

固化アルコール水溶液を用いた
極低温電気絶縁材料の研究

The Study on Cryogenic Electrical Insulating Material
Utilizing Solidified Alcohol Solutions

土屋龍平

平成 27 年度 博士論文

名城大学大学院 理工学研究科

電気電子・情報・材料工学専攻

論文概要

現在、開発が進められている核融合炉の超電導マグネットや超電導変圧器など、極低温機器の絶縁スペーサには、電気絶縁性能と機械的強度が共に優れている GFRP（ガラス繊維強化プラスチック）が広く使われている。しかし、GFRP はガラス繊維とプラスチックの複合材料であり、それらの分離作業が困難であるためリサイクルができず、大半が焼却あるいは埋立処分されており、廃棄時に環境へ与える負荷が大きい。そのため、GFRP と置き換えることができる低環境負荷の極低温電気絶縁材料が求められている。そこで本研究では、GFRP に代わる極低温電気絶縁材料として氷に注目している。氷は極低温環境下で優れた電気絶縁性能を発揮する。また低環境負荷材料であり、GFRP と比べて廃棄処理が非常に容易である。これらのことが、極低温電気絶縁材料としての氷の長所に挙げられる。その一方で、氷には、電氣的弱点となるボイドやクラックが発生し易いことと、衝撃に対する機械的強度が弱いことの 2 つの欠点がある。これらの欠点に対し、本研究は、氷を竹やケナフ繊維などの吸水性の良い天然繊維との複合材料にすることで解決を図った。この複合材料は、GFRP の強化材であるガラス繊維を竹またはケナフに、母材であるプラスチックを氷に置き換えている。そして、竹－氷複合系やケナフ－氷複合系の交流絶縁破壊の強さが、GFRP に匹敵することを過去に報告している。

竹やケナフを用いた天然繊維－氷複合系では、GFRP を超えるような交流絶縁破壊の強さは得られていない。また、電界異方性が認められ、それを除去するためにパルプ化といった加工が必要など、実用化へ向けた課題はまだ多い。そこで、GFRP 以上の電気絶縁性能を目指し、母材に氷ではなく固化アルコール水溶液を用いた、天然繊維－固化アルコール水溶液複合系を作成した。アルコールを混合し、電氣的弱点であるボイドをより抑制することにより、天然繊維複合系の絶縁性能を氷を使用した場合よりも、さらには GFRP よりも向上できると考えている。また、天然繊維の加工品である織物を強化材として使うことで、天然繊維複合系の電界異方性は除去できると考えられる。

以上の背景から、固化アルコール水溶液を用いた極低温電気絶縁材料の GFRP 代替材料としての実現性を検討するために、本研究ではまず 77K における固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性について実験・検討を行った。続いて 77K における綿布－固化アルコール水溶液複合系や積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性について実験・検討を行った。本論文は以下の 8 章から構成されている。

第 1 章では、本研究の背景として、近年のエネルギー事情について調査し、超電導機器の開発の必要性、実際に使われている極低温電気絶縁材料とその問題点について調査した。これまで本研究が行ってきた天然繊維－氷複合系の結果を踏まえて、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、水や氷、アルコールの基本物性、特徴と用途について調査した。また、氷の結晶構造やアルコール水溶液の特性についても調査し、後章において固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性へのアルコール混合の影響について考察するための足掛かりとした。

第 3 章では、各種アルコール水溶液の固化時の温度変化を測定し、そこで観測された過冷却状態について検討した。

第 4 章では、天然繊維－固化アルコール水溶液複合系において、母材に該当する固化アルコール水溶液の基本的な交流絶縁破壊特性について実験・検討を行った。また、得られた結果とアルコール濃度や冷却方法の違いによるアルコール水溶液の固化状態、アルコールの水溶構造から、交流絶縁破壊特性と固化アルコール水溶液の内部構造の関連性について考察した。

第 5 章では、木綿繊維をはじめとする各種繊維の構造や特徴、機械・電気的特性について述べた。また、天然繊維複合系の核融合炉の超電導マグネットへの適用を想定し、放射線照射が繊維の機械的性質に与える影響についても調査し、記述した。

第 6 章では、綿布－固化アルコール水溶液複合系の基礎的な交流絶縁破壊特性を把握するために、第 4 章の結果を踏まえて綿布 1 枚と固化アルコール水溶液の複合系の交流絶縁破壊特性について実験・検討した。

第 7 章では、第 6 章の結果をもとに、積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性について実験・検討した。また、GFRP や竹－氷複合系との交流絶縁破壊の強さの比較を行い、GFRP 代替材料としての綿布複合系の実現性について検討した。

第 8 章では、本研究の総括を行い、天然繊維－固化アルコール水溶液複合系の実用性と技術的課題、本研究の工学的意義について述べた。本研究で測定した積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊の強さは、GFRP よりも高かった。また、竹－氷複合系やケナフ繊維－氷複合系の交流絶縁破壊の強さは GFRP に匹敵することから、積層綿布－固化アルコール水溶液複合系を含めた天然繊維複合系は GFRP に代わる極低温電気絶縁材料として、大いに期待できることを示した。

最後に、アルコール水溶液の過冷却解消実験を付録として添付した。蒸留水やアルコール水溶液に対して振動付加や試料体積増加による固化時の過冷却状態の解消を試みた。また、試料体積増加時の固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性を測定した。

目次

第1章 序論

1.1 近年のエネルギー事情	1
1.2 超電導機器の極低温電気絶縁材料	2
1.3 本研究室におけるこれまでの研究結果	2
1.4 本研究の目的	5
参考文献	6

第2章 水・氷とアルコールの基本物性

2.1 はじめに	7
2.2 水・氷の基本物性	
2.2.1 水の基本物性	7
2.2.2 氷の結晶構造	8
2.2.3 水と氷の比誘電率	11
2.3 アルコールの基本物性、特徴と用途	
2.3.1 アルコールの基本物性	11
2.3.2 アルコール水溶液の基本物性	13
2.3.3 アルコールの特徴と用途	19
参考文献	21

第3章 アルコール水溶液の過冷却現象

3.1 はじめに	22
3.2 過冷却現象の発生理由	22
3.3 アルコール水溶液の冷凍庫固化時の温度変化	
3.3.1 温度測定方法及び装置	23
3.3.2 温度測定結果	24
3.3.3 考察	29
3.4 1,3-プロパンジオール水溶液の液体窒素蒸気固化時の温度変化	
3.4.1 温度測定方法及び装置	30
3.4.2 温度測定結果と考察	31
3.5 まとめ	33

参考文献	34
------	----

第4章 77Kにおける固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性

4.1 はじめに	35
4.2 実験試料の作成方法、実験手順及び実験装置	
4.2.1 実験試料の作成方法	35
4.2.2 実験手順及び実験装置	38
4.3 77Kにおける固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性	38
4.4 固化アルコール水溶液の固化状態	44
4.5 固化アルコール水溶液の固化プロセスモデル	51
4.6 固化アルコール水溶液の内部構造モデル	
4.6.1 アルコール濃度による内部構造の違い	53
4.6.2 固化・冷却方法による内部構造の違い	58
4.7 アルコール水溶液の水溶構造モデル	59
4.8 まとめ	64
参考文献	65

第5章 繊維の構造と各種特性

5.1 はじめに	66
5.2 繊維の構造と特徴、機械・電気的特性	
5.2.1 繊維について	66
5.2.2 木綿繊維の構造と特徴	68
5.2.3 繊維の機械・電気的特性	70
5.3 繊維に対する放射線照射の影響	73
参考文献	75

第6章 77Kにおける綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流

絶縁破壊特性

6.1 はじめに	76
6.2 実験試料、手順および装置	
6.2.1 実験試料	76
6.2.2 実験手順及び実験装置	77

6.3	77Kにおける綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性	-78
6.4	固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性への綿布との複合体化の効果	
6.4.1	平均破壊電圧値	-----81
6.4.2	最大及び最小破壊電圧値	-----81
6.4.3	破壊電圧値のばらつき	-----82
6.5	絶縁破壊痕	-----82
6.6	まとめ	-----85
	参考文献	-----86

第7章 77Kにおける積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の 交流絶縁破壊特性

7.1	はじめに	-----87
7.2	実験試料、手順および装置	
7.2.1	実験試料	-----87
7.2.2	実験手順及び実験装置	-----87
7.3	77Kにおける積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性	
7.3.1	積層綿布－氷複合系の交流絶縁破壊特性	-----88
7.3.2	積層綿布－固化 1,3-プロパンジオール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性	-----89
7.4	絶縁破壊痕	-----90
7.5	まとめ	-----92
	参考文献	-----93

第8章 総括

8.1	本研究のまとめ	-----94
8.2	天然繊維複合系の実現性と技術的課題	-----96
8.3	本研究の工学的意義	-----98
	参考文献	-----99

付録 アルコール水溶液の過冷却解消実験

9.1	はじめに	-----100
9.2	過冷却状態の解消方法	-----100

9.3	振動付加による過冷却解消実験	
9.3.1	実験方法及び実験装置-----	100
9.3.2	振動付加時の蒸留水の温度変化及び考察-----	102
9.3.3	振動付加時の 2-プロパノール水溶液の温度変化及び考察 -----	103
9.4	試料体積増加による蒸留水の過冷却解消実験	
9.4.1	実験方法及び実験装置-----	106
9.4.2	試料体積増加時の蒸留水の温度変化及び考察-----	108
9.4.3	冷却した蒸留水を用いた過冷却解消実験及び考察 -----	110
9.5	試料体積増加による 1,3-プロパンジオール水溶液の過冷却解消と交流絶縁破壊特性	
9.5.1	はじめに -----	113
9.5.2	実験試料、手順及び装置-----	113
9.5.3	試料体積増加時の 1,3-プロパンジオール水溶液の温度変化 -----	116
9.5.4	試料体積増加時の固化 1,3-プロパンジオール水溶液の交流絶縁破壊特性 -----	121
9.6	まとめ -----	122
	参考文献-----	123

謝辞

研究業績

第 1 章 序論

1.1 近年のエネルギー事情⁽¹⁾

石油や天然ガス、石炭などの化石燃料は有限であり、いずれは枯渇することになる。そのため、ハイブリッド自動車やコンバインドサイクル発電など、様々な新技術によって化石燃料の消費量削減が試みられている。しかしその一方で、中国やインドといった新興国の経済発展は著しく、それに伴って化石燃料の消費量が増加している。シェールオイルやシェールガス、メタンハイドレートなど、採掘技術の向上によって新たな資源の開発が進められているものの、化石燃料の枯渇危機は未だに解消されていない。また産出国の国内情勢次第では、1973 年のオイルショックのように化石燃料の供給が止まる可能性があり、エネルギー供給源の大部分を海外に依存している国は、エネルギー危機が起こるリスクを常に背負っていることになる。その上、化石燃料の利用は地球の空気や水、大地を汚染する問題もある。この化石燃料に代わるクリーンなエネルギー供給源として、かつて期待されていたのがウランを利用した原子力発電であった。しかしこのウランもまた埋蔵量に限りがあり、さらには東海村 JCO 臨界事故や福島第一原子力発電所事故でその危険性が認識され、原子力発電によるエネルギー供給は今後減少していくものと考えられる。

化石燃料やウランは有限であるエネルギー供給源であるのに対し、太陽光や風力などの再生可能エネルギーは無限のエネルギー供給源といっても差し支えが無い。さらに運用時に環境へ与える負荷が小さいという利点があり、世界中で再生可能エネルギーの利用に取り組んでいる。しかしこの再生可能エネルギーも問題を抱えており、得られるエネルギー量が小さいことや出力が変動し易いことが挙げられる。また、大規模太陽光発電所や風力発電所などの最適な設置場所が、都市や工場などの消費地から遠く離れる場合があり、長距離送電によって損失が生じ、元々少ないエネルギー量がさらに減少してしまう結果になる。再生可能エネルギーの導入を促すために、効率良く電気エネルギーを生み出し、それを損失なく蓄えて出力変動を抑え、長距離送電でも損失を少なくすることが、今後の電力機器に求められる。

これらの要求に応えるために電気エネルギー分野では、極低温下まで冷やすと抵抗がほぼゼロになる超電導体を用いた、超電導機器の開発が進められている。その例として、超電導ケーブルや超電導変圧器などが挙げられる。例えば超電導ケーブルでは、その送電損失を従来使われてきた OF ケーブルと比較して、液体窒素冷却装置の消費分を含めても送電容量 1 GVA では 3 分の 1、9 GVA では 5 分の 1 まで低減できると見積もられている⁽²⁾。また、66 kV/6.9 kV-20 MVA 超電導変圧器では、損失が従来の油入変圧器と比べて 6 分の 1 になると試算されている⁽³⁾。その他に、電気エネルギーを損失なく蓄える装置として超電導電力貯蔵装置が、効率よく電気エネルギーを生み出す装置として超電

導発電機の開発が進められている。

1.2 超電導機器の極低温電気絶縁材料

超電導ケーブルや超電導変圧器、超電導発電機など、超電導機器の電気絶縁システムには様々な絶縁方式が採用されている。例えば、超電導ケーブルでは、プラスチックフィルムをクラフト紙で挟んだ半合成紙（ポリプロピレンラミネート紙、PPLP）に、液体窒素を含浸した複合絶縁系が採用されている⁽⁴⁾。超電導変圧器では、超電導体の素線の絶縁にポリビニルホルマール（PVF）、巻線間の電気絶縁にガラス繊維強化プラスチック（GFRP）が用いたものが試作されている⁽⁵⁾。その他、超電導発電機の超電導体の電気絶縁にはポリイミドテープとプリプレグ絶縁テープ⁽⁶⁾が、核融合炉用大型超電導マグネットの導体のターン間、層間、対地の電気絶縁には、ポリイミドフィルムやGFRPが用いられている⁽⁷⁾。

GFRPは強化材としてのガラス繊維と、マトリックスとしてのプラスチックの複合材料である。マトリックスにはビニルエステル樹脂やエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが用いられている⁽⁸⁾。GFRPが超電導機器の電気絶縁材料として広く採用されているのは、電気絶縁性能だけでなく機械的強度も優れており、熱応力や電磁力に起因する過重に耐えられるためである。しかし、GFRPはガラス繊維とプラスチックの複合材料なので自然に分解されず、自然界に放置された場合、GFRPは半永久的に残存する。また、ガラス繊維とプラスチックの分離が困難であるため、リサイクルが難しく主に焼却処分あるいは埋立処分されている⁽⁹⁾。このようにGFRPは廃棄する際に環境へ高い負荷を与えるため、低環境負荷でGFRPを置き換えることができる極低温電気絶縁材料が求められている。

1.3 本研究室におけるこれまでの研究結果

本研究室では、これまでGFRPにかわる低環境負荷の極低温電気絶縁材料として、氷に注目してきた。氷の極低温領域における交流絶縁破壊の強さは、約30 kV/mmであると報告されている⁽¹⁰⁾。また氷は低環境負荷材料であり、GFRPと比べて廃棄処理が容易である。その一方で、氷は衝撃に対する機械的強度が弱く、製氷する際に電氣的弱点となるボイドやクラックが発生しやすく、電気絶縁性能が低下してしまう問題を抱えている。

本研究室では、それらの問題を解決する方法として氷を天然繊維との複合材料にすることを検討してきた。これはGFRPのガラス繊維のように、氷を天然繊維で機械的に補

強することによって、クラックを抑制する効果を期待したためである。これまで本研究室は、竹－氷複合系やケナフ繊維－氷複合系の交流絶縁破壊特性を報告している^{(11),(12)}。図 1.1 に竹パルプ－氷または竹－氷複合系の交流絶縁破壊の強さを示す⁽¹¹⁾。図 1.1 の横軸の「2 mm」と「10 mm」は用いた竹パルプの長さを示している。また、「Fiber direction」は電界印加方向を竹の繊維と平行に、「Circumferential direction」と「Radial direction」は繊維に対して直角方向に電界を印加した試料の結果を示している。試料厚さはいずれも 1 mm である。図 1.1 に示すように、パルプの長さが 10 mm の竹パルプ－氷複合系や、電界方向が竹の繊維に対して直角の場合の竹－氷複合系の交流絶縁破壊の強さは、30～48 kVrms/mm 程度であることがわかる。

図 1.2 にケナフ繊維－氷複合系の交流絶縁破壊の強さを示す⁽¹²⁾。図 1.2 中の「Sample A」は電界をケナフ繊維に対して直角に、「Sample B」は繊維と平行に印加した場合の結果を示している。また「Kenaf-pulp」は、ケナフをパルプ化したものと氷の複合系の結果を示している。いずれも試料厚さは 1 mm である。また、図 1.2 中の GFRP（試料厚さ 0.5 mm、45°方向材）の交流絶縁破壊の強さは、園田らが報告した値⁽¹³⁾である。図 1.2 に示すように、ケナフパルプ－氷複合系の交流絶縁破壊の強さは 34～40 kVrms/mm 程度であることがわかる。GFRP の交流絶縁破壊の強さが 40～50 kVrms/mm であることから、竹－氷複合系やケナフパルプ－氷複合系の交流絶縁破壊特性は、GFRP に匹敵することがわかる。

竹－氷複合系やケナフ繊維－氷複合系どちらとも、図 1.1 中の「Fiber direction」や、図 1.2 中の「Sample B」のように電界方向を繊維と平行に印加した場合、それらの交流絶縁破壊の強さは直角方向に印加した場合よりも大きく低下し、電界異方性が認められている。

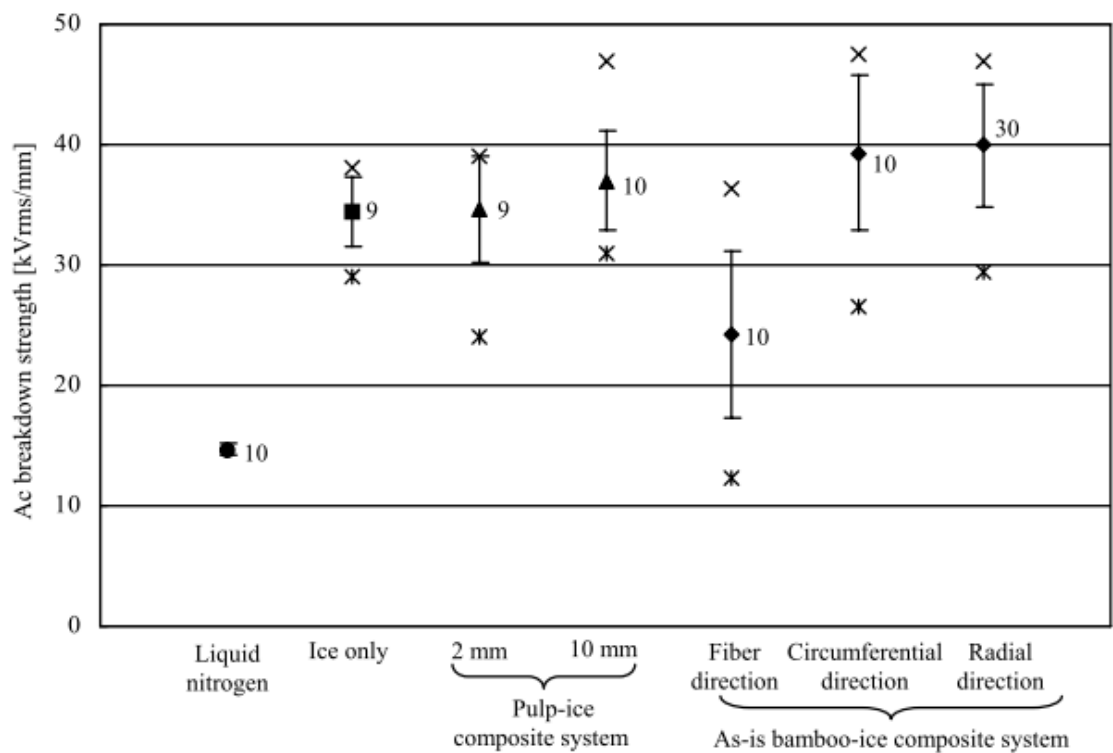


図 1.1 竹パルプー氷または竹ー氷複合系の交流絶縁破壊の強さ⁽¹¹⁾

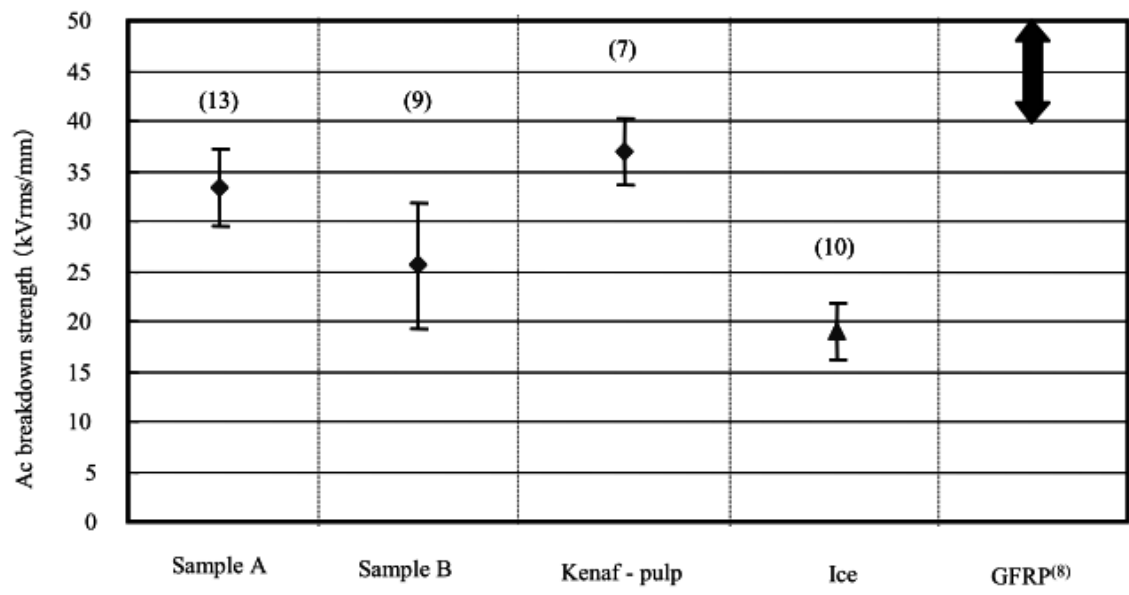


図 1.2 ケナフ繊維ー氷複合系の交流絶縁破壊の強さ⁽¹²⁾

1.4 本研究の目的

前節で述べたように、竹やケナフを用いた天然繊維－氷複合系は GFRP に匹敵する優れた交流絶縁破壊の強さを有していることがわかる。しかし、GFRP を超えるような交流絶縁破壊の強さは得られていない。また、電界異方性が認められ、それを除去するためにパルプ化する必要があると考えられている。

本研究では、GFRP を超える電気絶縁性能を有した天然繊維複合系を目指し、その方法の一つとして固化アルコール水溶液と綿布の組み合わせを試みた。この複合系では、氷の代わりに固化アルコール水溶液を使用している。これはアルコールを混合することにより、氷結晶の成長速度や水溶液全体の固化過程が変わることで、電氣的弱点であるボイドが抑制され、氷を使用した場合よりも絶縁性能が向上すると考えたためである。また、天然繊維として綿布を使用したのは、綿布は木綿繊維を加工して織物にしたものであるため、竹やケナフのように電界異方性を除去するための加工が不要になると期待したためである。また、ブロック状である竹やケナフ、ばらばら状態の竹パルプやケナフパルプとは異なり、綿布などの織物はシート状であるため、導体への巻付けや絶縁層の厚さの調整など、製品組立が容易になると考えたためである。

本論文では、まず 77K における固化アルコール水溶液単体の交流絶縁破壊特性について実験しており、交流絶縁破壊特性と固化アルコール水溶液の内部構造の関係について考察した。続いて 77K における綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性について実験及び検討をした。そしてその結果をもとに 77K における積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性について実験し、GFRP に代わる低環境負荷の極低温電気絶縁材料としての実現性について考察した。

参考文献

- (1) 経済産業省 資源エネルギー庁：「平成 26 年度エネルギーに関する年次報告（エネルギー白書 2015）」, 2015
- (2) 塚本修巳：「特集 超電導の電力機器への応用 超電導電力ケーブル」, 電気学会誌, Vol.117, No.4, pp.231-234, 1997
- (3) 林秀美・岡元洋・岩熊成卓・五所嘉宏・田辺圭一・齊藤隆・青木裕治・吉田茂：「イットリウム系超電導変圧器の開発」, 低温工学, Vol.46, No.6, pp.342-349, 2011
- (4) 丸山修・中野哲太郎・本庄昇一・渡部充彦・大屋正義・増田孝人・矢口広晴・仲村直子・町田明登：「国内初の電力系統での高温超電導ケーブル通年接続評価」, 電気学会論文誌 B, Vol.134, No.8, pp.639-647, 2014
- (5) 柁川一弘・海保勝之・山本充義・富士広・定方伸行・齊藤隆・河野宰：「kA 級交流用超電導導体の開発と空心単巻変圧器の試作」, 電気学会論文誌 B, Vol.115, No.12, pp.1471-1479, 1995
- (6) 下畑賢司・稲口隆・守田正夫・中村史朗・前田進・鈴木一市・平尾俊樹：「70MW 級超電導発電機の界磁巻線の熱的安定性の検証」, 電気学会論文誌 B, Vol.120, No.6, pp.801-807, 2000
- (7) 西嶋茂宏・西村新：「小特集 磁場閉じ込め核融合炉に向けた超伝導マグネット材料工学 3. 電気絶縁材料」, プラズマ・核融合学会誌, Vol.83, No.1, pp.39-43, 2007
- (8) 津田健：「FRP 構成素材入門 第 1 章 FRP とその構成素材」, 日本複合材料学会誌, Vol.33, No.4, pp.131-140, 2007
- (9) 藤井善通：「環境負荷低減を目指した複合材料技術の進展 1. 環境負荷低減を目指した GFRP の現状」, 材料, Vol.57, No.6, pp.621-625, 2008
- (10) T. Kohno, H. Nakazawa, M. Kosaki and K. Horii：「Electrical Breakdown of Ice at Cryogenic temperature」, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol.EI-15, No.1, pp.27-32, 1980
- (11) Y. Shiji, Y. Muramoto and N. Shimizu：「AC Breakdown Properties of Bamboo Pulp-ice Composite System at Cryogenic Temperature」, IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation, Vol.14, No.2, pp.296-301, 2007
- (12) 村本裕二・岸本雄・清水教之：「極低温領域におけるケナフ繊維－氷複合系の交流絶縁破壊特性」, 低温工学, Vol.43, No.4, pp.138-142, 2008
- (13) 園田克己・兼田吉治・金相賢・吉野勝美：「ガラス繊維強化プラスチックの極低温における電気絶縁特性に及ぼす機械的応力の効果」, 電気学会論文誌 A, Vol.108, No.3, pp.97-102, 1988

第2章 水・氷とアルコールの基本物性

2.1 はじめに

液体中にイオンが存在する場合は電気伝導体として振舞うが、純水や固体の氷では電気絶縁体になる性質を持つ水は、環境へ与えるダメージはゼロである。アルコールにはエタノールやグリセリンなど、自然界に存在し、毒性が低いものがある。そのため、固化アルコール水溶液は、氷や竹と同様に低環境負荷材料と言える。本章では水や氷、アルコールの基本物性について述べ、氷の結晶構造やアルコールの特徴と用途について記述した。

2.2 水・氷の基本物性

2.2.1 水の基本物性^{(1),(2)}

水は分子式 H_2O で示される酸素と水素の化合物であり、図 2.1 に示すような分子構造である。O-H 結合の長さは $0.958 \text{ \AA}$ で、二つの O-H 結合の角度は $104^\circ 45'$ である。また水分子は、1 つの非共有電子対を持つ水素原子 2 個と 2 つの非共有電子対を持つ酸素原子 1 個により、隣接する水分子と最大で 4 つの水素結合を形成することができる。

図 2.2 に氷の相図⁽²⁾を示す。図中の実線は安定相の実測された境界、破線は推定された境界、点線は推定された準安定相の境界を示している。水の凝固点は大気圧下では 0°C だが、 0.2 GPa 付近では -20°C 程度まで低下する。 0.2 GPa から圧力をさらに上げていくと、反対に凝固点は上昇し、 0.6 GPa 付近で再び凝固点は 0°C になり、 2.2 GPa までさらに圧力をかけると、 80°C 程度になる。

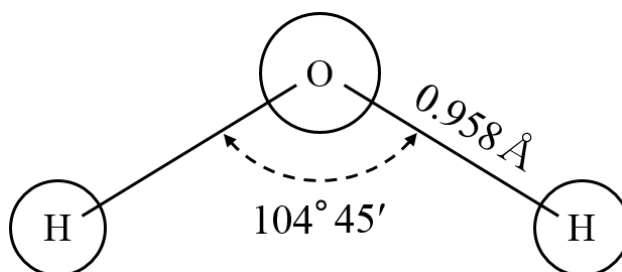
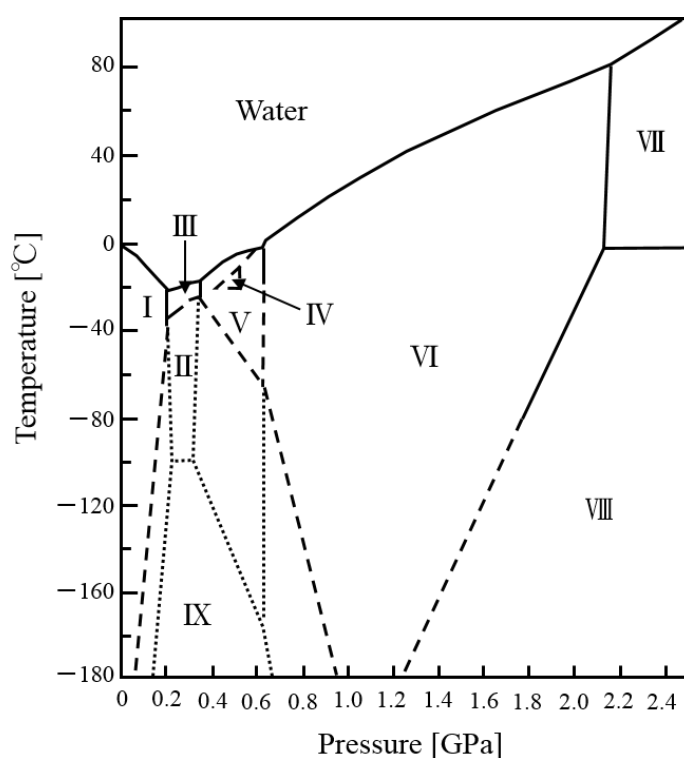


図 2.1 水の分子構造⁽¹⁾

図 2.2 氷の相図⁽²⁾

2.2.2 氷の結晶構造^{(2)~(4)}

氷結晶の中の水分子は他の4つの水分子と水素結合を形成して図2.3のような四面体配列となる。氷結晶中で酸素原子は、トリジマイト構造のケイ素のように分布している。このときのO-Oの最近接分子間距離は2.76 Åと求められている。

生成される氷の結晶構造は、圧力や温度によって変わる。表2.1に氷結晶構造の種類と密度を示す。普段我々が目にする通常の氷は「氷I」と呼ばれるもので、その結晶構造は六方晶である。この氷Iは、図2.2に示すように大気圧下から0.2 GPaまでの範囲で生成する。圧力が0.2 GPa以上で出現する「高圧氷」の結晶構造は、菱面体晶、正方晶、立方晶など様々である。例えば、0.2~0.3 GPaの範囲では、凝固点付近では正方晶の「氷III」が生成する。氷IIIをさらに冷却していくと、温度が高い方から菱面体晶の「氷II」、正方晶の「氷IX」が生成するとされている。また0.6~2.2 GPaの圧力で凝固点付近の温度範囲では、氷IXと同じ正方晶の「氷VI」が生成するが、その密度は表2.1に示すように異なるとされている。これらの氷の密度は、表2.1に示すようにいずれも水より大きく、水には浮かばない。地球上では通常の条件下では氷I以外の氷は存在しないが、木星の衛星のエウロパや彗星、土星のリングには氷I以外の氷も存在しているとされている。

氷Iが生成する圧力範囲でも、急冷して生成した場合には、結晶構造が立方晶（ダイヤモンド構造）である立方晶氷「氷Ic」や、非晶質の「アモルファス氷」が生成するこ

とがある。六方晶氷をこれらと区別する必要があるときには、「氷 I h」という名前が使われている。氷 I c やアモルファス氷は準安定相であり、時間の経過と共に氷 I h へ相転移するため、通常の条件では目に触れることはないとされている。本研究では、水を大気圧下で冷却して固化させているため、生成する氷は、氷 I h であると考えられる。また、1つの単結晶氷ではなく、微細な無数の単結晶が集まって構成される多結晶氷が生成していると考えられる。

氷 I h の結晶構造を図 2.4 に示す。図 2.4 に示すように、氷 I h は非常にかさばる構造をしているため、水より密度が小さく、浮かぶ。氷 I h の結晶構造を三方から見た図を図 2.5 に示す。白丸 (○) と黒丸 (●) は水分子を示しており、白丸同士、黒丸同士は同じ平面上に位置している。白丸が位置する平面は黒丸とは別の平面である。図 2.5a は、水分子が最も詰まっている最密充填面で、「底面」と呼ばれている。これに垂直な方向が c 軸である。底面に垂直な密充填面が図 2.5b と 2.5c の「柱面」で、これに垂直な方向が a 軸あるいは b 軸である。氷 I h は底面と呼ばれる多数の分子面が、積み重なるように構成されている。そのため、いくらかの物性は異方性を示すとされる。例えば、底面に平行方向に力をかけると、底面間の滑りによって氷は簡単に塑性変形をするが、柱面に平行な方向に力をかけた場合では氷は殆ど変形しないとされる。また、図 2.5 に示すように、どの分子面においても水分子 6 個で構成される六員環構造となっていることがわかる。

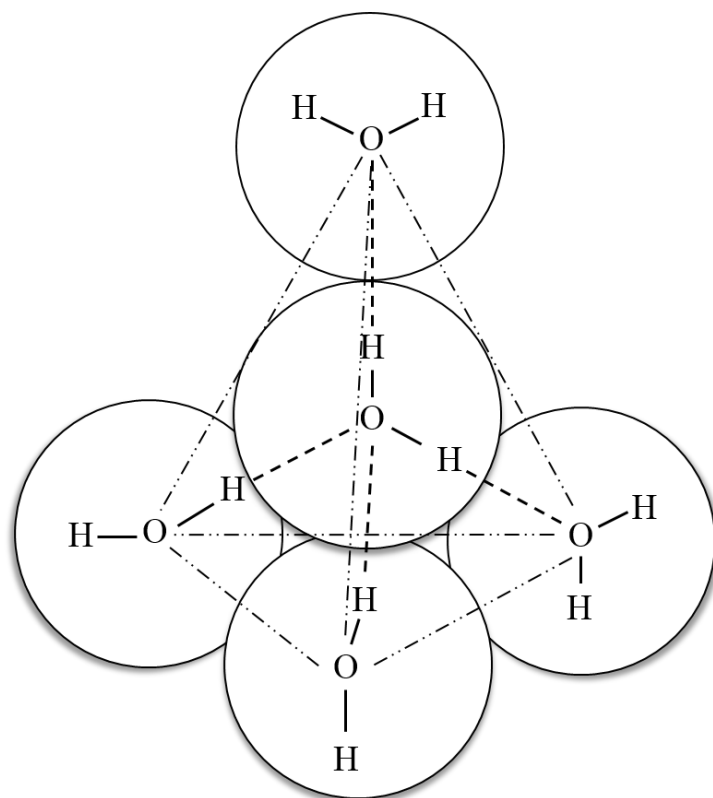


図 2.3 水分子の四面体配列⁽³⁾

表 2.1 氷結晶構造の種類と密度⁽⁴⁾

氷の種類	結晶構造	密度 [g/cm ³]
氷 I _h	六方晶	0.920
氷 I _c	立方晶	0.920
アモルファス氷	非結晶	1.100
氷 II	菱面体晶	1.170
氷 III	正方晶	1.140
氷 IV	菱面体晶	1.280
氷 V	単斜晶	1.230
氷 VI	正方晶	1.310
氷 VII	立方晶	1.500
氷 VIII	立方晶	1.500
氷 IX	正方晶	1.140

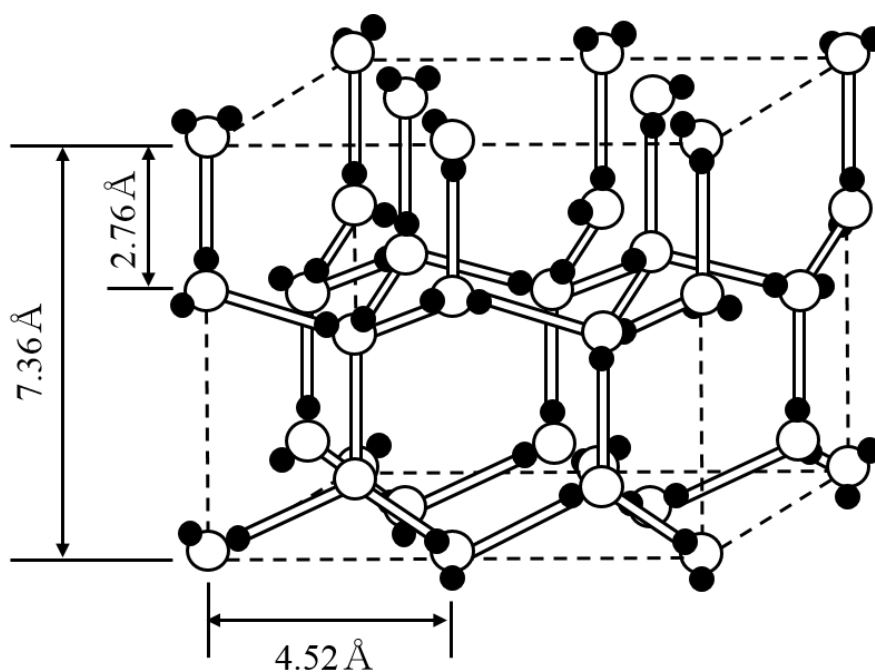


図 2.4 氷 I_h の結晶構造⁽²⁾

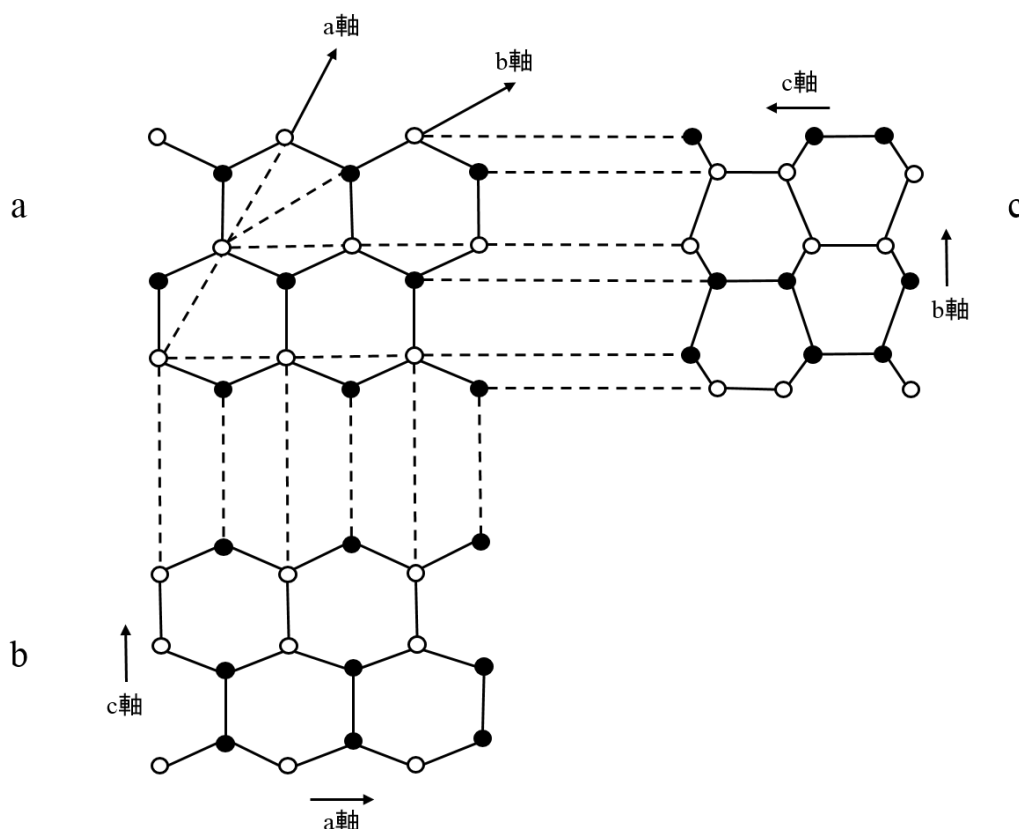


図 2.5 氷 I h の結晶構造の三面図⁽⁴⁾

2.2.3 水と氷の比誘電率

液体の水の 20℃における比誘電率は 80.16 であるが、−30℃程度までは固体の氷になっても液体の水と同程度の値を示すとされる。更に氷を冷却していくと、温度低下に伴って比誘電率は低下し、−157℃や−196℃における比誘電率は 3 程度になる結果が報告⁽⁵⁾されている。

2.3 アルコールの基本物性、特徴と用途

2.3.1 アルコールの基本物性

アルコールは、炭化水素の水素原子をヒドロキシル基（OH 基）で置換した化合物の総称である。ヒドロキシル基を 1 つ持つものを 1 価アルコール、2 つ持つものを 2 価アルコール、3 つ持つものを 3 価アルコールと言う。2 つ以上持つものを一括して、多価アルコールと言う。アルコールは親水基である OH 基を有しているため、水とよく混ざる物質である。ただし、炭素鎖中の炭素原子数（炭素数）が大きくなるにつれて、アルコールは水に溶けにくくなる⁽⁶⁾。

本研究では、数多くあるアルコールの中から、水に任意の割合で溶け、毒性が比較的低いエタノール、エチレングリコール、1-プロパノール、2-プロパノール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリンを選択した。これらの構造式を図 2.6 に示す。図中の網掛け部分が OH 基である。図 2.6 に示すように、エタノールとエチレングリコールは、分子中に炭素原子が 2 つある炭素数 2 のアルコールで、それ以外のプロパノールなどは炭素数 3 のアルコールである。またプロパノールやプロパンジオールには、OH 基が結合している場所が異なる、構造異性体が存在している。これらのアルコールの主な物理化学特性⁷⁾を表 2.2、2.3 に示す。比較のために水の物理化学特性⁷⁾も示す。炭素数が同じアルコールで比較した場合、OH 基が増加するにつれて比誘電率や粘度は増加する傾向にあることがわかる。

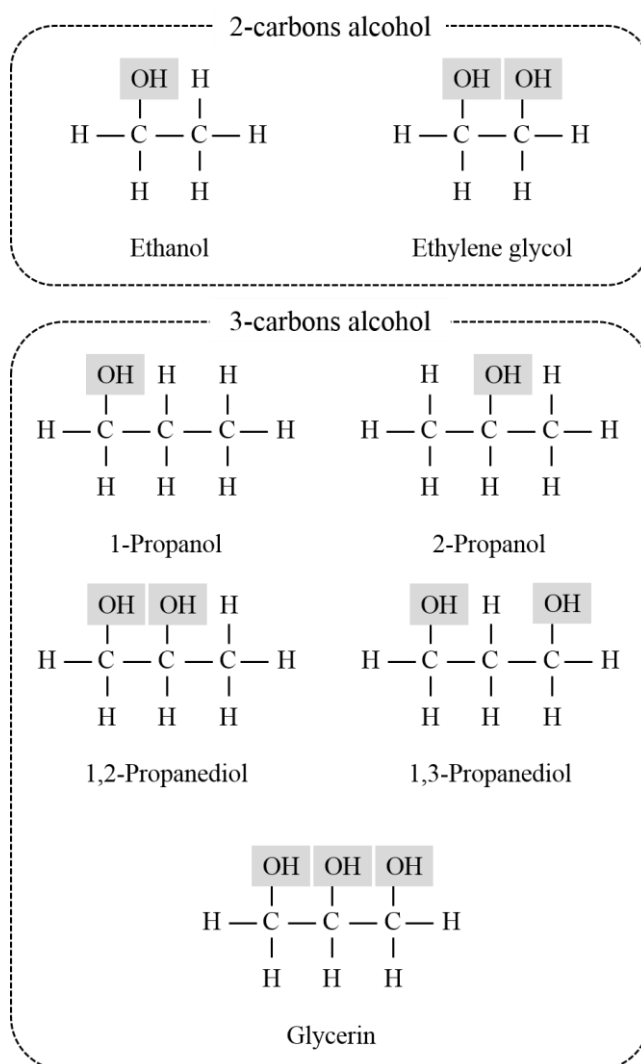


図 2.6 アルコールの構造式

表 2.2 アルコールと水の物理化学的特性⁽⁷⁾

	分子量	沸点 [°C]	凝固点 [°C]
水	18.02	100	0
エタノール	46.09	78.32	−114.5
エチレングリコール	62.07	197.85	−12.6
1-プロパノール	60.09	97.15	−126.5
2-プロパノール	60.09	82.4	−89.5
1,2-プロパンジオール	76.09	187.6	−60
1,3-プロパンジオール	76.09	214.2	−32
グリセリン	92.09	290	18.18

表 2.3 アルコールと水の物理化学的特性⁽⁷⁾

	炭素鎖中の 炭素原子数	OH 基の数	粘度 [cP] (20°C)	比誘電率 (20°C)
水	0	0	1.002	80.16
エタノール	2	1	1.2	25
エチレングリコール		2	19.9	41.4
1-プロパノール	3	1	2.2	20.8
2-プロパノール			2.39	20.18
1,2-プロパンジオール		2	56	32
1,3-プロパンジオール			52	35.1
グリセリン		3	945*	46.53

*25°C

2.3.2 アルコール水溶液の基本物性

水溶液においては、アルコール濃度に応じてそれらの比誘電率、凝固点、粘度は変化する。図 2.7 に 20°C におけるエタノール、エチレングリコール、1-プロパノール、2-プロパノール、グリセリン水溶液の比誘電率の濃度依存性⁽⁹⁾を示す。図 2.7 に示すように、どのアルコール水溶液においても、濃度増加に伴って比誘電率は低下し、アルコール単体の比誘電率に近づいていく変化をしていることがわかる。

図 2.8～2.12 にエタノール、エチレングリコール、2-プロパノール、1,2-プロパンジオール、グリセリンの各種水溶液の凝固点の濃度依存性を示す^(9,10,11)。エチレングリコール水溶液のグラフに記されていない濃度 70～90 wt% における凝固点は、−75°C 以下とされている⁽¹⁰⁾。グリセリンの凝固点は 18.18°C であるが、グリセリンは過冷却しやすいため、結晶化することは難しいといわれている。液体窒素や固体炭酸などでグリセリンを長時間冷却し、次に徐々に温度を上昇させることで、グリセリン結晶を生成できると

される⁽¹¹⁾。

図 2.13～2.15 に、各温度におけるエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、グリセリン水溶液の粘度の濃度依存性を示す^{(7),(12)}。図 2.13～2.15 に示すように、アルコール水溶液の粘度は、どの濃度域においても温度低下に伴って増大する。

