内部固体界面を含む高分子中の過渡的空間電荷分布 についての数値解析

正員 福間 眞澄 (松江高専)
正員 長尾 雅行 (豊橋技科大)
正員 小崎 正光 (豊橋技科大)

Computer Analysis of Space-Charge Formation around Polymer-Polymer Internal Interface

Masumi Fukuma, Member (Matsue National College of Technology), Masayuki Nagao, Member
& Masamitsu Kosaki, Member (Toyohashi University of Technology)

To clarify the space-charge distributions in multi-layer low-density polyethylene (LDPE) and cross-linked polyethylene (XLPE) which were measured in terms of a pulsed electroacoustic method by Li et al, the computer simulation was made on the transport of both bulk-excited and electrode-injected carriers from anode and cathode by using hopping model. The following items are taken into account in the analysis: the bulk-excited carrier, electron injection from cathode, hole injection from anode and carrier transport.

The hetero-space charge distribution was observed at polymer/polymer interface in multi-layer LDPE with physical contact. The simulation shows that the hetero-space charge appears when the potential barrier at polymer/polymer interface was higher than that in the bulk. On the other hand, the homo-space charge was observed at the hot pressed polymer/polymer interface of two-layer XLPE. If the potential barrier of polymer/polymer interface is smaller and the carrier injection from the electrodes exists, the homo-space charge formation appears at polymer/polymer interface in the simulation.

キーワード：過渡的空間電荷、架橋ポリエチレン、低密度ポリエチレン、高分子界面、数値解析

1. まえがき

高分子材料は電力用コンデンサや電力ケーブルなどの電力機器の絶縁材料として広く用いられている。実用形態においてはその構造に電極と高分子（高分子/電極界面）の界面や高分子同士の界面（高分子/高分子界面）を有することが多い。この高分子/電極界面、高分子/高分子界面では電極からの電荷の注入や高分子/高分子界面での電気伝導特性の部分的変化が起こっている可能性がある。これら電気伝導特性の部分的変化は空間電荷分布形成の部分的変化をもたらす。試料内部の電界の偏歪をもたらす。最終的には絶縁破壊にも関係する可能性があり高分子界面での空間電荷分布形成について知ることは高分子を用いた電力機器の絶縁性能向上に重要であると考えられる。

最近、架橋ポリエチレン（XLPE）や低密度ポリエチレン（LDPE）について、高分子/高分子界面の空

間電荷分布の直接測定が武蔵工業大学・李氏らによって行われている¹⁾。その実験結果からは高分子/高分子界面には空間電荷分布は試料やその接合方法により異なることが測定されている²⁾。高分子中の空間電荷分布をより定量的に考察することも高分子の絶縁特性を理解する上で重要と考えられる。筆者らはこれまでポリプロピレンフィルムの絶縁破壊特性について過渡的空間電荷分布を扱う数値解析モデルを提案し考察を行ってきた³⁾。この数値解析モデルは試料内部の局所電流や電極からの電荷注入を扱っていることから、李氏らにより報告されているXLPEやLDPEの2層試料に直流および極性反転電圧を加えた場合の空間電荷分布¹⁾²⁾についても考察が可能であると考えられる。そこで、本論文では李氏らによる空間電荷分布の測定結果に対して我々が開発した数値解析モデルを適用して考察を行った。

その結果、2枚のLDPEを重ね合わせた試料については、高分子/高分子界面でヘテロ空間電荷分布が観測されているのは、高分子/高分子界面での導電率が小さ

く試料内部の電荷の移動が妨げられるためにヘテロ空間電荷分布が現れるためであること、熱融着を施したXLPEについては高分子界面でホモ空間分布が現れるのは、電極からの電荷注入とともに試料界面の導電率が他の部分に比べ大きいと考えると考えればよいことなどが判った。

2. 2層高分子試料の空間電荷分布測定結果¹⁾²⁾

武蔵工業大学・李氏らによって測定された2層構造高分子試料の空間電荷分布の測定結果を図1、2に示す。測定結果はいずれもパルス静電応力法⁴⁾によるものである。図1は厚さ1mmのLDPE試料2枚を物理的に接触させた試料の空間電荷分布の時間依存性の測定結果である。高分子界面にはシリコンオイルが介在している。図2は厚さ1mmのXLPE2枚を熱融着により接合した厚さ2mmの2層構造のXLPE試料の空間電荷分布の測定結果である。試料はいずれも直径88mmで電圧印加のために両面に直径30mmのアルミ電極を蒸着したものである。これらの試料に4時間にわたり1時間ごとに20kVステップで80kVまで電圧を印加した後、逆極性の電圧80kVを1時間印加した場合の試料内部の空間電荷分布が

