

絶縁油酸化防止剤富士ノックスについて

材料研究所第二課 山 岡 道 彦

Antioxidant for Insulating Oils "Fujinox"

By Michihiko Yamaoka
(Second Div., Material Laboratory)

Synopsis

In order to prevent the deterioration of transformer oils, great efforts have been made up to this time, and numerous schemes, such as Inertia apparatus or nitrogen sealed system, have been tried for the transformers and other electric machines used insulating oil. At the same time, however, many kinds of Inhibitors chemically prevented the oxidation of oils have been also investigated, and now some of them are using practically in America and Germany.

As a result of our investigations for antioxidation of oils, we have discovered "Fujinox" has an excellent qualities for insulating oils as an antioxidant, so we write the results of studies for this in this report, for your information.

I. 緒 言

一般に潤滑油等の石油製品は常温あるいはそれに近い温度で使用する場合、その化学的特性は比較的安定であって、スラッジを析出するような状態になるまでには長い期間を要する。しかしこれが加熱されたり、銅あるいは鉄のような金属に接触するとか、紫外線を照射されたりすると、酸素の存在で油は驚く程短時間に黒褐色に着色し、酸性物質を多量に生成して油の酸価を増大し、ついには油に不溶なスラッジを析出せしめる。

われわれは油入変圧器に、その冷却および絶縁を目的として普通石油製品である絶縁油を使用しているが、油と接触あるいは油に浸っている変圧器諸材料、特に銅、鉄等の金属材料、あるいはワニス等の有機材料、変圧器温度の上昇、また油の中に溶解している酸素や油に接する空気中の酸素等に起因して、絶縁油の劣化変質は著しく、酸性物質あるいはスラッジを生成し、変圧器の冷却効果、電気的特性、あるいは構成材料に好ましくない影響を与えるようになる。

最近の変圧器の著しい進歩にともなって、その保守の面においても多大の努力が払われ、とくに上述のような変圧器に悪影響を与える絶縁油の劣化防止に関しては、各方面で注目し、各種の工夫が変圧器に対してなされている。イナートア、あるいは密封等の装置、方法がその1例であって、これらはかなりの効果を示している。

これらは変圧器本体の油をまず脱気して、油中の溶解酸素を除去した後、油の劣化に無関係な窒素で封入あるいは密封するもので、単に油と空気との接触を最小限に

止める在来のコンサーバタに比べて、油の劣化を防止する効果は非常に優れてはいるが、装置の複雑で大きいこと、封入窒素の純度や漏洩を常時監視する必要のあること等種々の不便がある。

このような問題を解決する一つの策として、これから述べようとする酸化防止剤の使用が考えられる。すなわち酸化防止剤を絶縁油に添加溶解せしめることによって、絶縁油の酸化反応をその途中で遮断し、酸性物質およびスラッジの生成を不可能にして油の変質劣化を防ぐ方法である。

このような酸化防止剤は、初め潤滑油あるいはゴム等の変質劣化を防止するために研究され、使用されていたものであるが、近年これを絶縁油に対して使用しようという試みが各方面でなされ、これを絶縁油に添加しても油の電気特性に何等影響を与えない各種の絶縁油用酸化防止剤が多数発見され、米国、独逸等では既に実用の段階に入っている現況にある。

当社絶縁油用酸化防止剤富士ノックスは、これら酸化防止剤の一つであって、アルキルフェノール系酸化防止剤である。当社の研究あるいは実用結果によると、独逸シーメンス・インヒビターに優るとも劣らぬ性能を持っており、これを適量添加溶解せしめた精製絶縁油を変圧器に充填すれば、既述のような劣化防止策を変圧器に講ずる必要もなく、常に新しい状態の絶縁油として使用することができる。

以下酸化防止剤富士ノックスの諸特性について説明し、各位の御参考にお供したいと思う。

II. 特 性

酸化防止剤富士ノックスは前述のごとくアルキルフェノール系の酸化防止剤であって、白色結晶状の外観を呈している。その物理的特性は第1表にまとめたが、絶縁油に対する溶解性は第1図に示したように比較的大きく、常温で絶縁油の重量に対して12.5%の富士ノックスを溶解せしめることができる。実際に絶縁油に溶解せしめる富士ノックスの量は0.3~0.5%であるので、その溶解は極めて容易である。*

