PE/EVA 界面での界面電荷形成減衰特性

学生員 坂田 昌隆 (九州大学)

学生員 大石 納也 (九州大学)

正 員 内海 通弘 (九州大学)

正 員 田中 祀捷 (九州大学、電力中央研究所)

Characteristics of Formation and Decay of Interfacial Charge
near the Interface between PE and EVA

Masataka Sakata, Student Member, Touya Oishi, Student Member, Michihiro Uchiumi, Member (Kyushu University)

Toshikatsu Tanaka, Member (Kyushu University, Central Research Institute of Electric Power Industry)

This paper describes research on the formation and decay processes of interfacial charge in PE/EVA laminates. At the interface between PE and EVA, charge of the order of $10\sim 100\ \mu\text{C}/\text{m}^2$ accumulated when a D.C. voltage of up to 15kV (30kV/mm) was applied to PE/EVA laminates. The interfacial charge decreases exponentially with at least two time constants and depends on the polarity of the applied voltage. For the case of PE/EVA (VA=19wt%), one time constant is in the range of 1.2~1.7 [hrs] and the other is in the range of 3.9~9.5 [hrs]; these constants are of the same order as those for single sheet EVA and LDPE, respectively. As the amount of VA in EVA increased, the first time constant was found to decrease more rapidly. Increasing the amount of VA in EVA increased the electric conductivity of the EVA and the charge in the EVA side but decreased the time constant for decay in the EVA. The decay time constant was found to be proportional to about 0.4 power of dielectric relaxation time.

キーワード：ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、界面、界面電荷、空間電荷

1. はじめに

現在、さまざまな研究機関でパルス静電応力 (Pulsed Electroacoustic; PEA) 法¹⁾やレーザ誘起圧力パルス (Laser-Induced Pressure Pulse; LIPP) 法²⁾などの非破壊的な測定法を用いて、絶縁体内の電荷分布の測定が盛んに行われている。しかし、LDPEやXLPEのような単体の試料についての研究が多く、異種の絶縁材料を張り合わせた試料についての報告はあまり多くはない。^{3),4)} 一方、実際の電力ケーブルには、異種絶縁材料間やケーブルの接続部分など多数の界面 (絶縁体-電極、絶縁体-絶縁体) が存在し、その界面に蓄積する界面電荷による影響が指摘されている。したがって、異種絶縁材料間の界面付近における界面電荷の挙動を解明することは、新規ケーブル等の設計・開発にとって大変有意義であると考えられる。

そこで、我々は LIPP 法を用いて、電力ケーブル用絶縁材料として用いられている、低密度ポリエチレン (LDPE) とエチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) のラミネートシートに直流高電圧を印加したとき、LDPE と EVA の異種絶縁材料間の界面のみに着目して、その付近に蓄積する界面電荷の蓄積・減衰の過程について研究してきた^{5),6),7),8),9)}。

本論文では、直流高電圧印加後、短絡した後の界面電荷の減衰過程について述べる。

2. 実験

<2.1> 測定試料・装置 実験試料として、LDPE (厚さ 250 μm) と EVA (厚さ 250 μm) を熱融着させたラミネートシート (厚さ約 500 μm) の両側に電極として Au を蒸着したものを使用した。EVA は VA 量がそれぞれ 12, 19, 25, 33, 46wt% と 5 種類のものを使用した。詳細な成分については後述する。試料を実験用チャンバーに入れ、試料の片側をレーザターゲットである Al 板に密着させた。また圧力波の反射を抑えるため、カップリングコンデンサーとして LDPE 1mm を用いた。高電圧を印加した際、コロナ放電が生じるのを防ぐためにチャンバー内をシリコンオイルで満たし、チャンバー全体でアースを取った。さらにチャンバーをシールドルームに入れて測定を行った。

測定装置の概略図を図 1 に示す。Nd:YAG レーザ (Continuum Surelite II, 出力: 300mJ, パルス幅: 5ns) を Al 板に照射すると Al が蒸発し、その反作用として圧力波が発生する。その圧力波が試料内を伝搬する際、試料内に電荷が存在すると、外部回路に試料内の電荷分布に比例した電気

信号が生じる。それを広帯域アンプ (Tron-Tech W500K, 帯域幅 500MHz) を通して増幅し、デジタルオシロスコープ (Tektronix 2440, サンプル周波数 500MS/s, 帯域幅 300MHz) に取り込んだ。

