

## 絶縁液体薄膜の導電特性

大 橋 朝 夫

# Electrical Conduction of Insulating Liquid Films

Asao OHASHI

To understand the current peak phenomena appearing in conduction in dielectric liquid films, it is important to take into account the formation of the diffuse layer at the interface between metal and the liquid.

The liquid always contains some free ions that are attracted by a metal. Some of them (usually negative) will experience a stronger attraction, while an equivalent amount of positive ions will stay on the liquid side, and will give rise to electrical unbalance in liquid.

It is clearly shown by both experiments and numerical analyses that the unbalance in amount between positive and negative ions is the essential factor to explain the transient current-voltage characteristics of dielectric liquid films.

### 1. まえがき

油浸紙絶縁系は、油浸紙と導体の間および油浸紙間に  $\mu\text{m}$  オーダの厚さの液層を有し、この液層の特性が油浸紙絶縁系の絶縁性能を左右すると言われている<sup>1)</sup>。そこで筆者らは数  $\mu\text{m}$  の厚さの絶縁液体薄膜の導電特性や誘電特性について以前より調べており、その一部はすでに報告した<sup>2)3)</sup>。しかしそれらは不純物を含まない純粋な絶縁油を試料に用いた場合のものであった。実用の油浸紙絶縁系では、その液層部分に不純物イオンが含まれていることが予想されるので、今回不純物イオンを含む試料について導電特性を調べたのでその結果をまとめて報告する。

さて実験結果の解析からわかったことであるが、電極間に存在する液層の厚さが  $\mu\text{m}$  のオーダーになると液層は電圧印加前にすでに帯電状態にあるということである。一般に、金属と絶縁性液体とが接触すると、金属側に負の、液体側に正の電荷が互いに相対峙した界面電気二重層が形成されるので<sup>4)</sup>、液体側だけを見れば液体は正に帯電していると言える。

電気二重層を形成する電荷は界面電荷と呼ばれ、空間電荷とは区別される。しかし低導電率の液体では、液体側の界面電荷は界面から  $\mu\text{m}\sim\text{mm}$  の範囲に分布して存在しており、いわゆる拡散層を形成しているのでこの範囲では空間電荷として扱う必要がある。

以下に述べる実験結果すなわち絶縁液体薄膜の電圧—電流特性はすべて液層に存在する過剰（過剰であること

が本質的に重要）の正イオンをキャリアとする空間電荷制限伝導機構で説明できることを示す。

### 2. 実験方法

図1に測定系の概略を示す。図中の記号Gは電源で、矩形波および正弦波交流を発生し、必要に応じてそれぞれ電圧と周波数を変えることができるものである。Cは測定セルで、2枚のスライドガラスに電極金属としてAlを真空蒸着したあと重ね合わせて平行平板コンデンサを構成している。電極面積は  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 、ギャップ長は約  $10 \mu\text{m}$  である。このセルには試料液体としてシリコーン油（動粘性係数  $1 \text{ cSt}$  の poly-dimethyl siloxane）が満たされている。シリコーン油にはイオン源として NaCl や界面活性剤 AOT を  $10 \text{ ppm}$  程度混入した。Rは電流検出抵抗である。測定回路の時定数 (CR) は  $10^{-7} \text{ s}$  程度の値であるが、 $10^{-5} \text{ s}$  以上の時間領域で導電率を測定しているので、回路の充電電流は無視することができる。Rで検出した電流波形は直流アンプAで増幅され、CRTにえがかれる。

