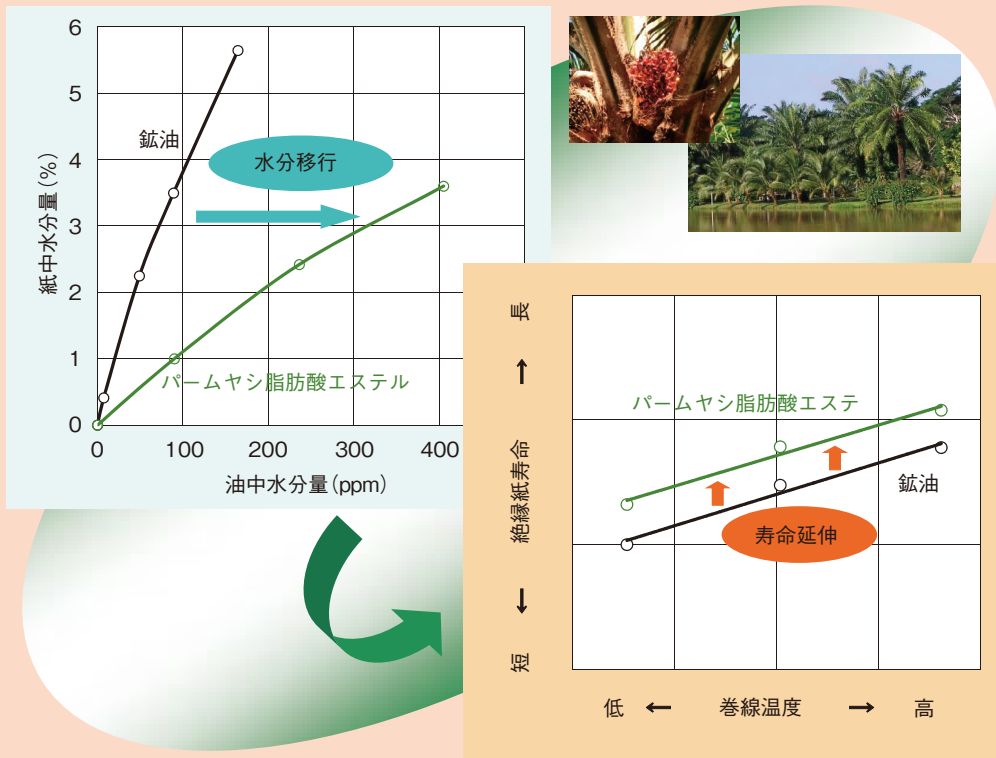


パームヤシ脂肪酸エステル中における

絶縁紙劣化抑制に関する検討

栗原 二三夫
Fumio Kurihara



パームヤシ脂肪酸エステルによる油/紙水分平衡シフトと絶縁紙寿命延伸のイメージ図

パームヤシ脂肪酸エステルは吸湿性が高く、油/紙水分平衡が油側へ大きくシフトするため、紙から油への水分移行が生じる。これにともない油中での絶縁紙劣化が抑制され、絶縁紙寿命の延伸が期待できる。

重電分野においても機器の環境対応が必要とされている。変圧器においては鉱油に替わる液体絶縁媒体として生分解性に優れたエステル系絶縁油⁽¹⁾を適用した変圧器の開発が進んでいる。エステル油の中でもパームヤシ脂肪酸エステル (Palm Fatty Acid Ester) は従来の鉱油との互換性が高く、環境性はもとより高い比誘電率、低い動粘度といった特徴により変圧器の絶縁・冷却性能の向上も期待できる油種であり、東光高岳では PFAE を適用した変圧器の製品化を進めている。

変圧器へのエステル油適用のメリットとして絶縁紙の劣化抑制効果についても報告があり、今回 PFAE を対象にその効果を鉱油と比較検証した。その結果、高温・

高紙中水分量であるほど劣化抑制効果が大きいことが確認でき、そのメカニズムには PFAE の高吸湿性による紙から油への水分移行が関与している可能性が示唆された。また実験結果から絶縁紙寿命延伸倍率を推定したところ、鉱油中に比べ 1.7 倍程度となった (窒素密封、紙中水分 4%、巻線温度 95°C)。PFAE を適用することにより、鉱油入り変圧器以上の巻線 (絶縁紙) 寿命が期待できる。

