

論 文

各種固体材料と絶縁油の間で発生する流動帯電特性

北林 宏佳^{*1}, 辻 孝誠^{*}, 伊藤 恵一^{*}

(2003年2月10日受付; 2003年5月14日受理)

Streaming Electrification between Various Solid Materials and Insulating Oil

Hiroyoshi KITABAYASHI,^{*1} Kosei TSUJI^{*} and Keiichi ITOH^{*}

(Received February 10, 2003; Accepted May 14, 2003)

It is a known fact that streaming electrification takes place between solid insulators and insulating oil flowing in a transformer. In large capacity HV transformers, the streaming electrification can cause high magnitude electrostatic discharges. So we measured the charging of the insulating oil that flowing on the several solid materials. From the experiment, we obtained the following results. The streaming electrification of the insulating oil depended on the solid materials. This phenomenon related to the work function of them. When the difference of the work function of the materials is larger than one of the insulating oil, the streaming electrification on the insulating oil is higher. Also we can expect the equivalent work function of the insulating oil to be about 4.0-4.5 eV.

1. はじめに

変圧器において冷却時に油を流すときに生じる流動帯電現象は、絶縁上の不具合の原因となり得るなど、変圧器を開発する上で把握しなければならない問題である。特に大型変圧器の流動帯電は1970年代より、その重要性が認識され、変圧器におけるコイル漏れ電流の油温度依存性や油流速依存性などの現象解明がなされてきた^{1,2)}。

変圧器を低コスト化するために、構造を変えるなどの開発が行われている。また、絶縁油の精製技術の発展に伴い、絶縁抵抗が向上するなど、絶縁油の特性も変化している。従って絶縁信頼性を確保するためには、現在でも絶縁性能に影響を及ぼす流動帯電現象を把握することは重要である。

従来の流動帯電メカニズムでは絶縁油中に含まれるイオン性不純物や、絶縁紙(プレスボード)の化学構造を構成している極性基内において、電気陰性度が大きい酸素原子が負に、その影響で水素原子が正になり、分極することが関与していると考えられている³⁾。流動帯電は絶縁紙と絶縁油の界面で生じており、絶縁紙は負極性に、絶縁油は正

極性に帯電する。絶縁紙表面の正に分極した水素に絶縁油中の負イオンが吸着し、絶縁油は正極性に帯電することが静電気発生の要因と考えられている。絶縁紙中の極性基の分極が大きいほど、帯電は大きい。

しかし、最近では極性基のない金属において、絶縁油が帯電したり、極性高分子である紙(プレスボード)においては、流動電流が発生しない現象が生じている⁴⁾。従って、上記の電気陰性度に基づいたイオン吸着の理論で、すべての流動帯電を説明できるわけではない。

そこで現状の流動帯電現象を解明するために、様々な固体材料表面に絶縁油を流動させた場合に発生する流動帯電を評価した。その結果をもとに、従来と現状の流動帯電現象について比較検討する。さらに現状の流動帯電現象について、固体-固体間で発生する接触帯電で適用されている仕事関数の差によって帯電量が決まるモデルを取り入れて、絶縁油の流動帯電について説明することを試みた。

2. 流動帯電装置概要と実験方法

2.1 流動帯電評価装置

流動帯電評価装置として、従来からミニ静電テスタ法が多く使用されている⁵⁾。しかし、ミニ静電テスタ法では絶縁油を絶縁紙のフィルタ内に貫通させるため、フィルタ化できないプラスチック試料は、測定することが不可能である。そのため板状にした試料の沿面に絶縁油を流し、板状試料と絶縁油の両方に発生した流動電流を測定できる、流動帯電評価装置を開発した。この装置の概略図を図1に示

キーワード: 変圧器, 絶縁油, 流動帯電, 電子, 仕事関数

* 三菱電機(株)先端技術総合研究所(661-8661 兵庫県尼崎市塚口本町8-1-1)

Mitsubishi Electric Corp., Advanced Technology R&D Center, 1-1, Tsukaguchi-Honmachi 8-chome, Amagasaki, Hyogo 661-8661, Japan