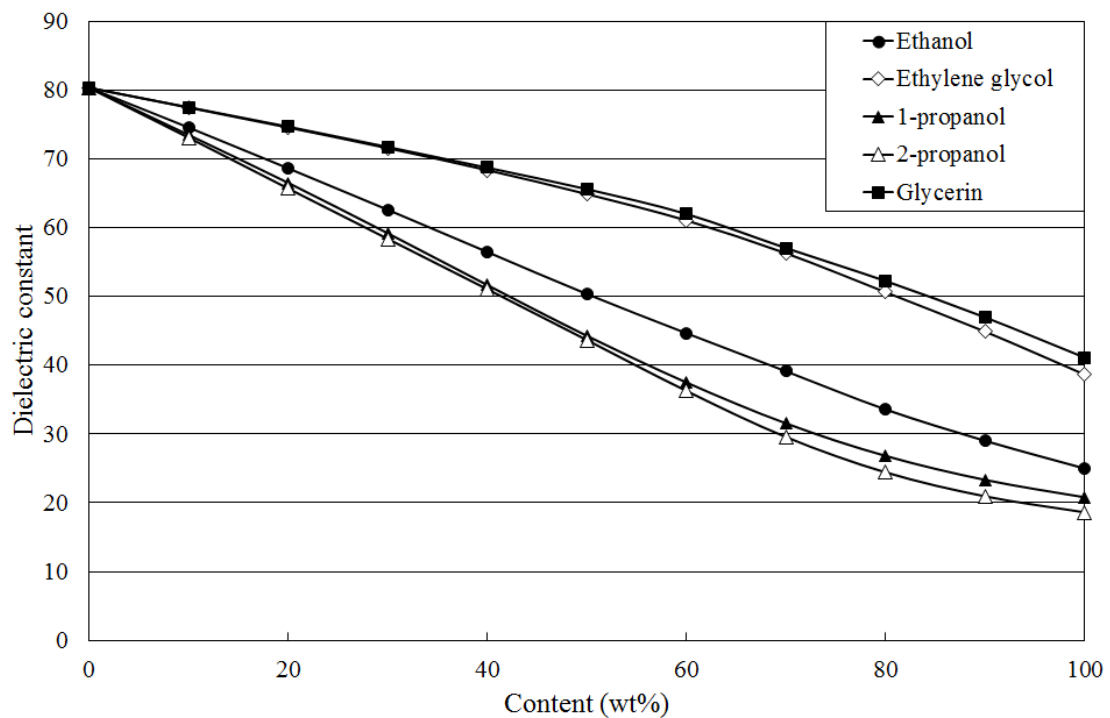


図 2.7 20℃におけるエタノール、エチレングリコール、1-プロパノール、2-プロパノール、グリセリン水溶液の比誘電率の濃度依存性⁽⁸⁾

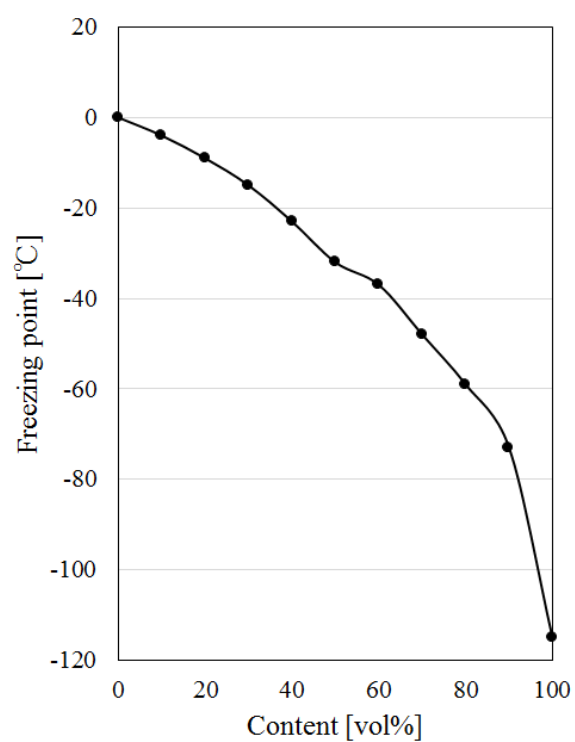


図 2.8 エタノール水溶液の凝固点の濃度依存性⁽⁹⁾

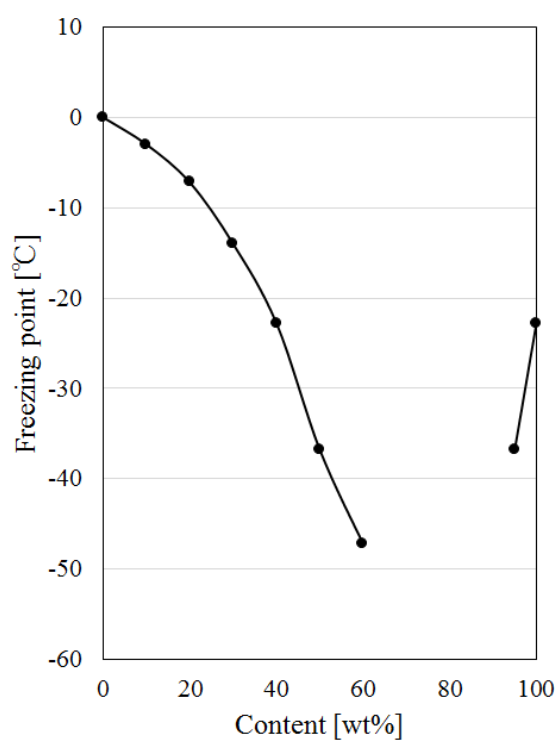


図 2.9 エチレングリコール水溶液の凝固点の濃度依存性⁽¹⁰⁾

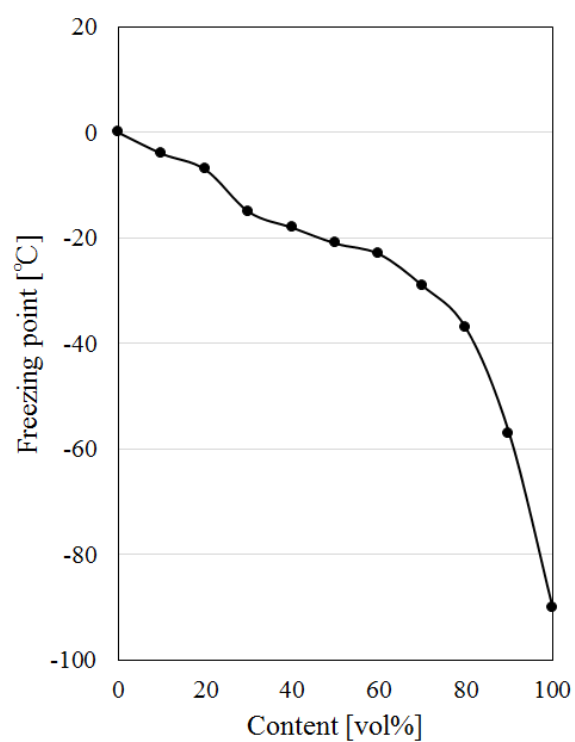


図 2.10 2-プロパノール水溶液の凝固点の濃度依存性⁽⁹⁾

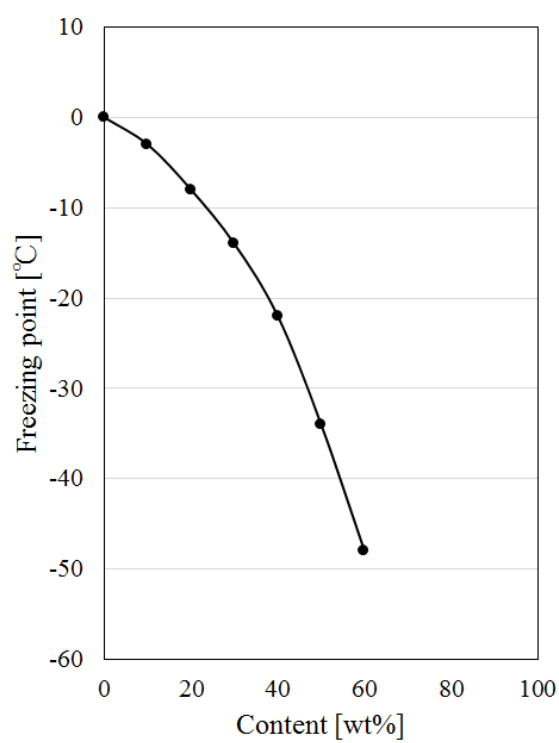


図 2.11 1,2-プロパンジオール水溶液の凝固点の濃度依存性⁽⁹⁾

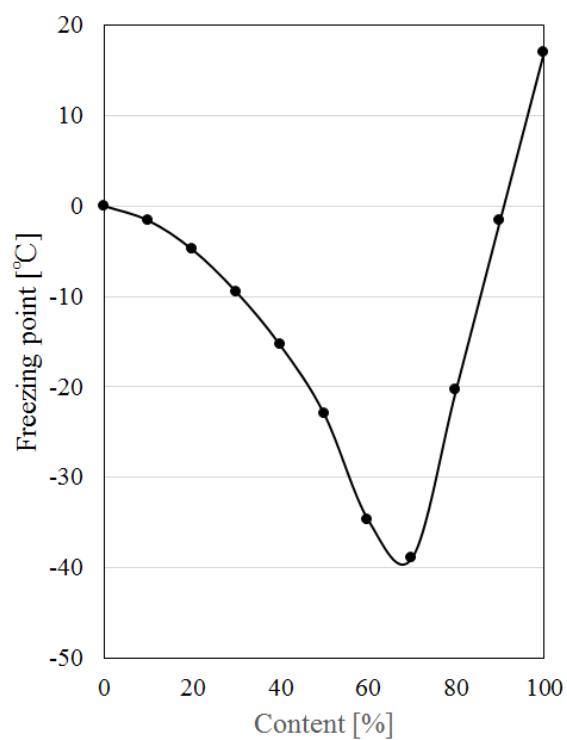


図 2.12 グリセリン水溶液の凝固点の濃度依存性⁽¹¹⁾

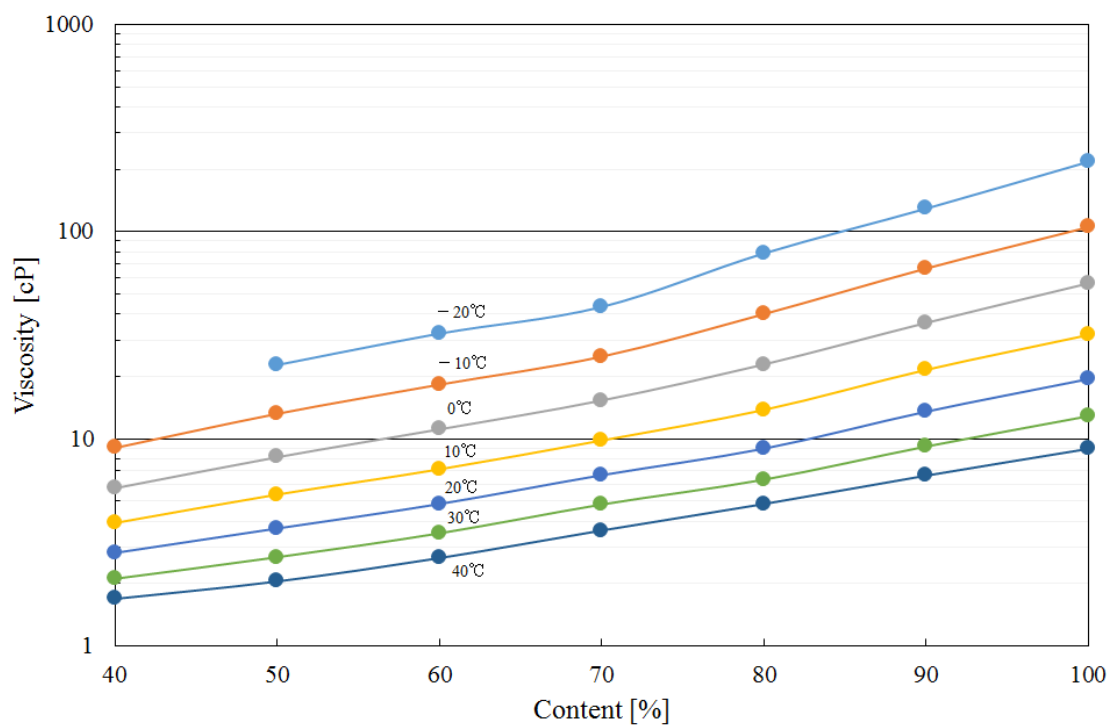


図 2.13 各温度におけるエチレングリコール水溶液の粘度の濃度依存性⁽¹²⁾

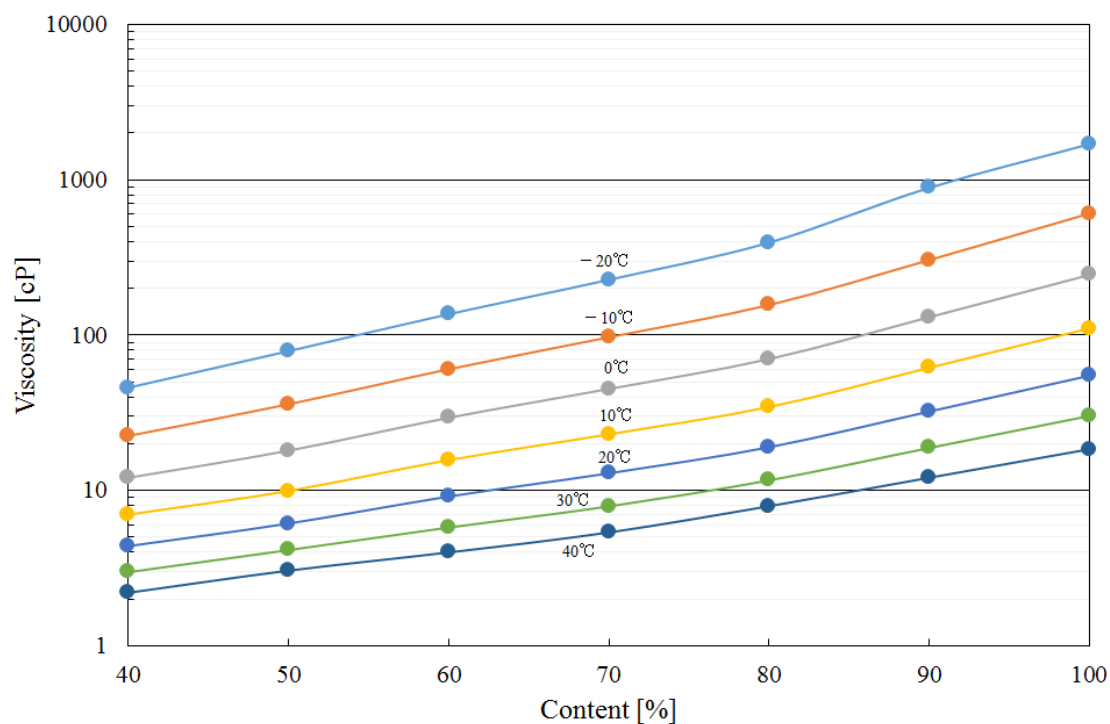


図 2.14 各温度における 1,2-プロパンジオール水溶液の粘度の濃度依存性⁽¹²⁾

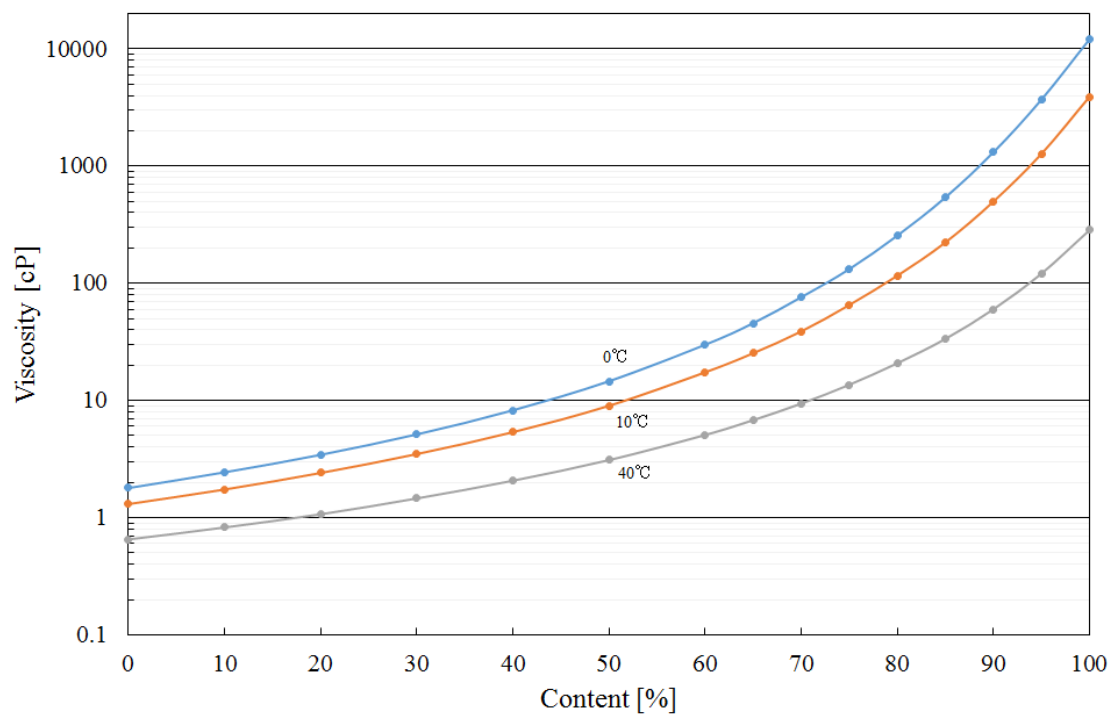


図 2.15 各温度におけるグリセリン水溶液の粘度の濃度依存性⁽⁷⁾

2.3.3 アルコールの特徴と用途

・エタノール⁽⁶⁾

エタノールは、示性式 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ で示される 1 価のアルコールで、エチルアルコールとも呼ばれる。無色透明、特有の香りと味を持つ液体で、水と任意の割合で混合できる。エタノールは溶剤や消毒液、アルコール燃料として広く用いられているが、アルコール飲料として消費される量が多い。

FRP 用樹脂として用いられているオルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂をエタノール中に浸漬させると、浸漬直後から機械的強度が低下する。これは、樹脂中への液体分子の侵入により、樹脂中の分子鎖が切断されることが原因とされている⁽¹³⁾。エタノールと同様に、浸漬することで機械的強度が低下することは、メタノールや 1-プロパノール、1-ブタノールでも同様に起きることが報告されている⁽¹³⁾。

本論文の実験では、エタノールと 1-プロパノール、2-プロパノールの 1 価のアルコールを使用した場合のみ、電極系に用いているアクリル板の機械的強度の低下を確認している。機械的強度の低下は、高濃度のエタノール、1-プロパノール、2-プロパノールの各種水溶液を使用した場合でも認められた。

・エチレングリコール^{(6),(8),(14)}

エチレングリコールは示性式 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ で示される、最も簡単な 2 価のアルコールで、単にグリコールと呼ばれることもある。無色無臭の粘稠な甘味のある液体で、同じ炭素数 2 のアルコールであるエタノールとは異なり、不揮発性である。吸湿性があり、水やアルコール、アセトンには溶けやすいが、クロロホルム、エーテル、ベンゼン、二硫化炭素には溶けにくい。エンジン冷却水の凍結防止液や、ポリエステル繊維、不飽和ポリエステルなどの樹脂の原料、脱湿剤、インキ、電解コンデンサの電解液に使われている。

・プロパノール^{(6),(15)}

プロパノールは、示性式 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ で示される 1 価のアルコールで、プロピルアルコールとも呼ばれている。無色透明の液体で、水と任意の割合で混合する。図 2.5 に示すように、ヒドロキシル基が結合している場所が異なる 2 種類の構造異性体がある。これらの構造異性体はそれぞれ 1-プロパノール (*n*-プロピルアルコール) と 2-プロパノール (イソプロピルアルコール) と呼ばれる。表 2.2、2.3 に示すように、1-プロパノールと 2-プロパノールは、ヒドロキシル基の結合している場所が異なるだけだが、物性値は大きく異なっている。1-プロパノールは人体への毒性が低いので、食品添加物や香料として用いられている。2-プロパノールは合成アセトンの中間原料や溶剤、脱水剤などに用いられている。

・プロパンジオール⁽¹⁶⁾

プロパンジオールは、示性式 $C_3H_6(OH)_2$ で示される 2 価のアルコールである。プロパノールと同様に図 2.5 に示すように、2 種類の構造異性体がある。これらの構造異性体は 1,2-プロパンジオール(プロピレングリコール)と 1,3-プロパンジオールと呼ばれる。共に無色透明で粘稠な液体である。1,2-プロパンジオールは無色透明の液体で、水と任意の割合で混合する。少量では毒性が低いことから、医薬品や化粧品、食品添加物など広い範囲で用いられている。またポリエステル樹脂を合成する際にも用いられている。1,3-プロパンジオールもまた水と任意の割合で混合し、ポリエステル樹脂の原料として使われている。

・グリセリン^{(6),(10)}

グリセリンは、示性式 $C_3H_5(OH)_3$ で示される 3 価のアルコールで、グリセロールとも呼ばれている。無色で、甘味のある吸湿性の液体。水に任意の割合で混合する。グリセリンは医薬品や化粧品、凍結保存をする際の凍結保護剤、ニトログリセリンの原料などに用いられている。表 2.4 に示すように、グリセリンは天然油脂中に存在している。硬化魚油や硬化大豆油は、液体状の魚油と大豆油に水素を添加して固体状にしたものである。

表 2.4 天然油脂中のグリセリン含有率⁽¹¹⁾

天然油脂	グリセリン含有率 [%]
硬化魚油	9.9
大豆油	10.4
鯨油	10.4
ヤシ油	13.7
牛脂	10.4
硬化大豆油	10.3

参考文献

- (1) 長倉三郎：「水の構造化学」，化学教育, Vol.11, No.4, pp.377-382, 1963
- (2) 前野紀一：「氷と雪の構造と熱物性」，熱物性, Vol.8, No.4, pp.250-255, 1994
- (3) 片山明：「水の構造と疎水性結合」，繊維と工業, Vol.3, No.5, pp.293-299, 1970
- (4) 前野紀一：「氷蓄熱工学のための氷の構造と物性」，混相流, Vol.7, No.3, pp.211-219, 1993
- (5) K. N. Mathes：「Electrical properties of cryogenic liquids and of ice at cryogenic temperature」，1965 Annual Report Conference on Electrical Insulation, pp.20-23, 1965
- (6) 長倉三郎・井口洋夫・江沢洋・岩村秀・佐藤文隆・久保亮五：「岩波 理化学辞典 第5版」，岩波書店，東京，2000
- (7) 日本化学会：「化学便覧基礎編 改訂5版」，2004
- (8) G. Akerlöf：「Dielectric Constants of Some Organic Solvent-Water Mixtures at Various Temperatures」，J. Am. Chem., Vol.54, No.11, pp.4125-4139, 1932
- (9) The Engineering ToolBox, <http://www.engineeringtoolbox.com/>
- (10) 青木一郎・茂呂徳三：「エチレングリコールと水の二,三の性質」，東京帝國大學航空研究所彙報, Vol.130, pp.407-415, 1935
- (11) 斎藤耀：「グリセリンの化学」，産業図書，1953
- (12) 章永男・長島昭：「不凍液の粘性率に及ぼす濃度変化の影響」，日本機械学会論文集（B編），Vol.59, No.558, pp.599-606, 1993
- (13) 北條英光・小笠原強・張偉良・津田健：「アルコール中における不飽和ポリエステル樹脂の劣化挙動」，日本複合材料学会誌, Vol.18, No.2, pp.66-72, 1992
- (14) 五月女稔：「エチレングリコール」，有機合成化学協会誌, Vol.41, No.9, pp.879, 1983
- (15) 林黎吉：「イソプロピルアルコール」，有機合成化学協会誌, Vol.43, No.7, pp.727, 1985
- (16) 日本化学会：「化学便覧応用編 改訂2版」，1973

第3章 アルコール水溶液の過冷却現象

3.1 はじめに

本論文では、アルコール水溶液を固化させたものに対して交流絶縁破壊実験を実施しているため、アルコール水溶液の固化挙動を把握する必要がある。交流絶縁破壊実験に使用する試料の作成環境と同じ環境下で、アルコール水溶液の固化時の温度変化を観測したところ、固化開始前に水溶液温度が凝固点を下回る過冷却現象が観測された。本章では、まず過冷却現象が生じる理由について述べた。続いて、各種アルコール水溶液固化時の温度変化について観測、検討した。

3.2 過冷却現象の発生理由^{(1),(2)}

図 3.1 にアルコール水溶液固化時の温度変化の模式図を示す。凝固点を下回っている網掛け部分が過冷却状態となっている部分である。ここで、過冷却が解消した温度を過冷却解消温度と定義した。図 3.1 には過冷却解消温度の定義も示す。

過冷却現象が発生するのは、氷結晶を生成するために必要な氷核と呼ばれるものが、凝固点よりも低い温度で生成しているためと考えられている。氷核とは、水分子クラスターが臨界半径（約 10 数 Å）以上に成長したもので、臨界半径を超えた氷核は安定して成長を続けることができ、やがて氷結晶となる。この臨界半径は、過冷却解消温度が低くなる、つまり過冷却状態が大きく進行するほど小さくなり、氷核が生成されやすい条件となる。また、温度低下に伴って水分子の熱運動が抑えられるため、過冷却状態下では、大きな水分子クラスターが形成されやすくなる。これらの理由で、水や水溶液は固化する前に過冷却状態になりやすいと言われている。

氷核の形成機構には、均質核生成と不均質核生成の 2 種類があると考えられている。均質核生成とは、水分子のみで氷核を形成することで、水の場合、液滴直径 1 μm の場合では -40℃ で起こると報告されている。均質核を生成する温度は、系の体積の増加と共に上昇し、体積 1 mL 前後の蒸留水では、-10 ～ -15℃ の範囲にあるとされている。それに対して不均質核生成とは、不純物や容器壁面などの助けを借りて氷核を形成することで、その温度範囲は -10℃ 以上である。通常的环境下で均質核生成が起きるのは稀で、ほとんどの場合、不均質核生成によって氷核が生成されている。

均質核生成あるいは不均質核生成によって氷核が形成されたことで氷結晶の成長が始まり、その際に凝固熱が放出される。系に放出される凝固熱が、冷却で奪われる熱よりも多い場合、図 3.1 に示したような凝固点までの温度上昇が生じ、過冷却状態が解消される。凝固熱の放出完了後、系は冷却され、温度は再び低下する。

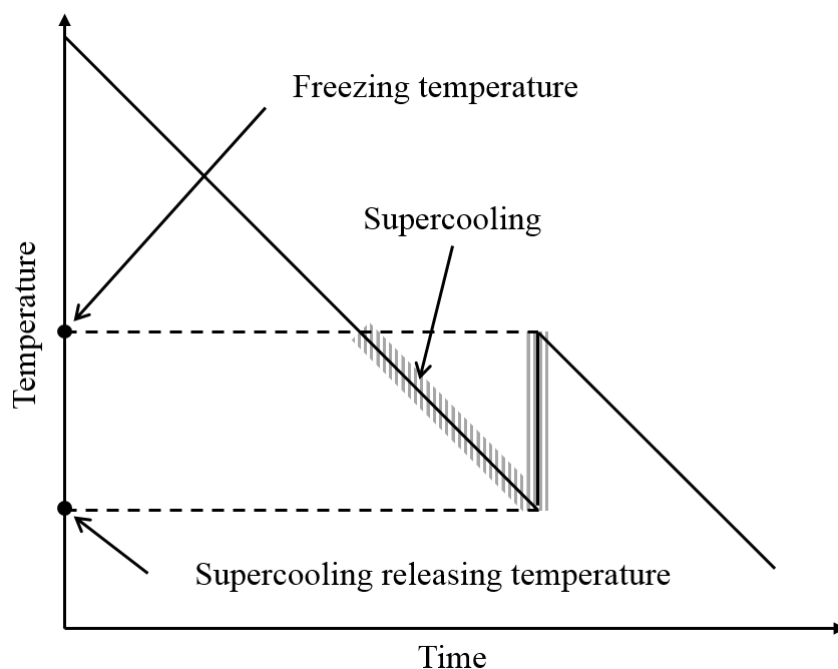


図 3.1 アルコール水溶液固化時の温度変化の模式図

3.3 アルコール水溶液の冷凍庫固化時の温度変化

3.3.1 温度測定方法及び装置

T 型熱電対の測温接点を球-平板電極系の電極間に挿入し、各種アルコール水溶液固化時の温度変化をデジタルマルチメーター（岩通計測 VOAC7523H）またはデータロガー（Graphtec midi LOGGER GL820）を用いて測定した。実験にはエタノール、エチレングリコール（EG）、1-プロパノール、2-プロパノール、1,2-プロパンジオール（12PD）、1,3-プロパンジオール（13PD）、グリセリンの各種水溶液を使用した。図 3.2 に試料温度測定系の概略図を示す。使用した電極系は後述する第 4 章で使用する球-平板電極系と同一のもので、電極間距離は第 4 章と同様に室温下で 0.29 mm である。電極間にアルコール水溶液 1 mL を注入する。このアルコール水溶液を室温から冷凍庫を用いて冷却し、固化させた。この冷凍庫も後述する第 4 章で使した冷凍庫と同じものである。温度測定の時間は 90 分間である。EG 水溶液と 13PD 水溶液のみデータロガーを使用し、全てのモル分率の測定を同一ラウンドで測定した。本論文では、水溶液のアルコールのモル分率を単にモル分率と記す。

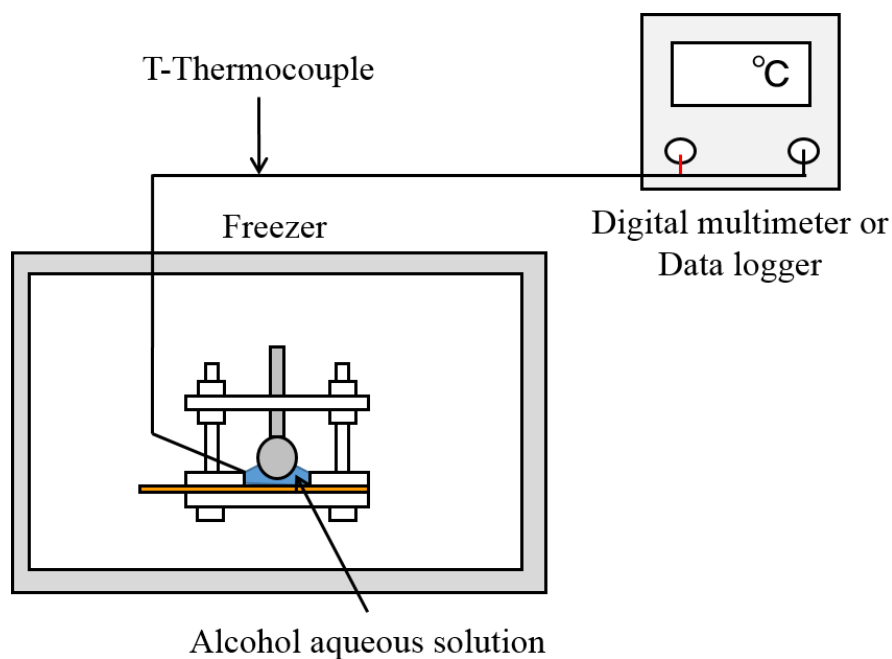


図 3.2 冷凍庫内における試料温度測定系の概略図

3.3.2 温度測定結果

図 3.3～3.10 に各種アルコール水溶液の冷凍庫固化時の温度変化を示す。どのアルコール、どの濃度においても過冷却状態が観測された。また、それらの過冷却解消温度は -10°C 前後だった。モル分率 0（蒸留水）の温度変化は複数回測定したが、過冷却解消温度は一定の値を示さなかった。

20°C から過冷却解消温度までの平均の温度降下率を、平均冷却速度と定義する。本論文で使用した冷凍庫では、平均冷却速度は約 $0.8\sim 1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ だった。

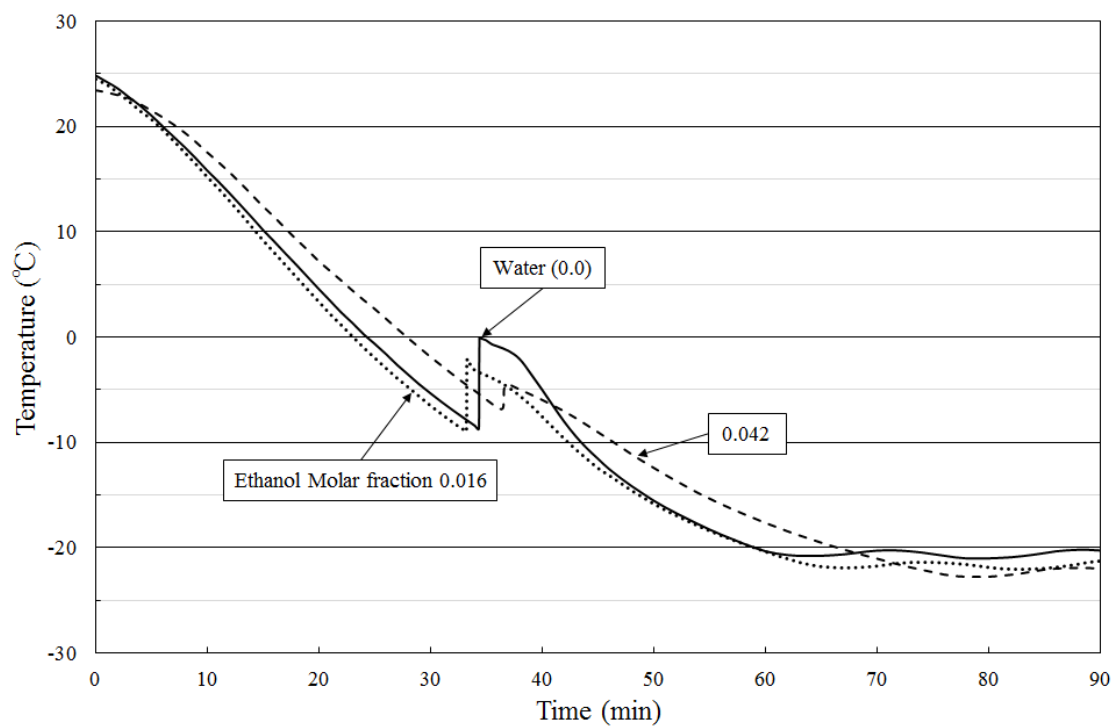


図 3.3 エタノール水溶液の冷凍庫固化時の温度変化

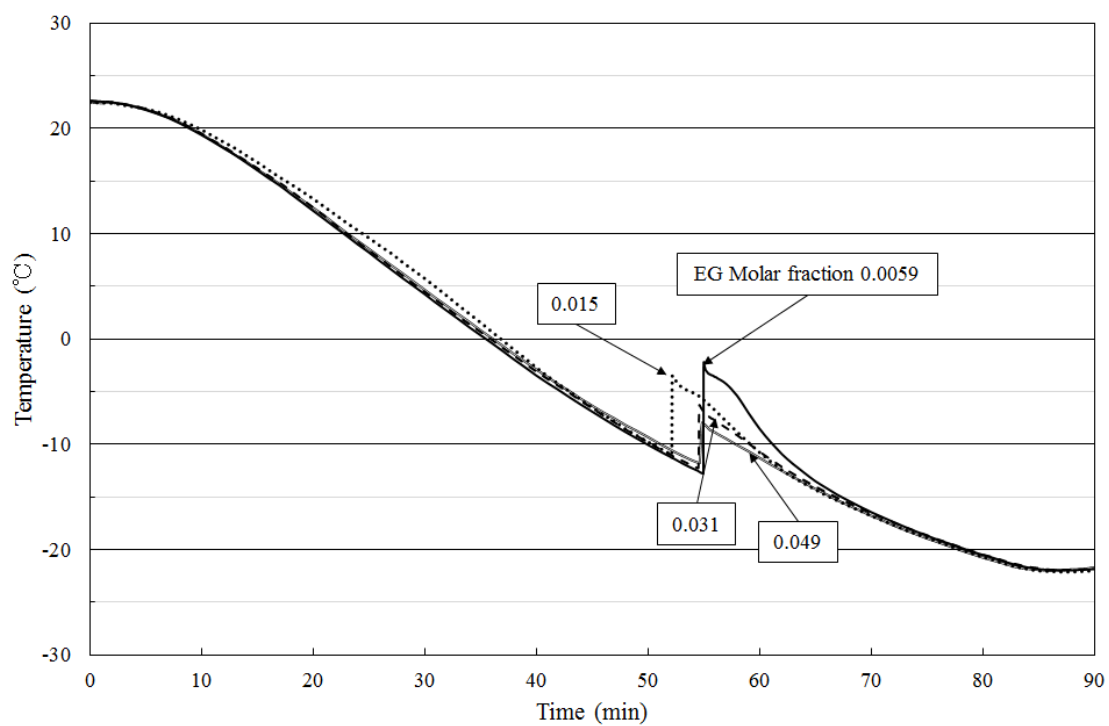


図 3.4 エチレングリコール水溶液の冷凍庫固化時の温度変化

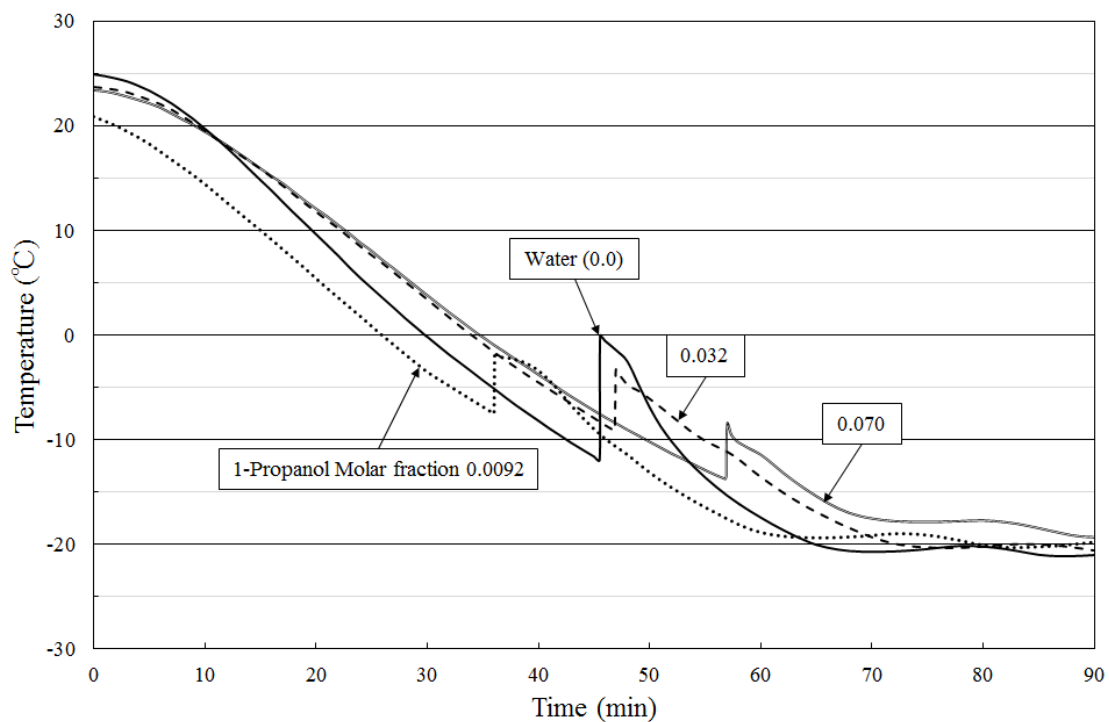


図 3.5 1-プロパノール水溶液の冷凍庫固化時の温度変化

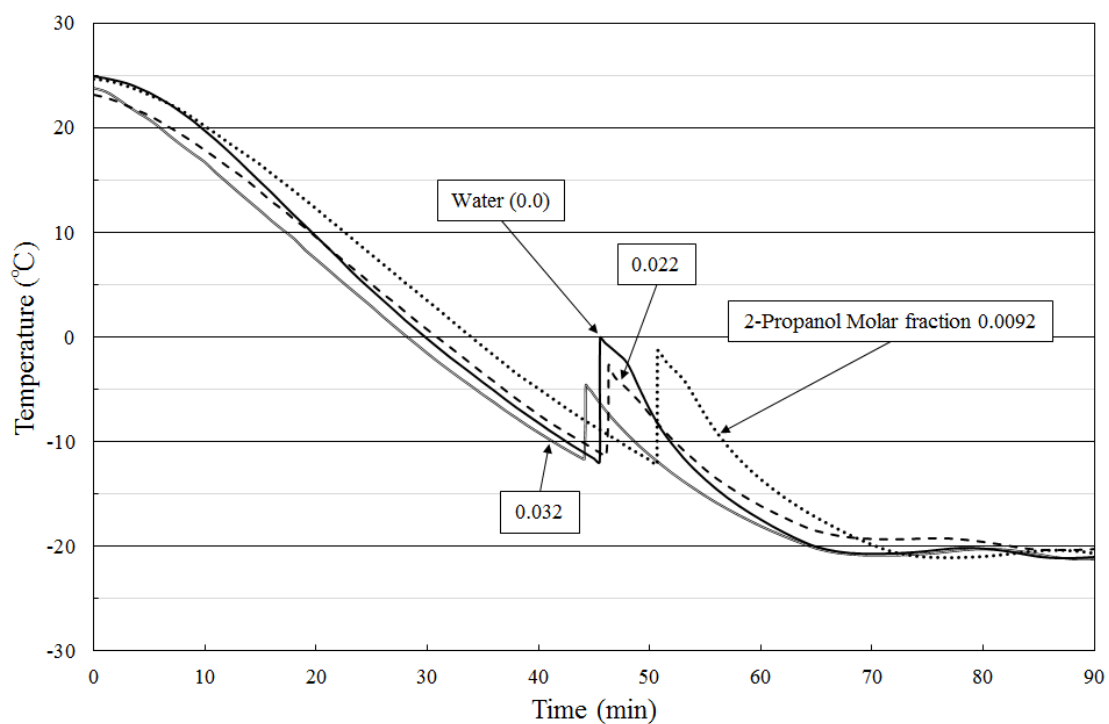


図 3.6 2-プロパノール水溶液の冷凍庫固化時の温度変化

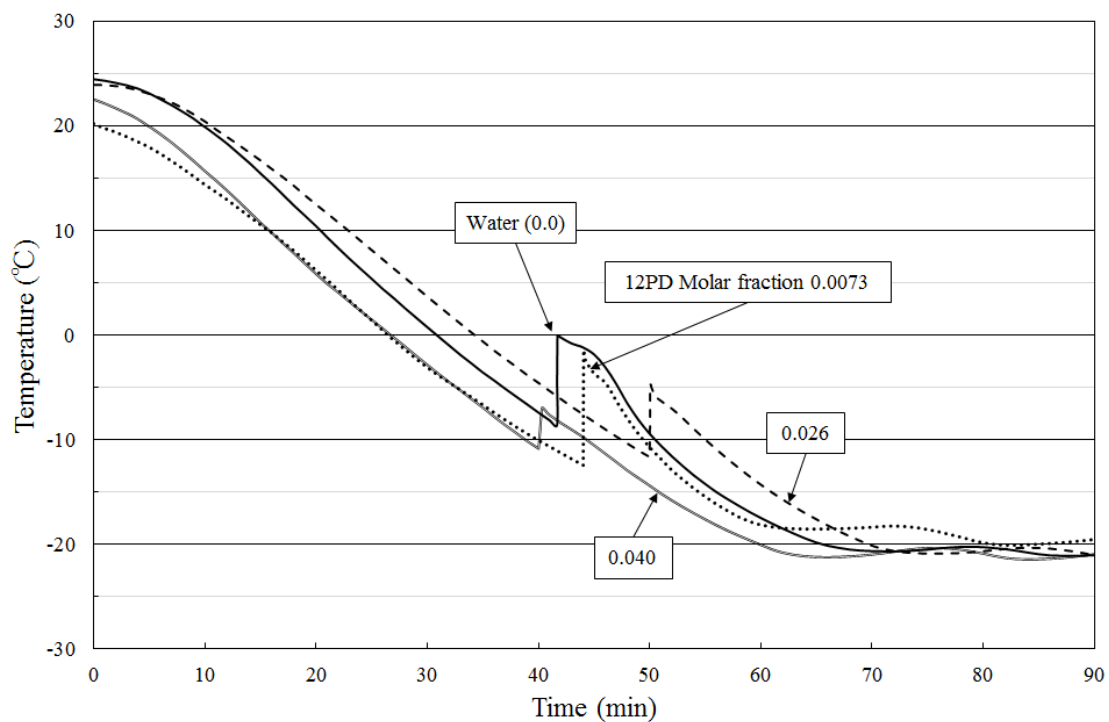


図 3.7 1,2-プロパンジオール水溶液の冷凍庫固化時の温度変化

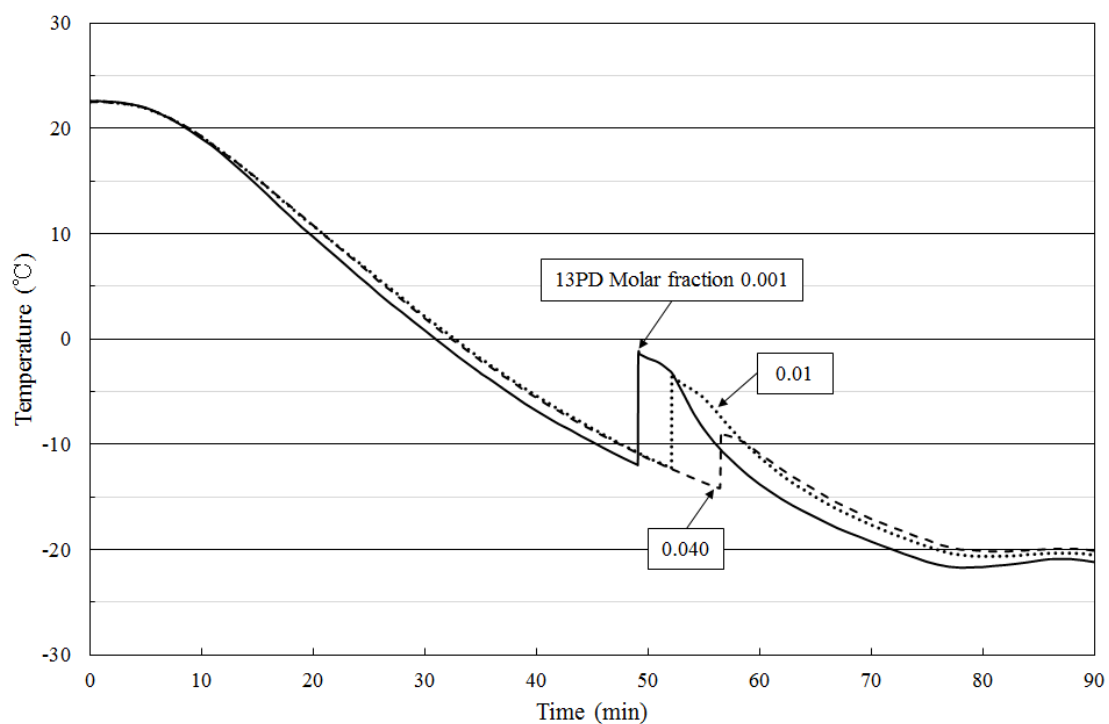


図 3.8 1,3-プロパンジオール水溶液の冷凍庫固化時の温度変化

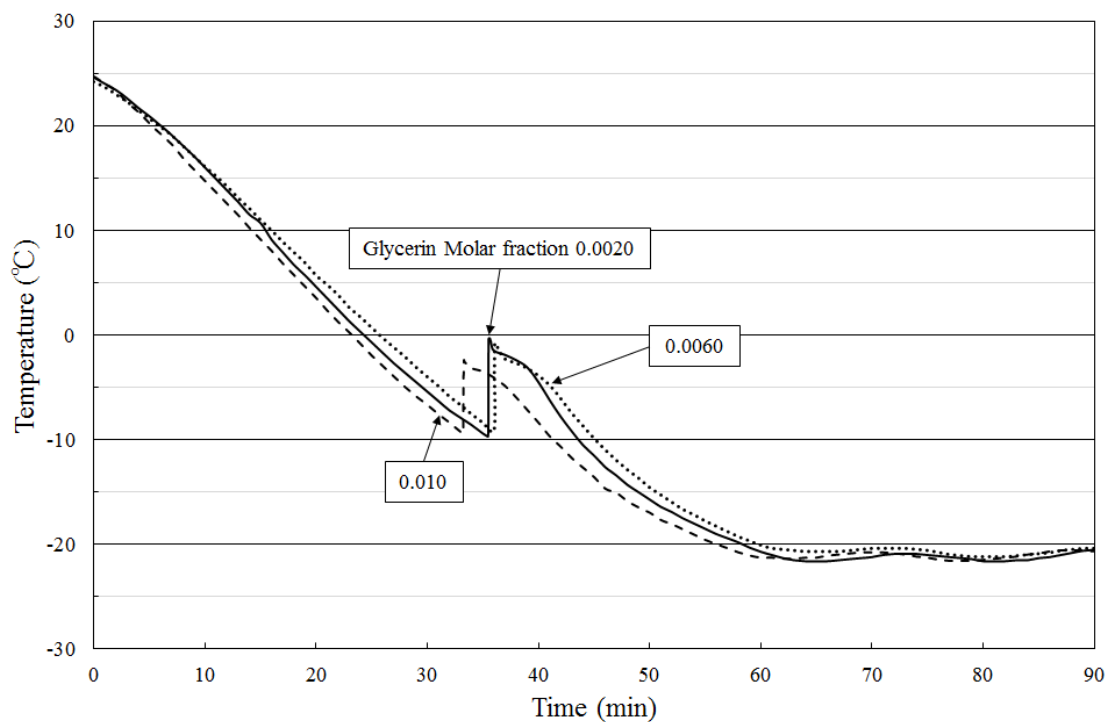


図 3.9 グリセリン水溶液（モル分率 0.0020~0.010）の冷凍庫固化時の温度変化

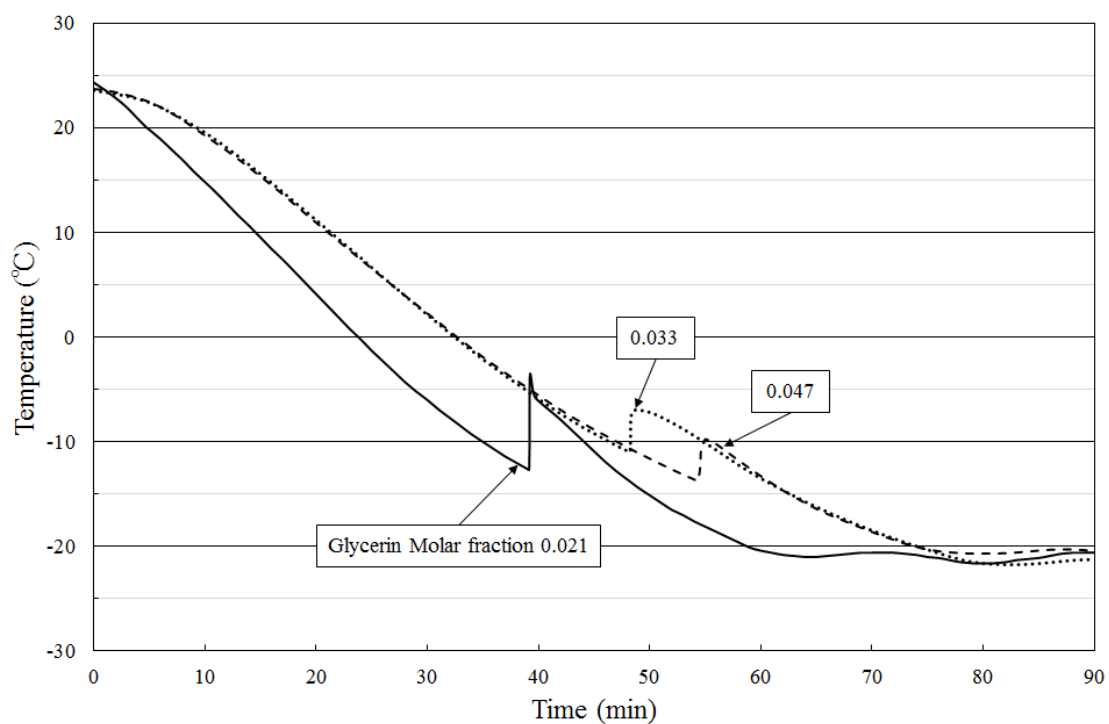


図 3.10 グリセリン水溶液（モル分率 0.021~0.047）の冷凍庫固化時の温度変化

3.3.3 考察

図 3.3～3.10 に示すように、いずれの水溶液、濃度においても過冷却解消温度は -10°C 前後だったことから、固化する際には均質核生成ではなく不均質核生成が起きていると考えられる。また、同じ蒸留水であるにも関わらず、過冷却解消温度が異なっていたのは、この不均質核生成が起こる条件がばらついていたためと考えられる。

