絶縁油への銅の溶解現象

正員 土江基夫 (三菱電機)

正員 宮本晃男 (三菱電機)

Phenomenon of Solution on Copper in Insulating Oil

Motoo Tsuchie, Member, Teruo Miyamoto, Member (Mitsubishi Electric Co.)

Solubility of copper in insulating oil depends on sulfur contents and component of insulating oil. As increasing of sulfur contents, the solubility of copper becomes large. When being added di-tert-butylparacrezole and benzotriazole into the insulating oil, solubility of copper becomes small. Evolution of combustible gas is proportional to amount of copper in insulating oil, and type of gas pattern due to results of gas analysis in insulating oil depends on chemical component of insulating oil. In the case of low aromatic content oil, hydrocarbon gas evolves preferentially, but in the case of high aromatic content oil, hydrogen gas evolves preferentially. Although degradation of the insulating oil is effected by solution of copper, breakdown voltage of insulating paper is not falling down.

キーワード：絶縁油，溶解銅，酸化劣化，硫黄量，可燃性ガス，耐電圧，ベンゾトリアゾール，ジターシャリーブチルパラクレゾール，環分析，芳香族成分

1. ま え が き

感覚的には考えにくい絶縁油に銅が溶けるという現象がある。溶けた銅は劣化の触媒となって絶縁油の誘電正接や体積抵抗率などの特性に影響することがわかってきた⁽¹⁾⁽²⁾。

絶縁油は飽和鎖状成分のパラフィン，飽和環状成分のナフテンおよび芳香族成分のアロマティックといった炭化水素からなっている。ほかに微量ながら各種の硫黄化合物も含んでいる。これらはほとんど極性化合物なので，これらが銅を溶解させていると考えられる。

炭化水素が劣化するといずれも低分子化し，水素，メタン，エタン，プロパンなどの可燃性ガスを生成する。

ここでは，銅の絶縁油への溶解性に及ぼす絶縁油中の硫黄量との関係，溶解銅量と発生ガスとの関係および銅が吸着した絶縁物の耐電圧特性について調べた。

2. 実験方法

30 mm×50 mm×3 mm の銅板を 120°C の市販絶縁

油中 70 ml で 40 時間加熱後の油中溶解銅量と発生ガスを調べた。絶縁油は脱気油を使用し，加熱は油面上窒素雰囲気タンク中で行った。

銅の溶解量は後述するように絶縁油の銘柄によって異なる。溶解銅量の多い絶縁油についてはベンゾトリアゾール (BTA) やジターシャリーブチルパラクレゾール (DBPC) を添加した影響を調べた。

油中溶解銅は試料油と等量の酢酸 n ブチルとの混合溶液を原子吸光光度計で測定した。絶縁油中の硫黄量は燃焼管式硫黄分析法で測定した。また，油中のパラフィン，ナフテン，アロマティック成分の割合は屈折率，粘度，比重および硫黄含有量からの n-d-M 法⁽³⁾で測定した。

銅付着絶縁物の耐電圧特性は 1 ppm 銅溶解油をプレスボードに含浸させ，貫通耐電圧と沿面耐電圧とを調べた。

3. 結果と考察

〈3・1〉 溶解銅量と硫黄量との関係 使用した市販絶縁油 10 銘柄の n-d-M 法で求めた環分析結果と

硫黄量とを表1に示す。ここで% C_p は絶縁油中のパラフィン成分、% C_n はナフテン成分、% C_a はアロマティック成分の百分率を示している。ひとくちに絶縁油といっても、硫黄量が0.03~0.26%、アロマティック成分量の% C_a が4~22%とかなりの幅が見られる。

このように、絶縁油の成分にはかなりの差があるが、まず硫黄量に着目して、油中溶解銅量との関係を調べた。その結果を図1に示す。図のように両者の間には良好な相関性が見られている。

硫黄量が増えると油中溶解銅量も増えていることから、硫黄化合物は全体的にみれば銅の溶解を促進する傾向にある。

表1 試料油の性状
Table 1. Properties of sample insulating oils.

試料	% C_a	% C_n	% C_p	硫黄量(%)
市販絶縁油 1	15	30	55	0.03
市販絶縁油 2	18	26	56	0.06
市販絶縁油 3	22	28	50	0.06
市販絶縁油 4	18	38	44	0.06
市販絶縁油 5	11	38	51	0.03
市販絶縁油 6	10	39	51	0.16
市販絶縁油 7	12	25	63	0.26
市販絶縁油 8	4	48	48	0.17
市販絶縁油 9	13	31	56	0.07
市販絶縁油 10	13	39	48	0.05

図1 硫黄量と油中溶解銅との関係
Fig. 1. Sulfur contents vs. soluting copper in insulating oil.