¹ Kitabayashi.Hiroyoshi@wrc.melco.co.jp

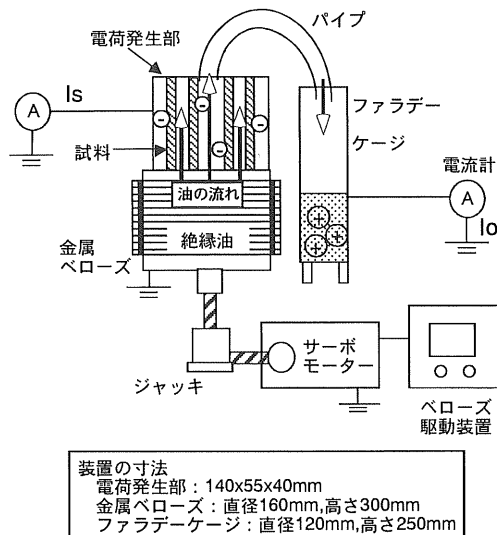


図1 流動帯電評価装置

Fig. 1 Streaming electrification measuring apparatus.

し、特徴を以下に記す。

- (1) 積層された試料沿面に絶縁油が流れる電荷発生部構造であり、電荷発生部を流れた絶縁油の帯電電流 (I_0) と、電荷発生部の帯電電流 (I_s) を同時に測定できる。
- (2) 試料は電荷発生部に積層するため簡単に変更でき、試料の積層枚数、接触面積も可変である。
- (3) サーボモータとベローズを用いることで絶縁油の流速を制御する。

2.2 測定試料

流動帯電評価装置の電荷発生部に使用する試料は20×100 mm、厚さ1 mmの板状試料を用いる。金属試料としてアルミニウム (Al)、金 (Au)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni) を用いた。Au, Cu, Ni 基板はアルミ基板の両面に各々1 μm 厚にメッキして作成した。また、金属試料の一つであるステンレス (SUS) にはSUS304を用いた。絶縁材料試料については、市販されている高純度 (純度99%以上) のアクリル (PMMA: 三菱レーヨン)、テフロン (PTFE: ニチアス)、ナイロン66 (Nylon: アラム)、ポリエチレン (PE: 新神戸電機)、ポリプロピレン (PP: 新神戸電機) の厚さ1 mm シートを用いた。さらに変圧器に使用されているプレスボード (PB: 三菱製紙) と、プレスボード中に多く存在する官能基を持つ材料として、ポリビニルアルコール (PVA: 半井化学)、ポリアクリル酸 (PAA: Σアルドリッチ) についても対照実験として評価した。PVA, PAA は、シートとして市販されていないため、上記形状のガラス基板にPVA, PAA 溶液をディップコートすることで板状試料を作成した。

絶縁油には市販絶縁油 (新油, ベンゾトリアゾール

(BTA) なし) を用いた。JIS C2101-1999 に従い、絶縁油の抵抗を測定し (絶縁油に250 V/mmの直流電界を印加し、1分後の電流値から体積抵抗率を求める。), 約 10^{16} Ω·cmであることを確認した。従って油中電荷の緩和時定数を、絶縁油の体積抵抗率と比誘電率の積から求めると約30分であった。

2.3 動作方法

絶縁油を真空脱気後、金属ベローズ内に注入し、1時間放置し、蓄積した電荷を緩和させる。1回の測定には1L使用する。このときの水分量は約5 ppmである。サーボモータとベローズを用いて一定速度で絶縁油を流す。絶縁油は電荷発生部内の固定セルに入ったスペーサ中を流れ、試料片上を通過したときに各固体材料との間で帯電が発生する。電荷発生部を経由した後、ステンレス製で直径27 mm、曲率半径170 mmであるパイプを流れ出た油はファラデーケージへ注入される。そのときの電荷発生部に流れ込む電流 (I_s) とファラデーケージ (絶縁油) の電流 (I_0) を測定する。電流測定にはKEITHLEY製の6512ELECTROMETERを用い、パソコンにデータを転送して、電荷量を計算した。