(1) エステル系絶縁油：主成分として、脂肪酸とアルコールからなる分子内にエステル結合 (—COO—) の化学結合を有する化合物を使用した絶縁油。生分解性が高い。

1. はじめに

近年、重電分野においても環境対応が必要とされている。変圧器においては、鉱油に替わる液体絶縁媒体として生分解性に優れたエステル系絶縁油（以下エステル油）を適用した変圧器の開発が進んでいる^{註1)}。エステル油には菜種油、大豆油などの天然植物油、植物由来の脂肪酸エステル、合成系のポリオールエステルといった種類があり、海外では特に合成系で30年以上の使用実績がある。国内においても各油種とも製品化されており、油種によって生分解性や植物由来といった環境性のみならず、防災性（高引火点）や冷却性（低粘度）といった特徴を有している。

変圧器への適用実績としては、海外では植物系で220社以上、45万台を超える使用実績があり⁽¹⁾、近年国内においても電力用、電鉄用としての適用事例が発表されている。また最近ではIECにおける未使用天然エステル品質規格（IEC62770）の発行、国内では石油学会絶縁油分科会内の専門委員会における規格化検討が行われており、エステル油を使用しやすい環境の整備が進む傾向にある。

エステル油の中でもパームヤシ脂肪酸エステル（Palm Fatty Acid Ester）は、環境性はもとより、比誘電率が鉱油より高いことによる変圧器油浸絶縁における油隙部の電界緩和（絶縁特性向上）や動粘度が低いことによる冷却性向上等も見込めることから、弊社では従来の鉱油と互換性が高く変圧器に対するメリットも高い油種として注目し、同油種を適用した変圧器の製品化を進めている。

変圧器へのエステル油適用のメリットとしては、上記特徴のみならずエステル油使用下における絶縁紙劣化抑制効果についても報告されている⁽²⁾⁽³⁾。絶縁紙に対する劣化抑制は巻線寿命延伸などの点で利点になると考えられるが、変圧器には数種の密封形式があり劣化環境が異なることや、絶縁油中における絶縁紙劣化は「熱劣化」、「酸化劣化」、「加水分解」^{註2)}の相互作用により進行するため⁽⁴⁾、劣化抑制効果についてはこれらの劣化要因（温度、酸素（空気）、紙中水分）をパラメータとしての検討が必要である。そこで本稿ではPFAEの絶縁紙劣化抑制効果とそのメカニズムを明確にすることを目的に、油浸絶縁紙に対する劣化要因（温度、空気、紙中水分）と劣化抑制効果の関係についての比較検証を行ったので報告する。

2. 試験条件・方法

2.1 試料と試験条件

試験対象油種として、ライオン製PFAE（商品名：パステルネオ）を選定した。また絶縁紙は、電気絶縁紙（クラフト紙（0.08t、0.25t））を使用した。試験条件を表1に示す。

表1 試験条件

加速劣化温度	120℃, 130℃, 140℃
紙中水分量	0.5%（低水分レベル） 2%（154 kV 未満 現地据付基準レベル） 4%（高水分レベル）
密封環境	空気密封, 窒素密封
試験項目	引張強度, 油中水分, 酸価

2.2 試験方法

クラフト紙をロール状（銅線で固定）・短冊状に成形し、20 ml バイアルびんに入れ真空乾燥および硫酸調湿法にて所定の紙中水分量に調整後、脱水および空気飽和・窒素飽和した試料油を注油し高温用セプタムを介してアルミキャップで密封した。紙/油比は実器レベルとした。なお窒素密封試料の注油・密封作業は窒素置換したドラフト内で実施した。作製した試料入りバイアルびんをステンレスタンクに封入し、空気密封試料は空気封入、窒素密封試料はタンク内の窒素置換を実施し、フッ素ゴムガスケットを介して密封した（図1参照）。その後各温度に設定した恒温槽内で加熱処理を実施し、所定の時間でタンクからバイアルびん試料を取り出し、25℃の恒温槽内で48時間以上静置後、各種測定を実施した。



