

【論文】

## 高分子複合絶縁材料による 針-平板電極系による空間電荷電界の測定

眞 仁嗣\*、門谷 晋一、椿原 修、中村 敏彰、John TANAKA\*\*、岩本 光正\*\*\*、福澤 雅弘

### Measurement of Space Charge of Nano-composite Polymer Material under a Needle-Plane Electrode System

Satoshi TOUMA\*、Shiniti KADOTANI、Toshiaki NAKAMURA、Osamu TUBAKIHARA、  
John TANAKA\*\*、Mitsumasa IWAMOTO\*\*、Masahiro FUKUZAWA

Abstract: Recently, many polymeric materials with high electrical insulating property have attract much attention in electrical equipment such as power cable system. Nano-composite materials based on polyethylene have been extensively studied to obtain high electrical insulation performance by controlling their structure. In this study Thermally Stimulated Current (TSC) measurement was carried out under a needle-plane electrode system to clarify the relationship between the structure of nano-composite materials and the space charge formation.

Keywords : Thermally Stimulated Current(TSC), Polymer, nano-composite materials

#### 1. はじめに

高分子科学は合成高分子工業とともに戦後著しく発展した比較的新しい科学で、近年、高分子複合絶縁材料はその総合的に優れた諸性能が注目され、電気機器絶縁に広く適用されている<sup>1)</sup>。特にポリエチレン高分子絶縁材料を基板とするナノコンポジット材料の研究が行われ、コンポジット材料(複合材料)を制御する事によって高性能化をはかる必要性が重要になっている。

本研究室では、低密度ポリエチレンを試料に用いて、針-平板電極系で絶縁破壊のメカニズムを求め研究を行ってきた。その実験は高分子絶縁材料の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、トリー

に影響を及ぼす空間電荷を定量的に検討するために、トリーの実験に用いた試料と針-平板電極系を用いて、熱刺激電流測定を行った。その実験結果よりトリー発生時の空間電荷と解析により電子注入距離を求めた。その結果電子注入距離と初期トリーの伸びが等しいことを明らかにした<sup>2)3)</sup>。

昨年までに、針-平板電極系において酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、焼成粘土、酸化チタン、チタン酸カルシウムの結晶構造が含まれる試料(以後、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、Calcined clay、 $TiO_2$ 、 $CaTiO_3$ と略記)を用いて熱刺激電流(Thermally Stimulated Current 以後、TSC と略記)測定を行い、その結果、 $CaTiO_3$ 、 $Al_2O_3$ 、Calcined clay、 $MgO$ 、 $TiO_2$ の順に空間電荷が形成しやすく、結晶の空隙率が大きいほど空間電荷が形成しやすいことを示してきた。

本論文では、まず、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ について昇温速度(以後、 $\beta$ と略記)を $3\sim 8^\circ C/min$ と変化させ、バイアス電圧(以後、 $V_b$ と略記)8kV コレクティング電圧(以後、 $V_c$ と略記)90Vと注入温度(以後、 $T_b$ と略記)と印加時間(以後、 $t_b$ と略記)20minとして

電気工学科

\* 工学研究科電気工学専攻

\*\* コネチカット大学

\*\*\* 東京工業大学電子物理工学専攻

TSC 測定を行った。そして、測定した TSC から空間電荷量(以後、 $Q$  と略記)を求めた。次に、 $V_b=8kV$ 、 $V_c=90V$ 、 $t_b=20min$ 、 $\beta=6^\circ C/min$  として、 $T_b$  を  $60\sim 90^\circ C$  と変化させ TSC 測定を行った。次に、 $V_b=8kV$ 、 $V_c=90V$ 、 $T_b=20in$ 、 $\beta=6^\circ C/min$  として、 $t_b$  を  $5\sim 30min$  と変化させ TSC 測定を行った。

さらに、それぞれの試料について電圧-電流測定を行った。各試料の空間電荷量と電圧-電流特性により導いた抵抗値を比較するために測定を行った。

これらの得られたデータから空間電荷量特性及び電圧-電流特性から複合される材料の違いによる空間電荷電界の検討及び考察を行った。

## 2. 試料及び実験方法

### 2.1 試料

今回試料には前回報告した試料を使用した<sup>4)</sup>。 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、Calcined clay、 $TiO_2$ 、 $CaTiO_3$  を持つ試料を用いた。結晶構造を(a)  $Al_2O_3$ 、(b)  $MgO$ 、(c) Calcined clay、(d)  $TiO_2$ 、(e)  $CaTiO_3$  に示す。

