低温での氷—デンプン糖混合系の交流絶縁破壊特性

村上 祐一^{*1,†}, 三田井 佑樹^{*1}, 村本 裕二^{*1}

AC Breakdown Properties of Ice-Starch Sugar Mixed System in Low Temperature

Yuichi MURAKAMI^{*1,†}, Yuki MITAI^{*1} and Yuji MURAMOTO^{*1}

Synopsis: This paper reports the AC breakdown characteristics of an ice-starch sugar mixed system under LN₂. We observed the AC breakdown voltage and solidification state of the ice-starch sugar mixed system. These results were shown as follows: (i) the AC breakdown voltage of a 15~20 wt% starch sugar sample under LN₂ is higher than that of 0 wt% (only ice) and 100 wt% (only starch sugar). (ii) the AC breakdown voltage of ice-starch sugar samples does not depend on the cooling speed and freezing time under 243 K (-30 °C) or 193 K (-80 °C) cooling. (iii) the 0 wt% starch sugar sample (only ice) has many visible voids, but the number of visible voids decreases with the increase of the starch-sugar concentration.

Keywords: AC breakdown characteristics, Ice, Starch sugar

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

1. はじめに

様々な電力問題を解決するために、超電導技術の適用が期待されている。たとえば、核融合炉では超電導マグネット、電力送電では超電導ケーブル等が開発されてきた。これらの超電導機器は極低温下で使用されるため、それらの環境に耐えられる材料が必要となり、今日までにさまざまな材料が開発されてきた。環境負荷低減の意識も高まっており、我々の身近なモノも環境に優しい材料が使われ始めてきた。超電導マグネットの電気絶縁材料には、機械的強度や電気絶縁性能の高い GFRP（ガラス繊維強化プラスチック）が用いられている¹⁾。GFRP の厚さは数 mm~数十 mm 程度であり、これによりコイルとコイルケース間を絶縁する。発生する電圧は 15 kV 程度であり、高い絶縁性能が要求される¹⁾。しかし、GFRP はガラス繊維とプラスチックの複合材料のため、自然に分解されないことから、GFRP は環境負荷が大きい²⁾。そのため、低環境負荷の極低温電気絶縁材料の開発が期待されている。

氷は環境に優しい材料として注目されている。氷単体の電気物性等に関しては、Peter V. Hobbs 氏の Ice Physics³⁾や

前野紀一氏の氷の科学⁴⁾に詳細に纏められている。誘電絶縁分野では、氷単体あるいは氷複合系による極低温絶縁材料の開発が取り組まれてきた^{5,6)}。これまでに本研究室も、GFRP に替わる極低温の低環境負荷材料⁷⁾として、氷に着目してきた。そして、氷—ケナフ繊維複合系⁸⁾、氷—竹繊維複合系⁹⁾、氷—アルコール複合系^{10,11)}、および固化アルコール—綿布複合系¹²⁾の交流絶縁破壊特性が GFRP に匹敵することを報告してきた。水溶性であるアルコールと蒸留水の混合物により、絶縁破壊特性が向上したことから、本研究では、水溶性物質である多糖類の水あめ(デンプン糖)に注目した。水あめは食用のものであり、安価で入手が容易、そして安全である。今回は、この氷—デンプン糖混合系の交流絶縁破壊電圧のデンプン糖濃度特性を取得し、氷—デンプン糖混合系の冷却速度および固化状態の関係を調査したので報告する。

2. 実験方法

本研究では、食用の水あめ(株式会社スーダージュ)をデンプン糖として用いた。実験試料は、デンプン糖と水の混合液であり、デンプン糖濃度は 0~25 wt%である。Fig. 1 に本研究での絶縁破壊実験で使用した球—平板電極を示す。球電極の半径は 12.7 mm であり、電極間距離は 0.3 mm である。この電極間に試料 1 mL を注入した。電極系内に入れた試料は、243 K (-30 °C)冷凍庫(日本ゼネラル・アプライアンス株式会社 HNC100)および 193 K (-80 °C)の冷凍庫(日本フリーザ株式会社 MY BIO VT シリーズ)により凍結させた。Fig. 2 に交流絶縁破壊実験回路を示す。それ

Received July 21, 2021

^{*1} 名城大学理工学部

〒468-8502 愛知県名古屋市天白区塩釜口 1-501

Department of electrical and Electronic Engineering, Meijo University, 1-501 Shiogamaguchi, Tempaku-ku, Nagoya, Aichi 468-8502, Japan

[†] E-mail: myuichi@meijo-u.ac.jp

DOI: 10.2221/jcsj.56.356

それぞれの冷凍庫で凍結させた試料を液体窒素(77 K : -196 °C)内に浸漬し、液体窒素下にて破壊実験を実施した。印加電圧は交流ランプ電圧(周波数 60 Hz、電圧上昇率 1 kVrms/s)である。電圧印加時において、試料間の電位差をデジタルオシロスコープ (Tektronix DPO 4034) および高圧プローブ (Tektronix P6015A) を用いて測定し、電位差がなくなった(絶縁破壊)時の電圧を絶縁破壊電圧とした。Fig. 3 に試料の絶縁破壊直後の破壊痕を示す。沿面放電により電位差がなくなることもあるので、Fig. 3 に示すように破壊痕が電極間に存在することを確認し、試料の交流絶縁破壊電圧を測定した。

Fig. 1 Spherical – plate electrodes system.

