

高分子絶縁材料の直流トリッキング破壊と
空間電荷に関する研究

河村英昭

高分子絶縁材料の直流トリッキング破壊と
空間電荷に関する研究

名古屋大学図書
和 978890

河村英昭

報告番号	Z 第 3083 号
------	------------

目 次

第1章 緒 論	1
§ 1.1 本研究の目的	1
§ 1.2 高分子絶縁材料のトリートメント破壊に関する研究の背景	2
§ 1.3 本論文の概要	5
第1章の参考文献	7
第2章 低密度ポリエチレンの直流トリートメント発生電圧と短絡トリートメント	9
§ 2.1 緒 言	9
§ 2.2 試料及び実験方法	9
< 2.2.1 > 試料と電極系	9
< 2.2.2 > 実験方法	10
§ 2.3 実験結果及び検討	11
< 2.3.1 > 直流トリートメント発生電圧と初期トリートメントの伸び長さ	11
< 2.3.2 > 短絡トリートメントの発生とその伸び長さ	14
[I] 短絡トリートメントの伸び長さに及ぼす直流電圧の上昇速度効果	14
[II] 短絡トリートメントの伸び長さに及ぼす印加電圧の効果	16
[III] 短絡トリートメントの伸び長さに及ぼす直流電圧の印加時間の効果	17
[IV] 短絡トリートメントの伸び長さに及ぼす試料温度の効果	18
[V] 短絡トリートメントの伸び長さに及ぼす針電極材質の効果	21
< 2.3.3 > 負の空間電荷形成に関する一考察	22
§ 2.4 結 言	25
第2章の参考文献	27
第3章 低密度ポリエチレンの極性反転トリートメント	28
§ 3.1 緒 言	28
§ 3.2 試料及び実験方法	28
§ 3.3 実験結果及び検討	29
< 3.3.1 > 極性反転トリートメントの伸び長さに及ぼす直流前課電圧の上昇速度効果	29

< 3.3.2 >	極性反転トリーの伸び長さに及ぼす直流前課電々圧の 印加時間効果	31
< 3.3.3 >	極性反転及び同極性電圧の印加によるトリーの伸び特性	32
[I]	直流前課電々圧の大きさとトリーの伸び長さ	33
[II]	極性反転電圧(インパルス電圧)の大きさと極性反転トリーの 伸び長さ	34
[III]	直流前課電々圧 V_{dc} とインパルス電圧 V_{imp} との差電圧 $V= V_{dc}-V_{imp} $ に対するトリー伸び長さ	35
< 3.3.4 >	極性反転トリーの伸び長さに及ぼす温度効果	37
< 3.3.5 >	極性反転トリーに及ぼす空間電荷効果の消滅時間と 正の空間電荷形成に関する一考察	40
§ 3.4	結 言	42
	第 3 章の参考文献	44
第 4 章	不平等電界における低密度ポリエチレンの熱刺激電流と これによる空間電荷の評価	45
§ 4.1	緒 言	45
§ 4.2	試料及び実験方法	45
< 4.2.1 >	試料と電極系	45
< 4.2.2 >	実験方法	46
§ 4.3	トラップされた電子によるISCの理論	47
§ 4.4	実験結果及び検討	53
< 4.4.1 >	ISCピークに及ぼす形成時間の効果	53
< 4.4.2 >	ISCピークに及ぼす形成電圧の効果と 電荷蓄積に要する電界しきい値	54
< 4.4.3 >	ISCピークに及ぼす形成温度の効果	57
< 4.4.4 >	ISCに及ぼす針電極材質の効果	57
< 4.4.5 >	ISCに及ぼすコレクティング電圧の効果	59
< 4.4.6 >	partial heating 法とキャリア・トラップのエネルギー深さ	62
§ 4.5	結 言	64
	第 4 章の参考文献	65

第5章 化学架橋ポリエチレンの直流トリーイング破壊と 架橋剤分解残渣の影響	66
§ 5.1 緒言	66
§ 5.2 試料及び実験方法	66
§ 5.3 実験結果	66
< 5.3.1 > トリーイング破壊	66
[I] インパルストリー発生電圧	66
[II] 直流トリー発生電圧	68
[III] 極性反転トリーの伸び特性	69
< 5.3.2 > 熱刺激電流による空間電荷の評価	69
[I] TSC曲線	69
[II] partial heating 法によるTSC	73
§ 5.4 実験結果の検討	74
§ 5.5 結言	78
第5章の参考文献	80
第6章 エチレン-酢酸ビニル共重合体の直流トリーイング破壊	81
§ 6.1 緒言	81
§ 6.2 試料及び実験方法	82
§ 6.3 実験結果	83
< 6.3.1 > トリーイング破壊	83
[I] インパルストリー発生電圧に及ぼすVA含量の効果	84
[II] 直流トリー発生電圧に及ぼすVA含量の効果	85
[III] 直流トリー形状のVA含量による変化	86
[IV] 極性反転トリーの伸び長さに及ぼすVA含量の効果	88
< 6.3.2 > 熱刺激電流	89
§ 6.4 実験結果の検討	91
§ 6.5 結言	95
第6章の参考文献	97

第7章 低密度ポリエチレン-イオン性共重合体・ブレンド試料の	
直流トリーイング破壊	98
§ 7.1 緒言	98
§ 7.2 試料及び実験方法	98
<7.2.1> 試料と電極系	98
[I] 絶縁破壊強さの測定に用いた試料形状と電極系	100
[II] トリーイング破壊及び熱刺激電流の測定に用いた試料形状と	
電極系	100
<7.2.2> 実験方法	100
[I] 絶縁破壊強さの測定	100
[II] トリーイング破壊及び熱刺激電流の測定	101
§ 7.3 実験結果	101
<7.3.1> 絶縁破壊強さ	101
<7.3.2> トリーイング破壊	102
[I] インパルストリー発生電圧	102
[II] 直流トリー発生電圧	104
[III] 極性反転トリーの伸び長さに及ぼすアイオノマの	
ブレンド量効果	105
<7.3.3> 熱刺激電流	106
§ 7.4 実験結果の検討	109
§ 7.5 結言	111
第7章の参考文献	113
第8章 総括	114
§ 8.1 本研究から得られた主な知見	114
§ 8.2 本研究の工学的意義	118
謝辞	120
本研究に関する業績	121

第1章 緒 論

§ 1.1 本研究の目的

合成高分子材料は電氣的、機械的に優れた性能を有し、電力機器の絶縁材料として広く利用されている。この材料の出現は、電力需要の増加や省資源・省エネルギーという社会的要求とも関連して、電力機器の超高電圧化・小型化に大きく貢献してきた。電力機器の超高電圧化・小型化の傾向は、電気絶縁の立場から眺めるとき、一段と高電界絶縁の様相を呈し、様々な新しい問題を生み出す結果となった。かかる問題の一つに比較的肉厚な固体中に生ずるトリッキング破壊がある。

高分子絶縁材料を電力機器の絶縁構成として用いるとき、その中に異物や微小ボイドの存在を完全に避けることがむずかしく、また導体との界面には微小突起などの存在が指摘されている。これらの異物、微小ボイド、微小突起などは絶縁体中の欠陥として作用し、電界集中の原因となる。このような欠陥部分において局部的にしる高電界が形成され、その強さが材料固有の絶縁破壊強さを越えるとき、その領域は部分的に絶縁破壊を生ずる。一般に、その破壊痕跡は樹枝状を示すことから「トリッキング破壊」と呼ばれている。トリッキング破壊が一度発生するとそれは時間とともに徐々に進展し、ついには究極の絶縁破壊に至る。D.W.Kitchinは絶縁破壊が生じたプラスチック絶縁ケーブルの絶縁体中にこのトリッキング破壊の痕跡を発見している⁽¹⁾。このようなトリッキング破壊の発生は電力機器の寿命を著しく縮めるものと考えられることから、この破壊現象を十分に把握することは勿論のこと、その発生と進展に関する機構について十分な検討が必要である。

これまでのトリッキング破壊に関する研究は実用的な観点から、交流電圧によつて発生したトリッキング破壊を対象としたものが多い。この試験には板状をした比較的肉厚の高分子絶縁材料中に針電極を挿入(単針法⁽²⁾、双針法⁽³⁾)した試料が多く用いられており、なかには針状ボイド⁽⁴⁾を設けた試料も使用されている。これらの電極系は電力ケーブルなどの絶縁体中に介在する異物、微小ボイド、あるいは導体との界面に存在する微小突起などを模擬したものである。これらの実験的結果によって交流トリッキング破壊現象は次第に明らかとなり、その発生過程、進展過程に関する機構についても多くのモデルが提案

(5)~(13)され、大きな成果を上げてきた。

一方、我が国における電力需要の増加は長距離大電力輸送に関する検討をせまり、電気エネルギーの有効利用のための広域運営化の立場から、直流送電方式が一躍注目を集めた。直流送電の主ケーブルとしては OF ケーブルが使用されているが、近い将来、超高圧直流送電にプラスチック絶縁ケーブルの使用も期待されている。

直流高電界における合成高分子材料の絶縁性能は不明な点が多く、とりわけ不平等電界下にある肉厚の高分子絶縁材料中に観察される直流トリッキング破壊現象についてはあまり調べられていない。また、高分子絶縁材料の直流絶縁性能を複雑にしている要因として固体中に形成される空間電荷の存在が考えられるが、その影響の詳細は明らかでなく解明が望まれている。

本論文はこのような状況において、直流電圧及び各種電圧波形(極性反転、雷サージの重畳など)に対する高分子絶縁材料中のトリッキング破壊を実験的に明らかにし、その結果からトリッキング破壊に及ぼす空間電荷の効果について検討することを目的としている。即ち、針電極を挿入した高分子絶縁材料に直流電圧を印加し、その極性と大きさ、電圧上昇速度、電圧印加時間などを種々変化することのほか、極性反転に用いるインパルス電圧の極性と大きさ、試料温度などを変えて実験的研究を行なった。更に、トリッキング破壊に影響を及ぼす空間電荷の効果を定量的に検討するために、トリッキング破壊試験に用いた試料と同じ針対平板電極系試料を用いて、これまでほとんど報告がされていない不平等電界における熱刺激電流の測定もあわせて行なった。そして、高分子絶縁材料中に形成される空間電荷に関連したキャリアの発生源、種類及び固体中のキャリア・トラップなどについて検討を行なった。

本論文から得られた成果は、合成高分子材料を絶縁構成に用いた直流電力機器の絶縁設計を行なうために必要な基礎的資料として有益であるばかりでなく、絶縁破壊現象に及ぼす空間電荷の影響を抑制した新しい絶縁材料を開発するために必要な基本的指針を与えるものと思われる。

§ 1.2 高分子絶縁材料のトリッキング破壊に関する研究の背景

高分子絶縁材料が電力ケーブルなどの絶縁構成として広く利用されるようになって、トリッキング破壊がその寿命を左右する要因として注目されるようになった。それ以来、実用的な観点から交流電界下におけるトリッキング破壊に

関する研究が多く、研究者達によって精力的に行なわれてきた。

1951年、J. H. Masonは高分子絶縁体中に設けた円筒状ポイドの中で発生した部分放電に注目し、ポイド周辺にできた侵食孔の先端から非常に細く、進展速度の速いこれまでの侵食と形態を異にする樹枝状の部分破壊路が形成されることを明らかにした⁽⁵⁾。この破壊路は固体中を進展し、導体間を橋絡して全体の絶縁破壊をもたらすため、実用的高分子絶縁体の重要な絶縁破壊形態の一つとして注目された。D. W. Kitchinらは絶縁破壊の生じたポリエチレン絶縁電力ケーブルの絶縁体内部を調査し、その結果、内部導体表面の不整部分から発生した樹枝状の破壊路を発見し、その形状からこの絶縁破壊を「トリーイング破壊」と称した⁽¹⁾。その後、彼らは絶縁体中に存在する電極不整部分の欠陥モデルとして金属製針電極を用い、それを固体中に挿入した試料を用いたトリーイング破壊試験法を提案した⁽²⁾。トリーイング破壊に関する研究には、多くの場合このような針電極を挿入した試料が用いられている。

高分子絶縁材料のトリーイング破壊はその材質やそれが置かれた環境条件などによって複雑に変化し、電気トリー^{(1)~(14)}、水トリー^{(15)~(17)}、化学トリー^{(18)~(21)}に区別されている。また、トリーイング破壊の性状は印加電圧の種類によっても大きく変化し、交流トリー、インパルストリー、直流トリーに区別されている。

交流電圧による電気トリーは、それが発生するまでの発生過程とトリー発生から絶縁破壊に至るまでの進展過程に大別して検討されている。前者は絶縁材料の性質、トリー発生源となる欠陥の種類^{(1)・(5)}及びそれら近傍の電界分布などによって大きく影響され、様々な発生機構が提案されている^{(6)~(9)}。一度発生したトリーは固体中を徐々に進展し、ついには導体間を橋絡して絶縁破壊に至る。そのトリーイング破壊路の直径は数 μm 程度⁽¹²⁾であり、絶縁性の管状^{(12)・(22)}をしている。従って、トリーイング破壊の進展過程は、細いトリー管内に限定された気中放電の様子、すなわち、ガス圧力^{(6)・(13)・(23)}、空間電荷^{(24)・(25)}などが新しい要因として加わり、複雑な様相を示している。また、最近では大容量の電力を輸送するための方式として、極低温ケーブルを用いた送電が検討されている。これに関連して、極低温領域における高分子絶縁材料の電気絶縁性能に関する研究も活発に行なわれている。極低温領域における交流トリーの発生電圧は室温のそれに比べて著しく高く、しかもトリーイング破壊が発生してもその進展は極めて遅い⁽²⁶⁾ことが明らかにされている。

また、高分子絶縁材料が水のある雰囲気中にさらされている場合、前述の電

気トリ-とは形態を異にした劣化痕跡が発見されている^{(15)~(17)}。この劣化は比較的低い電圧で発生し、しかも水に起因することから「水トリ-」と呼ばれており、電気トリ-と区別されている。水トリ-は固体中に存在する微小ボイドや異物からも発生⁽¹⁶⁾し、その形状から「ボウ・タイ状水トリ-」と呼ばれ、導体表面から発生する水トリ-とは形状を異にしている。これらの劣化は水が固体中の自由体積の中を誘電泳動⁽²⁷⁾や化学ポテンシャルの差⁽²⁸⁾などによって力を受け、移動することによって発生するとした機構が提案されている。

我が国における交流トリ-イング破壊に関する研究の成果は、電気トリ-に関しては「絶縁材料トリ-イング専門委員会(1971年)⁽²⁹⁾」によって、水トリ-に関しては「絶縁材料耐電界性常置専門委員会(1973年⁽³⁰⁾、1980年⁽³¹⁾)」によって、ボウ・タイ状水トリ-に関しては「絶縁材料直流・インパルストリ-イング調査専門委員会(1982年)⁽³²⁾」によってそれぞれ電気学会技術報告としてまとめられている。

インパルストリ-についても詳細な調査研究が行なわれている。J. H. Masonは正極性のインパルストリ-発生電圧が負極性のそれより低く、極性効果のあることを明らかにしている⁽³³⁾。また、光井らは正極性のインパルストリ-の伸び長さが負極性のそれよりも大きいことを明らかにしている⁽¹²⁾。これらの極性効果はいずれも固体中に形成される空間電荷が極性によって異なるためと考察している^{(12)・(33)}。縄田はインパルストリ-の進展状況を詳細に観察し、極性によってその性状が著しく異なることを明らかにしている⁽⁶⁾。

最近、電力需要の増加に伴って大量の電力を長距離輸送する必要性から直流送電方式が注目され、これを契機として高分子絶縁材料の直流絶縁性能に関する研究が活発に行なわれるようになった。

D. W. Kitchinらは直流トリ-が正極性の針電極から負極性の針電極に向かって進展することを明らかにしている⁽¹⁾。また、光井らは直流トリ-の発生には交流トリ-の場合よりかなり高い電圧が必要であり、正の直流トリ-の伸びが負のそれより大きい極性効果のあることを明らかにしている⁽¹²⁾。吉村らは直流トリ-の発生に及ぼす空間電荷効果の消滅する時間を求め、負電荷より正電荷の方が長時間を要することを指摘している⁽³⁴⁾。このように絶縁体中に形成される空間電荷は極性によって異なり、特に負の空間電荷は負極性の針電極から注入された電子によるものであるとする考えが多くの研究者の一致するところである^{(35)~(39)}が、正の空間電荷についてはホールの注入⁽⁴⁰⁾、正イオンの蓄積⁽⁴¹⁾などが考えられており定説はない。また、吉満らはエポキシ樹脂

中の直流水トリーを観察し、その水トリーの発生・進展は正の水電極からのみ生ずることと固体中のボイドからはボウ・タイ状水トリーも発生することを明らかにしている⁽⁴²⁾。

一般に、高分子絶縁材料中にトリーイング破壊が発生すると機器の寿命が著しく短くなるため、耐トリーイング性に優れた絶縁材料の開発が急務とされており、その一つの方向として最近、高分子材料の固体構造に注目した研究が行なわれている。即ち、結晶化度、密度、球晶などとトリーイング破壊との関係についての詳細な調査、検討が行なわれている^{(37)~(48)}。

このようにトリーイング破壊に関する研究は、絶縁材料の耐トリーイング性を評価するためばかりでなく、耐トリーイング性に優れた絶縁材料を開発するために必要な基礎的資料を収集するためにも、精力的に行なわれている。

§ 1.3 本論文の概要

本論文は全8章よりなっており、第1章の緒論では本論文の目的を述べるとともに、高分子絶縁材料におけるトリーイング破壊に関する研究の背景について概説した。

第2章では低密度ポリエチレンの直流トリー発生電圧に及ぼす諸要因について調べた。更に、その結果を基にして直流電圧を印加した後、電極間を短絡して発生するトリーイング破壊(短絡トリー)についても調べた。短絡トリーの伸び長さは直流電圧の極性と大きさ、印加時間、試料温度、針電極の材質などの影響を著しく受け、変化することを明らかにした。そして、これらの諸特性から直流トリーに関連する空間電荷の効果について考察した。第3章では低密度ポリエチレン試料にあらかじめ直流電圧を前課電した後、それと同極性あるいは異極性(極性反転)のインパルス電圧を印加して発生したトリーイング破壊について調べ、その現象に関連する空間電荷の効果について考察した。第4章では直流トリーに影響を及ぼす空間電荷の効果を定量的に調べるために、トリーイング破壊試験に使用したのと同じ針対平板電極系試料を用い、不平等電界における熱刺激電流の測定を行なった。そして、その結果から空間電荷に関連するキャリアの発生源、キャリアの種類、キャリア・トラップの深さなどについて検討した。第5章では化学架橋ポリエチレンの直流トリーを調べ、空間電荷に関連する架橋剤分解残渣の影響について考察した。その結果、化学架橋ポリエチレン中の架橋剤分解残渣はキャリア・トラップとして作用し、そのト

ラップ深さは約 1.8eV であることが明らかとなった。第6章ではエチレン-酢酸ビニル共重合体の直流トリ-を調べ、この現象に及ぼす酢酸ビニルの効果を明らかにした。そして、酢酸ビニルの含有量によって変化する材料物性に注目し、それらの空間電荷に及ぼす効果について考察した。第7章ではポリエチレンにイオン性共重合体のアイオノマをブレンドした試料を準備し、直流トリ-と熱刺激電流に及ぼすアイオノマの影響について調べた。その結果、アイオノマのブレンド量を増加することによって、材料固有の絶縁破壊強さを低下させることなく固体中の空間電荷の量を抑制できることを明らかにした。この結果は、空間電荷の形成を抑制した新しい高分子絶縁材料を開発するための一つの指針を与えている。第8章は本論文の総括であり、第2章から第7章にわたる研究成果をまとめると共に、この研究成果の工学的意義について述べている。

第 1 章の参考文献

- (1) D. W. Kitchin & O. S. Pratt : AIEE Trans. Power Apparatus Syst., 36, 180(1958)
- (2) D. W. Kitchin & O. S. Pratt : AIEE Trans. Power Apparatus Syst., Pt III, 81, 112(1962)
- (3) E. J. McMahon & J. R. Perkins : IEEE Trans. Power Apparatus Syst., 83, 1253(1964)
- (4) 安井 : 住友電工, 88, 31(1965)
- (5) J. H. Mason : Proc. Instn Elect. Engrs, Pt I, 98, 44(1951)
- (6) 縄田 : 学位論文「高分子材料の樹枝状放電劣化に関する研究」(1973)名古屋大学
- (7) 吉村、能登 : 電学論 A, 93, 413(1973)
- (8) 仲西、平林、犬石 : 電学論 A, 96, 71(1976)
- (9) 清水、勝川、宮内、小崎、堀井 : 放電・絶縁材料研究会, ED-78-52(1978)
- (10) 清水、小崎、堀井 : 電学論 A, 97, 6(1977)
- (11) 仲西、平林、犬石 : 電学論 A, 97, 472(1977)
- (12) 光井、鳥山 : 電学誌, 87, 2436(1967)
- (13) 松葉、鳳 : 電学誌, 89, 985(1969)
- (14) 石田、本田、木村、上田 : 電学論 A, 92, 317(1972)
- (15) 宮下、井上 : 電学誌, 87, 2009(1967)
- (16) 福田、鈴木、後藤 : 電学論 B, 94, 375(1974)
- (17) 阿部、西浦、山本、岩田、真砂 : タツタ電線技報, 5, 30(1971)
- (18) 福田、永井、長谷部 : 古河電工時報, 51, 1(1972)
- (19) 福田、入江、藤木、河崎、久恒、黒羽 : 古河電工時報, 64, 27(1978)
- (20) 川和田、小椋 : 日立評論, 52, 632(1970)
- (21) 宮下、伊川 : 絶縁材料研究会, IM-72-11(1972)
- (22) M. Olyphant : IEEE Trans. Power Apparatus Syst., 69, 1106(1963)
- (23) 能登、吉村 : 電学誌, 90, 724(1970)
- (24) C. Lawrent & C. Mayoux : IEEE Trans. Elect. Insul., EI-15, 33(1980)
- (25) R. J. Densley : IEEE Trans. Elect. Insul., EI-14, 148(1979)
- (26) 小崎、香月、清水、堀井 : 電学論 A, 95, 292(1975)

- (27)田中：電中研報告、NO.72059(1972)
- (28)松葉、川井：電学論 A、95、401(1975)
- (29)絶縁材料トリーイング専門委員会：電気学会技術報告 100(1971)
- (30)絶縁材料耐電界性常置専門委員会：電気学会技術報告(I部) 111(1974)
- (31)絶縁材料耐電界性常置専門委員会：電気学会技術報告(II部) 95(1980)
- (32)絶縁材料直流・インパルストリー調査専門委員会：電気学会技術報告
(I部) 134(1982)
- (33)J. H. Mason : Proc. Instn Elect. Engrs、102C、254(1955)
- (34)吉村、佐藤、西田、能登：電学論 A、98、223(1978)
- (35)縄田、河村、家田：電学論 A、95、423(1975)
- (36)吉村、太田、佐竹、能登：電学論 A、96、433(1976)
- (37)A. Bradwell、R. Cooper & B. Varlow : Proc. Instn Elect. Engrs、118、
247(1971)
- (38)D. B. Watson : J. Phys. D(Appl. Phys.) 4、19(1971)
- (39)鈴木、工藤、田中：電学論 A、98、129(1978)
- (40)田中：電中研報告、NO.74079(1975)
- (41)縄田、河村、家田：電学論 A、96、495(1976)
- (42)吉満、三井、見城：電学論 A、102、515(1982)
- (43)H. Wagner : Electrotech. Z (ETZ)-A、94、436(1973)
- (44)H. Wagner : IEEE Trans. Elect. Insul.、EI-13、81(1978)
- (45)S. N. Koleson : IEEE Trans. Elect. Insul.、EI-15、382(1980)
- (46)河村、縄田、家田：絶縁材料研究会、EIM-81-19(1981)
- (47)M. Ieda, M. Nawata & H. Kawamura : 4th ISH Symposium(Athens)、
22-03(1983)
- (48)新田、東村：第14回電気絶縁材料シンポジウム、I-6、33(1979)

第2章 低密度ポリエチレンの直流トリー発生電圧と短絡トリー

§ 2.1 緒言

ポリエチレンなどの合成高分子材料は電氣的、機械的性質など総合的に優れた諸性質を有することから、電力ケーブルを初めとして各種電力機器の絶縁材料として広く利用されている。しかし、実用の機器絶縁のように大きな幾何学的形状を有し、長期の寿命保証が要求されるような場合、その絶縁設計電界はフィルム状試料で求めた試料固有の絶縁破壊強さに比べて極めて低い値となっている。その理由の一つとして、電圧の印加に伴い絶縁体内部に生ずる各種の絶縁劣化が考えられる。トリーイング破壊はその代表的な劣化現象の一つであり、実用的な観点から、交流電圧下におけるトリーイング破壊の研究が多く、その性状が次第に明らかにされてきた⁽¹⁾。

最近、電力需要の増加に伴い、電力輸送方式として直流送電方式が注目されているが、その送電系統に用いられる機器の絶縁性能は十分に明らかにされているとはいえず、特に、肉厚の絶縁体の破壊形態として知られているトリーイング破壊の直流電圧に対する性状については、ほとんど明らかにされていない^{(2)~(4)}。

本章では、直流電圧を印加した低密度ポリエチレンのトリーイング破壊について直流電圧の印加方法、課電時間、試料温度、針電極の材質などを種々変化して調べている。更に、この結果を基礎として、直流電圧を印加した後、電極間を短絡することによって発生したトリーイング破壊（短絡トリー）についても調べ、その結果から、直流トリーの発生に寄与する空間電荷の効果について検討を行なった。

§ 2.2 試料及び実験方法

〈 2.2.1 〉 試料と電極系

試料は結晶性高分子である低密度ポリエチレン(LDPE:三菱油化製 ZF-36)の板状(25mm×25mm×5mm)のものをを用い、それに先端角度30°、先端曲率半径を5μmに研磨した三号木綿針(JIS-S3008)を針電極として挿入した。LDPE中への針電極の挿入は次のように行なった。まず、Fig. 2-1に示すように、LDPEと針電極

を針電極挿入用ジグに固定した。そして、これを恒温槽内に入れて約120°Cまで加熱し、LDPEを半透明の状態にして軟らかくなったところで針電極を挿入した。その後、針電極の先端近傍に生じた残留歪みを取り除くために、試料を再び120°C付近まで加熱し、熱処理を行なってから室温まで徐冷した。この過程は全て大気中で行なっている。Fig.2-2は以上の方法で作成した試料の形状と電極配置の状態を示したものである。針電極の先端と対向する試料面には銀ペイントを塗布し、その間の絶縁厚さは5mmに設定した。このような針-平板電極方式の電極配置による試験方法は、一般に電気機器や電力ケーブルなどの絶縁構成中に介在する不純物や電極不整により、不平等な強電界部分から発生するトリ-を模擬し、そのトリ-の発生、伸展により材料の絶縁性を評価するために用いられている。更に、直流トリ-イング破壊に及ぼす針電極材料の影響を調べるために、前者と同じ電極形状に研磨した銀及び白金を材料とした針電極を準備した。

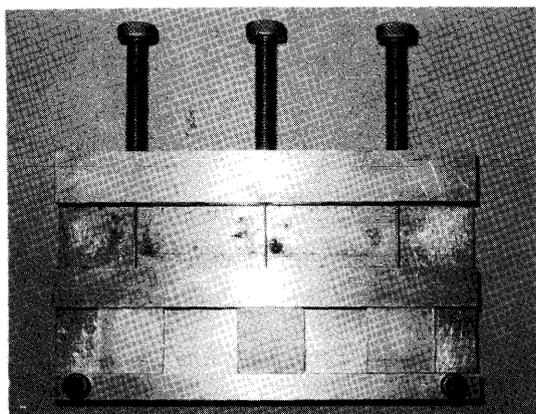


Fig.2-1 Jig for inserting a needle into PE.

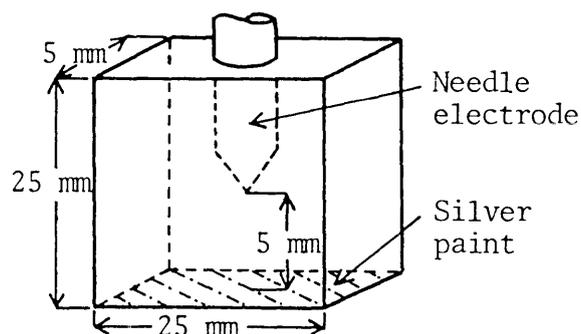


Fig.2-2 Electrode arrangement of specimen.

< 2.2.2 > 実験方法

Fig.2-3は実験回路である。試料をシリコン油中に浸せきし、試料内に挿入した針電極に直流電圧を印加し、次の関係について調べた。

- (1) 電圧上昇速度とトリ-発生電圧
- (2) トリ-発生電圧に対する初期トリ-の伸び長さ

また、直流トリ-発生電圧より低い負極性の直流電圧を一定の時間印加した後、電源を遮断すると同時に試料と並列に接続した球対有孔球間隙を外部トリ-ガーパルスによって作動させ、試料の電極間を短絡した。そして、このとき針

電極の先端近傍に生ずるトリ-（短絡トリ-）を観察し、短絡トリ-の伸び長さ
に及ぼす電圧上昇速度、電圧印加時間、試料温度、針電極材質などの影響につ
いて調べた。

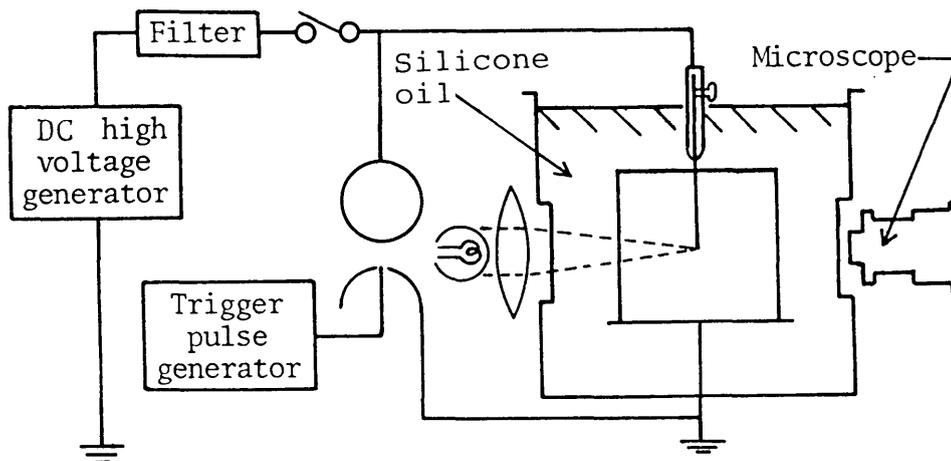


Fig.2-3 Experimental circuit of short-circuit tree.

§ 2.3 実験結果及び検討

< 2.3.1 > 直流トリ-発生電圧と初期トリ-の伸び長さ

一定の上昇速度をもった直流電圧を印加し、その過程において針電極の先端
近傍を100倍の顕微鏡で観察し、約 $10\mu\text{m}$ 以上のトリ-の伸びを初めて確認で
きたときの電圧値を求め、この電圧を「直流トリ-発生電圧」とした。

Fig. 2-4は、印加電圧の上昇速度に対する直流トリ-発生電圧の変化を示し
たものである。図中の「Positive」及び「Negative」は直流電圧印加時の針電
極の極性を表わしている。直流トリ-発生電圧は針電極の極性によって著しく
異なっており、極性効果を示す。

また、直流トリ-発生電圧は印加電圧の上昇速度によって著しく変化してい
る。すなわち、正極性のトリ-発生電圧は、約 2KV/s 以上の比較的速い上昇速
度においては、昇圧速度に関係なくほぼ一定の値(約 47KV)となっている。しか
し、 2KV/s 未満の比較的ゆっくりとした上昇速度にすると、トリ-発生電圧は上
昇速度の低下とともに急激に大きくなる傾向を示した。尚、印加電圧の上昇速

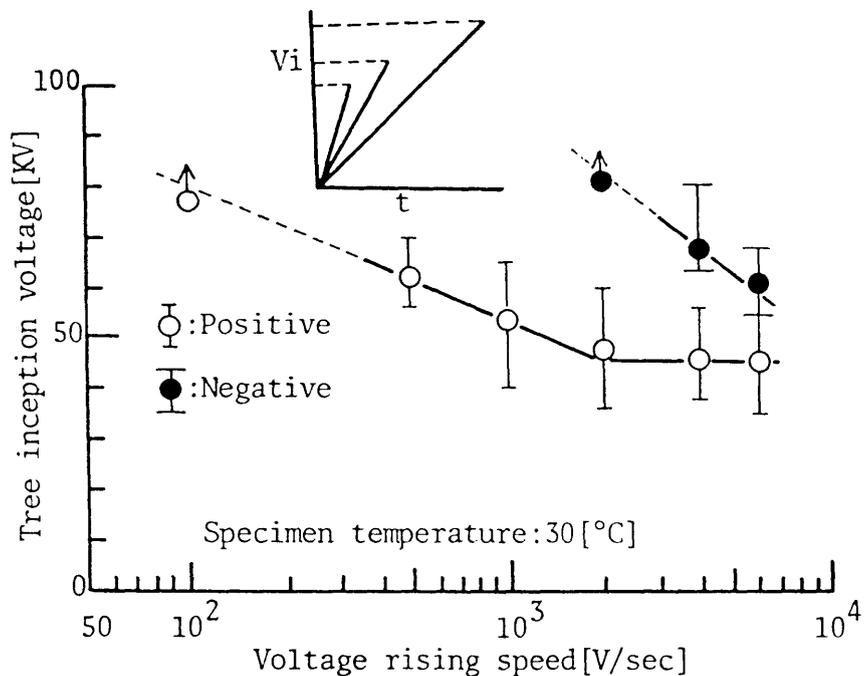


Fig.2-4 Inception voltage of dc tree as a function of voltage-rising speed.

度が100V/sと非常に遅くなると、印加電圧が約75KV(○印)に達したところでトリ－が発生する以前に試料の表面に沿って油中沿面放電が生じたため、トリ－発生電圧は明らかでないがこの値以上となることを示している。

一方、負極性のトリ－発生電圧は同一の上昇速度に対する正極性のそれより高い値を示し、2KV/s(●印)の比較的速い上昇速度において、既に80KV以上の値に達している。

以上の結果、直流トリ－発生電圧は著しい極性効果を示すことが明らかとなった。いま、電圧印加に伴う針電極先端の静電界(E)を次式から概算するとき、この実験条件では約10.5KVの印加電圧ですでに $E \doteq 5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ となり、LDPE固有の絶縁破壊強さ($E_r \doteq 5.6 \times 10^6 \text{ V/cm}^{(5)}, (6)}$)にほぼ到達していることになる。

$$E \doteq \frac{2V}{r \cdot \log(1+4d/r)} \quad (7), (8) \quad \text{----- (2-1)}$$

ただし、Vは印加電圧、rは針電極の先端曲率半径、dは電極間距離である。

従って、直流トリ－発生電圧はこの電圧値よりはるかに高く、例えば、1KV/sの昇圧速度における直流トリ－発生電圧(正極性：約57KV)を(2-1)式のVに代入するとき、針電極先端の電界(E)は $E \approx 27 \times 10^6 \text{ V/cm}$ となり、 E_r の約5.4倍である。この値(E/E_r)は電圧の上昇速度が遅くなるほど大きくなり、針電極先端近傍に形成されるホモ空間電荷による電界緩和の効果が著しくなることを示唆している。また、この値は極性によって異なることから、空間電荷に関連するキャリアが印加電圧の極性によって異なることを暗示している。この電界緩和効果は、試料温度及び針電極の材質を変化して検討することにより一層明らかになるものと思われ、これらについては次節以降の実験で検討を行なう。

Fig. 2-5は、Fig. 2-4で求めた直流トリ－発生電圧(ト○印：バラツキの範囲とその算術平均値)とこのとき発生した初期トリ－の伸び長さ(○印：バラツキの範囲とその算術平均値)との関係を示したものである。この場合のトリ－の伸び長さは針電極軸方向の成分で示してある。

正極性の初期トリ－の伸び長さは、直流トリ－発生電圧にほぼ比例して大きくなっている。すなわち、2KV/sより速い昇圧速度では、Fig. 2-4の結果からも明らかのように、トリ－発生電圧は変化を示さず、対応する初期トリ－の伸び長さも大きな変化は示さなかった。また、昇圧速度が2KV/s未満になると、ト

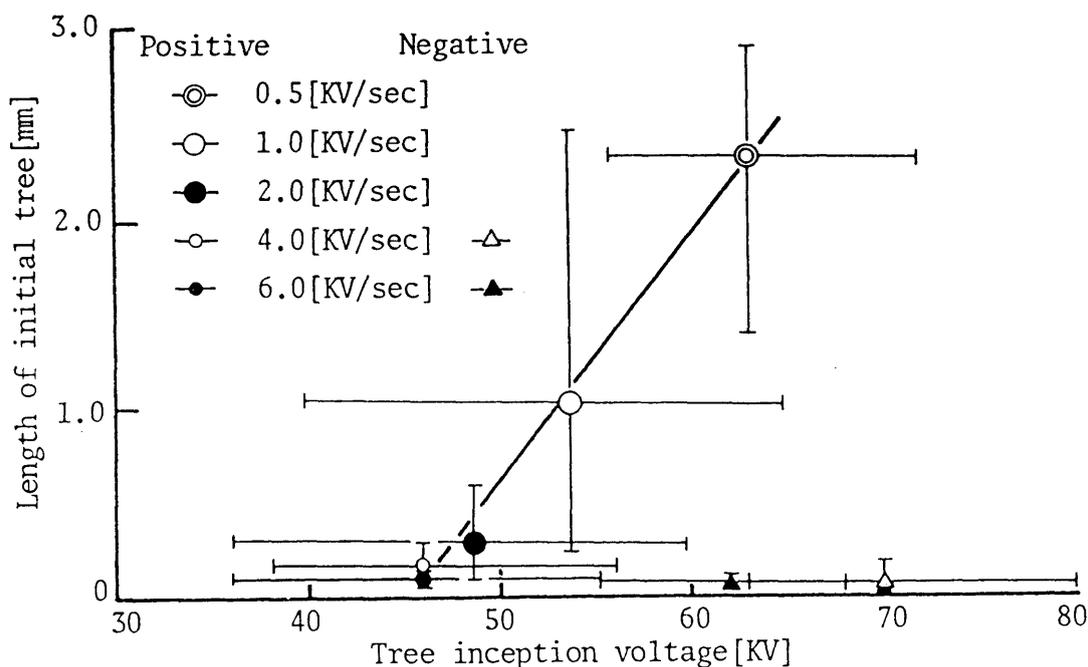


Fig.2-5 Relation between the tree inception voltage and the length of initial tree.

リー発生電圧は昇圧速度の低下とともに高くなり、これに従って初期トリーの伸び長さも大きくなっている。

一方、負極性の初期トリーの伸び長さは、4KV/s以上の速い昇圧速度では同一昇圧速度における正極性のそれと比較するとき、約1/2の小さい伸びとなっている。このことは、負極性のトリーが正極性のそれより伸展しにくいことを示しており、直流トリーの伸展に極性効果のあることが明らかとなった。

〈2.3.2〉 短絡トリーの発生とその伸び長さ

試料に挿入した針電極に直流電圧を印加した後、電源を遮断すると同時に試料の電極間を短絡した結果、電圧の印加過程では認められなかったトリーイング破壊が生じ、進展することが明らかとなった。このような現象は山田⁽⁹⁾、福沢ら⁽¹⁰⁾によっても指摘されているが、詳細については明らかにされておらず、これらの関係を検討することは直流電圧の前課電による空間電荷の挙動を知る一つの目安として重要である。この節では以上の点に着目し、固体中に注入された荷電粒子による空間電荷の形成に影響を及ぼす因子として、印加電圧の極性と大きさ、電圧印加時間、試料温度を変化し、それらと短絡トリーの伸び長さとの関係を調べた。また、注入電荷の効果を調べるために針電極の材質を変化して同様の実験を行なった。

[I] 短絡トリーの伸び長さに及ぼす直流電圧の上昇速度効果

試料温度を30°C一定にとり、針電極に負極性の直流電圧を一定の上昇速度で印加した。その電圧がある値に達すると電源を遮断し、同時に電極間を短絡してトリー生成の有無を観察した。

Fig. 2-6は、最大印加電圧を-25KV、-30KV、-50KVに定め、印加電圧の上昇速度を10~10⁴V/sの範囲で変化して得られた短絡トリーの伸び長さの変化を示したものである。1KV/s未満の比較的遅い電圧上昇速度の範囲では、短絡トリーの伸び長さLと上昇速度dV/dtとの間に次ぎのような関係式が得られた。

$$L = \log(dV/dt)^{-n} + C \quad \text{--- (2-2)}$$

ただし、n、Cは印加電圧Vに関係した実験定数であり、次のような値が得られ

た。

$$n = 2.1 \times 10^{-3} V + 4.3 \times 10^{-2}$$

$$C = 7.7 \times 10^{-3} V - 6.2 \times 10^{-2}$$

----- (2-3)

また、1KV/s以上の速さで直流電圧を印加するとき、短絡トリーの伸び長さは電圧の上昇速度に関係なく、印加電圧の大きさに対応するような一定の伸びを示す。印加電圧-50KVで得られた短絡トリーの伸び長さは、(20×100 μs)のインパルス電圧-50KVを印加して生じたインパルストリーの伸び長さにはほぼ等しい値を示した。

以上の結果、1KV/s以上の比較的速い上昇速度においては、トリーの伸び長さは変化がないが、それ以下に上昇速度が遅くなるとトリーの伸び長さが電圧上昇速度の低下に伴って大きくなる事実は、針電極からの注入電荷による固体内の空間電荷の形成にある程度の時間が必要であることを暗示している。

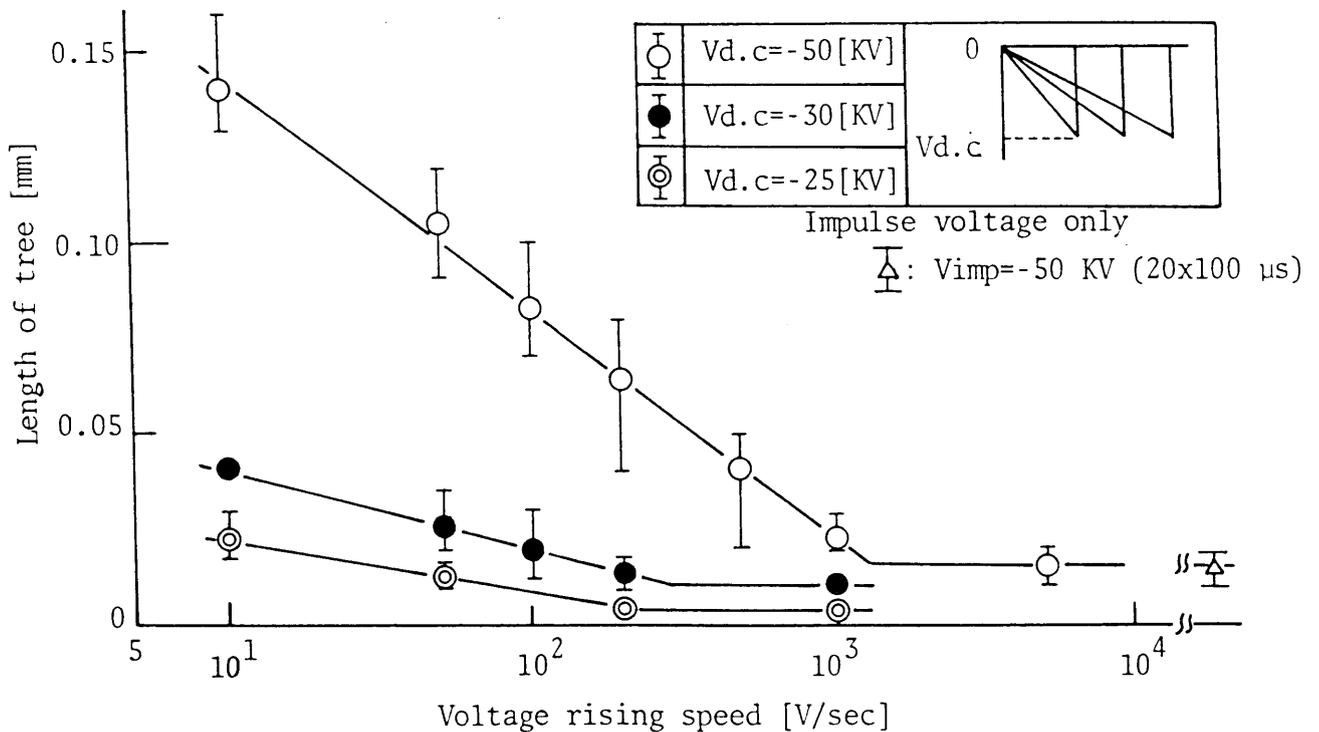


Fig.2-6 Length of short-circuit tree for the voltage-rising speed.