第1表 富士ノックスの物理的特性

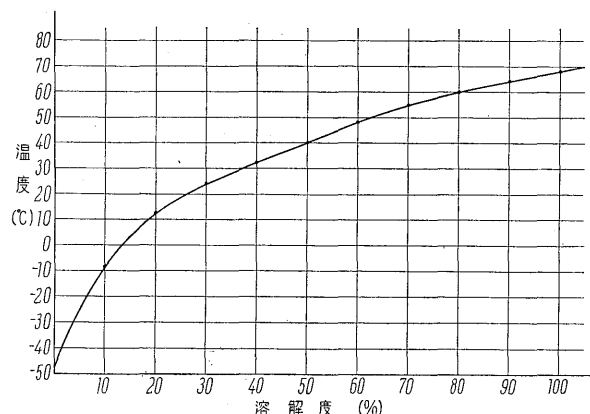
Table 1. Physical properties of "Fujinox"

項 目	特 性	
融 点 (°C)	69.0	
比 重 20/4°C	1.048	
沸 点 (°C)	760 mmHg	265
	100 "	191
	1 "	90
絶縁油に対する溶解度 (%)	20°C	12.5
	-30°C	3.5

第2表 富士ノックス添加絶縁油のJIS特性

Table 2 JIS-properties of insulating oils including "Fujinox"

富 士 ノックス 添加量 (wt%)	比 重 15/ 4°C	引 火 点 (°C)	粘 度 (秒)			蒸 発 量 (%)	凝 固 点 (°C)	全 酸 価	破 壊 電 圧 (kV)	安 定 度 全 酸 価	界 面 張 力 dynes/cm
			20°C	50°C	75°C						
0	0.894	145	90.7	44.6	35.4	0.11	-31	0.006	51.6	0.028	42.0
0.1	0.895	143	90.5	44.6	35.6	0.10	-31	0.006	54.6	0.012	42.0
0.3	0.894	145	89.9	44.9	35.6	0.11	-31	0.006	53.2	0.008	42.0
0.5	0.895	144	90.2	44.4	35.6	0.11	-32	0.006	51.4	0.006	42.0



第1図 富士ノックスの絶縁油に対する溶解度

Fig. 1. Solubility of "Fujinox" for insulating oil

*また絶縁油の温度を低下せしめると、富士ノックスの溶解度を減少するが、実際に0.5%これを添加した絶縁油について、富士ノックスの油よりの析出性を検討したが、油をその流動点近くまで冷却しても、富士ノックスの添加量が少ないため、これが析出してくることは全く認められなかった。したがって富士ノックス析出による諸種の心配は全く必要がないといえる。

富士ノックスは酸化防止剤として絶縁油に添加使用される立場にあるので、その特性を述べる場合、富士ノックス自身について述べることよりも、実際にはこれを絶

縁油に適量添加溶解せしめたものについて述べるのが大切であるので、以下この考え方に基づいて富士ノックスの特性を説明する。

まず最初に富士ノックスを絶縁油に添加溶解した場合、これが無添加のものと比較してどれだけの変化を生ぜしめたかを検討するために JIS C 2320-1953 (絶縁油)の規格試験を行った。

第2表はその結果で富士ノックスの添加量0ないし0.5%の範囲では安定度試験で当然差異が認められる他引火点が若干高くなるが、概して変化が無いといえる。

この試験においてそれぞれの試料について、水との間の界面張力を測定したが、富士ノックスがアルキルフェノール系の酸化防止剤であるにもかかわらず界面張力の低下は見られず、このことは富士ノックス自身に吸湿性のないことを立証しているものと考えられる。

