水トリー中の無機不純物の挙動に関する一考察

正員 熊澤 孝夫* 正員 中川 渡**
正員 鶴丸 秀一**

A Study on Behavior of Inorganic Impurities in Water-tree

Takao Kumazawa*, Member, Wataru Nakagawa**, Member, Hidekazu Tsurumaru**, Member

It is well known that water-tree propagation in XLPE cable is significantly influenced by inorganic impurities in water. Therefore, we investigated both changes in concentration and deviation of isotopic content of inorganic elements in XLPE samples by water-tree experiments under clean environment. The concentration of several kinds of elements, *e.g.*, Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Ni, Pb and Bi, in water-treed sample showed anomalous increase or decrease dependent on cation (K^+ , Na^+ or Ag^+) in water solution compared with blank or original sample. Furthermore, the isotopic content of Zn deviated over 6% from natural abundance. These results suggest that water-tree propagation is concerned with unknown physical or electro-chemical reactions.

キーワード：C Vケーブル，水トリー，不純物，無機元素，同位体

Keywords：XLPE cable, water-tree, impurities, inorganic element, isotope

1. まえがき

C Vケーブルの主要な劣化形態である水トリーの発生・進展メカニズムに関しては、これまでに多くのモデルが提案されてきた⁽¹⁾。初期においては、電界集中部で発生するマクスウェル応力や誘電泳動力に基づいた XLPE（架橋ポリエチレン）の物理的な破壊機構をモデル化した理論が比較的多く見られる。また、近年においては水トリー部の化学的構造変化が注目されるようになり⁽²⁾⁽³⁾、FT-IR 分析によりカルボニル化合物等の酸化生成物が観測されている。その結果、不純物として存在する金属イオンの触媒作用により XLPE が酸化・分子鎖切断に至るとする化学的な破壊機構も考えられている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。他方、水トリーの進展と酸化生成物の間には、一貫した相関性が見られないとして、XLPE や酸素、イオンが関与する未知の化学反応が示唆されるとの報告もある⁽⁶⁾。

こうした背景から、我々は従来の視点とは一旦切り離して、未知の破壊メカニズムが存在する可能性について、実験的に探求することを目指した。今回注目したのは、水トリー劣化領域でしばしば検出される不純物である。とくに

無機元素（金属イオン）は、水トリーの発生・進展に深く関与することが知られており^{(5)~(7)}、メカニズム解明の鍵を握る重要なメッセージが、何らかの“痕跡”として託されている可能性が考えられるためである。

そこで、可能な限りクリーンな環境下で XLPE 試料に水トリーを発生させ、試料中に存在する無機元素の濃度や同位体組成の変化を詳しく調査した。さらに、変化が見られた元素に関しては、その起源や特徴などを考察した。

2. 実験方法

〈2・1〉 試料の作製 水トリーを発生させた XLPE 試料中に存在する無機元素の振る舞いを明らかにするため、試料の作製段階では不純物を極力排除した。まず、図 1 に示すように予めクリーンブース内（クリーンエア吹き出口：クラス 100）で日本ユニカー製の高圧C Vケーブル用 XLPE ペレットをチリや埃が付着しないよう厚さ 0.5mm の PTFE フィルムで密封した。これを熱プレス成型にて厚さ 0.5mm のシートにし、表 1 に示す前処理を施して試料と

図 1 XLPE 試料の作製方法

Fig. 1. Manufacture of XLPE sample.

* 中部電力（株）技術開発本部 電力技術研究所
〒459-8522 名古屋市緑区大高町字北関山 20-1
Chubu Electric Power Co., Inc. Electric Power R&D Center
20-1, Odaka-cho, Midori-ku, Nagoya 459-8522

** タツタ電線（株）
〒578-8585 東大阪市岩田町 2-3-1
Tatsuta Electric Wire&Cable Co., Ltd.
2-3-1, Iwata-cho, Higashi-Osaka 578-8585

した。

前処理では、はじめに工程①によりシートに乾燥処理を施して架橋分解残渣および水分を除去し、工程②により超純水中で超音波洗浄を行った。さらに、工程③により再度乾燥処理を施したのち、工程④によりクリーンルーム内で直径 14cm の円板に切り出し、これを試料とした。この試料には、水トリーの発生起点となる水針電極を形成し易くするため、工程⑤により Au 製ワイヤーのブラシを用いて上面を粗面処理した。その後、工程②および工程③に準じた洗浄および乾燥処理を行い、工程⑦により試料下面に接地電極として Au を蒸着させた。この試料を工程⑧によりクリーンルーム内にて超純水で洗浄し、最後に工程⑨により乾燥処理を施した。なお、比較用試料（オリジナル試料）として、表 1 中の工程①乾燥処理のみをを実施したものも用意した。

〈2・2〉 浸漬水の調整 クリーンブースに設置したクリーンベンチ（クリーンエア吹き出口：クラス 100）内にて、試料の浸漬に用いる水溶液の調整を行った。表 2 に、溶質として使用した 3 種類の高純度金属塩試薬を示す。これらの金属塩は、水トリーの発生・進展を促進することがよく知られている。

一方、溶媒には超純水製造装置（日本ミリポア社製 Simpli Lab）により精製した超純水を使用した（無機不純物含有量は全元素に対して 1ppt 未満）。この超純水精製装置の供給水（一次処理水）は蒸留水である。これらの溶質および溶媒を混合し、濃度を全て 0.1mol/l に調整した 3 種類の溶液を浸漬水とした。

〈2・3〉 課電方法 外部から不純物が浸漬水等に混入または付着しないように、課電用セルを製作した。図 2 にその構造を示す。主要部分には、PTFE 製セパラブルカバー（デュボン社製）を用いている。

セッティングは、まず、試料（XLPE シート）の粗面処

理側をセパラブルカバー内側に向け、セパラブルカバーのフランジ（内径：100mm φ、外径：140mm φ）に合わせて PTFE 製ガスケット（内径 100mm φ、外径 140mm φ、厚さ 3mm）、XLPE 試料、接地面側に低クリープ性 PTFE シート（内径 100mm φ、外径 140mm φ、厚さ 10mm）を順に重ね合わせ、専用のアルミ製固定ホルダ（6 カ所ボルト・ナット締付式、O リング状カップリング内装）を用い確実に固定した。

次に、組み上げたセルに浸漬水を注入し、PTFE 製テルモ栓（温度計挿入口付栓）を介して課電用リード線を先端が浸漬水に浸るように配置した。リード線には金線（1.0mm φ、純度 99.999wt%）を用い、PTFE 製テルモ栓とリード線の隙間は PTFE 製ソフトヤーン（直径 8mm φ、発泡型）でシールした。

さらに万全を期すため、このセルを図 3 に示す簡易型防塵チャンバーに入れたのち、表 3 に示す条件にて試料に課電し、水トリー（vented tree）を発生させた。

水トリーの発生状況は、図 4 に示すように、課電後の試料から、その中央を通る幅約 5mm の短冊片を切り出し、クリスタルバイオレットで染色したのち、目視により観察した。ただし、浸漬水が AgNO₃ 水溶液の場合は水トリー発生

図 2 課電用セル

Fig. 2. Cell for voltage application.