図1 試料封入状態

3. 試験結果

3.1 引張強度

図2-1、2-2に各条件での引張強度残率の経時変化を示す。

窒素密封下、紙中水分0.5%、2%では、特に140℃において鉱油中に対するPFAE中での絶縁紙劣化（引張強度残率低下）が緩やかになる傾向が確認でき、高紙中水分（4%）では各温度でPFAE中の絶縁紙劣化が緩やかになる傾向が確認された。窒素密封下での高温・高紙中水分におけるPFAE中での絶縁紙劣化抑制効果が伺える。また空気密封下では鉱油中およびPFAE中における顕著な劣化傾向差異は確認できなかった。空気密封下では酸化劣化要因が相乗的に作用し、窒素密封下より

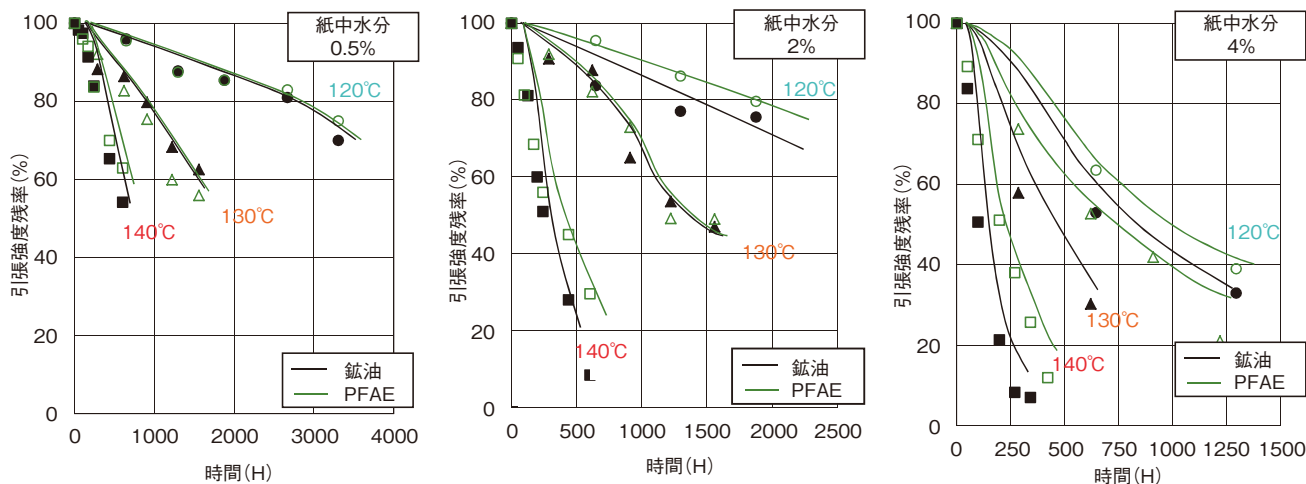


図 2-1 窒素密封 引張強度残率の経時変化

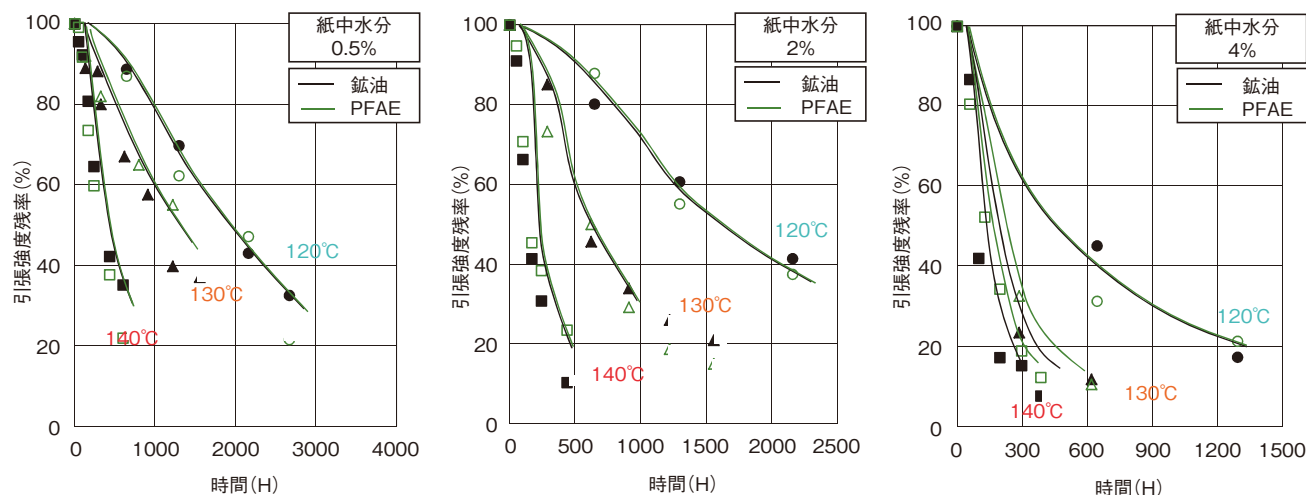


図 2-2 空気密封 引張強度残率の経時変化

過酷な絶縁紙劣化が生じていると考えられ、そのため劣化傾向差異が見えにくくなっていると思われる。酸化劣化要因の少ない窒素密封では、温度や水分（加水分解）要因の程度が絶縁紙劣化傾向差異として現われていると考えられる。

3.2 油中水分、酸価

各条件における PFAE 中の油中水分量は、試験開始後、空気密封・窒素密封とも、初期水分量（20 ppm）から大幅に増加し 200~300 ppm 超となった（鉱油中水分量は 30 ppm 以下）。この傾向は特に高温、高紙中水分量において顕著であった。これは PFAE の吸湿性の高さによって水分平衡が油側へシフト⁽⁵⁾、絶縁紙から絶縁油へ水分が移行しているためと考えられる。

また酸価は、空気密封下の鉱油では各条件で同様な上昇傾向を示し、最大 0.1 mgKOH/g 程度まで増加したが、窒素密封下では大きな上昇傾向を示さず、0.05 mgKOH/g 未満で飽和傾向となった。空気介在が少なく酸化劣化が抑制されるためと思われる。これに対し空気密封下での PFAE の酸価は紙中水分量が多いほど顕