次に各種項目に分けて富士ノックスの特性を述べる。

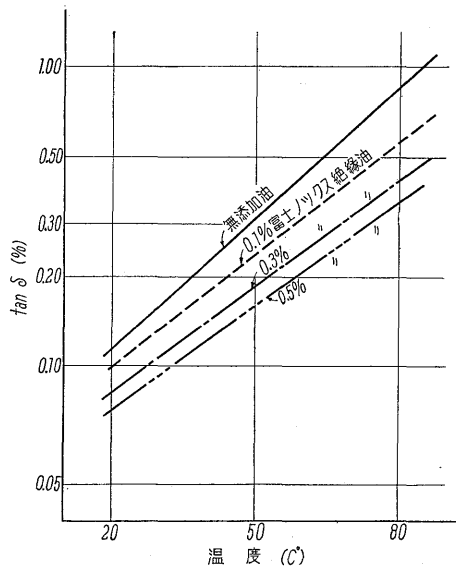
1. 電気的特性

絶縁油に添加する酸化防止剤は、潤滑油に使用されるものと若干趣を異にし、劣化防止効果の大きいことその他に、絶縁油の電気的特性を低下させないこと、電気機器諸材料に悪影響をおよぼさぬこと等の特性を持つようにより要求される。

富士ノックスを添加した絶縁油についてこの点を充分検討したが、破壊電圧に関しては第2表からもわかるように、富士ノックスの添加量によってはほとんど変化を示さず、無添加のものと大体一致した値を示している。また $\tan \delta$ に関しては、第2図のようにこれを添加した絶縁油の $\tan \delta$ が無添加のものより悪くなることはなく、かえって逆に、添加量の増加とともに $\tan \delta$ が小さくなるような良い結果を示した。

このように富士ノックス添加絶縁油の電気的特性が、無添加のものに比較してほとんど差異のないことは、富士ノックス自身に吸湿性のないことがその一つの理由と

して考えられる。この事実は既に述べた水に対する界面張力が富士ノックス添加の有無にかかわらず一定であることから推察ができるが、添加油および無添加油の水分吸収に関する実験を行いこれを確めた。すなわち、富士ノックスを 0.1, 0.3, および 0.5% 添加した絶縁油を、これを添加しないものとともに 1l のビーカーにそれぞれ 500 cc ずつ採り、空気に開放して常温で放置し、空気中の湿気を吸収させた後、絶縁油の水分吸収量と破壊電圧、ないし $\tan \delta$ との関係求めた。この結果を第 3 表に示したが、富士ノックスを添加したために特に絶縁油の吸湿性を増大せしめ、かつその電気的特性を低下せしめるような傾向は認められなかった。



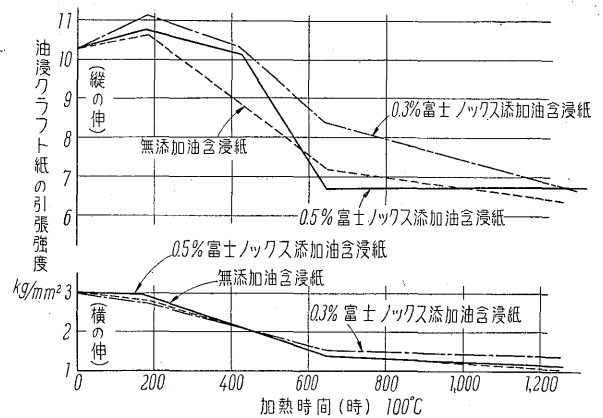
第 2 図 富士ノックス添加絶縁油の $\tan \delta$ 特性
Fig. 2. $\tan \delta$ of insulating oil including "Fujinox"

以上の実験から富士ノックスには絶縁油の電気的特性を特に悪化せしめるような性質が全くないといつて差支えないであろう。

2. 変圧器諸材料に対する作用

富士ノックスはそのもの自体化学的にすこぶる安定であつて、長期間の保存に対しても吸湿することも分解す

ることもない。したがってこれを添加した絶縁油もまた変圧器材料に対して、無添加の絶縁油と同様何等影響を与えない。例えば、富士ノックス添加絶縁油および無添加の絶縁油をそれぞれ 100cc のビーカーに入れ、この中に銅線 (1mmφ×400mm)、鉄板 (0.5×30×50mm) をそれぞれ浸し、さらにクラフト紙 (0.07×15×250mm) を 10 枚加えて 100°C で長時間空気中で加熱したが、この結果銅および鉄に対しては腐蝕その他の悪影響を与えず、またクラフト紙も抗張力試験の結果、引張強度からは、富士ノックスの添加の有無による差が認められなかった。第 3 図にクラフト紙に対する富士ノックス添加絶縁油の作用を示す。