2.4 実験条件

電荷発生部には16枚の試料片とスペーサを交互に重ねた固定セルを装着する。試料片と試料片間に一定間隔 (1 mm) を設けるために、2×100 mm、厚さ1 mmのスペーサ2枚を試料片の両端に固定する。その上にさらに試料片を固定し、スペーサと試料片を交互に重ねていく。絶縁油はスペーサ間の試料表面を一定速度で流れる。この電荷発生部の構造で最大電荷量を得るために、取付け可能な試料片の最大枚数は16枚である。絶縁物試料を用いた固定セルを組み立てる際にはイオナイザ (ヒューグルエレクトロニクス製MODEL-10/10) で除電し、接触による電荷が試料に残っていない (±5 V以内) ことを接地された金属板上で表面電位計にて確認する。次に固定セルを真空オーブンで50°C、2時間、乾燥させ、常温になるまで徐冷した後、オーブンから電荷発生部に装着し注油する。本実験は20-27°Cの室温で実施した。

絶縁油の沿面流速は20 cm/sに設定した。この速度は実変圧器での平均流速にほぼ等しい。また、流速とセル構造から求めたレイノルズ数は約26.5であり層流状態である。レイノルズ数とは液体の流速、粘度、管径の関数で流れの状態を表し、2300よりも大きい値で層流から乱流に移行する。材料に関わらずセルの構造は全て等しいので、絶縁油の流れの状態も等しい。本装置では最大沿面流速50 cm/sまで絶縁油を流すことは可能であるが、流速に関わらず発生電荷量は一定である。

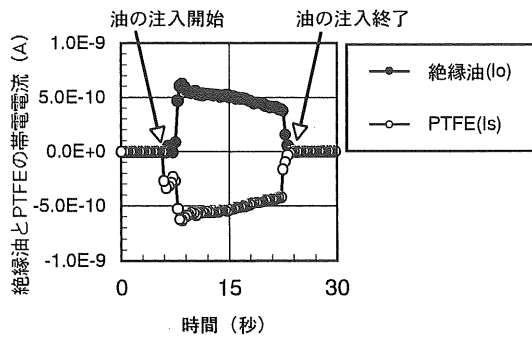


図 2 PTFEにおける流動電流の時間特性
Fig. 2 Time versus streaming current on PTFE.

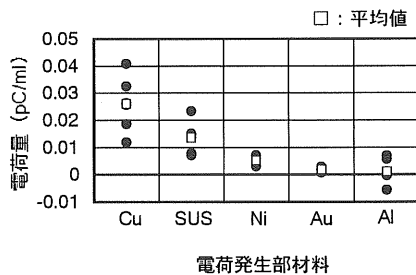


図 3 絶縁油の流動帯電特性 (金属の場合)
Fig. 3 Streaming electrification in oil. (the case of metal)

金属試料は一つの固定セルで 2 回の特性を計測した。固定セルを 3 セル使用し、合計 6 回の平均値をその材料の帯電特性とした。一方、絶縁物試料の測定も同様に行ったが、絶縁物は帯電すると、電荷が逃げないため、1 回目の特性のみを計測した。固定セルは 3 セル使用し、合計 3 回の平均値をその材料の特性とした。また、絶縁油を注入し実験を開始するまでの時間、および、1 回目と 2 回目の測定までの放置時間を 1 時間とし、絶縁油側と材料側の帯電電流を測定した。

2.5 流動帯電量の算出方法

テフロン (PTFE) を用いたときの流動帯電特性のデータを図 2 に示す。この特性は電荷発生部側と絶縁油側の漏れ電流値を時間とともにプロットしたものである。絶縁油を注入した瞬間に、絶縁油側は正極性、電荷発生部側は負極性のピークが生じ、時間とともに徐々に減衰していく傾向にある。油の注入が終了すると、電流は 0 になる。電流の極性から絶縁油が正に帯電し、固体材料が負に帯電したことがわかる。さらに電荷発生部側と絶縁油側の電荷量は極性が逆であるが、絶対値はほぼ等しく、装置による緩和の影響は小さい。発生電荷量は帯電電流の時間積分値から求め、図 2 で示した PTFE による絶縁油 1L での絶縁油側の発生電荷量は約 8000 pC である。各種材料についての電荷発生量は、絶縁油が 20×100 mm の試料表面を流れるとき

