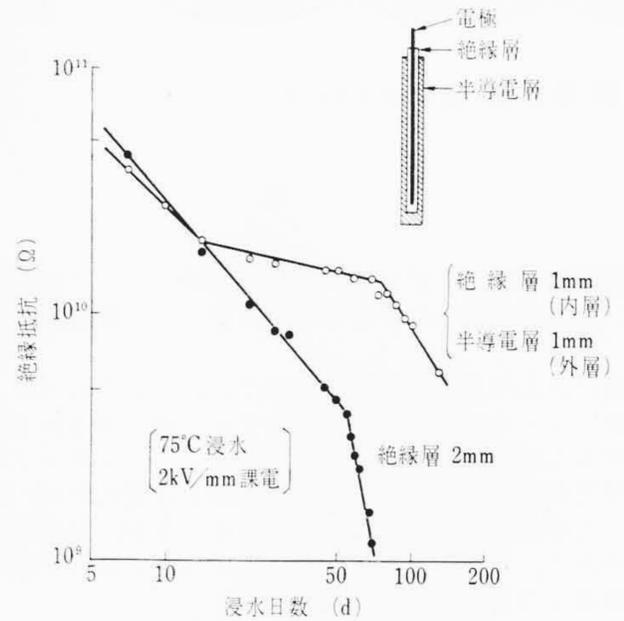


図10 半導電性ゴム層の効果

電劣化が考えられるが、日立電線株式会社のポリサーモについては特にこの点に留意して研究を行ない、十分な耐水性をもつ配合を開発して製品化している。また、種々の条件のもとで長期にわたる実負荷試験も行なっており、ケーブルの吸水劣化には万全を期している。

4. 結 言

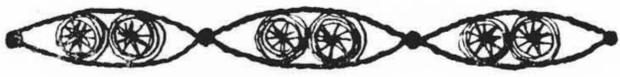
ゴムの浸水課電劣化現象について考察した。この現象は定性的にはある程度は握され、配合組成との関係も明らかとなっているが、BNケーブルの導体内浸水劣化現象は、まだ完全に解明されていない異常な現象である。温度、電圧依存性を明らかにして寿命推定を可能としたが、条件の断続、重畳の関係が今後の問題であろう。また、ゴムは酸、アルカリ液における浸水課電特性がきわめて弱いことも見落とせない重要な現象である。

以上、ゴムの浸水課電劣化現象に関する知見を述べたが、絶縁材料の評価に何らかの指針となれば幸いである。

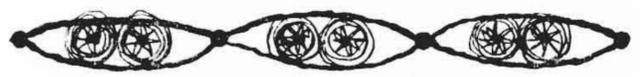
終わりに臨み、本研究を進めるにあたり、ご指導、ご協力いただいた日立電線株式会社研究所の関係者各位に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) 電力と鉄道 15, 8, 5~7 (昭40-8)
- (2) R. B. McKinley, C. H. Seaberg: G. E. Review, 55, 56 (July 1952)
- (3) 渡辺: 日本ゴム協誌 34, 9, 683 (昭36-9)
- (4) 須貝ほか3名: 日立評論 47, 10, 1721 (昭40-10)
- (5) 渡辺, 安井: 昭39電四連大, No. 506
- (6) 宮下, 井上: 昭42電四連大, No. 234
- (7) 安井, 井上: 昭40電四連大, No. 324
- (8) 吉野ほか2名: 日立評論 50, 7, 630 (昭43-7)
- (9) 志賀: 昭41電四連大, No. 878



新案の紹介



登録実用新案 第830598号

久保沢 稔・小村 利夫
小川 保

深 度 計

従来水底掘削を行なうグラブしゅんせつ船において掘削深さを測る場合は、おもりを付けたひもを水中に垂下して掘削深さを測っていた。

この考案は以上の点を改良するもので、図のようにバケットの動きにしたがってバケットの振止めワイヤが、繰り出されたり巻き取られたりするこの動きをシープで回転に変え、フレキシブルシャフトおよび減速装置を介して深度表示盤の指針に伝えれば、表示盤の目盛によって掘削深度を知ることができる。なお、目盛板にはセットつまみがあり、バケットが水面に保たれたとき指針と表示盤の0点調整が簡単にできるように構成される。

この考案によれば、運転室にいながらにして一掘削動作ごとに掘削深さを容易に知ることができるので、その実用的効果はすこぶる大である。
(箱崎)