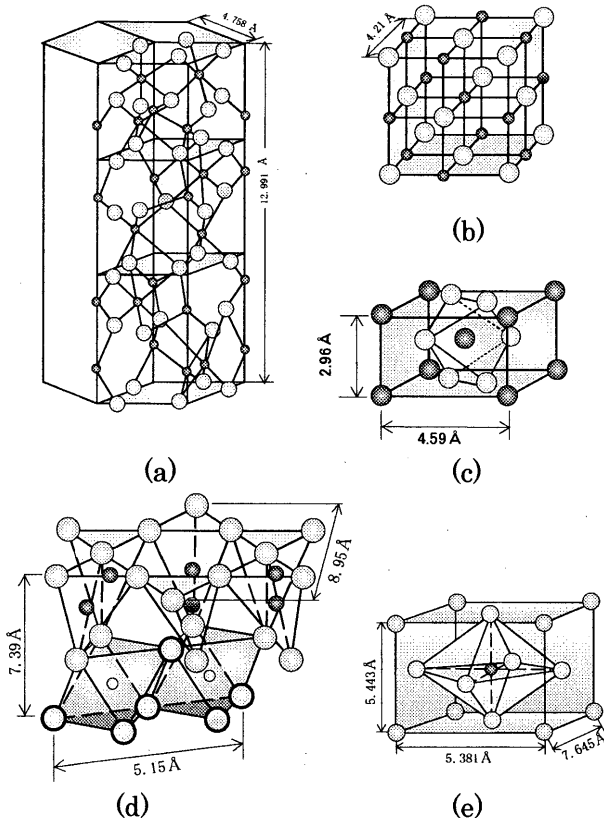


Fig.1 Crystal structure of sample

### 2.2 実験装置

TSC 測定回路では、前回報告した回路を使用した<sup>4)</sup>。 $V_b$  と  $V_c$  は雑音を防ぐためにバッテリーを用いた。温度上昇のヒータの電源には直流安定化電源を使用している。また、 $V_b$  と  $V_c$  の極性は下部電極に対する上部電極の極性で表しており、TSC の測定は高感度電流計を用いた。

### 2.3 実験方法

(a)  $\beta$  変化 針電極から試料に注入され、トラップされている電荷の昇温速度に対する特性を調べるため、 $\beta$  を変化させ、他のパラメータは固定している。実験手順は全て同じである。

まず、クリーニングとして室温から  $T_b$  まで試料の両端を短絡しながら昇温を行う。 $T_b$  になった時点で  $V_b$  を  $t_b$  の間、印加する。ただし、 $V_b$  印加中は  $T_b$  一定となるように制御する。

試料に  $V_b$  を印加したまま  $-40^\circ C$  まで急冷し、電極間を約 1s 短絡してから  $V_c$  を印加する。

一定の  $\beta$  で昇温しながら  $T_b$  まで閉回路に流れる TSC を測定( $V_b$  ライン測定)する。測定が終了したら  $V_c$  を印加したまま  $-40^\circ C$  まで急冷し、再び昇温しながら  $T_b$  まで漏れ電流の測定(零ライン測定)を行う。この操作を  $V_b$  と  $V_c$  の極性を変えて行い。以下の式より空間電荷量を算出する。

$$Q = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{T_b} (TSC) dT$$

ここで  $T_0 = -30^\circ C$  である。

(b)  $T_b$  変化 針電極から試料に注入され、トラップされている電荷の注入温度に対する特性を調べるため、 $T_b$  を変化させ、他のパラメータは固定している。実験手順は全て  $\beta$  変化と同じであり、空間電荷量の算出も上記の式を用いて算出した。

(c)  $t_b$  変化 針電極から試料に注入され、トラップされている電荷の印加時間に対する特性を調べるため、 $t_b$  を変化させ、他のパラメータは固定している。実験手順は全て同じであり、空間電荷量の算出も上記の式を用いて算出した。

(d) 電圧-電流特性 結晶構造の違うものを混入することにより抵抗値にどのような変化を示す

か調べるために、電圧・電流測定を行った。また測定回路は TSC 回路をそのまま使用しており、測定前にクリーニングしてから測定を行っている。測定は室温で行い、電圧を印加して電流値が落ち着いてきたところで測定を終了し、30 分間ショートする。この操作を 200V 間隔で繰り返し行う。