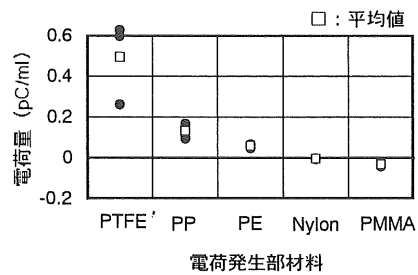


図 4 絶縁油の流動帯電特性 (絶縁物の場合)
Fig. 4 Streaming electrification in oil. (the case of insulator)

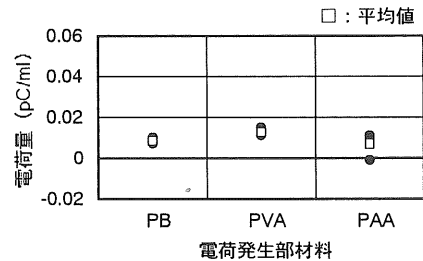


図 5 絶縁油の流動帯電特性 (極性基材料の場合)
Fig. 5 Streaming electrification in oil. (the case of material with polar groups)

の絶縁油 1 mL 当たりの電荷量で比較した。また、電荷発生部に固定セルを設けない場合の絶縁油 1L での絶縁油側の発生電荷量は 400 pC であり、装置部材から発生するリファレンスとし、各々の材料での電荷量から除いた。

3. 実験結果

金属材料の絶縁油側の電荷量を図 3 に示す。● は測定値であり、□ はその平均値である。

帯電量は Cu>SUS>Ni>Au>Al の順序で大きいことがわかる。ほとんどの金属で絶縁油は正極性に帯電している。しかし Al においては試料によって、負極性側に帯電するものもある。

次に絶縁材料の絶縁油側の電荷量を図 4 に示す。帯電量は PTFE>PP>PE の順序で正極性に帯電していることがわかる。Nylon や PMMA においては負極性に帯電する。また、PTFE, PP, PE は無極性高分子であるが、電荷量は金属よりも約 1 桁大きくなっている。Nylon や PMMA は極性基を持つ材料であるに関わらず、帯電量は小さいことがわかる。

さらに変圧器に使用されているプレスボード (PB) と、PB 中に多く存在する官能基を持つ材料である PVA, PAA 材料との流動帯電による絶縁油側の電荷量を図 5 に示す。電荷量の大きさは PVA>PB>PAA の順番であるが、ほとんど差は見られない。これら極性基を持つ材料の電荷量は、図 4 で示した無極性材料である PE の電荷量の約 1/6

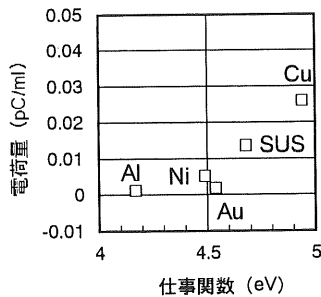


図6 金属の仕事関数と流動帯電量との関係
Fig. 6 Relationship between streaming electrification and work function of metals.

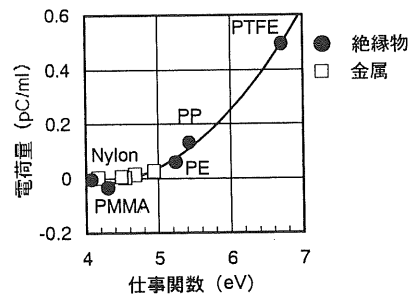


図7 材料の仕事関数と流動帯電量との関係
Fig. 7 Relationship between streaming electrification and work function of materials.

