UDC 556.124 : 537.22 : 537.521 : 621.3.012

論文

59-A65

−10℃ 付近における氷の誘電特性と 絶縁破壊特性

正員 清水 教之 (名古屋大)
正員 中島 秀樹 (名古屋大)
正員 黒野 正裕 (名古屋大)
正員 小崎 正光 (豊橋技科大)
正員 堀井 憲爾 (名古屋大)

1. ま え が き

コンデンサの単位体積あたりの進相容量は、誘電体の比誘電率を ϵ_r 、交流長時間耐電界を E_e (kV/mm) とすると、 $\epsilon_r E_e^2$ に比例する。従って、大容量電力用コンデンサの小形化を図るためには、 $\epsilon_r E_e^2$ の大きな誘電体を選択する必要がある。しかし現在、電力用コンデンサに使用されている誘電体はセロルース紙とポリプロピレンフィルムの積層に合成絶縁油を含浸させたものが主流で、 ϵ_r の値は 10 以下である。

氷の大きな誘電率はコンデンサ用誘電体として注目し値する。氷の誘電特性については多くの研究者により調べられており^{(1)~(4)}、氷の 60 Hz に対する比誘電率は −10℃ 付近において 100 前後であるが、−60℃ 付近で急激に減少すること⁽²⁾⁽⁴⁾、−50℃ 付近で $\tan \delta$ が 100% 以上になること⁽²⁾などが報告されている。

著者らは、比誘電率が大きく $\tan \delta$ の小さな −10℃ 付近の温度領域⁽⁴⁾に着目し、氷の誘電特性と交流電圧絶縁破壊特性について実験と検討を行なった。本論文では、その結果を述べると共に、氷を用いた電力用コンデンサの可能性についても検討する。

Dielectric and Breakdown Properties of Ice at Temperatures Around −10°C. By Noriyuki Shimizu, Member, Hideki Nakashima, Member, Masahiro Kurono, Member (Nagoya University), Masamitsu Kosaki, Member (Toyohashi University of Technology) & Kenji Horii, Member (Nagoya University).

清水教之：正員，名古屋大学

中島秀樹：正員，名古屋大学

黒野正裕：正員，名古屋大学

小崎正光：正員，豊橋技術科学大学

堀井憲爾：正員，名古屋大学

2. 実験方法

〈2・1〉 試料作製方法 誘電特性および漏れ電流測定用試料は、図1に示すようなガード付平板電極系を用いて作製した。電極材料はステンレス鋼、電極間げきは 2 mm である。また、交流破壊電圧測定用試料は図2に示す球対平板電極系を用いて作製した。電極材料は黄銅で、電極間げきは 0.1 mm, 0.28 mm, 0.48 mm に設定した。これらの電極系をガラスビーカー内に入れ、脱イオン水（室温での抵抗率 $8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上）を注入し、固化して試料とした。

前野氏は、ボイドやクラックのない純粋な氷を作るには、水中に空気を送り込みながら、一方向からゆっ

図 1 誘電特性測定用試料

Fig. 1. Sample for measurement of dielectric characteristics.

図 2 絶縁破壊強度測定用試料

Fig. 2. Sample for measurement of breakdown strength.

くりと冷却することが最良の方法であると述べている⁽⁵⁾。これによって、冷却の熱流を制御し、凍結時に水中に溶解した気体が析出するのに十分な時間を与えることができる。本実験ではこの方法を採用して、ビーカーの下部から液体窒素蒸気(約 -30°C)により徐冷すると共に、パイプを通して空気を送り込みながら固化させた。この方法により、電極間にボイドやクラックのない試料を作ることができた。

〈2・2〉測定方法 誘電正接 ($\tan \delta$) および静電容量 (C) の電圧依存性は、図1の試料に 60 Hz の交流電圧を印加して測定した。測定器は双信電機製キャパシタンスブリッジ (1210 A) を用いた。また周波数特性は、同じ試料を用い General Radio 製キャパシタンスブリッジ (1612) により測定した。

直流漏れ電流は、やはり図1の試料を用い、直流 1,500 V を印加したときの電流・時間特性を東亜電波製 μA アンメータにより測定した。電流が一定値に落ち着いたときの値を漏れ電流とした。