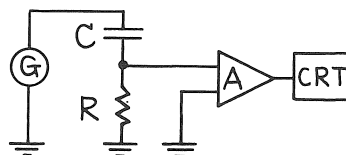


図1 測定系

G：電源，C：テストセル，R：検出抵抗  
A：直流アンプ，CRT：波形記録装置

### 3. 計算手順

実験結果を理論と比較検討するために、電流波形の数値解析を以下のような仮定と手順の下に行なった。すなわち、可動イオンは1価の正イオンのみとし、その位置  $x$  における密度を  $n(x)$ 、平均密度を  $n_0$  とする。負イオンは動かず、その密度は平均正イオン密度の  $\alpha$  倍 ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) とする。つまり(1)式で定義される  $\alpha$  は正と負のイオンの数のアンバランスの程度を表わすパラメータである。

$$\alpha = \frac{\text{平均負イオン密度}}{\text{平均正イオン密度}} \quad (1)$$

さらにキャリア（今の場合正イオン）は電極において完全にブロックされると仮定する。また一次元モデルで考える。

数値計算は、電極間を微小区間に等分（50等分）し、ある時刻における各ブロックの電界  $E(x)$  と電荷密度  $\rho(x)$  を次の Poisson の式を満足するように計算する。

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} = \frac{-\alpha en_0 + en(x)}{\epsilon} \quad (2)$$

それをもとに次式から電流密度  $J(x)$  を計算する。

$$J(x) = en(x)\mu E(x) - eD \frac{dn(x)}{dx} \quad (3)$$

次に微小時間経過後の  $n(x)$  の変化を次式から計算する。

$$e \frac{dn(x)}{dt} = - \frac{dJ(x)}{dx} \quad (4)$$

以上の計算手順を繰り返すことにより外部回路に流れる電流の時間変化が計算される。

なお、この数値計算を実行するにあたり、誤差を実用上十分小さくすべく、電極間の刻み幅  $\Delta x$  に対して次式が満足されるように時間の刻み幅  $\Delta t$  を設定した。

$$\Delta t < \Delta x / \mu E \quad (5)$$

上式は時間  $\Delta t$  内にイオンの動く距離が  $\Delta x$  より小さければ小さい程誤差が小さくなることを意味している。

計算に必要な定数として以下の数値を採用した。比誘電率  $\epsilon_s = 2.5$ 、正イオンの移動度  $\mu = 4 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 、正イオンの拡散係数  $D = 5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 、ギャップ長  $l = 5 \mu\text{m}$ 。

## 4. 実験結果と計算結果の比較および検討

### 4.1 電圧極性反転時の過渡電流

絶縁物に直流電圧を印加し、しばらくしてから電圧の極性を反転させると一般に図2に示すような波形の電流が流れる。すなわち電圧極性反転後の電流にピークが現われる。ピーク時間からキャリアの移動度が推定できるのでこのピーク現象は古くから研究されており、ピーク発生機構については定性的に理解されている<sup>9)</sup>。しかし

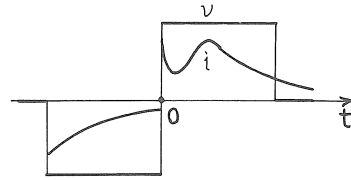


図2 電圧極性反転時の電圧、電流波形  
v : 印加電圧波形, i : 電流波形

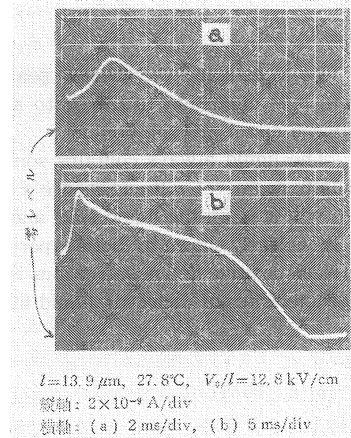


図3 電圧極性反転後の電流波形の実測例

定量的には不明な点が残されている。すなわちこれまで理論計算で得られた電流波形は実験で得られた電流波形とは程遠いものであった。

さて図3は、動粘性係数1 cStのシリコン油にイオン源としてNaClを混入した試料の電圧極性反転後の電流波形を示したものである。ギャップ長は  $l = 13.9 \mu\text{m}$ 、印加電界は  $V_0/l = 12.8 \text{kV/cm}$  である。(a)はイオン密度の小さい場合の電流波形であり、(b)は(a)よりイオン密度が数倍大きい場合のものである。(a)では電流はピークを迎えた後単純に減衰しているが、(b)ではピーク後しばらく減衰の遅い平坦部が見られる。しかしピーク時間  $t_p$  は共に等しく  $t_p \approx 3 \text{ms}$  であり、 $\mu = l^2/V_0 t_p$  よりイオン移