(e) 直流  $V_b$  変化  $Al_2O_3$ 、 $MgO$  に関してはすべてのパラメータの測定を取り終えているのでパラメータを最適にした  $V_b$  変化の測定を行った。 $V_b$  以外のすべてのパラメータは固定して測定を行っている。

### 3. 実験結果

#### 3.1 $\beta$ 変化の TSC 実験結果

$\beta$  変化時の空間電荷量特性を Fig.2 に示す。 $\beta$  変化は昨年も行っているがより明確な特性を調べるため、3、5°C/min をさらに測定した。

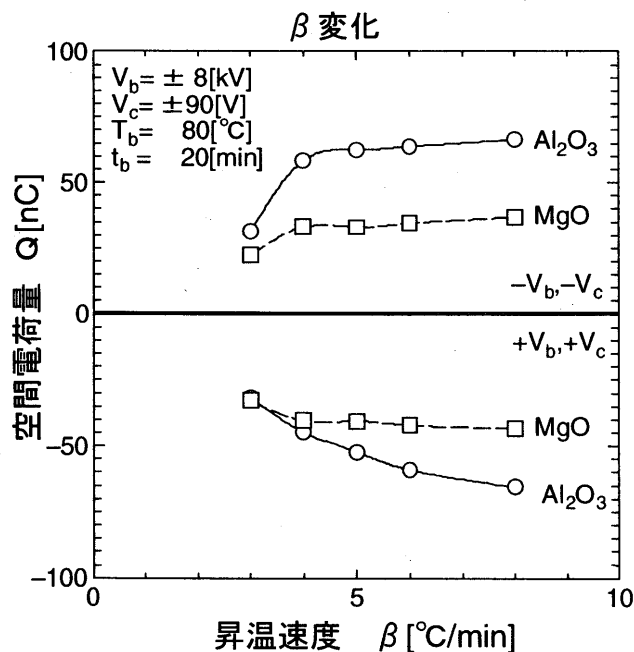


Fig.2 Relationship between the TSC charge and constant heating rate.

$Al_2O_3$  の電荷量特性より、 $+V_b$  では昇温速度  $\beta = 6^\circ\text{C}/\text{min}$  から飽和する傾向にあることがわかり、 $-V_b$  では  $\beta = 4^\circ\text{C}/\text{min}$  から飽和していることがわかる。 $MgO$  では、 $\pm V_b$  共に  $\beta = 4^\circ\text{C}/\text{min}$  から飽和する傾向にあることがわかる。よって  $\beta = 6^\circ\text{C}/\text{min}$  以上

で昇温すると良いことが考えられる。

#### 3.2 $T_b$ 変化の TSC 実験結果

Fig.3(a)に  $Al_2O_3$  の  $T_b$  変化時の電荷量特性を示す。また、Fig.3(b)の  $MgO$  の  $T_b$  変化時の電荷量特性を示す。

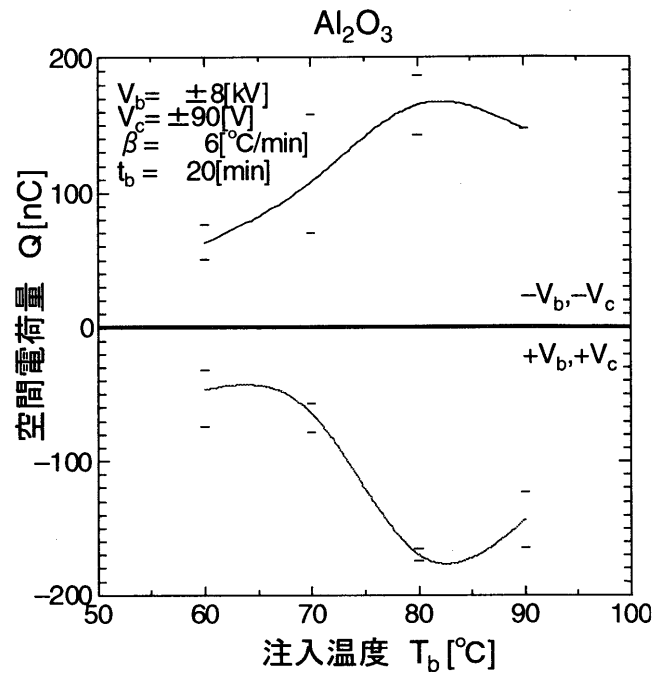


Fig.3(a) Relationship between the TSC charge and biasing temperature. ( $Al_2O_3$ )

