

電気配線用 PVC の高温領域における
絶縁破壊機構解明の研究

2012年7月

三浦 雅和

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 配線器具類からの火災発生の要因	1
1.3 ポリ塩化ビニルの性質と特徴	3
1.4 火災原因調査における現状と課題	5
1.5 固体絶縁体の電気伝導と絶縁破壊	6
1.5.1 絶縁体の電気伝導	6
1.5.2 キャリアの起源と空間電荷電界の形成	7
1.5.3 電気伝導機構	8
1.5.4 絶縁破壊現象	13
1.5.5 絶縁破壊と空間電荷分布	15
1.6 研究の目的	17
1.7 論文の構成と概要	19
参考文献	21
第2章 パルス静電応力法の原理と測定装置	23
2.1 はじめに	23
2.2 PEA法による空間電荷測定の原理	23
2.3 PEA法におけるインピーダンス整合	26
2.4 圧電素子による電気信号への変換	27
2.5 デコンボリューション処理	28
2.6 測定結果の校正	31
2.7 高温用空間電荷測定装置	34
2.7.1 装置の概要	34
2.7.2 測定方法	36
2.7.3 装置の各部の温度と試料温度	37
2.7.4 装置の位置分解能	39

2.7.5	外部回路電流値の測定と検定	40
	参考文献	41
第3章	試料厚さの測定と電気特性の温度変化	43
3.1	はじめに	43
3.2	測定試料	43
3.3	試料の厚さ測定	45
3.3.1	音速の測定方法	45
3.3.2	音速の測定結果	47
3.4	測定条件	48
3.5	絶縁破壊の強さの温度依存性	50
3.6	低電界での体積抵抗率	52
3.7	150°C加熱PVCの絶縁破壊直前の体積抵抗率	54
3.8	絶縁破壊直前の電流密度と絶縁破壊の強さ	55
3.9	示差走査熱量測定	56
3.10	考察	57
3.11	まとめ	60
	参考文献	61
第4章	PVCの高温領域における空間電荷形成と絶縁破壊	62
4.1	はじめに	62
4.2	空間電荷の電荷担体と起源	62
4.3	空間電荷分布および電界分布	63
4.4	電流密度と最大電界	69
4.5	試料内部の電荷量	73
4.6	まとめ	75
	参考文献	76
第5章	長時間加熱したPVCの空間電荷形成と絶縁破壊	77
5.1	はじめに	77

5.2	加熱処理PVCの空間電荷と電界分布特性	77
5.2.1	100°Cで300時間加熱処理したPVC	77
5.2.2	150°Cで100時間加熱処理したPVC	78
5.3	絶縁破壊直前の電流密度および最大電界	81
5.4	内部電荷量の変化	83
5.5	長時間加熱と破壊過程	85
5.6	まとめ	90
	参考文献	92
第6章	紫外線照射PVCの高温絶縁破壊特性と空間電荷形成	93
6.1	はじめに	93
6.2	紫外線照射試料の作製	93
6.3	紫外線照射PVCの赤外分光分析	95
6.4	紫外線照射PVCの絶縁破壊の強さの温度依存性	97
6.5	紫外線照射PVCの空間電荷分布と電界分布	98
6.6	パケット状電荷の考察	102
6.7	絶縁破壊過程の温度変化	107
6.7.1	絶縁破壊直前の最大電界と電流密度の変化	107
6.7.2	内部電荷量の変化	109
6.7.3	絶縁破壊過程の変化	111
6.8	絶縁破壊過程に及ぼすUV照射の影響	113
6.9	UV照射PVCの抵抗率	114
6.10	まとめ	115
	参考文献	116
第7章	結論	117
	研究業績	120
	謝辞	124

第1章 序 論

1.1 はじめに

電気製品は現代の生活において欠かすことができない。工作中や外出中あるいは家事をするときや就寝中，どんなときにも快適で便利な人間活動を支えている。身近な存在であるがゆえに，万が一，事故が発生した場合には直接人間の生活にかかわり，その影響は大きい。そのため，電気製品は様々な法律で規制を受け安全性を確保することが定められている⁽¹⁾。

建物火災の中で電気に起因した火災事案は比較的多い。平成 22 年中では全国で約 27,000 件の建物火災が発生しており，このうち，配線類や配線器具，電気器具が出火原因がとされた火災は約 1 割の 2800 件に及ぶ⁽²⁾。

策定された細かな技術上の基準を満たした製品であっても，電気製品の事故や火災を完全に防ぐことはできていない。それは，設計段階で想定し得なかった設置や施工方法，使用方法や使われている環境などが起因し，思いもよらないところで事故や火災に至っている。

1.2 配線器具類からの火災発生の要因

電気製品や配線器具類から火災がどのようにして発生するかについては様々な書物⁽³⁾があるので，ここでは簡単に配線器具類から火災に至る要因について述べる。

物が燃えるには可燃物，酸素，着火源の 3 要素(火災の 3 要素)が必要である。これらは電気火災についても同様で，可燃物は電線の被覆材や合成樹脂部品など，酸素は空気中の酸素であり，着火源は放電やジュール熱が該当する。

放電は様々な形態があるが電気火災に関係する放電は電極間放電である。電極間放電も電圧や電極形状などで性状の異なった放電となる。電気火災の主な着火源は数千度に達する陽光柱を持つアーク放電とされる⁽¹⁾。

一方，ジュール熱量 $Q[J]$ は電流 $I[A]$ が抵抗 $R[\Omega]$ に時間 $t[s]$ 流れた間に発生する熱量で，次式で表される。

$$Q = RI^2t \quad (1.1)$$

超伝導を除けばどんな導体にも抵抗は存在するので、電気製品を規制の範囲内で使用する場合でもジュール熱は発生する。通常は放熱により極端な高温にはならないが、想定された放熱が見込めない場合や、設計よりも大きい熱量が発生した場合などはその部分が高温になり燃焼する。このような状態を作り出す代表的なものとして束ね配線、過電流、接触部不良、半断線などが挙げられる。これらについて以下に述べる。

(1) 過電流や放熱不良による過熱

一つのコードからいくつもの電気製品の電源をとる、いわゆるたこ足配線により定格以上の電流が流れたり、ケーブルやコードなどの余剰分を束ねて使用するとケーブルやコード自体の温度が上昇する。放熱の条件が悪ければ被覆の熔融温度を越え、絶縁破壊から発火に至る。

(2) 接触部過熱

手すり接続のように配線の接続部分が電氣的にきちんと接続できていない場合や、コンセントの刃がきちんとかみ合っていない状態のとき、接触部分の抵抗が増大し、大きなジュール熱が発生する。この熱によって付近の絶縁材が熔融して放電や短絡が発生する。

(3) 半断線過熱

電源コードなどの一部が繰り返し曲げのばされたり、家具などの重量物の下に踏み込まれながら使用することでコード内のより線の一部が切断してしまう場合がある。このように芯線が少なくなった状態では断面積が減った状態となり、抵抗が増大する。この状態で定格の電流を流さなければならず、通常よりも大きなジュール熱が発生する。このジュール熱によって周りの絶縁材料が熔融したり熱劣化されて火災に至る。

以上に述べたように、電源コードやタップといった配線器具類は、使用者が直接取り扱うことが多く、誤った使用方法など、不適切な取扱いを受けやすい。このような悪い使用状態が続くと火災の原因となる場合がある⁽⁴⁾。これらはいずれも不良個所から発生する異常な発熱現象に起因するものである。

これまで報告された研究によると、PVC の絶縁材料で被覆された延長コードなどの余剰を束ねた状態で使用し、過負荷によりコードの容量を超える電流を流すと、被覆の温度は放熱不良により 150°C を超える場合がある⁽⁵⁾。また、保持力が低下した接触不良のコンセントに 20A を通電すると接触不良部が発熱し 190°C に達する⁽⁶⁾とされる。したがって、火災原因となるような電氣的な異常現象を解明するためには、絶縁材料の融点を超えるような温度まで、絶縁材料の電氣的な特性や絶縁破壊現象を調査する必要がある。

1.3 ポリ塩化ビニルの性質と特徴⁽⁷⁾

ポリ塩化ビニル (Polyvinyl chloride : PVC) は安価で優れた電気絶縁性を有する。そのため、配線器具類の絶縁材料として広く使用され、一般的な電気製品の電源コードや延長コードなどの身近な電気配線器具類の多くに PVC が用いられている。

PVC 自体は無色無臭の粉末で、ガラス転移点 79°C、融点約 170°C であり、190°C 以上で熱分解し塩化水素を発生する。

使用目的に応じて安定剤、可塑剤、充填剤および着色剤などの補助材料を混合し使用される。以下に PVC の性質と特徴について述べる。

(1) 可塑剤の吸収性

可塑剤やその他の添加剤等とよくなじむ。可塑剤の量と種類により成形性や成形品の諸特性は著しく変化する。したがって、可塑剤配合量の相違によって硬質～軟質まで材質を自由に変えることができ、各種製品が得られる。

(2) 機械、燃焼特性

耐衝撃性および低温特性に難点がある。これを是正するために添加剤が配合される。また、塩素を含んでいるのでそれ自身は難燃性である。さらに、酸化アンチモンなどの添加剤を加えて燃焼性を低下させることができる。

(3) 耐熱性

加熱すると融点以下でも分解して着色する。これは側鎖の塩素 (Cl) が切断されて塩酸 (HCl) が発生し起こるものである。なお、熱分解については劣化に関する内容であるので以下で詳しく述べる。

熱安定性を保つために、塩酸と反応し吸収する熱安定剤を加えて連鎖反応を補足する場合もある。

(4) 電気的特性

硬質・軟質成形品，シート・フィルム製品いずれも電気絶縁性は非常に優れ，耐電圧，体積抵抗率，表面抵抗率ともに高い値を有する。ただし，高周波特性は良くない。

(5) その他

酸，アルカリなど有機薬品におかされない。また，吸水率，透湿率は低く，耐水性は極めて良い。欠点としては，可塑剤の移行や温度による硬度変化が挙げられる。

以上のように，PVC は配線器具の絶縁材料として多くの利点を有する。一方で，PVC をはじめとする高分子は光や熱といった外的要因によって劣化が起きる。もし，高分子中の内部構造にもろい部分が存在しなければ劣化は開始しないと考えられるが，劣化が起きるということは，開始点となる部位が必ず存在することを示している。

PVC は独特の塩素を含有する構造によって特徴ある劣化機構を示す⁽⁸⁾。PVC の劣化機構は，図 1.1 に示すようにアリリック Cl が脱離することによって脱塩化水素 (HCl) 反応が連続的に進行し，2 重結合が連続したポリエンが形成される機構が考えられている。C=C 結合は導電性を有することが知られており⁽⁹⁾，劣化により絶縁特性が変化することが推定される。

一方，電気配線器具類に使用される PVC 絶縁材料で最も問題となるのは脱塩化水素 (HCl) 反応により発生した HCl である。

電気配線器具類の PVC 絶縁材料には，多くの場合，充填剤として炭酸カルシウム (CaCO_3) が用いられる。PVC の分解によって発生した HCl は図 1.2 に示すように，充填剤の CaCO_3 と反応して吸湿性の高い塩化カルシウム (CaCl_2) を生成する。 CaCl_2 は空気中の水分を吸収し，時間経過と共に絶縁耐力を低下させるとされる⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。つまり，PVC は熱による劣化を調査する上で，長時間におよぶ熱劣化も考慮する必要がある。

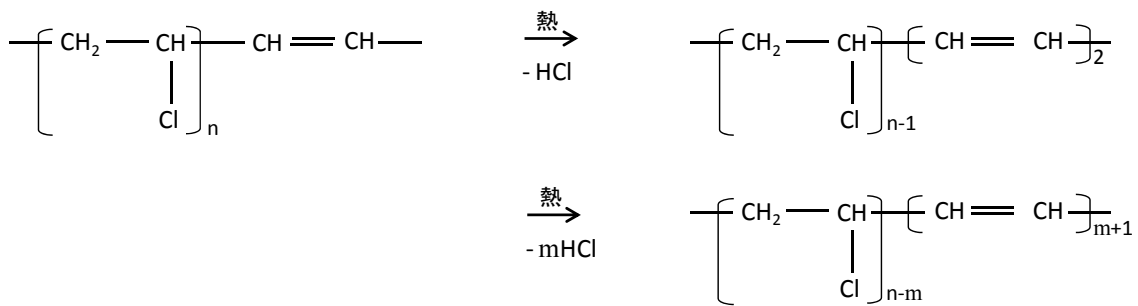


図 1.1 PVC の劣化機構

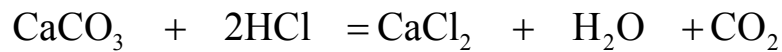


図 1.2 CaCl₂ の生成過程

1.4 火災原因調査における現状と課題

火災では全ての証拠品が焼失するため、原因調査を行なう上で配線器具類の絶縁材料の劣化から発火に至るまでのメカニズムを明らかにしておくことが必要である。また、製品の安全性向上や電気製品を安全に使用する観点においても絶縁破壊や劣化機構を明らかにすることは重要である。

PVC は延長コードや電源コードなどの配線器具類に多く使用され、最も身近な絶縁材料であることから、その劣化に関する研究⁽¹³⁾や劣化から発火に至るプロセスに関する研究は従来から多く行なわれてきた⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾。特に、トラッキング破壊⁽¹²⁾については古くからその危険性が指摘され、数々の研究によって発生から破壊までの機構が解明され、火災危険性の知識も一般に浸透してきた。しかし、実際の出火原因としては、トラッキング破壊以外に、配線器具の発熱に起因した温度上昇による絶縁破壊も少なくないと考えられている⁽¹⁵⁾。

実際の火災調査の現場において焼け跡から発見された配線類に電氣的に形成された特異な痕跡が認められ、電気火災である可能性が高い場合においても、出火前の段階でジュール熱により異常過熱の状態から絶縁破壊に至ったものか、他の火源による外的な熱(燃焼)により絶縁破壊に至ったものか判然とせず、出火原因の特定に至らない場合もある。火災調査の現場では、出火に至るような異常発熱が発生する要因があったかどうかについても調査を行うが、発見された物(痕跡)からの特定は未だ困難である。

この問題は、発火する直前に起きている絶縁破壊現象をはじめ、電氣的異常現象の全容が明らかにされていないことに一因がある。絶縁破壊現象をはじめ、電氣的な異常現象の解明が進めば、これまでは出火原因の特定に至らなかったような場合でも、原因を明らかにできる可能性が考えられる。

前述したように、PVCの温度上昇や熱劣化については、これまでも多くの研究がおこなわれてきた。しかし、いずれの研究も絶縁抵抗や導電率あるいは耐トラッキング指数等の電気特性からPVCの劣化との関係を調べることが主体であった。1.5節に述べるが、絶縁破壊や電気伝導は様々な要素が複雑に関与している。そのため、未だPVCの温度上昇時や熱劣化した場合の絶縁破壊現象や電気伝導特性について、その詳細が明らかにされているとはいえない。

電気製品の安全使用の観点および電氣的発火現象の解明を進める上でも、温度上昇によるPVC絶縁材料の劣化と電気伝導および絶縁破壊現象の詳細は明らかにする必要がある。

1.5 固体絶縁体の電気伝導と絶縁破壊

1.5.1 絶縁体の電気伝導⁽⁹⁾

電気絶縁とは電気の流れを断つことであり、そのために用いる材料が絶縁材料である。理想的な絶縁体であれば電界を加えても電流は流れない。しかし、実際には絶縁体に電界を加えると、ごくわずかではあるが電流が流れる。ここでは、誘電・絶縁体(以下、絶縁体)の電気伝導について簡単に述べる。

絶縁材料を電極で挟み、電圧を加えると時間経過とともに過渡的な電流が流れ、最終的にはほぼ一定の電流が流れるようになる。つまり、絶縁材料を横切って流れる電流には少なくとも過渡的に流れる電流と定常的に流れる電流の2種類が存在する。

前者はマクスウェル変位電流と呼ばれ、材料構造中の正負電荷が電界により反対方向に微視的に変位することにより流れる分極電流と、向かい合った電極の配置による電気容量(コンデンサ)を充電するために流れる過渡電流から成る。すなわち、物質の誘電分極に関係した過渡電流である。

一方、後者は電圧を加えている間は定常的に流れる伝導電流である。この定常的に流れる電流は漏れ(リーク)電流とも呼ばれる。電流が定常的に流れるのは、電極間に加えた電界によってキャリア(電荷、すなわち電子、正孔もしくは各種イオン)が輸送されるためであり、材料内では実質的な電荷の移動がある。

1.5.2 キャリアの起源と空間電荷電界の形成⁽⁹⁾

本研究で測定した電流は定常的に流れる伝導電流と考えられる。伝導電流ではキャリア密度とその移動度が重要な物理量となる。これらと電気伝導機構に関する詳細な説明については様々な専門書⁽¹⁷⁾があるので、ここでは簡単に述べる。

キャリアが電子(正孔)なのかイオンであるのか、キャリアはどのような移動をするのかは不明な点も多いが、電気伝導に関係するキャリアは材料内部から供給されるというよりも、むしろ材料外部より供給されると考えることが適切な場合が多いと考えられている。

簡単のためキャリアが電子であるとして、絶縁体に流れる電気伝導機構について考える。

便宜上、絶縁体を禁制帯幅(エネルギーギャップ)が広い半導体として考えると、電極間に電圧を加えない場合、熱平衡状態では伝導帯に励起されている自電子密度と価電子帯に存在する正孔密度は等しい。つまり、絶縁体内で伝導帯に自由電子が価電子帯から励起によって供給されるときは必ず電子と正孔とが対をなして発生する。したがって、正負極性の異なるキャリアが同数存在することになるので、材料内に発生した電子と正孔による電荷で電界がつかられないことはない。

一方、電極間に電圧を加えた時には、電極から絶縁材料内に電子が注入されるようになる。外部からの電子注入は材料にとって過剰なものであり、結果として材料内に空間電荷電界が形成される。内部に蓄積された空間電荷は内部の電界ひずみを生み、絶縁破壊や電気伝導に大きな影響を与える。

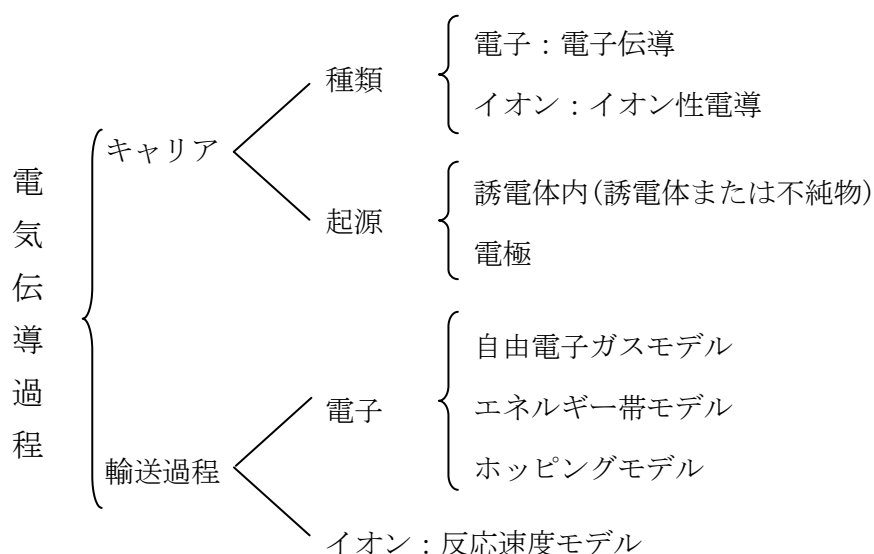
このように、絶縁体の伝導に寄与するキャリアには、絶縁体内部から供給されるものと電極からの注入によって供給されるものがある。両者のキャリアは、材料内部の空間電荷形成の有無について大きな寄与の違いがある。

1.5.3 電気伝導機構⁽¹⁸⁾

絶縁体の絶縁破壊現象を解明するためには、電気伝導機構を明らかにする必要がある。固体絶縁体の電気伝導機構は表 1.1 のように分類される⁽¹⁷⁾。

表 1.1 のように、固体絶縁体の電気伝導はキャリアの種類、起源や輸送過程によって決まるが、絶縁体中を流れる電流は、これらの原因による各種の電流の総和と考えられている。このように、絶縁体の電気伝導にはさまざまな要因が複雑に関与しているため、解明されていない点も多い。

表 1.1 電気伝導機構の分類



電気伝導をそのキャリアの種類から見るとイオンが移動するイオン性伝導と電子(正孔)の移動する電子性電導とに大別され, その伝導機構には大きな相違がある。以下に電気伝導機構について簡単に述べる。

(1) イオン電導

イオン結晶には各種の欠陥があって, イオンキャリアを発生すると同時にこの欠陥を伝わってキャリアが移動する。また, 非結晶の高分子材料などでも自身の解離などによりイオンキャリアを発生することもある。絶縁体中のイオンは格子点とか周

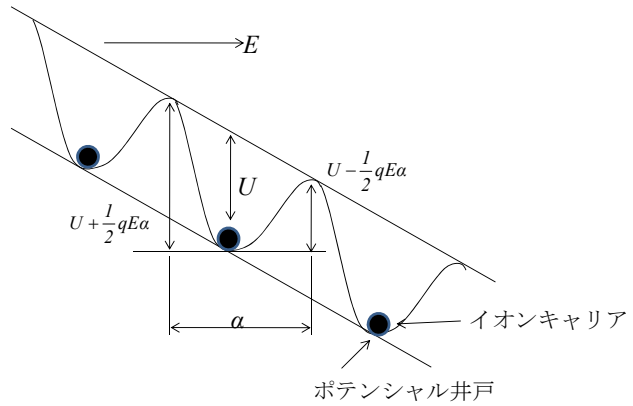


図 1.3 イオン電導のポテンシャル

囲の原子によって作られた電位の安定な位置に存在し, 特定の振動数で振動しながら格子欠陥点を次々に移動している。このキャリアの移動によるイオン電導は図 1.3 に示すようなモデルで取り扱われる。

一定の距離 α の間隔で並んでいるポテンシャル井戸があり, 隣接する井戸間には高さ U のポテンシャルの山がある。上記の欠陥もこの井戸を作る。イオンキャリアは井戸間を移動するとき山を乗り越えなければならない。図1.3のように電界 E が印加されると, 左右へ移動するときの山の高さが変化する。

電荷 q を持つイオンが電界方向の隣の井戸に映るには $(U - qE\alpha/2)$ のポテンシャル障壁を乗り越えなければならない, 逆方向では $(U + qE\alpha/2)$ である。一個のイオンが 1 秒間に隣の井戸へ移る確率 P (遷移確率) はイオンの振動数を ν , ボルツマン定数を k , 絶対温度を T として次の式で表される。

$$\begin{aligned}
 P &= \nu \exp\left[-\left(U - \frac{qE\alpha}{2}\right)/kT\right] - \nu \exp\left[-\left(U + \frac{qE\alpha}{2}\right)/kT\right] \\
 &= 2\nu e^{-U/kT} \sinh \frac{qE\alpha}{2kT}
 \end{aligned}
 \tag{1.2}$$

したがって, イオンの平均速度 v は次式で表される。

$$v = \alpha P = 2\alpha v e^{-U/kT} \sinh \frac{qE\alpha}{2kT} \quad (1.3)$$

また、イオンキャリアの濃度を N とすると電流密度 I は次式となる。

$$I = 2q N \alpha v e^{-U/kT} \sinh \frac{qE\alpha}{2kT} \quad (1.4)$$

これがイオン電導の電流と電界の式であるが、次のように近似できるとすれば式(1.4)は簡単化される。

i) 低電界近似： $qE\alpha \ll kT$ として

$$I \approx qN\alpha v \left(e^{-U/kT} \right) \cdot qE\alpha/kT = \left\{ q^2 N \alpha^2 v \left(e^{-U/kT} \right) / kT \right\} E \propto E \quad (1.5)$$

すなわち、オーム則が成り立つ。

ii) 高電界近似： $qE\alpha \gg kT$ として

$$I \approx qN\alpha v \left(e^{-U/kT} \right) \cdot e^{qE\alpha/2kT} \quad (1.6)$$

すなわち、電流は電界の指数関数となる。

(2) ショットキー効果(Schottky effect)

金属から絶縁体中に放出される電子は、その界面にできるポテンシャル障壁によって電流制限を受ける。しかし、印加電界によってこの障壁が低下して電子放出は容易になる。これがショットキー効果で 図 1.4 のように示される。金属から放出された電子は挿入図に示すように金属表面に誘起された正電荷から力 $F(x)$ を受ける。この力は金属表面に対して電子と対称の位置にある正電荷（鏡像電荷）との間の鏡像力であらわされ、次式となる。

$$F(x) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon(2x)^2} = \frac{e^2}{16\pi x^2} \quad (1.7)$$

ここで、 ϵ は誘電率である。この $F(x)$ により絶縁体中における電子のポテンシャルエネルギー $\phi_0(x)$ は $F(x)$ のないときの自由電子のエネルギー準位 ϕ_D にくらべて 図 1.4 のように変化し、 ϕ_D を基準にして次式となる。

$$\phi_m = -\left(\frac{e^2 E}{4\pi\epsilon x}\right)^{1/2}, \quad x_m = \left(\frac{e}{16\pi\epsilon E}\right)^{1/2} \quad (1.8)$$

したがって、放出される電子は図の点線で示す $\phi_0(x)$ のポテンシャルに沿って移動し、電界が印加されないときは、金属からの電子放出には結局 ϕ_D だけポテンシャルを必要とする。しかし、電界 E が印加されると絶縁体中の自由電子のエネルギー準位が図の $-eEx$ で示すように傾斜し、放出電子に対するポテンシャルは次式のように変化する

$$\phi(x) = \phi_0(x) - eEx = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon x} - eEx \quad (1.9)$$

$\phi(x)$ の極大値 ϕ_m とその時の位置 x_m は(1.9)式を微分して次式のように得られる。

$$\phi_m = -\left(\frac{e^2 E}{4\pi\epsilon x}\right)^{1/2}, \quad x_m = \left(\frac{e}{16\pi\epsilon E}\right)^{1/2} \quad (1.10)$$

したがって、金属中のフェルミ準位 E_f にある電子が絶縁体中に放出されるとき乗り越えるポテンシャル障壁の高さ ϕ_{eff} は電界 E の印加によって次式のように減少し、ショットキー効果があらわれる。

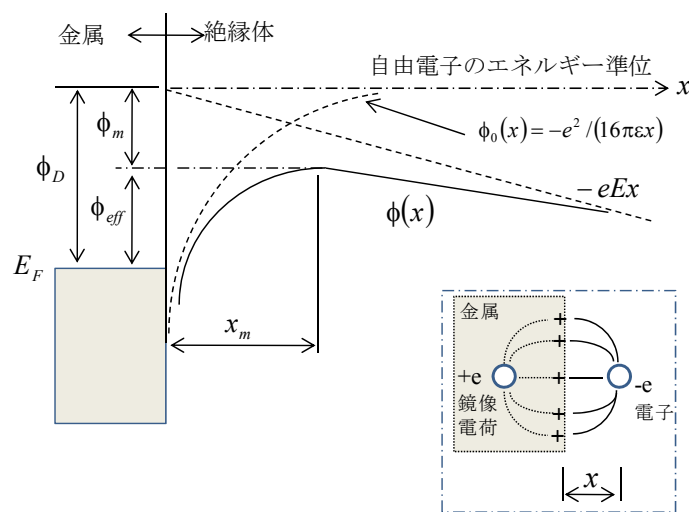


図 1.4 ショットキー効果

$$\phi_{\text{eff}} = \phi_D - \phi_m = \phi_D - \left(\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon} \right)^{1/2} \quad (1.11)$$

ところで、熱エネルギーによる金属からの熱電子放出の電流はリチャードソン・ダッシュマン(Richardson-Dushman)の式として知られ、電界 E が印加された場合には次式であらわされる。

$$I = AT^2 \exp \left[- \frac{\phi_D - \sqrt{e^3 E / 4\pi\epsilon}}{kT} \right] \quad (A = 1.26 \times 10^6 \text{ [A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{deg}^{-2}]) \quad (1.12)$$

これによると、ショットキー電流は $\ln I \sim \sqrt{E}$ の直線関係となり、 ϕ_D によっても大きく変化する。 ϕ_D は金属の仕事関数と呼ばれ、例えば電線材料の銅(Cu)では4.3eVであるが、金属の種類により値は異なる。また、 A はリチャードソン・ダッシュマン定数と呼ばれ、その実測値は一定値にはならず金属の種類によりかなり異なる。これは、熱電子放出にその表面状態が大きく影響するためである。

(3) プール・フレンケル効果(Pool-Frenkel effect)

前述のショットキー効果は、電界による電極の電位障壁の低下による放出電流の増加であるが、プール・フレンケル効果は絶縁体内における同じような現象で、内部ショットキー効果ともいわれる。例として、正イオンに束縛された電子が伝導帯へ励起されるときのパテンシャル関係を図 1.5 に示す。電界のない時の伝導帯のエネルギー準位を基準として束縛されている準位は ϕ_D だけ低いとする。この束縛準

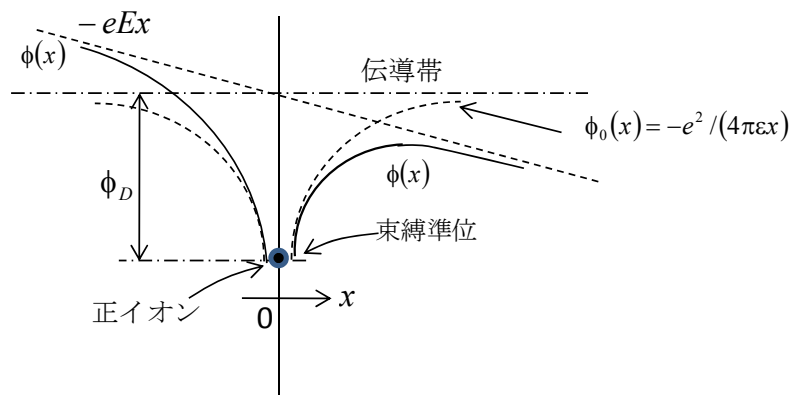


図 1.5 プール・フレンケル効果

位から伝導帯に励起される電子は、正イオンからクーロン力を受け次式のポテンシャル障壁を乗り越えなければならない。

$$\phi_0(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon x} \quad (1.13)$$

電界 E を印加したときは伝導帯の準位が 図 1.5 のように $-eEx$ の傾きを生じ、電子放出に対するポテンシャルは次式の $\phi(x)$ のように変化して電界方向では低下し、逆方向では上昇する。

$$\phi(x) = \phi_0(x) - eEx = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon x} - eEx \quad (1.14)$$

これをプール・フレンケル効果という。これはショットキー効果の(1.9)式に比べて $\phi_0(x)$ の項が4倍となっているだけである。したがって、同様な解析により電流 I は次式であらわされる。

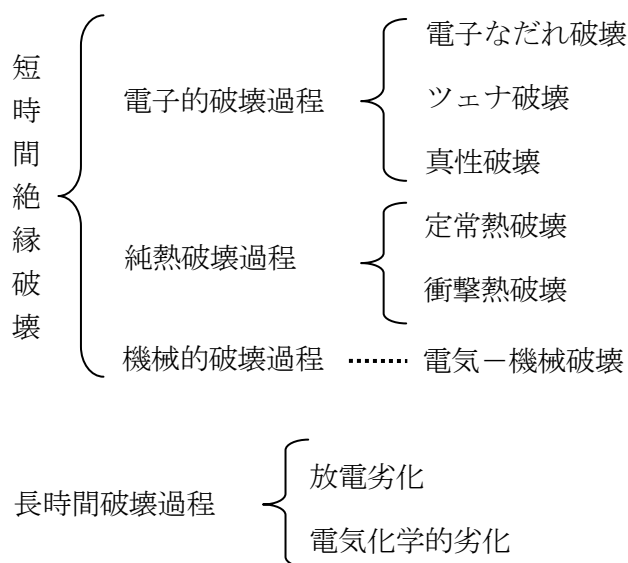
$$I = BT^2 \exp\left[-\left\{\phi_D - \sqrt{e^3 E / \pi\epsilon}\right\} / kT\right] \quad (1.15)$$

以上、固体絶縁体の代表的な電気伝導機構を簡単に説明してきたが、キャリアの種類、起源および輸送過程は他にも多くの考え方がある。固体絶縁体に対してどの機構に基づく電流であるかを決定することは非常に難しい。しかし、伝導機構を考察するとき重要となるのは、電子自身の持っている電荷が引き起こす様々な静電気現象をどのように考察するかにある⁽⁹⁾。

1.5.4 絶縁破壊現象⁽¹⁷⁾

絶縁体に加えられる電界が増していくと、絶縁体中を流れる電流は、低電界から高電界への電気伝導過程を経て非直線的に増加する。さらに電界が増加し、ある電界以上になると、キャリアの急増が起こり、電流が飛躍的に急増する。このように、ある電界に至ると絶縁体は電気絶縁性能を失い、電気良導体になってしまう。この

表 1.2 固体絶縁体における絶縁破壊過程の分類



現象を絶縁破壊という。絶縁体の破壊ではその形式の違いから表 1.2 に示すように分類がなされている。

なお、本研究は短時間絶縁破壊の立場から研究を進めている。以下に短時間絶縁破壊における破壊過程について述べる。

(1) 電子的破壊過程

電子的破壊過程では破壊遅れは非常に短く、固体内電子が破壊の主導権を支配する。

伝導電子は電界により加速されてエネルギーを得ると、同時にたえず他の電子系あるいは格子系と衝突してエネルギーを失い平衡状態を保つ。この平衡状態における最高の電界(これ以上の電界では平衡が成り立たない)を破壊電界とするのが真性破壊である。一方、平衡が破れると、電子は加速され格子に衝突して電離を起こす。これが繰り返されると電子なだれが形成され、ついに固体構造は破壊される。このように、電子なだれの形成と個体構造の破壊を破壊条件として考慮したものが電子なだれ破壊である。

また、量子力学的トンネル効果により価電子帯の電子は伝導帯に遷移することができる。これにもとづく電流の増加による格子へのエネルギー注入が臨界温度

に上昇したときに破壊が生じるとする理論をツェナ破壊という。

この電子的破壊過程では伝導電子が電界によって加速され十分なエネルギーを持つことにより、結晶格子の振動を励起し、電子を格子の束縛から解き放つとも表現できる。つまり、絶縁体内部の電界が絶縁破壊と大きな関係を持つ。

(2) 純熱破壊過程⁽¹⁶⁾

純熱破壊過程では、固体中へのエネルギー注入による熱の発生に対して熱の散逸が追いつかず、絶縁体の温度が上昇し熱的に破壊される現象をいう。

電圧をかけた絶縁体には、ほんのわずかではあるが電流が流れる。熱の発生は電界の 2 乗に比例するが、熱放散は電界に関係しない。したがって、ある電界以上になると熱発生の方が熱放散よりも大きくなって平衡状態が達成されず温度は上昇する。そして、固体固有の限界温度に達すれば個体は破壊される。

常に定常状態が保たれるように非常にゆっくりと電界を上昇させた場合に相当するのが定常熱破壊である。一方、熱時定数に比べて非常に短い立ち上がり時間の電界を印加した場合のように、熱放射がほとんど無視されるような状態を衝撃熱破壊という。

この熱的破壊過程は電流により発生するジュール熱により絶縁体の温度が上昇し熱的に破壊される現象である。つまり、絶縁体に流れる電流が絶縁破壊と密接な関係を持つ。

(3) 機械的破壊過程

機械的破壊は、電圧印加に伴うマクスウェル応力の発生によって絶縁体が押しつぶされてしまうものである。普通の固体絶縁体は十分強固でヤング率も高く、この破壊が生じる前に他の破壊が起きる。しかし、熱可塑性高分子などは温度が高くなり、その軟化点に近づくと、急速に軟化するのでこの破壊が起こりやすい。

1.5.5 絶縁破壊と空間電荷分布

絶縁・誘電体の絶縁破壊は、火災の原因のみならず電気・電子機器の寿命を支配する重要な要因と考えられる。そのため、絶縁体の絶縁破壊現象を解明することは重要であり、絶縁破壊現象を解明するためのさまざまな研究が行われてきた⁽¹⁹⁾。

良好な固体絶縁体中では電荷が移動しにくい。しかし、電圧を印加したときの絶縁体内部では電荷の過不足が発生すると、空間電荷として蓄積する場合が多い。この空間電荷が電界を偏わらし、電気伝導特性や絶縁破壊現象に大きな影響を及ぼすことが指摘されている⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。したがって、絶縁体の絶縁破壊現象や電気伝導を調べる上で、絶縁体内の空間電荷分布を測定することが求められる。

絶縁体における空間電荷、電界ひずみの直接測定は古くから重要視されており、これまでに、いくつかの空間電荷分布測定方法が考案されている。主として次のような方法およびそれぞれの特徴がある⁽²³⁾。以下に空間電荷計測について述べる。

(1) 直接方法⁽¹⁹⁾

試料を薄片に切り、その電荷を測定する方法。破壊的であり、切断時に帯電の恐れがある。空間分解能が低い。

(2) 熱刺激電流 (Thermally Stimulated Current method : TSC) 法⁽²⁴⁾

試料温度を上昇させる段階で、トラップから解放された電荷が試料内部を移動する際に外部回路に電流が流れる。この電流を測定し、温度と電流の関係から蓄積している空間電荷を評価する方法である。空間電荷の総量、開放される温度や過程に関する情報は得られるが、具体的な電荷分布は得られない。

以下に述べるパルス静電応力法の台頭により現在ではあまり使用されなくなったが、空間電荷分布測定と同時に TSC 測定を行うことで試料内の伝導電流およびトラップ深さを測定することが可能となる。

(3) 熱パルスを用いた方法⁽²⁵⁾

ステップまたはパルス状の熱を試料の片面に加えると熱の伝搬に伴い試料が徐々に膨張し、試料両面の電極を結ぶ外部回路に変位電流が流れる。この電流波形から空間電荷分布を知る方法である。ただし、熱は拡散によって伝わり、試料の膨張も一様な割合ではなく、電流波形からそのまま空間電荷分布を知ることは難しい。

(4) 圧カパルス (Pressure wave propagation method : PWP) 法^{(26) (27)}

試料に圧力波を伝搬させると、空間電荷の位置が微小変化し外部回路に電流が流れる。この時間変化を測定して電荷分布を知る方法である。PEA 法と異なり、試料に直接パルス電界を印加することがないので、試料に電氣的な刺激を与える

ことなく測定ができる。ただし、試料と信号検出部のアンプと接続されているため、試料に高電圧を印加した場合などにアンプが壊れる恐れがある。

PWP 法は圧力波の発生方法の違いから以下の 2 種類に分けられる。

圧力波を圧電素子にパルス電圧やステップ電圧を印加することにより生成する方法が圧電素子誘起圧力波法 (Piezo-electric Induced Pressure Wave Propagation method : PIPWP 法) である。一方、高出力のパルスレーザーをターゲットに照射してパルス波を発生させる方法が、レーザー誘起圧力波法 (Laser Induced Pressure Propagation method : LIPP 法) である。

LIPP 法では位置分解能が非常に高いという利点があるが、試料や電極部にダメージがあり、再現性が劣る等の問題がある。

(5) パルス静電応力 (Pulsed electro-acoustic method : PEA) 法^{(28) (29)}

試料にパルス電圧を印加すると、空間電荷はパルス電界により微小変位し圧力波を発生する。この圧力波は試料および電極中を伝搬して圧電素子で電気信号として検出される。検出信号は電荷量に比例し、圧力波は発生位置からの時間差があるため、電荷の量や分布、位置や範囲を知ることができる。この方法では試料と信号検出系が電氣的に結合しておらず、信号系が高電圧にならない。