第 3 図 クラフト紙に対する富士ノックス絶縁油の作用
Fig. 3. Effects of "Fujinox" for insulating papers

したがって富士ノックスを添加したために絶縁油がとくにこれら諸材料の腐蝕あるいは劣化を促進するということはいえず、またこれがために変圧器材料を特に選ぶ必要もないであろう。

3. 酸化防止効果

酸化防止剤の主目的は既述のとおり、絶縁油の酸化反応を抑制し、その劣化を防止するにある。換言すれば油の化学的性質の安定性を増大し、油の寿命をできるだけ長くすることにある。

第 3 表 富士ノックス添加絶縁油の吸湿試験結果

Table 3. Results of humidity test of insulating oil including "Fujinox"

曝露日数	項目	0			0.1			0.3			0.5		
		水分 (ppm)	破壊電圧 (kV)	$\tan \delta$ (%)	水分 (ppm)	破壊電圧 (kV)	$\tan \delta$ (%)	水分 (ppm)	破壊電圧 (kV)	$\tan \delta$ (%)	水分 (ppm)	破壊電圧 (kV)	$\tan \delta$ (%)
0		33.6	56.6	0.03 以下	34.9	58.8	0.03 以下	34.2	60.4	0.03 以下	37.6	51.4	0.03 以下
3		52.3	30.5	"	54.9	25.7	"	53.7	25.7	"	52.9	25.2	"
8		54.2	28.4	"	51.9	25.2	0.04	51.9	24.1	0.04	54.6	27.3	0.04
20		53.5	21.9	"	53.0	24.1	0.03 以下	50.6	22.5	0.03	54.8	19.2	0.04

一般に絶縁油の化学的安定性を検討するためには、JIS C 2320, C 2101 のような安定度試験方法が規定せられているのであるが、これによって普通試験されるのであるが、酸化防止剤を添加した絶縁油に関しては各国とも未だ公式的な試験方法がなく、各自思い思いの試験方法で試験を行っている現状である。

これには種々の理由があるのであるが、われわれは試料油 100 cc に銅、鉄の劣化触媒を加え、空気に曝露させたまま 100°C に加熱して、富士ノックスを添加した絶縁油の安定性を調べると同時に、実際にこれを常時運転中の変圧器に充填して実際の結果を長期に亘って検討している。

第4表は前者の結果で、富士ノックスの酸化防止効果が非常にすぐれていることが認められる。

また後者の実用試験では、富士ノックスを0.3% 添加した絶縁油をコンサベータ付 1,000 kVA 変圧器に充填

熱されても蒸発揮散せず、依然として絶縁油中に存在して油の酸化防止効果を挙げていることが立証された。この事実は富士ノックス添加絶縁油を真空脱気処理しても、富士ノックスが除去されることのないことまた変圧器の乾燥に用いる絶縁油に富士ノックスを添加して、乾燥中の油の劣化を防止することができること等絶縁油の保守面に应用範囲が広い。なお絶縁油を使用して変圧器を乾燥する方法について若干説明する。すなわちよく乾燥した油は吸湿性がすこぶる大であるので、5mmHg 以下の減圧で油を加熱乾燥しながら変圧器内を強制循環

せしめ変圧器の有する湿気をこれに吸収させて乾燥する方法で、当社の熱油乾燥方式がこれである。この場合油は減圧下にありながら 250 時間以上も連続 110°C±5°C の温度に加熱されると若干着色し、その全酸価も僅かながら増加し、劣化の様子を呈する場合があるので、これに富士ノックスを添加しておけば、この劣化は全然認められず、乾燥後もその