溶質濃度が増加するにつれて、 0 から 2°C 程度、過冷却解消温度は低下するとされている⁽³⁾。しかし、その傾向が現れたのは、図 3.8 に示す 13PD 水溶液だけである。これには二つの原因が考えられ、一つは蒸留水のとくと同様に、不均質核生成が起こる条件がばらついたことである。もう一つは、冷凍庫内温度が設定温度である -20°C に達するのに 60 分以上かかっていることである。アルコール水溶液が固化し始めた 40 分前後の冷凍庫内温度は -10°C 前後で、まだ冷却途中である。よりアルコール水溶液が冷却される前に不均質核生成が起きてしまい、濃度増加による過冷却解消温度の低下が観測できなかったと思われる。全体的に過冷却解消温度が -10°C 前後だったのも、不均質核生成だけではなく、さらに冷却される前に固化が始まったことも原因の一つと考えられる。

過冷却状態は系の体積が小さいほど大きく進行するとされている⁽⁴⁾。これは系の体積が小さいと、その中に含まれる不純物などが少ないため、不均質核生成が起こりにくくなることと、体積が小さいために急速に冷却されやすいためである。アルコール水溶液の体積は 1 mL と小さいことから、本論文の実験環境では過冷却が起こりやすいと言える。

過冷却解消温度から凝固点を経て、再び温度が低下するまでの温度変化が急激だったことから、アルコール水溶液は急速に固化していると思われる。アルコールを混合した場合、温度変化のピークが蒸留水に対して鋭くなったのは、アルコールが影響していると思われる。一般に、アルコール水溶液など、水溶液の固化は氷結晶の生成から始まる。そして氷結晶の成長に伴って溶質は氷結晶と未固化の水溶液の界面に排出される。これは水が結晶化して氷になるとき、水分子のみで氷結晶を構成し、溶質は結晶格子に入れないためである。界面へ排出された溶質は水溶液中へ拡散し、濃度が上昇する。これが原因で凝固点降下が起き、それによって氷結晶の成長が遅くなる、あるいは止まることで、凝固熱の放出量は凝固点へ上昇後は徐々に減少すると考えられる。そして冷凍庫による冷却が優位になったことで、温度上昇後すぐに低下する鋭いピーク状の温度変化が観測されたと考えられる。一方、蒸留水の場合は、氷結晶の成長を妨げる要因がないため、氷結晶成長と凝固熱の放出が長く続いた結果、比較的緩やかな温度変化になったものと考えられる。

3.4 1,3-プロパンジオール水溶液の液体窒素蒸気固化時の温度変化

3.4.1 温度測定方法及び装置

2.3.2 項で述べたように、アルコール水溶液の凝固点は濃度増加に従って低下しており、ある濃度以降では凝固点は -20°C を下回っている。その濃度領域では、冷却能力が -20°C までしかない冷凍庫での固化は不可能である。そこで液体窒素蒸気 (-196°C 、77K) で、凝固点が高いアルコール水溶液を固化させることにした。このときに使用した冷却装置の構造を図 3.11 に示す。モーターに吊り下げられた電極系が、液体窒素蒸気の中を徐々に下ろされることにより、アルコール水溶液は電極系ごと冷却され、固化する。最後は液体窒素中へ電極系ごと浸漬させることで、固化させたアルコール水溶液の温度は 77K となる。

3.3 節と同様に、T 型熱電対の測温接点を球-平板電極系の電極間に挿入し、13PD 水溶液を 1 mL 注入した。電極間距離も同様に室温下で 0.29 mm に設定した。13PD 水溶液の液体窒素蒸気固化時の温度変化は、データロガー (Graphtec midi LOGGER GL820) を用いて測定した。図 3.12 に試料温度測定系の概略図を示す。使用した 13PD 水溶液のモル分率は 0.040、0.19、0.5 で、同一ラウンドでそれらの固化時の温度変化を測定した。測定時間は 3.5 時間である。

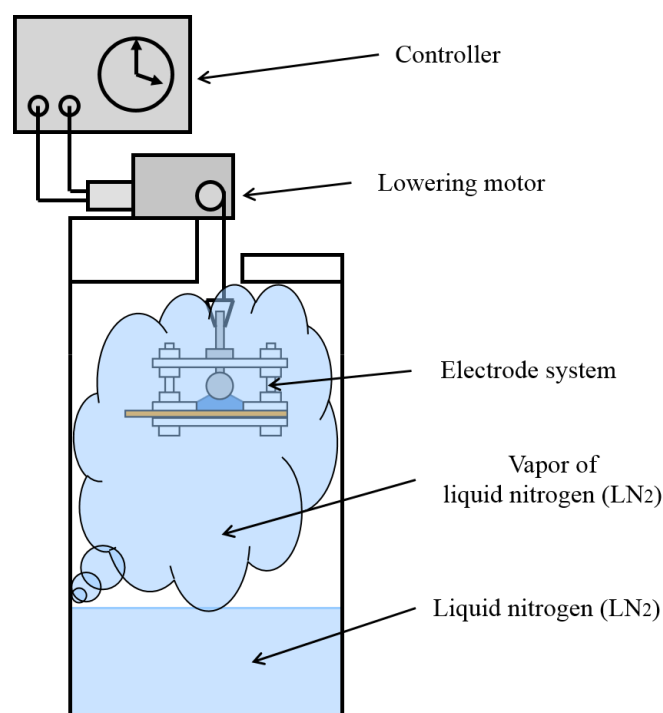


図 3.11 冷却装置の構造

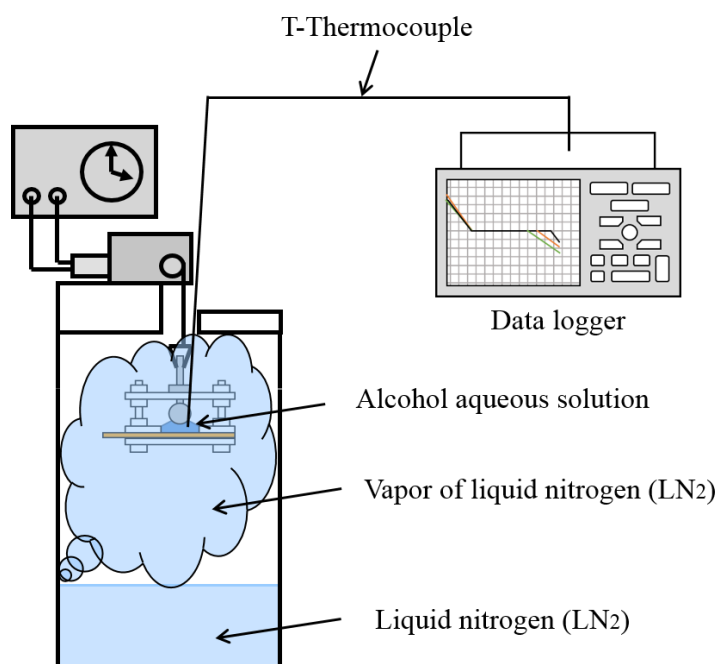
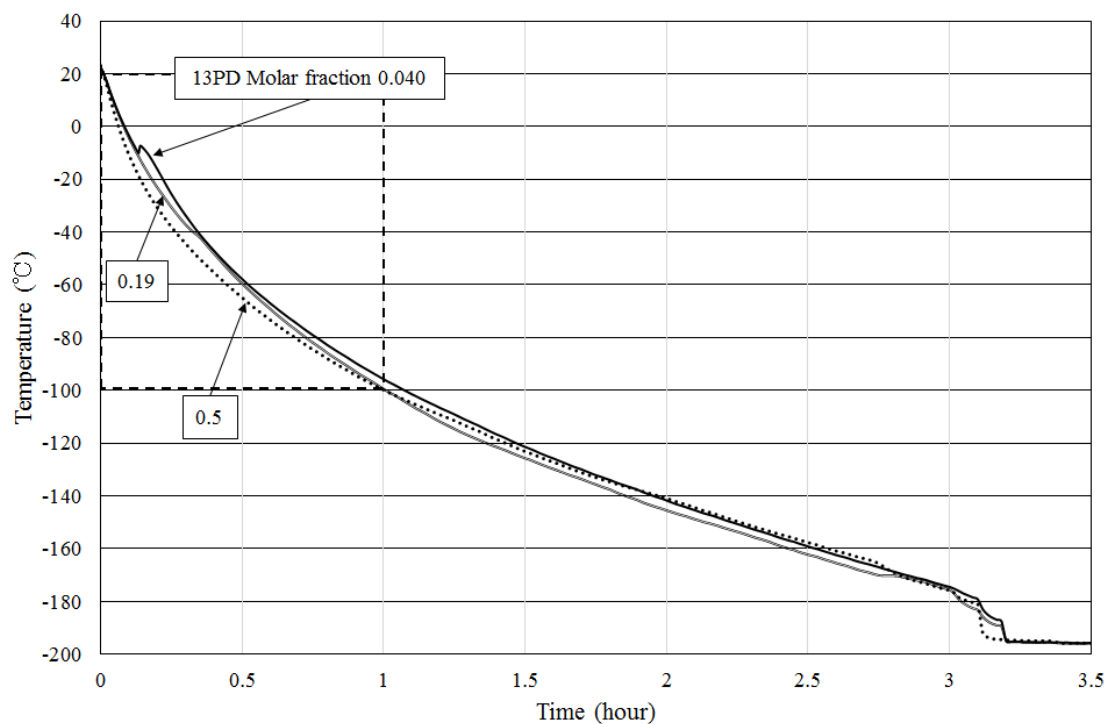


図 3.12 液体窒素蒸気固化時の試料温度測定系の概略図

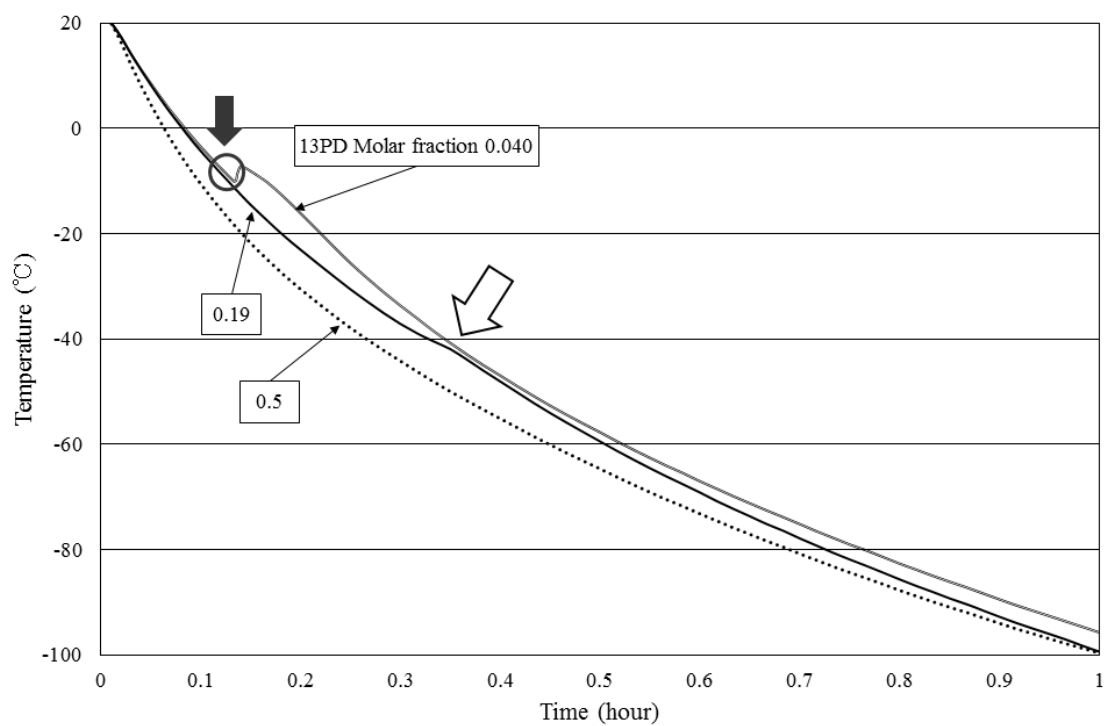
3.4.2 温度測定結果と考察

図 3.13 に 13PD 水溶液の液体窒素蒸気固化時の温度変化を示す。図 8.13(b)は、図 3.13(a)の黒枠線内を拡大した図である。モル分率 0.040 においては、図 3.13 (b)の黒矢印が指し示す円内に、冷凍庫固化時と同様の過冷却状態が観測された。モル分率 0.19 では、0.040 のような過冷却状態は観測されなかったが、図 3.13 (b)の白矢印が指し示す部分の黒実線において、温度勾配の変化が見られた。モル分率 0.5 では、0.040 のような過冷却状態や、0.19 のような温度勾配の変化は観測されなかった。

モル分率 0.19 での温度勾配の変化は凝固熱の放出が原因と考えられる。ただし、その放出量が少なかったため、あるいは冷却量と同程度だったため、0.040 のような顕著な温度上昇が起きなかったと思われる。モル分率 0.5 では、アルコール水溶液は氷結晶を生成することなくガラス転移が起き、結晶化に伴う凝固熱の放出が起きなかったため、図 3.13 (a)のような温度変化をしたと思われる。



(a) 固化・冷却過程全体図



(b) (a)図中の黒枠線内拡大図

図 3.13 1,3-プロパンジオール水溶液の液体窒素蒸気固化時の温度変化

3.5 まとめ

本章では、冷凍庫または液体窒素蒸気によるアルコール水溶液固化時の温度変化を測定した。以下に得られた結果の要約を記す。

- 1) 冷凍庫で固化させたどのアルコール水溶液、濃度においても、固化開始前に水溶液温度が凝固点を下回る過冷却現象が観測された。
- 2) どのアルコール水溶液、濃度においても過冷却解消温度が -10°C 前後であったことや、蒸留水の過冷却解消温度が一定の値ではなかったことから、この実験方法では、氷結晶は不均質核生成によって生成されていると考えられる。
- 3) 液体窒素蒸気で1,3-プロパンジオール水溶液を固化させた場合でも、過冷却現象が観測された。ただし、高濃度の1,3-プロパンジオール水溶液では、過冷却現象は観測されなかった。

参考文献

- (1) 前野紀一：「氷蓄熱工学のための氷の構造と物性」，混相流, Vol.7, No.3, pp.211-219, 1993
- (2) 稲葉英男・武谷健吾・野津滋：「流動過冷却水による連続製氷に関する基礎研究」，日本機械学会論文集 (B 編), Vol.58, No.548, pp.1321-1328, 1992
- (3) 君塚道史・鈴木徹・萩原知明・高井陸雄：「水溶液系における過冷却解消温度について」，低温生物工学誌, Vol.46, No.1, pp.1-5, 2000
- (4) 稲葉・武谷：「静止水の過冷却現象に及ぼす諸因子の影響」，日本機械学会論文集 (B 編), Vol.59, No.567, pp.3557-3564, 1993

第4章 77Kにおける固化アルコール水溶液の交流絶縁

破壊特性

4.1 はじめに

天然繊維－固化アルコール水溶液複合系において、母材に該当する固化アルコール水溶液の基本的な交流絶縁破壊特性を取得することは、今後研究を進めていく上で重要なことである。本章では、77Kにおける固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性について実験・検討を行った。また、濃度や冷却方法の違いによるアルコール水溶液の固化状態についても観察した。得られた結果から、交流絶縁破壊特性と固化アルコール水溶液の内部構造の関連性について考察した。

4.2 実験試料の作成方法、実験手順及び実験装置

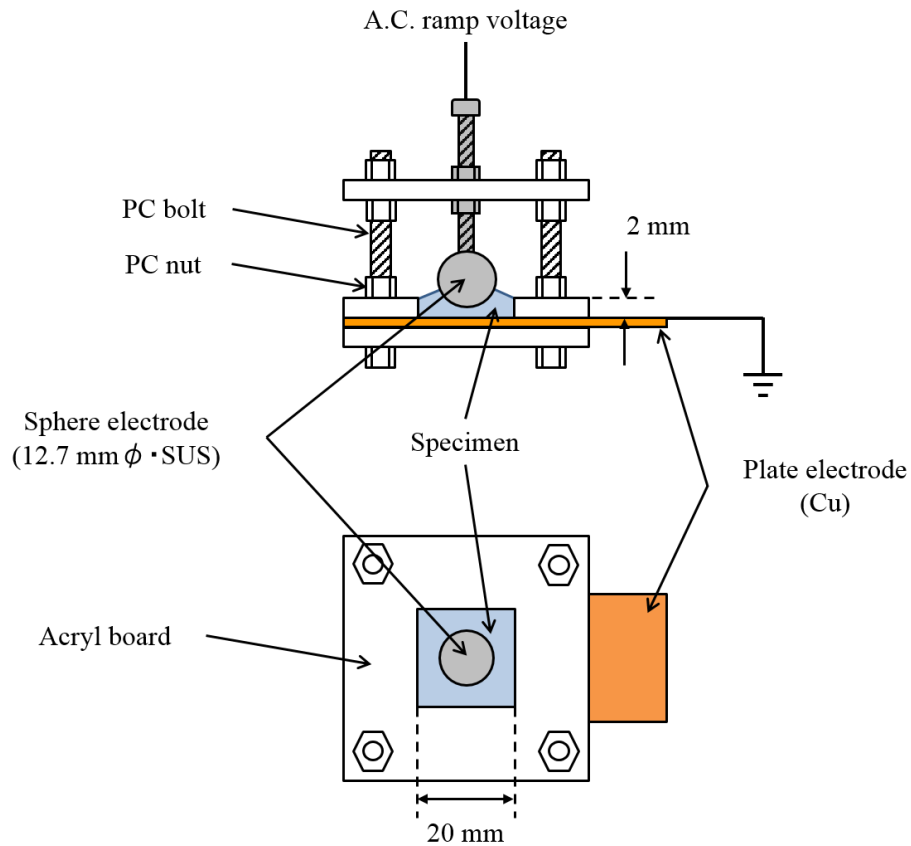
4.2.1 実験試料の作成方法

実験には、エタノール、エチレングリコール (EG)、1-プロパノール、2-プロパノール、1,2-プロパンジオール (12PD)、1,3-プロパンジオール (13PD)、グリセリンの各種アルコール水溶液を使用した。これらの水溶液を球 (12.7 mm ϕ)－平板電極間に注入して固化させ、液体窒素温度 (77K) まで冷却して試料を作成した。図 4.1 (a)および(b)に、実験に使用した球－平板電極系全体の概略図と電極間の拡大図を示す。電極間距離を室温下で 0.29 mm に設定し、アルコール水溶液 1 mL を電極間及びその周囲に注入する。その際、液体窒素中での球電極－試料間での放電を防ぐために、図 4.1 (b)に示すように、球電極－試料間に隙間を生じさせない形状でアルコール水溶液を注入した。

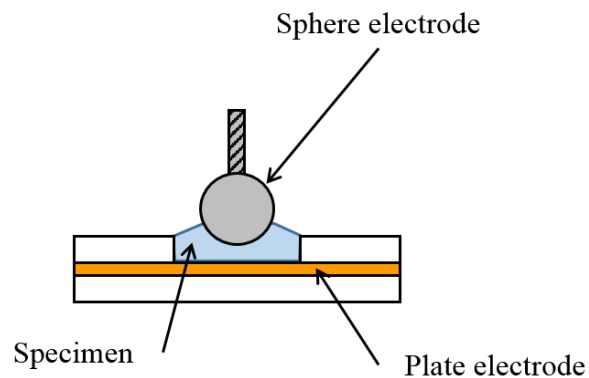
冷凍庫で固化が可能な水溶液は、冷凍庫を用いて固化させた。このときの平均冷却速度は 3.3.2 項で述べたように、約 0.8~1.0°C/min である。-20°C の設定温度に達したあとは 3.4 節と同一の冷却装置を用いて、固化した水溶液を液体窒素蒸気で 77K まで冷却した。冷凍庫で固化させてから液体窒素蒸気で冷却するまでは、冷凍庫で -20°C に 12 時間以上保持している。液体窒素蒸気による 77K までの平均の温度降下率は約 0.8°C/min である。冷却装置を用いて徐々に冷却したのは、急激な冷却によるクラックの発生を防ぐためである。この方法で固化・冷却したときの温度変化を、氷を例として図 4.2 に示す。図 4.2 では、温度変化をわかりやすくするために、12 時間以上の冷凍庫内保持の措置は行っていない。

凝固点が低く、冷凍庫で固化が不可能な水溶液は、3.4 節と同一の冷却装置を用いて液体窒素蒸気による固化と 77K までの冷却を同時に行った。この方法での、水溶液が

固化するまでの平均冷却速度は $3.1 \sim 5.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。その後の、固化してから冷却完了までの平均の温度低下率は約 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。液体窒素蒸気による温度変化を、13PD水溶液（13PD モル分率 0.040）を例として図 4.3 に示す。



(a) 電極系全体図



(b) 電極間拡大図

図 4.1 使用した球－平板電極系の概略図

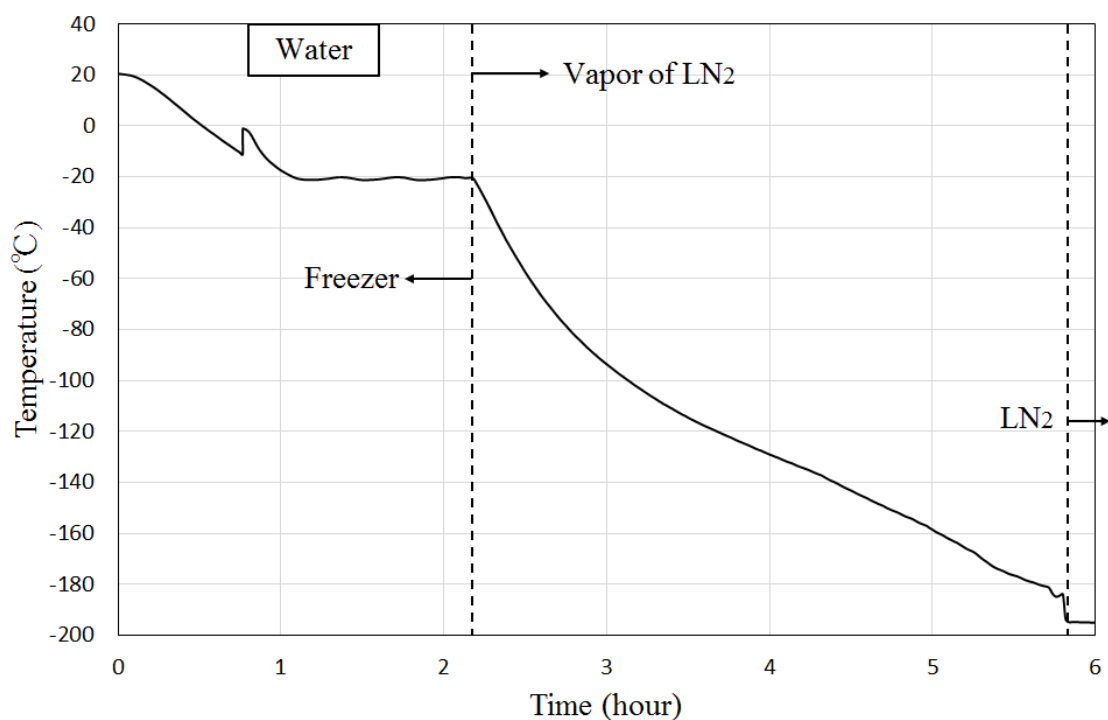


図 4.2 冷凍庫及び液体窒素蒸気による固化・冷却過程中的水の温度変化

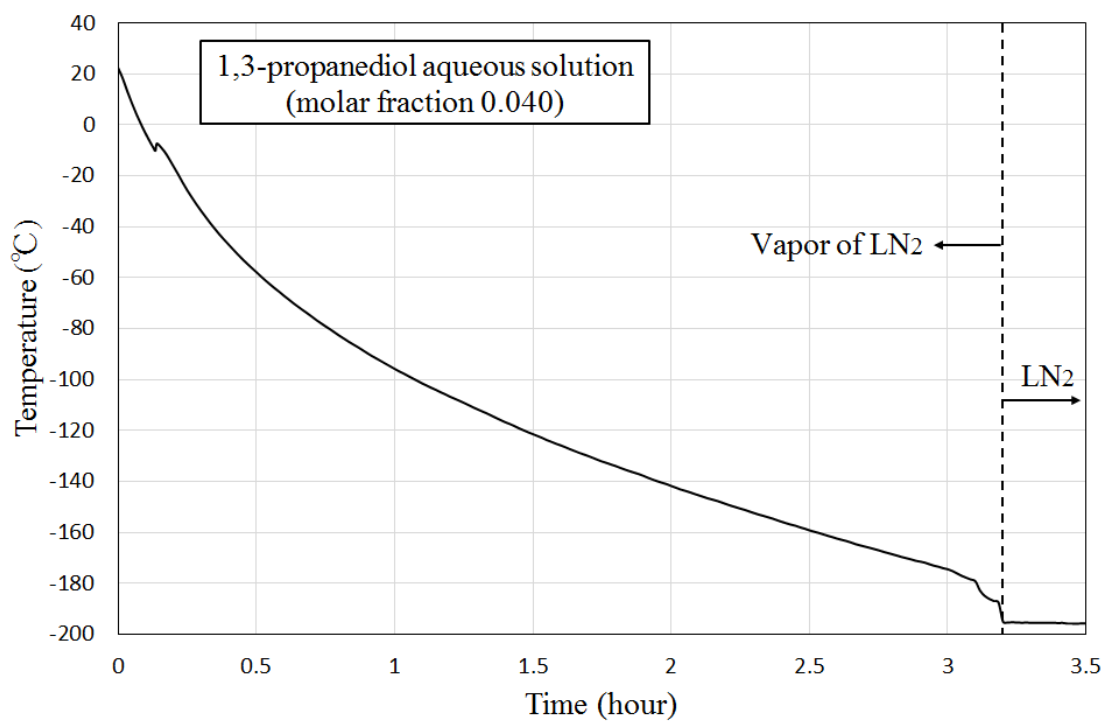


図 4.3 液体窒素蒸気による固化・冷却過程中的 1,3-プロパンジオール水溶液（モル分率 0.040）の温度変化

4.2.2 実験手順及び実験装置

液体窒素蒸気による 77K までの冷却が完了したのち、電極系から吊り下げモーターを取り外し、液体窒素に浸漬したままの状態、図 4.4 に示すような実験回路を電極系に接続した。そして周波数 60 Hz、電圧上昇率 200 Vrms/s の交流ランプ電圧を、実験回路の電流検出抵抗 ($98\ \Omega$) から電流が検出されるまで電極間に印加した。電流検出にはデジタルオシロスコープ (Tektronix DPO4034) を使用し、電流検出抵抗から電流が検出されたときの印加電圧を交流絶縁破壊電圧とした。

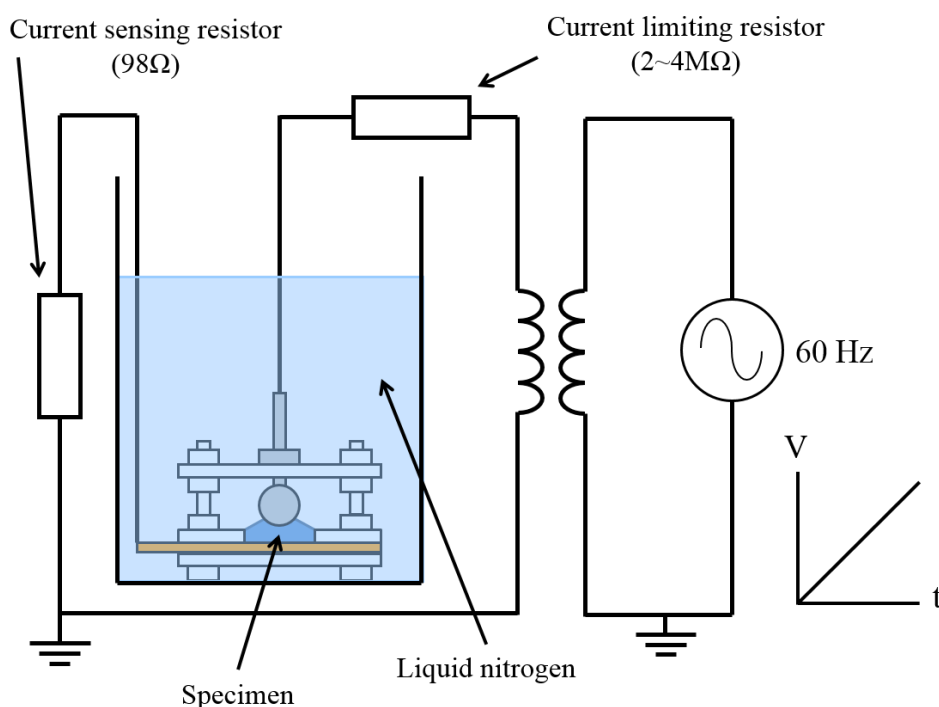


図 4.4 実験系の概略図

4.3 77Kにおける固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性

図 4.5～4.10 に、各種固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊電圧のモル分率依存性を示す。マークは平均値を、エラーバーは最大値・最小値を、括弧内の数字は試料個数を示している。また、白マークは冷凍庫で固化させたのち液体窒素蒸気で冷却、黒マークは液体窒素蒸気のみで固化と冷却を同時に行った試料を示している。以後、冷凍庫で固化させた試料を冷凍庫固化試料、液体窒素蒸気のみで固化させた試料を LN_2 蒸気固化試料と呼ぶ。

・固化エタノール水溶液

固化エタノール水溶液の交流絶縁破壊電圧の平均値や最小値は、モル分率 1 試料、つまり固化エタノールを除いて全て氷のそれらを下回った。平均値はモル分率 0.0079 が固化エタノール水溶液中で最も小さく、0.016 以降は濃度増加に従って平均値が高くなる傾向が得られた。その一方で、最小値は、モル分率 0.0079～0.089 の濃度領域においては濃度による値の変動はみられなかった。

・固化エチレングリコール水溶液

固化 EG 水溶液の交流絶縁破壊電圧の平均値は、モル分率 0.015～0.5 の濃度領域において氷の平均値を大きく上回る結果が得られた。モル分率 0.015～0.11 の範囲では、濃度増加にともなって平均値は向上し、0.11 において、固化 EG 水溶液中で最大となる平均値が得られた。その値は氷の 1.8 倍だった。モル分率 0.11 以降では、濃度増加にしたがって平均値が低下する結果が得られた。モル分率 0.049～0.22 では平均値が氷の最大値を上回ったが、この濃度領域では破壊電圧値のばらつきが非常に大きく、氷のばらつきの 3 倍近くだった。また、モル分率 0.11 や 0.22 の最小値は氷よりも低く、モル分率 1 の最小値と同じ値だった。冷凍庫固化試料と LN₂ 蒸気固化試料の平均値を比較すると、モル分率 0.071 では同じだったが、モル分率 0.015 では結果に差が生じ、LN₂ 蒸気固化試料の方が平均値は高かった。

・固化プロパノール水溶液

固化 1-プロパノール水溶液では、モル分率 0.050～0.11 の濃度領域で、氷よりも高い平均値が得られた。また、固化 2-プロパノール水溶液では、モル分率 0.032～0.070 の濃度領域で同様に氷よりも高い平均値が得られた。それぞれの固化水溶液における最大の平均値は、モル分率 0.070 と 0.032 の異なる濃度で得られ、それらの値は氷の平均値の 1.5 倍である。濃度変化による二つの固化プロパノール水溶液の平均値の変化は、概ね一致しているが、モル分率 0.032 と 0.050 においては異なる値が得られた。二つのプロパノールは、第 2 章で述べたように分子量や結合している OH 基の数は同じだが、OH 基の結合位置が異なる構造異性体であり、図 3.7 に示すように、それらの固化水溶液は異なる交流絶縁破壊電圧の濃度依存性を示した。

・固化 1,2-プロパンジオール水溶液

固化 12PD 水溶液の平均値は、モル分率 0.040～0.19 において、氷のそれを上回る結果が得られた。モル分率 0.056 において、液体窒素蒸気で固化させた場合、固化 12PD 水溶液中で最大となる平均値が得られた。これは氷の平均値の 1.7 倍の値である。また、同じモル分率 0.056 で、冷凍庫固化試料の結果は、LN₂ 蒸気固化試料とは大きく異なっており、冷凍庫で固化させた場合の平均値は低かった。固化 EG 水溶液と同様に、氷の

最大値よりも高い平均値が得られた濃度領域では、破壊電圧値のばらつきが非常に大きかった。

・固化 1,3-プロパンジオール水溶液

固化 13PD 水溶液の平均値は、モル分率 0.040 以上で氷のそれを大きく上回る結果が得られた。また、モル分率 0.056 において、全固化アルコール水溶液中で最大となる平均値が得られた。その値はモル分率 0.11 の固化 EG 水溶液の平均値よりもやや高く、氷の平均値の 1.8 倍である。固化 EG 水溶液や固化 12PD 水溶液と同様に破壊電圧値のばらつきが非常に大きく、モル分率 0.040 以降でのばらつきは、氷の倍以上だった。13PD の構造異性体である 12PD の固化水溶液と比較すると、プロパノールと同様に OH 基の結合位置が異なるだけだが、モル分率 0.040 以降の濃度領域において異なる交流絶縁破壊電圧が得られた。モル分率 0.040 において、冷凍庫固化試料と LN₂ 蒸気固化試料を比較すると、LN₂ 蒸気固化試料の方が平均値や最小値は低かった。

・固化グリセリン水溶液

固化グリセリン水溶液では、モル分率 0.047 から 0.16 の範囲において氷の平均値を大きく上回る結果が得られた。またモル分率 0.077 において、固化グリセリン水溶液中で最大となる平均値が得られ、それは氷の平均値の 1.7 倍である。氷の最大値よりも高い平均値が得られた濃度領域では、固化 EG 水溶液や固化 13PD 水溶液と同様に、破壊電圧値のばらつきは非常に大きい。また最小値は氷のそれを下回り、モル分率 1（固化グリセリン）と同じ値だった。同じ濃度で、冷凍庫固化試料と LN₂ 蒸気固化試料を比較すると、モル分率 0.047 では、結果に差が生じ、LN₂ 蒸気固化試料の方が全体的に高い値だった。一方、モル分率 0.077 では、結果に大きな差は見られなかった。

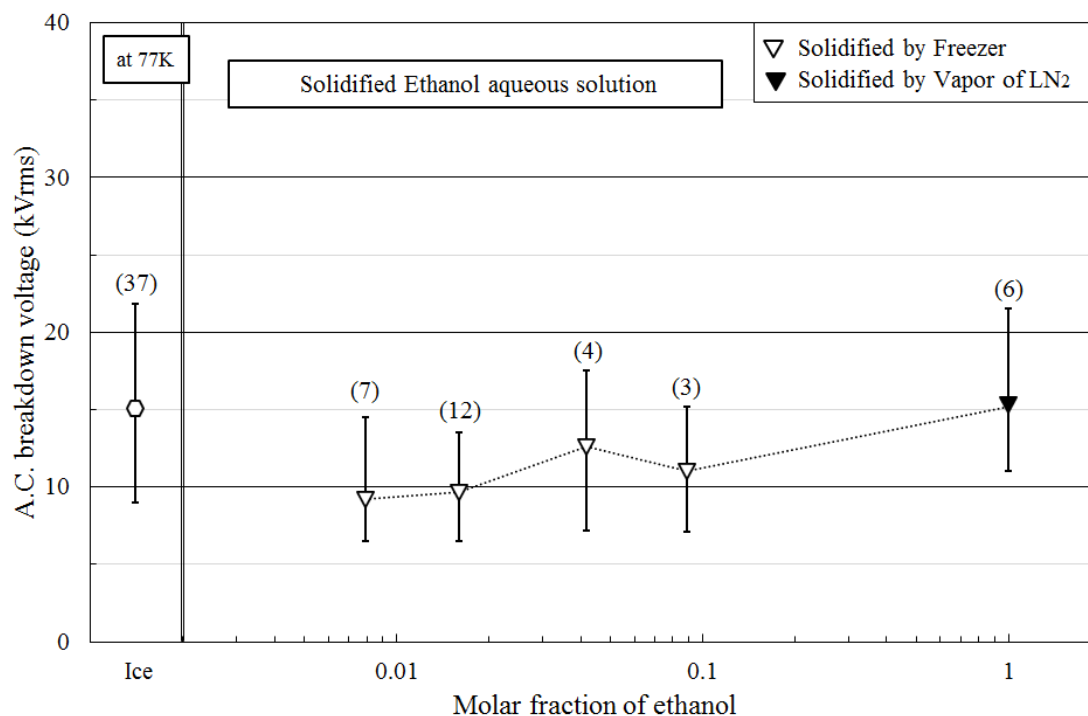


図 4.5 固化エタノール水溶液の交流絶縁破壊電圧のモル分率依存性

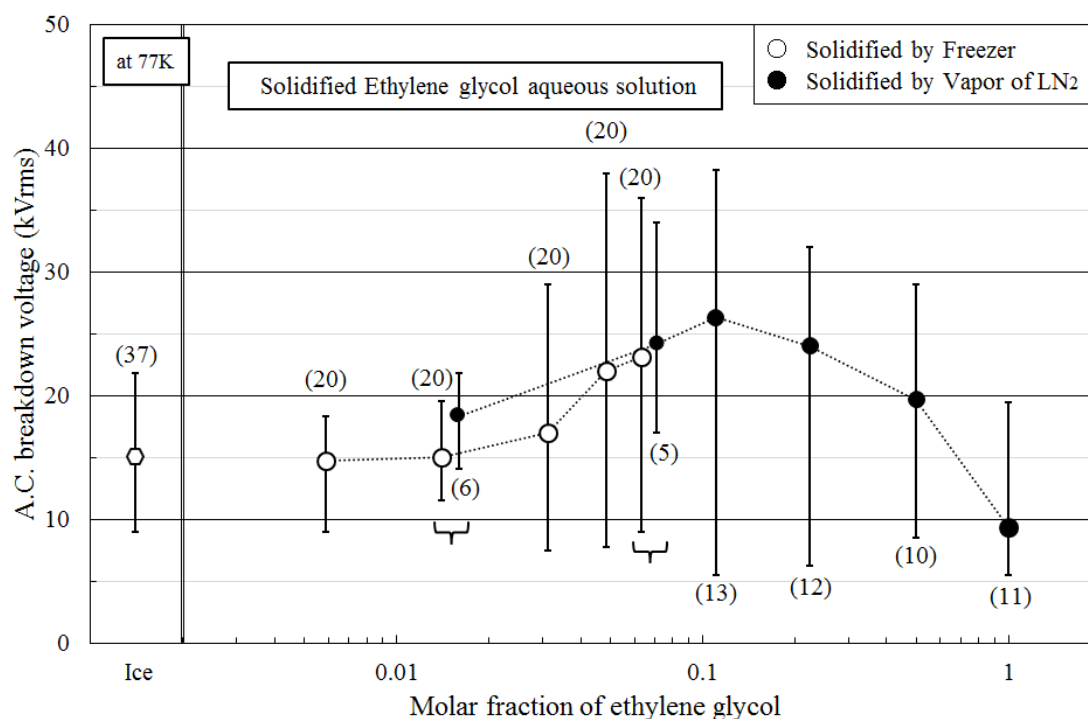


図 4.6 固化エチレングリコール水溶液の交流絶縁破壊電圧のモル分率依存性

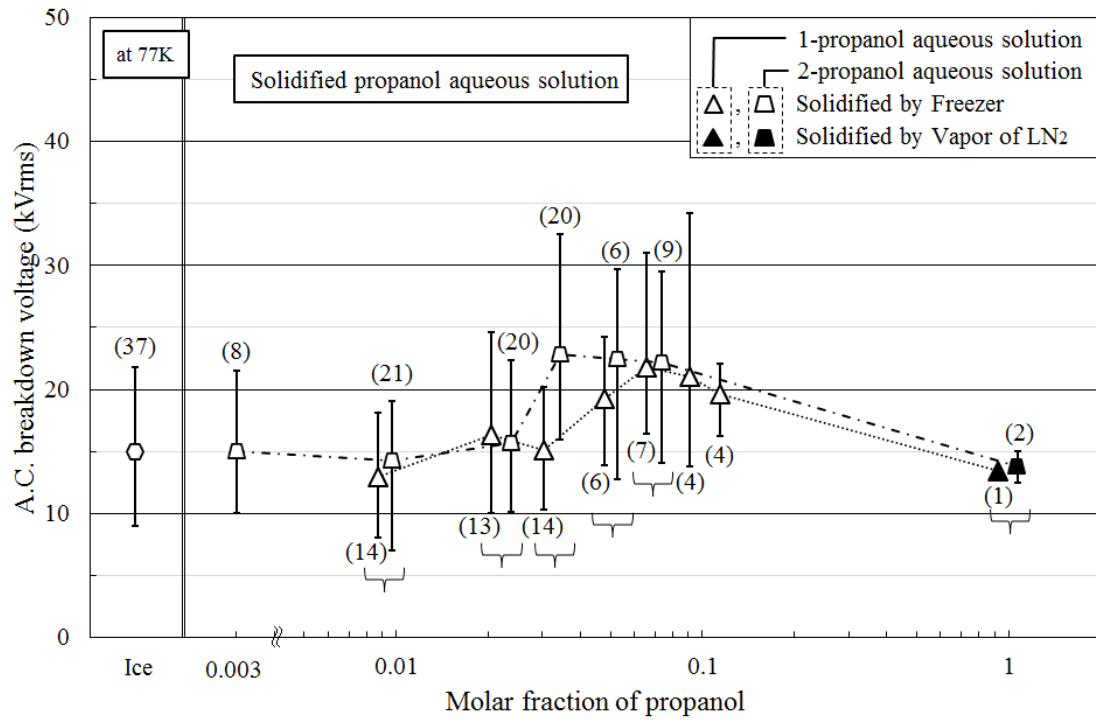


図 4.7 固化プロパノール水溶液の交流絶縁破壊電圧のモル分率依存性

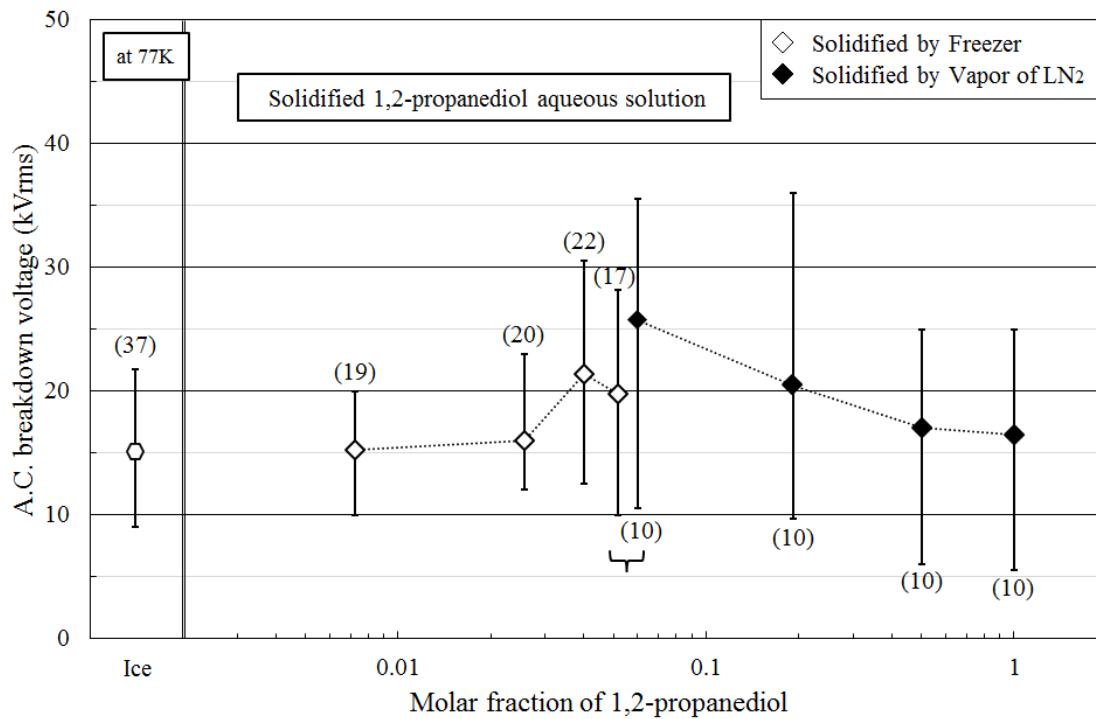


図 4.8 固化 1,2-プロパンジオール水溶液の交流絶縁破壊電圧のモル分率依存性

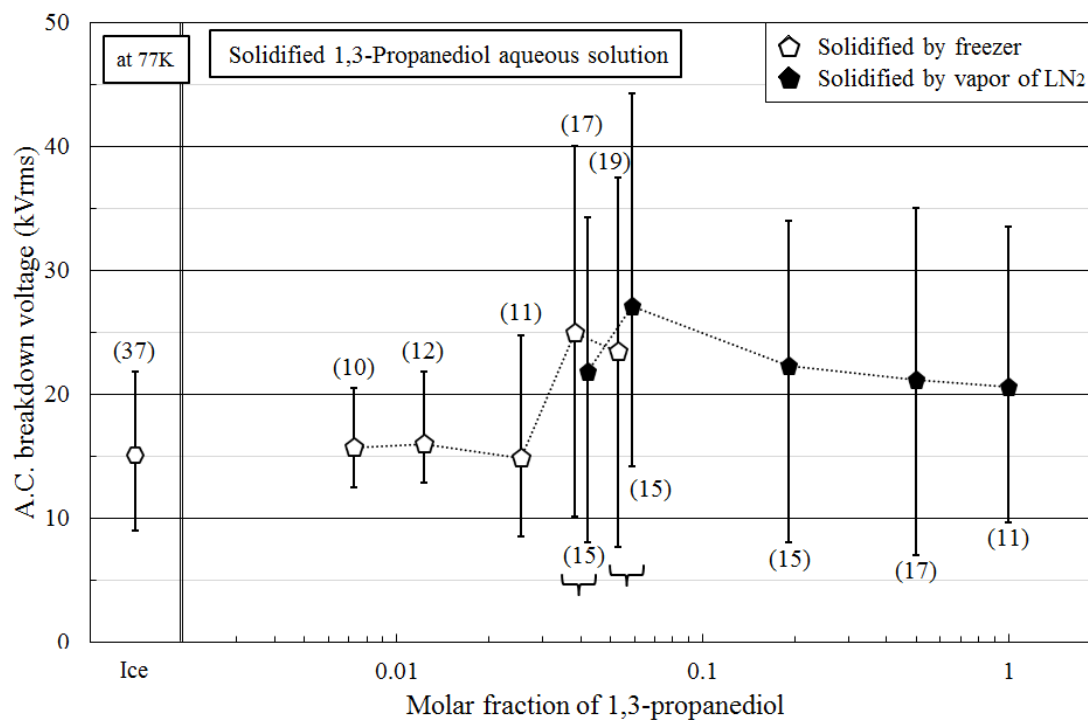


図 4.9 固化 1,3-プロパンジオール水溶液の交流絶縁破壊電圧のモル分率依存性

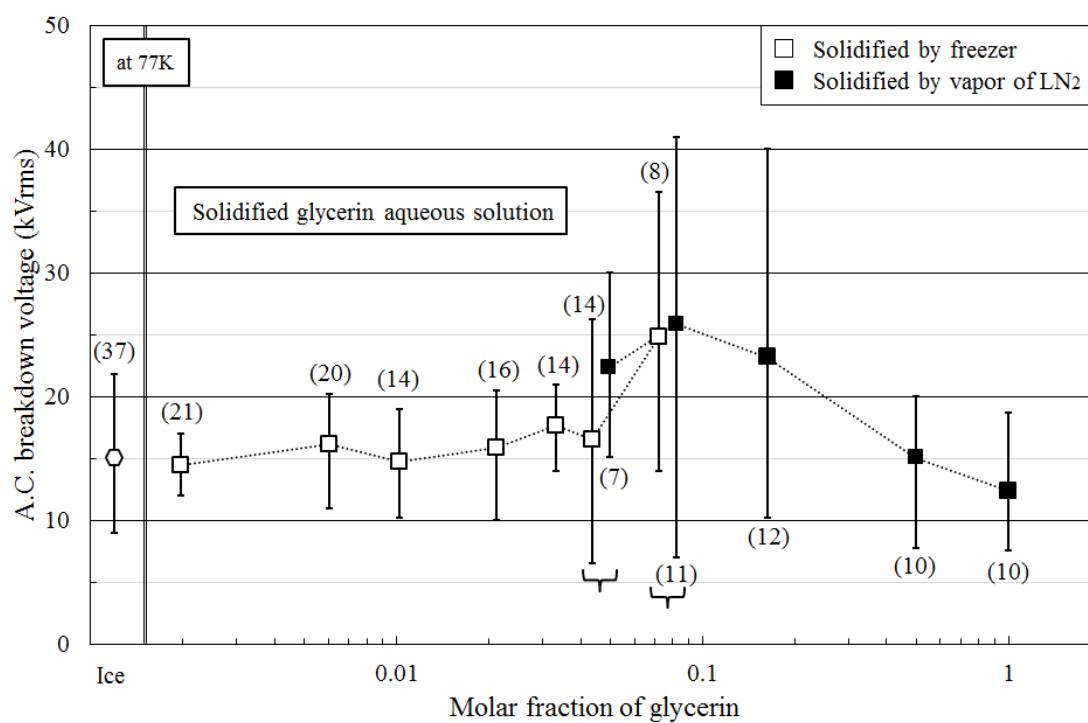


図 4.10 固化グリセリン水溶液の交流絶縁破壊電圧のモル分率依存性

4.4 固化アルコール水溶液の固化状態

固化アルコール水溶液の固化状態を観察するための試料を、図 4.1 に示した電極系の平板電極上で、球電極を取り付けずに作成した。試料のサイズは 20 mm 四方である。