Fig. 2 Experimental Circuit for AC Breakdown Test.

Fig. 3 Breakdown trace.

3. 実験結果

3.1 氷–デンプン糖混合系の交流絶縁破壊特性

Fig. 4 および Fig. 5 に液体窒素中での 243 K および 193 K で凍結させた氷–デンプン糖混合系の交流絶縁破壊電圧のデンプン糖濃度特性を示す。図中のマークは交流絶縁破壊電圧の平均値を、エラーバーは最大値と最小値を、括弧内の数字は実験回数を示している。Fig. 4 および Fig. 5 から、デンプン糖を混合させた氷の交流絶縁破壊電圧の平均値は、どのデンプン糖濃度においても氷単体のものよりも高く、20 wt%の濃度で最も高い交流絶縁破壊電圧を示した。これらの高い値は、243 K 凍結では 0 wt%の氷単体の値の約 2.1 倍であり、193 K 凍結では 0 wt%の氷単体の値の約 1.7 倍であった。また、デンプン糖のみの試料(濃度 100 wt%)の交流絶縁破壊電圧は、氷単体(濃度 0 wt%)試料のものと同程度であることから、蒸留水とデンプン糖の適切な濃度の混合は電気絶縁性能を向上させることが示された。

Fig. 4 AC breakdown voltage of a 243 K cooling ice-starch sugar mixed sample as a function of the starch sugar concentration in LN₂.

Fig. 5 AC breakdown voltage of a 193 K cooling ice-starch sugar mixed sample as a function of the starch sugar concentration in LN₂.

3.2 氷—デンプン糖混合系の凍結時の温度変化

冷凍時の試料温度は電極間に挿入した T 型熱電対およびデータロガー (GRAPHTEC, midi LOGGER GL240) を用いて測定した。Fig. 6 および Fig. 7 に 243 K および 193 K 冷却におけるデンプン濃度 0, 10, 25, 100 wt% 試料の温度変化を示す。Fig. 8 に試料の凍結過程の模式図を示す。各デンプン濃度試料の冷却過程を検討するために、冷却速度を試料温度が 288 K (15 °C) に達したときから過冷却解消温度までの温度低下速度 (Fig. 8 中の A から B に要した時間) および凝固時間を試料の凝固開始点 (Fig. 8 中の C) と試料中全物質の凝固 (Fig. 8 中の D) の間の時間とそれぞれ定義した。Fig. 9 および Fig. 10 に冷却速度および凝固時間のデンプン糖濃度特性を示す。

過冷却現象は、氷結晶を生成するために必要な氷核が凝固点より低い温度で生成しているときに発生する。氷核が

Fig. 6 Temperature of the ice starch sugar mixed system as a function of time in a 243 K freezer.

Fig. 7 Temperature of the ice starch sugar mixed system as a function of time in a 193 K freezer.

形成されると、氷結晶が成長し凝固熱が放出される。この凝固熱によって過冷却解消温度から温度上昇し、凝固熱放出完了後に再び温度が低下する。243 K 冷却の水溶液の過冷却解消温度は、261~271 K (−2 °C ~ −12 °C) であり、Fig. 7 にも示した通り、193 K 冷却では過冷却は生じなかった。Fig. 9 より冷却速度は、デンプン糖濃度に余り依存しないことが示された。凝固時間は、Fig. 10 に示すようにデンプン糖濃度が高くなるほど短く、即座に温度が低下した。

Fig. 8 Schematic diagram of sample temperature change.

Fig. 9 Cooling speed ($\Delta T/\Delta t$ in Fig. 8) of the sample as a function of the starch sugar concentration.

Fig. 10 Freezing time (during C to D in Fig. 8) of the sample as a function of the starch sugar concentration.

Fig. 11 Solidification state of the ice-starch sugar mixed system at 243 K.