まま変圧器の充填油として使用できる便がある。

次に注意すべきは、酸化防止剤は絶縁油の種類、あるいは精製度によってその効果が異なってくることである。当社富士ノックスもこの例に洩れず、精製度の低い絶縁油にはその酸化防止効力が薄れる。たとえば精製度の異なる3種の油(硫酸処理量によった)にそれぞれ富士ノックスを0.3、0.5% 添加し、JIS C 2320—1955 に規定された安定度試験(120°C、1mmφ×800mm 銅線、75 時間)でこれを確めた。第5表がその結果である。

第5表 精製度の異なる油に対する富士ノックスの効果
Table 5. Effects of "Fujinox" for various refined oils

項目	試料添加率(%)	試料油 A (硫酸量 150g/cc)			試料油 B (硫酸量 180g/cc)			試料油 C (硫酸量 210g/cc)		
		0	0.3	0.5	0	0.3	0.5	0	0.3	0.5
全酸価		1.33	0.27	0.11	1.20	0.081	0.052	1.15	0.043	0.020
スラッジ (%)		0.35	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00

したがって富士ノックスを絶縁油に添加する際、その油の精製度を検討した上、添加量を定めることが必要であろう。

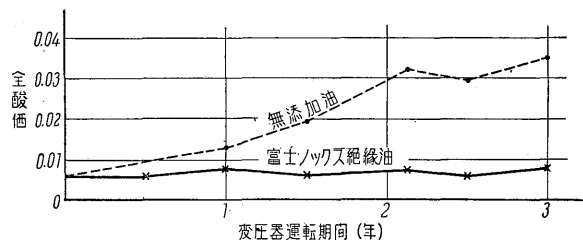
また再生油に関しても同様な試験を行ったが、前と同様、ほとんど富士ノックスの効果が現われないものもあるし、新油と同様の効果があるものもあるので、実際に

第4表 富士ノックス添加絶縁油の安定性

Table 4. Stability of insulating oils including "Fujinox"

酸化時間(時)	項目	0		0.1		0.3		0.5	
		全酸価	界面張力 dynes/cm	全酸価	界面張力 dynes/cm	全酸価	界面張力 dynes/cm	全酸価	界面張力 dynes/cm
		0	0.004	42.0	0.004	42.0	0.004	42.0	0.004
180	0.016	30.3	0.015	32.3	0.011	33.3	0.011	35.4	
414	0.122	8.8	0.045	25.4	0.029	28.3	0.009	30.9	
550	0.174	7.3	0.097	23.6	0.068	27.2	0.030	30.0	

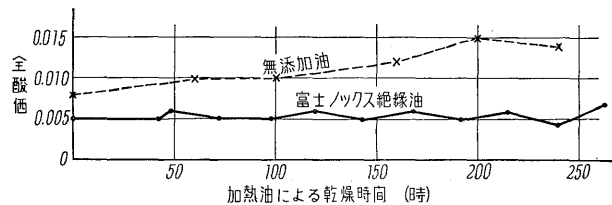
し、平常運転せしめた場合について各種データを収録しているが、現在までの所第4図のとおりで第4表の結果と同様、富士ノックス添加絶縁油は無添加油に比べてその全酸価、色相の変化は少なく、よい結果を示している。



第4図 コンサベータ付1,000kVA 変圧器による富士ノックスの効果試験

Fig. 4. Effects of insulating oils including "Fujinox" for 1,000 kVA transformer with conservator

次に富士ノックスは第1表に示したような沸点を有するので、これを添加した絶縁油を真空加熱する際、富士ノックスが蒸発揮散してしまう恐れがあるので、この点次のような実験を行って検討した。すなわち富士ノックスを添加した絶縁油を 5 mmHg 以下の真空度に保ちながら 110°C で長時間加熱した後、絶縁油の劣化度を調べた。この結果第5図のように添加油の全酸価は無添加油のそれが増加するにもかかわらずほとんど一定であることが認められ、絶縁油に添加された富士ノックスは、真空加



第 5 図 真空加熱下の富士ノックス添加絶縁油の安定性

Fig. 5. Results of thermal stability test of insulating oils including "Fujinox" under vacuum

