

芝 浦 工 業 大 学

博 士 学 位 論 文

油中ガス分析と量子化学計算を適用した
エステル系絶縁油入電力機器の
異常診断技術

令和 2 年 9 月

加藤 雅道

Abstract

Recently, power transformers using ester insulating oil were increasing because that is ecofriendly and biodegradable. Power transformers are main equipment and very important of electricity systems. For working the system stable, the diagnosis techniques are particularly important. There is diagnosis method for conventional DGA for mineral oil, we cannot adopt same diagnosis method of mineral oil because chemical structure is different from mineral oils and ester oils. To adopt DGA for ester oils, at first, we should clarify relationship of gas generation and phenomena of abnormal situation in the ester oil. In this research, we performed local heating test, partial discharge test and arc discharge test in the oil, to investigate gas generation at these experiments. Base on these results, we discussed the mechanisms of the gas generation depending on heating temperature and discharge energy and so on. We proposed diagnosis methods of the ester oil for power transformers as follows.

- It is possible to distinguish between overheating and discharge using gas pattern and ratio of C_2H_2 and other hydrocarbon gas.
- The overheat temperature can be calculated using a specific gas or the ratio of unsaturated hydrocarbon gas to saturated hydrocarbon gas in the temperature range.
- Since the discharge energy is correlated with the C_2H_2 , it is possible to evaluate the difference of discharge energy by this relationship.

Thermal decomposition mechanism of esters was studied using quantum chemistry computing. From this result, the generation of H_2 and hydrocarbon gas (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2) by thermal decomposition mainly originates from radical generation due to fission of C-C bonds, and it is considered that the generated radicals react with surrounding oil molecules, being decomposed into these gases. At high temperature, it is predicted that the hydrogen abstraction reaction between the generated radicals is involved in a considerable proportion of the formation of C_2H_4 .

Terahertz (THz) spectrometry was applied to analyze of the ester insulation oils. Although in the THz band, the effect of molecular conformations is exceptionally large, we can estimate the spectrum of THz band by taking into account of the ratio of the conformers using Boltzmann distribution. It was analyzed relationship of the water susurratation (%) in the ester and THz absorbance by this method. Result of this, it was founded possibility that form of water molecule in ester oil change depend on range of

water saturation (%).

These methods that suggested by this thesis base on experimental fact is meaningful because of showed promising direction for the diagnosis for ester oils. This method can be more accurate by optimization using actual transformer's data. Also, we tried to investigate of new analyze method such as THz spectrometry or quantum chemistry computing, we obtained some new knowledges. These new knowledges are useful for diagnosis for esters or advancement of analyzing for insulating materials.

要旨

環境負荷低減を目的として生分解性が高いエステル系絶縁油(エステル油)の電力用変圧器への適用が拡大している。電力用変圧器は、電力システムの中で主要な機器であり、その安定稼働のためには、維持管理のための診断技術が重要な役割を担っている。従来の鉱油入変圧器に対しては、油中ガス分析による異常診断技術があるが、エステル油と鉱油では、化学構造が異なっているため、鉱油の診断技術をそのまま適用はできない。エステル油に適用するためには、まず実験によって異常時の現象と発生ガスの関係を把握する必要がある。本研究では、油中での局所加熱試験、部分放電試験、アーク放電試験を実施し、発生するガスを調査した。その結果を元にそれぞれの現象による発生ガスの違いや過熱温度や放電エネルギーによる違いを検討し、診断手法として以下の方法を提案した。

- ・ 過熱・放電の違いは、発生ガスのパターンや C_2H_2 と他の炭化水素ガスの比率で判定できる。
- ・ 過熱温度は、温度帯特有の特徴ガスの存在や不飽和/飽和炭化水素比を用いた温度推定式を用いて推定できる。
- ・ 放電エネルギーと C_2H_2 の比率は正の相関性があり、これにより、その大小関係を評価できる。

エステルの熱分解時のガス発生メカニズムを、量子化学計算を用いて解析した。その結果、熱分解での H_2 や炭素数 1 または 2 の炭化水素ガスの生成は、主に C-C 結合の切断によるラジカル発生が起点となり、生成するラジカルが周囲の油分子と反応することでガスが生成すると考えられる。ただし高温における C_2H_4 の生成には、生成したラジカル同士による水素引き抜き反応がかなりの割合で関与すると予測される。

テラヘルツ(THz)分光法をエステル油の解析に適用した。THz 帯の吸収スペクトルは、分子の立体配座による影響が大きかったが、配座探索で求めた構造のボルツマン分布によりその存在比を計算することで、THz スペクトルを推定することが可能であった。この手法を応用し、エステル油中水分飽和度と THz 帯の吸光度変化の関係を解析したところ、油中水分飽和度の範囲によって油中水分の存在形態に差があることを示唆する結果が得られた。

本研究で提案した実験による事実に基づく方法は、診断技術の方向性を示したという意味において、その意義は大きいと考える。今後さらに実器データによる最適化を行うことで高精度化できる。また絶縁油の解析の新しい手法につい

でも検討し、新たな知見を得ることができた。これらの知見は、今後エステル油の診断や絶縁油診断の高度化のために非常に有用であると考えている。

目次

第 1 章 序論	1
1. 1 まえがき	1
1. 2 油中ガス分析による鉱油入変圧器の異常診断技術	4
1.2.1 油入変圧器の診断技術	4
1.2.2 油中ガス分析技術発展の経緯	5
1.2.3 鉱油の分解によるガス発生	6
(1) 鉱油の熱分解理論	6
(2) 実験によるガス生成特性の把握	8
1.2.4 油中ガス分析の方法	9
(1) 絶縁油の採取	10
(2) 油中ガス抽出方法	11
(3) カスクロマトグラフによるガス分析	13
1.2.5 油中ガス分析による異常診断	16
(1) 電協研法	16
(2) IEC 法	21
(3) IEEE 法	25
1. 3 エステル系絶縁油とその診断技術の現状	26
1.3.1 エステル系絶縁油	26
1.3.2 エステル系絶縁油使用拡大の経緯	29

1.3.3 エステル系絶縁油を使った変圧器の異常診断法の現状	30
1. 4 絶縁油における新しい分析解析手法	31
1.4.1 量子化学計算による解析	31
1.4.2 テラヘルツ分光分析の可能性	32
1. 5 本研究の目的	33
1. 6 本論文の構成	34
第1章 参考文献	35

第2章 エステル油中過熱・放電時のガス発生特性と

油中ガス分析による診断法の検討	38
2. 1 まえがき	38
2. 2 試料油	40
2. 3 エステル油中での局所加熱によるガス発生特性	41
2.3.1 実験	41
(1) 局所加熱試験装置	41
(2) 温度計測方法	43
(3) 加熱導体の保温	46
(4) 加熱導体の温度分布と加熱温度の定義	49
(5) 試料油の調整	53
(6) 実験手順	54

2.3.2 実験結果	54
(1) 加熱時の導体の様子	54
(2) 局所加熱試験における発生ガスの特徴	55
2.3.3 考察	57
(1) CO、CO ₂ の発生	57
(2) 水素及び炭化水素ガスの発生	58
(3) エステル油中な熱時のガス発生特性と診断指標	59
2. 4 エステル油中部分放電によるガス発生特性	60
2.4.1 実験	60
(1) 油中針-平板電極	60
(2) 試験回路	62
(3) 放電電荷量の校正	63
(4) PD カウンタ	64
(5) ローパスフィルター	69
(6) 部分放電発生の時間的変動と位相特性の解析	72
(7) 試料油の調整	73
(8) 実験手順	74
2.4.2 結果	74
(1) 部分放電信号波形	74
(2) 放電電荷量	76
(3) 放電電荷量とガス発生量の関係	77
(4) 発生ガスの種類	77
2.4.3 考察	79
(1) 平均放電電荷量とガス発生の関係	79
(2) 部分放電発生特性の解析	80
(3) 部分放電エネルギーの算出	84
(4) 部分放電の異常診断	87

2. 5 エステル油中アーク放電によるガス発生特性.....	88
2.5.1 実験.....	88
(1) 試験回路.....	88
(2) 油中球対球放電電極.....	89
(3) スイッチのチャタリング防止	89
(4) アーク電圧計測法の改良.....	91
(5) 実験手順.....	94
2.5.2 結果.....	94
(1) 放電波形.....	94
(2) 油中アーク放電時の発生ガス	99
2.5.3 考察.....	100
(1) 放電波形の解析.....	100
(2) 放電エネルギーの計算.....	105
(3) 放電エネルギーと発生ガスの関係	107
(4) アーク放電時のガス発生特性と異常診断の可能性	113
2. 6 油中ガス分析による異常診断法の検討	113
2.6.1 過熱・放電の判定.....	113
(1) ガスパターンによる過熱・放電の判定	114
(2) ガスの比率による過熱・放電の判定	115
2.6.2 過熱温度の推定.....	120
(1) 特徴的なガスによる過熱温度の推定	120
(2) ガスの比率による過熱温度推定	121
(3) 発生ガスパターンとガス比率を組み合わせた過熱温度推定法 ..	125
2.6.3 放電の種類とガス発生の関係.....	129
2.6.4 エステル油異常診断法の提案.....	133

(1) 異常の検出.....	133
(2) 過熱・放電の判断.....	134
(3) 異常様相の推定.....	134
(4) 異常診断図.....	135
2. 7 まとめ.....	139
第2章 参考文献.....	141

第3章 量子化学計算によるエステル油の熱分解による

ガス発生メカニズムの検討・・・143

3. 1 まえがき	143
3. 2 計算条件	144
3.2.1 計算対象エステル分子.....	144
3.2.2 計算ソフトおよび計算条件	144
3. 3 計算モデル	146
3.3.1 熱分解過程のモデル化.....	146
(1) パラフィン系炭化水素の熱分解	146
(2) エステル油の熱分解.....	147
(3) エステル油の熱分解過程モデル	148
3.3.2 結合解離エネルギーの計算	149
3.3.3 反応速度の算出.....	150
3.3.4 ガス生成比率の算出	150

3.3.5	反応速度算出における濃度の影響	151
3. 4	結果と考察	151
3.4.1	結合解離エネルギー	151
3.4.2	ラジカルの生成と反応経路の検討	154
3.4.3	各反応の反応速度	157
3.4.4	他のラジカルが関与する C_2H_4 生成反応の考慮	157
3.4.5	C_2H_2 の生成	159
3.4.6	発生ガスの予測	160
3.4.7	放電時のガス発生について	162
3. 5	まとめ	163
第 3 章	参考文献	165
第 4 章 テラヘルツ分光法によるエステル油の解析 ...		167
4. 1	まえがき	167
4. 2	量子化学計算による脂肪酸エステルの THz スペクトル推定	168

4.2.1	検討方法	168
(1)	計算対象分子	168
(2)	量子化学計算	169
(3)	THz 吸光スペクトルの測定	170
4.2.2	検討結果	171
(1)	量子化学計算による THz スペクトルの推定	171
(2)	脂肪酸エステル の THz スペクトル測定結果	172
4.4.3	考察	174
(1)	脂肪酸エステル の分子振動の解析	174
(2)	立体配座の影響	174
(3)	半値幅(FWHM)の影響	181
(4)	スケールファクター	184
4. 3	エステル油中水分と THz 吸収の関係とその解析	185
4.3.1	検討方法	186
(1)	油中水分量の調整	186
(2)	THz 吸光スペクトルの測定	187
(3)	量子化学計算によるエステル油中水分のモデル化	190
4.3.2	検討結果	192
(1)	エステル油中水分と THz 吸光スペクトル	192
(2)	量子化学計算による油中水分のモデル化	193
4.3.3	考察	194
(1)	油中水分と THz 吸光スペクトルの関係	194
(2)	エステル油中の水分子の配置	195
(3)	エステル分子周辺の水分子の振動	195
(4)	水分飽和度と THz 帯における吸収の関係	197
4. 4	まとめ	199

第 4 章 参考文献	201
第 5 章 結論	203
略語集	208
謝辞	209
研究業績	211

第1章 序論

1. 1 まえがき

現代社会の産業、日常生活において電力はなくてはならないものである。特に最近ではコンピュータや通信を利用した高度情報化が進み、様々な分野でIT機器が活用されている。我々の生活がより便利になる一方で、サーバー機器やデータセンター向けの電力消費も増加しており、電力が果たす役割はますます広がっている。図1.1に日本原子力文化財団が資源エネルギー庁の「総合エネルギー統計」のデータをまとめた一次エネルギーに占める電力の比率(電力化率) [1]を示す。この図は、エネルギー消費の中で電気の形で使われる比率を示しており、2017年度では、45%以上となっている。このことから現代社会における電力が果たす役割は非常に大きいことが言える。最近では、東日本大震災以降の地震災害や、近年の異常気象による自然災害が増えており、その度に生活インフラの重要性に改めて気づかされる。中でも電力は、現代の生活を支える重要なインフラの一つで、最近の災害では2018年に北海道で発生した最大震度7の地震にともなって発生したブラックアウトや2019年の台風による千葉県内の広範囲における停電も発生しており、電力復旧の遅れが生活復旧を遅らせる主な原因ともなったことは記憶に新しいところである。

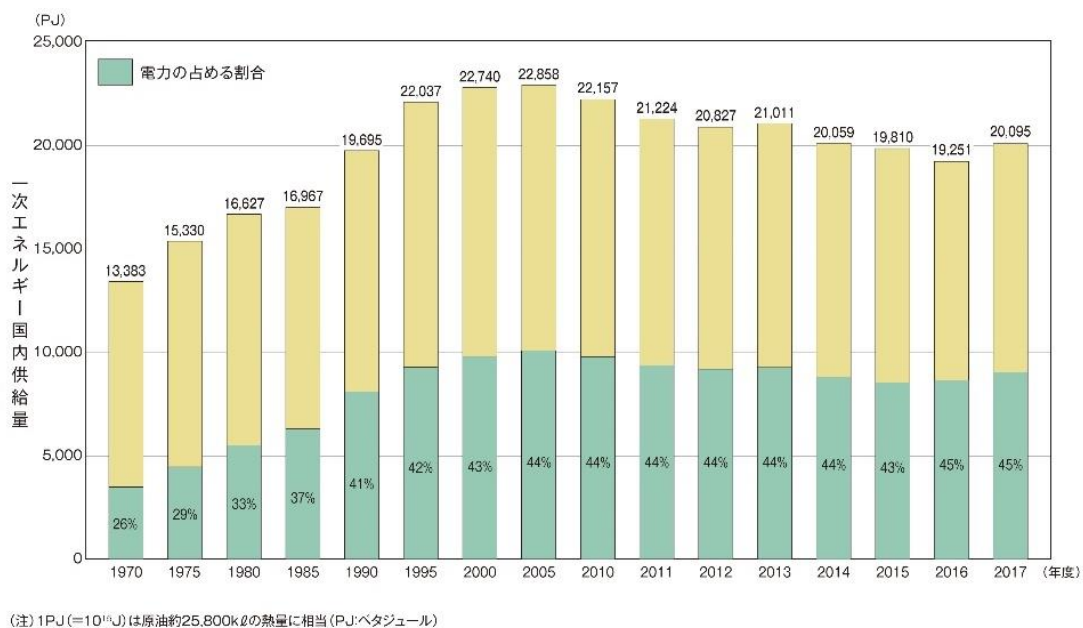


図1.1 一次エネルギーに占める電力比率(電力化率)

電力の安定供給に欠かせない電力機器の中で変圧器はその主力であり、発電・変電・送電・配電の各部分で利用されている重要な機器である。これら電力用の変圧器においては、コイル巻線や鉄心などの変圧器の内部構造物を電気絶縁油で浸漬させた油入変圧器が主に用いられる。電気絶縁油の主な役割は、電気絶縁と変圧器の冷却である。このため、電気絶縁油には、絶縁性能と冷却効率を上げるための優れた流動性が要求される。変圧器に用いられる電気絶縁油は主に以下の主要性能と特徴 [2]を持っている。

- A. 絶縁破壊電圧が高く、体積抵抗率が良好である。
- B. 粘度が低く冷却性能に優れている。
- C. 酸素、熱に対する安定性に優れ、化学的にも安定なこと。
- D. 金属に対する腐食性がなく、揮発成分が少ないこと。

これらの要件を満たす絶縁油として石油を精製した鉱油系絶縁油(鉱油)が主に使用されてきた。成分としては、炭素鎖が鎖状につながったパラフィン系炭化水素、環状につながったナフテン系炭化水素、ベンゼン環を持つ芳香族の3つが主である。鉱油は、原料の原油を精製して作られるが、脱ろう、溶剤抽出、水素化生成などのプロセスを経て、*n*-パラフィンや多環芳香族が適度に除去されたものである。また原油に含有する非炭化水素系の成分についても絶縁油の品質に影響を及ぼすため、適度に除去される。現在の鉱油は、このように石油化学的なプロセスにより高度に性能が管理され、油入変圧器などの電気機器に使用されている。

電力の安定的な供給を維持するためには、これに使用される関連機器の維持・管理することが重要になる。その主力である油入変圧器は一般的に大型で高価で交換が容易でないため、長期間運用される。状態の監視、異常の検出と診断、異常発生時の適切な対処を行うことが必要である。したがって、これら電気機器の保守管理に対する要求は、電力供給の大規模化、信頼性に対する社会的要求が高まるにしたがって年々大きくなっている。

油入電気機器の保守管理においては外観検査の他、内部の異常に対して機械的、電気的、化学的手法によって状態が監視され、事前の事故防止と故障の早期発見が図られている。これに加えて絶縁油自体の性質も測定され保守管理に役立てられている。以下に油入変圧器の故障検出方法についてまとめる。

- ・ 外部故障の検出 [3]
 - 1) 変圧器本体：油温、油面、異常音、振動、漏油の点検
 - 2) 冷却装置：異常音および振動、漏油、動作異常、塵埃付着などの点検

- 3) 負荷時タップ切り替え機：油面、漏油、機械部の異常音、振動、動作状況
 - 4) 活線浄油器：漏油、動作状況などの点検
 - 5) 窒素封入装置：窒素圧力の点検
 - 6) 吸湿呼吸器：吸湿の変色状態、油面などの点検
 - 7) ブッシング：油面、漏油、亀裂、汚れ、端子の過熱などの点検
 - 8) 防音タンクまたは建屋：防止マットはく離やタンクなどの発錆、結露などの点検
- 内部故障の検出
 - A. 機械的方法 [2]
 - a. ブックホルツ継電器
変圧器内部の油温、油流、油中ガス量などの変化を検出する。軽微な層間短絡や局所過熱、放電などを早期に発見できる。
 - b. 放圧装置
変圧器内部圧力が一定値を超えた場合、放圧弁が解放される。
 - B. 電気的方法
 - a. 比率作動継電器
同一巻線間の短絡事故を検出する。高低圧側 CT の 2 次電流が不平衡になるのを検出するもの。
 - b. 過電流継電器
比率作動継電器で保護している範囲外の過電流が変圧器に流れたりして故障した場合に検出する。
 - c. 部分放電検出
巻線、リード線、絶縁支持物などにおいて部分放電、微小アークなどが発生した場合、これを放置すると破壊事故に至る場合があるため、これを初期段階で検出しようとするものである。方法としては、部分放電に伴う電流パルスを検出する方法と部分放電音を超音波ノイズで検出する方法とがある。
 - C. 化学的方法
 - a. 絶縁油の性状測定
変圧器から絶縁油を採取して、油中水分、絶縁破壊電圧、体積抵抗率、酸価、色などを測定し、絶縁油が使用可能状態にあるかを調べる。
 - b. 油中ガス分析 [4] [5] [6]
油中ガスの絶対量、増加量、各種ガス成分の相対比を調べ、内部異常の有無、異常の種類を検出する。

運転中の変圧器でも絶縁油は容易に採取でき、内部の異常の有無や状態が正確かつ高感度に検出できることから、油中ガス分析は、変圧器の保守管理においてなくてはならない方法の一つになっている。従来、変圧器用の絶縁油としては、その大部分が鉱油であり、鉱油を使った電気機器に対する診断手法として発展し、広く活用されてきた。

近年、鉱油より地球にやさしい環境に配慮した電気絶縁油が実用化されて、使用が拡大してきている。それらの絶縁油は、植物油や合成エステルを原料とした生分解性が高いエステル系化合物を基油としており、エステル系絶縁油(エステル油)と呼ばれる。生分解性が高いエステル油は、環境中に漏出した場合でも、環境への負荷が少ないという特徴の他、植物油などの天然エステルを原料としたものは、石油資源の使用量を削減でき、トレーサブルな絶縁油である点、カーボンニュートラルである点も注目される。このように様々な特徴を有したエステル系絶縁油で使用が年々拡大してきているが、異常診断技術については、実験室での基礎的データ、フィールドデータともに不足しており、鉱油同様の安定した保守を提供できるレベルには達していない。また電力供給への要求が高度化する現在では、油中ガス分析をはじめとする診断技術をさらに深化させる必要があると考える。このためには、単に実験的データと実器のデータを蓄積し、統計的な答えを求めるのみならず、現象をより理論的に解析することも重要である。新しい解析・分析技術を取り込みながら、理論的な解析も含め、技術をさらに高度にしていくことが持続可能かつ安定した電力供給に寄与できると考える。

1. 2 油中ガス分析による鉱油入変圧器の異常診断技術

1.2.1 油入変圧器の診断技術

電力用変圧器は、電力流通設備の主要な機器である。日本においては、高度経済成長期に大量に設置された経緯があり、これらの機器はすでに高経年期に入ってきている。変圧器の事故や障害は、発生した際の影響が非常に大きいため、変圧器の状態を適切に診断していくことが要求される。

油入変圧器の診断技術としては、主に 2 つに分けられる。変圧器内部で現在過熱や放電などが発生していないかを調べる異常診断と、変圧器の劣化具合を調べ、変圧器の劣化度や余寿命などを診断する経年劣化度診断である。前者は、絶縁油中に含まれるガス成分を分析し、その量や種類、比率などから異常の有無やその種類、進展具合を解析する手法で油中ガス分析と呼ばれる。後者は、変圧器の劣化具合を示す巻線絶縁紙の劣化具合を調べる方法で、絶縁紙が分解した際の分解生成物であるフルフラールや $\text{CO}\cdot\text{CO}_2$ の油中濃度を調べる方法である。

経年劣化度診断は、変圧器の現状の劣化度を評価し、変圧器の更新における優先順位を決定する用途などに利用されている。

1.2.2 油中ガス分析技術発展の経緯

油入変圧器の診断手法のうち、油中ガス分析による異常診断は、変圧器内で局所過熱や放電が起こった際に絶縁油や絶縁物が分解し、油中に溶解したガスを分析する手法である。異常の有無や種類、その進行具合などを変圧器を止めることなく判定できるため、現在では油入変圧器の保守管理方法として世界的に使用される一般的な方法である。鉱油入変圧器については、設置数量が多いことから基礎研究、実器フィールドデータを含めた膨大な知見が蓄積され、このデータをもとに診断技術が確立されてきた。

日本国内において、1970 年代以前から電力会社をはじめとして現場で活用されてきた方法であった。1975 年には大学、電力会社、変圧器メーカーなどが中心のメンバーで構成された電気協同研究会の専門委員会が電気協同研究第 30 巻第 6 号「大容量変圧器の事故防止対策」 [3]を取りまとめており、新しい保守方法として油中ガス分析を取り上げられている。当時は変圧器の多種多様な構造や使用状況など個別の状況に対応できるデータの蓄積ができていないことから、詳細な異常の判定や進行具合の評価については今後の課題とされたが、他の手法に対して優位な点が大きい方法として取り上げられた。1970 年代終わりには実験室での基礎研究についても報告が多数されている。月岡らは、油中での局所加熱を独自の装置を用いて再現し、200℃~700℃で鉱油を局所加熱した際のガスを分析しており、加熱温度ごとの発生ガスの特徴を調査している [7]。放電については、栗原ら [8]がシリコーン油と鉱油について部分放電とアーク放電時のガス発生を、平林ら [9]が鉱油中でのコロナによるガス発生についてそれぞれ報告している。その後の 1980 年に電気協同研究会の専門委員会により調査され、電気協同研究「油中ガス分析による油入機器の保守管理」 [4]がまとめられた。本文書では、分析技術の進歩や電力会社等での実績等を踏まえ、油中ガス分析による油入機器の保守管理方法や管理基準、判定方法や油中ガスの分析方法などが検討された。実器のフィールドデータについても平常運転変圧器 321 台、故障発生変圧器 153 台の油中ガ分析結果が調査された。1999 年 [5]、2009 年 [6]に電気協同研究会で、油中ガス分析は再びテーマとして取り上げられ、より多くのフィールドデータを活用することで、診断方法の信頼性を向上させることに加え、発生メカニズムやガス発生原因などの理論的検討による診断方法の妥当性の検証も行われた。現在では、この電気協同研究でまとめられた方法が、日本国内における油入変圧器の油中ガス分析による分析診断手法のスタンダードとなっており一般に“電協研法”と呼ばれ広く浸透している。

