

発生気体分析法による高分子電気絶縁材料の耐熱性短時間試験法

——電気学会調査専門委員会
ラウンドロビンテスト結果——

A Short-Time Thermal Endurance Test Method of
Polymeric Electrical Insulating Materials by Evolved Gas Analysis

—Experimental results by the Investigation Committee of the Institute of Electrical Engineers of Japan—

金子 剛, 小沢丈夫*

1. 短時間試験法を必要とする背景

高分子電気絶縁材料は、電気機器運転による温度上昇に耐えて、長時間、例えば約10年間、絶縁の機能を担わなければならない。したがって、電気機器の設計、製作にあたっては、運転時の温度上昇を予測すると共に、その温度で所定期間絶縁の機能を果しうる絶縁材料を選定しなければならない。実績があり、実証済みの材料はよいが、新たに開発され、電気特性や製作時の作業性などにすぐれた材料を使いこなしていく上で、その材料がどの位の温度上昇に耐えて、どの位長時間にわたり、絶縁の機能を担いうるかを予測、評価することは、重要な課題である。たとえば、戦前の電動機と現在の電動機とを比べれば、その小型化に驚かされるが、それは合成高分子材料の耐熱性向上によってもたらされたものであり、その間に上記の課題を解決するための努力がはらわれてきた。

このような寿命予測、耐熱性評価に熱重量測定を適用する試みが、1925年理化学研究所の鯨井と赤平によってなされている¹⁾。欧米で漸く初めて熱天秤が使われ始めた年である。しかし、この研究は、恐らく当時十分なニーズがないままに、それ以上の発展をみなかった。現在の耐熱性試験法の理論的基礎は、1948年 Dakinによって与えられた²⁾。それは次のような考え方である³⁾。

材料の劣化が、唯一の反応によって進行すると仮定し、かつ、反応による構造変化と特性の間に一義的関係があるとすれば、特性が一定値に劣化する寿命時間と、反応速度定数がアーレニウスの法則に従う場合は、寿命の対数と劣化温度（絶対温度）の逆数とは、直線関係となる。したがって、材料の実用温度（と想定される温度）より高い数温度点で劣化試験を行い、その寿命の対数と劣化温度の逆数との直線関係を確認し、それを低温側へ補外すれば、実用温度域における寿命や、逆に、一定寿命を保つための最高使用温度が推定できる。

この加速劣化試験の考え方に基づき、国際試験規格⁴⁾などが制定されている。しかし、それでも、安全確実な推定のためには、長い補外は危険であり、最低劣化試験温度での寿命が5000時間以下とならないことが規定されている。したがって、より短時間に試験を行う方法があれば、開発新製品の粗いふるい分けのような限定された目的でも、十分有用である。TG, DTAなどの通常の熱分析をこの目的に応用する試みがなされたが^{3), 5)}、観測される反応の温度域が実用温度域よりかなり高く、別種の反応を観測している可能性があること、試料周辺の環境条件が実用条件と異なること、などの理由で十分な成果が得られなかった^{3), 5)}。

2. 発生気体分析による短時間試験法

高分子絶縁材料の実用時の劣化は、一般に、質量の減少と僅かな気体発生を伴い、また、熱酸化劣化の場合が多い（CO₂の発生を伴う）。この点に着目して、斉藤と日野⁶⁾は、実用温度域から従来試験法の温度域にかけて、熱劣化により発生する気体を捕集してすべてCO₂に酸化し、これを質量分析計で分析して、気体発生速度を求めた。これは寿命に反比例するから、その対数のアーレニウスプロットは寿命の温度依存性を与える。比較的短時間で試験できる従来試験法での最高劣化温度における寿命を求め、この温度依存性と組み合わせれば、実用温度域での寿命を推定できる。

斉藤と日野の方法では、一劣化試験温度ごとに試料を入れ替えている。これを熱分析的に変えた方法がその後提案され⁷⁾、電気学会絶縁材料耐熱性短時間試験方法調査専門委員会がラウンドロビンテストにより検討された⁸⁾。以下に、その方法を説明する。

装置の大略はFig.1のようなものである。一定劣化試験温度に保たれた試料中をCO₂を含まない標準空気が通過する。試料から発生する気体が標準空気の気流で運ばれ、分析、定量される。劣化温度は段階的に昇降温される。試料の劣化が無視できる程小さければ、昇降温で発生する気体量は、温度が等しければ、等しい。このこと

