

一般論文

コンデンサ用生分解性絶縁油の開発

Development of Biodegradable Insulating Oil for Power Capacitors

笹谷 幸生* 佐野 侑也* 小倉 慎太郎**
Y. Sasatani Y. Sano S. Ogura
鈴木 貴志*** 野田 泰史***
T. Suzuki Y. Noda

概要

油入電気機器に用いられる絶縁油としては、鉱物油や芳香族炭化水素を主原料とする合成油が用いられることが多い⁽¹⁾。特にコンデンサは、他の機器に比べて、その使用電界が5~10倍高い⁽²⁾ゆえに、優れた絶縁破壊特性や部分放電特性を有する絶縁油が求められ、芳香族炭化水素を主成分とする合成油が多く使用されてきた⁽³⁾。芳香族炭化水素系電気絶縁油は低損失で、優れた電気特性などを有しているが、自然界に排出された場合、生分解性が低く、生態系への環境負荷が大きい。万が一の大規模災害や事故等が発生した場合を想定して、今後は、環境負荷が小さく、安全な材料への切り替えを進めていくべきであるが、今日に至るまで、コンデンサに求められる電気性能と環境特性を両立させた電気絶縁油の報告例はほとんどない。

そこで、我々は様々な新規絶縁油の評価・開発を行い、従来のコンデンサ用電気絶縁油とほぼ同等の特性を有しつつ、生分解性や魚毒性のような環境特性に優れた絶縁油を見出した。本報告では、開発した絶縁油の特性と、それを含浸したコンデンサの各種特性について紹介する。

Synopsis

Mineral oil or synthetic oil mainly composed of aromatic hydrocarbons is often used as insulating material for various kinds of electric apparatus. As an electric field applied for a capacitor is 5-10 times higher than other oil insulated apparatuses, its insulating oil must have superior dielectric breakdown properties and partial electric discharge characteristics, so the synthetic oil primarily composed of aromatic hydrocarbons has been used for capacitors. The aromatic hydrocarbon-based electric insulating oil has a lot of superior electric characteristics like low loss, but their biodegradability is low, that means their environmental burden is very high. Expecting the occurrence of large-scale disasters or accidents, we have to consider the conventional materials to switch to the safer ones with lower environmental risk from now on. However, until now, there have been almost no reports on the oil which has both the electrical performance and environmental characteristics required for eco-friendly capacitors.

We have arranged and evaluated various kinds of new insulating oils and finally succeeded to find an insulating oil which has good electrical properties almost equal to those of the conventional capacitor oils, and also has superior environmental suitability like good biodegradability and low ichthyotoxicity. In this report, we will introduce the characteristics of this newly developed oil, and also discuss the properties of the capacitors impregnated with it.

* 研究開発本部
** 電力・環境システム事業本部
*** ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社

1. まえがき

近年、変圧機器においてはパームヤシエステル油や菜種油をはじめとする生分解性に優れた脂肪酸エステル油の電気絶縁油としての使用報告^{(4), (5), (6)}が増えてきている。当社では、これらの脂肪酸エステル油の電気特性等を調査し、コンデンサ用絶縁油としての適用可否について検討してきた。

コンデンサ用絶縁油に要求される性能は次のとおりである⁽⁷⁾。

- 1) 流動点、動粘度が低く、熱伝導度が大きい
 - 2) 引火点が高く、蒸発量が少なく、不燃・難燃が望ましい
 - 3) 熱膨張係数が小さい
 - 4) 耐熱性に優れ、長期間変質しない
 - 5) 含浸性がよく、誘電体中にボイドを残さない
 - 6) 比誘電率、体積抵抗率が高く、誘電正接が低い
 - 7) 含有不純物が少なく、他材料との適合性に優れている
 - 8) 部分放電によって発生するガスの吸収能力が高い
- 今回、これらの性能に加えて、
- 9) 自然界に放出された場合に生分解性が高く、生体内に摂取された場合の毒性・蓄積性が低い
- 材料の開発を試みた。

なお、9) については、その基準を明確にするため、公益財団法人 日本環境協会が認定するエコマーク商品としての基準「生分解性潤滑油 Version 2.6」を満たすことを目指した。

