絶縁油の劣化と硫化腐食

正員 土江 基夫 (三菱電機)

正員 宮本 晃男 (三菱電機)

Degradation and Cupric Corrosion caused by Corrosive Sulfur in Insulating Oil

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

Refining method of insulating oil was changed from acid-refining to hydro-refining in the 1970's. And addition of benzotriazole (BTA) in insulating oil was recognized in Japanese Industrial Standard in 1988. These changes are preferable to suppression of oxidative degradation and cupric corrosion phenomena caused by corrosive sulfur.

We have studied oxidative degradation and cupric corrosion caused by corrosive sulfur.

It is known that $\tan\delta$ changes like N-character pattern in process of oxidative degradation.

The maximum value of $\tan\delta$ is proportional to amount of soluting copper, sulfur contents and inversely contents of aromatic compound in the insulating oil.

The amount of corrosive sulfur in the insulating oil is at small level recently, but cupric corrosion caused by corrosive sulfur increases with amount of oxygen in the insulating oil.

Cupric corrosion caused by corrosive sulfur is related to soluting copper and sulfuric ion in the insulating oil, therefore degree of cupric corrosion could be measured by soluting copper and sulfuric ion.

We found that BTA is effective for both prevention of oxidative degradation and cupric corrosion caused by corrosive sulfur in the insulating oil.

キーワード：絶縁油，誘電正接，酸化劣化，溶解銅，硫黄量，環分析，芳香族成分，硫化腐食，水素添加精製油
ベンゾトリアゾール，酸素

1. まえがき

変圧器の高電圧・大容量化にともなって絶縁油についても一層の信頼性が求められるなか、特に1970年代以降銅製品の硫化腐食と流動帯電現象が注目された¹⁾。

1970年代は絶縁油の精製方法が硫酸精製から水素添加精製に替った。また、1980年代には流動帯電の抑制に効果的なベンゾトリアゾール (BTA) が添加された絶縁油が使用されるなどの変遷があった。1988年には、BTAの添加がJISで規格化された。

絶縁油の劣化はJIS法の強制加熱劣化によるスラッジや全酸価による評価に加えて、流動帯電との関係から劣化初期の現象が注目されるようになった²⁾。

絶縁油の劣化と油中の硫化腐食は異なる現象であるが、両現象とも銅が関与している。これまでこのような観点からの酸化劣化と硫化腐食の検討はみあたらない。ここではこのような観点から開発した酸化劣化評価装置²⁾、それを利用した絶縁油の劣化現象及び硫化腐食現象とそれらの抑制方法について述べる。

2. 絶縁油の酸化劣化現象

〈2.1〉 実験方法 酸化劣化試験は図1に示す装置を

図1 連続酸化劣化装置

Fig. 1. Apparatus for oxidative degradation of insulating oil.

用いて行った。直径1mmの螺旋状に巻いた表面積224cm²の電気用銅線を絶縁油500ml中に浸漬し、容器の外周に設けたヒータで95℃に加熱した。油温が95℃に到達するまでは、200ml/minで窒素を、95℃到達後は16ml/minで乾燥空気をそれぞれバブリングした。その間電磁ポンプで油を循環しながら電極でtanδの経時変化を調べた。図の端子Hに10V直流電圧を印加し、端子Lからの電流を測定した。tanδは次式から計算で求めた。

$$\tan \delta (\%) = 100 / (2\pi \cdot f \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \rho) \quad (1)$$

ここでfは周波数、 ϵ は絶縁油の比誘電率、 ϵ_0 は真空誘電率 8.85×10^{-14} F/cm、 ρ はQ-cmで表される体積抵抗率である。

銅表面積と絶縁油との比率は、ASTM D2440の絶縁油酸化安定度試験条件を参考にした。

絶縁油は市販されているものを用い、絶縁油中のパラフィン含有率% C_P 、ナフテン含有率% C_N 及び芳香族含有率% C_A はn-d-M法³⁾で、油中含有硫黄量は燃焼管式硫黄分試験方法⁴⁾で測定した。それらの性状を表1に示す。試料油3と6は最近開発された水素化脱ろう油である。

試験中および試験後の油中溶解銅は、絶縁油を等量の酢酸n-ブチルで希釈して、その溶液を直接原子吸光分析した。分析に使用した絶縁油の量は5mlとわずかだが、その都度抜いた量を補充している。

