LDPE/EVA ラミネート界面の電荷蓄積・減衰特性

学生員 伊藤俊彦 (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 田中祀捷 (電力中央研究所)

Characteristics of Accumulation and Decay of Space Charge in LDPE/EVA Laminated

Toshihiko Ito, Student Member, Yasuhiro Tanaka, Member,
 Tatsuo Takada, Member (Musashi Institute of Technology)
 Toshikatsu Tanaka, Member (Central Research Institute of Electric Power Industry)

It was elucidated from charge measured by the pulsed electro-acoustic (PEA) method that the accumulation and decay processes of interfacial charge in LDPE/EVA laminate. When dc voltage is applied to the laminate composed of two different kinds of dielectrics, the space charge will be accumulated at the interface, and cause to distort the electric field in specimen. It is confirmed that its peak penetrates into LDPE and it may be drawn via the electric force. After short-circuit the interfacial charge on the EVA side attenuates fast and the charge jumped over the LDPE side decays slow.

キーワード：界面電荷，空間電荷，ポリエチレン，エチレン酢酸ビニル共重合体

Keywords: interfacial charge, space charge, polyethylene, ethylene-vinyl-acetate

1. はじめに

高分子材料はその優れた絶縁特性と、メンテナンスの容易さから、都市地下埋設の交流電力ケーブルの絶縁体として利用されている。しかし、このケーブルに、直流耐電圧試験を行った場合、絶縁体中に空間電荷が蓄積し電界を変歪させ絶縁特性に大きな影響を及ぼす可能性がある。また、実際の電力ケーブルには接続部があり、同種もしくは異種絶縁材料間の界面が多数存在している。特に電気抵抗率の異なる複合絶縁体に直流電圧が印加されると、その界面には界面蓄積電荷が形成され、複合絶縁体中の電界を大きく変歪させることが考えられる⁽¹⁾。

そこで、穂積氏らおよび内海氏は、電力ケーブル用絶縁材料としても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) を熱融着した試料に直流高電圧を印加した際の、界面蓄積電荷特性の検討をしてきている。穂積氏らは LDPE/EVA 界面に電荷が蓄積することを発表し⁽²⁾、内海氏は LDPE/EVA 界面蓄積電荷の減衰過程に 2 種類の時定数が存在することを発表した⁽³⁾。

本研究では、空間電荷分布測定において高位置分解能で動的な観察のできるパルス静電応力 (PEA) 法⁽⁴⁾を、LDPE/EVA 界面電荷の観察に適用し、界面電荷の蓄積特性と減衰特性の詳細な結果が得られたので報告する。

2. 実験

〈2.1〉測定試料 これまで LDPE と EVA の界面蓄積電荷の研究が多くなされている^(2,3,5)。本研究でも LDPE と EVA の 2 層誘電体試料を採用し、界面蓄積電荷の短時間特性と減衰特性を詳細に研究することにした。LDPE 試料の厚さは約 250 μm 、EVA 試料 (VA 含有率 19wt%) の厚さは約 250 μm を採用し、これらを熱融着したラミネート試料を使用した。特に、試料の両面には金属蒸着は施していない。表 1 に今回使用した EVA と LDPE の諸特性を示す。この表より体積抵抗率は EVA に比して LDPE が高いことがわかる。

表 1. EVA と LDPE の諸特性

Table 1. Characteristics of EVA and LDPE

	EVA	LDPE
比誘電率	2.5	2.3
体積抵抗率	$0.86 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m}$	$0.99 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$
時定数	0.53 hours	5.6 hours
音速	1800 m/s	1950 m/s
密度	0.94 g/cm ³	0.92 g/cm ³
音響インピーダンス	$1.69 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{s/m}^3$	$1.75 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{s/m}^3$

