

絶縁油の劣化判定法について (II)

材料研究所第二課 山 岡 道 彦

Judging Method of Insulating Oil (II)

By Michihiko Yamaoka
(2nd Div., Material Research Laboratory)

Synopsis

The deterioration process of insulating oil is so much complicated, and depends so greatly on the composition of oil that it is often lead to wrong conclusion to judge the degree of it from the observation of time dependency of only one character of oil, for example, the Total Acid Value. At present, we have no method to judge the degree of it accurately. And it is necessary for us to test oil from as many viewpoints as possible and to judge the degree of it considering these many results.

Generally, the tests of Total Acid Value, $\tan \delta$, Specific Resistance, and Interfacial Tension etc. are used for this object, and we explain these various method in the following text.

D. 絶縁油の水に対する界面張力から判定する方法

1) 原 理

相互に交り合わない2種の液体の界面張力は、それぞれの液体の表面張力の差で表わされる。しかし界面で2液が溶け合うか、あるいは分子配置に変化を生じて界面構造が表面自由エネルギーの減少する方向に変形する場合には、界面張力は減少し、2液の表面張力の差より小さくなる。

絶縁油のごとき鉱油と水との場合、甚だ微量とはいえ相互に交り合い、また油中に含有されている極性分子、例えば酸あるいはアルコール類が水に対して親和力を有し、水と油との界面の自由エネルギーを減少させるために、界面張力はそれぞれの表面張力の差より小となっている。もし水に対して親和力の大なるこれらの分子が、油中に増加すれば界面張力は更に減少し、それぞれの表面張力の差より一段と低い値をとる筈である。

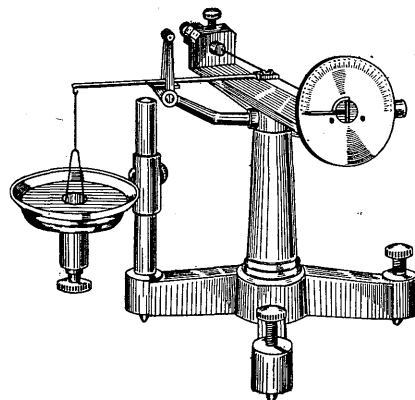
水に対して親和力の大なる極性分子、例えば既述の如く酸、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル等は絶縁油の劣化によって油中に生成されるので、水に対する界面張力の測定は、絶縁油の劣化判定の一つの目安となる。

界面張力から油の劣化を判定する方法は、全酸価の如く、直接、劣化生成物を定量するものではなく、これらの水に対する親和性を利用して間接的に油の劣化を判定する一つの方法である。

2) 界面張力測定法

界面張力は普通デュヌイの表面張力計(第8図)で測定する。

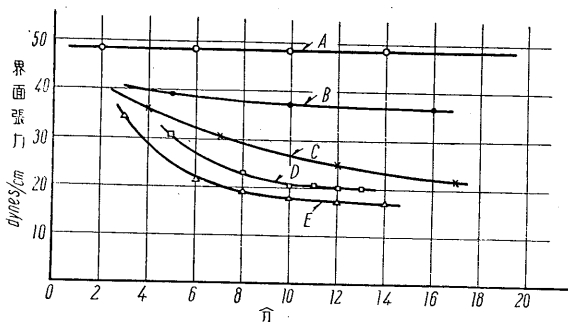
油の水に対する界面張力の測定法として ASTM 法があるが、これによると⁽⁸⁾,



第8図 デュヌイの表面張力計
Fig. 8. du Nouy tensiometer

“50~75 cc の蒸留水を直径 45 mm のガラス容器に入れ、25°C でその表面張力を測定し、装置を調整したのち、同じく 25°C の油を約 10 mm の深さまで入れ、白金線の環をその界面に接して水平に浸し、目盛板の示度を 0 に合わせたのち、ねじを回転せしめて鋼鉄線を振り白金線の環を静かに引上げる。水の上に油を注入してから界面が破れるまでの時間は約 1 分とする。”と規定されている。

