

論 文

## シリコーン油の電圧極性反転における 直流電流波形のピーク現象

梅 津 勇\*, 浅 野 和 俊\*

(1982年2月22日受理)

### Peak Phenomena in DC Current Waveform with a Repetitive Step Voltage Method in Silicone Fluid

I. UMETSU\* and K. ASANO\*

(Received February 22, 1982)

When the polarity of the applied voltage is reversed, the secondary peak appears in the current wave form. From the characteristics of the peak, an important information can be drawn. In order to characterize the relation between secondary peak in current wave form and mobility of migrated ions in silicone fluid (dimethyl-siloxanes), a repetitive step voltage method is examined under various electric field, temperature and the electrode distance. From our experiment, it is shown that the secondary peak seems to approach a certain value after several time repetitions and depends on the field strength, the interval time, temperature, and the electrode distance. As the apparent mobility of the charge which is estimated from this peak depends on several parameters, it doesn't seem to represent an intrinsic mobility of charge. These results suggest that the quantity of space charge which becomes large with the increase of the electrode distance affects the apparent mobility of migrated ions.

#### 1. まえがき

一般に誘電体内におけるキャリアの移動度を測定する方法としては、種々の方法があるが、そのなかでも電圧極性反転法は、導電電流のピーク現象より移動度を推定する方法で比較的簡単に得られるためによく使用されている<sup>1-4)</sup>。

この電圧極性反転法によるピークの発生に関しては、古くから多くの人によって研究されてきたが、まだその発生機構、そのピーク出現と移動度の関係について明確には説明されていない<sup>1,2,5)</sup>。このピークの発生現象は、通常は極性反転後に起こる現象であるが、不純物を混入した試料とか非対称電極を用いた場合の初期ステップ電圧印加時においても出現することがある<sup>4,6)</sup>。また短絡時の放電電流においても観察される場合がある<sup>7)</sup>。

今まで移動度推定を目的として行なわれた研究報告は、極性反転の反復回数の少ない状態で行なわれたものが多い。しかし、われわれの研究では、このピーク現象

は単純なものではなく、反復回数とか反復周期さらには印加電圧、電極形状などによって影響をうけることが明らかとなった。したがってピーク現象と移動度の関係をより厳密に結びつけるデータの蓄積が必要である。

本報告では、これらの点に着目し実験を行なった結果について報告する。

#### 2. 実験方法

実験装置の構成図を図1に示す。測定電極は、ガード電極を設けた真鍮製平行円板（主電極の直径2cm）で、その電極間のスペーサには絶縁性のよいテフロンの薄板を用い、数百μmのギャップになるようとする。このように形成した電極は、真鍮製のホルダに装着し、ガラス容器に入れる。電極間距離は、電極の幾何学的静電容量を測定することによって既知の電極面積との関係から算出できる。

試料を入れた電極は、ファラデーケージも兼ねる恒温槽に入れ、静電遮蔽を行なっている。極性反転は、スイッチSにより適宜行ない、電流は微小電流計（Keithley Electrometer 600B）で測定し、その時間変化は、記録計（横河電機㈱ 3057型）で記録する。

試料として動粘性係数  $10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  のシリコーン油

\* 山形大学工学部電気工学科 (992 米沢市城南 4-3-16)  
Department of Electrical Engineering, Faculty  
of Engineering, Yamagata University, 3-16,  
Jonan 4-chome, Yonezawa, 992 Japan

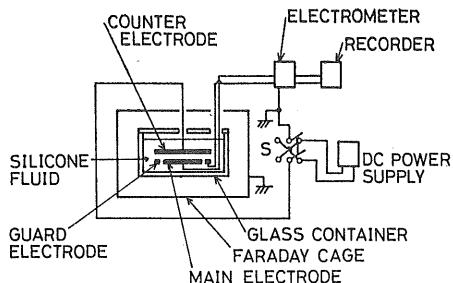


図 1 実験装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

(ポリジメチルシロキサン)を主として用いた。シリコーン油は、吸湿性が強く水分含有率が約 160 ppm 以上になると電気伝導に大きな影響を及ぼすことが、明らかとなっている<sup>8)</sup>。本実験では、脱ガスすることにより、約 50 ppm 程度の水分を含む試料を用いたが、この値は水分の影響を無視できる値である。

