電気絶縁油におけるキャリアイオンの拡散

正 員 宮 本 晃 男 (三菱電機)

正 員 土 江 基 夫 (三菱電機)

1. ま え が き

石油原油を精製して作られた電気絶縁用鉱物油は、複雑な分子構造をしているうえ、多成分であることから、分子の性質と構造と電気的性質との関係については不明な点が多い。比較的低電界における液体誘電体の電気伝導はイオン伝導と考えられている⁽¹⁾が、イオン伝導の場合には、基本的なキャリアイオンの種類や供給源などがわからないことが多いため、前述の関係を一層複雑にさせている。キャリアイオンの挙動と絶縁油の性質との関係およびキャリアイオンの種類や成因を知ることは、学問的興味ばかりでなく、絶縁油の改良、開発につながる実用上重要な問題である。

液体のレオロジカルな性質と電気的な性質との関係については、粘度 η と移動度 μ で表わせる修正 Walden 則 ($\mu\eta^m=c$) が知られている⁽²⁾。なお、 m および c は定数である。 m の意味については、自由体積理論の解釈から、液体分子とキャリアイオンの大きさの比になることが示された⁽³⁾⁽⁴⁾。その結果、分子の大きさからイオンの大きさが推定されるようになり、はっきりわかったモデル試料の場合には、イオンの種類

の推定にまで言及されるようになってきた⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。

ここではキャリアイオンの大きさを手がかりに、分子の性質とキャリアイオンの振舞との関係を一層理解するため、融解温度における鉱物油の性質とキャリアイオンの拡散現象との関係について調べた。

2. 実 験

ここで用いた電気絶縁用鉱物油は、市販の絶縁油を五つに分別蒸留した一連のモデル試料であり、前回報告した試料と同じものである⁽⁶⁾。第1表に分子量、比誘電率、密度、粘度、融解温度、融解潜熱および環分析の結果をまとめて示す。表中の C_a , C_n , C_p はそれぞれ芳香族、ナフテン、パラフィンの炭素を表わす。

分子量は粘度法、比誘電率はシェーリングブリッジ (60 Hz で測定)、密度は浮沈法、粘度は BL 形回転粘度計、融解温度と融解潜熱は示差走査熱量計 (DSC) で求めた。環分析の結果は、n-d-M 法で求めた。第1表において、比誘電率の値は試料による差はほとんどないが、他の性状はそれぞれ分子量によって異なった値を示している。試料は番号の大きいものほど高沸点で分別蒸留している。高沸点で分別蒸留した試料は

第 1 表 試料の性状

Table 1. Properties of specimen.

試 料 (No.)	分 子 量 (g/mole)	比誘電率*	密 度* (g/cm ³)	粘 度* (poise)	融解温度 (K)	融解潜熱 (kcal/mole)	環 分 析 (%)		
							C_a	C_n	C_p
1	183	2.2	0.867	0.039	191	3.1	20.5	46.3	33.2
2	203	2.2	0.861	0.051	210	5.1	18.9	41.1	40.0
3	214	2.2	0.866	0.058	218	9.8	18.3	35.5	46.2
4	228	2.2	0.873	0.069	225	15.1	16.7	32.4	50.9
5	252	2.2	0.876	0.097	237	17.1	15.8	29.7	53.5

*: at 25°C

Diffusion of Ionic Charge Carrier in Insulating Oil. By Teruo Miyamoto, Member & Motoo Tsuchie, Member (Ako Works, Mitsubishi Electric Corporation).

宮本晃男: 正員, 三菱電機株式会社赤穂製作所

土江基夫: 正員, 三菱電機株式会社赤穂製作所

ナフテン系炭化水素に富み、反対に低沸点の分別試料ほどパラフィン系炭化水素に富んでいる。

3. 結 果

第1図に融解温度および融解潜熱の分子量依存性を示す。各試料とも分子量が大きくなると、融解温度および融解潜熱は大きくなっている。融解温度における物理的な性質は、後述するように液体あるいは固体の性質および構造を理解するうえで重要な情報になる。