日本電気用品試験所：渋谷区代々木5-14-2 〒151

*ダイセル化学工業㈱筑波研究所：つくば市御幸が丘27 〒305

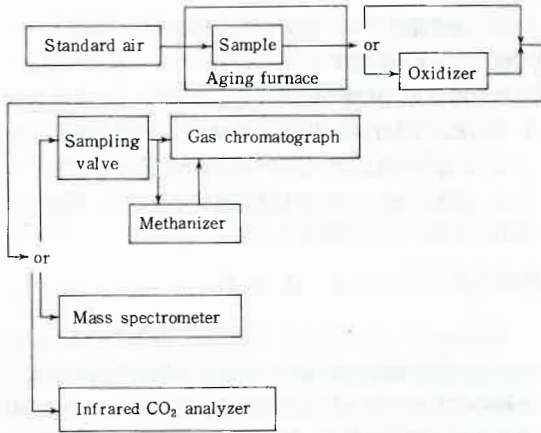


Fig.1 Block diagram of EGA apparatus for thermal endurance test of electrical insulating materials.

が確認できれば、発生気体量は寿命と反比例する。この確認のもとに、段階状昇降温による発生気体分析(EGA)を行うのが、原理である⁷⁾。

分析、定量の方法には、いくつかのバリエーションがある。まず、発生気体をそのまま分析してCO₂量を定量する方法と、元素分析の方法を援用して加熱した酸化銅の上を通り、白金触媒を用いて、揮発有機物をすべてCO₂に酸化する方法とがある。CO₂の定量にも、ガスクロマトグラフ(熱伝導度検出器とメタン化後水素炎検出器による方法がある)、四極子型質量分析計や赤外線炭酸ガス分析計が用いられる。前者では、標準空気気流中から一定体積が捕集され分析されるが、後二者では気流中のCO₂濃度が測定される⁸⁾。

3. 結果と解析⁸⁾

ラウンドロビンテストには、9社が参加した。装置は、ガスクロマトグラフ、同熱分析炉、熱分析装置などを、それぞれが、Fig.1に従い、組立てたものである。試料はポリイミドフィルム及びポリエステルエナメル線である。

測定結果の典型例を、Fig.2に示す。T、Cは、それぞれ、温度とCO₂発生量である。第1回の昇温時の気体発生量は大きく、第1回の降温と第2回の昇温の結果は一致する。この傾向は、すべての測定結果に共通している。第1回昇温時の気体発生量が大きい理由は、恐らく、試料中の残留溶媒や未反応モノマーなどが揮発すること、試験装置の管壁などに吸着しているCO₂などが脱着することなどである。

第1回の降温と第2回の昇温の測定結果が互に一致し、かつ、発生量の対数が劣化試験温度の逆数に対し直線関

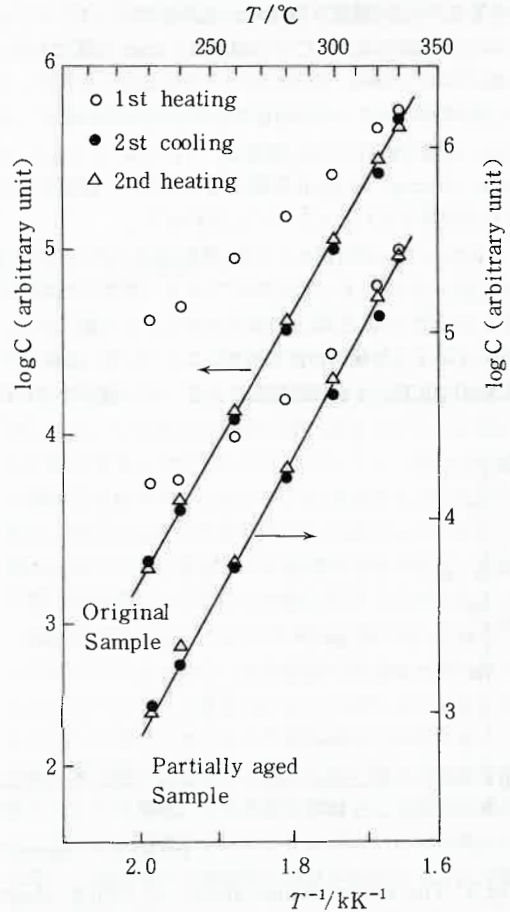


Fig.2 Observed temperature dependence of CO₂ evolution for polyimide film.