図 3 簡易型防塵チャンバー

Fig. 3. Simple dustproof chamber.

表 1 試料の前処理工程

Table 1. Pretreatment of samples.

Process	Pretreatment	Condition or method
①	Drying	at 80°C for 48hr in clean room*
②	Cleaning	by ultrasonic wave in super pure water
③	Drying	at 80°C for 24hr in clean room*
④	Cutting off	into 14cm in diameter in clean room*
⑤	Coarsening	by scratching at top surface of XLPE sheet with Au wire attached to brush
⑥	Cleaning and drying	by following process ② and ③
⑦	Evaporating	thin Au film onto bottom surface of XLPE sheet
⑧	Cleaning	with flowing super pure water in clean room*
⑨	Drying	at 80°C for 2hr in clean room*

*...air filter: class 100

表 2 浸漬水用試薬

Table 2. Reagents for dipping solution.

Reagent	Maker	Lot No.	Purity[%]
①KCl	ALDRICH	09209Eq	99.999
②NaCl	ALDRICH	09973BS	99.999
③AgNO ₃	RARE METALIC	90212-42	99.99

表 3 試料の課電条件

Table 3. Conditions of voltage application.

No.	Field strength [kV/mm]	Frequency [Hz]	Time [h]	Temperature [°C]	Solution
1	3.0	3000	211.1	12~18	KCl
2	4.0	2400	140	17~25	NaCl
3	4.0	2400	319.2	14~22	AgNO ₃

図 4 水トリー観察用試料片の採取方法

Fig. 4. Collecting method of sample for water-tree observation.

部が黒く変色するため、短冊片の切り出しは行わず、試料を目視にて直接観察し、水トリーの発生状況を確認した。この水トリー観察部分（短冊片）を除いた半円状の試料 2 片を、後述する無機元素の定性・定量分析に使用した。

〈2・4〉 無機元素の分析 試料中の無機元素には、浸漬水から移行してきたものと、試料の作製段階で偶発的に混入または付着したものがある。そのため、浸漬水および試料の双方について無機元素の分析を行った。

はじめに、浸漬水（課電後）については、試料への課電終了後に無機元素の定性分析、ならびに定性分析により検出された元素の定量分析を行った。また、比較用として試料の浸漬のみを同時に実施した浸漬水（ブランク）についても同様の分析を行った（AgNO₃ 水溶液を除く）。浸漬水の分析用サンプルは、①金属成分を溶解するため浸漬水中に硝酸を加え、②硝酸濃度が 0.05% になるように調整したのち、③サンプル容積を 5~30ml 程度に定容する手順により作製した。

次に、課電後の試料ならびに比較用として浸漬のみを実施した試料（ブランク）と浸漬も課電も実施しない試料（オリジナル）について、同様の無機元素分析を行った。これらの試料の分析用サンプルは、①試料約 1g を白金ルツボに採取し、②これをバーナーおよび電気炉で灰化し、③その灰化物を希硝酸にて溶解したのち、④サンプル容積を 5ml に定容する手順により作製した。

上記の各分析用サンプルを誘導結合プラズマ質量分析（以下、ICP-MS と略記）等により定性分析した。また、ICP-MS のスペクトル干渉により判定が困難な一部の元素については誘導結合プラズマ発光分光分析（以下、ICP-AES と略記）、黒鉛炉加熱吸光分析および原子吸光法により、66 種類の無機元素（Li 以上の重元素）の定性および半定量分析を行った。使用した測定装置は、ICP-MS がセイコーインスツルメンツ製 SPQ9000、ICP-AES がセイコーインスツルメンツ製 SPS1200VR、偏光ゼーマン型原子吸光度計が

日立製偏光 Zeeman Z5700 である。

その後、ICP-MS、ICP-AES、黒鉛炉加熱吸光分析および原子吸光法により元素の定量分析を行った。使用した測定装置は ICP-MS および ICP-AES は前記と同じで、黒鉛加熱型原子吸光度計が日立製偏光 Zeeman Z5700 である。

〈2・5〉 無機元素の同位体分析 物質を構成する元素の同位体組成比は、自然界においてはほぼ一定である。しかしながら、水トリーの発生・進展メカニズムに関する何らかのメッセージが、無機元素の同位体組成比の変化として託されているのではないかと考え、試料内部に存在する無機元素の同位体分析を試みることにした。

まず、課電後の試料およびブランク試料から前述と同様の手順で分析用サンプルを作製し、特定の金属元素について高分解能 ICP-MS にて元素の同位体組成比を測定した。なお、当初は対象となる元素全てについて同位体希釈法を用いて分析する計画であったが、Li と Fe 以外の同位体標準物質の入手が極めて困難な状況にあったため、以下の手順で測定を行った。

STEP 1：試料中の無機元素の定性（定量判定込み）分析を行い、測定可能な元素を調査

STEP 2：測定可能な元素が Li と Fe の場合は同位体希釈法によって測定

上記以外の元素は通常の方法（測定を 10 回以上実施）もしくは元素標準物質（各同位体が自然存在比であると証明された試薬、またはそれに準ずるもの）により希釈して測定

使用した ICP-MS 装置は、セイコーインスツルメンツ製 SPQ9000 および同 SPQ6500 である。

3. 実験結果

〈3・1〉 水トリーの発生状況 表 4 に、採取した各試料片の水トリーの観察結果を示す。いずれの試料片においても水トリーの発生が確認された。その分布は離散的であるが、試料片周縁部では発生密度が非常に高くなっている。また、AgNO₃ 水溶液の場合には、水トリーが直径 2~3mm の円形のコロニーを形成している。少なくとも、水トリーの発生起点となる微小突起が偶発的に円形に配列していたとは考えられないため、この原因については現時点で不明である。