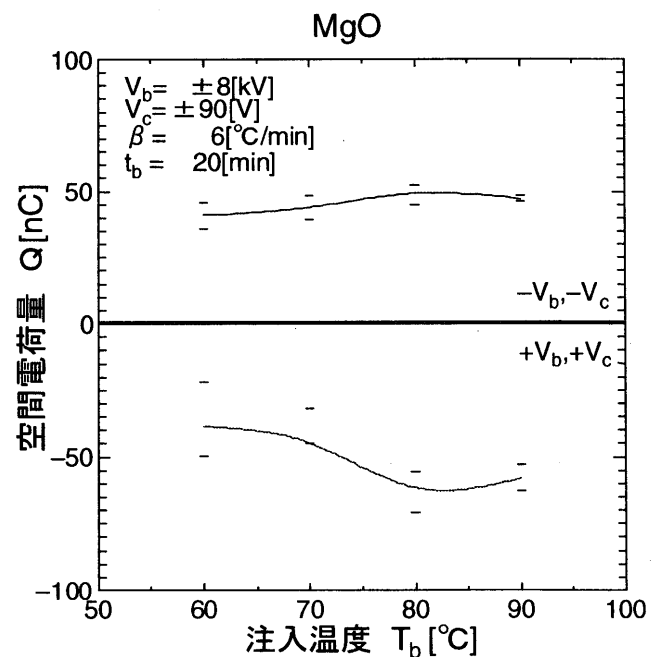


Fig.3(b) Relationship between the TSC charge and biasing temperature. ( $MgO$ )

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の電荷量特性より、80°Cでピークが見られ、MgOは若干ではあるが80°Cでピークが見られる。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はよく特性が出ているが、MgOは若干ピークが見られるだけであった。よって、注入温度は80°Cが最適だと考えられる。

### 3.3 t<sub>b</sub>変化のTSC実験結果

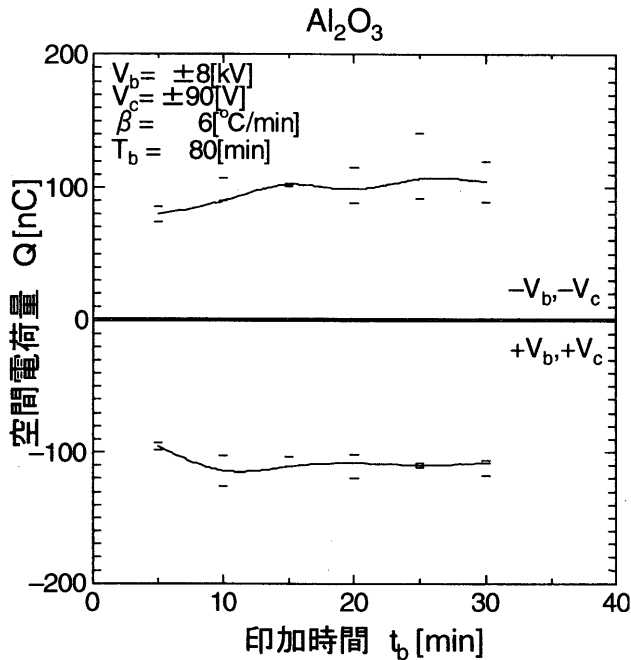


Fig.4(a) Relationship between the TSC charge and biasing time. (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