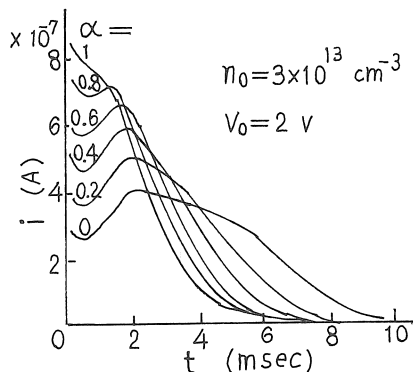


図4 種々の  $\alpha$  に対する電圧極性反転電流の計算例

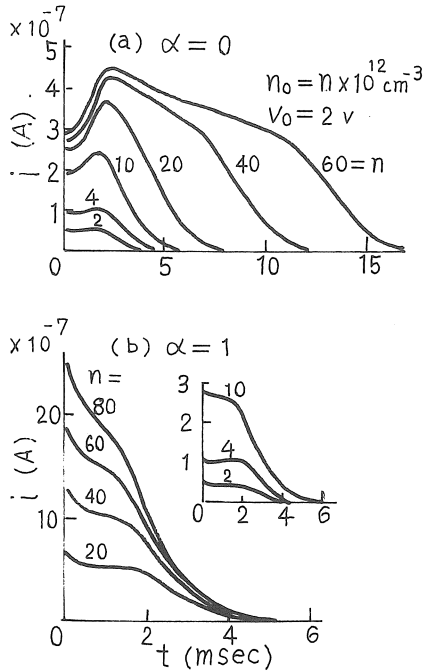


図5 種々  $n_0$  に対する電流波形の計算例  
(a):  $\alpha = 0$  の場合 (b):  $\alpha = 1$  の場合

動度を求めると  $\mu \approx 4 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$  となる。

図4は種々の  $\alpha$  に対する極性反転後の電流波形の計算例である。ただし反転(前)後の印加電圧は  $V_0 = 2 \text{V}$ 、(電界にして  $V_0/l = 4 \text{kV/cm}$ ) であり、正イオン密度  $n_0 = 3 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  とした場合のものである。図からわかるように、 $\alpha$  が小さくなる程、すなわち正イオンが過剰になる程電流波形に明確なピークが現われる。

図5(a), (b)はそれぞれ  $\alpha = 0$ 、および  $\alpha = 1$  の場合について、種々の  $n_0$  における電流波形の計算結果である。図5(a)の  $\alpha = 0$  の場合における  $n_0 \approx 20 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$  のカーブが実験例の図3(a)のカーブに対応し、 $n_0 \approx 60 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$  のカーブが同じく図3(b)のカーブに対応している。また図5(b)からわかるように、 $\alpha = 1$  すなわち正負イオン数が等しい場合は  $n_0$  の大小にかかわらず電流波形には明確なピークは現われない。

#### 4.2 初期電圧印加時の過渡電流

試料液体中の正イオンと負イオンの数に大きなアンバランスがある場合は、電圧の極性を反転しなくとも初期電圧印加時において電流波形にピークが現われる。以下にそのような場合の実験例と計算例を示す。

図6(a)に示す電圧を試料液体に印加したとき流れる電流の波形を図6(b)に示す。図6(a)において、時刻  $t \geq 0$  において印加する電圧  $V_0$  は  $10 \text{V}$  で一定であり、 $t < 0$  に印加されている電圧  $V_0'$  を  $-10, -2, -0.5, 0, 1$ , およ