図 1 測定装置概略図

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

<2.2> 実験方法 PE/EVA (VA=19wt%) の場合、印加電圧は、2.5~15kV であり、1つの試料に一定電圧のみ印加した。電圧印加開始から、30 分間隔で界面付近の界面電荷の蓄積の過程を測定した。そして、3 時間後、電荷が飽和に達してから短絡させ、30 分間隔で 3 時間、そして 24 時間後の電荷を測定した。また、同種の試料において 10, 15kV を 5 時間印加後短絡し、測定間隔を短くした場合も測定を行った。PE/EVA (VA=12, 25, 33, 46wt%) の場合には、10kV を 3 時間印加後、短絡して同様に実験を行った。測定信号はすべて短絡して測定した。信号は、S/N 比を向上するために、信号強度に応じて 32~128shots を平均した。また、出力電圧から電荷密度への換算は、LDPE に低電圧を印加したときに、電極に誘起される表面電荷密度が $\epsilon V/d$ となることを用いた。ここで ϵ, V, d はそれぞれ誘電率、印加電圧、試料厚である。

3. 結果

ラミネートシートの EVA 側に +10kV を印加して、界面に正の電荷が時間の経過とともに蓄積する様子を図 2 に、また EVA 側に -10kV を印加して、界面に負の電荷が時間の経過とともに蓄積する様子を図 3 にそれぞれ示す。EVA の VA 量はどちらも 19wt% である。印加前は界面電荷の蓄積は見られなかったがすでに印加 30 分後には定常状態の約 32% の界面電荷が蓄積していた。

ここで音速は温度によって変わるが、我々の実験では温度は一定であるために、図中の試料の厚さは試料内の音速を 2000 m/s と仮定して求めた。

次に、3 時間印加後の界面に蓄積した、正、負の界面電荷の電圧による蓄積の違いを、それぞれ図 4, 図 5 に示す。この場合、試料は各電圧でそれぞれ別の試料であり、試料の厚さは $\pm 10kV$ 印加の場合である。

図 2 正の電荷蓄積時の界面電荷分布 (時間変化)
Fig. 2. Interfacial charge distribution as a function of time when positive charge is accumulated at the interface.

図 3 負の電荷蓄積時の界面電荷分布 (時間変化)
Fig. 3. Interfacial charge distribution as a function of time when negative charge is accumulated at the interface.

図 4 正の電荷蓄積時の界面電荷分布 (電圧変化)
Fig. 4. Interfacial charge distribution as a function of voltage when positive charge is accumulated at the interface.

図 5 負の電荷蓄積時の界面電荷分布 (電圧変化)
Fig. 5. Interfacial charge distribution as a function of voltage when negative charge is accumulated at the interface.

また図4より印加電圧に比例して界面に電荷が蓄積するのがわかる(負の界面電荷の場合は、図5からは明らかではないので、図7参照)。

EVA側に正の電圧を印加し、界面に蓄積した正の電荷のピーク値の電圧・時間特性を図6に、EVA側に負の電圧を印加し、界面に蓄積した負の電荷のピーク値の電圧・時間特性を図7に示す。EVAのVA量はどちらも19wt%である。

図6 界面の界面電荷の電圧・時間特性(正の電荷)

Fig.6. Temporal dependence of the amount of interfacial charge at the interface when the EVA side is anode. The positive voltage of 2.5, 5kV and 10kV was applied to the EVA side.

図7 界面の界面電荷の電圧・時間特性(負の電荷)

Fig.7. Temporal dependence of the amount of interfacial charge at the interface when the EVA side is cathode. The negative voltage of -10, -15kV was applied to the EVA side.

次に、変化の顕著な部分での測定間隔を短くして5時間印加した後、短絡開始から24時間後まで測定した結果について、+10kV印加の場合を図8、+15kV印加の場合を図9にそれぞれ示す。EVAのVA量はどちらも19wt%である。この場合、試料は各電圧で同一である。図8より、印加開始10分後には定常状態の約82%の界面電荷が蓄積し、また短絡10分後には定常状態の約76%に界面電荷が減衰している。図9より、印加開始10分後には定常状態の約58%の界

面電荷が蓄積し、また短絡10分後には定常状態の約68%に界面電荷が減衰している。したがって、さらに測定間隔を短くして測定する必要がある。

図8 正の電荷蓄積時の界面電荷分布(時間変化)

Fig.8. Interfacial charge distribution as a function of time when positive charge is accumulated at the interface.