著な上昇を示し、紙中水分 4% で 6 mgKOH/g 程度、2% で 1~3 mgKOH/g と鉱油に比べ非常に大きい値となった。また鉱油と異なり窒素密封下でも上昇傾向を示し、特に長時間加熱を行った 120°C、130°C の紙中水分 4% では 6 mgKOH/g 弱、短時間加熱の 140°C では 2 mgKOH/g 強まで増加した。高紙中水分では酸素の影響の少ない窒素密封でも酸価が上昇することや、紙中水分量により上昇傾向が顕著となることなどから、PFAE はエステルの加水分解により酸価が上昇している可能性も伺える。C. Patrick (Cooper Power Systems) らは、植物油は高温下でエステルの加水分解を生じ、紙の水分を消費すると推定している⁽²⁾。本結果はこの推定に合致し、PFAE 自体が紙中水分によって加水分解しカルボン酸を生じることによって酸価を上昇させている可能性が伺える。また低分子量の酸は加水分解の触媒となり紙の劣化を促進することが報告されている⁽⁴⁾が、今回の結果では（特に窒素密封で）酸価が上昇しているにもかかわらず PFAE の劣化抑制効果が現われており、PFAE の加水分解によって紙の劣化に大きな影響を及ぼすよう

な低分子量酸が生成しているわけではないと想定される。

また実器での経年使用による PFAE の酸価上昇の懸念があるが、今回の実験結果では、PFAE 窒素封入 130℃ 2% の条件下で紙の引張強度残率が 50% 程度になる時点での酸価は、0.06 mgKOH/g 程度であり、鉱油 (0.01 mgKOH/g) に比べ若干多いものの、保守管理基準 (0.2 mgKOH/g)⁽⁶⁾ より大幅に低く、実器運用上の問題とはならないと考えられる。

4. 劣化抑制効果に関する考察

4.1 各劣化要因からの考察

PFAE 中、鉱油中の絶縁紙引張強度残率が 50% に低下するまでの時間を比較鉱油に対する PFAE の倍率を算出することにより、各条件における PFAE の絶縁紙劣化抑制効果を調べた結果を表 2 に示す。

表 2 PFAE の絶縁紙劣化抑制効果 (カッコ内は想定値)