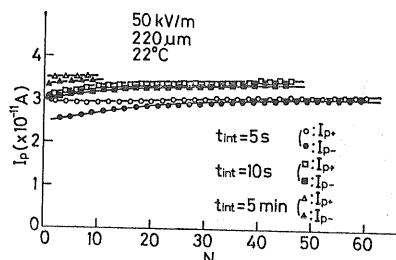
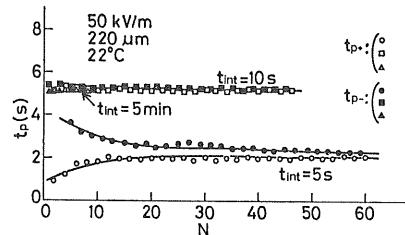
なお、試料の水分測定は、脱水溶剤 PE (三菱化成工業)を用いてカール・フィッシャー法 (三菱化成式 MS 型)で行なった。

### 3. 実験結果

#### 3.1 ピーク現象の時間特性

一定電圧で極性反転を一定時間 ( $t_{int}$ ) ごとに繰り返すとピーク値  $I_p$  を伴った電流は、極性反転の反復回数により変化し、ある時間経過後には定常的反復現象となる<sup>4)</sup>。

図 2 および図 3 は、電極間距離 220  $\mu\text{m}$ 、電界 50 kV/m の条件の下で電圧極性反転法によって得られた  $I_p$  および  $I_p$  の出現時間  $t_p$  の反復回数 ( $N$ ) 依存性をそれぞれ示したものである。図 2において  $I_{p+}$ ,  $I_{p-}$  は、対電極の極性がそれぞれ正、負の場合を示しており、図 3

図 2 ピーク値  $I_p$  の反復回数  $N$  依存性Fig. 2 Dependence of peak value  $I_p$  on repetition  $N$ .図 3 ピーク出現時間  $t_p$  の反復回数  $N$  依存性Fig. 3 Dependence of peak time  $t_p$  on repetition  $N$ .

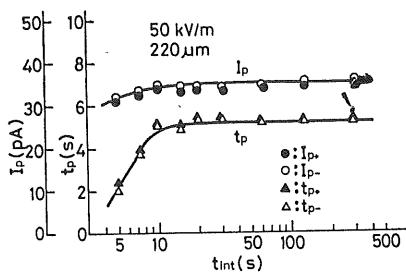
における  $t_{p+}$ ,  $t_{p-}$  についても同様な取扱いをしている。

結果からわかるように、ピーク現象は、平行平板電極であっても正と負側で必ずしも対称にはならない。また、 $I_p$ ,  $t_p$  は  $N$  および  $t_{int}$  の小さいところでは、正極性と負極性との値の差が大きく、 $N$ ,  $t_{int}$  がある値以上になるとその差は小さく、かつ一定値になる。このような反復回数依存性は、電界、温度を変化させても同様な傾向を示し、電極間距離が 1~4 mm のようなギャップの大きい電極、また非対称電極においては顕著に観測できる<sup>4,9)</sup>。

電圧極性反転法による移動度の推定は多く発表されているが<sup>2-4)</sup>、図 3 の結果からわかるように、どのピーク現象の  $t_p$  を使用するかによって移動度は異なってくるので、たんにピーク出現時から単純に移動度を求めることはできない。定常的反復現象は、数回の極性反転という一種のコンディショニング効果により電極前面に形成された空間電荷の量が、一定になることに起因していると考えられる。

筆者らの実験では、極性反転の実験に入る前は、試料の状態を同一にする目的で 5 分間電圧 ( $V_c$ ) を印加し、数分の短絡静置時間 ( $t_s$ ) をとって行なったが、これらは  $V_c$ ,  $t_s$  ともに定常的反復現象にはほとんど影響を及ぼさないという実験結果に基づくものである。このことは、試料の電気的履歴に定常的反復現象が影響されないと示している。