(1)～(5)の空間電荷分布測定法の中で、PEA 法のみが高電圧系と測定系を完全に分離できる。つまり、測定系が接地されたシールドボックス内に閉じ込められているため、雑音に強く、高電圧印加による部分放電や絶縁破壊が生じても、増幅器等の電子回路は破損せず、絶縁破壊までの空間電荷分布測定が可能となる。

1.6 研究の目的

1.2 節で述べたように、一般に使用される配線器具類は不良個所からの異常発熱などに起因する温度上昇の危険性がある。電気製品を安全に使用する観点のみならず電気火災の研究を進めるうえで、温度上昇による絶縁材料の劣化と絶縁破壊現象の詳細は明らかにする必要がある、これまでも多くの研究がおこなわれてきた。

特に、PVC の劣化と絶縁破壊の研究では、1.3 節および 1.4 節で述べたように、

主に絶縁抵抗や導電率あるいは耐トラッキング性等の電気特性が中心に調査されてきた。

しかし、1.5節で述べたように絶縁体内部に蓄積される空間電荷は電気伝導や絶縁破壊特性に大きな影響を及ぼす。また、絶縁体の電気伝導にはさまざまな要因が複雑に関与しているため、未だ解明されていない点も多い。

つまり、電気的特性の温度依存性等を調べる従来の手法だけでは温度上昇による絶縁材料の劣化と絶縁破壊現象の詳細は明らかにできないため、空間電荷分布の測定が不可欠と考えられた。

したがって、PVCの融点を超えるような高温領域までの空間電荷分布を測定し、電気伝導や絶縁破壊特性に与える影響を調査することが必要と考えられた。

よって、本研究の目的は大きく分けて次の2つである。

- (1) 温度上昇による絶縁破壊現象や電気伝導特性をこれまでにない観点から調査するため、PVCの融点を超える高温領域までの空間電荷分布と伝導電流の同時測定を行い、得られた空間電荷分布と電界分布および電流密度から絶縁破壊や電気伝導特性の変化を引き起こす要因を考察し、PVCの温度に対する絶縁破壊の危険性を明らかにする。
- (2) 一般に使用される配線器具類は、その使用過程において様々な外的要因による劣化を受ける。具体的には、不良個所からの発熱が長時間に及ぶ場合や、光(紫外線)による劣化が挙げられる。また、3節で述べたように、PVCは熱劣化の時間経過とともに絶縁性能が低下する特徴的な劣化機構を持つ。

そこで、長時間高温に曝した試料や紫外線の照射した試料についても高温領域までの空間電荷分布と伝導電流の同時測定を行い、温度上昇とその他の劣化の複合的な要因が絶縁破壊に与える影響について考察する。

上記(1)および(2)の調査を行うため、以下のような点について研究を進めることとした。

(1)については、高温領域まで空間電荷分布測定と回路電流を同時に測定できるPEA法による装置を使用し、絶縁破壊までの空間電荷分布と外部回路電流の変化を調べる。空間電荷分布の測定においては、センサである圧電素子の信号から空間電

荷分布を求める信号処理において、試料の厚さが必要となる。PVC は高温領域では軟化し、試料の厚さが変化する。そこで、音速を測定しておき、空間電荷分布の測定と同時に試料の厚さを測定する。

PVC の融点を超える高温領域までの空間電荷分布と伝導電流の同時測定により、空間電荷分布、電界分布および電流密度の変化を合わせて考察し、絶縁破壊現象や電気伝導特性に温度上昇が及ぼす影響を調べる。

以上の方法により、これまで明らかにされていない、絶縁材料の融点を超える温度までの空間電荷と電気伝導特性および絶縁破壊現象の変化の関係を調査する。

(2)については、熱劣化を模擬して PVC 絶縁材料を 100°C で 300 時間連続加熱した試料と 150°C で 100 時間連続加熱した試料を作製し、長時間の熱劣化が与える影響について調査する。

また、光による劣化については波長 352nm と 253.7nm の紫外線を 300 時間ずつ照射した試料について、その構造変化と合わせて考察することで、空間電荷が電気伝導特性と絶縁破壊現象に与える影響について幅広く調査を行う。

以上の研究により、PVC の温度上昇過程における絶縁破壊現象や様々な劣化が及ぼす電気特性への影響を厳密に調査することが可能となり、配線器具類から出火に至る前段の絶縁破壊現象の解明に貢献できると考えられる。

1.7 論文の構成と概要

本論文は全 7 つの章から構成される。

次の第 2 章では、パルス静電応力 (PEA) 法の測定原理について述べる。PEA 法の基本原理と構成モデルを示し、PEA 法によって空間電荷分布を算出するための処理や手法、正しい空間電荷分布が得られたかどうかを確認するための校正方法について述べる。

また、本研究で使用した PEA 法による高温用空間電荷測定装置についても説明する。この装置では、これまで測定できなかったような高温領域まで測定できるよう、新たな耐熱構造や冷却方法等が採用されており、これらについて概説する。

第 3 章では、まず、全ての測定の根本となる試料の厚さの測定方法について述べ

る。試料の厚さはデジタルオシロスコープの PEA 信号波形と試料中の音速から求められる。そのためには、試料中の音速を測定しておく必要があり、音速の測定方法について説明する。そして、測定された試料厚さから絶縁破壊の強さや抵抗率の体積電気伝導特性を求め、その温度変化を示す。また、長時間加熱処理を施した PVC 試料についても同様に測定を行い、長時間の熱劣化が体積電気伝導特性の温度変化に与える影響について明らかにする。

第 4 章では、PVC の空間電荷形成と絶縁破壊特性の温度変化について述べる。空間電荷分布が温度上昇によって変化し、電界が偏わいされて絶縁破壊に至る状況について説明する。また、空間電荷分布から求められる内部の最大電界、電荷量および伝導電流密度の関係から、絶縁破壊過程が変化する温度や、絶縁破壊過程の移行が進む温度領域について明らかにする。

第 5 章では、長時間の過熱が空間電荷形成と絶縁破壊特性の温度変化にどのような影響があるかについて述べる。

PVC は熱劣化の進行程度によって空間電荷分布の温度上昇にともなう変化や電界ひずみの状況が異なる傾向となる結果について説明する。また、絶縁破壊過程が変化する温度や、移行する温度領域が長時間の熱劣化によって変化することを内部の最大電界、電荷量と伝導電流密度の関係から明らかにする。

第 6 章では、紫外線を照射した PVC の空間電荷形成と絶縁破壊特性の温度変化について述べる。PVC は紫外線の照射波長の違いによって抵抗率等の特性が変化し、空間電荷分布の温度上昇にともなう変化や電界の偏わい状況に違いが生じる。また、絶縁破壊過程が変化する温度にも影響があり、その要因について内部の最大電界、電荷量と伝導電流密度の関係から述べる。また、紫外線の照射による構造変化と各特性変化の関連性についても明らかにする。

また、この章ではパケット状電荷の発生要因や電荷が移動する間の電荷注入や電流密度の変化について電界分布の偏わい状況と合わせて考察する。

第 7 章では、本研究における結果をまとめ、今後検討すべき課題について述べる。

第 1 章 参考文献

- (1) 田村裕之：「電気火災の動向と火災事例」, 安全工学, Vol.48, No.6, pp.413-418 (2009).
- (2) 「消防白書 平成 23 年版」, 総務省消防庁.
- (3) 例えば, 東京消防庁：「新火災調査教本 第 3 巻 電気火災編」, 東京防災指導協会, (1999).
- (4) 土方忠道：「配線器具類からの出火事例 特徴及び問題点と対策」, 日本火災学会誌, Vol.46, No.2, pp.237-267 (1997).
- (5) 李義平, 大谷英雄, 関勉, 長谷川秀夫, 今田修二, 矢代勲：「放熱不良に起因する電線被覆の熱劣化による短絡のメカニズムに関する研究」, 日本火災学会論文集, Vol.51, No.2, pp.21-27 (2001).
- (6) 岡本勝弘, 渡辺憲道, 萩本安昭, 木下勝博：「電源接続箇所の接触抵抗の変化によるプラグ絶縁材料の熱劣化」, 日本火災学会研究発表会概要集, pp.178-181 (1998).
- (7) 「12996 の化学薬品」, 化学工業日報社, pp.878-880 (1996).
- (8) 大澤善次郎, 成澤郁夫：「高分子の寿命予測と長寿命化技術」, エヌ・ティー・エス, pp.46-228 (2002).
- (9) 岩本光正：「電気電子材料工学」, オーム社, pp.43-143 (2004).
- (10) 芦澤清美：「差込プラグの熱劣化による発火機構」, 日本火災学会論文集, Vol.50, No.2, pp.23-30 (2000).
- (11) 大谷英雄, 川村健太郎：「PVC プラグの電気絶縁性の熱劣化に関する研究」, 安全工学, Vol.42, No.2, pp.216-221 (2003).
- (12) 戸田芳徳：「有機絶縁材料の劣化現象について」, 日本火災学会誌, Vol.24, No.3, pp.34-37 (1974).
- (13) 小野田光宣, 中山博史, 天川清士：「可塑化ポリ塩化ビニルの電気特性に及ぼす吸湿の影響」, 電気学会論分誌 A, Vol.102, No 6, pp.33-40 (1982).
- (14) 萩本安昭, 渡辺憲道, 岡本勝弘：「ビニルコードの接触不良による電気火災危険」, 日本火災学会研究発表会概要集, pp.348-351 (2002).
- (15) 「最近の電気火災の実態と原因調査からみた火災安全の取り組み」, 日本火災学会 平成 22 年度討論会テキスト, pp.2-20 (2011).
- (16) 大木義路, 石原好之, 奥村次徳, 山野芳昭：「電気電子材料」, 電気学会, pp.67-69 (2006).
- (17) 犬石嘉雄, 中島達三, 川辺和夫, 家田正之：「誘電体现象論」, 電気学会, pp.220-298 第 18 版 (1990).

- (18) 日野太郎, 森川鋭一, 串田正人 : 「電気電子材料」, 森北出版, pp.180-185 (2003).
- (19) 電気学会技術報告(Ⅱ) : 「高分子絶縁材料の絶縁破壊現象」, 第 304 号 pp.22-23 (1989).
- (20) A. Bradwell, R. Cooper and B. Varlow : “Conduction in Polyethylene with Strong Electric Fields and Effect of Prestressing on the Electric Strength”, Proc. IEE, Vol.118, No.1, pp.247-254 (1971).
- (21) 水谷照吉 : 「高分子絶縁材料の高電界電気伝導と絶縁破壊現象の現状と課題」, 電気学会論文誌 A, Vol.112-A, No.3, pp.166-172 (1992).
- (22) 鈴置保雄 : 「高分子中の空間電荷分布測定と絶縁破壊現象の現状と課題」, 静電気学会誌, Vol.24, No.4, pp.186-192(2000).
- (23) T. Mizutani, : “Space Charge Measurement Techniques and Space Charge in Polyethylene”, IEEE Trans.on EI, Vol.1, No.5, pp.923-933 (1994).
- (24) 山下建, 日野太郎 : 「イオン空間電荷分極による熱刺激電流」, 電気学会論文誌 A, Vol.97-A, No.10, pp.49-56 (1977).
- (25) R. E. Collins, “Practical Application of Thermal Pulsing Technique to the study of Electres”, J. Appl. Phys., Vol.51, No.6, pp.2973-2986 (1980).
- (26) G. M. Sessler, J.E. West, R. Gerhard-Multhant and H. VonSeggen, “Nondestructive Laser Methode for Measuring Charge Profiles in Irradiated Polymer Films”, IEEE Trans. On Nuclear Science, Vol.29, No.6, pp.1644-1649 (1982).
- (27) W. Eisenmenger and M. Haarit, “Observation of Charge Compensated Polarization Zones in Polyvinyliden-fluoride (PVDF) Films by Piezo-electric Acoustic Step Wave Response”, Solid State Commun, Vol.41, pp.917-920 (1982).
- (28) T. Maeno, T. Futami, H. Kushibe and T. Takada and C. M. Cooke, “Measurement of Spatial Charge Distribution in Thick Dielectrics using the Pulsed Electroacoustic Method”, IEEE Trans. On EI., Vol.23, No.3, pp.433-439 (1988).
- (29) T. Takada, “Acoustic and Optical Methods for Measuring Electric Charge Distribution in Dielectric”, IEEE Trans. on EI., Vol.6, No.5, pp.519-547 (1999).

第2章 パルス静電応力法の原理と測定装置

2.1 はじめに

パルス静電応力(Pulsed Electro-acoustic : PEA)法は 1980 年代に開発された空間電荷分布測定方法で、現在では高分子中の空間電荷分布測定技術として最も広く普及し、絶縁・誘電体材料の評価などに用いられる。

空間電荷が蓄積する絶縁・誘電体材料にパルス電圧を印加すると、蓄積した電荷に静電応力が働き、各電荷から圧力波が発生する。PEA 法は、発生・伝搬する圧力波を、圧電素子によって電圧信号に変換し、電荷の分布を得る測定方法である。

PEA 法の原理や測定方法に関する文献は数多くあるので⁽¹⁾⁻⁽¹¹⁾、ここでは簡単に PEA 法の測定原理と信号処理に用いるデコンボリューションについて述べる。

また、本研究で使用した PEA 法による高温用空間電荷測定装置の概略、温度の設定方法、空間電荷および電流の測定方法についても説明する。

2.2 PEA 法による空間電荷測定の実験原理

図 2.1(a)のように試料厚さ d [m]、誘電率 ϵ [F/m]の内部に蓄積電荷のない誘電体を電極で挟み、直流電圧 V_{dc} [V]を電極間に印加した場合、試料には次式のマクスウェル応

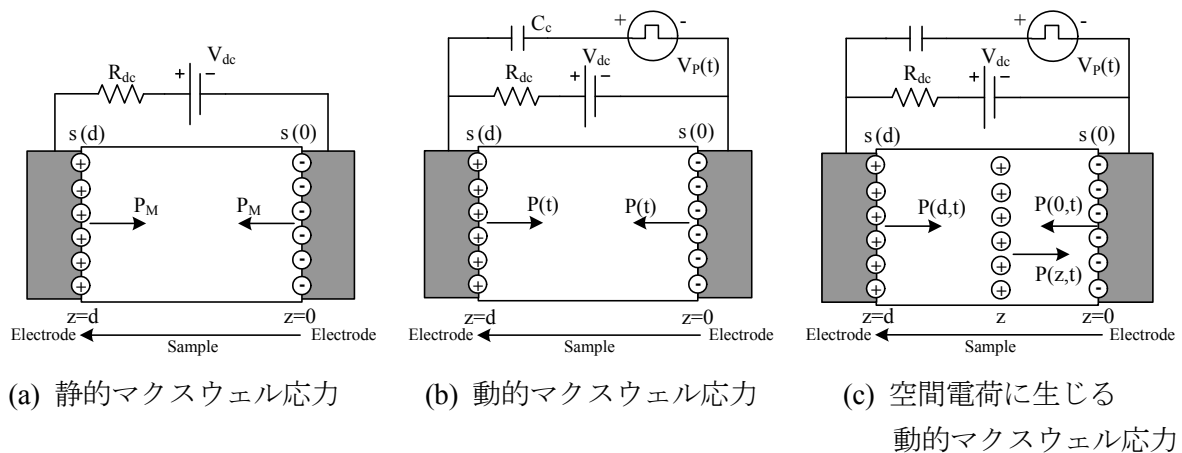


図 2.1 PEA 法の空間電荷分布測定原理の概念図

力が働く。

$$P_M = \frac{1}{2} \varepsilon \left(\frac{V_{dc}}{d} \right)^2 \quad (2.1)$$

この P_M [Pa] は直流電圧印加開始から十分時間が経過した状態では静的な力で圧力波を發しない。この状態で、図 2.1(b) に示すように直流電圧 V_{dc} にパルス電圧 $V_p(t)$ [V] を重疊して印加した場合、パルス電圧印加によるマクスウェル応力 $P(t)$ [Pa] が両電極に誘導された電荷に働く。

$$\begin{aligned} P(t) &= \frac{1}{2} \varepsilon \left(\frac{V_{dc} + V_p(t)}{d} \right)^2 \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon \left(\frac{V_{dc}}{d} \right)^2 + \frac{\varepsilon V_{dc} V_p(t)}{d^2} + \frac{1}{2} \varepsilon \left(\frac{V_p(t)}{d} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.2)$$

(2.2) 式において右辺第 3 項はパルス電圧 $V_p(t)$ によって電極上に誘導していた電荷の動的マクスウェル応力である。PEA 法において、この項は V_{dc} に対して $V_p(t)$ の振幅を十分小さく選ぶことによって無視できる。第 1 項は一定であり、第 2 項に示されたマクスウェル応力によって圧力波(音波)が発生し、その圧力波は試料内を伝搬する。

図 2.1(c) は、試料内に空間電荷が存在し、試料に直流電圧 V_{dc} に重疊して $V_p(t)$ を印加した例を示している。

体積電荷密度 $\rho(z)$ [C/m³]、微小厚さ Δz [m] のシート状電荷 $\rho(z)\Delta z$ [C/m²] の空間電荷が試料内に蓄積し、厚さ方向の位置 $z=0$, $z=d$ [m] の両電極には、以下の(2.3)式で表される電荷密度 $\sigma(0)$ と $\sigma(d)$ [C/m²] の電荷が誘導される。

$$\sigma(0) = -\varepsilon \frac{V_{dc}}{d} - \frac{d-z}{d} \rho(z) \Delta z \quad \sigma(d) = +\varepsilon \frac{V_{dc}}{d} - \frac{z}{d} \rho(z) \Delta z \quad (2.3)$$

この試料にパルス電圧 $V_p(t)$ を印加すると、 $\sigma(0)$ と $\sigma(d)$ および $\rho(z)\Delta z$ にはそれぞれ以下の(2.4)式に示す動的マクスウェル応力が作用し、各位置で圧力波(音波)が発生する。

$$P(0,t) = \sigma(0)E_p(t) \quad , \quad P(d,t) = \sigma(d)E_p(t) \quad , \quad P(z,t) = \rho(z)\Delta z E_p(t) \quad (2.4)$$

なお、(2.4)式の電界 $E_p(t)$ [V/m]はパルス電圧 $V_p(t)$ を厚さ d の試料に印加することによる試料内部に発生するパルス状の電界であり、次の(2.5)式の関係がある。

$$E_p(t) = \frac{V_p(t)}{d} \quad (2.5)$$

以上のように、発生する音波はクーロン力によるものであり、電荷に比例した音波が発生することを表している。したがって、発生した音波を圧電素子で検出することにより、電荷分布が測定可能である。

図 2.2 は、PEA 法において試料内の電荷から発生した圧力波を検出するモデルを示している。簡単のため、電荷分布 $\rho(z)$ のうち微小厚さ Δz のシート状電荷 $\rho(z)\Delta z$ のみが蓄積している試料について述べる。

電極間に試料を挿入し、パルス電圧 $V_p(t)$ を印加すると、電界 $E_p(t)$ により電極表面の電荷 $\sigma(0)$ と $\sigma(d)$ および試料内の電荷の微小領域中の平面電荷 $\rho(z)\Delta z$ で動的マクスウェ

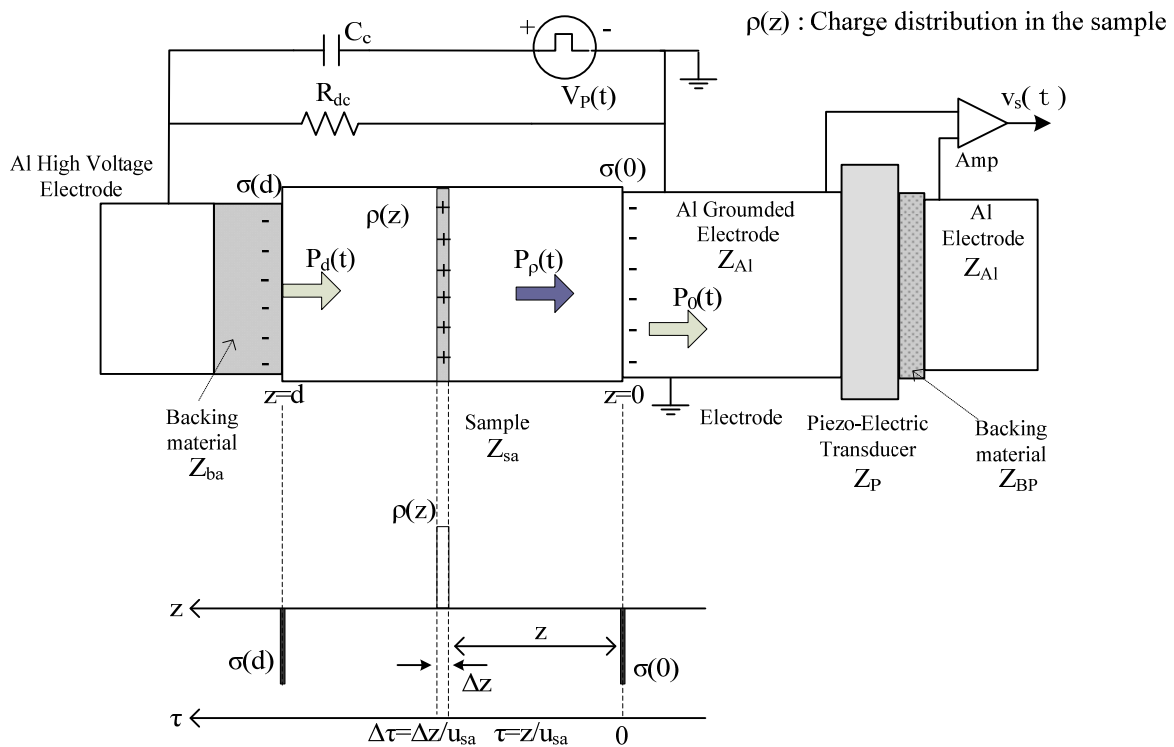


図 2.2 PEA 法における圧力波の発生と伝搬モデル

ル応力 $P_0(t)$, $P_d(t)$, $P_p(t)$ が発生する。これらの応力が試料に作用することにより圧力波が発生する。

このうち、圧電素子方向に伝搬する圧力波 $P(t)$ は、電極(ここではアルミニウム)と試料および電圧印加電極の音響インピーダンスをそれぞれ Z_{Al} , Z_{sa} および Z_{ba} [$\text{Pa} \cdot \text{s/m} = \text{N} \cdot \text{s/m}$], 試料の音速を u_{sa} [m/s]として次のように表される。

$$P(t) = \frac{Z_{Al}}{Z_{sa} + Z_{Al}} \sigma(0) E_P(t) + \frac{1}{2} \frac{2Z_{Al}}{Z_{sa} + Z_{Al}} \rho(z) E_P \left(t - \frac{z}{u_{sa}} \right) \Delta z + \frac{2Z_{Al}}{Z_{Al} + Z_{sa}} \frac{Z_{sa}}{Z_{sa} + Z_{ba}} \sigma(d) E_P \left(t - \frac{d}{u_{sa}} \right) \quad (2.6)$$

2.3 PEA 法におけるインピーダンス整合

図 2.3 に示すように、特性音響インピーダンスが異なる材料 1 および 2 の界面に p_1 の圧力波が材料 1 より到達すると、界面を透過する圧力波 p_2 と反射する圧力波 p_3 に分かれる。

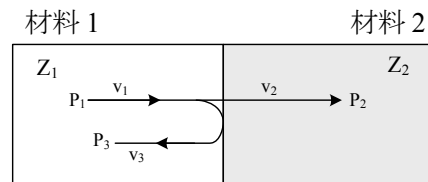


図 2.3 圧力波の界面における反射と透過のモデル

したがって、前記の図 2.2 のような構成で空間電荷分布を測定する場合、圧電素子と接地電極、接地電極と試料の音響インピーダンスの違いにより反射波が発生し、測定誤差を生じる。

また、(2.6)式から明らかなように $Z_{ba} = Z_{sa}$ となる材料を選べば、(2.6)式の右辺の各特性音響インピーダンスに関する係数は等しくなる。つまり、圧電素子—電極間には圧電素子と音響インピーダンスが比較的近い背後電極を、試料—電極間には試料と音響インピーダンスが比較的近い背後電極をそれぞれ挿入する必要がある。

ここで、 $Z_{ba} = Z_{sa}$ であるとし、(2.6)式の第 2 項について試料内に分布しているすべての電荷について考えると、 $\tau = z/u_{sa}$ と置き、 $\rho(z) = \rho(u_{sa}\tau) = \rho'(\tau)$ と表すことにより、センサで検出される音波は次式となる。

$$p(t) = \frac{Z_{Al}}{Z_{sa} + Z_{Al}} \left\{ \sigma(0) E_P(t) + u_{sa} \int_{-\infty}^{\infty} \rho'(\tau) E_P(t - \tau) d\tau + \sigma(d) E_P \left(t - \frac{d}{u_{sa}} \right) \right\} \quad (2.7)$$

2.4 圧電素子による電気信号への変換

図 2.4 に圧電素子に到達した圧力波が圧電素子により電気信号に変換される様子を示す。

圧電素子は厚さ b [m] のフィルム状で、圧電素子中の音速は u_p である。圧力 p が厚み方向に一定に印加された定常状態では、圧電素子の両表面に電荷 $\pm q$ が生じる。変換係数(圧電定数)を h_p とすると、以下の式が成り立つ。

$$q = h_p p \quad (2.8)$$

次に、圧電素子中をパルス状の面圧力波 $P(t)$ が伝搬する場合を考える。 $P(t)$ が時刻 $t=0$ で圧電素子の一端($z=0$)に到達し、 $t = b/u_p$ で他方の端($z=b$)に到達する。時刻 t において、 $z(0 < t < b/u_p)$ における過渡状態のとき、 $P(t)$ が $z=0$ から $z=b$ の間に存在する場合のみ圧電素子に電荷が発生するので、 h_p は位置の関数 $h_p(z)$ として以下の式で表される。

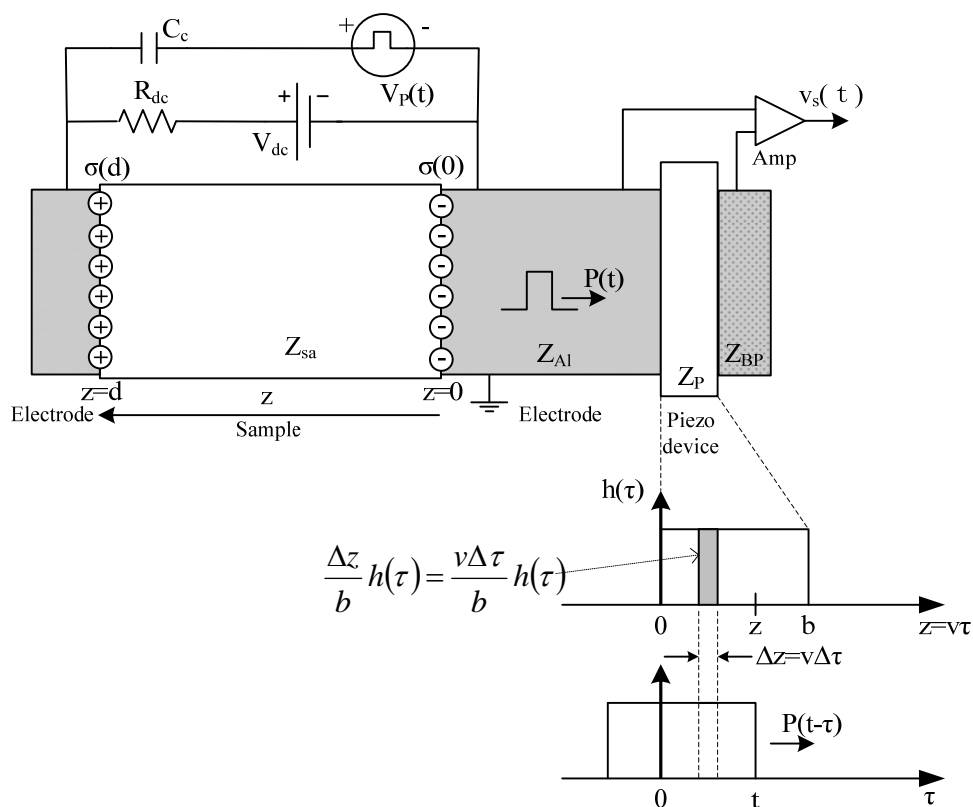


図 2.4 圧電素子による電気信号への変換

$$h_p(z) = \begin{cases} 0 & z < 0 \\ h_p & 0 < z < b \\ 0 & b < z \end{cases} \quad (2.9)$$

圧電素子の微小部分 Δz にだけ圧力 p が加わっているとき, (2.8)式の配分関係から両面に誘起される時刻 t における電荷量 Δq は次式で表される。

$$\Delta q(t) = \frac{\Delta z}{b} h(\tau) \cdot p \left(t - \frac{z}{u_p} \right) \quad (2.10)$$

実際に圧電素子中を伝搬する $P(t)$ は, 図 2.4 のように $\Delta q(t)$ の和として考えられるので, $q(t)$ を積分することによって求められる。したがって位置 z を時間軸 τ に置き換えて, $\tau = z/u_p$ とおき, 圧電素子の透過率も考慮すると, 次のような圧電素子の変換係数 $h(\tau)$ と圧力波 $P(t)$ の畳み込み積分で表される。

$$q(t) = \frac{2Z_p}{Z_{Al} + Z_p} \frac{u_p}{b} \int_{-\infty}^{\infty} h_p(\tau) \cdot p(t - \tau) d\tau \quad (2.11)$$

Z_p は圧電素子の特性音響インピーダンスである。なお, 圧電素子の背後には圧電素子とのインピーダンス整合をとったパッキン材を設けていると仮定しているため, $\tau = b/u_p$ における反射波の影響は考慮していない。

この式は, 外部検出回路を介すことにより $V_s(t)$ の電圧信号として計測される。

2.5 デコンボリューション処理

PEA 法により得られる電気信号は, 電極と試料内で発生・伝搬した圧力波が圧電素子の圧電効果によって電圧に変換された信号である。

この信号は, 装置を構成する素子による圧力波の反射や増幅器等の検出回路の周波数特性によりひずみを持つ。

図 2.5(a)のように直流電圧 V_{dc} を印加しても空間電荷の存在しない試料の空間電荷分布を PEA 法で測定すると試料/界面位置のみの信号が検出され, 電圧波形 $v_{ro}(t)$ が得られる。このとき, 位置 $z=0$ とした下部電極(圧電素子側の電極)と試料界面の誘導

電荷 $\sigma(0)$ はデルタ関数とみなせるので、下部接地電極側の信号 $v_{r0}(t)$ は $\sigma(0)$ と $h(t)$ の畳み込み積分として検出され、周波数領域では以下のようにみなせる。

$$V_r(f) = S(f) \times H(f) \quad (2.12)$$

ここで、 $S(f)$ は下部 (接地) 電極界面の誘導電荷 $\sigma(0)$ をフーリエ変換したもの、 $V_r(f)$ は PEA 装置で得られる電圧波形 $v_{r0}(t)$ をフーリエ変換した関数、 $H(f)$ は PEA 装置のインパルス応答 $h(t)$ をフーリエ変換した関数である。

下部電極界面の誘導電荷 $\sigma(0)$ [C/m^2] は面電荷密度であるが、実際測定される信号はデジタルオシロスコープで離散化されるので、サンプリング時間間隔 τ_s と参照信号用の試料の音速 u_{sa} との積で表される厚さと、一定の波高値をもつパルス状の体積電荷密度分布 $\rho_0(\tau)$ [C/m^3] として観測される。つまり (2.12) 式は次のように表される。

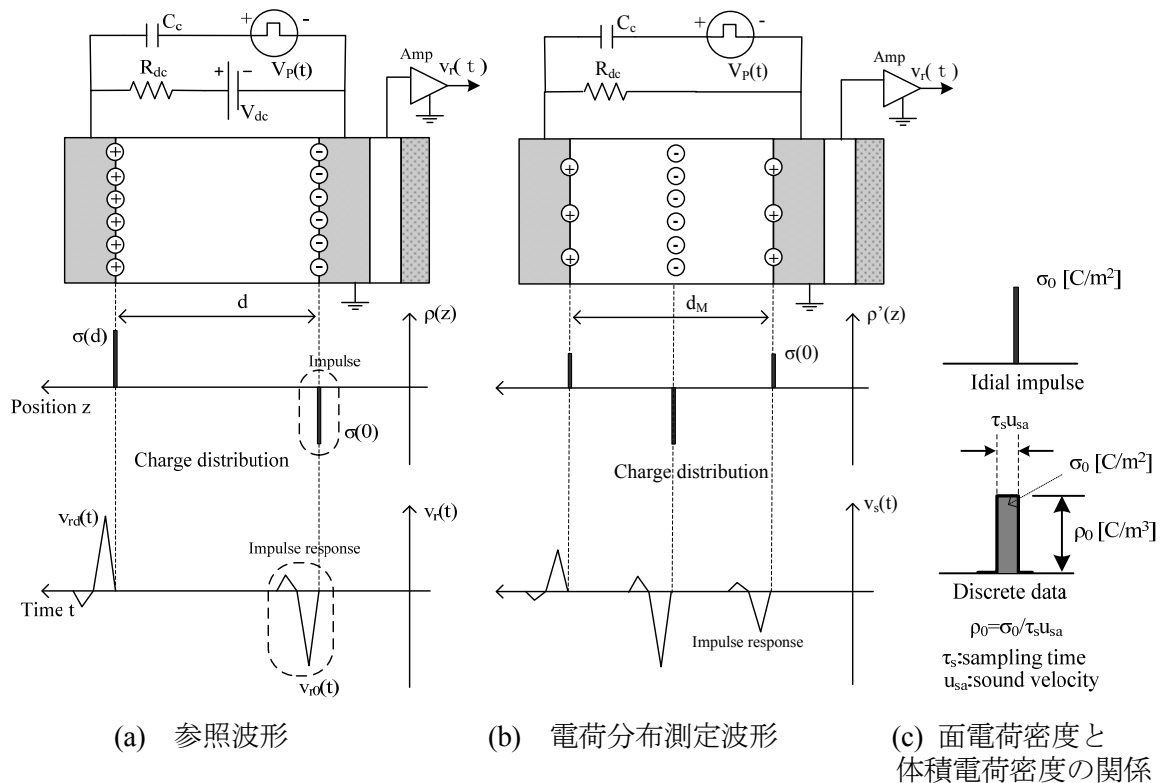


図 2.5 (a) 空間電荷が存在しない試料の界面電荷による信号と
(b) 空間電荷が存在する試料の測定信号の例

$$V_r(f) = R(f) \times H(f) \quad (2.13)$$

ここで、 $R(f)$ は体積電荷密度分布 $\rho_0(\tau)$ をフーリエ変換した周波数領域の関数とする。 $\rho_0(\tau)$ の波形面積は σ_0 と等しくなるはずであり、 $\rho_0(\tau)$ の波高値 ρ_0 は以下のように表される。

$$\rho_0 = \frac{\sigma_0}{\tau_s u_{sa}} \quad (2.14)$$

また、 $\rho_0(\tau)$ の幅となる τ_s は測定波形に対して十分狭く、 $\rho_0(\tau)$ は、周波数領域においては一定値の ρ_0 とみなせる。したがって、 ρ_0 の大きさは印加電圧 V_{dc} 、参照用信号の試料の比誘電率 ϵ_r 、厚さを d とすると周波数に無関係な値として次の式で表される。

$$R(f) = \rho_0 = \sigma_0 \frac{1}{\tau_s u_{sa}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r V_{dc}}{d} \cdot \frac{1}{\tau_s u_{sa}} \quad (2.15)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

次に図 2.4(b)のように内部に層状の空間電荷が存在する場合、 $V_s(t)$ のような信号波形が得られる。 $V_s(t)$ は周波数領域では以下のようなになる。

$$V_s(f) = R'(f) \times H(f) \quad (2.16)$$

$R'(f)$ は空間電荷分布 $\rho'(z)$ をフーリエ変換した周波数領域の関数とし、 $V_s(f)$ は PEA 装置によって得られる電圧波形 $V_s(t)$ をフーリエ変換した周波数領域の関数とする。

(2.13)式と(2.16)式を用いると $R'(f)$ は以下のようなデコンボリューションの式で表される。

$$R'(f) = \frac{V_s(f)}{H(f)} = R(f) \times \frac{V_s(f)}{V_r(f)} \quad (2.17)$$

(2.16) 式に示すように、 $V_s(f)$ は電荷分布の周波数領域の関数 $R'(f)$ に $H(f)$ をかけたものなので、 $V_s(f)$ を $H(f)$ で除することにより、電荷分布の周波数領域の波形 $R'(f)$ が求められ、これを逆フーリエ変換(Inverse First Fourier Transform : IFFT)することにより空間

電荷分布波形 $\rho'(t)$ が得られる。この $\rho'(t)$ の横軸を $z=u_{sa}t$ の関係により変換することで、空間電荷分布 $\rho'(z)$ が得られる。

2.6 測定結果の校正

測定試料にあらかじめ空間電荷が存在している場合や、直流電圧の印加によって空間電荷が発生し、校正用の参照信号を取得することが困難な場合には、他の材料で測定した参照信号でデコンボリューション処理を行う。

参照信号 $v_r(t)$ は電極—試料界面に発生する圧力波を測定したものである。したがって、参照用信号と測定試料の厚さ、音速の違いを考慮して感度を校正する。

測定試料の厚さ、比誘電率、音速をそれぞれ d_M , ϵ_{rM} , u_{saM} 、参照用試料の厚さ、比誘電率、音速をそれぞれ d_R , ϵ_{rR} , u_{sa} とする。試料の厚さが異なると印加パルス電界が変わるので、得られた信号 $V_s(f)$ を d_M/d_R 倍する必要がある。また、音速が異なると離散化された厚さが変化するので $V_s(f)$ を u_{sa}/u_{saM} 倍する必要がある。さらに、参照信号用の試料、測定試料を測定したときに用いたパルス電圧をそれぞれ V_{pR} , V_{pM} とし、パルス電圧の大きさが異なる場合には $V_s(f)$ を V_{pR}/V_{pM} 倍する必要がある。したがって、参照信号用の試料と測定試料が異なる場合には、以下の(2.18)式のようにになる。

$$R(f) = K_{ac} \frac{\epsilon_0 \epsilon_{rR}}{d_R} \cdot V_{dc} \cdot \frac{1}{u_{sa} \Delta t} \frac{u_{sa}}{u_{saM}} \frac{d_M}{d_R} \frac{V_{pR}}{V_{pM}} \quad (2.18)$$

ここで、 K_{ac} は材料の違いによる音響的性質の補正項である。

試料の音響的性質の違いにより圧力波の発生などに違いが生じる。しかし、実際の測定では参照用試料による信号の波形との比がわかれば充分であるから、印加電圧と電荷分布を後述する2階積分して得られる電位が一致するような K_{ac} を実測することによって音響的性質が異なる場合でも校正ができる。さらに、高分子絶縁材料を測定対象とした場合、材料が異なっても K_{ac} による補正は数割程度であり、測定上大きな問題となる可能性は低い。