紙中水分 温度	空気密封			窒素密封		
	0.5%	2%	4%	0.5%	2%	4%
120℃	—	—	—	(1以上)	(1以上)	2.0
130℃	—	—	1.3	—	—	2.0
140℃	—	1.2	1.6	(1.2)	1.3	2.1

空気・窒素密封とも高温・高紙中水分であるほど、PFAE 中での絶縁紙劣化抑制効果が高い傾向があることがわかる。紙中水分が多いほど油側へ水分が移行する結果も得られており、PFAE 中での絶縁紙劣化抑制には高吸湿性による紙から油への水分移行の関与が大きいと考えられ、水分移行により絶縁紙の加水分解が抑制されている可能性が伺える。また空気密封では窒素密封とくらべ、特に低温、低紙中水分条件で劣化抑制効果が現われにくい。これは紙中水分が少ない場合は移行する水分が少ないことに加え、空気密封下での絶縁紙劣化は酸化の影響により窒素密封にくらべ過酷であると考えられ、水分移行による劣化抑制効果が現われにくくなっていると思われる。高紙中水分では PFAE の水分移行効果が現われやすいと考えられる。

4.2 エステル油の吸湿性からの考察

エステル油の吸湿性はエステル結合の数により異なることが報告されており⁽⁵⁾、天然エステルは PFAE に対しエステル結合が多く吸湿性も高いため水分移行効果も大きいと考えられる。また絶縁紙劣化抑制効果に水分移行の要因が強く関与していれば油種によって劣化抑制効果が異なると想定できる。図 3 に鉱油、PFAE、天然エステル (ここでは菜種油を使用) の油中 / 紙中水分平衡関係の検証結果を、図 4 に油種による紙劣化抑制効果比較の検証結果を示す。図 3 では天然エステル (菜種油) の水分平衡関係は PFAE より油側へシフトしており、水分移行効果は PFAE より大きいと思われる。また図

4 では天然エステル (菜種油) では絶縁紙の引張強度残率低下傾向は PFAE に対し緩やかとなり、上記想定に合致する結果となった。これらの結果からも絶縁紙劣化抑制に水分移行 (絶縁紙加水分解抑制) が強く関与しているものと考えられる。

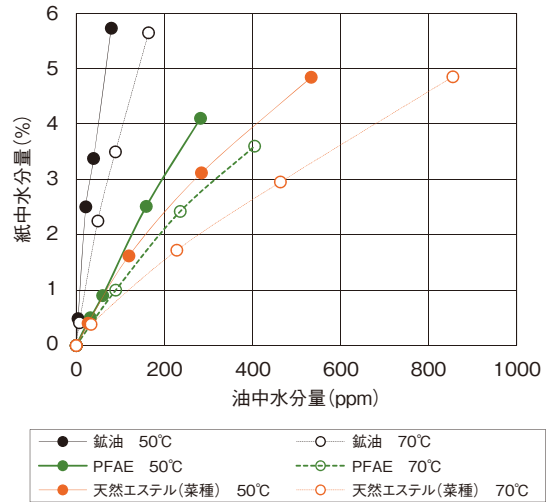


図 3 油種による油中 / 紙中水分平衡関係

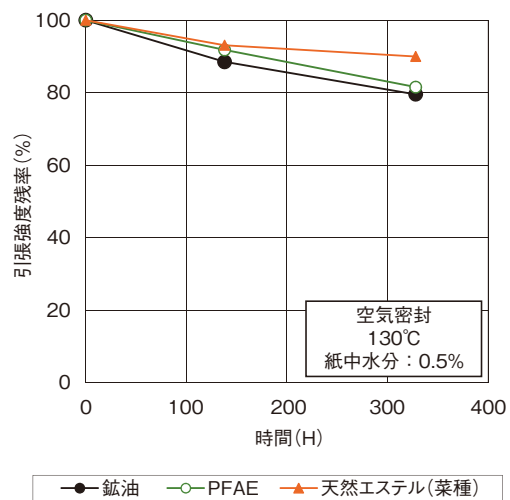


図 4 油種による紙劣化抑制効果比較

4.3 アレニウスプロットから想定した寿命延伸倍率

図 5 に、窒素密封 紙中水分 4% における実験結果から得られるアレニウスプロット (引張強度残率 50% を寿命とする) を示す^{注 3)}。この結果から巻線最高温度 95℃ における絶縁紙寿命時間を想定・比較したところ、1.7 倍程度の寿命延伸が想定された。変圧器実運用上の巻線温度はお客様における運転条件によって変化することや、巻線絶縁紙中水分も運用状態によって異なるため上記寿命延伸倍率は絶対的なものではないが、この結果から変圧器への PFAE 適用によって、鉱油入り変圧器以上の寿命延伸効果が得られる可能性が示唆される。