拡散係数は、平衡漏れ電流が観察されるまで十分充電した後放電して、放電途中の残留導電率から次の(1)式⁽⁷⁾より求めた。

$$K_{\infty} - K_t = (K_{\infty} - K_0) \frac{2d^2 \sin^2(\pi a/d)}{a(d-a)\pi^2} \times \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{d^2}\right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 t を時間とすれば、 K_t , K_{∞} および K_0 はそれぞれ $t=t$, $t=\infty$ および $t=0$ における導電率、 d は電極間距離、 a は電極直前に蓄積されたイオン層の厚さ、 D は拡散係数である。この拡散係数 D は(1)

第1図 融解温度と融解潜熱の分子量依存性

Fig. 1. Molecular weight dependence of melting temperature and latent heat of fusion.

第2表 拡散係数、拡散の活性化エネルギーおよびひん度因子

Table 2. Diffusion coefficient, activation energy of diffusion and pre-exponential factor.

試料 (No.)	拡散係数* (cm ² /s)	拡散の活性化エネルギー (kcal/mole)	ひん度因子* (cm ² /s)
1	7.6×10^{-7}	2.8	8.6×10^{-5}
2	5.2×10^{-7}	3.1	9.8×10^{-5}
3	4.4×10^{-7}	3.3	1.16×10^{-4}
4	3.6×10^{-7}	3.5	1.33×10^{-4}
5	2.4×10^{-7}	4.2	2.89×10^{-4}

*: at 25°C

式より $\log\{(K_{\infty} - K_t)/(K_{\infty} - K_0)\} \sim t$ のプロットの傾きから求められる。第2表に 25°C の拡散係数を示し、第2図に 25°C の拡散係数の分子量依存性を示す。拡散係数の値は 10^{-7} cm²/s のオーダーになり、分子量が大きくなると小さくなっている。

第3図に拡散係数の温度依存性を示す。拡散係数の温度依存性は Arrhenius 形の式(2)式で表わせる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 D_0 は定数、 E は拡散の活性化エネルギー、 R は気体定数 (1.987 cal/mole·deg), T は絶対温度である。第3図における $\log D \sim 1/T$ プロットのごう配は分子量が大きくなると大きくなっており、分子量による違いが見られる。第3図において、そのごう配からは活性化エネルギー E 、切片からはひん度因子 D_0 が求められる。それらの値を 25°C の拡散係数の値と

第2図 拡散係数の分子量依存性(25°C)

Fig. 2. Molecular weight dependence of diffusion coefficient (at 25°C).

第3図 拡散係数の温度依存性

Fig. 3. Temperature dependence of diffusion coefficient.

第 4 図 拡散の補償効果

Fig. 4. Compensation law in diffusion.

第 5 図 活性化エネルギーの分子量依存性

Fig. 5. Molecular weight dependence of activation energy.

共に第 2 表に示す。活性化エネルギー E とひん度因子 D_0 との関係は補償効果とい⁽⁸⁾⁽⁹⁾、反応速度、粘度、導電率などの輸送現象において多くの事例が認められている。第 4 図に拡散の補償効果を示すと、 E と D_0 の関係は (3) 式のような直線によって表わせる。

$$\log D_0 = \alpha E + \beta \quad (3)$$

ここで、 α および β は定数である。ところで、第 5 図に活性化エネルギーの分子量依存性を、第 6 図にひん度因子の分子量依存性を示すと、活性化エネルギーおよびひん度因子は分子量と良い相関性が見られる。すなわち、第 4 図が直線で表わせることは、分子量が補償効果に対して重要な役割を担っているものと考えられる。

第 6 図 ひん度因子 (D_0) の分子量依存性

Fig. 6. Molecular weight dependence of pre-exponential factor (D_0).