電界と電位分布はデコンボリューションと校正によって求められた電荷密度の分布

$\rho'(z)$ にポアソンの式を適用することで次のようにを計算することができる。

$$E(z) = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int \rho'(z) dz = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_{rM}} \sum \rho'(z) \cdot u_{saM} \cdot \tau_s \quad (2.19)$$

$$V(z) = -\int E(z) dz = \sum E(z) \cdot u_{saM} \cdot \tau_s \quad (2.20)$$

例として、図 2.6 に厚さ 520 μm のアクリル(PMMA)に直流 4kV を印加して測定した空間電荷分布(a)を示し、ポアソンの式を適用して求めた電界分布(b)および電位分布(c)の結果を示す。誘電率は $\epsilon_{rM} = 2.5$ とした。この結果は、試料 - 電極界面にのみ電荷が誘起され、試料内部に空間電荷は形成されていない。

図 2.6 に示すように電荷分布を 2 階積分することで電位分布が得られる。測定では印加電圧のみが既知の値であるので、得られた空間電荷分布から電位分布を求め、印加電圧と等しくなるように校正を行い、電位分布を微分することで電界分布と空間電荷を求める。

したがって、測定された空間電荷分布は、電位による校正を受けていることになる。

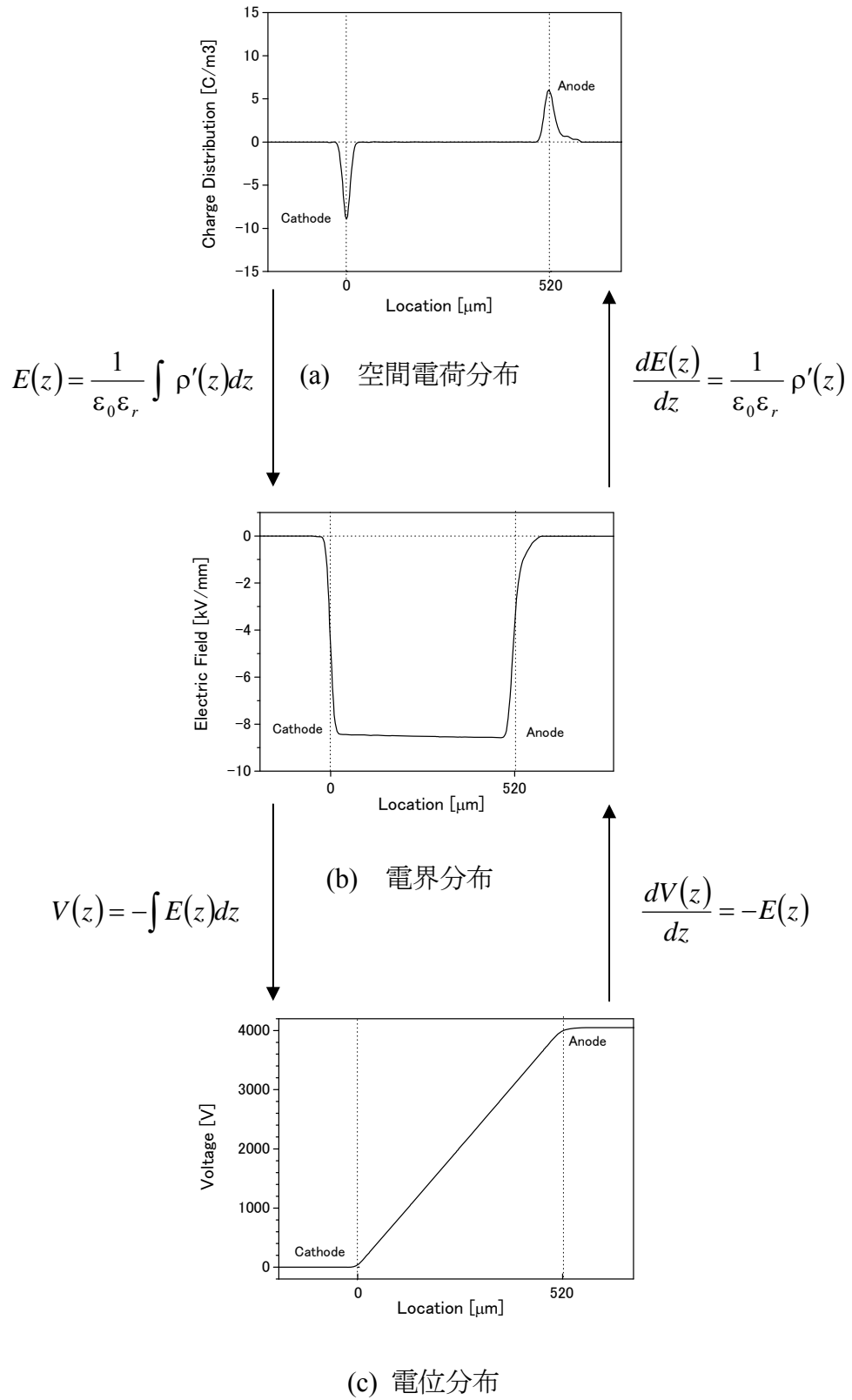


図 2.6 空間電荷分布とポアソンの式を用いて求めた電界，電位分布

2.7 高温用空間電荷測定装置⁽¹²⁾

2.7.1 装置の概要

PEA 法では圧電素子と増幅器が接地電極内部に設置されシールドされている。このため雑音に強く、高電圧印加による部分放電や絶縁破壊が生じてても、接地電極内部の増幅器等の電子回路は破損せず、絶縁破壊までの空間電荷分布測定が可能となる。これまで 150°C を超える温度で測定可能な PEA 装置⁽¹³⁾はなかったが、近年、増幅器の冷却方法などが改善され 250°C までの測定が可能になった。

本研究ではこの装置を利用して、絶縁破壊発生までの PEA 信号と外部回路電流の測定が可能な装置を構成した。装置の概略を図 2.7 に装置の外観を図 2.8 に示す。装置は電極部と増幅部が熱的に分離されている。

電極部は、空間電荷測定における電極と耐熱性のある圧電素子であるニオブ酸リチウム (LiNbO₃) を内部に収納したアルミニウム (Al) 製の接地電極 (下部電極) および上下にスライドし試料を挟む課電電極 (上部電極) から成る。これらは、耐熱構造で 250°C までの測定が可能である。

下部電極と一体化したホットプレート (マーシャルホットプレート, HHP-412, 室温から 400°C, 温度制御精度 ±0.3°C 以内) により電極部を加熱保持することで試料温度を調整する。

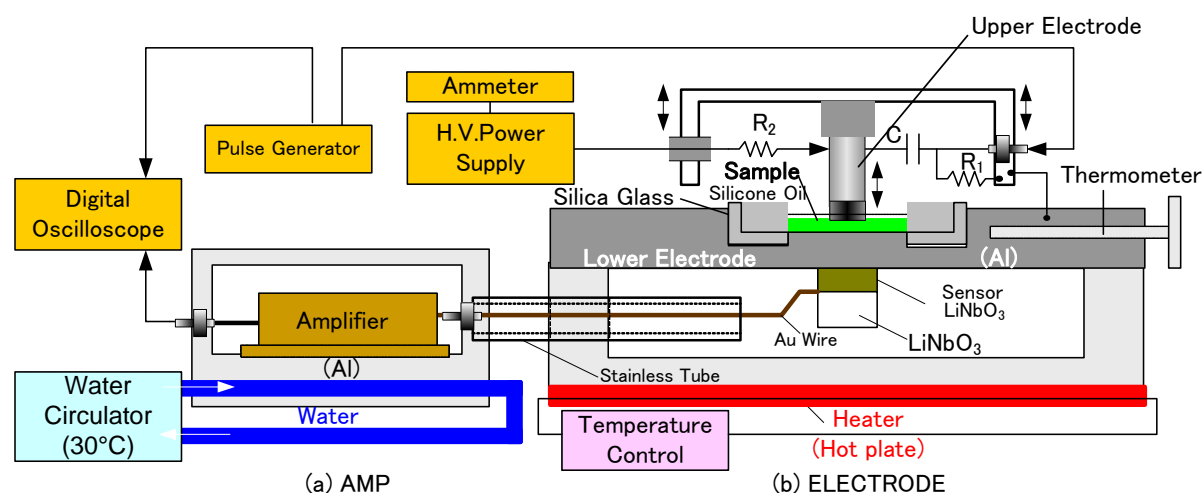
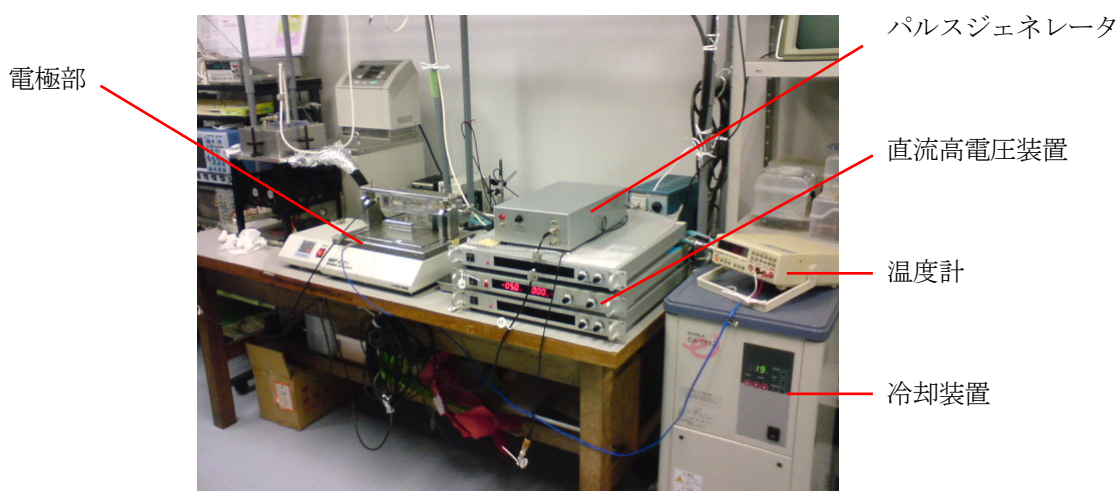


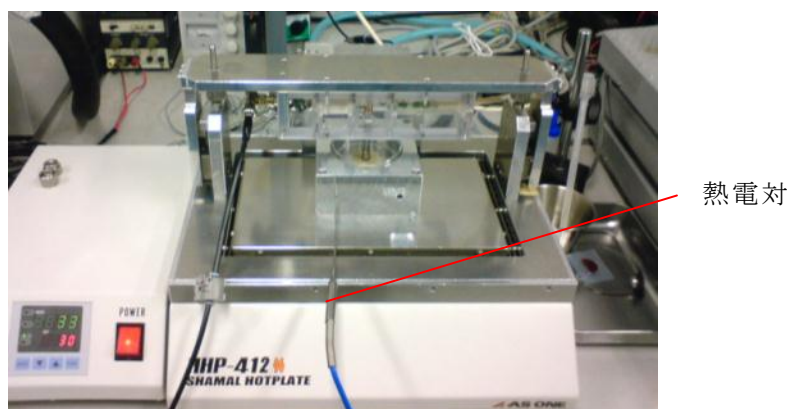
図 2.7 高温用空間電荷測定装置の概略図

増幅部には、圧電素子からの信号(PEA 信号)を増幅するためのアンプや配線がシールドケースに収納されている。シールドケース内部は循環水により 30°C に保持される。圧電素子からアンプへの配線には、高温による酸化等を防ぐために金線を使用し、直径 10mm(内径 8mm)のステンレスパイプを通して行っている。

なお、試料は、高電圧印加時の沿面放電の抑制、試料と電極の密着性および試料温度の均一保持の目的で、耐熱性シリコンオイル(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン : TSF458-100, 300°C まで使用可能)に浸漬された状態で測定される。



(a) 装置全体の写真



(b) 電極部

図 2.8 実験装置

2.7.2 測定方法

2.3 から 2.4 節で述べたように、空間電荷分布測定では、試料の背後電極に音響特性(特性音響インピーダンス)と近いものを組み合わせる必要があるため、課電電極には特性音響インピーダンスが試料と近く、耐熱性に優れた導電性シリコンゴム(厚さ 1 mm, 直径 5 mm, 200 °C まで使用可能)を用いた。

なお、第 4 章で詳しく述べるが、PVC は高温・高電界領域で多大な正電荷が試料内部に蓄積されることが明らかになった。試料内部に蓄積する正電荷は、陽極に対してはホモ電荷(同極性の関係)となるため陽極近傍の電界が低下し、陽極からの PEA 信号は小さくなる。一方、接地電極からの PEA 信号は、試料中での音波の減衰がないため課電電極よりも大きくなる。そのため、PEA 信号が小さくなる陽極を課電電極とすると試料中で音波が減衰し、さらに陽極の信号が小さく不明確になり、試料厚さの測定が難しくなる。以上の理由から負極性の直流高電圧電源(松定プレシジョン, HAR105N50,-50kV,5mA)ものを使用し、課電電極を陰極とした。

測定に使用した電極系は図 2.9 に示すように、陽極および陰極はそれぞれアルミニウム(Al)および導電性シリコンゴムである。

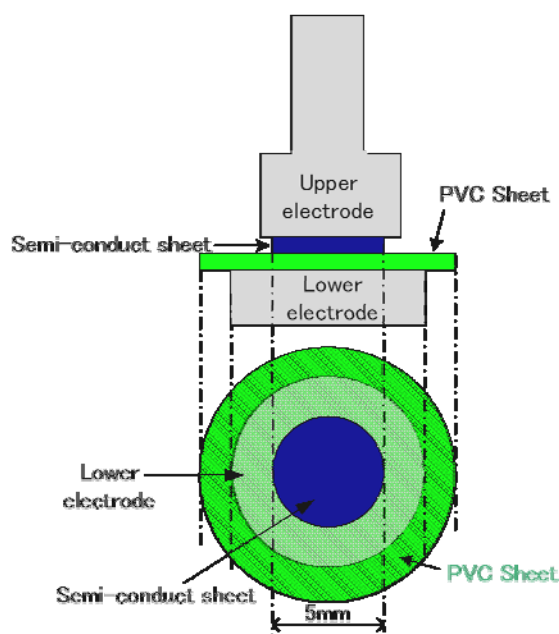


図 2.9 測定時の電極系

印加電圧に重畳するパルス電圧は、自作のパルス発生装置(パルス幅 5ns, パルス高さ 500V, 繰り返し周波数 200Hz)により発生させた。

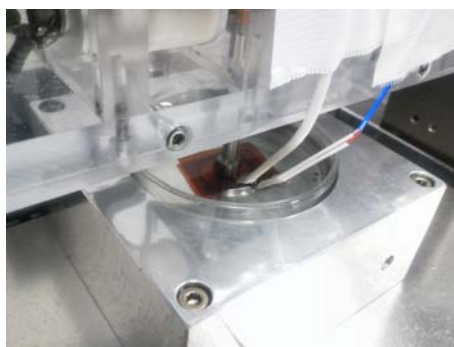
圧電素子からの PEA 信号波形は、増幅器で増幅され、ノイズ除去のために平均化処理機能付きデジタルオシロスコープ(岩通レクロイ, 9374M, 周波数帯域 1 GHz)にて平均処理(1000回)し記録した。記録された信号波形は、接続されたパソコンによりデコンボリューションと温度補正処理^{(5), (13)}を行い、空間電荷分布を求めた。なお、電位の校正は 2.6 節で説明したように、空間電荷分布から求めた上部電極の電位が印加電圧と一致するように行った。この信号処理における参照信号は、試料温度 30°C で厚さ 0.25mm のポリエーテルエーテルケトン (Polyetheretherketone: PEEK) に直流 5.0kV を印加した信号を用い、PVC の比誘電率は 5.0⁽¹⁴⁾とした。

2.7.3 装置の各部の温度と試料温度

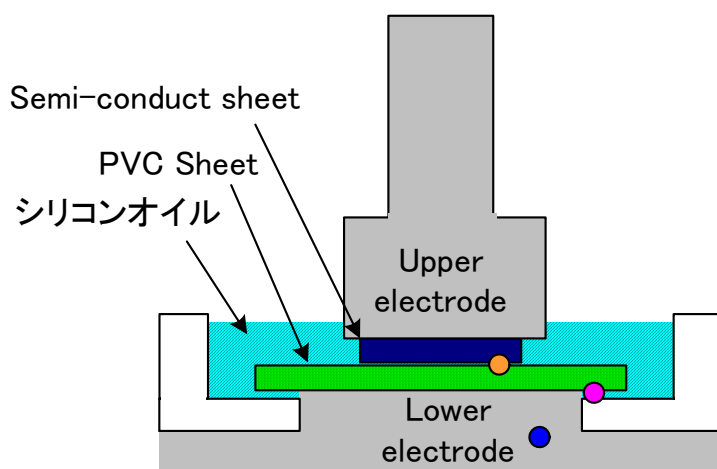
試料の温度は下部電極内に挿入した熱電対により電極内部の温度を計測し、その値を温度の調整・計測に用いている。ただし、電極部は、上部電極で試料を挟み込む形状のため、上部電極側の温度が低下し下部電極側と温度差が生じる。

ホットプレートの設定温度と下部電極および試料の温度の追従性について K 熱電対(直径 0.1mm)を用いて測定した。測定の状況を図 2.10(a)および(b)に、結果を図 2.10(c)に示す。なお、測定箇所は、試料上側では試料と半導電性シートの間、試料の下側では電極付近(シリコンオイル中)である。

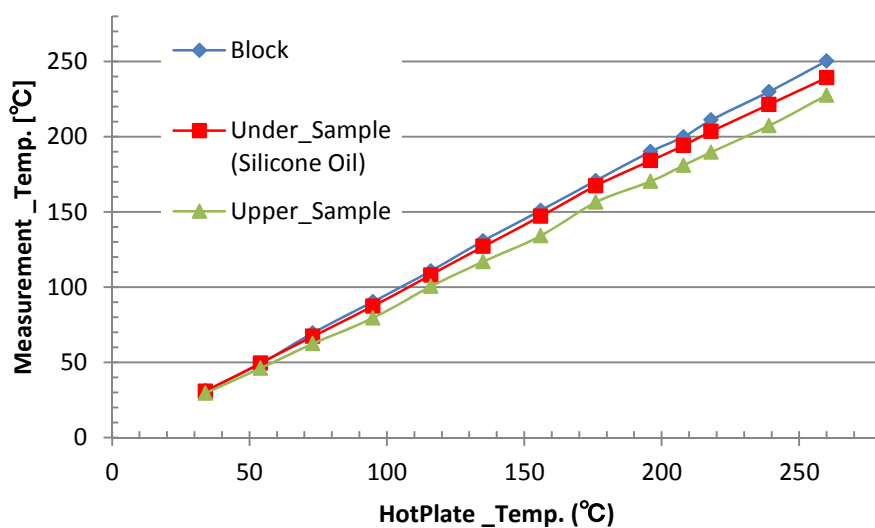
この結果によると、試料の下部電極近傍の温度と下部電極内部の温度との差は 200°C の時に 5°C 程度である。一方、試料の上部電極側では差が大きく、下部電極内部の温度より 20°C 程度小さく(181°C)測定された。試料の下面は下部電極と接触しており、下部電極の温度と等しいと考えられるが、試料の下面と上部電極との間では最大で 20°C 程度の温度差が試料中にある。したがって、試料温度を直接測定することは難しいので下部電極内に挿入した熱電対により下部電極の温度を計測し、シリコンオイルの温度低下分(200°C で 5°C 程度)を見越して、下部電極ブロックの温度を図 2.9(c)に従い、僅かに高めに設定し、浸漬するシリコンオイルを目的の温度に調整して試料温度とした。



(a) 温度測定状況



(b) 温度測定位置



(c) 温度測定結果

図 2.10 電極部の温度追従性の測定

2.7.4 装置の位置分解能

PEA 法による空間電荷分布測定装置の位置分解能は試料と電極界面の信号の半値全幅で与えられる。

125 μm のポリイミドフィルム(東レ-Dupont 製, Kapton, 500H) に直流 1kV(8kV/mm)を印加し, 温度を変化させ測定した空間電荷分布の陽極側のピークを図 2.11 に示す。

この結果から, 陽極側のピーク値の半値全幅は 30 $^{\circ}\text{C}$ で 20 μm , 200 $^{\circ}\text{C}$ では 15 μm と計測され, 本装置の位置分解能は約 20 μm と認められた。

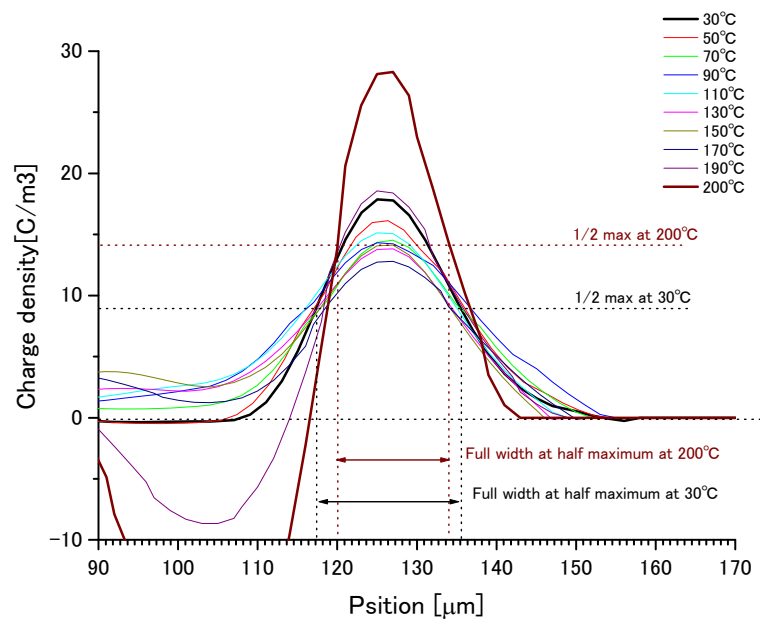


図 2.11 ポリイミドフィルムの陽極側のピークの温度変化

2.7.5 外部回路電流値の測定と検定⁽¹⁵⁾

電流密度を求める際に必要となる外部回路電流は、直流高電圧電源（松定プレシジョン，HAR-5N50,-50kV,5mA）の電流出力モニタ信号から求めた。

電流出力モニタ信号の指示値と実際の外部回路電流の誤差については、課電電極と接地電極間を約 1000M Ω の抵抗で接続し、図 2.12 に示すように電池式の電流計（Advantest，RC6441C）を高電圧印加回路に直列に挿入して外部回路電流を測定し、電流出力モニタ信号の値と比較して確認した。その結果、表 2.1 に示すように、電流出力モニタ信号が数 10nA 以内の誤差で正確に示していることを確認した。

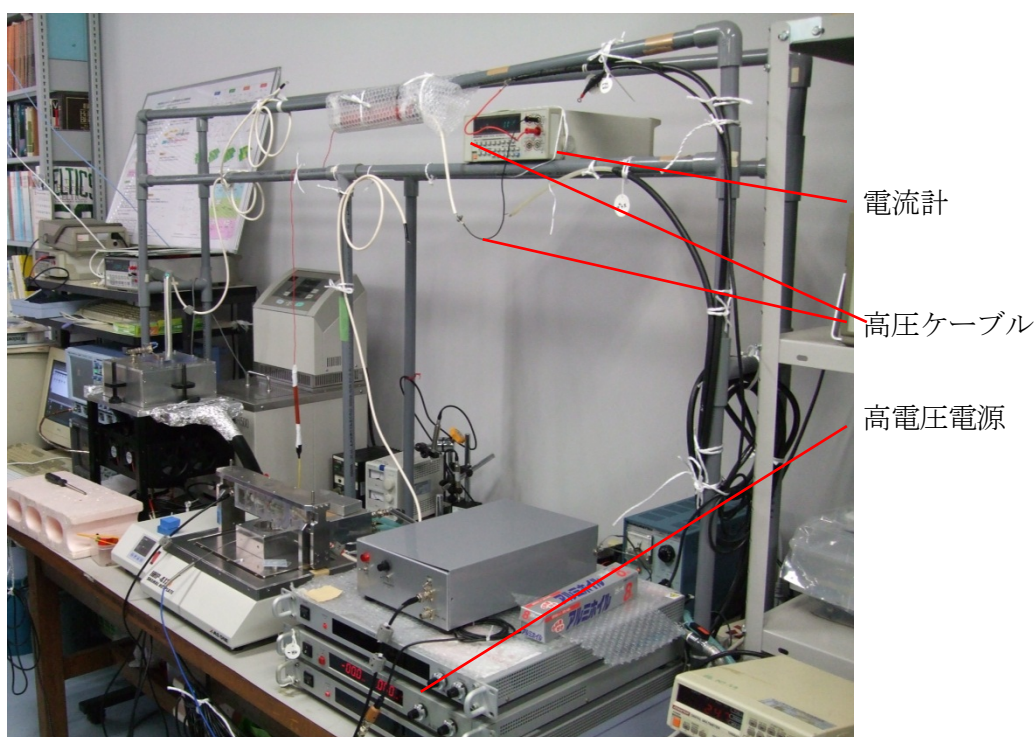


図 2.12 電流値の検定状況

表 2.1 電流計の指示値と電流出力モニタ信号の値

印加電圧	電流計の指示値	高電圧電源の電流出力モニタ信号
1.0kV	820nA	0.00817V
2.0 k V	1683nA	0.01680V

第2章 参考文献

- (1) 櫛部秀文, 前野恭, 高田達雄 : 「パルス静電応力法を用いた誘電体中の蓄積電荷測定」, 電気学会論文誌 A, Vol.106, No.3, pp.118-124(1986).
- (2) T. Takada, T. Maeno and T. Kushibe, “An Electric Stress-Pulse Technique for The Measurement of Charge in Plastic Irradiated by An Electron Beam”, IEEE Trans. Electr. Insul., EI-22, No.4, pp.497-501 (1987).
- (3) T. Maeno, T. Futami, H. Kushibe and T. Takada and C. M. Cooke, “Measurement of Spatial Charge Distribution in Thick Dielectrics using the Pulsed Electroacoustic Method”, IEEE Trans., On EI., Vol.23, No.3, pp.433-439 (1988).
- (4) Y. Li, M. Yasuda and T. Takada, “Pulsed Electroacoustic Method for Measurement of Charge Accumulation in Solid Dielectrics”, IEEE Trans., On EI., Vol.1, No.2, pp.188-195 (1994).
- (5) 前野恭, 福永香, 田中康寛, 高田達雄 : 「高分解能 PEA 空間電荷測定装置における信号処理」, 電気学会論文誌 A, Vol.115, No.5, pp.405-410 (1995).
- (6) T. Maeno and K. Fukunaga, “High-resolution PEA Distribution Measurement Space Charge Density”, IEEE Trans. DEI., Vol.3, No.6, December, pp.754-757 (1996).
- (7) T. Takada, Y. Tanaka, N. Adachi and X. Qin, “Comparison Between the PEA Method and the PWP Method for Space Charge Measurement in Solid Dielectrics”, IEEE Trans. DEI., Vol.5, No.6, pp.944-951 (1998).
- (8) T. Maeno, “Calibration of the Pulsed Electroacoustic Method for Measuring Space Charge Density”, Trans. IEE of Japan., Vol.119-A, No.8/9, pp.1114-1119 (1999).
- (9) 「誘電絶縁材料の空間電荷分布計測と標準化」 電気学会技術報告, No.834, (2001).
- (10) 和田守美穂, 福間眞澄, 長尾雅行, 副井裕, 前野恭 : 「PEA 法における音波の発生と伝搬に関する数値解析モデルの提案」, 電気学会論文誌 A, Vol.123, No.7, pp.693-698 (2003).
- (11) 和田守美穂, 福間眞澄, 長尾雅行, 副井裕, 前野恭 : 「2層誘電体における空間電荷分布測定についての考察」, 電気学会論文誌 A, Vol.123, No.7, pp.699-704 (2003).
- (12) 福間眞澄, 石橋馨, 村上義信, 長尾雅行 : 「高温用高分子絶縁材料の空間電荷と電気伝導特性」, 電気学会研究会資料 誘電・絶縁材料研究会, DEI-09-24, pp.57-61 (2009).
- (13) 石崎誠一, 佐藤秀一, 田中康寛, 深尾正, 高田達雄 : 「温度変化をともなう試料中の空間電荷測定方法の確立」, 電気学会論文誌 A, No.124, Vol.10, pp.902-908 (2004).
- (14) 「理科年表 昭和59年版」 東京天文台, No.57, pp.524-525 (1984).

- (15) 福間眞澄, 和田守美穂, 長尾雅行, 小崎正光, 河野唯道, 前野恭 : 「LDPE フィルムの絶縁破壊発生までの過渡的空間電荷と外部回路電流の同時測定」, 電気学会論文誌 A, Vol.121, No.4, pp.338-344 (2001).

第3章 試料厚さの測定と電気特性の温度変化

3.1 はじめに

PVCは高温領域では軟化するため、電極の重さや印加電界のマクスウェル応力によって試料厚さが増加する。そのため、これまでトラッキングの様な表面電気伝導特性やケーブルの芯線間の抵抗値などを調査した研究は多いが、単位厚さ当たりの絶縁破壊電圧(絶縁破壊の強さ)や抵抗値(抵抗率)について高温領域まで調査した報告は見受けられない。厚さ方向に対する電気伝導特性の調査を行うためには、試料の厚さを計測しながら測定することが必要となる。

試料の厚さを機械式ゲージにより測定することも試みたが、温度上昇により電極部品が熱膨張するため十分な精度で厚さの変化を測定することは難しかった。しかし、PEA法では試料と電極界面の位置情報を得ることができるため、これを利用して試料の厚さを計測することができる。

この章では、2章で説明した高温用空間電荷測定装置(以下PEA装置)により試料の厚さを測定する方法と、得られた試料厚さから算出した単位厚さあたりの電気特性の温度変化について述べる。

一般に使用される配線器具類については、不良個所からの異常発熱が長時間に及び、熱劣化が進行する場合は考えられる。また、1章で説明したように配線用のPVC絶縁材料は熱劣化の時間経過とともに絶縁性能が低下する可能性もある。そこで、この章では、長時間高温に曝された電気配線用のPVCの室温から200°Cまでの電気伝導特性についても考察を行う。

3.2 測定試料

一般的な電気製品のコードに使用されているPVC絶縁材料を試料として用いた。基材(PVC樹脂, 重合度1000, 40~50wt%), 可塑剤(フタル酸ジイソノニル: Diisononyl Phthalate (DINP), 20~30wt%), 充填剤(炭酸カルシウム: CaCO_3 , 20~30wt%)および安定剤(Mg-Al-Zn系混合物, 数wt%)が混合されたPVC絶縁材料を、150°Cで20s

間圧縮成型し、厚さ 0.1~0.2mm のシート状に加工した[図 3.1 (a)]。

また、長時間の異常発熱により熱劣化が進行した場合を想定して、シート状に加工した試料に表 3.1 に示す加熱処理を行うことで 2 種類の熱劣化処理試料を作成した。

加熱処理をしていない PVC(以下、未加熱 PVC)および加熱処理を施した 2 種類の試料の外観を図 3.1 に示す。100°C, 300h (h : hour =3600s) で加熱処理した PVC(以下、100°C 加熱 PVC) [図 3.1 (b)]は若干の収縮が見られるが変色は生じなかった。一方、150°C, 100h で加熱処理した PVC(以下、150°C 加熱 PVC) [図 3.1 (c)]は黒茶色に変色し、全体的に収縮して試料厚さが数%厚くなる変化が観測された。

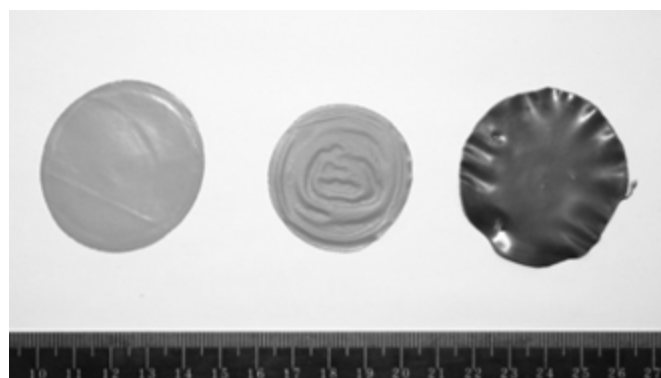


図 3.1 試料の外観

[(a) 未加熱 PVC, (b) 100°C 加熱 PVC, (c) 150°C 加熱 PVC]

表 3.1 測定試料

試料名	加熱処理温度	加熱時間
未加熱 PVC (ノーマル PVC)	-	-
100°C 加熱 PVC	100°C	300 hour
150°C 加熱 PVC	150°C	100 hour

ところで、第1章で述べたように、充填剤に炭酸カルシウムを混合した PVC は熱分解後に吸湿するため、100°C以上の温度で長時間加熱した後、空気中に放置すると、抵抗値が時間経過とともに低下することが確認されている。文献⁽¹⁾の実験では 350 時間後程度まで抵抗値の低下が進んでおり、空気中に一定時間放置し抵抗値の低下を進行・安定化させる必要があると考えられた。そこで、本研究では加熱処理後の試料を約 350 時間空気中に放置し測定に使用した。放置後はチャック付の袋に入れ、その後の時間経過による影響を受けないようにした。

3.3 試料の厚さ測定

3.3.1 音速の測定方法

デジタルオシロスコープに記録された PEA 信号波形から試料厚さを算出するためには試料中の音速が必要となる。そこで、あらかじめ各試料中の音速を高温用空間電荷測定装置(以下 PEA 装置)により測定した。

各温度での PVC の音速は次の2つの実験から求めた。

まず、接地電極(下部電極)と試料界面の PEA 信号上の時間を次のように計測する。

圧電性を有するニオブ酸リチウム板(LiNbO₃ : 幅 10×10mm, 厚さ 1mm)を PEA 装置の下部電極上に設置し、課電電極(上部電極)からパルス電圧(パルス幅 5ns, パルス高さ 50~500 V)のみを印加すると LiNbO₃ 板からは音波が生じる。この音波は下部電極を伝搬してくるので、その PEA 信号波形を計測する。

PEA 装置のホットプレートで試料の温度を変更すると下部電極中の音速が低下するので、図 3.2(a)に示すように下部電極と試料界面の PEA 信号上の位置(時間)が計測される。

次に、図 3.3 に示すように耐熱性で熱膨張率の少ない厚さ 125 μm のポリイミド [(Polyimide ; PI) フィルム東レ-Dupont 製, Kapton, 500H] と試料を PEA 装置の下部電極上に設置する。

音速を測定する試料の周囲に、このポリイミドフィルムを配置し、測定試料よりも大きい LiNbO₃ 板を試料上面に配置し、課電電極で LiNbO₃ 板を加圧し測定試料と

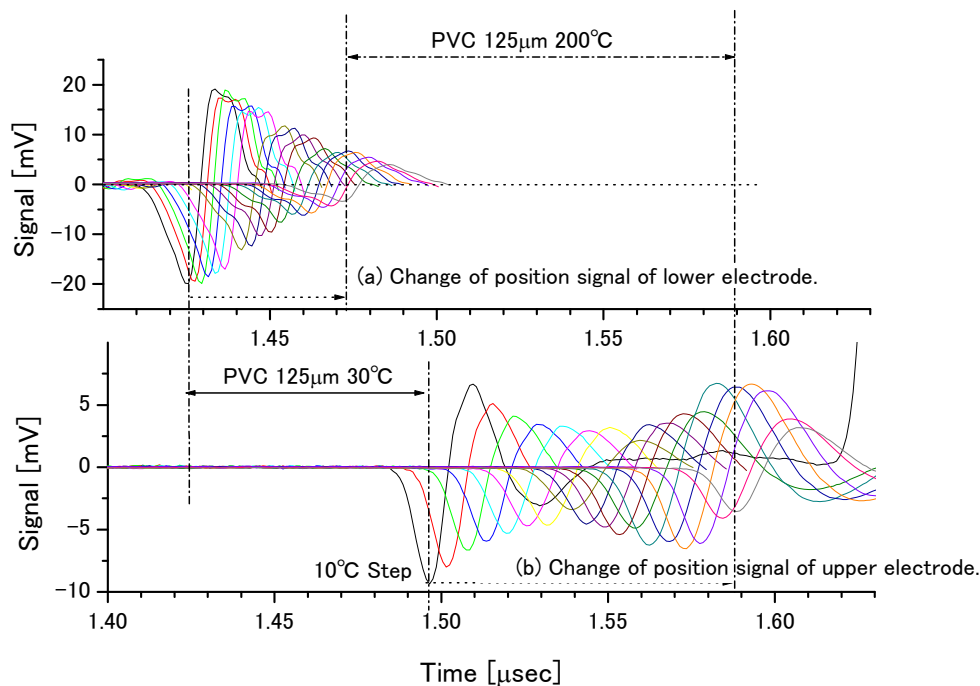


図 3.2 試料と下部電極及び上部電極界面の信号位置の温度変化

LiNbO₃ 板を密着させる。この場合には温度が上昇しても、ポリイミドフィルムにより試料厚さが維持され変形が防がれている。使用したポリイミドフィルムの線膨張係数は 200°C で 27ppm · °C⁻¹ (200°C で 0.6μm の膨張) である⁽²⁾。

この状態で、パルス電圧のみを印加すると、LiNbO₃ 板から発生した音波は、PVC ー下部電極を伝搬してセンサーに到達する。PEA 信号波形を計測すると、試料と LiNbO₃ 板界面の位置(時間)を計測できる[図 3.2(b)]。この位置(時間)は下部電極の温度上昇にともなう音速の低下分も含んでいるので、図 3.2 に示すように、PEA 信号上の下部電極と LiNbO₃ 板との界面、試料と LiNbO₃ 板との界面の時間差を厚さ維持のために設置したポリイミドフィルムの厚さで除することにより試料の音速を測定することができる。

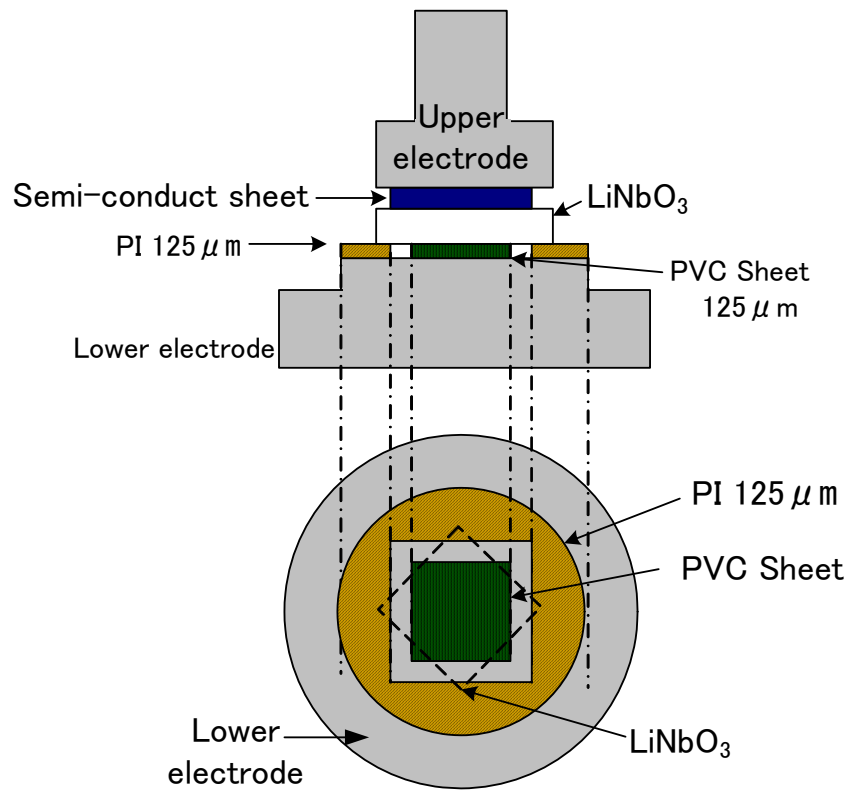


図 3.3 音速計測時の電極系

3.3.2 音速の測定結果

測定した未加熱 PVC の音速の温度依存性を図 3.4 に示す。一般に、材料中を伝わる音速はヤング率を密度で除した値の平方根で表わされ、硬い物質ほど速い。例えば、高分子材料であるポリエチレンテレフタレート (PET) の音速は 2260m/s、接地電極材料であるアルミニウム (Al) の音速は約 6000m/s である⁽³⁾。図の測定結果から、温度上昇に伴い、音速が大きく低下する。これは試料が温度上昇とともに軟化していることを示している。