図 4 は、定常的反復現象の  $I_p$  および  $t_p$  と  $t_{int}$  との関係を示したものであり、電界が 50 kV/m のときの結果である。図より  $t_{int}$  が約 60 秒以上では、 $I_p$ ,  $t_p$  とともに一定値になることがわかる。このような  $I_p$  および  $t_p$  の  $t_{int}$  依存性は、電界、ギャップ長を変化させても同様な傾向を示した。以上の結果より、電圧極性反転法より移動度を推定する場合、 $t_{int}$  を約 120 秒以上にとり定常的反復現象のピーク値を用いれば、再現性の

図 4  $I_p$  および  $t_p$  の反復周期  $t_{int}$  依存性Fig. 4 Dependence of  $I_p$  and  $t_p$  on interval time  $t_{int}$ .

よい結果が得られることがわかる。

### 3.2 電界および温度の影響

前項で述べたように、定常的反復現象は再現性の面で有効と考えられるので、以下、定常特性について検討する。さらに定常的ピーク現象の  $I_p$ ,  $t_p$  を便宜上  $I_{ps}$ ,  $t_{ps}$  とし、これらの値は、すべて対電極の極性が正の場合だけを示すこととする。

図 5 は、定常的反復電流の時間特性を電界をパラメータとして示したものである。図 6 は同様な特性を温度をパラメータとして示したものである。これらの結果は、ギャップ長が 220, 960  $\mu\text{m}$  の場合であるが、400  $\mu\text{m}$  の場合も同様な実験結果を示した。なお、図には、 $t=0$  での瞬時充電電流は省略してある。これらの結果からわかるように、 $I_{ps}$ ,  $t_{ps}$  は、電界、温度およびギャップ長に依存する。図 7 はギャップ長が 220, 960  $\mu\text{m}$  の場合の  $t_{ps}$  の電界依存性を、温度をパラメータとして両対数紙に示したものである。図において  $t_{ps}$  と  $E$  の関係は、直線関係になり  $t_{ps} \propto E^{-\alpha}$  で表わすことができる。同様に、 $I_{ps}$  の電界依存性の代表的な結果として、ギャ

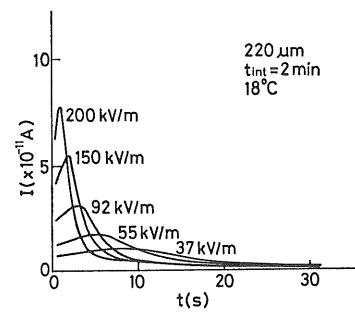
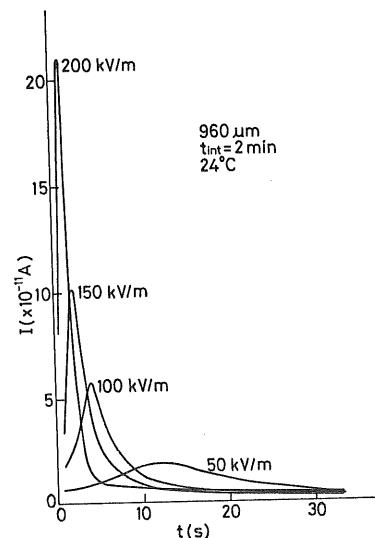
a)  $d = 220 \mu\text{m}$ b)  $d = 960 \mu\text{m}$ 

図 5 種々の電界における電流の時間特性

Fig. 5 Time dependence of current wave form under various electric field.

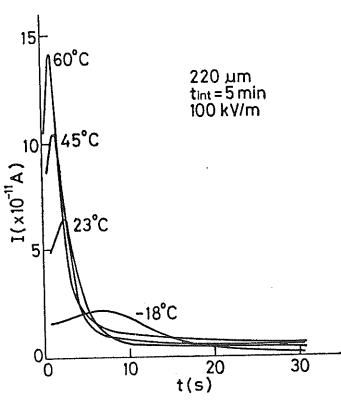
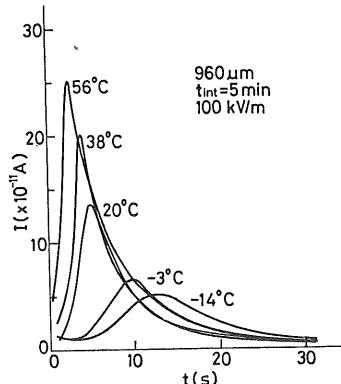
a)  $d = 220 \mu\text{m}$ b)  $d = 960 \mu\text{m}$ 

図 6 種々の温度における電流の時間特性

Fig. 6 Time dependence of current wave form under various temperature.

