絶縁油中の高電界電気伝導と破壊に及ぼす 溶存水の影響

正員 岸 田 治 夫 (武蔵工大)
 正員 曾 禰 元 隆 (武蔵工大)
 正員 光 井 英 雄 (武蔵工大)
 正員 伊 藤 泰 郎 (武蔵工大)
 非会員 江 原 由 泰 (武蔵工大)

Effect of Dissolved Water on High Field Conduction and Breakdown in Insulating Oils

Haruo Kishida, Member, Mototaka Sone, Member, Hideo Mitsui, Member, Tairo Ito, Member,
Yoshiyasu Ehara, Non-member (Musashi Institute of Technology)

In this paper the effect of water on the high field conduction and breakdown in insulating oils is discussed from a viewpoint of the state of water. The FT near infrared spectrometry is used to analyze the state of water. By means of decomposing the observed NIR spectra, it is found that there are three different states in the water dissolved in dioctyl-phthalate (DOP), namely free water, cluster water and hydrogen bonded water.

When the water content is lower than 200 ppm, most of dissolved water consists of the hydrogen bonded water. In this region a rapid rise of conduction current does not occur. On the other hand when the water content is higher than 200 ppm, dissolved water consists of the cluster water. The conduction current, therefore, increases by the dissociation of the cluster water by the effect of applied field.

From this study it is found that the cluster water acts as the source of the free water, and the breakdown strength depends on the amount of the free water. Furthermore the hydrogen bonded water has little effect on the high field conduction and breakdown in insulating oils.

キーワード：絶縁油，油中水分，高電界電気伝導，絶縁破壊

1. ま え が き

絶縁性液体の高電界電気伝導や破壊現象は、電極条件や種々の不純物の影響を受けることが知られている⁽¹⁾。

液体絶縁物は気体や固体絶縁物に比べて、不純物を混入しやすい性質を有しているため、使用に際し必ず工業的に精製される。油中に溶解している気体不純物は、真空脱気により、また各種の金属微粒子や誘電性微粒子は、フィルタによるろ過によって除去される。しかし、水分は乾燥処理を施しても、空気中から吸湿

により混入したり、絶縁油の酸化劣化によっても生成されるので⁽²⁾、微量ではあるが常に油中に残存している。

油中の水分はわずかでも絶縁破壊特性に及ぼす影響が大きいことはよく知られており、これに関する数多くの報告がなされてきた^{(3)~(5)}。これらの報告では、破壊電圧に及ぼす水分の影響はカールフィッシャー法により測定される油中水分量、水分飽和度を用いて述べられている⁽⁵⁾。しかし、高電界電気伝導および破壊機構における水分の挙動については、ほとんど明らか

にされていない。この理由として、絶縁油中における水分の存在状態に関する研究がまだほとんど進められていないからである。

そこで、本研究では液体中に存在する水分の状態を近赤外吸収スペクトル法により分析し、それが高電界伝導破壊現象とどのように関係するのかについて検討する。

油中に溶存する水分の状態は、油の分子構造により異なることが予想される。一般に鉱油系絶縁油は疎水性を示し、溶存水分量は少ないと言われている。これに対して合成絶縁油は親水基を有するため、鉱油に比べて溶存水分量が多い性質がある。

本研究では、溶存水分量の制御が容易に行え、かつ成分および化学構造が明らかなジオクチルフタレート(DOP)を用いて水分の状態分析を行った。その結果から、溶存水は自由水、クラスタ水、および非対称的水素結合水という三種類の状態で存在すること、またこれらの構成水のうち、自由水とクラスタ水が高電界電気伝導と破壊に関与していることが明らかとなった。

2. 実験方法

〈2・1〉 試料 溶存水分の状態を調べるには含水性の大きい液体が適している。そこで試料液体としてジオクチルフタレート〔分子式： $C_8H_{17}(COOC_8H_{17})_2$ 以下、DOPと言う〕を用いた。

