77 K 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

土屋 龍平^{*1,†}, 村本 裕二^{*1}, 清水 教之^{*1}

A.C. Breakdown Properties of Cotton Fabric-Solidified Alcohol Solution Composite Systems at 77 K

Ryohei TSUCHIYA ^{*1,†}, Yuji MURAMOTO ^{*1} and Noriyuki SHIMIZU ^{*1}

Synopsis: The development of environment-friendly material as a substitute for glass fiber reinforced plastics (GFRP) is required for cryogenic electrical insulation. Our laboratory has studied the A.C. breakdown properties of solidified alcohol solutions at 77 K. In many cases, the A.C. breakdown voltages of solidified solutions were higher than that of ice. From these results, it is suggested that the breakdown voltage can be improved by mixing with alcohol. However, the breakdown voltage dispersion of solidified solutions was large. The suppression of dispersion is required for practical application. Therefore, an attempt was made to suppress dispersion of the breakdown voltage by combination with cotton fabric. In this paper, we observed A.C. breakdown voltages of cotton fabric-solidified alcohol (ethylene glycol, 1,3-propanediol, propylene glycol or glycerin) solution composite systems. The following results were obtained. 1) The dispersion of breakdown voltage in cotton fabric-solidified alcohol solution composite systems was suppressed. 2) The minimum breakdown voltages of cotton fabric-solidified solution composite systems were higher than those of solidified solutions. 3) The average breakdown voltage of cotton fabric-solidified solution composite systems was higher than that of the cotton fabric-ice composite system.

Keywords: ice, solidified alcohol solution, cotton fabric, composite system, breakdown properties

(Some figures in this article may appear in color only in the electronic version)

1. はじめに

核融合炉の超電導マグネットや超電導変圧器などの極低温機器の絶縁スペーサには、GFRP（ガラス繊維強化プラスチック）が広く用いられている。GFRP は優れた機械的強度や電気絶縁性能を持つが、難分解性物質である。これを代替できる環境調和型電気絶縁材料を目指して、従来から本研究室は氷に注目して研究を行ってきた。氷は衝撃に対する機械的強度が弱く、電氣的弱点となるボイドやクラックが生じやすい問題がある。これらの解決策として、本研究室は氷を竹や竹パルプまたはケナフやケナフパルプとの複合体にし、それらの絶縁性能が GFRP に匹敵することを報告してきた^{1, 2)}。最近、筆者らは天然繊維－氷複合

系の絶縁性能向上を目的に、氷の代わりに固化アルコール水溶液の利用を検討してきた。最初のステップとして、77 K における固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性を測定した結果、多くの場合において氷単体よりも高い絶縁性能が得られた^{3, 4)}。特にエチレングリコール（以下 EG）モル分率 0.11 の固化 EG 水溶液において、氷の約 1.8 倍となる平均破壊電圧値が得られた。しかし、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、最小値が氷単体よりも低くなることもあった。これらのことから氷と同様に、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ると考えられる。非常に大きいばらつきの原因として、試料間で固化状態が不均一となる可能性が考えられる⁴⁾。そこで筆者らは次のステップとして、綿布などの網目状の非水溶性固体との組み合わせにより、固化状態を制御して試料間で均一化させることで、固化アルコール水溶液の破壊電圧値のばらつき抑制を試みた⁵⁾。網目状の非水溶性固体として綿布を選択したのは、第一に綿布は天然由来で低環境負荷材料のためである。第二に、竹やケナフでは電界異方性がある^{1, 2)}ためパルプ化する必要

Received September 19, 2015

^{*1} 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
〒468-8502 愛知県名古屋市天白区塩釜口 1-501

Division of Electrical and Electronic, Information, and Materials
Engineering, Graduate School of Science and Technology, Meijo
University, 1-501 Shiogamaguchi, Tempaku-ku, Nagoya, Aichi
468-8502, Japan

[†] E-mail: 133441501@ccalumni.meijo-u.ac.jp

DOI: 10.2221/jesj.51.9

Fig. 1 Structure of the cotton fabric.

Fig. 2 Cotton fiber.