図 4.11～4.16 に氷とモル分率 0.0059～0.11 の EG 水溶液の冷凍庫による固化状態を示す。また、図 4.12 (b)、4.13(b)、4.15(b)、4.16(b)に、図 4.12(a)、4.13(a)、4.15(a)、4.16(a)の拡大図を模式図にしたものを示す。氷の固化状態を示した図 4.11 を見ると、氷の内部に多数のボイドが生じていることがわかる。冷凍庫で固化させた EG 水溶液は、モル分率が増加するにつれて未固化部分が拡大していった。図 4.12 に示したモル分率 0.0059 では試料全体が固化していたが、モル分率 0.015 では、図 4.13(a)の黒い破線で示した枠内の表面に未固化の EG 水溶液が存在していた。また、モル分率 0.0059、0.015 両方とも、図 4.12(a)と図 4.13(a)を見ると、図 4.12(b)、4.13(b)の網掛けした範囲の試料内部に、まだら状のものが分布していることがわかる。モル分率 0.031 以降ではシャーベット状物質であり、試料を削ってみたところ、中心部までシャーベット状であることを確認した。また、濃度が高くなるほど、未固化の EG 水溶液が多く存在し、軟らかいシャーベット状物質になっていた。モル分率 0.068 の固化状態を示した図 4.15(a)を見ると、図 4.15(b)の網掛けした範囲の試料内部に、筋状のものが存在していることがわかる。モル分率 0.11 では大部分が未固化の EG 水溶液であり、図 4.16(a)を見ると、水溶液全体に図 4.16(b)に示すような針状や樹枝状の氷結晶が存在していることがわかる。これらのシャーベット状態はのちの液体窒素蒸気による冷却の際に解消され、77K においては完全に固化していた。シャーベット状物質は 13PD 水溶液やグリセリン水溶液でも観測された。これらの水溶液でも、77K まで冷却することでシャーベット状物質は完全に固化していた。

図 4.17 に、固化と 77K までの冷却を全て液体窒素蒸気によって行ったモル分率 0.068～1.0 の EG 水溶液の外観を示す。モル分率 0.068～0.22 においては、濃度が増すにつれて白濁して固化していることがわかった。またモル分率 0.5 の外観は透明であったが、モル分率 1、つまり EG 単体の固化物は白かった。EG 単体の固化物の表面を目視で観察したところ、凹凸が多数認められた。図 4.18 に液体窒素蒸気による 12PD と 13PD、グリセリン単体の固化状態を示す。これらアルコール単体の固化物は透明であり、図 4.18 に示すように、図 4.17(d)に示す EG モル分率 0.5 と同じ外観であった。そして、アルコールを混合したどの試料においても、氷単体で見られた試料中のボイドは、目視では認められなかった。

図 4.19 に EG 水溶液の冷凍庫固化試料と LN_2 蒸気固化試料の固化状態の違いを示す。濃度で比較すると、どちらの固化方法においても、モル分率 0.068 の試料はモル分率 0.015 よりも白濁の度合いが強かった。

高濃度側の試料がより白濁する傾向はどのアルコール水溶液でも認められ、モル分率

0 を超えてから 0.2 前後（濃度 50wt%相当）の濃度領域においては、アルコール濃度の増加にしたがって試料がより白濁していくことを確認した。一般に水は凍結すると体積は増加する。固化アルコール水溶液では、アルコール濃度が高いほど、含水量が少ないため水の凍結による体積の膨張量が少なくなり、高濃度側の試料厚さは低濃度側よりも減少する。試料厚さが減少してもより白濁していることから、試料そのものがより白濁していると考えられる。次に、固化方法の違いで比較すると、どちらの濃度においても、 LN_2 蒸気固化試料は、冷凍庫固化試料よりも白濁の度合いが強いことが認められた。

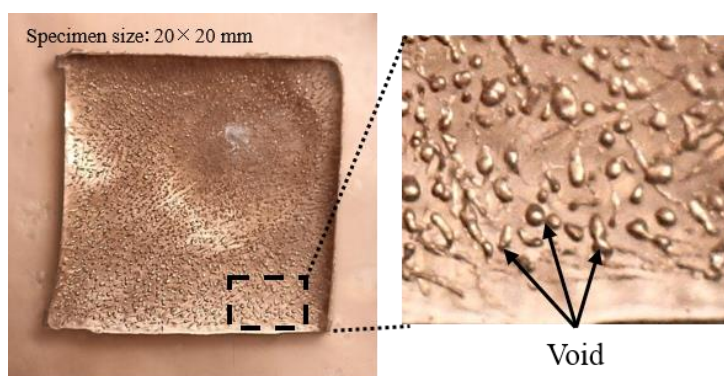
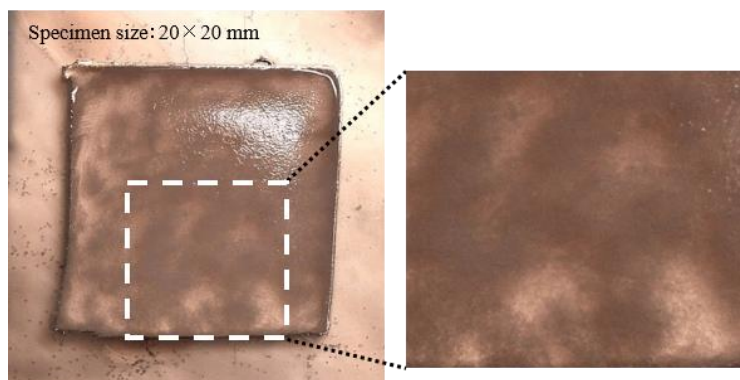
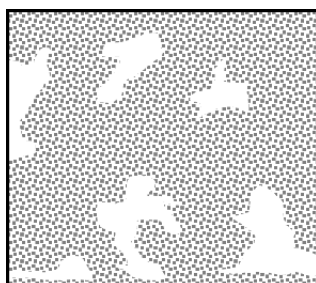


図 4.11 冷凍庫による氷の固化状態

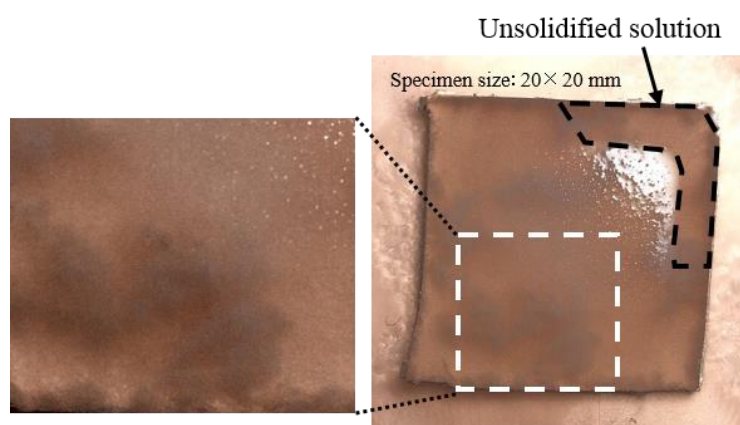


(a) 外観写真及び拡大図

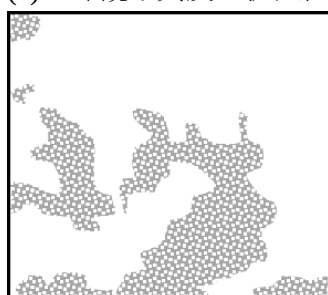


(b) 模式図

図 4.12 冷凍庫によるエチレングリコール水溶液（モル分率 0.0059）の固化状態



(a) 外観写真及び拡大図



(b) 模式図

図 4.13 冷凍庫によるエチレングリコール水溶液（モル分率 0.015）の
固化状態



図 4.14 冷凍庫によるエチレングリコール水溶液（モル分率 0.031）の
固化状態

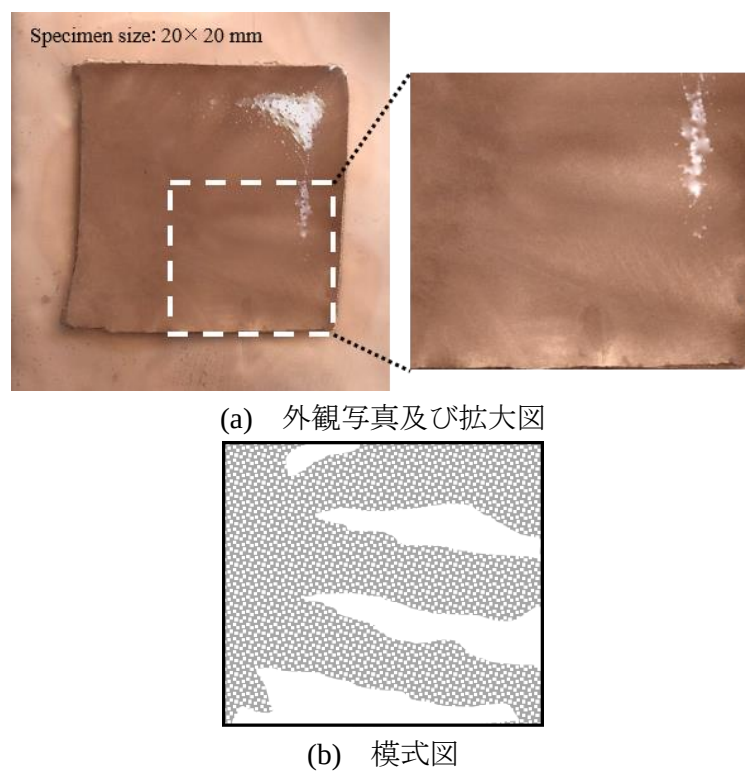
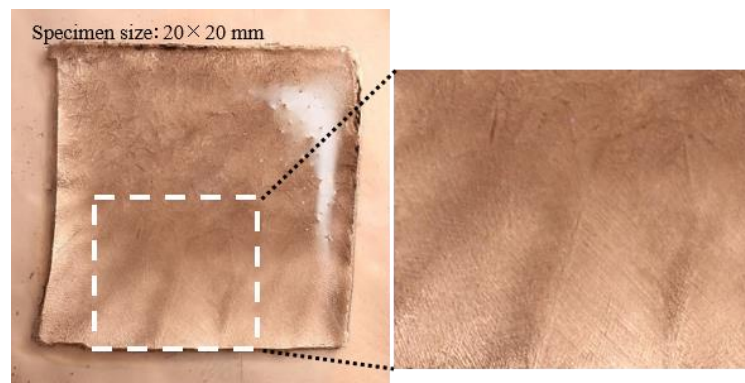
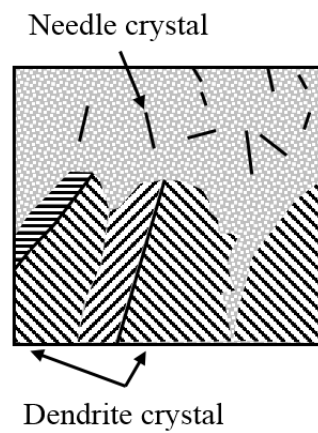


図 4.15 冷凍庫によるエチレングリコール水溶液（モル分率 0.068）の
固化状態



(a) 外観写真及び拡大図



(b) 模式図

図 4.16 冷凍庫によるエチレングリコール水溶液（モル分率 0.11）の固化状態

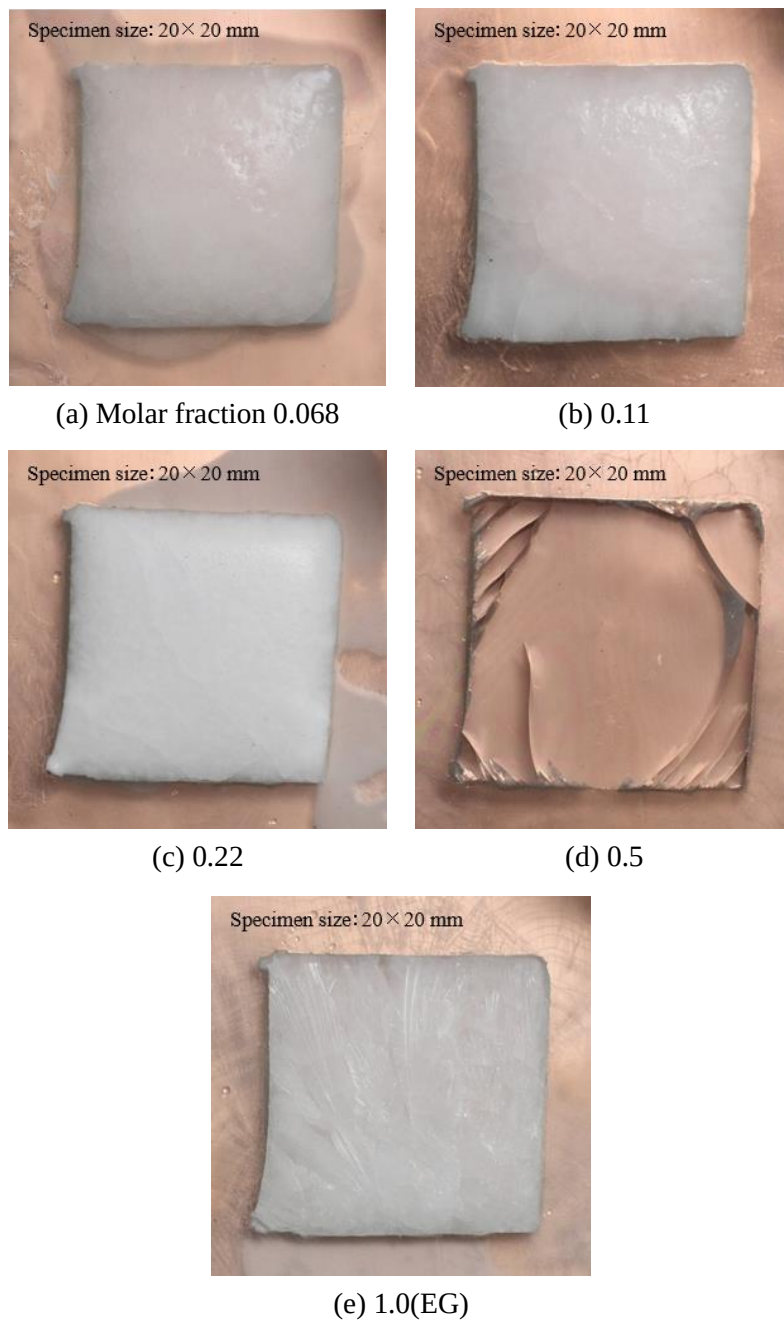


図 4.17 液体窒素蒸気によるエチレングリコール水溶液の固化状態

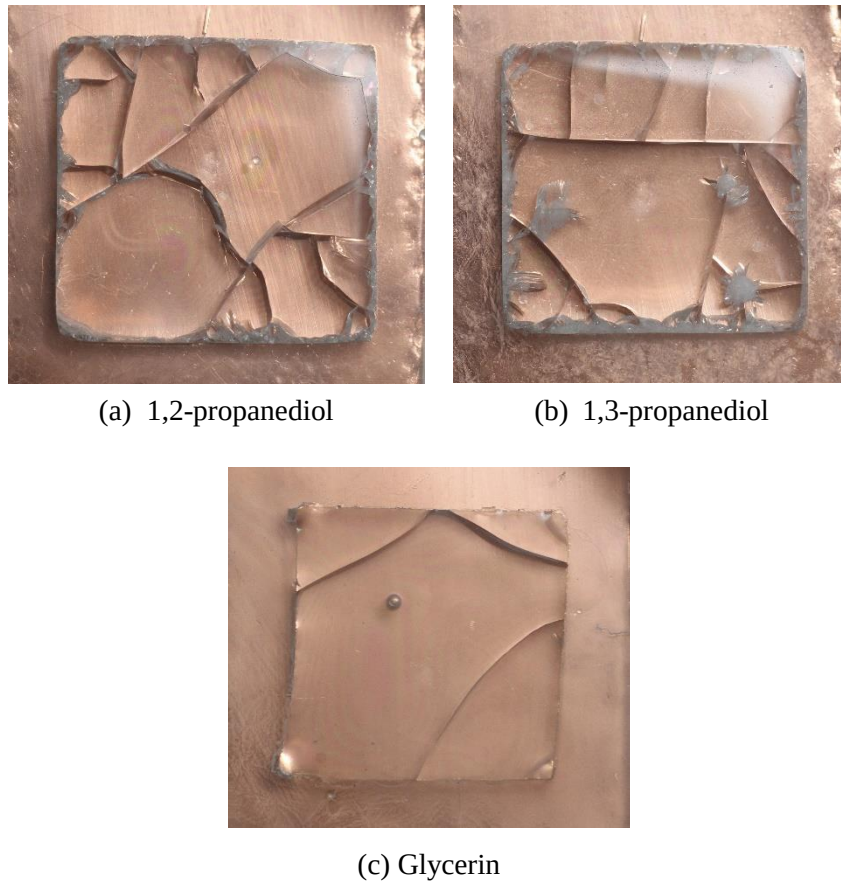


図 4.18 液体窒素蒸気による 1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリン単体の固化状態

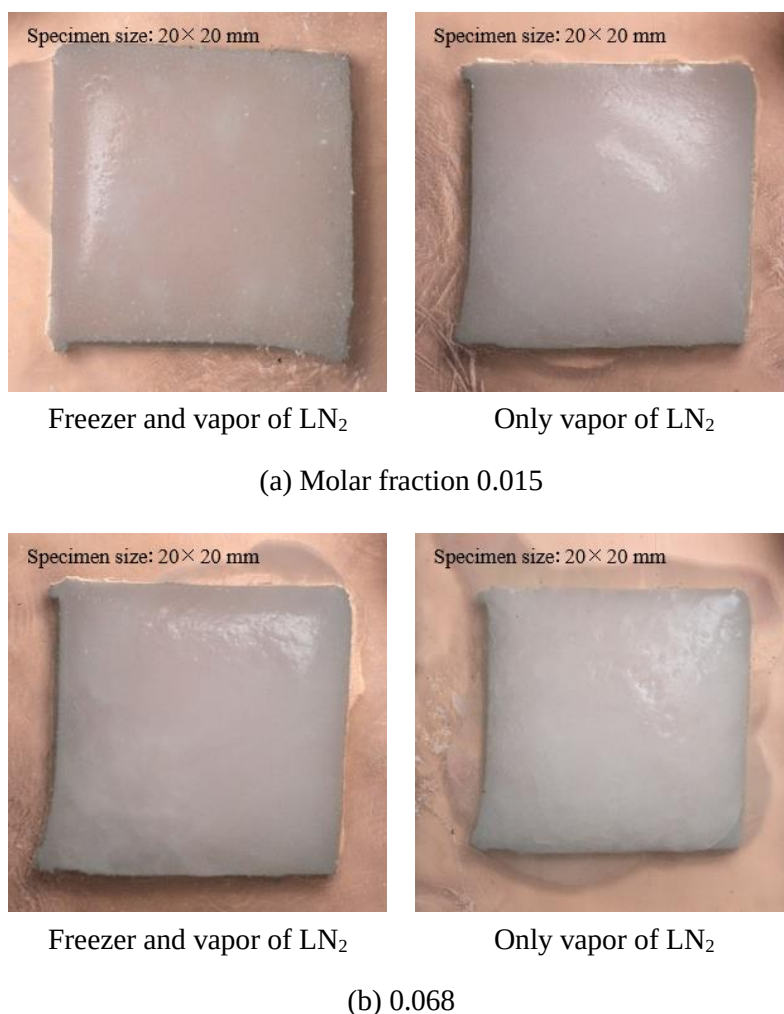


図 4.19 エチレングリコール水溶液の冷凍庫固化試料と LN₂ 蒸気固化試料の固化状態の違い

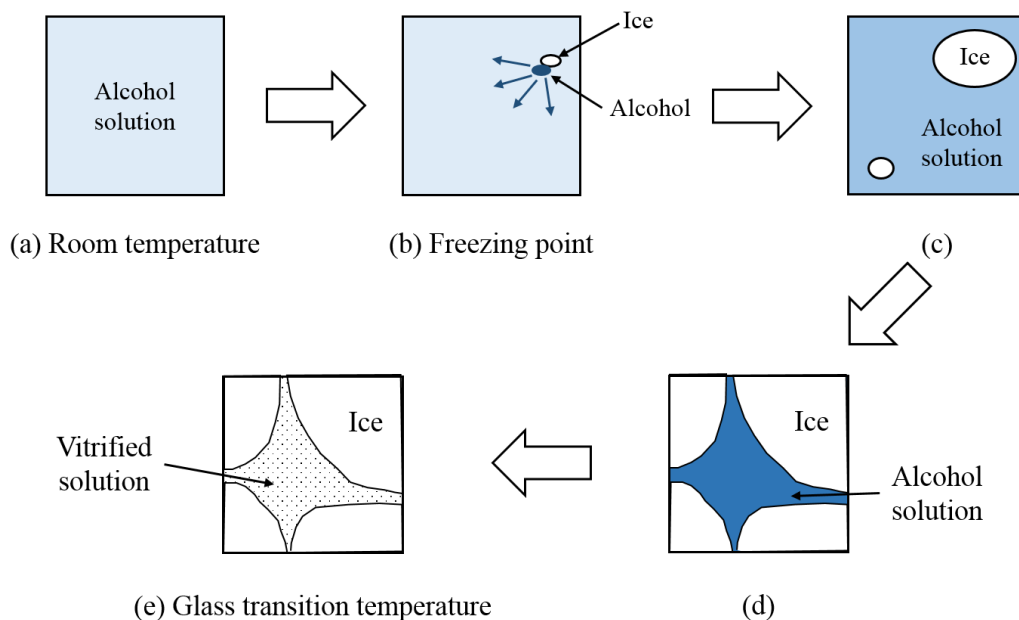
4.5 固化アルコール水溶液の固化プロセスモデル

図 4.20 に固化アルコール水溶液の固化プロセスモデルを示す。冷却され、凝固点に達したアルコール水溶液中で氷結晶が生成し、成長を始める。それに伴ってアルコール分子が氷結晶と未固化のアルコール水溶液の界面に排出される (図 4.20(b))。排出されたアルコール分子は、界面から未固化部分のアルコール水溶液中へ拡散し、水溶液濃度は増加する (図 4.20(c))。氷結晶の成長が続くことや新たに氷結晶が形成されることで、アルコール水溶液の濃度は増加し続ける (図 4.20(d))。この過程が凍結濃縮と呼ばれるものである。さらに冷却し続けると凍結濃縮はより進行し、アルコール水溶液はガラス転移に必要な温度と濃度に到達する。アルコール水溶液がガラス転移することで、氷結

晶の間隙に非晶質のアルコール水溶物が生成すると思われる（図 4.20(e)）。このときのアルコール水溶液の濃度変化の様子を模式図にしたものを図 4.21 に示す。アルコール水溶液のガラス転移温度は濃度に依存し、高濃度ほどガラス転移温度は高くなり、ガラス転移が起こりやすくなる（図 4.21 の点線の矢印）。ガラス転移温度が低く、ガラス転移が起こりにくい低濃度領域でも、凍結濃縮は全体が固化するまで進行するため、図 4.21 の破線の矢印で示すように、アルコール水溶液はガラス転移が起こりやすい濃度に達することができると思われる⁽¹⁾。

冷却速度が緩慢なほどガラス転移温度は低くなるが、冷却速度が 1 桁変わっても通常は 1 から 2 K 程度の変化しかしないとされる⁽²⁾。冷凍庫、液体窒素蒸気いずれの方法においても、冷却速度は 10°C/min 以下ではあるが、77K と極低温まで冷却していることや、3.4.2 項でのモル分率 0.5 の 13PD 水溶液の温度変化から、本論文の試料でもガラス転移が起きていると考えられる。

これらのことから、固化アルコール水溶液は氷結晶とガラス転移したアルコール水溶物の複合体であると考えられる。したがって固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性は、氷結晶とガラス転移したアルコール水溶物の比率や、それらの存在形態、アルコール水溶物の構造など、複合体の内部構造に左右される可能性が考えられる。



Temperature of solution: (a) > (b) > (c) > (d) > (e)

Alcohol molar fraction of solution: (b) < (c) < (d)

図 4.20 固化アルコール水溶液の固化プロセスモデル

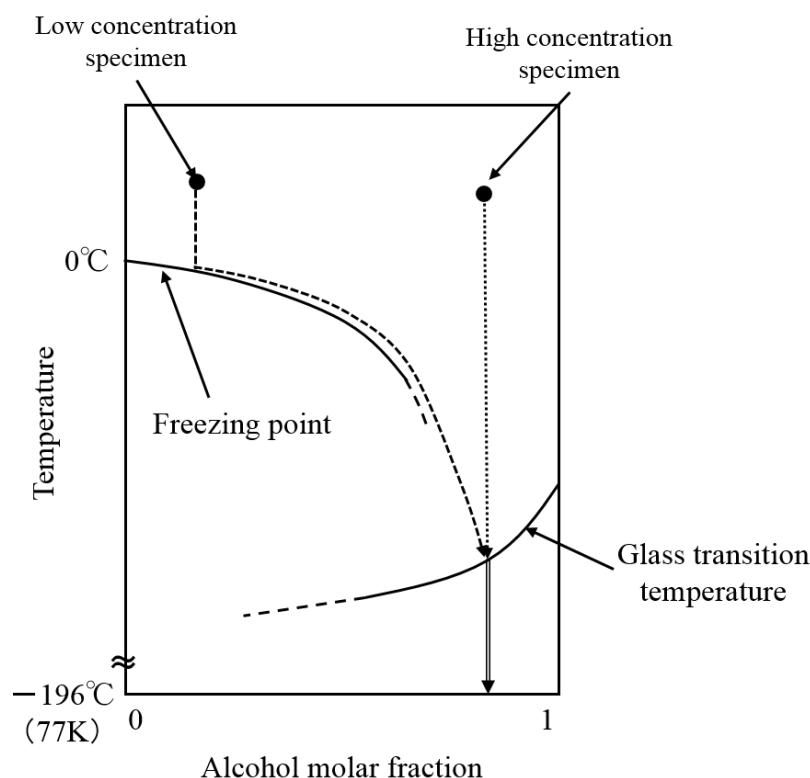


図 4.21 冷却によるアルコール水溶液の濃度変化の様子

4.6 固化アルコール水溶液の内部構造モデル

4.6.1 アルコール濃度による内部構造の違い

図 4.22 に、各濃度領域における固化アルコール水溶液の内部構造モデルを示す。ここでは主に固化 EG 水溶液について議論し、便宜的に濃度領域を 4 つに分割する。数字が大きいほど EG 濃度が高くなり、領域 I はモル分率 0（蒸留水のみ）より高く、領域 IV はモル分率 1（エチレングリコールのみ）より低い濃度である。

《領域 I》 氷結晶の成長にともなって溶質である EG が、氷結晶と未固化の EG 水溶液の界面に排出され、その後水溶液中へと拡散する。界面に排出された EG の濃度拡散速度は非常に遅く、拡散速度よりも氷結晶の成長が早ければ EG として析出し、氷中に残留する⁽³⁾とされる。この現象は、本実験の試料でも起きていると考えられ、図 4.12(a), 13(a) (モル分率 0.0059 と 0.015) に示す固化 EG 水溶液で認められたまだら状のものは、氷結晶から排出され析出した EG だと思われる。まだら状のものができる様子を図 4.23 に示す。また本実験では水溶液全体を固化させているので、氷結晶の成長によって行き場を失った EG 水溶液も氷中に残留し、EG 同様にまだら状のものとなったことも考え

られる。EG と EG 水溶液がまだら状のものとして現れていることから、これらと氷結晶は塊になって分離していると思われる。氷中に残留する EG や EG 水溶液の量は、低濃度であるため少ないと考えられることから、この領域 I での固化 EG 水溶液の大部分は氷結晶で構成され、氷単体とほぼ同じ内部構造になっていると考えられる。そのため、図 4.6 のモル分率 0.0059 と 0.015 の冷凍庫固化試料のように、氷単体とほぼ同じ交流絶縁破壊電圧が得られたと考えられる。

《領域 II》 溶質濃度が増加すると、それによる水溶液粘度の増大や、界面に排出される溶質による濃度勾配の攪乱、氷結晶生成時の潜熱放出による温度勾配の攪乱などによって、氷結晶の成長は遅くなる⁽⁴⁾とされている。その結果、領域 I とは違って図 4.23 のように、排出された EG には界面から水溶液中へ拡散できる時間が与えられる。その EG によって、界面の EG 濃度は部分的に上昇し、それによって凝固点が低下、部分的な氷結晶の融解が起こる。そのため界面では氷結晶の成長と融解が同時に起きており、その結果、樹枝状の氷結晶が形成する⁽³⁾とされている。樹枝状氷結晶の形成機構を図 4.24 に示す。針状氷結晶は、この樹枝状氷結晶の先端が分離したものと思われる。この理由で、図 4.16(a) (モル分率 0.11) にみられるように、未固化の水溶液中に針状や樹枝状氷結晶が存在するシャーベット状物質が生じたと考えられる。

モル分率 0.031 や 0.068 では、排出された EG によって水溶液の凝固点は降下するが、これが冷凍庫内の温度より高ければ氷結晶は成長し続けることができる。EG 濃度が高いため、図 4.12(a) (モル分率 0.0059) や図 4.13(a) (モル分率 0.015) のように全体が硬く固化はしないものの、図 4.14、4.15(a)に見られるように、モル分率 0.11 と比べて全体的に硬いシャーベット状物質になったと考えられる。図 4.15(a) (モル分率 0.068) における筋状のものは、シャーベット状物質が針状や樹枝状の氷結晶から成長した痕跡だと考えられる。

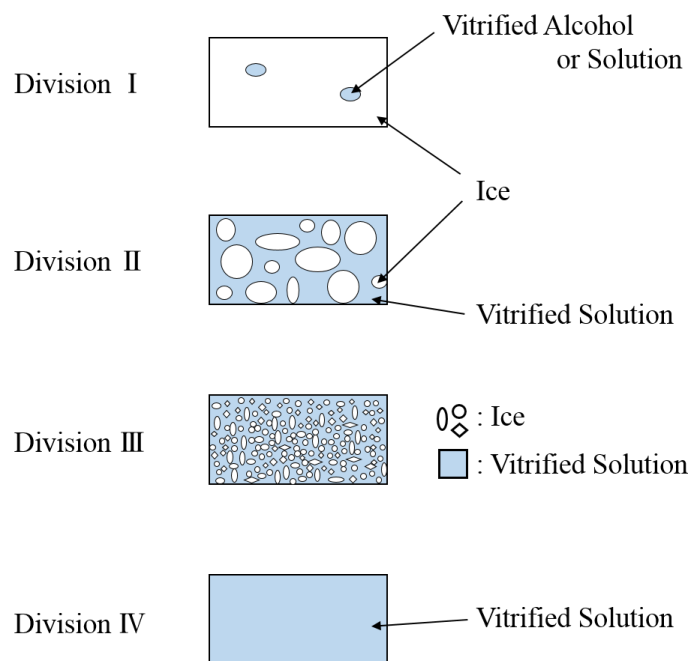
これらのシャーベット状物質は、液体窒素蒸気で冷却すると完全に固化していたことから、氷結晶が未固化部分のガラス転移が起きるまで成長したのち、最終的に氷結晶とガラス転移物の複合体になると考えられる。図 4.14 に示すモル分率 0.031 の場合では硬いシャーベット状で未固化部分が少ないため、液体窒素蒸気で冷却しても氷結晶はあまり成長せず、図 4.14 の固化状態に近い構造で完全に固化していると思われる。一方、図 4.16(a) (モル分率 0.11) の場合、冷凍庫内では大部分が未固化だったため、その後の液体窒素蒸気による冷却で針状や樹枝状氷結晶は成長するものの、濃度が高いため未固化部分がガラス転移を起こし易く、氷結晶が大きく成長する前に完全に固化していると思われる。そのときのガラス転移物の体積は、氷結晶が大きく成長できなかった分、モル分率 0.031 よりも多いと考えられる。氷結晶とガラス転移物の比率がある最適な値になったところで、交流絶縁破壊電圧のピーク値が得られると思われる。

《領域Ⅲ》 領域Ⅱからさらに濃度を増加させると水溶液の粘度は高くなり、それに伴い氷結晶の成長はさらに遅くなる。また、未固化部分のアルコール水溶液は、粘度増大や大きな凝固点降下によって氷結晶は生成されにくくなり、ガラス転移が起こりやすくなる。このため、高濃度のアルコール水溶液を液体窒素蒸気で冷却すると、微細な氷結晶がガラス転移を起こしたアルコール水溶液中に分布するような構造で完全に固化すると考えられる。この理由によって、モル分率 0.068 から 0.22 へ濃度が増すにつれて、図 4.17(a), (b), (c)に見られるように氷結晶が微小化し、そのことで結晶界面が増大して光の散乱量が増え、より白濁の度合いが強まっていったと思われる。領域Ⅱと同様に複合体であるため、氷よりは交流絶縁破壊電圧は高いが、氷結晶が微細化したことで、領域Ⅱと比べて絶縁破壊が進展しやすくなり、交流絶縁破壊電圧はピーク値より低下したと考えられる。

領域Ⅱや領域Ⅲでは、領域Ⅰと比べて濃度が高いため、シャーベット状になる固液共存状態が出現していると考えられる。シャーベット状では、針状や樹枝状氷結晶、それらから成長した複雑な形状の氷結晶の間隙に未固化のアルコール水溶液が存在している。液体窒素蒸気で冷却するとその状態のままで完全に固化するため、領域Ⅱと領域Ⅲにおける内部構造は、氷結晶の間隙にガラス転移したアルコール水溶液が入り組んだ複雑な構造になっていると思われる。そのため試料間で均一な状態での固化ができず、領域Ⅱと領域Ⅲに該当すると思われるモル分率 0.03~0.2 の濃度領域で、破壊電圧値のばらつきが非常に大きい結果が得られたと思われる。

《領域Ⅳ》 領域Ⅲより濃度が増すと水溶液粘度が一層増すため、水分子は他の水分子と結合できず、氷結晶は晶析できないと考えられる。そのため EG モル分率 0.5 では、試料全体がガラス転移した EG 水溶液で構成され、図 4.17(d)に見られるように透明なものになったと考えられる。ガラス転移物は脆いため、図 4.17(d)のように、クラックが入りやすい。モル分率 0.5 からさらに濃度を増していくと、領域Ⅰとは反対に EG が大半を占めるようになるため、内部構造が固化 EG に近づいていき、それにしただって交流絶縁破壊電圧も EG 単体の結果に近づいていくと思われる。EG モル分率 1.0、つまり EG 単体を固化させたものは、図 4.17(e)に示すように白濁していた。白濁した EG 単体に対して、12PD や 13PD、グリセリン単体では、図 4.18 に示すように EG モル分率 0.5 と同じように透明であり、そして脆く、クラックが入っていた。一般に、アルコールのようなヒドロキシル化合物など、OH 基が多い物質は水素結合によりガラス転移を起こしやすい^⑤とされていることから、12PD や 13PD、グリセリン単体もまたガラス転移していると考えられる。EG 単体の場合、その固化物は白濁していて、クラックが認められなかったことから、多数の微小な EG 結晶が集合した多結晶体になっている可能性が考えられる。

濃度による固化状態の違いは、固化EG水溶液だけでなく、12PDや13PD、グリセリンの各種固化水溶液でも確認した。これらの固化状態はEGと同様の変化をしていたことから、図4.22に示した各濃度領域における内部構造モデルは、他の固化アルコール水溶液にも適用できると考えられる。また、エタノール以外の固化アルコール水溶液において、領域Ⅱと領域Ⅲに該当すると思われる濃度領域で、氷よりも高い交流絶縁破壊電圧が得られている。そして、それらの境界に該当すると思われる濃度で、その固化水溶液中でピークとなる平均破壊電圧値が得られている。これらのことから、高い絶縁性能を持つ固化アルコール水溶液を得るためには、領域Ⅱ・Ⅲのような固化状態が得られる濃度に設定する必要があると考えられる。ただし、この領域に該当すると思われる濃度領域においては、図4.6～4.10に示すように、破壊電圧値のばらつきが非常に大きくなり、氷の倍以上となる。固化アルコール水溶液を電気絶縁材料として使うためには、このばらつきを小さく抑制し、電気絶縁材料としての品質を安定させる必要がある。その方法として、非水溶性物質を水溶液中に入れるなどして、外部から氷結晶の大きさや形状を制御することが考えられる。



Alcohol molar fraction: $0 < \text{I} < \text{II} < \text{III} < \text{IV} < 1.0$

図 4.22 各濃度領域における固化アルコール水溶液の内部構造モデル

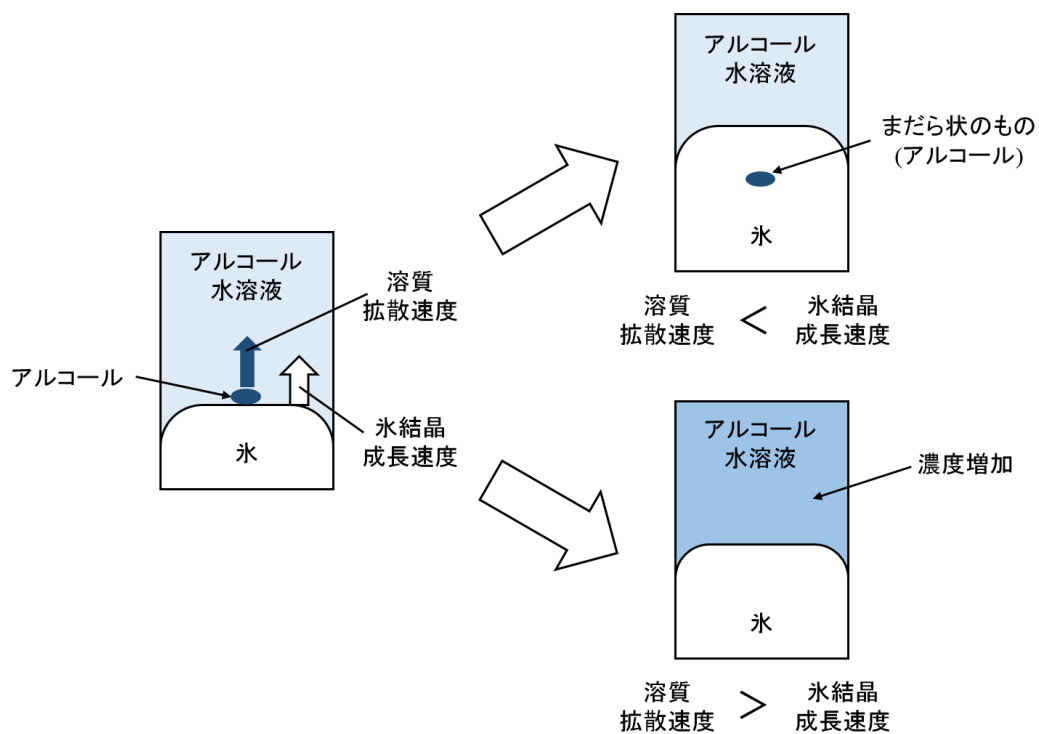


図 4.23 氷結晶中のまだら状のものの形成機構

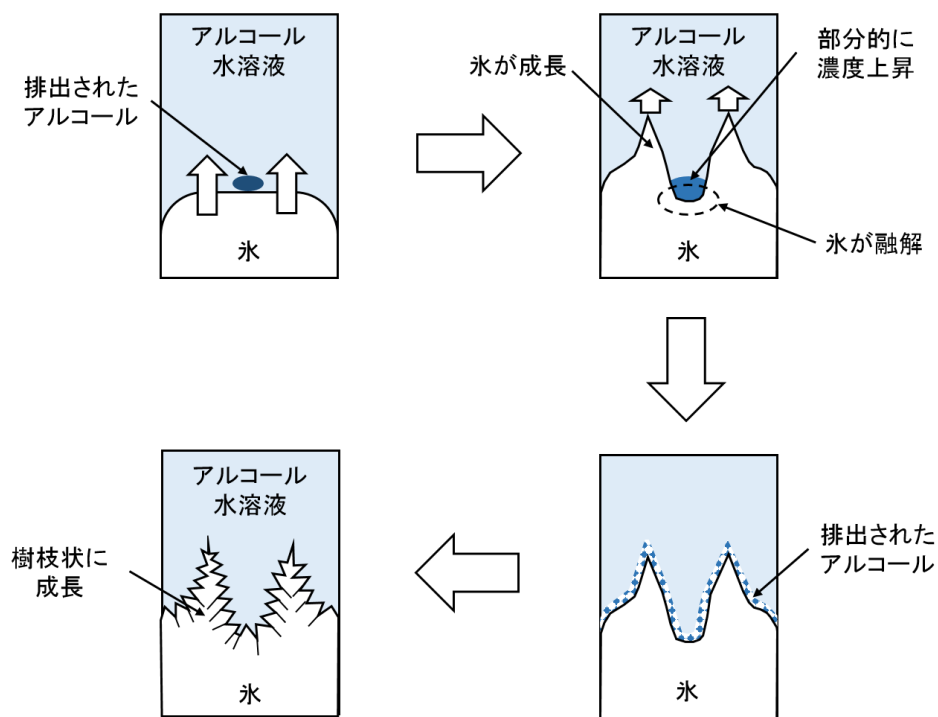


図 4.24 樹枝状氷結晶の形成機構

4.6.2 固化・冷却方法による内部構造の違い

図 4.19 に示したように、 LN_2 蒸気固化試料は、冷凍庫固化試料よりも白濁の度合いが強いことがわかった。これは氷結晶の再結晶化の有無や冷却速度が原因で氷結晶が微小化し、結晶界面が増大して光の散乱量が増えたためだと考えられる。