まず、DOPの試料調整方法について述べる。試薬特級のDOPを精密分留装置（柴田科学器械工業製、HP-1000 B型）により蒸留精製した。蒸留条件は気圧を270～400 Pa、温度を180～200°Cとし、試料の熱分解と酸化を防止するため、窒素ガスを蒸留フラスコに注入しながら蒸留した。

油中水分を除去するため、蒸留したDOPを400 Pa、65°Cのもとで12時間乾燥した。この状態の水分量は50～60 ppmであり、これを水分除去試料とした。

溶存水分量の調整方法は次のように行った。蒸留精製したDOPに蒸留水を混入し、十分かくはんした後、10時間放置し、上澄み液を取出してこれを溶存水飽和試料とした。この状態の水分量は約1,400 ppmである。この試料と水分除去試料を適量ずつ混合して溶存水分量の調整を行い、種々の溶存水分を含む試料を作成した。

水分量の測定には、カールフィッシャー式電量法によるデジタル微量水分計（平沼産業製、AQ-3C型）を用いた。

〈2・2〉 油中溶存水の近赤外スペクトル分析

油中溶存水の状態を分析するため、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR、JIR-40 X、日本電子製）に近赤外装置（NIR-10）を取付けたものを用いた。赤外分光用セルは光路長10 mm、光路幅20 mm、高さ50 mmの石英ガラス製で、真空用コックが付いており、大気からセル内への水蒸気の侵入を防止するようにしてある。

近赤外スペクトルの測定は温度が25°Cに保たれた恒温室内で、乾燥空気を10分間セルを設置した測定室中に流し、水蒸気パーージをした後に行った。FT-IRの分解能は 1 cm^{-1} 、積算回数は50回とした。

表 1 水の吸収バンドの位置
Table 1. Water band positions.

(単位： cm^{-1})				
ν_1	ν_2	ν_3	$2\nu_2$	$\nu_2 + \nu_3$
3,657	1,595	3,756	3,109	5,332

ν_1 : 対称伸縮振動, ν_2 : 変角振動, ν_3 : 逆対称伸縮振動
 $2\nu_2$: ν_2 の倍音, $\nu_2 + \nu_3$: ν_2 と ν_3 の結合音

(a) 参照試料の光強度スペクトル
(b) 測定試料の光強度スペクトル
(c) 吸光度スペクトル

図 1 光強度スペクトルと吸光度スペクトルの関係

Fig. 1. Relation between light intensity and absorbance in spectra.

水分子はOH結合をしており、その基準振動には表1に示すように ν_1 , ν_2 , ν_3 の三種類がある。これらの基準振動とそれらの倍音および結合音に対応するスペクトルが水の吸収スペクトルとして表れる。これらのスペクトルのうち、 $\nu_2 + \nu_3$ は他のOHモードの吸収バンドに妨害されないため⁽⁶⁾、水の吸収バンドの測定に適しているため、スペクトルの測定は5,040～5,360 cm^{-1} の波数範囲で行った。

溶存水の近赤外スペクトルを得るため、次のような操作を行った。まず、水分除去試料を通過してきた光源光の光強度スペクトル〔図1(a)〕と測定試料の光強度スペクトル〔(b)図〕を求める。次に、それらの比をとって透過スペクトルを求め、それを吸光度スペクトル〔(c)図〕に変換した。このような処理を行うと、測定試料以外の余分な情報がすべて取除かれ、スペクトルが見やすくなる。スペクトルのベースラインが傾く場合は、ベースライン補正を行った。

〈2・3〉電気伝導破壊特性の測定 テストセルは図2に示すような形状をした内容積、約15 mlのガラス製容器である。電極はステンレス鋼製の半球対半球(半径4 mm)で、表面は鏡面仕上げになっている。ギャップの長さは光学顕微鏡を用いて0.25 mmに設定した。

伝導電流の測定には、図2に示すように高感度記録計(理研電子製SP-K2 V)を用いた。印加電圧は直流で、最高出力30 kVの定電圧直流電源(グラスマン社製LG 30 R 5)を使用した。電圧印加方法は階段状に、300 V, 600 V, 1 kV, 2 kVと上昇させて、以後は1 kV刻みで破壊するまで電圧を上昇させた。各

図2 実験装置
Fig. 2. Experimental apparatus.