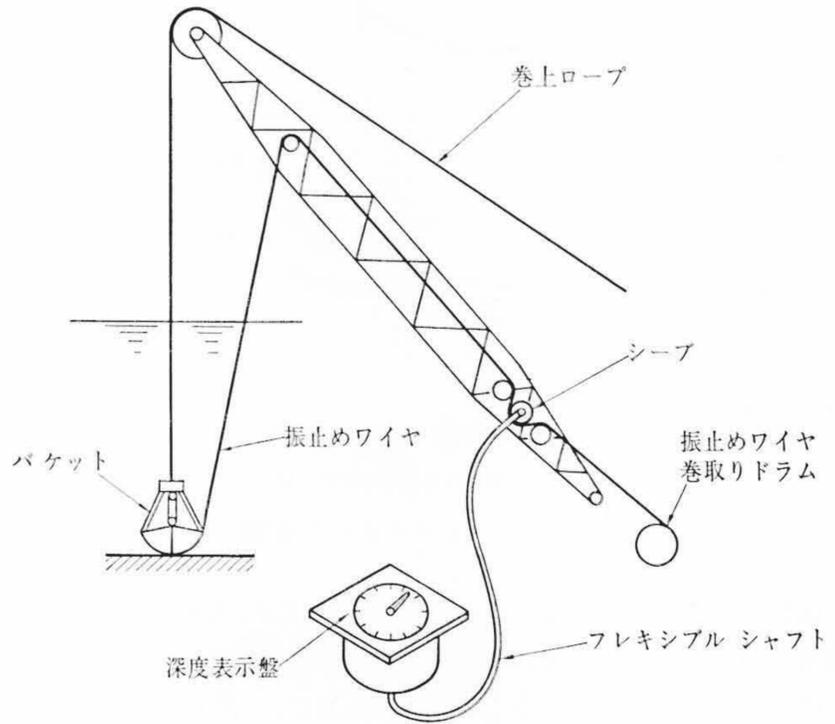


図 1

登録実用新案 第817763号

井 沢 尊 生

計 器 の 懸 張 帯 支 持 装 置

この考案は懸垂帯支持方式計器の懸張帯支持装置に関するもので、1は計器わくに固定された軸受で丸穴2が形成される。3は図2に示すような受金で、前記軸受1の上面にワッシャー4を介して回転可能に配置され、中空円筒部31を軸1に設けた丸穴2にそり入し、下部において止め輪5により固定される。この受金は、両端を対向するように折り曲げ、この折曲部32、33間に軸6を中空円筒31の中心、すなわち計器駆動素子の中心に対しその半径分だけずらして固定する。さらにネジ穴34を有し、ある角度たとえば30度前後に折り曲げられた折曲部35を有し、その両辺に形成した脚36、37にはそれぞれ後述する板バネの固定される穴38、39を有する。7は図3に示すように形成された板バネで、穴71、72を有する開脚73、74が形成され、折曲部75は前記受金3の折曲部35とほぼ同一角度に折り曲げられ、かつ穴79を有する折曲部75の中間部を開脚73、74に対しほぼ直角になるよう折り返されたバネ部76が形成され、このバネ部76自由端77はさらに直角に折り返される。この板バネ7の両脚73、74を受金3に設けた折曲部35をはさむようにして、受金3の脚36、37上に配置し、穴71、38および72、39にそれぞれリベット8を通して固定し、板バネ7を受金3上に固定する。さらに両者の折曲部35、75間の距離Dを任意に調整するためのネジ9を設け、ナット10にて固定する。一方板バネ7に設けたバネ部76の自由端77には軸6を介してその一端が計器駆動素子11を支承する懸張帯12の他端を固定する。今懸張帯に加わる張力を適宜調整してたとえば指針の振れ角度を任意に調整する場合には、受金3の折曲部35と、板バネ7の折曲部75との間の距離Dをネジ9により適宜変化することにより、この板バネ7のバネ部76の位置が変化し、懸張帯12に加わる張力が変化するもので、この張力は、ネジ9の調整により連続的にかつ微妙に変化することができる。
(西宮)

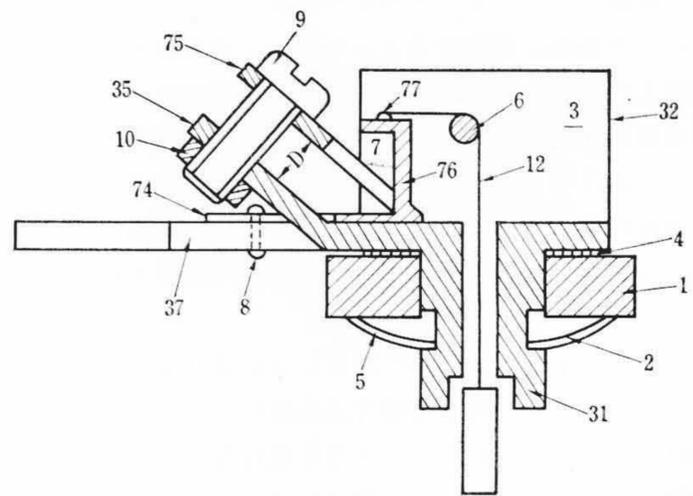


図 1

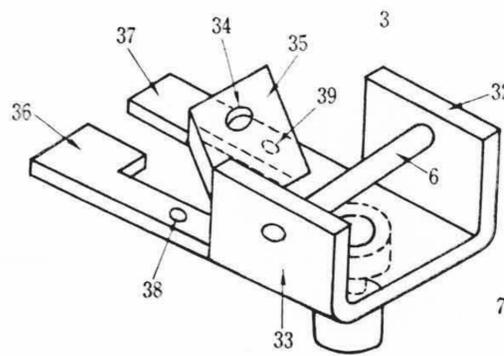


図 2

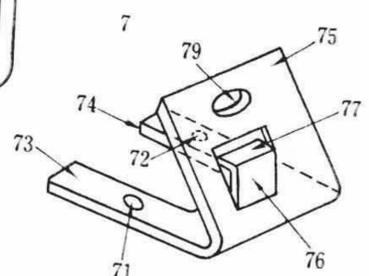


図 3