3.3 氷—デンプン糖混合系の固化状態

氷—デンプン糖混合系の固化状態を観察するため、Fig. 1の電極系の球電極を取り付けずに試料を冷凍した。Fig. 11およびFig. 12に243 Kおよび193 K凍結後の各濃度試料の固化状態をそれぞれ示す。Fig. 11から、デンプン糖濃度が0 wt%のときの試料は透明だったが、デンプン糖濃度が高くなるほど試料が白濁していることがわかる。また、0 wt%以外の試料はシャーベット状に固化していた。0 wt%の試料は、氷内に多くのボイドが目視で確認できたが、デンプン糖混合系試料では目視できるボイドの量が減少した。デンプン糖混合試料では、白濁の度合いが均一でなく、白濁が濃い部分と薄い部分が存在していた。Fig. 12から、193 K凍結後の固化状態は243 Kの固化状態と同様に濃度が高くなるほど試料が白濁し、目視できるボイドの量も減少した。

4. 考察

Fig. 4およびFig. 5から、濃度20 wt%の氷—デンプン糖混合系の交流絶縁破壊電圧は氷単体のものより高い結果が示された。0℃の時の氷の密度は水のものより低いことから、氷はすき間の多い固体であることが知られている¹³⁾。水にエタノールや糖を入れたとき、エタノールや糖の分子は水の六方晶内のすき間に入りこむことが考えられており、エタノール濃度が約18 wt%の場合、そのすき間の大部

分はエタノール分子でふさがることが報告されている¹⁴⁾。本研究では、デンプン糖の分子が水分子のすき間を埋めることで、微小空間での部分放電を抑制し、絶縁性能が向上したと考えられる。氷の絶縁性能の低下の原因として、氷中のボイドとクラックの存在がある。一般的に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それ以外の溶質は氷結晶と未固化の水溶液の界面に排出される。この溶質排出の過程でボイドやクラックの数が減少し、部分放電が抑制されたと考えられる。デンプン糖分子が水の六方晶内に入る現象と氷結晶の溶質排出現象の関連性は不明な点が多い。これらの機構を詳細に検討することで、氷が母体の高性能な極低温絶縁材料の開発が可能となる。また、本研究では部分放電は測定できていない。今後、部分放電を観測することで、氷複合系の絶縁性能向上機構を検討する必要がある。Fig. 11およびFig. 12に示すように、氷—デンプン糖混合系にすることにより、試料中のボイドやクラック発生減少を目視で確認できた。氷—デンプン糖混合系の交流絶縁破壊電圧のばらつきは、氷単体(0 wt%)あるいはデンプン糖単体(100 wt%)のものよりも大きい。固化過程において、排出された溶質は、界面から水溶液中に拡散し、凍結濃縮が生じる。凍結濃縮とは、氷結晶の生成により水溶液濃度が上昇することである。さらに冷却を進めると凍結濃縮はより進行し、水溶液はガラス転移

Fig. 12 Solidification state of the ice-starch sugar mixed system at 193 K.

に必要な温度と濃度に到達する。このことから、氷—デンプン糖試料の固化物は氷結晶とガラス転移した混合系水溶物の複合体であることが考えられる。Fig. 11 および Fig. 12 の固化状態からも、混合系の固化状態がシャーベット状だったことが確認でき、結晶状の氷結晶と非結晶状の混合水溶物が混在していることが予想される。そのため、氷—デンプン糖混合系の固化状態は、蒸留水(0 wt%)やデンプン糖(100 wt%)のものよりも複雑であるため、絶縁破壊電圧のエラーバーが大きくなったことが考えられる。

Fig. 11(f)および Fig. 12(f)の濃度 25 wt%のとき、固化試料中の白濁度合いは、他の濃度と比較して不均一であった。まだら状部分は、氷結晶から排出され析出した溶質部と思われる。これは、試料中の氷結晶成長および溶質拡散速度の割合によるものだと考えられる。

本研究にて、氷—15～20 wt%のデンプン糖混合系は交流絶縁破壊特性を向上させることがわかった。上野らは、固化試料の氷結晶状態がその系全体の誘電率に影響を与えていることを報告している¹⁵⁾。今後は、単糖のグルコースや多糖のアミロースを用いて固化状態と誘電絶縁特性の関係を詳細に検討し、低環境負荷の極低温用電気絶縁材料の開発に取り組んでいきたい。また、実機を想定した厚さ

数十 mm 程度の氷複合系試料の均一性に及ぼす冷却速度、冷却時間および糖濃度等の影響を調査する予定である。

5. まとめ

本研究では、極低温下での低環境負荷電気絶縁材料の開発を目的とし、水溶性物質である多糖類のデンプン糖に注目した。そして、氷—デンプン糖混合系の交流絶縁破壊電圧のデンプン糖濃度特性や固化状態を取得し、以下の結論を得た。