電圧の印加時間は10分間とし、伝導電流として電圧印加10分目の電流値を採用した。テストセルと赤外分光用セルは図2のように接続されており、同一試料について伝導電流とスペクトルを測定した。

破壊電圧の測定には、伝導電流の測定と同じ回路を用いた。電圧上昇速度は1 kV/sとし、同一試料につき破壊を5回連続して行った。破壊試験を繰返すと破壊電圧が次第に上昇する傾向が見られ、破壊により水分が減少することが考えられるので、実験データとしては初回の破壊電圧を採用した。

各試料について、油中水分量の測定は破壊試験の前に行った。また、液体試料を交換するたびに、電極とテストセルも乾燥器中に長時間保管してあったものと交換した。

3. 実験結果および検討

〈3・1〉DOP中の溶存水の状態 図3にDOPの溶存水の近赤外吸収スペクトルの代表例を示す。これは溶存水分量が250～1,369 ppmの各試料に対するスペクトルと水分量58 ppmの参照試料との差スペクトルである。同図より、溶存水分量が増加するにつれて、5,260 cm^{-1} 付近と5,160 cm^{-1} 付近のピークが大きくなることがわかる。5,260 cm^{-1} 付近の大きなピークの形状は、左右対称ではない。このことは5,260 cm^{-1} における主ピークの左側に、いわゆるショルダピークが含まれていることを示唆している。

一般に有機溶媒中の溶存水は水分子中のプロトンの

図3 DOP中溶存水の近赤外スペクトル(例)

Fig. 3. Typical examples of NIR spectra of water dissolved in DOP.

図 4 DOP 中溶存水の近赤外スペクトル
波形分離

Fig. 4. Decomposition of NIR spectrum of
water dissolved in DOP.

水素結合の状態から、自由水、クラスター水および非対称的水素結合水の三種類の状態で存在していると言われている⁽⁶⁾。例えば、四塩化炭素、クロロホルムおよびクロロメタン中に溶存する自由水は、5,263~5,290 cm^{-1} に、クラスター水は 5,260 cm^{-1} 付近に、非対称的水素結合水は 5,141~5,249 cm^{-1} に現れるという報告がある⁽⁷⁾。

スペクトル波形の分離は次のように行った。各吸収ピークの形状がガウス分布に従うものと仮定し、低波数側から対称的に波形を折返す。この場合の対称軸は前述した吸収ピークの波数を参考にして決定した。この操作を各吸収ピーク（吸収の極大点）につき、繰返し行った。代表例として、図 3 (e) の 829 ppm の場合について、スペクトル波形分離を行った結果を図 4 に示した。主ピークの波数を 5,260 cm^{-1} (バンド 2) とすれば、ショルダピークは 5,280 cm^{-1} (バンド 1) に現れていることがわかる。更に 5,160 cm^{-1} (バンド 3) にもピークが存在していることが明らかである。すなわち、観測したスペクトル(a)は図 4 に分離した(b)~(d)図が重畳したものであるということが出来る。

図に示された(b)~(d)図の各スペクトルと DOP 中における水の存在状態とは次のように対応しているとみることができる。5,280 cm^{-1} に見られるバンド 1 はサフラワー油の場合⁽⁶⁾と同様に、DOP 中においても自由水の示す吸収であると判断することができる。また、バンド 2 は 5,260 cm^{-1} に見られる大きなピークである。これは DOP 中のベンゼン環や疎水基周辺に束縛されている、クラスター状の水の吸収であると考

図 5 溶存水分量とスペクトル面積強度
との関係

Fig. 5. Relation between water contents
and band areas.