<2.2> 結果と考察

<2.2.1> tanδ極大値と油中銅溶解量 95℃で加熱した時のtanδの経時変化と油中銅溶解量の経時変化の例を図2に示す。実験は試料油7を用いて行った。劣化初期の5時間付近でtanδは極大値となり、その後減少して12時間付近で極小値がみられる。多くの絶縁油がこのようなN字型パターン^{2) 5)}の劣化挙動を示す^{2) 5)}。図2の上半分は、劣化時間依存性の測定時に、併せて調べた銅溶解量の経時変化であ

図2 tanδと油中銅溶解量の経時変化

Fig. 2. Relation between tanδ and solubility of copper in oil and heating time.

る。tanδ極大値が現れる時間帯に油中銅溶解量も急増しているのと、その出現後の銅溶解量はほぼ一定の値を示す。絶縁油中銅溶解量は飽和溶解度があること、飽和油中溶解度は絶縁油の銘柄によって異なる⁶⁾という他の結果を参考にすると、この一定値は、95℃およびここで使用した絶縁油の飽和油中銅溶解量と考えられる。ここでは飽和油中銅溶解量が0.65ppmで、tanδ極大値は1.2%となっている。

同様な実験による油中銅溶解量とtanδ極大値との関係を図3に示す。油中銅溶解量は絶縁油共存銅表面積を変えて調整し、採油はtanδ極大値出現直後とした。図のように、銅溶解量が多くなるとtanδの極大値も増加する傾向がみられる。絶縁油のみの加熱では、tanδの極大値は観察されないで、極大値の出現には銅が関与していることが分かる。

<2.2.2> tanδ極大値と% C_A との関係 表1のように、

図3 tanδ極大値と油中銅溶解量との関係

Fig. 3. Relation between maximum value of tanδ and solubility of copper in insulating oil.

表1 試料油の性状

Table 1 Properties of insulating oil.

試料	% C_A	% C_P	% C_N	硫黄量
試料油1	10	51	39	0.16
試料油2	11	51	38	0.03
試料油3	11	56	33	0.07
試料油4	17	59	24	0.05
試料油5	11	63	26	0.17
試料油6	22	50	28	0.06
試料油7	18	56	26	0.06
試料油8	6	49	45	0.09
試料油9	13	48	39	0.05
試料油10	17	56	27	0.52
試料油11	12	51	37	0.17
試料油12	9	61	30	0.21

単位: %

% C_A : 芳香族成分量、% C_P : パラフィン成分量

% C_N : ナフテン成分量

絶縁油と一口にいっても銘柄によって構成成分はかなり異なることが分かる。

各種絶縁油について調べた $\%C_A$ と $\tan\delta$ 極大値との関係を図4に示す。 $\%C_A$ と $\tan\delta$ との間には相関係数0.56の弱い相関関係があり、 $\%C_A$ が大きい絶縁油ほど $\tan\delta$ 極大値は小さくなる傾向がみられる。

一般に芳香族成分が多いと劣化されにくいとされている。銅溶解時の可燃性ガスの発生についてみると、芳香族成分の多いものでは水素の発生が多く、芳香族成分の少ないものではエタンやメタンが多いという結果⁶⁾を得ている。この結果を参考にすると、芳香族成分が多いと主に劣化時の分子切断がC-Hの間で起こるのに対し、芳香族成分が少ないとC-Cの間で起こっていると考えられる。分子切断がC-H間で起こると、水素ガスは発生するもののキャリアイオンは増加しないが、C-C間で起こると、キャリアイオンの増加が大きいと推察される。したがって芳香族成分が少ないとキャリアイオンが増加するので、 $\tan\delta$ 極大値は大きく、芳香族成分が少ない場合、キャリアイオンの増加が小さく、 $\tan\delta$ 極大値も小さいと考えられる。

図4 $\tan\delta$ 極大値と芳香族成分量との関係

Fig. 4. Relation between maximum value of $\tan\delta$ and contents of aromatic compounds.

図5 $\tan\delta$ 極大値と硫黄量との関係

Fig. 5. Relation between maximum value of $\tan\delta$ and sulfur contents in insulating oil.