であることがわかる。

4. 考察

金属との流動帯電で絶縁油が正に帯電したり、無極性高分子である PTFE, PP, PE との流動帯電で絶縁油の帯電量が多いなど、従来の電気陰性度のモデルで説明できない測定結果が得られた。そこで固体間の接触帯電で生じる、固体材料の仕事関数の差から電荷移動するメカニズム⁶⁻⁸⁾を、液体と固体で生じる流動帯電に適用することを試みた。

4.1 固体材料の仕事関数と流動帯電量との関係

金属の仕事関数測定は、理研計器製の光電子放出測定装置 (AC-1) を用いた。この装置は重水素ランプにより波長の違う光を試料に照射し、試料から出てくる電子の数を測定することで、イオン化ポテンシャルを測定する⁹⁾。金属の場合はイオン化ポテンシャルと仕事関数とは一致する。この装置で求めた金属試料の仕事関数は Al:4.17 eV, Ni:4.49 eV, Au:4.54 eV, SUS304:4.68 eV, Cu:4.94 eV であった。金属の酸化状態や表面状態で仕事関数は変化するため実測した。また、絶縁物サンプルの仕事関数は金属との接触帯電特性から等価的に求めた文献値を用いた¹⁰⁾。

図3に示した流動帯電特性と各金属の仕事関数との関係を図6に示す。

金属の場合、仕事関数が大きくなれば、電荷量も大きい傾向が見られる。仕事関数が多いほど電荷量も大きいことから、絶縁油と金属の流動帯電では、電子が主なキャリアになっていると予測できる。また、0 pC/mLになる仕事関数から絶縁油の等価的な仕事関数が約 4.0-4.5 eV 近傍にあると考えられる。

4.2 金属と絶縁油の流動帯電発生について

固体高分子の帯電現象を説明するために、Duke らはあるエネルギーの深さを中心にガウス分布する、高分子固有の電子状態が存在するとした帯電モデルを提案している¹¹⁻¹⁴⁾。このモデルでは高分子表面は電子で満たされ、分

子量の分布や分子配列のランダムさの影響を受けて、接触する相手物体に電子を供給できる状態 (ドナー) と、相手物体から電子を受け取ることができる状態 (アクセプター) が存在すると考えている。接触した相手物体の仕事関数との差により、電子が移動し、帯電が発生する。例えば相手物体が仕事関数の小さい金属の場合は金属から電子がアクセプターに入る。仕事関数の大きい金属の場合は高分子材料のドナーから出た電子が金属に入る。こうして電子を受け取る場合は負極性に、電子を出す場合は正極性に帯電する。

絶縁油は分子構造や分子鎖長の異なる炭化水素の混合物であるので、分子量の分布や分子配列はランダムである。このことは高分子と似た電子状態を持っていると考えることができる。そこで高分子の電子状態モデルが絶縁液体である絶縁油に適用できると考えた。さらに金属の仕事関数と流動帯電量との間に相関がある結果をもとに、絶縁油と固体材料との帯電現象を検討した。

つまり、金属の仕事関数が絶縁油の仕事関数よりも大きい場合、接触前には油のドナーに存在している電子が、接触することで金属と油の仕事関数差分の電子が絶縁油側から金属側へ流出する。この場合、絶縁油が正極性で金属側は負極性に帯電する。一方、金属の仕事関数が絶縁油の仕事関数よりも小さい場合、金属と絶縁油との接触で、電子は金属から絶縁油中のアクセプター部分へ移動し、絶縁油は負極性で金属側は正極性に帯電する。

4.3 絶縁物と絶縁油の流動帯電メカニズム

図4に示した各絶縁物材料の流動帯電量と、図3で示した金属材料の流動帯電量を合わせて、仕事関数で流動帯電量を整理し図7に示す。

金属、絶縁物ともに、同一曲線上にプロットされる。絶縁物においても仕事関数が多いと、電荷量が増加し、絶縁油と絶縁物の流動帯電も仕事関数で流動帯電量が規定されていると予測できる。絶縁物との流動帯電現象においても電子の移動が帯電の原因となっている可能性がある。

4.4 従来の流動帯電メカニズムとの相違

従来の絶縁油の流動帯電実験では、無極性の材料は帯電せず、極性基を持つ材料はその分極が大きいほど、帯電が大きく、金属は正極性、絶縁油は負極性に帯電するという実験結果がある^{3,4)}。この結果は固体材料の極性基内原子の電気陰性度により、油中イオンが特異吸着する電気二重層モデルから説明可能であった。しかし、今回の実験では絶縁紙(プレスボード)や、その化学構造を構成している分極が大きい水酸基、カルボキシル基を持つ材料で、無極性材料よりも流動帯電の発生量が少ない結果が生じた。このことは従来から説明されている油中イオンが特異吸着するモデルによる影響が小さく、上記で述べたように、絶縁油と固体材料間の仕事関数差で、帯電のしやすさを説明する新たに提案したモデルの影響が大きい可能性が考えられる。つまり、固体材料の接触帯電において、材料間の仕事関数差により電荷の移動が生じるメカニズムと同様な現象が、流動帯電においても起こっている可能性が考えられる。