実際に水の上に油を注入してから、時間毎に界面張力を測定した結果、第9図の如く、新油ではほとんど一定の値を示すが、劣化油では時間と共に減少し、10~20分ではほぼ一定の値を示すようになっている。これは油中の親水性分子が水面との界面に凝集するに要する時間によるものと考えられ、従って劣化油の場合には、水の上に油を注入してから測定までの時間を少なくとも 10~20 分とすべきであろう。本法における油と水の界面張力は、すべて 20 分放置後に測定して得られたものである。第9図中、Aは新油、B、C、D、E、はそれぞれA油を



第 9 図 油中親水性分子の水との界面に凝集するに要する時間

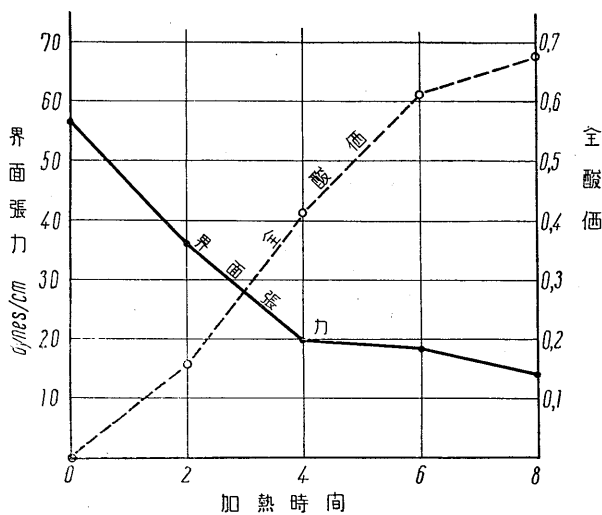
Fig. 9. Interfacial tension (dynes/cm)—saturated curve

強制劣化せしめて 2 時間後毎にサンプルした油である。

3) 絶縁油の劣化と界面張力との関係

強制劣化した絶縁油の界面張力と全酸価およびスラッジの関係を説明する。

まず、絶縁油に銅板を浸し、空気を吹込みながら加熱劣化した場合の界面張力と全酸価との関係を第 10 図に示す。この結果、絶縁油が劣化すれば、全酸価は増大



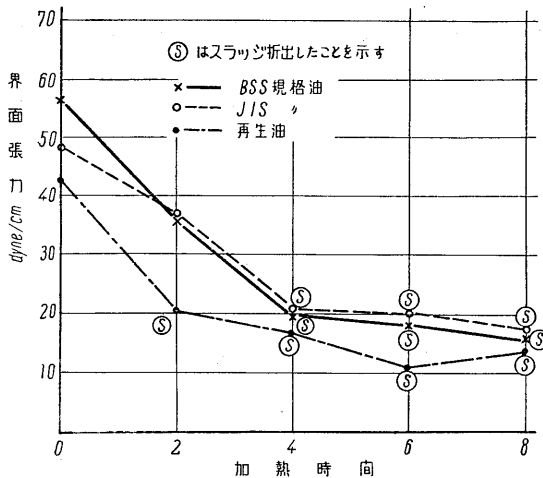
第 10 図 特定の油における界面張力と全酸価との関係

Fig. 10. Relation between interfacial tension and total acid value on one sampled oil

し、界面張力は減少することがわかる。しかし、全酸価の場合には既述の通り、絶縁油の中間劣化生成物中の遊離酸が関係するのであるが、界面張力の場合には、この遊離酸を含めた親水性分子のすべてが影響するので、界面張力と全酸価との関係は完全な比例関係とはいえない。

次にまた G. W. Gerell によれば⁽⁹⁾、124 台の変圧器について界面張力とスラッジ量との関係を検討した結

果、14 dynes/cm 以下の界面張力を示す絶縁油には必ずスラッジの生成を認め、21 dynes/cm 以上ではその生成が認められないといっているが、われわれの実験においても、劣化後 4 時間後、6 時間後、8 時間後のものは、何れの油にもスラッジの生成を見ており、その界面張力は 20 dynes/cm 以下を示していた。界面張力とスラッジの関係を第 11 図に示す。