<2.2.3> $\tan\delta$ 極大値と硫黄量との関係 硫黄量と $\tan\delta$ 極大値との関係を図5に示す。硫黄量と $\tan\delta$ 極大値の間には、相関係数0.66の相関性がみられた。硫黄量が多いと、 $\tan\delta$ 極大値は大きくなる傾向がみられる。

絶縁油中の硫黄成分は様々な種類が知られている⁷⁾。それらのうち、モノスルフィドやジスルフィドなどのスルフィド類は酸化劣化を抑制するといわれている⁷⁾。ここでいう硫黄量の中には、これらの成分も含まれていようが、図5の硫黄量と $\tan\delta$ の極大値との関係からは、抑制効果が伺われない。

IECやASTMの規格で絶縁油の酸化劣化防止剤として使われているジターシャリーブチルパラクレゾール(DBPC)も、 $\tan\delta$ の抑制には機能していないことが報告されている⁸⁾。

以上挙げた硫黄成分やDBPCは、劣化の過程で生成するラジカルに関与して酸化劣化を抑制するものである。従って、 $\tan\delta$ 極大の出現は、一般に酸化劣化のメカニズムとして考えられているラジカル反応とは別の現象とみられる。

$\tan\delta$ 極大値と硫黄量との直接的な関係は定かではないが、図6に油中銅溶解量と硫黄量との関係を示すと比較的良好な相関性となっている。すなわち、硫黄成分が劣化の触媒となる銅の溶解を促進し、 $\tan\delta$ 極大値を大きくさせているとも考えられる。

<2.2.4> $\tan\delta$ 極大値と絶縁油構成成分との関係 以上のように($\%C_A$ と硫黄量)とが $\tan\delta$ 出現の重要な要因となっていることがわかった。そこで、 $\%C_A$ と硫黄量との比を横軸にとって $\tan\delta$ 極大値を縦軸にとると、図7のような関係が得られる。図4および図5ではばらつきがみられたが、図7では($\%C_A$ /硫黄量)と $\tan\delta$ との間には、相関係数0.97と強い相関がみられる。その関係は(2)式で表わされる。

$$(\tan\delta)_{\max} = 3.1 \exp(-5.4 \times 10^{-3} A/S) \quad (2)$$

ここで $(\tan\delta)_{\max}$ は $\tan\delta$ 極大値(%), Aは芳香族成分量

図6 硫黄量と油中溶解銅量との関係

Fig. 6. Relation between sulfur contents and soluting copper in insulating oil.

図7 $\tan\delta$ 極大値と芳香族成分量/硫黄量

Fig. 7. Relation between maximum value of $\tan\delta$ and contents of aromatic compound /sulfur contents in insulating oil.

%CA(%), Sは硫黄量(%)である。

図7からは次が考えられる。従来、経験的に%CAが小さいパラフィン系絶縁油は、 $\tan\delta$ 極大値が大きい傾向がみられていた。しかし、%CAが小さくても硫黄量が少なければ、 $\tan\delta$ 極大値が小さくなることが予想される。

例えば合成絶縁油であるアルキルベンゼンは%CAが約30%と大きく、硫黄成分は含まれていないので、(%CA/硫黄量)は極めて大きくなる。アルキルベンゼンについて行った同様の劣化試験結果の $\tan\delta$ 極大値0.1%以下は、図7の関係を裏づけるものである。

図中の黒丸はいずれも最近市販されるようになった水素化脱ろう精製のパラフィン系絶縁油である。極めて劣化しにくい絶縁油になっている。脱ろう工程での水素化によって、絶縁油中の硫黄成分除去されたためと思われる。

3. 絶縁油の硫化腐食現象

〈3.1〉 実験方法 市販絶縁油3種類について硫化腐食性を調べた。試料油は、いずれもJIS C2320 1種2号、4号及び7種2号、4号の規格に適合するものである。試料油の性状は、〈2.1〉と同様の方法で調べた。

腐食性試験はJIS C2101の試験法を参考にした。研磨した2.5mm×6.0mmの銅板を250mlの試料油とともに加熱し、腐食性試験を行なった。銅板は中心部で直角に折り曲げ、絶縁油の入ったガラス管の下部に垂直に置いた。加熱は100℃と120℃とした。試料油は脱気処理し、油面上は窒素雰囲気または一定量の酸素を含む窒素雰囲気とした。加熱は、密閉できる金属タンク内に銅板と絶縁油の入ったガラス管を入れて行った。