絶縁破壊電圧は、図2に示した試料に所定の電圧上昇率の 60 Hz 交流電圧を印加して測定した。破壊の検出は短絡電流を検知して行なったが、実験後にも試料外部から破壊路の有無を観察した。破壊路は、直径 1 mm 程度の直円筒状のパスとして観察できた。

以上の測定は、試料を食塩水と氷の混合物に浸漬した状態で行なった。この冷媒は、食塩水の濃度を調節することにより、 -21°C から 0°C の範囲で温度を制御できる。試料内部温度が周囲温度に達していることは、同一形状のダミー試料内の熱電対により確認した。

3. 実験結果および検討

〈3・1〉低電界誘電特性 低電界 (1 kV/mm) における複素比誘電率の実数部 (ϵ_r') および $\tan \delta$ の温度

図 3 ϵ_r' および $\tan \delta$ の温度依存性

Fig. 3. Temperature dependence of ϵ_r' and $\tan \delta$.

図 4 ϵ_r' および $\tan \delta$ の電界依存性 (低電界)

Fig. 4. Electric field dependence of ϵ_r' and $\tan \delta$ (low field range).

依存性を図3に示す。両者とも温度の低下に従って増大する傾向が見られる。 ϵ_r' の値は大きく、100 を超えている。

図4に温度をパラメータとした ϵ_r' と $\tan \delta$ の低電界における電界依存性を示す。 ϵ_r' は各温度で一定値を示すが、 $\tan \delta$ は 1 kV/mm 付近で最小値が見られ、それ以上の電界で上昇する傾向がある。

更に、 ϵ_r' 、 $\tan \delta$ および複素比誘電率の虚数部 (ϵ_r'') の周波数特性を図5に示す。 $\tan \delta$ は周波数と共に上

図5 ϵ_r' , ϵ_r'' および $\tan \delta$ の周波数依存性
Fig. 5. Frequency dependence of ϵ_r' , ϵ_r'' and $\tan \delta$.

図6 ϵ_r' 対 ϵ_r'' 特性
Fig. 6. ϵ_r' vs. ϵ_r'' characteristics.

昇している。 ϵ_r' の周波数分散は、低温ほど低い周波数で始まっている。それに伴い ϵ_r'' に吸収が見られ、 -20°C では約 1,000 Hz にピークが現われている。

これらのデータをもとに ϵ_r'' 対 ϵ_r' の関係を示したものが図6である。各温度において、 ϵ_r'' 対 ϵ_r' 特性は中心が ϵ_r' 軸上にある完全な半円を描いている。従って、この温度範囲での氷の低電界誘電特性が単一緩和現象でデバイの式で記述されることがわかる。Cole 氏らも -10°C 付近での氷の ϵ_r'' 対 ϵ_r' 特性が半円になることを報告している⁽³⁾、彼らの結果においては数百 Hz あたりから円弧からずれており、これを直流漏れ電流により説明している。しかし、本実験結果では数十 Hz でも半円上にある。

Cole 氏らの求めた氷の直流導電率は -10.8°C で $2 \sim 7 \times 10^{-8} \text{ S/m}$ であった。著者らも図1の電極系を用いて直流導電率を求めた。結果を図7に示すが、Cole

図7 直流導電率の温度依存性
(印加電界: 0.75 kV/mm)

Fig. 7. DC conductivity as a function of temperature (applied field = 0.75 kV/mm).

氏らの値より1けた程度低い。また Cole 氏らは、抵抗率 $3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の水を原料としているのに対して、本実験では $8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の水を原料としている。氷の直流導電率は純度に大きく依存し、1ppm の不純物でも導電率にかなりの影響を与えられている⁽¹⁾、一方では冷却過程（氷結晶の成長過程）や、空間電荷の影響も大きいとも言われている⁽¹⁾⁽⁶⁾。従って、一概に原料水の純度（抵抗率）や氷の直流導電率をもって、氷の純度を測ることはできないようだが、図6で ϵ_r'' 対 ϵ_r' の軌跡が半円を描いたこと、および図7の直流導電率が Cole 氏らの値より低いことの理由として、本実験で用いた氷の純度が Cole 氏らのそれより高いことによると考えるのは妥当であろう。