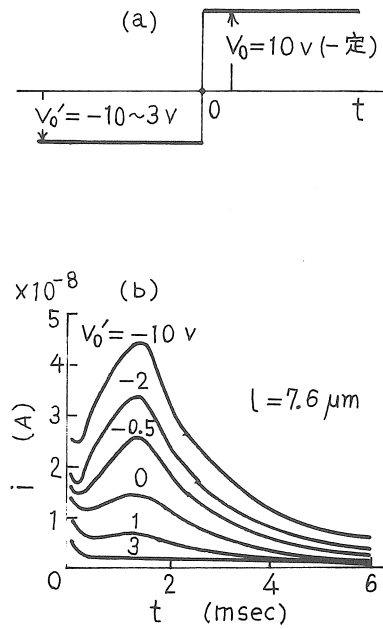


図6 ステップ電圧印加時の電流波形の実測例  
(a): 印加電圧波形 (b): 電流波形

び  $3 \text{V}$  と変えた。  $V_0' = -10 \text{V}$  の場合の電流波形が通常の電圧極性反転法による電流である。  $V_0' \geq 0$  の場合はもはや電圧極性反転法とは言えないかも知れない。  $V_0' = 0$  の場合がここで問題とする初期電圧印加時に相当する。この場合でも電流波形に明らかにピークが認められる。

なおこの実験に用いた試料は、動粘性係数  $1 \text{cSt}$  のシリコーン油にイオン源として陰イオン性界面活性剤(AOT)を  $400 \text{ppm}$  混入したものである。AOTはシリコーン油に溶けやすく、陰イオンは電極金属表面に吸着し、陽イオンはシリコーン油に残って過剰に存在するようになると考えられる。

図7は、種々の  $\alpha$  に対する初期電圧印加時の電流波形

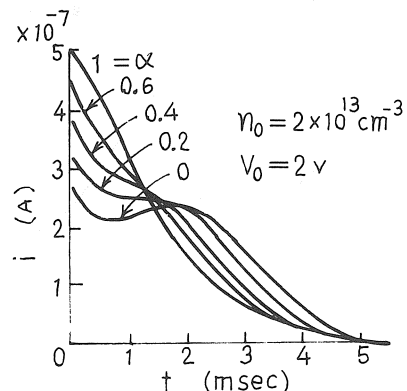


図7 種々の  $\alpha$  に対する電流波形の計算例

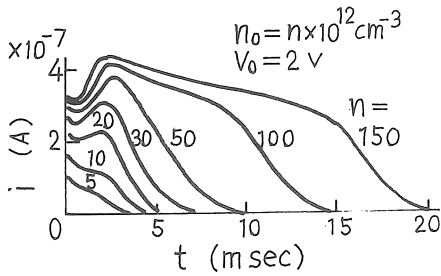


図8 種々の  $n_0$  に対する電流波形の計算例

の計算結果である。計算方法や定数の設定は電圧極性反転法の計算の場合(図4)と同様である。この図からわかるように  $\alpha = 0$  の場合、すなわち正負イオン数のアンバランスが非常に大きい場合に電流波形にピークが現われる。

そこで、 $\alpha = 0$  に固定し、種々の  $n_0$  に対して電流波形を計算した結果が図8の各曲線である。この図から、 $n_0$  が小さい場合は電流波形にピークは現われないが、大きくなるにつれて明確なピークが現われることがわかる。実験例の図6(b)の  $V_0' = 0$  のカーブと計算例図7の  $\alpha = 0$  のカーブとはよく一致している。

4.3 極性反転時と初期電圧印加時の電流波形の比較

$\alpha = 0$  の場合について、電圧極性反転時と初期電圧印加時の電流波形を比較すると図9のようになる。 $n_0 = 50 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$  とイオン密度が大きい場合は極性反転時、初期電圧印加時共にピークが見られる。このイオン密度は、極性反転時には電流波形のピーク後に平坦部が見られる程十分大きい、初期電圧印加時の電流波形に平坦部をもたらす程には充分ではない。イオン密度が小さく  $n_0 = 5 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$  の場合は、極性反転時の電流波形にピークが現われるものの、初期電圧印加時にはピークは見られない。