従来から説明されている油中イオンの吸着による帯電と、今回提案した仕事関数差による帯電のどちらが支配的になるかは、絶縁油中のイオン性不純物濃度が一つの要因と推定される。絶縁油の精製技術の向上で、従来より現状の絶縁油の絶縁抵抗は1-2桁高い。このことから絶縁油中のイオン濃度が低いいため極性基によるイオン吸着量が減少し、極性基の効果が低くなっていることも考えられる。

今後、絶縁油中のイオン性不純物濃度、油流速、油温度の条件によって、イオンの吸着と、仕事関数差による電荷移動のどちらが支配的になるのか、検討を進める予定である。さらに、仕事関数差のモデルで用いている電子状態の考え方が、適用可能か否かを判断するためには、絶縁油の電子状態を知る必要がある。

5. まとめ

変圧器の流動帯電における静電気発生メカニズムの解明を目的として、流動帯電評価装置を用いて、異なる固体材料に対する絶縁油の流動帯電特性を測定した。

その結果、以下のことがわかった。

- (1) 流動帯電量を固体材料の仕事関数でまとめると、絶縁油と固体材料の仕事関数差が大きい材料ほど、流動帯電量が大きいことがわかった。
- (2) 固体材料の仕事関数と絶縁油帯電量との関係において、帯電電荷量が0になる仕事関数から、絶縁油の等価的な仕事関数は、約4.0-4.5 eV近傍であると考えられる。
- (3) 高純度の絶縁油と絶縁物の流動帯電特性では、極性基を持つ材料で発生量が少なく、無極性材料で発生量が多いことから、極性基内原子の電気陰性度により、イオンが吸着する従来のモデルの影響は小さく、固体材料と絶縁油間の仕事関数差により、電荷が発生するモデルが支配的になっている可能性が考えられる。

参考文献

- 1) R. Tamura, Y. Miura, T. Watanabe, T. Ishii, N. Yamada and T. Nitta: IEEE Trans. Power Apparatus Syst., **PAS-99** (1980) 335
- 2) M. Higaki, Y. Kako, M. Moriyama, M. Hirano, K. Hiraishi and K. Kurita: IEEE Trans. Power Apparatus Syst., **PAS-98** (1979) 1259
- 3) 菅 寿郎, 石井敏次, 宮本晃男, 山田直也: 日石レビュー, **23** (1981) 15
- 4) 安田正行, 後藤 清, 大久保仁, 月岡涉郎, 宮本晃男: 電学論, **B105** (1985) 265
- 5) T.V. Oomen: IEEE Trans. Power Apparatus Syst., **PAS-103** (1984) 1923
- 6) 北林宏佳, 藤井治久, 大石貴之: 静電気学会誌, **22** (1998) 253
- 7) Y. Murata: Jpn. J. Appl. Phys., **18** (1979) 1
- 8) H. Graf von Harrach and B.N. Chapman: Vacuum, **22** (1972) 535
- 9) M. Uda: Jpn. J. Appl. Phys., **24** (1985) 284
- 10) 静電気学会: 「新版 静電気ハンドブック」, p.1241, オーム社 (1998)
- 11) T.J. Fabish and C.B. Duke: J. Appl. Phys., **48** (1977) 4256
- 12) C.B. Duke and T.J. Fabish: J. Appl. Phys., **49** (1978) 315
- 13) 村田雄司: 表面・薄膜分子設計シリーズ 5 「表面・高分子と静電気」, p.25, 共立出版 (1988)
- 14) 村田雄司: 「静電気の基礎と帯電防止技術」, p.62, 日刊工業新聞社 (1998)