〈3・2〉 浸漬水中の無機元素 定性分析の結果、定量下限（~0.1ng/ml）以上であった無機元素を中心に、これらの定量分析を行った。表 5 に、分析結果の一覧を示す。いずれの水溶液においても無機元素の濃度は、ごく一部の元素を除いて 10ng/ml (=10ppb) オーダー以下であり、不純物量は非常に低く抑えられていることがわかる。とくに AgNO₃ 水溶液では、標準試薬を溶質として用いたため、他の水溶液と比べて無機元素の濃度が全て 1ng/ml オーダー以下と低く、その種類も少ない。

一方、KCl 水溶液および NaCl 水溶液においては、課電後、ブランクいずれも同程度の無機元素の濃度であり、課

電による有意な変化は見られない。

これらの結果から、不純物（無機元素）の大半は試薬に含まれていたものである可能性が高く、水溶液の調整ならびに課電等の各プロセスにおいては実質的に混入はなかったと考えられる。

〈3・3〉 試料中の無機元素 定性分析の結果、定量下限（～1ng/g）以上であった無機元素を中心に、これらの定

量分析を行った。表 6 に分析結果の一覧を示す。表中の網掛けは、無機元素の濃度がブランク試料またはオリジナル試料と比較して、概ね 1 桁以上異なる箇所および元素が新たに検出された箇所である（浸漬水の主成分を除く）。

ここで、課電後の試料については、直径 14cm の円板から浸漬水と接触している中央部の直径 10cm のみを採用し、図 4 によって切り出した 2 つの半円形の試料片を試料-A およ

表 4 水トリーの観察結果

Table 4. Results of water-tree observation.

Dipping solution	View from upside of aged sample (The arrows show water-treed region)
KCl	<p>Cut off as show in Fig.4</p> <p>(Magnified)</p>
NaCl	<p>Cut off as show in Fig.4</p> <p>(Magnified)</p>
AgNO ₃	<p>(Magnified)</p>

表 5 浸漬水中の無機元素の定量分析結果

Table 5. Results of quantitative analysis for inorganic elements in dipping solution.

Element	KCl solution		NaCl solution		AgNO ₃ solution
	After voltage application	Blank	After voltage application	Blank	After voltage application
	[ng/ml]	[ng/ml]	[ng/ml]	[ng/ml]	[ng/ml]
Li	0.13	0.09	0.91	0.93	N.D.
B	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Na	32	16	—	—	7.9
Mg	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Al	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
K	—	—	67	120	N.D.
Ca	10	24	18	13	4.9
Sc	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Mn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fe	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zn	0.56	0.35	0.55	1.8	3.7
Rb	4.6	4.3	N.D.	N.D.	N.D.
Sr	N.D.	N.D.	0.25	0.25	N.D.
Y	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cs	1.1	1.1	1.8	1.8	N.D.
Ba	0.48	0.37	0.31	0.36	N.D.
Ce	N.D.	N.D.	0.25	0.44	N.D.
Au	0.58	0.54	0.89	0.61	N.D.
Tl	0.21	0.26	N.D.	N.D.	N.D.
Pb	12	15	N.D.	N.D.	N.D.
Th	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

表 6 XLPE 試料中の無機元素の定量分析結果

Table 6. Results of quantitative analysis for inorganic elements in XLPE sample.

Element	Dipped in KCl solution						Dipped in NaCl						Dipped in AgNO ₃ solution		Original sample	
	Sample-A		Sample-B		Blank sample		Sample-A		Sample-B		Blank sample		Water-treed region	Not water-treed region		
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2				
	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]
Li	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	170	36	<1	N.D.
Na	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	54	49	7000	1300	6800	1500	360	75	50	45
Mg	140	70	70	110	230	180	4	2	58	55	49	46	20	14	43	46
Al	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	18	130	19	9	22	19	18	21	13	22
Si	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	N.D.	N.D.	<1	N.D.
K	20	N.D.	20	10	6	60	10	5	9	9	17	2	8	7	15	4
Ca	5100	160	190	3200	150	170	31	24	73	80	51	49	47	48	79	68
Cr	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	16	6	2	3	3	3	2	1	2	1
Fe	100	20	80	60	70	110	300	90	88	60	280	110	14	18	220	160
Ni	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9	40	N.D.	N.D.
Cu	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	17	17	16	12	14	19	7	6	8	14
Zn	4	N.D.	2	N.D.	6	5	8	<3	3	<3	6	<3	4	23	15	13
Ag	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19000	5200	N.D.	N.D.
Ba	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	<1	N.D.	N.D.	N.D.	<1	N.D.
Pb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.7	1.5	N.D.	N.D.
Bi	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2	6	N.D.	N.D.

び試料-Bとした。さらにそれらを2等分し、各々1および2として区分した(計4分割)。また、ブランク試料およびオリジナル試料については、中央で2等分して切り出された半円形の試料片を1および2として区分した(計2分割)。

AgNO_3 水溶液に浸漬した試料については、目視によりある程度の大きさの水トリーは確認できることから、水トリー発生領域と未発生領域に区分して示した(必ずしも厳密な区分ではない)。これらの分割された試料片は、別個に灰化および溶液化し、定量分析を実施している。

分析は1つの試料片に対して6回の測定を繰り返し、ソフトウェア処理により結果を算出している。さらにこれを2回実施して得られた結果の平均値を示した。なお、同一の試料でも、分割後の試料片の違いによって無機元素の濃度がオーダー的に大きく異なるケースがあるが、これは測定値のバラツキでは説明できないため、各試料片に分布する水トリーの発生密度の違いによるものと解される。

表6より、 KCl 水溶液に浸漬した試料-Aの1および試料-Bの2については、浸漬水の主成分がKであるにも関わらずCaの濃度がKより2桁高く、ブランク試料のCaと比較しても1桁高くなっている。また、 NaCl 水溶液に浸漬した試料-Aについては、浸漬水の主成分がNaにも関わらず、Naの濃度がブランク試料と比較して2桁低く、オリジナル試料と同程度である。さらに、Mgの濃度もブランク試料やオリジナル試料と比較して1桁低い。試料-Aの2では、Alの濃度がブランク試料やオリジナル試料と比較して数倍高くなっている。