一方、加熱処理 PVC の音速についても同様に前記の方法で測定した。なお、長時間の加熱処理により、試料厚さが増しているため、音速測定時の試料の変形を防止

するために使用したポリイミドフィルムに代えて、厚さ 155 μm の顕微鏡用のスライドガラスを用いた場合もある。

加熱処理 PVC の音速の温度依存性を図 3.5 に示す。より高温で加熱処理した試料ほど音速が速くなっているのは、試料が加熱処理により硬化したためと考えられる。

絶縁破壊の強さおよび体積抵抗率の測定で必要となる試料厚さは、図 3.4 および図 3.5 に示した各温度での音速を PEA 信号波形から計測した電極間の時間差に乗じて求めている。なお、試料温度が 30 $^{\circ}\text{C}$ の場合において、音速から算出した試料の厚さと機械式シックネスゲージで実際に測定した試料の厚さが等しいことを確認した。

また、第 4 章以降の空間電荷分布を測定する際に必要となる試料の厚さについても同様な方法で求めた。

3.4 測定条件

絶縁破壊が発生するまで電圧を印加し、PEA 信号波形と外部回路電流の測定を行った。

PVC の絶縁破壊電圧は温度によって大きく異なることから、測定を開始する印加電圧は適宜変えて、直流 0.1~1.0 kV から開始した。また、同様の理由により、印加電圧の上昇値も測定温度に応じて変更し、90s で 0.1~1.0kV ずつ上昇するステップ状直流電圧とした。

外部回路電流 $I[\text{A}]$ は、電圧印加後、1 分経過後の値(1 分値)を測定した。電流密度 $I_d[\text{A}/\text{m}^2]$ は、(3.1)式に示すように外部回路電流を課電電極面積 $S(=2.0\times 10^{-5}\text{m}^2$, 直径 5mm) で除して求め、体積抵抗率 $\rho_b[\Omega\text{m}]$ は、(3.2)式に示すように印加電圧 $V_{dc}[\text{V}]$ を測定した電流密度 I_d および試料厚さ $d[\text{m}]$ で除して求めた。また、絶縁破壊の強さ $E_b[\text{V}/\text{mm}]$ は破壊時の印加電圧 $V_b[\text{V}]$ をその時の試料厚さ d で除して求めた。

$$I_d = \frac{I}{S} \quad (3.1)$$

$$\rho_d = R \frac{S}{d} = \frac{V_{dc}}{I} \frac{S}{d} = \frac{V_{dc}}{I_d d} \quad (3.2)$$

$$E_b = \frac{V_b}{d} \quad (3.3)$$

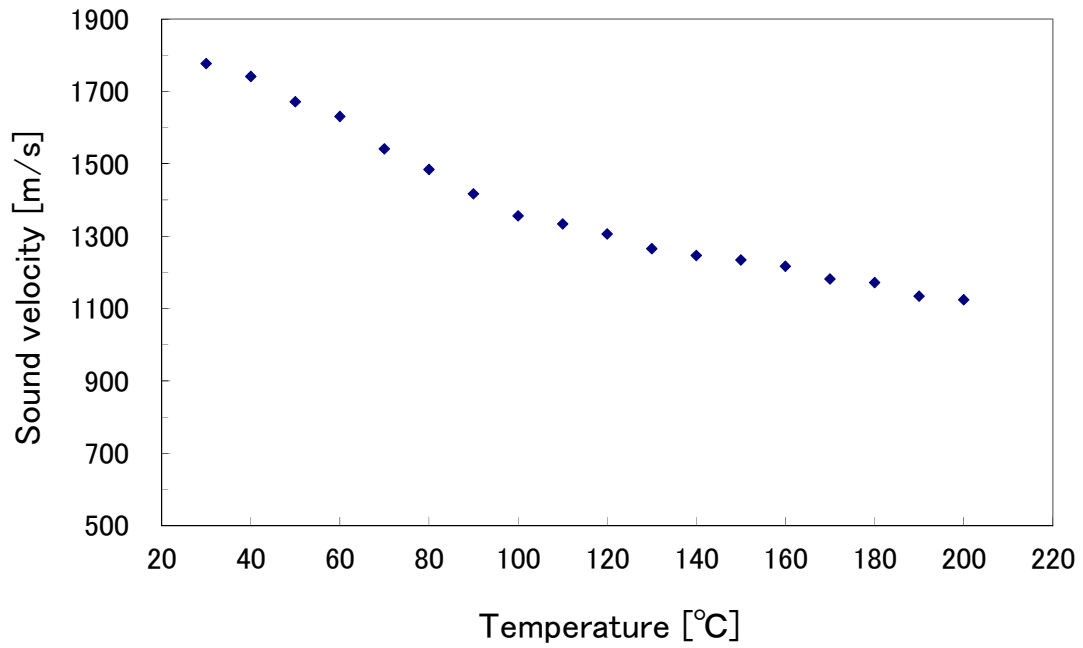


図 3.4 未加熱 PVC における音速の温度変化

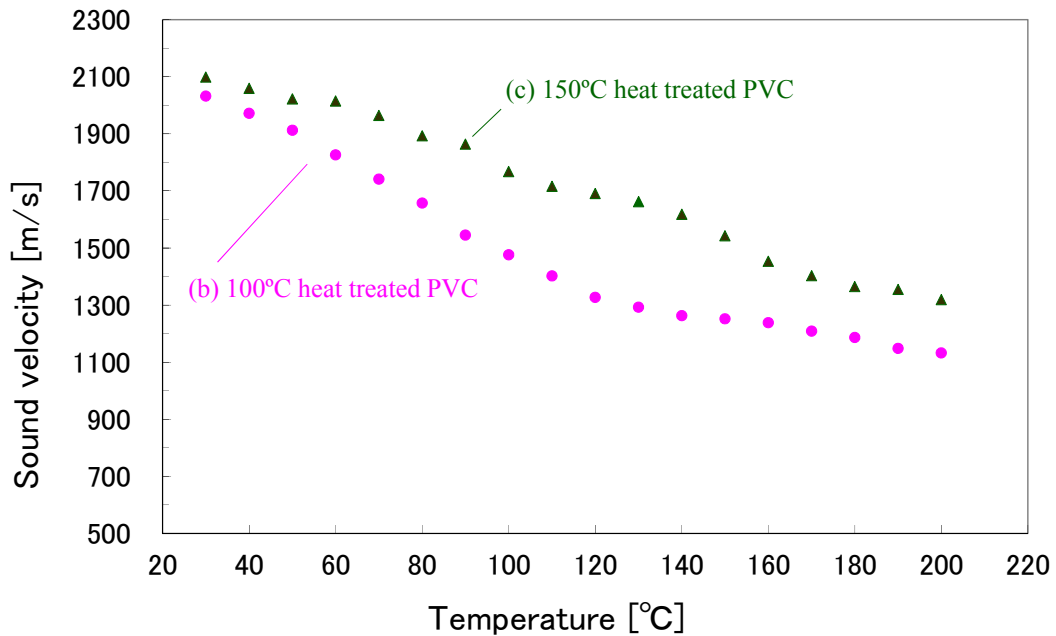


図 3.5 加熱処理した PVC における音速の温度変化
 [(b) 100°C 加熱 PVC, (c) 150°C 加熱 PVC]

3.5 絶縁破壊の強さの温度依存性

表 3.1 に示した各試料の絶縁破壊の強さの温度依存性を以下に示す。

図 3.6 は未加熱 PVC の絶縁破壊の強さの測定結果である。図中の各点は平均値を、縦棒はその標準偏差を表している。

絶縁破壊の強さは温度上昇とともに低下した。室温から 100°C の温度範囲では、室温の約 40%程度まで急激に低下し、100°C 以上で低下は緩やかになり、200°C では室温の約 10%程度まで低下した。なお、温度上昇にともなう絶縁破壊の強さの低下の割合は 90°C から 100°C と 160°C 付近でそれまでの減少傾向と比較して変化する状況が確認された。

一方、加熱処理した PVC の絶縁破壊の強さの温度依存性を図 3.7 に示す。

100°C 加熱 PVC [図 3.7(b)] は未加熱 PVC と同様な傾向を示し、温度上昇とともに低下した。30°C から 90°C では未加熱 PVC より幾分低い値となったが、100°C 以上ではその値は大きく変わらない。

一方、150°C 加熱 PVC [図 3.7(c)] は 30°C から 120°C で大きく低下しており、90°C 付近にかけて一旦上昇し、ピークを持つ特徴的な温度依存性を示した。なお、170°C 以上では、100°C 加熱 PVC および未加熱 PVC よりもやや高めの絶縁破壊の強さを示した。

以上の絶縁破壊の強さについての考察は他の測定結果と合わせて行う。なお、これらの変化は、絶縁破壊過程の変化と関係があると考えられる。

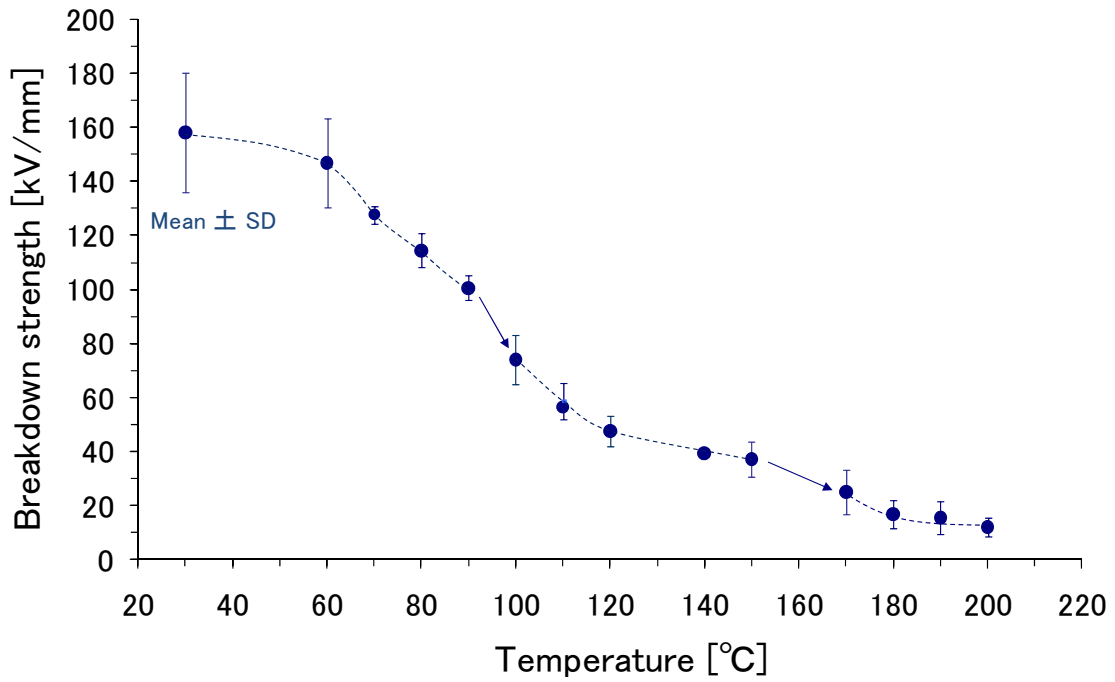


図 3.6 未加熱 PVC の絶縁破壊の強さの温度変化

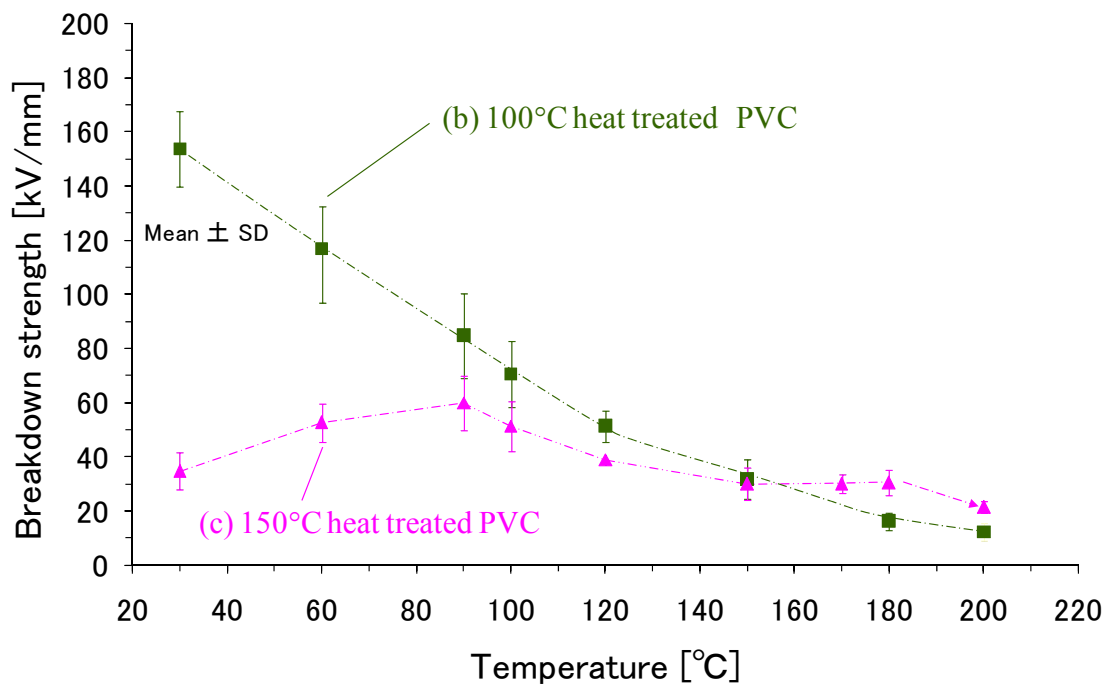


図 3.7 加熱処理した PVC の絶縁破壊の強さの温度変化
 [(b) 100°C 加熱 PVC, (c) 150°C 加熱 PVC]

3.6 低電界での体積抵抗率

印加電圧が0.5~2.0 kVの場合を低電界として外部回路電流の1分値から体積抵抗率を求めた。ただし、未加熱 PVC の 30 °C のみ 2.0 kV, 170 °C 以上で破壊電圧が 2.0 kV 程度の測定の場合、0.5~1.0 kV 印加時の値(絶縁破壊電圧の半分以下)を採用し、その他の場合では全て 1.0 kV 印加時の値を採用した。

未加熱 PVC の体積抵抗率の温度変化を図 3.8 に示す。温度上昇とともに低下し、室温で $10^{10}\Omega\text{m}$ 台にあった体積抵抗率は 200°C で $10^7\Omega\text{m}$ 台まで低下した。

一方、加熱処理した PVC の体積抵抗率の温度依存性を図 3.9 に示す。100°C 加熱 PVC[図 3.9(b)]は未加熱 PVC との差違は小さく、全ての温度領域で同等の傾向を示した。低電界における体積抵抗率には熱劣化の影響は現れない。

一方、150°C 加熱 PVC[図 3.9(c)]の体積抵抗率も温度上昇とともに低下するが、全ての温度領域で他の 2 つの試料に比べて低い値であり、200°C では $10^6\Omega\text{m}$ 台にまで低下した。熱劣化の影響が体積抵抗率に現れた結果である。

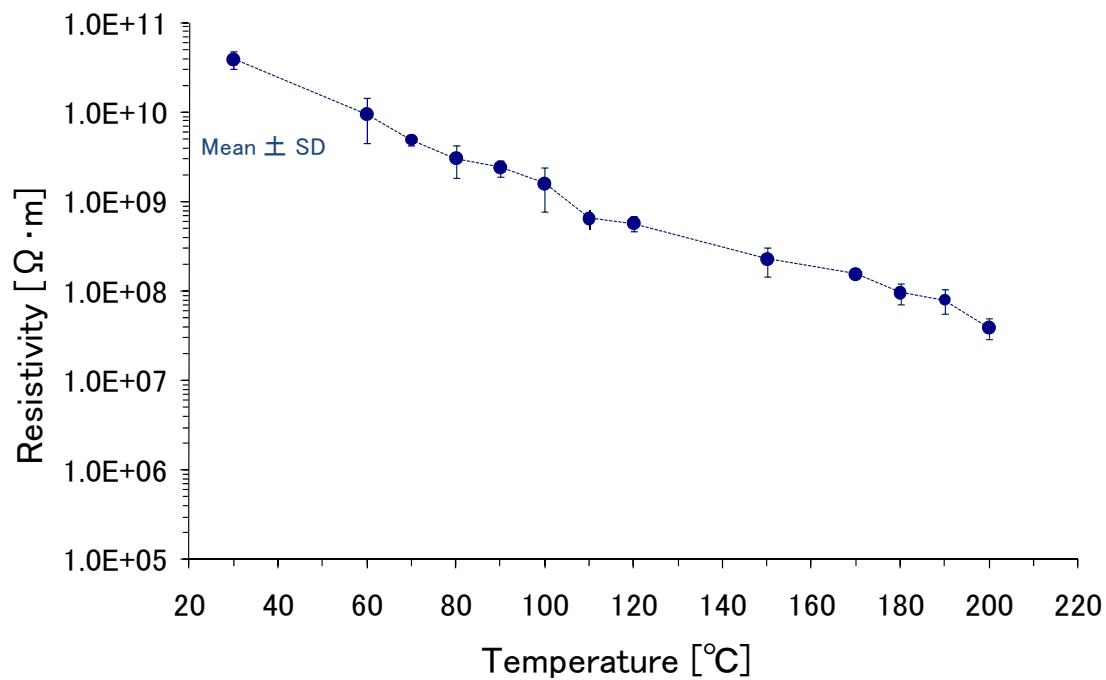


図 3.8 未加熱 PVC の抵抗率の温度変化

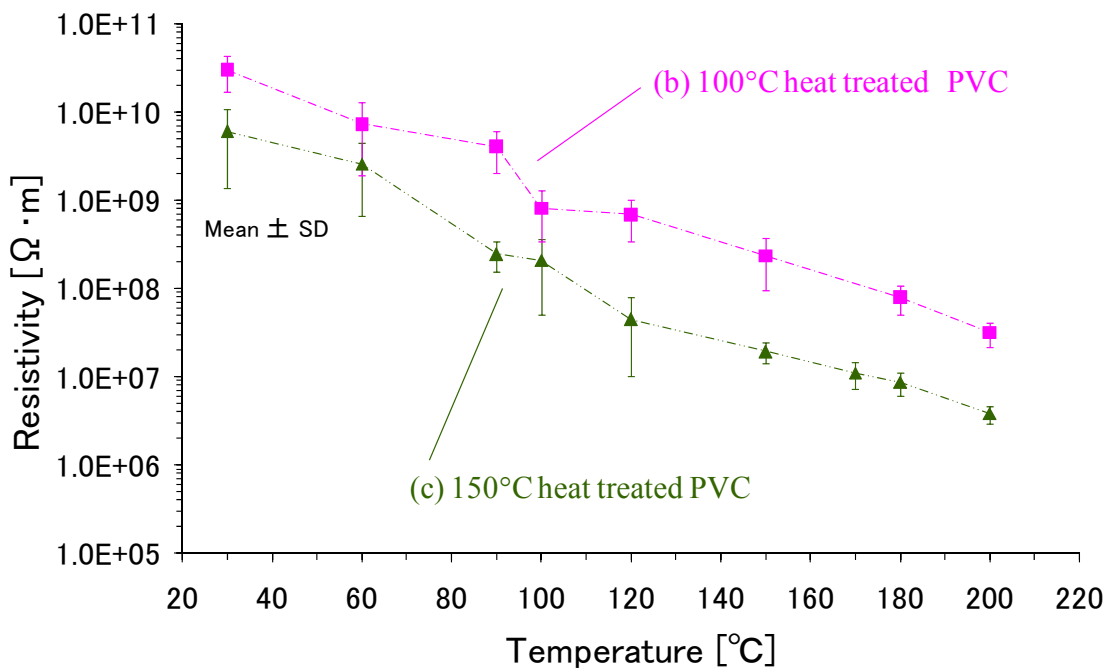


図 3.9 加熱処理した PVC の抵抗率の温度変化

[(b) 100°C 加熱 PVC, (c) 150°C 加熱 PVC]

3.7 150°C加熱 PVC の絶縁破壊直前の体積抵抗率

150°C 加熱 PVC の絶縁破壊の強さは、3.5 節で述べたように 90°C 付近でピークを持ち、未加熱 PVC や 100°C 加熱 PVC と異なる特徴的な温度依存性を示した [図 3.7(c)]。しかし、低電界での体積抵抗率は温度上昇とともに低下し、他の 2 種類の試料と同様の傾向を示した [図 3.9(c)]。この特徴的な温度依存性を考察するために、150°C 加熱 PVC の絶縁破壊直前の体積抵抗率を求めた。その結果と前述の低電界の体積抵抗率の平均値の比較を図 3.10 に示す。

これによると、絶縁破壊時の体積抵抗率 [図 3.10(c₂)] は、絶縁破壊の強さと同様に 90°C 付近で最大となる温度依存性を示すことがわかった。したがって、150°C 加熱 PVC は、90°C 以下の温度では絶縁破壊直前の電界で急激に体積抵抗率が低下する (導電率が上昇する) 電気伝導特性を有し、絶縁破壊現象と強く関係していると考えられる。

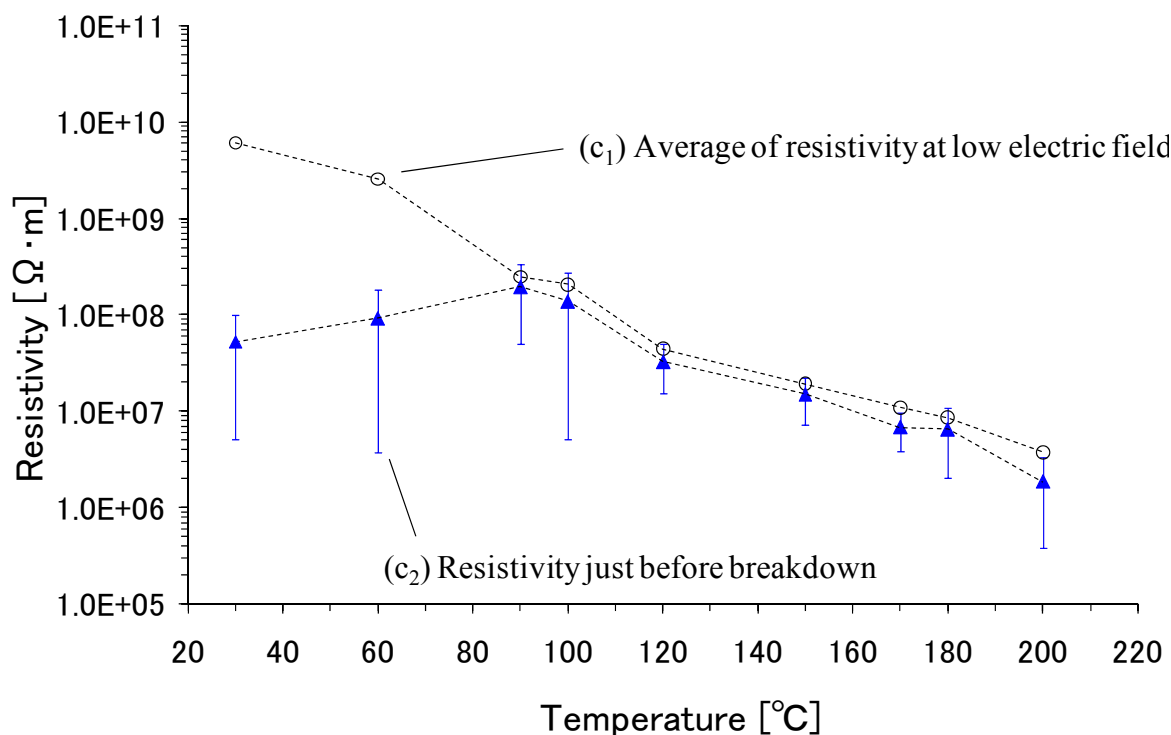


図 3.10 150°C 加熱 PVC の体積抵抗率の温度変化
[(c₁) 低電界時の平均値 (c₂) 絶縁破壊直前の抵抗率]

3.8 絶縁破壊直前の電流密度と絶縁破壊の強さ

次に、絶縁破壊の強さに対する絶縁破壊直前の電流密度を各温度でプロットした結果を図 3.11 に示す。

未加熱 PVC[図 3.11(a)]では 60°C から 180°C で温度が変化しても縦軸の値に大きな変化がなく、ほぼ同じレベルの電流密度に達すると絶縁破壊に至ることがわかる。この傾向は 100°C 加熱 PVC[図 3.11(b)]でも同様であり、60°C から 180°C で絶縁破壊直前の電流密度はほぼ一定となっている。これらの 2 種類の試料では、200°C になると絶縁破壊直前の電流密度は急激に上昇する。

一方、150°C 加熱 PVC[図 3.11(c)]では、120°C 以下では絶縁破壊直前の電流密度が他の 2 種類の試料よりも高いが、絶縁破壊の強さが変化してもほぼ一定値であり、他の試料と同様に、一定の電流密度で絶縁破壊に至る傾向を示した。しかし、この試料では 180°C から急激に絶縁破壊直前の電流密度が上昇し、電流密度が上昇する温度が

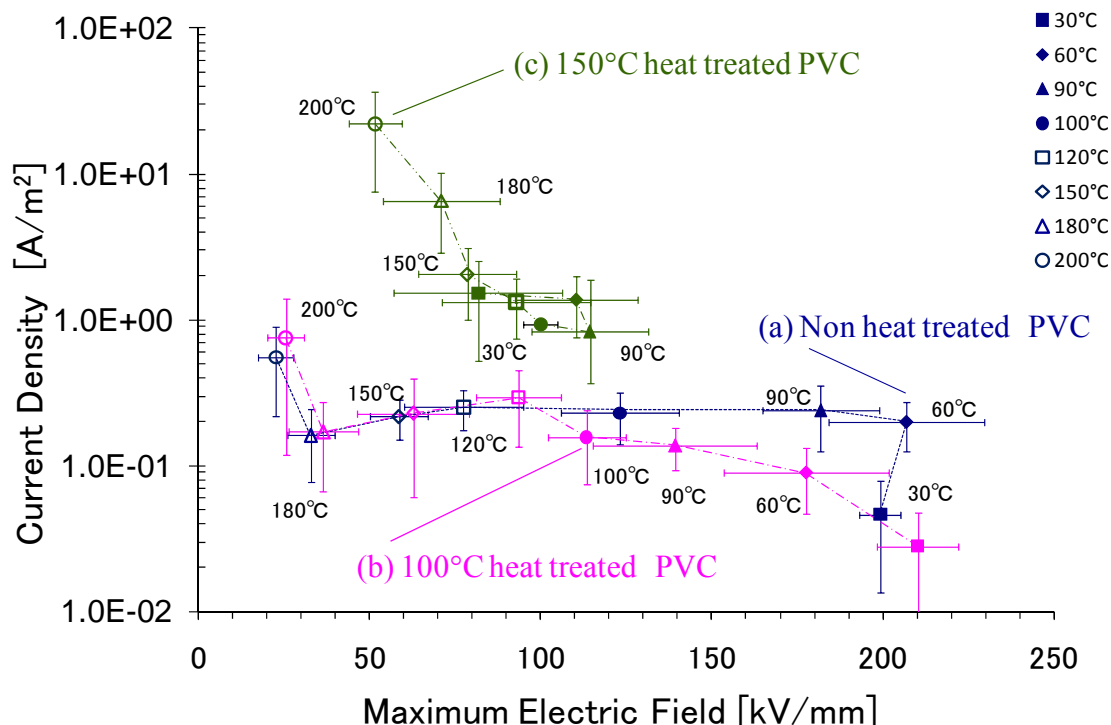


図 3.11 絶縁破壊の強さと絶縁破壊直前の伝導電流密度の関係

[(a) 未加熱 PVC, (b) 100°C 加熱 PVC, (c) 150°C 加熱 PVC]

他の2種類の試料より低下した。

以上の実験結果から、絶縁破壊の強さと絶縁破壊直前の電気伝導特性において、未加熱PVCおよび100°C加熱PVCの特性の差違は小さいが、150°C加熱PVCの特性は、他の試料と大きく異なることがわかる。

3.9 示差走査熱量測定

未加熱PVCでは、90°Cから100°Cおよび160°C付近で絶縁破壊の強さの低下の傾き、つまり温度上昇に対する低下の割合が大きくなった(図3.6)。この絶縁破壊の強さの温度変化とPVCの機械(熱)的特性との関係を調査するため、未加熱PVCについて、示差走査熱量測定装置(SII ナノテクノロジー株式会社製、EXSTAR DSC6200、以下DSC)を用いてDSC測定を行った。なお、測定条件はJIS K 7121「プラスチックの転移温度測定方法」に従い、昇温速度10/min、ガス流量20ml/min、試料重量は7.4mgである。測定は2度行い、再現性を確認した。

測定結果を図3.12に示す。熱流量の温度変化には明確にガラス転移や溶融を判断できるようなピークや変化は確認できなかった。PVCは可塑剤の混合割合が増えると、ガラス転位や溶融に由来するピークがブロードになることが知られている。本研究に使用した試料には20~30%の可塑剤が混合されており、ピークのブロード化が生じた結果と考えられる。

しかし、熱流量の温度に対する負の傾きが100°C付近でやや低下し、160°C付近で傾きがさらに緩やかになるなどの変化が確認でき、これらの温度で試料の機械(熱)的特性の変化が推測された。これら熱流量の温度に対する傾きが変化する温度は、(図3.6)に示した未加熱処理PVCの絶縁破壊の強さの低下の割合が変化する温度に対応している。

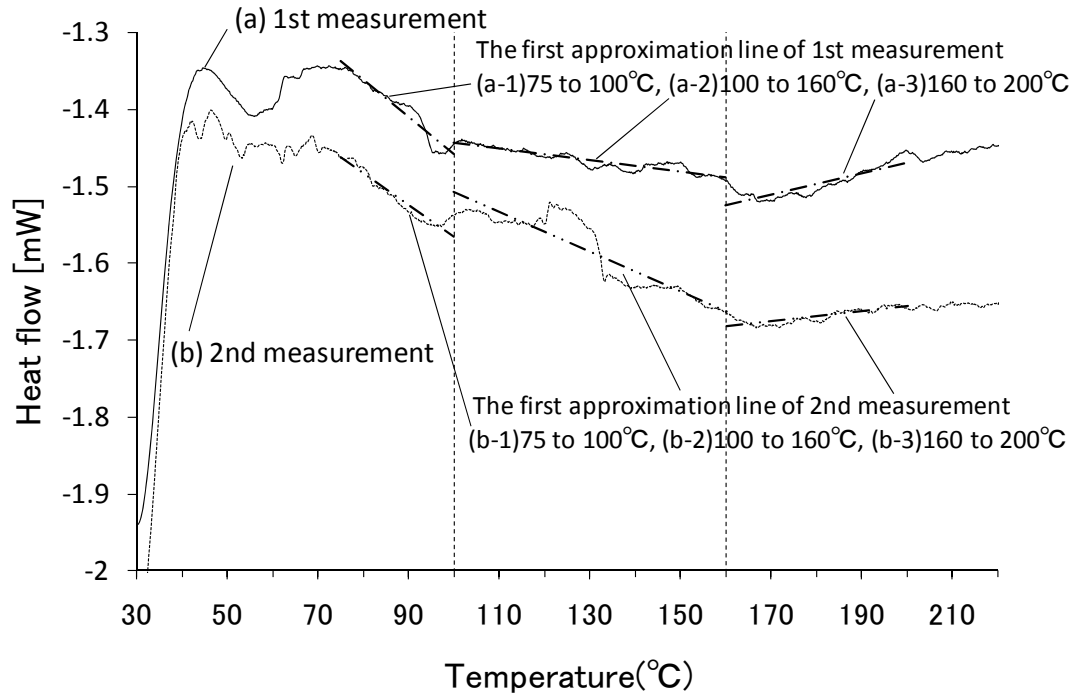


図 3.12 未加熱 PVC の DSC 曲線

[(a) 測定 1 回目, (b) 測定 2 回目,

(a-1,a-2,a-3) 測定 1 回目の 1 次近似直線, (b-1,b-2,b-3) 測定 2 回目の 1 次近似直線]

3.10 考察

本章で測定した 3 種類の試料の絶縁破壊過程について、図 3.11 に示した絶縁破壊の強さと絶縁破壊直前の電流密度から考察する。

未加熱 PVC および 100°C 加熱 PVC では 60°C から 180°C における絶縁破壊直前の電流密度はほぼ一定となっている。一方、150°C 加熱 PVC は 120°C 以下において、他の 2 種類の試料よりも絶縁破壊直前の電流密度は高いが、ほぼ一定の値である。

これらの 3 種類の試料の絶縁破壊直前の電流密度の値は異なるが、絶縁破壊の強さが変化しても、絶縁破壊直前では一定の電流密度となることを示す。つまり、いずれの試料でも試料中の電流密度が一定のレベルに達した時点から温度上昇が加速され、第 1 章で説明したような電流依存型の熱的破壊が生じると考えられる。

熱的破壊過程は伝導電流の増加に加えて熱に対する機械的強度にも関係すると考えられる。

150°C での加熱処理は体積抵抗率も低下させるが、一方で、硬化等の機械(熱)的強度を上昇させると考えると、同じ温度条件で他の試料よりも絶縁破壊直前においてより高い電流密度に達することが説明できる。図 3.4, 3.5 に示した音速の測定結果から、より高温で加熱処理した試料ほど音速が速く、加熱処理により硬化することが裏付けられており、150°C で加熱処理した PVC は機械的強度が高いことが考えられる。

なお、いずれの試料も温度上昇に伴い、音速は大きく低下しており、温度上昇により軟化することを示している。未加熱 PVC の DSC の測定結果 (図 3.12) および音速の温度変化(図 3.4)において、傾きが変化する 2 つの温度(90°C から 100°C と 160°C から 180°C)は、絶縁破壊の強さの傾きが変化する 2 つの温度(90°C と 160°C)に対応している。これらも、熱的破壊過程は機械(熱)的強度の変化と関係があることを裏付ける結果である。

さらに、各試料の絶縁破壊の強さおよび体積抵抗率の温度依存性は熱的破壊過程から次のように説明できる。

未加熱 PVC と 100°C 加熱 PVC では、温度上昇とともに絶縁破壊の強さおよび体積抵抗率が低下した (図 3.6 - 9)。温度上昇は試料を軟化 [機械(熱)的強度を低下] させるとともに、第 1 章で述べたように、試料内を移動するキャリア密度もしくはその移動度を高め伝導電流の増加を招くと考えられる⁽⁴⁾。伝導電流の増加は熱的破壊の原因でもあるジュール熱の発生量も増加させる。この、機械(熱)的強度の低下と伝導電流の増加は、絶縁破壊近くの電界において試料の温度上昇を加速し、絶縁破壊の強さを低下させたと考えられる。また、180°C 以上からの電流密度の急上昇は、融点を超えて物質の状態が変化(固体から流動状態へ移行)しつつあるため、キャリアがより移動しやすくなり、軟化による機械的強度の低下にも拘わらず、電流密度が上昇したものと推定される。

150°C 加熱 PVC は 180°C から絶縁破壊直前の電流密度が急激に上昇している [図 3.11(c)]。測定は、200°C まで行うので、150°C 加熱 PVC にも加熱処理温度を超える熱を再び試料に加えることになる。このため、150°C 加熱 PVC は、元々の加熱処理によって生じていた高い導電性に加えて、温度上昇によって高められたキャリア密度やその高い移動度によって、電流密度がさらに上昇するものと考えられる。

最後に、150°C で加熱処理した PVC の絶縁破壊の強さが 90°C 付近で最大となり、他の試料と比較して低温領域での低下が顕著で特徴的な温度依存性を示し[図3.7(c)], 絶縁破壊の強さと同様に 90°C 以下の低温で絶縁破壊直前に急激な体積抵抗率の低下が観測された(図 3.10) 結果についての考察を以下に示す。

90°C 以上の温度領域の特性は、他の 2 種類の試料と同様であるので前述の熱的破壊が起こっているものと考えられる。90°C 以下の温度領域で絶縁破壊の強さが低下することについては次のように考えられる。

図 3.10 に示す絶縁破壊直前の体積抵抗率の変化から、90°C 以下では絶縁破壊直前に急激に電流密度が上昇した。この要因として試料中に含まれる水分による影響が考えられる。

PVC は 120°C から 160°C に長時間加熱されると、第 1 章で説明したような脱塩化水素反応が生じる。発生した HCl は絶縁材料の充填剤として使用される炭酸カルシウムと反応して吸湿性の高い塩化カルシウムを生成する。材料中の塩化カルシウムは空気中の水分を吸湿し、試料の抵抗値を下げる^{(1), (5)-(6)}。

実験結果は、150°C 加熱 PVC は低電界で未加熱 PVC と同程度の体積抵抗率を維持しているが、絶縁破壊直前で体積抵抗率の急激な低下を示すことから、試料中の水分は高電界で体積抵抗率を低下させると考えられる。本実験では試料中の水分量の測定はしてはいない。しかし、100°C 以上になった PEA 装置の電極に試料を設置する場合、シリコンオイル中に試料が挿入されると 150°C 加熱 PVC のみ気泡発生が観察され、水分が試料中に含まれている可能性が考えられた。

以上の理由から、150°C 加熱 PVC 中の水分が蒸発で失われる 90°C 付近で絶縁破壊の強さと絶縁破壊直前の体積抵抗率が最大となり、長時間の加熱処理により硬化した試料が再度軟化する高温領域まで絶縁破壊の強さが低下しなかったものと推定される。

3.11 まとめ

この章では、一般的な電気配線類に使用される PVC 絶縁材料について、150°C を超える異常発熱による熱劣化が体積電気伝導と絶縁破壊特性に及ぼす影響を調べた。

PVC 絶縁材料に加熱処理を行うことで熱劣化を模擬した2種類の試料を作成した。100°C と 150°C で長時間加熱処理した試料について、室温から 200°C までの高温領域で絶縁破壊の強さおよび体積抵抗率の温度依存性を測定した。その結果、以下の所見が得られた。

- (1) 100°C で 300 時間加熱処理した PVC は加熱処理していない PVC と比較して絶縁破壊の強さや体積抵抗率の大きな低下は確認されず、同様に温度上昇とともに絶縁性能が低下した。
- (2) 150°C で 100 時間加熱処理した PVC の電気伝導と絶縁破壊特性は他の試料と大きく異なる温度依存性を示した。特に絶縁破壊の強さは、室温から 90°C 以下の温度領域で大きく低下した。この絶縁破壊の強さの低下の要因として、150°C での加熱処理が PVC の熱分解を引き起こしていることが考えられた。熱分解は結果的に絶縁破壊直前の電界で体積抵抗率を低下(導電率を上昇)させ、熱的破壊を起りやすくしていると推察された。
- (3) PVC 絶縁材料は、熱劣化の進行度合いによって体積抵抗率が低下し、絶縁破壊の強さが大きく低下する温度領域が存在するようになることが明らかとなった。

第3章 参考文献

- (1) 大谷英雄, 川村健太郎:「PVCプラグの電気絶縁性の熱劣化に関する研究」, 安全工学, Vol.42, No.2, pp.216-221 (2003).
- (2) 「超耐熱・超耐寒性ポリイミドフォルム カプトン」, 東レ・デュポン株式会社, カプトン営業部, カタログ, p.7 (2009).
- (3) 和田守美穂・福岡眞澄・長尾雅行・副井裕・前野恭: 金属-高分子複合材料の空間電荷分布測定に関する考察. 電気学会論文誌 A, Vol.123, No.10, pp.1065-1070 (2003).
- (4) 犬石嘉雄, 中島達三, 川辺和夫, 家田正之:「誘電体現象論」, 電気学会, pp.278-298, 第18版 (1990).
- (5) 李義平, 大谷英雄, 関勉, 長谷川秀夫, 今田修二, 矢代勲:「放熱不良に起因する電線被覆の熱劣化による短絡のメカニズムに関する研究」, 日本火災学会論文集, Vol.51, No.2, pp.21-27 (2001).
- (6) 芦澤清美:「差込プラグの熱劣化による発火機構」, 日本火災学会論文集, Vol.50, No.2, pp.23-30 (2000).