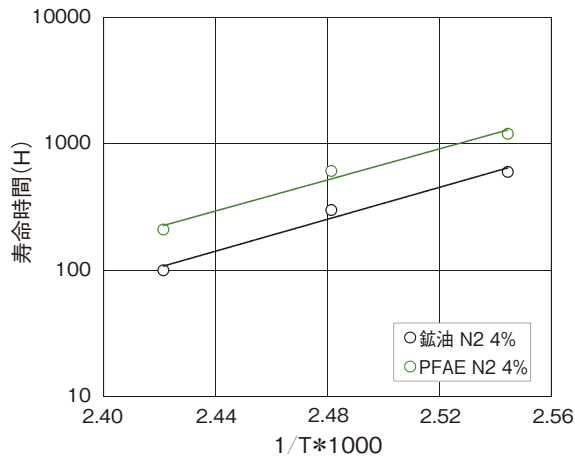


図5 アレニウスプロット (窒素密封 紙中水分4%)

5. おわりに

変圧器にPFAEを適用した場合の絶縁紙劣化抑制効果とそのメカニズムを明確にすることを目的に、劣化要因(温度、酸素(空気)、紙中水分)と劣化抑制効果に関する比較検証を行った。その結果、高温・高紙中水分量であるほどPFAE中の絶縁紙劣化が緩やかになる傾向が確認され、また空気密封に対し窒素密封条件でその傾向が顕著となることがわかった。酸化劣化要因の少ない窒素密封条件で、絶縁紙からPFAEへの水分移行による加水分解要因抑制の影響が現われていると考えられる。またエステル結合が多い天然エステルではPFAEに対し油中/紙中水分平衡関係の油側へのシフトが大きく、空気密封下の低紙中水分量においても劣化抑制効果が見られることから、絶縁紙劣化抑制効果のメカニズムとして高吸湿性による紙から油への水分移行と、それに伴う絶縁紙加水分解の抑制が関与している可能性が想定される。PFAE適用により、窒素密封や無圧密封など空気を遮断したタイプの劣化防止方式を持つ変圧器においては、鉱油使用時と同等以上の絶縁紙劣化抑制効果が期待できると考えられる。

参考文献

- (1) 「エステル系絶縁油専門委員会報告」第32回絶縁油分科会研究発表会,2012
- (2) 西川他:「植物油を用いた絶縁紙の劣化と酸素の影響」H24電気学会電力・エネルギー部門大会
- (3) C. patrick, et al.-Aging of Paper Insulation in Natural Ester Dielectric Fluid, IEEE/PES Transmission & Distribution Conference & Exposition, Oct. 28-Nov. 02, 2001
- (4) Cigre Brochure 323-Ageing of Cellulose in Mineral-Oil Insulated Transformer, 2007
- (5) Cigre Brochure 436-Experiences in Service with New Insulating Liquids, 2010

語句説明

注1) エステル系絶縁油:主成分として、脂肪酸とアルコールからなる分子内にエステル結合(-COO-の化学結合)を有する化合物を使用した絶縁油。生分解性が高い。

注2) 加水分解:反応物(ここでは絶縁紙)に水が反応し、分解生成物が得られる反応のこと。

注3) アレニウスプロット:スヴァンテ・アレニウス(スウェーデン)が1884年に提唱した、ある温度での化学反応の速度を予測する式(アレニウス式 以下参照)の対数を取りグラフ化したもの。

$$\kappa = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

κ : 反応速度定数 A : 頻度因子 E_a : 活性化エネルギー
 R : 気体定数 T : 絶対温度



栗原 二三夫
 技術開発本部 技術研究所
 材料技術G 所属
 材料の評価・応用技術開発に従事
 電気学会、石油学会会員