電協研法では、ガスの分析結果を用いた判断基準が提案されている。まずガス発生量や特定のガスの発生の有無によって変圧器内部異常の有無を判断し、異常があるレベル以上であれば、診断図と呼ばれる図に当てはめ、ガス発生パターンや診断図のどの領域にプロットされるかで異常の状態を判断でき、簡便に診断が可能である。

海外において、油中ガス分析は、DGA(Dissolved Gas Analysis)と呼ばれており、一般的に利用されている。IEEE 及び IEC では、1978 年最初の規格が発行されており、油中ガス分析の方法や診断手法が規定されている。これらの規格はこれまでに複数回改定が行われ、最新の情報と技術の進歩を取り入れる形で診断技術の信頼性が高められてきている [10] [11]。

1.2.3 鉱油の分解によるガス発生

変圧器の内部異常は、主に局所過熱と放電(部分放電、アーク放電)に分けられる。変圧器内部で過熱や放電が起こった場合、その周辺の絶縁油や固定絶縁物は熱的、電氣的ストレスにさらされ、分解する。絶縁油やセルロースなどの固体絶縁物は、有機物であるため分解すると H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 などの炭化水素ガスに加え、 CO と CO_2 が発生し、周囲の油に溶解する。油中ガス分析では、この油中に溶解したガスを分析する。生成するガスの種類と比率が内部異常の現象によって異なるため、油中のガスを分析することで変圧器の状態を適切に診断することが可能となる。ここでは、鉱油系絶縁油における一般的な分解理論についてまとめる。

(1) 鉱油の熱分解理論

一般に化合物の生成しやすさは、結合解離エネルギーの大きさに判断できる。表 1.1 [5]に C-H 結合及び C-C 結合の結合解離エネルギーを示す。C-H 結合、C-C 結合の結合解離エネルギーは、分子の種類によって異なっており、C-C 結合では、単結合(C_2H_6)、二重結合(C_2H_4)、三重結合(C_2H_2)と不飽和度が大きくなるにつれて大きくなっていることが分かる。これは、単結合の C_2H_6 よりも二重結合や三重結合をもつ化合物の方が高温時に生成することを示しており、二重結合の C_2H_4 よりも三重結合の C_2H_2 のような炭化水素の方がさらに高温時に生成することを示す。

表 1. 1 結合解離エネルギー [5]

結合	分子 (AB)	分子 (A,B)	結合解離エネルギー(kJ/mol)
C-H	CH ₄	H, CH ₃	431.8
	CH ₃	H, CH ₂	457
	CH ₂	H, CH	419
	CH	H, C	334.7
	C ₂ H ₂	H, C ₂ H	547
	C ₂ H ₄	H, C ₂ H ₃	417.5
	C ₂ H ₆	H, C ₂ H ₅	414
C-C	C ₂ H ₂	2CH	956.6
	C ₂ H ₄	2CH ₂	719
	C ₂ H ₆	2CH ₃	366.4

白石ら [12]は電気絶縁油の熱分解を熱力学的に考察している。この研究では、変圧器内で発生するガスの主なものは絶縁油の分解によるものであると考え、油の熱分解反応からガス生成について考察している。鉱油に含まれるパラフィン、ナフテン、芳香族について熱分解反応の平衡定数を各成分の標準自由エネルギーにより計算している。標準自由エネルギーは温度ごとに変化することから各温度における平衡時の生成物を計算できる。反応には、元の分子が分解する一次反応と分解物がさらに反応する二次反応を想定した。二次分解を含む熱分解によって C₂₀H₄₂ から生成するガスの組成を計算した例を図 1. 2 に示す。

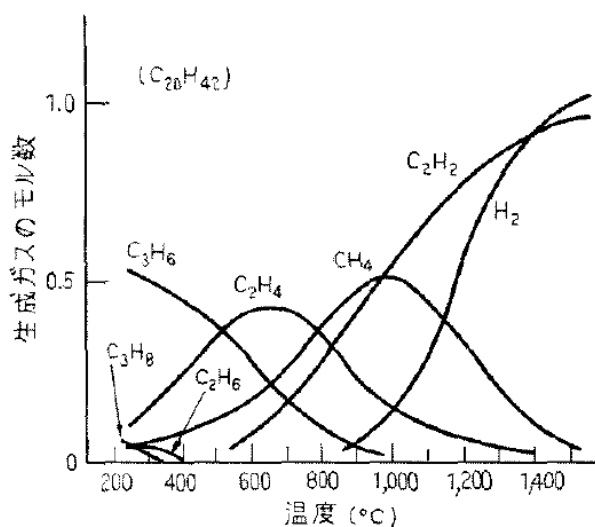


図 1. 2 二次分解を含む熱分解によって C₂₀H₄₂ から生成するガスの組成 [12]

これらの結果を元に白石らは以下のような結論を得ている。

- ① 炭化水素の熱分解は、一次反応と二次反応を含んでおり、一次反応では飽和炭化水素、二次反応では不飽和炭化水素の生成比率が多い。
- ② 温度が高くなると二次反応が多くなり、メタン、エチレン、プロピレンが増えさらに温度が高くなるとアセチレンが発生し、温度が高くなるほどその量は増加する。

これらの解析結果は、実験結果や実際の変圧器油中ガス分析結果とかなり一致した傾向を示している。今日の油中ガス分析による異常診断の理論的な解釈の一つとして取り上げられている。

(2) 実験によるガス生成特性の把握

実器のデータ蓄積、理論的検討と合わせて鉱油においては変圧器の内部異常を想定した実験と、その際発生するガスの特性が評価されている。月岡ら [7]は、油中に設置したステンレス板に電流を流し、油を局所的に加熱する装置を用いて加熱温度ごとのガス発生特性を詳細に調べている。飽和炭化水素と不飽和炭化水素の比率が加熱温度と密接な関係にあることを見出し、ガスの比率から過熱温度を推定する方法を提案した(図 1.3)。

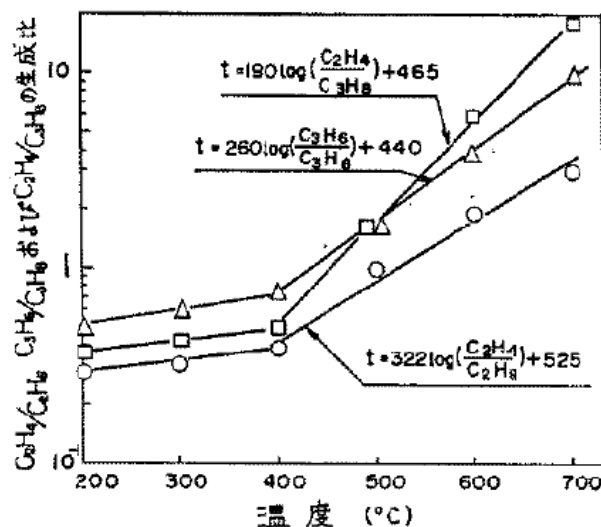


図 1. 3 C_2H_4/C_2H_6 , C_3H_6/C_3H_8 および C_2H_4/C_3H_8 の生成比の温度特性 [7]

桑原ら [8]は、シリコーン油、鉱油中において部分放電とアーク放電により発生するガスの特性を、平林ら [9]は、油中でのコロナによるガス発生、一橋 [13]らは、アーク及びコロナ放電時の分解ガスをそれぞれ調べている。それぞれ鉱油中での放電によって発生する主なガスは H_2 と C_2H_2 あるという結果を示している。部分放電の放電電荷量とガス発生特性についての平林らの結果を図 1.4 に示す。この結果から放電電荷量が低い領域では、水素が多く C_2H_2 の比率が多く

ないが、放電電荷量が多い領域では C_2H_2 が急激に増加する傾向が分かる。

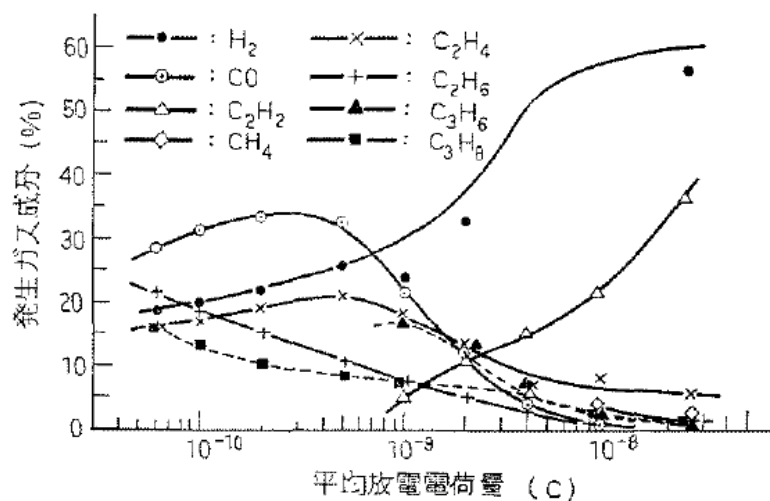


図 1. 4 部分放電の平均放電電荷量とガス組成 [9]

図 1. 5 に一橋ら [13]によるアーク放電時の分解ガスの例を示す。水素とアセチレンが主成分となっている特徴的なガスパターンとなっていることが分かる。

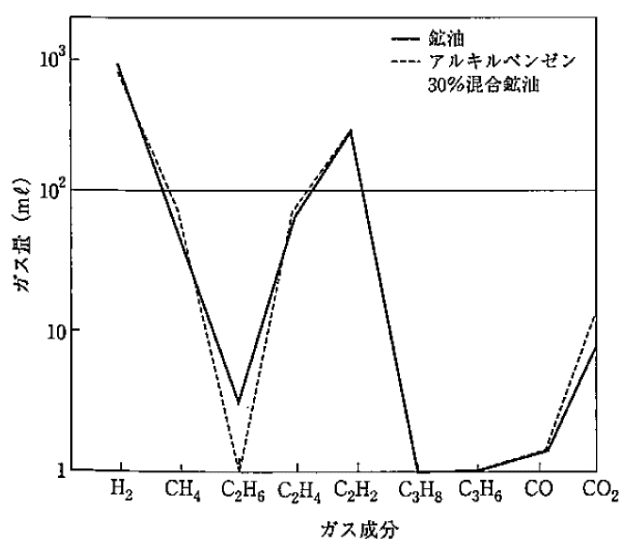


図 1. 5 鉱油中アーク放電による分解ガスの例 [13]

1. 2. 4 油中ガス分析の方法 [6]

油中ガス分析における採油から分析、結果の評価に至るまでの工程は、正確な診断結果を得るために非常に重要な工程である。またこれらの工程やテクニックは、絶縁油に関わらず共通している。方法としては変圧器に設置した簡易分析装置やセンサーを用いるオンライン法と採取した油を実験室に持ち込んで詳細

な分析を行うオフライン法がある。ここでは、オフライン法の油中ガス分析の一般的な工程について述べる。図 1. 6 に油中ガス分析の工程フローを示す。工程としては、まず変圧器から適切な方法で油を採取し、ラボに持ち帰る。続いて油中のガス成分を各種方法によって抽出し、抽出したガスをガスクロマトグラフで分析する。最後に分析した各ガス成分の量や比率、増加量を用いて変圧器の状態を診断する。油中ガス分析では、採油を含めた試料の取り扱いや分析手順や装置を含めた分析精度管理、データの解釈などすべての工程において重要なポイントがあり、これらを適切に管理しなければ診断を誤ることとなり、重大な事故を見落とす可能性がある。以下に油中ガス分析の各工程の概要をまとめる。

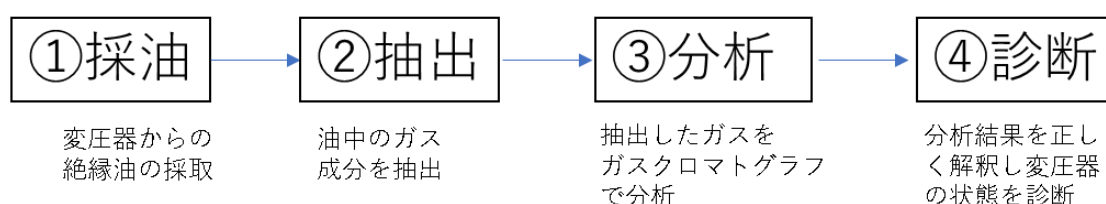


図 1. 6 油中ガス分析の工程フロー

(1) 絶縁油の採取

・ 採油箇所

変圧器内で発生したガス成分は、油の強制循環または自然循環によって均一に混ざっていると考えられる。したがって通常変圧器の下部に取り付けてあるバルブから採取することで内部の油を代表した油をサンプリングできる。しかし、事故発生直後などガス成分の拡散が不十分であると考えられるような場合は、採油箇所と採油場所をよく検討する必要がある。

・ 採油容器

採油容器は、採取した油が変圧器内と同じ状態に保存されることが理想である。そのため、ガスが透過や吸着が起こりにくい材質のものを選択する。一般的には、金属缶やガラス容器、ガラスのシリンジなどが用いられる。ポリエチレンなどの樹脂製の容器は、一般的にガス透過性が高いため、適さない。

・ 採油方法

図 1. 7 に示すように変圧器の廃油弁にチューブを接続して採油する方法が用いられる。

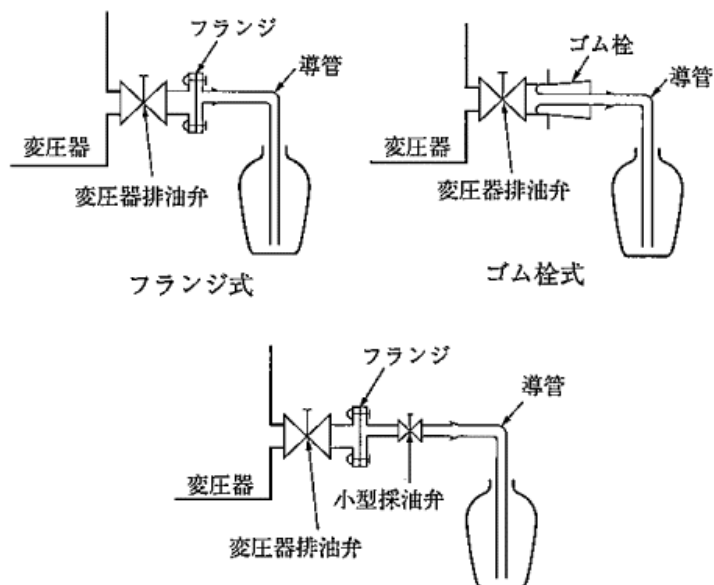


図 1. 7 採油方法の例(オーバーフロー方式) [6]

(2) 油中ガス抽出方法

油中ガス分析では、油中溶解ガスを各種方法で抽出し、そのガスをガスクロマトグラフで分析する方法が用いられる。主な抽出方法は以下の通りである。各分析機関では、これらの方法をベースに独自に改良を行い、効率化と精度向上を実現している。

① 置換抽出方法(図 1. 8)

例 ストリッピング法、バブリング法

ガスクロマトグラフのキャリアガスに使用するガスを試料油に吹き込み、溶解しているガス成分を抽出する方法。

② 真空抽出方法(図 1. 9)

例. ピストン、トリチェリ、テプラポンプ、ベローズ方式など

抽出装置内に真空の気相部を作り溶解ガスを競うに抽出する方法。

③ 平衡抽出方法(図 1. 10)

例. ヘッドスペース法

試料油をバイアルビンに封入し、気液平衡を利用してバイアル内の気相部にガスを抽出する方法である。

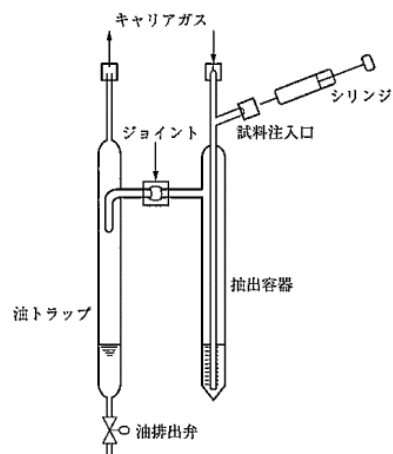


図 1. 8 置換方式の例(ストリップング方式) [6]

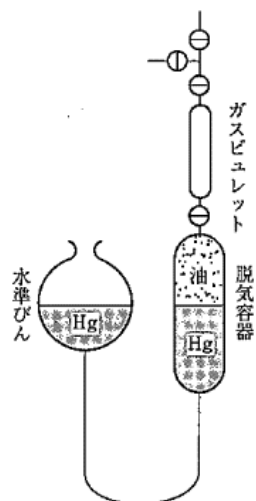


図 1. 9 真空方式の例(トリチェリ方式) [6]

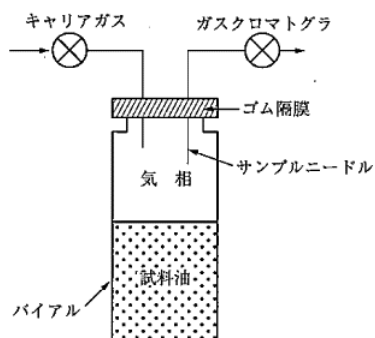


図 1. 10 平衡方式の例(ヘッドスペース法) [6]

(3) カスクロマトグラフによるガス分析

① ガスクロマトグラフの原理

クロマトグラフとは、クロマトグラフィーによって混合物の分離を行う装置をいう。クロマトグラフィーとは、粉粒体やろ紙のような表面積が非常に大きい物体やそれに液相を保持させた固定相に、分離すべき成分の混合体を含む流体(移動相)を接しながら流していくとき、各成分が固定相と移動相との親和力(アフィニティ)の差によって分離されていく現象をいう。成分と固定相・移動相とのアフィニティは吸脱着力、溶解度による二相分配、イオン交換強度などの差が利用される [14]。

ガスクロマトグラフは、ガスを分析対象としたカラムクロマトグラフ法を適用した機器分析装置で、ガス成分や揮発性の高い液体成分を分析するのに用いられる。ガスクロマトグラフは、クロマトグラフィーの原理を利用してガス成分を分離するカラムと、カラムによって分離されたガス成分を検出する検出器、検出器の出力を記録しデータ処理を行うデータ記録・処理部で構成される。一般的な装置の構成の概略を図 1.11 に示す。ガスクロマトグラフ装置には、キャリアガスが一定流量で流されている。通常キャリアガスには N_2 、 He 、 Ar などの不活性ガスが用いられる。装置内に入ったキャリアガスは、充てん剤が詰まったカラムと呼ばれる管を通過して検出器を通り、外へと排出される。カラムは温度制御されたオーブン内に設置されており、分析条件によって正確に制御されている。試料導入部から試料ガスが導入されると試料に含まれるガス成分は、キャリアガスとともにカラムへ導入される。カラムに導入されたガス成分は、カラム内の充てん剤と相互作用しながらカラム出口に向かって流れていく。カラムの出口には、試料に含まれるガス成分を検出できる検出器が接続されており、キャリアガス以外の成分が到達した場合にその濃度に応じた電気信号に変換し、出力する。充てん剤と試料に含まれるガス成分との相互作用は、成分の種類によって異なるため、カラム出口に到達する時間が成分ごとに異なってくる。検出器では、出口に到達した成分に応じた電気信号を出力しているので、検出器の出力をモニタリングしておけば、分離された成分の出力がピークとして記録される。試料導入から各成分が検出されるまでの時間(保持時間)は、同一条件下において一定であるため、保持時間から各ピークがどの成分のものであるか識別できる。さらにピークの大きさは成分の量に対応するため、成分の定量が可能となる。油中ガス分析では、ガスクロマトグラフによる測定の前段で、油中ガスの抽出を行い、抽出したガスをガスクロマトグラフで定量している。ガスクロマトグラフでは、油中の各成分を分離しながら測定できるため、1つの試料から通常 N_2 、 O_2 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 CO 、 CO_2 までの9成分(C_2 ガスまでの測定の場合)が測定される。

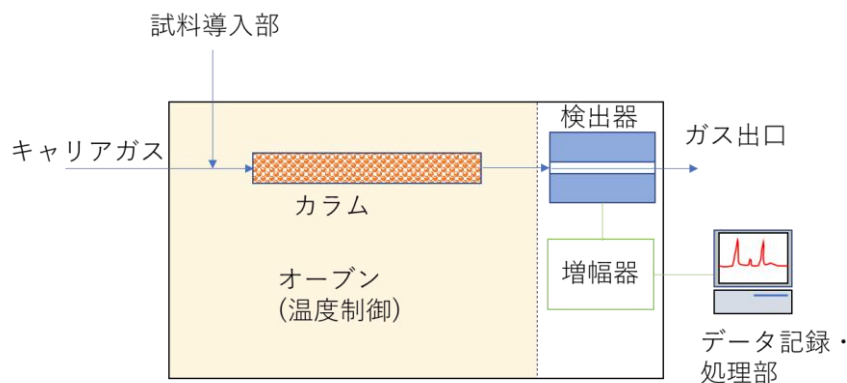


図 1. 11 ガスクロマトグラフの装置基本構造図

② 油中ガス分析に用いられるカラム

ガスクロマトグラフのカラムは、分析する対象に適した充てん剤、カラム内径や長さなどを選択する必要がある。使用するシステムにより分離特性は異なるため、対象分析成分が完全に分離できる条件を設定する。油中ガス分析で測定する無機ガスや炭化水素ガスの分析では、ステンレスパイプに充てん剤を詰めたパッキドカラムがよく利用される。

③ 油中ガス分析で用いられる検出器

ガスクロマトグラフにはこれまで 30 種類以上の検出器が発表されている。油中ガス分析では、 H_2 、 N_2 、 O_2 などの無機ガスと CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 などの炭化水素ガス及び CO 、 CO_2 が分析される。通常、無機ガスと CO 、 CO_2 に対しては、熱伝導度型検出器(TCD)を用い、炭化水素ガスについては水素イオン化検出器(FID)を用いる。

TCD は、気体の熱伝導度の違いを用いる検出器で図 1. 12 に示すように、R1 側にはリファレンスとして常に一定流量のキャリアガスが流されており、R2 側はカラムを通過したガスが流れている。カラムにより分離された試料中のガス成分が検出器に到達すると R1、R2 を流れるガスに熱伝導度の差が生じるため、ホストブリッジ回路で検出する。TCD は、キャリアガスとの熱伝導度の差を利用した検出器であるため、キャリアガス以外のガスに全てに対して感度を持っている。また原理上、キャリアガスとの熱伝導度の差が大きい方と感度がよくなる。したがって分析対象となるガスの種類を考慮してキャリアガスを選択する必要がある。

FID は水素炎の中に導入された試料ガス中の成分が燃焼によって生成するイオンを検出する(図 1.13)。FID は、ほぼ全ての有機物を検出でき、炭化水素ガスに対して非常に高感度な検出器で、TCD を用いた場合の 10~1000 倍の感度が得られる。またダイナミックレンジが大きいという特徴もある。 CO 、 CO_2 は FID

で検出できないが、メタナイザを用いて CH_4 に変換後、FID で検出すること高感度に分析することが可能である。

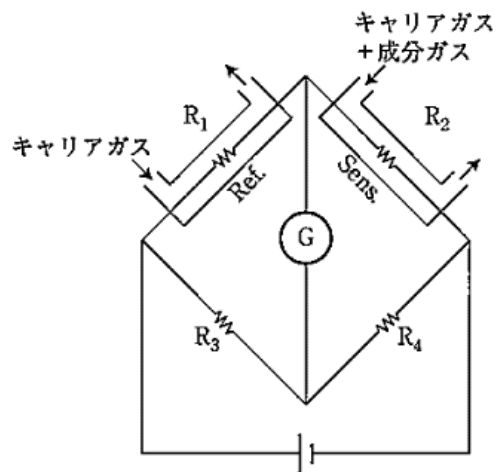


図 1. 12 電気伝導度型検出器 (TCD) [5]

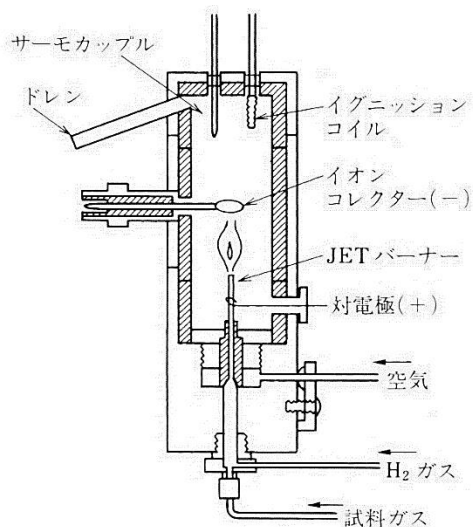


図 1. 13 水素炎イオン化検出器 (FID) [14]

1.2.5 油中ガス分析による異常診断

ガスクロマトグラフで分析された油中ガス分析のデータは、各種基準値や診断手法、診断図などを用いて変圧器の正常・異常の判断、異常レベルの判断や異常の種類などが判定される。鉱油を使用した変圧器に対しては、これまで様々な実験データの蓄積や理論的な解析、実器変圧器の油中ガス分析のデータと実際の異常状態の検証などが広範囲で行われ、異常診断手法として発展してきた。ここでは、国内で主に使用される電協研法と海外で使用されている IEC 法、IEEE 法における油中ガス分析による異常診断手法の例を挙げる。