2. 脂肪酸エステル油の電気絶縁油としての評価

市販されている下記4種類のエステル油について、電気絶縁油としての評価を実施した。

- ・植物エステル（不飽和脂肪酸エステル）（以下、UFAE）
- ・植物エステル（飽和脂肪酸エステル）（以下、SFAE）
- ・天然エステル（菜種油）（以下、NFAE）
- ・合成エステル（ポリオールエステル）（以下、POE）

なお、比較用としてJIS5種2号油アルキルジフェニルエタン（以下、ADE）を用いた。

2.1 試料油の性状

UFAE、SFAEは脂肪酸とアルコールからなるエステル化合物であり、前者は脂肪酸分子の構造内に炭素-炭素二重結合である不飽和結合を有し、後者は炭素数8の直鎖飽和脂肪酸エステルである。NFAEは菜種油を精製した天然エステルであり、トリグリセリドで構成されている。POEとしては、ペンタエリ

トリトールのエステルを用いたが、塩化された脂肪酸や芳香族カルボン酸のエステルではないものを評価した。

これらの性状を表1に示す。一般物性と電気絶縁特性はJIS C 2101に準拠して測定した。部分放電開始電圧、部分放電消滅電圧については、図1に示すモデルコンデンサ（静電容量：6nF程度）を製作し、20℃にて測定を行った。なお、部分放電開始電圧および消滅電圧は、ADEの部分放電開始電圧を100とした時の相対値として評価した。



図1 モデルコンデンサの外観

表1 評価した油の性状一覧

試料油	UFAE	SFAE	NFAE	POE	ADE
密度g/cm ³	0.88	0.87	0.91	0.97	0.99
動粘度mm ² /s(40℃)	4.5	2.8	37	28.8	5.3
引火点℃	184	153	338	261	144
流動点℃	10.0	<-55	-37.5	-57	-47.5
酸価mgKOH/g	0.01	<0.01	0.014	0.004	<0.01
比誘電率(80℃)	2.9	3.2	2.9	3.09	2.51
誘電正接%(80℃)	0.17	0.67	0.147	0.652	0.008
体積抵抗率TΩm(80℃)	0.42	0.10	0.16	0.034	7.1
絶縁破壊電圧kV/2.5mm	91	83	80	91.8	90
部分放電開始電圧(%)	105	102	104	97	100
部分放電消滅電圧(%)	32	12	12	12	66

NFAE、POEは動粘度が高く、コンデンサ素子への含浸性に劣る。また、動粘度は、部分放電特性の評価においても、絶縁油のガス吸収速度、ガスを吸収した絶縁油の拡散速度、部分放電によるガス発生速度に影響を及ぼすので、部分放電開始・消滅電圧の高低を決定する要因の一つであることを考慮しておく必要がある⁽⁸⁾。UFAEは流動点が高く、使用温度域がかなり限定されるという問題があり、適用に向けての障害になることが懸念される。

モデルコンデンサで測定された部分放電開始電圧は、いずれの油においても十分に高いが、部分放電消滅電圧が低い。UFAEは、その構造中に不飽和結合を有するため、ガス吸収性が高くなる傾向があり、飽和結合のみで構成されているSFAEよりも優れた部分放電消滅特性を示したものと考えられる。不飽和結合の影響を明確にするため、UFAEとSFAEの混合比と部分放電特性との関係を調査した結果を表2に示す。

表2 ヨウ素価を調整した試料油の部分放電特性

	UFAE/SFAE				
	0/100	40/60	50/50	60/40	100/0
ヨウ素価 g/100g	92	56	47	37	0
動粘度 mm ² /s(40℃)	4.5	3.8	3.6	3.4	2.8
部分放電開始 電圧	105	107	104	104	100
部分放電消滅 電圧	32	35	41	14	12

部分放電消滅電圧とヨウ素価（不飽和結合の数量）との間に比例関係は認められず、高い部分放電消滅電圧を示す混合物は得られなかった。混合比が50/50の場合に部分放電消滅電圧の改善が若干認められているが、これは動粘度の低下により絶縁油の拡散速度が上昇した結果であると考えられる。