があるが、織物の綿布ならばその加工を省くことができるためである。また絶縁紙のようにシート状で導体に巻き付けることができ、絶縁層の厚さを調整しやすいなど、竹やケナフと比べて製品組立が容易である。第三に、綿布は吸水性が良く水が浸透しやすい。同様に水が主成分であるアルコール水溶液も浸透しやすく、固化アルコール水溶液の固化状態を制御できると考えたためである。本論文では綿布と氷、固化 EG 水溶液、固化 1,3-プロパンジオール（以下 13PD）水溶液、固化プロピレングリコール（以下 PG）水溶液、固化グリセリン水溶液の複合系の交流絶縁破壊特性について検討したので報告する。

2. 実験試料、手順および装置

2.1 実験試料

実験には厚さ 0.32 mm のオックスフォード織りの綿布（木綿 100%・市販品）を使用した。一般的に、綿布を構成する木綿繊維は、産地や品種によって差はあるが、幅 15~20 μm 、長さ 20~40 mm で、平たく潰れた管の形をしており、その中には空気が含まれている⁶⁾。また、重量の約 9 割をセルロースが占めている繊維である⁷⁾。木綿繊維の比誘電率は含水率によって変化し、含水率 0 のときは 4.8 とされている⁸⁾。オックスフォード織りとは、縦糸 2

Fig. 3 Schematic diagram of the sphere-plate electrode system.

Fig. 4 Schematic diagram of the cooling device.

本と横糸 2 本または縦糸 2 本と横糸 1 本で織る方法で、平織の一種である。Fig. 1 に実験に使用した綿布の顕微鏡写真を示す。この綿布は、Fig. 1 に示すように縦糸 2 本と横糸 1 本で織られている。糸の太さは Fig. 1 より、縦糸約 0.2 mm、横糸約 0.3 mm とわかる。Fig. 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。Fig. 2 から、使用する綿布の糸は幅 20 μm 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を 10 mm 四方に切り出し、蒸留水または EG モル分率 0.11、13PD モル分率 0.040、PG モル分率 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。各種アルコール水溶液のモル分率は、それぞれの固化アルコール水溶液単体において最大の平均破壊電圧値が得られた濃度である⁹⁾。浸漬時に、ガラス棒で圧力をかけて綿布内部の空気を抜き、綿布全体に蒸留水または各種アルコール水溶液を含浸させた。

2.2 実験手順および装置

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（12.7 mm ϕ ）—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。Fig. 3 に球—平板電極系の概略図を示す。電極間距離は室温下で 0.29 mm に設定した。蒸留水と 13PD 水溶液の場合

は、冷凍庫で平均温度降下率 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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 Fig. 4 に示すような吊り下げ装置を用いて液体窒素蒸気で液体窒素温度 (77 K) まで冷却した。EG、PG、グリセリン水溶液の場合は、吊り下げ装置を用いて、液体窒素蒸気で $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 前後の平均温度降下率で室温から冷却し、綿布ごと固化させ、その後 77 K まで冷却した。これは EG、PG、グリセリン水溶液の場合、 -20°C までに固化しないためである。いずれの試料も冷却完了後、液体窒素に浸漬した状態で Fig. 5 に示す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印加して、交流絶縁破壊電圧を測定した。電流検出にはデジタルオシロスコープ (Tektronix DPO4034) を用いた。

Fig. 5 Experimental set-up.

3. 実験結果

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。Fig. 6 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。Fig. 6 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。Fig. 6 より、どの綿布複合系においても、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、標準偏差が半減していることがわかる。綿布複合系にすることで最小値は向上したが、同時に最大値が低下した。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、PG、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。

Fig. 7 に綿布-氷複合系の、Fig. 8 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 Fig. 7 や Fig. 8 に示すように糸間に生じていた。縦糸と横糸の交差箇所や綿糸自体には絶縁破壊痕は認められなかった。綿布-氷複合系では Fig. 7 のような輪郭が明瞭な円形の破壊痕が、綿布-固化アルコール水溶液ではアルコールの種類にかかわらず Fig. 8 のような輪郭が不

Fig. 6 A.C. breakdown voltage of cotton fabric-ice and cotton fabric-solidified alcohol solution composite systems.

Fig. 7 Microscope photograph of breakdown path of cotton fabric-ice composite system at 18.9 kVrms.

Fig. 8 Microscope photograph of breakdown path of cotton fabric-solidified EG solution composite system at 24.5 kVrms.