報告されている。LDPEを重ね合わせた試料では図1(a)より、階段電圧印加時によって、試料内部の正負両極性の電荷がそれぞれ電圧印加時間とともにドリフトし、陽極近傍に負の電荷の蓄積〔図1(a)①〕、陰極近傍に正の電荷の蓄積〔図1(a)②〕が観測される(以下、この空間電荷分布をヘテロ空間電荷分布とする)。高分子/高分子界面には陽極側に正の電荷〔図1(a)③〕、陰極側に負の電荷の蓄積〔図1(a)④〕が観測され、高分子界面でもヘテロ空間電荷分布が形成されている。図1(a)の⑦、⑧は電極の誘導電荷を表している。図1(b)の極性反転電圧印加時には、一旦、蓄積されたそれぞれの電荷が極性反転により逆方向に移動してヘテロ空間電荷分布を形成〔図1①②〕していくことが判る。一方、図2の熱融着を施した2層XLPE試料の場合には、階段電圧印加によって電極界面にはヘテロ空間電荷分布〔図2(a)①②〕が形成されているが、高分子/高分子界面には陽極側に負電荷〔図2(a)③〕、陰極側に正電荷〔図2(a)④〕が小さく観測され、高分子/高分子界面にはホモ空間電荷分布が観測されている。ここで、高分子/高分子界面になぜホモ空間電荷が形成されるのかについては現在のところ明らかになっていない。

(a) 階段状電圧印加時

(b) 極性反転電圧印加時

図1 物理的接触による2層LDPE試料の空間電荷分布の時間依存性

Fig.1 Time dependence of the space-charge distribution in two-layer LDPE sample with physical contact.

(a) 階段状電圧印加時

(b) 極性反転電圧印加時

図2 熱融着されたXLPE試料空間電荷分布の時間依存性

Fig.2 Time dependence of the space-charge distribution of hot pressed XLPE sample .

(a)階段状電圧印加時

(b)極性反転電圧印加時

図4 物理的接触を伴う2層高分子試料の空間電荷分布についての数値解析結果
 Fig.4 Calculated space-charge distribution obtained higher potential barrier at polymer/polymer interface compared with other portion in the bulk

(a)階段状電圧印加時

(b)極性反転電圧印加時

図5 熱融着を施した2層高分子試料の空間電荷分布についての数値解析結果
 Fig.5 Calculated space-charge distribution obtained lower potential barrier at polymer/polymer interface compared with other portion in the bulk

3. 数値解析モデルの提案

数値解析モデルは、これまでポリプロピレンフィルム
 の絶縁破壊特性の解析に用いていたモデル³⁾と同様であるが、2章で示された高分子の空間電荷分布の測定結果から試料内部には正負両極性の電荷が存在しているためモデルを正負両極性の電荷の過渡的変化を扱えるよう修正した。試料を仮想的に m 分割し、分割界面で流れる局所電流をホッピングモデル⁵⁾により計算した。その分割区間の両界面の局所電流の差から単位時間当たりの空間電荷の変化を計算する際、正負の電荷密度の時間変化を独立に次式で求めることにした。負の電荷についての分割区間 k での電荷数 Nn_k の時間変化は(1)式で与えられるものとし、また、正の電荷の分割区間 k での電荷数 Np_k の時間変化を(2)式で計算するものとした。

$$\frac{dNn_k}{dt} = (Jn_{k-1} - Jn_k) / e \quad (1)$$

$$\frac{dNp_k}{dt} = (Jp_{k-1} - Jp_k) / e \quad (2)$$

ここで、 t : 時間、 e : 電子の電荷量、 Jn_k : 分割区間 k での負電荷による局所電流、 Jp_k : 分割区間 k での正電荷による局所電流を示している。例えば、負の電荷に