〈2.2〉測定装置 図 1 は短時間間隔・空間電荷分布・自動測定装置を示す。本測定装置は、空間電荷測定部、自動計測制御部から構成されている。

図 1. 空間電荷分布測定システム
Fig. 1 Measurement system for space charge

(1) 空間電荷測定部 図 1 の下部が空間電荷測定部である。ラミネート試料をアルミニウム平板電極に置き、半導電層を介して上部電極（直径 14mm）を置く。その上部電極に直流高電圧（5kV, 10kV, 15kV）とパルス電圧（ $V_p=2\text{kV}$, $\tau=10\text{ns}$ ）を印加する。空間電荷蓄積試料に高電圧パルスが印加されると弾性波が発生する。この弾性波を下部電極裏面に取り付けられた PVDF フィルム（厚さ $9\mu\text{m}$ ）により検出すると、電荷分布信号が得られる。この電荷分布測定の位置分解能は、試料中の音速（ $u=2000\text{m/s}$ ）とパルス電圧幅（ $\tau=10\text{ns}$ ）から約 $20\mu\text{m}$ （ $\Delta x=u\tau$ ）である。

(2) 自動計測制御部 界面電荷は数十秒以内に蓄積されることが予想されるので、秒間隔程度で計測可能な自動計測装置を開発した。そのために、印加電圧波形の発生とパルス高電圧印加のタイミング制御が必要である。ステップ電圧波形はコンピュータ・ソフトにより作成し、DA 変換器（Contec 製、分解能 16Bit、変換速度 $13\mu\text{s}$ ）で最大 $\pm 10\text{V}$ の電圧信号に変換し、高電圧増幅器（松定プレジジョン製 HEOP-20B1-MK）により 2000 倍に増幅して最大 $\pm 20\text{kV}$ のステップ電圧を発生した。パルス電圧印加のタイミングは上記のコンピュータにより制御し、ステップ電圧印加後の計測時間を正確に制御した。信号処理の自動化は、コンピュータとデジタルオシロスコープ（LeCroy 製 9350A）を GP-IB ケーブルで接続し、信号の検出、加算平均処理、データの保存等を自動化した。

〈 2・3 〉 実験方法 ラミネート試料に +5kV, +10kV, +15kV および -5kV, -10kV, -15kV のステップ電圧を 1 時間印加した。そのときの電荷蓄積特性を詳細に観察するために、印加直後の最初の 1 分間は 2 秒間隔、次の 9 分間は 10 秒間隔、次の 20 分間は 1 分間隔、次の 30 分は 10 分間隔で測定した。その後の蓄積電荷の減衰特性を観察するために、短絡状態の 1 時間を同様の時間間隔で測定した。

3. 実験結果

〈 3・1 〉 空間電荷分布の蓄積・減衰特性 図 2 は正極性ステップ電圧印加時の、図 3 は負極性ステップ電圧印加時の空間電荷分布の蓄積特性と減衰特性をそれぞれ示す。両図とも、上段の(a), (c), (e) は空間電荷分布の蓄積特性を、また下段の(b), (d), (f) は空間電荷分布の減衰特性をそれぞれ示す。

(1) 正極性ステップ電圧印加時の空間電荷分布蓄積特性 図 2 の(a), (c), (e)の蓄積特性を比較してみると、(a)の+5kV 印加の場合は LDPE/EVA 界面にのみ正電荷が蓄積している。その結果、陽極界面の誘導電荷は極めて小さい。(c)の+10kV 印加の場合は LDPE/EVA 界面に正電荷が蓄積され、なおかつ LDPE 中の陰極界面側にもヘテロ正電荷が蓄積されている。(e)の+15kV の場合は同様に LDPE/EVA 界面に正電荷が蓄積されるが、LDPE 中の陰極界面側に蓄積されていたヘテロ正電荷は消滅している。どの電圧印加条件でも界面蓄積正電荷は時間経過と共に LDPE/EVA 界面から LDPE 中にわずかに進入していることが観察される。