(1) 電協研法 [6]

1970 年以前から油中ガス分析による変圧器の異常診断手法の有用性が認識されるようになり、保守管理の現場においては活用されてきた。日本国内においては、高度経済成長期に大量導入された変圧器の高経年化が進みつつある社会的な背景から、変圧器の内部異常診断へ必要性が高まっていた。日本国内では、電気協同研究会における調査専門員会で 1975 年に新しい手法として取り上げられたのをはじめとして [3]、電力会社、電機メーカー、大学、絶縁油メーカーや分析会社などが中心となり、電気協同研究会の調査専門員会で調査・研究が行われてきた。文献調査や研究動向の調査に加えて 2323 台の実器変圧器油中ガス分析データを調査するなど非常に大規模な調査研究の成果をまとめている。技術の進歩や社会的要望や状況の変化に対応する形で進化し、現在では、異常の有無のみでなく、異常レベルの診断、異常の様相判断まで可能となっている。現在、日本国内における油入変圧器内部診断手法の最も標準的な方法として、保守管理の現場で利用されている [4] [5] [6]。

図 1.14 に電協研法における油中ガス分析による内部異常診断法のフローを示す。本法ではまず測定した油中ガス分析の結果からガスレベルを判定して変圧器の異常の有無と以上のレベルを決定する。ガスレベルの判断が要注意 I 以上と判定された場合、各種様相判断を行い、異常の状態を詳細に判定していく。油

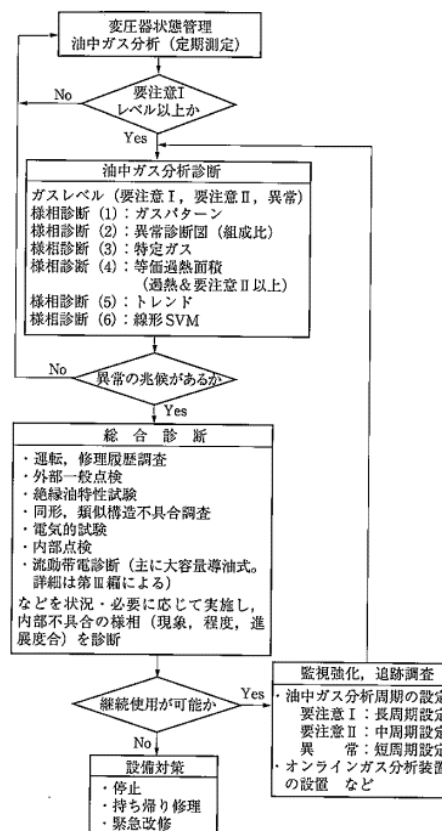


図 1. 14 電協研法の油中ガス分析による異常診断フロー [6]

中ガス分析診断により内部不具合の兆候がある場合、さらに確度の高い診断を行うために総合診断に移行する。総合診断では、運転歴・修理歴の調査、外部一般点検、絶縁油特性試験、同型・類似型器の不具合調査、電氣的試験、内部点検、流動帯電診断などを必要に応じて行い、総合的な判断をする。総合診断の結果、継続使用が可能と診断された変圧器は、通常の定期測定より測定周期を短くし、監視を強化する。以下に具体的な診断方法について述べる。

① 異常の有無と異常レベルの判定

油中ガス分析結果のガス濃度から表 1. 2 [6]に示す判定基準をもとに異常の有無と異常レベルを診断する。

表 1. 2 電協研法の油中ガス分析による異常診断基準 [6]

(単位 ppm)

要注意レベルⅠ	TCG	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	CO
	500	400	100	150	10	0.5	300
要注意レベルⅡ	① C ₂ H ₂ ≧ 0.5ppm						
	② C ₂ H ₄ ≧ 10ppm かつ TCG ≧ 500ppm						
異常レベル	① C ₂ H ₂ ≧ 5ppm						
	② C ₂ H ₄ ≧ 100ppm かつ TCG ≧ 700ppm						
	③ C ₂ H ₄ ≧ 100ppm かつ TCG 増加量 ≧ 70ppm/月						

② 様相診断

油中ガス分析の診断結果から、放電または過熱の不具合部位、その進行具合、および緊急対応の要否を判断する方法として、ガスパターンによる診断方法、異常診断図による方法、特定ガスによる診断方法、等価過熱面積を用いた方法、トレンド分析による方法、多変量解析による診断方法が提案されている。

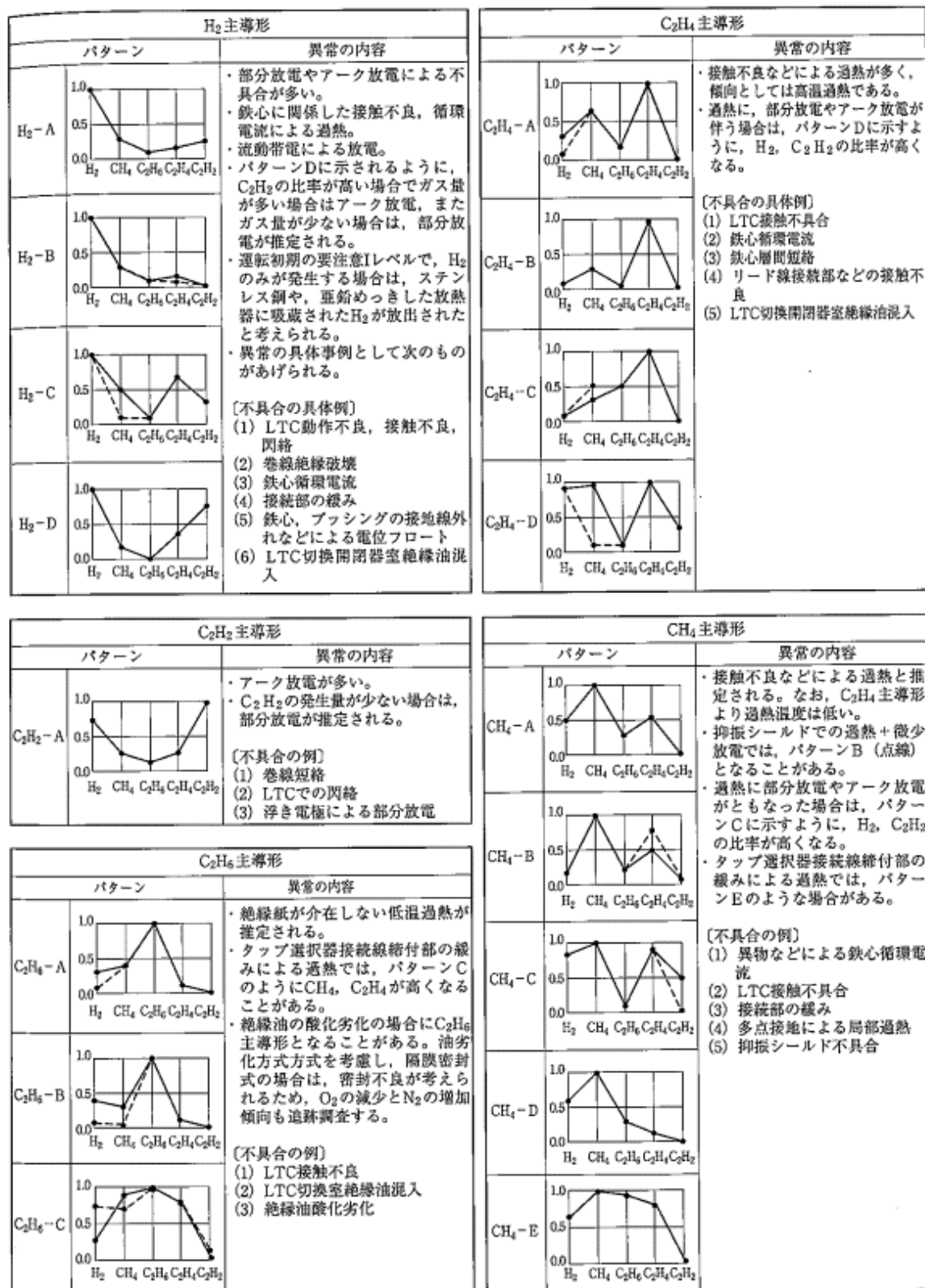
<ガスパターンによる診断方法>

ガスパターンによる診断方法は、横軸に H₂、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂ ガス成分を順に並べ縦軸は各ガス成分の中で最大のものを 1 としたときの比をプロッ

トしてパターン図を描き、その形状で様相を判断する方法である。図 1.15 にガスパターン診断方法を示す。

<異常診断図による診断法>

異常診断図による診断方法は、各ガス成分の組成比(C_2H_4/C_2H_6 、 C_2H_2/C_2H_4 、 C_2H_2/C_2H_6)を組み合わせた異常診断図を用いて異常の様相を判定する診断方法である。横軸に主に過熱の進行具合と関係があるガスの組成比を、縦軸に主に放電の進行具合と関係があるガス組成比を取り、油中ガス分析結果がどの領域にプロットされたかで異常の様相を判断する方法である。異常診断図 A および B の 2 種類が提案されている(図 1.16)。



注：図中の実線（—）は、主なパターンを示し、不具合の内容によっては、点線（---）の場合もある。

図 1. 15 電協研法のガスパターンによる診断法 [6]

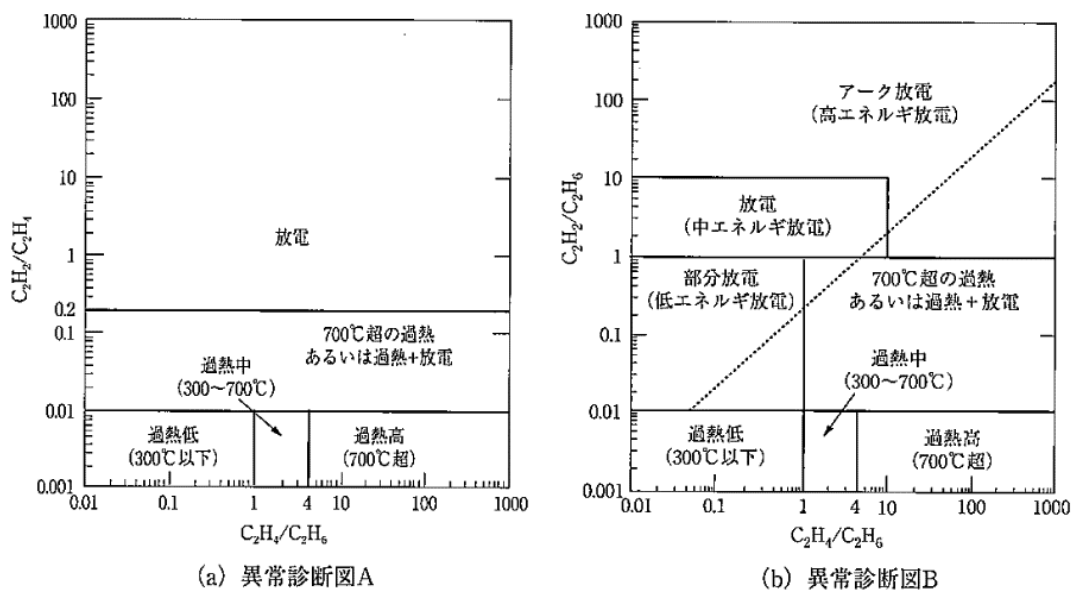


図 1. 16 電協研法の異常診断図 [6]

<特定ガスによる診断>

特定のガスの発生や特定のガスの組成比などは、変圧器内部の異常現象と関連性があることが各種研究や調査結果からわかっており以下のような診断手法が提案されている。以下にその例を述べる。

- CO、CO₂；固形絶縁物が関与した異常の診断
- C₂H₂：アーク放電、部分放電の診断、過熱/放電の判断
- C₂H₂、C₂H₄；LTC 油混入診断
- C₂H₆/C₂H₄ 比；過熱温度推定

<等価過熱面積による診断>

変圧器内部の過熱部位が巻線部位であった場合、絶縁破壊事故となりうるため緊急な対応が必要となる。このため過熱異常部位の特定は、異常診断において非常に重要である。小林らは、過熱部位の判定のために“等価過熱面積”を用いる方法 [15]を提案した。過去の鉄心系、巻線系の過熱様相によるガス発生事例を分析した結果、裸金属部は絶縁油と直に接しており放熱効果が高いため、過熱温度は高いが過熱面積は小さい。一方巻線系では、絶縁紙がまかれており徐々に過熱が進行するため、裸金属部に比べて過熱温度は低く過熱面積は大きくなる傾向があることに着目し、過熱温度と過熱面積、ガス発生の特徴を実験により検討した。油中ガス分析の結果から C₂H₄/C₂H₆ 比により、過熱温度を求められ、可燃性ガスの増加率から等価的な過熱面積(等価過熱面積)が算出できる [7]。これま

で判定が難しかったモデルケースに対して実験を行い、この実験結果と等価過熱面積計算結果に基づいた等価過熱診断図(図 1. 17)を用いた診断が提案された。電協研法では、要注意レベルⅡ異常(但し、過熱温度 400℃異常)の過熱において適用される。

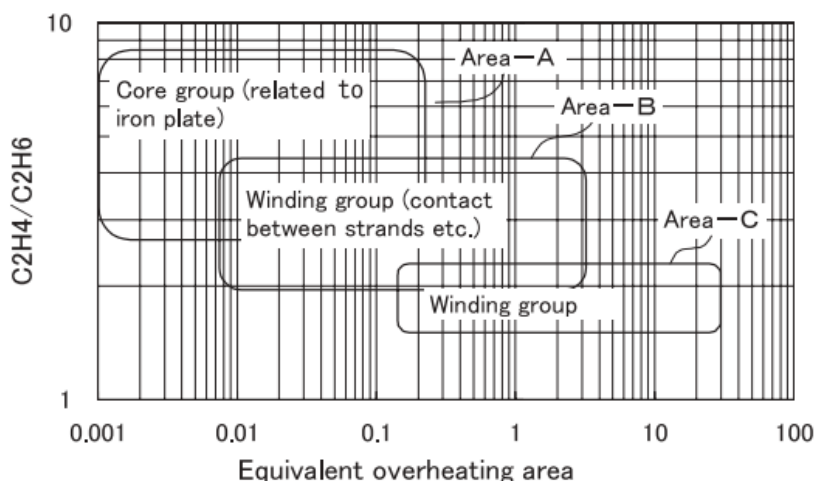


図 1. 17 等価過熱面積診断図 [15]

<トレンド分析による様相診断>

油中ガス分析の分析結果を時系列でみていくことで診断する。各ガスの濃度やガス増加量、ガスパターンの変化、各種診断図のプロットの動きなどの時系列変化を見て総合的に判断する。内部の不具合現象の種類や部位によってガスパターンやガス増加率、ガス増加傾向など特徴的なふるまいをする場合があり、こういった特徴をもとに判断する。

<多変量解析による不具合診断>

電気共同研究の平常運転変圧器 1033 台のデータと実際に不具合があり、不具合を示す油中ガス分析を示すガス分析データがある変圧器 102 台のデータを用いて多変量解析を行い、線形サポートベクターマシンを用いた診断方法が提案されている。

(2) IEC 法 [11]

IEC では、IEC 60599:2015 [11]で稼働中の鉱油入電気機器の油中ガス分析による診断方法が規定されている。図 1. 18 に IEC60599 で示されている油中ガス分析による診断フローを示す。

診断フローでは、まず DGA の結果を前回測定データおよび基準値と比較する。ここで 1 つでも基準値以上となったガス成分があった場合やガス増加している場合は、不具合の判定を行う。その後判定の状態にしたがって監視を強化するか適切な処置を行うかを判断するという流れとなっている。

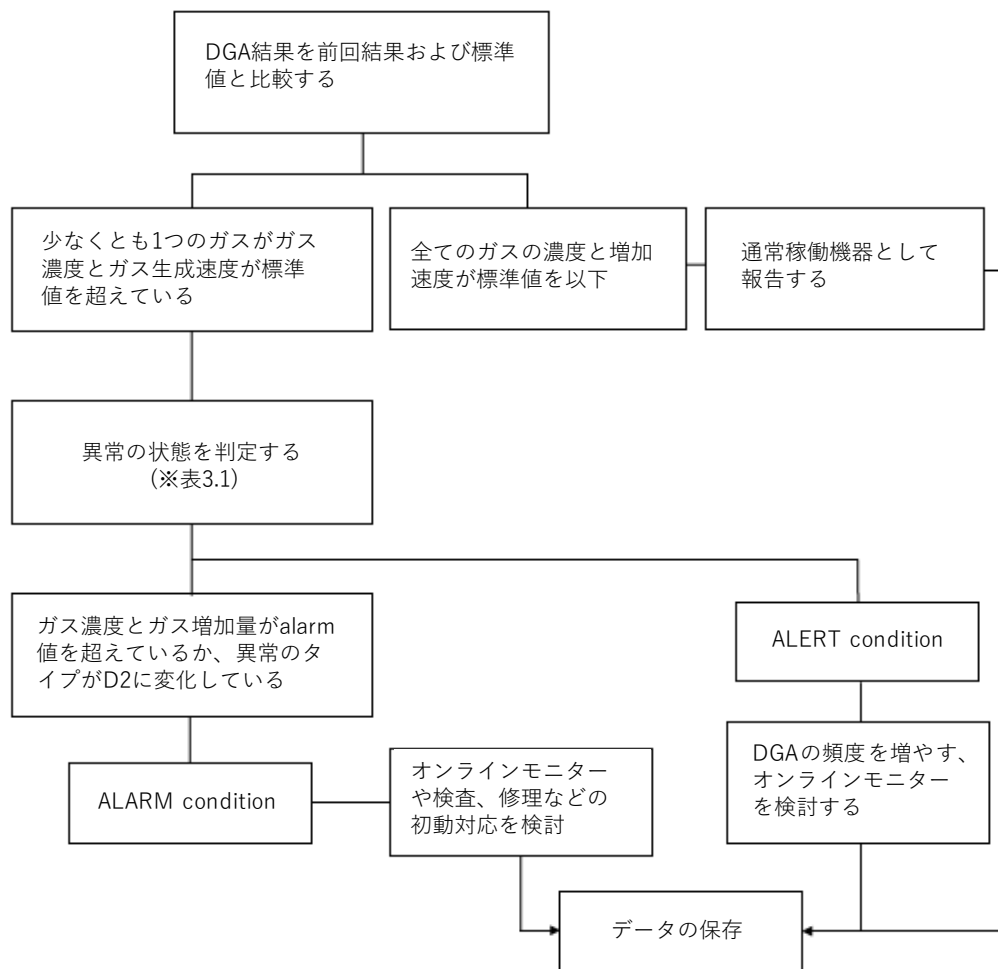


図 1. 18 IEC60599 における油中ガス分析診断フロー [11]

IEC 法での DGA の結果から異常が疑われるガスレベルに達した場合、まず表 1. 3 で示す Basic Gas Ratio によって基本的な不具合の種類の判定を行う。IEC 法では、Basic Gas Ratio の他にもガスの比率による不具合様相の診断法が規定されている。例えば CO_2/CO 比では、絶縁紙などの固形絶縁物が関与した不具合の可能性を、 O_2/N_2 比では、大気中の空気との接触を示唆する指標でコンサベーターやブリーザーの故障の可能性診断に、 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 比は、ロードタップチェンジャー油の混入の可能性を示す指標として利用でき、より詳細な診断に用いられる。ガスの組成比を用いた診断図による診断も記載されており、 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 、 CH_4/H_2 、 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ を XY 軸に取り、ガス分析結果のプロットがどの領域にあるかで判断する図 1. 19 とこれらを 3 次元的に表現した図 1. 20 と Duval Triangle 法として知られる図 1. 21 が採用されている。

表 1. 3 IEC60599 における Basic Gas Ratio による不具合の判定法 [11]

Case	Characteristic fault	$\frac{C_2H_2}{C_2H_4}$	$\frac{CH_4}{H_2}$	$\frac{C_2H_4}{C_2H_6}$
PD	Partial discharges (see notes 3 and 4)	NS ^a	<0,1	<0,2
D1	Discharges of low energy	>1	0,1 – 0,5	>1
D2	Discharges of high energy	0,6 – 2,5	0,1 – 1	>2
T1	Thermal fault $t < 300$ °C	NS ^a	>1 but NS ^a	<1
T2	Thermal fault 300 °C < $t < 700$ °C	<0,1	>1	1 – 4
T3	Thermal fault $t > 700$ °C	<0,2 ^b	>1	>4

NOTE 1 In some countries, the ratio C_2H_2/C_2H_6 is used, rather than the ratio CH_4/H_2 . Also in some countries, slightly different ratio limits are used.

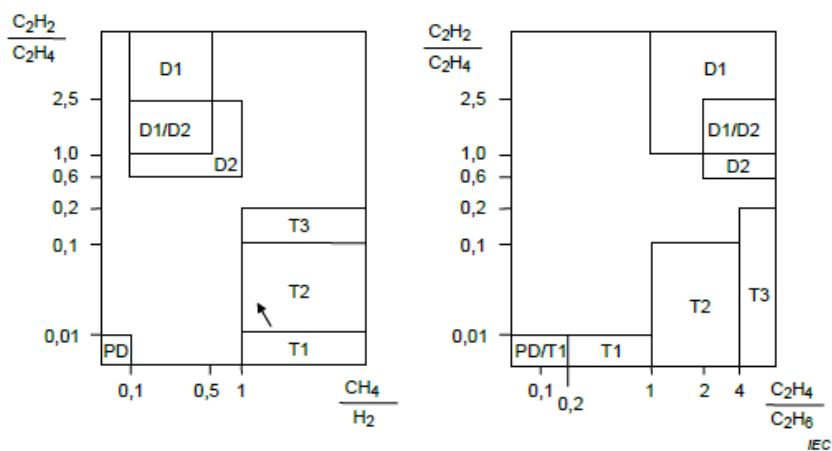
NOTE 2 Conditions for calculating gas ratios are indicated in 6.1 c).

NOTE 3 $CH_4/H_2 < 0,2$ for partial discharges in instrument transformers. $CH_4/H_2 < 0,07$ for partial discharges in bushings.

NOTE 4 Gas decomposition patterns similar to partial discharges have been reported as a result of stray gassing of oil (see 4.3).

^a NS = Non-significant whatever the value.

^b An increasing value of the amount of C_2H_2 may indicate that the hot spot temperature is higher than 1 000 °C.



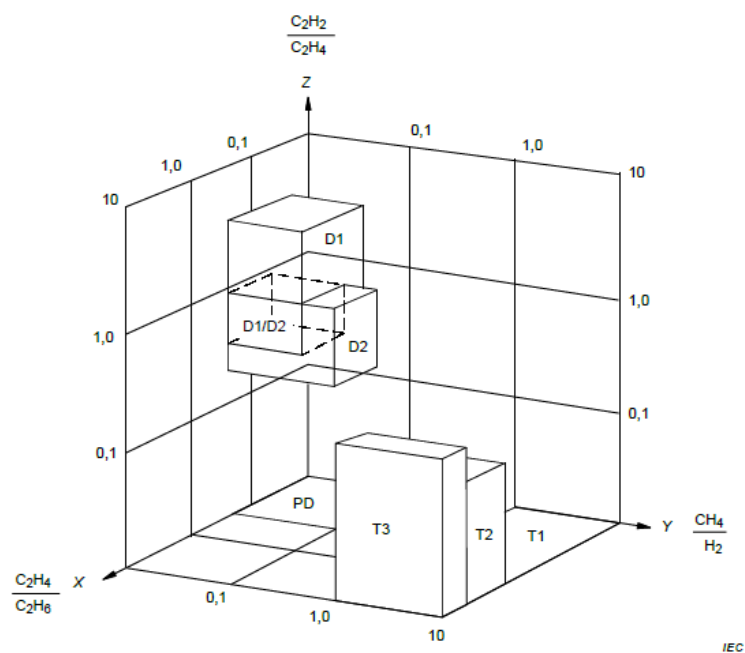
Key

- PD partial discharges
- D1 discharges of low energy
- D2 discharges of high energy
- T1 thermal fault, $t < 300$ °C
- T2 thermal fault, 300 °C < $t < 700$ °C
- T3 thermal fault, $t > 700$ °C

NOTE 1 The arrow indicates increasing temperature.

NOTE 2 The axes are limited to values of 10 for clarification of presentation, but actually extend to unlimited values. The coordinates of each zone are the same as in Table 1 and Figure B.2.