図3 数値解析モデル

Fig.3 Numerical model

ついて分割区間界面で流れる局所電流は次式で表せるものとした。試料内部での分割区間で流れる電流はホッピングモデルを適用した。また、モデルは電極界面での電荷のやりとりを考慮するため、電極界面で電極から試料への電荷注入をショットキー型注入、試料から電極への電荷抽出をホッピングモデルで仮定している。

$$Jn_0 = A_n T^2 \exp(-\beta(-E_1)^{1/2} - eWn_0) / k_B T$$

$$-v_n \ell_n \exp(-eWn_0 / k_B T) \exp(eE_1 \ell_n / 2k_B T) eNn_1 / X_1$$

$$Jn_k = v_n \ell_n \exp(-eWn_k / k_B T) \exp(-eE_k \ell_n / 2k_B T) eNn_k / X_k \\ - v_n \ell_n \exp(-eWn_{k+1} / k_B T) \exp(+eE_{k+1} \ell_n / 2k_B T) eNn_{k+1} / X_{k+1}$$

$$Jn_m = v_n \ell_n \exp(-eWn_k / k_B T) \exp(-eE_m \ell_n / 2k_B T) eNn_m / X_m \quad (3)$$

$$\beta = (e^3 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_s)^{1/2} \quad (4)$$

ここで、 A_n 、 T 、 E_k 、 v_n 、 ℓ_n 、 ϵ_s 、 Wn_k 、はショットキー注入定数、温度、電界、振動数、ホッピング距離、試料の比誘電率、分割区間での電位障壁、を表している。 k_B 、 ϵ_0 は通常の物理定数である。正の電荷についての局所電流については全く同様とした。試料内部の正負の電荷数から電荷密度 N_k を(5)式で計算し、これをもとに試料内部の電界を計算ポアソンの方程式から計算されるものとした。

$$N_k = e(-Nn_k + Np_k) / X_k \quad (5) \\ E_k = \frac{1}{d\epsilon_0\epsilon_s} \left(\sum_{j=1}^k (\sum_{j=1}^j X_j) N_j X_j - \sum_{j=k+1}^m (d - \sum_{j=1}^j X_j) N_j X_j \right) - V/d$$

ここで、 V 、 d は印加電圧、試料の厚さである。以上のモデルでは、分割区間各所の局所電流を計算し、試料内部の電荷密度の時間変化を計算しているのが高分子/高分子界面に相当する位置の電位障壁高さもしくは振動数を変化させることにより部分的な導電率の変化をモデルに与えることができると考えた。

計算時の分割数は計算処理時間の節約のため20として計算を行っているが、表示については、計算結果の各点に試料厚さの1/50の標準偏差をもつ高さ1のガウス分布を乗じ近似曲線で示した。これは空間電荷分布の測定方法の距離分解能を考慮したためである。

4. 数値解析結果および考察

上記の数値解析モデルを用い高分子2層試料において高分子界面にヘテロおよびホモ空間電荷分布が現れる場合について数値解析を行った。以下の計算に用いたモデルのパラメータを表1に示す。

<4. 1>高分子/高分子界面での導電率の変化

試料内部の高分子/高分子界面での電位障壁を変化させた場合の空間電荷分布の時間変化の計算結果を図6に示す。計算では、試料内部に移動可能な電荷を正負それぞれ0.2(C/m³)ずつ均一に分布させておき、電極界面では電荷のやりとりがない(ブロッキング状態)とした。試料内の電位障壁を0.38eVとして、これに対する高分子界面の電位障壁の差を+0.2eV [図6(a)] から-0.2eV [図6(e)] まで変化させて計算を行った。図6(c)が高分子界面の電位障壁の差が0の場合の結果である。試料内部に電位障壁の高い部分が存在する場合 [図6(a)、(b)] 界面での電荷の移動が妨げられるため試料内部にヘテロ空間電荷分布が現れることが判る [図6(a)③および図6(b)④]。ここで、図6(a)①②は陽極および陰極の誘導電荷を表している。図6(a)③と図6(b)④のヘテロ空間電荷分布の大きさはほぼ等しいことが判る。図6(d)、

図6 高分子界面の電位障壁の差が変化した場合の空間電荷分布の時間依存性の計算結果

Fig.6 Calculated space-charge distribution for a range of potential barrier height at polymer/polymer interface.