NFAEについてはその構造中に不飽和結合を有しているが、動粘度が大きいため、部分放電消滅特性が良くないと考えられる。

これらの結果より、脂肪酸エステル構造内の不飽和結合の存在は、部分放電消滅電圧に影響を与える要因ではあるが、大きな特性改善につながるものではないことが分かった。

3. 脂肪酸エステル油の改良

3.1 芳香環の付与

不飽和結合の導入だけでは部分放電消滅電圧、つ

まりはガス吸収性をこれ以上改善することは難しいと判断し、過去のコンデンサ用電気絶縁油に関する様々な報告^{(9)・(10)・(11)}に記載された知見に基づいて、分子構造中に芳香環を有する脂肪酸エステルおよびその組成物を新たに開発し、その評価を実施した。開発油の性状一覧を表3に示す。

表3 開発油の性状一覧

試料油	開発油A	開発油B	開発油C
密度g/cm ³	0.97	0.96	0.90
動粘度 mm ² /s(40℃)	3.0	2.8	3.4
引火点℃	158	150	150
流動点℃	-32.5	<-55.0	<-55.0
酸価 mgKOH/g	<0.01	<0.01	<0.01
比誘電率(80℃)	3.4	3.5	2.7
誘電正接%(80℃)	2.1	4.7	0.1
体積抵抗率 TΩm(80℃)	0.023	0.012	3.1
絶縁破壊電圧 kV/2.5mm	90	85	86
部分放電開始 電圧(%)	112	110	103
部分放電消滅 電圧(%)	50	50	58
%C _A	40	40	40

開発した3種類の油はいずれも部分放電消滅電圧が50%以上であり、特に開発油Cにおいては58%と現行合成油と同水準まで改良することができた。芳香環を分子構造中に導入したことによる影響が大きいと考えられるが、構造内に占める芳香環の割合(%C_A)だけで議論する従来の考え方^{(8)・(12)}では説明が困難であり、今後さらに検証を進めていく必要がある。

部分放電消滅電圧以外の特性は、現行油であるADEとほとんど同等であり、コンデンサへの適用が可能な条件を満たしていると判断した。

3.2 開発油の環境特性評価

今回開発した電気絶縁油が、エコマークの基準を満足するか否かを判断するため、生分解度試験および魚類に対する急性毒性試験を実施した。

3. 2. 1 生分解度試験

生分解度試験は、OECDテストガイドライン 301F Manometric Respirometry Test (1992) に準拠して実施し、28日後の生分解度を求めた。その結果を表4に示す。

表4 開発油の生分解度 (28日後)

	開発油A	開発油B	開発油C
生分解度 (%)	96	93	75

いずれの開発油も、OECDテストガイドラインにおける易分解性の指標、即ち、エコマーク基準の1つ「28日後における分解度60%以上」を満足していることを確認した。

3. 2. 2 魚類に対する急性毒性試験

魚類に対する急性毒性試験はOECD Guidelines for the Testing of Chemicals 203 (1992) に準拠して実施した。エコマーク基準は、試験開始から96時間後の半致死負荷率 (LL₅₀: Median Lethal Loading Rate) あるいは半致死濃度 (LC₅₀: Lethal Concentration 50) の値が100mg/L以上であることとされている。試験の結果、開発油A, B, CいずれのLL₅₀も100mg/Lを超えており、基準を満たしていることが確認された。

3. 2. 3 エコマークの認定

以上の結果を受け、部分放電消滅特性に最も優れている開発油Cについてエコマーク (生分解性潤滑油 Version 2.6) の申請を行い、認定を取得した (認定番号: 16 110 001)。

4. コンデンサへの適用に向けて

開発油Cのコンデンサへの適用に向けて、まず、コンデンサを構成する主要な材料との適合性を調査した。

4. 1 ポリプロピレン (PP) フィルムとの相溶性

主誘電体材料として使用しているポリプロピレンフィルム (以下 PPフィルム) との相溶性を把握するため、膨潤性と溶解性の評価を実施した。試験はPPフィルムを所定の大きさに切り出し、秤量後、デュラン瓶中で開発油Cに浸漬させ、80℃の恒温槽内に保管することで行った。所定時間経過後、PPフィルムを取り出し、付着した油をふき取って、初期重量からの変化率を測定して膨潤量とした⁽¹³⁾。また、取り出したPPフィルムをアセトンで脱脂し、初期重量からの減少率を測定することで溶解量を求め