図9 正の電荷蓄積時の界面電荷分布(時間変化)

Fig.9. Interfacial charge distribution as a function of time when positive charge is accumulated at the interface.

4. 考察

<4.1> 界面電荷減衰過程 以後、減衰過程について考える。短絡後の時間を横軸に、図6、図7の界面電荷量を縦軸に取った片対数グラフをそれぞれ図10、図11に示す。

図10 短絡後の界面電荷減衰過程(正の電荷)

Fig.10. Charge decay when positive charge is accumulated at the interface.

図 11 短絡後の界面電荷減衰過程（負の電荷）
Fig.11. Chareg decay when negative charge is accumulated at the interface.

また、界面電荷は式(1)のように指数関数的に減衰すると仮定すると時定数 τ は片対数グラフ上で直線になるので、その傾き（時定数）を最小自乗法で求めた。

$$\rho = A \exp(-t/\tau) \quad \dots \dots \dots (1)$$

その際、1つの電圧につき少なくとも2つの傾き（時定数）を持つ、と考えられる。そこで最初の傾きを τ_1 、2番目の傾きを τ_2 として、図10、図11の時定数を求めたものをそれぞれ表1、表2に示す。

表 1 減衰時の時定数（正の電荷）

Table 1. Time constants when positive charge is accumulated at the interface.

	2.5kV	5kV	10kV
τ_1 [hrs]	(2.0)	(2.2)	(0.96)
τ_2 [hrs]	9.5	5.8	8.6

表 2 減衰時の時定数（負の電荷）

Table 2. Time constants when negative charge is accumulated at the interface.

	-10kV	-15kV
τ_1 [hrs]	(1.6)	(5.2)
τ_2 [hrs]		9.5

表1、表2で τ_1 の値が()で囲まれているのは、プロット点が少ないため参考程度という意味である。

図11を見ると短絡直後などは測定間隔30分では時定数が変化する部分（短絡直後～1時間後）があいまいになっている可能性がある、その部分をより明確にするために5時間印加後短絡をとり、10分間隔で測定した結果（図8、図9）についても同様に片対数グラフを取ったものを図12に、その傾きより求めた時定数を表3にそれぞれ示す。

先ほどと同様に、界面の電荷は少なくとも2種類の時定数を持った減衰特性を示すことが確認された。

図 12 短絡後の界面電荷減衰過程（正の電荷）
Fig.12 Chareg decay when positive charge is accumulated at the interface.

表 3 減衰時の時定数（正の電荷）

Table 3. Time constants when positive charge is accumulated at the interface.

	10kV	15kV
τ_1 [hrs]	1.7	1.2
τ_2 [hrs]	4.6	3.9

表1、表3より、EVAのVA量が19wt%の場合、正の電荷の減衰時の時定数は、 $\tau_1 = 1.2 \sim 1.7$ [hrs] $\div 70 \sim 100$ [min], $\tau_2 = 3.9 \sim 9.5$ [hrs] $\div 230 \sim 570$ [min]であるといえる。（ τ_1 については測定間隔が短い表3の値を採用した。）今回の実験では、 τ_2 において約2倍の違いが見られた。これは、 τ_2 を持つ減衰過程では電荷の減衰は τ_1 を持つ減衰過程に比べて非常にゆっくりであるため、ある程度大きなばらつきが生じること、また τ_2 を持つ減衰過程では、界面電荷の量が短絡直後に比べて非常に小さくなる（約1/5）ためにS/N比が悪くなり、ノイズの影響が相対的に大きくなるためばらつきが生じたと考えられる。

正、負の電荷を合わせて考えると、 $\tau_1 = 1.2 \sim 1.7$ [hrs], $\tau_2 = 3.9 \sim 9.5$ [hrs]という時定数が得られた。この2つの時定数はEVAとLDPEの誘電緩和時定数（ $\epsilon\rho$ ）に近い。

EVAのVA量が19wt%以外の場合も同様に少なくとも2種類の時定数を持つことが確認できた。ただし、VA量が高くなると τ_1, τ_2 の間の領域において中間の時定数を持つものも現れた。

各VA量のEVAとLDPEのラミネートシート界面の界面電荷減衰時の時定数 τ_1, τ_2 のVA量に対する依存性を図13に示す。値は1試料のものだが、データは64点の平均である。VA量が増加するにしたがって、 τ_1 は減少する傾向があるが、 τ_2 は特に依存性は見られない。

したがって、 τ_1 はEVAの、 τ_2 はLDPEの特性をそれぞれ表していると考えられる。

図 13 時定数の VA 量依存性

Fig.13. Dependence of time constants on VA content.