4.3 空間電荷分布および電界分布

PVC の温度が 30°C, 60°C, 90°C, 100°C, 120°C, 150°C, 180°C および 200°C における空間電荷分布と電界分布の, 典型的な測定例をそれぞれ図 4.1 から図 4.8 に示す。以下に測定結果の特徴を述べる。

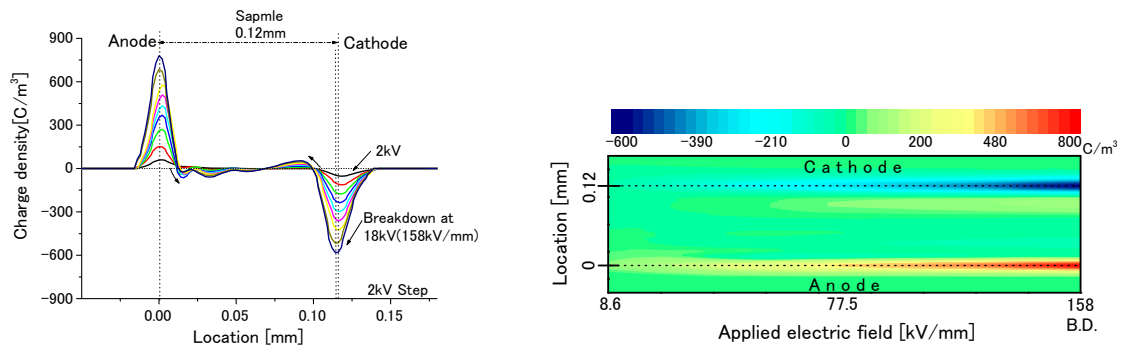
30°C では, 印加電界の上昇に伴って電極近傍に電極と逆極性の電荷 (ヘテロ電荷) の蓄積が観察される [図 4.1(a)]。蓄積されるヘテロ電荷の割合はより高い温度の場合と比較すると少なく, 蓄積範囲も電極近傍のわずかな範囲に限定され, 絶縁破壊直前の電界においても試料内部の電界歪みは小さい [図 4.1(b)]。60°C になると, 両電極近傍のヘテロ電荷がより大きく蓄積されるようになり, 両極側近傍の電界が上昇する現象がみられる [図 4.2(a), (b)]。90°C では, 陰極側の正電荷が試料の内部まで拡散し, 破壊電界付近ではヘテロ電荷が多く蓄積し, 電界の偏わりはさらに大きくなる状況が見られる [図 4.3(a), (b)]。100°C から 120°C では, 低電界から陰極側に蓄積する正電荷が内部へ移動し, 絶縁破壊電界近くでは陽極側に正電荷が蓄積する状況が観察される [図 4.4(a) および 4.5(a)]。これは陰極側から移動する塊状の正電荷 (パケット状の正電荷⁽¹⁾) ように観察される。正電荷の蓄積位置が変化するため, 内部電界分布は印加電界によって大きく変わる。絶縁破壊電界近くからは, 陽極側の電界が上昇して絶縁破壊に至る [図 4.4(b) および 4.5(b)]。150°C では, 陰極のヘテロ電荷となっていた正電荷の蓄積が次第に陽極近傍に近づく [図 4.6(a)]。また, 絶縁破壊直前の電界で多大な正電荷が陽極近くに形成される場合が多く見られ, 100°C や 120°C の時 [図 4.4(b) および 4.5(b)] と同じように陽極側の電界が上昇して絶縁破壊に至る。170°C 以上の領域では, 試料内部に正電荷が多大に蓄積され, 印加電界の上昇と共に陰極から陽極に向かって正電荷が蓄積していく。200°C では正電荷の蓄積比率がより大きい。試料内部への多大な正電荷の蓄積が起こると同時に陽極界面でホモ電荷となっていた正電荷が大きく減少している [図 4.7 および 4.8(a)]。その結果, 試料内部の電界はさらに陰極側が強調され, 印加電界のおおよそ 2 倍と大きな電界ひずみが生じている [図 4.7 および 4.8(b)]。

ところで, 第 3 章で絶縁破壊の強さの低下割合が 90°C から 100°C と 160°C 付近で変化することを示した (図 3.6)。この変化は空間電荷分布の変化と次のように対応していると考えられる。90°C から 100°C への変化は, 陰極から陽極へ向かう正のパケ

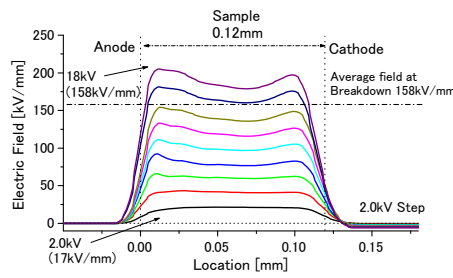
ット電荷が現れる変化と対応している。また、150°C から 170°C への変化は、陽極からのより多大な正電荷の注入が起こり、陽極方向に正電荷が印加電界に応じて安定的に広がるようになる現象の変化と対応し、絶縁破壊の強さと空間電荷の変化の関連性が裏付けられた結果である。

以上のことから、100°C 以上の高温領域では、注入された多大な正電荷が絶縁破壊に関係している可能性が考えられる⁽²⁾。

なお、陰極を示す破線が次第に陽極側へシフトしている[図 4.3-8]。これは、電極の荷重や印加電圧によるマクスウェル応力、もしくは電流と電界のジュール発熱により、試料厚さが印加電界の上昇とともに次第に薄くなることを示している。

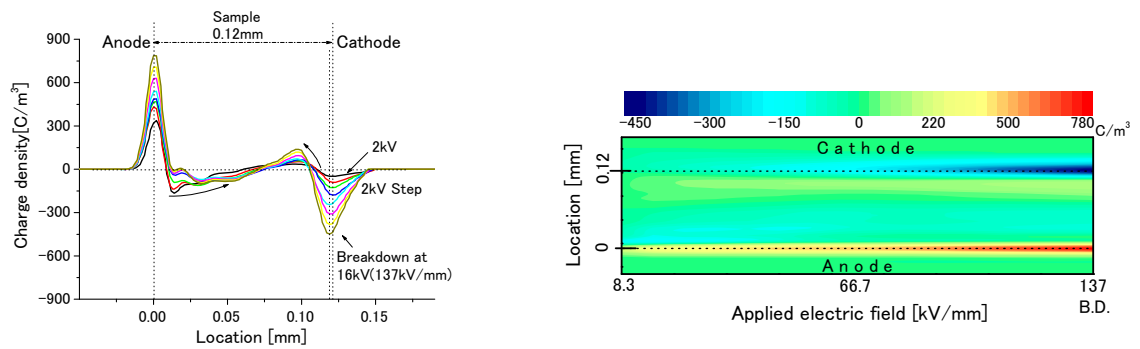


(a) 空間電荷分布

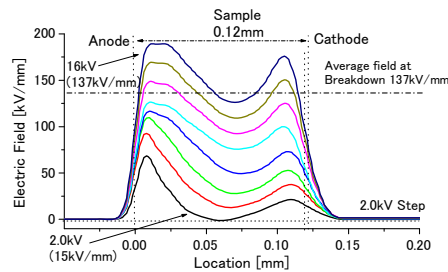


(b) 電界分布

図 4.1 絶縁破壊までの空間電荷分布と電界分布 (30°C)

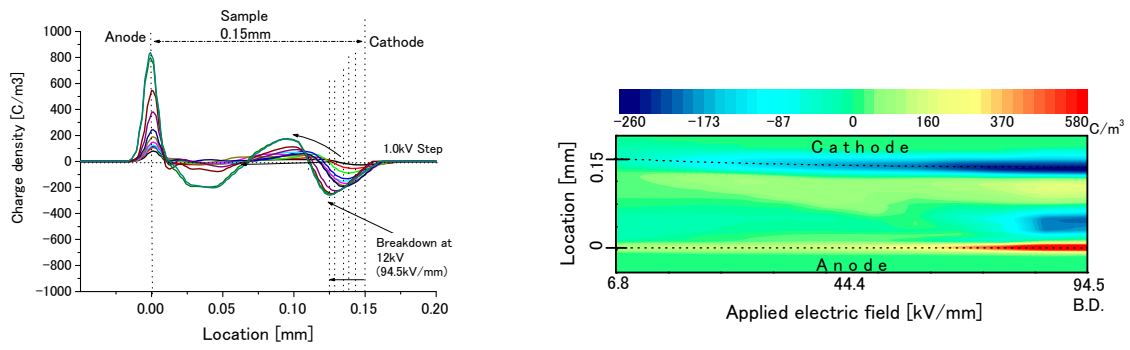


(a) 空間電荷分布

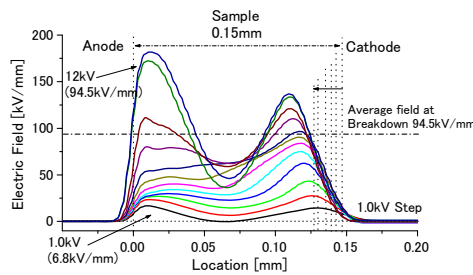


(b) 電界分布

図 4.2 絶縁破壊までの空間電荷分布と電界分布 (60°C)

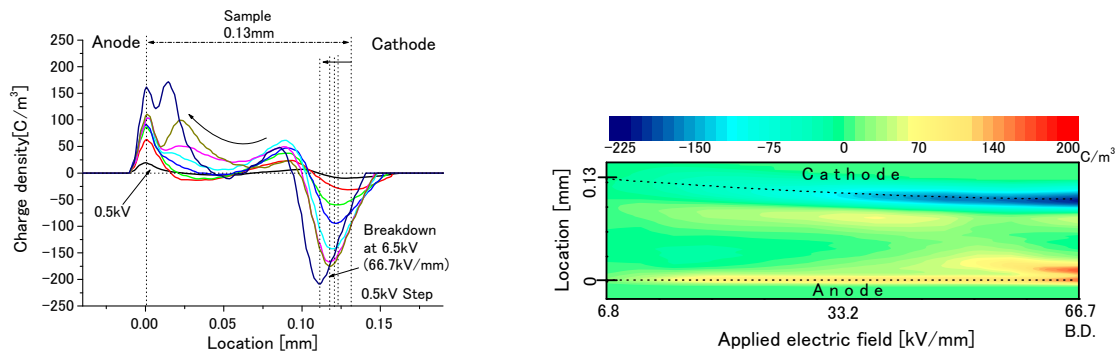


(a) 空間電荷分布

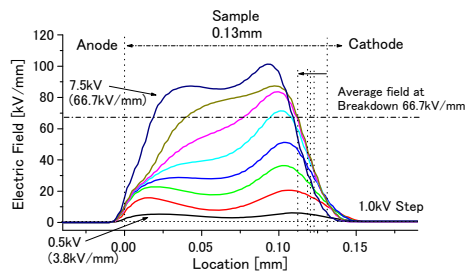


(b) 電界分布

図 4.3 絶縁破壊までの空間電荷分布と電界分布 (90°C)

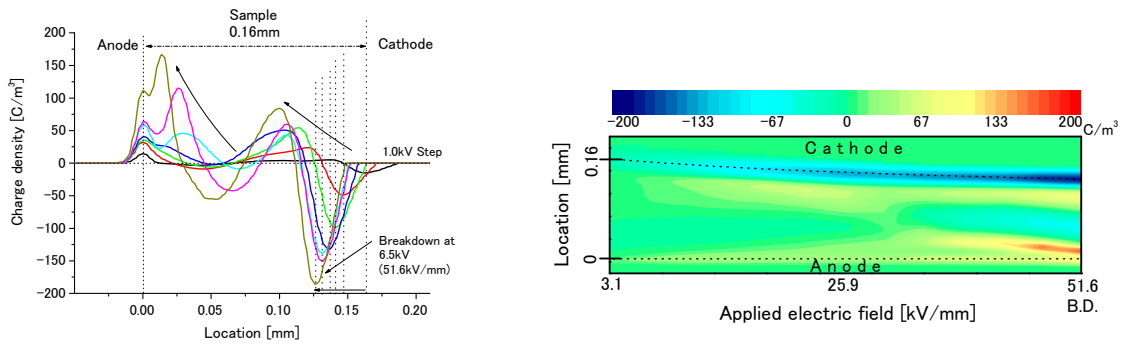


(a) 空間電荷分布

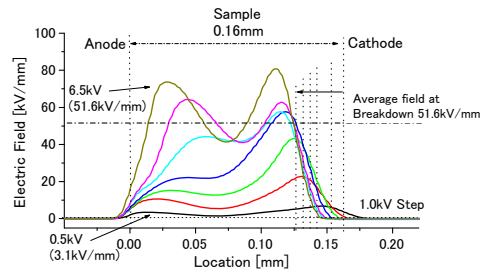


(b) 電界分布

図 4.4 絶縁破壊までの空間電荷分布と電界分布 (100°C)

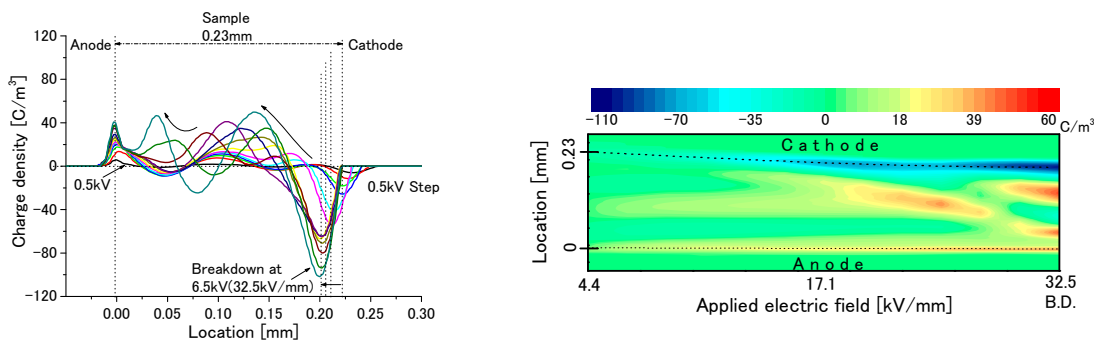


(a) 空間電荷分布

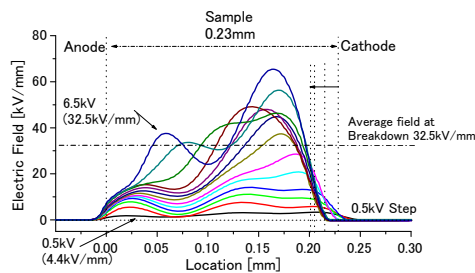


(b) 電界分布

図 4.5 絶縁破壊までの空間電荷分布と電界分布 (120°C)

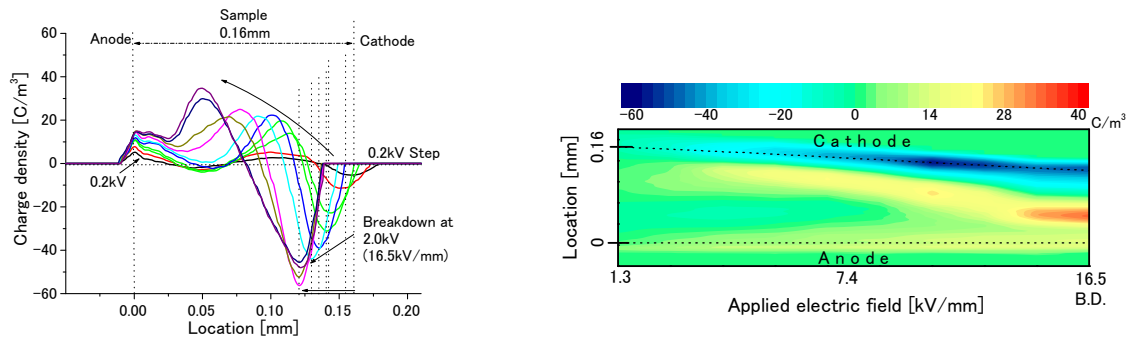


(a) 空間電荷分布

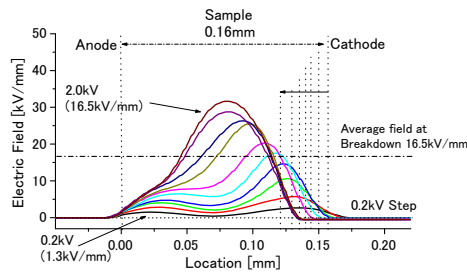


(b) 電界分布

図 4.6 絶縁破壊までの空間電荷分布と電界分布 (150°C)

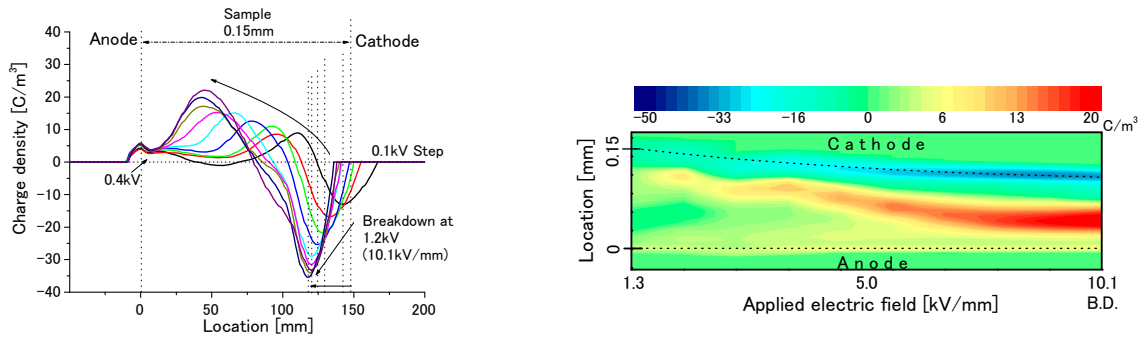


(a) 空間電荷分布

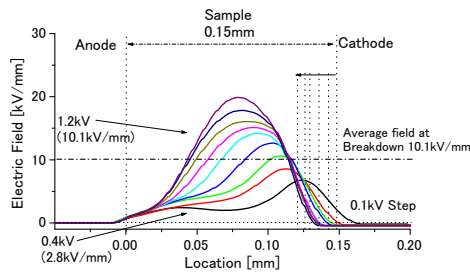


(b) 電界分布

図 4.7 絶縁破壊までの空間電荷分布と電界分布 (180°C)



(a) 空間電荷分布



(b) 電界分布

図 4.8 絶縁破壊までの空間電荷分布と電界分布 (200°C)

4.4 電流密度と最大電界

空間電荷分布と同時に測定した電流密度の各温度における印加電界依存性を図 4.9 に示す。電流密度は温度と印加電界の上昇とともに増加し、絶縁破壊に至る。30°C での電流密度は最も小さい。60°C から 80°C では温度上昇とともに電流密度は大きくなるが、印加電界に対する増加割合(傾き)は変わらない。90°C 以上では電流密度はより大きくなり、印加電界に対する増加割合も大きくなる。ただし、90°C と 100°C では破壊電界付近において印加電界の上昇に対する電流増加の割合は少なくなる。120°C と 150°C では 90°C と 100°C で見られた破壊電界付近における印加電界の上昇に対する電流増加の割合の減少がなくなり、上昇しながら絶縁破壊に至っている。試料の基材である PVC の融点の 170°C を超える温度領域では、電流密度が 180°C から 190°C でわずかに減少し、200°C で再び急増する現象が観測された。PVC は約 190°C 付近からは熱分解し塩化水素が発生する⁽³⁾とされ、この温度領域の電流密度の変化は PVC の材質的变化と関係していると考えられる。

また、図 4.1 から図 4.8 に示した試料内部の電界分布から試料内部の電界の最大値を求めた。印加電界に対する試料内部における電界の最大値の変化を図 4.10 に示す。平均電界から傾きが大きくなっているのは空間電荷による電界のひずみが大きくなることを意味する。

30°C から 90°C の温度領域では絶縁破壊時の印加電界は下がっているが、電界のひずみが大きくなり、最大電界値がそれほど低下していないことがわかる。つまり、この温度領域では内部の最大電界がほぼ一定の値に達すると絶縁破壊に至っていると考えられる⁽⁴⁾。

一方、絶縁破壊直前の内部電界の最大値は 90°C をこえる温度領域では温度の上昇とともに大きく低下する。

以上の電流密度と最大電界の変化から、30°C から 90°C では、最大電界が絶縁破壊に関係し、100°C 以上の温度領域では電流密度が絶縁破壊に関係しているものと推測される。なお、60°C から 90°C では電流密度と最大電界の両方が関係する中間的領域と推測される。

上記の考察を確認するために図 4.9 および図 4.10 に示した各温度の電流密度と試料内部の最大電界の印加電界依存性から、絶縁破壊直前の電流密度と最大電界の温

度依存性を調査した。結果を図 4.11 に示す。絶縁破壊直前の電流密度[図 4.11(a)]は、前述したように 60°C から 180°C では約 $0.2\text{A}/\text{m}^2$ 程度とほぼ一定の値である。この温度領域では、ある電流密度レベルに達すると絶縁破壊に至ることを示している。一方、絶縁破壊直前の試料内部の最大電界の温度依存性[図 4.11(b)]をみると、30°C から 90°C ではほぼ一定の約 $200\text{kV}/\text{mm}$ となっており、この温度領域では試料内部の電界がある値に達すると絶縁破壊に至っていることを示している。すなわち、電流密度と最大電界の印加電界依存性(図 4.9, 4.10)に変化が生じる温度と、絶縁破壊直前の電流密度と最大電界に変化が生じる温度がそれぞれ対応していることが確認された。

以上の結果から、絶縁破壊過程は第 1 章で述べた特徴および形式の違いから以下のように考えられる。

30°C から 60°C の温度領域では内部の最大電界値が破壊に影響を与える電子的絶縁破壊過程が絶縁破壊機構として考えられる⁽⁵⁾。100°C 以上の温度領域では伝導電流値が破壊と関係が深くなる熱破壊過程が絶縁破壊機構⁽⁶⁾として考えられる。ただし、60°C から 90°C では電流密度と最大電界の両方が関係する中間的領域と推測される。

なお、第 3 章の図 3.4 に示した音速の温度依存性において、90°C から 100°C 付近で音速の温度に対する減少割合に変化が確認され、材質の変化を示していると考えられた。つまり、本節で述べた最大電界の低下と電流密度の電界に対する増加割合が 90°C 以上で変化することについては、PVC の材質変化の影響によるものと考えられる。

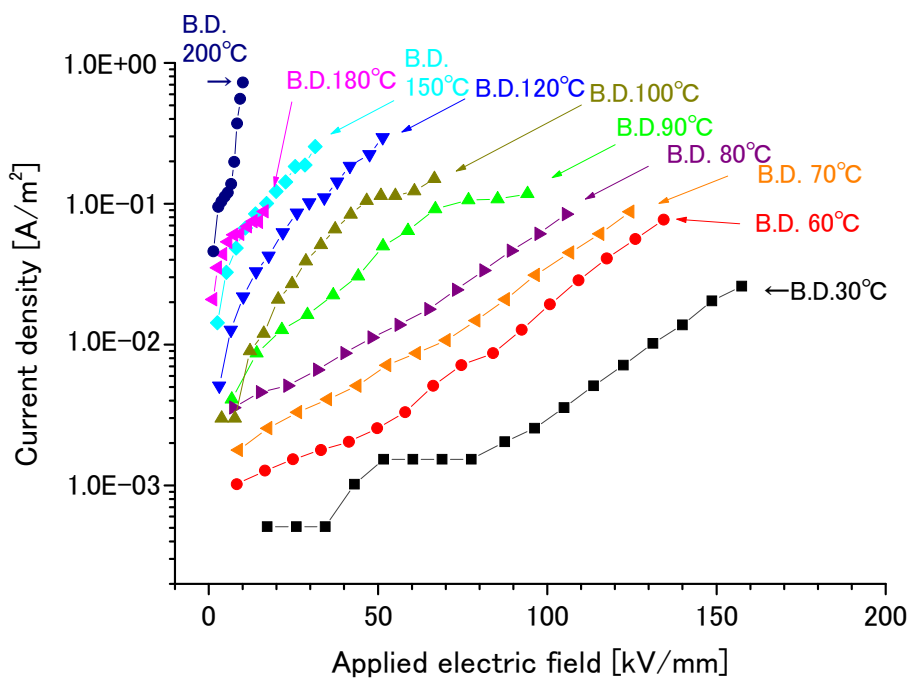


図 4.9 伝導電流密度の印加電界依存性

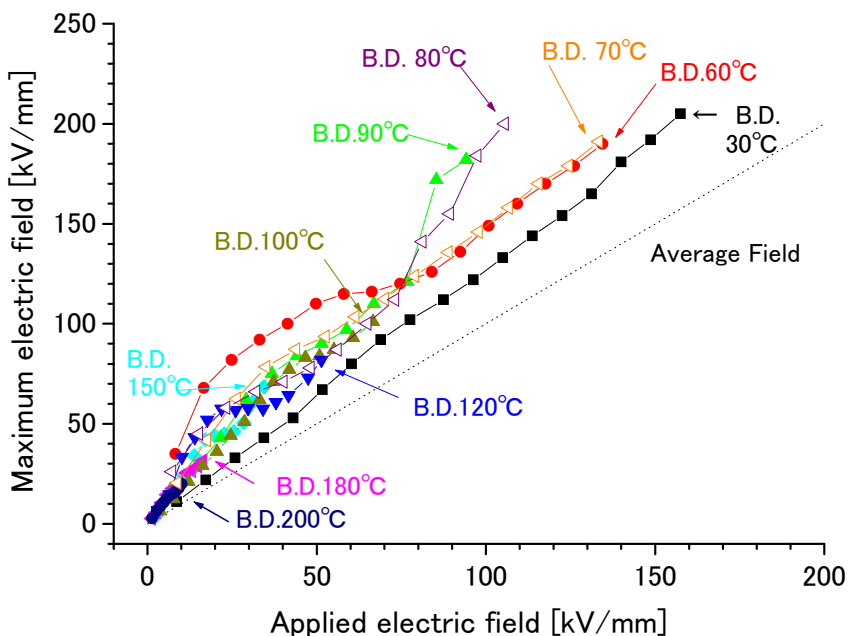
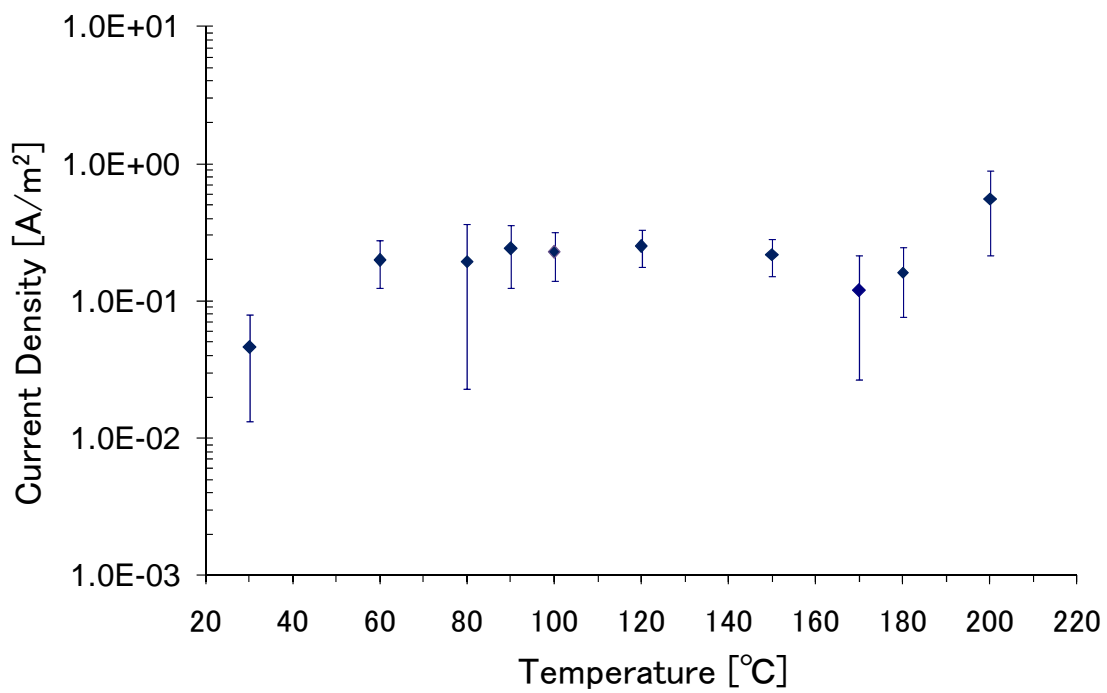
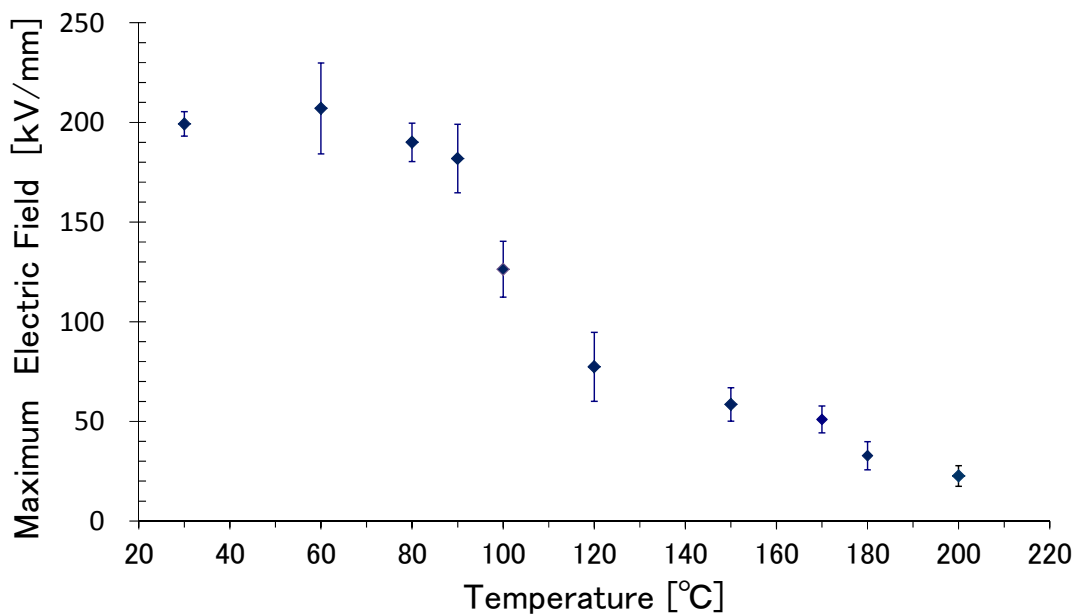


図 4.10 試料内部の最大電界の印加電界依存性



(a) 絶縁破壊直前の電流密度



(b) 絶縁破壊直前の最大電界

図 4.11 絶縁破壊直前の伝導電流密度および最大電界の温度依存性

4.5 試料内部の電荷量

前節の電流密度と試料内部の最大電界の測定結果から 90°C から 100°C 付近で絶縁破壊過程の変化が起きていると考えられた。ここでは、この変化における電極からの注入電荷の影響を考察するために、空間電荷分布から試料内部に存在する正味の電荷量 $[=\varepsilon(E_a-E_c)\cdot S]$ 、 ε ：誘電率、 E_a ：陽極電界、 E_c ：陰極電界、 S ：電極面積] を求め、さらに考察を加える。正味の電荷量は、電極界面電界と誘電率から静電界のガウス法則により求めることができる。図 4.12 に各温度における印加電界に対する試料内部の正味の電荷量を示す。

30°C から 60°C では印加電界の上昇とともに試料内部の負電荷がわずかに増加しながら破壊に至っているが、急激な電荷の蓄積は見られない。70°C から 90°C では印加電界の上昇とともに試料内部の負電荷が増加（電荷量はマイナスに増加）しつつ破壊に至っている。70°C では 75kV/mm 付近、90°C では 60kV/mm 付近の印加電界から急激に内部に蓄積される負電荷が増加している。これは、第 1 章で述べたように、電荷の注入が温度の上昇によって容易になっていることを示している。100°C 以上の温度領域においては正の電荷量が印加電界に対して増加している。ただし、絶縁破壊の強さは温度上昇とともに低下するため、正電荷量が増加する過程（負電荷の注入が増加する前に）で絶縁破壊に至っているとも考えられる。なお、温度が上昇していく過程では、低電界から正電荷の注入量が増加している。

絶縁破壊過程が変化すると考えられる 90°C 付近では以下のような試料内部の電荷量の変化が観測される。室温から 90°C の温度領域では、負電荷注入が支配的で印加電界の上昇とともに負電荷量が増加し絶縁破壊に至っている。90°C では低電界における試料内部の電荷量は正に向けて増加する傾向であるが、絶縁破壊直前では急激に負電荷の注入が増加し絶縁破壊に至っている。

一方、100°C に至ると 90°C 以下で見られた負電荷の急増が確認されずに絶縁破壊に至っている。図 4.11 の電荷量は試料内部の正味の電荷量を表しているので、正電荷と負電荷注入量は印加電界に対してともに増加するものの、全体としては正電荷の注入量が負電荷の注入量に勝っていると考えられることができる。

なお、第 1 章で示したように、キャリアや電荷注入の増加は電流の増加につながる。図 4.9 に示した温度と印加電界の上昇に伴う電流密度の増加、および図 4.12 に示し

た試料内部の電荷量の温度変化から、温度と印加電界の上昇により正電荷と負電荷の両方の注入量がいずれも増加し、両電極からの電荷注入の促進により電流密度が増加していると考えられる。

以上から、絶縁破壊過程は30°Cから60°Cの温度領域では負の電荷注入が支配的で、試料内部の電界が一定値に至ることで絶縁破壊が発生する電子的破壊過程と考えられる。70°Cから90°Cの温度領域では最大電界が一定の値まで破壊しない電界に依存する電子的破壊過程の状態であるが、負電荷注入が温度と印加電界の上昇ともに増加し、一定の電流密度に至ると絶縁破壊する熱的破壊過程⁽⁷⁾に移行しつつある状態と考えられる。なお、90°C付近で破壊過程が変化するのは、材質の変化により、両電極からの電荷の注入量が増加するためと考えられる。

さらに100°Cから180°Cの温度ではより両電極からの電荷注入量が増加し、電流密度が一定の値に至ると絶縁破壊する電流依存型の熱的破壊過程に変化していると考えられる。一部の温度領域でパケット状電荷が観測されるのは、正と負の電荷注入過程に陰極と陽極で相違があるためと考えられる。また、180°C以上においても、熱的破壊過程と考えられるが、PVCの融点(約170°C)を超えており、熱分解反応など材質の変化の影響が特性の変化に影響を与えていると考えられる。

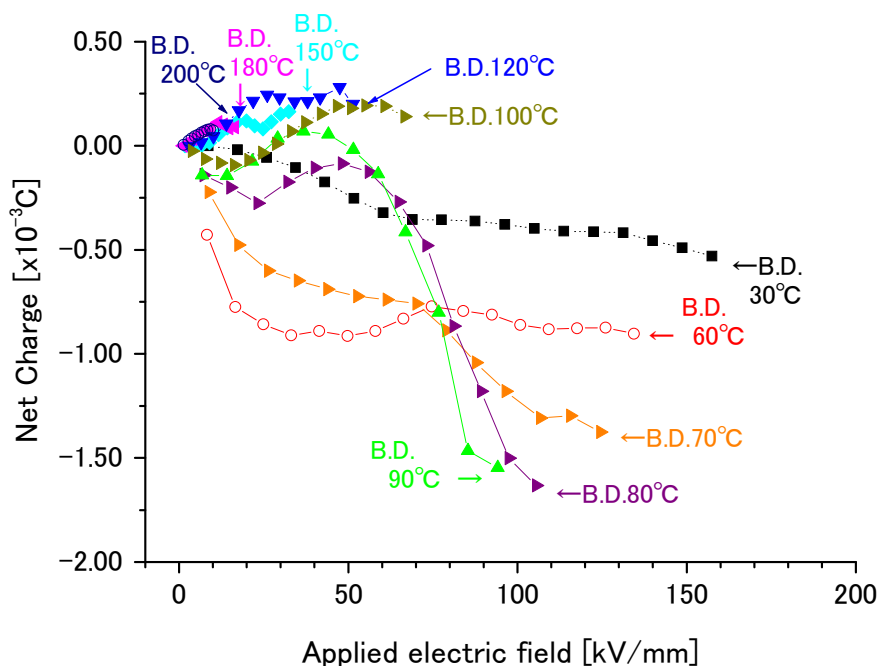


図 4.12 試料内部の正味の電荷量の印加電界依存性

4.6 まとめ

本章では、一般的な電気配線類に使用される PVC 絶縁材料から作製した厚さ 0.1～0.2mm のシート状試料について、30°C から 200°C の各温度における絶縁破壊までの空間電荷分布と伝導電流から絶縁破壊過程について考察を行った。その結果、以下の所見が得られた。

- (1) 30°C から 60°C の温度領域では、両電極近傍にヘテロ電荷の蓄積が観測される。ただし、試料内に蓄積される電荷量は高温の場合（90°C 以上）と比較すると少なく、内部には負電荷が蓄積され、微増しながら破壊に至る。
- (2) 70°C から 90°C の温度領域では、ある電界から急激に負電荷の蓄積量が増加し破壊に至る。90°C 以下では、電荷蓄積による内部電界のひずみにより、絶縁破壊時の最大電界が一定値（約 200kV/mm）に達したときに絶縁破壊が発生する。
- (3) 100°C から 150°C の温度領域では、印加電界の上昇とともに陰極から陽極へ向かう正のポケット状電荷が観測される。この温度領域では絶縁破壊時の電荷の蓄積量の総和は正に転じ、内部の電荷量は急増することなく絶縁破壊に至り、電流密度はほぼ一定値（約 0.2A/m²）に達し絶縁破壊に至る。
- (4) 170°C を超える温度領域では、多大な正の電荷が蓄積し、陽極界面の正電荷が減少し、陰極側の電界が強調される。
- (5) 絶縁破壊機構は 30°C から 60°C の温度領域では負の電荷注入が支配的で、試料内部の電界が一定の電界に至ることで絶縁破壊が発生する電界に依存した電子的破壊過程と考えられる。100°C から 180°C の温度領域では、さらに正負の電荷がともに注入量が増加し、一定の電流密度に至ることで発生する電流に依存した熱的破壊過程が考えられる。

第4章 参考文献

- (1) 穂積直裕, 武田敏尚, 鈴木寛, 岡本達希 : 「直流高電界下におけるポリエチレン中の空間電荷挙動」, 電気学会論文誌 A, Vol.117, No.4, pp.355-364 (1997).
- (2) 福間眞澄, 長尾雅行, 小崎正光 : 「過渡的空間電荷を考慮した熱的-電子的複合絶縁破壊モデルの提案」, 電気学会論文誌 A, Vol.112, No.3, pp.202-208 (1992).
- (3) 12996 の化学商品. 化学工業日報社, pp.878-880 (1996).
- (4) 福間眞澄, 長尾雅行, 小崎正光 : 「熱的-電子的複合絶縁破壊モデルによる PP フィルムの絶縁破壊特性の数値解析」, 電気学会論文誌 A, Vol.114, No.3, pp.230-235 (1994).
- (5) 福間眞澄, 和田守美穂, 長尾雅行, 小崎正光, 河野唯通, 前野恭 : 「LDPE フィルムの絶縁破壊発生までの過渡的空間電荷と外部回路電流の同時測定」, 電気学会論文誌 A, Vol.121, No.4, pp.338-344 (2001).
- (6) 犬石嘉雄, 中島達三, 川辺和夫, 家田正之 : 「誘電体現象論」, 電気学会, pp.278-298, 第 18 版 (1990).
- (7) 長尾正行・杉山一郎・山口文敏・小崎正光・徳丸亀鶴・家田正行 : 「ポリプロピレンフィルムの高温領域における直流絶縁破壊」, 電気学会論文誌 A, Vol.105, No.4, pp.177-182 (1985).