えられる。5,160 cm^{-1} に見られるバンド 3 はサフラワー油と同様に、DOP 中のエステル基の中のカルボニル基と非対称的に、水素結合した水の吸収によるものと見ることができる。すなわち、バンド 3 は非対称的水素結合水による吸収であると思われる。

ここに示した DOP のように、溶存水が三つの吸収バンドで示される物質もあるが、ベンゼンのように二つのバンドで示される物質もある⁽⁸⁾。

このように観測したスペクトルに波形分離の操作を施すことにより、溶存水は自由水、クラスター水および非対称的水素結合水という、存在状態の異なる三種類の水で構成されていることがわかった。

そこで、溶存水分量の変化に対する各構成水の変化を調べるため、各構成水のスペクトル面積強度を求めた。その結果を図 5 に示す。溶存水分量と面積強度との間には、ほぼ直線関係があることが示される。観測されたスペクトルの面積が溶存水分量と比例関係にあることから、スペクトル分離したその面積も、その状態にある水分量に比例するものと仮定した。

図 5 には、この仮定の下に、各状態の水に対応するスペクトル面積強度もプロットした。同図からも明らかのように、溶存水分量と各構成水の吸収バンドの面積強度は、ほぼ直線関係で示される。自由水とクラスター水の特性は、原点を通る直線である。クラスター水は水分量に対し増加傾向も顕著である。これに対し、水素結合水の場合は増加割合も少なく、原点を通らない直線になっている。このことは、自由水とクラスター水の場合はカールフィッシャー法により、測定される水分量は各溶存水分量に対応していることを示している。しかし、水素結合水については、その対応関係が成立していないことを示している。

一般に OH 基の赤外吸収バンドは水素結合が強くなると、OH 振動の力が減少し、低波数側にずれると言われている⁽⁹⁾。従って、水分子が DOP に束縛されている結合の強さは、各構成水のバンドのピークが現れる波数より、自由水、クラスタ水、水素結合水の順に大きくなることがわかる。構成水のうち最も強く DOP に束縛されている水素結合水は、DOP 分子中のエステル基に強く結合しているため、カールフィッシャー試薬により完全には抽出されていないものと思われる。

以上のことより、DOP 中にはほとんど束縛されていない自由水、DOP のベンゼン環や疎水基の周辺に多数の水分子どうしが水素結合し弱く束縛されているクラスタ水、DOP 分子中のエステル基と強く結合している非対称的水素結合水の状態で、水が溶存していることがわかった。

〈3・2〉 油中溶存水の状態と絶縁破壊 DOP 中の溶存水分量を変化させた場合の電界-伝導電流特性を図 6 に示す。これは絶縁破壊電界まで、伝導電流を測定した結果である。電流値は水分量の増加に対応して増大しており、40 kV/cm 以下の低電界領域で電流の増加率が大きい。また、溶存水分量の多い場合のほうが電流値もその増加率も大きい。破壊電界は溶存水分量 66 ppm のとき 560 kV/cm であるが、1,137 ppm まで増加すると 160 kV/cm まで低下した。このように破壊前の電流も破壊電界も溶存水分量に強く依存していることがわかる。

図 6 の伝導電流特性からコンダクタンスにした結果

図 6 印加電界-伝導電流特性
Fig. 6. Conduction current against applied field characteristics.