図 1. 19 IEC60599 の診断図 (Graphical representation 1)



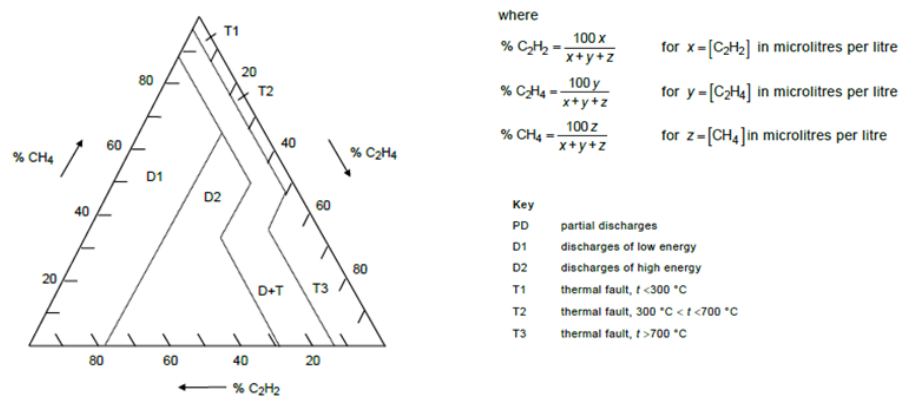
Key

- PD partial discharges
D1 discharges of low energy
D2 discharges of high energy
T1 thermal fault, $t < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$
T2 thermal fault, $300\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$
T3 thermal fault, $t > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

NOTE 1 Each of the cases defined in Table 1 is represented by a volume or "box" on the 3-D graphic.

NOTE 2 The coordinates of each box are the same as in Figure B.1 and Table 1. It is more convenient to use this representation with the help of a computer software package.

図 1. 20 IEC60599 の診断図 (Graphical representation 2)

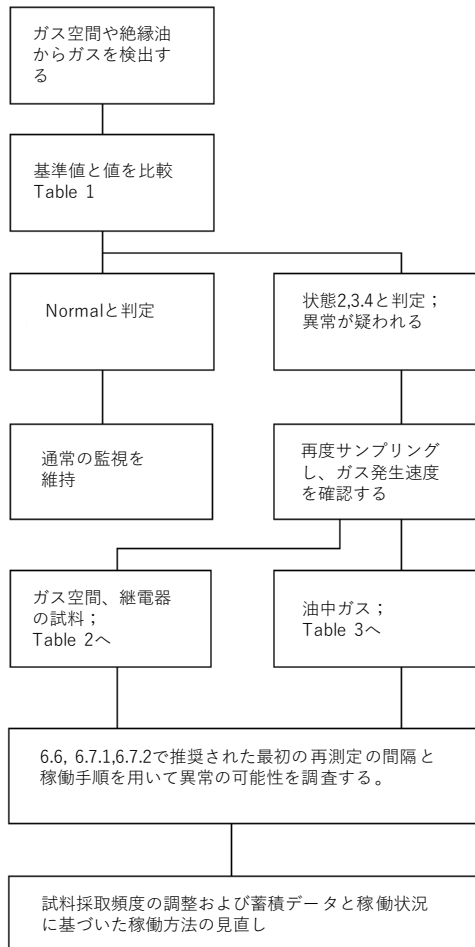


Limits of zones				
PD	98 % CH ₄			
D1	23 % C ₂ H ₄	13 % C ₂ H ₂		
D2	23 % C ₂ H ₄	13 % C ₂ H ₂	40 % C ₂ H ₄	29 % C ₂ H ₂
T1	4 % C ₂ H ₂	20 % C ₂ H ₄		
T2	4 % C ₂ H ₂	20 % C ₂ H ₄	50 % C ₂ H ₄	
T3	15 % C ₂ H ₂	50 % C ₂ H ₄		

図 1. 21 Duval Triangle 法

(3) IEEE 法 [10]

IEEE C57.104-2008 に DGA による電気機器の診断方法が記載されている。図 1. 22 に IEEE 法の診断フローを示す。IEEE 法においても他の方法と同様にまず基準値と比較して異常の可能性を判断し、異常が疑われる場合は、状態を様々な方法で判定し、次の対処法を検討する。



NOTE—Assume equal dissolved components in both example

Status	Dissolved key gas concentration limits (μL/L (ppm)) ^a							TDCG ^b
	Hydrogen (H ₂)	Methane (CH ₄)	Acetylene (C ₂ H ₂)	Ethylene (C ₂ H ₄)	Ethane (C ₂ H ₆)	Carbon monoxide (CO)	Carbon dioxide (CO ₂)	
Condition 1	100	120	1	50	65	350	2 500	720
Condition 2	101–700	121–400	2–9	51–100	66–100	351–570	2 500–4 000	721–1920
Condition 3	701–1800	401–1000	10–35	101–200	101–150	571–1400	4 001–10 000	1921–4650
Condition 4	>1800	>1000	>35	>200	>150	>1400	>10 000	>4650

NOTE 1—Table 1 assumes that no previous tests on the transformer for dissolved gas analysis have been made or that no recent history exists. If a previous analysis exists, it should be reviewed to determine if the situation is stable or unstable. Refer to 6.5.2 for appropriate action(s) to be taken.

NOTE 2—An ASTM round-robin indicated variability in gas analysis between labs. This should be considered when having gas analysis made by different labs.

^a The numbers shown in Table 1 are in parts of gas per million parts of oil [μL/L (ppm)] volumetrically and are based on a large power transformer with several thousand gallons of oil. With a smaller oil volume, the same volume of gas will give a higher gas concentration. Small distribution transformers and voltage regulators may contain combustible gases because of the operation of internal expulsion fuses or load break switches. The status codes in Table 1 are also not applicable to other apparatus in which load break switches operate under oil.

^b The TDCG value does not include CO₂, which is not a combustible gas.

Table 2—Actions based on TCG

	TCG levels (%)	TCG rate (%/day)	Sampling intervals and operating procedures for gas generation rates	
			Sampling interval	Operating procedures
Condition 4	≥5	>0.03 0.01 to 0.03 <0.01	Daily	Consider removal from service.
			Daily	Advise manufacturer.
			Weekly	Exercise extreme caution. Analyze for individual gases. Plan outage. Advise manufacturer.
Condition 3	≥2 to <5	>0.03 0.01 to 0.03 <0.01	Weekly	Exercise extreme caution.
			Weekly	Analyze for individual gases.
			Monthly	Plan outage. Advise manufacturer.
Condition 2	≥0.5 to <2	>0.03 0.01 to 0.03 <0.01	Monthly	Exercise caution.
			Monthly	Analyze for individual gases.
			Quarterly	Determine load dependence.
Condition 1	<0.5	>0.03 0.01 to 0.03 <0.01	Monthly	Exercise caution.
			Quarterly	Analyze for individual gases. Determine load dependence.
			Annual	Continue normal operation.

Example: A transformer has a TCG level of 0.4% and is generating gas at a constant rate of 0.035% TCG per day. Table 2 indicates Condition 1. It should be sampled monthly, and the operator should exercise caution, analyze for individual gases, and determine load dependence.

Table 3—Actions based on TDCG

	TDCG levels (μL/L)	TDCG rate (μL/L/day)	Sampling intervals and operating procedures for gas generation rates	
			Sampling interval	Operating procedures
Condition 4	>4630	>30 10 to 30 <10	Daily	Consider removal from service.
			Daily	Advise manufacturer.
			Weekly	Exercise extreme caution. Analyze for individual gases. Plan outage. Advise manufacturer.
Condition 3	1921 to 4630	>30 10 to 30 <10	Weekly	Exercise extreme caution.
			Weekly	Analyze for individual gases.
			Monthly	Plan outage. Advise manufacturer.
Condition 2	721 to 1920	>30 10 to 30 <10	Monthly	Exercise caution.
			Monthly	Analyze for individual gases.
			Quarterly	Determine load dependence.
Condition 1	≤720	>30 10 to 30 <10	Monthly	Exercise caution.
			Quarterly	Analyze for individual gases. Determine load dependence.
			Annual	Continue normal operation.

Example: If a transformer has a TDCG level of 1300 μL/L (ppm) and generates gas at a constant rate below 10 μL/L (ppm) per day, it should be sampled quarterly, and the operator should exercise caution, analyze for individual gases, and determine load dependence. If the rate increases to 30 μL/L (ppm) per day, the operator should now sample monthly.

図 1. 22 IEEE C57.104 での油中ガス分析による診断フロー

IEEE 法においては、異常の様相を判断する方法として Key Gas 法、Doenenburg 法、Rogers 法の 3 つの方法が用意されている。Key Gas 法は、変圧器の不具合状況を表す重要なガス成分を“Key Gases”と呼びその相対的な割合で異常の状況を判定する方法で電協研法のガスパターンによる方法と類似した方法である。

Doenenburg 法と Rogers 法は、ガスの組成比を用いた不具合状況の識別法である。Doenenburg 法では、表 1. 4 に示すように R1~R4 までの 4 つのガス組成比を

用い判定する。一方、Rogers 法では、R1、R2、R5 の 3 種類のガス組成比を判定に用いる(表 1.5)。

表 1. 4 Dounenburg 法のガス組成比と診断

Suggested fault diagnosis	Ratio 1 (R1) CH ₄ /H ₂		Ratio 2 (R2) C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄		Ratio 3 (R3) C ₂ H ₂ /CH ₄		Ratio 4 (R4) C ₂ H ₆ /C ₂ H ₂	
	Oil	Gas space	Oil	Gas space	Oil	Gas space	Oil	Gas space
1. Thermal decomposition	>1.0	>0.1	<0.75	<1.0	<0.3	<0.1	>0.4	>0.2
2. Partial discharge (low-intensity PD)	<0.1	<0.01	Not significant		<0.3	<0.1	>0.4	>0.2
3. Arcing (high-intensity PD)	>0.1 to <1.0	>0.01 to <0.1	>0.75	>1.0	>0.3	>0.1	<0.4	<0.2

表 1. 5 Rogers 法のガス組成比と診断

Case	R2 C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄	R1 CH ₄ /H ₂	R5 C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	Suggested fault diagnosis
0	<0.1	>0.1 to <1.0	<1.0	Unit normal
1	<0.1	<0.1	<1.0	Low-energy density arcing—PD ^a
2	0.1 to 3.0	0.1 to 1.0	>3.0	Arcing—High-energy discharge
3	<0.1	>0.1 to <1.0	1.0 to 3.0	Low temperature thermal
4	<0.1	>1.0	1.0 to 3.0	Thermal <700 °C
5	<0.1	>1.0	>3.0	Thermal >700 °C

^a There will be a tendency for the ratios R2 and R5 to increase to a ratio above 3 as the discharge develops in intensity.

1.3 エステル系絶縁油とその診断技術の現状

1.3.1 エステル系絶縁油

今日では変圧器用の絶縁油として一部特殊な用途を除いては、鉱油が用いられている。鉱油は、優れた絶縁性能を有しており、流動性も高いため変圧器の冷却に関しても優れた材料である。また非常に安価で容易に入手できる。こうした背景から、現在では、電力用変圧器のほとんどが鉱油系の絶縁油を使用している。

近年、鉱油系絶縁油に代わって地球環境に配慮した絶縁油としてエステル系絶縁油が開発され、使用が広がりつつある。現在天然エステル油入り変圧器だけでも全世界で運転されている推定台数は 250 万台以上とされる [16]。日本国内での変圧器の稼働台数は、資料 [17]によると 260 万台程度であるため、少なくとも日本国内で稼働している全変圧器と同等程度の台数の天然エステルを使った変圧器が全世界で稼働していることになる。他の種類のエステル油をこれに加えた場合、その稼働台数はもっと多くなる。さらに天然エステルを使った変圧器は、年々増加しており、2018 年は、30 万台が新たに稼働を開始した [16]。この流れは、今後ますます加速すると予測される。

エステル系絶縁油(エステル油)は、分子構造にエステル基を持つ物質を基油と

した絶縁油で鉱油と比べて生分解性が非常に高いという特徴を持っている。このため、環境中に漏れた場合でも環境に与える負荷を小さく抑えることができる。現在世界中で再生可能エネルギーの活用が増えてきているが、太陽光や風力などの発電所は、山中や海洋などに作られる例が多く、こういった設備向けの変圧器油としてエステル油は優れているといえる。またエステル油の中で植物油などの天然エステルを基油としたものや植物油由来の脂肪酸を原料として物は、石油系材料の使用を抑えることができ、サステナブルな材料といえる。さらに天然エステルを原料にすれば、絶縁油が廃棄される際に焼却してもカーボンニュートラル効果でCO₂排出量の削減も期待できる。

一方で、エステル油自体の価格は、鉱油より高いと言われている。しかし、変圧器を製造に必要な他の部材のコストに比べて絶縁油が占める割合が小さいため、全体のコストに対する影響は小さい。エステル油は、鉱油に比べて防災性に優れるという特徴があり、防災設備や保険等も含めた稼働コストも含めて考えるとコスト面で有利な点もある。今後、エステル油の使用量が増えれば、絶縁油自体の価格も鉱油に近づくと考えられる。このように今後の普及や技術的な改善が進めば、コスト面においても鉱油と遜色なく利用できるものにする事が可能であると考えられる。

図 1. 23 エステル油の分類と一般化学構造にエステル油の分類と一般化学構造を示す。現在市場で販売されているエステル油は、合成エステル、天然エステル、植物由来脂肪酸エステルの3種類に分類される。合成エステルは、化学合成によって化学的に作られるもので原料は天然エステルに限らない。天然エステルは、植物油などの天然のエステル化合物を基油として用いたものでトリグリセリド構造を持つ。大豆油や菜種油、ひまわり油を用いたものが開発され販売されている。植物由来脂肪酸エステルは、植物油から得られる脂肪酸とアルコールをエステル交換させて作られる油でパームヤシから得られる脂肪酸を利用したものが市販されている。植物由来脂肪酸エステルは、脂肪酸とアルコールの組み合わせによって絶縁油としての性質を調整できるという特徴もある。

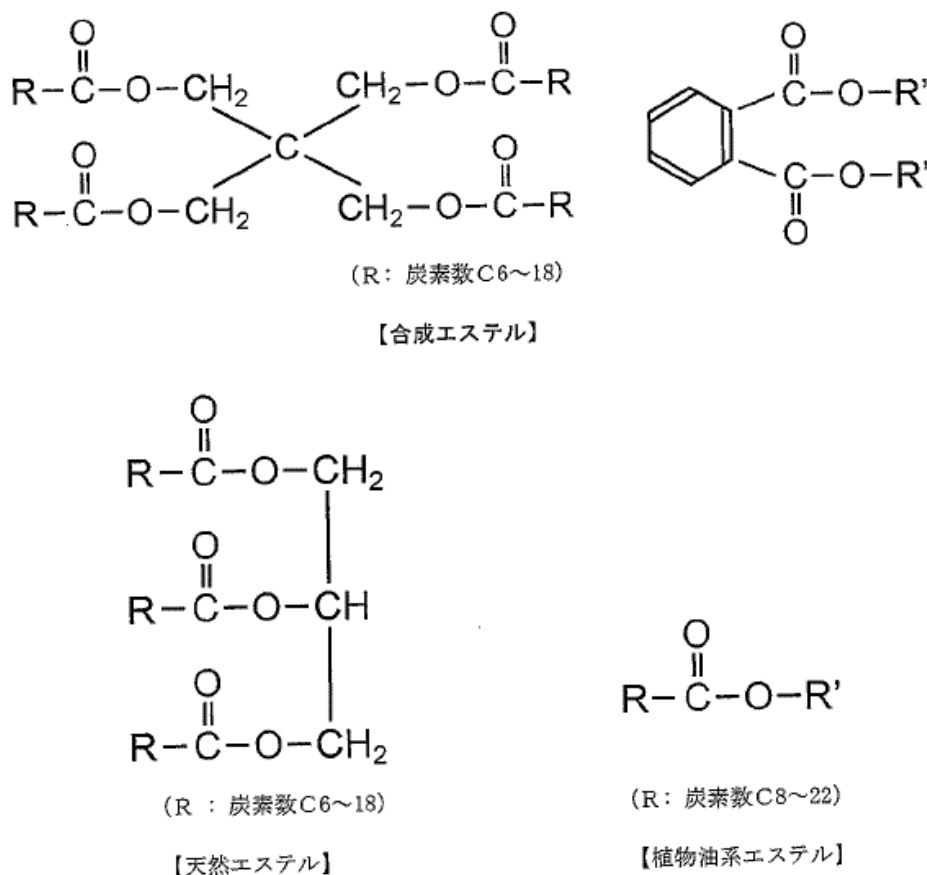


図 1. 23 エステル油の分類と一般化学構造

表 1. 6 に石油学会の調査専門員会であるエステル系絶縁油専門員会で調査された日本国内で使用されている代表的なエステル油の例を示す。エステル油は、分子構造の特徴の影響で誘電正接が鉱油よりも高いが、絶縁破壊電圧や体積抵抗率などの絶縁特性については鉱油と遜色ないといえる。またエステル油には鉱油よりも優れている点もあり、引火点が高いという特徴を持っている。合成エステルで 274℃、天然エステルで 330℃、パームヤシ脂肪酸エステルで 186℃と鉱油の 154℃に比べて高いことが分かる。特に合成エステルと天然エステルは、鉱油よりも 100℃以上も引火点が高く、防災性に優れる。パームヤシ脂肪酸エステルは他のエステル油と比べ引火点は低い、動粘度が特に低く、鉱油よりも低い値となっている。したがって冷却性能に優れた絶縁油であると考えられる。このようにエステル油は、生分解性以外にも優れた点が多い絶縁油であると言え、今後ますます使用拡大が予想される。

表 1. 6 日本国内で使用されている代表的なエステル油の例[24]

		合成エステル	植物油 (菜種油)	植物系エステル (パームヤシ脂 脂肪酸エステル)	鉱油 (比較)
密度(15℃)	kg/L	0.97	0.92	0.86	0.87
動粘度(40℃)	mm ² /s	30.6	35	5.56	8.36
動粘度(100℃)	mm ² /s	5.63	8.02	1.8	2.26
引火点(COC)	℃	274	330	186	154
流動点	℃	<-50	-27.5	-32.5	-32.5
比誘電率(80℃)	-	3	2.9	3.0	2.2
誘電正接(80℃)	%	0.12	0.05	0.31	0.005
体積抵抗率(80℃)	Ωcm	2.3×10 ¹²	8×10 ¹³	7.1×10 ¹²	5×10 ¹⁵
絶縁破壊電圧(2.5mm)	kV	81	78	81	72
特徴		生分解性 非危険物 酸化安定性	生分解性 非危険物 植物油	生分解性 植物由来 冷却性能	-

1.3.2 エステル系絶縁油使用拡大の経緯

ヨーロッパ地域においてポリオールエステルを主成分とする M&I Material 社から MIDEL7131 [18]が発売されて以来、エステル油が使用されている。この絶縁油は欧州を中心に風力発電向けなど幅広く使用されていると言われる。これを受け、IEC では、合成エステル油の製品規格が 1992 年に IEC61099 として規格化されている。米国では、大豆油を使用した Envirotemp FR3 [19]が開発され、変圧器油として 1990 年代後半から使用されている。世界的にも使用が広がっており、アジア地域やオセアニアでも使用されている。製品規格については、IEC62770 や ASTM D6171 が発行され、運用されている。

日本国内においては、1990 年代以降、環境対応型絶縁油の開発や実用化が活発に行われるようになった。天然エステルでは、菜種油由来の絶縁油 [20]が、かんでんエンジニアリング社から発売され、合成エステルでは、JXTG 社の“バイオエレタス” [21]が開発されている。ライオンスペシャリティケミカルズ社 [22]からはパームヤシ油由来の脂肪酸を使ったパームヤシ脂肪酸エステルが開発、実用化された。海外と比べ、国内では実際の使用は遅れているが、2016 年に東北電力から新規配電用変圧器に菜種油を使った変圧器を導入するとプレスリリース [23]されたのをはじめとして、徐々に使用が拡大してきている。規格制定

に向けては、将来のエステル油使用拡大を鑑み、石油学会が先んじて専門委員会
で調査を開始している。2009 年に発足したエステル系絶縁油専門委員会では、エ
ステル油の国内外の使用状況や規格制定の状況、文献調査に加え委員会参加企
業に対して「エステル系絶縁油の認知度と今後の使用に対する意識調査」に関す
るアンケートを実施している。調査結果は、石油学会の絶縁油分科会技術資料と
して“エステル系絶縁油専門委員会報告書” [24]にまとめられている。2012 年か
らは、より具体的に製品仕様制定を目指した新たな専門委員会で調査が実施さ
れた。JIS C 2320 の鉱油系絶縁油の製品規格をベースに複数の委員会参加機関に
おける照合試験の結果なども踏まえ、品質項目と試験方法、閾値を定めた。調査
結果は、石油学会の絶縁油分科会技術資料“エステル系絶縁油の品質指針につい
て-特性項目の測定方法とその閾値-” [25]にまとめられている。ここでまとめら
れたエステル油の品質指針は、石油学会規格 [26]として発行された。本規格が、
日本国内におけるエステル系絶縁油の最初の製品規格である。その後、石油学会
の専門委員会による調査結果と石油学会規格がベースとなり、2019 年によりやく
JIS においても製品規格が制定された [27] [28] [29]。

1.3.3 エステル系絶縁油を使った変圧器の異常診断法の現状

エステル油を使った変圧器が増加し、その稼働年数が増えるにしたがってメン
テナンス法の確立が重要な課題となる。電力用変圧器の場合、不具合が重大な
事故の原因となり得るため、油中ガス分析による内部異常診断技術は、電力安定
供給の観点から保守管理の現場において要望されている。

エステル油を最初の時期に実用化、販売している絶縁油メーカーでは、使用実
績や実験結果などをもとに独自に取り扱いについてのガイドラインを提示しお
り [30] [31]、メーカーからの情報である程度の管理が実現されてきたようであ
る。使用実績が増えるにしたがって、規格化への取り組みも進んできている。
IEEE では、2014 年に IEEE C57.155”IEEE Guide for Interpretation of Gases Generated
in Natural Ester and Synthetic Ester-Immersed Transformers” [32]が発行され、合成エ
ステルと天然エステルにおける油中ガスの発生と DGA による異常診断法にお
けるガイドラインが示された。このガイドラインは、当時入手可能なデータを最
大限集めて得られた知見をまとめたもので、現状示すことができる暫定的な指
針となっている。IEC でも IEC62975 (天然エステル向けのメンテナンスガイド)
規格化へ向けての検討中で DGA のデータについても収集し分析されたが本規
格には掲載されないようである [16]。合成エステルと天然エステルについては、
比較的使用され始めた時期が早く使用実績が多いため、稼働状況や各種実験・分
析データが比較的多いが、開発された時期が比較的新しい植物系エステルにお

いてフィールドデータに関する情報が少なくパームヤシ脂肪酸エステルについて一部油中ガス分析データを検討した例 [33] [34]があるのみである。日本国内においては、エステル油の使用実績がまだ少ないため、特にメンテナンスについての規格化は海外よりもさらに遅れている。現状、鉱油の油中ガス分析の手法を参考に事業者独自で保守管理を行っている状況である。このようにエステル油の油中ガス分析を使った診断術は発展途上であり、様々な実験データや理論的な解析結果が不足している状況である。さらにこれらを実際の変圧器で起こっている現象と照らし合わせることで信頼性の高い診断技術へ発展させている必要があると考える。

1.4 絶縁油における新しい分析解析手法

電力システムの信頼性や重要度が高まるにつれて、絶縁油分析や評価、電気機器の診断技術への要求レベルが高くなりつつあるのに加え、コスト抑制も要求される中、診断技術もより高度で信頼性の高いものが必要となってきた。しかしながら分析や解析に利用できる技術的進歩も著しく、新しい技術も数多く登場しており、絶縁油の分野でも適用が期待できる。本論文では、最近の技術進歩の中で、研究が進んできているテラヘルツ分光分析と量子化学計算の技術を取り入れ、新しい角度からの解析を試みた。

1.4.1 量子化学計算による解析

最近のコンピュータの処理能力の向上は、目覚ましいものがある。解析ソフトウェアも使いやすいものが登場しており、膨大なデータと高速な処理スピードを活かして新たな解析結果を得ることは最近の研究におけるトレンドと言えよう。最近、材料科学の分野において量子化学計算による理論的な解析が盛んにおこなわれるようになった。量子化学計算は、コンピュータ上で分子のエネルギーや吸収スペクトルの予測、化学反応の解析ができる。古くは、極小規模な計算しかできず、物理化学の分野の理論計算などが主であったが、処理速度の向上により適用できる分野が拡大しつつある。

図 1.24 に量子化学計算関連のジャーナルごとの論文数推移を示す。これは、J-Stage(科学技術振興機構論文検索サイト：<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/-char/ja>)を使って“量子化学計算”をキーワードとして検索された論文をジャーナル毎にまとめたものである。年代が新しくなると急激に全体の論文数が増加していることが分かる。また 2000 年台以前は、表面科学や結晶など半導体関連と思われる分野が多いが、2010 年以降は、量子化学計算が活用される研究分野が急激に広がっている。近年は、絶縁材料関連の研究報告も複数されている [35] [36]。