[II] 短絡トリーの伸び長さに及ぼす印加電圧の効果

試料温度を 30°C 一定にとり、試料の針電極に正極性あるいは負極性の直流電圧を 200V/s の上昇速度で印加した。印加電圧が所定の電圧値 V_{a_0} に達すると昇圧を停止し、引き続きその V_{a_0} を昇圧過程を含めて15分間印加した。そして、電源を遮断すると同時に電極間を短絡し、このとき針電極の先端近傍に生じた短絡トリーの伸び長さを測定した。

Fig. 2-7は印加電圧と短絡トリー伸び長さとの関係を示したものである。トリーの伸び長さは印加電圧の増加と共に非直線的に大きくなっている。この結果、印加電圧に対するトリーの伸び長さの割合は正極性より負極性のほうが約8倍大きく、著しい極性効果を示した。すなわち、負極性の直流電圧を前課電することによって針電極先端近傍に形成される空間電荷の量は正極性のそれより非常に多く、短絡時において針電極先端の電界が著しく高められることを示唆している。

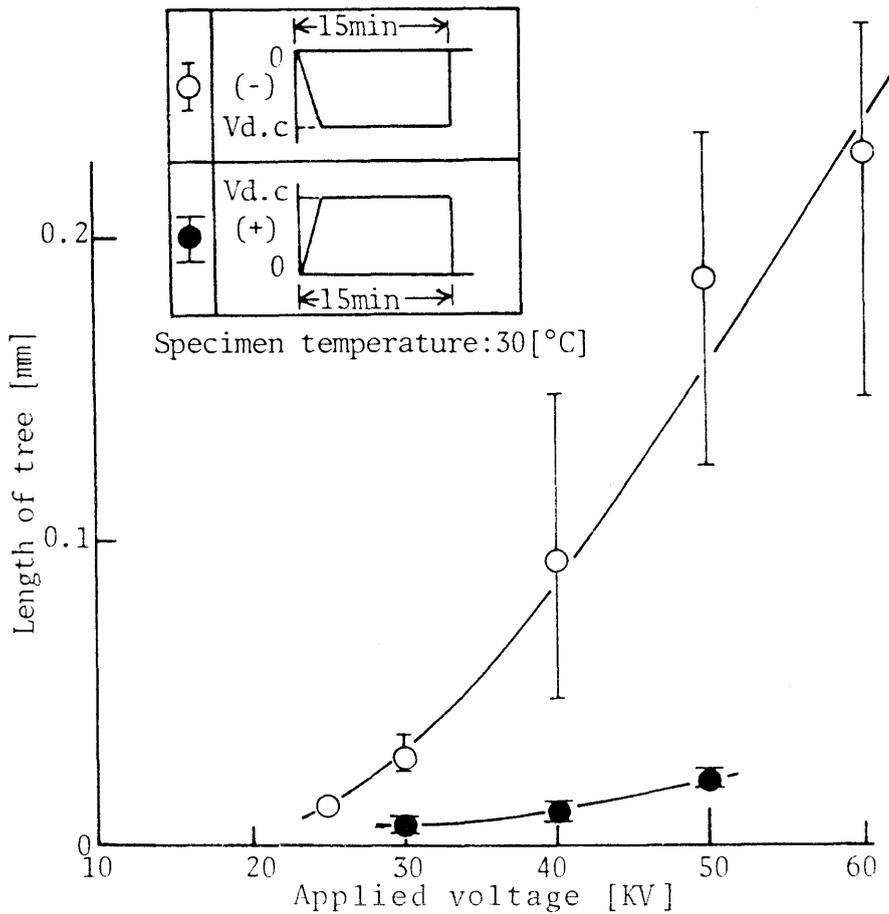


Fig.2-7 Length of short-circuit tree as a function of dc pre-applied voltage.

[Ⅲ] 短絡トリーの伸び長さに及ぼす直流電圧の印加時間の効果

短絡トリーの伸び長さに及ぼす直流電圧の印加時間の効果を一層明らかにするために次のような実験を行なった。試料中に挿入した針電極に正極性あるいは負極性の直流電圧を200V/sの上昇速度で印加し、印加電圧が+50KVあるいは-50KVに達すると昇圧を停止し、引き続きこの電圧を所定の時間印加した。その後、電源を遮断すると同時に電極間を短絡し、この時針先端近傍に生じた短絡トリーの伸び長さを測定した。

Fig. 2-8は試料温度が30°C及び60°Cにおける直流電圧の印加時間に対する短絡トリーの伸び長さの関係である。正極性の直流電圧を印加した場合、短絡トリーの伸び長さは、電圧の印加時間に対してほとんど変化を示さなかった。

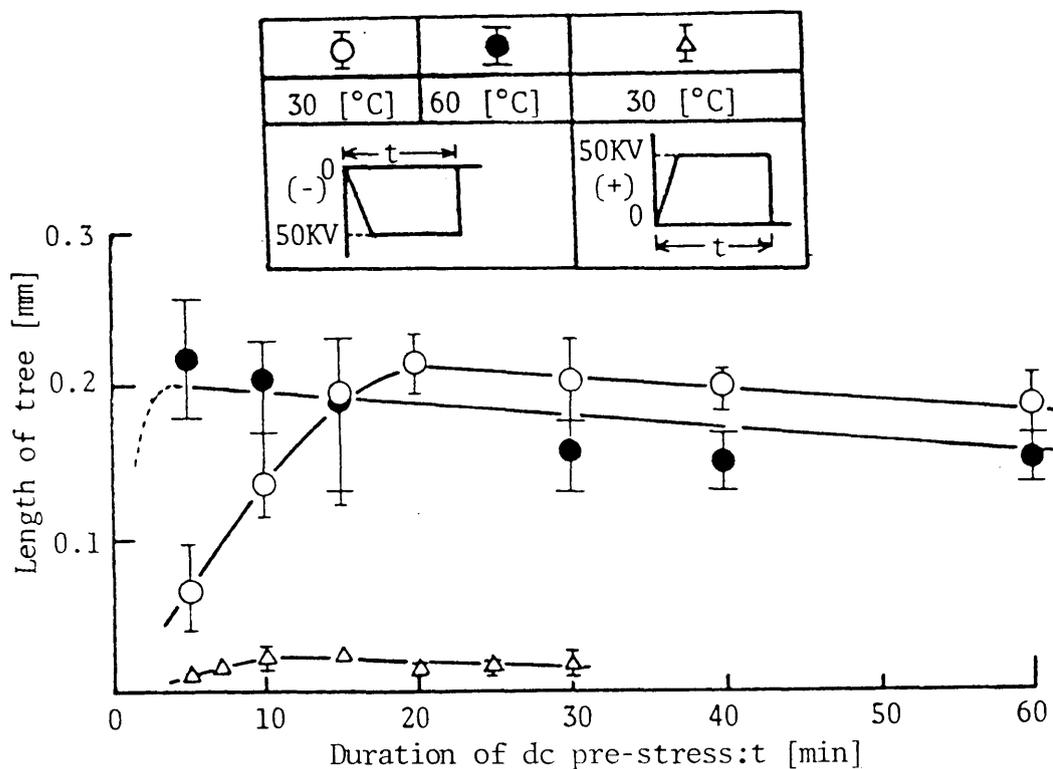


Fig.2-8 Effect of duration of dc pre-stress on the length of short-circuit tree.

これに対して、30°Cにおいて、負極性の直流電圧を印加して生じた短絡トリーの伸び長さは、約20分で最大の伸びを示した後、飽和もしくは幾分小さくなる傾向を示した。一方、試料温度を60°Cに上げた場合は、短絡トリーの最大の伸びは約5分のところで生じ、その大きさは30°Cで得られた値とほぼ同じで

あった。更に、この結果は、最大の伸びを示す印加時間が試料温度の上昇によって短時間側に移行することを明らかにしている。この事実は、印加電圧の大きさで決まる定常的な空間電荷量が固体中に形成されるには相当の時間を必要とし、この時間は試料温度によって大きく変化することを示唆している。

【IV】短絡トリー-の伸び長さに及ぼす試料温度の効果

前項から明らかのように、試料温度が空間電荷の形成に大きな影響を及ぼすことが考えられる。この節では短絡トリー-の伸び長さに及ぼす試料温度の効果を詳細に調べることにする。試料温度は、試料を浸せきしたシリコン油の温度を30°Cから110°Cの範囲に変化することによって調整した。そして、針電極に負極性あるいは正極性の直流電圧を200V/sの上昇速度で印加した。印加電圧が-50KVあるいは+50KVに達すると昇圧を停止し、引き続きこの電圧を、昇圧過程を含めて15分間印加した。その後、電源を遮断すると同時に電極間を短絡し、このとき針電極の先端近傍に生じた短絡トリー-の伸び長さを測定した。

Fig. 2-9は試料温度に対する短絡トリー-の伸び長さの変化を示している。針電極が負極性の場合、トリー-の伸び特性は温度の変化に伴って複雑に変化している。即ち、約40°Cまでは、トリー-の伸び長さは温度の上昇とともに大きくなるが、それ以上の温度になると逆に小さくなる。更に、80°C以上に試料温度を高くするとトリー-の伸び長さは再び大きくなる。また、このときのトリー-形状は、Table 2-1(a)に示すように試料温度に関係なくトリー-状トリー-である。

これに対して針電極を正極性とした場合、トリー-の伸び特性は前者と著しく異なっている。即ち、約80°Cまでは、トリー-の伸び長さは温度の上昇とともにわずかに大きくなる程度であるが、それ以上の温度になると急激に大きくなる傾向を示した。この傾向は、PEの結晶融解に関係するものと考えられ、PE固有の絶縁破壊強さの低下⁽⁶⁾・⁽⁶⁾に対応している。それゆえ、短絡トリー-の伸び長さLのバラツキに注目し、試料の固体構造との関係を調べることは、空間電荷の形成機構を解明するための重要な手がかりとなる。いま、短絡トリー-の伸び長さLのバラツキをワイブル分布で処理するとき、その累積分布関数は次式で与えられる。

$$F(L)=1-\exp\left\{-\left(\frac{L}{L_0}\right)^m\right\} \quad \text{--- (2-4)}$$

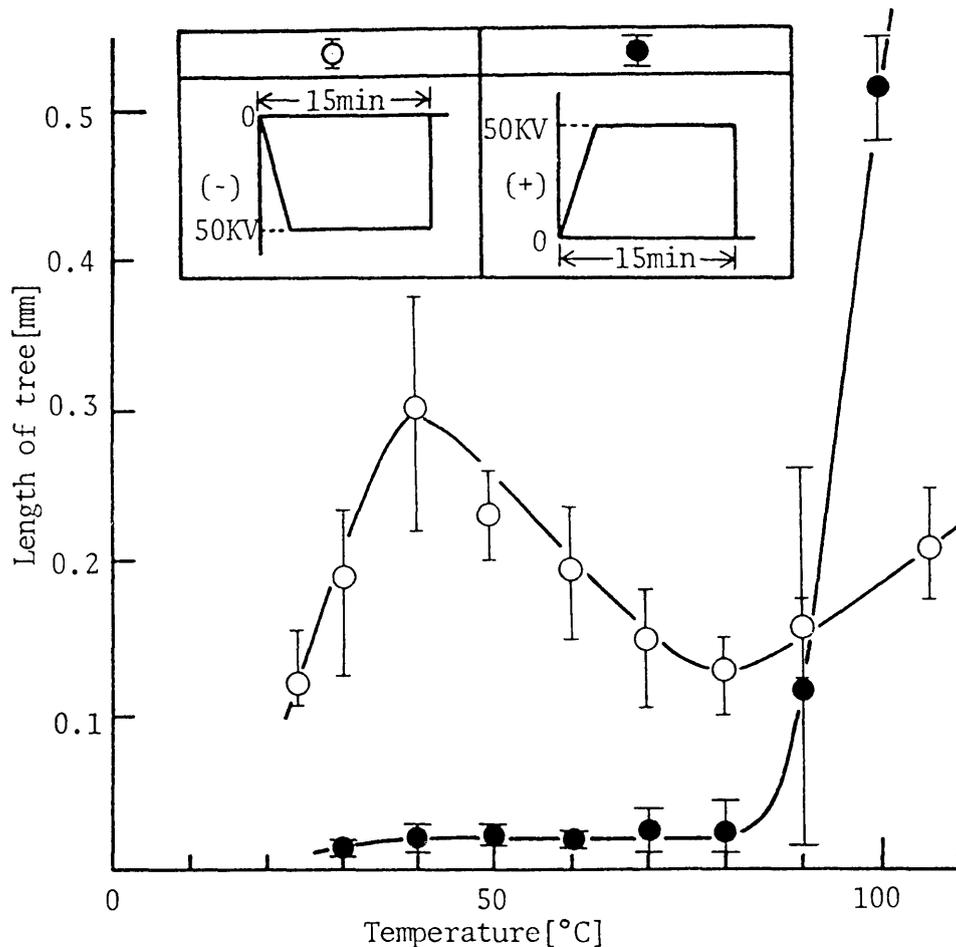


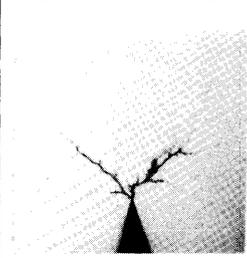
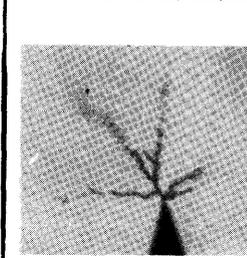
Fig.2-9 Temperature dependence of the length of short-circuit tree.

ただし、 L_0 は尺度パラメータ、 m は形状パラメータであり、位置のパラメータは無視している。Fig. 2-10は試料温度をパラメータにとり、短絡トリーの伸び長さ L についてワイブル・プロットしたものである。Table 2-1(b)は、この特性直線の傾きから求まる形状パラメータ m とトリー形状との関係を示したものである。80°C以下の温度範囲では、形状パラメータ m は $m \approx 3$ となり、このときのトリーの直径は約 $3 \mu m$ である。一方、PEの結晶融解温度より高い100°Cでは $m \approx 17$ と非常に大きな値を示し、しかもトリー形状は分岐の少ない単純な形となり、その直径も約 $8 \mu m$ と太くなっている。しかし、両者の中間の温度である90°Cにおけるトリーの伸び長さはバラツキが大きく $m=1$ となり、そのトリー形状は80°C以下と100°Cの両者の形状が含まれている。

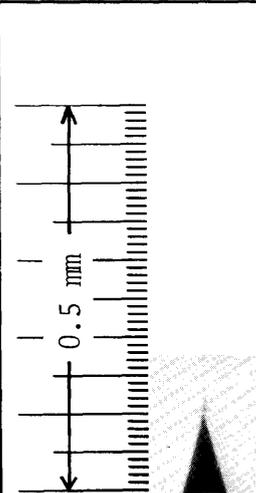
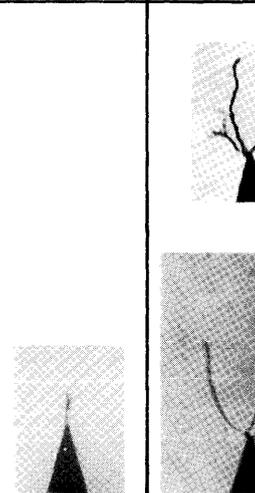
以上のように、試料温度の変化に伴う形状パラメータの変化から直接、トリー発生機構とその物理的意味を明らかにすることは容易でないが、試料温度

Table 2-1 Effect of polarity and temperature on tree shapes.

(a) negative point.

Temp. / Polarity	50 [°C]	80 [°C]	100 [°C]
Negative			

(b) positive point.

Temperature	50 [°C]	80 [°C]	90 [°C]	100 [°C]
Shape parameter:m	3	3	1	17
Positive				

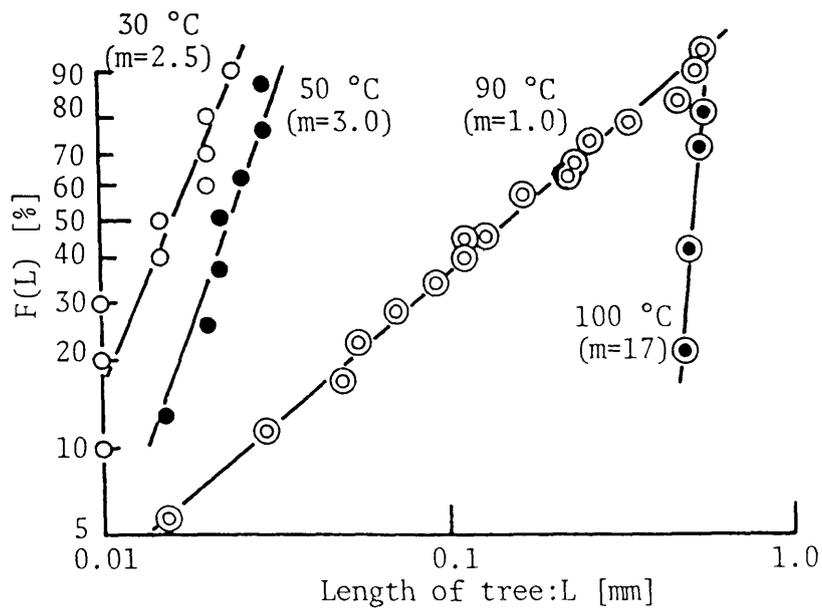


Fig.2-10 Weibull plot of the length of short-circuit tree at positive point.

90°C において $m=1$ の偶発形を示した点に着目するとき、その温度付近において PE の固体構造 (モルフォロジー) に変化が生じ、結晶質から非晶質への遷移状態にあることが考えられる。従って、トリーの性状及びそれに関連する空間電荷の形成は、PE の固体構造 (モルフォロジー) に関係しているものと思われる。

[V] 短絡トリーの伸び長さに及ぼす針電極材質の効果

前述の木綿針電極と同様に、直径 0.9mm の白金 (Pt) 及び銀 (Ag) を材質とした針電極 (針先端角度: 30°、先端曲率半径: 5 μ m) を用い、短絡トリーの伸び長さに及ぼす針電極材質の効果を調べた。実験方法は [III] 項と同じであり、試料温度は 30°C とした。

Fig. 2-11 は針電極に負極性の直流電圧を印加し、電極間の短絡によって生じたトリー (短絡トリー) 伸び長さの印加時間特性であり、電極材料をパラメータとしている。図中の破線は木綿針電極で得た結果 (Fig. 2-8) を示している。この特性は針電極の材質に関係なく、トリーの伸び長さは約 20 分まで印加時間の増加とともに大きくなり、最大の伸びを示した後飽和もしくは幾分減少する傾向を示している。しかし、短絡トリーの伸び長さ L を同一印加時間で比較するとき、 $L_{Ag} > L_{Fe} > L_{Pt}$ の関係を示した。ただし、 L_{Fe} は木綿針電極で得た値である。

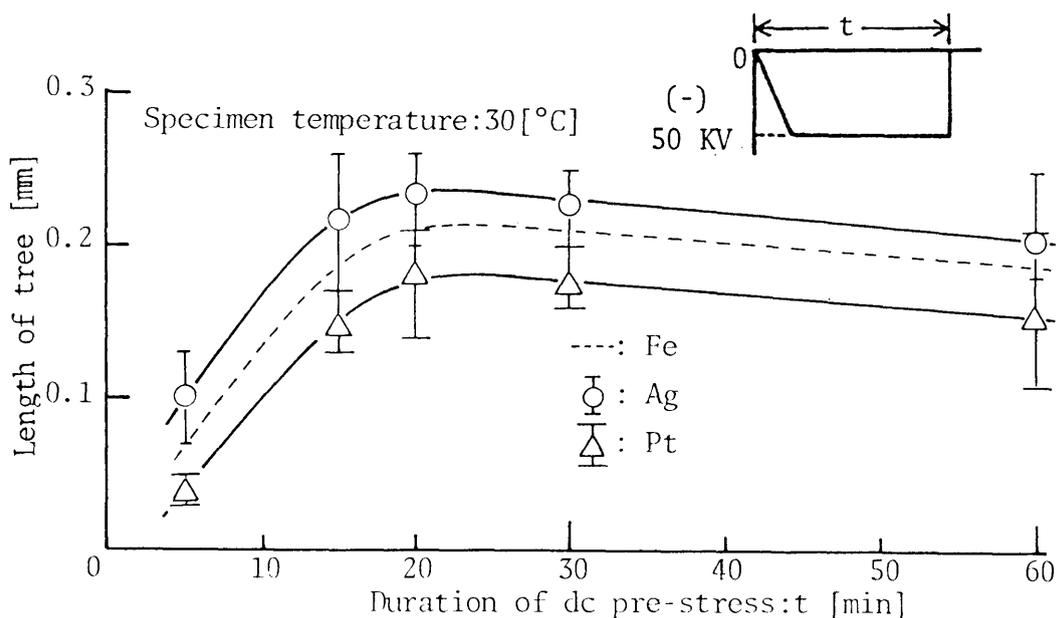


Fig. 2-11 Effect of duration of dc pre-stress on the length of short-circuit tree at Fe, Ag and Pt needle electrodes.

Fig. 2-12は、針電極材質の仕事関数と印加時間15分における短絡トリーの伸び長さとの関係を示したものである。針電極が負極性の場合、仕事関数の小さい針電極程、短絡トリーの伸び長さは大きく、電極からの電子注入の難易がトリーの伸び長さに影響することを示唆している。一方、針電極に正極性の直流電圧を印加して得られた短絡トリーの伸び長さは、針電極の仕事関数に関係なく一定の伸びを示し、空間電荷の形成が前者と異なることを示唆している。

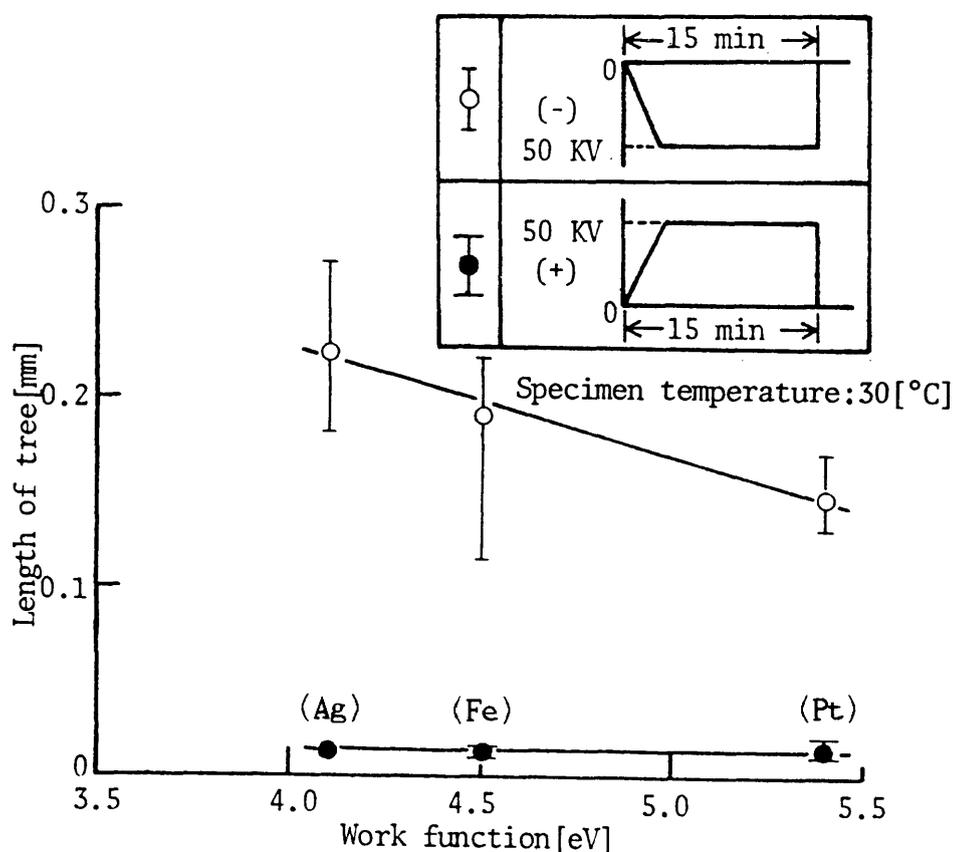


Fig.2-12 Effect of electrode work function on the length of short-circuit tree.

〈2.3.3〉 負の空間電荷形成に関する一考察

試料中に挿入した針電極に負極性の直流電圧を印加した後、電極間を短絡することによって得られた短絡トリーの諸特性を要約するとTable 2-2のようになる。

この短絡トリーイング破壊は、電圧の印加によって負極性の針電極から注入された電子が固体中に捕獲されて同極性のホモ空間電荷を形成し、短絡時にこの空間電荷と針電極先端との間に形成されるポアソン電界がPE固有の絶縁破壊強さを越えたとき、その部分で局部破壊が生じ、それが短絡トリーとして観察

されたとすれば定性的に理解できる。

Table 2-2 Summary of the short-circuit tree at negative point.

因子 \ 実験結果	トリーの伸び長さ(L)
dV/dt の効果	dV/dtを小さくするほど伸び長さは大きくなる(Fig. 2-6)。
印加時間の効果 (常温)	伸び長さは、20分未満において印加時間とともに大きくなる。20分以上の印加時間では飽和の傾向を示す(Fig. 2-8)。
試料温度の効果	伸び長さは、約40°Cまでは温度上昇とともに大きくなる。40°Cから80°Cまでは温度上昇とともに減少する。80°C以上では再び増大する(Fig. 2-9)。
針電極の材料効果	仕事関数(Φ)の小さい金属ほど大きく、伸び長さはPt < Fe < Agの関係を示す(Fig. 2-12)。

ところで、短絡トリーの伸び長さは固体中に形成される空間電荷の空間的分布に対する一つの目安として考えることができる。このように考えると、短絡トリーの伸び長さは、基本的には負極性の針電極から注入された電子が固体中のキャリア・トラップに捕獲されるまで電界によって移動する距離、いわゆる飛程 (flight distance; schubweg; ω) に関係するものと考えられる。この飛程は一般に次式で与えられる⁽¹²⁾。

$$\omega = \mu \times \tau \times E \quad \text{--- (2-5)}$$

ただし、 μ は電子の移動度、 τ は電子がキャリア・トラップに捕獲されるまでの寿命、 E は印加電界である。

いま、昇圧過程において負極性の針電極から注入された電子による電界歪みが注入初期では小さいとし、針電極の先端電界を静電界で近似するとき、注入初期における注入電子の飛程とトリーの伸び長さを比較してみる。ポリエチレンの移動度は $(10^{-3} \sim 10^{-11}) \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の範囲に異なった値が報告されている⁽¹³⁾、⁽¹⁴⁾、⁽¹⁵⁾が、小さい方の移動度は固体中のトラップの影響を強く受けた見掛けの値を示している。本実験において、(2-5)式に対応する移動度としては、 $(10^{-3} \sim 10^{-6}) \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度と思われる⁽¹⁵⁾。また、PE中のキャリアの寿命はPET

のそれ($\tau = 35 \times 10^{-6} \text{ s}$ (16))より小さいとの報告がある(17)。仮に移動度を $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、寿命を $\tau = 10^{-6} \text{ s}$ とし、また、実験条件($r = 5 \times 10^{-3} \text{ mm}$ 、 $d = 5 \text{ mm}$ 、 $V = 50 \text{ KV}$)から求めた針電極先端の電界を $E \approx 24 \times 10^6 \text{ V/cm}$ として、これらを(2-5)式に代入すると、飛程 ω は約 $2.4 \times 10^{-2} \text{ mm}$ となる。この値は、直流電圧の上昇速度を 10^3 V/s 以上とした場合に発生した短絡トリ－の伸び長さ(Fig. 2-6)にほぼ等し値となっている。即ち、固体中に注入された電子はその飛程近傍に捕獲されて同極性のホモ空間電荷を形成し、それが電極間の短絡によって針電極先端との間に強い逆電界を作り、その値がPE固有の絶縁破壊強さを越えるとき、トリ－の発生に到るものと思われる。このように考えるとき、短絡トリ－の伸び長さは飛程近傍に形成された空間電荷の分布で決まり、印加電圧の大きさにほぼ比例して大きくなる。

しかし、短絡トリ－の伸び長さは印加時間依存性(Fig. 2-6、Fig. 2-8)、試料温度依存性(Fig. 2-9)を示し、複雑に変化している。これらの効果についてはFig. 2-13のモデルで定性的に考えることができる。まず、飛程近傍に注入、捕

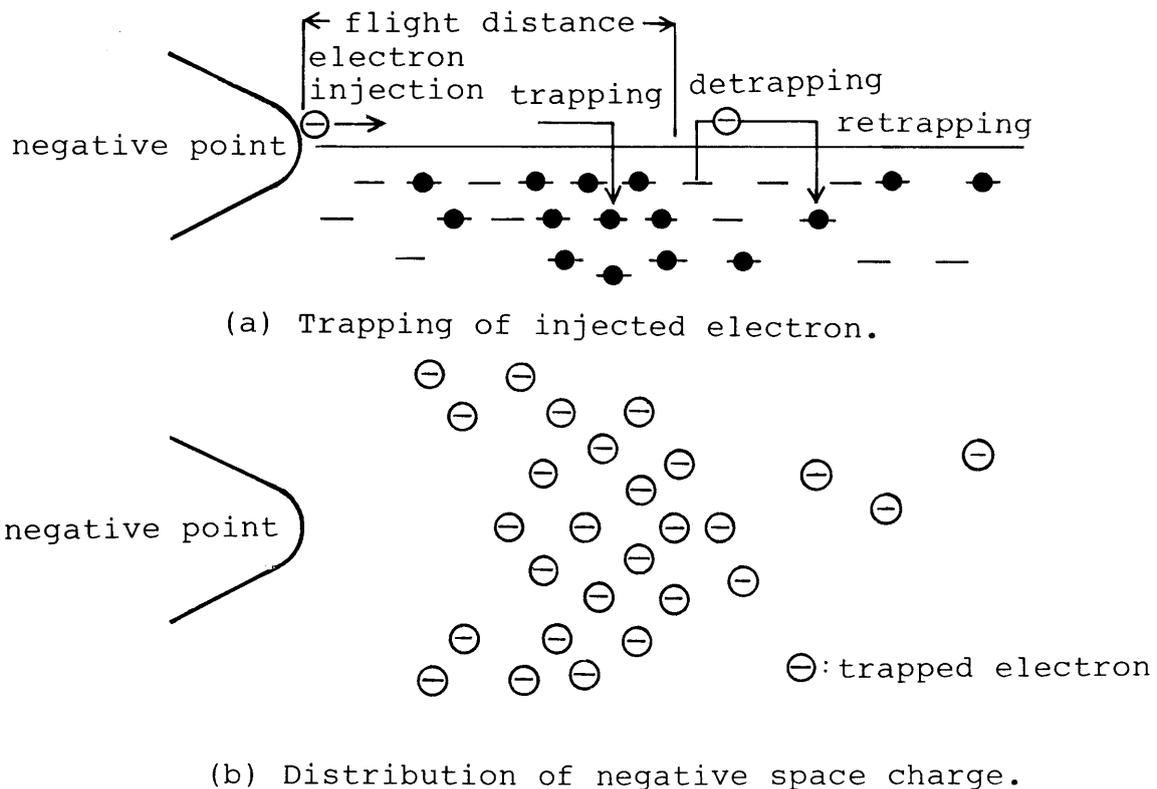


Fig.2-13 Negative space charge near the tip of needle electrode.

獲された電子による空間電荷の形成を第一過程とし、第二過程として、引き続き電圧印加に伴う電荷蓄積とトラップ電子のデトラップ及びリトラップがそれに続き、印加電圧の大きさ、電圧印加時間、試料温度などで決まる最終的な空間電荷分布が形成されるものと思われる。Fig. 2-8、Fig. 2-11から明らかなように、空間電荷の形成が平衡状態に達するまでには、常温では約20分程度の時間を要する。従って、直流電圧の短時間印加と長時間印加とでは空間電荷の形成に大きな差異が生ずる。また、Fig. 2-9において、40°C以下の温度範囲における短絡トリーの伸び長さの増加は、飛程($\omega = \mu \times \tau \times E$)を決めている移動度が温度と共に増大すること⁽¹⁵⁾によって理解されるが、40°Cを越えると温度上昇と共にトラップ電子のデトラップが生じやすくなり、電子は試料内深く侵入するので空間電荷は広範囲に分布し、針電極先端近傍の逆電界が実効的に低下するか、あるいはリトラップがきかなくなり空間電荷量が減少するため、短絡トリーの伸び長さは小さくなると考えられる。更に、80°C以上では、材料固有の絶縁破壊強さの低下に対応して短絡トリーの伸び長さは再び増加している。短絡トリーの伸び長さの針電極材料依存性(Fig. 2-11、Fig. 2-12)もまた、針電極からの電子注入による空間電荷形成を支持する情報を与えている。

§ 2.4 結 言

針電極を挿入した低密度ポリエチレン試料に直流電圧を印加し、針電極先端近傍に発生したトリーイング破壊を観察し、その基礎的特性を調べた。それらの結果を要約すると次のようである。

(1) 針電極に印加した直流電圧の極性によってトリー発生電圧及びこのとき発生した初期トリーの伸び長さは異なり、極性効果を示した。これらの値は、電圧の上昇速度によって著しく異なる。

(2) 負極性の直流電圧を一定時間印加した後、電源を遮断して電極間を短絡すると針電極の先端近傍からトリー(短絡トリー)が発生した。短絡トリーの伸び長さは印加電圧の上昇速度、電圧印加時間、試料温度、及び針電極の材質の影響を大きく受ける。

(3) 負極性の針電極から発生した短絡トリーの伸び長さは、基本的には負極性の針電極から注入された電子が絶縁体中のキャリア・トラップに捕獲され、同極性の空間電荷を形成するまで電界によって移動する距離、即ち、電子の飛程に強く関係するものと考え、モデルを提案し検討を行なった。この場合、短

絡トリーの伸び長さは電圧印加時間、試料温度による影響も著しく受けることから、第二過程として、トラップ電子のデトラップ及びリトラップによる空間的位置の変化を考えた。

以上のように、本章では特に短絡トリーの伸び長さに注目して調べ、絶縁体中に形成される空間電荷との関連について検討した。

第 2 章の参考文献

- (1)例えば、電気学会技術報告 100-(1)(1971)
- (2)菊池、二宮、宮内：電気学会全国大会 2、291(1974)
- (3)能登、吉村、佐竹、館山、西田：電気学会全国大会 2、294(1974)
- (4)例えば、昭和 49 電気四学会連合大会：直流絶縁シンポジウム 1-6、132、
(1974)
- (5)W.G.Oakes : Proc. Instn Elect. Engrs、95、36(1948)
- (6)長尾、沢、家田：電学論 A、96、605(1976)
- (7)J.H.Mason : Proc. Instn Elect. Engrs、102C、254(1955)
- (8)Patrick T.G.Flinn : Proc. Instn Elect. Engrs、102C、264(1955)
- (9)山田：絶縁材料耐電界性常置専門委員会資料 ES-25-154(1974)
- (10)福沢、斎藤：電学論 A、100、155(1980)
- (11)日科技連：「信頼性データの解析」(1972)
- (12)犬石、中島、川辺、家田：「誘電体現象論」電気学会(1973)
- (13)M.Ieda、R.Takeuchi & G.Sawa : Japan J. Appl. Phys.、9、727(1970)
- (14)高田、湯本、堺、鳥山：電学論 A、94、32(1974)
- (15)田中、J.H.Calderwood：電学論 A、93、473(1973)
- (16)K.Hayasi、K.Yosino & Y.Inuishi : Japan J. Appl. Phys.、14-1、39
(1975)
- (17)林、西谷、吉野、犬石：第 8 回絶縁材料シンポジウム、II -1、101(1975)

第3章 低密度ポリエチレンの極性反転トリ-

§ 3.1 緒 言

一般に、直流送電系統には外雷のほか各種波形の異常電圧が発生する場合があります。例えば、変換器の全電圧起動時には2倍の直流電圧が発生したり、あるいはインバータ開路時の全電圧起動では振動性電圧が発生し、系統機器に加わるといわれている。従って、直流ケーブルなどの絶縁設計にはこれらの異常電圧レベルに耐えるようにする必要があり、特に運転電圧と逆極性のサージ電圧が侵入した場合が重要となる。すなわち、長時間にわたる直流電圧の印加によって絶縁体中には空間電荷が蓄積され、この状態で逆極性の急峻なサージ電圧が侵入すると局部的に大きなストレスが生じ、絶縁破壊をまねく可能性があるからである。A. Bradwellらは直流電圧を前課電して、これに同極性及び異極性のインパルス電圧を印加する実験を行ない、逆極性のインパルス電圧を印加した場合の絶縁破壊電圧がかなり低下することを明らかにしている⁽¹⁾。このような極性反転に伴う絶縁破壊現象は、極性反転前後の絶縁体内の電荷の挙動に大きく関係しているものと思われる。

本章では、低密度ポリエチレンに直流電圧を印加してあらかじめ固体中に空間電荷を形成した後、前課電々圧と同極性または異極性のインパルス電圧を重畳し、このとき発生するトリ-イング破壊について詳細に調べた。すなわち、直流前課電々圧の極性と大きさ、電圧印加時間、極性反転に用いたインパルス電圧の極性と大きさ、極性反転までの待ち時間、試料温度などの実験条件を種々変化し、このとき生ずるトリ-イング破壊をインパルス電圧のみを印加して生ずる、いわゆるインパルストリ-イング破壊との比較から検討を行なっている。これらの結果は固体中に形成された空間電荷とトリ-イング破壊との関係を一層明らかにするばかりでなく、直流トリ-の発生・進展過程を究明するための資料として、更に直流プラスチック電力ケーブルの開発に対する基礎的資料として有意義な情報を提供するものと思われる。

§ 3.2 試料及び実験方法

試料及びその電極系は第2章のものと全く同じである。すなわち、針電極先

端と平板電極との絶縁厚さは5mm(常温用試料)であり、低温用試料では2mmとした。

Fig. 3-1は実験回路である。試料温度は油槽中のシリコン油の温度をドライアイスとヒーターによって変化し、 -65°C から 100°C の範囲に調整した。液体窒素温度(-196°C)では試料を直接液体窒素中に浸せきしている。そして、試料温度が媒質温度に等しくなるのを待って、試料中に挿入した針電極に正極性あるいは負極性の直流電圧を一定の上昇速度で印加した。印加電圧が規定の値に達すると昇圧を停止し、引き続きこの電圧(直流前課電々圧： V_{dc})を一定の時間印加した。その後、真空スイッチを開極して試料を直流電源から切り離し、1秒の待ち時間を経て、前課電々圧と同極性あるいは異極性のインパルス電圧(V_{imp} ： $1.5/50\mu\text{s}$)を印加した。このとき、針電極の先端近傍にはトリーが発生し、その伸び長さに及ぼす直流前課電々圧(極性、大きさ、上昇速度、印加時間)、インパルス電圧(極性、大きさ)、待ち時間、試料温度などの効果について調べた。

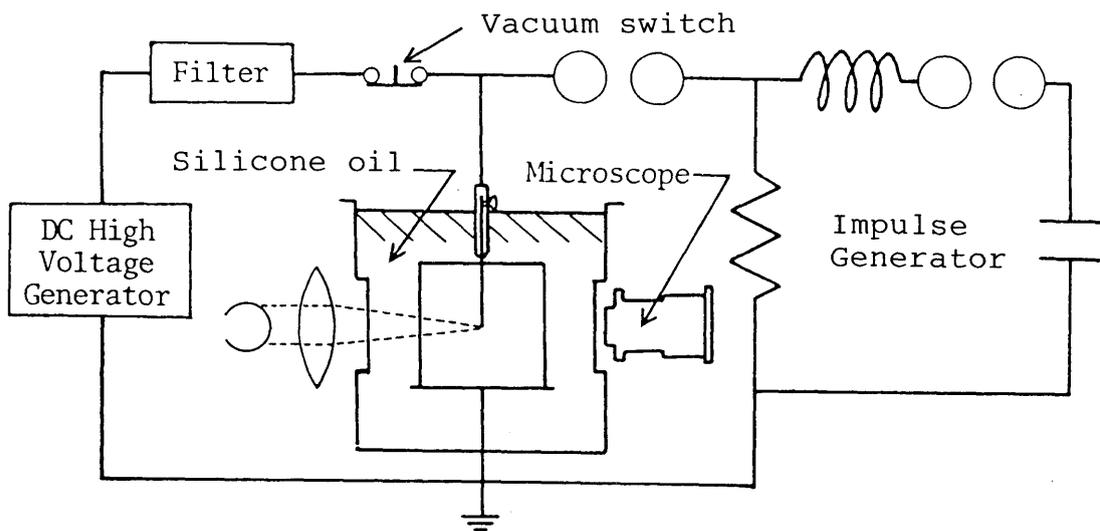


Fig.3-1 Experimental equipment.