〈3.2〉 高電界誘電特性 電力用コンデンサの設計電界は高く、 $\tan \delta$ の高電界特性は重要と考えられるので検討を行なった。図8に測定結果を示す。図中○印が実測値である。右側の目盛は $\tan \delta$ の値から換算した 60 Hz における交流電導率 σ_{AC} である。 $\tan \delta$ は電界の上昇に伴い、図4で見たようにいったんわずかに減少したのち、急激に上昇する。ここで、 ϵ_r' は測定した電界領域では一定であった。また、直流導電率も 7.5 kV/mm まで測定した結果では電界に対し一定で、その値は約 $2 \times 10^{-8} \text{ S/m}$ と低く、 $\tan \delta$ に対する寄与は無視できよう。

一般に氷の誘電特性は、結晶内の配向欠陥（密度 $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ）に支配されると言われている⁽¹⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。デバイ形の単一緩和現象を示すのは、配向欠陥のもつ双極子モーメントである。一方、直流電気伝導はイオン欠陥（密度 $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ）に支配されると言われている⁽¹⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。本実験で電界の上昇と共に $\tan \delta$ のみが増加し、 ϵ_r' や直流導電率が不変であることは、配向欠陥やイオン欠陥の密度の電界依存性だけでは説明できな

図 8 高電界における $\tan \delta$ の電界依存性

Fig. 8. Electric field dependence of $\tan \delta$ at high field range.

いと考えられるが、詳細は不明である。

さて、2kV/mm 以上の電界領域に注目し、 $\tan \delta$ もしくは σ_{AC} を二つの成分に分けて考えてみる。

$$\sigma_{AC} = \sigma_0 + AE^n \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 σ_0 は電界にかかわらず一定値を与える成分、 AE^n (A, n は定数で E は電界) は電界の上昇に伴い電界の n 乗で増加する成分である。実測値から計算すると $\sigma_0 = 1.4 \times 10^{-8} \text{ S/m}$, $A = 1.9 \times 10^{-19} (\text{V}^{-1.6} \text{ S} \cdot \text{m}^{0.6})$, $n = 1.6$ と求まった。

〈3・3〉 交流短時間破壊特性 交流短時間破壊強度 E_B の周囲温度 T 、試料厚さ d および電界上昇率 α に対する依存性を図9～図11に示す。図中、各点は試料数 7～8 点における 50% 累積破壊確率を示す値であり、20～80% のばらつきの範囲も同時に示してある。

これらの図から、氷の短時間交流破壊強度の特徴をまとめると以下になる。

(1) 試料厚さ d をパラメータにしたとき、周囲温度 T が低下すれば破壊強度 E_B は上昇し、負の温度依存性 ($\partial E_B / \partial T < 0$) を示す。

(2) 周囲温度 T をパラメータとしたとき、試料厚さ d の減少と共に破壊強度 E_B が上昇する負の厚さ依存性 ($\partial E_B / \partial d < 0$) を示す。 E_B と d の関係は両対数グラフ上で良い直線性を示す。

(3) 試料厚さ d を一定にして、周囲温度をパラメータとしたとき、破壊強度 E_B は電界上昇率 α に依存しない。

このような特徴を持つ絶縁破壊機構としては定常熱破壊が考えられる⁽⁷⁾。氷の定積比熱、熱伝導率および試料厚さから求めた熱的時定数 τ_h で絶縁破壊強度を除して得られる、破壊に至るまでの電界上昇率 α は -2°C においても $110 \text{ kV}_{rms}/\text{mm} \cdot \text{s}$ となり、本実験の

図 9 絶縁破壊強度の温度依存性

Fig. 9. Temperature dependence of breakdown strength.

図 10 絶縁破壊強度の試料厚さ依存性

Fig. 10. Breakdown strength as a function of sample thickness.

図 11 絶縁破壊強度の電界上昇率依存性

Fig. 11. Breakdown strength as a function of field rising rate.