AgNO_3 水溶液に浸漬した試料については、Liの濃度が異常に高く、とくに水トリー発生領域で顕著である。Liはオリジナル試料を含む他の試料では未検出もしくは 1ng/g 未満であり、浸漬水においても未検出である。また、水トリー発生領域のNaの濃度は、オリジナル試料と比較して数倍高く、逆にFeの濃度は1桁低い。なお、Ni、PbおよびBiが新たに検出されているが、これらの元素はいずれもオリジナル試料を含む他の試料では全て未検出であり、浸漬水においても未検出である。

〈3・4〉 同位体組成 今回測定した元素はMg、FeおよびZnである。その他の元素については、ICP-MSのArプラズマとの干渉が著しく、測定が困難であった。また、 AgNO_3 水溶液に浸漬した試料は、水トリー発生領域が非常に少なく、十分な試料調整が出来なかったことから、測定を断念した。

各元素の同位体組成の測定結果は、同位体標準物質(各同位体比が自然存在比である標準試薬)をICP-MSで測定し、その値を自然存在比として補正係数を求め、それに基づいて校正している。ただし、Feの測定結果は共存するCaによる干渉が大きいことから、この影響を取り除くため、①Fe同位体標準物質にCaを供試試料と同濃度になるよう添加し、②これをICP-MSにて測定することによりFeイオン強度に干渉しているCaOイオン強度を実測し、③その強度を供試試料のFeイオン強度から差し引くことで補正した。

図5 無機元素の同位体組成 (KCl 水溶液浸漬)
Fig. 5. Isotopic content of inorganic elements (dipped in KCl solution).

図6 無機元素の同位体組成 (NaCl 水溶液浸漬)
Fig. 6. Isotopic content of inorganic elements (dipped in NaCl solution).

表 7 試料中の無機元素の同位体組成比測定結果 (KCl 溶液浸漬)

Table 7. Result of measurement for isotopic content of inorganic elements in aged or blank sample (dipped in KCl solution).

Element	Mass number	Isotopic content [%](*)				
		Sample-A	Sample-B	Average	Blank sample	Natural abundance(**)
Mg	24	80.2±0.32	80.3±1.4	80.25	80.2±0.65	79.0
	25	9.79±0.08	9.93±0.19	9.86	9.76±0.19	10.0
	26	10.1±0.09	9.77±0.19	9.94	10.1±0.11	11.0
Fe	54	6.15±0.14	6.20±0.11	6.18	6.19±0.09	5.81 (5.82)
	56	87.9±1.3	89.8±1.8	88.85	91.0±0.60	91.8 (92.0)
	57	5.98±0.11	3.95±0.13	4.97	2.82±0.05	2.15 (2.16)
	58	—	—	—	—	0.29 (0)
Zn	64	53.2±0.98	56.9±1.9	55.05	51.8±1.6	48.9 (48.9)
	66	26.7±0.42	25.0±0.68	25.85	27.9±0.61	27.9 (28.1)
	67	3.18±0.69	2.36±0.09	2.77	3.09±0.10	4.10 (4.13)
	68	16.9±0.69	15.8±0.46	16.35	17.3±0.71	18.8 (18.9)
	70	—	—	—	—	0.62 (0)

(*) The number behind $\pm$ shows [%] relative standard deviation.(**) The isotopic contents of Fe and Zn calculated by excluding ^{70}Zn and ^{58}Fe , respectively are shown in parentheses.

図 5 に、KCl 水溶液に浸漬した試料における Mg、Fe および Zn の各同位体の組成比を示す。グラフ中の数字は質量数である。また表 7 に、同位体組成比の測定結果を示す。表中の土の数字は標準偏差である。なお、 ^{58}Fe および ^{70}Zn は極めて微量(自然存在比でそれぞれ 0.29% および 0.62%)で測定精度が悪いため、これらを除いて各同位体の組成比を求めた。

Mg では全ての同位体でほとんど変化が見られず、増減幅はブランク試料に対して試料-A と B の平均で 0.1~0.2% (自然存在比に対して 0.1~1.3%) である。しかしながら、Fe では僅かに変化が見られる。すなわち、 ^{54}Fe は変化がないものの、 ^{56}Fe が減少し ^{57}Fe が増加している。この増減幅は、ブランク試料に対して試料-A と B の平均で 2.2% (自然存在比に対して 2.8~3.2%) であった。ただし、Ca の含有量が非常に多いため、その干渉が前記の補正後においても僅かながら残存していた可能性もある。

一方、Zn ではやや大きな変化が見られる。すなわち ^{64}Zn が増加し、 ^{66}Zn および ^{68}Zn が減少している。 ^{64}Zn の増加は、ブランク試料に対して試料-A と B の平均で 3.3% (自然存在比に対して 6.2%) であった。 ^{66}Zn および ^{68}Zn の減少は、試料-A と B の平均でそれぞれ 2.1% および 1.0% (自然存在比に対して 2.3% および 2.6%) であった。なお、 ^{67}Zn については、0.3% (自然存在比に対して 1.4%) の減少である。

図 6 に、NaCl 水溶液に浸漬した試料における Mg および Fe の各同位体の組成比を示す。KCl 水溶液浸漬の場合と同様に、Mg では全ての同位体で変化は見られないが、Fe では、 ^{56}Fe が減少し ^{57}Fe が増加している。ただし、この増減幅は、ブランク試料に対して試料-A と B の平均でいずれも 0.4% 未満と僅かである。

図 7 に、オリジナル試料における Mg および Fe の各同位

図 7 無機元素の同位体組成 (オリジナル試料)

Fig. 7. Isotopic content of inorganic elements (Original sample).

体の組成比を示す。いずれの同位体も自然存在比とよく一致している。

4. 考 察

〈4・1〉 無機元素の起源 表 6 に示したように、課電後の試料では、一部の無機元素の濃度がブランク試料またはオリジナル試料と比較して著しい増減が生じていたほか、数種類の元素が新たに検出されている。そこで、これ

表 8 無機元素の総量の変化

Table 8. Changes in gross weight of inorganic elements.