係となることは、ほぼすべての試験者と試料とで認められた。ただし、一部の結果では、低温での劣化の結果が直線よりはずれ、折れ曲がりを示す。この場合、一般に、低温での気体発生量が、高温からの直線補外より大きい。低温測での測定値はバラツキが大きい。そこで、ブランクテストと試料をセットした測定での誤差の和が、CO₂発生量測定値の1/3以上となるデータを除くと、推計学的検定の結果、すべての測定につき、直線性が確認され、折れ曲がりは認められなかった。

上記の直線の勾配は、耐熱寿命の温度依存性を表わし、見かけの活性化エネルギー、 ΔE である。この値を用いて耐熱寿命の予測が行われるから、 ΔE の測定値の再現性、すなわち、試験者間の測定値のバラツキは重要である。しかし、試験者間の一致は、後に示すように、必ずしも十分でなかった。そこで、その原因解明に努めた。

たとえば30 ml/minの標準空気気流中で劣化させた場合、3.5 gのポリエステルエナメル線の実用温度域

195℃でのCO₂濃度は数ppm, 0.25gのポリイミドフィルムの実用温度域240℃での濃度は2ppm程度である。空気中のCO₂濃度, 約350ppmよりはるかに小さい。また, 水素炎検出器, 熱伝導度検出器, 赤外線炭酸ガス分析計, 質量分析計のCO₂感度は, それぞれ, 0.1ppm, 10ppm, 1ppm, 10ppm程度とされるから, 測定がぎりぎりの限界で行われていることがわかる。

したがって, 試料量 m とCO₂捕集のサンプリグバルブ容積 v とが大きいほど有利であり, 標準空気気流速 r が小さいほどCO₂濃度があがる。この観点から, Fig.3のような検討が行われた。ここで, T_1 は前記の誤差が $1/3$ 以下となる最低温度であり, この値が小さいほ

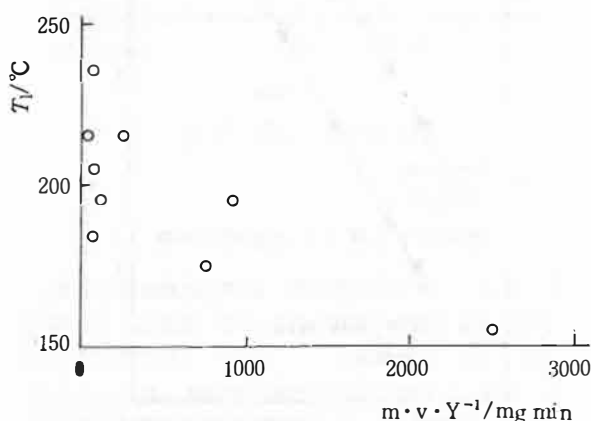


Fig.3 The lowest temperature, at which observation was made with error ratio less than $1/3$, versus the experimental conditions. Symbols, m , v and r are respectively the sample mass, the capacity of sampling valve and the flow rate of standard air.

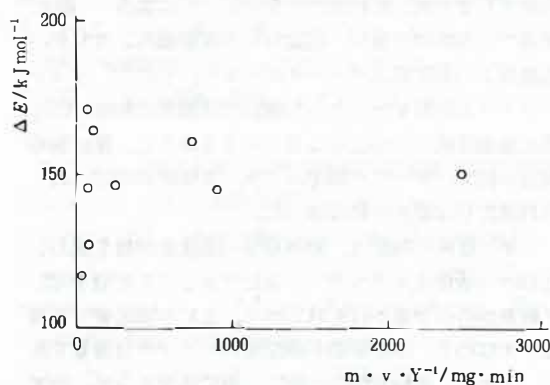


Fig.4 Estimated apparent activation energy versus the experimental conditions. The symbols are the same as in Fig.3.

ど広い温度範囲で低い温度まで温度依存性が実測できる。同様に, ΔE 測定値についても Fig.4 のようになる。いずれの場合も, 横軸の値が大きい方が望ましいことを示している。すなわち, Fig.3では, T_1 は右の方ほど小さく, Fig.4では左の方がバラツキが大きい。このことから, 横軸の値, なかでも試料量が十分でない測定が行われたとみてよいであろう。

4. まとめ

今回のラウンドロビンテストでは, 参加者の多くが初めてこの種の測定を行った。また, 装置も手持ちのものを組み合わせて作ったものである。このため, 寿命の温度依存性の測定結果の一致は, 必ずしも十分でなかった。これは, この種の測定がきわめて高感度のCO₂濃度測定を必要とするためである。しかし, この結果から, 濃度測定感度, 試料量, 標準空気気流速につき, その限度が示された。さらに, 配管等の管壁の洗浄, 焼き出し, 保温の必要性も明らかにされた。これらの測定上の留意事項に充分な注意を払えば, 再現性のよい結果が得られる見通しがついたと言える。