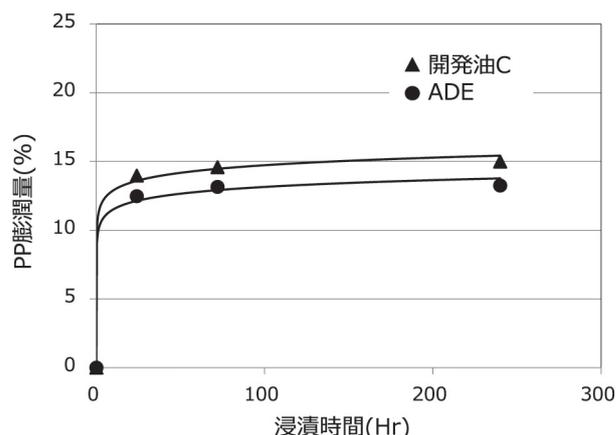


図2 開発油Cのフィルム膨潤量

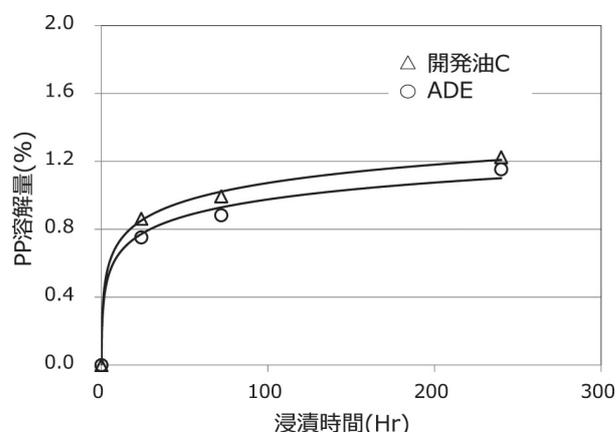


図3 開発油Cのフィルム溶解量

た⁽¹³⁾。膨潤量の測定結果を図2、溶解量の結果を図3に示す。

開発油Cの膨潤量は、およそ1日で飽和に達し、溶解量は10日程度で飽和に近づいている。これらは、ADEの場合と大差ない。また、開発油Cの絶縁油としての特性は、240時間の試験終了後も安定しており、経年的に大きな変化はないことが確認された。

4. 2 その他の共存材料

コンデンサに用いられるパッキン (ゴム) 類、銅材、エポキシモールド材に対する影響を把握するため、開発油Cとの共存加熱試験を実施して、油の誘電特性変化を検証した。その結果、誘電特性の変化はADEの場合と同等であることが分かった。さらに、パッキン (ゴム) について、油中での圧縮永久歪評価を実施したが、圧縮永久歪率、硬度ともにADEの場合と比較して有意な差異は認められず、現行パッキンを用いても問題ないことを確認した。

5. 実験用コンデンサによる評価

開発油Cとコンデンサ共存材料との相互作用は小さいと判断できたため、図4に示す実験用コンデンサ（定格：2.3kV、容量：18kvar）に開発油Cを含浸、封入して、各種特性評価を実施した。なお、比較用としてADEを含浸、封入したコンデンサを使用した。



図4 実験用コンデンサ 外観

5. 1 静電容量および損失特性

JIS C 4902-1に準拠して測定を行った。各絶縁油の20℃での静電容量を100%とした時の0℃～60℃での静電容量の変化を図5に示す。開発油CとADEを含浸したコンデンサとの間に大きな差異はなく、同等レベルの特性を示している。

また、損失率においても、両者は同等性能である。

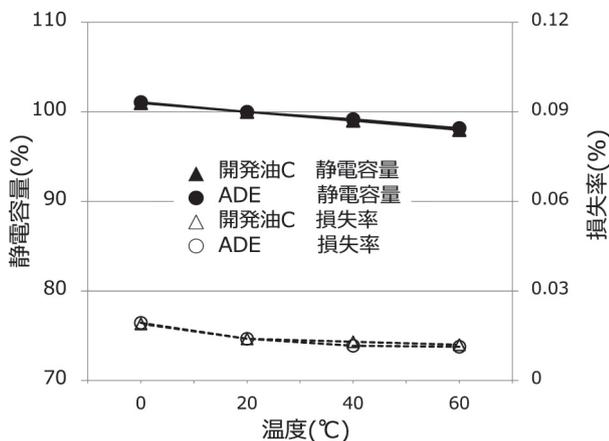


図5 実験用コンデンサの静電容量変化

5. 2 部分放電特性

JEC-0401-1990に準拠して評価した。実験用コンデンサに一定の昇圧速度で電圧を印加し、部分放電が開始する電圧を部分放電開始電圧とした。その後すぐに電圧を降下し、部分放電が消滅する電圧を部分