§ 3.3 実験結果及び検討

〈 3.3.1 〉 極性反転トリーの伸び長さに及ぼす直流前課電々圧の上昇速度効果

試料温度 30°C において、試料に挿入した針電極に正極性あるいは負極性の直

流電圧を(10~10³)V/sの範囲で上昇し、前課電した。電圧がV_{dc}=±30KVに達すると直ちに真空スイッチを開極し、待ち時間 t_r=1秒を経て、前課電々圧とは異極性のインパルス電圧V_{imp}=±50KVを印加して極性反転を行なった。

Fig. 3-2は前課電々圧の上昇速度と極性反転トリーの伸び長さとの関係である。極性反転トリーの伸び長さは前課電々圧の極性及び上昇速度によって著しく異なる。すなわち、前課電々圧が負極性の場合、極性反転トリーの伸び長さは前課電々圧の上昇速度が遅くなるほど大きくなり、この傾向は前章の短絡トリーの伸び特性と類似している。逆に上昇速度を速くすると極性反転トリーの伸び長さは小さくなり、比較のために10⁶V/sの位置にプロットしたインパルストリーの伸び長さ(●印: V_{imp}=+50KV)にまで小さくなるものと思われる。この結果は、負極性の針電極から注入された電子による空間電荷分布が、前課電々圧の上昇速度に対応した印加時間によって異なる短時間効果のあることを示唆している。すなわち、上昇速度の違いによって異なる空間電荷分布を形成した試料に異極性のインパルス電圧を印加して極性反転を行なうと、針電極先端近

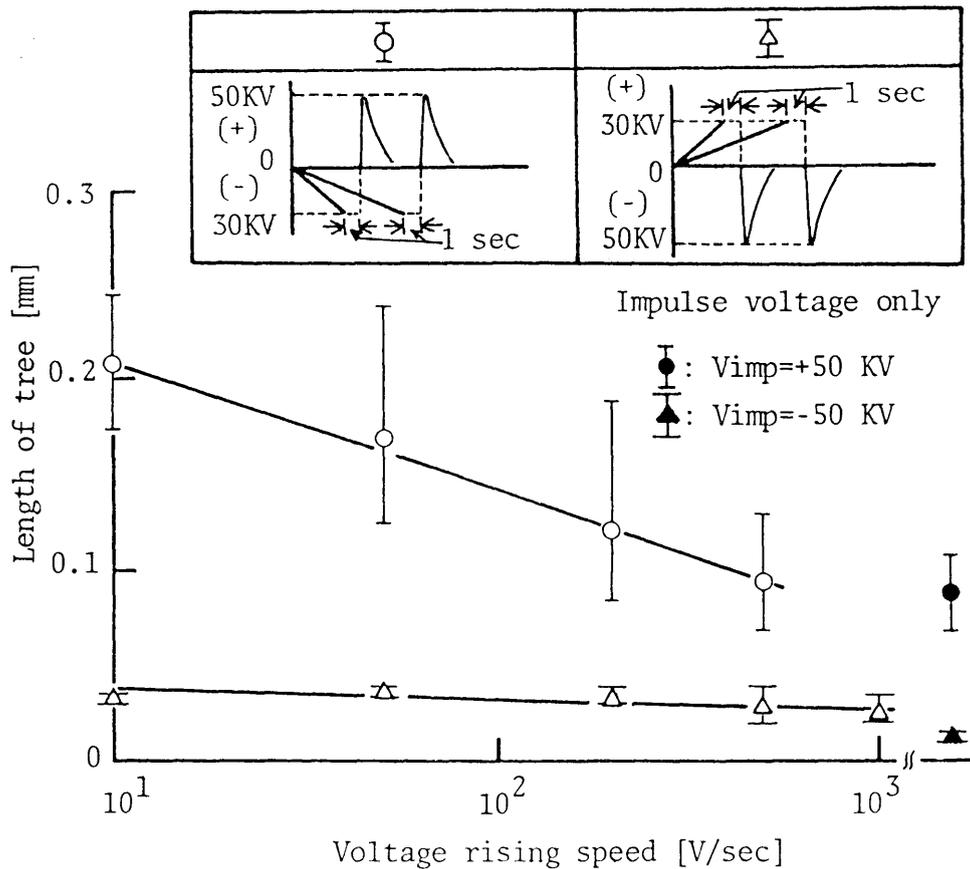


Fig.3-2 Length of tree as a function of voltage-rising speed.

傍の電位は急激に変化し、針電極の先端近傍にはPE固有の絶縁破壊強さを超えるような局部高電界部分が生ずる。事実、極性反転トリ-の伸び長さは前章の短絡トリ-の伸び長さより大きく、直流前課電によって形成された空間電荷とインパルス電圧との重畳効果によることを示している。

これに対して、正極性の直流電圧 $V_{dc}=+30KV$ を前課電した後、負極性のインパルス電圧 $V_{imp}=-50KV$ によって極性反転を行なった場合、前者と同様に針電極先端近傍にトリ-が生ずる。その伸び長さは前者のそれより小さく、上昇速度に対するトリ-の伸びの割合も小さい。このとき極性反転に用いた負極性のインパルス電圧 $V_{imp}=-50KV$ のみによって生じたインパルストリ-の伸び長さ(▲印)を、上昇速度に対するトリ-の伸び特性曲線の延長上に外挿するとき、約 $10^6V/s$ の位置にプロットできる。このことは、 $10^6V/s$ 以上の昇圧速度になると、極性反転トリ-の伸び長さに及ぼす正極性の空間電荷の効果がほとんど消失することを示唆している。

＜3.3.2＞ 極性反転トリ-の伸び長さに及ぼす直流前課電々圧の印加時間効果

前節は極性反転トリ-の伸び長さに及ぼす短時間効果とも考えられることから、極性反転トリ-の伸び長さの印加時間効果を一層明らかにするため、次のような実験から検討を行なった。

直流前課電々圧 V_{dc} を $200V/s$ の上昇速度で印加し、 $V_{dc}=\pm 30KV$ に達すると昇圧を停止し、引き続きこの電圧を任意の一定時間印加した。そして、真空スイッチを開極し、 $t_r=1$ 秒の待ち時間を経て、 V_{dc} とは異極性のインパルス電圧($V_{imp}=-50KV$ 、 $V_{imp}=+40KV$)を印加して極性反転を行ない、このとき針電極先端近傍に生じたトリ-の伸び長さを測定した。

Fig. 3-3は試料温度 $30^{\circ}C$ において、直流前課電々圧の印加時間(昇圧過程の時間2分30秒を含む)に対する極性反転トリ-の伸び長さの変化を示したものである。極性反転に用いたインパルス電圧の大きさが直流前課電々圧の極性によって異なっているため、トリ-伸び長さの極性効果を直接比較することはできないが、正極性の直流電圧を前課電した方が大きなインパルス電圧を印加しているにもかかわらず極性反転トリ-の伸び長さは小さく、顕著な極性効果を示している。

また、正極性の直流電圧を前課電した場合、極性反転トリ-の伸び長さは約

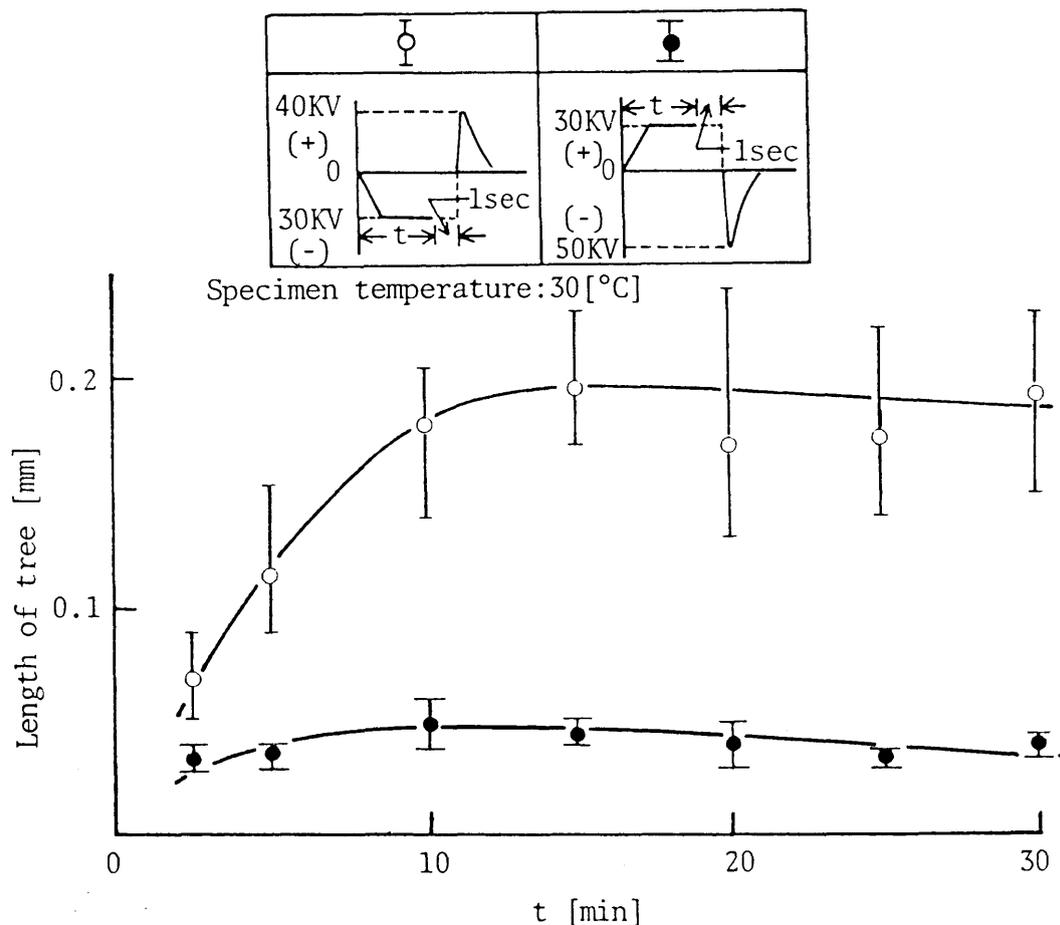


Fig.3-3 Length of tree as a function of duration of dc pre-stress.

10分までは大きくなるが、それ以上に印加時間を長くしてもほぼ10分値で一定となり、飽和する傾向を示した。これに対して負極性の直流電圧を前課電した場合、インパルス電圧が前者より10KV小さいにもかかわらず極性反転トリーの伸び長さは前者より大きい。また、その伸び特性は約15分までは大きくなるが、それ以上に印加時間を長くしてもほとんど変化がなく、飽和もしくは幾分減少する傾向を示している。この結果は短絡トリーの伸び特性と類似しており、負極性の針電極からの電子注入が短時間に行なわれたとしても、絶縁体中で一定の空間電荷分布を形成するにはある一定の時間を必要とする長時間効果を示すことが明らかとなった。

〈3.3.3〉 極性反転及び同極性電圧の印加によるトリーの伸び特性

絶縁体中に形成される空間電荷は、直流前課電々圧の極性、大きさ及び印加

時間によって著しく変化し、それが極性反転トリーの伸び長さに著しい影響を及ぼすことを明らかにした。これらの関係をより一層明らかにする目的で、直流前課電々圧及び極性反転に用いるインパルス電圧の極性、大きさを種々変化し、このとき生ずるトリーの伸び長さを調べ、トリーの伸び長さに及ぼす空間電荷効果について検討を行なった。

[I] 直流前課電々圧の大きさとトリーの伸び長さ

Fig. 3-4は直流前課電々圧とトリーの伸び長さとの関係であり、次の実験結果をプロットしたものである。

- ①. 正極性の直流電圧を(0~+40)KVの範囲で変化し、前課電した後同極性のインパルス電圧+40KVを印加した場合。
- ②. 負極性の直流電圧を(0~-30)KVの範囲で変化し、前課電した後異極性のインパルス電圧+40KVを印加した場合(極性反転)。
- ③. 正極性の直流電圧を(0~+40)KVの範囲で変化し、前課電した後異極性のインパルス電圧-50KVを印加した場合(極性反転)。
- ④. 負極性の直流電圧を(0~-30)KVの範囲で変化し、前課電した後同極性のインパルス電圧-50KVを印加した場合。

直流電圧は200V/sの上昇速度で印加し、規定の電圧 V_0 に達すると昇圧を停止し、引き続きこの V_0 を昇圧過程の時間も含めて15分間前課電した。その後、真空スイッチを開極し、 $t_r=1$ 秒の待ち時間を経て、前課電々圧と同極性あるいは異極性のインパルス電圧を印加した。

同極性の電圧を印加(①、④項)して生じたトリーの伸び長さは直流前課電々圧を大きくするほど小さくなる傾向を示している。これに対して極性反転トリー(②、③項)の伸び特性は前者と異なり、トリーの伸び長さは直流前課電々圧が大きくなるほど大きくなる傾向を示した。また、極性反転トリーの伸び長さは直流前課電々圧の極性が正極性より負極性の方が大きい。このことは、負極性の針電極から注入された電子による空間電荷効果の方が針電極に正極性の直流電圧を前課電して形成されるそれよりも、極性反転トリーの伸びに対して著しい影響を及ぼしていることを示唆している。

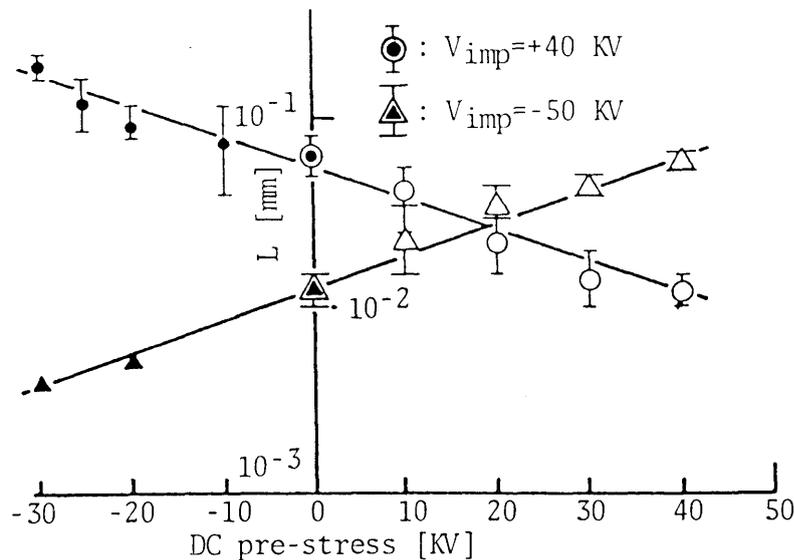
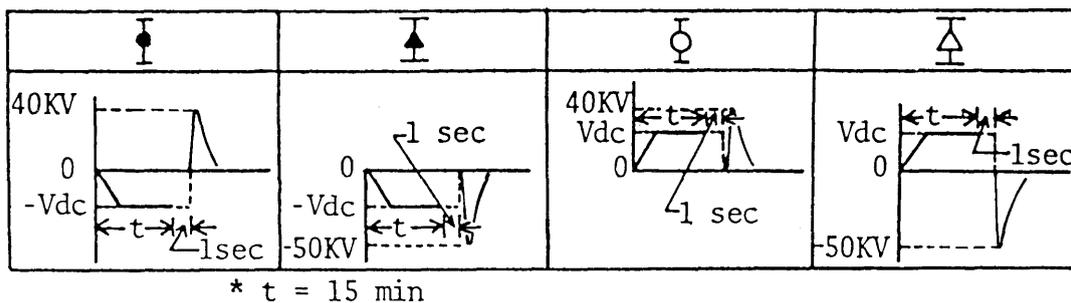


Fig.3-4 Length of tree for dc pre-stress.

[II] 極性反転電圧(インパルス電圧)の大きさと極性反転トリーの伸び長さ

負極性の直流電圧を200V/sの上昇速度で前課電し、 $V_{dc}=-20$ KVに達すると昇圧を停止し、引き続きこの V_{dc} を昇圧過程を含めて15分間印加した。その後、真空スイッチを開極し、 $t_r=1$ 秒の待ち時間を経て、種々の大きさのインパルス電圧を印加して極性反転を行なった。Fig.3-5は極性反転に用いたインパルス電圧の大きさと極性反転トリーの伸び長さの関係を示したものであり、インパルストリーの伸び特性と比較している。

極性反転トリーの伸び長さはインパルストリーのそれより大きく、しかもインパルス電圧に対するトリー伸び長さの増加割合も大きいことから、直流前課電による空間電荷効果がインパルス電圧の増加によって顕著になることが明らかとなった。更に、直流前課電々圧 V_{dc} とインパルス電圧 V_{imp} で極性反転を行なって発生したトリーの伸び長さは、この差電圧($|V_{dc}-V_{imp}|$)の大きさに等しいインパルス電圧のみを単独で印加して得られる、いわゆるインパルストリーの伸び長さにはほぼ等しくなることも明らかとなった。

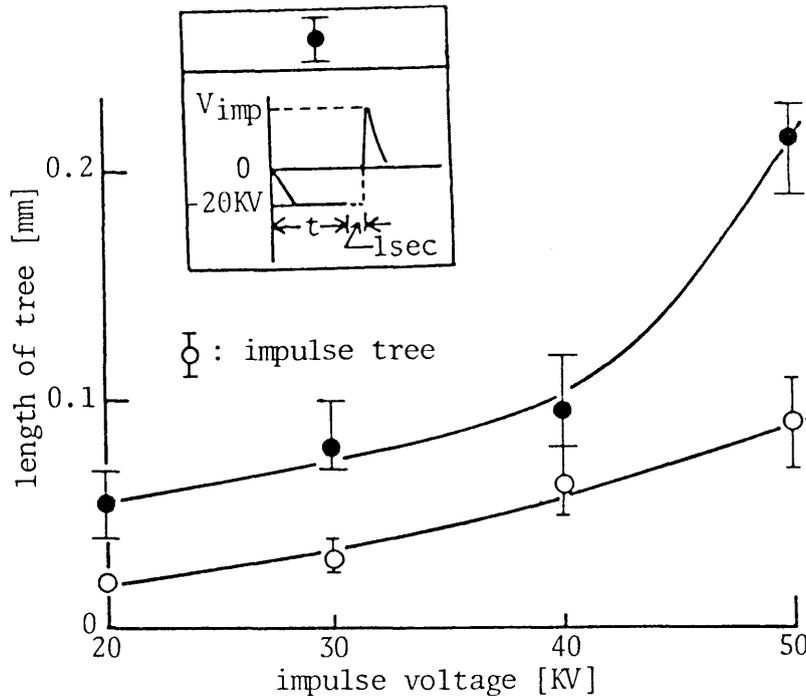


Fig.3-5 Length of tree for impulse voltage.

[Ⅲ] 直流前課電々圧 V_{dc} とインパルス電圧 V_{imp} との差電圧 $V=|V_{dc}-V_{imp}|$ に対するトリー伸び長さ

直流前課電々圧 V_{dc} 及びインパルス電圧 V_{imp} の極性、大きさを種々変化することによって針電極の先端近傍に発生したトリーの伸び長さは著しい変化を示した。Fig.3-4([Ⅰ]項)によれば、直流前課電々圧 V_{dc} の大きさを変化してもインパルス電圧 V_{imp} の大きさが一定であれば、同極性、異極性いずれの場合でも、 V_{dc} に対するトリーの伸び長さは一本の直線上にプロットすることができる。また、Fig.3-5([Ⅱ]項)からは、極性反転トリーの伸び長さが差電圧($|V_{dc}-V_{imp}|$)の大きさに等しいインパルス電圧のみによって生ずるインパルストリーの伸び長さにほぼ等しいことを明らかにした。

これらの結果は、針電極の先端近傍の電界が直流電圧の前課電によって形成された同極性の空間電荷によるポアソン電界と極性反転時のインパルス電圧による外部電界との重畳したものであることを示唆している。いま、[Ⅰ]、[Ⅱ]項の実験結果をもとに直流前課電々圧 V_{dc} とインパルス電圧 V_{imp} との差電圧 $V=|V_{dc}-V_{imp}|$ に注目し、これに対するトリー伸び長さ L の関係を求めるとFig.3-6のようになる。この結果によれば[Ⅰ]、[Ⅱ]項の実験結果はインパルス電圧の

極性をパラメータとした二本の直線で整理することができた。この特性は次の実験式で与えられる。

$$L = k \cdot \exp(nV) \text{ --- (3-1)}$$

ただし、 n 、 k は実験定数である。この特性曲線から概算できる定数 n の値はインパルス電圧の極性に関係なく次式のような一定値が得られた。このことは差電圧 V の変化に対するトリ－伸展の割合がインパルス電圧の極性に関係なく一定であることを示唆している。

$$n \doteq 1.73 \times 10^{-6} \text{ --- (3-2)}$$

また、定数 k の値は、インパルス電圧の極性によって異なり、正極性(k_+)、負

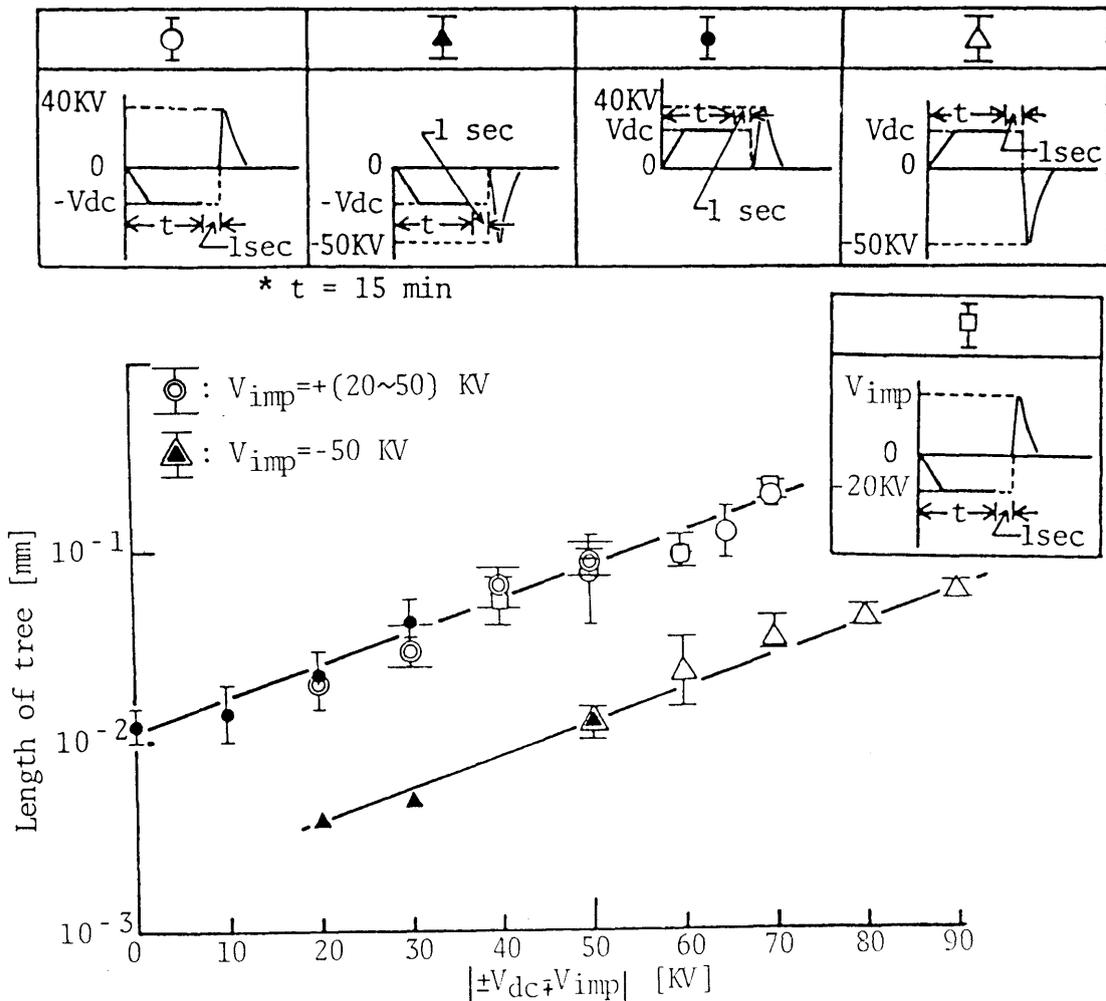


Fig.3-6 Relation between length of tree and differential voltage(|±V_{dc}±V_{imp}|).

極性(k-)においてそれぞれ次の値が得られた。

$$k_+ = 1.15 \times 10^{-2}, \quad k_- = 1.77 \times 10^{-3} \quad \text{--- (3-3)}$$

両者の比(k₊/k₋)から、同一の差電圧 V に対するトリーの伸び長さの極性比を概算するとき、約6.5が得られた。このことは直流電圧が前課電されている試料に同極性あるいは異極性のインパルス電圧を重畳した場合、発生したトリーの伸展はインパルス電圧の極性によって大きく異なることを示しており、即ち正極性のインパルス電圧の重畳によって発生したトリーの伸び長さは負極性のそれより著しく大きく、極性効果が顕著であることを示唆している。

〈3.3.4〉 極性反転トリーの伸び長さに及ぼす温度効果

前章において、短絡トリーの伸び特性が試料温度の影響を著しく受けることを指摘した。

本節では、電極間距離2mmの試料を用い、液体窒素温度(-196°C)から室温の範囲で温度を変化し、極性反転トリーの伸び長さに対する試料温度の効果を調べた。すなわち、直流電圧を200V/sの上昇速度で印加し、規定の電圧V₀=±30KVに達すると昇圧を停止し、引き続きこのV₀を昇圧過程の時間も含めて15分間前課電した。その後、真空スイッチを開極し、t_r=1秒の待ち時間を経て、前課電々圧と異極性のインパルス電圧V_{i.m.p}=±40KVを印加して極性反転を行なった。液体窒素温度におけるトリーイング破壊について小崎ら⁽²⁾が指摘したように、試料と針電極の収縮率の違いにより針電極は試料中にめりこむ現象が見られた。従って、直流電圧は針電極の移動(約150μm進入)が完了してから印加した。

Fig. 3-7は30°C以下の低温領域における極性反転トリー伸び長さの試料温度に対する変化を示したものである。負極性の直流電圧を前課電した場合、極性反転トリーの伸び長さは、液体窒素温度からPEのガラス転移温度 T_g⁽³⁾付近の-30°Cの温度範囲において約0.03mmであり、温度に関係なく一定の伸び長さを示している。しかし、-30°C以上に温度が高くなると極性反転トリーの伸び長さは急激に大きくなる傾向を示した。ここで、直流前課電による空間電荷の効果を一層明らかにするために、極性反転に用いた正極性のインパルス電圧V_{i.m.p}=+40KVのみを印加して生じたインパルストリーの伸び長さの温度特性(○印)を

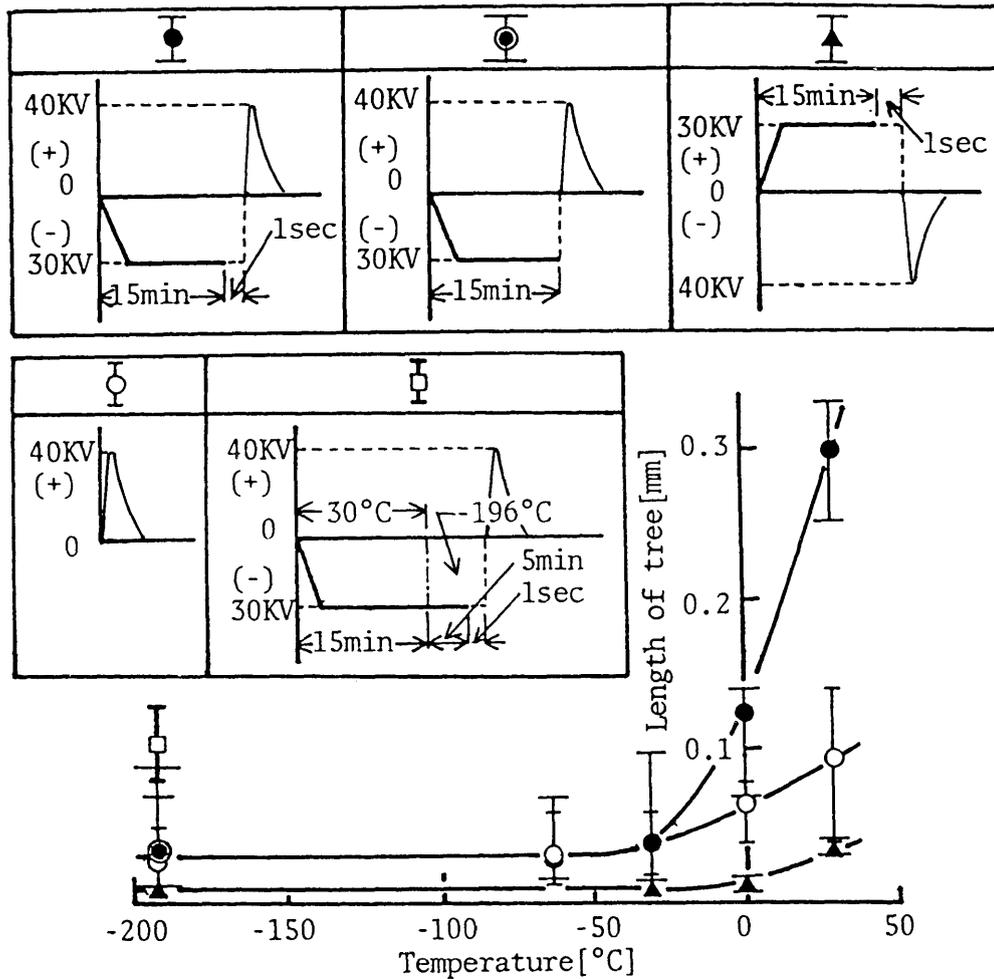


Fig.3-7 Temperature dependence of length of polarity-reversal tree and impulse tree at low temperature.

もプロットして比較してみた。その結果、 -30°C 以下の温度範囲では、極性反転トリーの伸び長さはインパルストリーのそれに等しく、直流前課電による空間電荷の効果は認められなかった。低温領域におけるトリーイング破壊に及ぼす空間電荷の挙動については不明な点が多いが、例えば、清水らの研究によれば、液体窒素温度において、固体中の深いトラップに捕獲されたキャリアはほとんど脱出できず、トリー発生電圧に影響を及ぼす空間電荷は浅いトラップに捕獲されたキャリアであり、その消滅時間は $100\mu\text{s}\sim 10\text{ms}$ 程度であるとの指摘がある⁽⁴⁾。この結果によれば、本実験の結果は待ち時間 $t_r=1$ 秒の影響を受けていることが考えられる。このことを更に検討するために、次の実験を行なった。

まず、室温大気中に置いた試料に負極性の直流電圧 V_0 を15分間(昇圧過程も含む)前課電した後、課電状態のまま試料温度を液体窒素温度まで急冷して

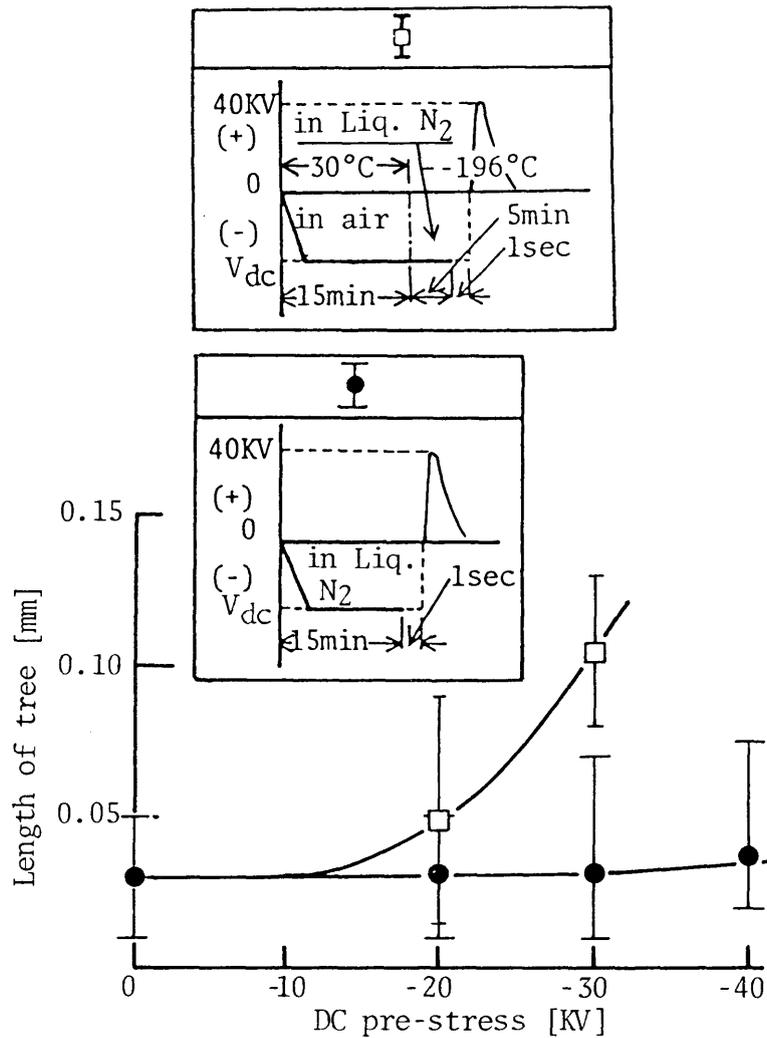


Fig.3-8 Length of tree for dc pre-stress at room temperature and liquid nitrogen temperature.

真空スイッチを開極した。その後、 $t_r=1$ 秒の待ち時間を経て、前課電々圧と異極性のインパルス電圧 $V_{imp}=+40KV$ を印加して極性反転を行なった。このとき、真空スイッチを開極するまでの直流電圧の印加時間は約20分である。Fig.3-8はこの結果を示したものであり、液体窒素温度中で直流電圧の前課電と極性反転を行なって生じた極性反転トリーの伸び長さと比較している。この結果、室温大気中で直流電圧を前課電し、液体窒素温度で極性反転を行なって生じたトリーの伸び長さは V_{dc} の増加とともに大きくなっている。これに対して、液体窒素温度中で直流電圧の前課電と極性反転を行なって生じた極性反転トリーの伸び長さは V_{dc} の増加に関係なく、 $V_{imp}=+40KV$ のみを印加して生じたインパルストリーの伸び長さにはほぼ等しい値となっている。この事実は、室温大気中で直流電圧を前課電することによって深いトラップに捕獲されたキャリアが、液

体窒素温度で極性反転を行なって生じたトリーの伸び長さに影響を及ぼしていることを示唆している。更に、 T_g 以下の低温領域において形成される空間電荷は、固体中の浅いトラップに捕獲されたキャリアによるものと考えられ、このトラップキャリアは短時間で消滅するとすれば、極性反転トリーの伸び長さには影響しないことが示唆される。

しかし、試料温度を -30°C 以上にすると、極性反転トリーの伸び長さはインパルストリーのそれより著しく大きくなり、直流電圧の前課電による空間電荷の効果を示した。この T_g 付近においては、LDPE固有の絶縁破壊強さの温度特性が著しい変化を示し⁽⁶⁾、⁽⁶⁾、また、 T_g を超えるとLDPEの光伝導が急増する⁽⁷⁾、⁽⁸⁾ことなどが報告されており、これらはいずれも凍結されていたミクロブラウン運動の解放や荷電粒子の移動度 $\mu(T)$ に関係すると指摘している。また、前章では負の空間電荷に関連するトリーの伸び長さが、基本的には負極性の針電極から注入された電子の移動した距離 $\omega = \mu \times \tau \times E$ (飛程)に関係し、空間電荷の分布は蓄積電荷のデトラップやリトラップなどによって変化することを指摘した。従って、ガラス転移温度付近における極性反転トリー伸び長さの変化は、 T_g 以上に温度が上昇することによってミクロブラウン運動が活発となり、 μ の増大やデトラップが促進されて電子の移動が容易となることに関連することが考えられる。これに対して正極性の直流電圧を前課電して生じた極性反転トリー伸び長さの温度特性も前者と同様に T_g 付近で著しく変化する特性となっている。また、この極性反転トリー伸び長さは、液体窒素温度においては前者の約1/6、 0°C では約1/13と著しく小さい伸びになっている。

〈3.3.5〉 極性反転トリーに及ぼす空間電荷効果の消滅時間と 正の空間電荷形成に関する一考察

前節までの実験結果によれば、極性反転トリーの伸び長さは空間電荷の影響を著しく受けることが明らかとなった。従って、固体中に形成されている空間電荷の消滅は、極性反転トリーの伸び長さに関連すると思われる。このような観点から、次のような方法で実験を行ない、直流電圧の前課電によって形成された空間電荷の消滅時間について検討した。すなわち、直流電圧を 200V/s の上昇速度で印加し、規定の電圧 $V_{0.} = \pm 30\text{KV}$ に達すると昇圧を停止し、引き続きこの $V_{0.}$ を昇圧過程の時間も含めて15分間前課電した。その後、真空スイッチを開極し、待ち時間 t_r を経て、前課電々圧と異極性のインパルス電圧($V_{imp} = -50$

KV、 $V_{imp}=+40KV$)によって極性反転を行ない、このとき発生したトリーの伸び長さを測定した。

Fig. 3-9は、試料温度 $30^{\circ}C$ において、待ち時間 t_r に対する極性反転トリーの伸び長さの変化を示したものである。負極性の直流電圧を前課電した場合、極性反転トリーの伸び長さは $t_r \leq 3$ 分まではほとんど変化がなく、一定の伸びを示した。しかし、待ち時間 t_r が3分以上に長くなると、トリーの伸び長さは t_r の増加とともに指数関数的に小さくなる傾向を示した。このような特性の変化は、負極性の針電極から注入された電子によって形成された空間電荷が、直流電圧を試料から取り除いた後も約3分位までは変化のないことを示唆している。しかし、それ以上の待ち時間になると空間電荷の形成位置はデトラップやリトラップなどを生じながら徐々に変化していくものと思われる。いま、待ち時間が3分以降の特性曲線を延長し、極性反転に用いたインパルス電圧 $+40KV$ のみを印加して求めたインパルストリーの伸び長さをこの曲線上に外挿し、空間電荷の極性反転トリーの伸び長さに影響を及ぼす待ち時間の限界 t_{r0} を求めてみる。その結果、 t_{r0} の値として約50分が得られた。この値は極性反転トリーの伸び長さに影響を及ぼす空間電荷効果の消滅時間として評価することができ

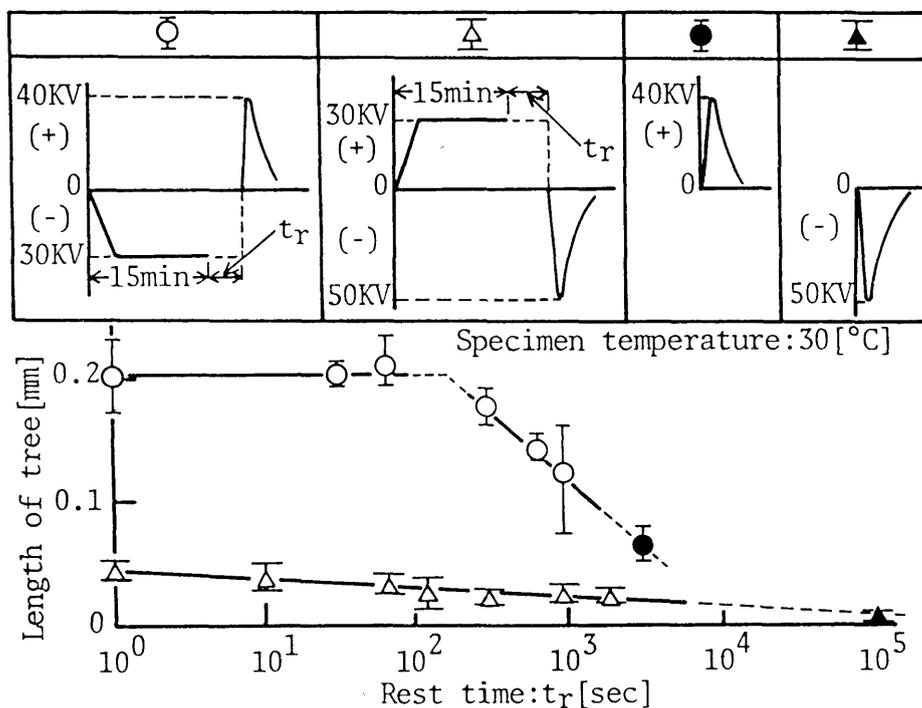


Fig.3-9 Relation between length of polarity-reversal tree and rest time between application of dc and impulse voltage.