富士ノックスを添加する場合には、添加すべき絶縁油について一応安定度試験を行ってから添加量を定めることが望ましい。

III. 富士ノックス使用上の注意

以上で大體富士ノックスの特性について述べたが、実際にこれを使用する際に注意しなければならないことを二つつけ加える。

1. 富士ノックスの添加方法

前述の特性の項において簡単に述べておいたことであるが、富士ノックスをこれから添加しようと思う絶縁油について、それが新油であろうが、再生油であろうが、前もってその全酸価、あるいは水に対する界面張力を測定して添加量を決定する。さらに余裕があればこれについて安定度試験を行う。

このことは、富士ノックスの効果に直接影響する問題であるので是非実施することが望ましい。

次に実際に富士ノックスを絶縁油に添加するのであるが、一度変圧器に充填した絶縁油に後から添加することは、攪拌が充分できないので富士ノックスが完全に絶縁油に溶解し切れないで結晶のまま変圧器内に蓄積される危険がある（もちろん不溶解のものも時間を経れば完全に溶解するのであるが）。したがってわれわれは変圧器に充填する前に富士ノックスを添加し完全に溶解せしめることをおすすめする。これがためには第 1 図の絶縁油に対する富士ノックスの溶解度を参考にして、定められた量の富士ノックスが完全に飽和溶解するのに必要な絶縁油を変圧器充填油の中から取り、これをドラム缶等適当な容器に移し、攪拌あるいは溶解を促進する意味で 60°C 位に僅か加熱しながら富士ノックスを飽和溶解せしめ、完全に溶解した所で残りの絶縁油にこれを加えるようにすると、前述のような心配をする必要がなくなる。

またあらかじめ富士ノックスの絶縁油に対する濃度を、たとえば 20% としたものを多量造っておき、必要な絶縁油の量および富士ノックス添加量になるようにこれを割っていく方法もある。

2. 富士ノックス添加絶縁油の取扱いについて

富士ノックスを添加した絶縁油が水分を吸収し、あるいは塵埃を混入した場合、破壊電圧等電氣的特性が低下する。このときこの油を濾過し、あるいは真空脱水処理を行うことが必要であるが、富士ノックスは前述のとおり、真空加熱処理しても油から除去されないで、上記処理を安心して実施することができる。なおこの際白土のような吸着剤を使用して脱水操作を行うことは、富士ノックスがこれら吸着剤に吸着する恐れがあるのでできるだけさけるべきであろう。

また、富士ノックス添加絶縁油でも、長年月使用すれば、その酸化防止効果が衰え、急速に劣化することは既述のとおりであるので、この際油の再生ということが問題となり、普通の油の再生方法と同じ硫酸あるいは白土処理が行われる。このような場合既に富士ノックスが消耗されているわけであるので、油再生後改めて富士ノックスを添加すれば、再び新油と同等にこれを扱うことができるのは当然である。

次に富士ノックス以外の酸化防止剤を絶縁油の中で共存させた場合について述べる。

酸化防止剤の種類は既に述べたとおり非常に多いためこれらを組合わせたものについて一々試験を行うことはほとんど不可能である。元来酸化防止剤そのものは化学的に安定なものが多く、酸化防止剤同志で反応し合うことが少ないと考えられるので、異なった酸化防止剤が絶縁油の中に混在した場合、酸化防止効力が算術平均的に示されると一応考えてもよいと思うが、確かなことがわからない今日、絶縁油中で 2 種以上の酸化防止剤が共存する恐れのある場合、あらかじめこの油について安定度試験、その他の試験を行って、その効果を確めることが最もよい方法であると思う。

しかし富士ノックスを初め各種酸化防止剤には、それぞれの特長を有することであるので、原則としては、これら酸化防止剤の混合はさけるべきであろう。

IV. 結 言

絶縁油の劣化防止について最近特に関心が払われ、イナーテアあるいは窒素封入、密封等の各種の工夫が変圧器あるいは絶縁油を使用する電氣機器になされているが酸化防止剤についても関係方面の検討が急速になされ、その価値が次第に認められ始めている。このような時、当社で検討された酸化防止剤富士ノックスについて説明することははなはだ意味のあることと考えたので、あえてこれを報告し、各位の御参考に供する次第である。



*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。