直流電圧印加により γ 線照射 低密度ポリエチレン中に形成される空間電荷分布

学生員 小嶋雅之（武蔵工業大学）

正員 田中康寛（武蔵工業大学）

正員 高田達雄（武蔵工業大学）

正員 大木義路（早稲田大学）

Measurement of Space Charge Accumulation in Gamma-irradiated Polyethylene with DC Voltage

M. Kojima, Student Member, Y. Tanaka, Member, T. Takada, Member (Musashi Institute of Technology),
Y. Ohki, Member (Waseda University)

When polymers are used for electrical insulation in space or at a nuclear power plant, radiation-induced space charges or surface charges may give rise to an unexpected surface discharge or breakdown. The charge generation and accumulation processes can be understood by examining the distribution of space charge inside the polymers irradiated by low-dose radioactive rays. Therefore, in this report, residual space charge distribution in gamma-irradiated polyethylene is examined. To measure the space charge distribution, the pulsed electroacoustic (PEA) method was employed. The PEA method is one of the advanced non-destructive techniques to measure the space charge distribution with high sensitivity and reproducibility. Samples of a commercially available low density polyethylene were irradiated by a ^{60}Co source to a total dose of 1.2 to 12 kGy which is high enough to excite charges and low enough to avoid chemical damages such as oxidation. After gamma-irradiation, dc voltages of up to 15 kV were applied to the sample, and the time dependence and the applied voltage dependence of space charge distribution were measured using the PEA method. From these measurements, it became clear that a large amount of positive charges exist near the cathode in gamma-irradiated polyethylene, and these positive charges enhance the electric field at the interface between the cathode and the polyethylene. On the other hand, almost no space charge was observed in non-irradiated polyethylene. It is considered that the mobile carriers are electrons, and that such moved electrons and the remaining positive ions form the observed space charge distributions.

キーワード：空間電荷，パルス静電応力法， ^{60}Co γ 線，低密度ポリエチレン

1. はじめに

原子力発電施設や宇宙空間などの放射線環境下で高分子材料を使用する際、帯電現象やそれともなう沿面放電、絶縁破壊が問題となるため放射線照射が高分子材料の電気的特性に与える影響を研究することが重要となる[1]。 γ 線を照射した高分子材料の電気的特性の研究は、放射線誘起伝導電流、熱刺激電流（TSC）および残留電圧等の測定により論じられてきた[2-5]。すなわち、 γ 線照射による伝導電流の増加やTSC測定におけるピーク電流の出現などの結果から、 γ 線照射により電荷が励起され、照射後も試料中に電荷が残存することが指摘されている。筆者らも低線量の γ 線を照射した低密度ポリエチレン等に残存す

る電荷量を伝導電流測定やTSC測定、熱パルス電流（TPC）測定、残留電圧測定などにより評価してきた[6-8]。これらの報告ではTPC測定の結果から、 γ 線照射によるTSCピークの出現や、残留電圧の発生、伝導電流の増加の原因が、 γ 線照射によって励起され再結合を免れた電子の移動によるものであると予想した。しかし、TPC測定等では、電荷の正確な分布を測定できず、これらの現象の原因が電子の移動によるものか否かを確認することが困難であった。そこで本論文では、絶縁材料中に存在する空間電荷分布を正確に測定できるパルス静電応力法[9]を用い、 γ 線照射試料の直流電圧印加による空間電荷分布の形成、短絡後および極性反転後の電荷分布の変化を観察し、生成された電子の挙動を考察した。さらに、得られた空間電荷

分布の測定結果より絶縁体内部に生じる電界を算出した。

2. 試料および実験方法

試料は市販の低密度ポリエチレン（日本石油化学製、W2000：LDPEと略記）であり、ホットプレスにより厚さ600 μm のフィルム状に形成され、両面に半径1cmの金電極が蒸着されている。 γ 線照射は ^{60}Co 線源を使用し、線量率100 Gy/hで、吸収線量1.2～12kGyの γ 線を大気中、室温でLDPE試料に照射した。空間電荷分布の測定は γ 線照射終了約1時間後に開始された。空間電荷分布の測定はパルス静電応力法を用いた。パルス静電応力法の原理の詳細については既報[9]を参照されたい。空間電荷分布の測定は以下に示す条件に従って行った。

5～15kVの直流電圧を印加し空間電荷を形成させ、その後、空間電荷分布を短絡状態で測定した。空間電荷計測用の高電圧パルスは1kVを印加した。また、印加直流電圧の極性を反転したのちの空間電荷分布の変化を同様に短絡状態で測定した。