る。このような空間電荷効果の消滅時間について、A. Bradwellらは凹形電極系のPE試料に直流電圧を前課電し、室温における絶縁破壊強さに及ぼす空間電荷の消滅時間が 10^{-2} 秒程度であることを指摘している⁽⁹⁾。また、吉村らはトリ-発生電圧に及ぼす負の空間電荷の消滅時間が直流前課電々圧の増加とともに大きくなり、数10秒から4000秒の範囲であることを報告している⁽¹⁰⁾。これらの消滅時間と比較するとき、不平等電界で形成された負の空間電荷の消滅時間は平等電界で形成された負の空間電荷のそれより著しく長いことがわかる。このことは、針電極から注入された電子が固体中の深いキャリア・トラップに捕獲されていることを暗示している。

これに対して正極性の直流電圧を前課電した場合、極性反転トリ-の伸び長さは待ち時間の増加とともに徐々に小さくなる傾向を示している。前者と同様に、この特性曲線を延長し、この曲線上にインパルストリ-の伸び長さ($V_{imp} = -50KV$)を外挿するとき、正の空間電荷の消滅時間として $t_{r.} \approx 27$ 時間が得られた。この値は、吉村らがトリ-発生電圧に及ぼす正の空間電荷の消滅時間として評価した約 10^4 秒⁽¹⁰⁾とほぼ一致している。

正極性の直流電圧によって形成される空間電荷の蓄積過程について定説は無いが、一般に次のようなものが考えられている。

- (1) 電極からのホールの注入^{(11)~(14)}。
- (2) イオン化されたドナー^{(15)、(16)}。
- (3) 電子が固体中の伝導帯を経て電極へ抽出される際、衝突電離を行ない、このとき生じた正イオン⁽¹⁷⁾。

従って、正の空間電荷の蓄積過程を明確にモデル化することは容易でないが、いま、極性反転トリ-の伸び長さに及ぼす空間電荷の消滅時間が極めて長いことに注目すると、次のことが考えられる。固体中の自由電子は針電極先端近傍の高電界によって抽出される際、衝突電離を起こし、主鎖あるいは側鎖に直結した正イオンが生ずるとすれば、それは移動しにくいいため固体中に長く蓄積されることが考えられる。このように考えると、正の空間電荷の消滅時間が極めて長いことは定性的に理解できる。

§ 3.4 結 言

針電極を挿入した低密度ポリエチレンに直流電圧を前課電した後、異極性のインパルス電圧によって極性反転を行なった。このとき、針電極の先端近傍に

はトリーが発生し、この極性反転トリーの伸び長さに及ぼす諸特性について調べた。また、その結果から極性反転トリーに及ぼす空間電荷の効果について検討した。実験結果を要約すると次のようである。

(1) 極性反転トリーの伸び長さは直流前課電々圧の上昇速度が遅くなるほど大きくなり、トリーの伸び長さに及ぼす空間電荷の形成には短時間効果のあることが明らかとなった。

(2) 極性反転トリーの伸び長さに及ぼす空間電荷の分布には課電時間効果(長時間効果)のあることが明らかとなった。正極性の直流電圧を前課電した場合、極性反転トリーの伸び長さは約10分までは課電時間と共にわずかながら大きくなっている。これに対して負極性の直流電圧を前課電した場合には、約15分の課電時間までトリーの伸び長さは大きくなるが、それ以上の課電時間になると極性反転トリーの伸び長さは飽和する傾向を示す。

(3) 直流前課電々圧 V_{dc} とインパルス電圧 V_{imp} との差電圧 $V=|V_{dc}-V_{imp}|$ に対するトリーの伸び長さ L の関係は、 $L=k \cdot \exp(nV)$ の実験式で与えられた。

(4) 極性反転トリーの伸び長さに及ぼす空間電荷の分布は試料温度によって著しく変化することが明らかとなった。即ち、空間電荷の形成はLDPEのガラス転移温度と密接に関係しており、凍結されていたミクロブラウン運動や荷電粒子の移動度 $\mu(T)$ に関係することを明らかにした。

(5) 極性反転トリーの伸び長さに及ぼす待ち時間の効果から、直流電圧の前課電によって形成された空間電荷の消滅時間を評価した。その結果、正の空間電荷の消滅時間は約27時間、負の空間電荷のそれは約50分と評価できた。

以上の結果、直流電圧の前課電によって固体中に蓄積される空間電荷の形成過程として、針電極が負極性の場合には電極からの電子の注入を、針電極を正極性とした場合には固体中の自由電子が抽出される際の衝突電離に伴う主鎖あるいは側鎖に直結した正イオンの形成を考えた。

第 3 章の参考文献

- (1)例えば、富山：電学誌、93、863(1973)
- (2)小崎、香月、清水、堀井：電学論 A、95、292(1975)
- (3)G. T. Davis & R. K. Eby : J. Appl. Phys.、44、4274(1973)
- (4)清水、勝川、小崎、堀井：電学論 A、98、279(1978)
- (5)W. G. Oakes : Proc. Instn Elect. Engrs、95、36(1948)
- (6)長尾、沢、家田：電学論 A、96、605(1976)
- (7)高井：博士論文「高分子絶縁材料における光電導現象に関する研究」
(1976)
- (8)天川、吉田、森内、犬石：電学誌、84、129(1964)
- (9)A. Bradwell, R. Cooper & B. Valow : Proc. Instn Elect. Engrs、118、
247(1971)
- (10)吉村、佐藤、西田、能登：電学論 A、98、223(1978)
- (11)田中：電中研技一報告、NO.74079(1975)
- (12)Y. Takai, K. Ishii, T. Mizutani, & M. Ieda : J. Phys. D、12、601(1979)
- (13)清水、小崎、堀井：電学論 A、97、6(1977)
- (14)D. B. Watson & W. Heyes : J. Phys. D、4、818(1971)
- (15)木樽、鮎沢、高橋、矢作：電学論 A、92、405(1972)
- (16)T. Tanaka, & Y. Inuishi : Japan J. Appl. Phys.、6、1371(1967)
- (17)C. Paracchini : Phys. Rev.、B4、2342(1971)

第4章 不平等電界における低密度ポリエチレンの熱刺激電流と

これによる空間電荷の評価

§ 4.1 緒 言

絶縁体中に形成された空間電荷は固体の内部電界を変歪し、材料の絶縁性能に大きな影響を及ぼす。第2、3章では低密度ポリエチレンの直流トリートメント破壊(短絡トリートメント、極性反転トリートメント)について調べており、それらが空間電荷の影響を著しく受けることを明らかにした。従って、この空間電荷の効果は高分子材料の直流絶縁性能に対して大きな影響を及ぼすため解決しなければならない重要な課題の一つであり、定量的な検討が望まれている。

最近、絶縁体中のキャリアの振る舞いを探る新しい測定技術として熱刺激測定が注目され、広く利用されている。この測定法は低温で不平衡状態のまま凍結したキャリアを昇温とともに平衡状態に移行し、その過程でキャリアに関する様々な情報を得るものである。これを解析する具体的な方法には熱刺激電流(Thermally Stimulated Current: TSC)^{(1)、(2)}、熱発光(Thermo-luminescence: TL)^{(3)、(4)}、熱刺激表面電位(Thermally Stimulated Surface Potential: TSSP)^{(5)、(6)}などの解析法がある。これらの解析には、一般にフィルム状の試料が用いられ、平等電界下で測定が行なわれている。しかし、実用の機器絶縁のように絶縁層が比較的肉厚で、不平等性の著しい電界下における熱刺激測定の研究はほとんど行なわれていない。

このような観点から、本章では直流トリートメント破壊(短絡トリートメント、極性反転トリートメント)に及ぼす空間電荷の影響を一層明確にする目的で、針電極を挿入した低密度ポリエチレンを用い、印加電圧の極性と大きさ、電圧印加時間及び試料温度などを変化して電荷注入を行ない、昇温過程で熱刺激電流の測定を行なった。そして、不平等電界下の空間電荷に関連したキャリアの種類、キャリア・トラップの深さ、電荷注入に必要な電界しきい値などについて検討した。

§ 4.2 試料及び実験方法

< 4.2.1 > 試料と電極系

試料には低密度ポリエチレンLDPE-A(三菱油化:ZF-36)、LDPE-B(日本ユニカー

:NUC-9025)を用いた(断わらないかぎりLDPE-Aを使用)。試料形状と電極系は、Fig. 4-1に示すように前章のものと全く同一であり、電極間距離は2mmとした。

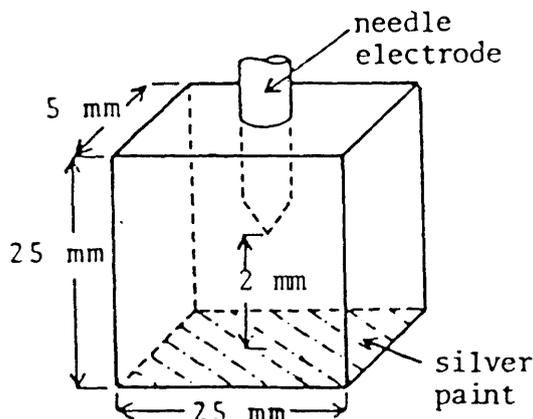


Fig.4-1 Electrode arrangement of specimen.

〈 4.2.2 〉 実験方法

Fig. 4-2に示すように試料をシリコン油中に浸せきし、針電極を挿入した試料面は平板のガード電極に固定した。また、針電極の末端はガード電極の中心に設けた中空の金属パイプのガイドを通り、金属パイプケーブル(タケダ理研:IR-47)に接続され、振動容量型微小電流電位計(タケダ理研:IR-84M)を経由して接地されている。一方、銀ペイントを塗布した試料面は直流電源に接続されている平板電極で固定した。そして、次の方法で試料中への電荷注入と熱刺激電流(TSC)の測定を行なった。

まず、試料の電極間は短絡状態としたまま、試料温度を 80°C まで昇温して熱処理を行なった。次に、試料の温度を規定の値(形成温度: T_f)に保った後、平板電極に正極性あるいは負極性の直流電圧を 200V/s の上昇速度で印加した。この電圧がある規定の値(形成電圧: $\pm V_f$;以降、 V_f の極性は針電極の極性で表示する)に達すると昇圧を停止し、引き続きこの V_f を昇圧過程を含めて規定の時間(形成時間: t_f)印加した。その後、 V_f を印加した状態でシリコン油中に液体窒素を注入し、試料温度を T_f から 20°C まで急冷して V_f を取り除いた。この急冷に要した時間は T_f によって(3~5)分の範囲に変化している。この場合、試料温度の検出には、Fig. 4-2に示すように試料とほぼ同じ位置に配置した、針電極のかわりに熱電対を埋め込んだ板状ポリエチレンを用いて行ない、できる

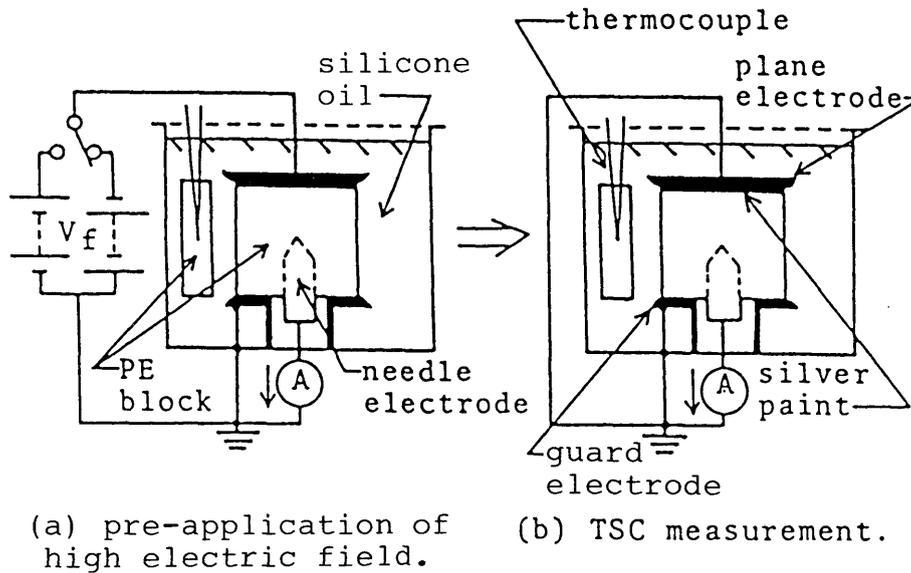


Fig.4-2 Circuit for measuring TSC.

だけ試料中の針電極先端近傍の温度を測定することに努めた。また、 V_f を取り除いて直ちに電極間を短絡するとトリ-の生ずる恐れがあるため、電圧がほぼ零に低下したのを確認してから電極間を短絡した。このとき、振動容量型微小電流電位計には V_f 印加のときとは逆向きの放電々流が流れる。この放電々流は急速に減衰し、その値が 10^{-11} Aオーダでほぼ一定値に達したところで再び試料を $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、加熱した。そして、このとき流れるTSCを測定した。更に、試料の電極間に V_f に比べて極めて小さい電圧(コレクティング電圧)を印加し、このとき流れるTSCについても併せて測定した。Fig.4-3は以上の測定手順の概要を示したものである。

他方、部分的な温度領域において加熱と冷却を繰り返す行なう、いわゆるパーシャル・ヒーティング(partial heating)法^{(7),(8)}によるTSCの測定も行った。

§ 4.3 トラップされた電子によるTSCの理論

TSCは種々の原因で生ずるものと考えられるが、主要なものとして、トラップされた電子(または正孔)の伝導帯への熱励起によるものと双極子の脱分極によるものとのどが考えられるが、それらの挙動によってTSCを次の二つに大別することができる。

- (1)トラップ・キャリアによるTSC。 (2)双極子によるTSC

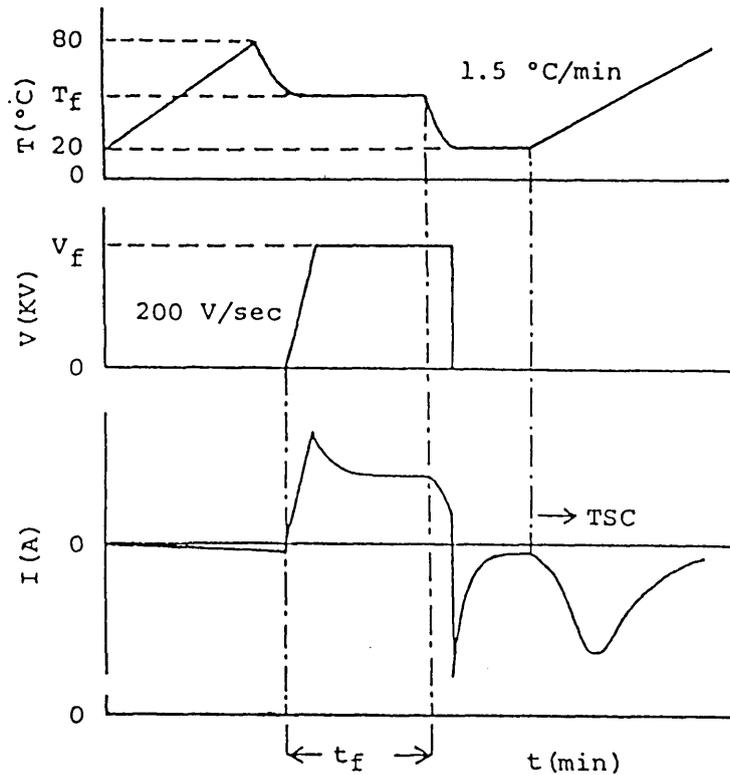


Fig.4-3 Procedure for measuring TSC.

この節では、実験結果を検討するために用いたトラップ・キャリアに起因するTSCの理論について述べる。

ポリエチレンなどの高分子絶縁材料には多くのキャリア・トラップが存在するため、電界によるキャリア注入^{(9)~(11)}、放射線などの照射による励起^{(12)~(15)}、コロナ帯電⁽⁷⁾などによって生じたキャリアはこれらのキャリア・トラップに捕獲される。この捕獲されたキャリアは昇温によって励起され、電極に向かって移動するときTSCとして観測される。

いま、キャリアを電子と考え、Fig.4-4に示すように伝導帯の底から E_t の深さに密度 N_t のキャリア・トラップが存在すると仮定する。伝導電子密度を n_c 、トラップ電子密度を n_t とすれば次の関係が成立する。

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t N_c S v \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) + n_c (N_t - n_t) S v \quad \text{--- (4-1)}$$

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{n_c}{\tau} - \frac{dn_t}{dt} \quad \text{--- (4-2)}$$

ただし、 N_c は伝導帯の有効状態密度、 S はトラップの伝導電子に対する捕獲断

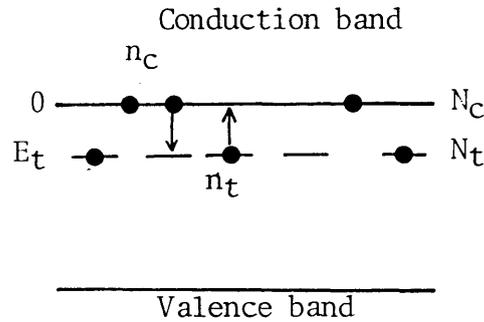


Fig.4-4 Trap-model for polymers.

面積、 v は伝導電子の熱速度、 τ は伝導電子の再結合寿命、 T は絶対温度、 k はボルツマン定数である。

$t=0$ におけるトラップ電子密度が n_{t0} である初期条件で上式を解き、伝導電子密度 n_c を求めれば次のように近似できる。

(1) **slow retrapping** [$(N_t - n_t)Sv \ll 1/\tau$]の近似⁽¹⁰⁾

この近似は、初めに n_{t0} の電子がキャリア・トラップに捕獲されており、これが熱的に励起された後キャリア・トラップにリトラップされることなくほとんどが再結合する場合である。このときの伝導電子密度 n_c は次式で表わされる。

$$n_c = n_{t0} \tau N_c S v \cdot \exp \left\{ - \frac{E_t}{kT} - \frac{N_c S v}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{E_t}{kT} \right) dT \right\} \quad (4-3)$$

ただし、 β は昇温速度($dT/dt = \text{一定}$)、 T_0 は昇温開始温度、 $T = T_0 + \beta t$ である。

(2) **fast retrapping** [$(N_t - n_t)Sv \gg 1/\tau$]の近似⁽¹⁰⁾

この場合は前者と逆にリトラップされやすい場合である。このときの伝導電子はキャリア・トラップと熱平衡の状態にあると考えられ、密度 n_c は次式で表わされる。

$$n_c = n_{t0} \left(\frac{N_c}{N_t} \right) \cdot \exp \left\{ - \frac{E_t}{kT} - \frac{N_c}{N_t \tau \beta} \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{E_t}{kT} \right) dT \right\} \quad (4-4)$$

以上の近似に対応するTSCは、いずれも次式から求めることができる。

$$J(T) = en_e v = en_e \mu E \text{ --- (4-5)}$$

ただし、 e は電子の電荷量、 μ は伝導電子の移動度、 E は昇温時の印加電界である。この結果はキャリア・トラップに関する様々な情報を含んでおり、主なものを次に示す。

① キャリヤ・トラップのエネルギー深さ： E_t

一般には initial rise 法⁽¹⁷⁾がよく用いられる。(4-2)、(4-3)式に示すように、昇温初期では右式の積分項はまだ十分小さい値であるため、この項を無視するものであり、その結果を(4-5)式に代入するとTSCは

$$J(T) \propto \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \text{ --- (4-6)}$$

となる。従って、TSCの低温側の立ち上がり部分を $\ln J(T)$ 対 $1/T$ のアレニウス・プロットで表わすとき直線となり、その傾きからキャリア・トラップのエネルギー深さ E_t が求まる。この方法は E_t が分布している場合でも有効であり、昇温及び降温を一定の温度間隔で繰り返すパーシャル・ヒーティング法^{(7)、(11)}によってその分布が求まる。

② 全トラップ電荷量： Q_T

絶縁体中にキャリアが捕獲されている場合、昇温することによって外部回路を流れる全電荷量は必ずしも絶縁体中のキャリア・トラップに捕獲されている全電荷量に等しくならない。すなわち、Fig. 4-5のように捕獲されたキャリアが存在する場合、zero field plane^{(18)、(19)}が点 x_0^* に発生し、内部電界が零となる点 x_0^* より左側で解放されたキャリアは全て内部電界によって電極Aへ移動し、右側で解放されたキャリアは電極Bへ移動する。従って、観測される電流は極めて小さく⁽⁷⁾、外部回路に流れる正味の電荷量はこれらの差となり、キャリア・トラップに捕獲された全電荷量に等しくならない。しかし、昇温過程でコレクティング電圧 V_c が印加されると、内部電界が零の点は $x_0^*(V_c=0)$ から x^* へ移動し、更に、この x^* の位置が試料外に出るようなコレクティング電圧 V_c を印加した場合には外部回路に流れる全電荷量はコレクティング電圧に依存しなくなる。このときの電荷量は、短絡時に固体内空間電荷によって電極Aまたは電極Bに誘起される電荷量の和に等しい。キャリア・トラップに捕獲さ

れている電荷密度を $\rho(x)$ とすると、電極A及びBに誘起される電荷量はそれぞれ次式のようになる。

$$Q_A = -S \int_0^d \frac{d-x}{d} \rho(x) dx$$

$$Q_B = -S \int_0^d \frac{x}{d} \rho(x) dx$$

----- (4-7)

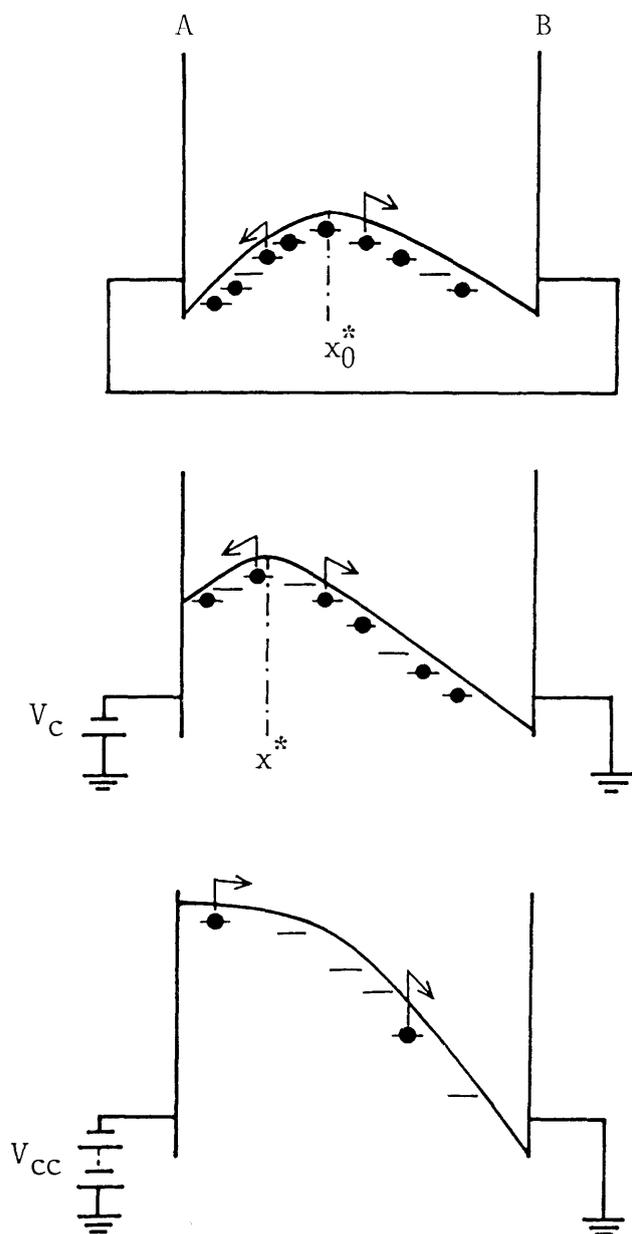


Fig.4-5 Change of electrical potential in insulator due to the collecting potential V_c and V_{cc} .

ただし、 S は電極の面積、 d は電極間距離である。したがって、全トラップ電荷量(Q_T)は次式で与えられる。

$$Q_T = S \int_0^d \rho(x) dx = -(Q_A + Q_B) \quad (4-8)$$

以上のことから、コレクティング電圧 V_c を印加したさいに解放される電荷量 Q_A と Q_B を別々に測定し、これら両者を加えあわせることによって全トラップ電荷量 Q_T が求まる。

(3) ISC測定の不平等電界への応用

トリーイング破壊試験に用いられている針対平板電極系試料に直流電圧を印加した場合、針電極先端近傍の高電界部分に、局所的な空間電荷の形成が生ずる。いま、針電極に負極性の直流電圧($-V_r$)を印加し、針電極先端近傍に形成された負の空間電荷によるISCを測定するとき、ISC測定の各段階における試料内部の負電荷に対する電位分布と外部回路に流れるISCの概要を示すとFig. 4-6のようになる。まず、負極性の直流電圧($-V_r$)を印加して試料内に電荷を注入した後、そのまま急冷すると注入トラップ電子によって空間電荷分布は図(a)のように針電極先端近傍に形成される。次に、低温状態で両電極間を短絡すると図(b)に示すように、針電極と平板電極にそれぞれ $+Q_a$ 、 $+Q_b$ が誘起される。

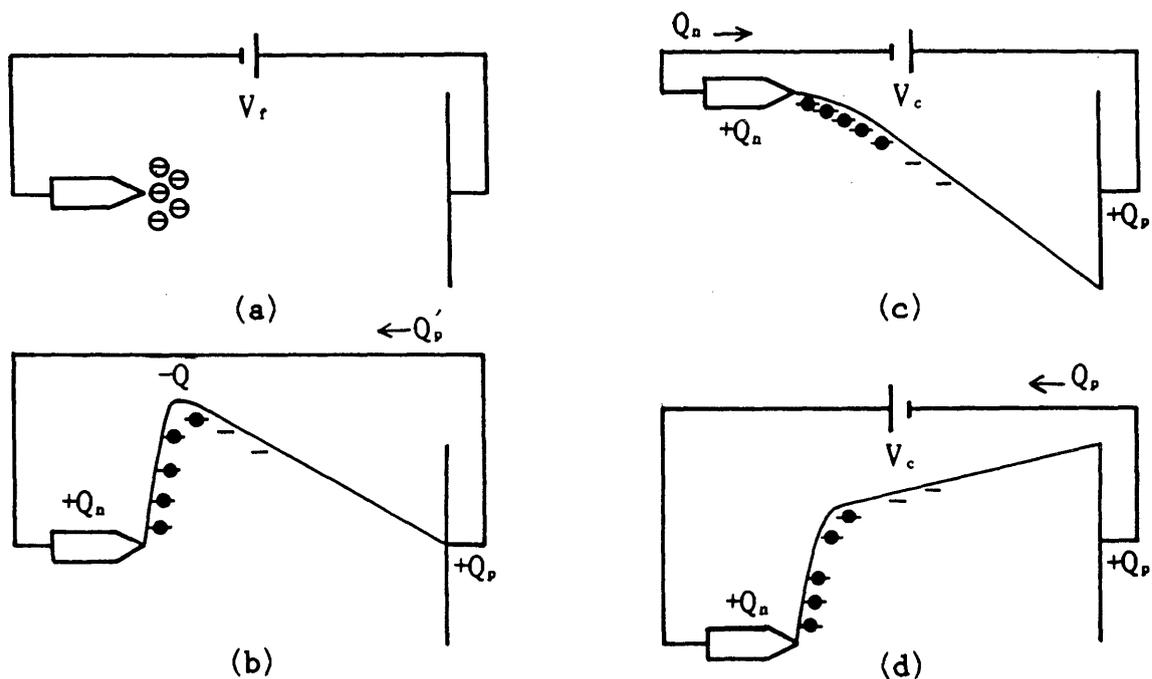


Fig.4-6 Potential distributions in specimen corresponding to each stage in measurements of the injected charges at non-uniform field.

そして、この短絡状態で昇温すれば励起されたトラップ電荷は針電極に流れて $+Q_0$ と中和し、外部回路には $+Q_0$ の一部 $+Q'_0$ が TSC として測定される。更に、図(c)のようにコレクティング電圧 V_c ($V_c \ll V_f$) を印加し、図のように電界が一方向に向けば、昇温過程で空間電荷 $-Q$ は平板電極方向に移動して $+Q_0$ と中和し、外部回路には $+Q_0$ による TSC が測定される。逆に図(d)のように針電極に正極性のコレクティング電圧 V_c ($V_c \ll V_f$) を印加すると $+Q_0$ による TSC が測定される。この結果、針電極先端近傍に形成された全トラップ電荷量 Q_T は、前述の(4-8)式と同様に、 $Q_T = -(Q_0 + Q'_0)$ から求まる。

§ 4.4 実験結果及び検討

< 4.4.1 > TSCピークに及ぼす形成時間の効果

Fig. 4-7は形成電圧 $V_f = -20\text{KV}$ (針電極：負極性)、形成温度 $T_f = 50^\circ\text{C}$ において、形成時間 t_f をパラメータとして電荷注入した LDPE-A 試料の TSC 曲線である。すなわち、試料温度を上昇していくと熱的解放に伴う TSC は次第に大きくなり、約 50°C 付近で極大の値 (TSC ピーク I_m) を示している。更に、試料温度を高くすると、TSC は逆に小さくなり、全体として典型的な山形を示す曲線となっている。形成時間 t_f を変化しても TSC 曲線の形はほとんど変わらず、約 50°C 付近に生じた TSC ピーク I_m の値は t_f の増加によってわずかに大きくなる傾向を示している。

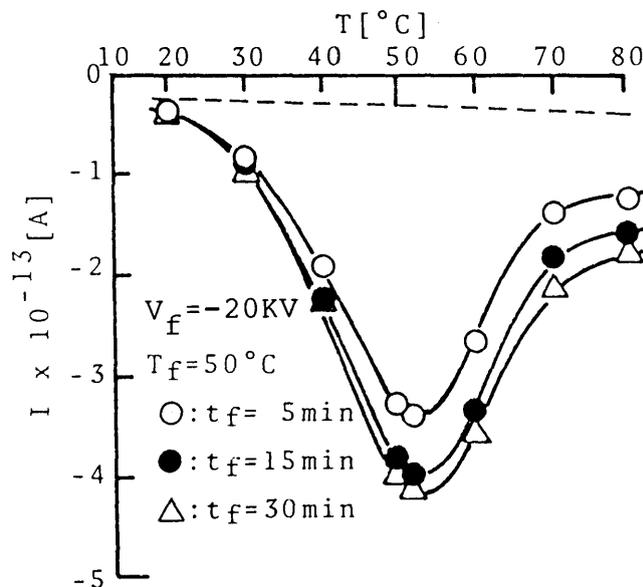


Fig.4-7 Dependence of TSC curves on the forming time.

Fig. 4-8は形成温度 T_f をパラメータにとり、形成時間 t_f に対するISCピーク I_m の変化を示したものである。前述のように、形成時間 t_f に対するISCピーク I_m の変化割合は次第に小さくなり、飽和する傾向を示している。この場合、高い形成温度 T_f で電荷注入した試料ほどISCピーク I_m は短い形成時間で飽和に至る傾向を示した。この飽和に至る時間が双極子の緩和時間として評価されている値⁽²⁰⁾に比べて非常に大きいことに着目するとき、このISCは注入キャリアのトラップに起因することを示唆している。

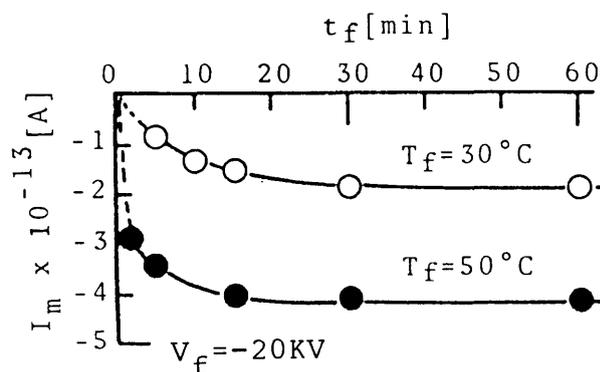


Fig.4-8 Relation between the forming time and TSC peaks.

このとき、ISCで解放される電荷量 Q_{TSC} は、§ 4.3-(3)から明らかのように見掛けの空間電荷量ではあるが、山形のISC曲線と $V_f=0$ の状態の試料を熱的解放に伴って流れる電流(Fig. 4-7の破線)とで取り囲まれる面積から概算できる。Fig. 4-9はFig. 4-7のISC曲線から求めた電荷量 Q_{TSC} のISCピーク I_m に対する変化であり、比例関係を示している。従って、Fig. 4-8の特性は試料中に蓄積される電荷量が形成時間 t_f と共に増加し、定常的な電荷蓄積に至るには長時間を要する時間効果のあることを示唆している。このことは、前章の直流トリートメント破壊の時間効果(短時間、長時間効果)をよく説明している。

< 4.4.2 > TSCピークに及ぼす形成電圧の効果と電荷蓄積に要する電界しきい値

形成温度 T_f 、形成時間 t_f をそれぞれ一定とし、形成電圧 V_f のみを変化して得られたISCも約 50°C 付近にピークをもつ曲線となる。

この場合、ISCピーク I_m の値は V_f に対してほぼ直線的に大きくなる傾向を示

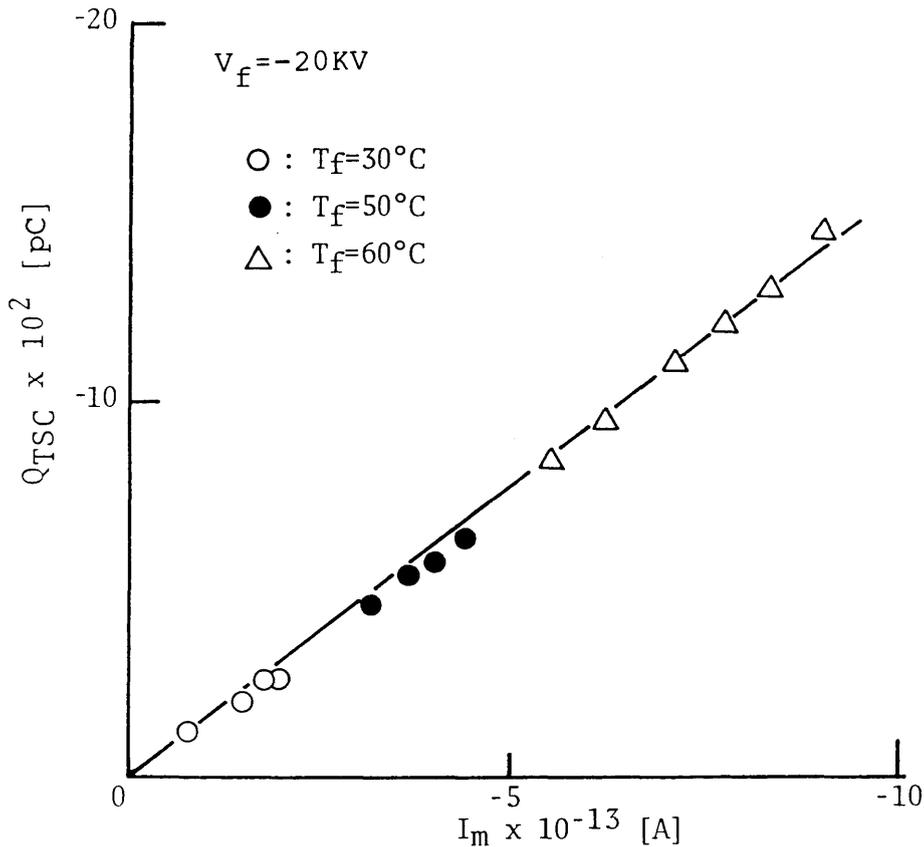


Fig.4-9 Relation between TSC peaks and Q_{TSC} .

した。Fig. 4-10は形成温度 $T_f=50^\circ\text{C}$ 、形成時間 $t_f=15$ 分におけるこれらの関係を示した一例であり、試料の電極間距離をパラメータとしている。図から明らかなように、TSCピーク I_m の値は、形成電圧 V_f の値が同じ大きさでも針電極の極性によって異なっている。すなわち、 $+V_f$ (針電極：正極性)で電荷注入を行なった試料のTSCピーク I_m の値は $-V_f$ (針電極：負極性)で電荷注入を行なった試料のそれより大きな値となっている。更に、この直線を延長しても座標原点に帰着せず、正負両極性とも横軸である形成電圧軸上の同じ電圧値において交差している。

また、電極間距離 d を2mm、5mm、10mmと大きくすると、同じ形成電圧で評価されるTSCピーク I_m の値は小さくなり、これに対応するTSCピーク I_m の極性比($+I_m/-I_m$)は大きくなる。一方、直線が横軸と交差する電圧を V_{i_0} とすれば、この V_{i_0} の値は電極間距離 d の増大に従って7.8KV、8.5KV、9.5KVと大きくなっている。

天川らはフィルム状のポリエチレン試料を用いてTSCを測定し、その V_f-I_m 特性から、この直線が横軸と交差する電圧値 V_{i_0} を求めている。そして、この値から固体内に電荷蓄積を行なうために必要な電界しきい値を約0.7MV/cmと概算

し、このような比較的高い電界下では、電極からの電荷注入が起こることはほぼ間違いないことを指摘している⁽⁹⁾。

同じような観点から、本実験条件(不平等電界)における電荷蓄積に必要な電界しきい値 E_{th} を次式から概算した。

$$E_{th} = \frac{2V_{th}}{2.3r \cdot \log(1+4d/r)} \quad \text{--- (4-9)}$$

ただし、 r は針電極の先端曲率半径、 d は電極間距離である。その結果、電極間距離の大きさに関係なく、いずれも電界しきい値 E_{th} として約2.4MV/cmが得られた。この値は、直流トリーの発生に及ぼす空間電荷の形成電界として十分な値と考えられる。

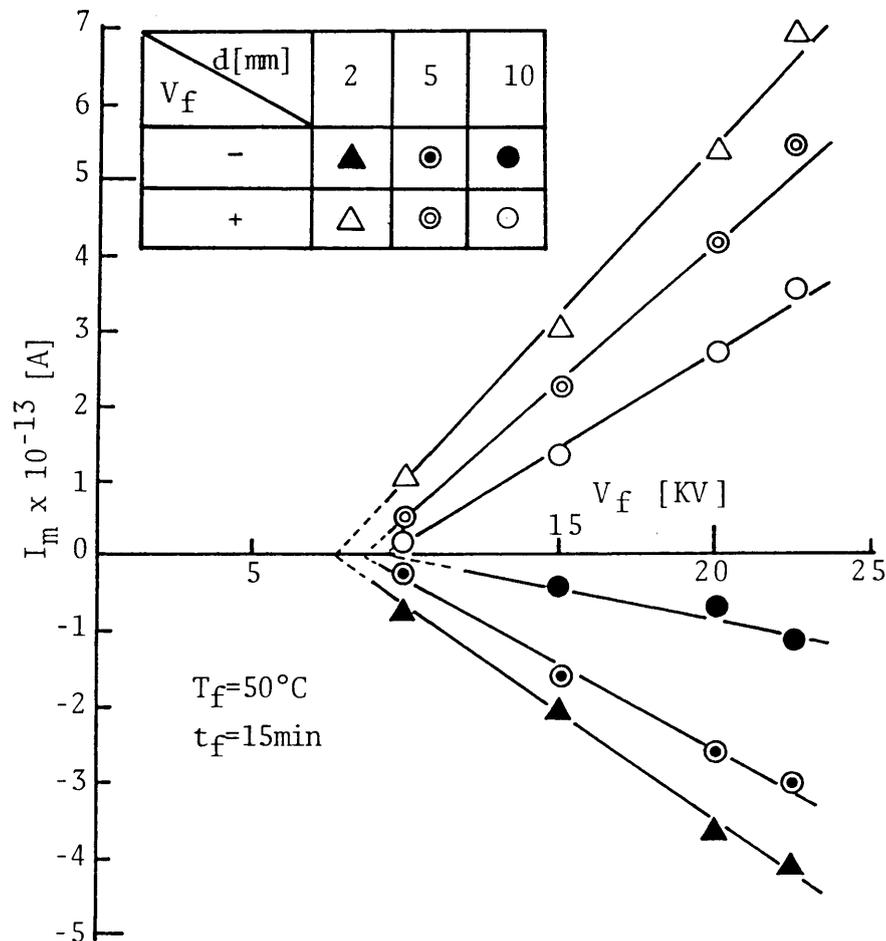


Fig.4-10 Relation between forming voltage and TSC peaks.

〈4.4.3〉 TSCピークに及ぼす形成温度の効果

形成電圧 $V_f = \pm 20\text{KV}$ 、形成時間 $t_f = 15\text{分}$ と一定にとり、形成温度 T_f のみを変化して電荷注入した試料のTSCを測定し、 50°C 付近に現れたTSCピーク I_m を形成温度 T_f との関係で求めた。Fig. 4-11はその結果である。

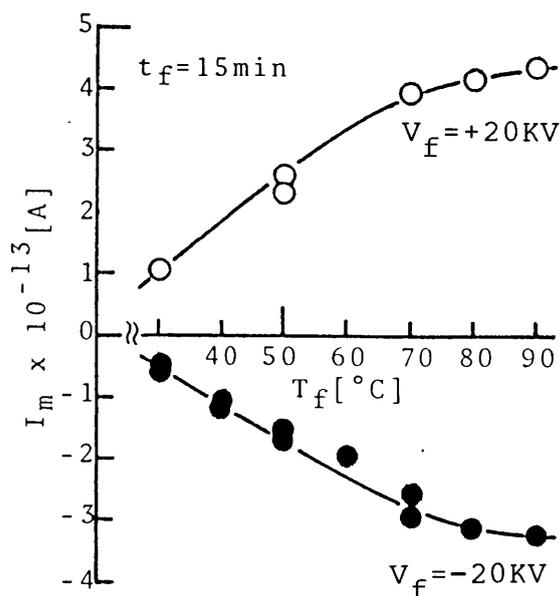


Fig.4-11 Relation between forming temperature and TSC peaks.

形成温度 T_f が 70°C より低い場合、TSCピーク I_m の値は T_f に対して直線的に大きくなっているが、 T_f が 70°C 以上になるとTSCピーク I_m の増加割合は小さくなり、 T_f - I_m 特性は飽和する傾向を示した。

また、針電極の極性を変えても同じような特性を示すが、同じ形成温度に対するTSCピーク I_m の値は針電極を正極性とした方が負極性の場合より大きく、極性比($+I_m/-I_m$)として約1.5を得た。この結果は短絡トリー(第2章)、極性反転トリー(第3章)の伸び長さに及ぼす空間電荷効果とは一致していない。このことについては後節(〈4.4.5〉節)のコレクティング電圧特性で検討を行なっている。

〈4.4.4〉 TSCに及ぼす針電極材質の効果

第2章において、特に針電極が負極性の場合における短絡トリーの伸び長さが、仕事関数の小さい針電極ほど大きくなることを明らかにした。

本節ではTSCに及ぼす針電極材質の効果を調べるために、針電極の先端曲率

半径を $5\mu\text{m}$ に研磨した 3 種類の針電極 [3号木綿針 (Fe)、 $0.9\text{mm}\Phi$ の白金 (Pt) と金 (Au)] を用いた。これらの針電極を挿入した低密度ポリエチレン試料 LDPE-B を、形成温度 $T_f=50^\circ\text{C}$ 、形成時間 $t_f=15\text{分}$ と一定にとり、形成電圧 V_f (針電極：負極性) のみを変化して電荷注入し、短絡状態で昇温して ISC を測定した。

熱的解放に伴う ISC は温度の上昇と共に次第に大きくなり、約 65°C 付近にピーク I_m が現れる山形の曲線を示した。この ISC 曲線の形は針電極材質によらず 65°C 付近にピーク I_m を示す山形となっているが、ISC ピーク I_m の大きさは針電極の材質によって異なり、 $I_{m(\text{Fe})} > I_{m(\text{Au})} > I_{m(\text{Pt})}$ の関係が得られた。このとき、ISC 曲線で取り囲まれる面積から電荷量 Q_{TSC} を概算するとき、電荷量 Q_{TSC} は Fig. 4-12 に示すように、針電極材質の仕事関数 Φ の小さい針電極ほど大きな値となっている。この結果は短絡トリ- (第 2 章) に及ぼす針電極材質の効果をよく説明している。

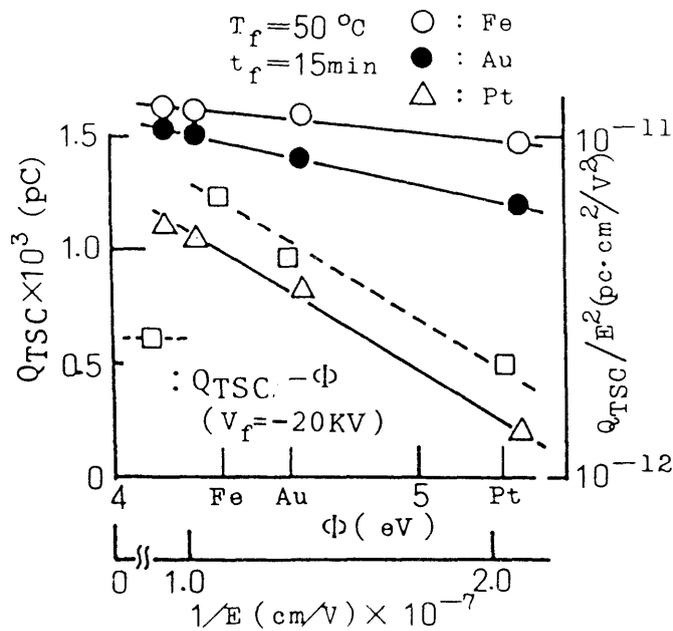


Fig.4-12 $Q_{\text{TSC}} - \phi$ and $Q_{\text{TSC}}/E^2 - 1/E$ characteristics.