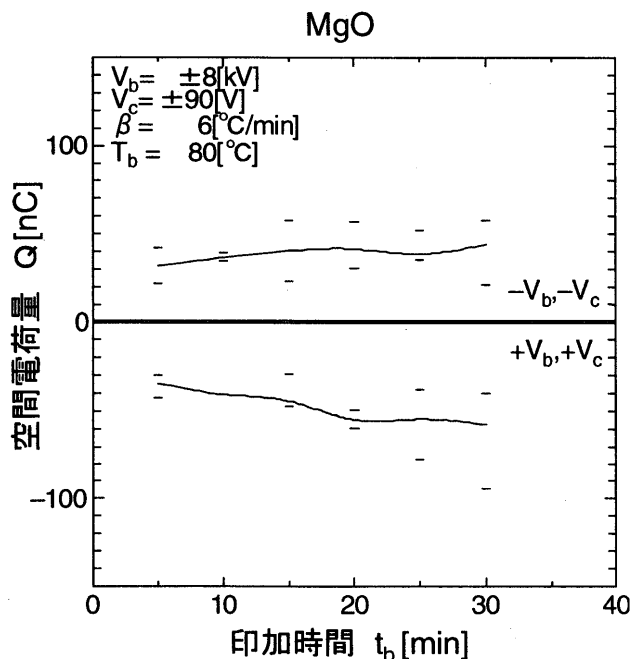


Fig.(b) Relationship between the TSC charge and biasing time. (MgO)

Fig.4(a)に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の t<sub>b</sub> 変化時の電荷量特性を示す。Fig.4(b)に MgO の t<sub>b</sub> 変化時の電荷量特性を示す。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO の電荷量特性より、MgO は 5min ~ 20min にかけて徐々に空間電荷量が増加していき、20min ~ 30min では若干飽和傾向にあることがわかり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では MgO より 15 分頃から若干飽和する傾向にあることがわかる。

### 3.4 電圧-電流特性

Fig.5 に電圧-電流特性を示した。前回の報告の V<sub>b</sub> 変化特性と同じように CaTiO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Claimed clay、MgO、TiO<sub>2</sub> の順に傾きが低くなっている。複合された材料によって、リーク(漏れ)電流にも影響していることがわかる。この電圧-電流測定により、この材料の抵抗値も空間電荷の形成に関係があるのではないかと考えられる。

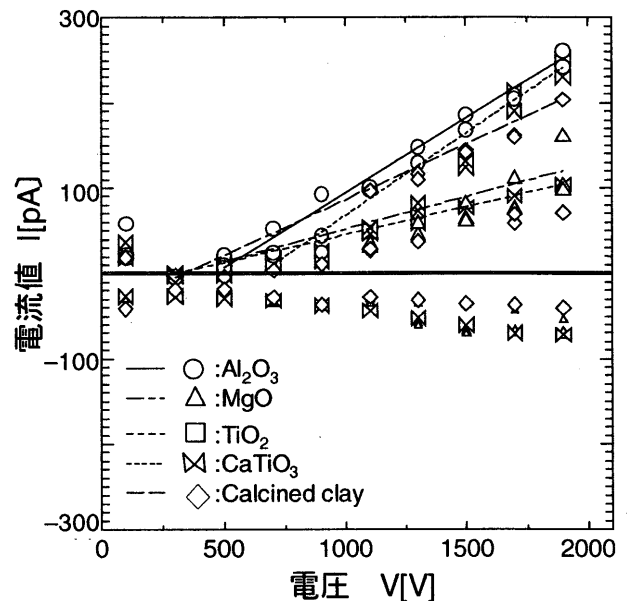


Fig.5 Relationship between voltage and current

### 3.5 V<sub>b</sub>変化のTSC実験結果

Fig. 6(a)、(b)にパラメータを最適にした V<sub>b</sub> 変化の電荷量特性を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 共に電圧が上昇していくに従って空間電荷量も増加していることがわかる。また、電圧が上昇するに従って、試料に注入される電荷が増加したためである。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は前回よりの V<sub>b</sub> 変化の特性より電荷量が高くなっているのは、前回のパラメータとは変化

しているためである。

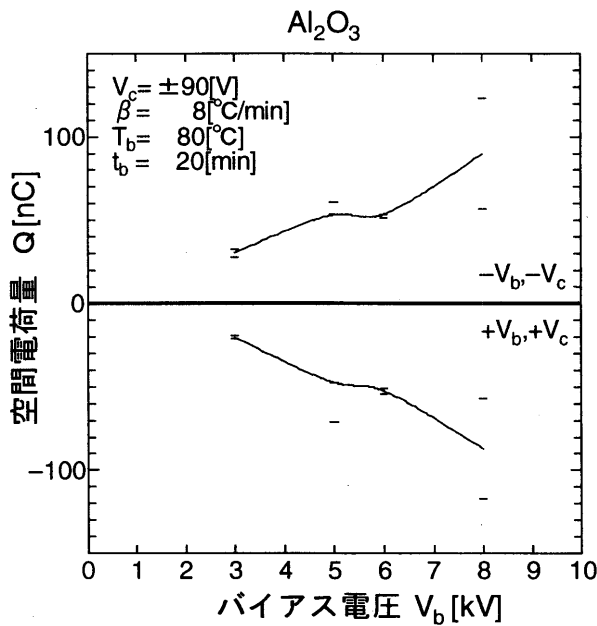


Fig.6(a) Relationship between the TSC charge and biasing voltage. ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