(2) 負極性ステップ電圧印加時の空間電荷分布蓄積特性 図 3 の(a), (c), (e)の蓄積特性を比較してみると、(a)の-5kV 印加の場合は LDPE/EVA 界面には電荷の蓄積がほとんど見られない。(c)の-10kV 印加の場合は LDPE/EVA 界面にわずかな負電荷が蓄積され、他方 LDPE 中にはわずかなホモ正電荷が蓄積されている。(e)の-15kV の場合は同様に LDPE/EVA 界面に負電荷が蓄積され、LDPE 中に蓄積されていたホモ正電荷は徐々に LDPE/EVA 界面方向に移動している。

(3) 蓄積特性の極性効果 図 2 と図 3 の上段の(a), (c), (e) 蓄積特性を比較すると EVA が正極性の場合には多量の正電荷が LDPE/EVA 界面に蓄積され、負極性の場合には少量の負電荷が蓄積されている。このように界面蓄積電荷に極性効果が認められる。この極性効果は内海氏らの研究成果と一致している⁹⁾。

(4) 蓄積電荷の減衰特性 図 2 と図 3 の下段の(b), (d), (f) の蓄積電荷の減衰特性を見ると、界面蓄積電荷は時間経過と共に減衰している。従って、界面蓄積電荷によって両電極面に誘導されていた電荷も同様に減衰している。特に図 2(d)の電荷減衰特性に着目すると、界面蓄積電荷の減衰に比べ、LDPE 中の陰極近くに蓄積された正電荷の減衰は遅い。

〈 3・2 〉 界面蓄積電荷量の電圧・時間特性 図 2 と図 3 に空間電荷分布の電圧依存性と蓄積特性と減衰特性を示した。ここでは界面蓄積電荷量の電圧依存性と蓄積および減衰の時間特性に着目し、図 4 のようにその結果をまとめた。同図の縦軸は界面蓄積電荷量を示し、その量は図 2, 図 3 の LDPE/EVA 界面付近の電荷密度量を厚さ方向で積分することによって求めた。なお、積分範囲は基本的に電荷分布の波形が 0 ラインと交わる点付近を目安とした。また、これ以降に示す電荷量の算出も同様に行った。同図の上段には正極性の蓄積電荷量を、下段には負極性の蓄積電荷量を

図 2. 正電圧印加時の空間電荷分布の蓄積特性と減衰特性

Fig. 2 Characteristics of accumulation and decay of space charge distribution when the EVA side is anode.

図 3. 負電圧印加時の空間電荷分布の蓄積特性と減衰特性

Fig.3 Characteristics of accumulation and decay of space charge distribution when the EVA side is cathode.

図4. 界面電荷の電圧・時間特性

Fig. 4. Temporal dependence of the amount of interfacial charge at the interface between EVA and LDPE

対数目盛で表している。また横軸の左半分は帯電時間を、右半分は減衰時間を示しその目盛は線形である。この図から明らかなように、蓄積時においては両極性とも10分以内にその蓄積電荷量は飽和値に達している。この飽和値は印加電圧にほぼ比例している。また減衰時においては両極性とも最初の約5分間は速い減衰を示し、その後は極めて遅い減衰特性を示している。

4. 考察

LDPE/EVA ラミネートシートに直流高電圧を印加すると、図2と図3に示したように試料界面にはEVA側に印加する電圧と同極性の電荷が蓄積していた。さらにEVA側に正電圧を印加した場合の方が負電圧印加に比べ、多量の電荷が蓄積した。この界面蓄積電荷の発生源を以下に考察する。

〈4.1〉蓄積界面電荷の発生源

(1) LDPE 単体および EVA 単体試料の空間電荷蓄積特性

図5はLDPE単体試料の空間電荷蓄積分布を、図6はEVA単体試料の空間電荷蓄積分布を示す。両図とも印加電圧は20kVの場合である。両試料とも正電荷が蓄積されているが、LDPE試料の場合はヘテロ正電荷が陰極近傍に、またEVA試料の場合は正電荷が一様に分布している。