氷結晶の再結晶化とは、多数の小さな氷結晶が少数の大きな氷結晶へと自発的に変化していく現象のことである⁽⁶⁾。図 4.25 に氷結晶の再結晶化の例を示す。この現象は固液共存状態のときに起き、小さい氷結晶から融解した水分子が大きい氷結晶へ組み込まれる（図 4.25(a)）、氷結晶の凹部に水分子が移動して凹部を埋める（図 4.25(b)）、複数の氷結晶の隙間に水分子が移動して一つの大きな氷結晶になる（図 4.25(c)）、などのメカニズムで起きると言われている⁽⁶⁾。

氷結晶の再結晶化は別に、氷結晶の大きさは、凍結界面の進行速度の逆数に比例^{(7),(8)}し、凍結界面の進行速度と氷結晶の平均の大きさを掛け合わせた値は一定の値をとるとされている⁽⁸⁾。冷却速度が速いほど、凍結界面の進行速度も速くなるので、氷結晶の大きさは小さくなると考えられる。

冷凍庫による固化の場合では、ゆっくりと冷却され、冷凍庫による冷却完了から液体窒素蒸気による冷却開始まで 12 時間以上約 -20°C に試料温度が一度保たれている。この場合、固液共存状態が長く維持されるため、氷結晶の再結晶化が起きている可能性が高く、氷結晶が巨大化していると思われる。一方、液体窒素蒸気による固化の場合では、冷凍庫の場合の約 4~7 倍の速さで冷却され、冷却開始から完了までは約 3 時間と短時間で行っており、温度は冷却完了するまで下がり続けている。速やかに冷却されるため固液共存状態の時間が短く、再結晶化による氷結晶の巨大化が起きる前に全体が固化し、冷却速度が速いため、氷結晶の大きさは微小化すると思われる。そのため LN_2 蒸気固化試料では、冷凍庫固化試料と比べて、より白濁の度合いが強いと考えられる。

ここで冷却方法による交流絶縁破壊電圧の違いを検討する。図 4.6 において EG モル分率 0.015 では、液体窒素蒸気のみで固化した試料の方が、冷凍庫冷却を経た試料より交流絶縁破壊電圧が高い。この理由は、次のように考えられる。冷凍庫で冷却した場合には、氷結晶が十分大きく成長し、図 4.22 の領域 I のような構造になると考えられる。一方、液体窒素蒸気のみで固化させた試料では、氷結晶が再結晶化できなかったことによる氷結晶の微小化と、EG 水溶液が EG を排出する前に完全に固化したことで、氷結晶とガラス転移したアルコール水溶物が混在する図 4.22 の領域 II のような構造に近づいていると考えられる。そのため、 LN_2 蒸気固化試料の方が冷凍庫固化試料よりも交流絶縁破壊電圧が高くなったと思われる。EG モル分率 0.068 でも同様の現象がおきていると考えられるが、EG モル分率 0.015 ほど顕著な外観の変化ではなかったことから、顕著な内部構造の変化は起きておらず、似た交流絶縁破壊電圧が得られたと思われる。

このように、同じ濃度でも冷却速度や冷却時間によって、氷結晶とガラス転移したアルコール水溶物の体積の比率や固化水溶液内部での存在形態は変化し、それにしたがっ

て交流絶縁破壊電圧も変化すると考えられる。このことから、高い絶縁性能を持つ固化アルコール水溶液を得るには、冷却速度や冷却時間も考慮する必要があると考えられる。

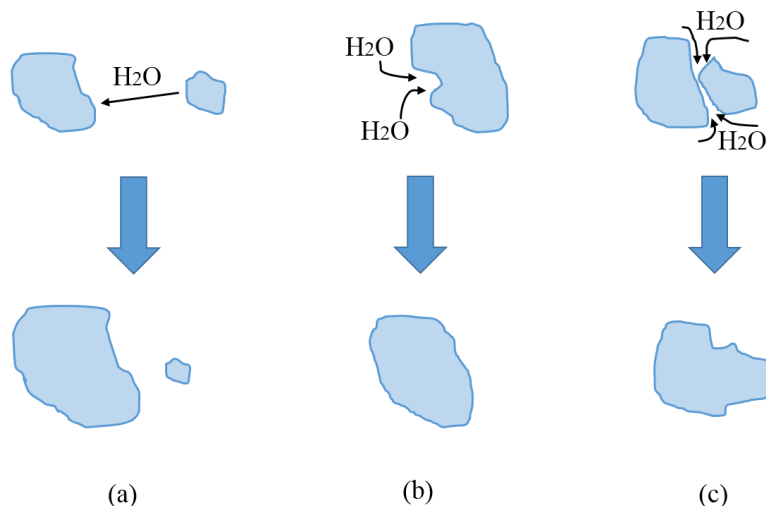


図 4.25 氷結晶の再結晶化の例⁽⁶⁾

4.7 アルコール水溶液の水溶構造モデル

二つの固化プロパノール水溶液（図 4.7）や、固化 12PD 水溶液（図 4.8）と固化 13PD 水溶液（図 4.9）との結果を比較すると、二つのプロパノールや 12PD と 13PD は構造異性体で類似した分子構造を持つにもかかわらず、異なる絶縁破壊特性が得られていることがわかる。また、ほとんどの固化アルコール水溶液において、氷単体よりも交流絶縁破壊電圧が向上したのに対し、固化エタノール水溶液では交流絶縁破壊電圧は低下している。ガラス転移したアルコール水溶液は非晶質のまま固化していると考えられ、その内部構造にはアルコール水溶液の水溶構造が残っているものと思われる。この水溶構造の違いが、交流絶縁破壊特性に影響を及ぼした可能性が考えられる。

室温付近で、水素結合に関与している水分子が 90% 近くあること⁽⁹⁾や、氷結晶のような規則正しい分子配列が、液体の水の中でも近距離で存在していること⁽¹⁰⁾から、水の中にも氷結晶の六員環構造と同様の分子配列が存在すると考えられている⁽¹¹⁾。ここで、アルコールの水溶構造について考察するために、簡易的に水に対してアルコールの量が比較的少ない場合、アルコール分子一つの水溶構造について検討する。エタノールは、分子中の親水基（OH 基）が 6 個ある内の 1 個の水分子の代わりに六員環構造を形成し、疎水基（炭化水素基）が水の六員環の空孔に入る形で、水に溶解するとされている⁽¹¹⁾。この様子を図 4.26 に示す。例えば、エタノール分子と水分子の比率が 1 対 2000、モル分率 5.0×10^{-4} のエタノール水溶液の質量スペクトルを観測すると、エタノール分子 1 個と

多数の水分子が集まった水和クラスターのスペクトルが観測されている⁽¹²⁾。エタノールに限らず、他の水に溶ける物質も図 4.26 のように、親水基を持っていれば水の構造に加わり、持っていなければ空孔に入る形で水に溶けるとされている⁽¹¹⁾。この水溶メカニズムが、他のアルコールにも適用できると仮定すると、1 価のアルコールであるプロパノールは、エタノールと類似した水溶構造であると思われる。このとき 1-プロパノールと 2-プロパノールでは、六員環構造の中への炭化水素基の納まり方が異なる。そのことで、炭化水素基周囲の水分子の疎水性結合の性質が多少異なると考えられる。多価のアルコールである EG や 2 つのプロパンジオール、グリセリンなどは、二つ目以降のヒドロキシル基も六員環構造に加わるものと思われる。それらの推測される水溶モデルを図 4.27 に示す。図 4.27 に示すように、同じ炭素数のアルコールでも、結合している OH 基の数やその結合位置によって水溶構造は変わると考えられる。

図 4.26 と 4.27 では簡易的にアルコール分子 1 個の場合で考察してきたが、水溶液中のアルコールは、複数のアルコール分子を水分子が取り囲むような構造で溶けていることも考えられる。エタノール分子と水分子の比率が 1 対 200、モル分率で 0.0050 のエタノール水溶液の質量スペクトルを観測すると、エタノール分子 1 個と多数水分子からなる水和クラスター以外に、エタノール分子が 2 個、3 個と複数個含まれている水和クラスターのスペクトルが観測されている⁽¹²⁾。このエタノール分子 2、3 個含まれる水和クラスターは、図 4.28 のように、エタノール分子を水の殻（シェル）が囲む構造になっているとされている⁽¹²⁾。水和シェルの中では、エタノール分子の炭化水素基が重なりあうようになっているとされている。水分子の量が十分にあれば図 4.28 のような水和シェルが生成できるが、エタノール濃度が増し、エタノール分子と水分子の比が 1 対 20、モル分率で 0.048 になると、水和シェルは生成されず、エタノールポリマーあるいはそれに少量の水分子が結合した水和クラスターが形成するとされている⁽¹²⁾。エタノールポリマーの構造モデルを図 4.29 に、エタノールポリマーの水和クラスターの構造モデルを図 4.30 に示す⁽¹²⁾。これらの水和シェルやポリマー、水和クラスターの構造には、アルコールの OH 基や炭化水素基が関わってくるため、分子構造が変われば図 4.26、4.27 の水溶構造モデルのように、水和シェルや水和クラスターの構造も変わると考えられる。

アルコールの分子構造が変わればその水溶構造が変わり、ガラス転移したアルコール水溶物の内部構造も変化すると考えられる。その内部構造の違いが、アルコール混合による向上効果の有無や、類似した分子構造を持つにもかかわらず、得られる向上効果の大きさや平均破壊電圧値のピークが得られる濃度が異なつたと考えられる。このことから、高い絶縁性能を得るための濃度調整、冷却速度、冷却時間の制御の仕方は、一律ではなく、それぞれのアルコールに適したものがある可能性が考えられる。

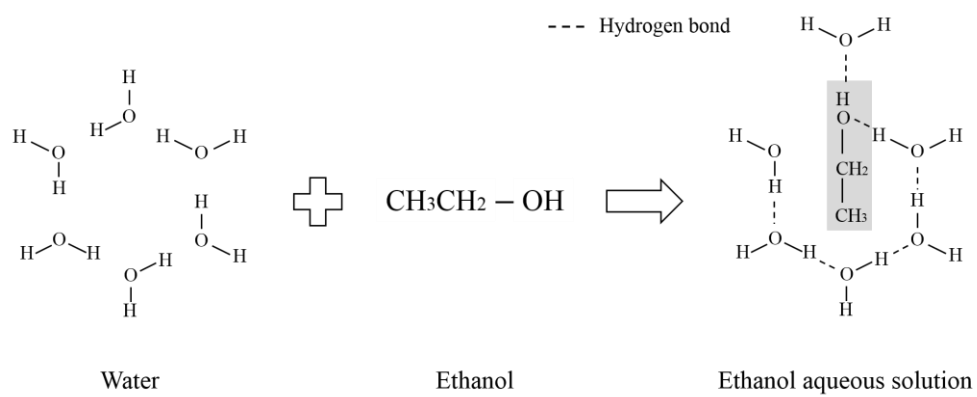


図 4.26 エタノール分子の水溶構造モデル⁽¹¹⁾

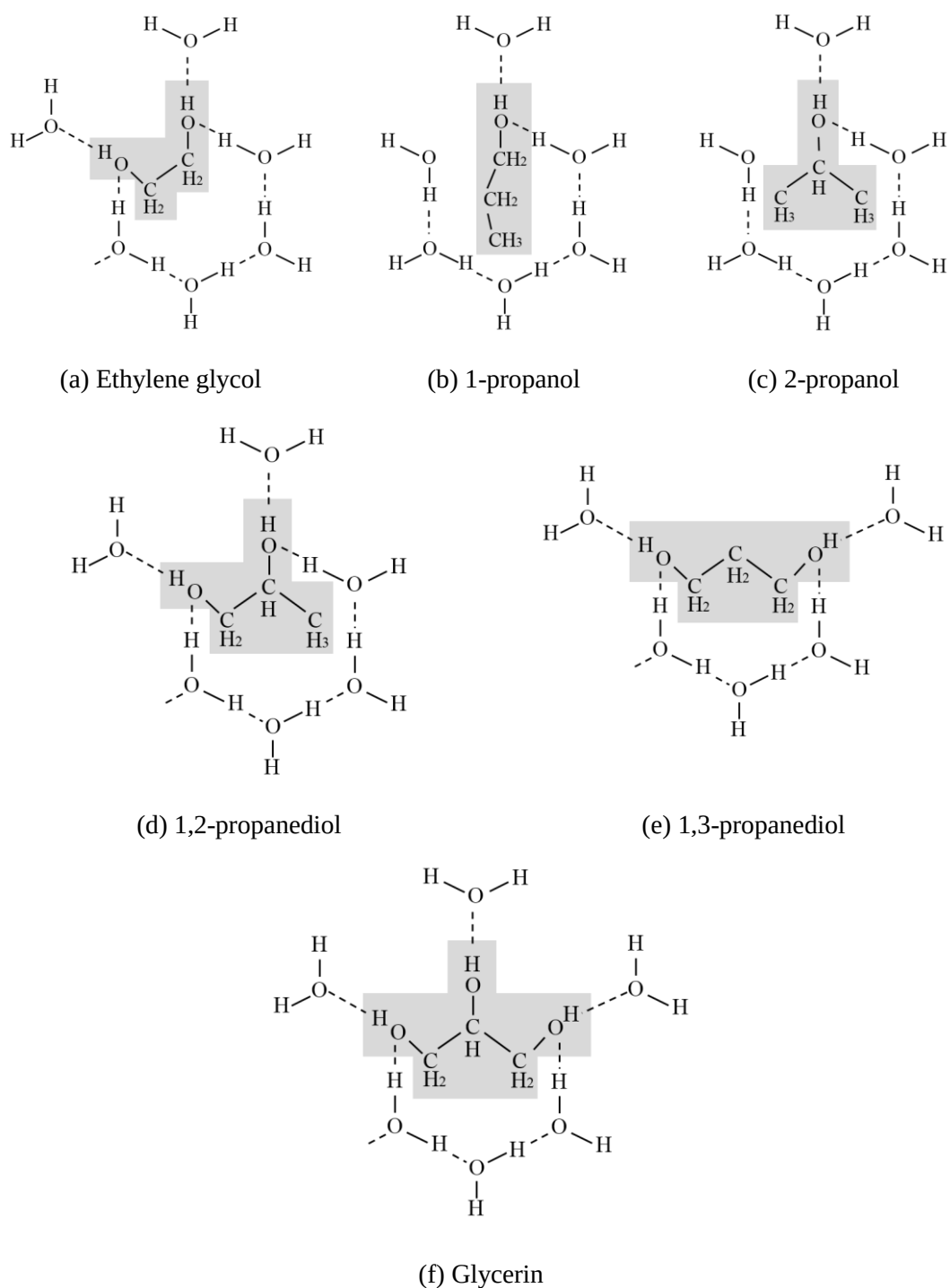


図 4.27 エチレングリコール、1-プロパノール、2-プロパノール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリン分子の推測水溶構造モデル

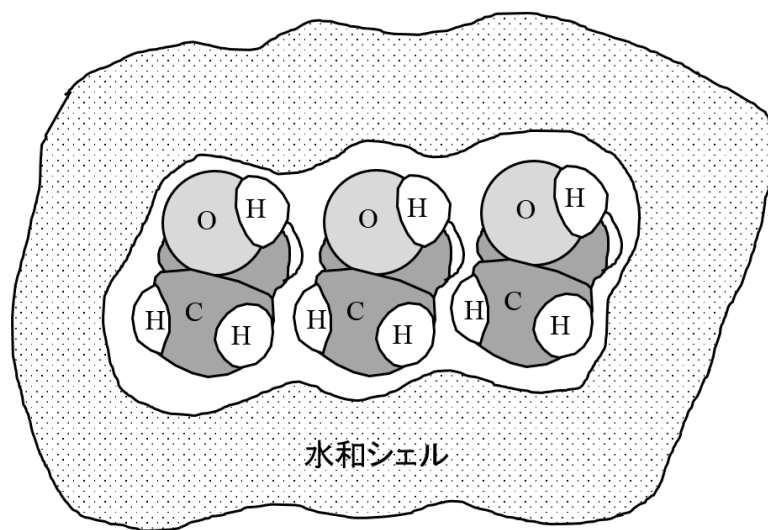


図 4.28 エタノール分子を囲む水和シェル⁽¹²⁾

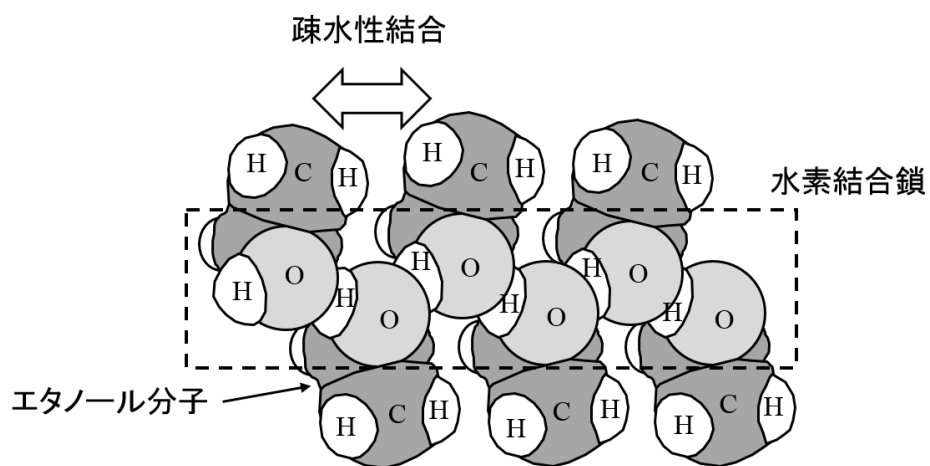


図 4.29 エタノールポリマーの構造モデル⁽¹²⁾

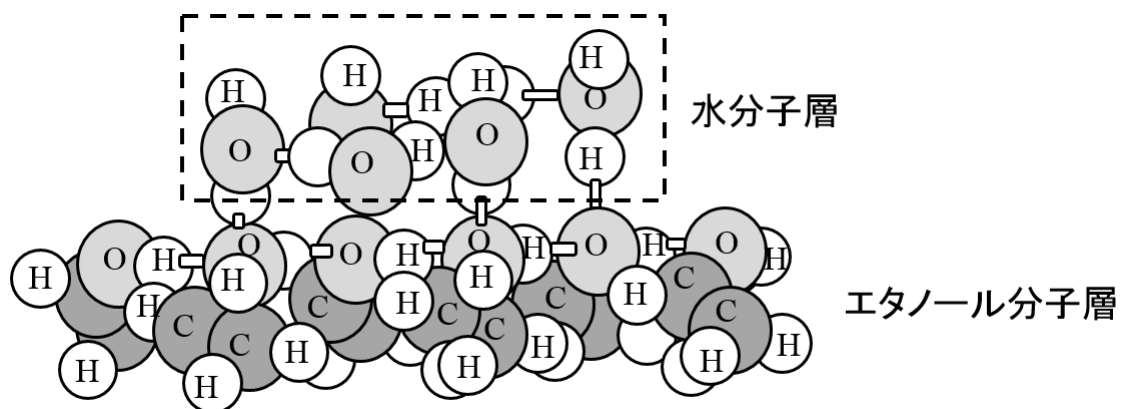


図 4.30 エタノールポリマーの水和クラスターの構造モデル⁽¹²⁾

4.8 まとめ

本章では、エタノール、エチレングリコール、1-プロパノール、2-プロパノール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリンの各種固化水溶液の交流絶縁破壊特性について実験・検討を行った。またその結果から、交流絶縁破壊特性と固化アルコール水溶液の内部構造の関連性について検討した。以下に得られた結果の要約を記す。

- 1) エタノールを除く各種固化水溶液において、多くの場合で氷よりも高い交流絶縁破壊電圧値が得られた。また、モル分率 0.056 の固化 1,3-プロパンジオール水溶液で、全固化アルコール水溶液中最大の平均値が得られ、その値は氷の平均値の 1.8 倍である。
- 2) エチレングリコール、1-プロパノール、2-プロパノール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリンの各種固化水溶液では、それぞれモル分率 0.11、0.070、0.032、0.056、0.056、0.077 において最大の平均破壊電圧値が得られた。これらの濃度領域においては、アルコール水溶液はシャーベット状物質を経てから固化していることから、高い絶縁性能を得るためには、アルコール濃度をシャーベット状物質が生じるような濃度領域に設定する必要があると考えられる。
- 3) アルコール濃度や固化・冷却方法の違いにより、固化アルコール水溶液の固化状態に違いがみられ、異なる交流絶縁破壊電圧が得られた。このことから固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性は、固化状態に大きく依存すると考えられる。
- 4) アルコールの種類によって混合による向上効果の有無や、類似した分子構造を持つにもかかわらず異なる結果が得られたことから、高い絶縁性能を持つ固化アルコール水溶液を得るためには、それぞれのアルコールに適した濃度調整、冷却速度、冷却時間の制御が必要と考えられる。

これらの結果から、交流絶縁破壊電圧の向上を目的として、アルコールを混合することは有効な方法だと考えられる。2.3.3 項で述べたように、1 価アルコールには樹脂を劣化させる働きがある。実機環境ではシール部材などの樹脂やゴムと接する可能性があることから、エチレングリコールなどの多価アルコールの使用が最適だと考えられる。

高い絶縁性能が得られる濃度領域では、破壊電圧値のばらつきが氷単体の 2~3 倍と非常に大きくなった。さらに、最小値が氷単体のそれを下回る場合があった。これらのことから、氷単体と同様に固化アルコール水溶液のみを固体絶縁材料として利用することは困難であり、例えば天然繊維との複合系にするなどの工夫が必要と考えられる。

参考文献

- (1) 高野光男：「非凍結状態または部分凍結状態による細胞の低温保存」，日本食品低温保蔵学会誌, Vol.13, No.2, pp.54-58, 1987
- (2) 菅宏：「非晶質固体の熱力学的研究」，鉱物学雑誌, Vol.14, No.2, pp71-85, 1980
- (3) 河部弘道：「エチレングリコール水溶液中における凍結層の性状」，専修大学北海道短期大学 環境科学研究所報告, Vol.8, pp.303-308, 2001
- (4) 高井陸雄・松田真吾・小嶋秩夫・鈴木徹・加賀千文：「各種水溶液から成長する氷結晶」，凍結及び乾燥研究会会誌, Vol.38, pp.54-57, 1992
- (5) 関集三：「ガラス転移現象」，日本結晶学会誌, Vol.14, No.6, pp.335-345, 1972
- (6) 萩原知明：「凍結食品中の氷の再結晶化と水分子の運動性との関連」，日本食品科学工学会誌, Vol.60, No.8, pp.450-455, 2013
- (7) 宮脇長人：「食品凍結における氷結晶構造の解析・制御とその食品加工への応用」，日本食品科学工学会誌, Vol.42, No.3, pp.210-217, 1995
- (8) 宮脇長人・矢野俊正：「凍結過程の追跡と生成氷結晶」，日本農芸化学会誌, Vol.61, No.9, pp.1126-1128, 1987
- (9) 片山明：「水の構造と疎水性結合」，繊維と工業, Vol.3, No.5, pp.293-299, 1970
- (10) 長倉三郎：「水の構造化学」，化学教育, Vol.11, No.4, pp.337-382, 1963
- (11) 上平恒：「ミクロに見たそのふるまい」，水とはなにか〈新装版〉, B-1646, 講談社, 2009
- (12) 茅幸二・西信之：「クラスター —新物質・ナノ工学のキーテクノロジー—」，産業図書, 1994

第 5 章 繊維の構造と各種特性

5.1 はじめに

これまで本研究室では、氷複合系の強化材として、天然繊維である竹やケナフを選んできた。ところが竹やケナフには電界異方性があり、それを除去するためにパルプ化などの加工が必要である^{(1),(2)}。天然繊維の加工品である織物には、電界異方性はないと考えられる。そこで本論文では織物の一種である綿布を、複合系の強化材として利用することにした。本章では木綿繊維を含めた繊維の構造と特徴、機械・電気的特性について述べた。GFRP は超電導電力機器以外に、核融合炉の超電導マグネットにも使われている。核融合炉の超電導マグネットは高放射線環境に曝されている。そこで、核融合炉の超電導マグネットへの天然繊維複合系にも適用されることを想定し、繊維に対する放射線照射の影響についても調査して記述した。

5.2 繊維の構造と特徴、機械・電気特性

5.2.1 繊維について^{(3),(4)}

天然繊維は大きく分けて 3 種類あり、植物系、動物系、鉱物系である。うち、植物系と動物系では繊維を採取する場所によって、表 5.1 のように分類される。植物繊維の主成分はセルロース（繊維素）である。セルロースはセロビオースというグルコース（葡萄糖）の 2 分子からなる二糖類が重合したもので、その構造を図 5.1 に示す。セロビオース 1 つの長さは 10.3 Å 程度とされている。自然界には純粋なセルロースとしては存在せず、リグニン、ペクチンなどの非繊維物質と結合しており、その割合は植物によって異なっている。リグニンは図 5.2 に示すようなフェニルプロパンを骨格とする構造単位が重縮合した形の、分子量 1 万以下の網状重合体である。ペクチンは D-ガラクトuron 酸の重合したガラクトuron で、図 5.3 に示すような鎖状ポリマーである。ポリマーの分子量は 5~36 万である。ポリマー中のカルボキシル基は 10 mol% 程度がメチルエステル、その他は遊離酸か金属塩になっているとされている。

表 5.1 天然繊維の分類⁽³⁾

植物系繊維	種子繊維	綿、カボック
	韌皮繊維	亜麻、大麻、苧麻（ラミー）、 黄麻（ジュート）、サン・ヘンブ、イラクサ
	葉脈繊維	マニラ麻、サイザル麻、ニュージーランド麻
	果実繊維	椰子
動物系繊維	獣毛繊維	羊毛、ラクダ毛、アルパカ、カシミヤ、 モヘヤ、山羊毛、馬毛、牛毛
	繭繊維	絹
鉱物系繊維		アスベスト

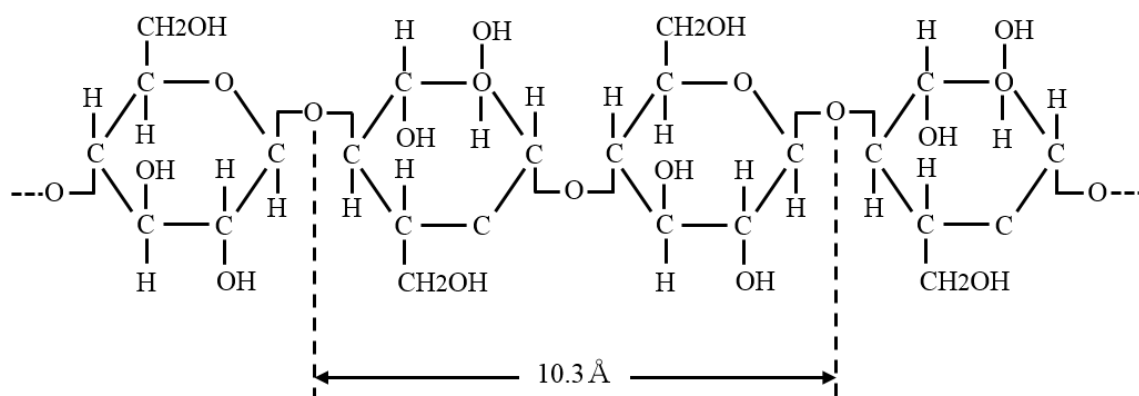


図 5.1 セルロースの構造⁽³⁾

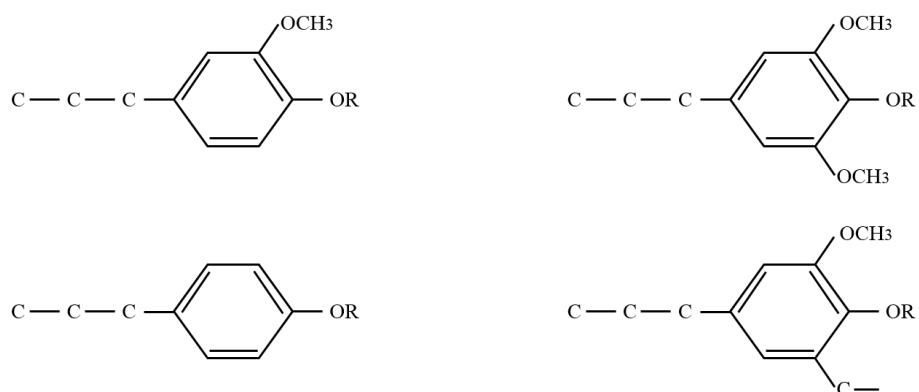


図 5.2 フェニルプロパンを骨格とする構造単位⁽⁴⁾

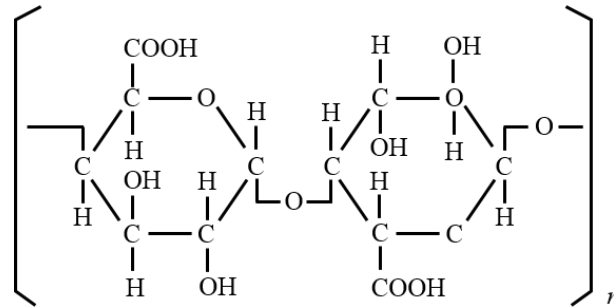


図 5.3 ペクチンの構造⁽⁴⁾

5.2.2 木綿繊維の構造と特徴^{(3)~(6)}

世界中で使われている植物系繊維の大半は木綿繊維である。木綿繊維は、ワタノキに咲く綿花を摘み取り、種子を取り除くことで得られる。表 5.2 に木綿繊維の化学組成を示す。表 5.2 に示すように、木綿繊維の約 9 割がセルロースである。亜麻や大麻、ジュートなどでは、セルロースは約 7 割、竹では約 6 割であり、これらと比べて木綿繊維のセルロースの含有量は非常に多い。一般的に、木綿繊維は産地や品種によって差はあるが、幅 15~20 μm 、長さ 20~40mm で、平たく潰れた管の形をしており、10 mm につき数十回の割合で全体がねじれている。

図 5.4 に木綿繊維の構造を示す。第 1 次、第 2 次細胞膜ともにフィブリルとよばれる高分子集合体によって構成されている。第 1 次細胞膜では、フィブリルは繊維軸に対して 70°程度の角度でらせん状に並び、表裏で網目模様になる管状構造を形成している。第 2 次細胞膜では、繊維軸に対して 30~35°程度の角度でらせん状に並んでいる。この第 2 次細胞膜は繊維全体の 9 割を占め、繊維に強度を与えている。フィブリルはセルロース分子の束であり、その内部ではセルロース分子がほぼ平行に並んでおり、ところどころで特に規則正しく並んだ結晶（ミセル）を作っている。そのフィブリルの構造を図 5.5 に示す。木綿繊維には、成長期に養分を通していたルーメンと呼ばれる空洞があり、その中に空気が含まれていることで、保温性や吸水性が良い。

木綿繊維の比誘電率は含水率によって変化することが報告されている。相対湿度 65% の環境下での比誘電率は 18⁽⁴⁾、含水率 0 がときは 4.8 とされる⁽⁸⁾。また、摩擦によって木綿繊維は正に帯電しやすいとされる。

表 5.2 木綿繊維の化学組成⁽³⁾

	割合 (wt%)
セルロース	94
たんぱく質	1.3
ペクチン	1.2
灰分 (無機物)	1.2
ロウ分	0.6
全糖分	0.3
色素	微量
その他	1.4

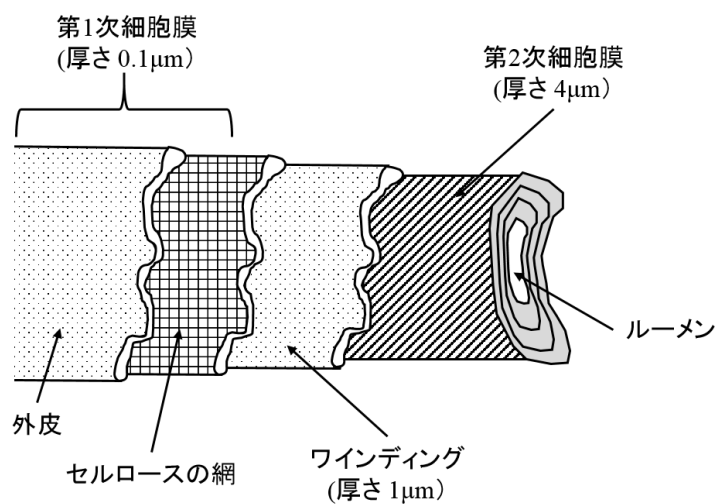


図 5.4 木綿繊維の構造⁽⁷⁾

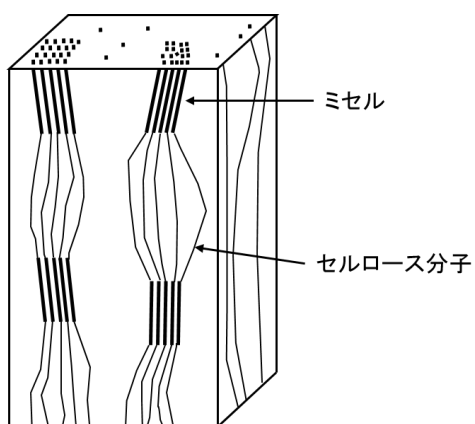


図 5.5 フィブリルの構造⁽⁵⁾

5.2.3 繊維の機械・電気的特性

表 5.3 に各種繊維の機械的特性を示す。参考に表 5.4 に竹とケナフの機械的特性を示す。湿乾強度比とは、湿潤時と乾燥時の引張強度の比率である。100 より値が大きいと湿潤時の強度が乾燥時よりも強いことを意味する。表 5.3 に示すように、木綿繊維の引張強度は、亜麻や苧麻（ラミー）には劣るが、他の天然繊維や、ビスコース・レーヨン、ナイロン 6、ビニロンなどの合成繊維と同等あるいはそれ以上であることがわかる。また木綿繊維の特徴として、水に濡れると、乾燥時に比べて 102～110%強度が増すことが挙げられる。木綿以外では、亜麻が 108%、苧麻（ラミー）が 118%の湿乾強度比を有するデータ⁽¹⁰⁾がある。それに対して、羊毛などの動物系繊維やビスコース・レーヨンなど親水基を有する合成繊維では、水に濡れることで引張強度は低下することが報告されている。表 5.5 に各種繊維の吸湿度及び吸水度を示す。木綿をはじめとする植物系繊維やビスコース・レーヨン、アセテートが、他の繊維と比べて吸湿度と吸水度が高いのは、これらの繊維はセルロースが主成分のためとされている。表 5.6 に各種繊維の電気的特性を示す。表 5.6 より木綿の電気抵抗率は他の繊維と比べて大きいことがわかる。また、木綿の絶縁破壊の強さはナイロン 6 やポリプロピレン繊維などの合成繊維と比べると低いことがわかる。

メンテナンス時など極低温機器の運転停止中では、冷却が止まって温度が上昇するため、固化アルコール水溶液は融解して液体になる。このとき、強化材は液体のアルコール水溶液に長時間浸されることが予想されるため、湿潤時でも強度を維持できることが強化材には求められると考えられる。また、天然繊維を固化アルコール水溶液との複合体にするには、吸水性の良さも求められる。木綿繊維はこれらの要求を満たしており、固化アルコール水溶液を用いた天然繊維複合系の強化材に利用できると考えられる。木綿繊維以外では、同様に湿潤時に機械的強度が増し、吸水性が良い亜麻や苧麻（ラミー）を候補に挙げることができると思われる。

極低温機器の運転時には、電磁力や熱応力に起因する荷重が、電気絶縁材料にかかると考えられる。その荷重の方向は様々な方向であることが予想されるため、強化材として用いるのは、繊維方向が複数あり、繊維を撚り合わせた糸で構成されている織物が望ましいと考えられる。

第5章 繊維の構造と各種特性

表 5.3 各種繊維の機械的特性^(4,9)

	密度 (g/cm ³)	引張強度 (MPa)	破断伸び (%)	湿乾強度比 (%)	ヤング率 (GPa)
木綿	1.54~1.56	410~670	5~12	102~110	5.9~10.8
亜麻	1.46~1.52	870	3.3	—	27.5
苧麻 (ラミー)	1.48~1.52	900	3.6	—	23.0
大麻	1.28~1.48	630	2.6	—	27.5
黄麻 (ジュート)	1.44~1.48	490	1.9	—	27.0
羊毛	1.30~1.32	120~200	25~35	70~90	2.5~6.4
絹	1.33	350~470	15~25	80~90	8.8~13.7
ビスコース・レーヨン	1.50~1.52	220~300	18~24	50~52	6.7~20.1
アセテート	1.32	150~190	25~35	60~67	3.7~3.8
ナイロン 6	1.14	480~640	28~45	80~90	1.0~4.4
ナイロン 66	1.14	450	25~40	80~90	2.0~4.9
PET 繊維	1.38~1.40	550~740	15~25	100	12.4
アクリル繊維	1.14~1.17	400~510	18~22	80~95	6.1~8.1
ビニロン	1.26~1.30	630~680	16~20	75	5.2~11.8
ポリプロピレン繊維	0.90~0.92	360~600	15~25	100	3.2~9.8
ポリエチレン繊維	0.92	160~240	40	100	2.9~8.3
ポリ塩化ビニル繊維	1.39~1.40	370	21	100	6.9
ガラス繊維	2.5~2.7	1470~2940	2~10	100	19.6
炭素繊維 (ピッチ系)	1.5~2.1	1180	1.5	—	78.5

表 5.4 竹とケナフの機械的性質⁽⁶⁾

	密度 (g/cm ³)	引張強度 (MPa)	破断伸び (%)	ヤング率 (GPa)
竹	0.8	465	1.0~2.0	18~55
ケナフ	1.04	450	—	24.6

表 5.5 各種繊維の吸湿度及び吸水度⁽⁴⁾

	吸湿度 (%) (20℃ / 65%RH)	吸水度 (%) (20℃ / 95%RH)
木綿	7~8	28 (100%RH)
亜麻	6~8	—
苧麻 (ラミー)	10	—
大麻	8~12	—
黄麻 (ジュート)	10~13	—
羊毛	15~17	35 (100%RH)
絹	9.9	24 (100%RH)
ビスコース・レーヨン	12~14	—
アセテート	6.0~6.5	12 (100%RH)
ナイロン 6	4.5	8.0~8.5
ナイロン 66	3.8~4.2	8.0
PET 繊維	0.3~0.4	0.6~0.8 (20℃/100%RH)
アクリル繊維	1.0~1.2	8.0~13
ビニロン	1.3~1.8	103~106
ポリプロピレン繊維	0.05 以下	非常に小さい
ポリエチレン繊維	0	少ない
ポリ塩化ビニル繊維	0.2~1.0	少ない
ガラス繊維	0.15~0.80	—

表 5.6 各種繊維の電気的特性⁽⁴⁾

	電気抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	絶縁破壊の強さ (kV/mm)
木綿	10^{17} 以上	5~8
ビスコース・レーヨン	10^{17}	—
アセテート	10^{11}	10~12
羊毛	10^{10}	—
絹	10^7	8~9
ナイロン 6	7×10^{14}	31~37
ナイロン 66	4.5×10^{13}	15
PET 繊維	$2.5 \times 10^{15} \sim 10^{19}$	16
アクリル繊維	10^8	—
ビニロン	10^7	—
ポリプロピレン繊維	10^{16} 以上	30~32
ポリエチレン繊維	10^{16}	18~20
ポリ塩化ビニル繊維	10^{16} 以上	17~50
ガラス繊維	10^{10} 以上	5 以上
炭素繊維 (ピッチ系)	$0.2 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3}$	—

5.3 繊維に対する放射線照射の影響⁽¹¹⁾

各種繊維に室温下で空気中あるいは真空中で γ 線を照射すると、約 10^6rep (約 9.3 kGy) 以下では繊維の機械的性質にほとんど変化が認められないが、それ以上では繊維の種類や照射雰囲気に応じて変化することが報告されている。羊毛やテリレン (ポリエチレンテレフタレート)、アクリランなどは、空気中・真空中共に放射線による機械的性質の変化は比較的少ない。ビニロン、ポリプロピレン、ナイロン 6 は真空中の照射ではそれほど大きく低下しないが、空気中で照射すると急激に低下する。木綿、ビスコース・レーヨン、アセテートなどは空気中でも真空中でもどちらの照射においても急激に低下すると報告されている。これらの繊維の放射線に対する安定性を順番に並べると次のとおりの並びになるとされる。

・空気中照射

テリレン > 羊毛 $\cong$ アクリラン $\cong$ オーロン > アセテート > ビスコース・レーヨン > 木綿 > ビニロン > ナイロン > ポリプロピレン

・真空中照射

テリレン>アクリラン≒オーロン>羊毛>ナイロン≒ビニロン>ポリプロピレン>アセテート>ビスコース・レーヨン≒木綿

今回使用する木綿繊維は、他の繊維と比べて放射線に対して弱いことになる。核融合炉の超電導マグネットの絶縁材料が受ける放射線は、中性子と γ 線で 30~50 MGy と推定⁽¹²⁾されているが、綿布-固化アルコール水溶液複合系の母材は、水を主成分とする固化アルコール水溶液であるため、放射線はある程度遮蔽されと考えられる。そのため、30~50 MGy のような高放射線環境に曝されても、空気中や真空中で照射した場合ほど劣化はしないと思われる。

参考文献

- (1) 村本裕二・岸本雄・清水教之：「極低温領域におけるケナフ繊維－氷複合系の交流絶縁破壊特性」，低温工学, Vol.43, No.4, pp.138-142, 2008
- (2) 志治雄平・村本裕二・清水教之：「極低温領域における竹パルプ－氷複合系の交流絶縁破壊特性」，電子情報通信学会技術研究報告 OME,有機エレクトロニクス, Vol.105, No.576, pp.11-14, 2006
- (3) 上野成夫：「繊維化学」，地人書館, 1967
- (4) 木戸猪一郎：「繊維材料各説」，三共出版, 1979
- (5) 岩波書店：「科学の事典 第2版補訂版」，pp.869, 1980
- (6) 合田公一：「FRP 構成素材入門 第2章 構成素材と種類 —天然繊維—」，日本複合材料学会誌, Vol.33, No.5, pp.196-201, 2007
- (7) 宮本武明・本宮達也：「新繊維材料入門」，日刊工業新聞社, 1992
- (8) 和田八三久・小田実：「繊維の含水率による高周波誘電率の変化について」，高分子化学, Vol.9, No.91, pp.416-420
- (9) 中村耀：「繊維の実際知識」，東洋経済新報社, 1957
- (10) 旭工業繊維株式会社 各種繊維の性能表, <http://www.asahikgs.co.jp/index.cfm>
- (11) 岸直行：「各種繊維に対する放射線効果」，繊維学会誌, Vol.17, No.11, pp.1116-1124, 1961
- (12) 宇田川昂・丸山誠次・貴家恒男・瀬口忠男：「ガラス繊維強化エポキシ樹脂複合材料に潜在する電子線照射による劣化」，日本複合材料学会誌, Vol.20, No.2, pp.67-72, 1994

第 6 章 77K における綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性

6.1 はじめに

本章では、綿布－固化アルコール水溶液複合系の基礎的な交流絶縁破壊特性を把握するために、綿布 1 枚と固化アルコール水溶液を組み合わせた複合系を作成し、交流絶縁破壊実験を実施した。得られた結果から、綿布との組み合わせが固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊電圧に与える影響について検討した。

6.2 実験試料、手順および装置

6.2.1 実験試料

実験には厚さ 0.32mm の平織りの綿布（木綿 100%・市販品）を使用した。図 6.1 に実験に使用した綿布の顕微鏡写真を示す。図 6.1 に示すように、この綿布は縦糸 2 本、横糸 1 本で織られている。糸の太さは図 6.1 より、縦糸約 0.2 mm、横糸約 0.3 mm とわかる。図 6.2 に、綿布の糸から取り出した木綿繊維の顕微鏡写真を示す。図 6.2 から、使用する綿布の糸は、幅 20 μ m 前後の木綿繊維で構成されていることがわかる。家庭用洗剤で汚れや油脂等を除去した綿布から 10 mm 四方に切り出したものを、蒸留水またはエチレングリコール（EG）モル分率 0.11、1,2-プロパンジオール（12PD）モル分率 0.056、1,3-プロパンジオール（13PD）モル分率 0.040 または 0.056、グリセリンモル分率 0.077 の各種水溶液中に浸漬させる。モル分率 0.040 の 13PD 水溶液以外は、各固化アルコール水溶液中で最大の平均破壊電圧値が得られた濃度を選択している。綿布に各種アルコール水溶液を含浸させる際、ガラス棒で圧力を加えることにより、綿布全体に水溶液を含浸させると同時に綿布内部の空気を除去した。

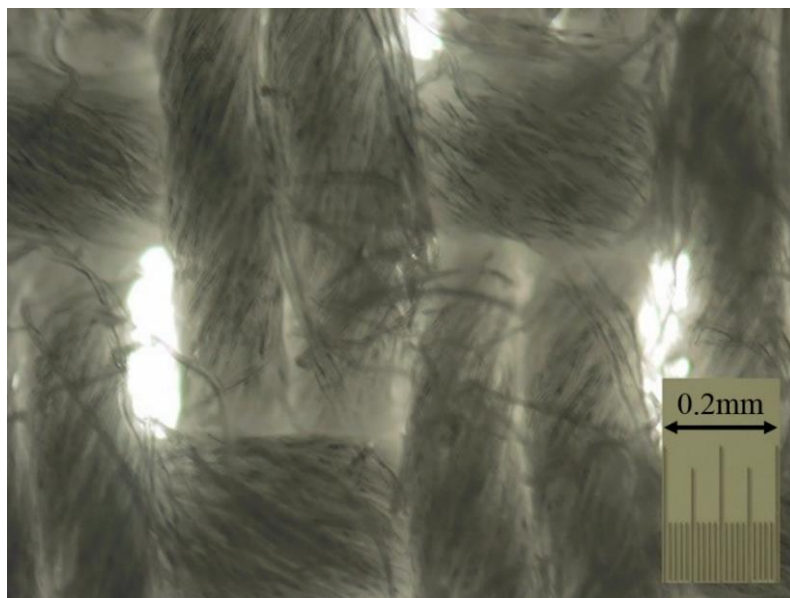


図 6.1 綿布の顕微鏡写真

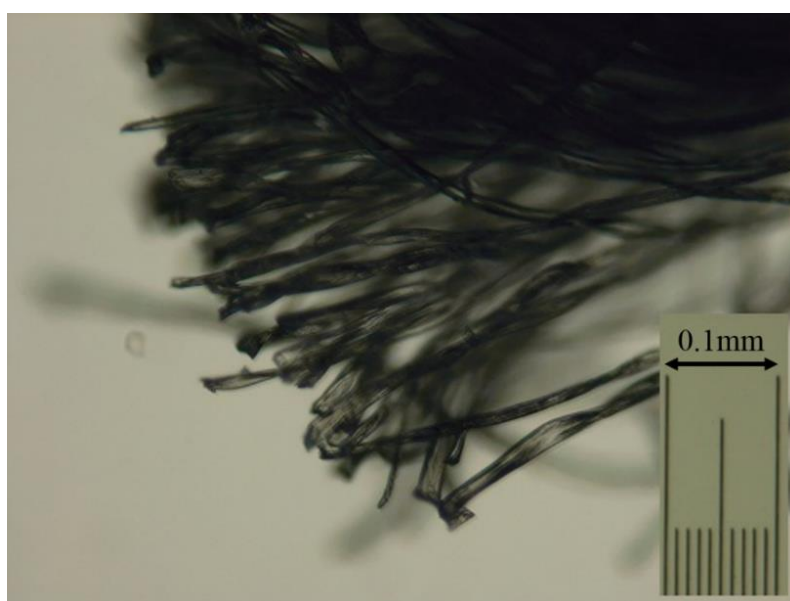


図 6.2 木綿繊維の顕微鏡写真

6.2.2 実験手順及び実験装置

蒸留水または各種アルコール水溶液を含浸させた綿布 1 枚を球－平板電極間に挿入し、その周囲に蒸留水または各種アルコール水溶液を 1 mL 注入した。図 6.3 に、綿布を挿入した球－平板電極系の概略図を示す。使用した球－平板電極系は、第 4 章と同じものである。電極間距離は室温下で 0.29 mm に設定した。蒸留水の場合は、冷凍庫で室温から -20°C まで冷却して綿布ごと固化させ、その後に冷却装置を用いて液体窒素蒸気