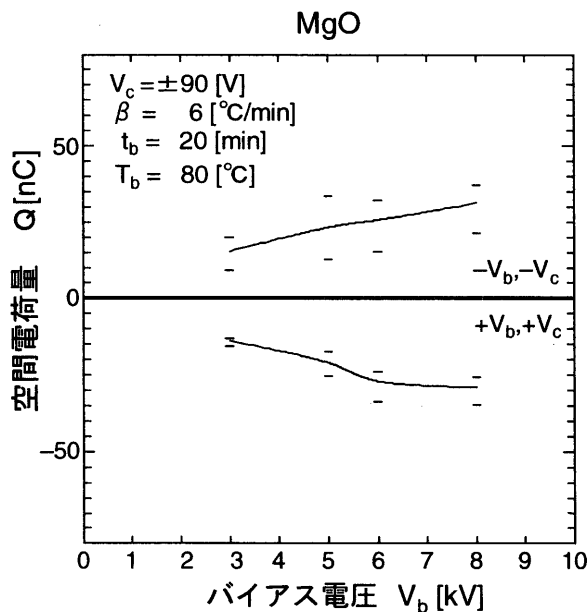


Fig.6(a) Relationship between the TSC charge and biasing voltage. ( $\text{MgO}$ )

#### 4. 検討及び考察

(1)  $\beta$  変化の電荷量特性より  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $\text{MgO}$  は  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  で飽和することがわかった。それ以前の昇温速度ではトラップされた電荷が解放されず、試料内に残っていることが考えられる。こ

の昇温速度以上になるとヒータの熱エネルギーによって試料内のトラップ電荷が解放され電流として回路に流れた為だと考えられる。

(2)  $T_b$  変化の電荷量特性より  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  共に  $80^\circ\text{C}$  でピークが見られる。 $80^\circ\text{C}$  から低温側では温度が上昇するにつれ、電子が徐々に活発になるため、電荷量も上昇していく。 $80^\circ\text{C}$  より高温側では、高電界と熱エネルギーによって電荷がドリフトした為、電荷量が減少したと考えられる。

(3)  $t_b$  変化の電荷量特性より両試料共に少しずつ電荷量が上昇していき  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では 15min、 $\text{MgO}$  では 20min で飽和している。しかし本論文では示していないが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の  $(+V_b, -V_c)$  では 20min 頃から飽和し始めるので 20min が  $t_b$  として最適と考えられる。

(4) Table.1 に空隙率、抵抗、電荷量、電子注入距離及び電界特性の値を示した。  $V_b = -8\text{kV}$ 、 $V_c = -90\text{V}$ 、 $t_b = 20\text{min}$ 、 $\beta = 6^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $T_b = 80^\circ\text{C}$  である。この結果より、空隙率が大きく、抵抗値の低い試料が空間電荷を形成しやすいと考えられる。

また、電圧-電流特性より、同じ材料に異なった結晶構造を持つ材料を複合することにより抵抗値に大きな違いが見られた。計算の結果

$$\begin{aligned} \text{CaTiO}_3 &= 5.20\text{T}\Omega, & \text{Al}_2\text{O}_3 &= 5.74\text{T}\Omega, \\ \text{Calcined clay} &= 7.67\text{T}\Omega, & \text{MgO} &= 13.3\text{T}\Omega \\ \text{TiO}_2 &= 15.4\text{T}\Omega \end{aligned}$$

となった。この抵抗値が空間電荷の形成にも関与すると考えられる。

(1) 前回の報告の  $V_c$  変化と今回の  $\beta$ 、 $T_b$ 、 $t_b$  変化により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  の最適なパラメータがわかった。 $V_b$  変化の電荷量特性より、電圧が高いほど試料内に電荷が注入されやすくなるため空間電荷量が大きくなっていると考えられる。若干ではあるが  $+V_b$  より  $-V_b$  の方が電荷量が大きくなっており、トリーの理論よりホールが針に集中するよりも針から注入される電子の方が空間電荷を形成しやすいためと考えられる。また  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  では高電圧になるに従って電荷量に大きな差が出てくる。これは抵抗値が低いと電荷の注入がし易いためと考えられる。