これらの正電荷蓄積がどのくらいの印加電界から開始するのかを検討するために、印加電圧を2.5kVから25kVずつ

20.0kVまで印加し、空間電荷分布を測定した。印加時間は各電圧30分とした。空間電荷蓄積が開始されると、電極面電界は印加平均電界からずれる。従って、LDPE単体試料とEVA単体試料のそれぞれについて、印加平均電界と電極面近傍電界の関係を図7と図8に示す。両図の縦軸の電極面近傍電界は、図5と図6の電極誘導電荷信号を厚さ方向に積分し表面誘導電荷量 σ を求め、その値を試料の誘電率 ϵ で割ることにより算出した。

図7のLDPE単体の場合、印加電界が約0.25MV/cm以上で印加平均電界からずれ始め、徐々にヘテロ電荷蓄積が開始していることが分かる。また、図8のEVAの場合、今回実験を行った最低電界である約0.07MV/cmの低電界ですでに平均電界からずれ、急激に電荷蓄積が開始している。以上のことからEVAの空間電荷形成はLDPEと比べ容易であることが分かる。

この結果での電極近傍の電界値と印加電界とのずれは、試料中に空間電荷が蓄積していることを意味しており、この結果からEVAの方が低電界から多量の電荷が蓄積することが分かる。しかし、この蓄積電荷がEVA試料中から発生したものなのか、電極からEVAに注入したものなのかの判別は困難である。そこでこの判別を行うために次の実験を行った。

図5. LDPE 単体試料の空間電荷分布

Fig. 5 Space charge distribution in LDPE

図6. EVA 単体試料の空間電荷分布

Fig. 6 Space charge distribution in EVA

図 7. 印加電界と電極近傍電界の関係 (LDPE)
Fig. 7 Dependence of electric field near the electrode on applied electric field (LDPE)

図 8. 印加電界と電極近傍電界の関係 (EVA)
Fig. 8 Dependence of electric field near the electrode on applied electric field (EVA)

(2) LDPE/EVA 電荷蓄積とブロッキング効果

体積抵抗率が高く⁽⁶⁾、電荷が蓄積しにくいことから、電荷の注入を抑制する効果があると予想される厚さ $50\mu\text{m}$ の市販のポリスチレン(PS)をブロッキング材料として利用した。すなわち LDPE/EVA 試料を PS で挟んだ PS-LDPE/EVA-PS の空間電荷分布測定を試みた。その結果を図 9 に示す。同図の(a)は EVA 側に $+10\text{kV}$ 、(b)は EVA 側に -10kV をそれぞれ印加した場合の空間電荷分布の時間特性である。図 9 の(a)と図 2 の(b) ($+10\text{kV}$ 印加)の電荷分布を比較すると、LDPE/EVA 界面に蓄積する正電荷量は PS を挿入することにより小さくなっている。また、図 9 の(b)と図 3 の(b) (-10kV 印加)の電荷分布を比較すると、LDPE/EVA 界面に蓄積する負電荷量は PS を挿入にかかわらずほぼ同じであった。この結果を詳細に比較するために、界面蓄積電荷量を

算出した結果を表 2 に示す。なお、これらの試料では PS をブロッキング材料として挿入しているため、PS への分担電圧分だけ LDPE/EVA 試料に実際に加わる電圧は減少する。試料とブロッキング材料としての PS の誘電率をほぼ同等と考えると、PS への分担電圧は厚さから考慮して印加電圧の約 17%程度であると考えられる。

表 2. LDPE/EVA ラミネート界面の電荷量

PS	+10kV	-10kV
無	$39\text{nC}/\text{cm}^2$	$8\text{nC}/\text{cm}^2$
有	$9\text{nC}/\text{cm}^2$	$8\text{nC}/\text{cm}^2$