第5章 長時間加熱した PVC の空間電荷形成と絶縁破壊

5.1 はじめに

前章では加熱処理をしていない PVC 絶縁材料について、室温から 200°C の温度領域において、絶縁破壊までの空間電荷分布を測定し、絶縁破壊および電気伝導特性に及ぼす温度上昇の影響について述べた。

一般に使用される配線器具類については、不良個所からの異常発熱は使用者の気が付かないうちに発生することが多く、過熱が長時間に及び、熱劣化が進行する場合は考えられる。第1章で述べたように熱劣化した電気配線用の PVC は時間経過とともに絶縁性能が低下する可能性があり、第3章では長時間加熱した試料の体積電気伝導特性の温度変化について述べた。

本章では、第3章で用いた長時間に及ぶ熱劣化を模擬して作成した加熱処理 PVC を試料として、室温から 200°C の温度領域で、絶縁破壊までの空間電荷分布を測定し、長時間高温に曝された電気配線用の PVC の絶縁破壊現象について、空間電荷分布と電流密度の 200°C までの温度依存性から考察を行う。

5.2 加熱処理 PVC の空間電荷と電界分布特性

5.2.1 100°C で 300 時間加熱処理した PVC

100°C で 300 時間加熱処理した PVC (以下、100°C 加熱 PVC) の 30°C, 100°C および 200°C での空間電荷分布と電界分布の代表的な測定例を図 5.1 に示す。電界分布の図中の陰極位置を示す点線が陽極方向へシフトしているのは、試料が軟化し、印加電界の上昇及び時間経過などにより試料厚が薄くなっていることを示している。

30°C では、加熱処理をしていない PVC (以下、未加熱 PVC) と同様に、破壊電界付近では両電極寄りにヘテロ電荷が蓄積するが、電界を大きく偏わいさせる量ではない[図 5.1(a)]

100°C では未加熱 PVC と同様に正電荷が内部に現れる。しかし、未加熱 PVC で観

察されるパケット状の正電荷は現れにくく，陰極近傍に正電荷が多く蓄積し，陰極側の電界が強調されて絶縁破壊に至る[図 5.1(b)]。

200°C では，未加熱 PVC と同様に多大な正電荷層が陽極側へ広がり絶縁破壊に至る。ただし，陰極側の負電荷の蓄積範囲が広がり，試料の厚さの減少も伴って最大電界に達する位置が試料の内側寄りへとなる変化が傾向として見られる[図 5.1(c)]。

以上のように，100°C 加熱 PVC の空間電荷分布は，未加熱 PVC の 100°C から 150°C 付近で観察されていたパケット状の正電荷が観察されにくいものの，その他の温度領域では大きな変化は生じないと考えられる。

5.2.2 150°C で 100 時間加熱処理した PVC

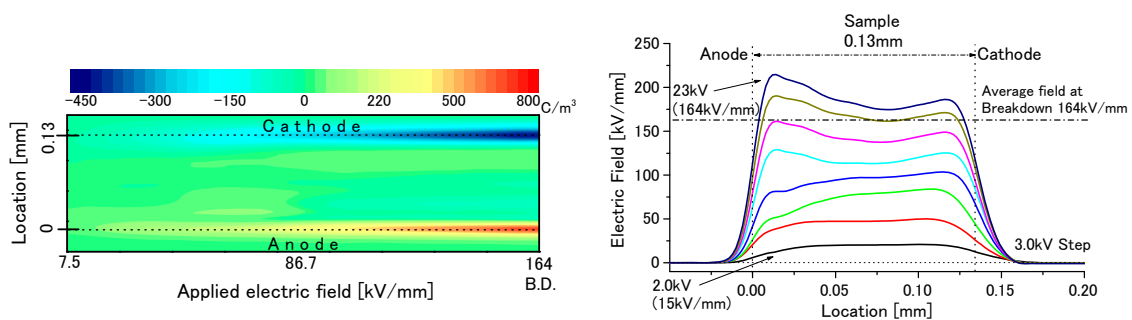
150°C で 100 時間加熱処理した PVC (以下，150°C 加熱 PVC) の 30°C，100°C および 200°C での空間電荷分布と電界分布の代表的な測定例を図 5.2 に示す。

30°C[図 5.2(a)]では，両電極近傍に低電界からヘテロ電荷が形成される。電界を上昇させても電荷の移動は観察されず，陽極側の負電荷が陰極側の正電荷よりも多く蓄積する。そのため電界は陽極側が大きく強調され絶縁破壊に至る。

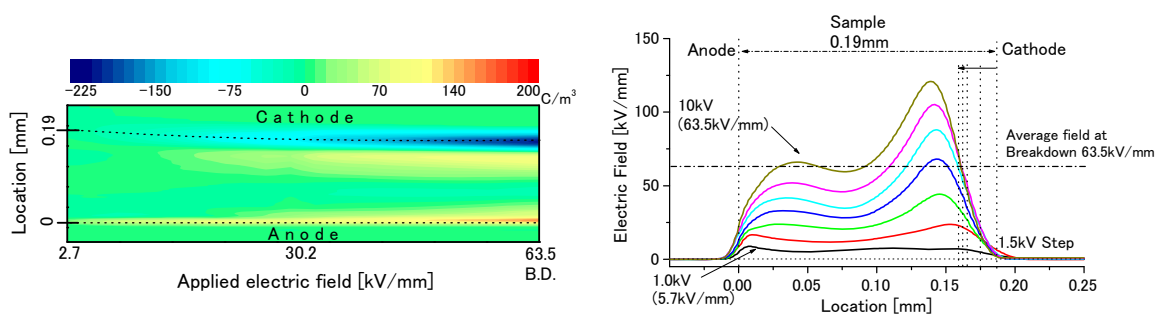
60°C 以上では 30°C のときとは逆に，陰極近傍に多大な正電荷の蓄積が生じ，陰極側の電界が強調され絶縁破壊に至る。その代表例として 100°C での測定結果を図 5.2(b)に示す。

未加熱 PVC のように 100°C から 150°C で観察されたパケット状の電荷は観察されない。電界を上昇させても電荷の蓄積は電極近傍に限定されている。200°C でも同様に多大な正電荷がヘテロ電荷として陰極側に形成され，電界が大きく強調されて絶縁破壊に至る。未加熱 PVC や 100°C 加熱 PVC のように試料の内部の広範囲に正電荷が拡散する状況は観察されない。なお，100°C 以上での試料厚さ減少は他の試料と比較すると少なかった。高温時にも試料が固い(機械的強度が高い)ことが伺える。

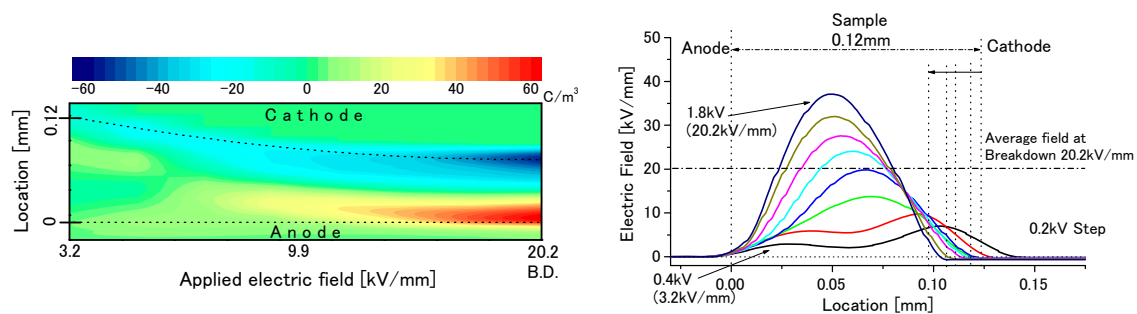
以上の結果から，長時間加熱処理した PVC は，高温でパケット状の電荷は生じにくく，絶縁破壊前に多大な正電荷がヘテロ電荷として陰極近傍に蓄積する傾向に変化すると考えられる。



(a) Sample temperature at 30°C



(b) Sample temperature at 100°C

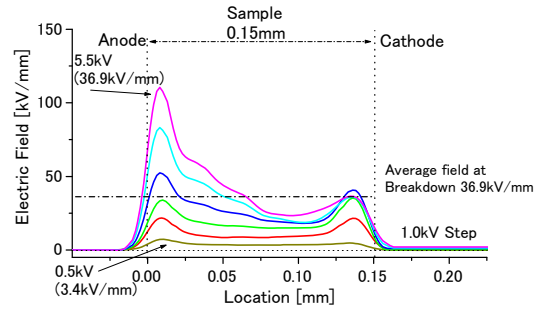
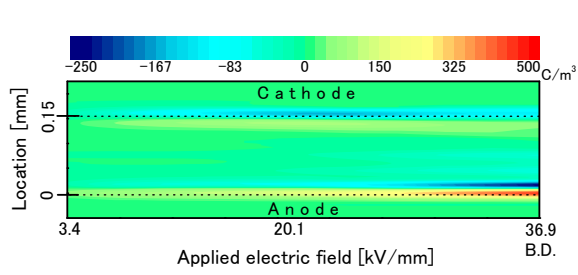


(c) Sample temperature at 200°C

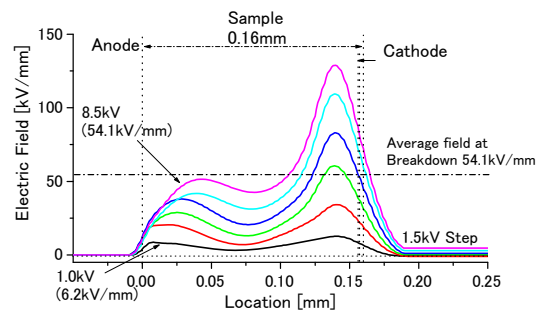
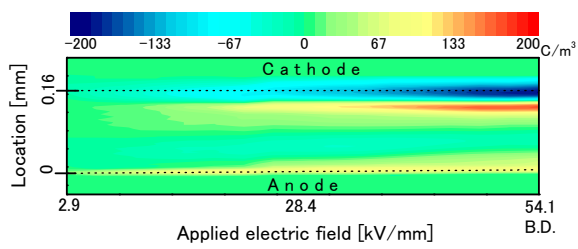
空間電荷分布

電界分布

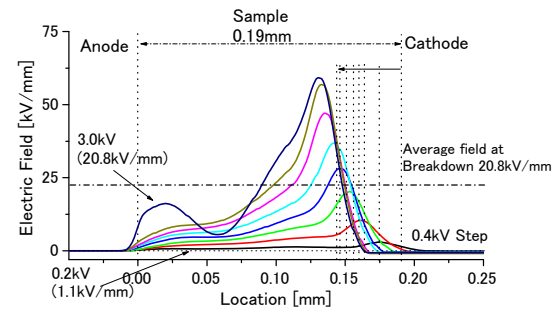
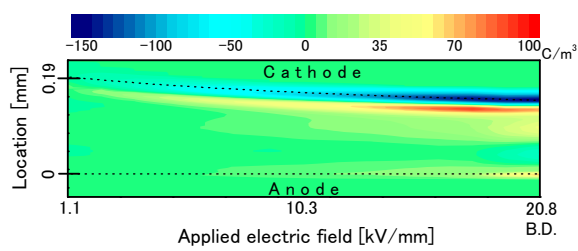
図 5.1 100°C 加熱 PVC の絶縁破壊までの空間電荷分布および電界分布



(a) Sample temperature at 30°C



(b) Sample temperature at 100°C



(c) Sample temperature at 200°C

空間電荷分布

電界分布

図 5.2 150°C 加熱 PVC の絶縁破壊までの空間電荷分布および電界分布

5.3 絶縁破壊直前の電流密度および最大電界

絶縁破壊直前における各試料の電界分布から求めた試料内部の最大電界と外部回路電流から求めた伝導電流密度の関係を図 5.3 に示す。

未加熱 PVC[図 5.3(a)]では、60°C から 180°C でデータ点が横に並び、一定の電流密度（約 0.2A/m²）に達すると絶縁破壊に至ることがわかる。また、30°C から 90°C においては、図中でデータ点の横の移動が少なく、最大電界があまり変わらずに一定値（約 200kV/mm）に達すると絶縁破壊に至ると考えられる。ただし、100°C 以上では電流密度は大きく変化せずに最大電界が低下する。

100°C 加熱 PVC[図 5.3(b)]においても電流密度の傾向は同様で、60°C から 180°C で絶縁破壊直前の電流密度はあまり変化しない。ただし、最大電界の低下は 60°C から生じている。なお、これらの 2 種類の試料では、200°C で絶縁破壊に至る電流密度の値は急激に高くなり、約 0.8A/m²に達する。

一方、150°C 加熱 PVC [図 5.3(c)]では、30°C から 120°C で絶縁破壊直前の電流密度が他の 2 種類の試料よりも約 1 桁高い値（約 1.0A/m²）となっている。この温度範囲では最大電界の大きさが変化しても電流密度はほぼ一定値である。ただし、180°C からは更に急激に絶縁破壊直前の電流密度が上昇し、200°C では約 10A/m²に達している。

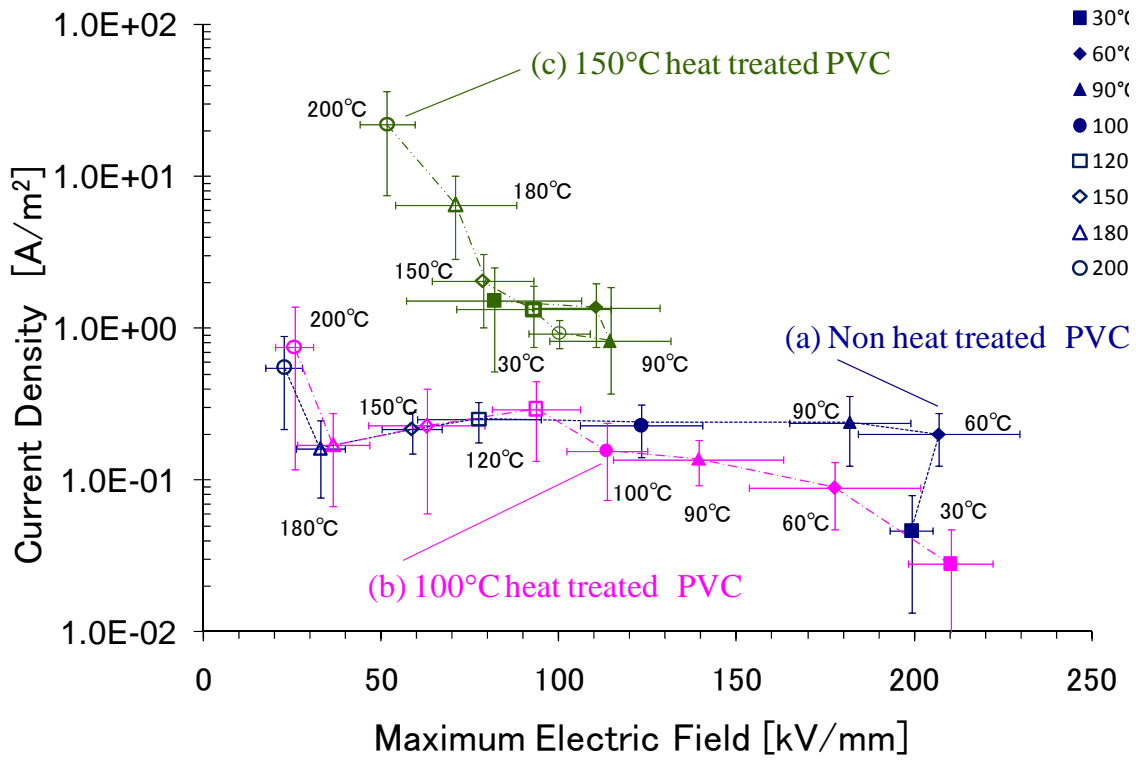


図 5.3 絶縁破壊直前の最大電界と電流密度の関係
 [(a) 未加熱 PVC, (b) 100°C 加熱 PVC, (c) 150°C 加熱 PVC]

5.4 内部電荷量の変化

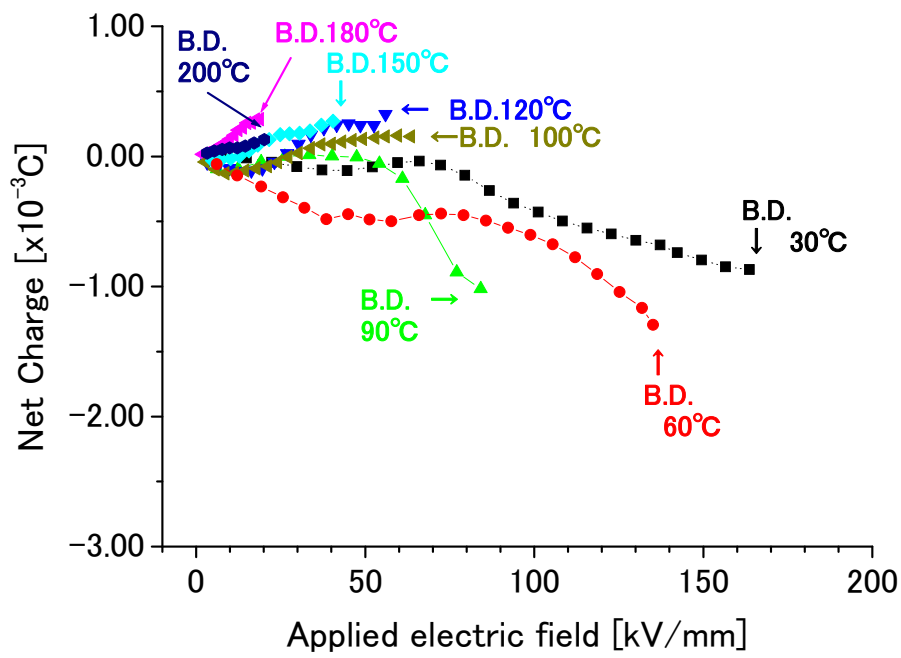
電極からの注入電荷の影響を考察するために、試料内部に存在する正味の電荷量について考察する。電荷量は前章と同様に電極界面電界と誘電率から静電界のガウス法則により求めた。

図 5.4 に各試料の印加電界に対する試料内部の正味の電荷量(内部電荷量)を示す。100°C 加熱 PVC[図 5.4(a)]では、未加熱 PVC[第 4 章の図 4.11]とほぼ同様な傾向を示した。ただし、30°C や 60°C でも印加電界の上昇とともに内部の負電荷が増加し絶縁破壊に至る。未加熱 PVC よりも負電荷の増加程度が若干大きく、この温度領域での負電荷の蓄積量が増えている可能性が考えられる。90°C では、一部の印加電界で正の電荷蓄積が起こるが、高電界になると負電荷の電荷量が急増して絶縁破壊に至る。

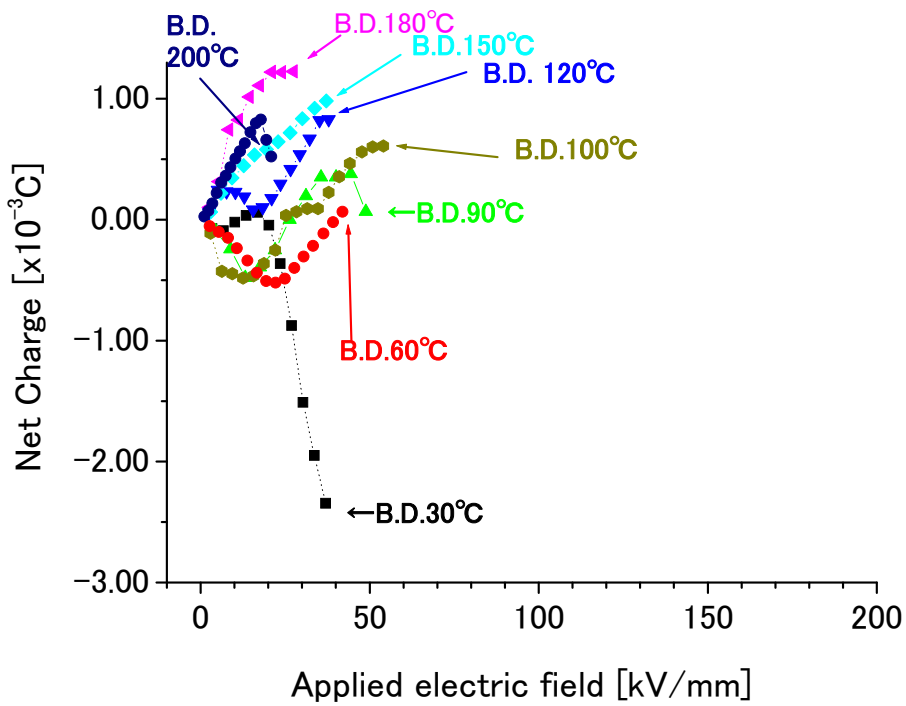
そして、100°C 以上になると内部電荷量は正に転じ、電荷の絶対量も大幅に減少する。これは温度が上昇すると、負電荷の蓄積量よりも正電荷の蓄積量が多くなり、正味の内部電荷は正となるためと考えられる。なお、負電荷の注入は 90°C 以下の温度で既に容易になっていると考えられることから、100°C 以上では正負のいずれの電荷も注入しやすい状態で、電流の流れやすい状態へ移行していると考えられる。

以上は、未加熱 PVC とおおむね同様な傾向である。ただし、30°C や 60°C でも印加電界の増加に伴い負電荷の増加が確認されており、100°C の熱処理によって低温領域においても負電荷の注入が容易な状態になると考えられる。いいかえると、加熱処理によって第 1 章で述べたように電気伝導に関係するキャリアの増加や電荷の注入が容易になっているものと考えられる。

一方、150°C 加熱 PVC[図 5.4(b)]では、30°C の場合のみ印加電界の上昇により内部電荷量が負に急増する。また、印加電界に対しての蓄積電荷量が他の試料と比較するとかなり大きい。しかし、60°C では低電界では負電荷の蓄積が進むものの、最終的に内部電荷量は正に転換して絶縁破壊に至る。それ以上の温度での絶縁破壊に至る時の内部電荷量は正である。他の 2 つの試料よりも内部電荷量が正へ転換する温度が低くなっていると思われる。



(a) 100°C heat treated PVC



(b) 150°C heat treated PVC

図 5.4 内部の正味の電荷量の印加電界依存性

5.5 長時間加熱と絶縁破壊過程

この説では、これまでの結果を整理して長時間加熱した PVC の絶縁破壊過程について考察を行う。

100°C 加熱 PVC では前章で述べた未加熱 PVC と同様に、60°C から 180°C ではほぼ一定の電流密度に達すると絶縁破壊に至ることから、この温度域では電流が絶縁破壊に影響を与えることが示唆された⁽¹⁾。また、内部電荷量は 100°C で大きく変化することから、電荷注入が容易で電流の流れやすい状態へ変化していると推定され、100°C で熱的破壊過程への変化が考えられた。

前章の結果から、未加熱 PVC においては最大電界が 30°C から 90°C で一定値に達すると絶縁破壊に至ることから、90°C 以下では最大電界が絶縁破壊に影響を及ぼしていることが考えられた。なお、70°C から 90°C では負電荷の蓄積や急増が生じることから、熱的破壊過程への移行が進む領域と考えられた。

ただし、100°C 加熱 PVC では 30°C から負電荷の蓄積が容易になっている。また、最大電界の低下も 60°C から生じていることから、100°C 加熱 PVC は、未加熱 PVC よりも低い温度から熱的破壊過程への移行が進むことが考えられる。これが第 3 章の図 3.7 に示した、絶縁破壊の強さが未加熱 PVC に比べて 30°C から 90°C で低下した要因の一つとも考えられる。

ここで、各試料の絶縁破壊電界での試料内部の空間電荷分布と電界分布を図 5.5 から図 5.7 に示す。未加熱 PVC (図 5.5) および 100°C 加熱 PVC (図 5.6) は、30°C から 90°C では破壊前に電極寄りにヘテロ電荷が蓄積し、両電極寄りの電界が強調される。

温度上昇とともに電極近傍のヘテロ電荷は増え、電界のひずみは大きくなる。100°C になると電荷の蓄積範囲が広がり、温度上昇とともに陰極側に蓄積する正電荷が相対的に増え、陰極側の電界が強調されるようになる。100°C 以上の温度では未加熱 PVC および 100°C 加熱 PVC いずれも陰極側の電界が強調されて陽極側よりも高くなる。第 1 章で述べたように、陰極側の電界強調は電流の増加の要因とも考えられる電子の流入を促進させる⁽²⁾ことが考えられ、電流依存型の熱的破壊⁽³⁾の状態にあることが空間電荷分布からも矛盾なく説明できる。このように、破壊電界における空間電荷分布にも 90°C と 100°C を境にして変化が確認でき、絶縁破壊過程の変化を裏付けるものと考えられる。なお、これらの 2 種類の試料では、180°C を越えて

200°Cになると絶縁破壊直前の電流密度の値は急激に高くなっていた。絶縁破壊直前の空間電荷分布にも陰極の電荷の蓄積範囲が広がり、最大電界位置が試料の中央寄りになる場合があるなどの変化が見られる。これらは、PVCの融点を超える領域での電気伝導の変化の影響も考えられるが、その要因については、今回の実験だけでは明らかにできなかった。

一方、150°C加熱PVCにおいては、前述したように30°Cから150°Cでは絶縁破壊時の電流密度はほぼ一定値を示しており、熱的破壊過程であると考えられる。

150°C加熱PVCの絶縁破壊電界での空間電荷分布と電界分布を図5.7に示す。

60°C以上の温度領域では陰極近傍に正電荷が蓄積され、加熱処理によって正電荷の蓄積が増大されていると考えられる。また、この正電荷は陰極近傍に蓄積し陰極側の電界を強調する。この強調された電界により、陰極から電子の流入が促進され、電流が増加し熱的破壊に至る可能性が電界分布からも示唆される。

ただし、30°Cの場合においては陽極側に負電荷が蓄積し陽極側の電界が強調される。また、負電荷の蓄積も進むことから、電流が関係した熱的破壊のみならず、電子的な破壊過程も含まれた状態も否定はできない⁽⁴⁾。なお、この温度では絶縁破壊の強さが大きく低下している[図3.7]。その要因の一つが、このような低温時の空間電荷の形成状況変化として現れた可能性も考えられる。これらの温度依存性が現れた要因としては、第3章で述べたように、試料中に含まれる水分による影響が考えられる。つまり、150°Cで100時間の加熱処理により、PVCに第1章の3節で示したような熱分解が生じ、結果として吸湿が起きたため⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾、上記のような低温時の特性の変化が生じたとも考えられる。

なお、150°C加熱PVCでは150°Cを超えると電流密度が急増するのは、PVCの融点を超えることによる特性変化や、加熱処理によって元々高められていた電導率に加え、加熱処理温度を超えてさらにキャリアが動きやすくなっていることが推定されるが、空間電荷分布などにその影響は確認されなかった。

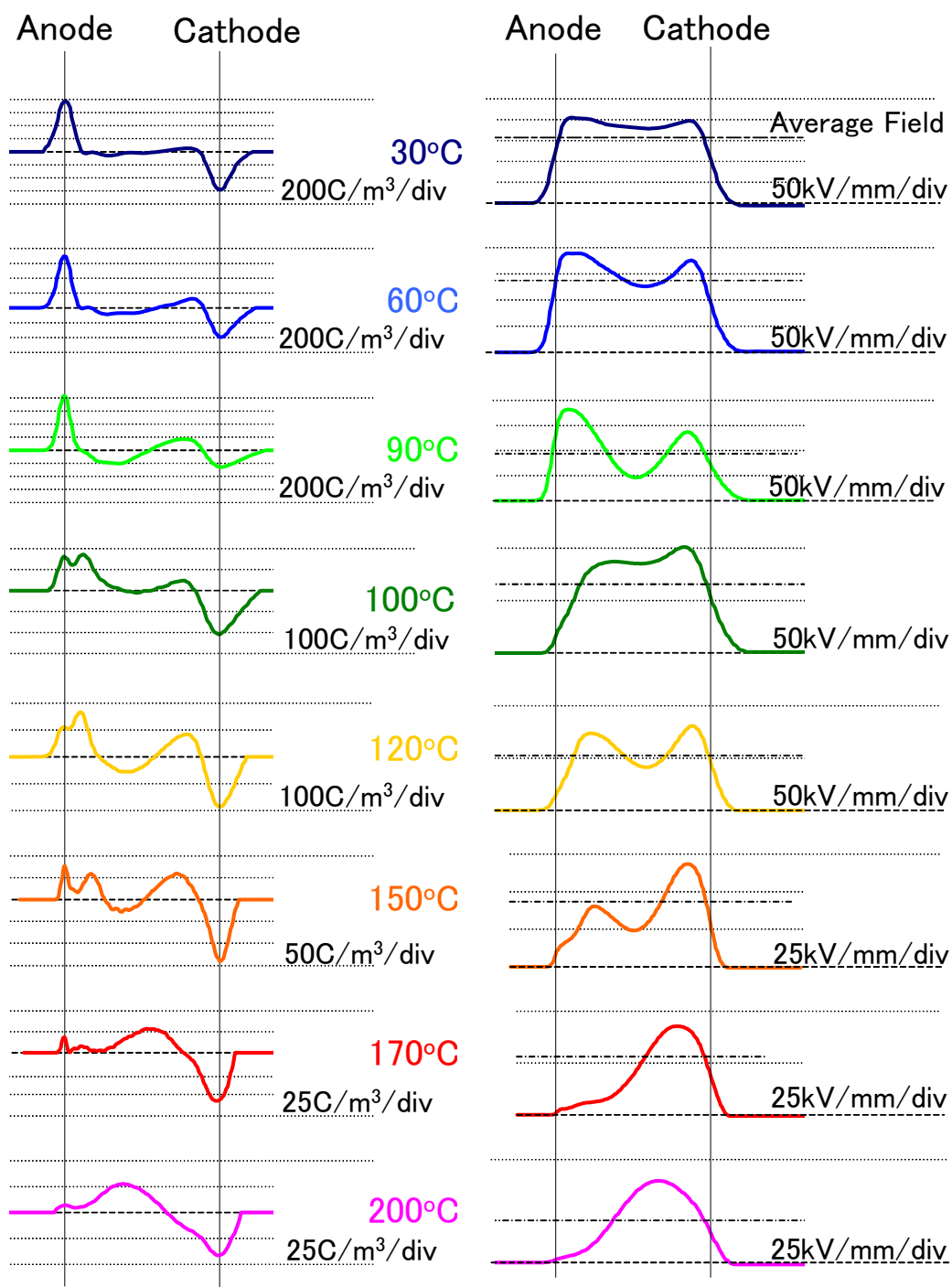


図 5.5 未加熱 PVC の絶縁破壊電界における
空間電荷分布と電界分布の温度変化

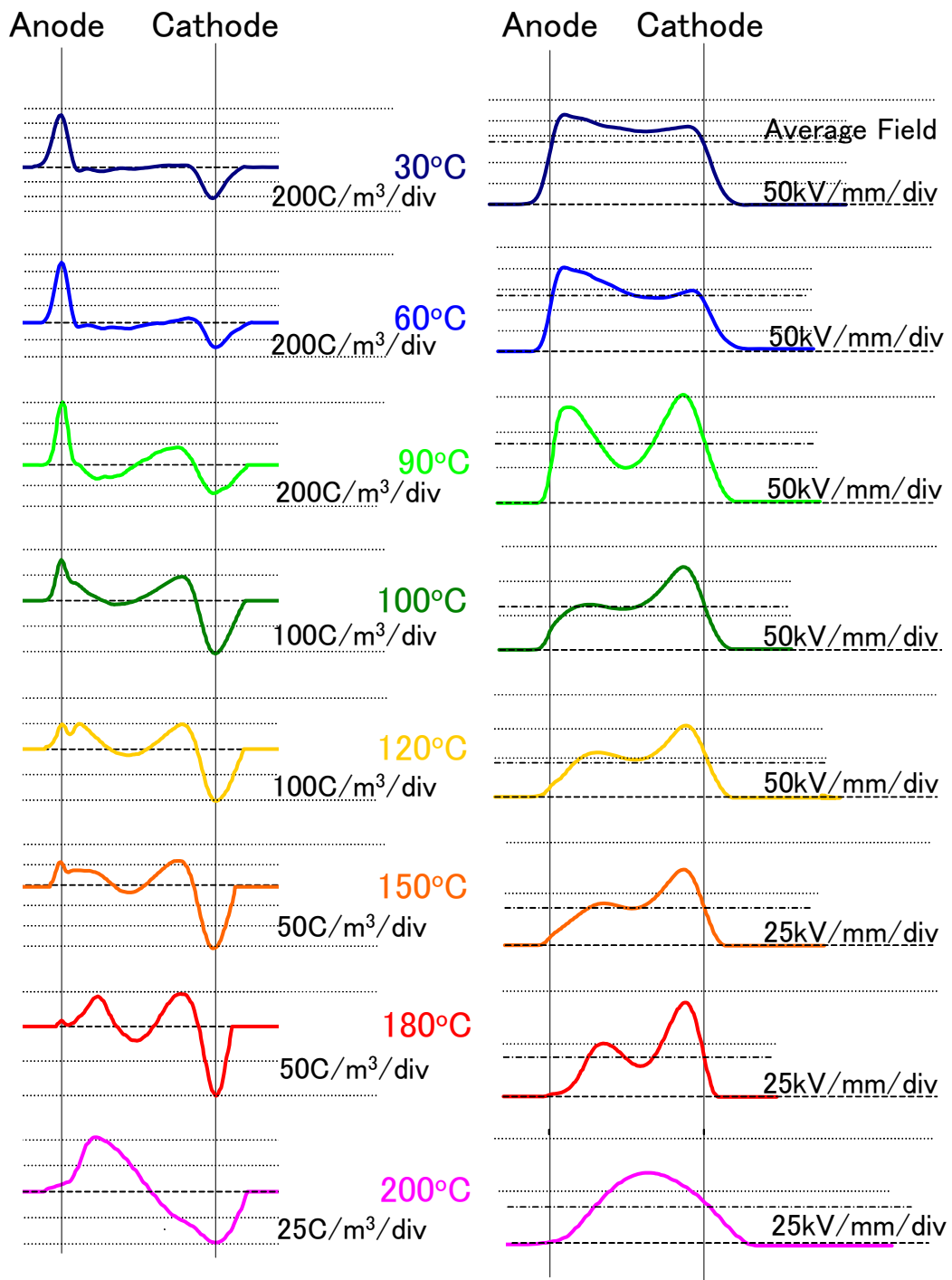


図 5.6 100°C 加熱 PVC の絶縁破壊電界における
空間電荷分布と電界分布の温度変化

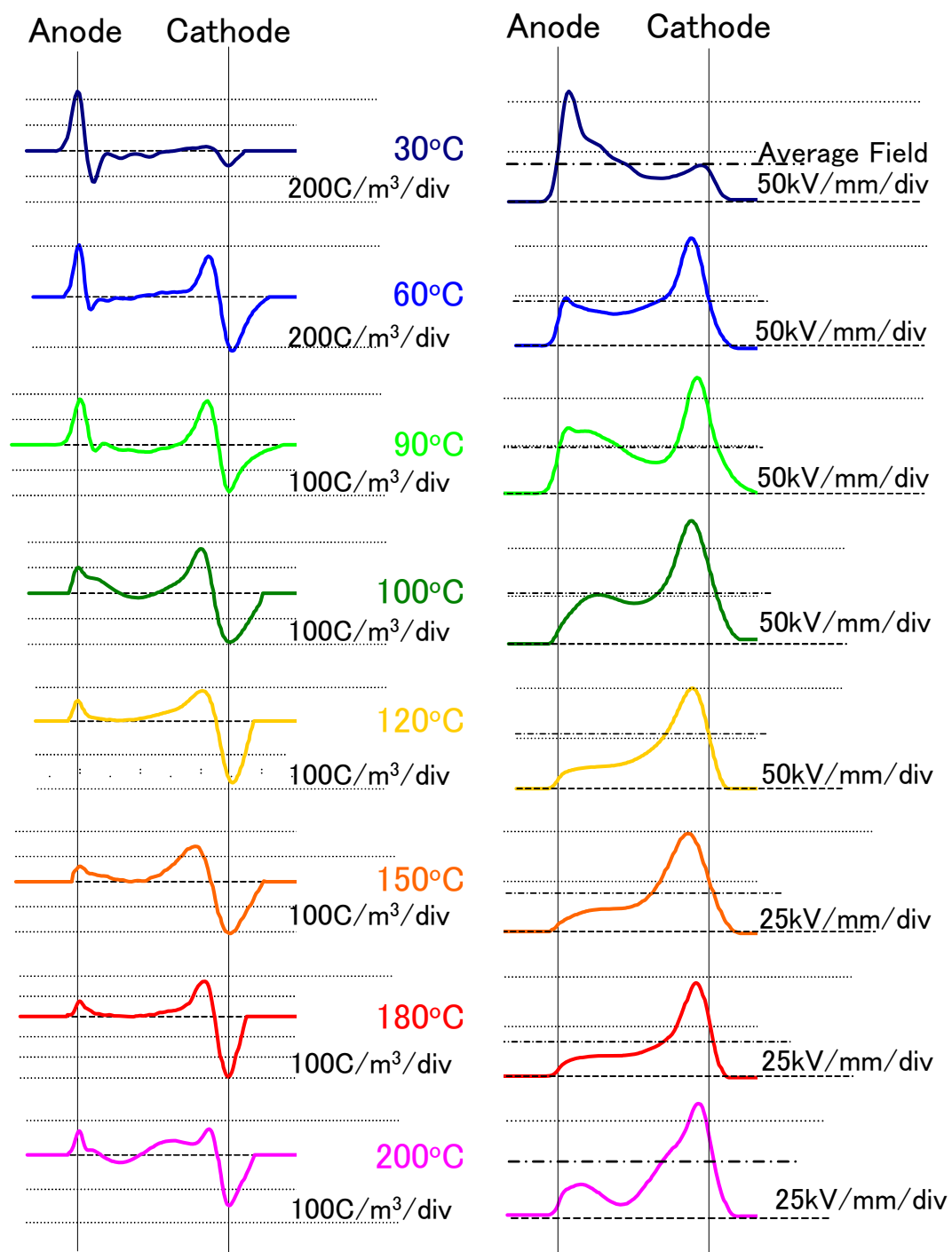


図 5.7 150°C 加熱 PVC の絶縁破壊電界における
空間電荷分布と電界分布の温度変化

5.6 まとめ

この章では、家電製品の一般的な配線器具類に使用される PVC 絶縁材料が、不良個所からの異常発熱によって長時間高温に曝された場合を想定して、絶縁破壊と電気伝導特性への影響について調査を行った。0.1mm から 0.2mm のシート状の PVC 絶縁材料を 100°C で 300 時間および 150°C で 100 時間の加熱処理を施し、長時間の過熱による熱劣化を模擬した試料を作成した。これらの加熱処理試料の 30°C から 200°C までの温度領域において、空間電荷分布と電流密度を絶縁破壊まで測定し、絶縁特性に及ぼす熱劣化の影響について考察を行った。その結果、以下の所見が得られた。

(1) 100°C で 300 時間加熱処理した PVC

(a) 未加熱 PVC と同様に、室温から 90°C では電極近傍にヘテロ電荷が蓄積して破壊に至り、100°C からは蓄積範囲が拡大するなどの変化が認められた。また、正味の電荷量も 100°C で大きく変化し、さらに 100°C から 180°C では電流密度が一定値（約 0.2A/m²）に達した時点で絶縁破壊に至ることから、100°C 以上では熱的破壊過程であると考えられた。

(b) 内部電荷量は 30°C から負電荷の増加が確認され、絶縁破壊直前の最大電界も 60°C から低下が生じており、電子的破壊過程から熱的破壊への移行開始が低温化していると考えられた。

(c) 絶縁破壊の強さは、未加熱 PVC と比較して 30°C から 90°C の温度範囲で幾分低い値となった。この要因の一つとして、電子的破壊過程から熱的破壊過程への移行が 30°C から進んでいることが考えられた。

(d) 200°C では絶縁破壊直前の電流密度がそれまでの一定値（約 0.2A/m²）から急増する。この理由については、PVC の融点を超えることによる電気伝導の変化や試料厚さの減少の影響などが考えられるが、今回の実験結果だけでは明らかにできなかった。

(2) 150°C で 100 時間加熱処理した PVC

(a) 絶縁破壊の強さは、未加熱 PVC と比較して大きく異なる温度依存性を示し、

室温から 90°C 以下の温度領域で大きく低下した。この絶縁破壊の強さの低下の要因として、150°C で 100 時間にわたる加熱処理で生じた PVC の熱分解による影響が考えられた。

(b) 30°C では印加電界の上昇に伴い多大な負電荷が陽極近傍に観測された。60°C 以上の温度領域では陰極近傍に正電荷が蓄積され、150°C の加熱処理が温度上昇時の正電荷の蓄積をより増大させていると考えられた。

(c) 60°C から 150°C の温度領域では熱的破壊過程であると考えられるが、未加熱 PVC よりも大きな電流密度 (約 1.0A/m²) で絶縁破壊に至る。

(d) 180°C から絶縁破壊直前の電流密度が急増する理由については、未加熱 PVC や 100°C 加熱 PVC の電流密度が同様に 200°C で急増するように、PVC の融点を超えることによる電気伝導の変化の影響などが考えられるが、確定できるような結果は得られなかった。

第5章 参考文献

- (1) 長尾正行・杉山一郎・山口文敏・小崎正光・徳丸亀鶴・家田正行：「ポリプロピレンフィルムの高温領域における直流絶縁破壊」, 電気学会論文誌 A, Vol.105, No 4, pp.177-182 (1985).
- (2) 吉岡弘和, 門脇一則, 木谷勇：「LDPE パッケージ状空間電荷の停滞と消滅過程における電界歪みと伝導電流の過渡的变化」, 電気学会論文誌 A, Vol.130, No.4, pp.362-368 (2010).
- (3) 犬石嘉雄, 中島達三, 川辺和夫, 家田正之：「誘電体现象論」, 電気学会, pp.278-298, 第 18 版 (1990).
- (4) 福間眞澄, 長尾雅行, 小崎正光：「過渡的空間電荷を考慮した熱的-電子的複合絶縁破壊モデルの提案」, 電気学会論文誌 A, Vol.112, No.3, pp.202-208 (1992).
- (5) 李義平, 大谷英雄, 関勉, 長谷川秀夫, 今田修二, 矢代勲：「放熱不良に起因する電線被覆の熱劣化による短絡のメカニズムに関する研究」, 日本火災学会論文集, Vol.51, No.2, pp.21-27 (2001).
- (6) 芦澤清美：「差込プラグの熱劣化による発火機構」, 日本火災学会論文集, Vol.50, No.2, pp.23-30 (2000).
- (7) 大谷英雄, 川村健太郎：「PVC プラグの電気絶縁性の熱劣化に関する研究」, 安全工学, Vol.42, No.2, pp.216-221 (2003).