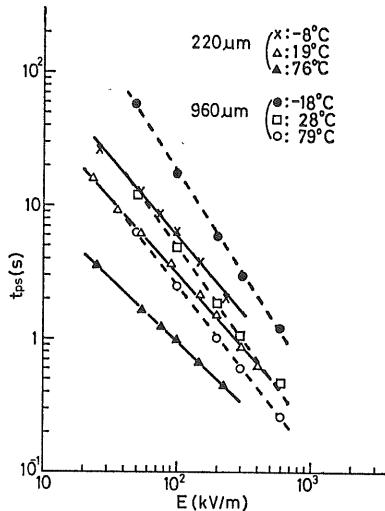
図 7  $t_p$  の定常値  $t_{ps}$  の電界依存性

Fig. 7 Relation between electric field and  $t_{ps}$  which is a steady state value of  $t_p$ .

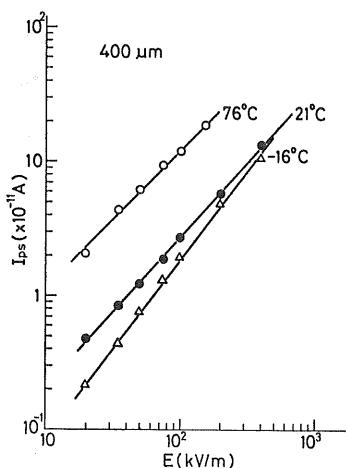
図 8  $I_p$  の定常値  $I_{ps}$  の電界依存性

Fig. 8 Relation between electric field and  $I_{ps}$  which is a steady state value of  $I_p$ .

ップ長 400  $\mu\text{m}$  の場合で示すと図 8 のようになり、 $I_{ps} \propto E^\beta$  の関係を得ることができる。なお、ギャップ長が 220, 960  $\mu\text{m}$  の場合は、同様な結果を示しているので省略してある。 $\alpha, \beta$  ともにギャップ長および温度の関数となっており、それらの関係を示すと表 1 のようになる。

以上の結果より、その特徴を要約すると次のようになる。

- (1)  $I_{ps}$  は電界、温度が高くなると増大する
- (2)  $t_{ps}$  は電界、温度が高くなると減少する

表 1 各ギャップ長および温度における  $\alpha, \beta$ 

Table 1  $\alpha$  and  $\beta$  under various electrode distance and temperature.

Electrode distance ( $\mu\text{m}$ )	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha$	$\beta$
220	-8	1.13	1.28
	19	1.09	1.18
	76	0.94	1.01
400	-16	1.23	1.31
	21	1.10	1.07
	76	1.01	1.01
960	-18	1.52	1.35
	28	1.29	1.26
	79	1.26	1.08

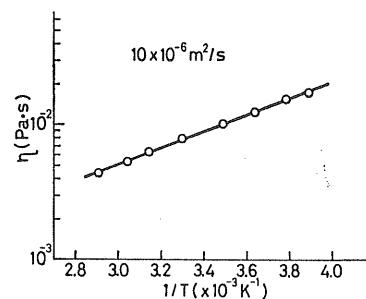
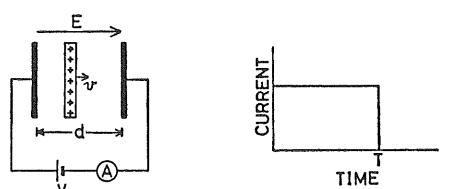
図 9 粘性係数  $\eta$  と  $1/T$  の関係

Fig. 9 Relation between viscosity  $\eta$  and  $1/T$ .