絶縁油の成分は炭化水素化合物である。これらは全く銅との親和性がないので、溶解には関与しそうにない。不純物として含まれている硫黄化合物はチオフェンやサルファイドといった極性成分が多く⁽⁴⁾、油中に銅が溶けるとしたら、これらの極性成分の影響が考えられる。その場合、銅は有機成分と結合した銅錯体となっていよう。

〈3・2〉 BTA と DBPC の添加効果 絶縁油の酸化劣化防止剤としては、DBPC⁽⁵⁾ や BTA⁽⁶⁾ が使用される。

この試験に使用した市販絶縁油 7 はよく銅を溶かし、4 ppm 程度の銅が溶解した。これに DBPC と BTA とを添加した油中溶解銅と可燃性ガス発生量の測定結果を表2に示す。

0.5% の DBPC を添加した試料油の油中溶解銅量は 1 ppm 程度まで減少し、15 ppm の BTA を添加すると油中溶解銅量は 0 ppm となった。

DBPC はラジカルを吸収してラジカル連鎖反応による絶縁油の劣化反応を防止する機能があつて⁽⁷⁾ 劣化過程で生成する極性成分を抑制し、これによって銅の溶解を妨げたものと考えられる。

一方、BTA は銅とよく反応する。BTA と反応した銅表面には 50 Å 程度の被膜が形成することから、これが銅の溶解を抑制していると考えられる。このことは BTA と銅との反応のほうが硫黄化合物などが銅と反応して銅を溶解させる反応より強いためである。従って、BTA による銅溶解防止は極めて効果的である。

〈3・3〉 銅の溶解と可燃性ガス 可燃性ガスは分子量の大きかった絶縁油が劣化によって低分子化したものである。図2に油中溶解銅量と発生ガスとの関係を示すと、両者には良好な相関性が見られる。溶解銅量が多いほど劣化が促進され、絶縁油の低分子化が起っていることがわかる。

そこで、絶縁油に DBPC を添加して絶縁油の劣化防止を図ると、表2のように劣化が抑制されてガス発生量も大幅に減少する。BTA 添加の場合では銅の溶

表2 DBPC および BTA の添加効果
Table 2. Effect of Adding DBPC and BTA into insulating oil.

項目	試料	単位: ppm	
	無添加油	BTA 15 mg/l 添加油	DBPC 0.5% 添加
溶解銅量	4.0	0	1.1
可燃性ガス発生量	300	0	57

試料油: 市販絶縁油 7

図 2 油中溶解銅量と可燃性ガス発生量との関係
Fig. 2. Soluting copper in oil vs. combustible gas.

解がなくなるためと思われるが、銅による絶縁油の劣化が抑制されて可燃性ガスの発生が零となっている。

図 2 では可燃性ガス総量について述べたが、個々のガス成分については以下のようなものである。

市販絶縁油 2 と 6 の例を図 3 に可燃性ガスパターンで示す。市販絶縁油 2 は、水素が可燃性ガスのすべてであるのに対し、市販絶縁油 6 では水素ガスの発生がなくて、メタン、エタン、プロパンといった飽和炭化水素ガスが多い。

環分析による両者の成分の差異はあまりないが、しいてみると、市販絶縁油 2 は %C_A が 18% であるのに対し、市販絶縁油 6 は 10% と %C_A に差がみられる。

その差異に着目し、横軸に %C_A をとり、縦軸に可燃性ガス中に占める水素ガスの割合をとると図 4 のようになる。

%C_A が 15% 以上の絶縁油では水素発生量が多く、それ以下では飽和炭化水素ガスの多い傾向がみられる。この理由については定かではないが、炭化水素の結合エネルギーの差も関与していると推察される。

芳香環においては C-C 結合のほうが C-H 結合よりも強い。とりわけ芳香環と結合した炭素についている水素との結合力は他の結合より弱い。パラフィンにおいては C-C 結合と C-H 結合がほぼ等しい。芳香環のウェイトの多い成分では C-H 結合の切断、パラフィンでは C-C 結合の切断が生じやすいのではないかと考えられる。定性的にはこのように推察されるが、%C_A が 15% で急激に変化する理由はなお不明である。

かつて内部異常が認められていないのに、油中ガス分析の結果が水素主導のガスパターンになった油に変

図 3 成分別可燃性ガス発生量
Fig. 3. Combustible gas for each components.