第 11 図 絶縁油 3 種の界面張力とスラッジ析出との関係

Fig. 11. Relation between interfacial tension and sludge value on three samples

E. 絶縁油の鹼化価を測定して劣化を判定する方法

1) 原 理

鹼化価は油脂 1g 中に含有せられる遊離酸エステル、あるいはラクトン型に結合せる有機酸を飽和するに要する苛性カリの mg 数で表わし、全酸価の場合と同じく、油中に存在するエステル、あるいは酸を直接定量して、これを求めることができる。ただ鹼化価は主として動植物油の如く、酸あるいはエステル量の大きなものについて測定されるのが普通であるが、その量の著しく少ない絶縁油の如き鉱油について測定する場合には、これに適した方法を別に採用すべきであろう。

2) 鹼化価測定法

ASTM によれば⁽¹⁰⁾、

“4~20g 試料油に 25cc のメチルエチルケトンを加え、25cc の酒精カリと共に逆流コンデンサを付して、30 分間煮沸したのち、液の温かい中にフェノールフタレインを指示薬として 3 滴加え、1/2N 塩酸で滴定する。”となっている。脂肪油だけの場合には JES 第 235 にあるように、ASTM 法においても試料を 1~2g とし、塩酸滴定の前に試料に沈澱用ナフサを加えて、絶縁油の場合と多少異なった方法を採用している。

河村氏は⁽¹¹⁾、鉱油の鹼化価を測定するには、一般の試験方法で規定された試料では少なすぎ、しかも塩酸の濃度が大き過ぎるとして、次のような試験方法を提案した。即ち、“絶縁油 25g を三角フラスコにとり、 $\frac{1}{2}$ N 酒精カリ 25cc とベンゼン 25cc を加え、逆流コンデンサを付しながら 40~60 分間煮沸し、更に蒸留水 50cc を加えて振盪して分液漏斗に入れ、三角フラスコに残った苛性カリ、および油分をアルコール 15cc で溶解し、上記分液漏斗に加え、油分と水分に分け、水分のみについてアルカリブリュー 6 B を指示薬とし、 $\frac{1}{4}$ N 塩酸で滴定する。”

3) 絶縁油の劣化と鹼化価との関係

a. 新油と劣化油の鹼化価

新油と劣化油の鹼化価を測定し、参考のために同時に全酸価も測定し第 6 表に示した。

第 6 表 新油と劣化油の鹼化価および全酸価
Table 6. Saponification number and total acid value of new oil and oxidized oil

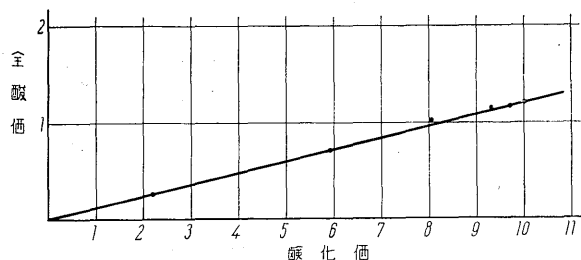
試料	鹼化価	全酸価
新油 A	1.37	0.002
“ B	0.85	0.002
“ C	0.85	0.003
“ D	0.25	0.006
“ E	0.84	0.009
劣化油 F	8.07	2.00
“ G	1.80	0.19
“ H	1.87	0.089
“ I	3.44	0.128

この結果、異なった油については、鹼化価と全酸価との間には何等関係のないことが認められる。従ってこの方法は全酸価とは異なった絶縁油の劣化判定の目安の一つということができよう。

第 7 表 強制劣化した絶縁油の鹼化価、スラッジ、全酸価の関係

Table 7. Relation between saponification value, sludge and total acid value of transformer oil exposed to the air