(a) KCl 水溶液浸漬 (dipped in KCl solution)

Element	After voltage		Blank		Original
	Solution	Sample	Solution	Sample	Sample
	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]
K	—	42	—	120	34
Ca	1500	7300	3600	580	270

(b) NaCl 水溶液浸漬 (dipped in NaCl solution)

Element	After voltage application		Blank		Original
	Solution	Sample	Solution	Sample	Sample
	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]
Na	—	7100	—	15000	170
Mg	N.D.	100	N.D.	170	160
Al	N.D.	150	N.D.	74	63

(c) AgNO₃ 水溶液浸漬 (dipped in AgNO₃ solution)

Element	After voltage application		Original
	Solution	Sample	Sample
	[ng]	[ng]	[ng]
Li	N.D.	370	<4
Na	1200	780	170
Fe	N.D.	58	690
Ni	N.D.	88	N.D.
Pb	N.D.	4.0	N.D.
Bi	N.D.	14	N.D.

らの元素および幾つかの注目すべき元素について総量を推定してみた。表 8 に、浸漬水、課電後の試料、ブランクおよびオリジナル試料中の無機元素の総量を浸漬水別に示す。なお、これらの値は、表 5 および表 6 を基に、以下の諸元を用いて算出した。

- ・浸漬水の体積：150ml
- ・ブランク試料およびオリジナル試料の全体積：3.93cm³
- ・課電後試料の全体積（水トリー観察用試料片を除く）：3.68cm³
- ・XLPE の密度：0.92g/cm³

表 8 (a)より、課電後の試料の K はブランク試料の約 1/3 であり、オリジナル試料とほとんど差がない。一般に、高分子絶縁材料中の水分やイオンの拡散は、課電（不平等電界）によって促進されることが知られており⁽⁸⁾、こうした知見を踏まえると、課電後の試料の K は有意に少ないと考えられる。他方、Ca の量は異常に多く、浸漬水からの移行のみでは説明が困難である。

表 8 (b)より、課電後の試料の Na はブランク試料の約 1/2 であり、前述と同様、有意に少ないと考えられる。Mg もブランク試料とオリジナル試料と比較して 40%程度少なく、逆に Al は 2 倍程度多い。両元素の総量は、ブランク試料とオリジナル試料でほとんど差がないことから、これらの増減は課電によって生じたものと考えられる。そこで、課電により 60ng の Mg が試料から浸漬水へ移行したと仮定する

表 9 課電後試料中の無機元素の増減

Table 9. Increase or decrease in inorganic elements in sample after voltage application.

Element	Isotopes	Sample		
		Dipped in KCl solution	Dipped in NaCl solution	Dipped in AgNO ₃ solution
³ Li	⁶ Li, ⁷ Li			+
¹¹ Na	²³ Na		—	(+)
¹² Mg	²⁴ Mg, ²⁵ Mg, ²⁶ Mg		—	
¹³ Al	²⁷ Al		+	
¹⁹ K	³⁹ K, ⁴⁰ K, ⁴¹ K	—		
²⁰ Ca	⁴⁰ Ca, ⁴² Ca, ⁴³ Ca, ⁴⁴ Ca, ⁴⁶ Ca, ⁴⁸ Ca	+		
²⁶ Fe	⁵⁴ Fe, ⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe, ⁵⁸ Fe			—
²⁸ Ni	⁵⁸ Ni, ⁶⁰ Ni, ⁶¹ Ni, ⁶² Ni, ⁶⁴ Ni			+
⁴⁷ Ag	¹⁰⁷ Ag, ¹⁰⁹ Ag			(—)
⁸² Pb	²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb			+
⁸³ Bi	²⁰⁹ Bi			+

と、浸漬水中の Mg の濃度は 0.4ng/ml 上昇するため、定量可能なレベルに達するはずである。しかしながら Mg は未検出となっている。また、課電により 90ng の Al が浸漬水から試料へ移行したと仮定すると、少なくとも課電後の浸漬水中には、定量可能なレベルで Al が残存していなければならないが、やはり未検出となっている。すなわち、定量下限における浸漬水中の元素の量は 15ng 程度であるから、事実上全ての Al が試料へ移行したことになり、合理的な解釈が難しい。

同様の考察により、表 8 (c)の Li, Ni および Fe も浸漬水から移行（浸漬水へ移行）したとは考えにくい。他方、Pb や Bi は質量数が 200 以上と大きいため、試料中でのイオンの拡散は非常に緩慢であったと考えられる⁽⁹⁾。したがって、両元素とも定量可能なレベルまで拡散するためには、浸漬水中にある程度高濃度で含まれていなければならないが、いずれも未検出となっており、やはり合理的な解釈が難しい。

なお、Na については、浸漬水中に増加量 (610ng) の約 2 倍の量が残存しているため、浸漬水からの移行で説明できる可能性もある。

このように、課電後の試料において生じた元素の増減は、試料—浸漬水間の移行、あるいは偶発的な混入・付着などでは十分に説明できない。

〈4・2〉 無機元素の特徴 課電後の試料で検出された無機元素について、有意に多いもしくは少ないと考えられるもの（表 8 参照）を定性的に比較してみた。表 9 にその結果を示す。ここで、+ は増加、— は減少を表す。この表から、K と Ca、あるいは Na や Mg と Al、さらに Fe と Ni というように、増減が見られた元素の組をつくることにより、3 つのグループに分類することができる（破線部）。同一グループでは、増加した元素は減少した元素より原子番号が 1 もしくは 2 大きく、微量同位体を除けば質量数は 1 ～4 程度大きい。

表 10 Zn 同位体構成比測定結果の 99%信頼区間
Table 10. 99% confidence interval for measured isotopic content of Zn.