4. 考 察

融解温度と拡散の活性化エネルギーは比例関係にあることが、熔融金属については Nachtrieb 氏⁽¹⁰⁾ によって、熔融ハロゲン塩については Nanis 氏⁽¹¹⁾ によって報告されている。そこで、第 7 図に拡散の活性化エネルギーの融解温度依存性を示す。絶対 0 度のとき拡散の活性化エネルギーは 0 になるはずなので、原点を通る直線を引くと、ここでの鉱物油についても熔融金属や熔融ハロゲン塩と同じように、拡散の活性化エネルギー E と融解温度 T_m との関係は、 $E=15.5 T_m$ あるいは (4) 式のように表わせる。

$$E \doteq 7.8 RT_m \quad (4)$$

ここで、 R は気体定数である。(4) 式の係数 7.8 は、熔融金属や熔融ハロゲン塩で観測されている $E=3.7 RT_m$ の係数 3.7 に比べるとかなり大きい。従って、この違いと係数の意味について明らかにしておく必要がある。

Nanis 氏らによれば、活性化エネルギー E は主にイオンが移動するときに必要なホールを作るエネルギーに相当するとし、そのエネルギーは表面張力に比例するというホールモデルを提案して、係数が 3.7 になることを示した。原油を精製して作られた多成分の鉱物油は、熔融金属や熔融ハロゲン塩のように純粋にならないうえ、有機物特有の劣化を受けやすい。従って、鉱物油の真の表面張力を測定するのは困難なので、鉱物油における (4) 式の係数の意味を明らかにする解析にホールモデルは適用しにくい。ここでは別な観点か

第7図 活性化エネルギーの融解温度依存性

Fig. 7. Melting temperature dependence of activation energy.

ら、(4)式の係数が7.8になる理由を考察する。

四塩化炭素 (CCl_4) のような分子性液体で観測されている E と RT_m の比例係数 6.6⁽¹²⁾ は、ここで得られた係数 7.8 の値に近い。このように近い値になる理由として、金属やハロゲン塩などの無機物に比べると、分子性液体は熱膨張係数がかなり大きいためと考えられる。その熱膨張係数は自由体積と関係する。自由体積モデルによれば、拡散の活性化エネルギー E は、主に自由体積 v_f のゆらぎによって、イオンの移動に必要な空孔 v_i^* を形成するエネルギーに相当し、 E と v_i^* との関係は筆者が導出した(5)式によって表わせる⁽⁴⁾。

$$\frac{E}{RT} = \frac{\gamma v_i^*}{v_f} \quad \text{..... (5)}$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 γ は自由体積の重りを表わす補正係数で、通常1に近い値をとる⁽¹³⁾。融解温度 T_m における(5)式は

$$E = \left(\frac{\gamma v_i^*}{v_{mf}} \right) RT_m \quad \text{..... (6)}$$

のように書き換えられるので、 T_m における γ 、 v_i^* 、 v_{mf} がわかれば、(4)式の係数が求まることになる。

自由体積の重りを表わす補正係数 γ は、求める適当な方法がないので、ここでは1と仮定する。

次に、イオンの大きさ v_i^* は前報の方法から求められる。粘度を η 、移動度を μ とすれば、修正 Walden 則 $\mu\eta^m = c$ における m は(7)式で表わせる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

$$m = \frac{E_\mu}{E_\eta} = \frac{v_i^*}{v_m^*} \quad \text{..... (7)}$$

ここで、 v_m^* は液体分子の移動に必要な体積、 E_μ および E_η はそれぞれ移動の活性化エネルギーおよび粘度の活性化エネルギーである。なお、液体分子の移動に必要な体積 v_m^* の分子容 V_m は、次の(8)式から求められる。

第3表 v_i^* の分子容と m Table 3. Molar volume of v_i^* and m .

試料 (No.)	v_i^* の分子容 (cm ³ /mole)	m
1	150	0.76
2	175	0.79
3	183	0.78
4	199	0.80
5	237	0.86

第8図 自由体積の概念

Fig. 8. Concept of free volume.

$$V_m = M/d \quad \text{..... (8)}$$

ここで、 M は分子量、 d は融解温度における液体の密度である。(7)式の m の値は E_μ と E_η の比から求められるので、 v_i^* の分子容は m と(8)式の V_m^* から得られる。第3表に v_i^* の分子容と m の値を示す、なお、 v_m^* を求めるのに必要な融解温度における液体の密度は、後述する融解温度における液体の比体積より求めた。