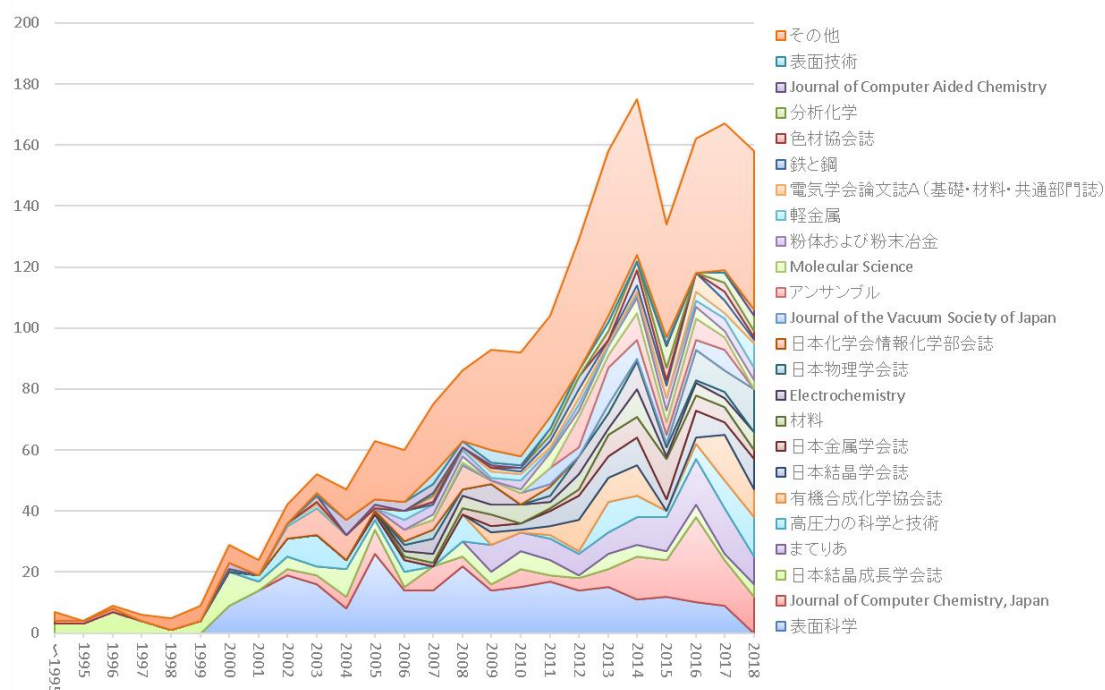


図 1. 24 量子化学計算関連のジャーナルごとの論文数推移 (J-stage での検索結果)

絶縁油を材料的にみると、鉱油の場合は様々な種類の炭化水素の混合物であり、エステル油では、エステル構造を有している分子が集まって液体としての油を形成している。一見単純そうに見えるが、絶縁油の特性は、これら油の分子全体として現れる。そこには水分子の存在や各種添加剤の存在も関与してくる。油中ガス分析で重要なガス生成については、油の分子が複雑な分解反応を経てガスが生成され、これらの合計が油中ガス分析の結果として現れる。量子化学計算では、複雑な現象を分離してとらえることができるため、このような複雑な現象を詳細に解析できる可能性が期待できる。

1.4.2 テラヘルツ分光分析の可能性

機器分析装置の技術の最近の 20 年くらいで非常に進歩している。分析機器にコンピュータが接続されている状況が当たり前となっており、取得したデータをデジタル情報のまま解析・処理に利用できるようになった。分析装置自体も半導体や光学技術の進歩により、新しい原理を使ったものが次々と登場している。テラヘルツ分光分析もその一つで、装置技術の進歩により、実験室で使いやすい装置が市販されるようになった。

テラヘルツ波は、電波と光の中間に位置する波長帯の光で一般に 0.1~20THz の領域の光を指す。近年まで実用的な装置が開発されてこなかったことからテラ

ヘルツ波の研究は未発達で電磁波の中で未開拓の領域といわれている。しかし、赤外線よりもエネルギーが低く、その吸収スペクトルは分子間相互作用などの弱いエネルギー領域に属するものに対応していると考えられる [37] [38]。この特性を利用して分子間相互作用やそれらが関連した分子同士の 3 次元的な構造など、これまで解析が困難であった分野への活用が期待されている。

テラヘルツの吸収スペクトルは、様々な複雑な現象が重なりあって起こる。しかし吸収スペクトルについては、完全な解析や帰属ができておらず、測定データの蓄積も進んでいない。本論文では、エステル系絶縁油の基油の一つである脂肪酸エステルを測定対象として量子化学計算と組み合わせ、エステル分子のテラヘルツ吸収について解析した。その結果を元に、テラヘルツ波を用いた油中の水分についての解析も試みた。

1.5 本研究の目的

電力は、われわれの社会にとってなくてはならないものである。現在は、IT 技術を駆使した高度な処理を前提とした社会構造となっており、より便利で快適かつ効率的な社会が実現できているが、その反面で電力エネルギーの社会に果たす役割はより重要となっている。また発展途上国の経済発展に伴い、これらの国や地域においても電力消費は増加しており、世界的に電力需要が増大している。したがって安定的な電力供給システムを永続的に維持していくことが社会全体としての大きな課題であると考えられる。電力設備主力である変圧器の保守管理は、電力の安定供給において必須であり、発電方法が多様化した現在でもそれは変わらない。変圧器の内部異常診断技術発展した油中ガス分析は、これまでその役割を果たしてきた。

永続的であるべきということは電力機器の材料についてもいえることである。電力設備の中で主力の油入変圧器には、多量の絶縁油が充てんされており、現在そのほとんどが鉱油である。石油が原料である鉱油は、永続的に利用できる材料ではなく、廃棄される際に焼却すれば多量の CO_2 を排出する。環境中に漏洩した場合の環境汚染も問題となる。このことに対する解決策として誕生したのがエステル系絶縁油である。生分解性が高く、植物油等の原料を利用したものは、永続的に生産可能でありサステイナブルであるといえる。こうしたことから電力システムを永続的に維持していくためには、鉱油からのエステル油への転換が必然であるだろう。

これまで鉱油を対象として発展してきた油中ガス分析の手法は、エステル油においても非常に有力な手段であると考えられる。有機物であるエステル油は鉱油同様に過熱・放電によってガスを発生させる。油中ガス分析は、非常に高感度で、変圧器を停止することなく実施できるため非常に便利である。またサンプ

リングに使う器具やその方法、分析装置などこれまでの鉱油のものがそのまま活用できるというメリットも大きい。したがってエステル油に対する油中ガス分析の技術を確立し、データを蓄積することで、これまで同様の内部異常診断を提供することができると考える。

前述のとおり、エステル油における異常診断技術は発展途上である。ガス発生現象を検証する実験データや研究がまだ不足していると考ええる。また理論的な解析も必要である。そこで本研究では、変圧器の代表的な内部異常である局所加熱、部分放電、アーク放電を油中で発生させた際のガス発生特性を実験装置を用いて調査した。異常の種類や温度、放電エネルギーにより発生するガスの種類や比率がどのように変化するかを調査した。得られたデータをもとに、内部異常診断に利用できる指標についても検討を行った。また量子化学計算を用い、エステル油からのガス発生メカニズムについても検討し、理論的な検証も行った。さらに、テラヘルツ分光分析を用いて絶縁油の新たな分析、解析方法の可能性についても探った。

1.6 本論文の構成

本論文は、以下の5章から構成されている。

第1章では、序論として本研究の背景と目的及び構成について述べる。

第2章では、3種類のエステル油を用い油中で局所加熱、部分放電、アーク放電が発生させ、生成したガスを調べた。局所加熱では、 $300^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ までの加熱温度における発生ガスを、部分放電、アーク放電においては、放電エネルギーを変化させた場合の発生ガスの変化を測定している。ガスの種類と比率、発生量などを比較し、変圧器内部異常診断に利用できる指標についても検討を行った。

第3章では、量子化学計算を用いて脂肪酸エステルの分解反応を結合解離エネルギーと自由エネルギー変化の計算によって解析した結果について述べる。過熱を想定し、加熱温度ごとのガス発生比率を算出し、第2章で述べた実験結果と比較している。

第4章では、3種類の脂肪酸エステルについてテラヘルツ吸収スペクトルを測定し、その結果を量子化学計算での振動計算の結果と比較し、脂肪酸エステルのテラヘルツ帯の吸収について検討した結果について述べる。この解析結果を用いて、油中での水分についても測定と計算から解析を行った。

最後に第5章において本論文の結論を述べる。

第 1 章 参考文献

- [1] 一般財団法人日本原子力文化財団, “一次エネルギーに占める電力の比率 (電力化率),” 9 2019. [オンライン]. Available: <https://www.ene100.jp/zumen/1-2-9>.
- [2] 石油学会, 電気絶縁油ハンドブック, 講談社サイエンティフィク, 1987.
- [3] 電気協同研究会, “電気協同研究第 30 巻第 6 号「大容量変圧器の事故防止対策」,” 社団法人電気協同研究会, 1975.
- [4] 電気協同研究会, “電気協同研究第 36 巻第 1 号「油中ガス分析による油入機器の保守管理」,” 社団法人電気協同研究会, 1980.
- [5] 電気協同研究会, “電気協同研究第 54 巻第 1 号 (その 1)「油入変圧器の保守管理」,” 社団法人電気協同研究会, 1999.
- [6] 電気協同研究会, “電気協同研究第 65 巻第 1 号「電力用変圧器改修ガイドライン」,” 社団法人電気協同研究会, 2009.
- [7] 月岡 淑郎, 菅原 捷夫, 大江 悦男, “絶縁油の局所加熱による分解ガス挙動,” 電気学会論文誌 A Vol.98, No.7, pp.381-388, 1978.
- [8] 桑原 宏, 鶴田 敬二, 石井 敏次, 吉永 淳, “シリコーン油中の放電によるガス発生,” 電気学会論文誌 A Vol.97, No.5, pp.267-275, 1977.
- [9] 平林庄司, 潮見尚暢, 山田直也, 正田茂雄, “油中コロナによるガス発生,” 三菱電機技報, Vol.45, No.8, pp.1025-1023, 1971.
- [10] “IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Mineral Oil-Immersed Transformers,” IEEE C57.104-2019, 2019.
- [11] “Mineral oil-filled electrical equipment in service - Guidance on the interpretation of dissolved and free gases analysis,” IEC 60599:2015, 2015.
- [12] 白井 万次郎, 下地 貞夫, 石井 敏次, “絶縁油熱分解の熱力学的考察,” 電気学会論文誌 A, Vol.97, No.7, pp.331-338, 1977.
- [13] 一橋嘉明, 小竹敏雄, 澤田文雄, 田爪玄, 大澤峻, 熊谷三郎, “変圧器異常診断に関する研究(その 2),” 高岳レビュー Vol.26, No.89, pp.188-197, 1979.
- [14] 社団法人日本環境測定分析境界, 環境計量士への近道 下 第 8 版, 丸善, 2007 年.
- [15] 小林隆幸, 塚尾茂之, 小川吉晴, 福原博, “変圧器の過熱異常部位判定方法の精度向上,” 電気学会論文誌 B, Vol.125, No.12, 2005.

- [16] Kevin J.Rapp, Alan Sbravati, “Development of IEC 62975 - Use and Maintenance Guide for Natural Ester Liquids in Transformers,” The Japan Petroleum Institute - Insulation Oil Committee, pp.30-39, 2019.
- [17] 一般社団法人日本電機工業会, “地球環境保護・温暖化防止のために トップランナー変圧器 2014,” 2013.
- [18] M&I Material, ” MDEL7131 Synthetic Ester Transformer Fluid Fire safe and Biodegradable” , 2019.
- [19] Cargill, ” Envirottemp FR3 fluid Formulated for performance” , 2018.
- [20] かねでんエンジニアリング, “菜の花生まれの環境にやさしい絶縁油 サンオー ム ECO,” 2019. [オンライン]. Available: http://www.kanden-eng.co.jp/special/so_eco/. [アクセス日: 12 11 2019].
- [21] JXTG エネルギー, “商品紹介 バイオエタス,” [オンライン]. Available: <https://www.noe.jxtg-group.co.jp/business/lubricants/industrial/pdf/ins-0013-1704.pdf>. [アクセス日: 12 11 2019].
- [22] ライオンスペシャリティ・ケミカルズ, [オンライン]. Available: <https://www.lion-specialty-chem.co.jp/ja/technology/composition/02-pastelneo.php>. [アクセス日: 12 11 2019].
- [23] 東北電力, “東北電力 プレスリリース 新型配電用変圧器の開発及び導入について,” 2016. [オンライン]. Available: https://www.tohoku-epco.co.jp/news/normal/1190971_1049.html. [アクセス日: 12 11 2019].
- [24] エステル系絶縁油専門委員会, “エステル系絶縁油専門委員会報告書(絶縁油分科会技術資料 No.12037),” 公益社団法人 石油学会, 2012.
- [25] エステル系絶縁油品質指針作成専門委員会, “エステル系絶縁油の品質指針について-特性項目の測定方法とその閾値- (絶縁油分科会技術資料 15039),” 公益社団法人 石油学会, 2015.
- [26] “石油学会規格 エステル系電気絶縁油の品質指針(JPI-5R-76-2015),” 公益社団法人石油学会, 2015.
- [27] “JIS C 2390-1:2019 生分解性電気絶縁油-第 1 部: 合成エステル,” 日本規格協会, 2019.
- [28] “JIS C 2390-2:2019 生分解性電気絶縁油-第 2 部: 天然エステル(植物油),” 日本規格化協会, 2019.
- [29] “JIS C 2390-3:2019 生分解性電気絶縁油: 第 3 部: 植物由来エステル,” 日本規格化協会, 2019.
- [30] M&I Material, “Maintenance Guide - Distribution Transformers,” 2016.

- [31] Gene DeLuca, John Luksich, Kevin Rapp, “Practical Application of DGA to Envirotemp FR3 Fluid-Filled Transformers,” Cargill, 2013.
- [32] IEEE, “IEEE Guide for Interpretation of Gases Generated in Natural Ester and Synthetic Ester-Immersed Transformers,” IEEE, 2014.
- [33] 鈴木貴志, 加藤雅道, 彦坂和行, 齊藤文人, “パームヤシ脂肪酸エステル (PFAE)入り変圧器の油中ガストレンド,” 平成 28 年電気学会全国大会要旨集 5-082, 2016.
- [34] 佐野和久, 重盛一希, 脇本聖, “パームヤシ脂肪酸エステル油入変圧器における油中ガス分析判定基準の検討,” 令和元年電気学会電力・エネルギー部門大会, 298, 2019.
- [35] 荒井友之, 細淵柁志, 布施則一, 武田京三郎, 大木義路, “ポリオレフィン電子局在準位の光学的評価と計算化学的検証,” 電気学会論文誌 A, Vol.132, No.9, pp.760-766, 2012.
- [36] 高田達雄, 森拓哉, 加藤剛, 三宅弘晃, 田中康寛, “量子化学計算による低密度ポリエチレンの直流熱破壊前駆の導電率増大の検討,” 電気学会論文誌 A, Vol.134, No.4, pp.258-265, 2014.
- [37] 斗内 政吉監修 テラヘルツ動向調査委員会 編, テラヘルツ技術, , オーム社, 2006.
- [38] 小川雄一, “古くて新しいテラヘルツ波研究,” 農業食糧工学会誌, 第 76 巻, 第 2 号, pp.112-116, 2014.

第2章 エステル油中過熱・放電時のガス発生特性と

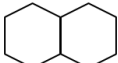
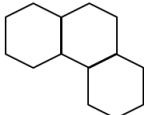


油中ガス分析による診断法の検討

2. 1 まえがき

変圧器内で発生する内部異常の主なものは、局所過熱、部分放電、アーク放電である [1]。油入変圧器では、これらは油中で発生するため内部異常で発生するガスは、主に絶縁油が分解により発生したものである。ただし、不具合箇所の付近に絶縁紙などの固形絶縁物があつた場合、固形絶縁物の分解ガスが絶縁油の分解ガスに加えられる。油中ガス分析の技術は、これを捉えるものであるが、ガス成分は物質質量 1mol の体積が標準状態で 22.4L と大きくなるため、物理的に感度よく分析できることが想像できる。また油中に溶解したガス成分は速やかに変圧器内に拡散して均一になる。したがって急激なガス発生を伴う事故直後など極端な条件でない限り、変圧器内のどこからでも油をサンプリング可能である。油を採取するだけでよいと、変圧器を運転状態のまま検査できるという点も運用上非常にメリットが多い。以上のことから変圧器の内部異常診断において油中ガス分析は、非常に有力な方法であるといえる。

油中ガス分析は、鉱油に対する技術として培われたものであるが、エステル油でも局所過熱や放電によってガスが発生すると考えられる。有機物であり、化学構造的に類似している点も多く、生成するガス成分も共通していることが多いと推測される。またこれまで鉱油で使用してきた設備や技術がそのまま活用できる点もメリットとして大きい。したがってエステル油を使った変圧器においても油中ガス分析を診断方法の主軸とするのがよいと考える。エステル油に対して油中ガス分析を適用する場合に問題となるのは、鉱油とエステル油では発生するガスの種類や比率が異なると考えられる点である。

図 2.1 に鉱油 [1]とエステル油 [2]の基本的な化学構造を示す。鉱油に含まれる炭化水素は、直鎖の炭化水素や分岐がある炭化水素から成るパラフィン系炭化水素、環状構造を持つナフテン系炭化水素、芳香族などで、鉱油はこれらの混合物である。図で示した化学構造は、含まれる炭化水素の例で、このほかにも様々な構造のものが含まれている。各成分の比率は、原料である原油の産地などでまちまちで、パラフィン系炭化水素の割合が多いものをパラフィン系鉱油、ナフテン系炭化水素が多いものをナフテン系鉱油というように呼んでいる。

<div data-bbox="320 882 604 992"> $\begin{array}{l} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ </div> <div data-bbox="309 1008 604 1122">   </div> <div data-bbox="320 1167 622 1281">  $\begin{array}{l} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ </div> <div data-bbox="320 1303 435 1370">  </div> <div data-bbox="526 1335 587 1359"> <p>Etc...</p> </div> <div data-bbox="354 1408 608 1453"> <h1>Mineral oil</h1> </div>	<div data-bbox="845 873 971 931"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$ </div> <div data-bbox="815 956 1032 1016"> <p>Type1: Fatty acid ester oil made by vegetable oil</p> </div> <div data-bbox="817 1077 967 1265"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$ </div> <div data-bbox="826 1281 932 1321"> <p>Type2: Vegetable oil</p> </div> <div data-bbox="987 904 1343 1276"> $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ </div> <div data-bbox="1115 1292 1259 1332"> <p>Type3: Synthetic ester oil</p> </div> <div data-bbox="952 1413 1149 1458"> <h1>Ester Oil</h1> </div>
--	---

異常診断技術を確立するためには、異常時の現象と、それにより発生するガスの関係を明らかにする必要がある。局所過熱や放電でどのようなガスが発生するかが分かれば、異常の種類が特定できる。過熱温度や放電のエネルギーによるガスの種類、比率、量、発生速度などは、異常の進展具合を判断するのに役立つと考えられる。このためには、油中での局所的な加熱や放電を発生させ、実験によって発生するガスの特性を把握する必要がある。

39

油を循環させ、その一部を 250℃から 700℃の温度範囲に設定したオーブンを通過させる実験装置を用いてガス発生特性を調査している。M. Jovalekic ら [4]は、大豆油と菜種油及び合成エステルにおいて放電及び局所過熱におけるガスの発生を調査している。Zhongdong ら [5]は、大豆油系絶縁油における局所過熱時のガス発生を油中にヒーターエレメントを設置した装置で測定している。Yu [6]らはパイプヒーターを用いた装置で実験している。栗山ら [7]は、油中にセラミックヒーターを設置した装置で、エステル油中でガスを発生させ、その特性を調べている。八木橋ら [8] [9]はパームヤシ脂肪酸エステル中での部分放電時の分解ガスについて調査している。

このようにエステル油中での内部異常を想定した実験の報告は複数あり、それぞれ工夫された実験装置やシステムで実験が行われている。しかしこれらの実験によるガス発生特性の結果には、相違がある。実験装置や測定条件その他の違いがあるものと考えられる。局所加熱の実験においては、加熱方式と温度コントロールと温度計測の方法が重要である。放電試験の結果の評価には、放電エネルギーの評価方法が問題となる。実際の変圧器内部での異常と突き合わせるためには、これら実験結果を正しく評価判断する必要があると考える。

本章では、市販されているエステル系絶縁油から、天然エステル、合成エステル、植物系脂肪酸エステル 1 つずつを試料として、油中での局所過熱と放電(アーク放電、部分放電)時の発生ガスを評価した。実験には、試験装置を製作し、局所加熱試験では、特に正確な加熱温度を実現できるよう温度計測方法を工夫した。放電試験においても、独自の計測方法を検討し、放電エネルギーを評価している。加えて、実験により得られた発生ガスのデータから内部異常診断に利用できる指標や手法についても検討した。

2. 2 試料油

実験には、現在市販されているエステル油のうち代表的なものを 3 つ選択して使用した。また比較のために鉱油についても同様の実験を行った。実験に使用した試料油の外観を図 2.2 に、代表的な性状を表 2.1 [10]に示す。Envirotemp FR3(FR3)は、基油に大豆油を利用した絶縁油で米国を中心に広く利用されている絶縁油である。MIDEL 7131(MIDEL)は合成エステルでポリオールエステルを基油に使用している。パステル NEO (PFAE) は、パームヤシから得られる脂肪酸とアルコールをエステル交換反応でエステル化したパームヤシ脂肪酸エステルである。

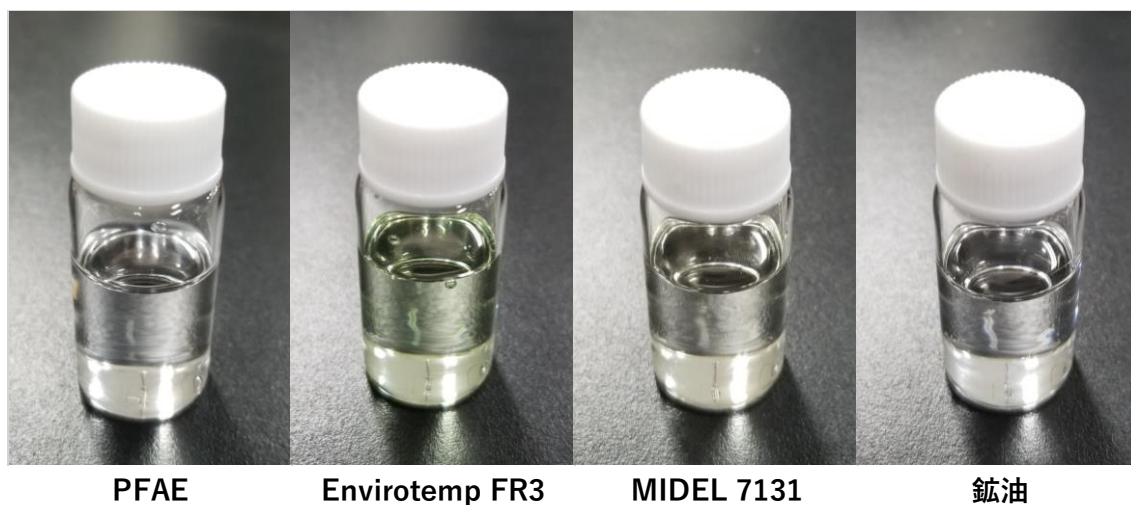


図 2. 2 試料油の外観

表 2. 1 試料油の代表性状 [10]

項目	測定条件	単位	PFAE	FR3	MIDEAL	鈇油
密度	15℃	[g/cm ³]	0.863	0.923	0.973	0.869
動粘度	40℃	[mm ² /s]	5.09	33.59	28.91	8.07
	100℃	[mm ² /s]	1.81	7.77	5.26	2.21
引火点	COC	[℃]	190	322	266	161
絶縁破壊電圧	2.5mm	[kV]	75.4	69.6	62.7	89.9
体積抵抗率	80℃	[T・Ωm]	0.49	0.099	0.045	7.3
誘電正接	80℃	[%]	0.26	0.36	0.76	0.02

2. 3 エステル油中での局所加熱によるガス発生特性

2.3.1 実験

(1) 局所加熱試験装置

図 2. 3 に実験で用いた局所加熱試験装置を示す。本装置は下部のステンレス容器の上にガラスの円筒が乗っている形状となっており、ガラス円筒の上部にはふたがされ、内部に絶縁油を注入して使用する。密閉構造となっており、油を注入した状態で、油の真空脱気や窒素によるバブリングなどの処理が可能となっている。装置の下部には、ステンレス製の加熱導体(SUS304 製 20×76mm 厚