明瞭な破壊痕が、どの試料にも生じていた。綿布－固化アルコール水溶液複合系のみ、Fig. 8 に示すようなアルコールの炭化によると思われる破壊痕周囲の綿布の変色が認められた。

4. 考察

4.1 破壊電圧値のばらつき

破壊電圧値のばらつきが抑制されたことから、ばらつき抑制を目的として綿布複合系にすることは有効な方法だと考えられる。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。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する場合がある¹⁰⁾。これらの氷結晶が存在することで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になると考えている。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、氷結晶の成長が小さな領域に制限される。氷結晶は一定の大きさや形状になり、複雑化の原因となる針状や樹枝状氷結晶は形成されに

くいと思われる。そのことで、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¹¹⁾とされる。アルコール水溶液中でも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く、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。

4.2 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。

4.3 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－氷複合系よりも高くなった。筆者らはアルコール混合によって、その固化水溶液単体の交流絶縁破壊電圧が氷単体よりも向上することを報告している³⁾。この結果は、綿布複合系でも、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ているためと考えられる。

固化 13PD 水溶液では綿布複合系にしたことで、綿布と組み合わせしていない単体に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の浸透性の違いが考えられる。浸透性が異なれば、綿布内部でのアルコール水溶液の固化状態も変わると考えられる。浸透性はアルコールの種類、さらには濃度によって変わることから、今後は綿布複合系に適したアルコールの種類や濃度を検討する必要があると考えられる。

4.4 絶縁破壊痕

Fig. 7 と Fig. 8 に示すように、絶縁破壊痕は綿糸自体ではなく糸間に生じていた。綿糸は繊維密度が高く、木綿繊維と固化アルコール水溶液が一体化していると考えられる。それに対し、糸間は繊維密度が低く、Fig. 1 に示すように隙間が生じやすい箇所であるため、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すると思われ、綿糸と比べて絶縁破壊が進展しやすいと考えられる。77 K における氷の比誘電率は 3 程度¹²⁾とされ、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 とされることから、固化アルコール水溶液に電界が集中すると思われる。これらのことから綿布複合系では、固化アルコール水溶液のみの領域から絶縁破壊が起き、糸間の木綿繊維の間隙を通して進展し、ついには全路破壊に至るものと考えられる。絶縁破壊痕が糸間のみに生じていたのはこのためと考えられ、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、この弱点は綿布の繊維方向を変化させた積層化、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。繊維密度を増加させた綿布と固化アルコール水溶液の複合系については、今後検討する計画である。

絶縁破壊痕の形状は、綿布－氷複合系のどの試料においても Fig. 7 のような輪郭が明瞭な円形だったのに対し、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 Fig. 8 のように輪郭が不明瞭だった。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。

4.5 天然繊維複合系の技術的課題

Fig. 9 に綿布－固化アルコール水溶液複合系と GFRP の交流絶縁破壊の強さを示す。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、Fig. 6 で示した交流絶縁破壊電圧を電極間距離で除したものである。マークは平均値を、エラーバーは最大値・最小値を示す。Fig. 9 に示すように、EG、13PD、PG の各種綿布－固化水溶液複合系の交流絶縁破壊の強さの最小値は、過去に報告¹³⁾されている GFRP 積層板（試料厚さ 0.5 mm、45°方向材）の最大値よりも高いことがわかる。竹複合系やケナフ複合系も GFRP に匹敵する交流絶縁破壊の強さを有している^{1, 2)}ことから、天然繊維複合系は GFRP に代わる極低温機器用の絶縁スペーサとして期待できる。しかし、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、さらには機械的特性など、天然繊維複合系にはまだ不明な点が多い。また、固化アルコール水溶液単体の交流絶縁破壊特性は冷却方法によって変化する結果⁹⁾が得られており、天然繊維複合系でも同様に変わると思われる。実機のように絶縁系の体積が非常に大きい場合、アルコール水溶液の冷却速度は様ではなく、異なった絶縁破壊特性を有した天然繊維複合系が絶縁系内に混在することが予想される。そのため、実機で天然繊維複合系を作成する際には、冷却の制御方法を考慮する必要がある。そして、麻など他の天然繊維を用いた場合の性能評価など、これらのことが、天然繊維複合系の実用化へ向けた技術的課題として挙げられると考えられる。

5. まとめ

破壊電圧値のばらつき抑制を目的として、綿布と固化ア

Fig. 9 A.C. breakdown strength of cotton fabric composite systems and GFRP.