腐食性試験後の油中銅溶解量及び硫酸イオン量を測定し、硫化腐食性との相関性を検討した。

〈3.2〉 結果と考察

〈3.2.1〉 無酸素状態での腐食性 表2に長期腐食性試験に用いた絶縁油の性状を、図8に長期腐食性試験結果を示す。試料油はいずれも水素添加精製のBTA無添加油である。加熱2～3か月位まで、腐食性は増大する。その後は、ほぼ一定の値で推移している。1年加熱後の付着硫黄量は、0.5～1.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、硫化腐食性には全く問題ないレベルであった。また、全硫黄量と付着硫黄量との間には相関性がなかったのは、一部の活性硫黄が銅の腐食性に影響したものと考えられる。

1970年代に硫酸精製の市販油で行った同様の調査では、硫黄の付着量が50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度のものもあったという⁵⁾。

加熱温度100℃と120℃とを比較すると、120℃の方が付着硫黄量が多い。また付着量は温度に影響している。

表2 試料油の性状

Table 2. Properties of insulating oils.

試料	%CA	%CP	%CN	硫黄量
試料油A	10	51	39	0.16
試料油B	18	56	26	0.06
試料油C	17	59	24	0.06

単位：%

図8 無酸素雰囲気下における付着硫黄量の経時変化

Fig. 8. Relation between amount of sulfur on copper and heating time under non-oxygenous atmosphere.

電気機器の通常の運転温度は60℃程度なので、これら加熱温度はかなりの加速試験となっている。反応速度は、温度が高くなると、速くなる。この測定では、10～12.5℃で反応速度が倍になっている。仮に12.5℃で倍とすれば、120℃における1年間の試験は、60℃で28年に相当する。したがって、この試験条件は、寿命30年程度の電気機器の腐食性評価にほぼ匹敵する加速試験と考えられる。

〈3.2.2〉 雰囲気の影響 図9に酸素を含む雰囲気での付着硫黄量の経時変化を示す。無酸素の場合と同様、付着硫黄量は2～3か月まで増加するが、その後はほぼ一定に推移している。酸素量が多いほど付着硫黄量も多い。

絶縁油中の硫黄には、腐食性を示す活性硫黄と腐食に関与しない不活性硫黄があるとされている¹⁰⁾。しかし、この試験結果からみると、酸素雰囲気では不活性硫黄が活

図9 酸素を含む雰囲気下における付着硫黄量の経時変化

Fig. 9. Relation between amount of sulfur on copper and heating time under atmosphere with small amount of oxygen.

図10 付着硫黄量と酸素量との関係

Fig. 10. Relation between amount of sulfur on copper and amount of oxygen.

性硫黄に変化しているものと推察される。

付着硫黄量と油中酸素濃度との関係は図10のような直線となって、ほぼ付着硫黄量が酸素濃度に比例する傾向がみられる。

〈3.2.3〉 絶縁油成分との相関性 図11に付着硫黄量と試験終了後の油中銅溶解量及び硫酸イオンとの関係を示す。付着硫黄量の少ないものでは油中溶解銅と硫酸イオンはほとんどない。だが、付着硫黄量の多いものでは、油中溶解銅と硫酸イオンとも多い傾向がみられる。このように油中銅溶解量と硫酸イオン量は、硫化腐食を診断する一つの指標物質となりうると考える。

4. 酸化劣化と硫化腐食に及ぼすBTAの効果

BTA添加の変圧器油は、宮本らによって実用化された^{2) 1)}。当初は流動帯電抑制をはかるのが目的であった。前述のように、酸化劣化現象と硫化腐食現象はいずれも銅が関与する現象なので、銅を不活性化すれば両方の現象を

図11 付着硫黄量と油中銅溶解量及び硫酸イオン量との関係

Fig. 11. Relation between amount of sulfur on copper and soluting copper and sulfuric ion in insulating oil.