測定結果で明らかのように, この方法では実用温度域までの寿命の温度依存性が求められる。これは従来の熱分析法の定速昇温に変わって, 階段状昇降温を採用し, 高感度測定を行うことによって可能となったが, 寿命推定を確実に行うために, きわめて有益な結果が得られる手法と言えよう。この手法は国際電気標準会議(IEC)においても取り上げられ検討されているから⁹⁾, わが国を初め, 国内外でラウンドロビンテストなどによる検討が重ねられ, 手法として確立され, 国際的な試験規格として制定されることを期待したい。また, 本手法の研究開発に先駆的役割を果たしてきたわが国が, 今後も応分の貢献を行うことが望まれる。

文 献

- 1) T. Kujirai, T. Akahira, *Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Res.* **2**, 223 (1925).
- 2) T. W. Dakin, *AIEE Trans.* **67**, 113 (1948)
- 3) 小沢丈夫, 熱測定の進歩, **2**, 93 (1984)
- 4) IEC Publication 216
- 5) 電気絶縁材料耐熱性試験法常置専門委員会, “短時間耐熱試験予備試験結果その1 — 温度標準物質を用いた使用熱分析装置の検定 —”, 電気学会技術報告(I部)第118号(1977) p.1; “短時間耐熱性試験予備試験結果その2 — ワニス塗膜の熱分析”, 電気学会技術報告(I部)第121号(1977) p.1; “短時間耐熱性試験方法の検討(熱重量測定について)”

電気学会技術報告(Ⅱ部)第134号(1982)。

- 6) 齊藤幸男, 日野太郎, 電気学会誌38 [9] 113 (1964)
- 7) 金子 剛, 小沢丈夫, 電気学会論文誌97A, 33 (1977)
- 8) 絶縁材料耐熱性短時間試験方法調査専門委員会, 耐熱性短時間試験方法の検討(発生気体分析方法につ

いて)”, 電気学会技術報告(Ⅱ部)第329号(1990)

- 9) IEC 15B (S) 56 (1977); IEC 15B (S) 76 (1982); IEC 15B (S) 102 (1986); IEC 15B (CO) 77 (1988) [いずれも IEC 15B 委員会資料]

BCT出版の危機的状況についての報告

(阪大理) 菅 宏

何人もの方から, 出した原稿がなかなか出版されませんが, どうなっているのでしょうか? という問合せがありますので, Bulletin of Chemical Thermodynamics の連絡窓口係として, その出版の危機的状況について報告する義務があると思われます。

以前にも本誌(15巻No 2, 1988)でこの出版活動を報告しましたが, これはIUPAC I. 2化学熱力学委員会の有志G. WaddingtonおよびH. A. Skinner両博士の提言と献身的努力で始められたインフォーマルな事業です。もともと研究対象の無駄な重複を避けるため, 測定は終わったものの未発表なデータ集として1962年に発足致しました。その後, 主としてNBSの援助で前年度に発表された論文リストが収められるようになり, そうなると商業的価値が出てきて其出版社がそれを引受け, 我々はそれを購入して恩恵に浴してきました。

ところでNBSがNISTと名称を変え, 同時に大幅な組織変えがあってから文献リストの編集サービスが出来

なくなり, そうなると出版社が完全に手を引いてしまいました。最近, Vol. 28 (1985年版) が4年遅れで出版されましたが, この形式の最後の発行となったことは誠に淋しい限りです。その後の対応についてI. 2委員会で何度も議論を重ねてきましたが, 小田原評定に近いものです。結局, 原点に立戻って未発表データ集にしようという意見が多かったのですが, その経費の出所がなく, 先駆者の努力を再現しようとする熱意のある人は現われません。

編集委員長R. Freeman教授は出版の遅れを取戻したい気持ちはやるものの, 出版経費の適当な出所を誰も口に出さないで, 大変苦境に立たされております。30年にわたって続けられてきた作業を途中で挫折させることは誠に忍び難いことです。我々も長い間その恩恵を受けてきたことを考え, 日本熱測定学会として何か出来ることはないかと模索を続けておりますが, この危機的状況に際して会員諸氏の建設的ご意見をお寄せ下されば誠に幸いに存じます。