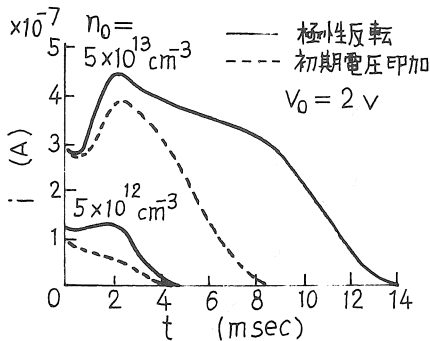


図9 極性反転時と初期電圧印加時の電流波形の比較

以上のような両場合の電流波形の違いは、試料液体中の過剰イオン数が同じでも、これによる空間電荷電界の影響が異なることに起因している。

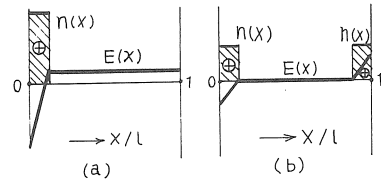


図10 イオン分布と電界のモデル図  
(a): 電圧極性反転直前  
(b): 初期電圧印加直前

図10(a), (b)はそれぞれ電圧極性反転直前および初期電圧印加直前の空間電荷の偏とそれによる電界の分布の様子をモデル的に表わした図である。過剰電荷(今の場合、正イオン)は、(a)では一方の電極前面に偏在しており、(b)では両電極前面に半分づつ別れて存在している。したがって伝導に寄与するキャリアの量は(a)の場合は(b)の場合の2倍となる。以上の考察から、空間電荷効果は(a)の場合の方が(b)の場合より大きく、したがって電極間の過剰イオン密度が同じなら(a)の場合すなわち電圧極性反転時の方が(b)の場合(初期電圧印加時)よりも電流波形にピークが現われやすいことが理解できる。

4.4 交流電圧印加時の電流波形と  $\tan \delta$

直流電圧を印加したときの電流波形にピークの現われるような試料に正弦波交流電圧を印加すれば、電流は正弦波にならないであろう。したがってこのような試料の誘電正接  $\tan \delta$  は電圧依存性を持つことが予想される。以下にこのことについて実験例と計算例を紹介する。

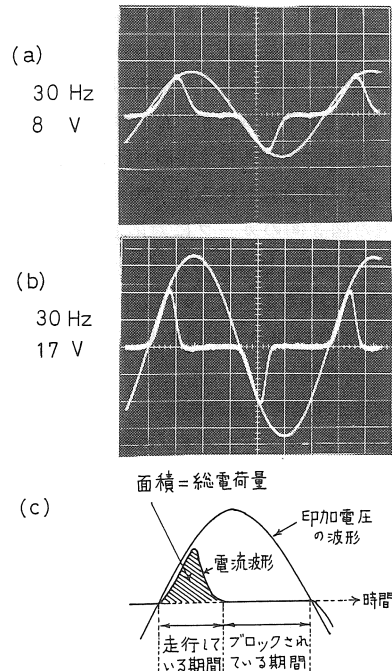


図11 正弦波交流電圧印加時の電流波形の実測例

図11は、正弦波交流電圧を印加したとき流れる電流波形の実測例である。試料は前述の実験（図3の実測例）に供したものと同一試料である。図11(a)は印加電圧が8V、(b)は17Vの場合で共に周波数は30Hzである。(c)は電流に寄与するキャリアの動きを説明するための図である。すなわち、キャリア（今の場合、過剰の正イオン）は印加電圧の負の半サイクルで一方の電極へ押しやられており、続く正の半サイクルが始まると同時に他方の電極へと走行し始める。キャリアが走行している期間電流が流れる。走行速度は印加電圧に比例するので、印加電圧が大きい程早く対向電極へ到達するので電流が流れている期間は短いことになる。正の半サイクルの後半で電流が流れていないのはキャリアが対向電極まで達してしまっただけでストップしているからである。以上が、図11(a)と(b)の電流波形の現われる物理的意味である。