3. 実験結果

<3・1> γ 線照射と直流電圧印加の効果 図1は γ 線照射試料(2.4kGy)において観測された空間電荷分布の直流電圧印加および短絡後の経過時間による変化を示す。(a)図は直流電圧15kVを240分間印加している間の試料厚さ方向(0から600 μm)の電荷分布の経時変化を色調で示したものである。色と電荷密度の関係は(a)図中のカラースケールに示してある。緑は零電荷、黄色、赤、紫、白の順は正電荷の大きさを、薄い青、濃い青の順は負電荷の大きさをそれぞれ示している。なお、各図のすぐ左側(あるいは左下)に示した0～600 μm の目盛りを越えて見られる色は、電極上に誘導された電荷を示しており、考察の対象とはしない。

直流電圧印加開始直後から陰極近傍に正電荷(赤)が蓄積され、印加時間の増加とともにその電荷量が増加している(赤→紫)。その最大値は $10\mu\text{C}/\text{cm}^3$ に達している。一方、陽極近傍では電圧印加10分後から負電荷(青)が観測され、その量($3\mu\text{C}/\text{cm}^3$)は陰極側の正電荷と比較すると少量である。この電荷分布は電圧印加60分後には平衡状態に達している。(b)図は(a)図を立体的に表現したものである。(c)、(d)図については、<4・2>節でふれる。

<3・2> γ 線照射のみの効果 図1(a)で示された正および負電荷の蓄積が γ 線照射ののち直流電圧が印加されなかった試料においても観測されるかを確認した。その結果を図2に示す。直流電圧を印加しない γ 線照射試料(2.4kGy)では空間電荷分布はまったく観測されていない。このことは γ 線量を12kGyまで増加させても同様であった。従って、 γ 線照射試料の電荷蓄積には直流電圧印加が必要条件である。

<3・3> 直流電圧印加のみの効果 図1(a)に示された正電荷の蓄積が直流電圧印加のみで観測されるかを次に確認した。未照射試料に直流電圧(15kV)を240分間印加している間の空間電荷分布測定結果を図3に示すが、有意な量の正電荷の蓄積は観察されていない。すなわち、本研究の蓄積電荷の形成には γ 線照射と直流電圧印加が必要である。

<3・4> γ 線照射量の効果 図1(a)で示された正電荷の蓄積が γ 線吸収線量と直流電圧の大きさにどのように依存するかを次に測定した。その結果を図4および図5に示す。

図4は γ 線照射線量1.2kGyのLDPEに直流電圧(5, 10, 15kV)を印加したときの空間電荷分布の測定結果である。また、図5は γ 線照射線量12kGyのLDPEに同様の直流電圧を印加したときの空間電荷分布の測定結果である。

両図から γ 線吸収線量の増大および印加電圧の上昇にともない、蓄積される正の空間電荷量も増加していることがわかる。

例えば図5(a)に示すように、12kGyの γ 線照射試料に25kV/mmの直流電界(15kV)を印加した場合、陰極前面には最大 $35\mu\text{C}/\text{cm}^3$ の正電荷が蓄積されている。この電荷の量は相当大きな値である。すなわち、我々は、これまで架橋剤分解残渣を多量に含む架橋ポリエチレン(XLPE)では比較的多量のヘテロ電荷が蓄積されると報告してきた[10, 11]が、この場合でも40kV/mmの直流高電界印加のもとで $1\mu\text{C}/\text{cm}^3$ の蓄積電荷量であり、本研究の γ 線照射試料ではその5～35倍程度の多量の正電荷が見られていることになる。

吸収線量の違う試料の空間電荷分布、図4(a)と図5(a)を比較すると次のような著しい相異がみられる。吸収線量の少ない試料(1.2kGy、図4(a))においては、正の空間電荷は陰極側から試料内部に広がって分布している。それに対して、線量の多い試料(12kGy、図5(a))においては、正の空間電荷は陰極近傍に集中しておりその密度は高い。

4. 考察

今回の実験では、 γ 線照射試料に直流電圧を印加すると陰極側に多量の正電荷が蓄積されるなどの結果が得られたが、この原因を考察する。図6は、図1の結果をもとに作成した電荷分布のモデル図である。本実験において印加された電界は最高でも25kV/mmであり、電子や正孔の電極からの注入は殆ど考えられない。また、照射された γ 線量は少なく、カルボニル基等の双極子は誘起されていない[6]。一般に γ 線が高分子材料に照射されるとコンプトン効果などにより軌道電子が電離され、トラップに捕獲される(図6(a)参照)[12]。したがって、この試料に直流電圧が印加されると電子がドリフトして対向電極(陽極)に到達し、中和され(図6(c)参照)、陰極側に正電荷が蓄積されるモデル(モデル1)が考えられる。このモデルは熱パルス電流等の測定結果からも指摘されている[8]。ここで、今のモデル

図1 γ線照射試料(2.4kGy)中の空間電荷分布測定の経時変化
Fig.1. Time dependence of space charge distribution in the 2.4 kGy irradiated sample.