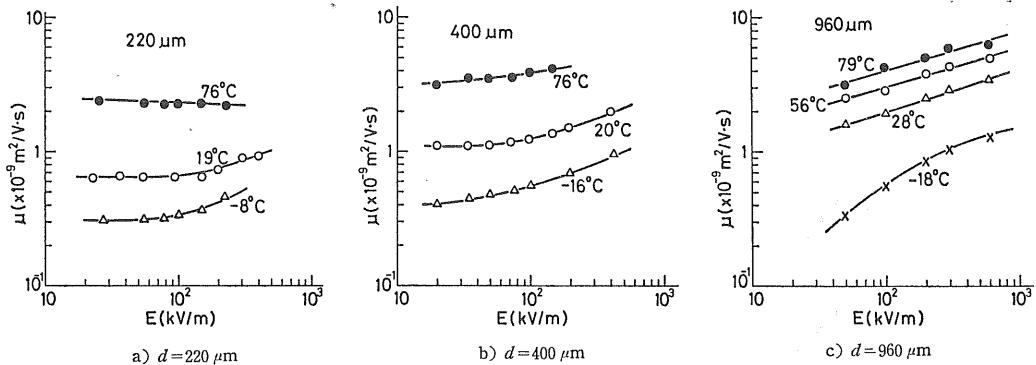
- (3)  $I_{ps}, t_{ps}$  は電極間距離が大きくなると増大する
- (4)  $\alpha, \beta$  は電極間距離が大きくなると増大する
- (5)  $\alpha, \beta$  は温度が低くなると増大する

### 3.3 粘性係数の温度依存性

一般に、液体においては粘性係数と移動度の間には、ワルデンの法則が成立つが、これらの関係を求めるために、粘性係数の温度依存性を懸垂液面型粘度計を用い、JIS 規格に従って測定した。図 9 は粘性係数  $\eta$  の温度依存性を片対数グラフに示したものである。図より



a) Model      b) Time dependence of current  
図 10 理想的な電気伝導モデル  
Fig. 10 Idealized electrical conduction model.

図 11 見かけの移動度  $\mu$  の電界依存性Fig. 11 Dependence of apparent mobility  $\mu$  on electric field.

$\log \eta$  と  $1/T$  は直線関係であり、その傾きから粘性係数の活性化エネルギーを求める  $0.12 \text{ eV}$  となる。

#### 4. 考 察

移動度をピーク出現時間より推定する方法が、多くの人に用いられてきたことは前に述べたが、その理論的根拠は以下のようなものである。

単純なモデルとして図 10(a) に示すような平等電界中のイオン層で考えた場合、この電荷量が非常に小さく、それによる電界がもとの電界を乱すことがないと仮定すれば、そのときの移動速度は

$$v = \mu E = \mu \cdot V/d \quad (1)$$

で与えられる。一定速度の場合、電極間の移動時間  $T$  は、

$$T = d/v \quad (2)$$

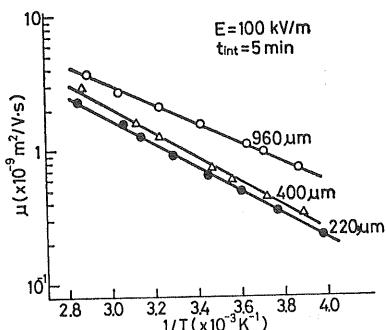
で与えられるから、これらの式を組み合わせることにより

$$\mu = d^2 / T \cdot V \quad (3)$$

と求めることができる。ところが、このモデルで観測される理諭的電流波形は、図 10(b) に示すようなもので、実験で観測されるようなピーク現象は現われない。逆にいえば、ピーク出現時間から直接、イオンの移動度を求める根拠とはならないことを示している。図 10(a) よりもう少し複雑なモデルで考えても、ピーク出現時間と移動度とを直接的に結びつけることは容易ではない。

以上のように厳密な意味では、ピーク出現時間から求めた移動度は、本来の移動度を示すものではない。しかし、移動度を表わす目安となることは、今までの研究から確認されていることなので、厳密ではないが、一応見かけの移動度としてここでも取り扱うこととする。

図 11 は図 7 の  $t_{ps}$  を用いて(3)式より求めた見かけの移動度  $\mu$  の電界依存性を、各ギャップ長ごとに温度を

図 12 見かけの移動度  $\mu$  と  $1/T$  の関係Fig. 12 Relation between apparent mobility  $\mu$  and  $1/T$ .