さ 0.35mm)が設置されており、電極につながれている。加熱導体に電流を流した際のジュール熱で油を局部的に加熱する。油は、マグネチックスターラーで常に攪拌し、均一になっている。装置には、冷却管があり、5℃の冷却水が常に循環している。これにより油全体の温度が上昇するのを防いでいる。なお、試験中の油温は、常に 60℃以下に保たれている。装置の上部にはガスサンプリング用、下部には油サンプリング用のポートがあり、油の加熱前と試験開始後の時間経過ごとの油と上部のガスが採取できる。また加熱導体の表面温度と油温は、常にモニタリングできる。上部ガスの圧力については、圧力ゲージで計測した。

図 2. 4 に本実験システムの構成を示す。本システムは、絶縁油を加熱する加熱試験装置と加熱導体に電流を流す電源装置、油の過度な温度上昇を防ぐ冷却装置及び計測系で構成されている。加熱導体の両端には、電源がつながれており、導体に電流を流すことで熱量を得る。加熱導体で十分な熱量を得るために交流安定化電源の出力を変圧器で降圧させ電流値を稼いで使用した。加熱導体へは 10V、200A 程度の出力を得ることができる。導体の温度は、後述する導体に溶接された熱電対素線の熱起電力値をモニタリングして求め、この値が設定温度値になるよう、交流安定化電源の電圧値を調整することで導体表面の温度を調節した。装置内部にはコイル状の冷却管があり、冷却装置を用いて 5℃の冷却水を循環させて油全体の温度を上昇しすぎるのを防いでいる。加熱導体の表面温度、油温、上部ガス温度は常にモニタリングし、データロガーを用いて記録した。

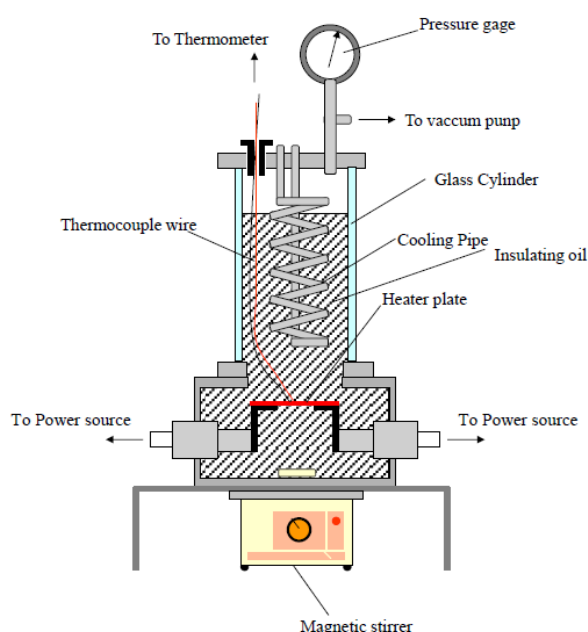


図 2. 3 局所加熱試験装置

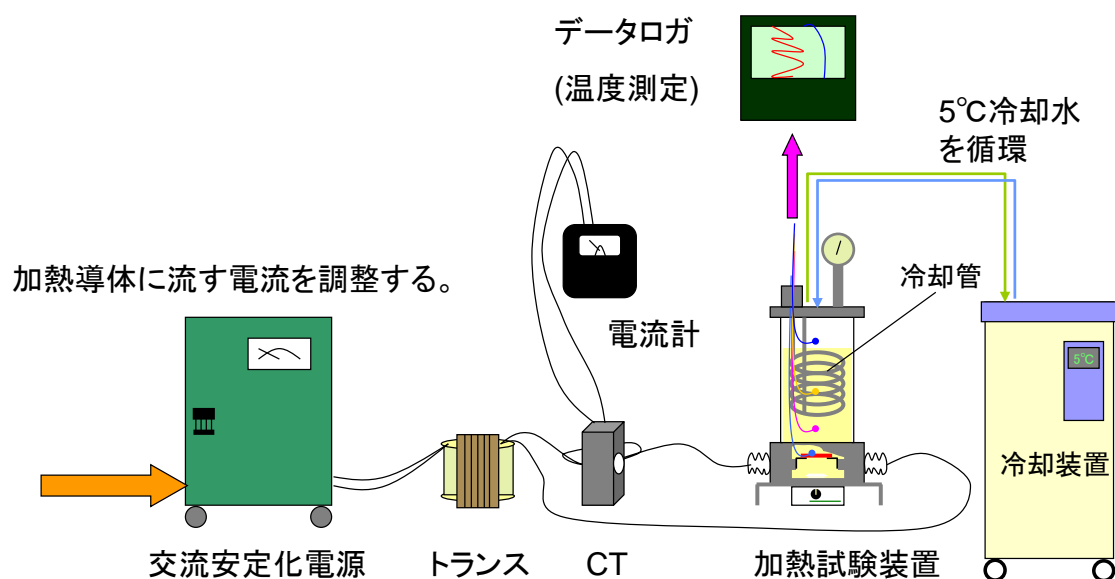
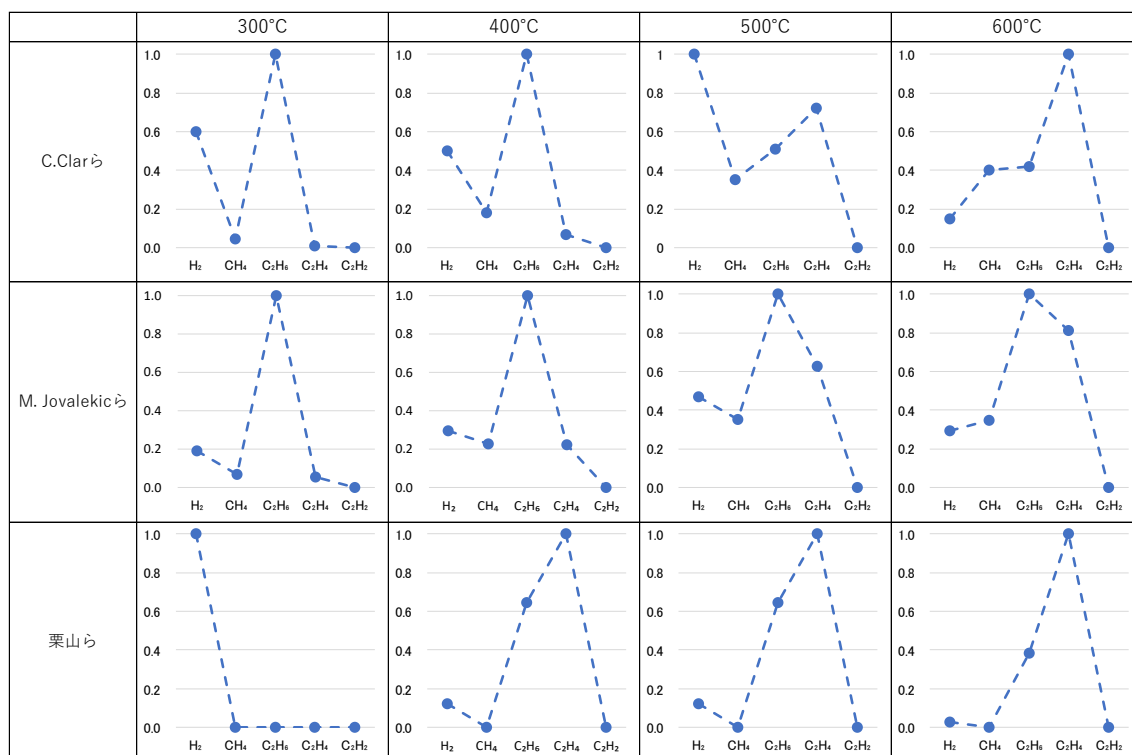


図 2. 4 実験システムの構成

(2) 温度計測方法

2. 1 でこれまでのエステル油中での局所過熱とガス発生について調査した報告例を示したが、これらの実験結果の加熱温度とガス発生データは必ずしも一致しておらず相違がある。表 2. 2 にエステル油中局所加熱試験による発生ガスの報告例 [3] [4] [7] をまとめた。これは各文献から FR3 の結果を抜き出して電協研法 [11] で用いられるガスパターン図としたものである。熱分解の際、温度と関連があると考えられる C_2H_4/C_2H_6 比などの飽和・不飽和炭化水素の比率に相違がある。C. Clar らのデータでは、 $500^{\circ}C$ 以上で C_2H_4 の比率が C_2H_6 よりも大きくなっているが、M. Jovalekic らのデータでは、 $600^{\circ}C$ 以下の全ての温度領域で C_2H_6 が最も多いガスとなっている。一方、栗山らのデータでは、 $400^{\circ}C$ 以上ですでに C_2H_4 の比率が C_2H_6 より多い。また C_2H_2 が発生する温度は、C. Clar や栗山らの報告では、 $600^{\circ}C$ 以上で発生すると報告しているが、M. Jovalekic らは $600^{\circ}C$ で C_2H_2 は発生していない。これらの実験では、油の加熱方式や温度の計測法に違いがあるため実験結果に違いが生じたものと推測される。一般に温度と反応速度の関係は、指数関数的な変化となるため、温度による発生ガスとその量の影響は非常に大きいと考えられる。また油中での加熱では、絶縁油による冷却効果がかなり大きいと推測されるため、センサの接触点における熱伝導ロスの影響もある。したがって油中での局所加熱試験では、試料の加熱方式、計測方法、センサとその設置方法、温度調節方法などよく検討する必要があると考えられる。

表 2. 2 エステル油中での局所加熱試験における発生ガス報告例 (FR3) [3] [4] [7]



実験の初期の段階では、加熱導体の中央に熱電対をネジ止めして表面温度を計測していた。しかし同じ絶縁油を用いて導体に流す電流値を同じにしても同一の温度にならず、この測定方法で温度調整しても発生ガスのデータは一定とならなかった。熱電対と導体はネジで固定しても完全に同一となっていないため、接触ロスがあり、温度が正確に測定できていない可能性が考えられる。また油中では、絶縁油による冷却作用が大きいため、熱電対の頭の部分からの放熱も考えられる。

月岡ら [12]は、鉱油中での局所加熱実験を行っており、独自の方法で加熱部の表面温度を計測している。この方法では、ヒーターとなるステンレス板上に同じ材質のステンレス線とクロメル線を溶接する方法で、ステンレス線とクロメル線の間の熱起電力を計測する。この方式は、熱電対の物理的な原理を応用したもので原理的に導体とクロメル線の接合部が熱電対の先端となるため接触によるロスが原理上なくなる。さらにクロメル線の数を増やせば複数点での計測も可能であり、非常に優れた計測方法であるため、この方法を採用した。

実験で用いた温度計測方式を図 2. 5 を用いて説明する。この例では、加熱導体上の 3 点の表面温度を計測しようとしている。導体上の計測したい点にクロメル線を 3 か所溶接し、導体と同じ材質のステンレス線を別の場所に溶接してある。ステンレス線の位置は導体上であればどこでもよく、溶接しやすい任意

の場所を選ぶことができる。この状態でクロメル線の各チャンネルとステンレス線の間の電圧は、熱電対の原理からクロメル線の溶接点の温度を表しており、この電圧をモニタリングすることで導体の表面温度を正確に測定することが可能である。なお、実験では、交流電流を導体に流すことで導体の温度を上げている。したがって電源の交流成分が、温度計測の熱起電力と重なって計測される。クロメル線と SUS 線の間にはコンデンサを挿入し、交流成分を除去した。

クロメルとステンレスの組合せは一般的な熱電対にはないため、参照できる熱起電力のデータは存在しない。このため実際に熱起電力のデータを測定して求めた。熱起電力の測定装置の模式図(図 2. 6)を示す。まず電気炉内に加熱試験で用いる加熱導体を設置する。加熱導体には、ステンレス線とクロメル線を溶接し、計測用の SUS-クロメル熱電対とする。SUS-クロメル熱電対はアイスバスを用いて冷接点を設け、熱起電力をデータロガーで計測する。実際の温度は、加熱導体上に K 熱電対の先端を溶接してその温度を測定した。この状態で電気炉の温度を室温から 700℃まで上昇させ、加熱導体表面温度と SUS-クロメル間の電圧をプロットした。結果を図 2. 7 に示す。以後の実験では、この熱起電力校正データから加熱導体の表面温度を求めた。なお、熱起電力の校正では、冷接点にアイスバスを用いたが、実際の計測では、計測回路周辺の気温を計測し、気温相当分の電圧を発生させる冷接点補償回路を製作し、計測に用いた。

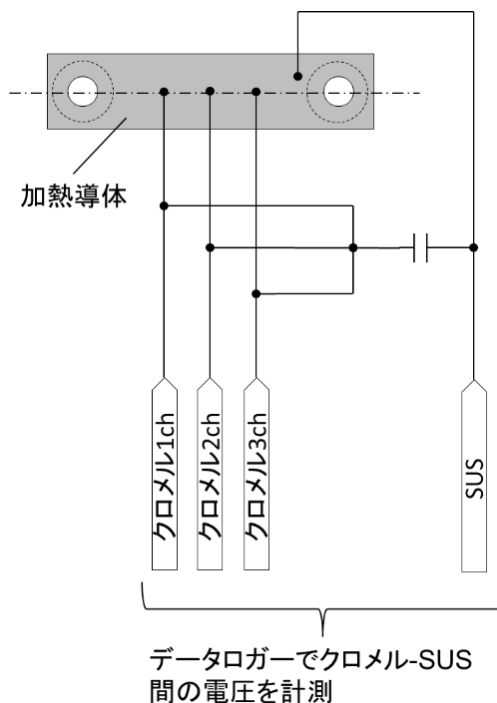


図 2. 5 加熱導体の表面温度計測

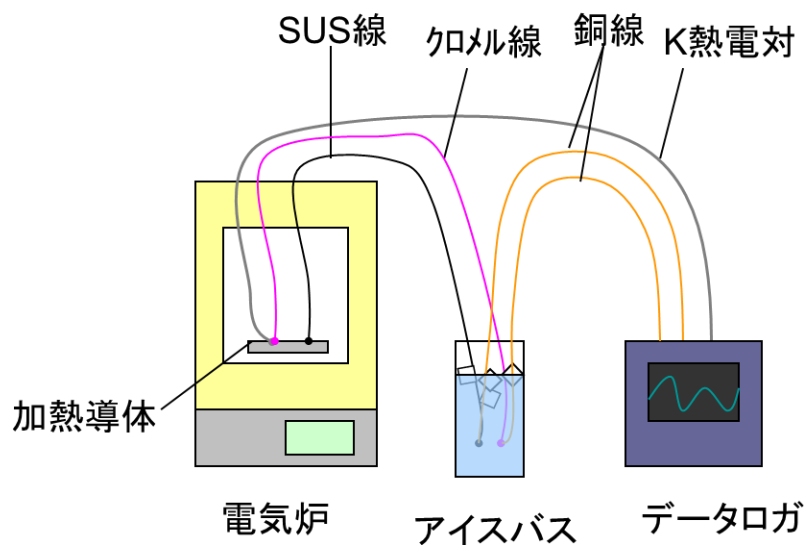


図 2. 6 SUS-クロメルの熱起電力測定装置

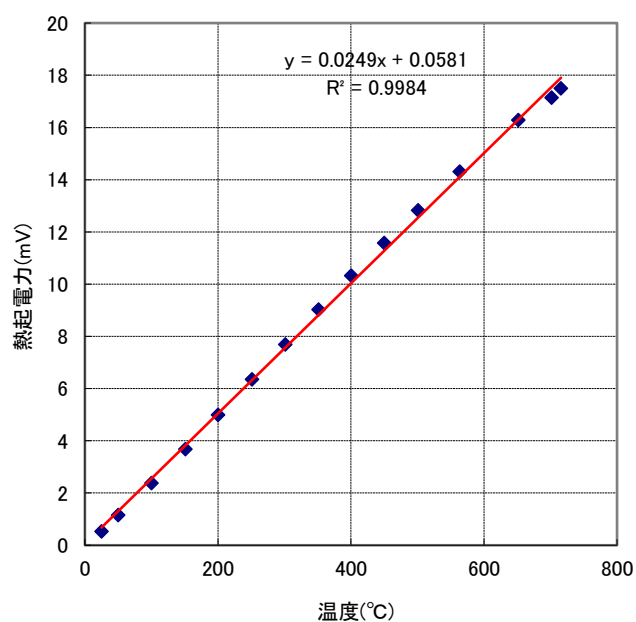


図 2. 7 SUS-クロメル熱電対の熱起電力

(3) 加熱導体の保温

加熱導体は、絶縁油に接しており、導体の温度上昇によって対流も起こるため、その冷却効果で、実験装置の最大電流を流しても 350℃程度までしか温度を上げることができなかった。そこで導体をガラステープで保温して温度をさらに上げることを検討した。使用したガラステープの外観写真を図 2. 8 に示す。

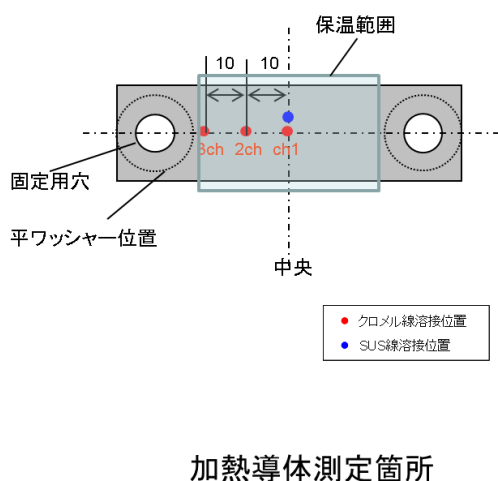
幅 27mm、厚さ約 1mm の市販のガラステープを適宜カットして使用した。なおガラステープは、700℃の電気炉で 24 時間加熱し、ガラステープからのガス発生の影響を除去したものを使用した。

油中での保温効果を確認するために加熱試験装置に加熱導体を設置し、加熱導体の温度を計測した。絶縁油は試料油の中で粘度が低く冷却効果に優れる鉱油と PFAE を用いた。図 2.9

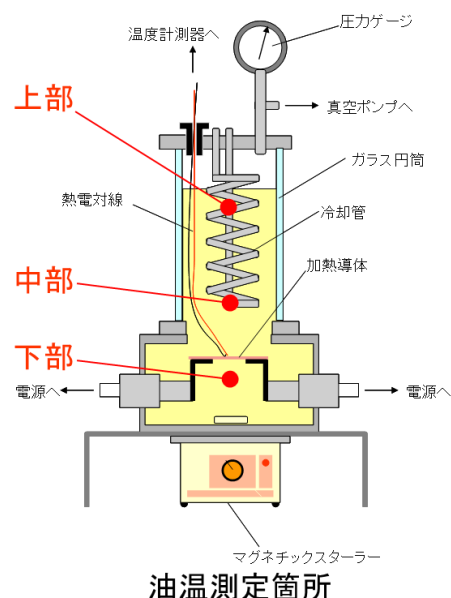
に実験時の温度計測点を示す。加熱導体表面は、導体の中心と中心から 10mm ずつ端に向かった 2 点の合計 3 点測定した。保温範囲は、導体の固定ネジ部以外の全面とした。油温については、加熱導体の下側に 1 点、装置中央に 1 点、上部に 1 点の計 3 点測定した。温度は導体中央部の温度で調整し、100~700℃まで 100℃刻みで調整した。温度は温度調整後、安定するまで待ってから測定した。結果を図 2.10 に示す。



図 2. 8 保温に用いたガラステープ



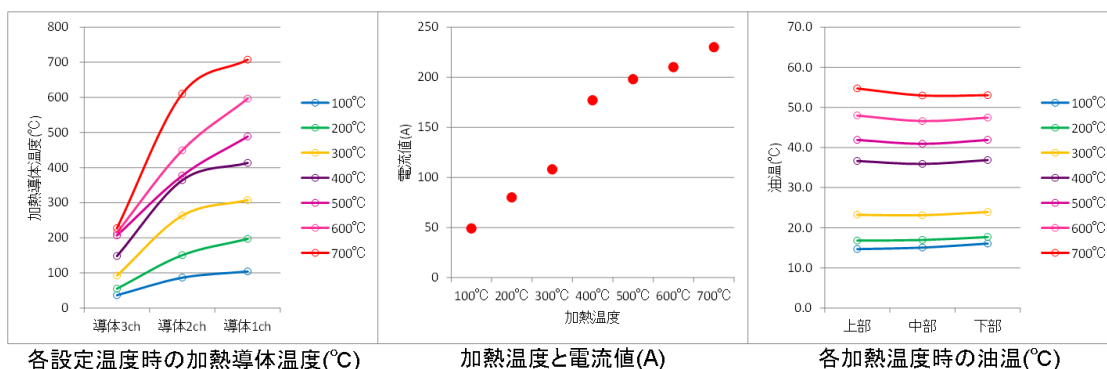
加熱導体測定箇所



油温測定箇所

図 2. 9 加熱導体保温効果確認試験の温度計測箇所

PFAE

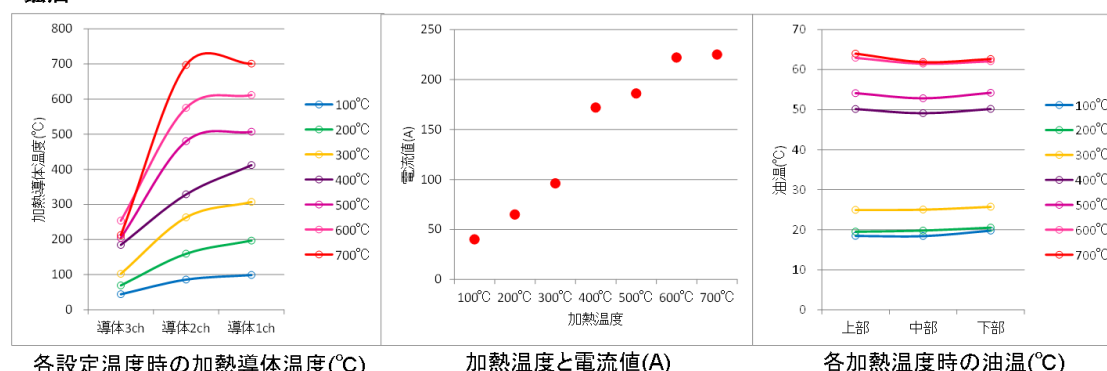


各設定温度時の加熱導体温度(°C)

加熱温度と電流値(A)

各加熱温度時の油温(°C)

鉱油



各設定温度時の加熱導体温度(°C)

加熱温度と電流値(A)

各加熱温度時の油温(°C)

図 2. 10 加熱導体を保温した場合の導体表面及び絶縁油温度と電流値

鉱油・PFAE とともに導体に流す電流を上げていくと温度が上昇し、700°Cまでの加熱が可能であることが確認できた。この際の油温も最大で 60°C程度に抑えることができることが分かった。電流値と加熱温度の関係を見ると 300°Cと 400°Cの間に変曲点があることが分かる。観察するとこの間でちょうど沸騰が起こっている。液体中にヒーターを設置して加熱する場合の沸騰現象は、伝熱工学で解析されている。液体中に設置したヒーターの電流量を増加させると初めは、自然対流が生じ、さらに電流量を上げると加熱面から沸騰し始める。この状態から温度をさらに上げると気泡が断続的に発生する核沸騰と呼ばれる状態へと移行する。核沸騰では、気泡による拡散効果が高く、ヒーターの熱が効率的に液体へと移行する。さらにヒーター表面温度が高くなるとヒーター表面を気泡が覆う状態になる膜沸騰へと移行する。この状態では、気泡で加熱部が覆われるため、液体への熱伝達は抑えられ、ヒーター表面の温度が急激に上昇する。これらの液体中での沸騰現象は、沸騰曲線 [13]として知られている。測定データは、油が沸騰し始める前後で急激に温度が上昇しており、この沸騰曲線の現象と類似している。400°C以上では、沸騰によって生じた気泡がヒーターのガラステープで保温した部位にとどまっている状態が観察されている。つまり

保温しない場合、小さい気泡が単独で発生する核沸騰にとどまるが、保温をした場合、油への熱伝導が抑えられた結果、ヒーター表面の温度が上昇し、加熱面に気泡がとどまる膜沸騰に近い状態になっていることが考えられる。保温材で導体周辺を覆うことにより、冷却効果が高く対流や攪拌によって油流が激しい絶縁油中においても膜沸騰に近い状態を保つことができ、700℃までの加熱が実現できたものと考えられる。以後の実験では、400℃以上の加熱温度の時、加熱導体をガラステープで保温した。

(4) 加熱導体の温度分布と加熱温度の定義

加熱導体の温度計測方法や導体の保温をこれまで改良してきたが、同一条件(油種・加熱温度)で実験を行ってもガス発生傾向は一定にならなかった。ガス発生は化学反応であるため、温度の影響が大きく、加熱部の中で最も高い領域の温度とその面積がガスの発生に影響すると考えられる。油中で高い温度を実現するために、導体を保温する方法は効果的であったが、気泡の発生箇所と滞留時間は、導体の取り付けその他の影響で一定に保つことが困難であると考えられる。そこで導体表面の温度分布を調べることにした。