図2 直流電圧印加前の2.4kGy照射試料中の空間電荷分布
Fig.2. Space charge distribution in the 2.4 kGy irradiated sample before dc voltage application.

とは逆に、電子は動けず、正電荷のみが移動し陰極前面に蓄積される(モデル2)として、図1などの結果が得られるか否かについて検討する。まず、第1に、〈3・3〉、〈3・4〉で述べたように、本実験においては、きわめて多量の正電荷が観測されており、また、その電荷の発生にはγ線照射が必要条件となっているので、正電荷の原因として、触媒残渣に基づく正イオンは考えにくく、上述したような、コンプトン電子を電離したあとの親イオンであると考えられる。触媒残渣などのイオン化したものは可動であろうが、ポリエチレンの構成原子そのものがイオン化した親イオンが移動することは殆ど考えられず、この点においてもモデル2

図3 未照射試料の空間電荷分布の経時変化
Fig.3. Time dependence of space charge distribution in the non-irradiated sample.

図4 1.2kGy照射試料中の空間電荷分布の印加電圧依存性

Fig.4. Dependence of space charge distribution on the applied voltage in the 1.2 kGy irradiated sample.

図5 12kGy照射試料中の空間電荷分布の印加電圧依存性

Fig.5. Dependence of space charge distribution on the applied voltage in the 12 kGy irradiated sample

図6 2.4kGy照射試料の空間電荷分布の経時変化のモデル図

Fig. 6. Estimated models of the space charge distribution in the 2.4 kGy irradiated sample.

は否定される。次に、これら親イオンを介して正孔が移動するとしてモデル2を引き続き検討する。もし、図6(c), (d)の分布が正孔（に限ることなく正電荷を有するもの）の移動により実現されたものであれば正電荷のなくなった領域は負に帯電するはずであり、また、もし、正電荷が徐々に陰極と電荷交換するならば、全領域の電荷の総和は負となるはずである。図4(a)は、ほとんど全領域で正（または零）の電荷が観測されることを示しており、図1(a)、図5(a)においても、電荷の総和は正となっており、モデル2はやはり否定される。逆に、これらの結果は、負電荷（すなわち、電子）が動いており、徐々にではあるが、その電子が陽極に失われていることを示しており、モデル1が正しいことがわかる。モデル1に基づき、実験結果にさらに検討を加える。

＜4・1＞電圧上昇と蓄積正電荷量 蓄積正電荷量と印加電圧の関係をもう一度図4(a)および図5(a)より概観する。印加電圧の上昇とともに蓄積正電荷量も増加している。12 kGy照射試料の場合、印加電界8.3kV/mm(5kV)のとき蓄積電荷密度は $3\mu\text{C}/\text{cm}^3$ であったものが、印加電界を25kV/mm(15 kV)に上昇したとき電荷密度は $35\mu\text{C}/\text{cm}^3$ に増大している。これは電界の上昇とともに深いトラップの電子もドリフトされるようになり、掃引される電子の量が増加したため、あとに残された正電荷量が増大したと理解できる。電界の上昇とともに陽極側に多量の電子がドリフトしており、陽極前面に電子（負電荷）の蓄積も観測されている。

＜4・2＞短絡中の正電荷分布の変化 図1(a), (b)に示した空間電荷分布を測定したあと、短絡状態を継続したときの電荷分布の経時変化を同図(c), (d)に示す。両図が示すように陰極近傍の正電荷は徐々に減少している。一方、陽極側の負電荷は短絡直後に減少し、時間とともに逆極性の正電荷が増加している。蓄積電荷による電界により電子はドリフトし、陰極側の正電荷を中和している。さらに、陽極近傍にまで到達していた電子は、同様の電界で蓄積正電荷側に移動し、正電荷を中和している。その結果、陽極近傍において電子が欠乏するので正電荷が現れるものと思われる。以上の電荷分布のモデルを図6(e), (f)に示す。なお、図1-(c)において、短絡後約250分を経過すると、陰極近傍の正電荷に接して負電荷が現れている。この原因は明らかではないが、約3回の実験のすべてにおいて再現性が確認された。

＜4・3＞極性反転による正電荷分布の変化 図4(a), (b)および図5(a), (b)に示した空間電荷分布を得たのち、印加電圧の極性を反転したときの電荷分布を同図(c), (d)に示す。1.2kGy照射試料においては、印加電圧を+15kVから-15 kVに反転させた場合、陽極側の正電荷が減少し（赤→黄）、240分後には正電荷（黄）が試料中にほぼ均一に分布していることがわかる。また、図5(c)の極性反転後における陽極近傍の残留正電荷は徐々に減少し、他方、陰極近傍には新たに正電荷（赤）が現れている。