α の範囲では破壊強度 E_B がほとんど変化しなかったことが理解できる。

〈3・4〉 熱破壊の定量的考察 定常熱破壊の理論式は、平行平板電極系モデルに対して、

$$\frac{\lambda(T_1 - T_0)}{V_0} d = \int_{T_1}^{T_m} \frac{K d T}{\left\{ \int_T^{T_m} \left(\frac{2K}{\sigma} \right) dT \right\}^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$V_0^2 = 8 \int_{T_1}^{T_m} \left(\frac{K}{\sigma} \right) dT \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで, T_0 : 周囲温度, T_1 : 試料の表面温度, T_m : 試料内の最高温度, λ : 電極への熱伝達率, K : 試料の熱伝導率, σ : 導電率, V_0 : 印加電圧

で与えられる。

(2), (3)式を氷の交流短時間破壊に適用する際に, 以下の条件を加える。

(a) 交流では, 〈3・2〉節の検討結果から $\sigma_{AC} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r' \tan \delta = \sigma_0 + AE^{1.6}$ となるが, 絶縁破壊電界付近では $\sigma_0 \ll AE^{1.6}$ と考えられるので $\sigma_{AC} = AE^{1.6}$ とおく。ここで σ_{AC} は本来, 温度の関数でもあるが, 以下では電界依存性を重視し温度依存性は無視する。

(b) $T_m = 0^\circ\text{C} = 273\text{K}$ とする。

(c) K も温度の関数 ($K \propto 1/T$) であるが, ここでの温度範囲は狭いので $2.2\text{J/m}\cdot\text{s}\cdot\text{deg}^{(8)}$ で一定とする。

すると, (2), (3)式は次のようになる。

$$\lambda(T_1 - T_0) \frac{d}{V_0} = \sqrt{2} \sigma_{AC} K (T_m - T_1) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$T_1 = T_m - \sigma_{AC} V_0^2 / 8K \quad \dots\dots\dots (5)$$

(5)式を(4)式に代入して

$$E_0 \equiv \frac{V_0}{d} = \sqrt{\frac{8K}{\sigma_{AC}} (T_m - T_0)} / d \cdot \sqrt{1 + \frac{4K}{\lambda d}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$\sigma_{AC} = AE_0^{1.6}$ を代入すれば,

$$E_0 = \left(\frac{1}{d} \right)^{1/1.8} \left(8 \frac{K}{A} \cdot \frac{273 - T_0}{1 + 4K/\lambda d} \right)^{1/3.6} \quad \dots\dots\dots (7)$$

(7)式を用いて数値計算を行なって破壊強度を求めた結果を図12に示す。周囲温度をパラメータとし, λ を $10^3 \sim 10^4 \text{W/m}^2\cdot\text{deg}$ と変化させている。 $\lambda = 5,500 \text{W/m}^2\cdot\text{deg}$ のとき, 計算値と実測値が最も良く一致する。

λ の値は絶縁体の熱伝導率ばかりでなく, 表面状態や電極との接触状態にも大きく依存しており⁽⁹⁾, 氷対金属について実測した例を知り得なかった。しかし, ガラス対銅で $\lambda = 510 \text{W/m}^2\cdot\text{deg}$, 金属対金属で $\lambda = 10^6 \text{W/m}^2\cdot\text{deg}$ と報告⁽⁹⁾されており, 氷の熱伝導率 K がガラスのそれ (-10°C で約 $0.4 \text{W/m}\cdot\text{deg}$) と金属のそれ (-10°C で数百 $\text{W/m}\cdot\text{deg}$) の中間にあることを考慮すると, 氷対金属において $\lambda = 5,500$ は妥当な値と思われる。

〈3・5〉 氷コンデンサの可能性と問題点 コンデンサの進相容量を $Q(\text{kVA})$, 誘電体の厚さを $d(\text{mm})$, 誘電率を $\epsilon_0 \epsilon_r$ (F/cm), 交流長時間耐電界を $E_s(\text{kV/}$

図12 絶縁破壊強度の実測値と計算値の比較

Fig. 12. Comparison between measured breakdown strengths and calculated values.