(e)は高分子界面の電位障壁を内部の電位障壁より低くした場合の計算結果であるが高分子界面の存在する部分に空間電荷分布の変化は見られなかった〔図6(d)⑤、(e)⑥〕。内部に存在する電荷のみについて考えると電位障壁が高い場合にヘテロ空間電荷分布が現れるが、電位障壁が低い場合には高分子界面での空間電荷分布の変化は見られなかった。この計算結果から物理接触による2層XLP試料の高分子界面は導電率が低いと考えることで界面におけるヘテロ空間電荷の蓄積を説明できることが判る。

<4. 2>電極からの電荷注入を考慮した場合

高分子界面に相当する位置の電位障壁の高さを試料内部より低くした場合に、空間電荷分布の変化は見られなかった。図7(a)~(d)は高分子界面相当位置の電位障壁差を -0.1 (eV) とし、陽極および陰極からの電荷注入量を変化させた場合の空間電荷分布の計算結果である。電極から注入される電荷量を調整するには、電極界面の電位障壁を下げるかショットキー注入定数を大きくすることが考えられるがここではショットキー注入定数を0から 5×10^{-1} ($\text{A}/\text{m}^2\text{deg}^2$)まで変化させた。図7(a)は電荷注入がない場合に相当し界面の空間電荷分布の変化は見られない〔図7(a)①〕。ショットキー注入定数が 5×10^{-2} ($\text{A}/\text{m}^2\text{deg}^2$)となると僅かであるが界面にホモ空間電荷分布が現れる〔図7(a)②〕。電荷注入をさらに増加させた場合界面にホモ空間電荷分布がより顕著に現れていることが判る〔図7(c)③、図7(d)④〕。また、電荷注入が多くなると注入電荷が注入電極近傍に蓄積するため全体の空間電荷分布がホモ空間電荷分布となることが判る〔図7(d)⑤⑥〕。この結果から僅かのホモ空間電荷分布が高分子界面に現れる場合として、高分子界面での導電率が高く、かつ電極からの電荷注入が存在するときにホモ空間電荷分布が現れる可能性があることが考えられる。

<4. 3>試料内部全体の導電率が変化した場合

高分子界面相当位置の電位障壁が試料内部の電位障壁より低く、電極からの電荷注入がある場合に高分子界面にホモ空間電荷現れることが判った。このことから界面での移動する電荷の量が多い場合にもホモ空間電荷分布を形成することが考えられることから、電荷注入が存在し、試料全体の導電率を変化させた場合についても計算を行った。図8は導電率を変化させるために試料内部の電位障壁を 0.4 〔図8(a)(b)〕から 0.35 (eV)〔図8(e)(f)〕まで変化させたものである。また、極性反転電圧を階段状電圧を印加した後に印加した場合についても計算を行った。図8(a)(b)はこれまでの図4~7よりも電位障壁の高さが高く導電率が低い場合の計算結果である。この場合には全体の導電率の低さを反映し試料内部の電荷の移動が少なく、電極に現れる誘導電荷が小さいことが判る〔図8(a)①②〕。また、階段状電圧印加時および極性反転電圧印加時に高分子界面にそれぞれホモ空間電荷分布が現れていることが判る〔図8(a)③、(b)

(a) ショットキー注入定数 0 ($\text{A}/\text{m}^2\text{deg}^2$)

(b) ショットキー注入定数 5×10^{-2} ($\text{A}/\text{m}^2\text{deg}^2$)

(c) ショットキー注入定数 5×10^{-1} ($\text{A}/\text{m}^2\text{deg}^2$)

(d) ショットキー注入定数 5×10^{-0} ($\text{A}/\text{m}^2\text{deg}^2$)

図7 電荷注入量を変化させた場合の空間電荷分布の計算結果 (高分子界面電位障壁差 -0.1 eV)

Fig.7 Calculated space-charge distribution for a range of Schottky-carrier injection coefficient.

表1 計算に使用したパラメータの値
Table.1 Parameter values of calculation.

項目	図4	図5	図6	図7	図8
正・負電荷について					
試料内部電位障壁(eV)	0.38	0.38	0.38	0.38	パラメータとして変化
試料内部の初期電荷密度(C/m^3)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ホッピング距離(Å)	2	2	2	2	2
高分子界面電位障壁差(eV)	+0.1	-0.1	パラメータとして変化	-0.1	-0.1
振動数(Hz)	$1 \times 10^{+10}$	$1 \times 10^{+10}$	$1 \times 10^{+10}$	$1 \times 10^{+10}$	$1 \times 10^{+10}$
負電荷のみについて					
電極界面電位障壁(eV)	10.0	0.80	10.0	0.80	0.80
ショットキー注入定数($A/m^2 \text{deg}^2$)	0	5×10^{-2}	0	パラメータとして変化	5×10^{-2}
正電荷について					
電極界面電位障壁(eV)	10.0	0.83	10.0	0.80	0.80
ショットキー注入定数($A/m^2 \text{deg}^2$)	0	5×10^{-2}	0	パラメータとして変化	5×10^{-2}

その他 温度20℃ 試料厚さ2.0mm、比誘電率 2.3

図8 試料内部の電位障壁を変化させた場合の空間電荷分布の計算結果

Fig.8 Calculated space-charge distribution obtained by changing potential barrier in the bulk.