- (1). 20 wt%のデンプン糖を混合させた氷の交流絶縁破壊電圧の平均値は、243 K 凍結では氷単体(0 wt%)およびデンプン糖単体(100 wt%)の値の約 2.1 倍であり、193 K 凍結では約 1.6 倍であった。それ以外のデンプン糖濃度での交流絶縁破壊電圧は、氷単体およびデンプン糖単体のものと同程度であったことから、蒸留水とデンプン糖の適切な濃度の混合は電気絶縁性能を向上させることが示された。
- (2). 氷—デンプン糖混合系試料の凍結過程では、過冷却解消温度は、243 K 凍結では 261～271 K であり、193 K 凍結では過冷却は生じなかった。冷却速度はデンプン

糖濃度に依存せず、凝固時間はデンプン糖濃度が高くなるほど短く、即座に温度が低下した。

- (3). 氷単体(0 wt%)試料の固化物は透明だったが、デンプン糖複合系試料では、その濃度が高くなるほど白濁し、シャーベット状に固化していた。氷単体では、氷内に多くのボイドが目視で確認できたが、デンプン糖複合系試料では目視できるボイドの量が減少した。これにより複合系試料の電気絶縁破壊特性が向上する可能性があることが認められた。

参 考 文 献

- 1) 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電導マグネット材料工学 3.電気絶縁材料」, 核融合・プラズマ, **83** (2007) 39-43
- 2) Y. Fujii: "The present conditions of GFRP which aimed at the environmental load reduction," Journal of the Society of Materials Science Japan **57** (2008) 621-625 (in Japanese)
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 **57** (2008) 621-625
- 3) Peter V. Hobbs: "Ice physics," Oxford university press, Oxford (2010) 1-837
- 4) 前野紀一:「氷の科学」, 北海道大学図書刊行会, 札幌(1981) 1-234
- 5) H. Nakashima, et al.: "Estimation of electrical aging for ice-silica compound insulation," IEEJ Trans. FM **103** (1983) 437-442 (in Japanese)
中島秀樹ら:「シリカ充てん氷絶縁の課電寿命の推定」, 電学論 A**103** (1983) 437-442
- 6) N. Shimizu, et al.: "Dielectric and breakdown properties of ice at temperatures around -10 °C," IEEJ Trans. FM **104** (1984) 525-530 (in Japanese)
清水教之ら:「-10 °C付近における氷の誘電特性と絶縁破壊特性」, 電学論 A **104** (1984) 525-530
- 7) N. Shimizu and Y. Muramoto: "Natural materials adopted for electrical and electronic materials," IEEJ Trans. FM **127** (2008) 429-432 (in Japanese)
清水教之, 村本裕二:「自然材料を電気・電子材料に一誘電・絶縁材料の場合」, 電学論 A **127** (2008) 429-432
- 8) 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
- 9) 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
- 10) R. Tsuchiya, Y. Muramoto and N. Shimizu: "AC breakdown properties of solidified alcohol aqueous-solution," IEEJ 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
- 11) R. Tsuchiya, Y. Muramoto and N. Shimizu: "AC breakdown properties of solidification states of solidified alcohol aqueous solution," 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
- 12) R. Tsuchiya, Y. Muramoto and N. Shimizu: "AC breakdown properties of cotton fabric-solidified alcohol aqueous solution composite systems at 77 K," TEION KOGAKU **51** (2016) 9-14 (in Japanese)
土屋龍平, 村本裕二, 清水教之:「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」, 低温工学 **51** (2016) 9-14
- 13) N. Maeno: "Structures and thermal properties of ice and snow," Netsu Bussei, **8** (1994) 250-255 (in Japanese)
前野紀一:「氷と雪の構造と熱物性」, 熱物性, **4** (1994) 250-255
- 14) 上平 恒:「水とはなにかく新装版」 ミクロに見たそのふるまい, B-1646, 講談社, 2009 年
- 15) S. Ueno, et al.: "Valuation of dielectric properties in freeze concentrated polymer," Trans. of the JSRAE **29** (2012) 365-371 (in Japanese)
上野茂昭ら:「凍結高分子ゲルの氷結晶断面画像を用いた凍結濃縮相の誘電特性評価」, 日本冷凍空調学会論文集 **29** (2012) 365-371

村 上 祐 一

2017 年 3 月名城大学大学院理工学研究科電気電子・情報・材料工学専攻博士後期課程修了。同年 4 月同大学理工学部電気電子工学科助教, 現在に至る。主として, 電界による液体殺菌や低環境負荷の絶縁材料に関する研究に従事。博士(工学)。IEEE, 電気学会, 静電気学会会員。

三田井 佑 樹

2021 年 3 月名城大学理工学部電気電子工学科卒業。主として, 極低温電気絶縁材料に関する研究に従事。学士(工学)。

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, 同准教授を経て, 2014 年同大学理工学部教授, 現在に至る。高電界電気現象に関する研究に従事。博士(工学)。低温工学・超電導学会, IEEE, 電気学会, 静電気学会会員。