を図 7 に示す。溶存水分量 66 ppm の場合については印加電界を高くしてもコンダクタンスは、ほぼ一定の値に保たれる。これに対し、溶存水分量の多い 253、647 および 1,137 ppm の場合のコンダクタンスの値は印加電界の上昇に伴い大きくなる。特に 1,137 ppm の場合の増大は著しいことがわかる。

油中に水分が溶存している場合の電気伝導は、一般にはイオン伝導であると言われている。印加電圧を V 、電流を I 、導電率を σ 、電極間げきを d 、電極面積を S とすると、コンダクタンス G は次のように表される。

$$I/V = G = \sigma S/d \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma = e(n_+ \mu_+ + n_- \mu_-) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$I = \sigma SE = GdE \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 E は印加電界、 n_+ 、 n_- ：正、負キャリア密度、 μ_+ 、 μ_- ：キャリア移動度、 e ：電荷素量

図 7 において水分量 66 ppm の場合、破壊電界まで測定しているにもかかわらず、コンダクタンスが一定であったことは、正負のキャリア数と移動度の両方が破壊直前まで増加しなかったと考えることができる。この程度の溶存水の量では、図 5 から見ても溶存水の大部分は水素結合的に強固に結合した状態にある。従って、この状態の水は電界によっては解離して伝導には関与しないものと考えられる。これに対し、水分量 253 ppm 以上では破壊電界はいずれの場合も 66 ppm の破壊電界より低いので、コンダクタンスの増大している原因が、キャリア移動度が増大していることによ

図 7 印加電界-コンダクタンス特性
Fig. 7. Conductance against applied field characteristics.

図 8 溶存水分量と破壊電圧との関係
Fig. 8. Relation between water content and breakdown voltage.

るものと考えすることは困難である。従って、水分量の多い領域では電界の影響により、キャリア数が増加したことによるものと考えられる。しかし 66 ppm の場合で見られたように、非対称的水素結合水は液体分子に強く束縛されているので、キャリア数の増加には至らない。従って、キャリア数の増加は、自由水と弱く束縛されているクラスタ水によるものと考えられる。

図 7 におけるコンダクタンスの電界による増大は、溶存水分量に依存しているが、それが自由水とクラスタ水のいずれにより支配されているかを判定することは難しい。それは図 5 に見られるように、自由水とクラスタ水はいずれも溶存水分量に対して、ほぼ比例関係にあるためである。しかし、溶存水のうち多くの割合を占めるクラスタ水の遊離と解離により、キャリア数が増加すると考えることは妥当性がある。この現象は、溶存水分中のクラスタ水が占める割合が大きいため、水分量が多くなると顕著になる。1,137 ppm の場合、印加電界が高い領域で、コンダクタンスが減少する現象が見られる。これは、水分の解離によるイオン電流の影響が支配的になる⁽¹⁰⁾ためであると思われる。

図 8 は DOP 中の溶存水分量と破壊電圧の関係を示す。一般的な絶縁油の場合と同様、水分量が増加すると破壊電圧が低下することがわかる。破壊電圧のばらつきは幾分大きいものの、溶存水分量の少ない範囲のほうが破壊電圧の低下率は大きい傾向にある。この破壊電圧の低下の大きい範囲を低水分領域、それ以上を高水分領域と呼ぶことにする。この境界は DOP では 200 ppm、2 号変圧器油においては 50 ppm、アルキ

ルベンゼンでは 70 ppm⁽⁵⁾、シリコン油では 150 ppm⁽⁴⁾となっており、液体の含水性により異なる。

図 5 から見ると、溶存水のうち低水分領域は水素結合水が、高水分領域はクラスタ水が主体となる範囲を示している。高水分領域になると、印加電界によるクラスタ水の崩壊が起こり、自由水が急増して破壊電圧はより急激に低下するものと思われる。

破壊電圧に及ぼす溶存水分の影響は、直線の関係ではなく複雑であるが、油中溶存水分の存在状態の変化を考慮すれば、定性的な説明ができる。絶縁破壊に及ぼす溶存水分の存在状態の効果については、今後更に詳細な検討を行う必要がある。

4. む す び

近赤外吸収スペクトル法により、絶縁性液体中に溶存する水分の存在状態を分析し、高電界電気伝導と破壊電圧特性に及ぼす影響について調べた。その結果、次のことが明らかになった。