④]。試料内部の電位障壁が小さくなると極性反転時に電荷のドリフト方向が反転していく様子がより明確に現れるようになる[図8(d)⑤⑥]。この空間電荷分布の極性反転時の変化はXLPE 2層試料の場合の測定結果[図2(b)]と類似していると考えられる。試料内部の電位障壁がさらに小さくなると、電荷のドリフト速度がさらに増加するため空間電荷分布の時間変化が大きくなっている[図8(f)⑦⑧]。これらの計算結果から、これまで我々が提案した数値解析モデルを用いて高分子界面でのホモ空間電荷分布および試料全体でのヘテロ空間電荷分布の測定結果を極性反転時も含めて定量的に説明することが可能であることが判った。図4、5は以上の考察結果をもとに物理接触による2層LDPE試料および熱融着による2層XLPE試料の空間電荷分布の時間変化を比較的良く説明できるパラメータを用いて計算したものである。

5. むすび

2層構造の低密度ポリエチレンおよび架橋ポリエチレンにおける空間電荷分布の違いについて数値解析モデルを用いて考察を行った。その結果、2枚の低密度ポリエチレンの重ね合わせた試料については、試料の界面で導電率が小さく電荷の移動が妨げられるためヘテロ空間電荷分布が現れ、熱融着を施した架橋ポリエチレンについては電極からの電荷注入とともに試料界面の導電率が他の部分に比べ大きいと考えれば界面近傍でホモ空間電荷分布が現れることが判った。

最後に本研究における数値解析に貴重なご意見を頂いた武蔵工業大学・高田達雄先生に感謝致します。なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金の援助によって行われた。

(平成6年9月27日受付)

文献

- (1) Ying Li, T. Takada, H. Miyata and T. Niwa: "Observation of charge behavior in multiply low-density polyethylene", J. Appl. Phys. 74, 15, (1993)
- (2) Ying Li, H. Harimoto and T. Takada: "SPACE CHARGE DISTRIBUTION IN MULTI-PLY XLPE AT POLARITY REVERSAL", 第24回電気絶縁材料シンポジウム予稿集, 301, (1992)
- (3) 福間・長尾・小崎: 「過渡的空間電荷を考慮した熱的・電子的複合破壊モデルの提案」、電学論A, 112, 202 (平4-3)
- (4) 李・保田・高田: 「XLPE中の架橋残さが空間電荷分布形成に及ぼす影響」、電学論A, 112, 209 (平4-3)
- (5) 岩本・日野: 「ホッピング法による過渡的空間電荷制限電流の解析と数値計算」、電学論A, 101, 526 (昭56-10)

福間 眞澄 (正員)

1960年10月29日生。昭和1985年3月豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士課程修了。同年4月住友電気工業(株)入社。1990年9月松江工業高等専門学校・電気工学科講師。1994年7月助教授。現在に至る。主として、電気絶縁材料の絶縁破壊特性の研究に従事。静電気学会会員。

長尾 雅行 (正員)

1950年4月16日生。1978年3月名古屋大学大学院博士課程修了。以後、同大学を経て、1980年4月豊橋技術科学大学・電気電子工学系講師、1985年4月助教授。現在に至る。工学博士。主として、高分子の高電界電気物性・絶縁劣化現象に関する研究に従事。1991年電気学会論文賞授賞。応用物理学会、IEEE、CIGRE、低温工学協会会員。

小崎 正光 (正員)

1939年9月10日生。1962年3月名古屋大学大学・電気工学科卒業。1966年6月カルフォルニア大学バークレー校大学院工学研究科原子核工学専攻修士課程修了。以後、名古屋大学工学部助手、同講師を経て、1976年4月同助教授。1979年4月豊橋技術科学大学・電気電子工学系教授、工学博士。主として、高分子の電気物性、極低温電気絶縁に関する研究に従事。1979年、1991年電気学会論文賞授賞。IEEE、低温工学協会会員。