で 77K まで冷却した。このとき使用した冷凍庫と冷却装置は第 4 章のものと同一である。各種アルコール水溶液の場合では、冷却装置を用いて、液体窒素蒸気で室温から冷却し、綿布ごと固化させ、その後 77K まで冷却した。これらのアルコール水溶液の場合、 -20°C までに固化しないためである。13PD 水溶液では、モル分率 0.040 の場合は、冷凍庫または液体窒素蒸気の 2 つの方法で、0.056 の場合では液体窒素蒸気のみの方法で固化させ、他のアルコール水溶液と同様に 77K まで冷却した。いずれの試料も冷却完了後、第 4 章と同じ実験手順及び実験装置で交流絶縁破壊電圧を測定した。

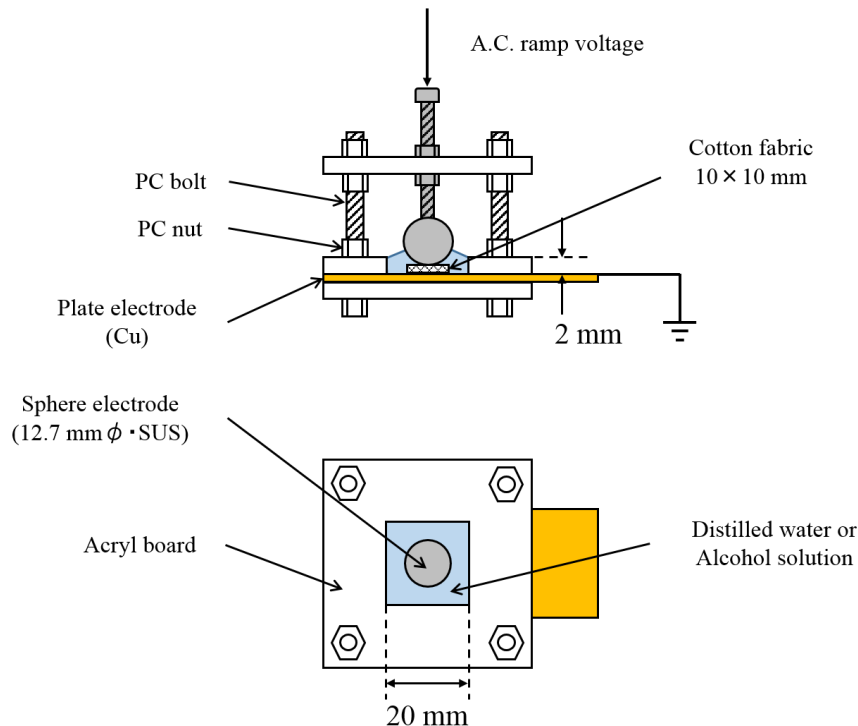


図 6.3 綿布を挿入した球－平板電極系の概略図

6.3 77K における綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性

ここで、綿布と組み合わせたものを綿布複合系と呼ぶことにする。図 6.4 に綿布－氷複合系および綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊電圧を示す。図 6.4 には比較のために、氷及び固化アルコール水溶液の単体での交流絶縁破壊電圧も示す。図 6.4 中の上の横軸には用いた固化水溶液の種類を示す。下の横軸の **Non-composite** は綿布と組み合わせていない固化水溶液単体を、**Composite** は綿布複合系を意味し、菱マークと四角マークはそれぞれの結果を示している。塗り潰されたマークは平均値、白抜きのマークはプロット 1 つにつき試料 1 個の測定値、エラーバーは標準偏差、括弧内の数

字は試料個数を示す。図 6.4 より、どの綿布複合系においても、最小値は向上したが、同時に最大値が低下していることがわかる。平均値で比較すると、氷と固化 13PD 水溶液では綿布複合系にすることで向上したが、EG、12PD、グリセリンの固化水溶液では若干ながら低下した。綿布複合系同士で比較すると、綿布－固化アルコール水溶液複合系の平均値はいずれも綿布－氷複合系より高い値だった。また、綿布複合系にすることで、綿布と組み合わせていない単体と比べて破壊電圧値のばらつきが小さくなり、標準偏差が半減する結果が得られた。ただし、13PD 水溶液では、最小値の向上幅や標準偏差の減少幅はわずかである。

図 6.5 に、異なる濃度と固化方法による綿布－固化 13PD 水溶液の交流絶縁破壊電圧の違いを示す。図 6.5 に示すようにいずれの濃度、固化方法でも、綿布複合系にしたことで平均値や最小値は向上し、最大値は低下する結果が得られた。同じ液体窒素蒸気による固化でも、モル分率 0.040 では 0.056 とは異なり、最小値は大きく向上し、標準偏差は半減している。これは冷凍庫固化試料においても、同様の結果が得られている。

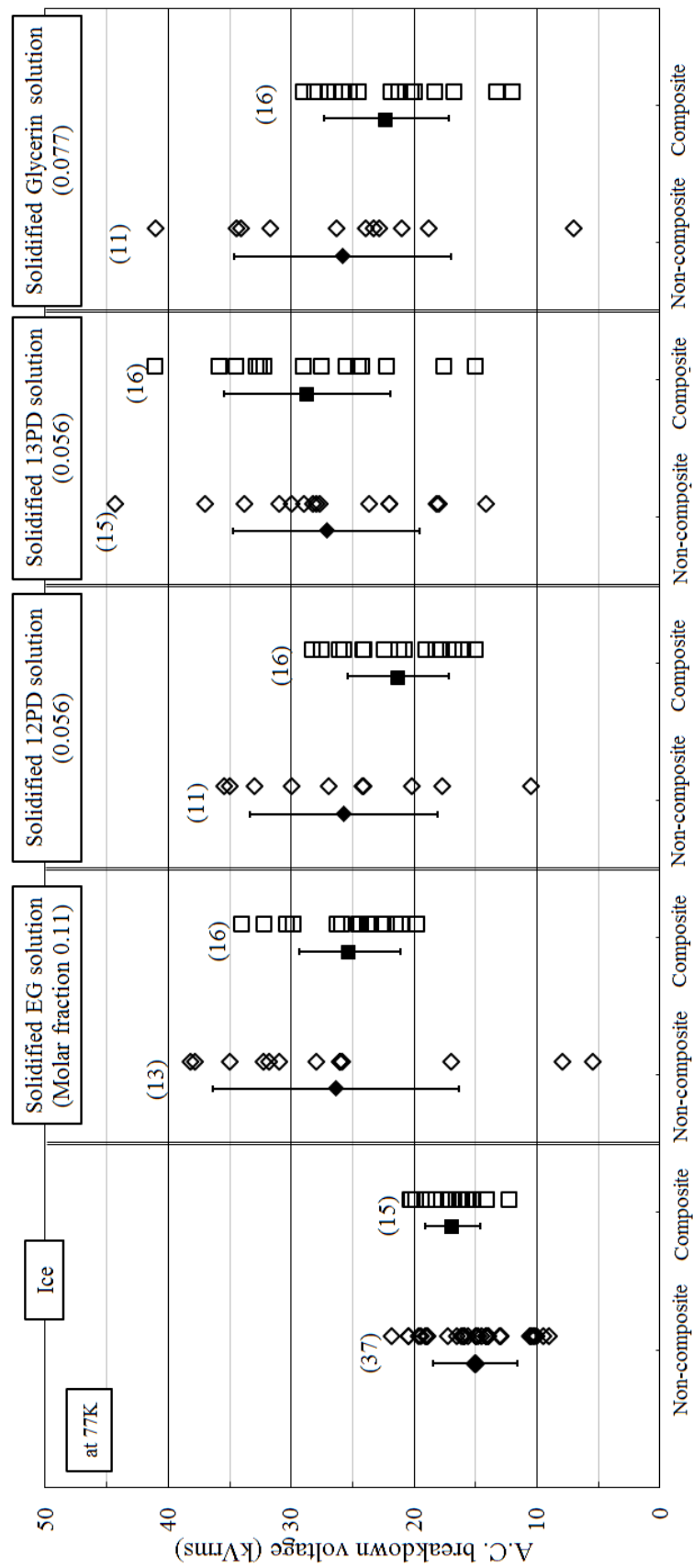


図 6.4 綿布－氷及び綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊電圧

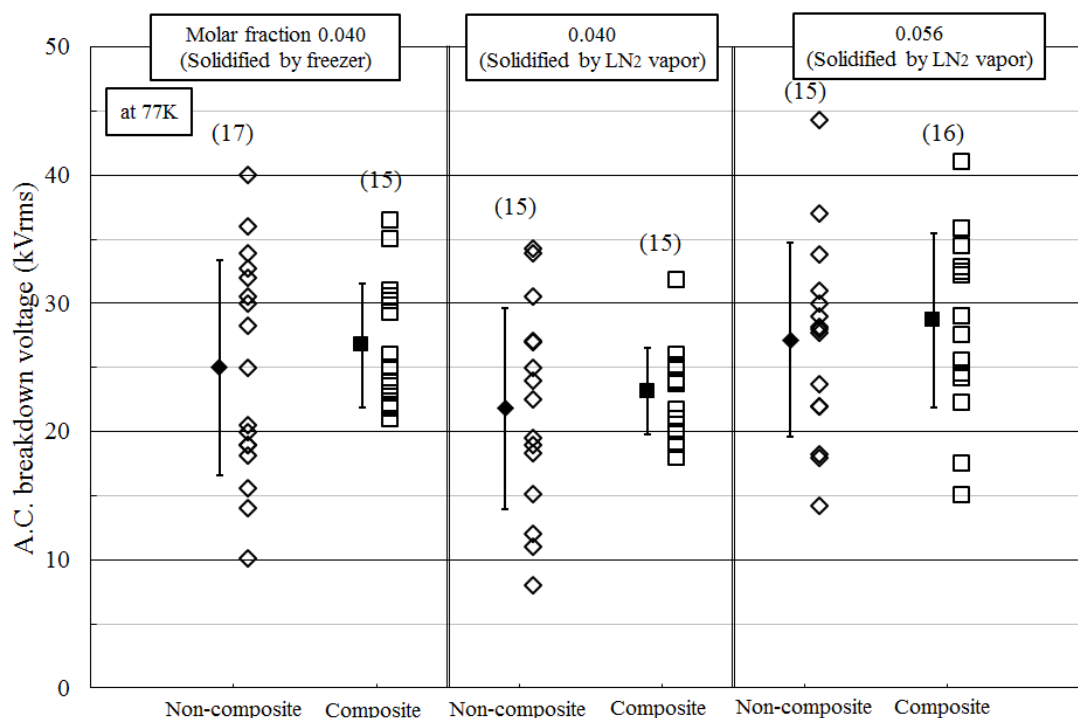


図 6.5 異なる濃度と固化方法による綿布－固化 13PD 水溶液の交流絶縁破壊電圧の違い

6.4 固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性への綿布との複合体化の効果

6.4.1 平均破壊電圧値

綿布－固化アルコール水溶液複合系の平均値は、いずれも綿布－氷複合系よりも高い値だった。この結果は、綿布複合系においても、綿布と組み合わせていない固化水溶液単体時と同様に、アルコール混合による交流絶縁破壊電圧の向上効果が得られることを示す。これはアルコール水溶液が、アルコールと水に分離することなく綿布に浸透し、綿布内部でアルコール水溶液として固化しているためと考えられる。

氷や固化 13PD 水溶液では、綿布複合系にしたことで、単体時と比べて平均値は向上したが、それ以外の固化アルコール水溶液では低下している。このような異なる結果が得られた原因として、綿布に対するアルコール水溶液やアルコール自体の浸透性の違いが考えられる。

6.4.2 最大及び最小破壊電圧値

氷、固化アルコール水溶液ともに綿布複合系にすることで最小値が向上した。これは、綿布によって機械的強度が増加し、電氣的弱点となるクラックを抑制したためと考えら

れる。また、氷結晶の成長に伴って排出された溶存気体が繊維の隙間へ移動し、大きなボイドの発生を抑制したことも考えられる。その一方で、最大値は低下した。これは綿布によって、界面面積が増大したことが原因の一つとして考えられる。

6.4.3 破壊電圧値のばらつき

どの固化アルコール水溶液においても、綿布複合系にすることで破壊電圧値のばらつきが抑制された。これは、綿布によって固化する体積を細分化することにより、アルコール水溶液の固化状態を試料間でより均一化できた可能性が考えられる。第3章で述べたように、アルコール水溶液を冷却すると、濃度次第では針状や樹枝状氷結晶が形成される場合がある。これらの氷結晶によって固化アルコール水溶液の内部構造が複雑化し、試料間で不均一な固化状態となることで、破壊電圧値が大きくばらついたと考えている。綿布複合系では、綿布によってアルコール水溶液が細分化され、氷結晶の成長は小さな領域に制限される。その結果、氷結晶は一定の大きさや形状に整えられ、複雑化の原因となる針状や樹枝状氷結晶は形成されにくくなったことで、試料間でより均一な状態で固化し、破壊電圧値のばらつきを抑制できたと考えられる。

1 cm 四方に切り出した綿布 10 枚の平均重量 0.0191 g と木綿繊維の密度 1.54 g/cm³ から、1 cm 四方あたりの綿布の繊維体積は 0.0124 cm³ と推定される。木綿繊維は水分を含むと膨潤する性質があり、水中では体積が 43% 程度増加する⁽¹⁾とされる。アルコール水溶液中でも水中と同程度膨潤すると仮定すると、膨潤後の繊維体積は 0.0177 cm³ となる。この値より、厚さ 0.29 mm、大きさ 1 cm 四方の綿布複合系では、その体積の 61% を木綿繊維、残りの 39% をアルコール水溶液が占めると推定される。このようにアルコール水溶液のみの領域が小さいため、その固化状態の違いが現れにくいことも、ばらつきが抑制された理由の一つとして考えられる。

液体窒素蒸気で固化させたモル分率 0.056 の綿布－固化 13PD 水溶液において、綿布によるばらつき抑制の効果が、他の濃度や他のアルコール水溶液に比べて小さかった原因は不明であるが、この結果から、アルコール濃度によっては綿布と組み合わせても、ばらつき抑制の効果が小さい場合があると考えられる。

6.5 絶縁破壊痕

図 6.6 に綿布－氷複合系の、図 6.7 に綿布－固化 EG 水溶液複合系の絶縁破壊後の綿布の顕微鏡写真を示す。両図中の白い破線は縦糸の境界を示す。どの試料においても、絶縁破壊痕は図 6.6 や図 6.7 に示すように綿糸自体ではなく糸間に生じていた。綿糸では、繊維密度が高く、木綿繊維と固化アルコール水溶液は一体化していると考えられる。それに対して糸間は繊維密度が低く、図 6.1 に示すように隙間が生じやすい箇所であり、

固化アルコール水溶液のみの領域が綿糸よりも多く存在していると考えられる。77K における氷の比誘電率は 3 程度⁽²⁾とされており、水を主成分としている固化アルコール水溶液もこれに近い値を示すと考えられる。含水率 0 のときの木綿繊維の比誘電率は 4.8⁽³⁾とされることから、電界印加時、固化アルコール水溶液に電界が集中していると思われる。そして固化アルコール水溶液のみの領域から絶縁破壊が起き、繊維密度が低い糸間を通して進展し、ついには全路破壊に至ると考えられる。絶縁破壊痕が糸間のみに生じていたのはこの理由によるものと考えられ、綿糸よりも進展しやすい糸間は綿布複合系における弱点と言える。ただし、この弱点は綿布の積層化、圧縮などによって繊維密度を増加させることで解決できると考えている。

絶縁破壊痕の形状は、綿布－氷複合系では、どの試料においても図 6.6 のような輪郭が明瞭な円形だった。それに対し、綿布－固化アルコール水溶液複合系では、アルコールの種類にかかわらず、どの試料においても図 6.7 のように輪郭が不明瞭な絶縁破壊痕が生じていた。この違いはアルコールが関与していると思われるが、その詳細な理由については現在検討中である。また、綿布－固化アルコール水溶液複合系のみ、図 6.7 に示すようなアルコールの炭化物が原因と思われる破壊痕周囲の綿布の変色が認められた。このアルコールの炭化物が原因と思われる変色は、固化アルコール水溶液単体でも認められている。

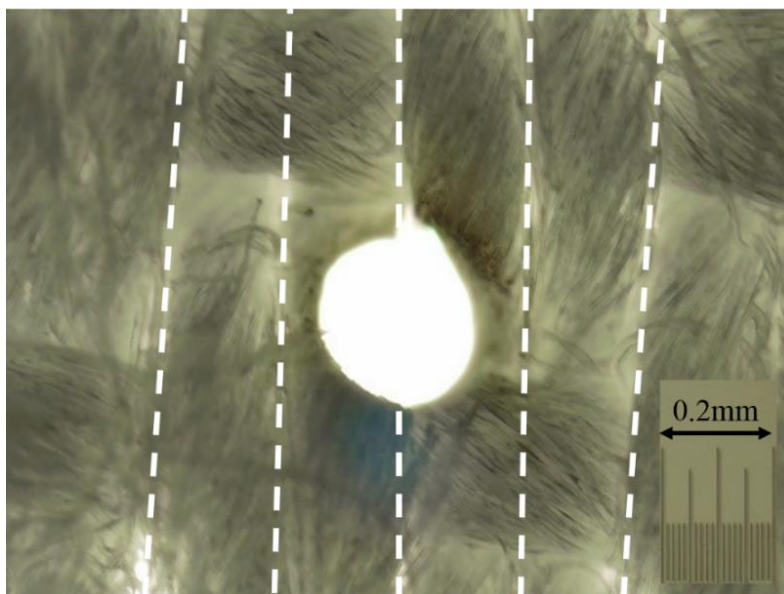


図 6.6 綿布－氷複合系の絶縁破壊痕の顕微鏡写真
(交流絶縁破壊電圧：18.9 kVrms)

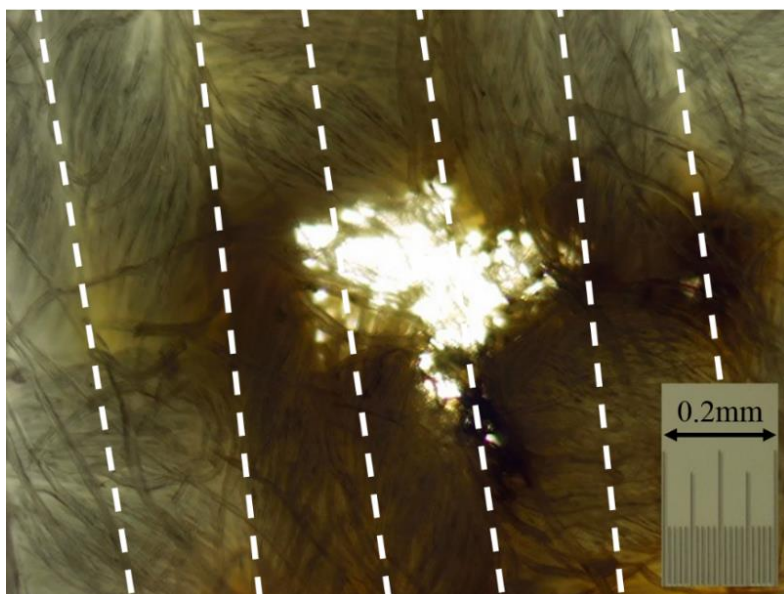


図 6.7 綿布－固化エチレングリコール水溶液複合系の絶縁破壊痕の
顕微鏡写真
(交流絶縁破壊電圧：24.5 kVrms)

6.6 まとめ

本章では、綿布と固化アルコール水溶液（エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリン）を組み合わせ、その複合系の交流絶縁破壊特性について検討した。以下に得られた結果の要約を記す。

- 1) 氷と1,3-プロパンジオール水溶液では、綿布複合系としたことで平均破壊電圧値は向上したが、それ以外の固化アルコール水溶液では低下した。
- 2) 綿布－固化アルコール水溶液複合系の平均破壊電圧値は、綿布－氷複合系よりも高かったことから、綿布複合系でもアルコール混合による破壊電圧の向上効果があると考えられる。
- 3) 氷、固化アルコール水溶液ともに綿布複合系にすることで最小破壊電圧値が向上した。その一方で、最大破壊電圧値は低下した。
- 4) 綿布－固化アルコール水溶液複合系の破壊電圧値のばらつきは、固化アルコール水溶液単体に比べて小さくなった。
- 5) アルコール濃度によっては、最小値の向上やばらつき抑制の効果が小さい場合があると考えられる。

これらの結果から、綿布との複合系にすることは有効な方法だと考えられる。ただし、綿布複合系にしたことで平均破壊電圧値が低下したものや、得られる効果が小さい濃度があることから、綿布複合系に適したアルコールの種類や濃度を再度検討する必要があると考えられる。

参考文献

- (1) 浦畑俊博：「繊維の乾燥機構」，繊維工学, Vol.20, No.1, pp.54-64, 1967
- (2) K. N. Mathes：「Electrical properties of cryogenic liquids and of ice at cryogenic temperature」，1965 Annual Report Conference on Electrical Insulation, pp.20-23, 1965
- (3) 和田八三久・小田実：「繊維の含水率による高周波誘電率の変化について」，高分子化学, Vol.9, No.91, pp.416-420

第 7 章 77K における積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性

7.1 はじめに

第 6 章で述べたように、絶縁破壊が進展しやすい系間は綿布複合系における弱点と言える。この弱点は、複数枚の綿布を重ね合わせることで解決できると考えられる。また、綿布－固化アルコール水溶液複合系を実機の電気絶縁部位に適用する場合、何層も重ね合わせた状態での使用が想定される。これらのことから、複数枚を重ね合わせた綿布複合系の交流絶縁破壊特性について検討する必要がある。そこで本章では、綿布 2 枚を重ね合わせた積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性について検討した。

7.2 実験試料、手順および装置

7.2.1 実験試料

実験に使用した綿布は第 6 章で使用したものと同一である。10 mm 四方に切り出したものを蒸留水またはモル分率 0.056 の 1,3-プロパンジオール（13PD）水溶液中に浸漬させる。このとき、ガラス棒で綿布に圧力をかけて内部の空気を除去し、綿布全体に蒸留水または 13PD 水溶液を含浸させた。綿布を重ね合わせる角度は、1 層目と 2 層目の縦糸の角度により決定し、蒸留水を含浸させたものは 0、45、90° の 3 種類の角度で綿布を重ね合わせている。13PD 水溶液を含浸させたものは 45° の角度で綿布を重ね合わせている。本章では、重ね合わせ後、上側になり球電極と接する側を 1 層目、下側になり平板電極と接する側を 2 層目と呼ぶ。

7.2.2 実験手順及び実験装置

含浸させた綿布 2 枚を重ね合わせて球－平板電極間に挿入し、その周囲に蒸留水または 13PD 水溶液を 1 mL 注入した。電極間距離は室温下で 0.64 mm に設定した。蒸留水を含浸させた綿布は冷凍庫で、13PD 水溶液を含浸させた綿布は液体窒素蒸気で固化させ、その後冷却装置を用いて液体窒素蒸気で 77 K まで冷却した。このとき使用した球－平板電極系、冷凍庫と冷却装置は第 5 章のものと同一である。冷却完了後、液体窒素に浸漬した状態で、図 7.1 に示すような実験回路を電極系に接続し、第 6 章と同じ交流ランプ電圧（周波数 60 Hz、電圧上昇率 200Vrms/s）を絶縁破壊が起きるまで印加する。印加開始から絶縁破壊に至るまでの、高電圧プローブ（パルス電子技術 EP-100K）で測定

した電圧変化の模式図を図 7.2 に示す。電圧波形が急激に低下したときに絶縁破壊が起きたとし、低下直前の電圧を交流絶縁破壊電圧とする。この破壊電圧値を電極間距離で除することで交流絶縁破壊の強さを導出した。

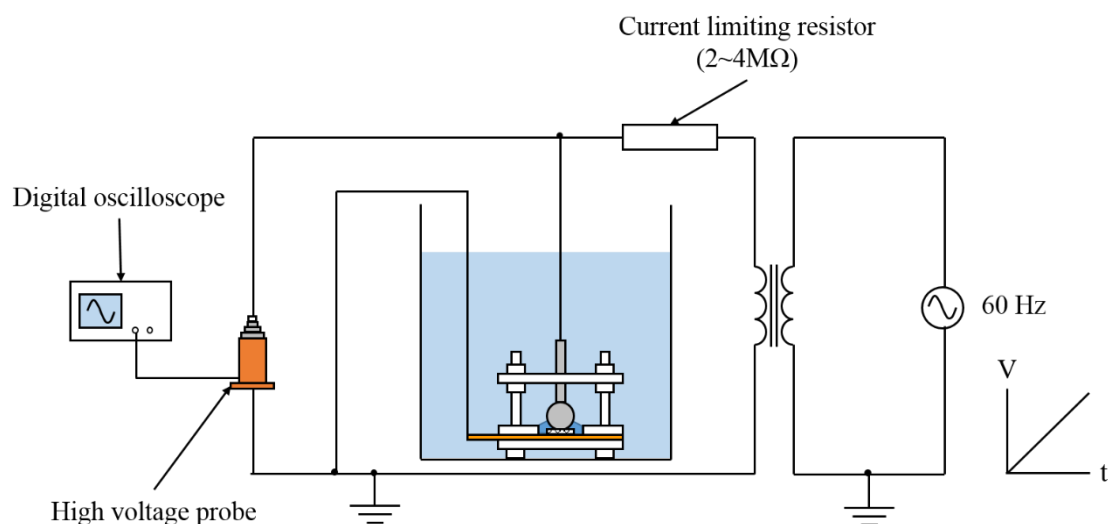


図 7.1 実験系の概略図

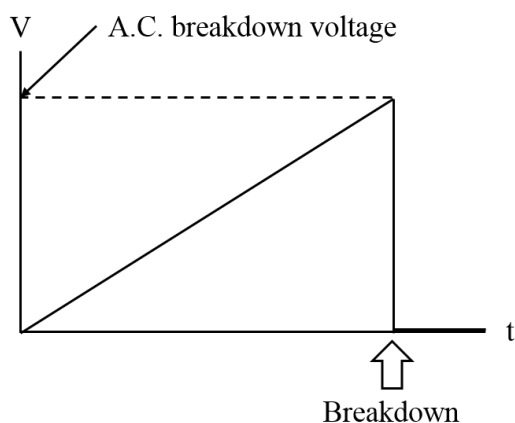


図 7.2 高電圧プローブの電圧変化の模式図

7.3 77K における積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性

7.3.1 積層綿布－氷複合系の交流絶縁破壊特性

図 7.3 に積層綿布－氷複合系の交流絶縁破壊の強さを示す。比較のために GFRP 積層板（試料厚さ 0.5 mm、45° 方向材）の結果⁽¹⁾も示す。マークは平均値を、エラーバーは

最大値・最小値を、括弧内の数字は試料個数を示す。最大値は重ね合わせ角度 45° において最大になる結果が得られた。 90° では、最大値は 0、 45° よりも大きく低下した。平均値や最小値は、重ね合わせ角度が増すにつれて低下した。GFRP と比較すると、いずれの角度においても積層綿布－氷複合系の最小値は、GFRP のそれを上回った。

今回実験に使用した綿布の縦糸と横糸は、5.2.1 項で述べたように糸の太さが異なり、縦糸は横糸よりも細い。また縦糸は 2 本 1 組で織られている。 0° では縦糸同士が、 90° では縦糸に横糸が重なる構造であることから、異なる糸が重なる場合は同じ糸同士が重なる場合よりも隙間が生じやすく、絶縁破壊が進展しやすい可能性が考えられる。 45° において、平均値や最小値が低下する一方、最大値が向上したのは、斜めに走る糸の存在が要因の一つと思われる。

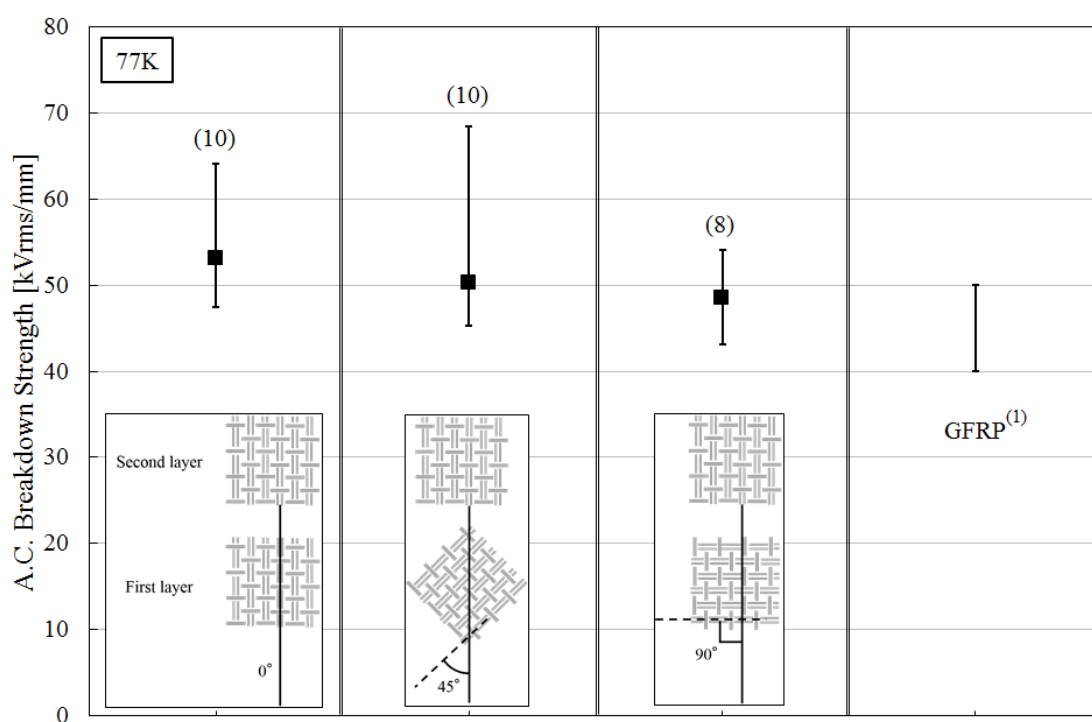


図 7.3 積層綿布－氷複合系および GFRP⁽¹⁾の交流絶縁破壊の強さ

7.3.2 積層綿布－固化 1,3-プロパンジオール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性

図 7.4 に重ね合わせ角度 45° の積層綿布－固化 13PD 水溶液複合系の交流絶縁破壊の強さを示す。比較のために同様に重ね合わせ角度 45° の積層綿布－氷複合系と、竹－氷複合系⁽²⁾、GFRP⁽¹⁾の結果も示す。マークは平均値を、エラーバーは最大値および最小値を、カッコ内の数字は試料個数を示す。竹－氷複合系の Pulp (10 mm)は長さの 10 mm の竹パルプの、Radial direction は竹の繊維に対して電界方向が垂直の場合の結果を示している。図 7.4 に示すように、綿布を積層した場合でも 13PD 混合による交流絶縁破壊

特性の向上効果が認められた。また、積層綿布－固化 13PD 水溶液複合系の交流絶縁破壊の強さは、竹－氷複合系や GFRP のそれを超えることがわかった。

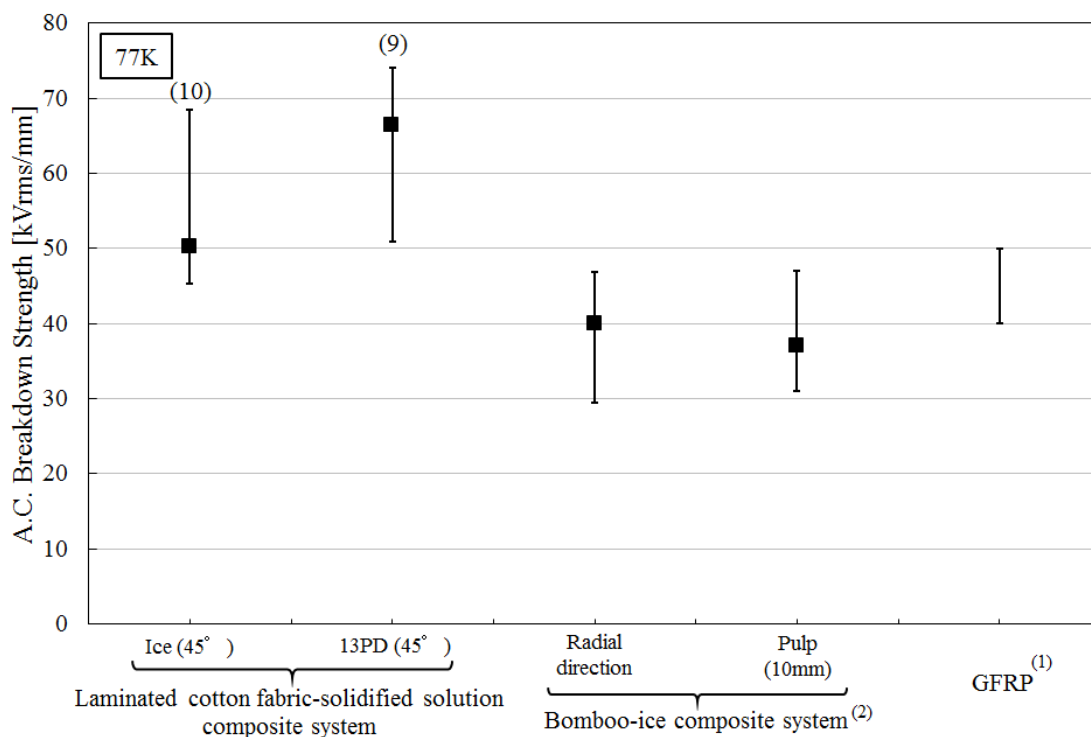
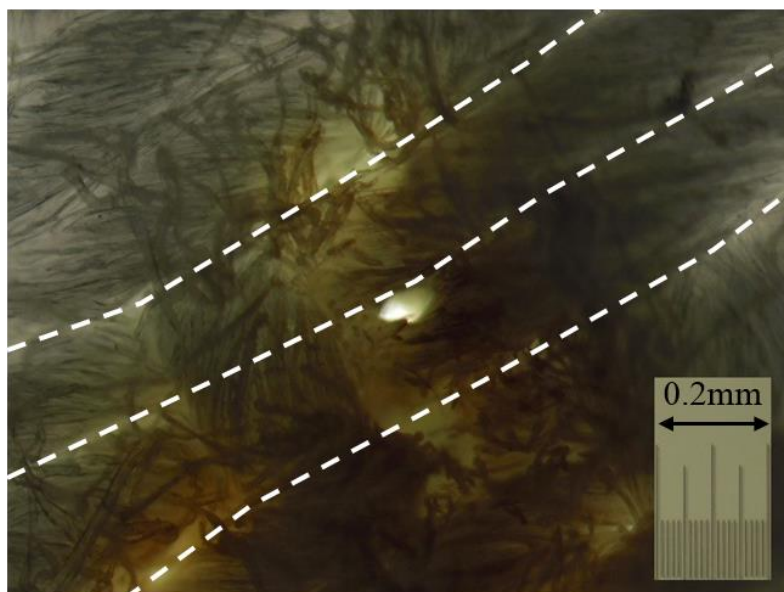


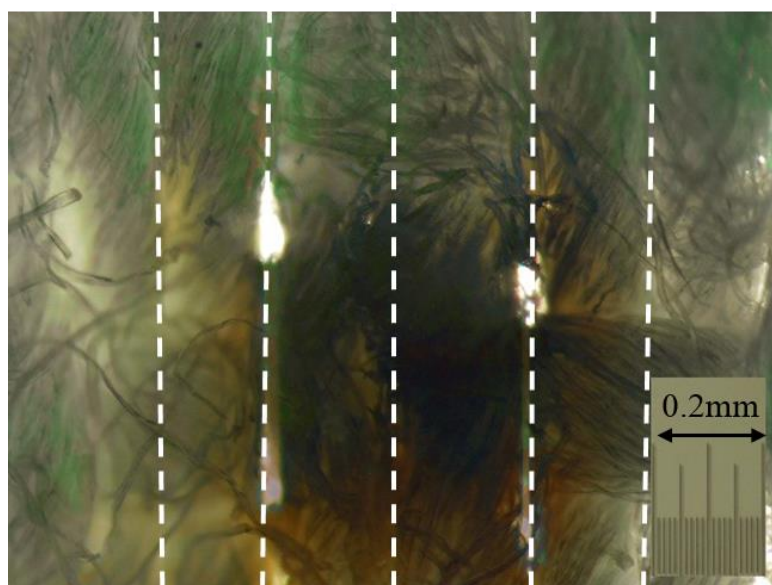
図 7.4 積層綿布－固化 1,3-プロパンジオール水溶液複合系および竹－氷複合系⁽²⁾、GFRP⁽¹⁾の交流絶縁破壊の強さ

7.4 絶縁破壊痕

図 7.5 に積層綿布－固化 13PD 水溶液複合系の絶縁破壊後の綿布の顕微鏡写真を示す。図 7.5 に示すように、1 層目と 2 層目ともに、図中の白破線の円内に絶縁破壊痕や綿布の変色が認められた。また絶縁破壊痕はいずれも糸間に生じていることがわかった。これは 6.5 節で述べたように、絶縁破壊は繊維密度の低い糸間を通して進展するためと考えられる。



(a) 1層目



(b) 2層目

図 7.5 積層綿布－固化 1,3-プロパンジオール水溶液複合系の絶縁破壊痕の顕微鏡写真
(交流絶縁破壊電圧：41 kVrms)

7.5 まとめ

本章では、積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性について検討した。以下に得られた結果の要約を記す。

- 1) 積層綿布－氷複合系の最小値や平均値は、綿布の重ね合わせ角度によって変化するが、いずれの角度においても最小値は GFRP の最小値を上回っていた。
- 2) 積層綿布複合系においても、アルコール混合による交流絶縁破壊特性の向上効果が認められた。
- 3) 積層綿布－固化 1,3-プロパンジオール水溶液複合系の交流絶縁破壊の強さは、竹－氷複合系や GFRP よりも高かった。

これらの結果から、積層にした綿布と固化 1,3-プロパンジオール水溶液の複合系は、GFRP の代替材料として有望であると考えられる。今回使用した綿布は、縦糸と横糸は異なる径・本数で織られており、異なる糸が重なった場合は、同じ糸が重なる場合よりも交流絶縁破壊の強さが低下した。実機では様々な角度で重なると考えられることから、角度による性能低下を防ぐために全て同じ糸で織られたものを使用することが要求されると思われる。

参考文献

- (1) 園田克己・兼田吉治・金相賢・吉野勝美：「ガラス繊維強化プラスチックの極低温における電気絶縁特性に及ぼす機械的応力の効果」，電気学会論文誌 A, Vol.108, No.3, pp.97-102, 1988
- (2) Y. Shiji, Y. Muramoto and N. Shimizu：「AC Breakdown Properties of Bamboo Pulp-ice Composite System at Cryogenic Temperature」，IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation, Vol.14, No.2, pp.296-301, 2007

第8章 総括

8.1 本研究のまとめ

現在、核融合炉の超電導マグネットや超電導変圧器など、極低温機器の絶縁スペーサとして広く使われている GFRP（ガラス繊維強化プラスチック）は、処理が困難で、廃棄時に環境に与える負荷が大きい。そこで本研究では、GFRP に代わる低環境負荷の極低温電気絶縁材料として、固化アルコール水溶液と天然繊維の組み合わせを試みた。そして 77K における固化アルコール水溶液及び綿布－固化アルコール水溶液複合系、さらには積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性について実験・検討し、以下の知見を得た。

(1) 固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性とアルコール濃度による内部構造の違い（第4章）

エタノール、エチレングリコール、1-プロパノール、2-プロパノール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリンの各種固化水溶液の交流絶縁破壊電圧の濃度依存性について実験・検討したところ、全ての水溶液において、濃度依存性が認められた。エタノールを除いて、低濃度では氷単体と同じ交流絶縁破壊電圧だったのが、あるところから濃度増加にしたがって向上し、あるところを境に低下に転じて、その後はアルコール単体の結果に近似していった。水溶液の固化状態を観察すると濃度によって変化していたことから、水溶液の固化状態、つまり内部構造の変化によって交流絶縁破壊電圧は変化すると考えられる。固化アルコール水溶液は、氷結晶とガラス転移したアルコール水溶物の複合体であると考えられる。その複合体の内部構造は、便宜的に4つに分割した濃度領域ごとに、氷結晶が大半を占める領域（領域Ⅰ）、ガラス転移したアルコール水溶物が占める割合が増加する領域（領域Ⅱ）、氷結晶が微細化していく領域（領域Ⅲ）、ガラス転移したアルコール水溶物が大半を占める領域（領域Ⅳ）と変化すると考えられる。領域Ⅰでは氷結晶が大半を占めるため氷単体と、領域Ⅳではガラス転移したアルコール水溶物が大半を占めるためアルコール単体と同じ交流絶縁破壊電圧が得られたと思われる。領域ⅡやⅢでは、最適な複合体構造が現れたことで、氷単体よりも高い交流絶縁破壊電圧が得られたと思われる。そして、濃度増加に伴ってガラス転移したアルコール水溶物の体積増加と氷結晶の微細化が調和した、領域ⅡとⅢの境界に該当する濃度において、交流絶縁破壊電圧のピーク値が得られたと思われる。このことから、高い交流絶縁破壊特性を得るためには濃度を領域Ⅱと領域Ⅲの境目付近に調整する必要があると考えられる。ただし、領域ⅡやⅢでは氷単体の2~3倍となる非常に大きい交流絶縁破壊電圧のばらつきが観測されている。領域ⅡやⅢでは針状や樹枝状の複雑な形状をした氷結晶が認められており、これらが原因で内部構造が複雑化し、試料間で

異なる状態になったことが原因と考えている。

(2) 固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性と固化・冷却方法による内部構造の違い (第4章)

アルコール水溶液の固化状態は濃度だけでなく、冷却速度や冷却時間によっても変化する。そこで、固化・冷却方法の違いによる交流絶縁破壊特性の違いについて実験・検討した。また、その固化状態の違いを観察した。液体窒素蒸気によって固化させた場合、冷凍庫で固化させたものと比べて、交流絶縁破壊電圧の平均値が上下する結果が得られた。固化状態を観察すると、液体窒素蒸気で固化させたアルコール水溶液は、冷凍庫で固化させたものよりも白濁度合いが強かった。これは急速冷却により、氷結晶が微細化したことが原因と考えられる。冷却速度が速く、冷却時間が短いと、氷結晶は微細化するため、冷凍庫による固化では領域Ⅰ、Ⅱだったものが、液体窒素蒸気による固化では領域ⅡやⅢへ移行すると考えられる。その結果、領域Ⅰから領域Ⅱへ移行した場合では交流絶縁破壊電圧が上昇し、領域ⅡからⅢへの場合では低下すると思われる。このように、高い交流絶縁破壊特性を得るためには濃度調整だけではなく、冷却速度や冷却時間も考慮する必要があると考えられる。

(3) 固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性とアルコール水溶液の水溶構造モデル (第4章)

各種固化アルコール水溶液に対して、交流絶縁破壊実験を実施した結果、エタノールのみ氷単体を下回る交流絶縁破壊電圧が得られた。また、構造異性体が存在するプロパノールやプロパンジオールでは、OH基の結合位置が異なるだけで異なる結果が得られた。ガラス転移したアルコール水溶液は非晶質のまま固化していると考えられ、その内部構造にはアルコール水溶液の水溶構造が残っているものと思われる。この水溶構造は分子の構造によって変化すると思われ、その違いが、エタノールのみ交流絶縁破壊電圧が低下する結果や、構造異性体同士で比較すると異なる結果が得られた原因の可能性が考えられる。そのため、先述した高い交流絶縁破壊特性を得るための濃度調整、冷却速度や冷却時間の制御の仕方は、一律なものではなく、それぞれのアルコールに適したものとあると考えられる。

(4) 綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性 (第6章)

氷よりも優れた電気絶縁性能を有することがわかったが、交流絶縁破壊電圧のばらつきが大きいなど、氷と同様に固化アルコール水溶液自体を固体絶縁材料として利用することは困難であり、天然繊維との組み合わせが必要と考えられる。これまで本研究室では天然繊維として竹やケナフを使用してきたが、これらには電界異方性が認められ、それを除去するためにパルプ化などの加工が必要である^(1,2)。そこで織物として既に天然

繊維を加工したものである綿布を使用し、綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性について、実験・検討した。氷と固化 1,3-プロパンジオール水溶液では、綿布複合系としたことで平均値は向上したが、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、グリセリンの各種固化水溶液では低下した。氷、固化アルコール水溶液ともに綿布複合系にすることで最小値は向上したが、その一方で最大値が低下する結果が得られた。そして、綿布と組み合わせることで、交流絶縁破壊電圧のばらつきを、固化アルコール水溶液単体よりも抑制することができた。これらの結果から、綿布との複合系にすることは有効な方法だと考えられる。ただし、綿布複合系にしたことで平均値が低下したものや、濃度によってはばらつき抑制の効果が小さいものもあることから、綿布複合系に適した濃度やアルコールの種類を改めて選定する必要があると考えられる。絶縁破壊痕が生じていたのは繊維密度の低い糸間であったことから、糸間は綿布複合系における弱点と考えられる。

(5) 積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性（第 7 章）

絶縁破壊が進展しやすい糸間は綿布複合系における弱点と言える。複数枚の綿布を重ね合わせることで、この弱点の解消を図り、積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性について検討した。積層綿布－氷複合系において、交流絶縁破壊の強さの最小値や平均値は、綿布の重ね合わせ角度によって変化したが、いずれの角度においても最小値は GFRP の最小値を上回る結果が得られた。また、積層綿布複合系においても、単体時や綿布 1 枚との複合系と同様に、アルコール混合による交流絶縁破壊特性の向上効果が認められた。積層綿布－固化 1,3-プロパンジオール水溶液複合系の交流絶縁破壊の強さは、竹－氷複合系や GFRP よりも高かったことから、この複合系は GFRP の代替材料として有望であると考えられる。

8.2 天然繊維複合系の実現性と技術的課題

図 8.1 に、重ね合わせ角度 45° の積層綿布と氷または固化 1,3-プロパンジオール水溶液の複合系と、竹－氷複合系⁽³⁾、GFRP⁽⁴⁾の交流絶縁破壊の強さの比較図を示す。竹パルプ－氷複合系（厚さ 1 mm）の交流絶縁破壊の強さは $31\sim 47\text{ kVrms/mm}^{(3)}$ 、GFRP（厚さ 0.5 mm、 45° 方向材）の交流絶縁破壊の強さは $40\sim 50\text{ kVrms/mm}^{(4)}$ と報告されている。本研究で測定した積層綿布－固化 1,3-プロパンジオール水溶液複合系は、図 8.1 に示すように、GFRP よりも高い交流絶縁破壊の強さを有していることがわかる。また、竹パルプ－氷複合系の交流絶縁破壊の強さが、GFRP に匹敵するものであることから、綿布複合系を含めた天然繊維複合系は GFRP に代わる極低温電気絶縁材料として期待できる。

GFRP では、ガラス繊維とプラスチックの分離作業が困難であるため、廃棄コストがかさむ。それに対して天然繊維複合系では、常温にすれば固化水溶液が融解するため、天然繊維と水溶液の分離作業が非常に容易で、廃棄コストの低減が期待できる。そして、綿布のような織物を使用した場合、ブロック状である竹やケナフ、融解時はバラバラである竹パルプやケナフパルプとは違い、シート状であるため、導体への巻付けや絶縁層の厚さの調整など、製品組立の容易化が期待できる。