第6章 紫外線照射 PVC の高温絶縁破壊特性と空間電荷形成

6.1 はじめに

前章までは熱劣化のない PVC と長時間の熱処理を加えた PVC について、融点を超える温度までの空間電荷分布を測定し、温度上昇や長時間の熱劣化が、電気伝導特性の変化や絶縁破壊過程に与える影響について考察した。

一方、高分子材料の架橋は紫外線 (UV) を受けると破壊されて強度低下が起こる。PVC の場合も形成後の熱や光による劣化が考えられている⁽¹⁾。そこで、UV の照射に曝された PVC が第1章で述べたような異常発熱によって高温状態となり絶縁破壊に至る場合を想定し、UV を照射した PVC の高温領域における伝導特性や絶縁破壊の強さについても調査しておく必要があると考えられた。

この章では、UV を照射した PVC 絶縁材料の絶縁破壊までの空間電荷分布の温度依存性について調査し、PVC への UV 照射と温度上昇の複合的作用が絶縁破壊特性や電気伝導に及ぼす影響について説明する。

6.2 紫外線照射試料の作製

厚さ 0.1~0.2mm の PVC シートに、表 6.1 に示す波長の異なる紫外線 (UV) をそれぞれ 300 時間 (片面 150 時間) 照射し、2 種類の UV 劣化を模擬した試料を作製した。表 6.2 に、PVC 分子の結合エネルギーと照射した UV の光子エネルギー ($=hc/\lambda$, h :プランク定数, c :光速, λ :波長) の大小関係を示す。

高分子の化学反応は原子間の結合エネルギーに見合う熱、光などのエネルギーが外部から加えられた時に起きる⁽¹⁾。

PVC シートに照射した紫外線のエネルギーは $\lambda=352\text{nm}$ で 339.8kJ/mol , $\lambda=253.7\text{nm}$ では 471.5kJ/mol である。これらは PVC の中で最も不安定な構造であるアリリック Cl における C-Cl 結合エネルギーの 243kJ/mol を上回り、この結合を分解できる可能性が考えられる。一方、 $\lambda=253.7\text{nm}$ の紫外線のエネルギーは正規構造の C-Cl 結合 (322kJ/mol) のみならず、最も高い C-H 結合 (397kJ/mol) をも上回り、より大きな劣化

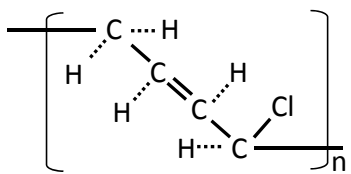
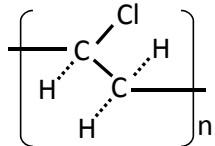
を生じる可能性が考えられる。

UV 照射後の試料の外観は、352nm を照射した試料(以下、352nm 照射 PVC)に特異な変化は認められなかった。一方、253.7nm を照射した試料(以下、253nm 照射 PVC)は厚さが数%増し、硬くなる傾向にあった。

表 6.1 紫外線照射 PVC 試料

Sample	Irradiation wave length	Irradiation time	UV-intensity [mW/cm ²]
352nm-irradiated PVC	352.0nm	300hour	0.2
253nm-irradiated PVC	253.7nm	300hour	0.6 ⁽²⁾

表 6.2 PVC の結合エネルギーと紫外線波長

PVC molecular structure.	Bonding energy	UV Wavelength
	Allylic C-Cl 243kJ/mol	
	Allylic C-H 322kJ/mol	
	C-Cl 322kJ/mol	← 339.8kJ/mol (352nm)
	C-C 344kJ/mol	
	C-H 397kJ/mol	← 471.5kJ/mol (253.7nm)

6.3 紫外線照射 PVC の赤外分光分析

各試料の UV 照射による影響および材質の変化を調査するため、FT-IR(Thermo Electron, AVATOR 370 DTGS)による試料表面の赤外分光分析を行った。

測定した試料の赤外吸収スペクトルと試料の基材の PVC 樹脂，混合されている可塑剤 (DINP)，充填剤(CaCO_3)および安定剤(Mg-Al-Zn 系混合物)の赤外吸収スペクトルを図 6.1 に示す。

352nm 照射 PVC の赤外吸収スペクトルは紫外線を照射していない PVC(以下，未照射 PVC)と比較して変化はなく，UV 照射による違いは見いだせなかった。一方，253nm 照射 PVC の赤外吸収スペクトルでは $1300\sim 700\text{cm}^{-1}$ の可塑剤に由来するピーク比が低下しており，可塑剤の減少が示唆された。これは 2 節で述べた UV 照射後に試料が硬くなった結果と整合している。また， $\text{C}=\text{C}$ 結合に由来する 1620cm^{-1} 付近の吸収が現れた。PVC の劣化は第 1 章で説明したように，Cl が脱離することによって脱塩化水素が連続的に進行し， $\text{C}=\text{C}$ 結合が形成される機構が一般に考えられており⁽¹⁾，脱 HCl 反応の進行が推定される。

また， $\text{C}=\text{C}$ 結合は導電性を持つことから⁽³⁾，253nm 照射 PVC では電気特性の変化が考えられた。

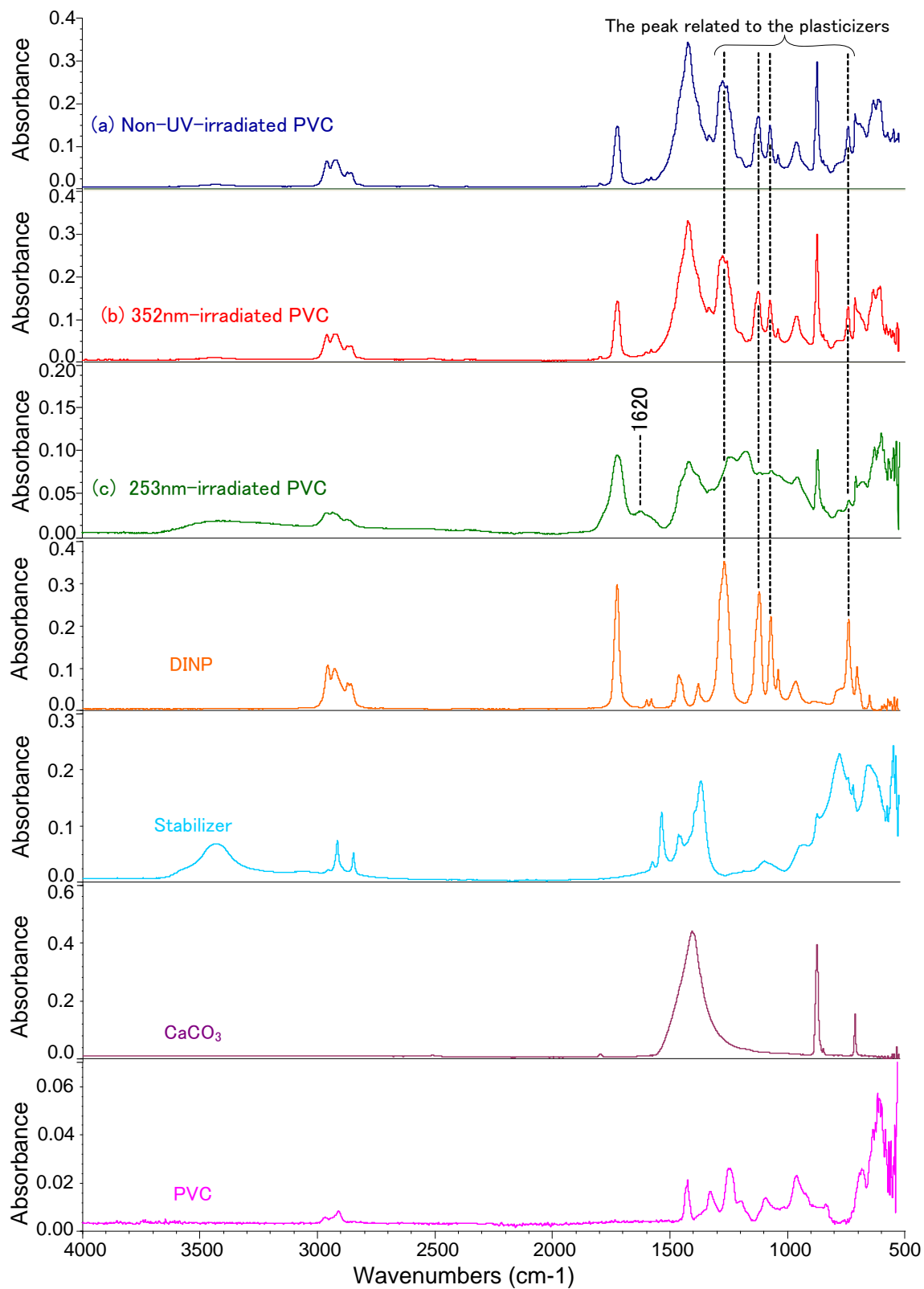


図 6.1 各 PVC 試料及び各混合材料の赤外吸収スペクトル

6.4 紫外線照射 PVC の絶縁破壊の強さの温度依存性

未照射 PVC および 2 種類の UV 照射 PVC について、絶縁破壊の強さの温度依存性を図 6.2 に示す。各温度で 4 回以上の測定を行っており、結果は平均と標準偏差により示した。

第 3 章の図 3.6 で示したように、未照射 PVC の絶縁破壊の強さは温度上昇とともに減少した。未照射 PVC の平均を図 6.2(a)に示す。特筆する点として、90°C と 160°C 付近で減少割合の変化が挙げられる。352nm 照射 PVC [図 6.2(d)] も未照射 PVC とほぼ同様に温度上昇とともに低下し、90°C から 100°C で若干大きめの低下を示した。

一方、光子エネルギーの大きい 253nm 照射 PVC [図 6.2(e)] では 90°C から 150°C の温度領域において絶縁破壊の強さが他の試料と比較して若干低下している。ただし、30°C においては逆に絶縁破壊の強さがやや増加する。

これらの考察は次節以降に他の測定結果と併せて行う。

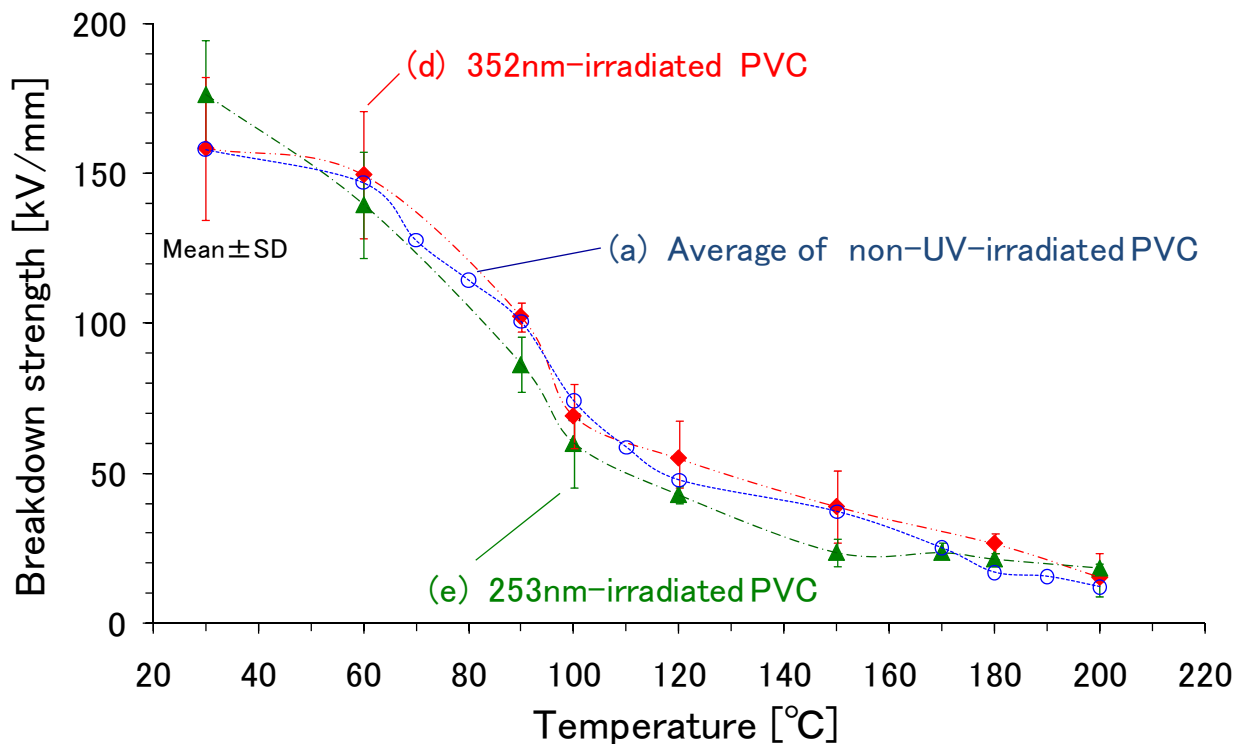


図 6.2 絶縁破壊の強さの温度変化

[(a) UV 未照射 PVC の平均値, (d) 352nm 照射 PVC, (e) 253nm 照射 PVC]

6.5 紫外線照射 PVC の空間電荷分布と電界分布

352nm 照射 PVC の絶縁破壊までの代表的な空間電荷分布と電界分布を図 6.3 に示す。30°C では、低い印加電界から陽極近傍に負電荷が蓄積するため陽極近傍の電界が強調される [図 6.3(a)]。この負電荷は、印加電界が上昇すると試料内部に広く拡散する。これにより陰極の電界偏わいは一旦減少する。しかし、印加電界がさらに上昇し、破壊電界に近くなると、両電極近傍にヘテロ電荷が蓄積し、絶縁破壊に至る。ただし、より高温の場合と比較すると蓄積するヘテロ電荷の比は少なく、電界ひずみも電極近傍に限定されている。100°C になると、正電荷の注入が増加し、陰極近傍に蓄積した正電荷が電界の上昇にともなって陽極側に広がり、陰極から陽極に移動するポケット状の正電荷が観察される。破壊電界近くでは陽極側に多大な正電荷が蓄積する [図 6.3(b)]。150°C になると、100°C で観測された陰極と陽極近傍の正電荷の蓄積はより顕著になり、ポケット状の正電荷もはっきりと観察される [図 6.3(c)]。これら 30°C から 150°C までの 352nm 照射 PVC の測定結果は未照射 PVC と類似している。

なお、180°C 以上では、印加電界の上昇とともに正電荷がさらに多量に注入され、試料内部に正電荷が広がっている。未照射 PVC に比べ、陰極側の負電荷の注入範囲が大きく広がり、電界の最大位置が陰極側から試料の中心付近へと移動し、陰極から比較的離れた位置が最大電界となる傾向が見られる [図 6.3(d)]。

次に、253nm 照射 PVC の絶縁破壊までの代表的な空間電荷分布と電界分布を図 6.4 に示す。30°C では、印加電界の上昇とともに負電荷が試料内部に広く蓄積し、破壊電界付近では陽極側の電界が比較的高い状態で絶縁破壊に至る [図 6.4(a)]。

60°C から 100°C の温度範囲では、低い印加電界時に陰極の誘導電荷が観測できなくなるほどの負電荷が試料内部に注入されている。そして、印加電界の上昇にともない陽極から試料内部へ移動するポケット状の負電荷が観察される。この考察は、次節で行うが、陽極からの注入電荷が増加していることが考えられる。移動したポケット状の負電荷は陰極に達すると陰極の電荷と合体し消滅するように見える。その後は、陰極近傍に正電荷が蓄積されるため陰極側の電界が強調され、絶縁破壊に至る [図 6.4(b)]。

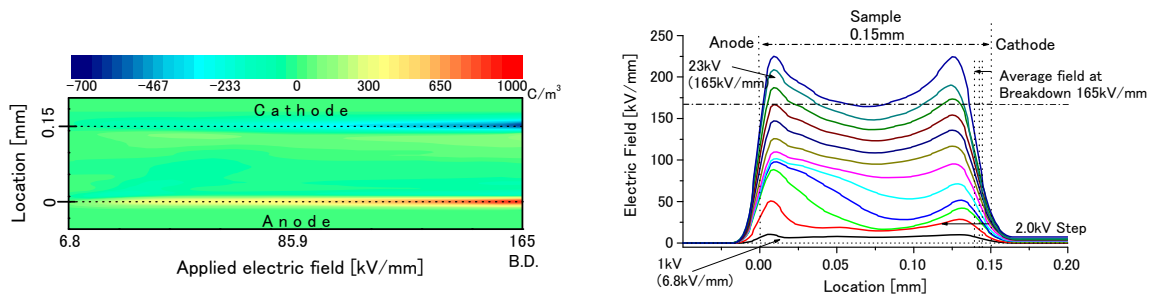
150°C 以上では、陰極側に多大な正電荷が蓄積される。ただし、未照射 PVC で観測されたようなパケット状の正電荷は観察されない。正電荷は陰極近傍に蓄積する傾向にある[図 6.4(c)]。

180°C 以上の高温領域においても、多大な正電荷が試料内部の広範囲に拡散することなく、陰極近傍に蓄積する傾向にある[図 6.4(d)]。

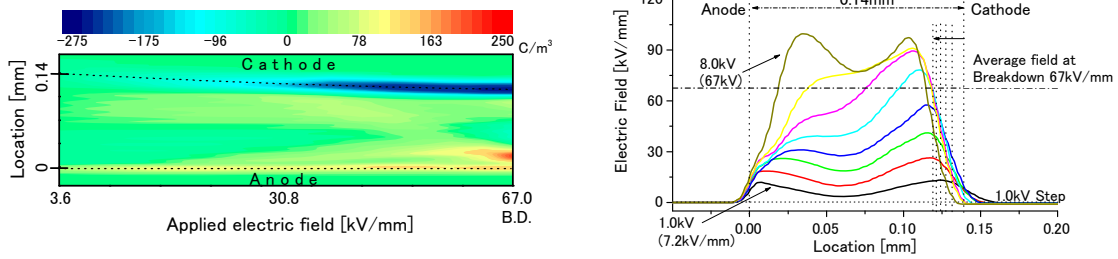
このように、UV を照射した PVC では、低温領域において電界の上昇とともに負電荷の注入、移動、蓄積が観測される。フォトンエネルギーの大きい UV 照射により負電荷の注入量はさらに増加する。

100°C 以上では、UV 照射試料でも未照射 PVC と同様に正電荷の蓄積が観測される。ただし、253nm 照射 PVC では、未照射 PVC よりも多量の正電荷（数倍）の注入が観測される。UV 照射により、第 1 章で説明したように、電気伝導に関与するキャリアの増加や電荷の注入が容易になり、正電荷の増加として表れていると考えられる。

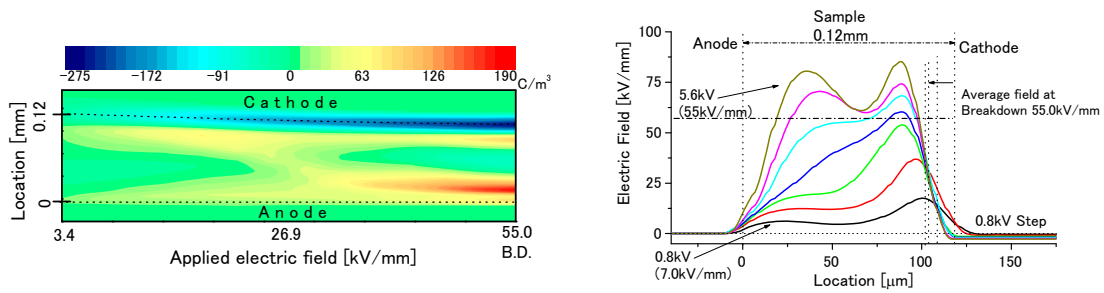
なお、これらの UV を照射した PVC も、紫外線未照射 PVC と同様に試料の厚さの絶縁破壊前における減少が 100°C 以上で確認されており、温度上昇に伴う試料の軟化が生じている。



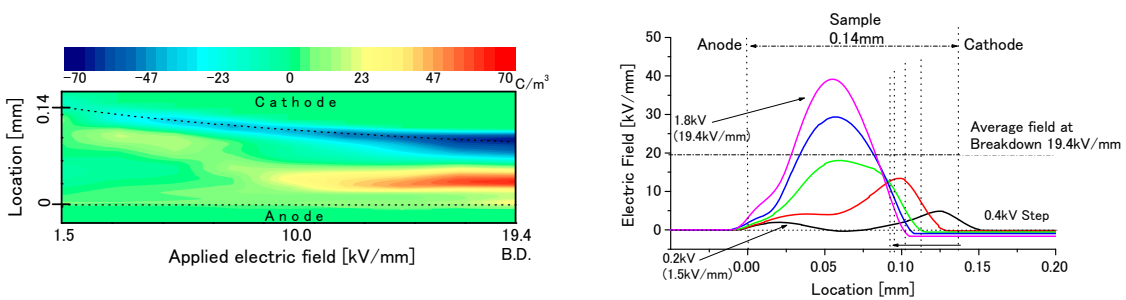
(a) 30°C



(b) 100°C



(c) 150°C

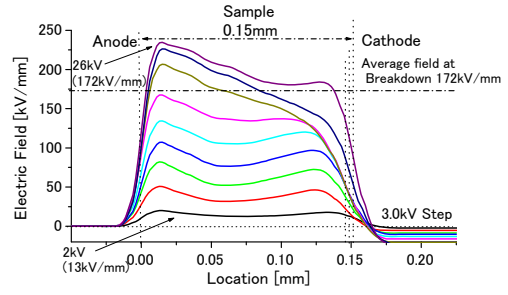
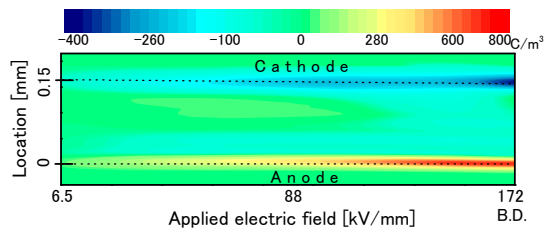


(d) 200°C

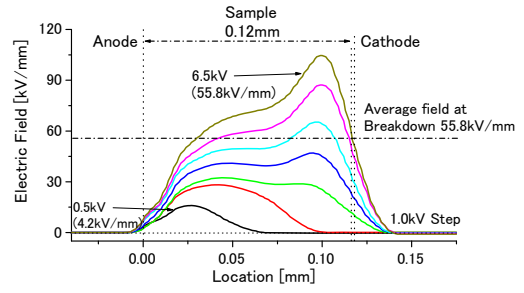
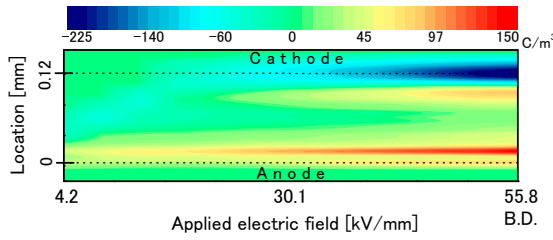
空間電荷分布

電界分布

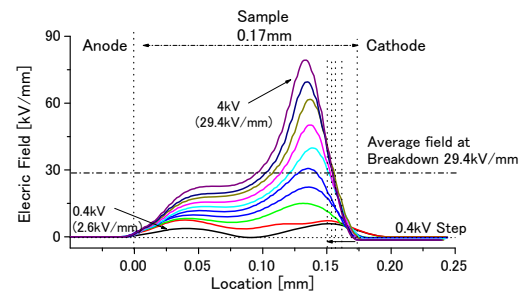
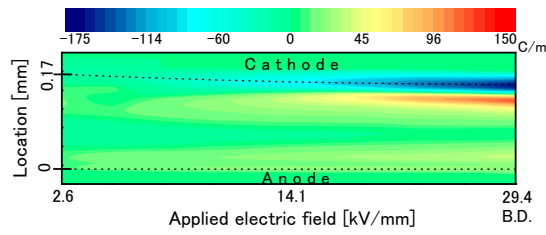
図 6.3 352nm 照射 PVC の絶縁破壊までの空間電荷分布と電界分布



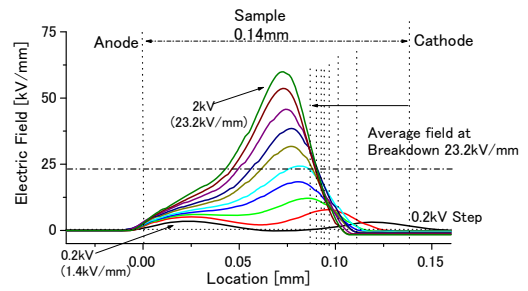
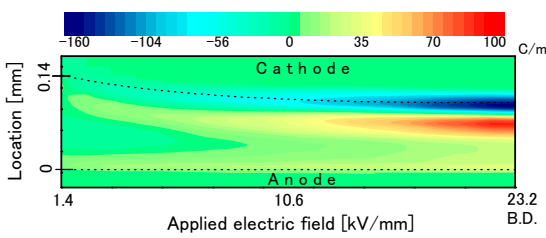
(a) 30°C



(b) 100°C



(c) 150°C



(d) 200°C

空間電荷分布

電界分布

図 6.4 253nm 照射 PVC の絶縁破壊までの空間電荷分布と電界分布

6.6 パケット状電荷の考察

高温状態と UV を照射した PVC において、それぞれパケット状の正と負の電荷が観察された。パケット状の電荷は、低導電率の領域が注入電荷によりバルク内のトラップ準位が埋められて高導電率となった領域と、もとの低導電率の領域が試料内部に存在し、高導電率領域が内部に進行していく際に低導電率領域との境界面に形成される面電荷であるという考え方が報告されている⁽⁴⁾。この蓄積面電荷の密度 σ は次の(6.1)式で表される。

$$\sigma = \left(\frac{\varepsilon_2}{k_2} - \frac{\varepsilon_1}{k_1} \right) J \quad (6.1)$$

ここで、 ε_1 は陽極側媒質の誘電率、 ε_2 は陰極側媒質の誘電率、 k_1 は陽極側媒質の導電率、 k_2 は陰極側媒質の導電率、 J は伝導電流密度である。

両電極からの電荷注入過程は同じと仮定すると、観測されるパケット状の電荷が正である場合には導電率は陰極側が低く、パケット状電荷が負の場合には、導電率は陽極側が低いことを表していることになる。この考え方を得られた測定結果に適用すると以下のようなになる。

図 6.5 に、正のパケット電荷の例として未照射 PVC の 150°C における(a)空間電荷分布、(b)電界分布（印加電界に対する比率）、(c)伝導電流密度および(d)正味の内部の電荷量(内部電荷量)をそれぞれ示す。パケット状の正電荷が陰極側から陽極側へ移動する場合には、電界上昇とともに陽極側の高導電率領域が狭くなることを意味する。

低電界で陽極側から注入された正電荷は陰極側へドリフトし蓄積することで陰極側と陽極側をそれぞれ高電界と低電界にする。陰極側の高電界は負電荷の注入を促進する。陰極から注入された負電荷は低い印加電界でトラップ準位を埋め、次第に陰極側から陽極に向かって高導電率領域を広げる。これにより陰極側から陽極側への正のパケット電荷が観察されると考えられる。なお、破壊電界付近でパケット状の正電荷が分離するのは、陰極側に正電荷の一部がドリフトしたためと考えられる。陰極側に分離した正電荷は陰極側の電界を再び強調し、伝導電流を上昇させ絶縁破壊に至ると考えられる。

パケット状の正電荷が陰極側から陽極側に移動する時に、陰極近傍で電界が一時的に強調され（印加電界の約 1.7 から 2.4 倍）、その直後に試料内部の正の電荷量が減少している[図 6.5, 20 - 25kV/mm]。これは電界強調された陰極から負電荷の注入が促進され、試料内の正の電荷量が減少したためと考えられる。

したがって、高温領域におけるパケット状の正電荷は、陰極からの電荷注入によって負電荷のトラップ準位が埋められて高導電率領域が陽極側へ広がるために起こる現象とも考えることができる。つまり、温度や印加電界の上昇により注入電荷が増加し、トラップ準位が埋められることで導電率が上昇し、徐々に絶縁破壊に近づいていると考えられる。

ところで、253nm 照射 PVC では、100°C 以上の高温領域においてパケット状の正電荷が観測されず、正電荷は陰極近傍に蓄積される。これは、フォトンエネルギーの大きい UV の照射により、材質変化として試料内部に高導電率領域が形成されるためと考えられる。

次に、負のパケット状電荷の例として図 6.6 に、253nm 照射 PVC の 60°C における (a)空間電荷分布、(b)電界分布（印加電界に対する比率）、(c)伝導電流密度および(d)内部電荷量を示す。パケット状の負電荷が陽極側から陰極側へ移動する場合には、電界上昇とともに陽極側の高導電率領域が広まっていくことを意味する。

低電界時には陰極側の導電率が高く、注入された負電荷が陽極側へ移動し、ヘテロ電荷となる。ヘテロ電荷による陽極近傍の高電界は正電荷の注入を促進し、陽極側のトラップ準位が埋められ導電率が上がり、陰極側から陽極側に広がる高導電率領域が次第に狭くなる。これによって、陽極側から陰極側へのパケット状の負電荷が観察されると考えられる。パケット状の負電荷が生じている間からその直後にかけて、内部電荷量の上昇が一時少なくなる[図 6.6, 60 - 100V/mm 付近]。これは陰極側の電界が著しく低下し、負電荷の注入が減少したことに起因するものと考えられる。また、パケット状の負電荷が発生している間は、外部回路電流の時間的变化が大きい。ステップ状電圧印加後に急激な電流の減少が始まり、電流を測定する 1 分後も減少を続ける。

図 6.6(c)に示した電流密度は、電圧印加後の 1 分値であるためステップ電圧印加直後からの時間的变化は示されていないが、電流密度の 1 分値は印加電界が上昇して

もその増加は僅かである。印加電界が上昇しても逆に値が減少する場合もあった。これはパケット状の負電荷が陰極に近づくことで、空間電荷制限が働いていることを示している。そして、パケット状の負電荷が陰極の電荷と一緒にになり、消滅したところで陰極側の電界低下が収束し、電流値が再び上昇し始め[図 6.6(c), 100kV/mm 以上], 絶縁破壊に至る。以上から, 253nm 照射 PVC の 60°C で起こる絶縁破壊には, パケット状の負電荷の挙動が関係する破壊過程が考えられる。