図 4 %C_A と可燃性ガス中の水素成分量との関係
Fig. 4. %C_A vs. hydrogen content in combustible gas.

圧器が発見されて話題になったことがある⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

水素主導のガスパターンは、部分放電、場合によってはアーク放電を伴った内部異常と診断されることがある。内部異常がないのに、水素主導のガスパターンとなった原因としては、ステンレス鋼が触媒となって、絶縁油の水素引き抜き反応による場合⁽⁸⁾と、ステンレス鋼に吸蔵されていた水素が変圧器運転中に出てくること⁽⁹⁾が考えられた。

このような原因に加え、図 3 は銅が溶解しやすい %C_A が 15% 以上ある絶縁油の場合も水素主導のガス

図5 プレスボードの耐電圧測定結果
Fig.5. Result of breakdown voltage on pressboard.

パターンになりうることを示している。

〈3・4〉 溶解銅含浸絶縁物の破壊電圧 極性成分の油中溶解銅は電気機器内で使われているセルロース製絶縁物に吸着しやすい。

絶縁物に溶解銅が含浸したときの破壊電圧の影響をみるため、貫通耐電圧と沿面耐電圧について調べた。絶縁物は厚さ 0.5 mm のプレスボードを水分量 1.2% に調湿して使用した。貫通耐電圧試験は直径 25 mm、重さ 500 g の上部電極と、直径 75 mm の下部電極を使用した。また、沿面耐電圧試験は直径 12.5 mm の半球電極を 10 mm の距離で対抗させ、試料下部に背後電極を置いた。

その結果を図 5 に示す。貫通耐電圧および沿面耐電圧とも銅で含浸したものと銅の含浸しないものでほとんど差のない結果が得られた。銅の溶解が生じてても電気機器運転上への直接の影響はなさそうである。

とはいっても、銅が溶解し酸素が共存すると、絶縁油の劣化を急激に促進することから、例えば油入変圧器の定期点検で、いったん絶縁油を抜いて、内部点検後、再充填する場合には、十分な脱気処理をしておくことの注意が必要であろう。

4. ま と め

油入電気機器の運転中は比較的油温が高く、多量の導体の銅が使われているため、現実には銅が溶解してい

る。銅付着絶縁紙の沿面耐電圧、貫通耐電圧には影響しないものの、溶解した銅は以上のように絶縁油の劣化を促進し、可燃性ガスを発生させる傾向がみられている。その対策としては、DBPC やとりわけ BTA の添加は効果的であること、また硫黄量の少ない絶縁油を使用することが考えられる。

以上の結果をまとめると、次のようである。

(1) 油中溶解銅は絶縁油中の硫黄量に比例して増加する傾向がみられる。

(2) 銅易溶性絶縁油に DBPC を添加すると溶解銅量は若干減少する。BTA の添加では零となる。

(3) 溶解銅量が多いと発生ガス量が多い。

(4) 発生ガスの成分は絶縁油の成分によって異なる。絶縁油の %C_A が 15% 以上あると水素ガスの発生が多く、12% 以下のものでは低分子量の飽和炭化水素ガスの発生が多い傾向にある。

(5) 溶解銅の付着したプレスボードの貫通耐電圧と沿面耐電圧はともに溶解銅の付着しないものと差がない。
(平成 4 年 2 月 12 日受付)

文 献

- (1) 宮本・牧野・石井：電気学会絶縁材料研資，EIM-83-27 (昭 58)
- (2) 橋本・土江・宮本：平 2 電気関係学会関西支部連大，G 5-16
- (3) 石油学会 編：電気絶縁油ハンドブック，p. 16 (昭 62) 講談社
- (4) 今村・横山・石橋・白井：三菱電機技報，44，No. 5，618 (昭 45)
- (5) IEC Pub. 296 (1982)
- (6) JIS C 2320 (1988)
- (7) 桜井・石油製品添加剤，p. 360 (昭 49) 幸書房
- (8) 白井・石井・牧野：電学論 A，96，259 (昭 51-6)
- (9) 月岡・菅原・岡：同上 A，100，689 (昭 41-12)

土 江 基 夫 (正員)

昭和 24 年 7 月 12 日生。50 年 3 月神戸大学大学院工学研究科修士課程修了。同年 4 月三菱電機(株)入社。現在、同社赤穂製作所で変圧器材料の開発に従事。

宮 本 晃 男 (正員)

昭和 17 年 10 月 18 日生。43 年 3 月東京立大学大学院理学研究科修士課程修了。同年 4 月三菱電機(株)入社。現在、同社赤穂製作所で変圧器材料の開発に従事。工学博士。