Mass number	99% confidence interval [%]			Isotopic content [%]
	Sample-A	Sample-B	Blank	Natural abundance
64	[52.32, 54.08]	[55.20, 58.60]	[50.37, 53.23]	48.9 (48.9)
66	[26.32, 27.08]	[24.39, 25.61]	[27.35, 28.45]	27.9 (28.1)
67	[2.56, 3.80]	[2.28, 2.44]	[3.00, 3.18]	4.10 (4.13)
68	[16.28, 17.52]	[15.39, 16.21]	[16.66, 17.94]	18.8 (18.9)
70	—	—	—	0.62 (0)

一方, Ag は濃度が非常に高いため増減が不明瞭であるが, 仮に Ag が減少していたとすれば, 増加した Li, Na, Pb および Bi と組を作ることにより第 4 のグループを構成できる。前述のようにこれらの元素の質量数に着目すると, ${}^6\text{Li}$ と ${}^{208}\text{Pb}$ の和および ${}^7\text{Li}$ と ${}^{207}\text{Pb}$ の和は ${}^{107}\text{Ag}$ の 2 倍に等しく, さらに ${}^7\text{Li}$ と ${}^{209}\text{Bi}$ の和は ${}^{107}\text{Ag}$ と ${}^{109}\text{Ag}$ の和に等しい。

数倍増加した Na については, こうした関係は見いだせない。例えば ${}^{195}\text{Pt}$ と ${}^{23}\text{Na}$ の和は ${}^{109}\text{Ag}$ の 2 倍に等しいが, Pt は未検出である。既に述べたように, 浸漬水からの移行で概ね説明が可能な元素は Na のみである。

このように, 課電後の試料において異常な増減を示した元素は, 各々の質量数について特殊な関係が見られ, 偶発的に混入・付着もしくは散逸したものとは考えにくい。

〈4・3〉 同位体組成の変化 今回の実験においては, 自然存在比とのずれ量は, $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mg}$ の順, すなわち質量数が大きい元素ほど顕著であった。さらに課電後の試料においては, KCl 水溶液浸漬試料で ${}^{64}\text{Zn}$ のずれ量が 6.2% と大きな値を示した。こうしたずれ量に対し, 統計上および通常の物理的・化学的プロセスにおいて特異性があるのかどうか, 以下に若干の考察を加える。

まず, 表 7 中の Zn 同位体の測定結果について, t 分布検定により 99%信頼区間を求めると (1 試料片に対して 12 回測定), 表 10 に示す結果が得られる。信頼限界値と自然存在比の差 (セパレーション) は, ブランク試料において, 概ね ${}^{64}\text{Zn}$ が 1.5%, ${}^{67}\text{Zn}$ および ${}^{68}\text{Zn}$ が -1.0% であり, ${}^{66}\text{Zn}$ については信頼区間内に自然存在比 (28.1%) が含まれる。そこで, 存在量も多い ${}^{66}\text{Zn}$ に着目し, ${}^{64}\text{Zn}$ に対する分離係数 (通常, 最も存在量が多い同位体を基準にする) を求めてみると, $(28.1/48.9) / (28.1/50.37) = 1.03$ となる。ただし, ブランク試料の ${}^{64}\text{Zn}$ は自然存在比に近い側の信頼限界値 50.37% を, ${}^{66}\text{Zn}$ は自然存在比をそれぞれ用いた。一般に, 安定同位体の分離・濃縮は, 分離係数が 1.02 程度 (1~2%) の物理的もしくは化学的プロセスをカスケードして行われることから, この値は, 測定誤差ならびに既知の同位体分離プロセスで説明が可能である。したがって, ブランク試料で測定された同位体構成比については, 何ら特異性は見られない (存在量が少ない ${}^{67}\text{Zn}$ では分離係数がさらに大きくなるが, これは微量測定に起因する誤差と考えて良いだ

ろう)。

一方, 試料-A と B では自然存在比に対するセパレーションが拡大し, とくに試料-B の ${}^{64}\text{Zn}$ は 6% を超える。前述と同様, 自然存在比に近い側の信頼限界値を用いて, 試料-A および試料-B における ${}^{66}\text{Zn}$ の分離係数を求めてみると, それぞれ, $(28.1/48.9) / (27.08/52.32) = 1.11$ および $(28.1/48.9) / (25.61/55.20) = 1.24$ が得られる。これらの値はブランク試料と比較してもかなり大きく, 測定誤差のみでは説明が難しい。それゆえ, ${}^{66}\text{Zn}$ が異常に少ない (${}^{64}\text{Zn}$ が異常に多い) 状態と考えられ, 水トリートの発生・伸展に伴う未知の同位体分離プロセスもしくは反応が存在する可能性がある。この ${}^{64}\text{Zn}$ は, ${}^{64}\text{Ni}$ (自然存在比は 1.08%) と質量数が一致し, 同じく増加した ${}^{57}\text{Fe}$ も ${}^{58}\text{Ni}$ (同 67.88%) の質量数に近い (${}^{58}\text{Fe}$ は測定精度が悪く増減は不明)。さらに, ずれ量は小さいながら NaCl 水溶液に浸漬した課電後の試料の Fe についても同様のことが言える。

これらのことから, Zn および Fe では Ni 同位体の質量数により近い同位体が増加しているようである。したがって前述の元素の増減と同様, 同位体組成の変化もある元素 (この場合 Ni) を境としてその挙動が異なる可能性がある。

なお, 増加が顕著であった Ca や AgNO_3 水溶液に浸漬した試料のみに検出された Li などの同位体を分析すれば, さらに詳細な事実が判明すると思われる。そこで, Ca 硫酸塩として沈殿分離する方法等を検討したが, Ca はアルカリ土類金属であるため性質上他の元素との分離が困難であり, また存在量も僅かであることから分離することができなかった。

〈4・4〉 水トリートと無機不純物 水トリートの発生・進展に及ぼす無機不純物 (金属イオン) の影響は, イオン半径や原子量に依存するのではなく, イオンの還元電位が高いほど大きくなるとの実験結果も報告されている⁽⁵⁾。すなわち, 5 種類のイオン (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} および Ag^+) について, 平均水トリート長との関係を調査した結果, 還元電位が最も高い Ag^+ の存在下で水トリートの成長が顕著に加速されるというデータが得られている。この水トリートは「シルバートリート」と呼ばれる特異なものであるが⁽¹⁰⁾, Ag^+ は酸化を促進しやすいことから, 酸化劣化による水トリートの進展機構を示唆する典型的な例とされる。しかしながら, 水トリートと酸化生成物の相関性については依然として不明な点も多いことから⁽⁶⁾, シルバートリートの特異性を還元電位のみで説明するには, 必ずしも十分ではないように思われる。

そこで, 今回の実験結果からイオンの影響を若干考察してみたい。浸漬水中の K^+ , Na^+ ならびに Ag^+ の影響について比較すると, 表 9 より KCl 水溶液 < NaCl 水溶液 < AgNO_3 水溶液の順で, 増減を示した元素の種類が多くなっていることがわかる。また, KCl 水溶液や NaCl 水溶液に浸漬・課電した試料では, 無機元素の増減が水溶液の主成分である元素 (K または Na) の原子番号に近い元素に限定されるのに対し, AgNO_3 水溶液に浸漬・課電した試料では, 主成分の Ag とは大きく異なる原子番号の元素で増減が見られ