図4と図5の電荷分布を比較すると、極性反転をする前においても、反転後においても、低線量照射(1.2kGy)試料の正電荷分布は試料内部まで広がっており、高線量(12kGy)

の場合は電極近傍に局在している。この理由について考える。簡単のため、電界により全電子が等距離動かされ、陽極に達した電子は失われると仮定する。高線量照射の場合、誘起された電子-正イオン対が多いため、全電子がわずかな距離移動するだけで、陰極前面に多くの正電荷が現れる。このため陰極前面の電界が著しく増大し、試料内の大半の領域において電界は低下する。それゆえ、電子の移動は止まり、この部分は零電荷として測定される。

<4・4>陰極近傍に生じる高電界 極近傍に蓄積された正電荷はその電極面の電界を強める。図1の γ 線照射(2.4 kGy)試料の空間電荷分布から算出した陰極前面電界の経時変化を図7に示す。ここで、電極付近の約60 μ mの領域に観測された電荷はすべて電極上の誘導電荷であると仮定し、電界を算出した[13]。陰極前面電界は印加時間とともに増加し、電圧印加60分後からほぼ飽和している。飽和電界強度は約60kV/mmであり、平均印加電界(25kV/mm)の2倍以上である。この値は短絡状態で測定されたものであり、直流電圧印加中の電荷分布が測定時と変わらないとすれば、印加中においては、陰極前面電界は85kV/mmにも達していたことになる。

一方、短絡後の電界は時間の経過とともに徐々に減少するが、4時間経過した後も約20kV/mmの電界を示しており、陰極前面の電界は相当長時間保持されていることがわかる。

電力ケーブルにおいては、架橋ポリエチレンの破壊電界強度は50~60kV/mm程度として設計されている[14]。今回得られた陰極面電界は短絡状態で約60kV/mmにも達しており、絶縁破壊や沿面放電等に大きな影響を与えと考えられる。

図7 2.4kGy照射試料における陰極前面電界の電圧印加および短絡時の経時変化

Fig.7. Time dependence of the electric field at the cathode interface of the 2.4 kGy irradiated sample.

5. おわりに

本研究から以下のことが明らかになった。

(1) γ 線照射試料に直流電界を印加することにより発生する空間電荷は、電界印加によりドリフトされた電子と残さ

れた親イオンである正電荷により形成されている。

(2) γ 線照射LDPEに電界を印加すると陰極近傍に多量の正の空間電荷が形成され、今回の実験条件では印加電界の3倍以上の電界が陰極面に発生した。また、短絡後数時間経過した後も正電荷は残留し、印加電界程度の電界が保持されていた。最後に、試料を提供して頂きました日本石油化学(株)の池田雅昭氏にお礼を申し上げます。なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金(No. 06750332)を得て行われた。

(平成6年5月16日受付)

文 献

- [1] 藤井・園田・西本:電学論A, **113**, 609(平5)
- [2] 京兼・朴・吉野:電学論A, **106**, 453(昭61)
- [3] 中村・沢・水谷・家田:電学論A, **94**, 477(昭49)
- [4] 山中・壁谷・福田・沢・家田・伊藤・川上:電学論A, **110**, 781(平2)
- [5] 加藤・岩本・日野:電学論A, **106**, 384(昭61)
- [6] Y.Tanaka, Y.Mita, Y.Ohki, H.Yoshioka, M.Ikeda, and F.Yazaki: J.Phys.D:Appl.Phys, **23**, 1491-1496(1990).
- [7] 田中・吉岡・三田・松本・大木:電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-89-117(平2)
- [8] 田中・岡田・松本・三田・吉岡・大木:電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-88-128(平元)
- [9] Y. Li and T.Takada: 6th Int. Conf. DMMA, 104-107 (1992).
- [10] Y. Li, T. Takada: J.Phys.D:Appl.Phys, **25**, 704-716(1992)
- [11] 李・保田・高田:電学論A, **112**, 209(平4)
- [12] 電気学会技術報告(II部)第86号, 絶縁材料の放射線劣化と耐放射線性試験法の現状(昭54)
- [13] Y. Li, T. Takada, H. Miyata, and T. Niwa, J. Appl. Phys., **74**, 2725-2730(1993).
- [14] 速水:「CVケーブル」, P. 159(昭61), コロナ社

小嶋 雅之 (学生員) 1970年8月31日生。93年3月武蔵工業大学工学部機械工学科卒業。同年4月同大学大学院工学研究科生産機械工学専攻入学、現在に至る。主として固体誘電体内部の空間電荷分布測定法に関する研究に従事。

田中康寛 (正員) (電学論A, 113巻1号, p. 38参照)

高田達雄 (正員) (電学論A, 113巻10号, p. 718参照)

大木義路 (正員) (電学論A, 113巻1号, p. 38参照)