また、形成電圧 V_f を増加すると相対的に針電極先端の電界は高くなり、ISC ピーク I_m も大きくなる。ここで、針電極先端の電界 E [$E=2V_f/r \cdot \ln(1+4d/r)$] に対する電荷量 Q_{TSC} の変化をファウラー-ノルドハイム (Fowler-Nordheim) の式を適用し、 $1/E - \ln(Q_{\text{TSC}}/E^2)$ 特性で示すとき、Fig. 4-12 が得られた。図から明らかのように、この特性は針電極の材質に依存した負の勾配をもつ直線となった。このことは、負極性の針電極から電界注入された電子によって空間電荷が

形成されることを示唆しており、仕事関数 Φ の小さい電極ほど電子注入が多いことを示している。

〈4.4.5〉 ISCに及ぼすコレクティング電圧の効果

形成電圧 $V_f = \pm 20\text{KV}$ 、形成温度 $T_f = 50^\circ\text{C}$ 、形成時間 $t_f = 15$ 分の実験条件で電荷注入を行なった試料に、 V_f に比べて非常に小さい同極性あるいは異極性のコレクティング電圧 V_c を印加して、 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度でISC(1st run ISC)を測定した。更に、1st run ISCを測定した後、試料の電極間を短絡して 20°C まで急冷し、再び1st run ISCの測定に用いたのと同じコレクティング電圧 V_c を印加して同様の方法でISC(2nd run ISC)を測定した。

Fig. 4-13(a)、(b)はそれぞれ $-V_f$ 及び $+V_f$ で電荷注入を行なった試料に対して、 $V_c = 0$ 、 $V_c > 0$ 、 $V_c < 0$ の実験条件で測定した1st run ISCと2nd run ISCの一例である。

(a)図の $V_c > 0$ 、 $V_c < 0$ における一点鎖線の部分($80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲)は実験装置の関係から未測定であるが、ISC曲線の傾向から残留電荷分を外挿して描いたものである。この結果、 $V_c = 0$ の1st run ISC、2nd run ISCとも平板電極方向に流れているが、形成電圧($-V_f$; 針電極: 負極性)と同極性の $-V_c$ を針電極に印加すると、前者とは逆向きのISCが流れる。更に、形成電圧と異極性の $+V_c$ を針電極に印加すると $V_c = 0$ の場合に流れたISCと同じ方向のISCが観測された。このように、 $-V_f$ で電荷注入を行なった試料に流れるISCの方向は V_c の極性によって変化することが明らかとなった。これに対して、(b)図のように $+V_f$ (針電極: 正極性)で電荷注入を行なった試料の1st run ISCは、 V_c の極性($V_c = 0$ 、 $V_c > 0$ 、 $V_c < 0$)に関係なくいずれも針電極方向に流れ、同じ温度(約 50°C)にピーク I_m をもつ曲線となっている。この図から、 V_c とISCピーク I_m との関係を求めたところFig. 4-14が得られた。図から明らかなように、ISCピーク I_m は V_c の増加と共に直線的に大きくなるオーム則を満足している。

このことから、ISCで解放される電荷量を1st run ISCと2nd run ISCとで取り囲まれる面積から概算した。Fig. 4-15はこの概算結果を V_c に対してプロットしたものである。図中の○、△印は実測領域($20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲)について求めたものであり、●印はFig. 4-13(a)で外挿した一点鎖線の曲線部分も含めた面積($20^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲)について概算した結果をプロットしたものである。

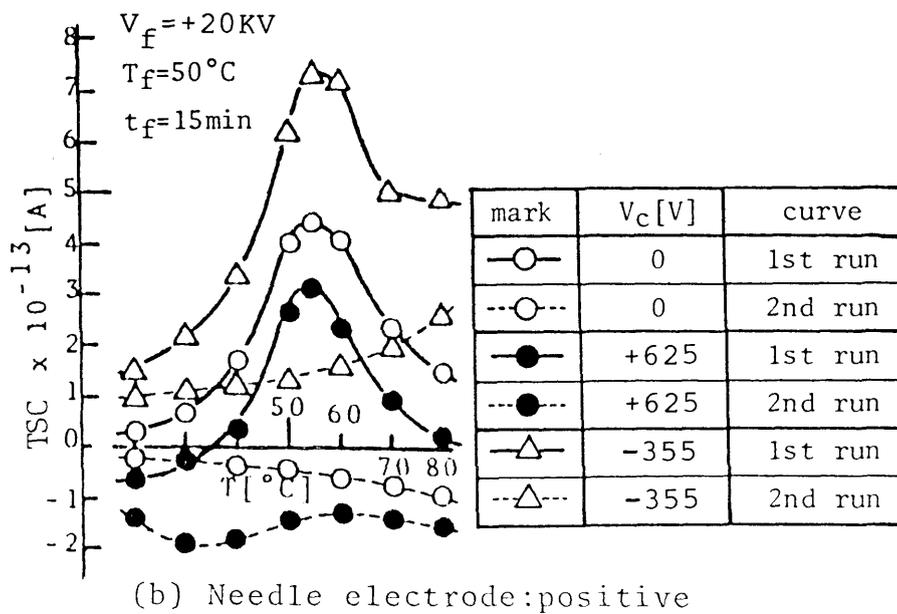
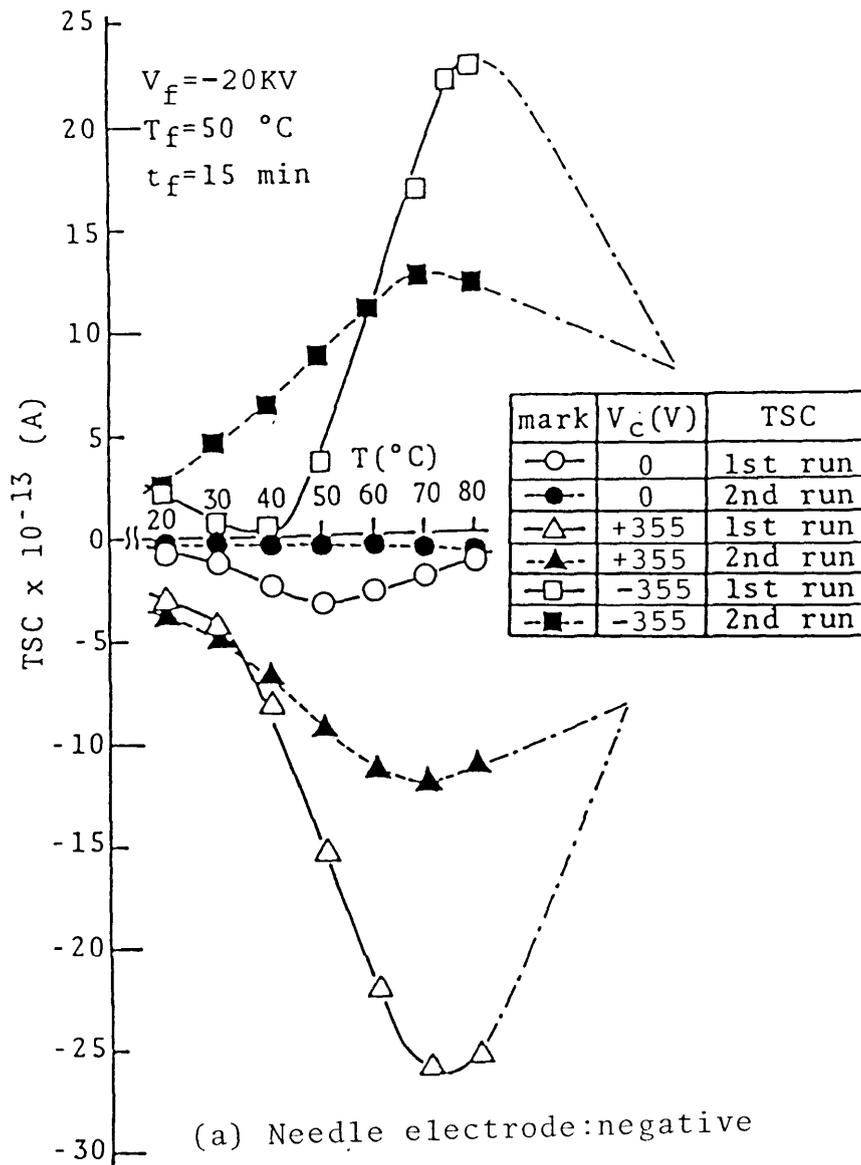


Fig.4-13 Dependence of TSC curves on the collecting voltage.

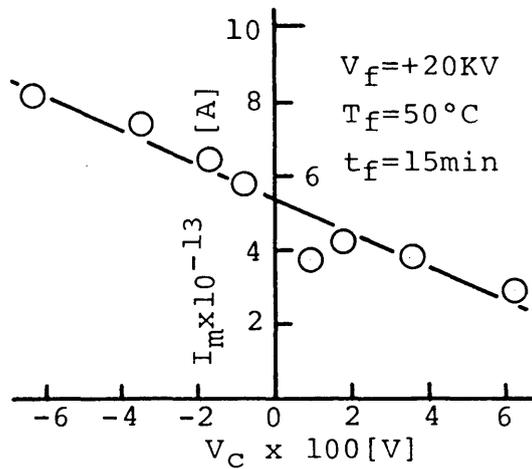


Fig.4-14 Relation between the collecting voltage and TSC peaks.

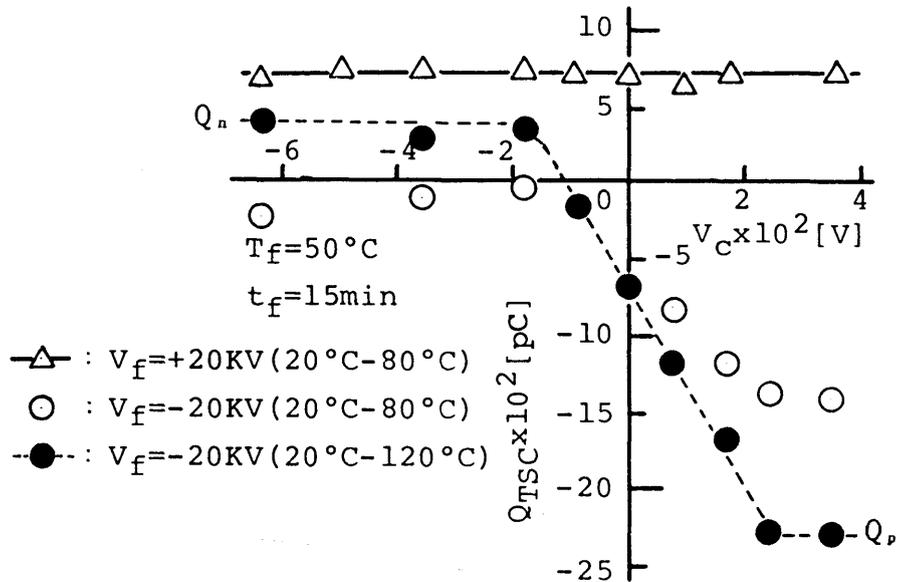


Fig.4-15 $Q_{TSC}-V_c$ characteristics.

$-V_c$ で電荷注入した試料においては負極性の針電極から電子が注入され、それが固体中のキャリア・トラップに捕獲($-Q_T$)されているものとするれば、針電極には $+Q_n$ 、平板電極には $+Q_p$ の電荷がそれぞれ誘起される。その後の昇温に伴う熱刺激によってトラップ・キャリア($-Q_T$)が解放される時、 $V_c=0$ では全トラップ電荷量の約1/3が針電極に向かって移動するものと思われ、外部回路には平板電極側の $+Q_p$ の一部(約600pC)がTSCとして観測される。一般に、全トラップ電荷量は V_c-Q_{TSC} 特性の V_c が正及び負に増大したときの飽和電荷量のそれぞれの値の和から評価される⁽²²⁾が、Fig. 4-15の●印の曲線から同様の方

法で概算するとき、全トラップ電荷量は約2700pCと評価できた。

これに対して、 $+V_r$ で電荷注入した試料の電荷量($+Q_{TSC}$)は V_c の変化によらず一定の値を示している。このことはTSCに寄与するキャリアの種類やそのトラップ過程が前者とは異なることを示唆している。即ち、前章で考察したように、絶縁体中から抽出される自由電子の衝突電離による主鎖あるいは側鎖に直結した正イオンが、針電極先端近傍の高電界部分に形成されると類推すれば、この程度の V_c による外部電界は正イオンによる空間電荷電界より小さく、 Q_{TSC} には効果がないと考えることにより、Fig. 4-15の△印の結果は定性的に理解できる。

以上のことから、固体中に形成される全空間電荷量は、針電極を負極性とした場合の方が正極性の場合より多く、短絡トリ- (第2章)、極性反転トリ- (第3章)の伸び長さに影響を及ぼす空間電荷の効果とは相対的に一致することが明らかとなった。また、 $V_c=0$ におけるTSCのピーク I_m はFig. 4-15に示すように、 V_r が負の方が正より小さいことも理解できる。

< 4.4.6 > partial heating 法とキャリア・トラップのエネルギー深さ

TSCピークに対応する活性化エネルギーを求めるために partial heating 法によりTSCを測定した。Fig. 4-16はこの結果をアレニウス・プロットした一例である。

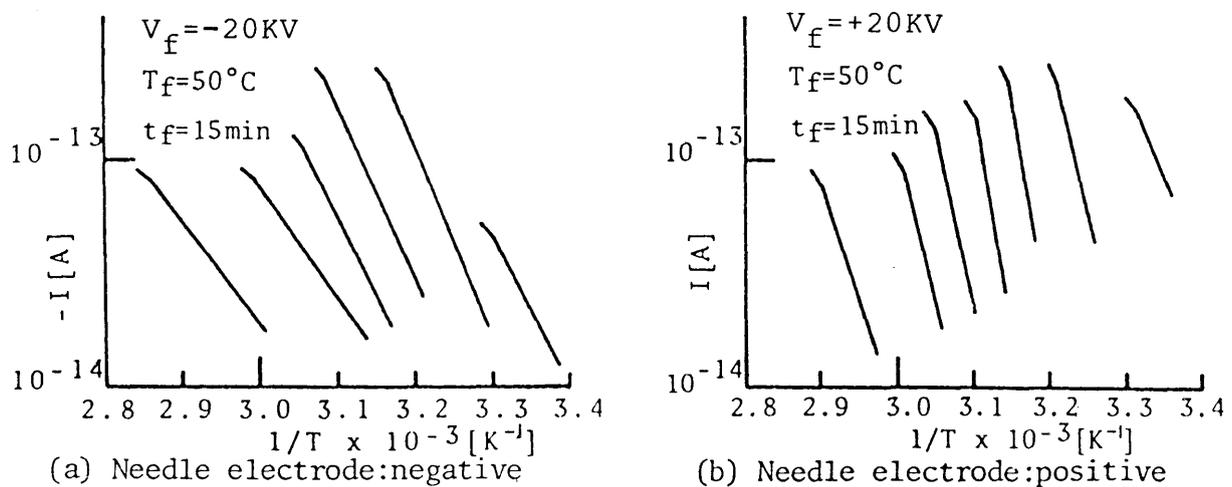


Fig.4-16 Partial heating currents.

IISCの初期立ち上がり部分から評価される活性化エネルギーを求め、この値をそれぞれの加熱時における最高温度に対してプロットすればFig. 4-17のような関係が得られた。また、IISCピークに対応する活性化エネルギーを試料の形成温度 T_f に対してプロットすればFig. 4-18のような関係となる。

これらの結果から、IISCピークに対応する活性化エネルギーは形成電圧(V_f)の極性、形成温度(T_f)によって大きく変化することが明らかとなった。即ち、 $-V_f$ で電荷注入した試料の活性化エネルギーは、負極性の針電極から注入された電子がその飛程近傍まで移動して捕獲されたキャリア・トラップの深さに対応するものと考えられる。この活性化エネルギーの値は形成温度を高くすると

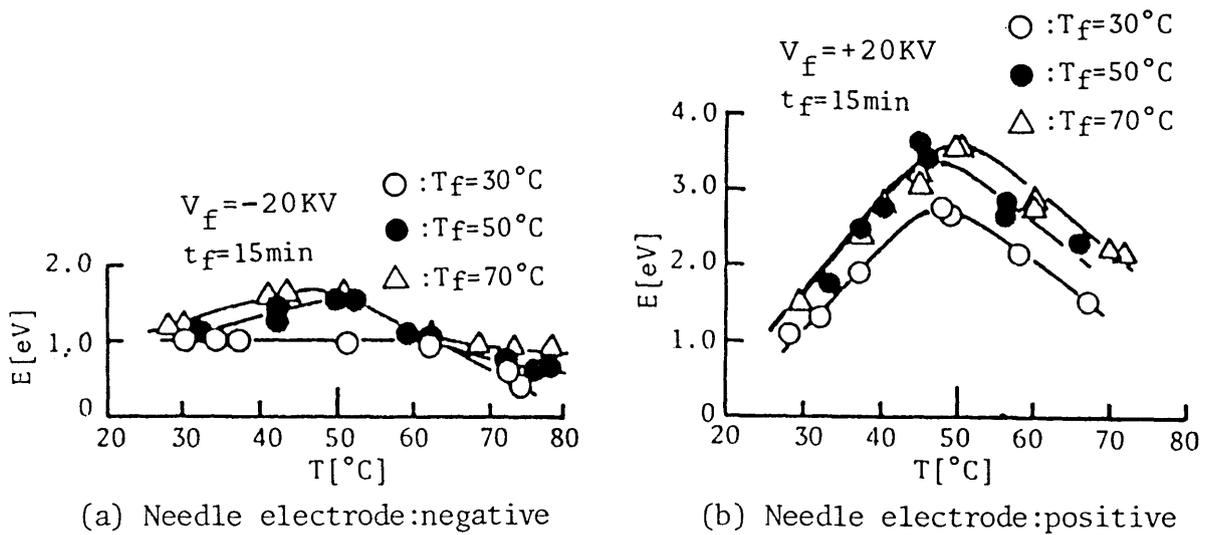


Fig.4-17 Activation energies obtained from partial heating curves in Fig.4-16.

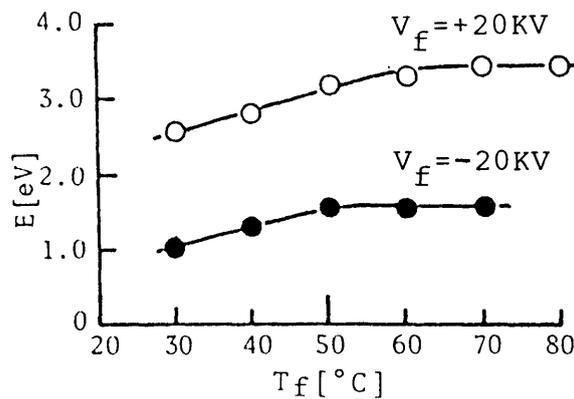


Fig.4-18 Relation between forming temperature and activation energies.

大きくなるが、ISCピークの現れる温度(約50°C)に対しては約1.5eVを得た。この値はフィルム状のPE試料を用いて、平等電界のもとで測定したISCから求められている活性化エネルギー[コロナ帯電PE: 1.7eV(53°C)、1.3eV(69°C)、1.2eV(98°C)⁽⁵⁾、X線照射PE: 1.0~1.2eV⁽²³⁾、 γ 線照射PE: 1.43eV⁽¹⁴⁾]と比較的よい一致を示している。

これに対して、 $+V_r$ (針電極: 正極性)で電荷注入した試料の活性化エネルギーは、形成温度 $T_f=20^\circ\text{C}$ で約2.4eVとなったが、この値は形成温度を高くすると直線的に大きくなり、 $T_f=60^\circ\text{C}$ で約3.4eVを得た。しかし、これ以上の形成温度ではこの値で飽和する傾向を示した。

§ 4.5 結 言

針電極を挿入した低密度ポリエチレン試料を用い、著しい不平等電界のもとで電荷注入した試料のISCを測定した。

このISCは電荷注入過程で固体中の針電極先端近傍に形成された空間電荷に起因するものである。即ち、 $-V_r$ で電荷注入した試料では、負極性の針電極から注入された電子が固体中のキャリア・トラップに捕獲され、このキャリアの熱的解放によってISCが現れる。このキャリア・トラップの深さは(1.0~1.5)eV程度であった。これに対して $+V_r$ (針電極: 正極性)を印加した試料のISCは、前者とは異なるキャリア、即ち、正極性の針電極先端の高電界によって固体中から自由電子が抽出される際、衝突電離による主鎖あるいは側鎖に直結した正イオンによる空間電荷に起因する。この正イオンの空間電荷に関連したISCの活性化エネルギーを(2.3~3.4)eV程度と推論した。更に、コレクティング電圧 V_c を印加してISCの測定を行ない、外部回路に流れる実質的な総電荷量 Q_T を概算した。このとき得られた V_c-Q_{Tsc} 特性は形成電圧 V_f の極性によって著しく異なっている。即ち、 $-V_r$ で電荷注入した場合、負極性の針電極から注入され、固体中のキャリア・トラップに捕獲された電子の総電荷量 Q_T は約2700pCと評価された。一方、 $+V_r$ で電荷注入した試料のISCによる解放電荷量は V_c の極性、大きさに関係なく一定の値となり、この程度の V_c による外部電界は正イオンによる空間電荷電界より小さく、 Q_{Tsc} には効果がないと考えられた。

第4章の参考文献

- (1) C. Bucci & R. Fieschi : Phys. Rev., 148, 816(1966)
- (2) Y. Suzuoki : 博士論文 “Carrier Trapping Phenomena in Polymer Insulating Materials.” (1978) 名古屋大学
- (3) I. Buustead & A. Charlesby : Proc. Roy. Soc., A316, 291(1970)
- (4) T. Nishitani, K. Yosino & Y. Inuishi : Japan J. Appl. Phys., 14, 721(1975)
- (5) M. M. Perlman : J. Electrochem. Soc., 119, 892(1972)
- (6) 金子、日野 : 電学論 A、97、339(1977)
- (7) R. A. Creswell & M. M. Perlman : J. Appl. Phys., 41, 2365(1970)
- (8) M. M. Perlman : J. Appl. Phys., 42, 2645(1971)
- (9) 天川、犬石 : 電学論 A、93、533(1972)
- (10) 西谷、吉野、犬石 : 電学論 A、96、381(1976)
- (11) A. C. Lilly, R. M. Henderson & P. S. Sharp : J. Appl. Phys., 41, 2001(1970)
- (12) 水谷、鈴置、家田 : 電学論 A、96、416(1976)
- (13) K. Yahagi & K. Sinohara : J. Appl. Phys., 37, 310(1966)
- (14) 中村、沢、水谷、家田 : 電学論 A、94、477(1974)
- (15) B. Gross, M. Sessler & J. E. West : J. Appl. Phys., 47, 968(1976)
- (16) R. R. Haering & E. M. Adams : Phys. Rev., 117, 451(1960)
- (17) G. F. Garlick & A. F. Gibson : Proc. Roy. Soc., A60, 574(1948)
- (18) J. Lindomayer : J. Appl. Phys., 36, 196(1965)
- (19) B. Gross & M. M. Perlman : J. Appl. Phys., 43, 853(1972)
- (20) C. Bucci, R. Fieschi & G. Guidi : Phys. Rev., 148, 816(1966)
- (21) J. H. Mason : Proc. Instn Elect. Engrs, 102C, 254(1955)
- (22) 日野 : 電学論 A、95、109(1975)
- (23) T. Mizutani, Y. Suzuoki & M. Ieda : J. Appl. Phys., 48, 2408(1977)

第5章 化学架橋ポリエチレンの直流トリッキング破壊と 架橋剤分解残渣の影響

§ 5.1 緒 言

架橋ポリエチレンは未架橋ポリエチレンに比べて耐熱変形性、耐交流トリッキング性^{(1)~(4)}などに優れており、我が国では電力ケーブルの絶縁材料として広く用いられている。一方、架橋ポリエチレンを直流電界下で使用した場合、その絶縁性能は架橋剤分解残渣の影響を著しく受けることが指摘されている⁽⁵⁾。しかし、この絶縁性能に関連する空間電荷の効果と架橋剤分解残渣との相関性についてはほとんど明らかにされていない。

本章では針電極を挿入した架橋ポリエチレンを主な対象材料として用い、これにインパルス電圧、直流電圧を印加するほかこの両者を組み合わせた極性反転などを行ない、このとき生ずるトリッキング破壊について調べた。更に、不平等電界における熱刺激電流の測定も併せて行ない、空間電荷の形成に影響を及ぼす架橋剤分解残渣の影響について考察している。

§ 5.2 試料及び実験方法

試料には板状(25mm×25mm×5mm)の未架橋ポリエチレン(LDPE:日本ユニカー製 NUC-9025)とこれを化学架橋したポリエチレン(XLPE)、更にこのXLPEを80°Cで50時間真空乾燥したXLPE(heat-treated XLPE: HT-XLPE)の三種類を用いた。試料の電極系、実験装置及び実験方法は前章で用いたものと全く同一である。

§ 5.3 実験結果

< 5.3.1 > トリッキング破壊

[I] インパルストリッキング発生電圧

針電極を挿入した試料(電極間距離: 5mm)に任意の大きさの正極性あるいは負極性のインパルス電圧(1.5/50 μ s)を一回印加した。その後、シリコン油

中から取り出した試料をマイクロームで150 μ mの厚さに切り、この薄片試料を100倍の顕微鏡で観察し、トリートメント破壊の発生の有無を確認した。Fig. 5-1は印加電圧とトリートメント発生率($n/N \times 100$ [%])の関係を示した一例である。この場合、Nはそれぞれの印加電圧に準備した試料個数($N = 10$ 個)、nはその内トリートの発生が確認された試料の数である。この特性曲線からトリートメント発生率が50%に相当する印加電圧を求め、これを「インパルストリートメント発生電圧(V_{imp})」とした。

Table 5-1はXLPE、HT-XLPE両試料のインパルストリートメント発生電圧を示したものである。正極性のインパルストリートメント発生電圧はXLPE、HT-XLPE両試料とも15KVであり、熱処理の効果は認められなかった。これに対して負極性の場合は、HT-XLPEでは正極性と同じ値を示したが、XLPEで19KVと高い値を示した。このこ

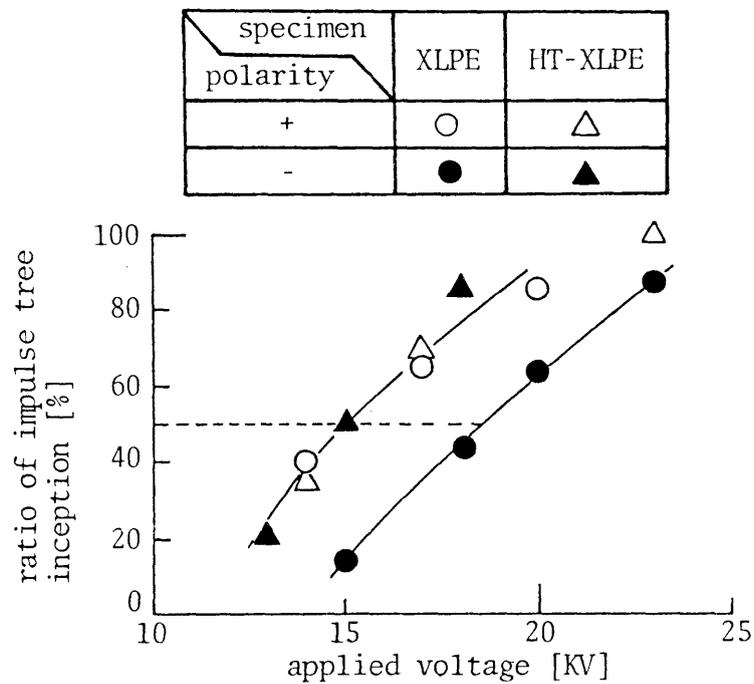


Fig.5-1 Relation between applied impulse voltage and ratio of impulse tree inception.

Table 5-1 Impulse tree inception voltage.

specimen polarity	XLPE	HT-XLPE
positive	15KV	15KV
negative	19KV	15KV

とはHT-XLPEよりXLPEの方が針電極先端近傍に電荷注入による負の空間電荷形成が容易であることを示唆している。

【Ⅱ】 直流トリ－発生電圧

試料に挿入した針電極に正極性あるいは負極性の直流電圧を500V/sの上昇速度で印加した。この昇圧過程において、針電極の先端近傍を100倍の顕微鏡で観察し、トリ－発生の異常が確認されたときの電圧を求めた。このとき得られた電圧を「直流トリ－発生電圧($V_{i(dc)}$)」とした。

Fig. 5-2は各試料の直流トリ－発生電圧を示したものである。図中のI印は直流トリ－発生電圧のバラツキの範囲を示し、○、●印はその相加平均値をプロットしたものである。XLPE試料ではトリ－が発生する以前に油中沿面放電を生じ、○、●印はその開始電圧 V_s を示している。従って、XLPE試料の直流トリ－発生電圧はこの V_s 以上となり、LDPE、HT-XLPEのそれより非常に高いことを示している。いま、HT-XLPEの直流トリ－発生電圧を相加平均値で評価するとき、正、負両極性ともインパルストリ－発生電圧(Table 5-1)より著しく高い値を示した。このことは既に前章で指摘したように、針電極の先端近傍に形成

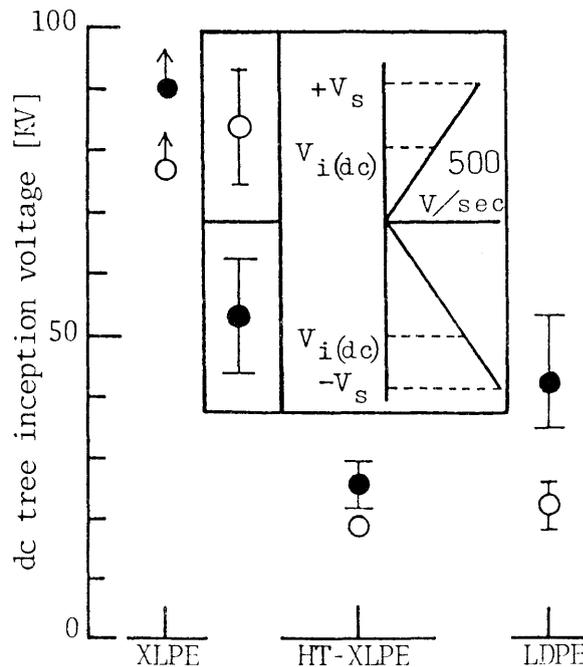


Fig.5-2 DC tree inception voltage.

される空間電荷が課電時間効果を示すことに対応しており、更にはその効果は空間電荷形成の容易なXLPEの方がHT-XLPEより顕著であることを示しているものと思われる。

〔Ⅲ〕極性反転トリ－の伸び特性

試料に挿入した針電極に正極性あるいは負極性の直流電圧を200V/sの上昇速度で印加した。電圧が所定の大きさに達したとき昇圧を停止し、引き続きこの電圧(直流前課電々圧： $\pm V_{dc}$)を昇圧過程の時間も含めて15分間印加した。その後、真空スイッチを開極し、 $t_r=1$ 秒の待ち時間を経て、直流前課電々圧と同極性あるいは異極性のインパルス電圧 $V_{imp}=\pm 40KV$ を印加した。

Fig. 5-3(a)、(b)はそれぞれXLPE及びHT-XLPEにおける結果であり、種々の直流前課電々圧に対して、異極性のインパルス電圧を印加して極性反転を行なった場合及び同極性のインパルス電圧を印加した場合に針電極の先端近傍に発生したトリ－の伸び長さの関係を示したものである。図中のI印はトリ－の伸び長さのバラツキの範囲を示し、○、●印はその相加平均値をプロットしたものである。極性反転によって生じたトリ－(極性反転トリ－)の伸び長さは直流前課電々圧の増加と共に大きくなる傾向を示し、更にトリ－の伸び長さに及ぼす直流前課電々圧の効果として、負極性の方が正極性の場合より著しい影響を示している。これに対して同極性電圧印加の場合は、直流前課電々圧を大きくするほどトリ－の伸び長さは小さくなる特性を示した。また、このような傾向はHT-XLPEよりXLPEの方が顕著であり、空間電荷形成と関連することを示唆している。

〈5.3.2〉熱刺激電流による空間電荷の評価

〔I〕TSC曲線

針電極を挿入した試料(電極間距離：2mm)を形成電圧 $V_f=-20KV$ (以降、 V_f の極性は針電極の極性で表示する)、形成温度 $T_f=50^\circ C$ 、形成時間 $t_f=15$ 分の実験条件で電荷注入し、その後、 $20^\circ C$ まで急冷し短絡状態のまま $1.5^\circ C/min$ の昇温速度でTSCを測定した。Fig. 5-4はこのとき得たTSC(1st run TSC)曲線の一例である。図中の破線は1st run TSCの測定後、試料の電極間は短絡状態のまま $20^\circ C$

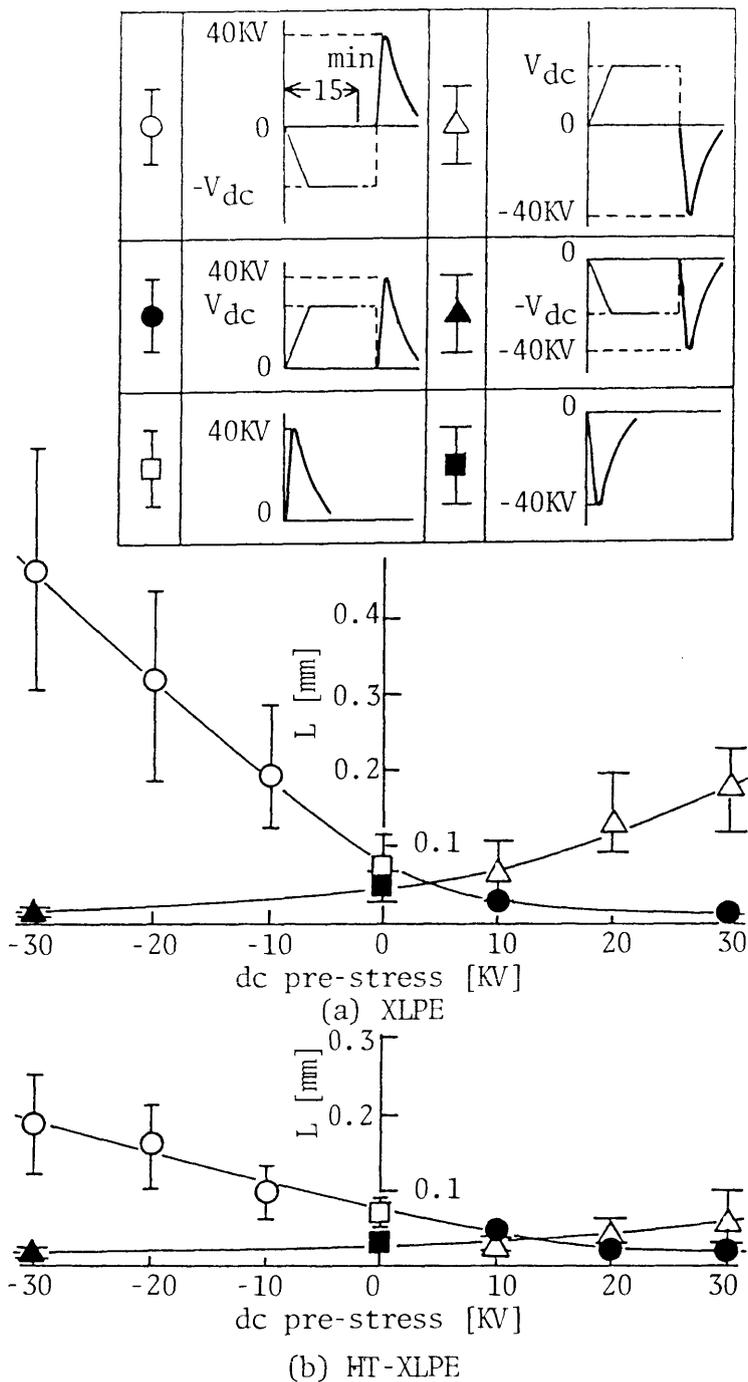


Fig.5-3 Length of tree for dc pre-stress.

まで急冷し、再び1.5°C/minの昇温で得た、いわゆる2nd run TSCであり、 $V_f=0$ の状態の試料を熱的解放に伴って流れる電流である。

1st run TSCのピーク I_m の現れる温度はXLPE、HT-XLPE試料において約45°C、LDPE試料では約60°Cである。このことはLDPEを架橋することによってTSCピークに対応する温度が低温側に移行することを示している。また、HT-XLPEのTSCピーク I_m の値はLDPEのそれにほぼ等しく、XLPEの約1/2の大きさとなっている。

Fig. 5-5はXLPEにおけるTSC曲線の形成電圧 $-V_f$ (針電極：負極性)に対する変化を示したものである。また、Fig. 5-6はこの1st run TSCと2nd run TSCとで取り囲まれる面積から概算した電荷量 Q_{TSC} の V_f に対する変化を示したものであり、 Q_{TSC} の値は V_f に対してほぼ直線的に増加する傾向を示した。Fig. 5-7は $V_f = -22.5KV$ における Q_{TSC} の値を各試料について比較したものである。XLPEの Q_{TSC}

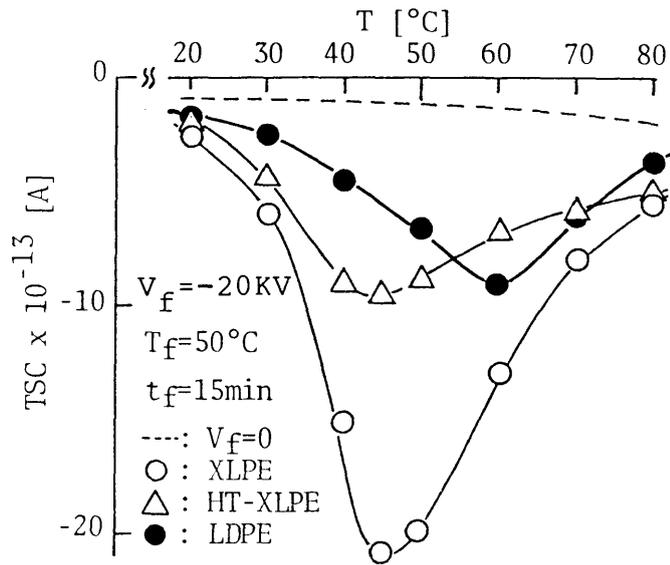


Fig.5-4 Typical TSC spectra of each specimen.

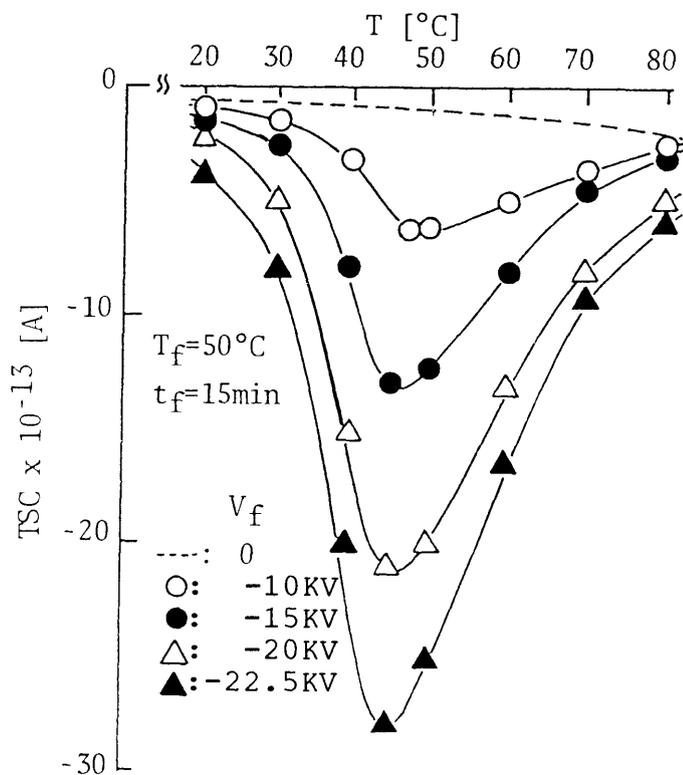


Fig.5-5 Typical TSC spectra of XLPE.

は約2100pCであり、HT-XLPEのそれは約650pCを示した。この結果、XLPEを真空中で熱処理することによって電荷量 Q_{TSC} の値は約1/3に減少したことになる。

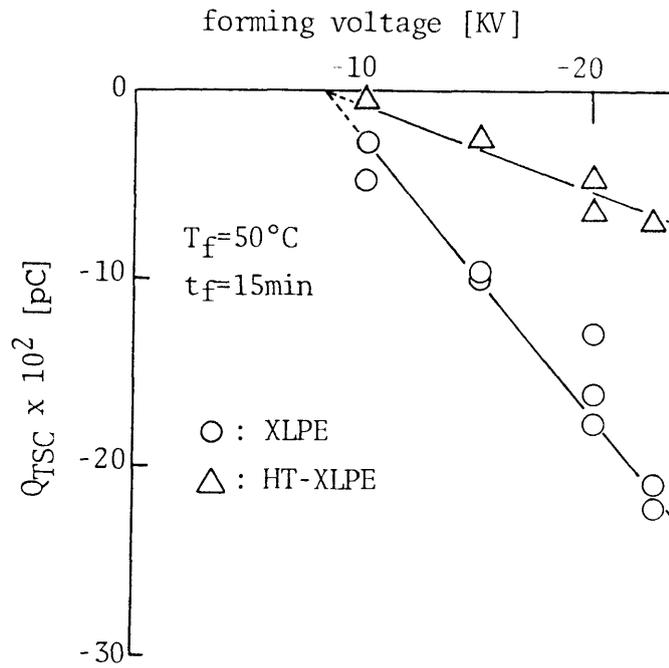


Fig.5-6 Relation between the forming voltage and Q_{TSC} .

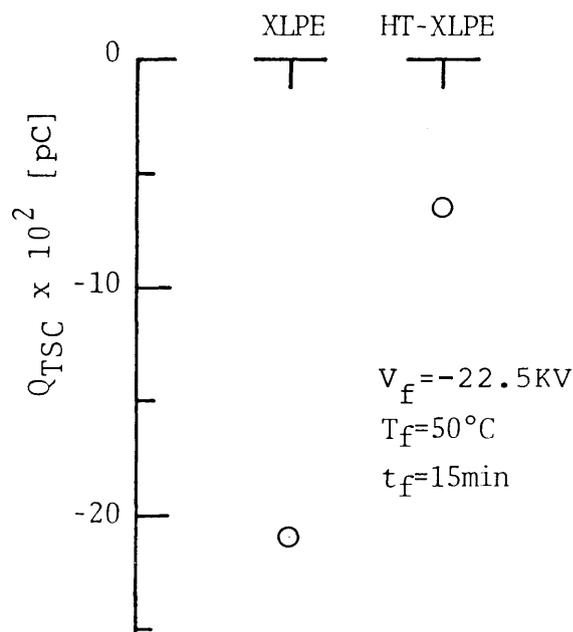


Fig.5-7 Q_{TSC} of each specimen.