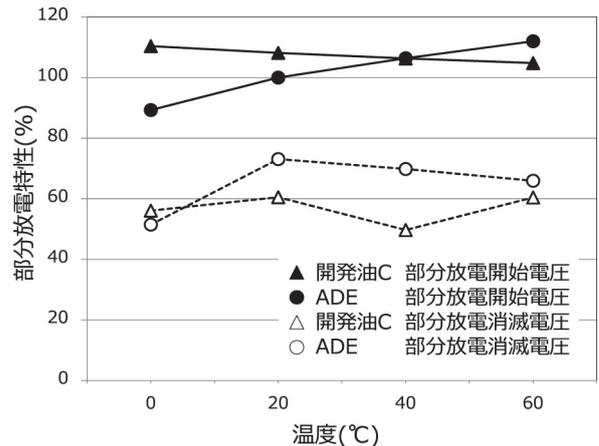


図6 実験用コンデンサの部分放電特性

放電消滅電圧とした。ADE含浸コンデンサの20℃での部分放電開始電圧を100%として、相対評価した結果を図6に示す。

開発油C含浸コンデンサの部分放電消滅電圧はADE含浸品と比較して、やや低い値となった。ADEは C_A が75であるのに対して、開発油Cは40であり、この違いが消滅電圧の差に表れたと推定している。一般に絶縁油の部分放電特性を示す指標として水素ガス吸収性が用いられるが、開発油C ($-73.4\text{mm}^3/\text{min}$) はADE ($-57.5\text{mm}^3/\text{min}$) よりも優れた値を示すことが分かっている。実コンデンサとしての性能と絶縁油単体としての特性との関係は明確にならず、今後の課題としたい。

5. 3 交流破壊V-t特性

開発油C含浸コンデンサに部分放電開始電圧近傍の電圧を印加、保持し、絶縁破壊が起こるまでの時間を測定した結果 (V-t特性) を図7に示す。

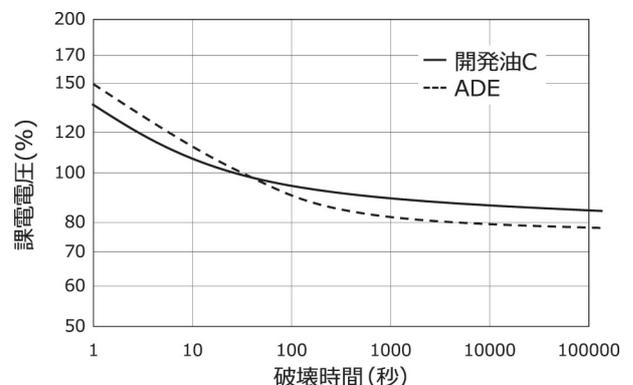


図7 実験用コンデンサのV-t特性

課電電圧は20℃における部分放電開始電圧を100%としてプロットしている。開発油C含浸コンデンサはADE含浸品とほぼ同等のV-t特性を示している。開発油Cの方が、部分放電開始電圧がやや高く、水素ガス吸収性が良いことなどから、V-t特性が同等になったと推測している。

5. 4 長期信頼性評価

IEC/TS 60871-2の試験方法に準拠して、長期信頼性を評価した。60℃で定格電圧の1.4倍相当の電圧を印加して10000時間まで保持した時のコンデンサの静電容量と損失率の経時変化を図8に示す。

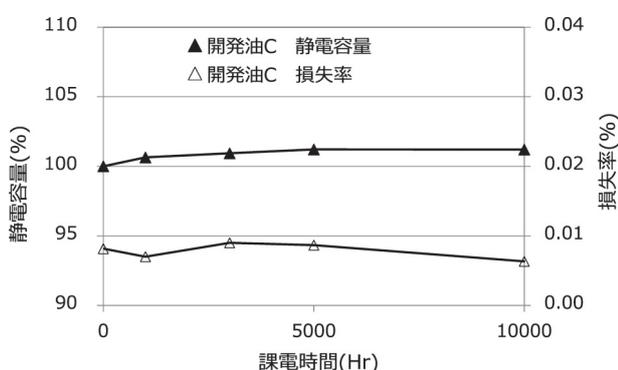


図8 実験用コンデンサの長期信頼性

コンデンサの静電容量、損失率ともにほとんど変化は認められず、極めて安定な特性を示すことが確認できた。

6. まとめ

今回、生分解性に優れるエステル油のコンデンサへの適用に向けた評価、開発を行った。その結果、芳香環を有する脂肪酸エステル油がコンデンサ用電気絶縁油として適用できる可能性を見出し、以下の知見を得た。