天然繊維複合系の実用化へ向けた技術的課題として次のことが挙げられる。本研究では微小試料のみの交流絶縁破壊特性しか測定していない。実機のような絶縁系のスケールが非常に大きい場合、系全体の水溶液の冷却速度が一樣ではなく、微小試料とは異なる固化状態が生ずると考えられる。微小試料では観測されなかった事象が顕在化する可能性が考えられ、そのような場合の絶縁破壊特性の把握が求められる。また、天然繊維複合系には、部分放電特性やインパルス絶縁破壊特性などの他の電気絶縁特性、引張強度や曲げ強度などの機械的特性には、まだ不明な点が多い。そして、今回用いた7種類のアルコールと綿布以上に高い絶縁性能を発揮する組み合わせが存在する可能性があるため、他のアルコールや天然繊維を用いた場合の性能評価も必要であると考えられる。材料の選定条件として、アルコールには絶縁系と接するシール部材などを劣化させないことが、天然繊維には吸水性が良くて湿潤時に機械的強度が低下せず、織物であれば第7章での結果から、縦糸と横糸に同じ糸を使用していることが挙げられると思われる。多価アルコール、亜麻や苧麻（ラミー）などを用いた麻織物が、これらの条件を満たすことができると考えられる。

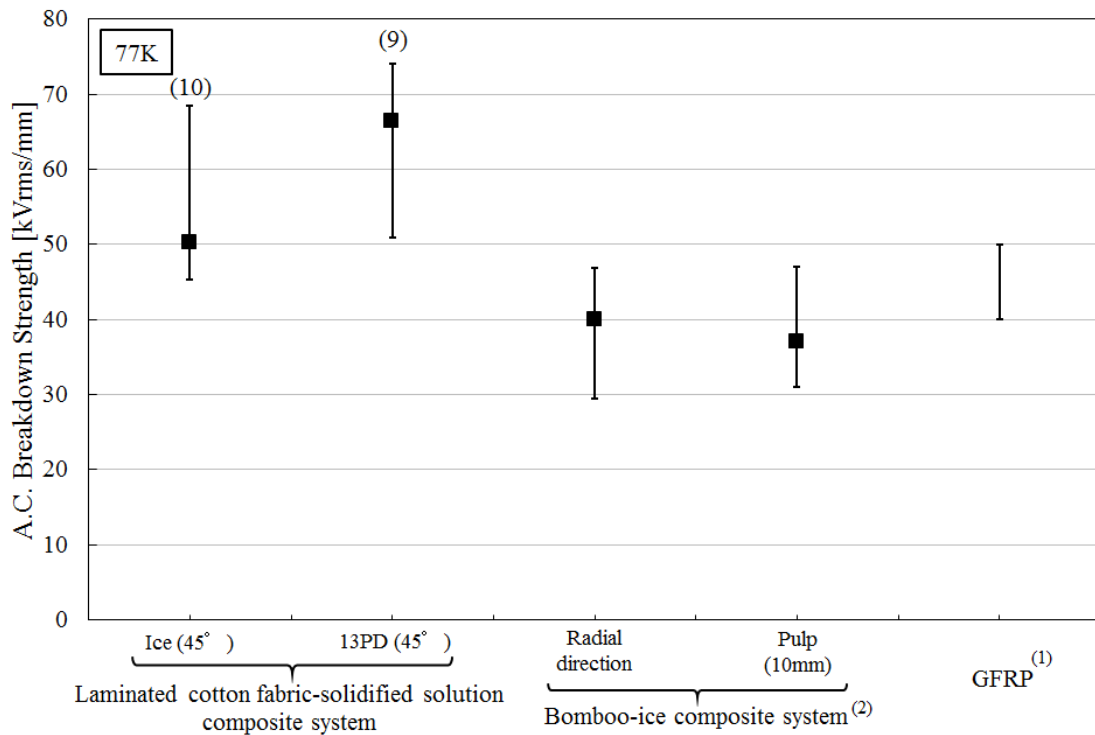


図 8.1 積層綿布－固化アルコール水溶液複合系、竹－氷複合系⁽³⁾と GFRP⁽⁴⁾の交流絶縁破壊の強さ

8.3 本研究の工学的意義

本研究では、固化アルコール水溶液単体の交流絶縁破壊特性について実験し、交流絶縁破壊電圧と固化アルコール水溶液の内部構造との関係について検討した。そしてその結果をもとに、綿布－固化アルコール水溶液複合系および積層綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性について実験・検討した。天然繊維－固化水溶液複合系の組み合わせとして、天然繊維には亜麻や苧麻（ラミー）などを用いた麻織物が、水溶液にはジプロピレングリコールなどの多価アルコールの水溶液を候補としてあげることができ、FRPと同様にその組み合わせは豊富である。それらを用いた低環境負荷の極低温電気絶縁材料の電気絶縁性能について実験・検討する際に、本研究の成果が参考になると考えられる。

参考文献

- (1) 村本裕二・岸本雄・清水教之：「極低温領域におけるケナフ繊維－氷複合系の交流絶縁破壊特性」，低温工学, Vol.43, No.4, pp.138-142, 2008
- (2) 志治雄平・村本裕二・清水教之：「極低温領域における竹パルプ－氷複合系の交流絶縁破壊特性」，電子情報通信学会技術研究報告 OME,有機エレクトロニクス, Vol.105, No.576, pp.11-14, 2006
- (3) Y. Shiji, Y. Muramoto and N. Shimizu：「AC Breakdown Properties of Bamboo Pulp-ice Composite System at Cryogenic Temperature」，IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation, Vol.14, No.2, pp.296-301, 2007
- (4) 園田克己・兼田吉治・金相賢・吉野勝美：「ガラス繊維強化プラスチックの極低温における電気絶縁特性に及ぼす機械的応力の効果」，電気学会論文誌 A, Vol.108, No.3, pp.97-102, 1988

付録 アルコール水溶液の過冷却解消実験

9.1 はじめに

3.3.2 項に示したように、過冷却状態解消後のアルコール水溶液の温度変化が急激であったことから、このとき急速な凍結が起きていると考えられる。この急速な凍結はボイドやクラックを発生される要因となる。また、冷却速度の違いが固化アルコール水溶液の内部構造を変化させた可能性があるのと同じように、急速な凍結をもたらす過冷却現象も内部構造に影響を及ぼす可能性が考えられる。本章では、振動負荷または試料体積増加による過冷却現象の解消を試みた。また、試料体積を増加させたの試料の交流絶縁破壊特性の測定を行った。

9.2 過冷却状態の解消方法

過冷却状態を解消するには、氷核の生成を促進させることが重要である。その方法としては、不均質氷核生成を起こしやすくするための不純物を混合することや、衝撃を与えること、超音波振動を与えること⁽¹⁾、試料の体積を増加させること⁽²⁾などが考えられる。そこで、振動付加と試料の体積増加による過冷却解消を試みた。

9.3 振動付加による過冷却解消実験

9.3.1 実験方法及び実験装置

振動は振動モーター（東京パーツ工業 FM34F）で発生させた。振動モーターの外観を図 9.1 に、性能を表 9.1 に示す。実験には、蒸留水または 2-プロパノール水溶液 1 mL を用いた。2-プロパノール水溶液の濃度は、2-プロパノールモル分率 3.0×10^{-4} 、0.0092、0.022、0.032 である。図 9.2 に実験系の概略図を示す。使用した冷凍庫やデジタルマルチメーター、球-平板電極系は 3.3 節と同一であり、電極間距離は室温下で 0.29 mm に設定した。振動モーターを図 9.2 のように試料の真下に取り付けた。振動モーターは直流安定化電源で駆動させ、電圧は 3.0 V に設定した。T 型熱電対を電極間に挿入し、振動付加時と無付加時の試料の温度変化を測定した。



図 9.1 振動モーターの外観

表 9.1 振動モーターの性能

電圧 [V]		標準回転数 [rpm]	振動量 [m/s^2]
使用範囲	標準電圧		
2.5～3.5	3.0	13000	17.6

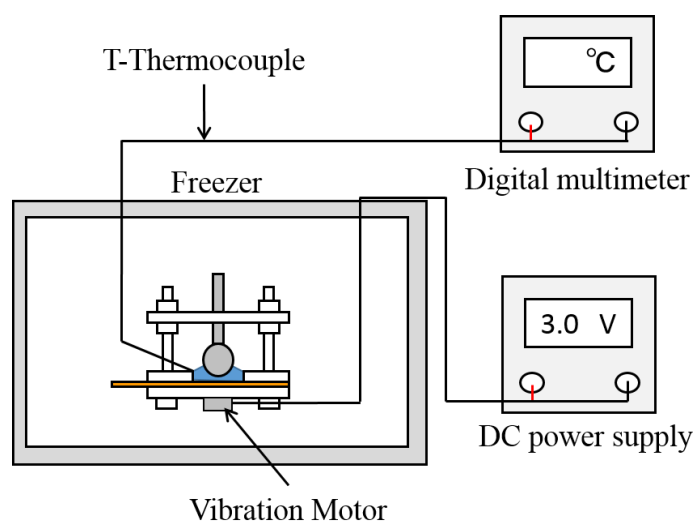


図 9.2 振動付加による過冷却解消の実験系の概略図

9.3.2 振動付加時の蒸留水の温度変化及び考察

図 9.3 に蒸留水の冷却中の温度変化を示す。黒線は振動無付加時の、赤線は振動付加時の試料の温度変化を、実線と点線はそれぞれ 1 回目と 2 回目の実験結果を示している。表 9.2 に各試料の過冷却解消温度と平均冷却速度の一覧を示す。図 9.3 に示すように蒸留水において、振動付加による過冷却解消の効果は見られなかった。振動付加時の平均冷却速度が、無付加時よりも緩やかになったのは、振動モーターの熱が蒸留水に伝わったためだと考えられる。

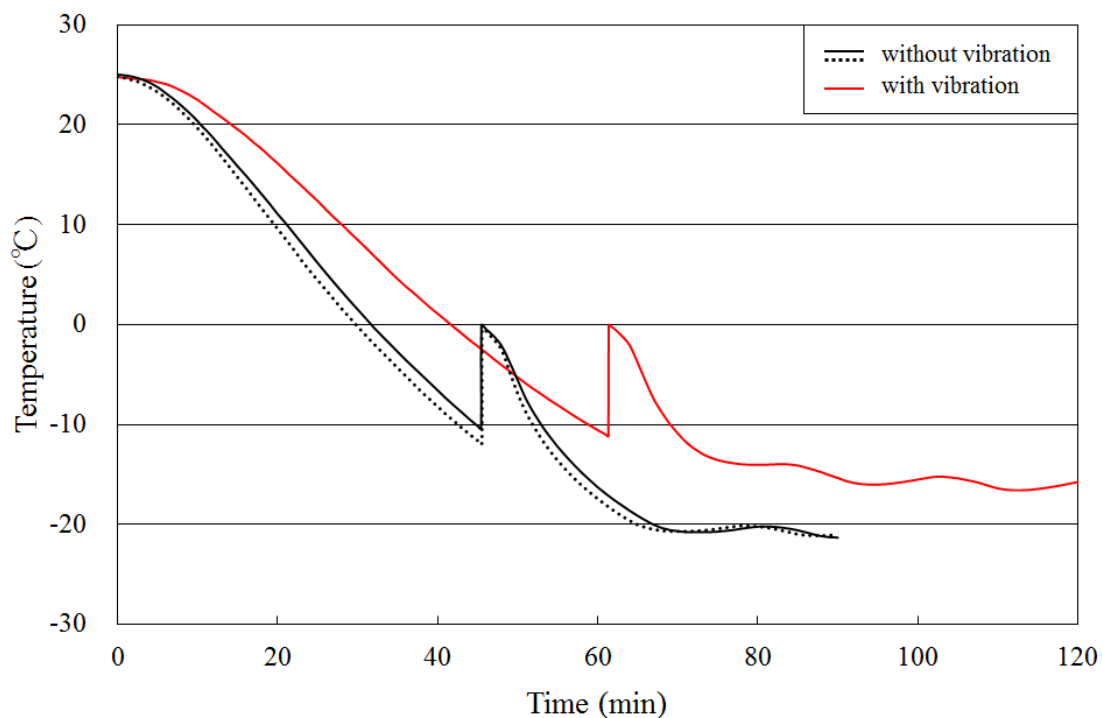


図 9.3 蒸留水の冷却中の温度変化

表 9.2 蒸留水の過冷却解消温度と平均冷却速度

振動付加	無付加		付加
測定回	1 回目(実線)	2 回目(点線)	—
過冷却解消温度 (°C)	−10.4	−11.9	−11.2
平均冷却速度 (°C/min)	−0.87	−0.89	−0.66

9.3.3 振動付加時の 2-プロパノール水溶液の温度変化及び考察

図 9.4～図 9.7 に 2-プロパノール水溶液の冷却中の温度変化を示す。表 9.3 に各試料における過冷却解消温度と平均冷却速度の一覧を示す。モル分率 3.0×10^{-4} 、0.032 では振動を与えても過冷却解消温度に変化はみられなかった。一方、モル分率 0.0092 で 40% 程度、0.022 の 2 回目で 20% 程度の過冷却解消温度が上昇した。

モル分率 3.0×10^{-4} 、0.0092、0.022、0.032 における 2-プロパノール分子と水分子の比率は、それぞれ 1 : 3333、1 : 108、1 : 44、1 : 30 である。過冷却解消温度が上昇したモル分率 0.0092 では、エタノール分子と水分子の比率が 1 : 200 のエタノール水溶液のように、複数個の 2-プロパノール分子とそれを取り囲む水和シェルが生じている可能性が考えられる。一方、モル分率 3.0×10^{-4} では、2-プロパノール分子 1 個と多数の水分子の水和クラスター、モル分率 0.032 では 2-プロパノールポリマーが形成している可能性が考えられる。今回使用した振動モーターでは、2-プロパノール分子 1 個と多数の水分子からなる水和クラスターよりは、複数個の 2-プロパノール分子を取り囲む水和シェルが存在するような水溶構造のほうが、氷核の生成を促進しやすいと思われるが、より詳細に検討する必要がある。

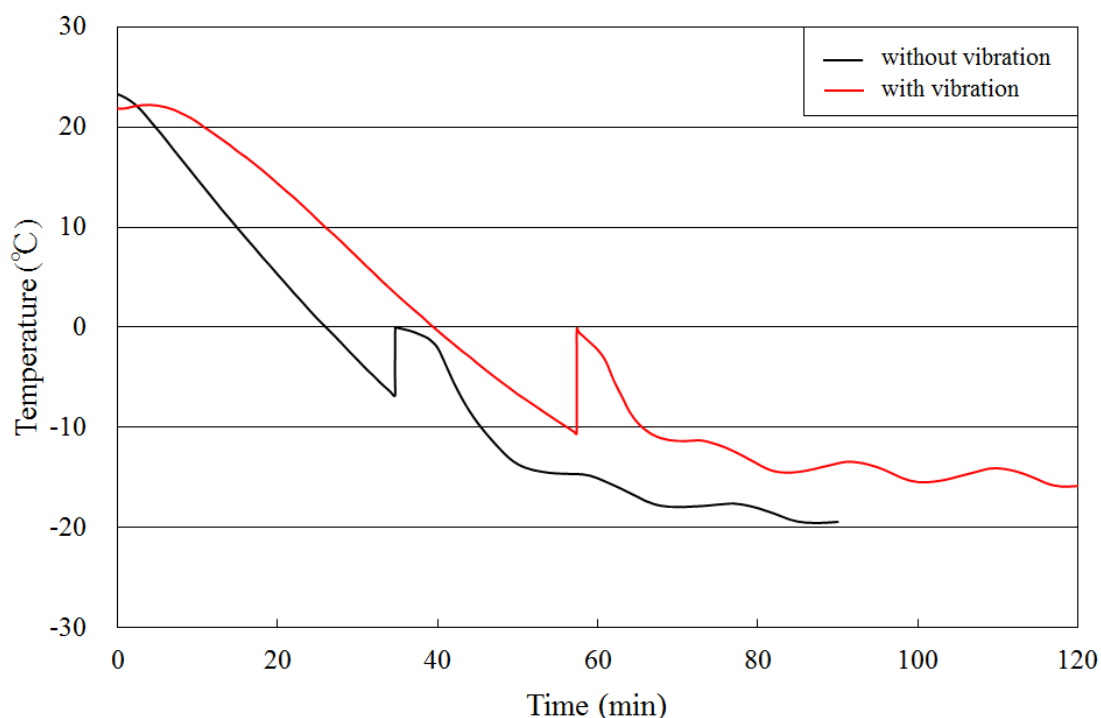


図 9.4 2-プロパノール水溶液モル分率 3.0×10^{-4} 試料の冷却中の温度変化

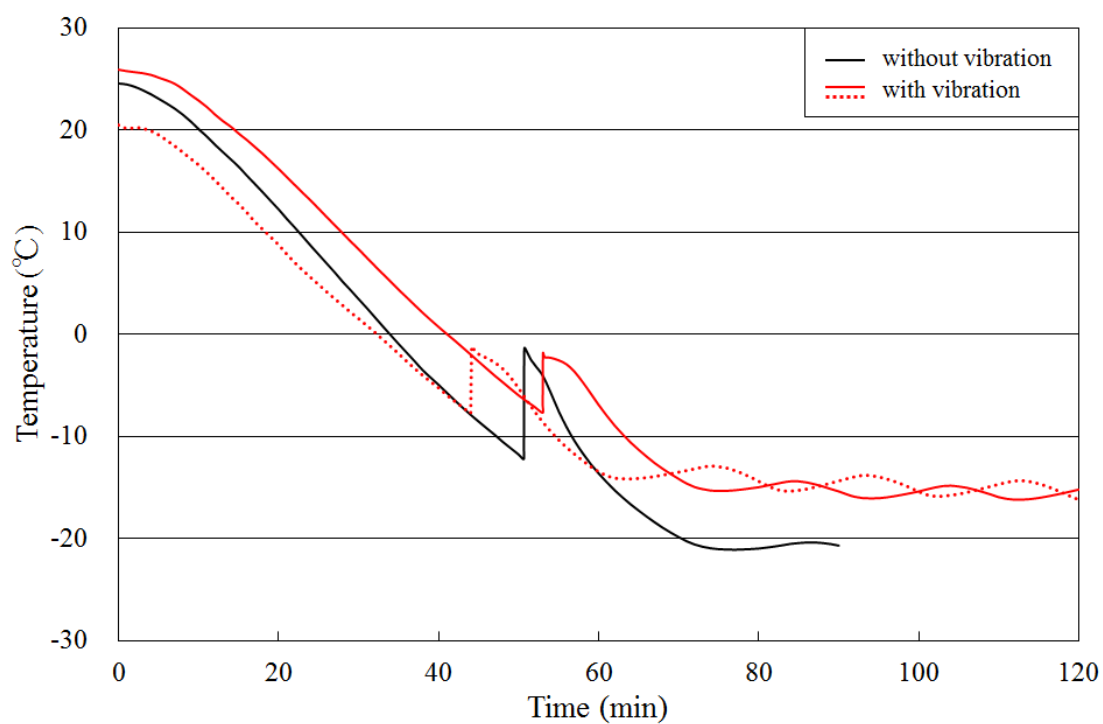


図 9.5 2-プロパノール水溶液モル分率 0.0092 試料の冷却中の温度変化

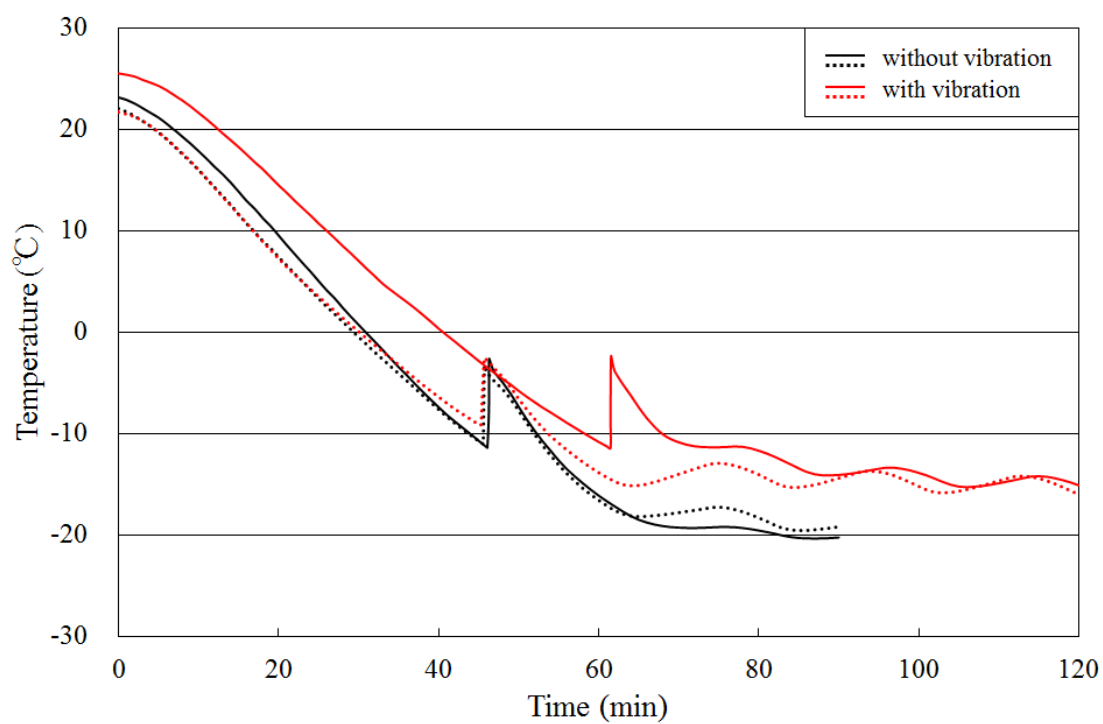


図 9.6 2-プロパノール水溶液モル分率 0.022 試料の冷却中の温度変化

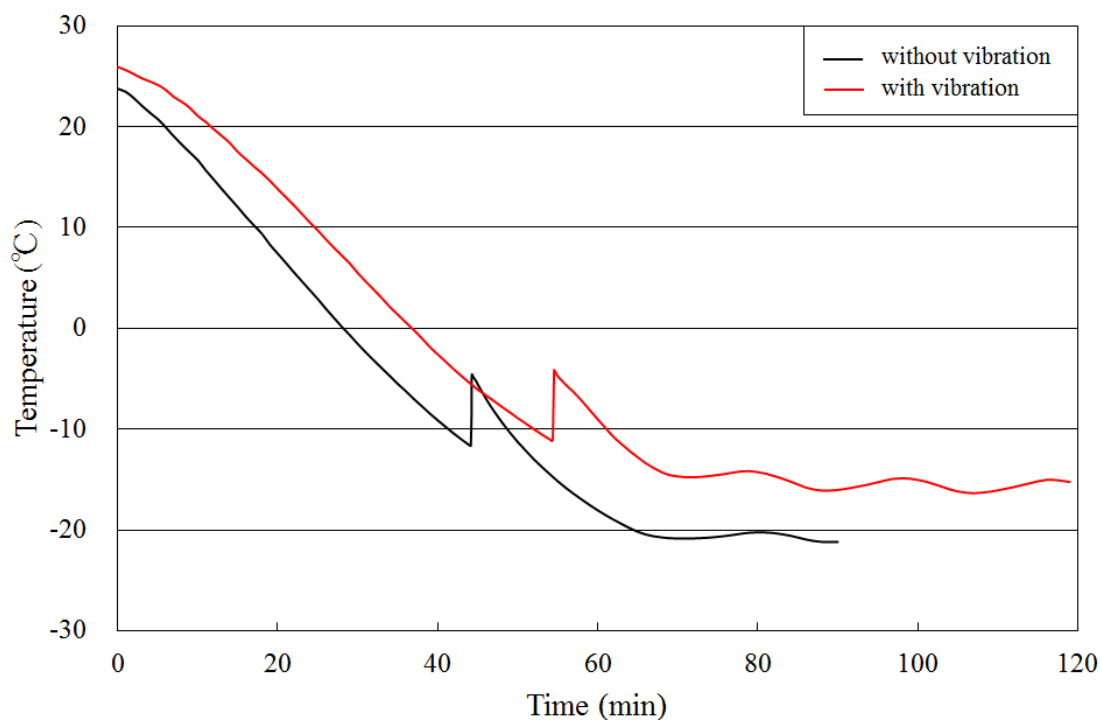


図 9.7 2-プロパノール水溶液モル分率 0.032 試料の冷却中の温度変化

表 9.3 2-プロパノール水溶液の過冷却解消温度と平均冷却速度

(a) 2-プロパノールモル分率 3.0×10^{-4} 、0.0092

モル分率	3.0×10^{-4}		0.0092		
測定回	—		1 回目 (実線)		2 回目 (点線)
振動の付加	無付加	付加	無付加	付加	付加
過冷却解消温度 (°C)	−6.8	−10.6	−12.2	−7.7	−7.7
平均冷却速度 (°C/min)	−0.90	−0.66	−0.79	−0.72	−0.69

(b) 2-プロパノールモル分率 0.022、0.032

モル分率	0.022				0.032	
測定回	1 回目 (実線)		2 回目 (点線)		—	—
振動の付加	無付加	付加	無付加	付加	無付加	付加
過冷却解消温度 (°C)	−11.4	−11.4	−11.0	−9.1	−11.7	−11.2
平均冷却速度 (°C/min)	0.80	0.64	0.75	0.72	−0.83	−0.73

9.4 試料体積増加による蒸留水の過冷却解消実験

9.4.1 実験手順及び実験装置

過冷却は体積が大きいほど進みにくくなる事が報告されている⁽⁴⁾。これは、水中の不純物の数が増え、不均質氷核生成が起こりやすいためだとされている。そこで、試料体積増加による過冷却状態の解消を試みた。

図 9.8 に試料体積増加による過冷却解消の実験系の概略図を示す。実験には体積 150 mL の蒸留水を用いた。側面に断熱材（緩衝材のエアーキャップ・厚さ 12 mm）を巻いたビーカー（底面積 24.6 cm²）の中に球-平板電極系を入れ、そこに室温の蒸留水 150 mL を注入した。電極間距離は室温下で 0.29 mm に設定している。T 型熱電対による測温箇所とそれぞれの測定箇所の距離を図 9.9 に示す。電極間とビーカーの底の高低差は 25 mm である。それぞれの測温箇所名を図 9.10 のように定義した。T 型熱電対を測温箇所に固定したのち、ビーカーの上面を断熱材で覆った。ビーカーの底面に断熱材をまいていないのは、冷却方向、つまり凍結方向を一方向にするためである。氷の凍結方向を一方向にすることで、氷結晶生成によって排出された不純物の逃げ場を作り、それを起因とするボイドを抑制するためである。断熱を施したビーカーを冷凍庫内のアクリル板の台に置き、その後、冷凍庫を稼動させて室温からの冷却を始め、温度測定を開始した。

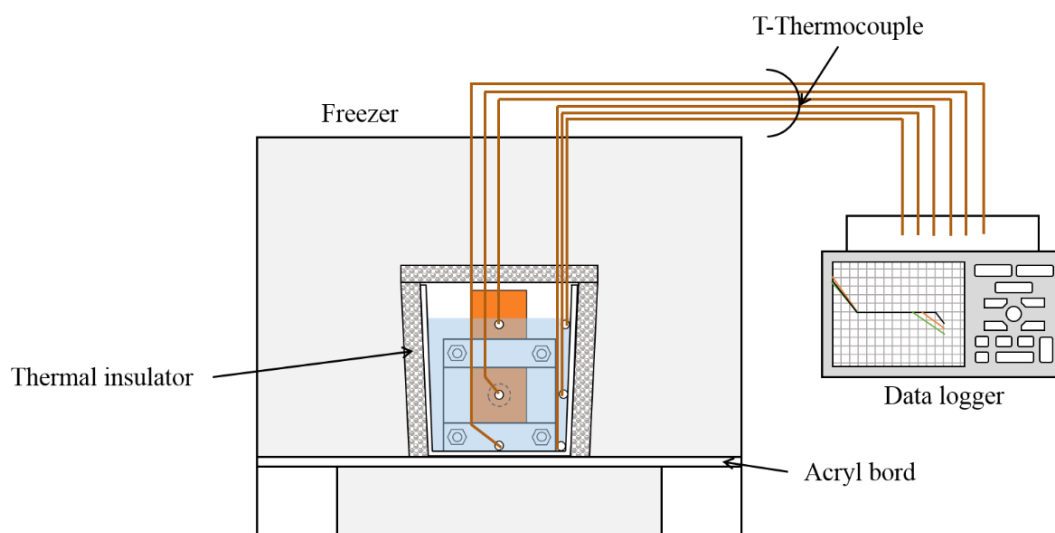


図 9.8 試料体積増加による過冷却解消の実験系の概略図

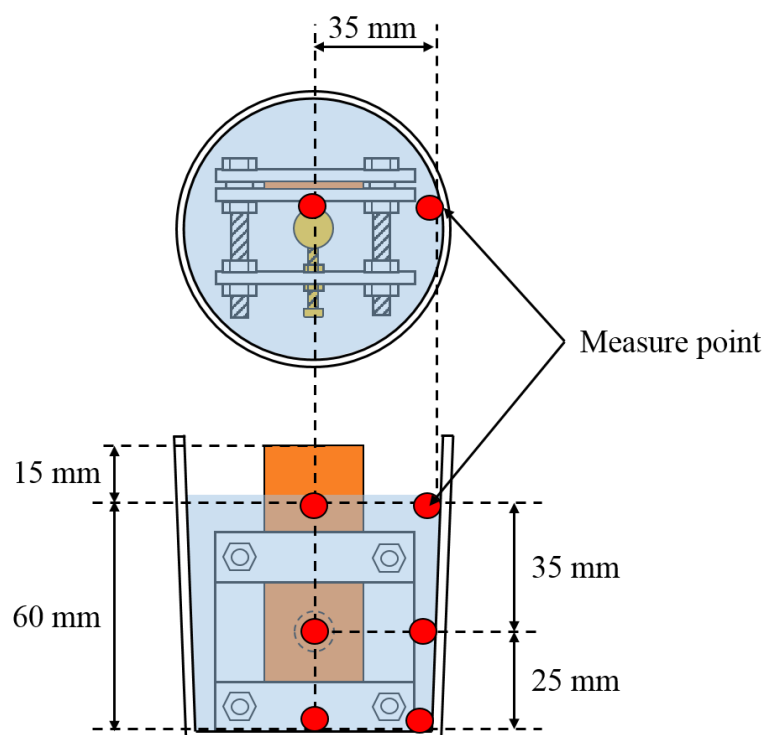


図 9.9 測温箇所と距離

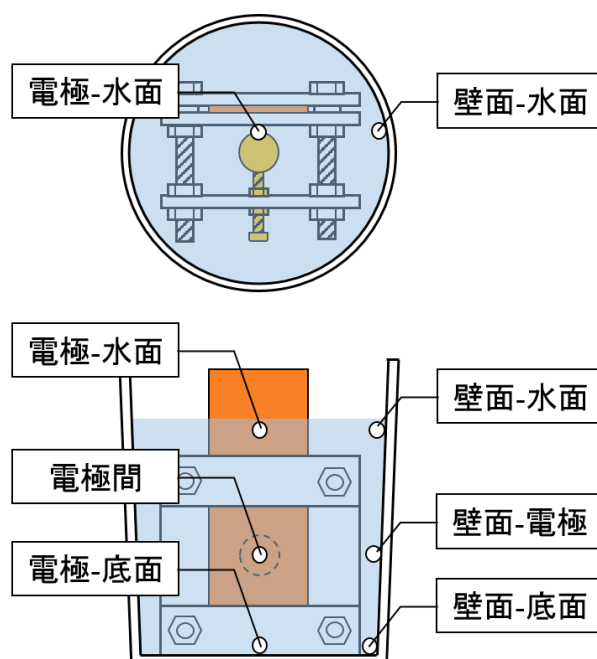


図 9.10 測温箇所名の定義図

9.4.2 試料体積増加時の蒸留水の温度変化及び考察

図 9.11 に試料体積増加時の室温試料の温度変化を示す。また、図 9.12(a)に冷却開始から 0～4 時間の、図 9.12(b)に冷却開始 3～11 時間における温度変化の拡大図を示す。図 9.11 に示すように、1 mL のときのような、顕著な過冷却状態は現れなかった。このことから、試料体積増加は過冷却解消の効果があることが示された。冷却開始から 1.3～1.8 時間の間において観測された複雑な温度変化は、密度変化による対流が原因と考えられる。水は冷却していくと 3.98℃までは密度は増加するが、その後は減少に転じる。そのため 4℃前後では複雑な対流が起きていると考えられ、図 9.12(a)に示すような複雑な温度変化が起きたと考えられる。電極-水面の温度が他と比べて 0℃を大きく下回ったのも、対流が原因の一つだと考えられる。図 9.12(b)の青矢印が指し示す冷却開始 9 時間前後に現れた 2 つのピークは、新たな氷結晶生成に伴う潜熱の放出が原因と考えられる。

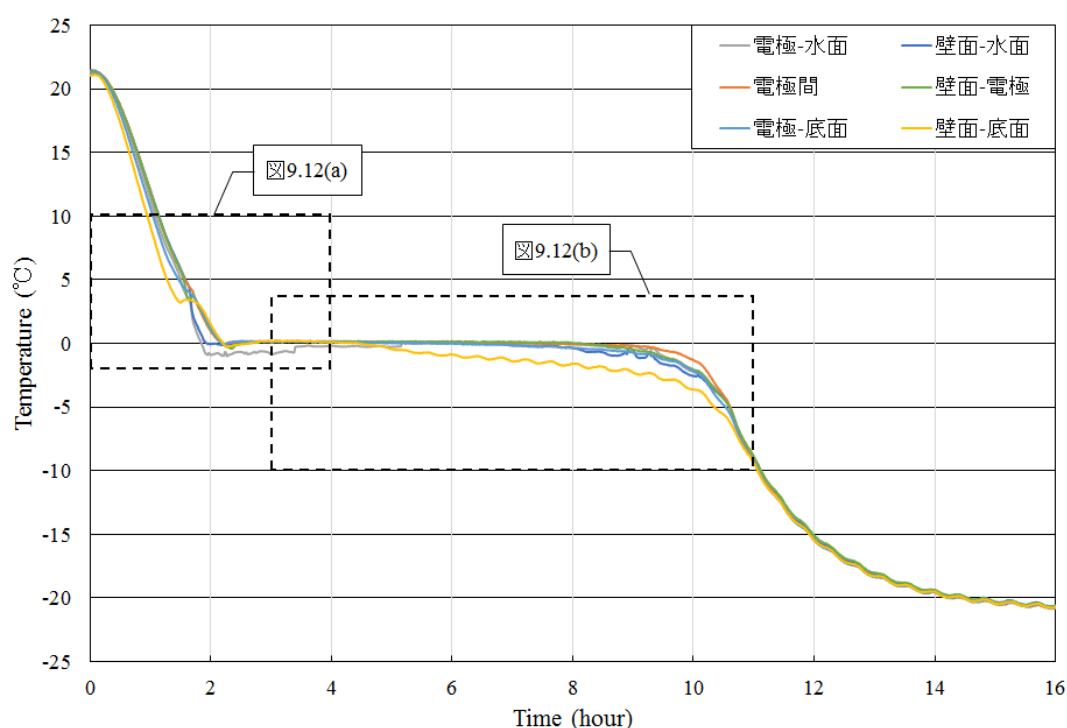
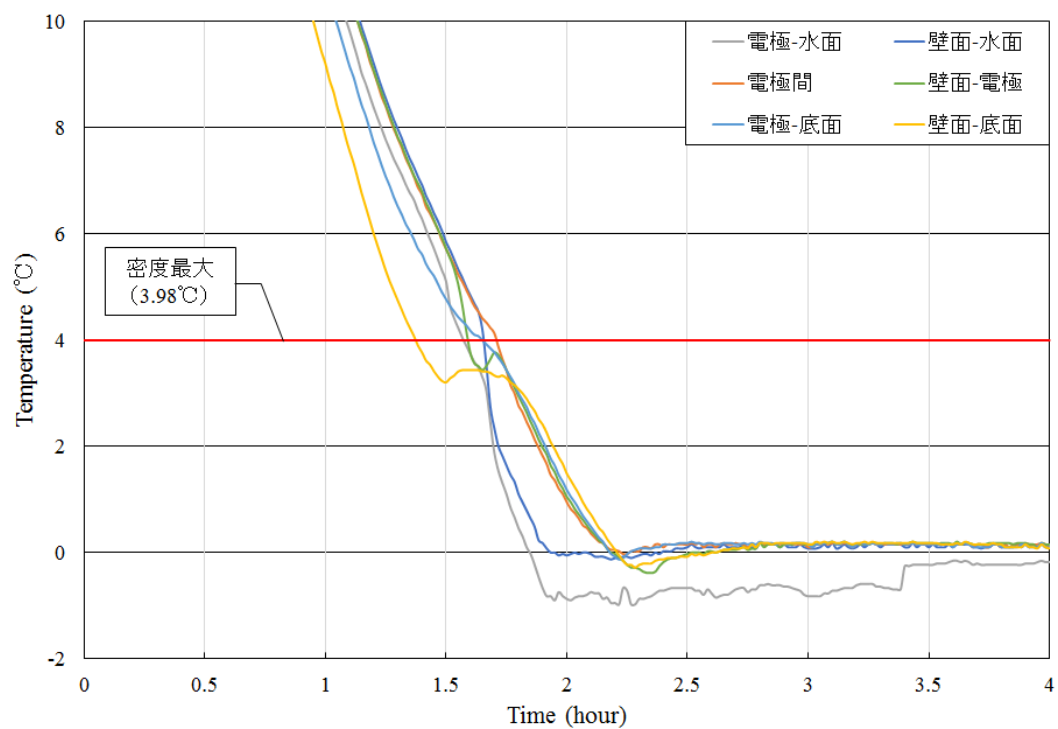
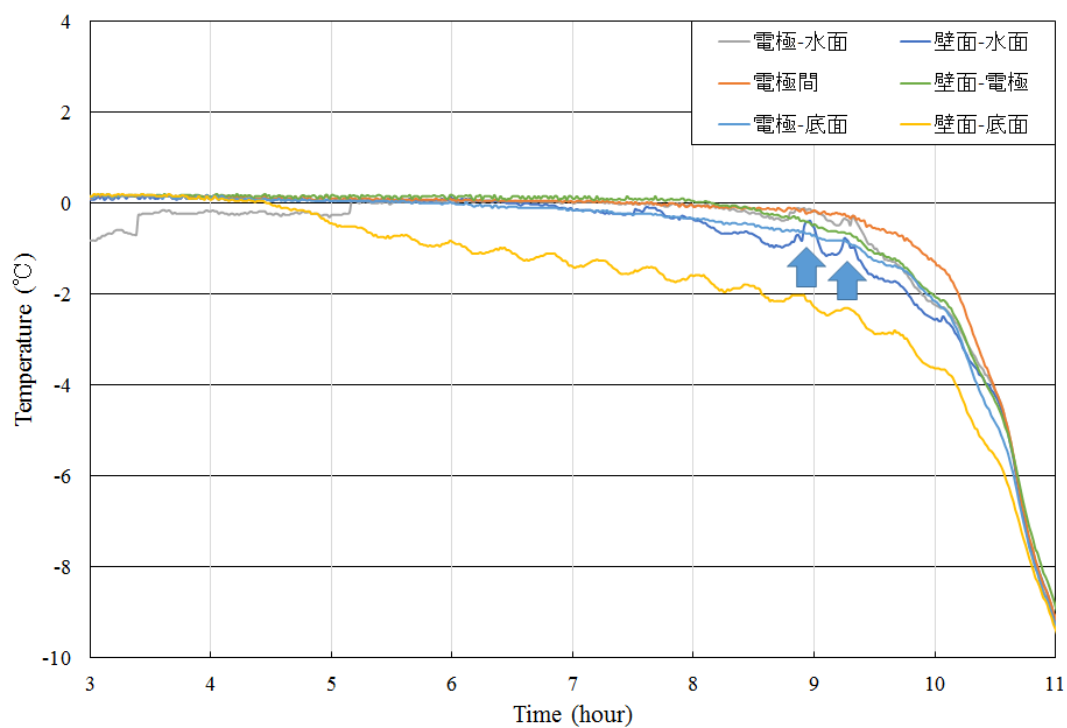


図 9.11 試料体積増加時の蒸留水の温度変化



(a) 冷却開始から 0～4 時間



(b) 冷却開始から 3～11 時間

図 9.12 蒸留水の温度変化の拡大図

9.4.3 冷却した蒸留水を用いた過冷却解消実験及び考察

複雑な対流や新たな氷結晶生成は、凍結挙動を複雑化させる恐れがある。対流を抑制し、凍結挙動を単純化するために、予め冷凍庫で 4℃前後に冷却した蒸留水を用いた。既に 4℃前後に冷却された蒸留水であれば、密度が逆転することによる対流を防ぐと共に、熱運動抑制による大きい水分子クラスターの形成促進ができると考えられる。

この実験では 9.4.1 節と同じ実験系を使用している。側面のみに断熱を施し、電極系と T 型熱電対のみを入れたビーカーを冷凍庫内に設置して、室温から冷却を始める。測温箇所の温度が 4℃になった時点でビーカーに蒸留水 (150 mL) を注入し、ビーカー上面に断熱を施したのち、-20℃に冷却されるまで温度変化を測定した。

冷却した蒸留水を用いた場合の温度変化を図 9.13 に示す。また、図 9.14(a)に冷却開始から 0~4 時間の、図 9.14(b)に冷却開始 2~10 時間における温度変化の拡大図を示す。図 9.13 に示すように、室温の蒸留水を冷却した図 9.11 と同様に、1 mL のときのような顕著な過冷却状態は現れなかった。また図 9.14(a)に示すように、図 9.12(a)でみられたような複雑な温度変化が抑制されていることがわかる。ただし、室温の蒸留水を冷却した場合と比べて、過冷却状態は全ての測温箇所において観測された。これは既に冷却してあることで、冷えやすくなったためだと考えられる。図 9.14(b)をみると、図 9.12(b)に示したようなピークは観測されなかったことから、凍結過程を単純化することができたと考えられる。

図 9.15 に室温の蒸留水を用いた試料と冷却した蒸留水を用いた試料の外観を示す。図 9.15 の白枠線の範囲に示すように、冷却した蒸留水を用いた試料の電極周辺のボイドは、室温の蒸留水を用いた試料よりも比較的少ないことがわかる。これらのことから予め冷却しておくことで、凍結過程を比較的単純化し、ボイドを多少抑制することはできるが、その効果は小さく、むしろ過冷却状態を促進すると考えられる。

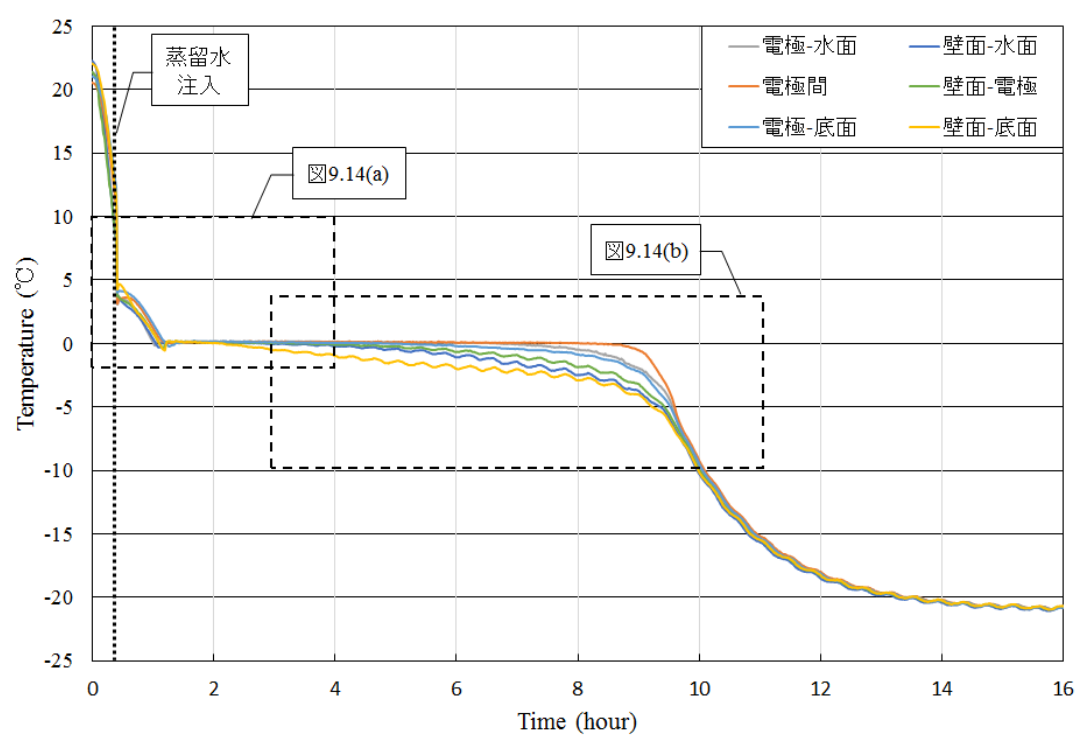
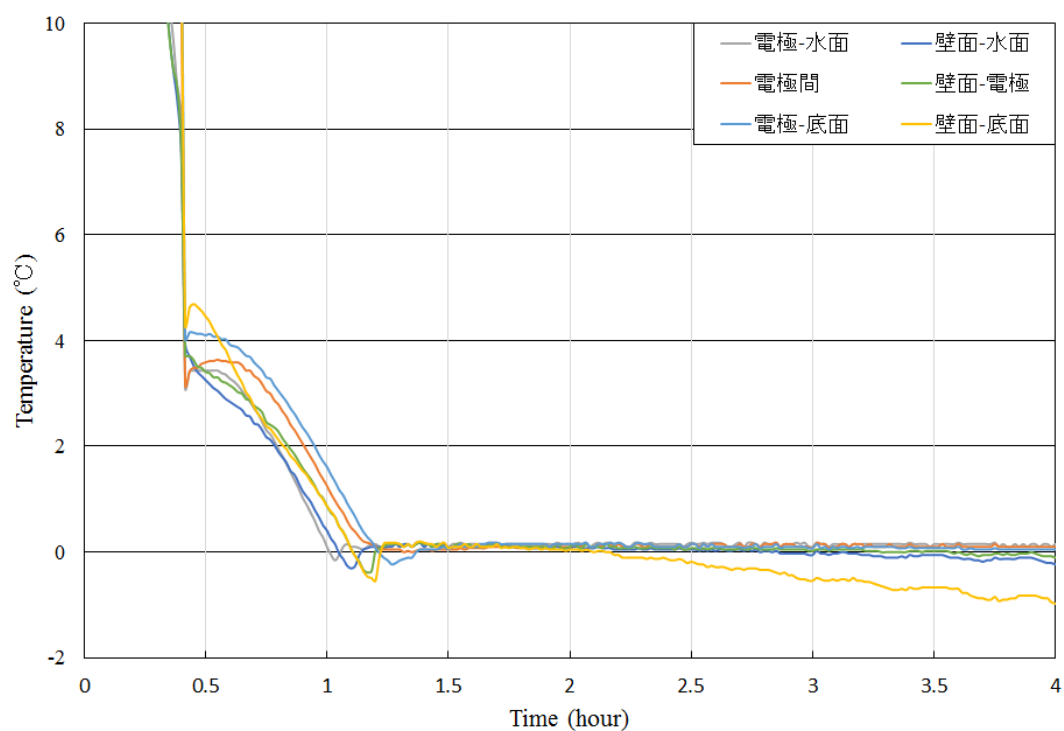
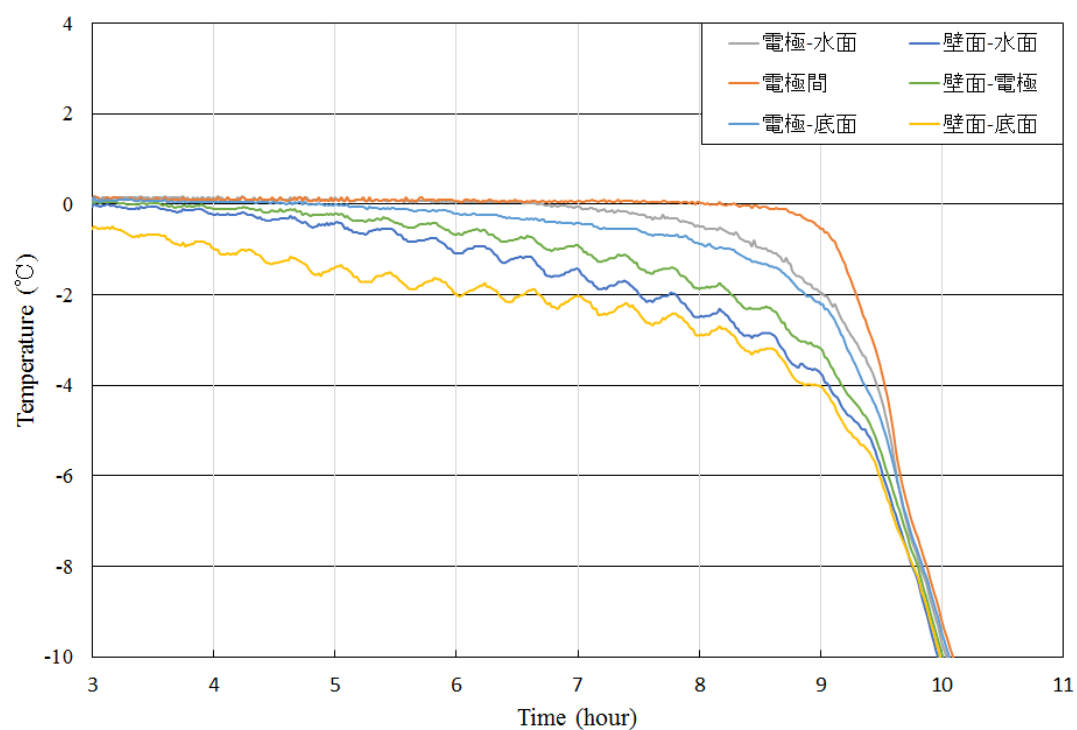