EVA 側が正極性の場合、PS 無のときの界面蓄積電荷量は $39\text{nC}/\text{cm}^2$ であり、PS 有のときは $9\text{nC}/\text{cm}^2$ であった。この場合、前述した PS の分担電圧による印加電圧の実質的な低下を考慮しても、非常に大きな差であることが分かる。また、EVA 側が負極性の場合、PS の有無にかかわらず界面蓄積電荷量は $8\text{nC}/\text{cm}^2$ であった。以上のことから、EVA 側が負極

(a) EVA 側に $+10\text{kV}$ 印加

(b) EVA 側に -10kV 印加

図 9. PS-LDPE/EVA-PS の空間電荷分布
Fig. 9 Space charge distribution in PS-LDPE/EVA-PS

性の場合、EVA 中から解離した正負の電荷がお互いに逆方向に移動し、その結果 LDPE/EVA 界面には負電荷が蓄積していることが推論できる。これに対して、EVA 側が正極性の場合、EVA 中から正負の電荷が解離するほかに陽極から正電荷が注入し、LDPE/EVA 界面に正電荷が蓄積していると説明できる。

〈4・2〉界面電荷の減衰特性 実験結果の3・2節に述べたように、界面電荷の減衰特性に小さい時定数(5分以内)と大きい時定数(60分以上)の2種類がある。この現象を以下に考察する。同様の現象を内海氏は損失誘電体内の電荷減衰モデルを適用し、その誘電緩和時定数 τ の測定値と、体積抵抗率と誘電率の積から求まる計算値を検討している⁽⁹⁾。しかし、両者の値には相関性はあるがその値は異なる。そこで、界面電荷の蓄積と減衰過程の動的な電荷分布の詳細な観察から誘電緩和時定数が2種類となるモデルを検討した。

(a) Applied +15kV

(b) Short circuit

図 10. 試料界面の空間電荷分布

Fig. 10 Space charge distribution at interface

図2の(c)と(f)に示した LDPE/EVA 界面付近の電荷分布の拡大図を図10の(a)と(b)にそれぞれ示す。同図(a)の蓄積過程の電荷分布経時変化をみると、電圧印加直後の電荷信号のピーク位置を LDPE/EVA 界面とすると、経過時間と共に蓄積電荷量が増大し、そのピーク位置は LDPE 側に進入していることが分かる。他方、同図(b)の短絡後の減衰過程の電荷分布経時変化をみると、最初の5分間は EVA 側の電荷量の減衰が著しく、その後は LDPE 側の電荷も減衰していることが分かる。

図4に示したように短絡時の界面電荷減衰過程には、短時間減衰と長時間減衰があった。図10(b)に示した空間電荷分布の時間特性から考察すると、短時間で減衰した電荷は EVA 側(体積抵抗率の低い)に存在していたものであり、長時間かけて減衰した電荷は LDPE 側(体積抵抗率の高い)に存在していたものである。すなわち、界面蓄積電荷の中で LDPE 側の蓄積電荷は、電圧印加中に体積抵抗率の低い EVA 側から体積抵抗率の高い LDPE 側に移動したものである。従って、LDPE 側の蓄積電荷は EVA 側の蓄積電荷よりも減衰が困難である。また蓄積電荷は、蓄積していた電荷と短絡電極に誘導された電荷の間で発生する電界により長時間かかって減衰すると考えれば、体積抵抗率の低い EVA 側を通しての減衰が支配的であると考えられる。

5. まとめ

直流高電圧印加による LDPE/EVA ラミネート界面の電荷蓄積特性と電荷減衰特性を実験的に研究した。これまでの報告にもあるように、試料界面に EVA 側電極と同極性の電荷が蓄積し、その量は EVA 側電極を正電圧とした場合の方が多量であった。また、今回の研究により以下のことが明らかになった。