(1) 油中溶存水は自由水、多数の水分子が結合し、弱く液体分子に束縛されているクラスタ水、液体分子中の親水基と強く結合している非対称的水素結合水という三種類の状態で存在している。低水分領域では水素結合水が主体を占めるが、高水分領域ではクラスタ水が主で水素結合水、自由水の順となる。

(2) 低水分領域では、電界によるクラスタ水の崩壊量は少ないが、高水分領域ではクラスタ水が崩壊し、自由水が急増して伝導電流の増大と破壊電圧の急激な低下が起こる。水素結合水は電気伝導や破壊にはほとんど寄与しない。

最後に本研究を行うにあたり、御指導いただいた武蔵工業大学自然科学系教授 高岡 京博士に深く感謝いたします。

(平成元年 8 月 9 日受付、同 2 年 1 月 22 日再受付)

文 献

- (1) 電気学会編：電気工学ハンドブック (昭 42)
- (2) 石油学会編：電気絶縁油ハンドブック (昭 62) 講談社
- (3) K. Miners: "Particles and Moisture Effect on Dielectric Strength of Transformer Oil Using VDE Electrodes", *IEEE Trans. Power. Apparatus Syst.*, PAS-101, 751 (1982)
- (4) J.P. Crine, R. Grob, J. Casanovas & H. Garbay: "Influence of Water and Silanol Contents on Some Electrical Properties of Silicone Oil", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, EI-21, 233 (1986)
- (5) 石井・上田：「絶縁油の交流破壊電圧に及ぼす水分の影響」, 電学論 A, 92, 154 (昭 47)
- (6) 高砂子・高岡：「フーリエ変換近赤外スペクトル法によるデカン酸メチル及びサフラワー油中の溶存水の状態分析」, 油化学, 33, 34 (昭 59)

- (7) O. D. Bonner & Y. S. Choi: "Hydrogen Bonding of Water in Organic Solvents", *J. Phys. Chem.*, 78, 1723 (1974)
- (8) 満・磯野・岸田・光井・曾禰:「炭化水素系絶縁油中の水の存在状態と電気伝導および破壊に及ぼす影響」, 電気学会絶縁材料研資, EIM-86-99 (昭61)
- (9) 坪村: 構造物理化学 (昭53) 東京化学同人
- (10) G. Kleinheins: "Space Charge Limited Currents in Liquid Benzene", *Ber. Buns.*, Bd. 73, 1011 (1969)

岸 田 治 夫 (正員)

昭和13年12月11日生。43年3月武蔵工業大学大学院電気工学専攻修士課程修了。38年4月より同大学電気工学科に勤務。主として、液体誘電体中の放電現象に関する研究に従事。

曾 禰 元 隆 (正員)

昭和17年1月12日生。43年武蔵工業大学大学院電気工学専攻修士課程修了。40年4月より同大学電気電子工学科に勤務。主として、有機絶縁材料の絶縁破壊機構および気中放電現象に関する研究に従事。電子情報通信学会会員。

光 井 英 雄 (正員)

昭和9年6月13日生。32年3月武蔵工業大学電気工学科卒業。38年3月東京電機大学大学院電気工学専攻修士課程修了。32年4月同大学電気電子工学科に勤務, 51年4月同教授, 現在に至る。工学博士。主として, 電気絶縁物の絶縁破壊と放電機構に関する研究に従事。真空協会, 電気設備学会会員。

伊 藤 泰 郎 (正員)

昭和10年9月30日生。35年3月武蔵工業大学電気工学科卒業。同年4月同大学副手, 49年同助教授, 57年同教授, 現在に至る。工学博士。61年電気学会論文賞受賞。主として, 高分子絶縁材料の劣化, 放電による気体間反応に関する研究に従事。

江 原 由 泰 (非会員)

昭和31年9月22日生。54年3月群馬大学工学部合成化学科卒業。55年4月三恵技研工業(株)入社。59年武蔵工業大学電気電子工学科勤務。