- 1) 飽和炭化水素のみからなる脂肪酸エステルは、部分放電消滅電圧が低く、コンデンサ用電気絶縁油としての適用は難しい。
- 2) 脂肪酸エステルに不飽和結合を導入すると、部分放電消滅電圧の改善が認められるが、コンデンサ用電気絶縁油としての適用は難しい。
- 3) 芳香環を分子構造内に有する脂肪酸エステル油を開発して評価したところ、ADE含浸コンデンサとほぼ同等の部分放電特性を有することが判明し、芳香環の導入効果が大いことが分かった。
- 4) 開発したエステル油は芳香環を有するが、易分

解性であり、魚類に対する急性毒性試験においても安全と判断されるレベルであることが確認され、エコマーク認定を取得することができた。

- 5) 実コンデンサへの適用に向け、開発油と使用共存材料との適合性を調査したが、特に問題は認められなかった。また、開発油含浸コンデンサの特性は、ADE含浸品とほぼ同等であり、長期信頼性試験においても極めて安定した特性を有していることを確認した。

今回開発した油は、コンデンサ用電気絶縁油として従来から使用しているADEとほぼ同等の電気特性を有しつつ、従来品にはない優れた環境適合性を備えている。

当社としては、開発油の更なる信頼性確認に努め、製品適用を進めていくことで、環境にやさしい製品の普及に貢献していく所存である。

参考文献

- (1) 神庭：「コンデンサ用絶縁油の特性と機器への影響」、第25回絶縁油分科会研究発表会要旨集、pp.1-5 (2005)
- (2) 電気学会：「電気機器・絶縁材料技術の横断的評価と共通技術の体系化」、電気学会技術報告第945号 (2003)
- (3) 村岡：「電力用コンデンサの歴史－そのコンパクト化と低ロス化の歩み－」、SEIテクニカルレビューNo.176、pp.31-39(2010)
- (4) 高本：「環境対応型電気絶縁油の変圧器への適応性評価」、第25回絶縁油分科会研究発表会要旨集、pp.41-45(2005)
- (5) 狩野 他：「パームヤシ脂肪酸エステルの化学構造と絶縁特性」、第26回絶縁油分科会研究発表会要旨集、pp.43-47(2006)
- (6) 変圧器の不燃性難燃性向上技術調査専門委員会：「変圧器の難燃性・不燃性向上技術の現状と動向」、電気学会技術報告第1090号(2007.7)
- (7) 石油学会編：電気絶縁油ハンドブック、pp.297-322(1987)
- (8) 西松 他：「絶縁油の化学構造と電気特性」、日新電機技報、Vol.24、No.1、pp.104-114(1979)
- (9) 高橋 他：「新しいコンデンサ用絶縁油」、日新電機技報、Vol.29、No.4、pp.48-51(1984)
- (10) 西松 他：「コンデンサ絶縁油の最近の動向」、日新電機技報、Vol.28、No.3、pp.87-97(1983)
- (11) 高橋 他：「新しいコンデンサ用絶縁油1,2-CPE」、第3回絶縁油分科会研究発表会要旨集、pp.1-11(1983)

(12) 上島 他：「水素ガス吸収性と絶縁油組成との関係についての検討」第31回絶縁油分科会研究発表会要旨集、pp.50-56(2011)

(13) 石油学会：「PPフィルムと絶縁油の適合性に関する検討結果」絶縁油分科会技術資料No.60019、pp.5-8(1985)

✎執筆者紹介



笹谷 幸生 Yukio Sasatani
研究開発本部
材料技術開発研究所
グループ長



佐野 侑也 Yuya Sano
研究開発本部
材料技術開発研究所



小倉 慎太郎 Shintaro Ogura
電力・環境システム事業本部
コンデンサ事業部
主査



鈴木 貴志 Takashi Suzuki
ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社
副主任研究員



野田 泰史 Yasufumi Noda
ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社
主任研究員