[II] partial heating 法による TSC

Fig. 5-8は形成電圧 $V_f = -20\text{KV}$ (針電極：負極性)、形成温度 $T_f = 50^\circ\text{C}$ 、形成時間 $t_f = 15\text{min}$ の実験条件で電荷注入したXLPEについて、partial heating 法によるTSCを測定し、その結果をアレニウス・プロットした一例である。この直線の傾きからTSCピークに対応する活性化エネルギーを求め、この値をそれぞれの加熱時における最高温度に対してプロットすればFig. 5-9ような関係を得た。この結果、XLPEの活性化エネルギーは約 1.8eV 、HT-XLPEのその値はLDPEの活性化エネルギーにほぼ等しい約 1.5eV と評価できた。

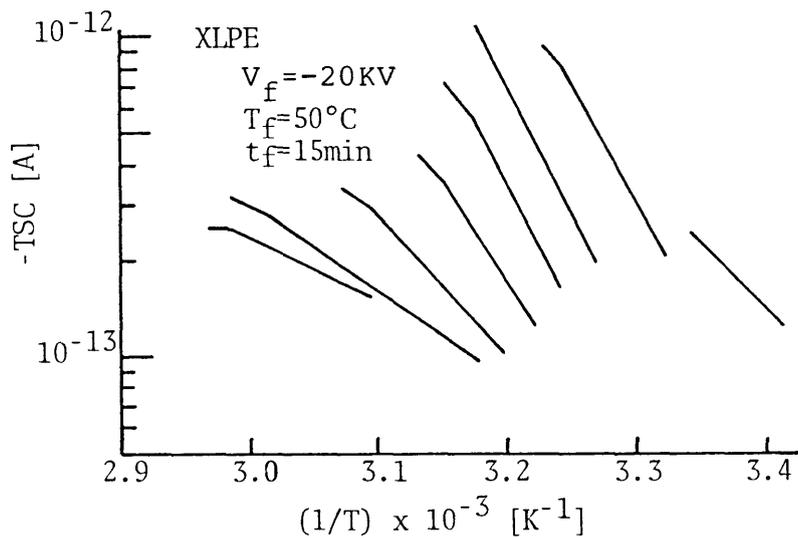


Fig.5-8 Partial heating TSC for XLPE.

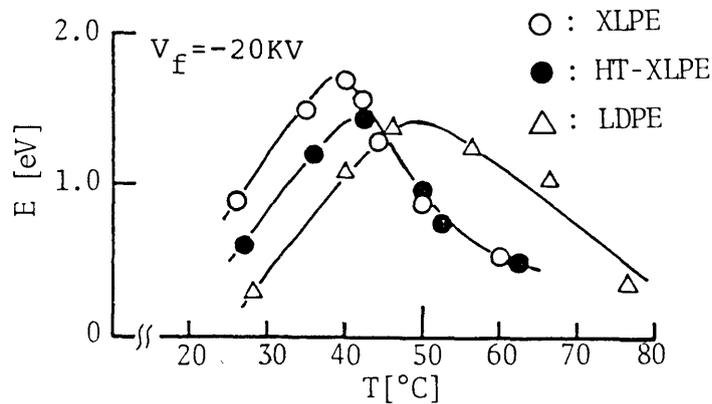


Fig.5-9 Activation energies obtained from partial heating curves in Fig.5-8.

§ 5.4 実験結果の検討

トリ－イング破壊とTSC測定で得られた実験結果を比較検討するとき、XLPEはHT-XLPEに比べて直流トリ－発生電圧及び極性反転トリ－の伸び長さに及ぼす空間電荷の影響が顕著であることが明らかとなった。

一般に、ポリエチレンの空間電荷形成に寄与する電子トラップとして芳香族系不純物⁽⁶⁾、主鎖の不飽和結合⁽⁷⁾、ニトロ基やカルボニル基⁽⁸⁾、⁽⁹⁾などが知られている。

XLPEとHT-XLPEとの材料物性的な違いを明らかにするために、赤外吸収スペクトルを測定し、その比較をFig. 5-10に示した。図から明らかなように、XLPEでは 1600cm^{-1} 及び 1690cm^{-1} 付近に特徴的な吸収が観測された。これらの吸収はそれぞれベンゼン核の振動及びケトン類に関係するものと思われ、架橋剤分解残渣であるアセトフェノン(Cc1ccc(cc1)C(=O)O)の存在を示唆している。XLPEは

ジクミル・パーオキサイド(Dicumile Peroxide: DCP)を添加して熱分解によって化学的に架橋させたものであり、架橋剤の分解生成物がXLPE中に残っていることが知られている。即ち、DCPの分解生成物としてはFig. 5-11に示すように液体成分のアセトフェノン、クミルアルコールと気体成分のメタン、エタンが生成される。この場合、基材料や加熱温度が異なるとアセトフェノンとク

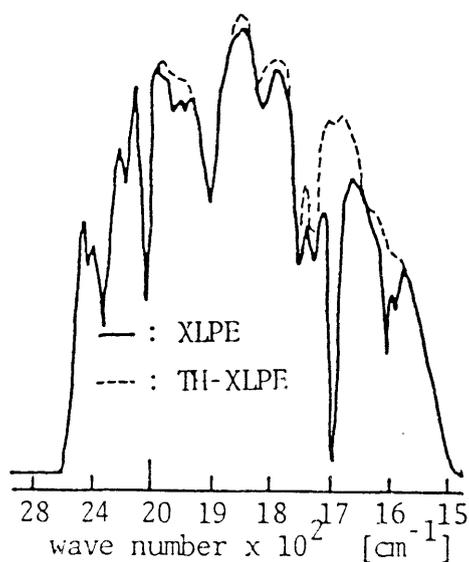


Fig.5-10 IR spectra of XLPE and HT-XLPE.

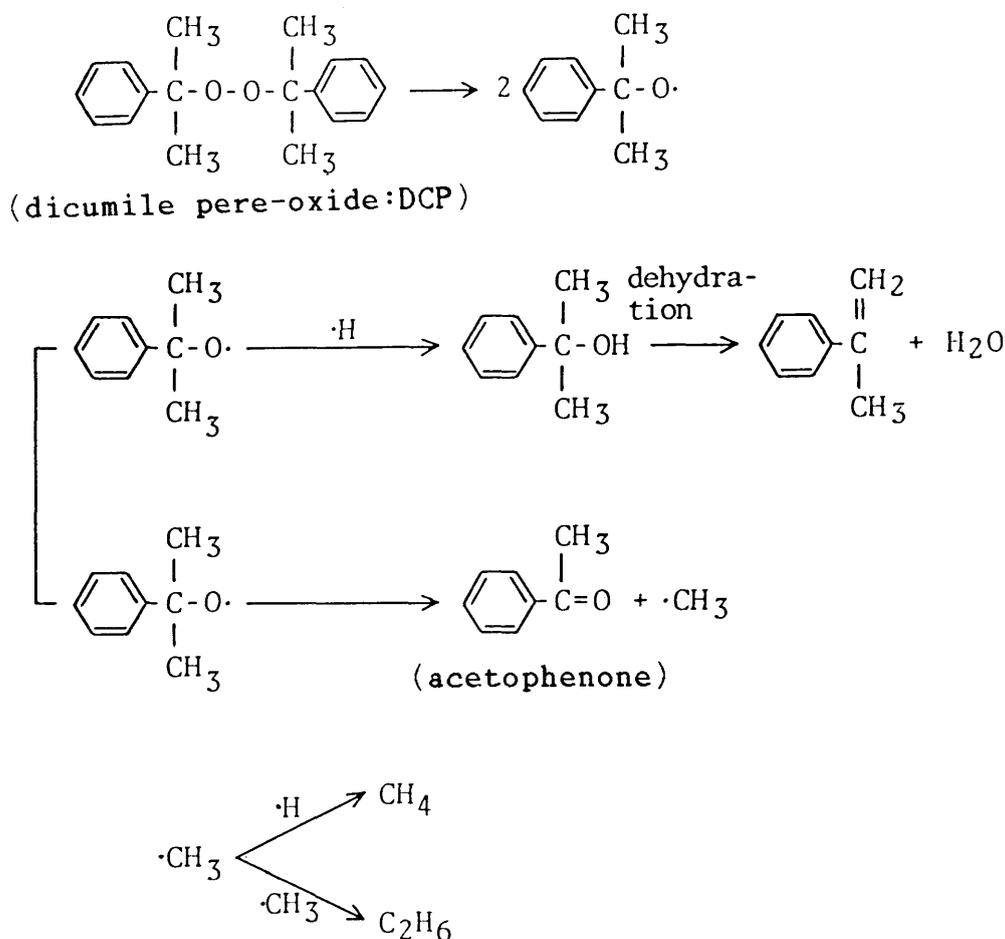


Fig.5-11 Decomposition of DCP.

ミルアルコールの生成率が変わることが知られており⁽¹⁰⁾、ポリエチレンを基材料とし、成形温度の高い場合にはアセトフェノンの生成率が高くなると指摘されている⁽¹¹⁾。

アセトフェノンは芳香族系分子やカルボニル基などの極性基を含み、これらがXLPE中のキャリア・トラップとして働いているものと思われる。これに対して、真空中で長時間にわたって加熱乾燥したHT-XLPEではアセトフェノンが消失したことを示唆している。

以上のように試料の材料物性に着目するとき、XLPEは架橋剤分解残渣を含んでいることから、そのトリッキング性状はアセトフェノンに関連した空間電荷形成が問題となる。一方、印加時間の極めて短いインパルス電圧によるトリ発生電圧(Table 5-1)は試料及び印加電圧の極性による差異が小さいことから、トリ発生に及ぼす空間電荷の効果は小さいものと思われる。特に、正極性のインパルストリ発生電圧を基礎として針電極先端におけるトリ発生電界 $E_{i.n.}$

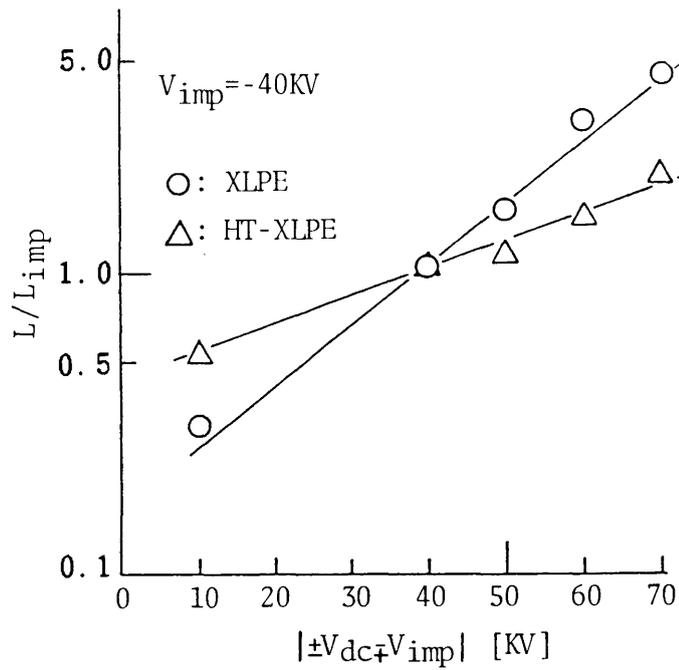
を次式で概算するとき、その値はほぼPE固有の絶縁破壊強さ⁽¹²⁾に等しく、約6.5MV/cmが得られ、トリ-発生に及ぼす空間電荷効果が無視できるほど小さいことを示唆している。

$$E_{i.m.c.} = \frac{2V_{i(i.m.p.)}}{2.3r \cdot \log(1+4d/r)} \quad \text{----- (5-1)}$$

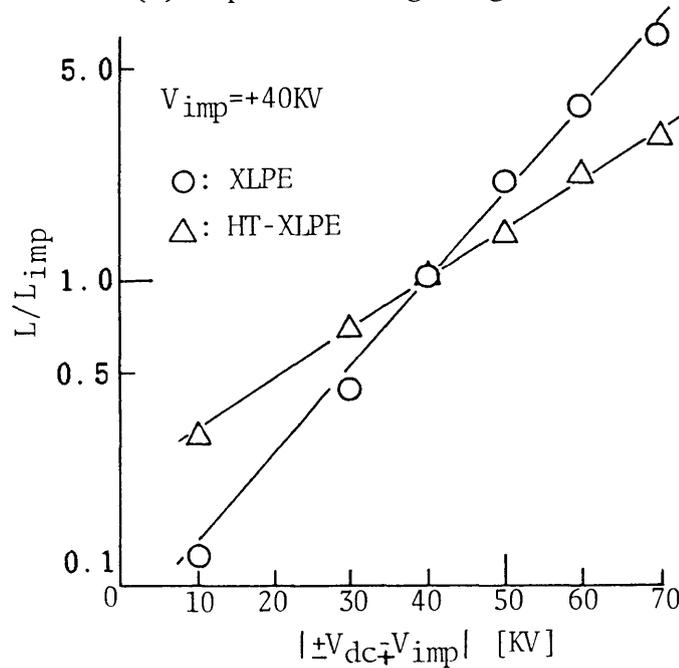
ただし、 $V_{i(i.m.p.)}$ は正極性のインパルストリ-発生電圧(15KV)、 r は針電極の先端曲率半径、 d は電極間距離である。

これに対して印加時間の比較的長い直流電圧に対するトリ-発生電圧は各試料とも著しい空間電荷の影響を受け、インパルストリ-発生電圧より非常に高い値となっている。このような空間電荷の影響は極性反転トリ-の伸び長さ、同極性の電圧を印加して生じたトリ-の伸び長さと同極性反転電圧として用いたものと同じ大きさのインパルス電圧のみを印加して発生したトリ-、いわゆるインパルストリ-の伸び長さとの比較からも検討できる。

いま、直流前課電々圧 $V_{d.c.}$ と極性反転電圧、または同極性印加電圧のインパルス電圧 $V_{i.m.p.} = \pm 40KV$ との差電圧 $V = |V_{d.c.} - V_{i.m.p.}|$ に注目して、この差電圧 V に対するトリ-の伸び長さ L を、 $V_{i.m.p.} = \pm 40KV$ のみを印加して生じたインパルストリ-の伸び長さ $L_{i.m.p.}$ で規格化した値の変化を調べてみる。Fig. 5-12(a)、(b)はそれぞれ $-V_{i.m.p.}$ 及び $+V_{i.m.p.}$ で極性反転などを行なった試料に対して求めた $V-L/L_{i.m.p.}$ 特性である。すなわち、差電圧 $V=40KV$ は $V_{d.c.}=0$ に対応し、そのときのトリ-の伸び長さの比 $L/L_{i.m.p.}$ は正負両極性とも1になるように規格化している。従って、差電圧 V が $V > 40KV$ の場合は極性反転を表わしている。このときのトリ-の伸び長さの比は $L/L_{i.m.p.} > 1$ となり、差電圧が大きくなる程トリ-の伸び長さの比は大きくなる。これに対して差電圧が $V < 40KV$ の場合は同極性の電圧を印加した場合であり、 $L/L_{i.m.p.} < 1$ の関係を示し、差電圧が小さくなるほどトリ-の伸び長さの比は小さくなっている。更に、この直線の傾きはXLPEの方がHT-XLPEに比べて大きく、直流前課電によって形成される空間電荷の効果の著しいことを示唆している。このような現象は、直流電圧の前課電によって針電極先端近傍の高電界部分に注入されたキャリアが直流前課電々圧と同極性の空間電荷を形成し、この空間電荷によるポアソン電界と同極性電圧の印加時、あるいは極性反転時のインパルス電圧による外部電界との相互作用により生ずるものと思われ



(a) impulse voltage:negative



(b) impulse voltage:positive

Fig.5-12 Relation between L/L_{imp} and differential voltage ($|\pm V_{dc} \mp V_{imp}|$).

る。即ち、針電極先端近傍に形成される空間電荷は直流前課電々圧を大きくすれば増加することがFig. 5-5からも推察でき、事実、TSC曲線が取り囲む面積から概算した電荷量 Q_{TSC} はFig. 5-6に示すように直流前課電々圧の大きさに比例して増加している。極性反転においては、直流電圧の前課電により形成された同極性の空間電荷によるポアソン電界がインパルス電圧の印加によって生ずる

電界に加算され、針電極先端近傍の電界は一層大きくなり、極性反転トリーの伸び長さが増大するものと思われる。これに対して同極性のインパルス電圧を印加した場合には、ポアソン電界とインパルス電圧による外部電界とは方向が逆になりお互いに相殺し、針電極先端近傍の電界は弱められ、トリーの伸び長さは小さくなるものと思われる。

Fig. 5-6で明らかなように、同じ大きさの形成電圧でもアセトフェノンを含むXLPEの電荷量 Q_{TSC} はHT-XLPEのそれよりも約3.2倍大きく、このことは両試料に対する直流トリー発生電圧(Fig. 5-2)や極性反転トリーの伸び長さ(Fig. 5-3)などとは定性的に一致している。

また、TSCピークに対応する活性化エネルギーからキャリア・トラップの深さを評価すると、XLPEでは約1.8eVであるのに対して、HT-XLPEでは低密度ポリエチレンの値⁽⁸⁾とほぼ等しい約1.5eVとなり、熱処理によるアセトフェノンの消失の効果が現れている。

§ 5.5 結 言

板状の化学架橋ポリエチレン(XLPE)と同じ形状の熱処理XLPE(HT-XLPE)に針電極を挿入した試料を用いて、空間電荷に関連する直流トリーイング破壊と空間電荷形成に及ぼす架橋剤分解残渣の影響について検討した。更に、この空間電荷の効果を詳細に調べるために、トリーイング破壊試験に使用されているものと同じ針対平板電極系試料を用い、不平等電界における熱刺激電流(TSC)も併せて測定した。その結果を要約すると次のようである。

(1) 正極性のインパルストリー発生電圧はXLPE及びHT-XLPEともに約15KVとなり、そのときの針電極先端の電界を概算するとき約6.5MV/cmが得られた。この値はフィルム状試料を用いた平等電界で得られる材料固有の絶縁破壊強さにほぼ等しい。

(2) 負極性の直流トリー発生電圧は正極性のそれより高く、極性効果を示した。また、XLPEの直流トリー発生電圧はHT-XLPEのそれより著しく高く、試料による差異を示し、トラップ・キャリアによる空間電荷形成に対する架橋剤分解残渣の影響が明らかとなった。

(3) 極性反転トリーの伸び長さは直流前課電圧の極性と大きさに依存する。負極性の直流電圧を前課電した場合、針電極から注入された電子による同極性の空間電荷形成が容易であり、しかもその効果が顕著であることを示した。ま

た、XLPEの方がHT-XLPEよりも空間電荷効果は著しいことが明らかとなった。

(4) TSC曲線は約45°Cにピークをもつ山形の曲線となり、その曲線で取り囲まれる面積から概算した見掛けの空間電荷量は、XLPEの方がHT-XLPEより約3倍大きくなっている。

(5) TSCピークに対応する活性化エネルギーは、XLPEで約1.8eV、HT-XLPEで約1.5eVと評価された。

以上の結果、直流トリッキング破壊に及ぼす空間電荷の影響はTSC曲線から概算した電荷量の変化に対応しており、電荷量の多いXLPEで空間電荷の影響が著しい。このことはXLPE中に存在する架橋剤分解残渣がキャリア・トラップとして働くことを示しており、そのトラップ深さは約1.8eVと評価された。

第 5 章の参考文献

- (1) S. Fujiki, H. Furusawa, K. Kuhara & H. Matsuba : IEEE Trans. Power Apparatus Syst., 90, 2703(1971)
- (2) 速水 : 電学論 A、92、343(1972)
- (3) 相原、島貫、会田、海老沼 : 絶縁材料研究会、EIM-78-19、1(1978)
- (4) 島貫、八木、会田、伊藤 : 第 6 回絶縁材料シンポジウム、V-14、165(1973)
- (5) 速水 : 電学論 A、97、61(1977)
- (6) T. Tanaka : J. Appl. Phys., 44、2430(1973)
- (7) I. Boustead & A. Charlesby : Proc. Roy. Sci., A316、291(1970)
- (8) 天川、犬石 : 電学論 A、93、533(1973)
- (9) 高井、大沢、水谷、家田 : 電学論 A、96、245(1976)
- (10) E. M. Dannenberg : J. Polymer Sci., 31、127(1958)
- (11) 森田、花井、星野 : 昭和電線電纜レビュー、19、31(1969)
- (12) 宮入、山内、沢、家田 : 電学誌、91、1962(1971)
- (13) J. H. Mason : Proc. Instn Elect. Engrs, 102C、254(1955)

第6章 エチレン-酢酸ビニル共重合体の直流トリッキング破壊

§6.1 緒言

エチレン-酢酸ビニル共重合体(Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer: EVA)は酢酸ビニル(Vinyl Acetate: VA)の含量が7%以下のものはポリエチレンに近い物理的性質を示すことが知られている⁽¹⁾。また、EVAの特徴的な性質は、エチレンにVAを共重合させることによって主鎖に適当量のエステル型短鎖分岐を与え、非結晶領域を多くし、結晶化度と結晶の大きさを変化させることにある⁽¹⁾。即ち、VA含量の増加に伴ってEVAの密度は増大し⁽²⁾、その結晶化度は直線的に小さくなる⁽³⁾ことが知られている。P. M. KamathはEVAの結晶化度を次の直線式で与えている⁽³⁾。

$$\text{結晶化度: } \chi [\%] = 63.0 - 1.47 \times (\text{VA含量: wt}\%)^{(3)} \quad \text{--- (6-1)}$$

EVAの電氣的性質についてもよく研究が行なわれており、誘電緩和機構の検討によれば高温側から結晶領域に関連した α 緩和(約30°C)⁽⁴⁾、非結晶領域のセグメント運動に起因した β 緩和(-19°C⁽⁴⁾、約0°C⁽⁵⁾)及び局部的運動による γ 緩和(約-100°C⁽⁴⁾、約-80°C⁽⁵⁾)の存在が報告されている。また、EVAの導電率はVA含量の増加と共に大きくなり⁽⁴⁾、⁽⁵⁾、12.5wt%以上の含量になると結晶化に影響されない多くのキャリアの存在が指摘されている⁽⁵⁾。また、 γ 線を照射したEVAの熱刺激電流(TSC)は結晶融解と密接に関係し、TSCピークの大きさは結晶化度の低下と共に小さくなり、空間電荷対策の一つとして、結晶化度及び微結晶の大きさを小さくすることが有効な手段である⁽⁶⁾との指摘もある。

本章ではポリエチレンの直流トリッキング破壊を基礎として、VA含量によって結晶化度の変化するエチレン-酢酸ビニル共重合体の直流トリッキング破壊を明らかにし、これに及ぼすVA含量の影響について調べた。更に、不平等電界における熱刺激電流の測定も併せて行ない、これら諸現象に関連する空間電荷の形成に及ぼすVA含量の影響について考察している。

§ 6.2 試料及び実験方法

試料には低密度ポリエチレン(三菱油化製LK-30: LDPE)とエチレンに酢酸ビニル(VA)を5.5wt%から22.0wt%の範囲で均一に分布するように含有させた4種類のエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA-1、2、3、4)の計5種類を用いている。エチレン-酢酸ビニル共重合体は繰り返し単位として $[-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{CH}_2-\text{C}-]$ の構造を有し、エチレン主鎖及びアセトキシ基に属するメチル基へのポリマーの連鎖移動による長鎖分岐と、共重合された酢酸ビニルによるエステル型の短鎖分岐とからなっており、この短鎖分岐を与えることによって非結晶領域を多くする典型的なランダム共重合体である。ここでmは繰り返し単位を表わし、エチレン単位数である。

Table 6-1は各試料の主な物理的性質を示したものである。結晶化度 χ は実験式(6-1)から概算した値であり、VA含量の増加に共なって直線的に小さくなることが明らかにされている⁽³⁾。軟化温度、結晶化温度はそれぞれFig 6-1、Fig. 6-2に示すように、示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter: DSC)で昇温時、降温時に測定した融解特性、結晶化特性から求めている。これらの特性のベース・ラインは適当に移動させて示してある。

トリートメント破壊及び熱刺激電流(TSC)の測定に使用した試料の形状、電極系及び実験装置、実験方法は前章のものと全く同一である。

Table 6-1 Specimens used and their physical properties.

項 目	LDPE	EVA-1	EVA-2	EVA-3	EVA-4
酢酸ビニル含量: VA[wt%]	0	5.5	12.5	16.5	22.0
密 度 [g/cm ³]	0.918	0.922	0.927	0.933	0.937
軟 化 温 度 [°C]	106.0	101.0	93.5	92.0	85.0
結 晶 化 温 度 [°C]	85.5	81.0	69.5	67.5	55.0
結 晶 化 度: χ [%] [*]	63.0	54.9	44.6	38.7	30.7

$$* \chi [\%] = 63.0 - 1.47 \times \text{VA} \quad (3)$$

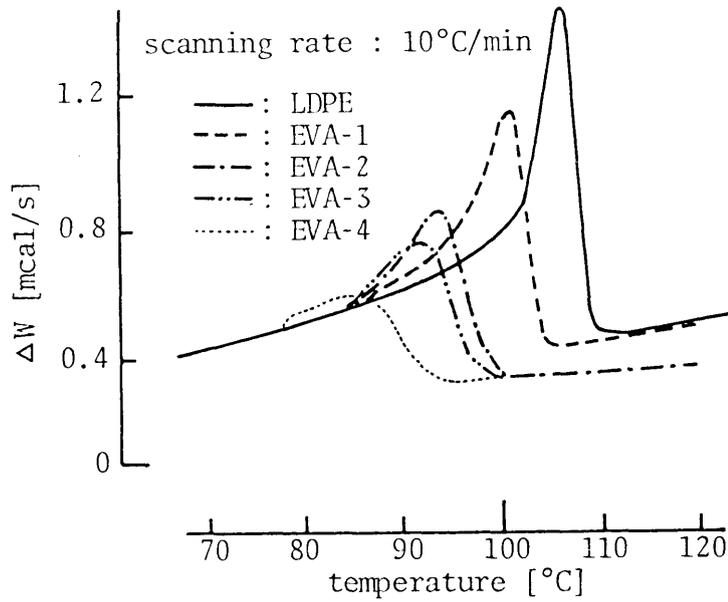


Fig.6-1 Differential scanning calorimeter(DSC) curves during increasing temperature.

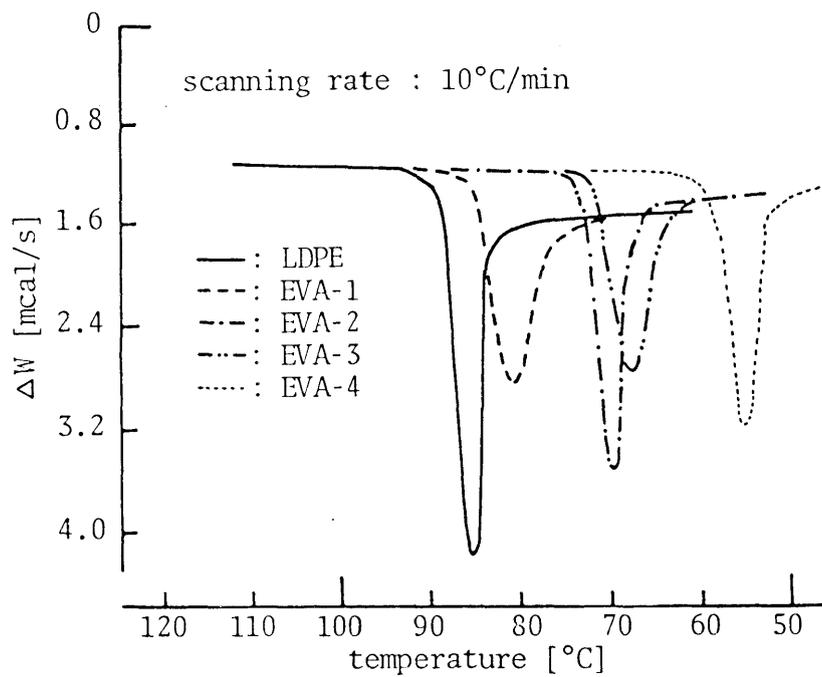


Fig.6-2 Differential scanning calorimeter(DSC) curves during decreasing temperature.

§ 6.3 実験結果

< 6.3.1 > トリーイング破壊

[I] インパルストリー発生電圧に及ぼすVA含量の効果

Fig. 6-3はLDPE、EVA-1、EVA-3及びEVA-4試料の針電極に負極性のインパルス電圧を印加した場合の印加電圧の大きさとトリー発生率($n/N \times 100[\%]$; N : 同一印加電圧に供した試料個数($N \doteq 10$ 個)、 n : N 個の試料中にトリーの発生が確認された試料個数)との関係を示した一例である。そして、前章と同じようにトリー発生率50%に相当する印加電圧を求め、これを「インパルストリー発生電圧($\pm V_{i(imp)}$)」とした。

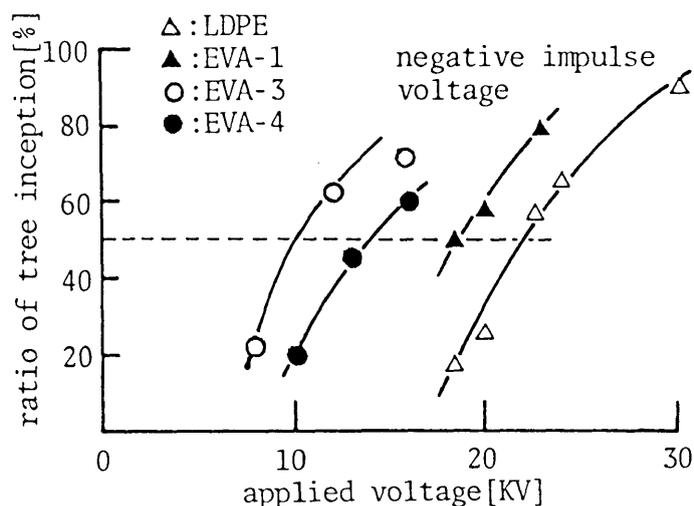


Fig.6-3 Relation between applied impulse voltage and ratio of tree inception.

Fig. 6-4はインパルストリー発生電圧のVA含量依存性とその極性効果を示したものである。正極性の場合、インパルストリー発生電圧($+V_{i(imp)}$)はLDPEで約11KVを示し、VA含量の増加と共にほぼ直線的に低下している。これに対して負極性のインパルストリー発生電圧($-V_{i(imp)}$)はLDPEにおいて正極性のそれより約2倍大きい値が得られた。また、この値はVA含量の増加と共に著しく低下し、VA含量が16.5wt%のEVA-3試料では正極性の値とほぼ同じトリー発生電圧を示した。しかし、VA含量が22.0wt%のEVA-4試料のトリー発生電圧は再び大きくなり、正極性のその約2倍大きい14KVを示した。このようにインパルストリー発生電圧は印加電圧の極性とVA含量によって著しい変化を示した。

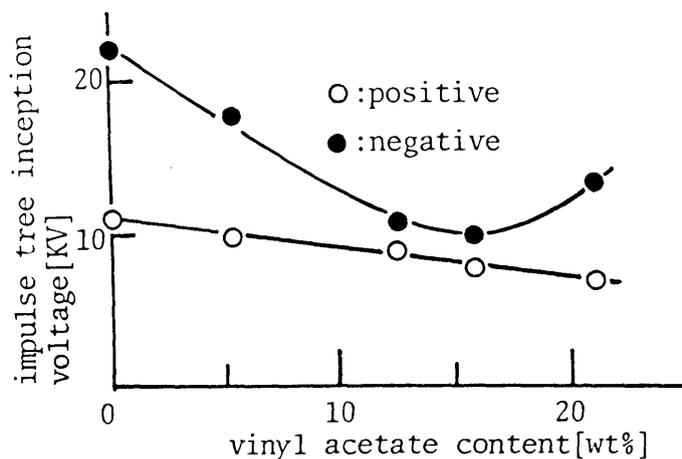


Fig.6-4 Relation between VA content and impulse tree inception voltage.

[II] 直流トリ-発生電圧に及ぼすVA含量の効果

試料中に挿入した針電極に正極性あるいは負極性の直流電圧を500V/sの上昇速度で印加し、その過程において針電極先端近傍を100倍の顕微鏡で観察した。そして、前章と同様に針電極の先端近傍にトリ-の発生が確認されたときの電圧を求め、これを「直流トリ-発生電圧(± $V_{i(c.c.)}$)」とした。この場合、LDPEは光透過性が悪く、電圧印加の状態では針電極先端近傍の変化を直接顕微鏡で確認することは困難なため、インパルストリ-の場合と同様の方法で観察した。即ち、直流電圧を任意の値まで昇圧した後電源を遮断し、試料の電極間の電位が零になってから試料を油槽中から取り出し、ミクロトームで約150 μ mの厚さに切り取った。この薄片試料を100倍の顕微鏡で観察し、トリ-の発生の有無を確かめた。そして、印加電圧-トリ-発生率特性からトリ-発生率50%に相当する印加電圧を求め、これを「直流トリ-発生電圧(± $V_{i(c.c.)}$)」とした。

Fig. 6-5は直流トリ-発生電圧のVA含量依存性とその極性効果を示したものである。図中のI印は直流トリ-発生電圧のバラツキの範囲を示し、○、●印はその相加平均値をプロットしたものである。図から明らかなように、直流トリ-発生電圧は印加電圧の極性及びVA含量によって異なった値を示している。即ち、VA含量に対する直流トリ-発生電圧はVA含量によらず正極性より負極性のほうが高く、約1.8倍の極性比を示している。また、印加電圧の極性によらず直流トリ-発生電圧はVA含量の増加と共に著しく低下した。しかし、VA含量

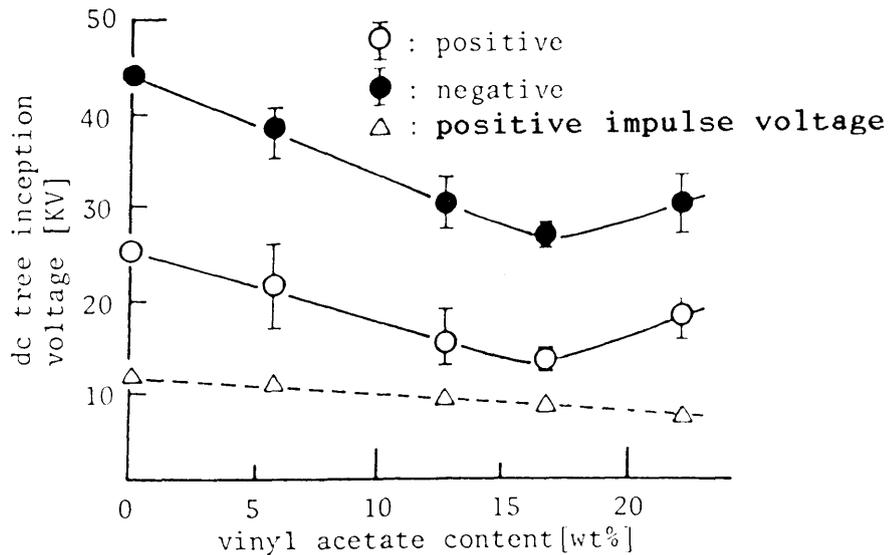


Fig.6-5 Relation between VA content and dc tree inception voltage.

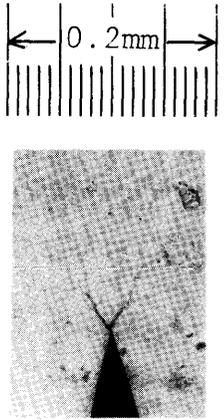
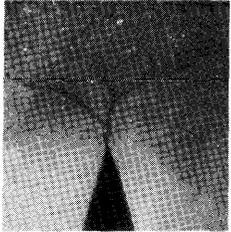
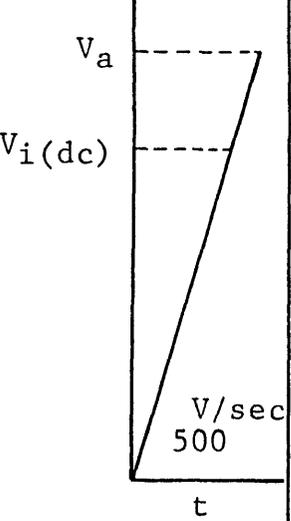
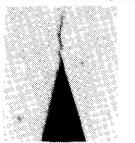
が16.5wt%以上になると特性曲線は反対に上昇する傾向を示し、Fig. 6-4の負極性インパルストリ－発生電圧のVA含量依存性と類似している。

【Ⅲ】 直流トリ－形状のVA含量による変化

前【Ⅱ】項のVA含量-直流トリ－発生電圧特性におけるトリ－形状の観察も行った。Fig. 6-6はこのとき観察された各試料のトリ－形状を示した一例である。図中の $V_{i(c.c.)}$ の値はその試料自身の直流トリ－発生電圧であり、 V_s の値はトリ－発生後引き続き印加した電圧の大きさを示している。

針電極の先端近傍に発生した初期トリ－の形状は印加電圧の極性及びVA含量によって著しく変化している。試料の針電極に正極性の直流電圧を印加した場合、VA含量が12.5wt%以下の試料(LDPE、EVA-1、EVA-2)のトリ－形状はトリ－状トリ－で発生、進展するが、VA含量の比較的多いEVA-3、EVA-4試料では、まず針電極先端近傍に紡錘状のトリ－が発生する。この紡錘状トリ－の形は印加電圧の上昇と共に徐々に大きくなり、約 $30\mu\text{m}$ 程度まで大きくなるとその先端近傍からトリ－状トリ－が発生し、急速に進展している。これに対して負極性の場合のトリ－状トリ－の発生と進展は、VA含量が5.5wt%以下の試料(LDPE、EVA-1)にのみ観察された。しかし、紡錘状トリ－の発生は正極性の場合に比べてVA含量の少ないEVA-2試料(12.5wt%)から観察され、この形状の印加電圧に対する進展率は正極性のそれに比べて非常に小さく、しかも印加電圧を-90KV

Fig.6-6 Polarity effect of dc tree shape for VA content.

specimen polarity	EVA-1	EVA-2	EVA-3	EVA-4	
positive					
	$V_i(dc) = 22KV$	$V_i(dc) = 15KV$ $V_a = 26KV$	$V_i(dc) = 14KV$ $V_a = 36KV$	$V_i(dc) = 16KV$ $V_a = 36KV$	
negative					
	$V_i(dc) = -36KV$	$V_i(dc) = -26KV$ $V_a = -90KV$	$V_i(dc) = -28KV$ $V_a = -90KV$	$V_i(dc) = -33KV$ $V_a = -90KV$	

まで上昇してもトリ-状トリ-への形状変化には至らなかった。

【IV】 極性反転トリ-の伸び長さに及ぼすVA含量の効果

試料に挿入した針電極に負極性の直流電圧を200V/sの上昇速度で前課電し、 $V_{dc} = -20KV$ に達すると昇圧を停止し、引き続きこの V_{dc} を昇圧過程を含めて所定の時間印加した。その後、真空スイッチを開極し、 $t_r = 1$ 秒の待ち時間を経て、正極性のインパルス電圧 $V_{imp} = +40KV$ を針電極に印加して極性反転を行なった。

Fig. 6-7は直流電圧の前課電時間に対する極性反転トリ-の伸び長さの変化を示したものである。図中のI印は極性反転トリ-の伸び長さのバラツキの範囲を示し、○、●印などはその相加平均値をプロットしたものである。前課電時間が零におけるトリ-の伸び長さは極性反転に用いたインパルス電圧 $V_{imp} = +40KV$ のみを単独に印加して得られたインパルストリ-の伸び長さを示している。

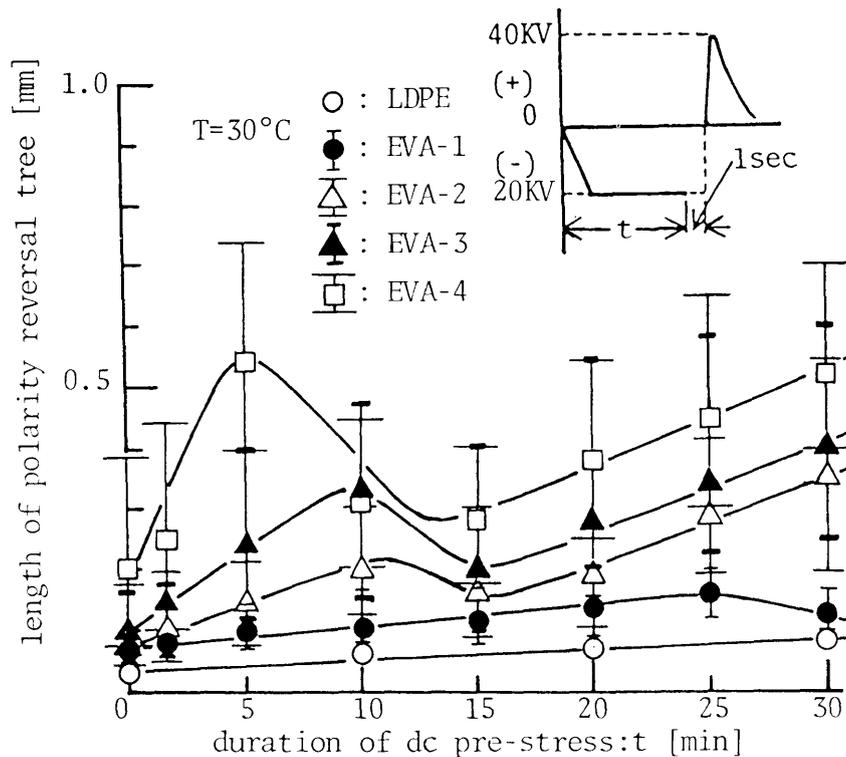


Fig.6-7 Effect of duration of dc pre-stress on the length of polarity reversal tree.