図 9.13 冷却した蒸留水の温度変化



(a) 冷却開始から 0～4 時間



(b) 冷却開始から 3～11 時間

図 9.14 冷却した蒸留水の温度変化の拡大図

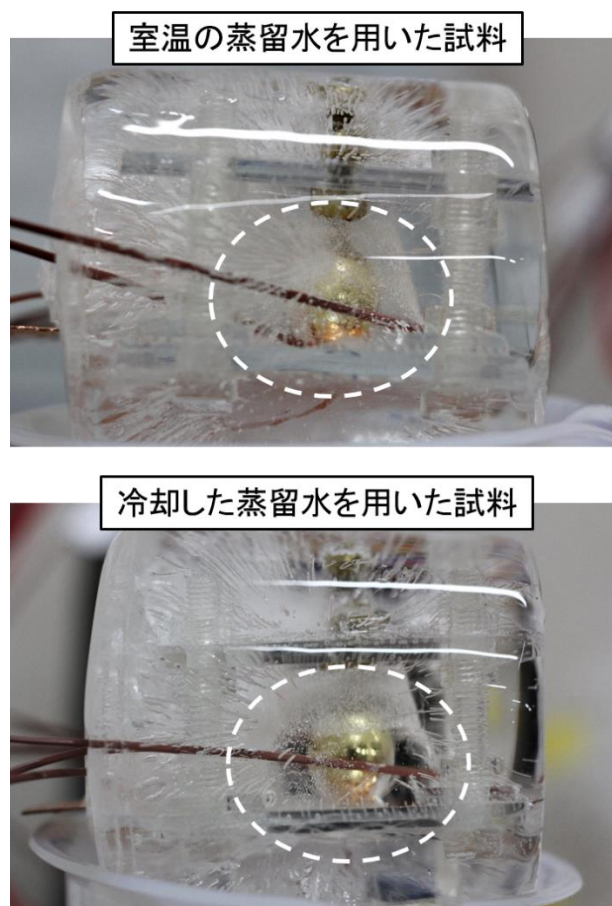


図 9.15 室温の蒸留水を用いた試料と冷却した蒸留水を用いた試料の外観

9.5 試料体積増加による 1,3-プロパンジオール水溶液の過冷却解消と交流絶縁破壊特性

9.5.1 はじめに

9.4 節で得られた結果より、試料体積を増加させることで、過冷却状態を完全に解消することはできないが抑制はできることがわかった。そこで 1,3-プロパンジオール (13PD) 水溶液に対して、試料体積増加による固化時の過冷却抑制を試み、その温度変化と交流絶縁破壊特性について測定した。また、試料体積増加、過冷却抑制による氷と固化 13PD 水溶液の交流絶縁破壊特性への影響について検討した。

9.5.2 実験試料、手順及び装置

実験にはモル分率 0 (蒸留水)、0.040 の 13PD 水溶液を使用した。室温下で電極間距離を 0.29 mm に設定した球-平板電極系をビーカーに入れ、発泡スチロール箱の底にあ

けられた孔に固定する。発泡スチロール箱の蓋を閉じることで、ビーカーの底面以外が断熱される仕組みである。発泡スチロール箱の厚さは 2 cm である。ビーカー固定後、室温の 13PD 水溶液 150 mL を注入し、発泡スチロール箱の蓋を閉じる。その後、ビーカーごと発泡スチロール箱をアクリル板の台に置き、冷凍庫を稼働させて室温からの冷却を始めた。図 9.16 に冷凍庫内における試料作成時の実験系の概略図を示す。冷凍庫による固化完了後、発泡スチロール箱からビーカーを取り外す。そして、基本的な仕組みは同じだが、第 3 章のものより規模を大きくした冷却装置を用いて、液体窒素蒸気による液体窒素温度までのビーカー全体の冷却を行った。液体窒素の液面からビーカー底面までの高低差は 22cm である。冷却開始から冷却完了までの平均の冷却速度が約 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ になるように冷却装置を調整した。このときの温度変化の様子を、図 9.17 に示す。冷却開始から約 4 時間半後からの急激な温度変化は、ビーカーが液体窒素中に沈み始めたためだと考えられる。77K への冷却完了後、第 4 章と同じ実験回路を、液体窒素に浸漬したままの状態 で電極系に接続し、同様の実験手順で交流絶縁破壊特性を測定した。

過冷却解消実験では、モル分率 0 と 0.040 の 13PD 水溶液に加えて、モル分率 0.001 と 0.01 の、合計 4 種類の濃度で実験を実施した。図 9.18 に冷凍庫内における 13PD 水溶液の過冷却解消の実験系を示す。測温箇所は図 9.9 と同一場所で、13PD 水溶液中に T 型熱電対 6 本を挿入して温度変化を、データロガーを用いて測定した。過冷却解消実験で使用した試料は、電極間に熱電対を挿入しているため、交流絶縁破壊実験には用いていない。

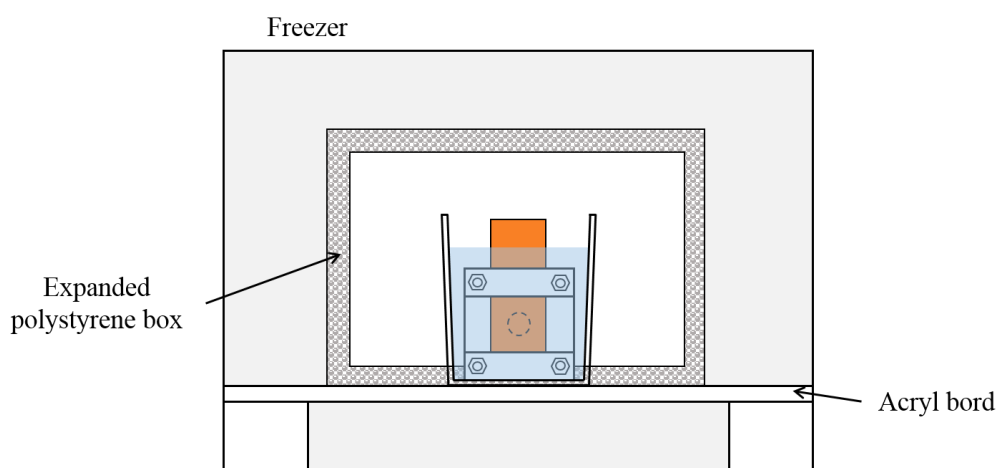


図 9.16 試料作成時の実験系の概略図

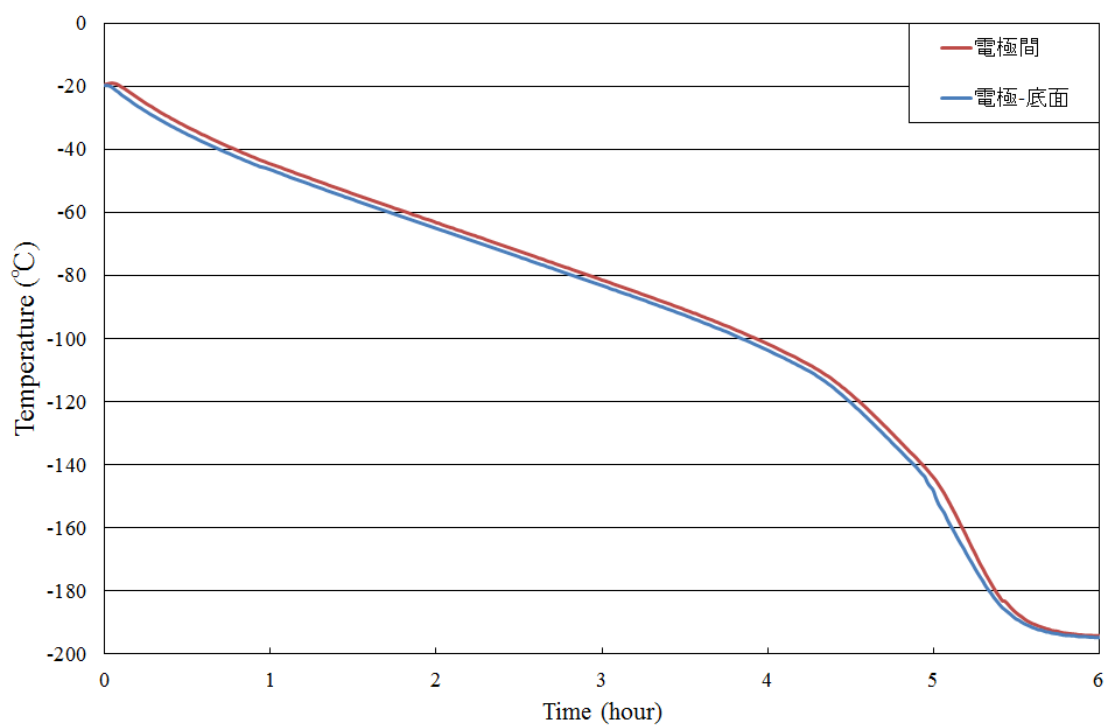


図 9.17 液体窒素蒸気冷却による試料の温度変化

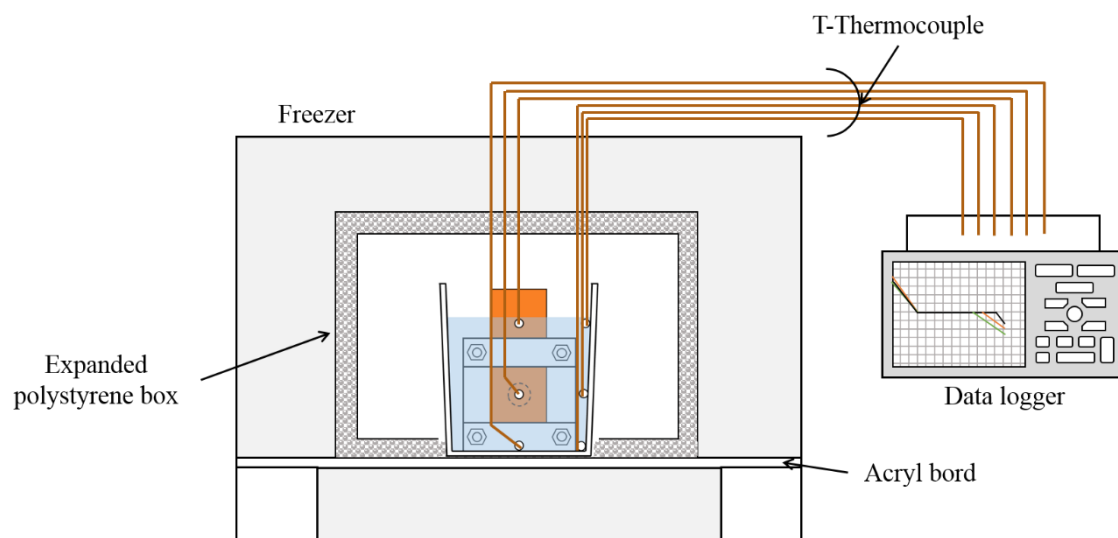
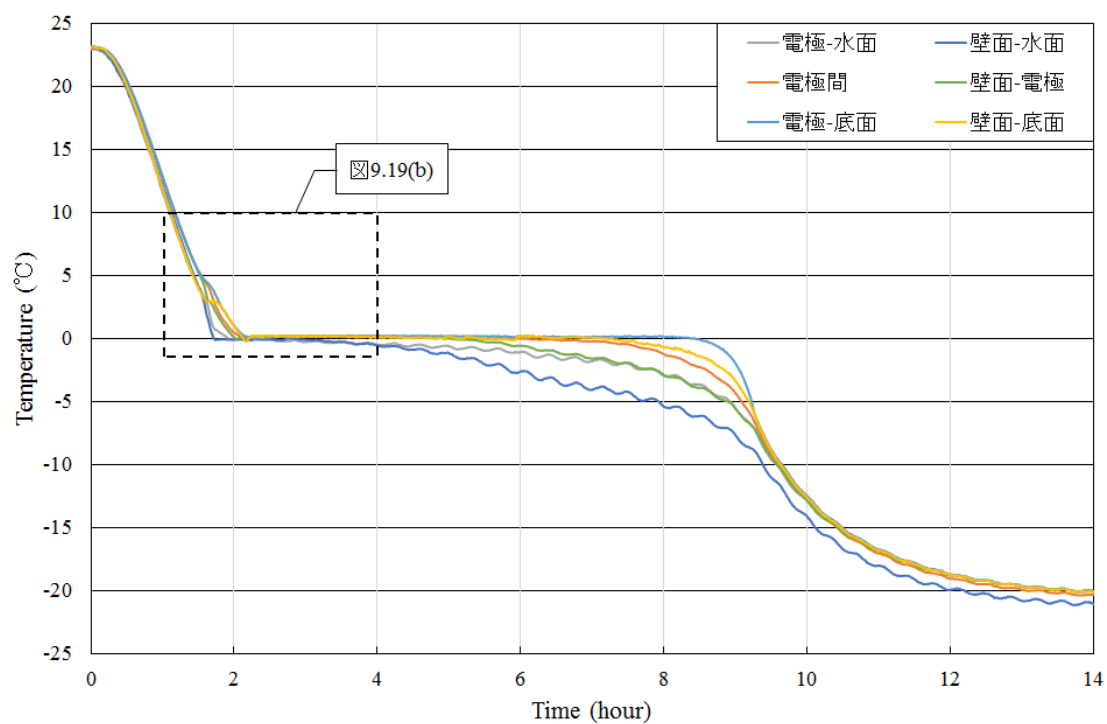


図 9.18 試料体積増加による 1,3-プロパンジオール水溶液の過冷却解消の実験系

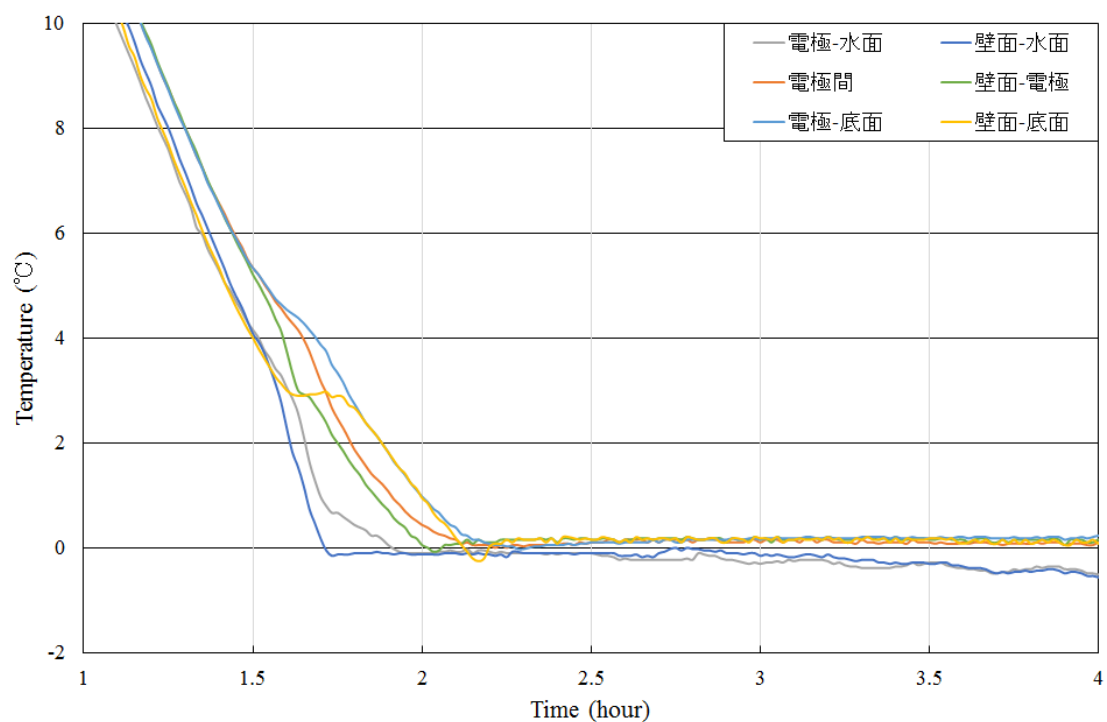
9.5.3 試料体積増加時の 1,3-プロパンジオール水溶液の温度変化

図 9.19～8.22 に試料体積増加時の 13PD 水溶液の温度変化を示す。図 9.19(b)、9.20(b)、9.21(b)、9.22(b)は、過冷却解消時付近を拡大した図である。図 9.19～9.22 に示すように、試料体積 1 mL 時のような顕著な過冷却状態は現れなかった。過冷却解消時の上昇幅が最も大きいものでも、モル分率 0.040 試料の壁面-底面における 1℃程度である。また、固化水溶液の交流絶縁破壊特性に影響を及ぼすと考えられる電極間での過冷却状態は、いずれの試料においても認められなかった。このことから、13PD 水溶液においても、過冷却解消あるいは抑制のために試料体積を増加させることは有効な方法だと考えられる。

いずれの試料においても、最も過冷却解消時の上昇幅が大きかったのは壁面-底面である。壁面-底面は最も冷凍庫の冷気に曝される場所であり、過冷却が起りやすかったためと考えられる。各試料を壁面-底面の過冷却解消温度で比較すると、濃度が高いほど低下していることが分かる。これは、溶質濃度増加によって、水分子クラスターの成長が妨げられ、氷核が形成できにくいためと考えられる。モル分率 0.040 試料で観測された、図 9.22(a)のような右肩下がりの温度変化は、凍結濃縮によって 13PD 濃度が上昇し、水溶液の凝固点が下がり続けたためと考えられる。

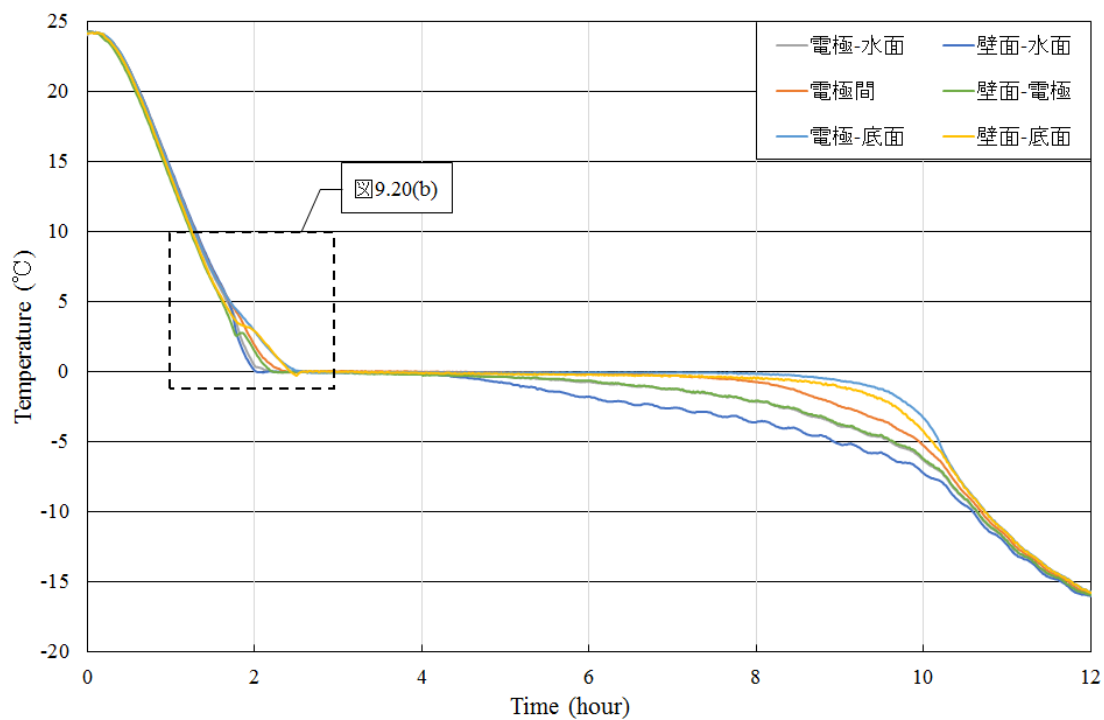


(a) 固化過程全体図

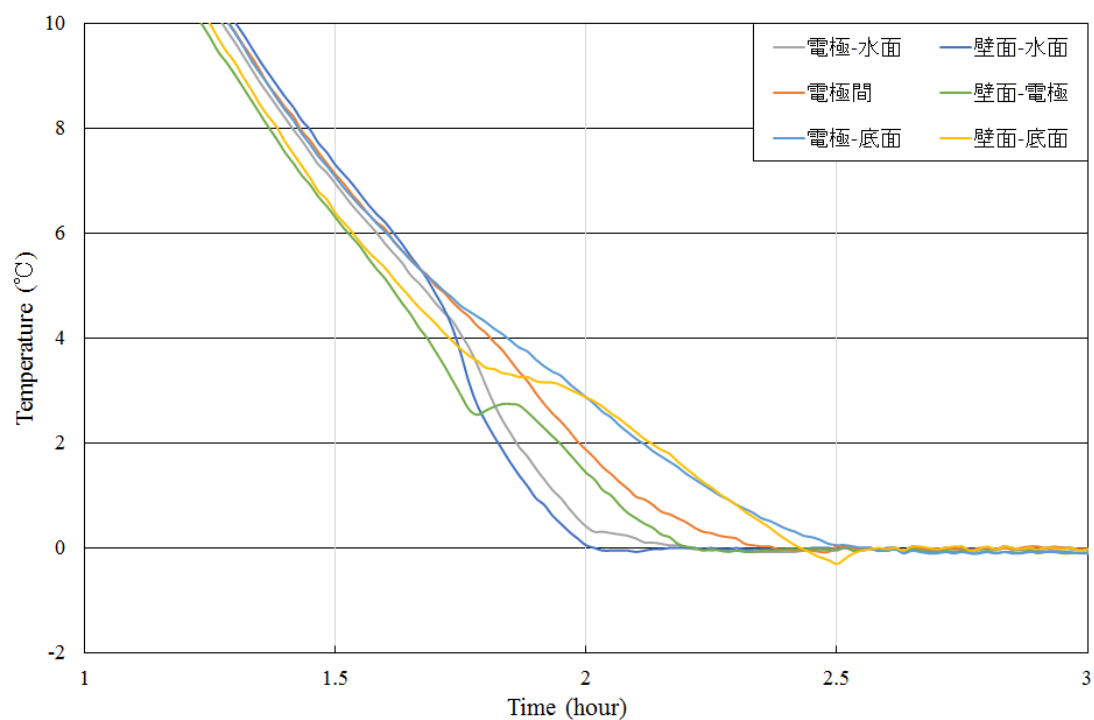


(b) 過冷却解消時付近拡大図

図 9.19 試料体積増加時の 1,3-プロパンジオール水溶液モル分率 0 (蒸留水) 試料の温度変化

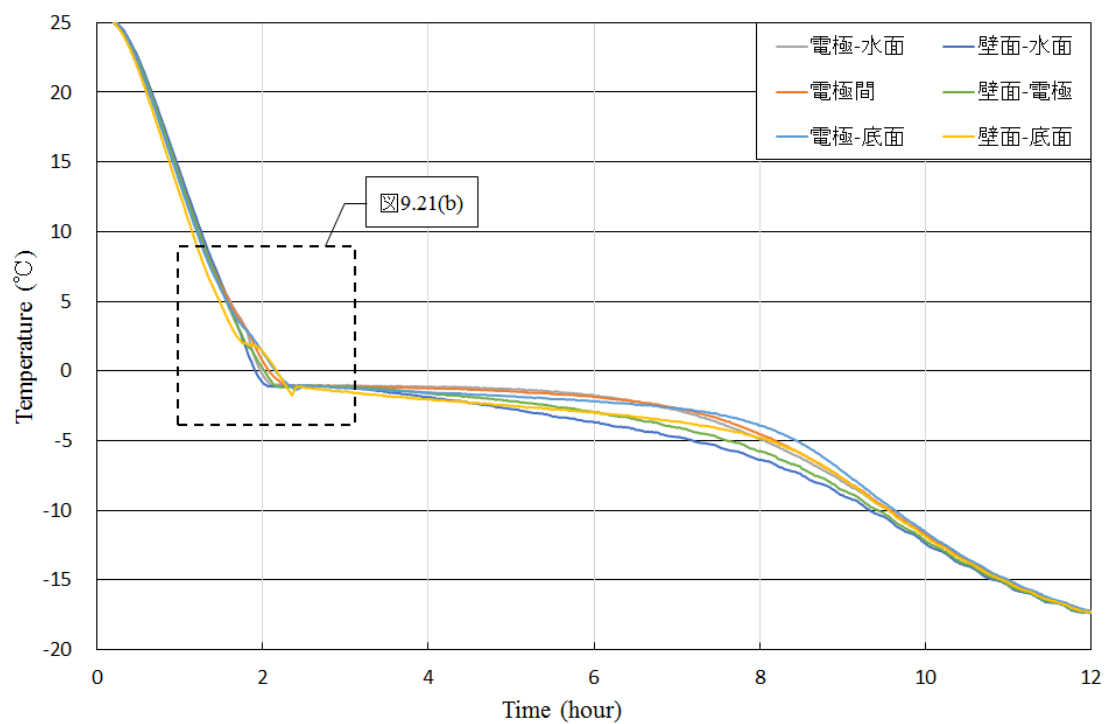


(a) 固化過程全体図

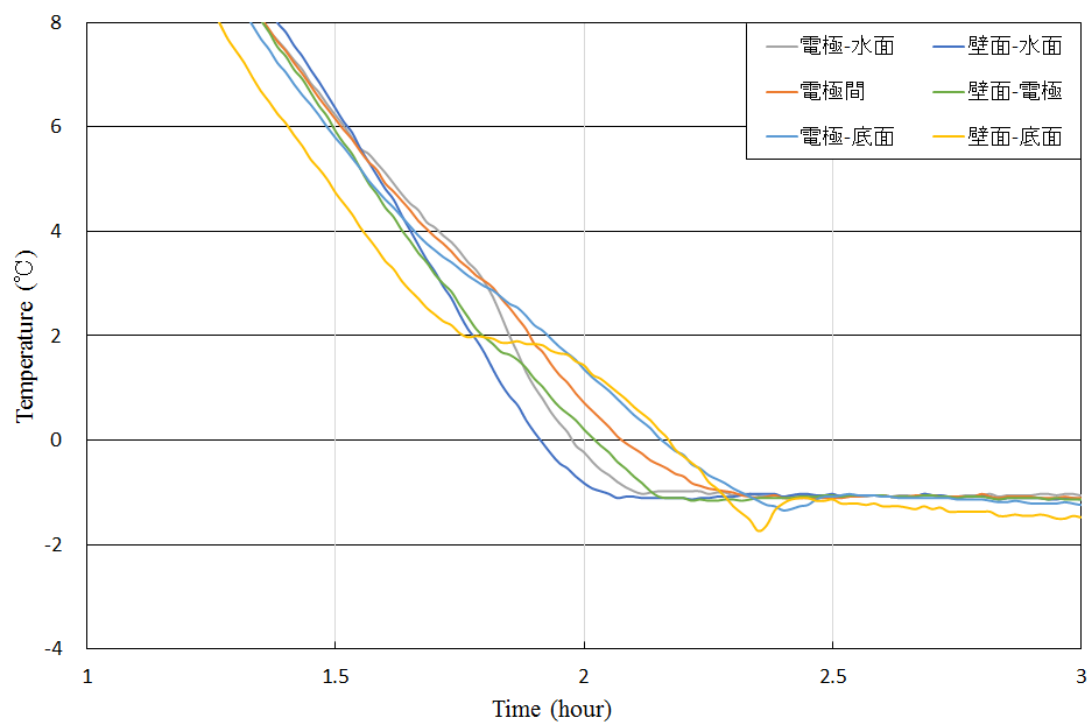


(b) 過冷却解消時付近拡大図

図 9.20 試料体積増加時の 1,3-プロパンジオール水溶液モル分率 0.001 試料の温度変化

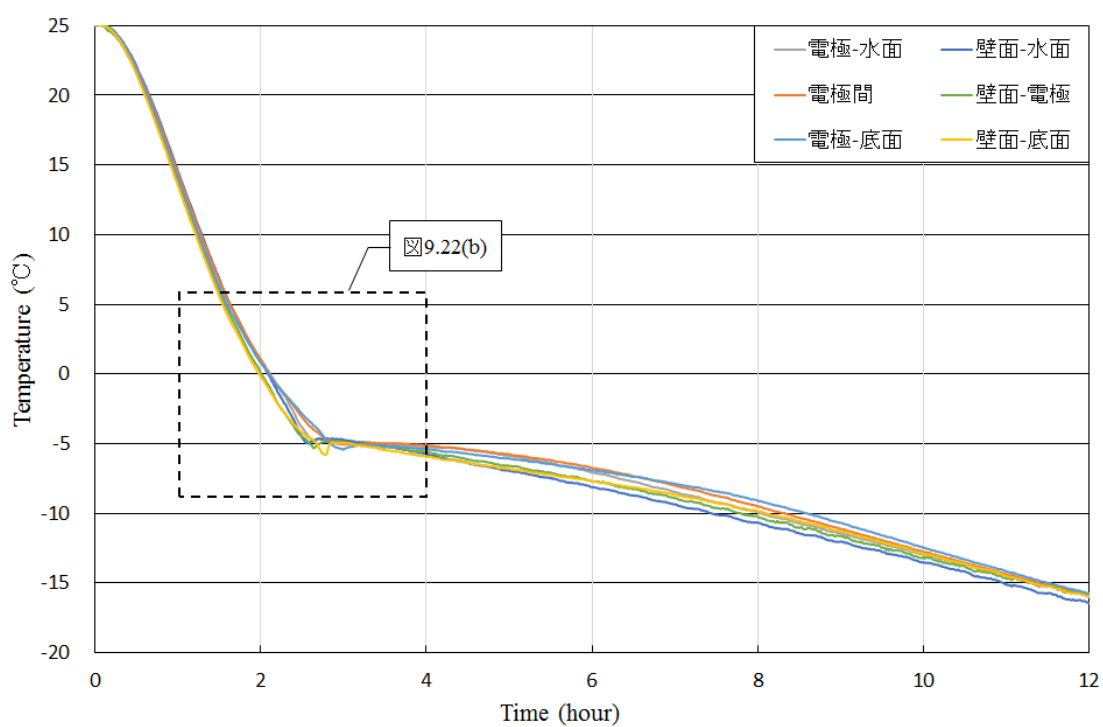


(a) 固化過程全体図

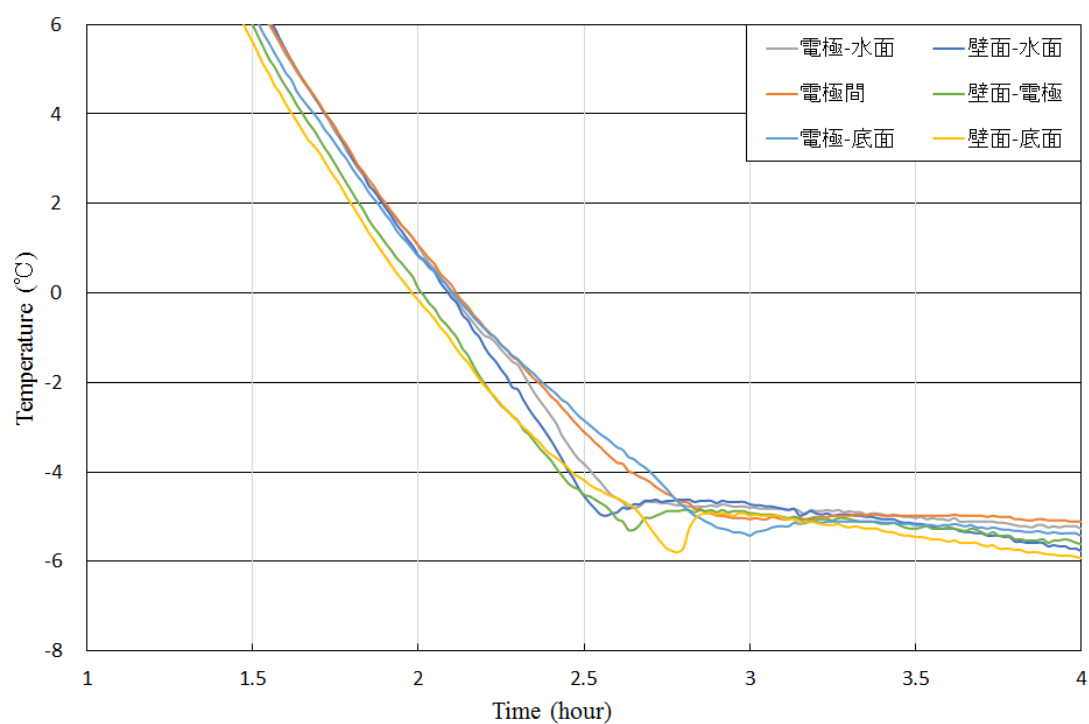


(b) 過冷却解消時付近拡大図

図 9.21 試料体積増加時の 1,3-プロパンジオール水溶液モル分率 0.01 試料の温度変化



(a) 固化過程全体図



(b) 過冷却解消時付近拡大図

図 9.22 試料体積増加時の 1,3-プロパンジオール水溶液モル分率 0.040 試料の温度変化

9.5.4 試料体積増加時の固化 1,3-プロパンジオール水溶液の交流絶縁破壊特性

図 9.23 に、試料体積増加時 (150 mL) の 13PD 水溶液の交流絶縁破壊電圧を示す。マークは平均値を、エラーバーは最大値・最小値を、格好内の数字は試料個数を示す。図 9.23 には試料体積 1 mL 時の結果も示す。モル分率 0 (氷単体)、0.040 とともに試料体積増加時の破壊電圧は、試料体積 1 mL 時よりも全体的に低かった。また、試料体積増加時において、モル分率 0 と 0.040 の平均値や最小値はほぼ同じ値だった。

試料体積増加時の平均値や最小値がほぼ同じ値だったことから、本節の実験手法では、モル分率 0 と 0.040 の内部構造は類似している、つまりモル分率 0.040 試料の電極間には氷結晶のみが存在していると考えられる。その原因として、4.6.2 節で述べた氷結晶の再結晶化が考えられる。図 9.22(a)に示すように、モル分率 0.040 試料は固化に長時間かかっており、その間に電極間付近の氷結晶の再結晶化が起き、13PD が排出されて電極間は氷結晶のみになっていた可能性が考えられる。その結果、モル分率 0 (氷単体) を上回る交流絶縁破壊電圧が得られなかったと考えられる。4.6.1 節で述べたように、固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊電圧が氷単体よりも向上したのは、氷結晶だけでなくガラス転移したアルコール水溶液も存在しているためと考えている。氷結晶の再結晶化は、氷結晶とガラス転移したアルコール水溶液の混在状態を解消する方向に作用するため、氷よりも高い交流絶縁破壊電圧を得るには、短時間のうちにアルコール水溶液全体を固化させ、氷の再結晶化を防ぐ必要があると考えられる。

試料体積 1 mL のときよりも破壊電圧が低下した原因として、本節では電極系全体を水溶液中に入れて固化し、液体窒素温度まで冷却しているため、固化物の熱収縮による圧力が電極系にかかることで電極間距離が変動していた可能性が考えられる。これらのことから、試料体積を増加させた場合、氷結晶の再結晶化による内部構造の変化や熱収縮による圧力を考慮する必要があると考えられる。

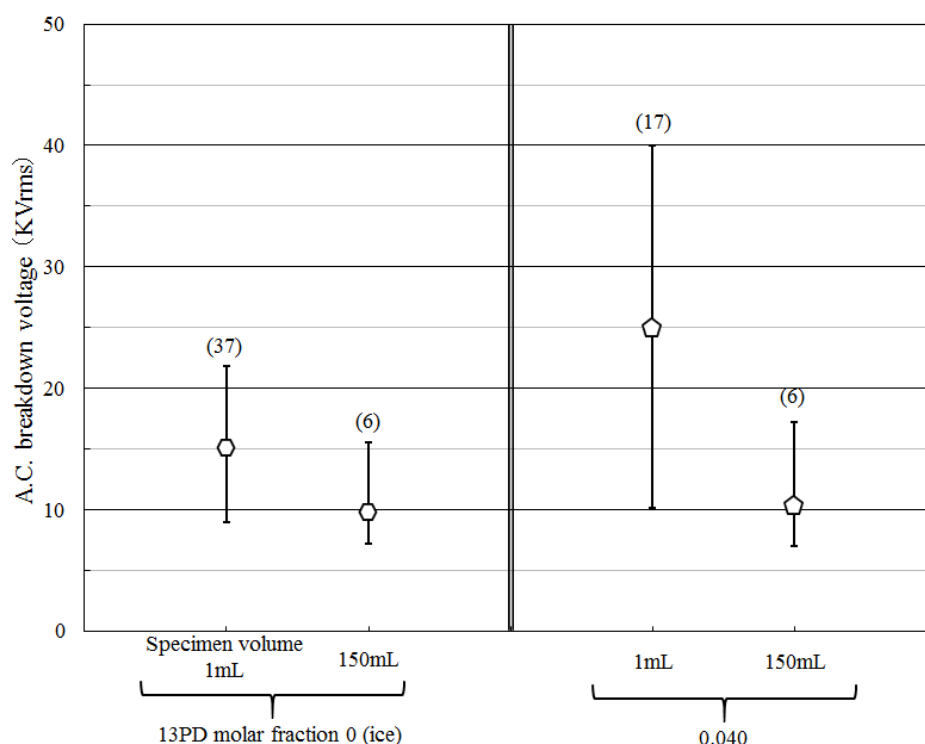


図 9.23 1,3-プロパンジオール水溶液の交流絶縁破壊電圧

9.6 まとめ

本章では、アルコール水溶液固化時の過冷却状態の解消を試み、過冷却状態を解消あるいは抑制した試料の交流絶縁破壊特性を測定した。以下に得られた結果の要約を記す。

- 1) 振動付加による過冷却解消を蒸留水、2-プロパノール水溶液に対して試みたが、目立った効果は得られなかった。
- 2) 試料体積増加によるか冷却解消を蒸留水、1,3-プロパンジオール水溶液に対して試みたところ、顕著な過冷却状態が認められなかった。このことから、試料体積増加は過冷却解消に有効な方法だと考えられる。
- 3) 試料体積増加をさせた 13PD 水溶液の交流絶縁破壊特性を測定したところ、過冷却が起きていた試料体積 1 mL 時よりも交流絶縁破壊電圧が低下した。

試料体積増加は過冷却解消に有効な方法であるが、その方法で作成した試料では、氷結晶の再結晶化による内部構造の変化や熱収縮による圧力などの要因を考慮する必要があると考えられる。実機では、絶縁材料の体積は 1 mL よりも当然極めて大きい。氷結晶の再結晶化や熱収縮による圧力も、交流絶縁破壊特性に影響すると考えられるため、これらは実用化を目指すうえで重要な検討課題である。

参考文献

- (1) 稲葉・武谷：「静止水の過冷却現象に及ぼす諸因子の影響」，日本機械学会論文集 (B 編), Vol.59, No.567, pp.3557-3564, 1993
- (2) 稲田孝明・張旭・矢部彰・田中誠・小澤由行：「超音波振動を利用した水の過冷却解消能動制御」，日本機械学会論文集 (B 編), Vol.65, No.638, pp.3455-3460, 1999

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文作成にあたり、御指導御教鞭を賜りました名城大学 理工学部 電気電子工学科 工学博士 清水教之 教授に心からお礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、数々の有益なる御教示および激励を頂きました、名城大学 理工学部 電気電子工学科 工学博士 多和田昌弘 教授に深く感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、数々の有益な御教示および御指導を頂きました名城大学 理工学部 電気電子工学科 博士（工学） 村本裕二 教授に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、実験に協力頂きました本学平成 23 年度卒業生 梶田享宏 氏、平成 24 年度卒業生 河合利憲 氏、平成 25 年度卒業生 宇佐見嘉章 氏、平成 26 年度卒業生 滝本紫苑 氏、本研究室学部生 池尾虹輝 氏に感謝致します。

本研究を進めるにあたり、数々の御協力および御助言を頂きました本学理工学研究科 博士後期課程修了 博士(工学) 奥村賢直 氏、博士後期課程 2 年生 村上祐一 氏、大鹿佳子 氏、博士前期課程 2 年生 橋本知昌 氏、日比勇伸 氏、平松悠史 氏、博士前期課程 1 年生 藤井弘樹 氏に感謝致します。

その他、様々な事柄において御指導して下さいました、名城大学の諸先生方に厚く御礼申し上げます。

最後に、本研究を進めるにあたり、様々な面で御協力を頂きました電気電子材料研究室の皆様に感謝するとともに、大学・大学院進学の機会を与えてくださいました両親に感謝致します。

名城大学大学院 理工学研究科 電気電子・情報・材料工学専攻
エネルギー・環境研究室
土屋龍平

研究業績

<学術論文>

1. 題目：固化したアルコール水溶液の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
掲載誌名：電気学会論文誌 A（基礎・材料・共通部門誌） Vol.134, No.3
発行所：一般社団法人電気学会
掲載ページ：pp.154-161
発行年：2014
2. 題目：固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性と固化状態
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
掲載誌名：電気学会論文誌 A（基礎・材料・共通部門誌） Vol.136, No.1
発行所：一般社団法人電気学会
掲載ページ：pp.54-63
発行年：2016
3. 題目：77K における綿布－固化アルコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
掲載誌名：低温工学 Vol.51 No.1
発行所：公益社団法人低温工学・超電導学会
掲載ページ：pp.9-14
発行年：2016

<国際会議>

1. 題目：A.C. Breakdown Properties of Ice-Glycerin Mixed System at 77K
著者：Ryohei Tsuchiya, Yuji Muramoto, Noriyuki Shimizu
開催期間：2011 年 10 月 16-19 日（発表日：19 日）
掲載誌名：2011 IEEE Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena
発行所：IEEE
掲載ページ：pp.796-799
発行年：2011

2. 題目：A.C. Breakdown Properties of Ice-Alcohol Mixed System
著者：Ryohei Tsuchiya, Yuji Muramoto, Noriyuki Shimizu
開催期間：2013 年 6 月 30 日-7 月 4 日（発表日：3 日）
掲載誌名：Proceedings of 11th IEEE International Conference on Solid Dielectrics
発行所：IEEE
掲載ページ：pp.533-536
発行年：2013
3. 題目：A.C. Breakdown Voltage of Solidified Alcohol Aqueous-Solutions at 77K
著者：Ryohei Tsuchiya, Yuji Muramoto, Noriyuki Shimizu
開催期間：2014 年 10 月 19 日-22 日（発表日：22 日）
掲載誌名：2014 IEEE Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena
発行所：IEEE
掲載ページ：pp.800-803
発行年：2014

<研究会・シンポジウム発表>

1. 題目：アルコール類を混合した氷の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2012 年 3 月 14 日（発表日：14 日）
掲載誌名：電気学会研究会資料 誘電・絶縁材料研究会
発行所：社団法人電気学会
掲載ページ：pp.52-92
発行年：2012
2. 題目：77K における氷-アルコール混合系の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2012 年 9 月 10-12 日（発表日：11 日）
掲載誌名：第 43 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集
発行所：社団法人電気学会
掲載ページ：pp.227-230
発行年：2012

3. 題目：固化した炭素数 3 アルコール水溶液の交流絶縁破壊電圧
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2013 年 11 月 25-27 日（発表日：26 日）
掲載誌名：第 44 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集
発行所：一般社団法人電気学会
掲載ページ：pp.187-188
発行年：2013
4. 題目：綿布－氷及び綿布－固化エチレングリコール水溶液複合系の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2015 年 9 月 3 日-5 日（発表日：4 日）
掲載誌名：第 46 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集
発行所：一般社団法人電気学会
掲載ページ：pp.231-234
発行年：2015

<電気学会全国大会・東海支部連合大会発表>

1. 題目：77K における氷－グリセリン混合系の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2011 年 9 月 26-27 日（発表日：27 日）
掲載誌名：平成 23 年度電気関係学会東海支部連合大会
発行所：社団法人電気学会
掲載ページ：なし（CD-ROM のみ）
発行年：2011
2. 題目：77K における氷－エタノール混合系の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2012 年 3 月 21-23 日（発表日：23 日）
掲載誌名：平成 24 年電気学会全国大会論文集（第 2 分冊）
発行所：社団法人電気学会
掲載ページ：pp.14
発行年：2012

3. 題目：77Kにおける氷－プロピレングリコール混合系の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2012年9月24-25日（発表日：24日）
掲載誌名：平成24年度電気関係学会東海支部連合大会
発行所：一般社団法人電気学会
掲載ページ：なし（CD-ROMのみ）
発行年：2012
4. 題目：77Kにおける氷－プロパノール混合系の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2013年3月20-22日（発表日：20日）
掲載誌名：平成25年電気学会全国大会論文集（第2分冊）
発行所：一般社団法人電気学会
掲載ページ：pp.9
発行年：2013
5. 題目：77Kにおける氷－1,3-プロパンジオール混合系の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2013年9月24-25日（発表日：25日）
掲載誌名：平成25年度電気関係学会東海支部連合大会
発行所：一般社団法人電気学会
掲載ページ：なし（CD-ROMのみ）
発行年：2013
6. 題目：固化した1,3-プロパンジオール水溶液とグリセリン水溶液の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2014年3月18-20日（発表日：18日）
掲載誌名：平成26年電気学会全国大会論文集（第2分冊）
発行所：一般社団法人電気学会
掲載ページ：pp.53
発行年：2014
7. 題目：固化したエチレングリコール水溶液の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2014年9月8-9日（発表日：8日）

掲載誌名：平成 26 年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会
発行所：一般社団法人電気学会
掲載ページ：なし（CD-ROM のみ）
発行年：2014

8. 題目：固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊電圧のモル分率依存性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2015 年 3 月 24-26 日（発表日：26 日）
掲載誌名：平成 27 年電気学会全国大会論文集（第 2 分冊）
発行所：一般社団法人電気学会
掲載ページ：pp.54
発行年：2015

9. 題目：綿布－固化グリセリン水溶液複合系の交流絶縁破壊特性
著者：土屋龍平、村本裕二、清水教之
開催期間：2015 年 9 月 28 日-29 日（発表日：28 日）
掲載誌名：平成 27 年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会
発行所：一般社団法人電気学会
掲載ページ：なし（CD-ROM のみ）
発行年：2015