空気吹込量 l/hr	0	0.5	1.0	1.5	1.75	2.0
スラッジ量(%)	0.02	0.60	0.89	1.43	1.45	1.74
全酸価	0.26	0.70	1.01	1.13	1.15	1.18
鹼化価	2.22	5.97	8.05	9.30	9.72	10.0



第 12 図 第 7 表中の全酸価と鹼化価との関係
Fig. 12. Relation between total acid value and saponification number on table 7

b. 強制劣化した絶縁油の鹼化価

絶縁油に劣化触媒として銅を入れ、空気を油中に吹込みながら 150°C で 45 時間強制劣化せしめた場合の結果を第 7 表に示す。

即ち、油中に吹込む空気の量が増加するにつれ、スラッジ量、全酸価と共に鹼化価も大きくなり、しかもこの場合、第 12 図の如く全酸価と鹼化価との間には一定の比例関係のあることが認められた。

F. その他の方法

1) 生成スラッジ量より劣化を判定する方法

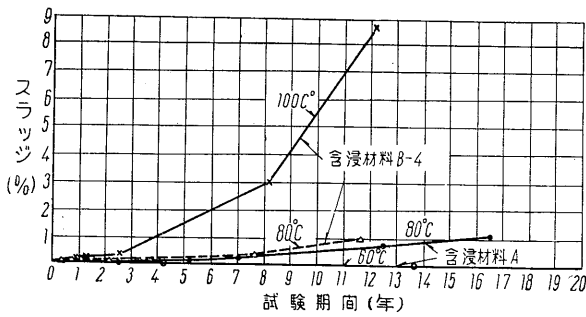
絶縁油が劣化してゆくにつれにはスラッジを析出する。この方法は析出したスラッジを直接秤量して油に対する含有率を求め、油の劣化を判定するものである。

実際の変圧器の場合、析出したスラッジはタンクの底あるいはコアの表面に沈積しており、均一に油中に分散していないので、全酸化その他を測定するように、単に油のみをサンプルしてそのスラッジ量を測定してみても余り意味がない。もしスラッジを油中に均一に分散せしめ、その含有量を正確に測定できれば、全酸価あるいはその他の方法と異なった観点から、非常に実際的な所もあるので、実験室内の試験ではよくこの方法が用いられている。

例えば E. D. Treanor および E. L. Raab の半密封変圧器充填油の劣化研究⁽⁴⁾において、充填油の温度が上昇すれば、油の劣化も著しくなるという結果を生成スラッジ量から求めているので、これを第 13 図に示す。

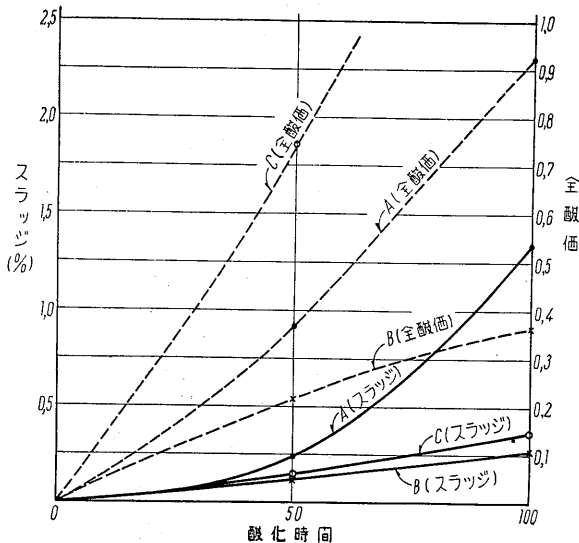
ASTM, BSS 規格等における絶縁油の安定度試験後の油の劣化は何れもスラッジ量から見ているが、これは前述の通り実際的でもあり、かつ生成スラッジの量が完全に測定できるからである。

また劣化によるスラッジ量と全酸価との間にはほとんど一定の関係はなく、精製度のよい絶縁油は、精製度の低いものに比べてスラッジの生成は少なく、全酸価は大きいといった例も認められている。第 14 図はその 1 例で⁽¹²⁾、A は精製不足の油、B は普通精製の油、C は精製