極性反転トリ-の伸び長さは、まず直流電圧の前課電時間の増加と共に大きくなり、ある前課電時間で極大の伸びを示した後徐々に小さくなっている。更

に、前課電時間を増加すると極性反転トリ-の伸び長さは再び大きくなる傾向を示した。このような極性反転トリ-の伸び長さの変化は、直流電圧の前課電によって負極性の針電極から注入された電子が固体中のキャリア・トラップに捕獲され、それがデトラップ、リトラップされることによる空間電荷分布の時間的、空間的变化に対応することを示唆している。

〈6.3.2〉 熱刺激電流

Fig. 6-8は形成電圧 $V_f = -20\text{KV}$ (以降、 V_f の極性は針電極の極性で表示する)、形成温度 $T_f = 50^\circ\text{C}$ 、形成時間 $t_f = 15$ 分の実験条件で電荷注入した各試料を短絡状態のまま $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で得たTSC(1st run TSC)曲線の一例である。図中の破線は1st run TSCを測定した後、試料の電極間は短絡状態のまま 20°C まで急冷し、再び $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温で得た、いわゆる2nd run TSCであり、1st run TSCとの差から空間電荷の寄与が評価される。1st run TSCはいずれの試料においても放電々流と同一方向に流れ、ある温度でピーク I_m を示す典型的な山形の曲線を示した。

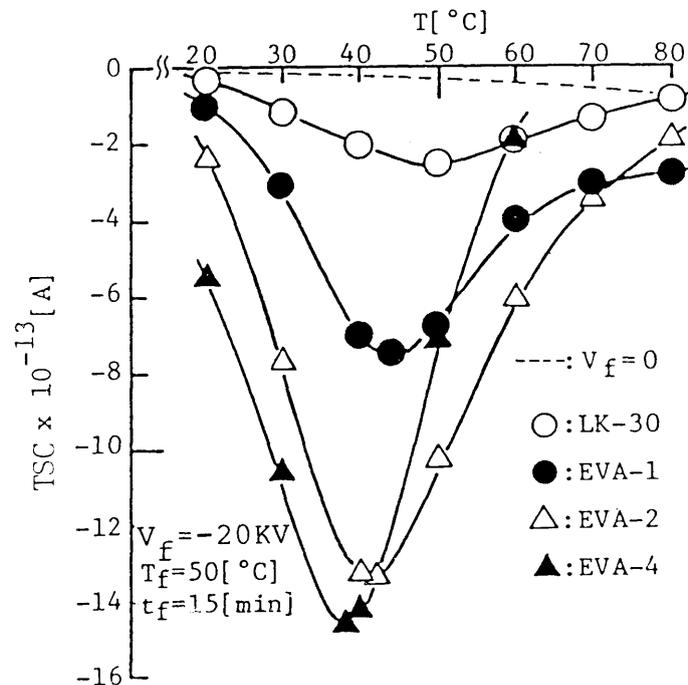


Fig.6-8 Typical TSC spectra.

Fig. 6-9はEVA-3試料について、形成電圧 V_f の大きさと極性を変化した場合のTSC曲線の一例である。Fig. 6-10はこのTSC曲線の結果から求めたTSCピーク I_m

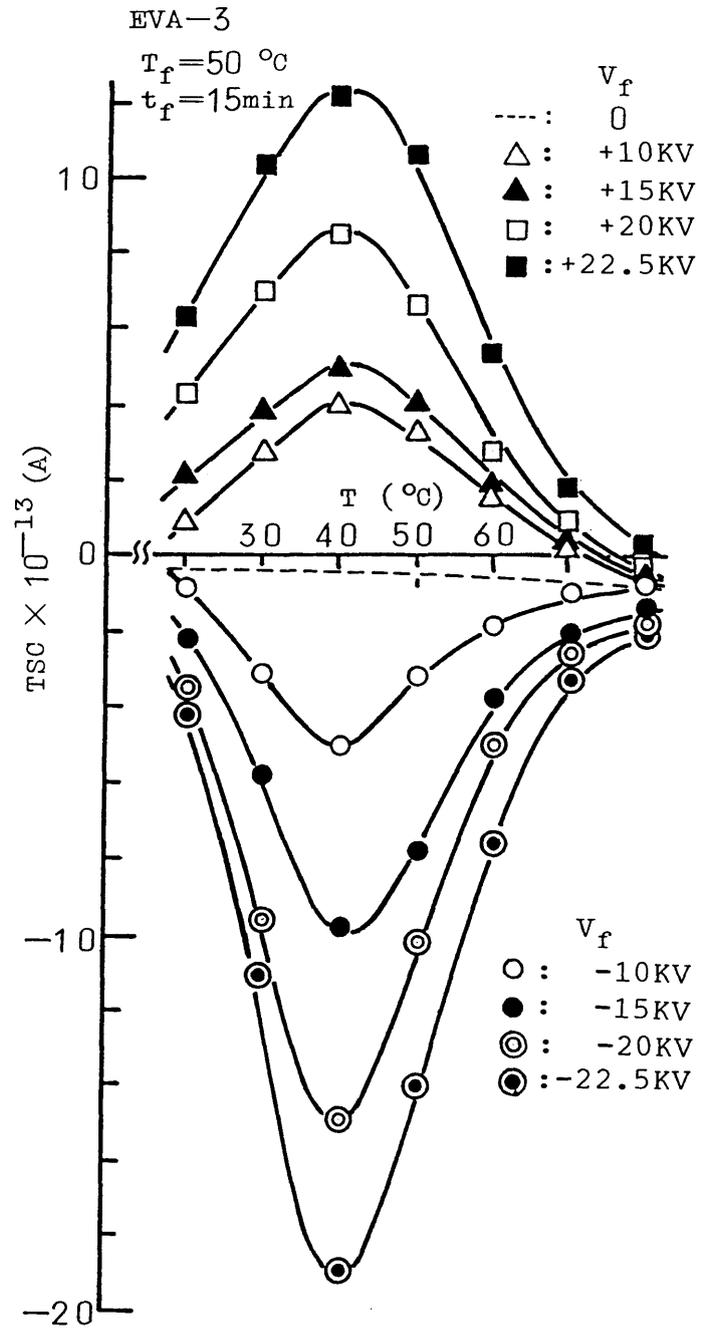


Fig.6-9 Dependence of TSC spectrum on the forming voltage.

の形成電圧 V_f に対する変化を示した一例である。この場合、TSCピーク I_m の値は V_f に対してほぼ直線的に大きくなるが、同じ形成電圧 V_f に対する I_m の値を比較するとき、 $-V_f$ (針電極：負極性)による I_m の方が $+V_f$ (針電極：正極性)によるそれより大きい極性効果を示した。しかもこの直線を延長しても座標原点に帰着せず、正負両極性とも横軸である形成電圧軸上の同じ電圧値 V_{i_1} において交差している。この電圧値 V_{i_1} はFig. 6-11に示すようにVA含量の増加と共に直

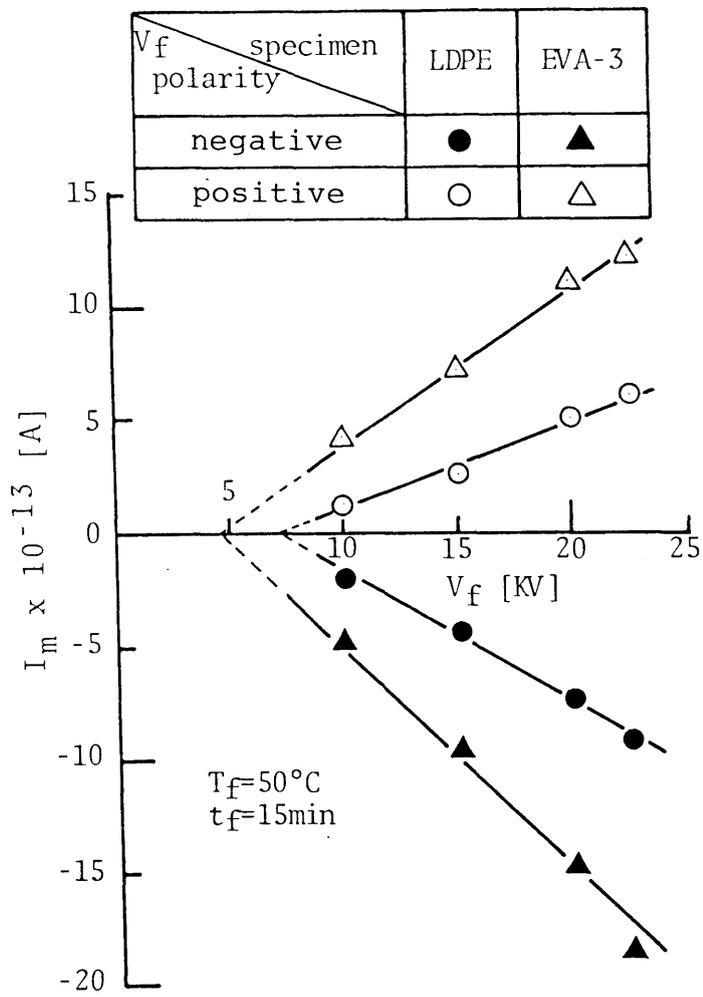


Fig.6-10 Relation between the forming voltage and TSC peaks.

線的に小さくなっている。このことはVA含量の増加と共に電子注入に必要な電界しきい値が小さくなることを示唆している。

§ 6.4 実験結果の検討

インパルストリ－発生電圧($\pm V_{i(i.m.p.)}$)及び直流トリ－発生電圧($\pm V_{i(d.c.)}$)を次式のVに代入し、トリ－発生時の針電極先端の静電界 $E_{m.x}$ を概算し、トリ－発生電界 $E_i = E_{m.x}$ を求めた。

$$E_i = E_{m.x} = \frac{2V}{2.3r \cdot \log(1+4d/r)} \quad (6) \quad \text{----- (6-2)}$$

ただし、 r は針電極先端の曲率半径、 d は電極間距離である。

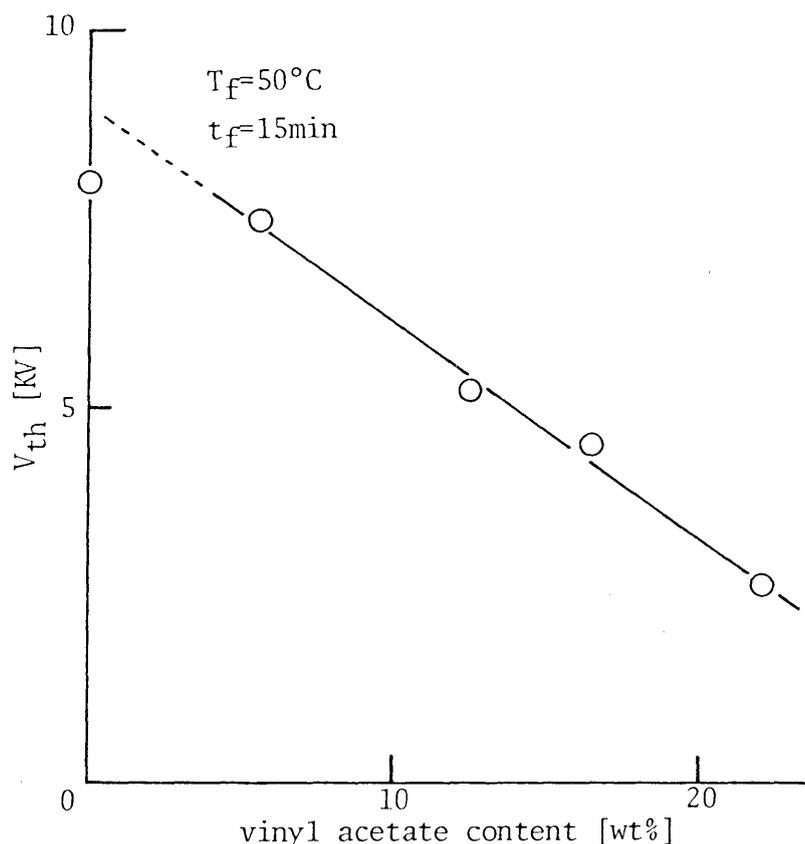


Fig.6-11 Relation between VA content and threshold value of voltage.

Table 6-2はこの計算結果をまとめたものであり、インパルス電圧及び直流電圧によるそれぞれのトリ-発生電界 $\pm E_{i(imp)}$ 、 $\pm E_{i(acc)}$ を示している。表中の E_r は長尾らがフィルム状試料(厚さ：約 $30\mu m$)にパルス電圧(パルス幅： $5\mu s$)を印加して、平等電界下で求めた試料固有の絶縁破壊強さ⁽⁷⁾である。 E_r の値はVA含量の増加と共に低下し、弾性率の低下と対応している。また、 E_r と $\pm E_{i(imp)}$ 、 $\pm E_{i(acc)}$ とは測定した電極の幾何学的形状や電界分布などが極端に異なっているため、これらの値を単純に比較することには問題があるが、 $E_r \leq \pm E_{i(imp)} \ll \pm E_{i(acc)}$ の関係を示している。更に、 $\pm E_{i(imp)}$ 、 $\pm E_{i(acc)}$ の値は電圧の印加時間や試料の材料物性に影響を及ぼすVA含量によっても異なっており、空間電荷の形成と関連していることを示唆している。

まず、正極性のインパルストリ-発生においては、 $+E_{i(imp)} \cong E_r$ の関係を示し、また $+E_{i(imp)}$ で発生した初期トリ-の伸び長さ l と E_r を求めたフィルム状試料の厚さがほぼ等しいという実験事実に着目するとき、正極性インパルストリ-の発生に及ぼす空間電荷の影響は無視できるほど微小であると思われる。これに対して負極性のインパルストリ-発生電界 $-E_{i(imp)}$ は、いずれの試料にお

Table 6-2 Tree inception electric strength(E_i) and intrinsic breakdown strength(E_f) for each specimen.

項目	試料	LDPE	EVA-1	EVA-2	EVA-3	EVA-4
	$+E_i$ (imp) (MV/cm)		5.3	4.8	4.1	3.8
$-E_i$ (imp) (MV/cm)		10.6	8.6	5.0	4.8	6.6
$+E_i$ (dc) (MV/cm)		12.0	10.3	6.6	6.2	8.5
$-E_i$ (dc) (MV/cm)		21.4	18.2	13.4	12.6	14.3
E_f (MV/cm) (7)		5.1	4.6	4.3	4.1	4.0

いても $E_f \div +E_{i(\text{imp})} < -E_{i(\text{imp})}$ の関係を示し、トリーの発生に対する負極性の針電極から注入された電子による同極性の空間電荷の効果を示している。この空間電荷の影響は特にVA含量が16.5wt%以上になると顕著になっている。

直流トリーの発生はインパルス電圧に比べて長い印加時間となることから、針電極先端近傍の空間電荷形成には時間効果を示し、 $\pm E_{i(\text{imp})} \ll \pm E_{i(\text{dc})}$ の関係となった。また、 $+E_{i(\text{dc})} < -E_{i(\text{dc})}$ の関係を示すことから直流トリーの発生に及ぼす空間電荷の影響は正極性よりも負極性の方が大きいことが明らかになった。しかもVA含量に対する直流トリー発生電圧は負極性のインパルストリー発生電圧特性と同様にVA含量の増加と共に低下し、VA含量が16.5wt%(EVA-3)以上になると再び増大するV字特性を示している。

前章において低密度ポリエチレンの直流トリーの発生について明らかにし、針電極が正極性の場合、その先端近傍の高電界部分では電子抽出に起因する正イオンが同極性の空間電荷を形成し、針電極を負極性とした場合にはその先端から電子が注入され、飛程(ω)の近傍まで移動して捕獲された電子が同極性の空間電荷を形成し、それらがトリーの発生に影響を及ぼすものと考察した。したがって、EVA試料の直流トリー発生電圧の極性による相違は、空間電荷形成に関連したこれらキャリア種の違いのほか空間電荷の絶対量に影響を及ぼすVA含量に関係したアセトキシ側鎖($-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}_3$)中のカルボニル基とに関連して

いるものと思われる。以上のことは極性反転トリーの伸び特性に対しても同じように考えることができる。即ち、VA含量を増加すると導電率が大きくなるとの指摘もあり⁽¹³⁾、直流電圧の前課電時に注入された電子がVA含量の増加と共に

に試料内に深く侵入し、空間電荷を形成するので極性反転トリ-伸び長さが増大するものと考えられる。更に、直流電圧の前課電時間が長くなると、電子はデトラップとリトラップを繰り返しながらその空間電荷分布が時間的、空間的に広がるので、やがて極性反転トリ-の伸び長さが減少するものと思われる。このように推論することによって、極大の伸びを示した後の極性反転トリ-の伸び長さの変化は定性的に理解できる。

VA含量に対する空間電荷量の変化を定量的に検討するためにISC(Fig. 6-8、Fig. 6-9)の測定を行ない、その取り囲む面積から見掛けの空間電荷量 Q_{TSC} を概算した。Fig. 6-12はその結果を示したものであり、VA含量の増加に従って Q_{TSC} は直線的に増加している。また、形成電圧 V_f を一定にとりその極性をかえるとき、同じVA含量に対する見掛けの空間電荷量 Q_{TSC} は $(Q_{TSC})_{+V_f} < (Q_{TSC})_{-V_f}$ の関係を示し、直流トリ-発生電圧及び極性反転トリ-の伸び長さに及ぼす空間電荷の効果をよく説明している。

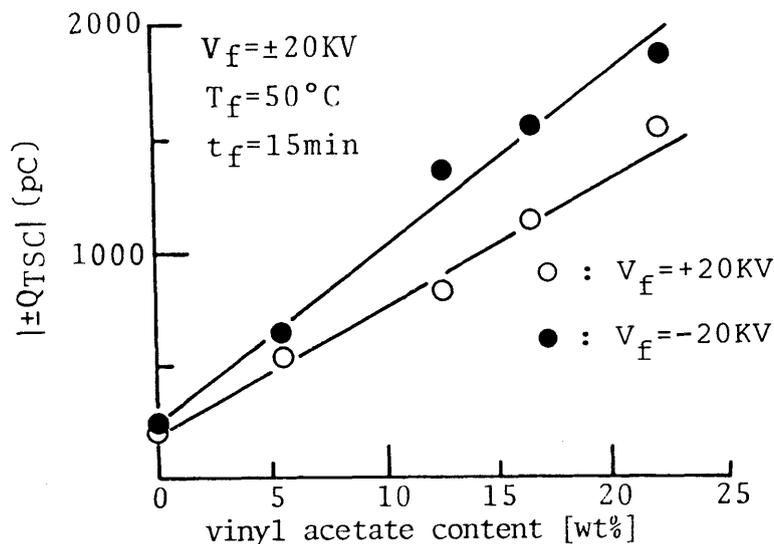


Fig.6-12 Relation between VA content and Q_{TSC} .

以上の結果を総合するとき、基本的にはVA含量を増加すると、材料固有の絶縁破壊強さ E_r 及び正極性のインパルストリ-発生電界 $+E_{i(im)}$ 特性に見られるように、EVA試料の絶縁破壊強さは直線的に低下するが、針電極先端近傍において空間電荷の形成が比較的容易になり、 $-E_{i(im)}$ や $\pm E_{i(ac)}$ 特性などは空間電荷による電界緩和作用と材料固有の絶縁破壊強さ(E_r)とが相互に関連し合

い、VA含量が16.5wt%以上の試料では前者の影響が強く表れてV字特性を示すものと思われる。

§ 6.5 結 言

針電極を挿入したエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)試料を用い、これにインパルス電圧及び直流電圧を印加してそれぞれのトリ-発生電圧を求め、これらのVA含量依存性について調べた。更に、この両電圧を基礎としてそれらを組み合わせた極性反転を行ない、空間電荷形成に関連するトリ-イング破壊についても調べた。また、トリ-イング破壊に用いた試料と同じ電極系の試料を用いて熱刺激電流(TSC)の測定も併せて行ない、そのTSC曲線に取り囲まれる面積からVA含量の変化に伴う電荷量 Q_{TSC} を概算した。そして、空間電荷の時間的、空間的な分布状態を推論し、空間電荷に関連するトリ-の発生と進展について考察した。主な結果を要約すると次のようである。

(1) 正極性のインパルストリ-発生電圧($+V_{i(imp)}$)はVA含量の増加と共に直線的に低下する。この電圧値から概算した針電極先端の静電界をトリ-発生電界と仮定すれば、この値はフィルム状試料で求められた材料固有の絶縁破壊強さ(E_r)にほぼ等しく、正極性のインパルストリ-発生に及ぼす空間電荷の影響は無視できるほど小さいものと思われる。

(2) 負極性のインパルストリ-発生電圧($-V_{i(imp)}$)は正極性のそれより大きく、空間電荷効果の大きいことが示唆された。この極性比($-V_{i(imp)}/+V_{i(imp)}$)はLDPEにおいて約2倍であるが、VA含量によってその値はLDPE > EVA-4 > EVA-1 > EVA-2 > EVA-3の順に小さくなり、EVA-3で約1.2倍を示した。

(3) 直流トリ-発生電圧($\pm V_{i(dc)}$)は正極性のインパルストリ-発生電圧よりも非常に大きく、著しい空間電荷効果が示唆された。LDPEで $+V_{i(dc)}=25KV$ 、 $-V_{i(dc)}=44KV$ となり、正極性に対して負極性の方が約1.8倍大きくなっている。また、正負両極性ともVA含量の増加と共に $\pm V_{i(dc)}$ は同じ割合で低下し、16.5wt%のVA含量以上になると再び大きくなるV字特性の傾向を示した。

(4) 直流トリ-の形状は極性によってわずかに異なり、VA含量の増加と共にトリ-状トリ-から紡錘状トリ-へと形状変化を示した。

(5) 極性反転トリ-の伸び長さは、まず直流前課電々圧の印加時間を増加していくと大きくなり、ある時間で極大の伸び長さを示した後、小さくなる。更に、直流電圧の前課電時間を増加すると、極性反転トリ-の伸び長さは再び大

きくなる傾向を示した。この極性反転トリーの極大の伸び長さはVA含量の多い試料ほど大きくなり、極大値の生ずる位置は短時間側へ移行している。このような特性は試料の導電率に関係し、直流電圧の前課電過程において針電極から注入された電子の侵入深さに関連するものと思われる。また、その後のトリー伸び長さの変化は固体中に捕獲された電子のデトラップ及びリトラップによる時間的、空間的な電荷分布の変化に対応するものと思われる。

(6) TSC曲線の取り囲む面積から概算した見掛けの空間電荷量 Q_{TSC} はVA含量の増加と共に大きくなるが、その大きさは $(Q_{TSC})_{-V_f} > (Q_{TSC})_{+V_f}$ の関係となり、針電極が負極性の場合に大きな電荷量 Q_{TSC} が得られる。

以上のような実験事実を総合するとき、EVA試料のトリーイング破壊はVA含量の増加による E_f の低下特性と針電極からのキャリア注入、抽出に伴い試料中に形成される空間電荷による電界緩和作用とが相互に関連して変化するものと思われる。また、VA含量が16.5wt%以上になると空間電荷の効果が一層顕著となり、負極性のインパルストリー発生電圧及び直流トリー発生電圧は再び大きくなり、V字特性を示した。

第 6 章の参考文献

- (1)小坂：高分子、18、310(1969)
- (2)I. O. Salyer & A. S. Kenyon: J. Polymer Sci.、A1、3083(1971)
- (3)P. M. Kamath & R. W. Wakefield: J. Appl. Polymer Sci.、9、3153(1965)
- (4)M. P. Eidel'nant、F. I. Duntov、V. Kh. Krundel' & B. I. Sazhin: Vysohomol. Soyed、A-15、533(1973)
- (5)依田、沢、家田：電学論 A、98、299(1978)
- (6)J. H. Mason: Proc. Instn Elect. Engrs、102C、254(1955)
- (7)長尾、沢、家田：昭和50年電気関係学会東海支部連合大会、60(1975)

第7章 低密度ポリエチレン-イオン性共重合体・ブレンド試料の 直流トリッキング破壊

§ 7.1 緒 言

低密度ポリエチレンや架橋ポリエチレンに直流電圧を印加した場合、負極性及び正極性の電極近傍の絶縁体内部にはそれぞれ電極と同極性の負及び正の空間電荷が形成されるため、その後の極性反転によって生ずる絶縁破壊やトリッキング破壊は、極めて低い電圧で起こることが指摘されている^{(1)、(2)、(3)}。また、固体中に形成された空間電荷は直流トリッキング(短絡トリッキング、極性反転トリッキングなど)の伸び長さにも大きな影響を及ぼすことが知られている^{(4)、(5)}。このように高分子絶縁材料の直流絶縁性能は著しい空間電荷の影響を受けるため、その耐直流絶縁性の向上には空間電荷の蓄積を抑制した材料の開発が必要である。そのための方法として、

- (1) キャリヤ注入の抑制、
- (2) 固体中に蓄積されたキャリヤの中和、
- (3) 電荷を蓄積させない、

などが考えられる。事実、キャリヤ注入の少ない絶縁体を高電界部分に配置したり⁽⁶⁾、絶縁体中にコロナ防止剤⁽⁷⁾、有極性無機物⁽⁸⁾を添加し、絶縁体の固有抵抗を低下して空間電荷の蓄積を防止するなどの試みがなされている。

本章では低密度ポリエチレンとこれに電氣的性質がよく似ており、しかも実用的観点から低密度ポリエチレンと押し出し整形できる有極性ポリマの中からアイオノマを選び、これを低密度ポリエチレンにブレンドした試料を準備し、この試料の絶縁破壊強さ、インパルス電圧及び直流電圧によるトリッキング破壊、及び不平等電界における熱刺激電流を測定した。そして、これら諸特性に影響を及ぼすアイオノマの効果について調べ、それらの結果からアイオノマの空間電荷抑制効果について考察している。

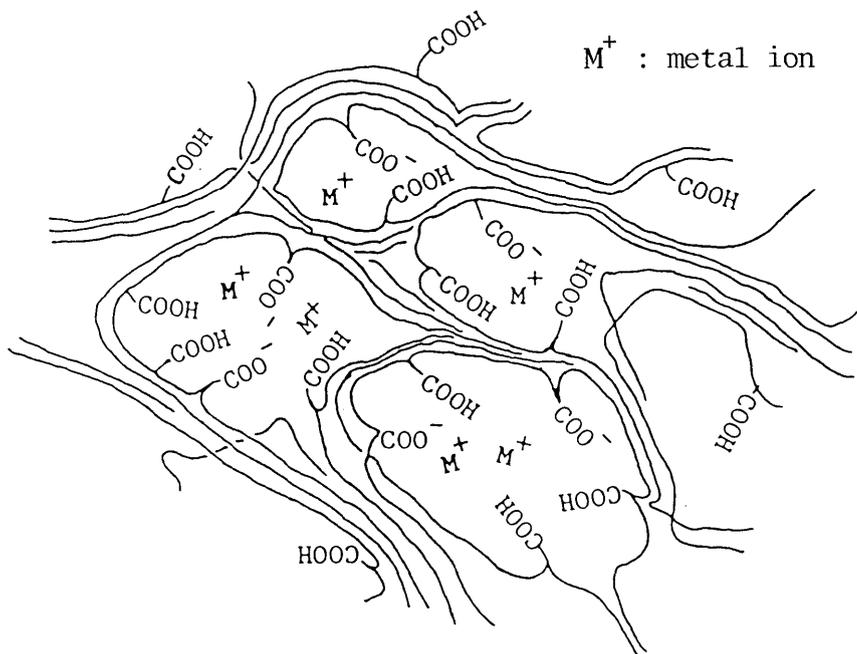
§ 7.2 試料及び実験方法

< 7.2.1 > 試料と電極系

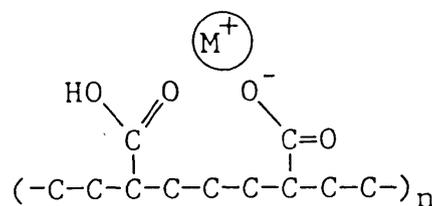
試料には低密度ポリエチレン(日本ユニカー製 NUC-9025: LDPE)とこの LDPE (90%、80%、70%)にイオン性共重合体のアイオノマ(10%、20%、30%)をブレンドした試料を用いた。

アイオノマ(Ionomer)とは、 α -オレフィンとカルボン酸をもったモノマとの共重合体において、カルボキシル基を利用して金属イオンで分子鎖間を架橋した、いわゆるイオン架橋結合をもったポリマ群の総称である。Fig.7-1(a)、(b)はそれぞれアイオノマのモデル⁽⁹⁾と構造を示している。

アイオノマに使用されている金属イオンには Na^+ 、 K^+ 、 Cu^+ の一価イオンのほか Mg^{++} 、 Zn^{++} の二価イオン、 Al^{+++} 、 Fe^{+++} の三価イオンなどがある。アイオノマの金属イオンによる架橋結合は、熱に対して可逆的であって、温度が高くなるとイオン結合が弱くなり、網状構造は消失して流動し始めて加工性に富む状態となる。逆に試料温度を低下し、冷却すると再び架橋高分子の性質を示すよ



(a) model for ionomer structure. ⁽⁹⁾



(b) Structure of ionomer.

Fig.7-1 Structure of ionomer and a model for ionomer structure.

うになり、加工性を失うことなく固体状態の性質が改善できる特徴をもっている。

本研究に用いた試料中に含まれているアイオノマには金属イオンとして K^+ の一価イオンを含有している。

次に、実験に使用した試料形状と電極系について述べる。

[I] 絶縁破壊強さの測定に用いた試料形状と電極系

Fig. 7-2は絶縁破壊強さの測定に使用した試料の形状と電極系を示している。すなわち、フィルム状試料(厚さ： $20\mu m$)に金電極を *diffused edge* 型に真空蒸着し、電極端部の電界を緩和するようにした。

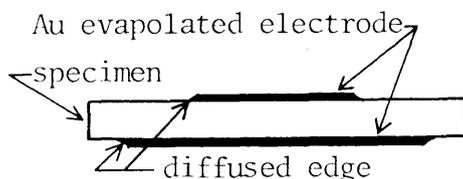


Fig.7-2 Film specimen.

[II] トリーイング破壊及び熱刺激電流の測定に用いた試料形状と電極系

試料形状($25mm \times 25mm \times 5mm$)及び電極系は前章のものと全く同一である。すなわち、トリーイング破壊の実験に用いた試料の電極間距離は 5 mm 、TSCの測定に用いた試料のそれは 2 mm とした。

< 7.2.2 > 実験方法

[I] 絶縁破壊強さの測定

Fig. 7-3は実験装置である。試料は球電極(直径： 12.7mm)と円盤状平板電極(直径： 12.7mm)との間にはさんでシリコン油中に浸せきした。試料温度は油槽中のシリコン油の温度をドライアイスとヒーターによって変化し、 -30°C から 90°C の範囲に調整した。 -196°C の場合は電極間にはさんだ試料を直接液体窒素中に浸せきしている。

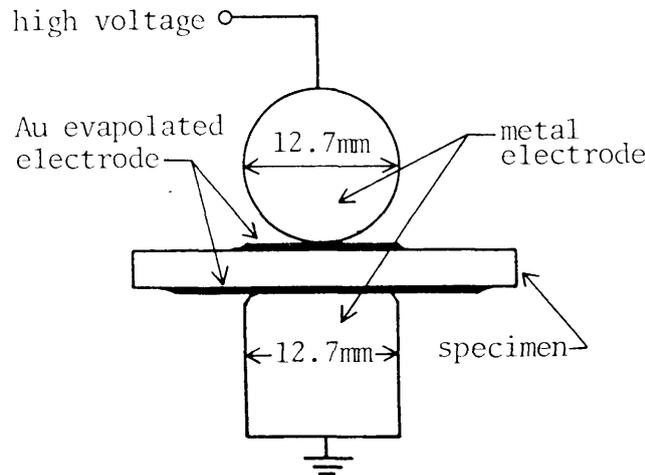


Fig.7-3 Electrode system for breakdown test.

試料温度が媒質温度に等しくなるのを待って、球電極に負極性のパルス電圧（パルス幅：100 μ s）を印加した。即ち、初期電圧を500Vとし、絶縁破壊が生ずるまで500V/パルスの段階昇圧法で電圧を印加した。

〔Ⅱ〕 トリーイング破壊及び熱刺激電流の測定

実験装置、実験方法はいずれも前章と全く同一である。

§ 7.3 実験結果

〈 7.3.1〉 絶縁破壊強さ

Fig. 7-4はLDPE(100%)とLDPE(80%)-アイオノマ(20%)ブレンド試料における絶縁破壊強さの温度特性を示した一例である。LDPE-アイオノマ・ブレンド試料における絶縁破壊強さの温度特性はLDPEのそれと類似しており、絶縁破壊強さはLDPEのガラス転移温度付近から低下している。また、Fig. 7-5はFig. 7-4から求めた-30 $^{\circ}$ Cと30 $^{\circ}$ Cにおける絶縁破壊強さのアイオノマのブレンド量に対する変化を示したものである。LDPE-アイオノマ・ブレンド試料の絶縁破壊強さはアイオノマのブレンド量に関係なくほぼLDPEのそれに等しい値を示している。このことはアイオノマ自身の絶縁破壊強さがLDPEのそれと同程度⁽¹⁰⁾であることから定性的に理解できる。

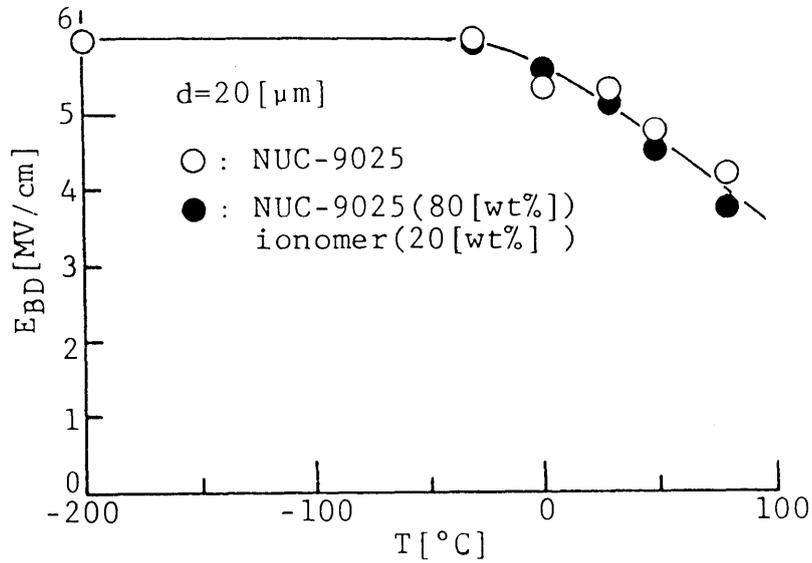


Fig.7-4 Temperature dependence on electric strength of polyethylene and ionomer-bred polyethylene.

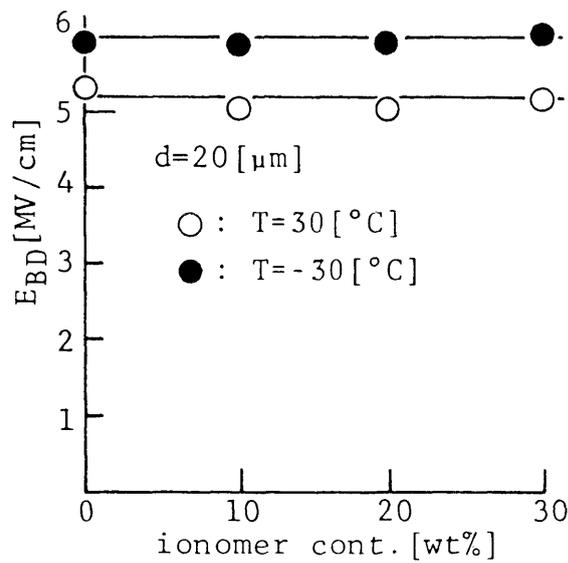


Fig.7-5 Dependence of electric strength on ionomer content at -30°C and 30°C.

< 7.3.2 > トリーイング破壊

[I] インパルストリー発生電圧

Fig. 7-6はLDPE(90%) $-$ アイオノマ(10%)ブレンド試料に対する印加電圧の大きさとトリー発生率($n/N \times 100$ [%]; N : 同一印加電圧に供した試料の数、 n : N 個の試料中にトリーの発生が確認された試料の数)との関係を示した一例であ

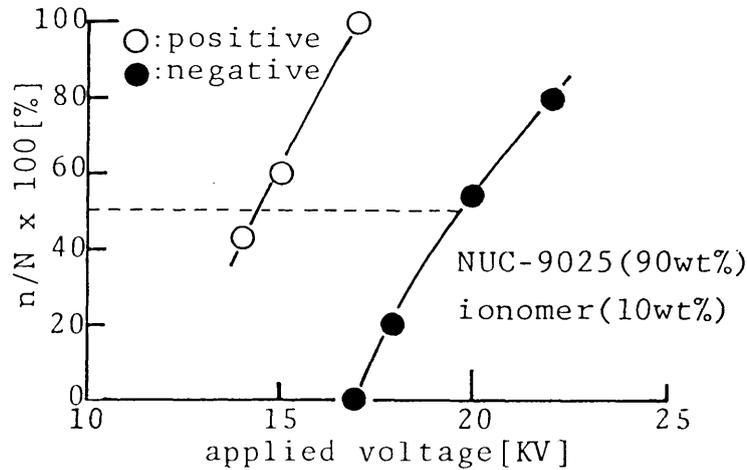


Fig.7-6 Relation between applied impulse voltage and ratio of impulse tree inception.

る。そして、この特性からトリ-発生率50%に相当する印加電圧を求め、これを「インパルストリ-発生電圧($\pm V_{i(\text{imp})}$)」とした。

Fig. 7-7はインパルストリ-発生電圧のアイオノマのブレンド量依存性とその極性効果を示したものである。針電極が正極性の場合、インパルストリ-発生電圧($+V_{i(\text{imp})}$)はLDPEで約13KVを示し、アイオノマのブレンド量を増加してもほぼこれに等しい値を示している。これに対して負極性のインパルストリ-発生電圧($-V_{i(\text{imp})}$)はいずれの試料においても正極性のそれより大きく、LDPEで $|-V_{i(\text{imp})}| \doteq 1.7 \times |+V_{i(\text{imp})}|$ の関係を示した。しかし、 $|-V_{i(\text{imp})}|$ の値はア

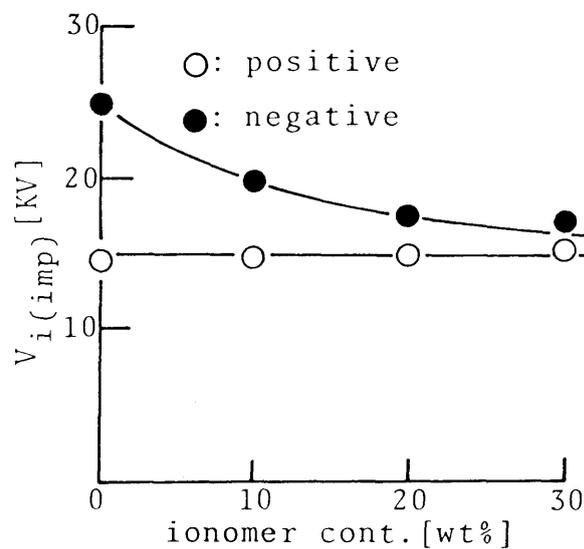


Fig.7-7 Relation between ionomer content and impulse tree inception voltage.

イオノマのブレンド量の増加と共に小さくなり、LDPE(80%)-アイオノマ(20%)ブレンド試料では $|-V_{i(dc)}| \doteq 1.1 \times |+V_{i(dc)}|$ まで小さくなっている。このことはアイオノマのブレンド量を増加することによって、負極性の空間電荷の形成が抑制されたことを示唆している。

【Ⅱ】 直流トリ－発生電圧

試料中に挿入した針電極に正極性あるいは負極性の直流電圧を500V/sの上昇速度で印加し、その過程において針電極の先端近傍を100倍の顕微鏡で観察した。そして、針電極先端近傍にトリ－の発生が確認されたときの電圧を求め、この値を「直流トリ－発生電圧($\pm V_{i(dc)}$)」とした。

Fig.7-8は直流トリ－発生電圧のアイオノマのブレンド量依存性とその極性効果を示したものである。図中のI印は直流トリ－発生電圧のバラツキの範囲を示し、○、●印はその相加平均値をプロットしたものである。図から明らかなように直流トリ－発生電圧は印加電圧の極性及びアイオノマのブレンド量によって異なった値を示している。即ち、針電極が正極性の場合、直流トリ－発

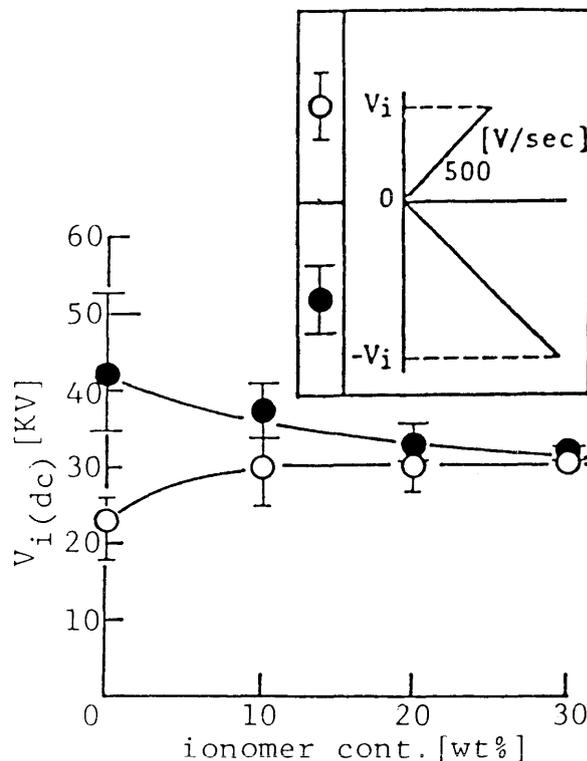


Fig.7-8 Relation between ionomer content and dc tree inception voltage.

生電圧 $|+V_{i(c.a.c.)}|$ はLDPEで約24KVを示し、LDPEにアイオノマをブレンドすることによって前者より約1.2倍大きい29KVを得た。この値はアイオノマ・ブレンド量に関係なく一定の値を示している。これに対して負極性の直流トリ-発生電圧 $|-V_{i(c.a.c.)}|$ はいずれの試料においても $|+V_{i(c.a.c.)}|$ より大きな値を示し、LDPEでは $|-V_{i(c.a.c.)}| \doteq 1.9 \times |+V_{i(c.a.c.)}|$ の関係が成立した。この $|-V_{i(c.a.c.)}|$ の値はインパルストリ-発生電圧のアイオノマのブレンド量依存性と同様にアイオノマのブレンド量の増加と共に低下し、LDPE(70%)-アイオノマ(30%)ブレンド試料で $|-V_{i(c.a.c.)}| \doteq |+V_{i(c.a.c.)}|$ の関係を示した。更に、直流トリ-発生電圧($V_{i(c.a.c.)}$)はアイオノマのブレンド量に関係なく、いずれの試料に対しても $|\pm V_{i(c.a.c.)}| \gg |\pm V_{i(i.p.m.)}|$ となり、トリ-発生に及ぼす空間電荷形成の課電時間効果を示唆している。

【Ⅲ】 極性反転トリ-の伸び長さに及ぼすアイオノマのブレンド量効果

試料に挿入した針電極に正極性あるいは負極性の直流電圧を200V/sの上昇速度で前課電し、 $V_{a.c.} = \pm 30KV$ に達すると昇圧を停止し、引き続きこの $V_{a.c.}$ を昇圧過程を含めて15分間印加した。その後、真空スイッチを開極し、 $t_r = 1$ 秒の待ち時間を経て、直流前課電々圧とは異極性のインパルス電圧 $\pm 40KV$ を針電極に印加して極性反転を行なった。

Fig. 7-9は極性反転によって針電極の先端近傍に生じたトリ-(極性反転トリ-

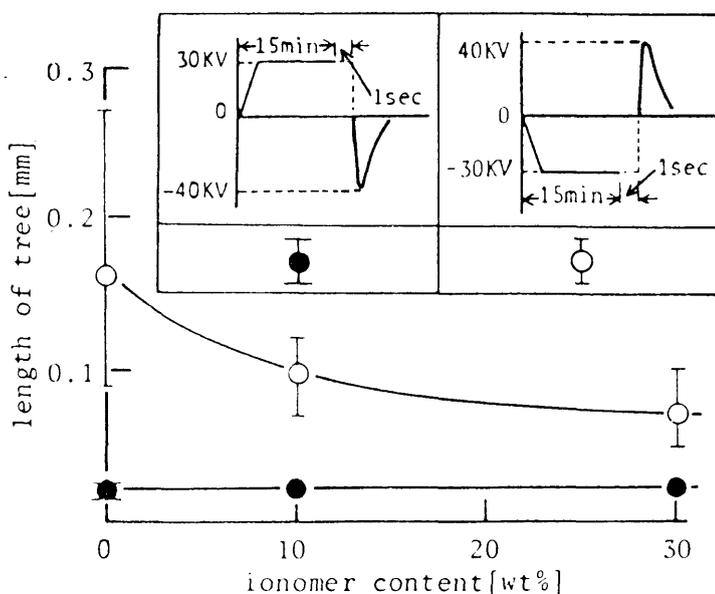


Fig.7-9 Dependence of the length of polarity reversal tree on ionomer content.