また時定数 τ_1, τ_2 を持つ領域における界面電荷をそれぞれ Q_1, Q_2 とし、それらの全電荷量に占める相対値の VA 依存性を図 14 に示す。VA 量の増加に従い、 Q_1 が全電荷に占める割合が大きくなっていく傾向が見られた。これは VA 量の増加とともに EVA 側の電荷の量（相対値）が大きくなることを示す。

したがって、 τ_1 は EVA の、 τ_2 は LDPE の特性をそれぞれ表していると考えられる。

図 14 Q_1, Q_2 の相対値の VA 量依存性Fig.14. Dependence of relative values of Q_1 and Q_2 on VA content.

<4.2> 界面電荷減衰過程の時定数 電磁気学では誘電体内に蓄積された電荷の減衰について、時間 t における電荷密度を Q_t として、

$$Q_t = Q_0 \exp(-t/\tau) \dots \dots \dots (2)$$

で表されるとしている¹⁰⁾。ただし、 Q_0 ；開始時の電荷密度、 $\tau = \epsilon\rho$ ；時定数、 ϵ ；誘電率、 ρ ；体積抵抗率である。

ここで、LDPE、EVA 単体の体積抵抗率 ρ を、デジタル超高抵抗計（アドバンテスト製 R8340A）を用いて実測した。LDPE、EVA の密度、MFR、測定された体積抵抗率、今回用いた比誘電率、 $\tau = \epsilon\rho$ より計算された時定数をそれぞれ表 4 に示す。ただし、誘電率 $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ で、真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.85$

$\times 10^{-12} [\text{F/m}]$ 、そして比誘電率 ϵ_r は LDPE の場合 2.3 とし、EVA では各 VA 含有量によって変わるので材料メーカーから与えられた測定値をもとに計算したものを使用した EVA 中の VA 量が増加すると、EVA の抵抗率が減少、つまり導電率が増加することがわかる。

表 4 試料の物性値及び時定数

Table 4. Values of physical property of specimens and time constants.

	LDPE (-)	EVA (12%)	EVA (19%)	EVA (25%)	EVA (33%)	EVA (46%)
密度 [g/cm ³]	0.92	0.94	0.93	0.95	0.96	0.97
MFR [g/10mins]	1.2	2.5	2.5	2.0	1.0	2.5
体積抵抗率 [Ω m]	0.99× 10 ¹⁵	1.1× 10 ¹⁵	0.86× 10 ¹⁴	1.8× 10 ¹³	1.6× 10 ¹²	1.9× 10 ¹¹
比誘電率 ϵ_r [-]	2.3	2.4	2.5	2.7	2.8	3.1
誘電緩和 時定数 [hrs]	5.6	6.2	0.53	0.12	1.1× 10 ⁻²	1.5× 10 ⁻³

図 13 より、時定数 τ_1 は EVA の特性を表していると考えられるので、誘電率と体積抵抗率より計算される EVA の誘電緩和時定数 τ_{cal} を横軸に、実験から得られた時定数 τ_1 を縦軸に取った両対数グラフを図 15 に示す。

図 15 減衰時定数と誘電緩和時定数の関係

Fig.15. Relation between decay time constants and dielectric relaxation ones.

これより τ_1 と τ_{cal} は相関関係を示しており、その関係を式(3)で示す。実験時定数（減衰時定数） τ_1 は誘電緩和時定数 τ_{cal} の約 0.4 乗に比例することがわかった。