次に、このような電圧—電流特性を持つ試料の  $\tan \delta$  の電圧依存性の実測例を示し、それに定量的説明を与えることにする。

図12は同じ試料の  $\tan \delta$  の電圧依存性を調べた実験結果の例である。この図の最大の特徴は、 $\tan \delta$  が電圧の上昇とともに増大する低電圧領域と、逆に減少する高電圧領域とがあることである。また両領域の境界となる電圧は周波数が高くなる程高電圧側に移行する。

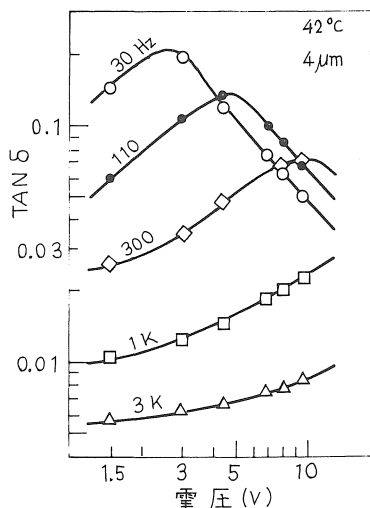


図12 種々の周波数における  $\tan \delta$  の電圧依存性の実測例

図13は種々の  $\alpha$  に対する  $\tan \delta$  の電圧依存性の数値計算の結果である。計算方法は Stern の方法によった<sup>7)</sup>。ただし、ギャップ長  $l = 4 \mu\text{m}$ 、周波数  $f = 30\text{Hz}$ 、 $\mu = 3 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $n_0 = 6 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$  とした。この図から  $\alpha$  が 0 に近くなる程、すなわち正イオンが過剰になる程実測例とよく合致するようになることがわかる。そこで  $\alpha =$

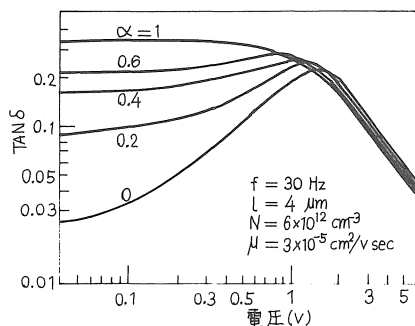


図13 種々の  $\alpha$  に対する  $\tan \delta$  の電圧依存性の計算例

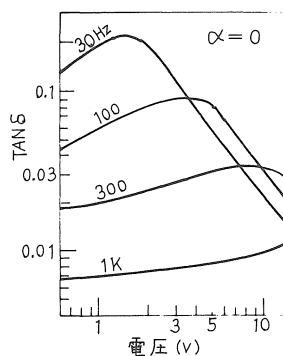


図14  $\alpha = 0$  の場合の種々の周波数における  $\tan \delta$  の電圧依存性の計算例

0とした場合について、種々の周波数における  $\tan \delta$  の電圧依存性を計算したのが図14である。実験結果の図12と非常によく一致していることがわかる。

ここで計算結果の物理的解釈をしておこう。高電圧領域で  $\tan \delta$  が電圧の上昇とともに減少する現象は Garten 効果としてよく知られている<sup>8)</sup>。この領域では  $\tan \delta$  は次式に従うことが理論的に示されている。

$$\tan \delta \propto n_0 \sqrt{2 \pi f V}^{-\frac{3}{2}} \quad (6)$$

この高電圧領域では、印加電圧の半サイクルの期間の途中でキャリアは電極間を完走してしまい、次の半サイクルが始まるまでの時間対向電極に留まっている。印加電圧が高くなる程留まっている期間は長くなり、したがって電流が流れない期間も長くなり、したがってまた伝導損失すなわち  $\tan \delta$  は小さくなる。図11の電流波形の測定例の写真はこの高電圧領域におけるものである。