ルコール水溶液（エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、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) 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。このことから、破壊電圧値のばらつき抑制を目的として、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。
- 2) 全ての綿布－固化アルコール水溶液複合系において、綿布と組み合わせたことで最小破壊電圧値が向上した。
- 3) 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。

以上の結果を踏まえて、今後、綿布の積層化、圧縮などによって繊維密度を増加させた場合の交流絶縁破壊特性について検討したい。その際、アルコール水溶液の綿布に対する浸透性が絶縁性能に影響する可能性があるため、綿布複合系に適したアルコールの種類や濃度を検討する必要もあると考えている。

参考文献

- 1) Y. Shiji, Y. Muramoto and N. Shimizu: "AC breakdown properties of bamboo pulp-ice composite system at cryogenic temperature," IEEE Trans. Dielect. Elect. Insulation **14** (2007) 296-301
- 2) Y. Muramoto, Y. Kishimoto and N. Shimizu: "AC electrical breakdown properties of a kenaf fiber-ice composite system in the cryogenic region," TEION KOGAKU **43** (2008) 138-142 (in Japanese)
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－氷複合系の交流電気絶縁破壊特性」, 低温工学 **43** (2008) 138-142
- 3) R. Tsuchiya, Y. Muramoto and N. Shimizu: "A.C. breakdown properties of solidified alcohol aqueous-solution," IEEE Trans. FM **134** (2014) 154-161 (in Japanese)
土屋龍平, 村本裕二, 清水教之: 「固化したアルコール水溶液の交流絶縁破壊特性」, 電学論 A **134** (2014) 154-161

- 4) R. Tsuchiya, Y. Muramoto and N. Shimizu: "A.C. breakdown voltage of solidified alcohol aqueous-solutions at 77 K," 2014 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (2014) 800-803
- 5) 土屋龍平, 村本裕二, 清水教之:「綿布一氷及び綿布一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」, 第46回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集 (2015) 231-234
- 6) 岩波書店編集部 編:「科学の事典 第2版補訂版」, 岩波書店, 東京 (1980) 869
- 7) 社団法人 日本化学会 編:「化学便覧応用編 改訂2版」, 丸善, 東京 (1973) 935
- 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 **9** (1952) 416-420
- 9) R. Tsuchiya, Y. Muramoto and N. Shimizu: "A.C. breakdown properties and solidification states of solidified alcohol aqueous solutions," IEEJ Trans. FM **136** (2016) 54-63 (in Japanese).
土屋龍平, 村本裕二, 清水教之:「固化アルコール水溶液の交流絶縁破壊特性と固化状態」, 電学論 A **136** (2016) 54-63
- 10) H. Kawabe: "Properties of the frozen layer in an ethylene glycol solution," J. Environ. Sci. Lab., Senshu Univ. **8** (2001) 303-308 (in Japanese)
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 **8** (2001) 303-308
- 11) 浦畑俊博:「繊維の乾燥機構」, 繊維工学 **20** (1967) 54-64
- 12) K.N. Mathes: "Electrical properties of cryogenic liquids and of ice at cryogenic temperature," 1965 Annual Report Conference on Electrical Insulation (1965) 20-23
- 13) K. Sonoda, Y. Kaneda, S. Kim and K. Yoshino: "Effect of mechanical stress on electrical insulating properties of glass fiber reinforced plastic at cryogenic temperature," IEEJ Trans. **108-A** (1988) 97-102 (in Japanese)
園田克己, 金田吉治, 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」, 電学論 A **108-A** (1988) 97-102

土 屋 龍 平 2013年3月名城大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程修了。同年4月同大学院電気電子・情報・材料工学専攻博士後期課程入学、現在に至る。主として極低温領域における電気絶縁材料に関する研究に従事。電気学会会員。

村 本 裕 二 1995年豊橋技術科学大学大学院工学研究科博士後期課程修了。豊橋技術科学大学工学部助手、名城大学理工学部講師、准教授を経て、2014年同大学理工学部教授、現在に至る。主として極限環境下における固体電気絶縁材料の高電界電気現象に関する研究に従事。低温工学・超電導学会、電気学会、IEEE、静電気学会会員。博士（工学）。

清 水 教 之 1979年名古屋大学大学院博士後期課程修了。名古屋大学工学部講師、助教授を経て、1999年名城大学理工学部教授、現在に至る。1981～83年カナダNRC客員研究員。電気絶縁材料、超電導電力応用、エネルギー環境材料の研究に従事。低温工学・超電導学会、電気学会会員。IEEE Fellow。工学博士。