$$\tau_1 \propto \tau_{cal}^{0.4} \dots \dots \dots (3)$$

5. 結論

LIPP 法を用いて、直流高電圧下において PE/EVA ラミネ

ート誘電体の界面に蓄積された電荷の減衰特性について調べた。その結論を以下に示す。

- (1)それぞれ厚さ 250 μm の PE と EVA を熱融着したラミネートシートに 15kV (30kV/mm) までの直流高電圧を印加すると、2つの誘電体の界面に 10~100 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ オーダーの電荷が蓄積することを明らかにした界面電荷は電圧極性依存性があり、EVA に正極性電圧印加時 (界面電荷: 正極性) のほうが、負極性電圧印加時 (界面電荷: 負極性) よりも大きい。
- (2)短絡後は少なくとも 2つの時定数を持つ電荷減衰過程を表す。その値は EVA 中の VA 量が 19wt% のとき、1.2~1.7[hrs] および 3.9~9.5[hrs] であり、それぞれ EVA と PE の誘電緩和時定数の値に近い。
- (3)EVA 中の VA 量を増加すると EVA の導電率および EVA 側の電荷が増加しその電荷の減衰時定数は減少する。減衰時定数と誘電緩和時定数の関係は、約 0.4 乗に比例する特性を示す。

最後に、試料を御提供いただいた、矢崎電線 (株) 仁田眞氏に感謝の意を表します。

(平成 9 年 1 月 22 日受付, 平成 9 年 3 月 5 日再受付)

文献

- (1)T. Maeno, T. Futami, H. Kushibe, T. Takada, and C. M. Cooke, "Measurement of Space Charge Distribution in Thick Dielectrics Using the Pulsed Electroacoustic Method", IEEE Trans. Electr. Insul., EI-23, p. 433 (1988)
- (2)J. Lewiner: "Evolution of Experimental Techniques for the Study of the Electrical Properties of Insulating Materials": IEEE Trans. Electr. Insul., EI-22, p. 351 (1986)
- (3)穂積、岡本、今城: 「ポリエチレン・EVA 界面における空間電荷の蓄積と減衰」 電気学会 誘電・絶縁材料研究会, DEI-92-89 (1992)
- (4)K.-S. Suh, Y. Kim, C.-R. Lee, and T. Takada: "Charge Distribution in Polyethylene/Ethylene Vinylacetate Laminates and Blends", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 3 No.2, p. 201 (1996)
- (5)木佐貫、坂田、内海、田中: 「LIPP 法による PE/EVA ラミネートシートの空間電荷の測定」 電気学会 誘電・絶縁材料研究会, DEI-95-93 (1995)
- (6)坂田、木佐貫、池田、内海、田中: 「PE/EVA ラミネートシートの界面における空間電荷測定」 平成 8 年電気学会全国大会 246 (1996)
- (7)坂田、木佐貫、内海、田中: 「PE/EVA 界面付近における空間電荷蓄積過程」 電気学会 第 28 回電気絶縁材料シンポジウム, p.67 (1996)
- (8)T. Tanaka, H. Shirai, O. Kisanuki and M. Uchiumi: "Measurements of Space Charge in PE/EVA Laminates by Laser-Induced Pressure Pulse Method", International Symposium on High Voltage Engineering, S4, p. 4638 (1995)
- (9)T. Tanaka, H. Shirai, O. Kisanuki and M. Uchiumi: "Laser-Induced Pressure Pulse Measurements of Space Charge in PE/EVA Laminates", International Symposium on Electrical Insulation Materials, p. 427 (1995)
- (10)高橋: 「電磁気学」, p126, 裳華房 (1964)

坂田 昌隆

(学生員) 1971 年 9 月 7 日生。1995 年 3 月横浜国立大学工学部物質工学科卒業。同年 4 月九州大学大学院総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻修士課程入学、現在に至る。1995 年度電気学会論文発表賞受賞。

大石 納也

(学生員) 1973 年 8 月 12 日生。1996 年 3 月九州大学工学部動力機械工学科卒業。同年 4 月九州大学大学院総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻修士課程入学、現在に至る。

内海 通弘

(正員) 1955 年 7 月 8 日生。1981 年九州大学大学院理学研究科地球物理学専攻修士課程修了。1985 年同専攻博士課程単位取得退学。1989 年九州大学工学部電気工学科助手。1994 年九州大学大学院総合理工学研究科客員助教授、現在に至る。主に、大気物理学、レーザ工学に従事。

理学博士。

田中 記捷

(正員) 1939 年 1 月 2 日生。1964 年大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。同年 (財) 電力中央研究所入所。絶縁材料・超伝導・ロードコンデイションの研究に従事。1986 年開発部長、1993 年同所参事、九州大学大学院総合理工学研究科客員教授、1995 年同所理事、現在に至る。CIGRESC15 (絶縁材料) WG10 主査、SMES 研究会技術委員長。学会論文賞 3 件。著作賞、進歩賞、業績賞受賞。著書 3 件。工学博士。