- (1) LDPE/EVA 界面の蓄積電荷の電荷発生源については、PS ブロッキング材料を挿入した測定結果から考慮して、正電荷の蓄積(正電圧印加)の場合は陽極からの電荷注入に起因し、また負電荷蓄積(負電圧印加)の場合は EVA 内部からの電荷の発生に起因すると考えられる。
- (2) LDPE/EVA ラミネート界面に蓄積する正電荷は時間が経過するにつれて界面から LDPE 側に進入していくことが分かった。短絡後の界面電荷の減衰は EVA 側にある電荷が最初に減衰し、その後に LDPE 側に進入していた電荷が解放され EVA 側を通して減衰していることが観察できた。本研究の一部は文部省科学研究費補助金(No.10045051, No.10650318)を得て行われた。本研究に使用した実験用試料の提供をいただきました矢崎電線(株)の仁田眞氏に謝意を表します。

(平成12年3月30日受付,平成12年9月4日再受付)

文 献

- (1) Y. Li and T. Takada, "Observation of Charge Behavior in Multiply Low-density Polyethylene", J. Appl. Phys. **74**, 2725 (1993)
- (2) N. Hozumi, T. Okamoto, and T. Imajo, "Space Charge Accumulation and Decay at the Interface between Polyethylene and Ethylene-Vinylacetate Copolymer", 8th ISH, Vol.1, p.115 (1993)
- (3) 坂田, 大石, 内海, 田中: 「PEA/EVA 界面での界面電荷形成減衰特性」 電学論 A, **117**, 767 (1997)
- (4) 前野, 福永, 田中, 高田: 「高分解能 PEA 空間電荷測定装置における信号処理」, 電学論 A, **115**, 405 (1995)
- (5) K S Suh, J Y Kim, H S Noh and C R Lee, "Interfacial charge in polyethylene/ ethylene vinylacetate laminates" IEEE trans. DEI. **6** (1996)
- (6) 電気学会大学講座「電気材料」、電気学会、p.151(1960)
- (7) 田中、池田、大木: 「エチレンスチレン共重合体のキャリアトラップ」、電学論 A, **109**, 295 (1989)

伊藤 俊彦

(学生員) 1975 年 12 月 31 日生まれ。00 年武蔵工業大学大学院生産機械工学専攻修士課程修了。現在に至る。修士課程在学中は、主として、固体絶縁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) 1961 年 9 月 10 日生まれ。91 年 3 月早稲田大学大学院理工学研究科博士課程修了。90 年 4 月同大学理工学部助手嘱任。92 年 4 月武蔵工業大学機械工学科専任講師、96 年 4 月同大学機械システム工学科助教授着任。工学博士。99 年 4 月～00 年 3 月英国サザンプトン大学客員研究員。有機高分子材料の高電界特性、特に空間電荷分布測定の研究に従事。90 年電気学会論文発表賞受賞。IEEE 会員。

高田 達雄

(正員) 1939 年 8 月 8 日生まれ。63 年 3 月武蔵工業大学電気工学科卒業。66 年東北大学大学院工学研究科電気及び通信工学専攻修士課程修了。67 年 4 月武蔵工業大学講師、74 年 4 月同助教授、86 年同教授。工学博士。81 年 9 月～83 年 2 月アメリカ MIT 客員研究員。主として高分子材料中の帯電現象と空間電荷測定技術の研究に従事。74 年、81 年、90 年電気学会論文賞受賞。96 年電気学会進歩賞受賞。99 年 IEE DEIS Whitehead Memorial Award 受賞。IEEE フェロー会員。

田中 紀捷

(正員) 1939 年 1 月 2 日生まれ。64 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・リチウム電池・エネルギー貯蔵等の研究に従事。86 年開発部長、93 年同所参事、九州大学大学院総合理工学研究科客員教授、95 年同所理事、現在に至る。電気学会絶縁材料技術委員長、A 部門委員長、CIGRE SC15 国内委員長等を歴任。現在電気学会、CIGRE、低温工学協会、SMES 研究会、リチウム電池研究組合等で活動。学会論文賞 3 件。著作賞、進歩賞、業績賞受賞。00 年科学技術庁長官賞受賞。著書 3 件。工学博士。