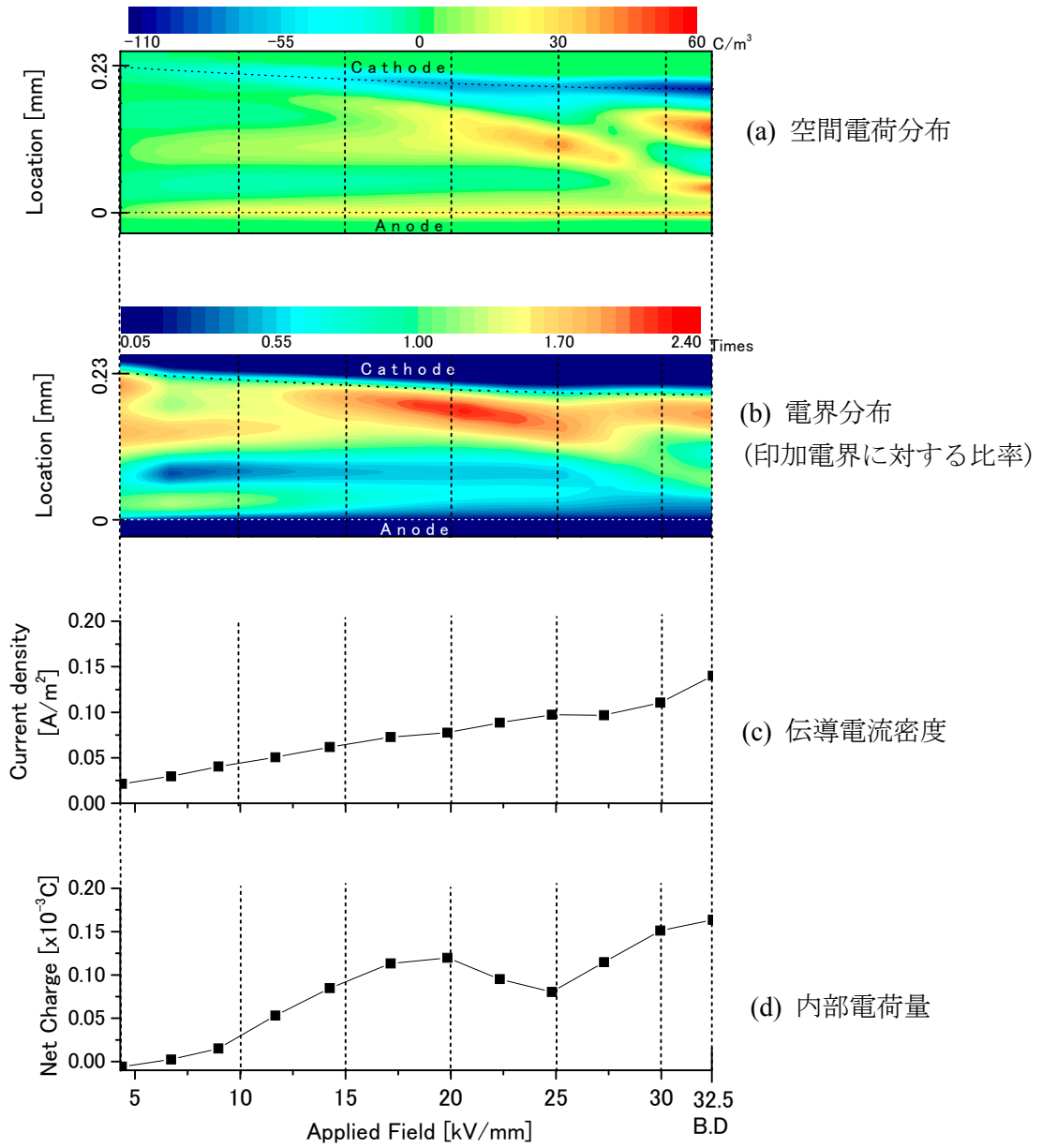


図 6.5 UV 未照射 PVC の 150°C における絶縁破壊までの測定結果

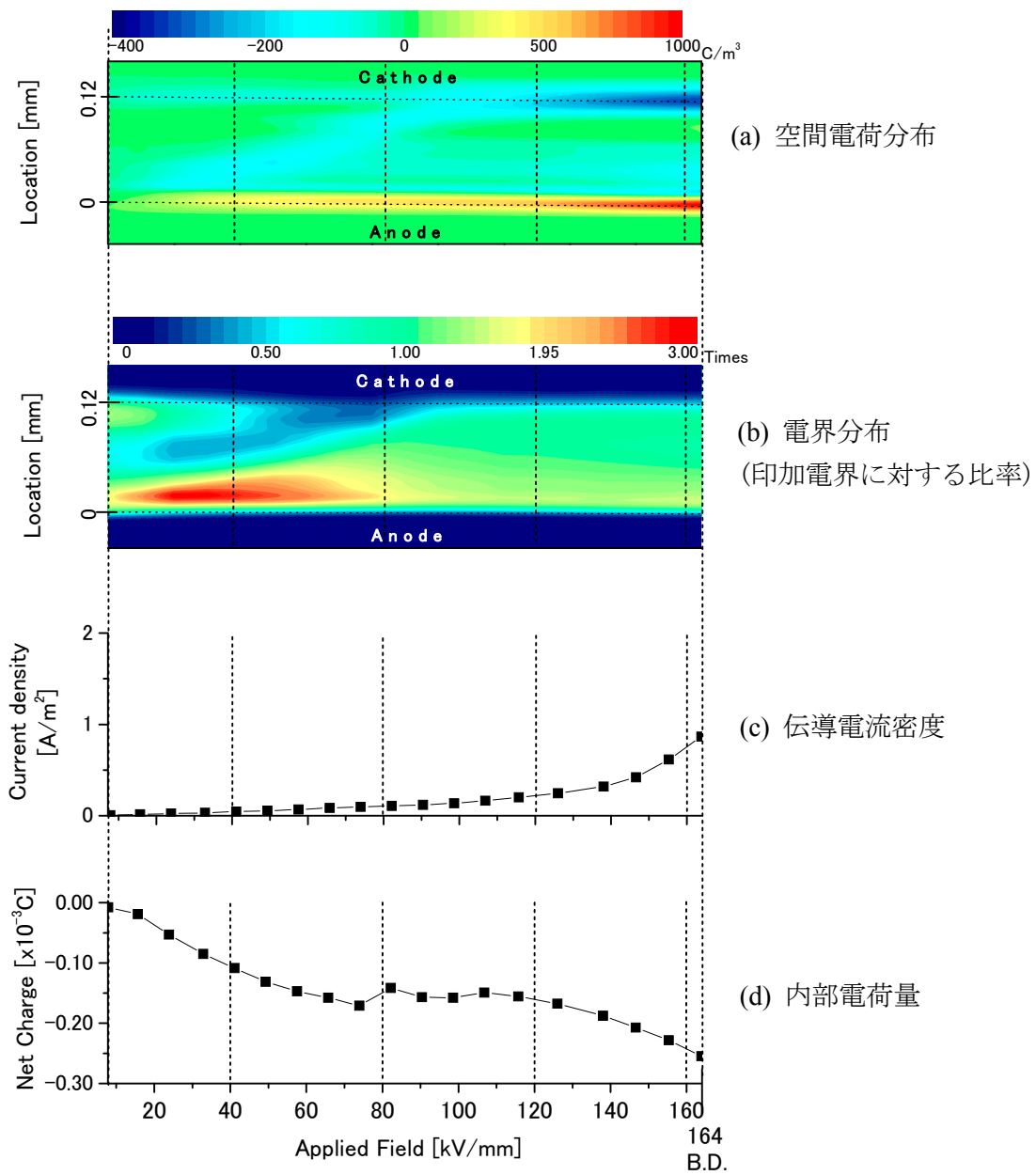


図 6.6 253nm 照射 PVC の 60°C における絶縁破壊までの測定結果

6.7 絶縁破壊過程の温度変化

6.7.1 絶縁破壊直前の最大電界と電流密度の変化

各試料の絶縁破壊直前の電流密度を図 6.7 に示す。いずれの試料も温度上昇とともに絶縁破壊直前の電流密度は上昇する。352nm 照射 PVC [図 6.7(d)] は未照射 PVC [図 6.7(a)] とほぼ同じような上昇傾向を示し、60°C から 180°C ではほぼ同じレベル (0.1-0.2A/m²) で絶縁破壊に至っている。180°C 付近で未照射 PVC の電流密度が若干小さくなるが、200°C ではほぼ同じ値となる。

一方、253nm 照射 PVC [図 6.7(e)] では、全温度領域で他の試料よりも絶縁破壊直前の電流密度が高く、0.2A/m² を超えても絶縁破壊に至らない。

次に、試料内部の絶縁破壊直前の最大電界の変化を図 6.8 に示す。未照射 PVC の絶縁破壊直前の最大電界 (第 4 章, 図 4.11) は 30°C から 90°C まで大きな減少はなかったが、100°C 以上で急に低下した。未照射 PVC は 90°C 以下では試料内部の最大電界が一定の電界値 (200kV/mm) に達すると絶縁破壊が起ることが考えられた。

一方、352nm 照射 PVC の最大電界 [図 6.8(d)] は 60°C までは低下が見られないが、90°C で低下が生じ、253nm 照射 PVC においては 90°C にけるその低下がさらに大きい [図 6.8(e)]。

なお、それ以上の温度領域では、いずれの試料も同様の低下傾向を示した。つまり、電界依存型の電子的破壊過程⁽⁵⁾から電流依存型の熱的破壊過程⁽⁶⁾への変化が紫外線照射により低温化していると考えられる。

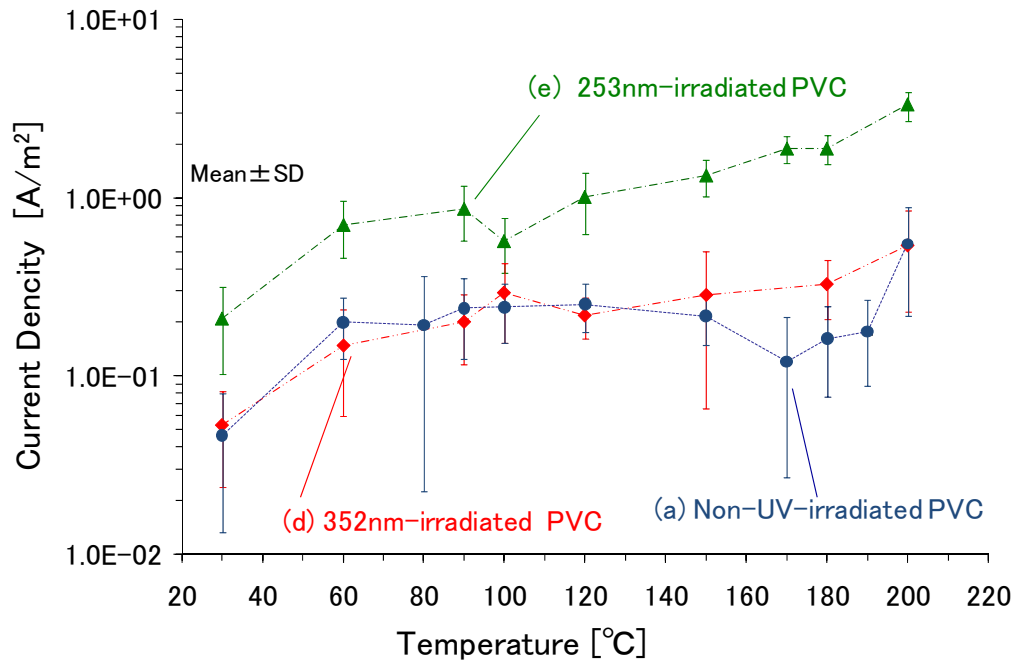


図 6.7 絶縁破壊直前の電流密度の温度変化

[(a) UV 未照射 PVC, (d) 352nm 照射 PVC, (e) 253nm 照射 PVC]

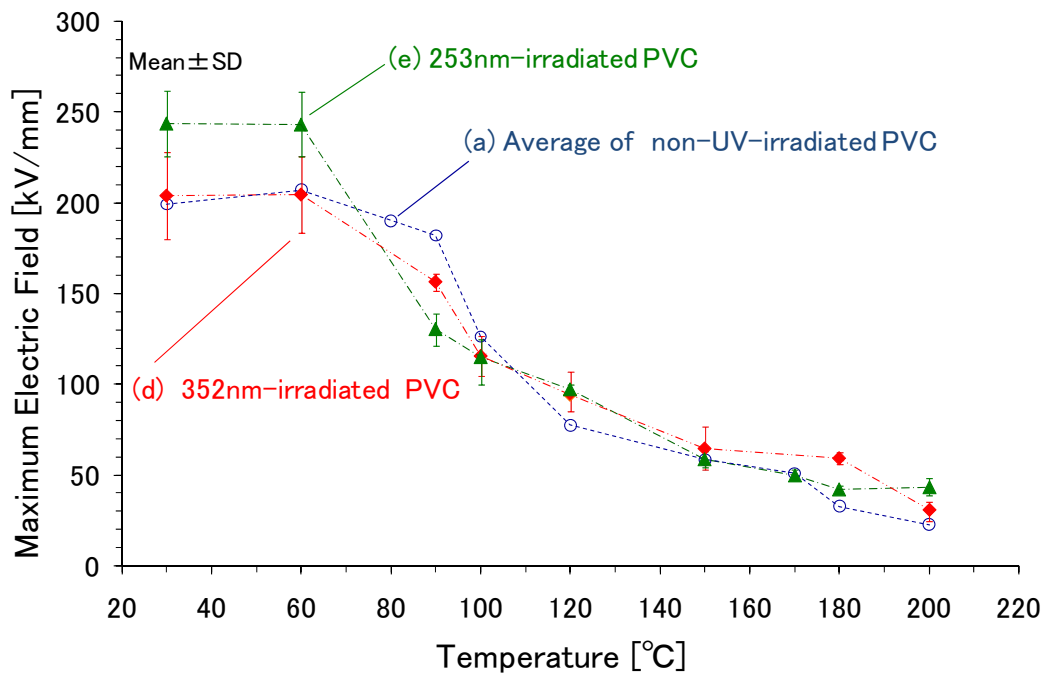


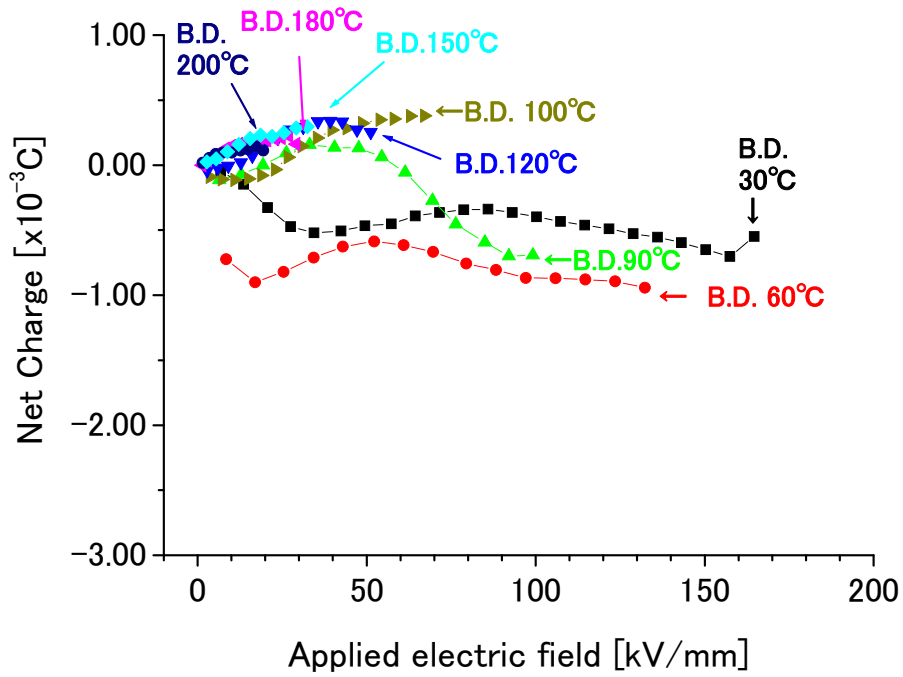
図 6.8 絶縁破壊直前の最大電界の温度変化

[(a) UV 未照射 PVC の平均値, (d) 352nm 照射 PVC, (e) 253nm 照射 PVC]

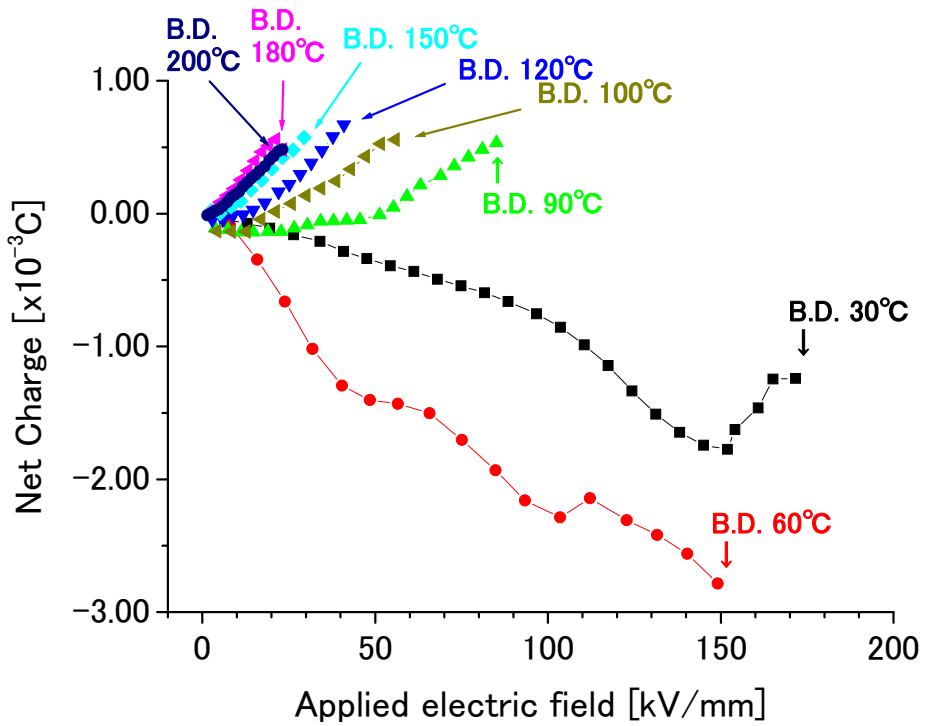
6.7.2 内部電荷量の変化

第4章において、ガウスの法則から未照射 PVC(図 4.12) における内部の正味の電荷量を求め、90°C までは負電荷の蓄積量が印加電界とともに増加し、100°C になると正電荷の注入量が増え、蓄積電荷量は負から正へと変化することが明らかとなった。また、空間電荷分布でも正電荷が広範囲に蓄積される変化が 100°C から生じていた。つまり、未照射 PVC は低温領域では負電荷の注入が支配的で、100°C 以上の高温では正電荷の注入が増加し(負電荷の注入量よりも多くなり)絶縁破壊に至ることを示した。

一方、UV 照射試料の絶縁破壊に至るまでの内部電荷量を図 6.9 に示す。UV を照射した2つの試料も同様に 100°C で内部電荷量が正に転じるが、352nm 照射 PVC [図 6.9(d)]では 90°C における負電荷の量が減少し、253nm 照射 PVC[図 6.9(e)]では内部電荷量が正に転じており、UV を照射した PVC は低い温度から正電荷の注入が増えることが推測される。特に、253nm 照射 PVC は 100°C 以上の高温で正電荷の蓄積量が多い。



(d) 352nm-irradiated PVC



(e) 253nm-irradiated PVC

図 6.9 内部の正味の電荷量の印加電界依存性

6.7.3 絶縁破壊過程の変化

絶縁破壊直前の最大電界，電流密度および内部電荷量の変化から考察して，352nm 照射 PVC は未照射 PVC と同様に，90°C から 100°C 付近で，試料内部の最大電界が破壊に影響する電界依存型の電子的破壊過程から電流依存型の熱的破壊過程に変化すると考えられる。ただし，352nm 照射 PVC は 90°C で最大電界の低下が始まり，正電荷の注入が増加することも推測され，熱的破壊過程へと移行することが考えられる。

一方，253nm 照射 PVC においても最大電界の低下は 90°C で生じ，その低下程度はより大きく，熱的破壊過程への移行がより確実に進むことを示唆している。したがって，UV の PVC への照射は，導電率を高め，熱的破壊過程へ移行する温度を低下させる影響があるものと考えられる。

なお，第 3 章で述べたように PVC の絶縁破壊過程の変化は，材質の温度変化とも関係していることが考えられる。また，材質の温度変化は試料中を伝搬する音速にも表れることも示した。

ここで，UV 照射試料の音速を図 6.10 に示す。これによると，352nm 照射 PVC [図 6.10(d)] では 100°C と 160°C 付近で低下割合に変化が見られる。一方，253nm 照射 PVC [図 6.10(e)] においては 60°C と 160°C 付近で低下割合に変化が見られ，絶縁破壊の強さの変化や空間電荷分布の変化と対応がみられ，材質の変化とも関係することがわかる。

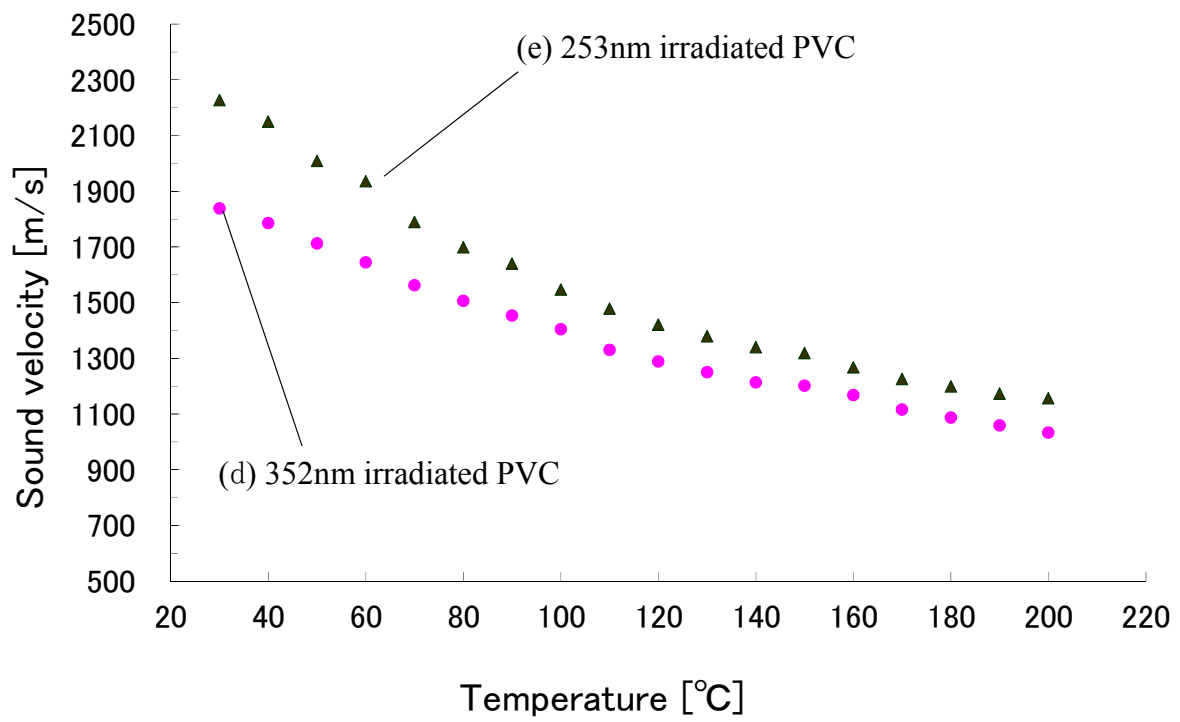


図 6.10 紫外線照射 PVC の音速の温度変化
 [(d) 352nm 照射 PVC, (e) 253nm 照射 PVC]

6.8 絶縁破壊過程に及ぼす UV 照射の影響

この節では、これまでの結果を合わせて、絶縁破壊過程への UV 照射の影響について考察する。

30°C における絶縁破壊過程は電界の強調により加速された電子が固体構造を破壊する電子的破壊過程⁽⁶⁾⁽⁷⁾と考えられた。ところで、高分子絶縁体に高電界を印加して絶縁破壊を起こすということは、炭素原子同士の結合を切断し自由電子を作ることとも考えられている⁽⁸⁾。PVC を構成している C-C 結合の結合エネルギーは 344kJ/mol であるが、253.7nm の UV の照射によって生成されると推定される C=C 結合は 615kJ/mol と高い結合エネルギーを有する⁽¹⁾。つまり、253nm 照射 PVC は C=C 結合の存在により導電性は増すものの、炭素原子間はより強く結合されており、電子による炭素原子結合手の切断にはさらに高いエネルギーが必要となることが考えられる。また、可塑剤の減少に伴い試料が硬化し機械的な強度が増している可能性も考えられ、これらによって 253nm 照射 PVC の 30°C における絶縁破壊の強さが増したものと考えられる。

ところで、253nm 照射 PVC の絶縁破壊の強さは、図 6.1 に示したように 60°C 付近から低下し、90°C からは未照射 PVC の値を下回る。前述したように、253nm 照射 PVC は 90°C では伝導電流による発熱により固体が破壊される熱的破壊過程に移行していると考えられた。つまり、熱的破壊過程に移行した温度領域では C=C 結合による導電率の上昇の影響を強く受けた結果、90°C から 150°C で破壊の強さが低下したものと考えられる。なお、180°C 以上の融点を超える温度領域では、絶縁破壊の強さへの UV 照射の影響はそれほど見られない。熱的破壊過程だけでなく、電子的破壊も複合⁽⁹⁾されている可能性も否定できない。

6.9 UV 照射 PVC の抵抗率

各試料の低電界（1.0kV 程度印加）時の電流値から算出した抵抗率を図 6.11 に示す。352nm 照射 PVC[図 6.11(e)]では 60°C 以下で未照射 PVC よりも値が低下しており、赤外分光分析で捉えられなかった変化が電気的特性に表れたものと考えられる。しかし、90°C 以上の温度領域では未照射 PVC とほぼ同じような低下傾向を示すことから、UV 照射の影響よりも熱(温度上昇)による影響が大きいと考えられる。

一方、253nm 照射 PVC は全ての温度領域で抵抗率が低く、UV 照射による影響が強く表れている。30°C では 352nm 照射 PVC と差がないが、温度が高くなるほど低下が大きくなる傾向が見られる。この抵抗率の低下は、導電性を持つ C=C 結合の生成による影響も含まれると考えられる。

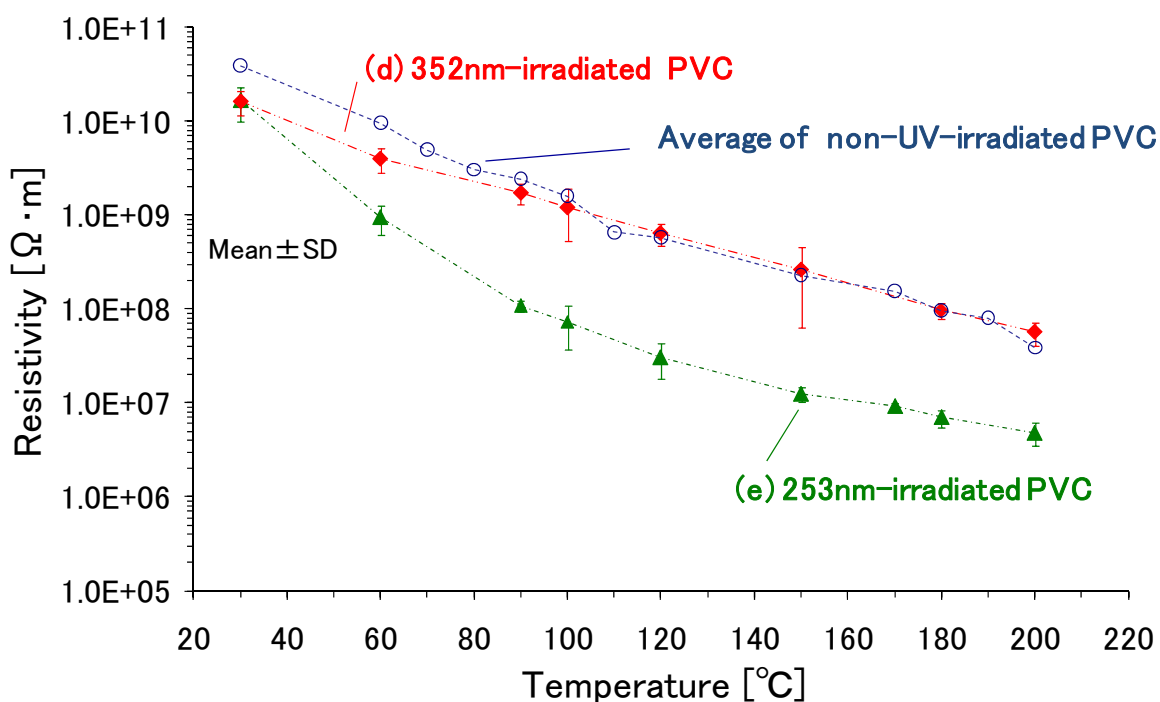


図 6.11 紫外線照射 PVC の抵抗率の温度変化

[(a) UV 未照射 PVC の平均値, (d) 352nm 照射 PVC, (e) 253nm 照射 PVC]

6.10 まとめ

この章では、一般的な電気配線類に使用される PVC 絶縁材料の厚さ 0.1mm から 0.2mm のシート状試料に波長の異なる 2 種類の UV を照射し、赤外分光分析による表面分析、および 30°C から 200°C までの各温度における絶縁破壊までの空間電荷分布と伝導電流を測定した。その結果、以下の所見が得られた。

- (1) 波長 352nm の紫外線を照射した PVC の絶縁破壊の強さに変化はなく、全温度領域で未照射 PVC とほぼ同等の値である。一方、波長 253.7nm の紫外線を照射した PVC の絶縁破壊の強さは、30°C で未照射 PVC よりも強さが上昇したが、90°C から 150°C では若干の低下がみられる。
- (2) 波長 352nm の紫外線を照射した PVC の絶縁破壊までの空間電荷分布は、100°C 以上において、未照射 PVC と同様に陽極からの正電荷の注入が絶縁破壊直前に観測された。抵抗率も高温になると未照射 PVC と同等の値を示し、高温領域においては、波長 352nm の紫外線照射の影響よりも温度上昇の影響が大きいと考えられる。
- (3) 波長 253.7nm の紫外線を照射した PVC では、60°C から 100°C においてパケット状の負電荷が観測された。100°C 以上では未照射 PVC と比較して、多大な正電荷が陰極側でヘテロ電荷を形成し、伝導電流を増加させ、絶縁破壊の強さを低下させると考えられる。これらは、UV 照射が電荷注入を促進する材質変化を引き起こすためと考えられる。
- (4) 253.7nm を照射した PVC は赤外分光分析の結果から C=C 結合の生成が推定され、30°C での絶縁破壊の強さの上昇や、全温度領域における抵抗率の低下、空間電荷分布の変化の要因となることが考えられる。

第6章 参考文献

- (1) 大澤善次郎, 成澤郁夫:「高分子の寿命予測と長寿命化技術」, エヌ・ティー・エス, pp.46-228, (2002).
- (2) 「TOSHIBA 技術資料 STD 東芝殺菌ランプ」, 東芝ライテック株式会社, No. F-35G, p.6 (2003).
- (3) 岩本光正:「電気電子材料工学」, オーム社, pp.43-143, (2004)
- (4) 鐘ヶ江越・石本和之・田中祀捷・大木義路・関口洋逸・村田義直・Chandupatla Chakradhar Reddy:「2層誘電体構成の空間電荷分布が示すLDPE/MgO ナノコンポジットの良好な絶縁性」, 電気学会論文誌 A, Vol.130, No.4, pp.349-354 (2010).
- (5) 長尾正行・杉山一郎・山口文敏・小崎正光・徳丸亀鶴・家田正行:「ポリプロピレンフィルムの高温領域における直流絶縁破壊」, 電気学会論文誌 A, Vol.105, No.4, pp.177-182 (1985).
- (6) 福間眞澄, 和田守美穂, 長尾雅行, 小崎正光, 河野唯道, 前野恭:「LDPE フィルムの絶縁破壊発生までの過渡的空間電荷と外部回路電流の同時測定」, 電気学会論文誌 A, Vol.121, No.4, pp.338-344 (2001).
- (7) 犬石嘉雄, 中島達三, 川辺和夫, 家田正之:「誘電体現象論」, 電気学会, pp.278-298, 第18版 (1990).
- (8) 室岡義弘:「電気とはなにか」, 講談社, pp.117-118 (1999).
- (9) 福間眞澄, 長尾雅行, 小崎正光:「熱的-電子的複合絶縁破壊モデルによるPP フィルムの絶縁破壊特性の数値解析」, 電気学会論文誌 A, Vol.114, No.3, pp.230-235 (1994).

第7章 結 論

本論文では、PEA 法を用いた高温用の空間電荷測定装置により、一般的な電気コードや配線器具類に使用される PVC 絶縁材料の、空間電荷分布と伝導電流の同時測定を融点以上の温度まで行い、PVC の高温領域における絶縁破壊機構を調査した。また、熱劣化や紫外線の照射が絶縁特性に及ぼす影響について調査した。本章では得られた結論を述べる。

(1) 体積電気伝導特性に及ぼす熱劣化の影響

PEA 信号波形から試料厚さを測定し、PVC 絶縁材料の体積電気伝導特性の温度依存性と長時間の熱劣化が絶縁特性に及ぼす影響について明らかにした。絶縁破壊の強さは 200°C では室温の 1 割程度まで低下し、90°C から 100°C と 160°C 付近で低下割合に差が確認された。これは、絶縁破壊過程の変化や材質の変化に関係することを示した。また、特に高い温度で長時間の熱劣化が加わった場合、特異な温度依存性が表れることが明らかとなった。

(2) 高温領域における空間電荷形成と絶縁破壊

温度上昇による空間電荷分布の変化を調査し、絶縁破壊過程の変化について明らかにした。30°C から 60°C の低温領域では、負電荷がわずかに蓄積されながら破壊に至る。70°C から 90°C では、ある電界から急激に負電荷の蓄積量が増加し、100°C から 150°C になると、印加電界の上昇とともに陰極から陽極へ向かう正のポケット状電荷が観測された。170°C を超える高温領域では、多大な正の電荷が蓄積し、陽極界面に誘導される正電荷が減少し、陰極側の電界が強調された。

空間電荷分布と伝導電流の結果から、絶縁破壊機構は 30°C から 60°C の温度領域では負の電荷注入が支配的で、試料内部の電界が一定の電界に至ることで絶縁破壊が発生する電界依存型の電子的破壊過程で、100°C から 180°C の温度領域では、正負ともに電荷注入が増加し、一定の電流密度に至ると絶縁破壊が発生する電流依存型の熱的破壊過程であることが考えられた。70°C から 90°C の温度領域では負電荷の注入が容易になり、電子的破壊過程から熱的破壊過程へと移行が進むものと考えられた。また、絶縁破壊過程の変化する 90°C から 100°C では材質の

変化も関係していることを示した。

(3) 長時間加熱した PVC の空間電荷形成と絶縁破壊

長時間の熱劣化を模擬して加熱処理を施した試料における、空間電荷分布の温度変化について明らかにした。100°C で 300 時間加熱した PVC については、室温から 90°C では電極近傍にヘテロ電荷が蓄積して破壊に至り、100°C からは電荷の蓄積範囲が拡大するなど、未加熱 PVC とほぼ同様な温度変化が認められた。また、内部の電荷量も 100°C で大きく変化し、電流密度もほぼ一定値に達した時点で絶縁破壊に至り、熱的破壊過程に移行する温度に変化は認められなかった。ただし、30°C から負電荷の蓄積の急増や最大電界の低下も生じており、熱的破壊過程への移行開始が低温化していると考えられた。これが低温領域での絶縁破壊の強さを低下させている一因と考えられた。

一方、150°C で 100 時間加熱した PVC は、30°C では印加電界の上昇に伴い多大な負電荷の蓄積が陽極近傍に観測された。60°C 以上では逆に陰極近傍に正電荷が蓄積され、150°C の加熱処理が温度上昇時の正電荷の蓄積をより増大させていると考えられた。60°C から 150°C の温度領域では熱的破壊過程であると考えられるが、より大きな電流密度で絶縁破壊に至るように変化しており、PVC の熱分解による影響が考えられた。

(4) 紫外線照射 PVC の高温絶縁破壊と空間電荷

2 種類の紫外線を照射した PVC について測定し、紫外線による劣化と温度上昇との複合的な作用について検討した。

波長 352nm の紫外線を照射した PVC については、絶縁破壊の強さに変化はなく、全温度領域で未照射 PVC とほぼ同等の値であった。空間電荷分布は、100°C 以上において、未照射 PVC と同様に陽極からの正電荷の注入が絶縁破壊直前に観測され、紫外線照射による大きな影響は確認されなかった。なお、抵抗率は低温領域で若干低下するものの 100°C 以上では同等の値となり、紫外線照射よりも温度上昇の影響が大きいことが明らかとなった。

一方、波長 253.7nm の紫外線を照射した PVC の絶縁破壊の強さは、30°C で未照射 PVC よりも上昇したが、90°C から 150°C では若干の低下がみられた。これらは、

紫外線照射によって生成された C=C 結合が、絶縁破壊の強さの 30°C での上昇や 90°C から 150°C での低下、全温度領域における抵抗率の低下、空間電荷分布の変化の要因となっていると考えられた。

また、パケット状電荷についても考察した。パケット状電荷は電荷注入によって各電荷のトラップ準位が埋められ、高導電率領域が広がるために起こる現象とも考えられた。つまり、温度や印加電界の上昇により注入電荷が増加し、トラップ準位が埋められることで導電率が上昇し、徐々に絶縁破壊に近づいていることを示す現象と考えられた。

本研究結果は、絶縁破壊や電気伝導特性が空間電荷分布と深く関係し、温度領域によって大きく変化することが明らかにされた非常に興味深いものとなった。

PVC 絶縁材料における電気火災の調査研究に当たっては、絶縁材料の熱劣化の進行程度と試料温度を検討しながら進める必要があることが明らかとなった。

ただし、本研究はサンプルの特性および半導電性シートを用いた電極条件、さらに、シリコンオイルなどの様々な要因が絡んだ結果であることを考慮しておく必要がある。高温領域ではシリコンオイルの試料内部への浸透や半導電性シートの被測定物への融着、半導電性シートそのものの状態など、不安定になり得る要素が多くあり、これらの影響も明らかにしていく必要があると考えられる。

また、本研究は全て直流電界下における測定結果である。実際に使用される交流電界では位相による電荷分布の変化や極性反転による影響もある。実用状態での特性を調べるためには交流電界下における測定が必要不可欠である。

各要因をそれぞれ検証することは非常に困難で時間のかかる作業である。しかし、これらの研究が進み、電氣的な異常現象が明らかにされ、電気製品がより安全なものとなり、また、電気火災原因の究明が進むことを短い期間ではあるが高温領域における絶縁破壊と空間電荷に携わった技術者として願い結びとする。

研究業績

学術雑誌発表論文

	著者，論文題目，発表機関	本論文 との対応
(1)	<u>三浦雅和</u> ， <u>福間昌実</u> ， <u>福間眞澄</u> ， <u>岸田悟</u> ：「電気配線用 PVC の電気伝導特性と絶縁破壊に及ぼす熱劣化の影響」，日本法科学技術学会志，Vol. 17, No. 2，掲載予定.	第3章
(2)	<u>三浦雅和</u> ， <u>福間眞澄</u> ， <u>岸田悟</u> ：「電気配線用 PVC の高温領域における空間電荷形成と絶縁破壊」，電気学会論文誌 A, Vol. 132, No. 6, pp.448-455.	第4章
(3)	<u>三浦雅和</u> ・ <u>福間眞澄</u> ・ <u>岸田悟</u> ：「紫外線照射 PVC の高温絶縁破壊特性と空間電荷形成」，電気学会論文誌 A, Vol. 132, No. 9，掲載予定.	第6章
(4)	<u>三浦雅和</u> ・ <u>福間眞澄</u> ・ <u>岸田悟</u> ：「長時間加熱した PVC の高温領域での空間電荷形成と絶縁破壊」，電気学会論文誌 A, Vol. 132, No. 11，掲載予定.	第5章

国際会議発表論文

	著者, 論文題目, 発表機関	本論文との対応
(1)	<u>Masakazu Miura</u> , Masumi Fukuma and Satoru Kishida, “Space Charge and Electrical Breakdown Properties in PVC Exposed to High Temperature”, Proceedings of the International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis, pp.988-991(2010).	第3章 第4章 第5章
(2)	<u>Masakazu Miura</u> , Masumi Fukuma and Satoru Kishida, “Space Charge and Electrical Breakdown in High Temperature Region of UV-irradiated PVC”, Proceedings of International Symposium on Electrical Insulating Materials, pp.495-498(2011).	第4章 第6章

学会研究会発表論文

	著者，論文題目，発表機関	本論文 との対応
(1)	三浦雅和，福間眞澄，岸田悟：「電気配線用 PVC の融点近くでの空間電荷形成と絶縁破壊」，電気学会 誘電・絶縁材料研究会資料，pp.31-36(2010).	第3章 第4章
(2)	三浦雅和，福間眞澄，岸田悟：「電気配線用 PVC の空間電荷形成と絶縁破壊」，平成 22 年電気学会全国大会 講演論文集，p.58 (2010).	第4章
(3)	三浦雅和，福間昌実，福間眞澄，岸田悟：「電気配線用 PVC の熱劣化による絶縁破壊への影響」，日本法科学技術学会 第 16 回学術集会要旨集，p.116 (2010). ※日本法科学技術学会 奨励賞 受賞	第3章 第5章
(4)	三浦雅和，福間眞澄，岸田悟：「熱劣化させた配線用 PVC の高温空間電荷分布測定」，平成 23 年電気学会全国大会 講演論文集，p.26 (2011).	第3章 第5章
(5)	三浦雅和，福間昌実，福間眞澄，岸田悟：「電気配線用 PVC の高温電気特性と紫外線照射」，日本法科学技術学会 第 17 回学術集会要旨集，p96.(2011).	第6章
(6)	三浦雅和，福間眞澄，岸田悟：「高温加熱した PVC の空間電荷分布と絶縁破壊」，平成 24 年電気学会全国大会 講演論文集，Vol.2, p.32 (2012).	第3章 第5章

賞および実績

(1)	日本法科学技術学会 第16回学術集会 奨励賞 受賞 平成22年12月21日
(2)	日本学術振興会 科学研究費助成事業 平成24年度科学研究費補助金 (奨励研究) 交付 研究課題名「電気火災要因分析のための高分子絶縁材料の高温絶縁破壊現象に関する研究」 課題番号 24918017