$\text{mm})$, 電極間の誘電体の体積を $v(\text{cm}^3)$, 電源周波数を $f(\text{Hz})$ とすると, 単位体積あたりの容量は,

$$Q/v = 2\pi f \epsilon_0 (\epsilon_r E_s^2) \times 10^5 (\text{kVA/cm}^3) \quad \dots\dots\dots (8)^{(10)}$$

となり, $\epsilon_r E_s^2$ に比例する。ただし通常, 設計電界 $G(\text{kV/mm})$ は $E_s/2(\text{kV/mm})$ としている⁽¹⁰⁾。現在使用されている絶縁紙・ポリプロピレン複合系にアルキルナフタレンを含浸したもので, $\epsilon_r G^2$ の値が $4,000 (\text{kV/mm})^2$ に達するものがある⁽¹⁰⁾。氷は $\epsilon_r \approx 100$ であるから, $\epsilon_r G^2$ が $4,000$ 以上となるためには大略 G が 6kV/mm 以上であればよい。 -20°C で厚さ 0.1mm の氷の短時間交流破壊強度は 60kV/mm 以上なので, 設計電界 G として 6kV/mm 以上は期待できよう。

一方, 誘電損による発熱 W は $W = Q \tan \delta$ であり, 従って単位体積あたりの発熱量 W/v は $(\epsilon_r E_s^2 \tan \delta)$ に比例する。 $\epsilon_r E_s^2$ が同一の場合を考えると, 氷の $\tan \delta$ は絶縁紙・ポリプロピレン系のその約100倍なので, 誘電発熱も約100倍となる。この発生熱および外部からの侵入熱を除去し, 氷を一定温度に保つためには冷却装置が不可欠となろう。

そのほか, 氷誘電体の交流長期寿命特性など検討

しなけなければならない問題も残されており、また絶縁の自己回復性⁽¹¹⁾や経済性、更に直流での利用や試験機器(例えばブルーム・ライン)への適用など魅力的な点も多いので今後の研究が期待される。

4. ま と め

水をコンデンサ用の誘電体として利用することを考慮して、その誘電特性と交流短時間破壊特性を調べ、以下の結果を得た。

(1) 低電界での誘電特性は単一緩和現象で、デバイの式によって記述される。低周波においても ϵ_r'' 対 ϵ_r' の軌跡は半円上にある。

(2) 60 Hz における比誘電率は 100 以上で、 -20°C でもこの値を保っている。

(3) 高電界では、 $\tan \delta$ は電界の 1.6 乗に比例して増加する。

(4) 交流短時間破壊は定常熱破壊機構によることが示された。誘電損失による発熱を考慮して計算した絶縁破壊強度は実測値と良く一致した。

(5) 氷を用いた電力用コンデンサの可能性を検討したところ、冷却の問題を解決する必要はあるもの

の、エネルギー密度に関しては有望であることがわかった。

(昭和58年11月11日受付, 同59年4月16日再受付)

文 献

- (1) N. H. Fletcher (前野 訳): 氷の化学物理, p. 176 (昭 49) 共立出版
- (2) K. Mathes: "Electrical Properties of Cryogenic Liquids and of Ice at Cryogenic Temperature", 1965 Annual Report of Conf. on Elec. Insulation and Dielectric Phenomena (1965)
- (3) R. P. Auty & R. H. Cole: "Dielectric Properties of Ice and Solid D_2O ", *J. Chem. Phys.*, **20**, 1309 (1952)
- (4) S. Kawada: "Dielectric Properties of Heavy Ice Ih (D_2O Ice)", *J. Phys. Soc. Japan*, **47**, 1850 (1979)
- (5) 前野: 氷の科学, p. 49 (昭 56) 北大図書刊行会
- (6) 前野: 「氷の電気伝導」, 科学, **45**, 296 (昭 50-5)
- (7) 犬石・中島・川辺・家田: 誘電体現象論, p. 294 (昭 48) 電気学会
- (8) E. H. Ratcliffe: "The thermal conductivity of ice, New data on the temperature coefficient", *Phil. Mag.*, **7**, 1197 (1962)
- (9) P. H. Moon: "The theory of thermal breakdown of solid dielectrics", *Trans. Amer. Inst. Elect. Engrs*, **50**, 1008 (1931)
- (10) 吉田: 「電力用コンデンサの誘電体に要求される性能」, 日新電機技報, **19**, No. 2 (昭 49)
- (11) 中島・清水・堀井・小崎: 「氷(-15°C)の交流破壊特性」, 昭 55 電気関係学会東海支部連大, 117