$V_b$  の正極、負極で比較した場合に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は

Table.1 空隙率、抵抗、電荷量、電子注入距離及び電界

試料	空隙率(%)	R(TΩ)	Q(nC)(V <sub>b</sub> -,V <sub>c</sub> -)	ΔZ(μm)(V <sub>b</sub> -)	Em(V/cm)(V <sub>b</sub> -)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.7	5.74	59.0	5.34	3.70×10 <sup>6</sup>
MgO	40.1	13.3	13.8	3.64	3.94×10 <sup>6</sup>
TiO <sub>2</sub>	40.3	15.4	28.2	3.25	2.42×10 <sup>6</sup>
Calcined clay	71.9	7.67	48.6	4.88	4.82×10 <sup>6</sup>
CaTiO <sub>3</sub>	85.2	5.20	88.2	524	4.60×10 <sup>6</sup>

実験条件: V<sub>b</sub>=-8kV、V<sub>c</sub>=-90V、t<sub>b</sub>=20min、β=6°C/min、T<sub>b</sub>=80°C

若干ではあるが(+V<sub>b</sub>,+V<sub>c</sub>)より(-V<sub>b</sub>,-V<sub>c</sub>)の方が大きく正極より負極が破壊しやすい。これは第 3 章の 3-2 節の直流トリで述べている。

次に MgO であるが、(+V<sub>b</sub>,+V<sub>c</sub>)より(-V<sub>b</sub>,-V<sub>c</sub>)の方が若干大きい、それより異極性同士((+V<sub>b</sub>,-V<sub>c</sub>)や(-V<sub>b</sub>,+V<sub>c</sub>))の方がかなり大きいことが確認できる。現在考えられることは、異極性同士のため試料内で放電が起き、そのノイズのため空間電荷量が同極性より大きくなったと思われる。

(6) 前回の報告と今回の(1)~(5)を総合的に検討した結果、試料としては空隙率の小さく、抵抗値の高い材料を使用する方が良いと考えられる。特に、直流高電圧では TiO<sub>2</sub> の試料が最も有効に使用できると考えられる。それは、正負バイアス電圧で最も空間電荷量が低いことから明らかである。また、交流高電圧では MgO の試料が有効と考えられる。交流トリは電子が空間電荷を形成し、零電位になったところで絶縁破壊を起こすが、MgO に関しては若干負バイアスよりも正バイアスの方が空間電荷量が高い傾向にあるため、空間電荷が形成しにくいのではないかと考えられる。これは現在までの実験において考えられることで、実際の測定を行ってから再度してもらいたい。また、MgO においては β 変化、T<sub>b</sub> 変化においてほぼ変化がなかった。これは、TSC 法を用いた不等温測定であるため、温度変化を利用した測定であるが、温度による変化が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べ、少なかった。これはどのような状況、状態にも一定の絶縁性能を発揮するのではないかと考えられる。

## 5. おわりに

- (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO の最適のパラメータがわかった。
- (2) 各試料とも電界が緩和している。
- (3) 空隙率が大きく、抵抗値が低いほど、空間電荷量は高くなり、絶縁破壊しやすくなる。

また、本研究にご助言を頂いた東京工業大学電子物理工学専攻の岩本研究室の皆様へ感謝致します。また、共に研究を行ってきた本研究室の皆様へ感謝致します。

## <参考文献>

- 1) 高分子学会：「高分子科学の基礎」、東京化学同人(1978)
- 2) 福澤、岩本：「TSSP 法を用いた針-平板電極系における LDPE の注入電荷特性の解析」、電学論 A、110 巻、2 号 (1990)
- 3) 福澤、岩本：「TSSP 法および TSC 法を用いた LDPE 中の交流トリ発生に及ぼす空間電荷の検討」電学論 A、110 巻、11 号 (1990)
- 4) 百田：「結晶構造の異なる高分子絶縁材料による針-平板電極系の空間電荷電界に関する研究」、九州産業大学 工学部研究報告、第 40 号、2003、pp111-116