る。我々はこの点に注目しているのであるが、その理由は、元素の増減が多種にわたるほど（原子番号の違いが大きいほど）何らかの反応がよりダイナミックに生起している可能性が考えられるためである。とりわけ Li, Ni, Pb および Bi は、他の全ての試料で未検出もしくは 1ng/g 未満 (AgNO₃ 水溶液では未検出) であることから、シルバートリーから発せられた重要なメッセージかもしれない。果たしてこれらの元素は未知なる反応の痕跡、すなわち“生成物”なのだろうか？

一つの可能性として、我々は近年新たな展開を見せている「個体内核反応（核変換）」との関連性について検討を進めている。「個体内核反応」に関する研究は、1989 年の「常温核融合」の発表以降、低エネルギーの核反応の可能性をより広範囲に探求すべく、様々な検証実験をとおして地道に進められてきた⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。例えば核変換について、Mizuno ら⁽¹³⁾は、LiOH・D₂O 水溶液中での電気分解（陽極：Pt、陰極：W）において、不純物では説明できない多量の元素、例えば C, Al, Fe, Cr, Ti, Ni, Cu, Zn, Si などが陰極表面で検出され、同位体組成比も大きく変化（Cr, Fe, Cu では自然同位体組成比と比較して 20%以上）していることを報告した。さらに、K₂CO₃・H₂O 水溶液中でのプラズマ電気分解において、化学反応では説明できない熱（最大で入力 200%）の発生を測定し、諸条件が最適化されれば 100% の再現性があるとしている⁽¹⁴⁾。最近では、Iwamura ら⁽¹⁵⁾により、Pd と CaO の複合層からなる板状試料の片面から加圧した D₂ ガスを拡散・透過させることにより、予め試料表面にフィルム層を形成しておいた ¹³³Cs が ¹⁴¹Pr に、さらには ⁸⁸Sr が ⁹⁶Mo にそれぞれ高い再現性をもって変換（いずれも原子番号が 4、質量数が 8 増加）されることが報告されている。

一方、理論モデルも数多く提案されている。原子核の励起がどのようにして起きうるかという根本的な問題は依然として未解決であるが、少なくとも何らかの機構によって励起された原子核が分裂（融合）すると仮定すれば、実験結果を矛盾なく説明できるようである。Takahashi ら⁽¹⁶⁾はこうした仮定のもと、W や Pd が核分裂した場合、どのような元素が生成され、同位体組成比になるかを、「選択チャンネル光核分裂モデル」により理論検討した。その結果、電気分解で検出された元素の分布や同位体構成比の異常を定性的に（オーダーに関しては定量的に）説明できることを報告している。

翻って水トリーが発生・伸展する環境を考えてみると、前述の電気分解と共通する点が幾つか存在する。例えば、半導電層の微小突起や水トリーの先端部では極めて高い局部電界（～0.1MV/mm）が形成されており、これは電解質水溶液－電極界面で生じる電気二重層の平均電界（～1 MV/mm）に近い。また、XLPE 中の水素原子密度は Pd が水素を吸蔵した状態（Pd 原子と水素原子はほぼ同数）と同程度である。さらには XLPE 中には不純物として金属イオンが存在するが、これは金属電極あるいは電解質水溶液中

の金属イオンに対応する。このように分子・原子レベルでは実験環境の類似性が見られることから、一見無関係のように思われるこれら 2 つの現象を、同一のメカニズムによって説明できる可能性は否定できないであろう。

こうした経緯から、我々は特殊な遮蔽チャンバー内において水トリーの発生・進展時の放射線測定を並行して進めている。既に一部の試料から γ 線と思われる低エネルギーの放射線を検出している^{(17)~(19)}。この結果は、XLPE の分子鎖切断や酸化が何らかの“核的”な反応に伴うエネルギーで生じる可能性を示唆しているが、詳細については改めて報告したい。

5. あとがき

水トリーの発生・進展に深く関与する無機不純物の振る舞いを実験により詳しく調査し、以下の結果を得た。

(1) 水トリーが発生した XLPE 試料では、Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Ni, Pb, Bi 等の異常な増減が観測された（浸漬水の主成分カチオンである K⁺, Na⁺, Ag⁺ に依存）。

(2) これらの元素の質量数には特殊な関係が見られ、偶発的に混入、付着または散逸したものとは考えにくく、現時点でその起源や移行プロセスを合理的に説明できない。

(3) 一部の無機元素の同位体組成において、自然存在比に対して 6%を超える有意なずれが観測された。

(4) 水トリーの発生・進展過程で、未知の物理的もしくは電気化学的な反応を伴っている可能性が示唆された。

水トリー現象は、その発見から 30 年以上を経た現在なお未解明な部分が多い。例えば「水トリーの発生・伸展を司るエネルギーは何処からどのように供給されるのか？」というメカニズムの根幹に関わるテーマが依然として残されている。そのテーマに対し、予備的に様々な思考実験を繰り返して到達した一つの解答が「個体内核反応」であった。本文中で述べたように、分子・原子レベルの微視的な実験環境における類似性が主な理由である。実際、今回の（異常な）実験データはある程度予見されたものであり、その意味では思考実験の結果が裏付けられたのではないかと考えている。

勿論、実験の趣旨は水トリー現象と未知現象たる「個体内核反応」との関連性を探ることであって、低エネルギーの核反応の検証ではない。したがって本論文では、そのような反応の裏付けもしくは支持を意図した表現は極力控えたつもりである。また、論旨の唐突な展開を避ける意味からも、考察の最終部分で「個体核反応」の用語を使用し、若干の解説を加えた。「常温核融合」から今日の「個体内核反応」に至る研究の歴史を鑑みるに、ご批判等も多いと察するが、水トリー現象の解明に向けた新たな展開を願いつつ、執筆した次第である。