温度分布を調べるために加熱導体表面の 5 か所の温度を計測した。温度測定ポイントは図 2.11 で示すように導体の中心とそこから 10mm ずつ離れた点とし、絶縁油は PFAE を用いた。温度分布測定結果を図 2.12 に示す。図の温度は、調節温度設定で導体の中心部の温度をその温度に調節している。測定は、加熱導体の設置を複数回繰り返した。その際、加熱導体はセンサ線の溶接、保温材の取り付けを含みやり直した。1 回目の測定では、中央より 10mm 左側の 2ch が最高温度となっており、中央部の温度を 700℃に設定すると 2ch では 750℃程度になってしまう。2 回目では、最高温度は逆に右側の 4ch となっている。3 回目の測定では、再び 2ch が最高温度となっており、中央部を 700℃に設定した場合、2ch の温度は 800℃に到達する。このように導体表面の温度分布は、偏っており、必ずしも中央部が最高温度となっていないことが分かる。また導体取り付け作業のばらつきの影響も受け、実験ごとに最高温度となる部位が異なることが分かった。

加熱導体の長手方向の温度分布に偏りがあることが分かったため、幅方向の温度についても測定を行った。温度測定ポイントを図 2.13 に示す。加熱導体中心と幅方向に 8mm 離れた場所の温度を測定した。幅方向の温度分布測定結果を図 2.14 に示す。今回も先ほど同様、加熱導体の取り付けを 3 回繰り返して測定している。長手方向同様に幅方向でも温度分布に偏りがあることが分かった。また取り付けのばらつきもあり、試験ごとに温度の偏りの傾向に差があることが分かった。

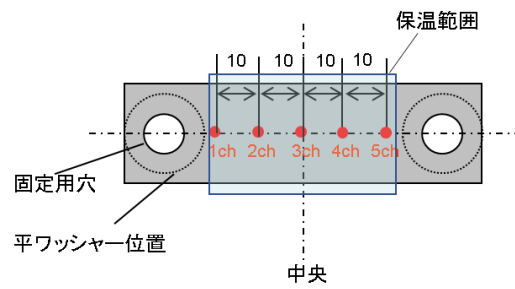


図 2. 11 温度測定ポイント(長手方向)

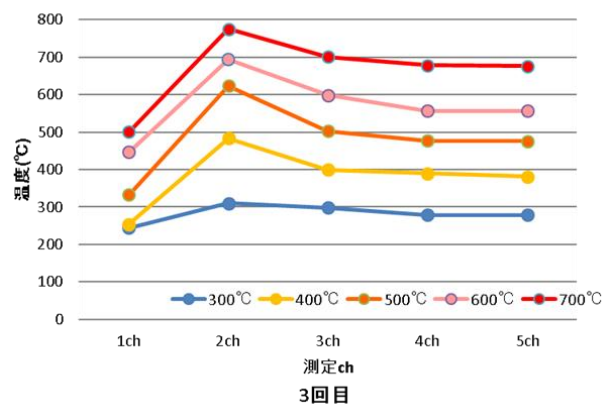
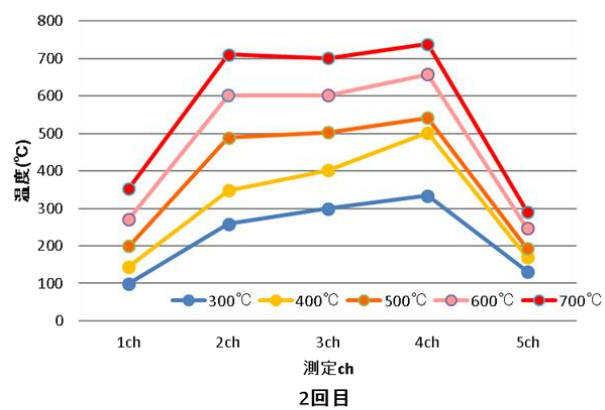
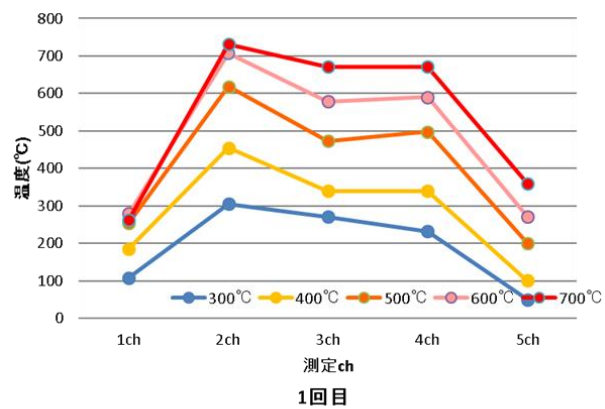


図 2. 12 加熱導体温度分布測定結果(長手方向)

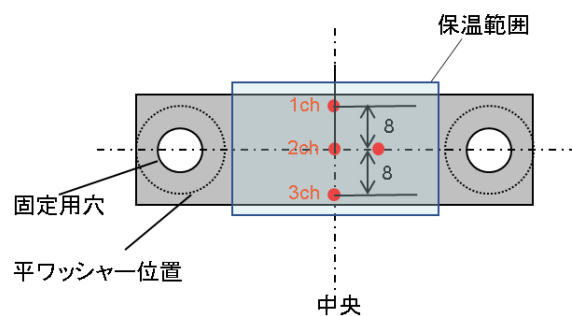


図 2. 13 温度分布測定ポイント(幅方向)

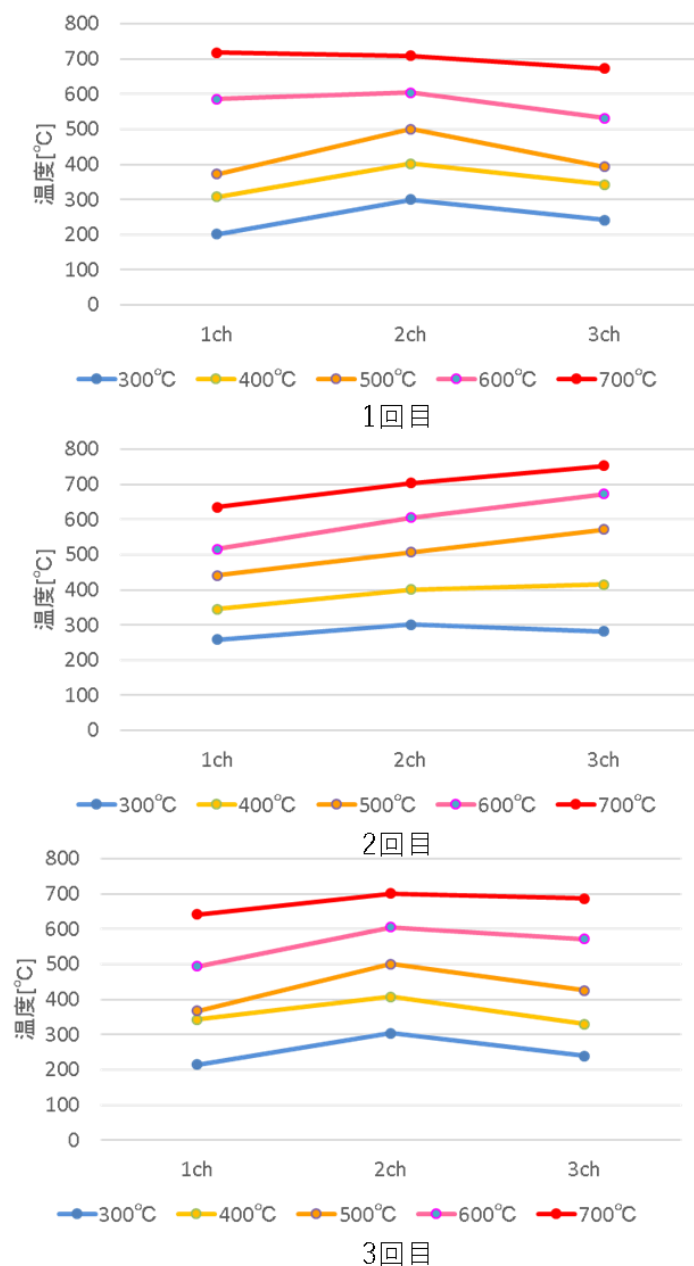


図 2. 14 加熱導体温度分布測定結果(幅方向)

以上のことから、ガラステープを使った保温は、油中において 700℃の局所加熱を実現するために有効な方法であるが、保温剤の内側の複雑な油流や沸騰によって生じる気泡の滞留などの影響で、導体表面の温度分布を一定にすることは困難であると考えられる。しかし絶縁油の局所加熱時のガス発生量は、温度によって指数関数的に増加することが知られている。つまりガス発生にとって影響が大きい部分は導体表面温度のうち、最も高い温度とその温度に近い温度になっている箇所の面積であると考えられる。化学反応における活性化エネルギーの考え方から、最高温度の点が主に発生する反応の種類を決定し、これによって発生するガスの種類が決まる。高温部の面積は、反応が起こる領域に関係すると考えられ、その反応が起こる量に関係している。したがって、導体表面で最も温度が高くなる点を加熱温度とし、温度分布から高温部の面積を求めればよい。またガラステープ内の温度分布は複雑であることが推測されるが、保温領域の面積を小さくすれば、温度分布の影響を少なくできる。加熱時の導体周辺の気泡の動きを観察した結果、気泡がとどまりやすい場所があると、そこに気泡が長時間とどまり、その部分の温度が急激に上昇することが分かった。これを防ぐためには、加熱導体を傾けることが効果的であることが分かった。以上をまとめ、本試験における加熱導体と加熱温度について次のように決定する。

- ・ 加熱導体の保温は、中心から上下左右 10mm の最低限の領域とする。
- ・ 導体表面の温度を 5 点計測し、そのうち最も高かった点の温度を試験における加熱温度とする。
- ・ 温度の調整は、計測した 5 点の最高点において行う。
- ・ 加熱導体の 5 点の温度計測の結果から温度分布を求め、加熱面積を求める。
- ・ 気泡の動きを妨げないようにするため、加熱導体は 10° 傾けて設置する。

実際に実験で使用した加熱導体の外観(図 2. 15)と温度分布の例(図 2. 16)を示

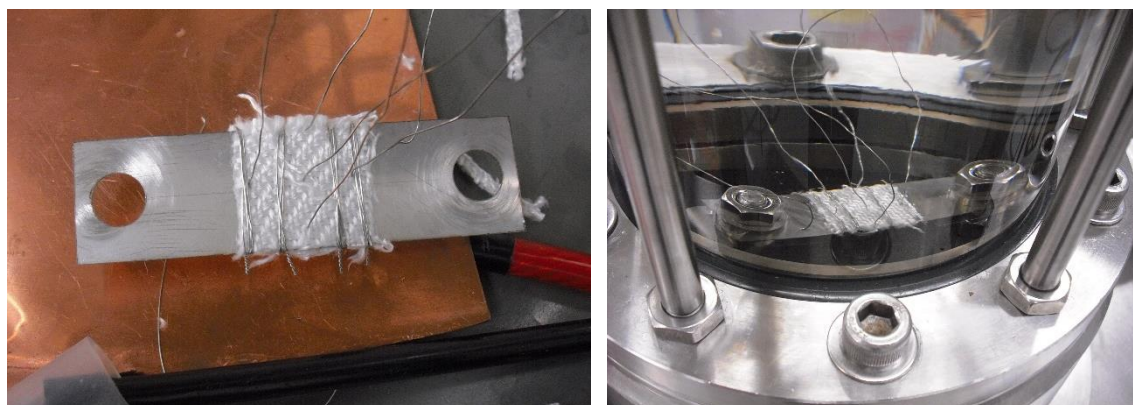


図 2. 15 加熱導体外観と加熱試験装置へ設置した様子

す。この例では、試験 No.140602 は中央部ではなく左側(4ch)の温度が高くなっており、4ch の温度を加熱温度として温度調整を行うことで過度な温度上昇を防止し、適切な温度条件のもと実験が可能となった。また保温範囲を小さくし、表面温度を 5 点測定することで加熱部の温度分布を詳細に知ることができる。

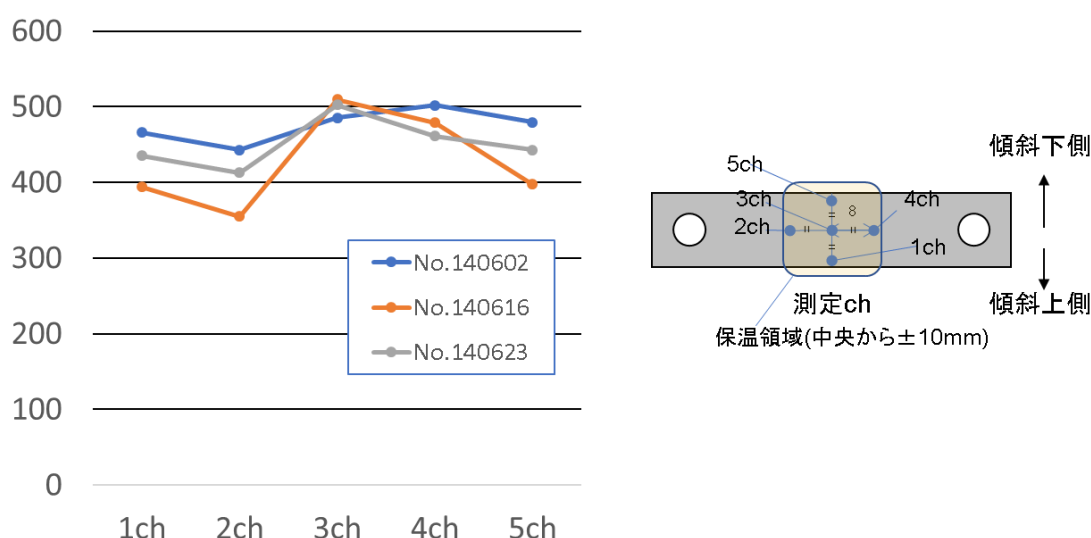


図 2. 16 加熱導体温度分布測定例 (PFAE500°C)

(5) 試料油の調整

本研究では酸素が含まれない条件下での油の加熱分解ガスの測定を想定している。初期の試料油の状態は、試験結果に大きく影響するため、初期の油の調整は重要である。酸素の混入は、酸化反応を引き起こし、加熱試験で起こる化学反応の種類が変わってしまう可能性がある。エステル油にはエステル基に酸素が存在するため、加熱分解ガスを考えた場合、エステル基の分解による CO や CO₂ といった酸素化合物の発生が予測される。酸化反応や空気中の CO₂ の混入の影響があると、エステル基の熱分解によるガスを正しく評価できなくなる可能性がある。油中水分も影響する可能性がある。特にエステル化合物は、加水分解反応が起こり、この反応は酸または塩基を触媒とするが、比較的低温でも進行する。絶縁油中水分量は、絶縁破壊電圧を低下させることから変圧器に使用される油の水分量は、厳しく管理される。したがって実験開始時の油の水分量は、通常変圧器油の管理基準以下にコントロールすることが望ましいと考えられる。このような理由から、絶縁油は、JIS5C のろ紙でろ過後、加熱試験装置に充てん後、マグネチックスターラーで攪拌しながら真空ポンプで 3 日間脱気し、さらに 1 時間 N₂ でバブリングしてから実験を行った。この前処理によって、実験開始前の絶縁油は、酸素濃度 600ppm 程度、水分量 20ppm 以下にコントロ

ールされた。

(6) 実験手順

実験の手順を図 2. 17 に示す。まず前述の手順で絶縁油を加熱装置に充てんし、実験前の油を準備する。冷却装置を起動させ、冷却水が 5℃一定となってから加熱導体に電流を流し絶縁油を局所加熱した。加熱前、加熱中及び加熱終了後の装置内の絶縁油と油面上のガスを採取し、ガスクロマトグラフで分析した。分析対象のガスは、N₂、O₂、H₂、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂、C₃H₈、C₃H₆、CO、CO₂ の 11 種とした。加熱時間は、各試験条件とガス発生量から適切な時間(60 分~48 時間)を選択した。

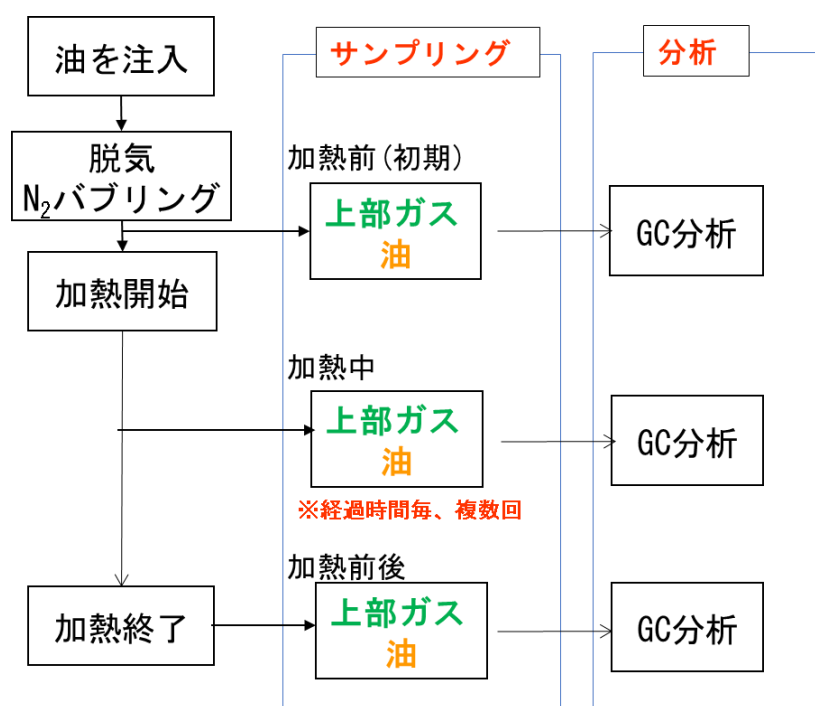


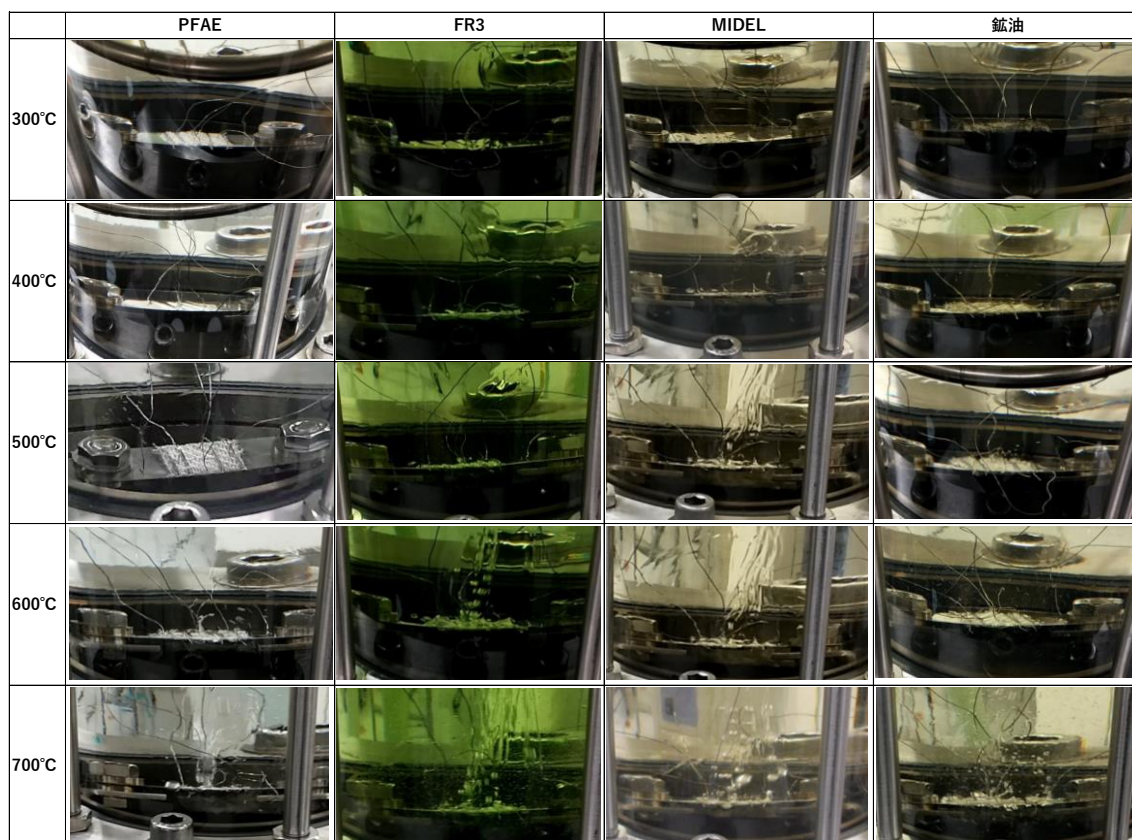
図 2. 17 実験手順

2. 3. 2 実験結果

(1) 加熱時の導体の様子

加熱試験時の加熱導体の写真を表 2. 3 に示す。各油種とも 400℃以上で油が沸騰し、気泡が発生し始め、温度が高くなるにしたがって気泡の発生が激しくなることが観察された。PFAE と鉱油は、600℃まで小さな気泡しか認められないが、FR3 と MIDEL は 600℃以上で大きな気泡が連続的に発生する様子が分かる。FR3 と MIDEL は、粘度が高いため、油の動きが遅く、気泡が導体付近にとどまりやすいため、沸騰が激しくなったものと推測される。

表 2. 3 加熱試験時の加熱導体の様子



(2) 局所加熱試験における発生ガスの特徴

加熱試験で採取した装置内の絶縁油と油面上部のガスの結果から、局所加熱によって発生したガスの総量を求めた。絶縁油中のガス量は、ガス濃度と装置内の油量から算出した。油面上のガスについては、分析結果から求めた発生ガスの濃度と装置内のガスの体積から発生ガスを求めた。油面上のガス体積は、あらかじめ求めた装置内容積と装置内の油の体積から算出している。なお、油の体積は温度によって変化するため、サンプリング時に測定した油温から絶縁油の熱膨張係数を使って補正した。ガス量は、20℃1atm 時の体積に換算して合計した。図 2. 18 に加熱温度 500℃の時の各油種における発生ガス量の経過を示す。ガス発生量を鉱油と比較するとエステル系絶縁油は全体的に量が多く、中でも MIDEL が最も多かった。またエステル系絶縁油では CO、CO₂ の発生量が多く、鉱油ではほとんど発生していない。その他のガスでは鉱油は H₂ と CH₄ が多いのに対してエステル系絶縁油では、C₂H₆ や C₂H₄ が多いことが分かった。また PFAE では C₂H₄ が C₂H₆ より多くなっているが、FR3 と MIDEL では逆に C₂H₆ が C₂H₄ より多くなっている。また MIDEL では C₃H₈ の発生量が多いという特徴があり、エステル系絶縁油でも油種によりガス発生特性に大きな差が認められた。

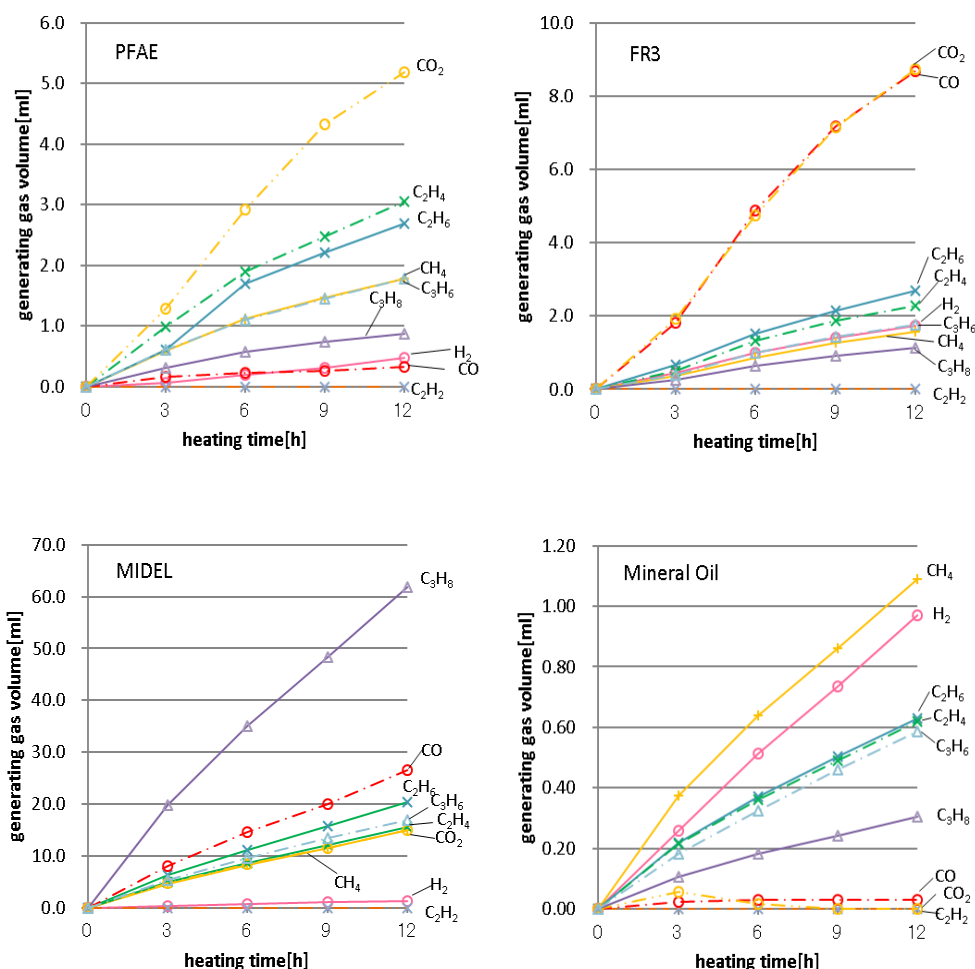


図 2. 18 加熱温度 500℃の時のガス発生量 (20℃1atm 時の体積 ml に換算)