パラメータとして両対数グラフに示したものである。この図からわかるることは、ギャップ長が  $960 \mu\text{m}$  の場合、 $\mu$  の電界依存性は大きいが、ギャップ長が小さくなるにつれてその依存性はだいに小さくなっていることである。 $\mu$  と  $1/T$  の関係は、図 12 に示されている。この直線関係よりギャップ長が  $220, 400$  および  $960 \mu\text{m}$  における見かけの移動度の活性化エネルギーを求める  $0.174, 0.183, 0.141 \text{ eV}$  となる。これらの値は、すでに公表されている値に近いものである<sup>11)</sup>。

ワルデン則は、粘性係数と移動度の積は一定であることを示しているが、実際の液体ではこの法則は厳密な意味では正しくない。Adamczewski ら<sup>3,10)</sup>によると

$$\mu \eta^m = C \quad (4)$$

$$m = E_\mu / E_\eta \quad (5)$$

ただし、 $\eta$ : 粘性係数、 $C$ : 定数、 $E_\mu$ : 移動度の活性化エネルギー、 $E_\eta$ : 粘性係数の活性化エネルギーというものがより現実に近い。そこでこの式に、実験で得られた見かけの移動度および粘性係数の活性化エネルギー

を代入してみると、 $m$  の値はギャップ長によって異なった値を示し、220, 400 および 960  $\mu\text{m}$  に対しそれぞれ、1.43, 1.51, 1.16 と求められる。これだけでは、ギャップ長と  $m$  との関係が、はっきりとは示されておらず、むしろ  $m$  の値はギャップ長にあまり依存しないと考えるべきであろう。土田らは、数十  $\mu\text{m}$  という非常に小さいギャップで求めた  $m$  が、1.3 であることを示した<sup>11)</sup>。このこともギャップ長依存性がほとんどないという証拠になるであろう。この 1.3~1.4 という値は、電界によるキャリア移動の活性化エネルギーが、液体の粘性の活性化エネルギーより大きいことを示すもので、これより、キャリアとして不純物イオンが周囲の中性液体分子を引きつけて作るポーラロン構造が推定される。

これらのキャリアは、電圧印加とともに電極前面にスイープアウトされ、ピーク現象をひき起こす空間電荷を形成すると考えられるが、このピーク出現時間より推定された見かけの移動度  $\mu$  は、前述したように、ギャップ長に依存している。このことを電極間の空間電荷の問題として考えてみる。

Zein ら<sup>12)</sup> は、ギャップ長が大きくなるにつれて電流が増大する原因として、イオンの体積効果を考えている。すなわち、電極間隔が増大するにつれ正イオンの絶対量が増加し、陰極前面にスイープアウトされた正イオンによる空間電荷は、陰極面上での電界の増大をもたらし、陰極からの電子の注入を促進する。その結果として、電流が増大すると説明している。図 5 の結果は、この説を支持するものと考える。

ピーク出現時間の電界依存性は、図 5 に明確に示されているが、それをまとめたのが図 7 である。これから求めた見かけの移動度の電界依存性は、図 11 に示すようにギャップ長によっても異なってくる。すなわち、220  $\mu\text{m}$  の比較的短いギャップ長の場合には、電界による依存性は小さいのに対し、960  $\mu\text{m}$  ではかなり大きくなっている。

のことから、空間電荷の増大は、見かけの移動度の増加に関係すると推論してもよさそうである。これらの関係を簡単に求めることはむずかしいが、以下に導電電流に基づいて考察する。

移動度をもとにした電流式は

$$j = \rho_+ \mu_+ E + \rho_- \mu_- E \quad (6)$$

と表わされる。ここで、 $\rho_+$  は正のキャリア密度、 $\rho_-$  は負のキャリア密度、 $\mu_+$ ,  $\mu_-$  はそれぞれの移動度である。この式における  $\mu$  は、一般には電界や電荷密度の関数である可能性もあるが、通常は、キャリア固有の特質としての定数という前提で取り扱われている。(3)式の見かけの移動度は、このような前提により求めたもので