第8図に自由体積の概念図⁽¹⁴⁾を示す。図中の $a-b$ 間の v_{sf} は固体の自由体積、 $b-c$ 間の Δv は固体から液体に変化する際増加した体積である。すなわち、融解温度における自由体積 v_{mf} は(9)式のように表わせる。

$$v_{mf} = v_{sf} + \Delta v \quad \text{..... (9)}$$

v_{sf} を求めるには、Lindemann 氏の融解モデルが利用できる。Lindemann 氏は温度が上がると、分子振動が激しくなり衝突するようになると、結晶がこわれ溶解すると考え、そのときの振幅は(10)式のように分子間距離 l の ρ 倍とした⁽¹⁵⁾。

$$2\rho l = \frac{\sqrt{2}}{\pi \nu_m} \sqrt{\frac{kT_m}{m}} \quad \text{..... (10)}$$

ここで、 k は Boltzmann 定数、 m は分子1個の質量、 ν_m は Debye の振動数(11)式で表わせる⁽¹⁵⁾。

$$\nu_m = 2.8 \times 10^{12} \sqrt{\frac{T_m}{MV_m^{2/3}}} \quad \text{..... (11)}$$

ここで、 M は分子量、 V_m は分子容である。この Lindemann 氏の融解モデルによれば、融解温度 T_m における固体の自由体積 v_{sf} は、近似的に (12) 式で表わせる⁽¹⁶⁾。

$$v_{sf} = \frac{4}{3}\pi(2\rho l)^3 \dots\dots\dots (12)$$

v_{sf} の分子容の値を第 4 表に示す。

次に (9) 式の Δv は、Clausius-Clapeyron の式を利用して圧力-温度の熱力学的関係から求める方法と、融解温度における液体の比体積と固体の比体積の差による方法からも求められる。ここでは後者の方法を採用した。液体の比体積は、試料油中に石英の沈みを入れてその受ける浮力から求め、固体の比体積は、石英容器中に凝固させた試料の固体を石英ごと沈みとして、メチルアルコール中に沈めその浮力から求めた。この固体の比体積を求める方法は、Edward 氏らによる溶融塩の密度を求める方法⁽¹⁷⁾を応用したものである。なお、融解温度における固体の比体積と液体の比体積は、融解温度より低温側(固体)と高温側(液体)の比体積を、示差走査熱量計で求めた融解温度へ外そうした値から求めた。 Δv と融解温度における比体積 v_{mf} の分子容の値を、 v_{sf} の分子容と共に第 4 表に示す。以上のようにして求めた融解温度における $\gamma v_i^*/v_{mf}$ の値と、比較のため E/RT_m の値を第 5 表に示す。 $\gamma v_i^*/v_{mf}$ の値と E/RT_m の値は比較的一致している。このように (2) 式の係数については、自由体積

モデルによっても理解できるものと考えられる。

ところで、 E/RT_m の値に比べると $\gamma v_i^*/v_{mf}$ の値はすべて若干小さい。この原因としては、 $\gamma v_i^*/v_{mf}$ の値を求める際 $\gamma=1$ としたためとも考えられる。そこで E/RT_m と $\gamma v_i^*/v_{mf}$ の比をとると、すべてほぼ 1.1 になる。ここで用いた試料は同類の試料なので、 γ がすべて同じ値になったものと考えられる。 γ を求める適切な方法がない現在、以上のような方法は γ を求める有力な方法となろう。 γ については次のように考えられる。

もし液体がすきまなくびっしりつまっていたとすれば、分子の移動は起こらないであろう。移動が生じるには、分子相互の配置変えが必要となろうが、分子の移動を許す自由空間の形成が考えられる。この分子相互の配置変えや自由空間の形成には、1 分子が分担し所有している自由体積と、その影響を受けている分子の凝集状態によって支配されよう。分子の配位や秩序性と関係するこの凝集状態を反映している γ は、液体分子の構造を推論する情報の一つと考えられる。 γ が 1 より小さいときは、分子間の相互作用が大きくなり分子の秩序性が高く、 γ が 1 になるに従い、よりルーズな秩序性になっていくことが考えられる。ここでの絶縁油は、中性でかなり大きな分子であることから、分子間の相互作用が薄く、分子の配位とか、秩序性というものは、かなり不明りょうな液体であることが γ の値からも予想される。