第 13 図 半密封変圧器充填油の表期劣化試験におけるスラッジの変化

Fig. 13. Semisealed transformers—effect of different impregnating materials on measured sludge formed



第 14 図 精製度の異なる 3 種の絶縁油の全酸価およびスラッジ量の関係

Fig. 14. Relation between total acid value and sludge value on three refined oils

過度の油である。

2) Hydrophil 法によって劣化を判定する方法

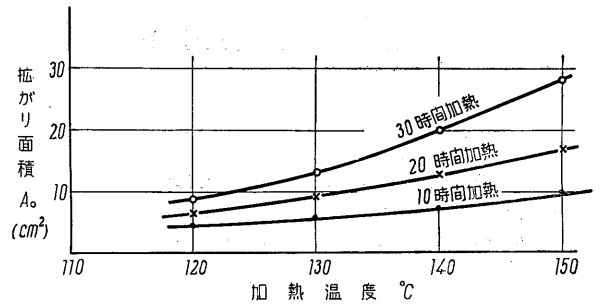
この方法は Langmuir によって提案されたもので⁽¹³⁾一定量の油の水面上における拡がりの面積の大小をもって油の劣化の目安とするものである。

一般に液体が水面に拡がるためには、液体の分子と水の分子との間の引力が、液体分子相互間の引力よりも大きいこと、換言すれば、液体の水に対する粘着力が、液体分子相互間の凝集力よりも大きいことが必要で、液体分子の極性の有無がこれに大きく影響する。

例えばよく精製された絶縁油を水面に浮べた場合、油は水面上に凝集して油滴を形成するが、この油に極性分子、例えば酸を添加すると、油は水面に拡がり、一定の面積をとる。絶縁油が劣化すれば、既述の如く、アルコ

ール、酸等の極性分子を生成するので、この方法が油の劣化の目安になるわけである。

第 15 図は油の酸化加熱温度と、水面上の油の拡がり面積 A_0 (cm^2) との関係を示す。



第 15 図 油の酸化加熱温度と水面上の拡がり面積 A_0 との関係

Fig. 15. Relation between oxidation temperature and oil extensive area A_0 on the water

IV. 結 論

どの程度絶縁油が劣化しているかということ、全酸価測定、 $\tan \delta$ 、固有抵抗測定、電気的試験法、および界面張力測定、物理的試験法について種々解説してきたが、これらはどれも複雑な絶縁油劣化機構において生成される中間的生成物のある特定のものを通じて、油そのものの劣化状態を推定する方法で完全な劣化判定法とはいえないが、現在ではこれらの試験法を用いて行い判定で、一応満足しなければならないようである。従って、より正確な判定を下すためには、ただ一つの試験結果からではなく、観点の異なる種々の試験結果を適当に組合せて油を観察することが必要である。なおこの他に色々な判定法が考えられているが、余り使用されていないので、こゝでは省略した。

以上

文 献

- (1) JIS; C 2320, 5, 9 1953
- (2) ASTM; ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants, D 974-51 T
- (3) IPT; Standards Methods for Testing Petroleum and Its Products,
- (4) E. D. Treanor, E. L. Raab; AIEE. Trans, 69 1060, 1950
- (5) BSS; British Standards Specification for Insulating Oils for Electrical Products, No. 148-1933
- (6) JIS; C 2320, 5, 15 1953
- (7) JIS; C 2320, 5, 14 1953
- (8) ASTM; ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants, D. 971-50
- (9) G.W. Gerell; ASTM Bulletin 146 92, 1947
- (10) ASTM; ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants, D 94-48 T
- (11) 河村英雄: 絶縁油および潤滑油の老化の判定法としての酸化価測定法について 28-1-10 電力中央技研
- (12) 電気絶縁材料研究会絶縁油部会資料 (日石)
- (13) Langmuir; J.Am. Chem. Soc. 39 1848, 1917



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。