最後に、本実験でご協力頂いた元タツタ電線株式会社の伊達 博氏に感謝いたします。

（平成 15 年 8 月 14 日受付，平成 16 年 2 月 19 日再受付）

文 献

- (1) 絶縁材料・インパルスストリーミング調査専門委員会：「有機絶縁材料における水トリーについて(3)ーボウタイ状水トリーー」, 電気学会技術報告, I 部, No.134 (1982)
- (2) R. Ross and J. J. Smit : "Composition and Growth of Water Trees in XLPE", *IEEE Trans. EI*, Vol.27, No.3, pp.519-531 (1992)
- (3) 武藤秀二・丸山義雄：「水トリーの化学的特性の検討」, 平成 6 年電気学会全国大会, No.399 (1994)
- (4) H. Ohno, G. Katsuta, I. Kajiki, K. Kato, Y. Sakaguchi, and G. Tanimoto : "A Study on Electrical Deterioration and Quality Control of XLPE Cable", Proc. 4th Annual Conf. Power & Energy Society, IEE Japan, No.44 (1993-8) (in Japanese)
大野博伸・勝田銀造・加治木勇・加藤賢司・坂口義則・谷本 元：「C V ケーブルの絶縁劣化と品質管理に関する一考察」, 平成 5 年電気学会電力・エネルギー部門大会, No.44 (1993-8)
- (5) Z. Fan, H. Miyata, I. Fujimoto, and T. Niwa : "Relation between Oxidation ability of Various Ion and Growth of Water Trees", The Papers of Technical Meeting on Dielectrics and Electrical Insulation, IEE Japan, 誘電・絶縁材料研資, DEI-97-57 (1997)
- (6) A. T. Bulinski, J. P. Crine, B. Noirhoome, R. J. Densley, and S. Bamji : "Polymer Oxidation and Water Treeing", *IEEE Trans. DEI*, Vol.5, No.4, pp.558-570 (1998)
- (7) T. Kumazawa, H. Date, W. Nakagawa, and S. Tsurumaru : "Characteristic of Bow-tie Water Tree in XLPE Including Contaminants (3)", 1999 National Convention Record IEE Japan, No.374 (1999-3) (in Japanese)
熊澤孝夫・伊達 博・中川 渡・鶴丸秀一：「ボウタイ状水トリーの特性について (その 3)」, 平成 11 年電気学会全国大会, No.374 (1999-3)
- (8) R. Patsch, M. Ortolf, and J. Tanaka : "Hydration of Ions How does it Influence Water Treeing? ", Proc. 5th ICPADM, Vol.1, pp.410-413 (1997)
- (9) T. Bao and J. Tanaka : "The Diffusion of Ions in Polyethylene", Proc. 3rd ICPADM, Vol.1, pp.236-239 (1991)
- (10) Z. Fan and N. Yoshimura : "Silver Tree", *IEEE Trans. DEI*, Vol.3, No.1, pp.131-135 (1996)
- (11) 高橋亮人・沼田博雄・山田 弘・岩村康弘・大森唯義・水野忠彦・秋本 正：個体内核反応研究 No.1, 工学社 (1999-12)
- (12) 高橋亮人：「凝集体内核融合の研究」, 核データニュース(日本原子力研究所核データセンター), No.75, pp.38-54 (2003)
- (13) T. Mizuno, T. Ohmori, K. Kurokawa, T. Akimoto, M. Kitaichi, K. Inoda, K. Azumi, S. Shimokawa, and M. Enyo : "Anomalous Isotopic Distribution of Elements Deposited on Palladium Induced by Cathodic Electrolysis", *Denki Kagaku*, Vol.64, No.11, pp.1160-1165 (1996-11) (in Japanese)
水野忠彦・大森唯義・黒川一哉・秋本 正・北市雅敏・猪田耕市・安住和久・下川繁三・延興三和夫：「カソード電解によって誘起された Pd の析出元素の同位体異常」, 電気化学および工業物理化学, 64, 11, pp.1160-1165 (1996-11)
- (14) T. Mizuno, T. Ohmori, T. Akimoto, and A. Takahashi : "Production of Heat during Plasma Electrolysis in Liquid", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.39, pp.6055-6061 (2000)
- (15) Y. Iwamura, M. Sakano, and T. Itoh : "Elemental Analysis of Pd Complex: Effects of D₂O Gas Permeation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, pp.4642-4650 (2002)
- (16) T. Akimoto, M. Ohta, and T. Mizuno : "Production of Stable Isotopes by Selective Channel Photofission of Pd", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, pp.7031-7046 (2001)
- (17) R. Taniguchi and T. Kumazawa : "Measurement of Radiation Emission Associated with Growth of Water Trees", Proc. 2003 Spring Meeting of the Atomic Energy Society of Japan, D7 (2003-3) (in Japanese)
谷口良一・熊澤孝夫：「水トリー発生に伴う放射線の計測」, 原子力学会 (2003 年春の年会), D7 (2003-3)
- (18) T. Kumazawa and R. Taniguchi : "Measurement of Radiation Emission Associated with Growth of Water Trees(2)", Proc. 2003 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan, B66 (2003-9) (in Japanese)
熊澤孝夫・谷口良一：「水トリー発生に伴う放射線の計測(2)」, 原子力学会 (2003 年秋の大会), B66 (2003-9)
- (19) R. Taniguchi and T. Kumazawa : "Measurement of Radiation Emission Associated with Growth of Water Trees(3)", Proc. 2003 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan, B67 (2003-9) (in Japanese)
谷口良一・熊澤孝夫：「水トリー発生に伴う放射線の計測(3)」, 原子力学会 (2003 年秋の大会), B67 (2003-9)

熊澤孝夫

(正員) 1958 年 6 月 26 日生。1983 年 3 月岐阜大学大学院修士課程修了。同年 4 月中部電力株式会社に入社。現在, 同社電力技術研究所にて高分子絶縁材料の劣化様相解明や電力ケーブル・機器の劣化診断に関する研究に従事。1995 年 3 月岐阜大学大学院博士後期課程修了。工学博士。日本原子力学会員。

中川 渡

(正員) 1948 年 8 月 10 日生。1972 年 3 月大阪大学基礎工学部卒業。同年 4 月タツタ電線株式会社に入社。主として, 高分子絶縁材料を用いた電力ケーブルの改良・開発と絶縁劣化に関する研究に従事。現在に至る。

鶴丸秀一

(正員) 1947 年 2 月 2 日生。1969 年 3 月同志社大学工学部工業化学科卒業。同年 4 月タツタ電線株式会社に入社。主として, 電力ケーブルの開発改良, 高分子材料の劣化に関する研究に従事。現在に至る。