一方、 $E/RT_m \equiv \text{一定}$ という現象は、逆に利用すると、液体とキャリアに関する熱力学的考察を一層深めるのに役立つであろう。

6. ま と め

以上のように、一連の分子量の異なる鉱物油について、キャリアイオンの拡散と融解温度における液体の性質との関係について調べた結果をまとめると、次のようになる。

(1) 分子量が大きくなると拡散係数は小さくなり、25°C の値は 5 試料とも $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ のオーダーになる。また拡散の活性化エネルギーは分子量と共に大きくなる。

(2) 分子量が大きくなると融解温度は高くなり、融解潜熱は大きくなる。

(3) 拡散の活性化エネルギー E と融解温度 T_m との関係は、 $E \approx 7.8 RT_m$ のように表わせる。

(4) Lindemann 氏の融解モデルを使用して自由体積モデルから求めた $\gamma v_i^*/v_{mf}$ は、7.8 に近い値になることがわかった。

第 4 表 融解温度における v_{sf} , Δv および v_{mf} の分子容

Table 4. Molar volume of v_{sf} , Δv and v_{mf} at melting temperature.

試 料 (No.)	v_{sf} の分子容 (cm^3/mole)	Δv の分子容 (cm^3/mole)	v_{mf} の分子容 (cm^3/mole)
1	1.39	21.1	22.5
2	1.51	23.8	25.3
3	1.64	25.1	26.7
4	1.75	26.6	28.4
5	1.94	29.5	31.5

第 5 表 $\gamma v_i^*/v_{mf}(=A)$, $E/RT_m(=B)$ および B/A

Table 5. $\gamma v_i^*/v_{mf}(=A)$, $E/RT_m(=B)$ and B/A .

試 料 (No.)	$\gamma v_i^*/v_{mf}(=A)$	$E/RT_m(=B)$	B/A
1	6.7	7.2	1.1
2	6.9	7.4	1.1
3	6.8	7.7	1.1
4	7.0	7.8	1.1
5	7.5	7.9	1.1

(5) E/RT_m と $\gamma v_i^*/v_{mf}$ とを比較すると, $\gamma=1$ とした場合 E/RT_m の方が若干大きくなる。その差を γ として求めると, 5 試料とも γ は 1.1 の値になった。

(昭和 53 年 10 月 23 日受付, 同 54 年 3 月 8 日再受付)

文 献

- (1) A. Gemant: Ions in Hydrocarbons (1962) John Wiley
- (2) I. Adamzewski: Ionization, Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids (1969) Taylor and Francis
- (3) S. Saito & H. Sasabe: *Reports Prog. Polym. Phys. Japan* **12**, 405 (1969)
- (4) T. Miyamoto & K. Shibayama: *J. Appl. Phys.*, **31**, 1164 (1973)
- (5) 鐘ヶ江・宮本: 電学論A, **95**, 372 (昭 50)
- (6) 宮本・土江: 同上A, **98**, 17 (昭 53)
- (7) 中島: 電気試験所報告 第 647 (昭 39)
- (8) T. Miyamoto: *Polymer J.*, **6**, 385 (1974)
- (9) G. Sawa & M. Ieda: *Electronics Letters*, **10**, 51 (1974)
- (10) N.H. Nachtrieb: *Advan. Phys.*, **6**, 274 (1965)
- (11) L. Nanis & J. Bockris: *J. Phys. Chem.*, **67**, 2865 (1963)
- (12) H. Watts, B.J. Alder & J.H. Hildebrand: *J. Chem. Phys.*, **23**, 659 (1955)
- (13) M.H. Cohen & D. Turnbull: *ibid.*, **31**, 1164 (1959)
- (14) D.W. van Krevelen: *Polymer Properties* (1972) Elsevier Pub., Amsterdam
- (15) 戸田・松田・樋渡・和達: 液体の構造と性質(昭 51) 岩波書店
- (16) 古川: 金属物理, **5**, 99 (昭 34)
- (17) J.D. Edward & T.A. Moormann: *Chem. & Met. Eng.*, **19**, 61 (1921)

溶融塩物性表: 溶融塩委員会編 (昭 38) 化学同人