抑制できると考えられる。BTAには銅や亜鉛などの金属とよく反応する性質があるので、酸化劣化や硫化腐食を抑制する効果が期待される。ここではBTAの酸化劣化や硫化腐食の抑制効果について検討した。

〈4.1〉 酸化劣化抑制の検討 図12は前述の連続酸化劣化装置を用いて行ったBTA添加油の測定結果である。参考に行った無添加油では明瞭な極大値が現れる。しかし、BTA添加油では極大値がなく、この試験条件ではほとんど劣化を示していない。極めて絶縁油の劣化抑制には効果的である。

〈4.2〉 硫化腐食の抑制 図13は前述の酸素を含む雰囲気下での付着硫黄量の経時変化である。いずれの場合も銅板表面には付着硫黄は認められなかった。したがって、酸素共存下のような硫黄が活性化されるような雰囲気においても、BTAと銅との反応の方が速い。しかも反応したBTAが保護膜として作用するため、銅板表面での硫化腐食が起っていないものと考えられる。

図12 BTA共存下でのtan δの経時変化

Fig. 13. Relation between tan δ and heating time with BTA.

図13 BTA共存下での付着硫黄量の経時変化
Fig.13. Relation between amount of sulfur on copper and heating time with BTA.

5. まとめ

ここでは、絶縁油の酸化劣化と硫化腐食及び抑制に及ぼすBTAの効果について検討した。

絶縁油の酸化劣化では次のことが分かった。

- (1) $\tan\delta$ 極大値と油中銅溶解量との間には相関性がみられた。
- (2) $\tan\delta$ 極大値付近で油中銅溶解量は急増し、その後はほぼ一定の値を示す。
- (3) $\tan\delta$ 極大値は相関係数は小さいものの、 $\%C_A$ に反比例し、硫黄量に比例する傾向がみられる。ところが硫黄量(S)と $\%C_A$ (A)の比と $\tan\delta$ 極大値とは次の関係がみられる。

$$(\tan\delta)_{\max} = 3.1 \exp(-5.4 \times 10^{-3} A/S)$$

- (4) 硫黄量の少ない水素化脱ろう油は、 $\tan\delta$ 極大値が小さい。
- (5) BTAは、絶縁油の酸化劣化の抑制に極めて効果的である。

絶縁油の硫化腐食性については次のことが分かった。

- (1) 1970年代に硫化腐食が問題になった時に比べると、最近の絶縁油の腐食性はほとんどない。
- (2) 雰囲気中に酸素が存在すると、絶縁油の腐食性は促進する傾向がみられる。
- (3) 油中溶解銅と硫酸イオンとは、硫化腐食を診断する指標となりうる。
- (4) 硫化腐食の抑制には、BTAが極めて効果的であることが分かった。

以上のように絶縁油の酸化劣化と硫化腐食には、ともに銅と絶縁油中の硫黄とが関与している。硫黄よりも銅と反応しやすいBTAで銅表面を不活性にすることにより両方の現象が抑制できることをみいだした。

(平成6年7月27日受付)

文献

- (1) 田村, 渡辺, 宮本, 山田: 静電気学会誌 3, 5, 267 (1979)
- (2) 宮本, 牧野, 石井: 電気学会絶縁材料研究会, EIM-83-27 (1983)
- (3) K. Van Nes, H. A. Van Western: "Aspect of Constitu-

tion of Mineral Oils" Elsevir (1951)

- (4) JIS K2273 (1971)
- (5) 川田: 電気計算, 51, 36 (1983)
- (6) 土江, 宮本: 電学論A, 113, 101 (1993)
- (7) 白井, 石橋, 今村, 横山: 三菱電機技報, 44 (5), 618 (1970)
- (8) 土江, 宮本: 第23回電気絶縁材料シンポジウム P-15 (1990)
- (9) 石油学会製品部会絶縁油分科会: 石油学会誌, 19, (4) 314 (1976)
- (10) 田村, 姉帯, 吉留, 石井: 石油学会誌, 24, (3), 167 (1981)
- (11) 宮本, 土江, 岸, 三浦: 第22回電気絶縁材料シンポジウム, III-4 (1989)

土江 基夫 (正員) 1949年7月12日生。75年3月, 神戸大学大学院工学研究科修士課程修了。同年3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

宮本 晃男 (正員) 1942年10月18日生。68年3月, 東京大学大学院理学研究科修士課程修了。同年3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