一方、低電圧領域で  $\tan \delta$  が電圧の上昇とともに増加する機構は明らかではなかった。定性的には電圧の上昇とともにキャリア密度が増加するからであると言われて来た<sup>8)</sup>。もしそうなら高電圧領域で  $\tan \delta$  は(6)式に従わなくなり、実験結果とも一致しない。さらに筆者らの実験条件では電圧の上昇に伴うキャリア密度の増加は見られなかった。このことは図11からわかる。すなわち図11の

電流波形を半サイクルにわたって積分した値が全キャリアの電荷であるが、印加電圧がちがっても積分値はほぼ等しい値になるからである。

低電圧領域において  $\tan \delta$  が電圧の上昇とともに増大する現象は、試料中に正イオンが過剰に存在すると仮定すれば説明することができる。すなわち、電極間には正キャリアしか存在せずかつ印加電圧が非常に小さい場合は、キャリアは自分自身の作る空間電荷電界のため両電極へ押しやられ、前述の図10(b)のような分布をする。逆に外部電圧が非常に大きい場合は、キャリアは自分自身の作る電界の影響をあまり受けずに外部電界だけに支配される分布をする。中程度の外部電圧では、電圧が高くなるにつれて自分自身の作る空間電荷電界で両電極へ押しやられていたキャリアがバルク中へ出て来るようになり、伝導に寄与するようになる。これはあたかも電圧の上昇に伴って新たなキャリアが発生したかに見える。そのために  $\tan \delta$  は電圧の上昇とともに増大すると解釈できる。しかしキャリア数には限りがあり、この傾向はやがて止り、 $\tan \delta$  はある電圧でピークを迎え、やがて(6)式で表わされる領域へ入ることになる。

## 5. まとめ

電極間に存在する試料液体や油浸紙絶縁系における導体と油浸紙あるいは油浸紙間に存在する油層は常に電気的に中性状態にあるとは限らない。油中に存在する正および負イオンはその金属や紙に対する親和力の違いから正または負イオンのどちらかが過剰になっている場合がある。正負イオン数のアンバランスの程度は油層の厚さが薄い場合に顕著である。このような状況では、過剰イオンによる空間電荷効果として、電圧極性反転時や初期電圧印加時の過渡電流波形にピークが現われること、および  $\tan \delta$  に電圧依存性が現われることを実験と理論によって明らかにした。

数値計算において、過剰キャリアとして正イオンを選

んだが、これは流動帯電の実験から多くの液体が正に帯電することに合せたもので<sup>9)</sup>、過剰キャリアを負イオンとしても一般性は失なわれない。

最後に、本研究は元名古屋大学助手工学博士下川博文氏（現在幾徳工業大学助教授）に負うところ大であり、ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) D. G. Shaw: AC Conduction in Impregnated Polymer Insulating System, IEEE Trans. EI-10, 62 (1975)
- 2) 大橋, 上田: シリコン油薄膜の誘電特性, 電学論 A, 91, 217 (1977)
- 3) H. Shimokawa, A. Ohashi, M. Ueda: Conduction Currents in Silicone Liquid Films, J. Electrostatics, 7, 187 (1979)
- 4) N. J. Felici: Conduction and Electrification in Dielectric Liquids, J. Electrostatics, 15, 291 (1984)
- 5) 家田, 篠原: 可塑化ポリ塩化ビニル樹脂の直流電圧による吸収現象, 電学誌, 79, 843 (1959)
- 6) 田中: 電圧極性反転法によるイオン移動度の求め方に対する一考案, 第9回誘電材料専門委員会資料1, (1969)
- 7) F. Stern, C. Weaver: Dispersion of Dielectric Permittivity due to Space-Charge Polarization, J. Phys.C, 3, 1736 (1970)
- 8) C. G. Garton: Dielectric Loss in Thin Films of Insulating Liquids, Proc. Inst. Elect. Engers, 88, 103 (1941)
- 9) 大橋, 下川, 家田: 液体中の電気伝導と空間電荷—流動帯電現象からのアプローチ—, 電気・情報関連学会連合大会講演論文集 2-28 (1985)

(受理 昭和61年1月25日)