あるが、この実験結果のように、電荷密度依存性が示された場合には  $\mu$  が一定と考えるより、むしろ  $\rho$  の関数であるとして

$$j = \rho_+ \mu_+(\rho_+) E + \rho_- \mu_-(\rho_-) E \quad (7)$$

と表わすほうが妥当であろう。この式を別な形で表わすならば

$$j = \rho_+ r_1 \mu_+ E + \rho_- r_2 \mu_- E \quad (8)$$

となる。ここでは、 $\mu_+$ ,  $\mu_-$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  を定数と考える。

もう一つの考え方は、電流は、ドリフト電流のみではなく、拡散電流も見かけの移動度に影響を及ぼすという考え方で、気体導電現象で一般に用いられている考え方である。そのような考え方をすると、実験結果に含まれるドリフトおよび拡散電流による効果を分離することも可能である。

絶縁液体の電気伝導について、モデルによる計算と実験との検証もいくつか行なわれているが、どのようなモデルがより現実の現象を正しく表わしているかは、理論的解析と実験結果の対応が行なわれるまでは、いずれが正しいと断定することはできない。ドリフトのみの電流波形に関しては、Zahn らの発表<sup>13)</sup>があるが、実験による確認までには至っていない。

## 5. む す び

電圧極性反転法におけるピーク現象および移動度に及ぼす極性反転の反復回数、温度、電界および電極間距離などの影響について検討を行なった。本研究で得られた主な結果を以下に要約する。

- (1) ピーク現象は、極性反転の反復回数により変化し、ある回数経た後には定常的反復現象となる。
- (2) ピーク現象は、電気的履歴に影響されないが、極性反転の反復周期に依存する。
- (3) ピーク電流は、温度、電界および電極間距離に依存する。
- (4) ピーク出現時間から算出した見かけの移動度の電界および温度特性を求め、さらに粘性係数の温度特性も測定した。それらの結果とワルデン則より、キャリアは、不純物イオンのポーラロン構造であると推論される。
- (5) 空間電荷の増大が、見かけの移動度の増加に関与している。

今後、電極間距離が数十  $\mu\text{m}$  程度の小さい場合、また非対称電極を用いた場合などについて同様な検討を行なって、キャリアの性質を推定したいと考えている。

終りに、実験に協力していただいた修士課程学生の菅井敏幸君に感謝の意を表する。また、試料としてのシリ

コーン油を提供くださったトーレ・シリコーン株式会社  
に厚くお礼申し上げる。

## 参考文献

- 1) 家田正之, 篠原卯吉: 電気学会雑誌, 79 (1959) 843
- 2) 中島達二: 電気試験所研究報告, 647 (1965) 27
- 3) 鐘ヶ江裕三, 宮本晃男: 電気学会論文誌 A, 95 (1975) 372
- 4) 梅津 勇, 浅野和俊: 静電気学会講演論文集 '80, p. 159, 静電気学会 (1980)
- 5) 下川博文, 大橋朝夫, 上田 実: 電気学会絶縁材料研究会資料 EIM-81-74 (1981)
- 6) 梅津 勇, 下川博文, 大橋朝夫, 上田 実: 昭和55年度電気関係学会東海支部連合大会講演論文集, p.124 (1980)
- 7) R.M. Hakim, R.G. Olivier and H. St-Onge: IEEE Trans. Electr. Insul., EI-12 (1977) 360
- 8) 梅津 勇, 浅野和俊: 昭和56年電気学会全国大会講演論文集(4), p. 375, 電気学会 (1981)
- 9) 菅井敏幸, 梅津 勇, 浅野和俊: 昭和56年度電気関係学会東北支部連合大会講演論文集, p. 49 (1981)
- 10) I. Adamczewski: *Ionization, Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids*, p.192, Taylor and Francis, London (1969)
- 11) 土田謙夫, 上田 実: 電気学会論文誌 A, 99 (1979) 535
- 12) M.E. Zein Eldine, A.A. Zaky, R. Hawley and M.C. Cullingford: Proc. IEE, 112 (1965) 580
- 13) M. Zahn, S.C. Pao and C.F. Tsang: J. Electrostat., 2 (1976) 59