ー)の伸び長さのアイオノマのブレンド量に対する変化を示したものである。図中のI印は極性反転トリ-の伸び長さのバラツキの範囲を示し、○、●印はその相加平均値をプロットしたものである。

正極性の直流電圧を前課電した場合、極性反転トリ-の伸び長さはアイオノマのブレンド量の変化に関係なく約0.02mmの一定の伸び長さを示している。しかもこの伸び長さは極性反転に用いたインパルス電圧-40KVのみを印加して生じた、いわゆるインパルストリ-の伸び長さに等しい値となっている。このことは、極性反転トリ-の伸び長さに及ぼす正極性の直流前課電の効果がアイオノマのブレンド量に関係なく無視できるほど微小であることを示している。これに対して負極性の直流電圧を前課電して生じた極性反転トリ-の伸び長さはいずれの試料においても前者のそれより大きい伸びを示している。また、この伸び長さはアイオノマのブレンド量の増加と共に小さくなり、直流電圧の前課電によって形成される空間電荷の効果がアイオノマのブレンド量の増加と共に抑制されたことを示唆している。

＜7.3.3＞ 熱刺激電流

Fig. 7-10は形成電圧 $V_f = \pm 20\text{KV}$ (以降、 V_f の極性は針電極の極性で表示する)、形成温度 $T_f = 50^\circ\text{C}$ 、形成時間 $t_f = 15$ 分の実験条件で電荷注入した試料を短絡状態のまま $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で得たISC(1st run ISC)曲線の一例である。図中の破線は1st run ISCを測定した後、試料の電極間を短絡状態のまま 20°C まで急冷し、再び $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で得た、いわゆる2nd run ISCである。

1st run ISCは 60°C 付近にピークを示す山形の曲線となり、このピーク値 I_m はアイオノマのブレンド量を増加することによって小さくなる傾向を示している。

Fig. 7-11はLDPE(90%)-アイオノマ(10%)ブレンド試料において、形成電圧 V_f の大きさと極性を変化した場合のISC曲線の一例である。Fig. 7-12はこのISC曲線の結果から、形成電圧 V_f に対するISCピーク I_m の変化を示したものである。図から明らかなように、ISCピーク I_m の値を同じ形成電圧 V_f において比較するとき、アイオノマのブレンド量が多い試料ほど小さい値となっている。また、この直線を延長しても座標原点に帰着せず、正負両極性とも横軸である形成電圧軸上の電圧値 $V_{f,0} = |\pm 7.5|\text{KV}$ で交差している。しかも、この値 $V_{f,0}$ はアイオノマのブレンド量に関係せず、各試料とも同じ値となっている。このことは電荷注

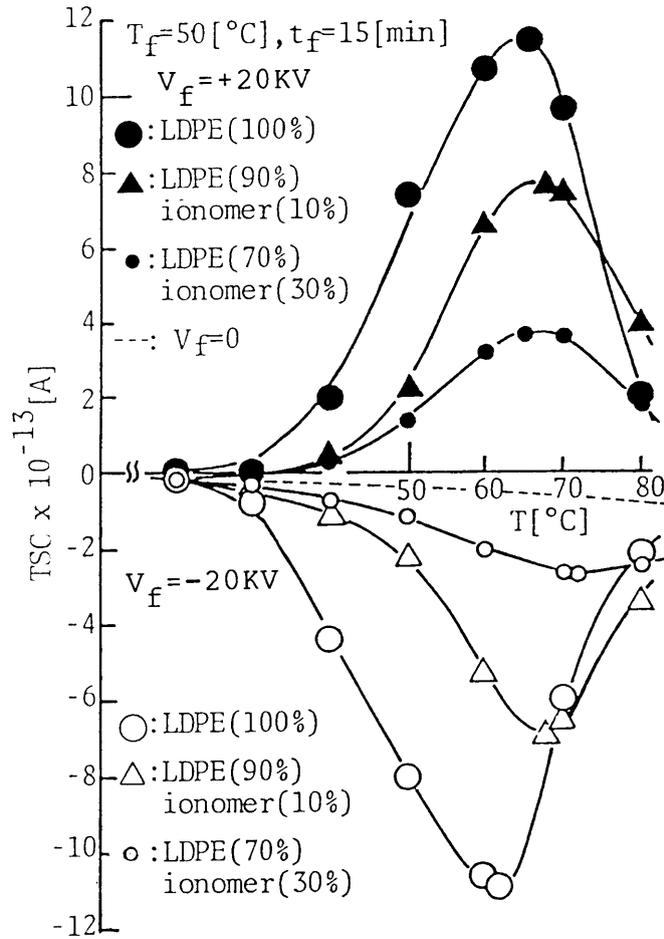


Fig.7-10 Typical TSC spectra of each specimen.

入に必要な電界しき値がアイオノマのブレンド量に関係せず同じ値を取ることを示唆している。

TSCで解放された電荷量 Q_{TSC} を1st run TSCと2nd run TSCとで取り囲まれる面積から概算し、見掛けの空間電荷量を求めてみる。Fig.7-13は形成電圧 $V_f = \pm 20KV$ で電荷注入した各試料の Q_{TSC} をプロットしたものである。 $V_f = -20KV$ (針電極:負極性)の場合、電荷量 Q_{TSC} の値はアイオノマのブレンド量の増加と共に減少し、アイオノマのブレンド量が20%以上になるとその値は約270pCで一定となっている。このようなアイオノマのブレンド量の増加に伴う Q_{TSC} の減少は負極性のインパルス電圧及び直流電圧におけるトリ-発生電圧がアイオノマのブレンド量の増加と共に低下すること(Fig.7-7、7-8)や直流電圧を前課電した後、異極性のインパルス電圧を印加して発生した極性反転トリ-の伸び長さがアイオノマのブレンド量の増加と共に小さくなること(Fig.7-9)と類似している。一方、 $V_f = +20KV$ (針電極:正極性)とした場合に得られた見掛けの空間電荷

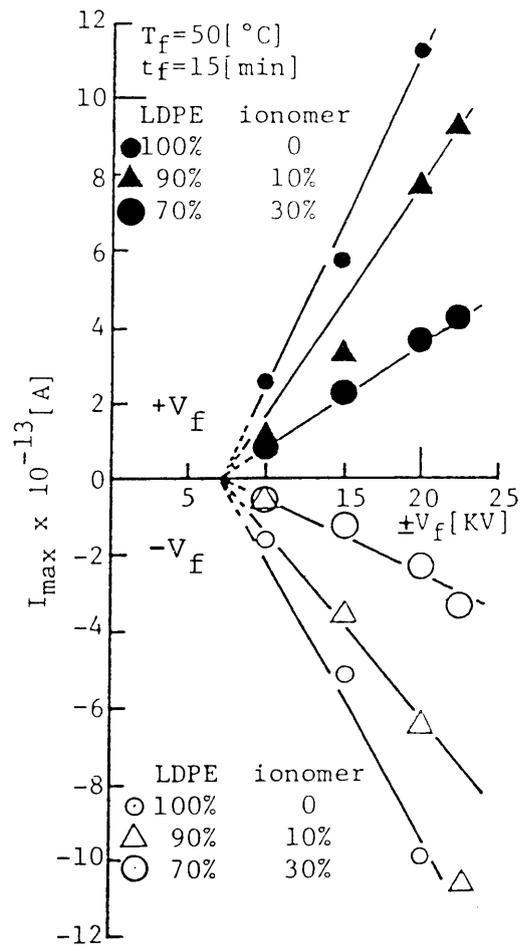
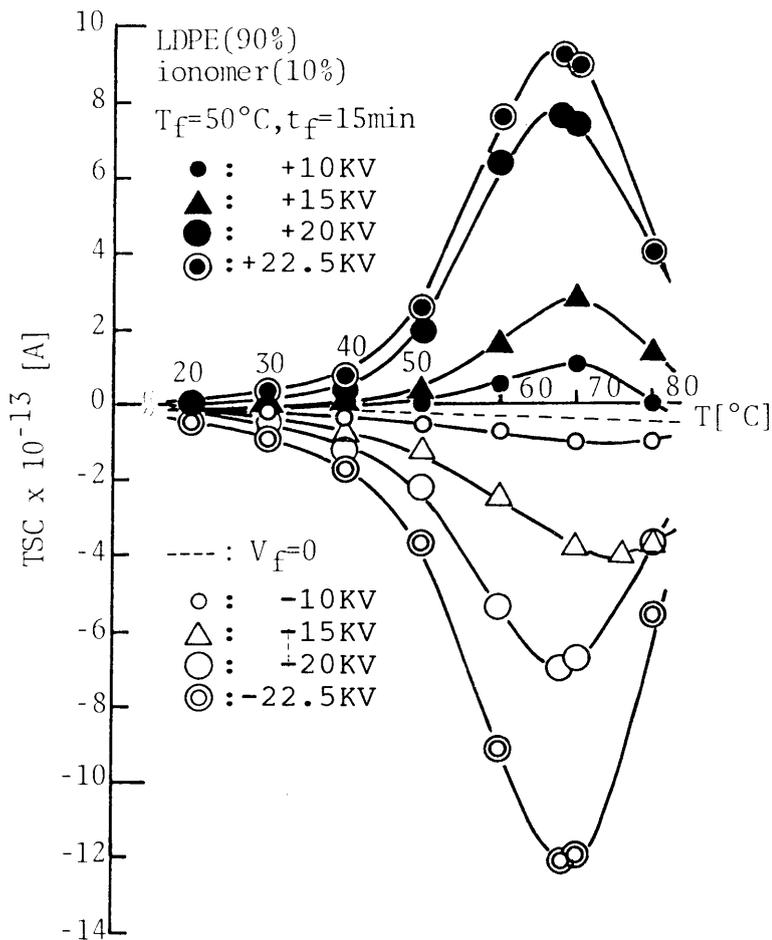


Fig.7-11 Dependence of TSC spectrum on the forming voltage.

Fig.7-12 Relation between the forming voltage and TSC peaks.

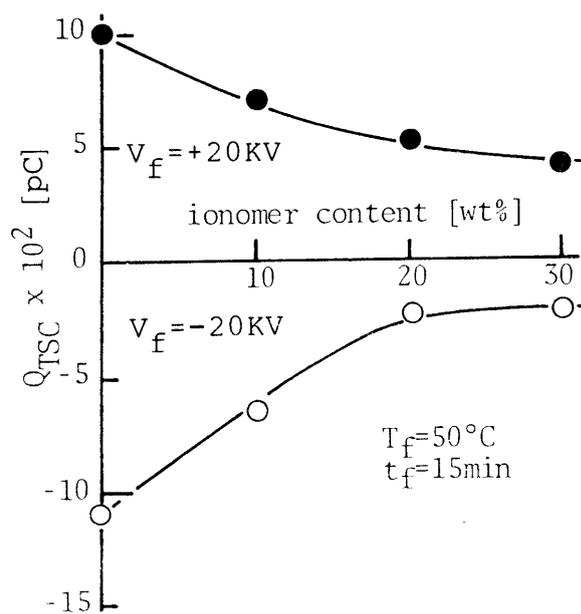


Fig.7-13 Relation between ionomer content and Q_{TSC} .

量 Q_{TSC} の値もまた、前者と同様にアイオノマのブレンド量の増加と共に減少する傾向を示した。

§ 7.4 実験結果の検討

LDPE中にブレンドしたアイオノマの量を変化することによる各試料の材料物性の違いを明らかにするために、赤外吸収スペクトル(IR)を測定し、その比較をFig. 7-14に示した。図から明らかなように、アイオノマのブレンド量の増加と共に 1590cm^{-1} と 1700cm^{-1} 付近の吸収が増大している。これらの吸収はそれぞれカルボキシレート COO^- の逆対称伸縮振動とカルボン酸 C=O の伸縮振動に關係しているものと思われる。Fig. 7-15はこれらの吸収の大きさをアイオノマのブレンド量に対してプロットしたものである。それぞれの吸収の大きさはアイオノマのブレンド量の増加と共に直線的に大きくなっている。

針電極が正極性の場合、インパルス電圧によるトリ-発生電圧($+V_{i(i.m.p.)}$)はアイオノマのブレンド量に關係なくほぼ一定の値を示し、この $+V_{i(i.m.p.)}$ の値を用いて針電極先端の静電界を概算すると、トリ-発生電界としてFig. 7-5で得

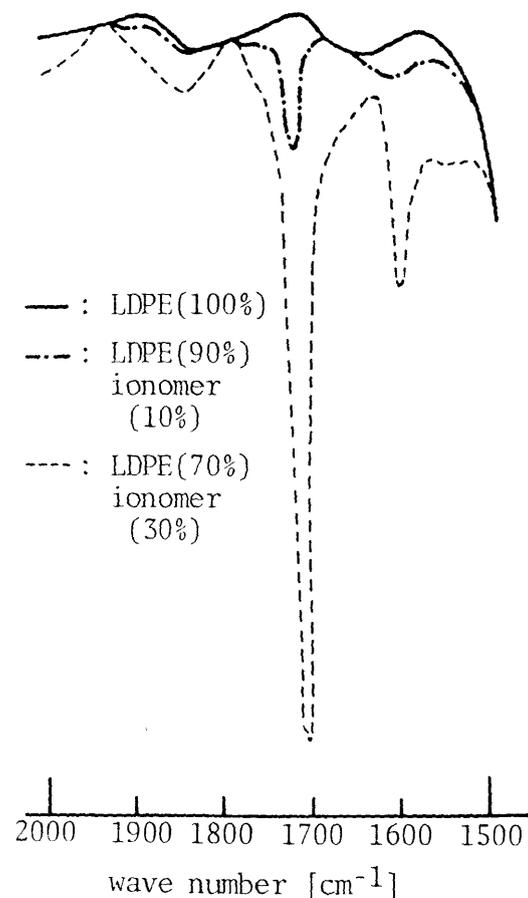


Fig.7-14 Typical IR spectra.

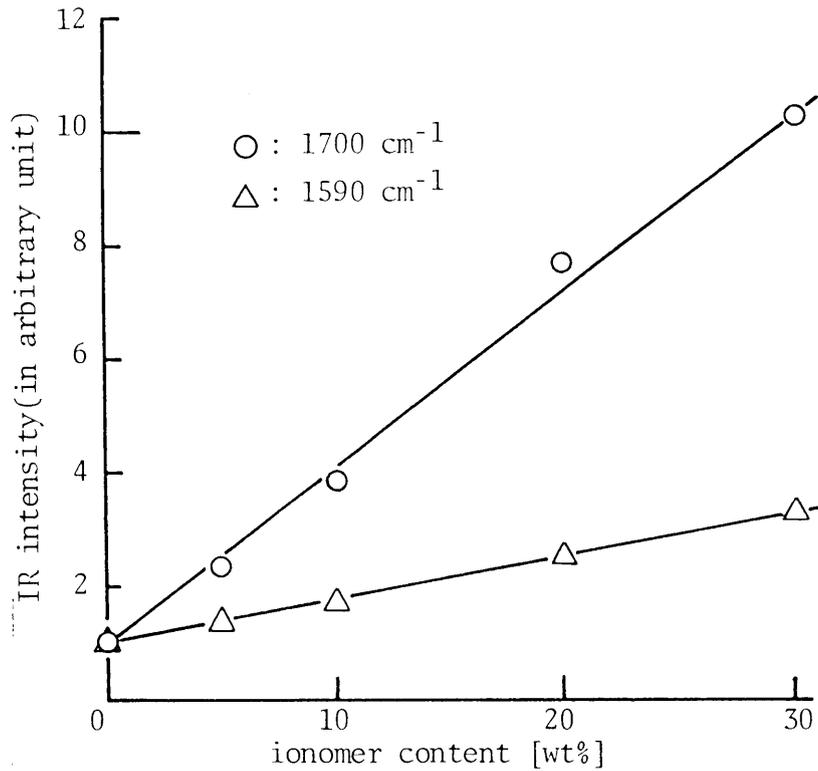


Fig.7-15 Relation between ionomer content and IR intensity.

られた材料固有の絶縁破壊強さにほぼ等しい約6MV/cmを得た。このことは、印加時間の極めて短い正極性のインパルス電圧によるトリ-発生に対して空間電荷効果は無視できるほど小さいことを示唆している。しかし、印加時間の長い直流トリ-発生電圧(+V_{trc})は、アイオノマのブレンド試料ではLDPEより1.2倍大きい29KVが得られ、この値はアイオノマのブレンド量の変化に関係なく一定の値となっている。また、正極性の直流電圧を前課電して得られた極性反転トリ-の伸び長さもアイオノマのブレンド量の変化に関係なく一定の値を示している。以上の結果は正極性の空間電荷の長時間効果を示したものであるが、そのアイオノマのブレンド量効果は明らかでない。しかし、試料中に蓄積された正極性の空間電荷の熱的解放によるISC曲線から概算した電荷量Q_{trsc}はアイオノマのブレンド量の増加と共に減少しており、いまアイオノマ・ブレンド試料中の正イオン(金属イオンM⁺)及び負イオン(COO⁻)がブレンド量と共に増大する(Fig.7-14)ことを考慮すると、正極性の針電極先端近傍に電子の抽出で生じた正極性のホモ空間電荷は変位してきたカルボキシレートイオンCOO⁻によって相殺され、その結果として正の空間電荷が減少したと考えると定性的に理解できる。

これに対して針電極を負極性とした場合には、インパルストリ-発生電圧、

直流トリ－発生電圧及び負極性の直流電圧を前課電して得られた極性反転トリ－の伸び長さはいずれもアイオノマのブレンド量の増加と共に小さくなり、この傾向はISC曲線から概算した電荷量 $(Q_{TSC})_{-V_f}$ のアイオノマのブレンド量依存性とも対応している。Fig. 7-16は空間電荷の影響を大きく受けている負極性の直流トリ－発生電圧 $V_{i(dc)}$ と電荷量 $(Q_{TSC})_{-V_f}$ との関係を示したものである。この結果、直流トリ－発生電圧 $V_{i(dc)}$ は針電極の先端近傍に形成される同極性の空間電荷量 $(Q_{TSC})_{-V_f}$ の増加と共に高くなり、トリ－発生に及ぼす空間電荷の電界緩和効果が明らかとなった。

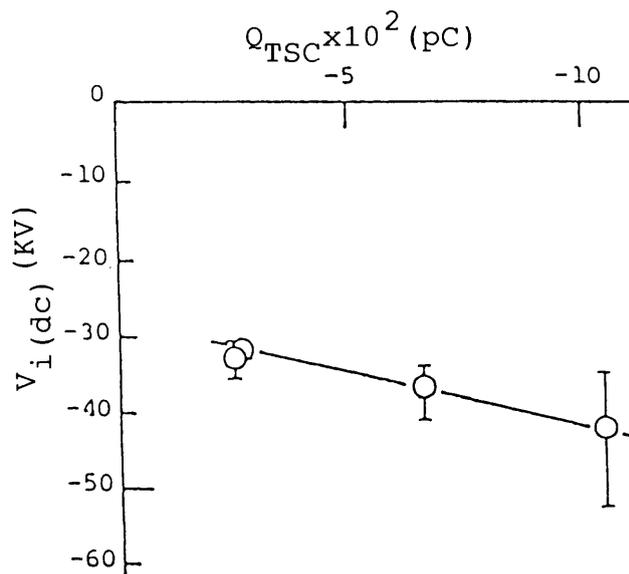


Fig.7-16 Relation between Q_{TSC} and dc tree inception voltage at negative point.

§ 7.5 結 言

低密度ポリエチレンにイオン性共重合体のアイオノマをブレンドした試料を用いて絶縁破壊強さ、トリ－イング破壊及び熱刺激電流を測定し、これら諸特性に及ぼすアイオノマのブレンド量依存性を調べた。そして、空間電荷形成に関連したアイオノマの効果について考察した。主な結果を要約すると次のようである。

- (1) 低密度ポリエチレン－アイオノマブレンド試料固有の絶縁破壊強さはアイオノマのブレンド量に関係なくLDPEのそれにほぼ等しい。
- (2) 正極性のインパルストリ－発生電圧 $(+V_{i(imp)})$ はアイオノマのブレンド

量に関係なく約13KVであり、この値から概算したトリー発生電界は試料固有の絶縁破壊強さにほぼ等しく、空間電荷の影響は無視できるほど微小である。これに対して負極性のインパルストリー発生電圧($-V_{i(imp)}$)は前者より大きく、空間電荷による電界緩和効果を示した。また、 $-V_{i(imp)}$ の値はアイオノマのブレンド量の増加と共に小さくなり、LDPE(80%)-アイオノマ(20%)ブレンド試料におけるその極性比 $|-V_{i(imp)}|/|+V_{i(imp)}|$ は約1.1倍まで小さくなった。このことはアイオノマのブレンド量の増加に伴う空間電荷の抑制効果を示している。

(3) 直流トリー発生電圧はインパルストリー発生電圧より大きく、空間電荷形成の課電時間効果を示している。正極性の直流トリー発生電圧はアイオノマのブレンド量に関係なく約29KVであり、この値はLDPEの約1.2倍である。これに対して負極性の直流トリー発生電圧はアイオノマのブレンド量の増加と共に小さくなっている。

(4) 正極性の直流電圧を前課電して生じた極性反転トリーの伸び長さはアイオノマのブレンド量に関係なく一定の伸びを示した。これに対して負極性の直流電圧を前課電して生じた極性反転トリーの伸び長さはアイオノマのブレンド量の増加と共に小さくなっている。

(5) TSC曲線の取り囲む面積から概算した見掛けの空間電荷量 Q_{TSC} はアイオノマのブレンド量の増加と共に減少する。

(6) 針電極の先端近傍に形成される同極性のホモ空間電荷がアイオノマ中に含まれるカルボキシレート COO^- 及び金属イオン M^+ に起因するヘテロ空間電荷によって相殺され、トリーイング破壊に及ぼす空間電荷効果がアイオノマのブレンド量の増加と共に小さくなるものと思われる。

以上の結果、材料固有の絶縁破壊強さを低下することなく、低密度ポリエチレンにイオン性共重合体のアイオノマをブレンドすることによって、固体中に形成される空間電荷を抑制できることが明らかになった。

第7章の参考文献

- (1) A. Bradwell, R. Cooper & B. Varlow: Proc. Instn Elect. Engrs, 118, 247(1971)
- (2) D. B. Watson & Beh Hong Pin: J. Phys. D(Appl. Phys.), 11, 33(1978)
- (3) 吉村、佐藤、西田、能登: 電学論 A、98、223(1978)
- (4) 縄田、河村、家田: 電学論 A、95、423(1975)
- (5) 縄田、河村、家田: 電学論 A、96、495(1976)
- (6) 田中: 電中研技一報告、NO.74079(1975)
- (7) 菊池、二宮、宮内: 昭和49年度電気4学会連合大会、33、I-148(1974)
- (8) 金岡、安藤、高橋、沼尻: 電力技術研究会、PE-76-4(1976)
- (9) I. C. Ward & A. V. Tobolsky: J. Appl. Polymer Sci., 11、2403(1967)
- (10) プラスチック研究会: 「プラスチックフィルム(加工と応用)」(1982)

第 8 章 総 括

最近、長距離大電力輸送を目的として直流送電が注目されている。我が国においても電気エネルギーの有効利用のための広域運営化の立場から直流送電が見直され、近い将来において超高圧直流プラスチック絶縁ケーブルの実用化が期待されている。このため、直流高電界における高分子絶縁材料の絶縁性能、とりわけ空間電荷に関連した様々な新しい問題が提起されており、それらを解決するための検討が行なわれている。

電力ケーブルなどの電力機器の絶縁層は比較的肉厚であるため、その絶縁破壊は樹枝状に進展する、いわゆるトリッキング破壊の形態をとることが知られている。直流電圧においては空間電荷に関連したトリッキング破壊が観察されるが、そのトリッキング破壊に関する研究は緒についたばかりであり、発生・進展過程についてはほとんど明らかにされていない。従って、高分子絶縁材料を絶縁体として用いた直流用電力機器の絶縁設計を行なうための基礎的資料として、直流トリッキング破壊を現象面から詳細に明らかにする必要がある。更に、直流トリッキング破壊に影響を及ぼす空間電荷の挙動についての解明が強く望まれている。

本論文は以上の観点から、電力ケーブルの絶縁材料として広く利用されているポリエチレンを主な対象材料として用い、その板状試料に挿入した針電極に直流電圧、インパルス電圧及びこの両者を組み合わせた様々な波形の電圧(極性反転など)を印加し、このとき針電極先端近傍に生じたトリッキング破壊を実験的研究から調べたものである。更に、直流トリッキング破壊に及ぼす空間電荷の影響について定量的な検討を行なうために、トリッキング破壊試験に用いたのと同じ針対平板電極系試料を用い、不平等電界における熱刺激電流の測定をも試みた。以下に本研究から得られた主な知見を総括し、本研究の工学的意義について述べる。

§ 8.1 本研究から得られた主な知見

第 1 章は緒論であり、今までに国内外で行なわれてきたトリッキング破壊に関する研究経過の概略を述べ、本研究の必要性和目的を述べている。

第 2 章では針電極を挿入した低密度ポリエチレンを用い、直流トリッキング発生電圧を求めると共に、この電圧値を基礎として直流電圧を前課電し、その後、電

極間の短絡によって生じたトリー(短絡トリー)の伸び長さについて調べた。そして、このトリーイング破壊に及ぼす空間電荷の効果について検討している。得られた主な結果を要約すると次のようである。

(1) トリー発生電圧及びこのとき生じた初期トリーの伸び長さは極性効果を示した。また、この値は電圧の上昇速度によって著しく変化する。

(2) 短絡トリーの伸び長さは前課電した直流電圧の極性と大きさ、電圧上昇速度、電圧印加時間、試料温度及び針電極の材質などの影響を著しく受ける。

以上の結果、針電極が負極性の場合、針電極の先端近傍に形成される同極性の空間電荷は、基本的には負極性の針電極から電界注入された電子が電界によって移動し、その飛程近傍に存在するキャリア・トラップに捕獲されて形成されることを明らかにした。また、空間電荷の空間的・時間的变化はキャリア・トラップに捕獲された電子のデトラップ及びリトラップによるものと考察した。

第3章では前章と同じ試料にあらかじめ直流電圧を前課電した後、これと異極性のインパルス電圧を印加して極性反転を行ない、あるいは同極性のインパルス電圧を印加して生じたトリーイング破壊の性状について調べ、この破壊に及ぼす空間電荷の効果を一明らかにした。得られた主な結果を要約すると次のようである。

(1) 極性反転トリーの伸び長さは直流前課電々圧 V_{dc} の増加と共に大きくなるが、 V_{dc} と同極性のインパルス電圧を印加して生じたトリーの伸び長さは逆に小さくなる。また、このとき生じたトリーの伸び長さ L は、 V_{dc} と極性反転などに用いたインパルス電圧 V_{imp} との差電圧 $V=|V_{dc}-V_{imp}|$ に関係し、 $L=k \cdot \exp(nV)$ の実験式を得た。

(2) 極性反転トリーの伸び長さは直流前課電々圧を遮断した後、極性反転を行なうまでの待ち時間が長くなると共に小さくなる。この結果から、負極性の空間電荷の消滅時間は約50分、正極性のそれは約27時間と評価できた。

(3) 極性反転トリーの伸び長さは試料の温度によって変化することが明らかになった。すなわち、LDPEのガラス転移温度 T_g 以下の低温領域では、極性反転トリーの伸び長さは試料温度及び直流前課電々圧に関係なく一定の伸びを示し、直流前課電による空間電荷の影響をほとんど受けないことが明らかになった。これに対して T_g より高い温度領域では、極性反転トリーの伸び長さは試料温度の上昇と共に大きくなり、しかも直流電圧の前課電による空間電荷の影響を著しく受けることが明らかになった。

以上の結果、針電極の先端近傍に形成される空間電荷は直流前課電々圧の極性によって異なることが明らかになった。負極性の空間電荷の形成過程は第2章で明らかにしたように、負極性の針電極から電界注入された電子が固体中のキャリア・トラップに捕獲されることによることを再確認した。一方、針電極を正極性とした場合、正の空間電荷の消滅時間が極めて長いことから、固体中の自由電子が針電極先端近傍の高電界によって抽出される際、衝突電離を起こし、主鎖あるいは側鎖に直結した正イオンが生じ、それは移動しにくいいため固体中に長く蓄積され、正の空間電荷として形成されることを提案した。また、空間電荷の形成には固体のミクロブラウン運動や結晶融解などの材料物性が密接に関係していることを明らかにした。

第4章では前章と同じ電極系の試料を用い、これまでほとんど報告がなされていない不平等電界における熱刺激電流(TSC)の測定を試み、直流トリートメント破壊に関連した空間電荷効果の定量的な検討を行なった。得られた主な結果を要約すると次のようである。

(1) TSCは放電々流と同じ方向に流れ、約 50°C にピークを示す典型的な山形を示した。

(2) TSCピークに対応する活性化エネルギーとしては、負極性の空間電荷に対して約 1.5eV を得、キャリアトラップのエネルギー深さに対応するものと考察した。正極性の空間電荷に対しては約 3.4eV が得られた。

(3) TSCのコレクティング電圧特性から、負極性の空間電荷の総電荷量は、約 2700pC と評価できた。これに対して正極性の空間電荷量 Q_{TSC} はコレクティング電圧の極性、大きさに関係なく約 650pC と一定の値が得られた。

第5章では化学架橋ポリエチレン(XLPE)とこれを真空中で加熱乾燥した熱処理XLPE(HT-XLPE)試料の直流トリートメント破壊の性状について調べ、これらのトリートメント破壊に及ぼす空間電荷の効果とこれに及ぼす架橋剤分解残渣の影響について検討した。得られた主な結果を要約すると次のようである。

(1) XLPEの直流トリートメント発生電圧はHT-XLPE試料のそれより著しく高い値を示した。

(2) TSC曲線の取り囲む面積から概算される見掛けの空間電荷量は、化学架橋ポリエチレン(XLPE)よりHT-XLPE試料の方が約 $1/3$ 小さい値を示した。

(3) 約 45°C 付近に存在するTSCピークに対応する活性化エネルギーはXLPEで約 1.8eV 、HT-XLPE試料で約 1.5eV と評価できた。

(4) XLPEとHT-XLPE試料の相違を赤外吸収(IR)スペクトルの比較から、XLPEを

真空中で加熱乾燥処理することによってXLPE中に存在する架橋剤分解残渣(主としてアセトフェノン)の消失が確認された。

以上の結果、XLPE中の架橋剤分解残渣はキャリア・トラップとして作用し、そのトラップ深さは約1.8eVであることが明らかとなった。

第6章ではエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)の直流トリッキング破壊の性状について調べ、このトリッキング破壊に及ぼす空間電荷の効果とこれに及ぼす酢酸ビニル(VA)含量の影響について検討した。得られた主な結果を要約すると次のようである。

(1) 正極性のインパルストリッキング発生電圧から概算したトリッキング発生電界は材料固有の絶縁破壊強さにほぼ等しく、しかもVA含量の増加と共に直線的に小さくなる。

(2) 負極性のインパルストリッキング発生電圧、直流(正、負)トリッキング発生電圧から概算したそれぞれのトリッキング発生電界は正極性のインパルストリッキング発生電圧から概算したそれより大きい。また、このトリッキング発生電界はVA含量の増加と共に低下し、VA含量が16.5w%で最小の値を示した後、再び大きくなるV字特性を示した。

(3) TSC曲線から概算した見掛けの空間電荷量 Q_{TSC} はVA含量の増加と共に大きくなり、その値を同一のVA含量で比較するとき、 $(Q_{TSC})_{-V_r} > (Q_{TSC})_{+V_r}$ の関係を示す極性効果が得られた。

以上の結果、EVAの直流トリッキング破壊はVA含量の増加と共に小さくなる材料固有の絶縁破壊強さと固体中に形成される空間電荷とが相互に関連し、相対的には後者の影響を大きく受けながら変化することが明らかとなった。特に、VA含量が16.5w%以上になるとこの空間電荷の影響が一層顕著となることを指摘した。

第7章では低密度ポリエチレン(LDPE)にイオン性共重合体のアイオノマをブレンドした試料の直流トリッキング破壊の性状について調べ、このトリッキング破壊に及ぼす空間電荷の効果とこれに及ぼすアイオノマのブレンド量の影響について検討した。得られた主な結果を要約すると次のようである。

(1) アイオノマ・ブレンド試料固有の絶縁破壊強さはアイオノマのブレンド量に関係なく一定の値を示し、その値はベース試料のLDPEのそれに等しい。

(2) 空間電荷効果が最も顕著である負極性の直流トリッキング発生電圧はアイオノマのブレンド量の増加と共に低下し、この傾向はTSC曲線の取り囲む面積から

概算した見掛けの空間電荷量 Q_{Tsc} のアイオノマのブレンド量依存性に類似している。

以上の結果、アイオノマ・ブレンド試料の直流トリッキング破壊に及ぼす空間電荷効果は、アイオノマのブレンド量の増加と共に小さくなることが明らかになった。この空間電荷抑制効果はアイオノマ中に含まれる金属イオン M^+ とカルボキシレートイオン COO^- に起因することを指摘した。

§ 8.2 本研究の工学的意義

高分子絶縁材料の直流トリッキング破壊は直流電力機器の絶縁性能を考える上で明らかにされなければならない現象であり、特にこの破壊現象に関連する空間電荷の効果については十分な解明と対策が必要である。この節では本研究の工学的意義について述べる。

(1) 高分子絶縁材料の短絡トリッキング破壊は直流電圧の極性、大きさ、電圧上昇速度、電圧印加時間、試料温度、針電極の材質などの影響を著しく受ける。これらの結果は針電極先端近傍に形成される同極性の空間電荷の時間的、空間的分布を知るための手がかりとなり、直流電力機器の絶縁設計を行なう場合に必要な基礎的情報を与えている。

(2) 負極性の空間電荷が形成されている高分子絶縁材料に正極性の電圧を印加して極性反転を行なった場合が、固体の直流絶縁性能に対して一番苛酷な条件となることが明らかになった。この情報は、直流送電における潮流反転時の極性反転や逆極性の異常電圧の侵入に際して、電力機器の絶縁性能を長期保証するために必要な試験法を確立するための基本的指針を与えている。

(3) 不平等電界下における空間電荷の諸知見を得るために、針対平板電極系試料を用いた熱刺激電流の測定法を提案した。この方法によって得られた結果は、直流トリッキング破壊に関連した空間電荷の挙動を定量的に解析するために必要な基礎的情報を与えている。

(4) 化学架橋ポリエチレン中に含まれている架橋剤分解残渣、エチレン-酢酸ビニル共重合体中に含まれている酢酸ビニルの量、低密度ポリエチレン-アイオノマブレンド試料中に含まれているアイオノマの量によって直流トリッキング破壊の性状は著しく変化するすることが明らかとなった。この結果は固体中の空間電荷形成に関連するキャリア・トラップについての情報を含んでおり、空間電荷の形成を抑制した新しい高分子絶縁材料を開発するために必要な

基本的指針を与えている。

以上のように、本研究から得られた諸知見は高分子絶縁材料の直流トリッキング破壊の解明にとどまらず、空間電荷に関する多くの重要な情報を提供している。更に、今後の実用的研究に対して、例えば高分子絶縁材料を絶縁体に用いた超高圧直流プラスチック絶縁ケーブルなどの絶縁設計に対して必要な種々の基礎的情報を与えており、材料面からは絶縁破壊強さを低下させることなく、空間電荷の形成を抑制した新しい高分子絶縁材料を開発するための基本的指針を与えている。

謝 辞

本研究の遂行、並びに本論文の作成に当って終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜った名古屋大学教授 工学博士 家田正之先生に心からお礼申し上げます。

本論文をまとめるに当って数々の有益なご教示及びご激励をいただいた名古屋大学教授 工学博士 堀井憲爾先生、名古屋大学助教授 工学博士 水谷照吉先生並びに名城大学教授 工学博士 縄田正人先生に深く感謝いたします。特に、縄田正人先生には卒業研究のご指導を受けて以来、研究指導、論文の構成から細部にわたるまで惜しみないご指導とご鞭撻を賜りました。改めて心からお礼申し上げます。

本研究は名城大学理工学部電気電子工学科で行なったものであり、研究を進めるにあたって終始変わらぬご配慮をいただいた高電圧研究室 講師 大江俊美先生、助手 工学博士 兼松 篤先生をはじめ、同電気電子工学科の諸先生方に感謝いたします。また、電気学会絶縁材料技術委員会内に開設された「絶縁材料耐電界性常置専門委員会(委員長：能登文敏博士)」、「直流・インパルストリッピング調査専門委員会(委員長：能登文敏博士)」及び「熱刺激電流と空間電荷調査専門委員会(委員長：日野太郎博士)」の委員諸氏には、委員会において有益なご討論とご教示をいただき厚くお礼申し上げます。

研究を進めるに当って有益なご討論とご教示をいただいた三重大学教授 工学博士 沢五郎先生を始め、名古屋大学家田研究室の談話会において有益なご討論をいただいた関係諸氏に感謝いたします。

本研究に用いた試料は、日本高圧電気株式会社技術研究所、三菱油化株式会社樹脂研究所、日本ユニカー株式会社加工技術研究所よりご供与いただいた。関係各位に心から感謝いたします。

最後に、本学高電圧研究室において卒業研究を行ない、巣立っていった学生諸君には直接、間接に多くの手助けをいただいた。本論文をまとめ上げるに当り、改めて厚くお礼申し上げます。

本研究に関する業績

(1) 発表論文

NO	論文題目	発表機関	共同研究者
1	直流電圧によるポリエチレンのトリーイング破壊	電気学会論文誌A、 95、423(1975.10)	縄 田 家 田
2	ポリエチレンの空間電荷形成に関連したトリーイング破壊の極性効果	電気学会論文誌A、 96、495(1976.10)	縄 田 家 田
3	正極性直流電圧によるポリエチレンのトリーイング破壊に及ぼす温度効果	電気学会論文誌A、 96、558(1976.11)	縄 田 家 田
4	架橋ポリエチレンの直流トリーイング破壊と空間電荷形成に及ぼす架橋剤分解残渣の影響	電気学会論文誌A、 103、443(1983.8)	縄 田 家 田
5	不平等電界におけるポリエチレンの熱刺激電流	電気学会論文誌A、 103、515(1983.9)	縄 田 家 田
6	エチレン-酢酸ビニル共重合体におけるトリーイング破壊と空間電荷効果	電気学会論文誌A、 104、81(1984.2)	縄 田 家 田
7	発散性電界における熱刺激電流の針電極材料依存性	電気学会論文誌A、 104、667(1984.11)	縄 田 家 田

(2) 国際会議

NO	論文題目	発表機関	共同研究者
1	Treeing Breakdown in Polyethylene(PE) produced by DC Voltage.	International Symposium Hochspannungstechnik. Zurich、598 (1975.9)	M. Nawata M. Ieda
2	Treeing Breakdown Phenomena associated with Space Charge Formation in Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer.	Third International Symposium on High Voltage Engineering. Milan、21-09(1979.9)	M. Nawata M. Ieda
3	Space Charge Effect of Treeing Breakdown and Its Evaluation by TSC Method.	Fourth International Symposium on High Voltage Engineering. Athens、22-02(1983.9)	M. Nawata M. Ieda
4	Influence of Polymer Morphology on Treeing Breakdown Phenomena.	Fourth International Symposium on High Voltage Engineering. Athens、22-03(1983.9)	M. Nawata M. Ieda
5	Thermally Stimulated Current of Polyethylene under Divergent Field.	International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials Xi'an、China(1985.6)	M. Nawata M. Ieda

(3) 研究会発表

NO	論文題目	発表機関	共同研究者
1	直流トリ－イング現象と空間電荷	絶縁材料研究会、EIM-79-43、69(1979、5)	縄 田 家 田
2	架橋ポリエチレンの直流トリ－イング破壊現象と空間電荷効果	絶縁材料研究会、EIM-80-47、35(1980、5)	縄 田 家 田
3	発散性電界におけるポリエチレンの熱刺激電流	絶縁材料研究会、EIM-80-53、1(1980、6)	縄 田 家 田
4	ポリプロピレンの結晶構造とトリ－イング破壊	絶縁材料研究会、EIM-81-19、47(1981、3)	縄 田 家 田
5	発散性電界におけるポリエチレンのトリ－破壊と空間電荷	絶縁材料研究会、EIM-82-77、1(1982、8)	縄 田 家 田
6	発散性電界におけるポリエチレンの熱刺激電流	絶縁材料研究会、EIM-84-94、1(1984、8)	縄 田 家 田
7	リニア低密度ポリエチレンのトリ－イング破壊とそれに及ぼすn-ヘキサン処理効果	放電・絶縁材料合同研究会、ED-85-38、EIM-85-65、11(1985、7)	縄 田 家 田

(4) 電気絶縁材料シンポジウム発表

NO	論文題目	発表機関	共同研究者
1	ポリエチレンの直流電圧によるトリ－イング破壊現象	第7回絶縁材料シンポ I-9、79(1974、9)	縄 田 家 田
2	直流トリ－の発生と空間電荷	第8回絶縁材料シンポ I-2、49(1975、9)	縄 田 家 田
3	ポリエチレンの空間電荷形成に関連したトリ－イング破壊とその極性効果	第9回絶縁材料シンポ I-3、73(1976、9)	縄 田 家 田
4	エチレン-酢酸ビニル共重合体中に形成される空間電荷に関連したトリ－イング破壊現象	第10回絶縁材料シンポ I-10、67(1977、9)	縄 田 家 田
5	発散性電界における低密度ポリエチレンの熱刺激電流	第11回絶縁材料シンポ I-14、117(1978、9)	縄 田 家 田
6	架橋ポリエチレンの直流トリ－イング破壊について	第12回絶縁材料シンポ I-3、21(1979、9)	縄 田 家 田
7	ポリエチレン-アイオノマ・ブレンド物の直流トリ－イング破壊と空間電荷抑制効果	第16回絶縁材料シンポ V-6、271(1983、9)	縄 田 新家 田