図 2. 19 に加熱温度ごとに発生したガスの比率をまとめた。比率は、全ガス発生量に対する割合を算出した。なお、エステル油では、CO や CO₂ の発生量が非常に多い。比率の算出に入れると温度ごとの変化が分かりづらくなるため、除外した。

各油種とも、温度が上昇するにつれて C₂H₄ の比率が高くなる傾向が認められる。エステル油は、C₂H₄ の比率が鉱油に比べ高い特徴を有しており、500℃付近で急激に C₂H₄ の比率が高くなっていることが分かる。油種で比較すると FR3 は PFAE と MIDEAL に比べて低温時に C₂H₆ の比率が特に高い。MIDEAL では 400℃に C₃H₈ の比率が特に高くなる領域がある。FR3 は、400℃以下で C₂H₆ の比率が特に多くっており、油種特有の特性があることが分かった。各エステル油において、C₂H₂ が 700℃で検出されたがごく微量であり、局所過熱におけるこれまでの鉱油の知見と同様であった。

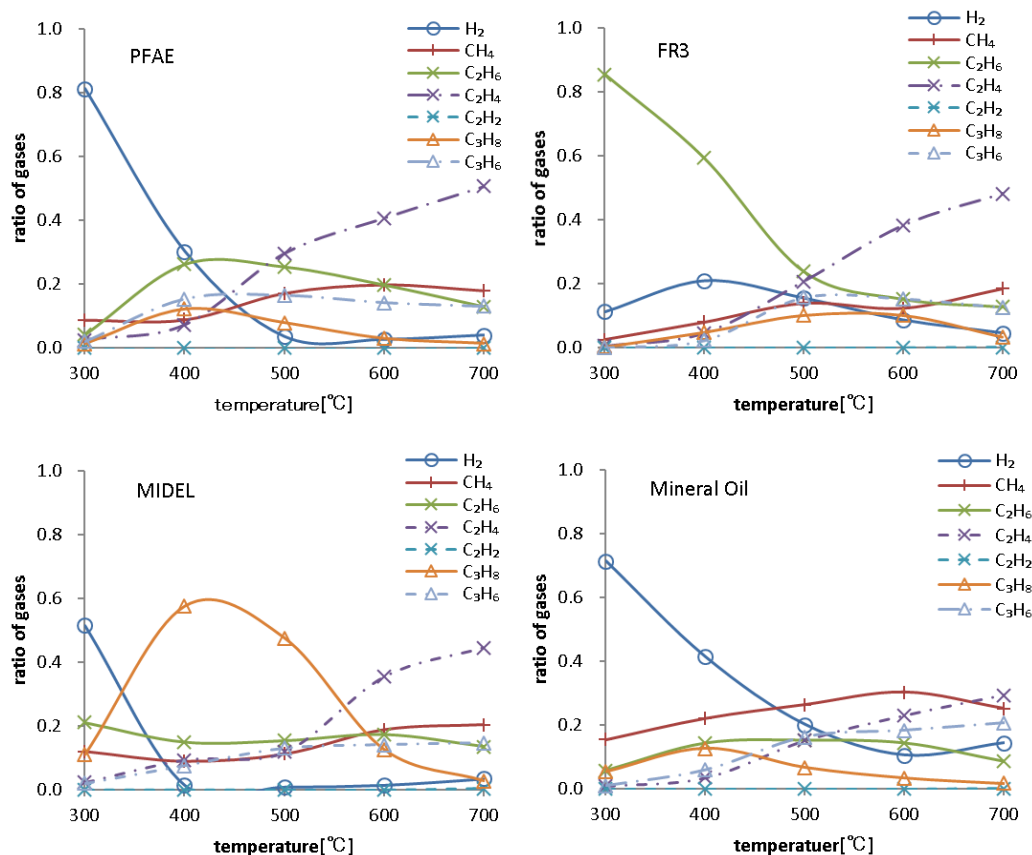


図 2. 19 ガス発生比率の温度特性

2.3.3 考察

(1) CO、CO₂の発生

図 2. 18 で示すように、実験したすべてのエステル油で、鉱油に比べて CO、CO₂ の発生量が多かった。またエステル油では、継続してこれらのガスが発生していることが分かる。エステル油では、絶縁油自身の分解で継続的に CO、CO₂ が発生したものと考えられる。エステル油は分子内に酸素を含むエステル基を有している。このエステル基が分解することによって継続的に CO、CO₂ が発生したと考えられる。今回実験を行った全ての温度において、CO、CO₂ は継続的に発生していた。したがってエステル基の分解反応は、300°C以上の比較的低温の過熱でも発生するといえる。鉱油入変圧器では、CO と CO₂ は、絶縁紙やプレスボードなどの固体絶縁物が関与した異常や変圧器の劣化診断に用いられている [11] [14] [15]。エステル油自身の分解により CO、CO₂ が発生することから、エステル油において同様に CO、CO₂ を診断に用いる場合、発生量や比率に注意が必要である。

エステル油の油種による違いも見とめられる。図 2. 18 では、PFAE は CO₂ の

発生量が多いが CO はほとんど発生していない。FR3 は CO と CO₂ の比率がほぼ同じであり、MIDEL では CO₂ より CO の発生量が多い。PFAE はモノエステル、FR3 はトリグリセリド構造であり、MIDEL はポリオールエステルとエステル基の構造に違いがある。油種によって CO、CO₂ の発生比率の差は、各エステル油の分子構造の差に由来している可能性が考えられる。

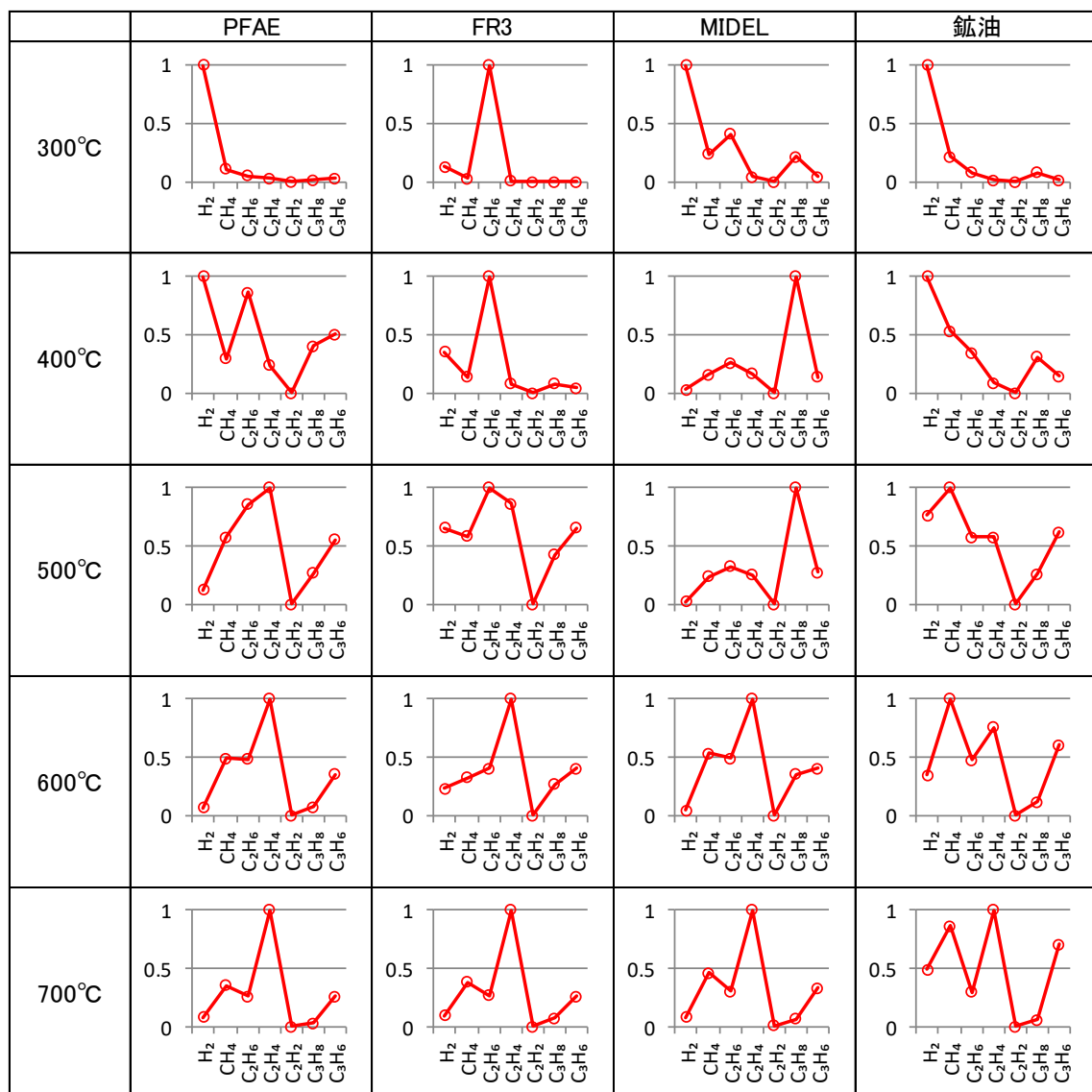
なお、鉱油においても加熱開始 3 時間までにおいて微量の CO、CO₂ が発生しているが、それ以降は増加しておらず、発生は継続しておらず、試験初期の絶縁油に微量に含まれていた酸素が消費された結果であると推測される。エステル油と鉱油での CO、CO₂ 発生量の差が明確に表れたことは、今回の実験が、酸素が少ない条件で正確に行われたことを示しており、実験条件のコントロールが適切であったといえる。

(2) 水素及び炭化水素ガスの発生

加熱温度ごとの発生ガスの特徴をより明確にするために、電協研法のガスパターン図を作成した。ガスパターン図は、発生ガスのうち最も量が多かったものを 1 とした場合の比率をグラフにプロットし、折れ線グラフで表したもので、折れ線で描かれるパターンで異常の様相を判断するのに用いられる。電協研法では通常、H₂、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂ までのガスを対象とするが、これを C₃H₈、C₃H₆ ガスまで拡張した。結果を表 2. 4 に示す。鉱油とエステル油で特徴が異なるだけでなく、エステル油でも油種ごとにパターンに異なる特徴があることが分かる。このことからエステル油では、油種ごとに異なった基準値や診断方法が必要であると考えられる。

加熱温度ごとに見てみると、各温度でパターンが変化している様子が分かる。エステル油全体で大まかにみると C₂H₆、C₂H₄ や C₃H₈ と C₃H₆ といった飽和炭化水素と不飽和炭化水素の発生比率が温度上昇に伴い変化しており、鉱油同様、高温で不飽和炭化水素の比率が大きくなる特徴があることが分かる。エステル油においても飽和・不飽和炭化水素の比率は、過熱温度の指標になり得ると考えられる。エステル油のガスパターンの特徴として、ある温度帯で特異的な比率が多くなるガスが存在している。FR3 では、C₂H₆ が 500℃以下の領域で非常に多く、MIDEL では 400~500℃の範囲で C₃H₈ の割合が多い領域があることが分かる。こういった特徴は、その温度帯でしか現れないことから、これらの温度帯特有のガス成分の存在は、過熱温度の推定に有用であると考えられる。

表 2. 4 局所加熱試験で各温度における発生ガスパターン



(3) エステル油中過熱時のガス発生特性と診断指標

加熱試験の結果から、エステル油中で油が局所的に加熱された際に発生するガスの特徴が明らかになった。ここでは、局所過熱時特有のガス発生特性を整理し、異常診断に利用できる指標について考察する。発生ガスには以下のような特徴があった。

① C₂H₆ 及び C₂H₄ が発生

油種の違いに関わらず、C₂H₆ 及び C₂H₄ の比率が多かった。全体的に 500°C 以下の低温の加熱時に C₂H₆ が多く、温度上昇に伴って C₂H₄ の比率が高くなる傾向にある。600°C 以上の高温では、試験を行った全ての油種で C₂H₄ が最も多くなった。温度上昇に伴うガス比率の変化を活用すれば、過熱温度を推

定することが可能であると考えられる。

② 温度毎にガス発生の特徴が変化する。

表 2.4 で示したように、加熱温度毎にガス発生の特徴が変化することが分かった。したがってガス発生の特徴を整理すれば、過熱温度の推定が可能であると考えられる。

③ 油種によってガス発生特性が異なる。

油種によってもガスの発生特性は異なることが分かった。鉱油とエステル油でも特徴が異なり、エステル油でも油種毎に違っている。このことから、診断法においては、全ての油種で統一することは困難で、油種毎に定める必要があると考えられる。ただし、Envirotemp FR3 の低温時に C_2H_6 が多いことや、MIDEL7131 で $400^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ の領域で C_3H_8 が多いことなど、油種特有の特徴も認められた。こうした油種毎の特徴をうまく活かした診断法ができれば、診断がより高精度になることも考えられる。

以上のことから、油中ガス分析を使ったエステル油の過熱時における診断の可能性として以下のことが考えられる。

- ・ 鉱油とエステル油を同じ判断基準で診断することは困難である。
- ・ エステル油も油種毎に判断基準を定めることが望ましい。
- ・ ガス発生の特徴から、過熱を判定できる。
- ・ ガス発生パターンの分類から過熱温度を推定できる。
- ・ 発生ガスの比率から過熱温度を推定できる。
- ・ 油種特集の発生ガスの特徴を利用することで診断の高精度化が見込める

2. 4 エステル油中部分放電によるガス発生特性

2.4.1 実験

(1) 油中針-平板電極

エステル油中で部分放電を発生させるための電極を製作した。図 2.20 に電極の構造図、図 2.21 に外観写真を示す。本電極は、ガラス管の上下端をゴム栓でふさいだ密閉構造となっており、ゴム栓に開けられた穴を介して電極が設置されている。ガラス管の長さは 1m であり、これによって絶縁距離を保っている。上部のゴム栓には、油の注入及びサンプリング用のポリエチレンチューブが挿入されており、装置内を窒素置換後、窒素圧力を利用して脱気油を注入する。上部を針、下部を平板とした針-平板電極となっており、この電極間で部分放電

を発生させる。部分放電発生を促進するために下部平板電極の上に厚さ 3mm のガラス板を挿入している。

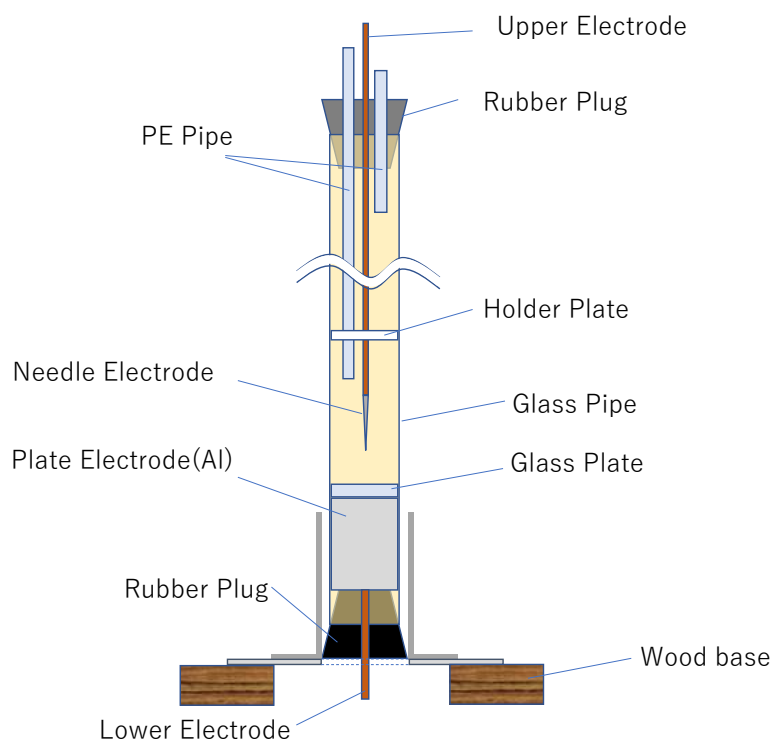


図 2. 20 油中針-平板電極

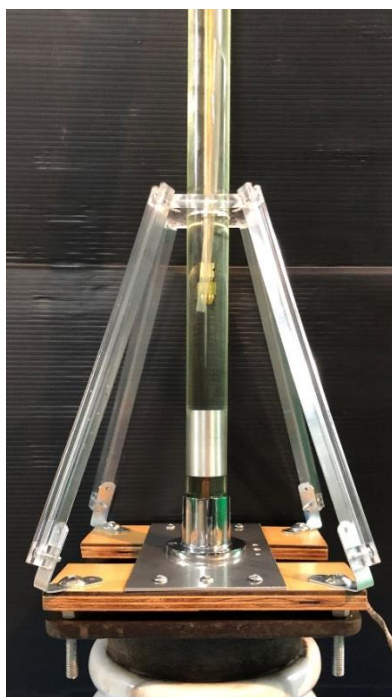


図 2. 21 油中針-平板電極外観写真

本電極は、電極間距離を調整する微動装置を装備しており、油を注入した状

態で電極間距離を調整できる。電極間距離の微動装置を図 2.22 に示す。上部電極は、可動式になっており、図の微動装置を用いて上下に移動することができる。微動装置は、ねじの回転を利用して電極を上下方向に移動させている。電極間距離の調整は、はじめに上部の針電極先端を下部電極に接触する位置まで下げ、微動装置を使って任意の距離まで上部電極を上げた。この時電極間距離の測定は、図 2.22 の左図に示すように、電極とともに移動する目盛りを用いて調整した。

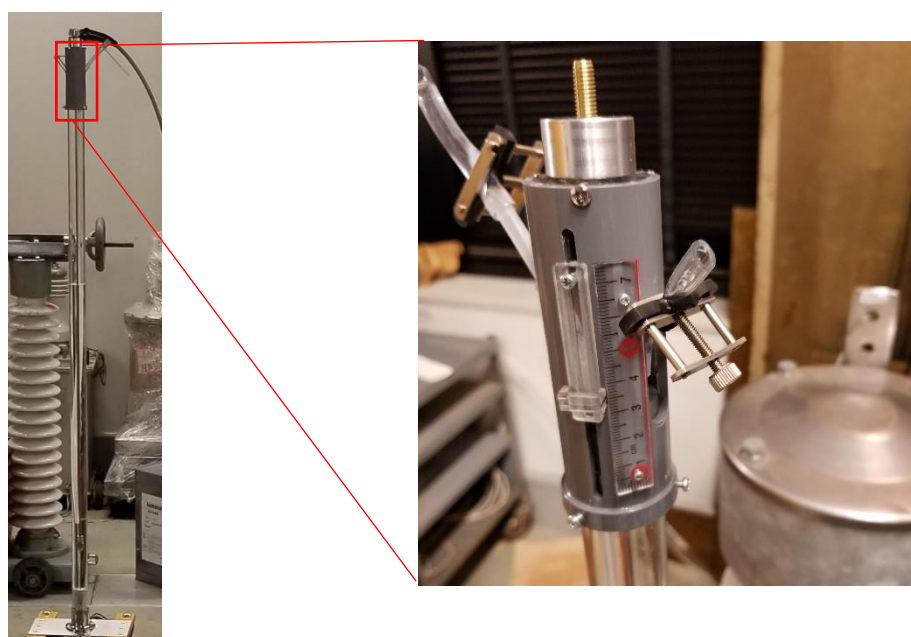


図 2.22 電極間距離調整用微動装置

(2) 試験回路

実験に用いた試験回路を図 2.23 に示す。図で G は、油中針-平板電極を示しており、電極間に高電圧を印加して油中で部分放電を発生させる。印加電圧の調整は、変圧器の巻線比で $200k : 100$ に分圧された電圧を電圧計 V3 で測定しながら調節した。印加電圧 V2 は、コンデンサ C1 及び C2 で分圧し、オシロスコープで測定している。

部分放電の測定は、LEMKE 社製 LDM-5U Measuring Impedance(MI)を通した波形を計測した。この装置は、部分放電が発生した際に流れる高周波の電流を図 2.23 の Lm と C2 で共振させ、バンドパスフィルターを通し、放電電荷量に関係した $500kHz$ の信号を出力する。なおここで計測される電荷量は、放電部の真の電荷量ではなく、供試体全体に流れる“見かけの電荷”である。実際の測定では、放電電極容器内の容量成分や部分放電が起こった部位の容量成分を求めることはできないため、見かけの電荷を部分放電電荷量に関連した数値とし

て用いることが多い。今回の測定では、見かけの放電電荷を部分放電の電荷量として評価した。MI から出力される波形の電圧(V_{p-p})と放電電荷量の関係から、部分放電の電荷量を求めることができる。MI から出力される波形をオシロスコープで測定し、波形の特徴を記録した。また MI 出力信号は、後述する PD カウンタにも入力され、試験中の全ての部分放電における放電電荷量と放電回数を記録した。

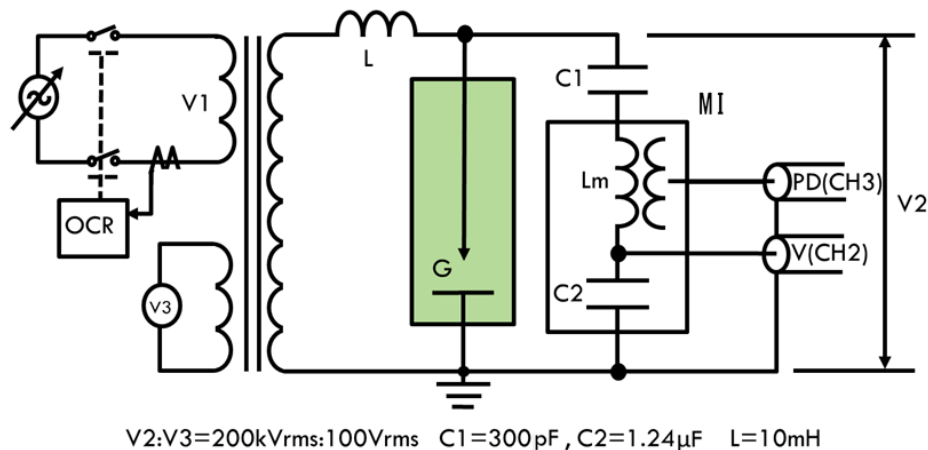
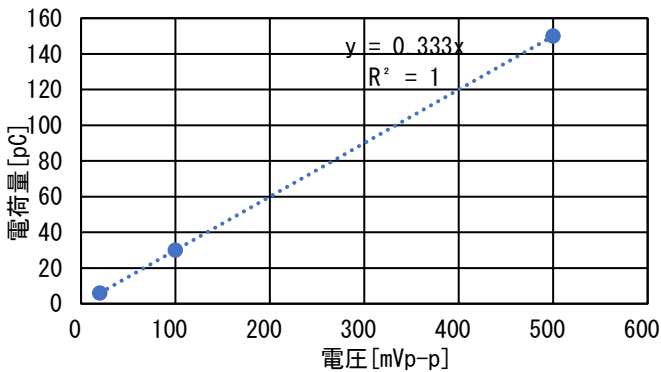


図 2. 23 部分放電試験回路

(3) 放電電荷量の校正

放電電荷量と MI から出力される波形の電圧(V_{p-p})の関係を校正パルス発生器で校正した。パルス発生器は、LDIC 社の LCD-5 を用いた。校正パルス発生器を試験回路に接続し、校正用パルスを入力した際の出力波形を計測した。電荷量 20pC、100pC、500pC を入力した際の結果を図 2. 24 に示す。



電荷量[pC]	20	100	500
電圧[Vp-p]	6	30	150

図 2. 24 校正器を用いた放電電荷量の校正結果

(4) PD カウンタ

部分放電の診断のためには、放電エネルギーと発生ガスの関係を正確に把握する必要がある。図 2. 25 に一般的な化学反応における反応過程と活性化エネルギーを示す。図は、化学反応の進行具合とエネルギー変化を示している。化学反応は、その反応の臨界点にあたる遷移状態を経て進行する。遷移状態のエネルギーは、反応経路の中で最も高く、反応を起こすには、活性化エネルギーを超えることが必須となる。

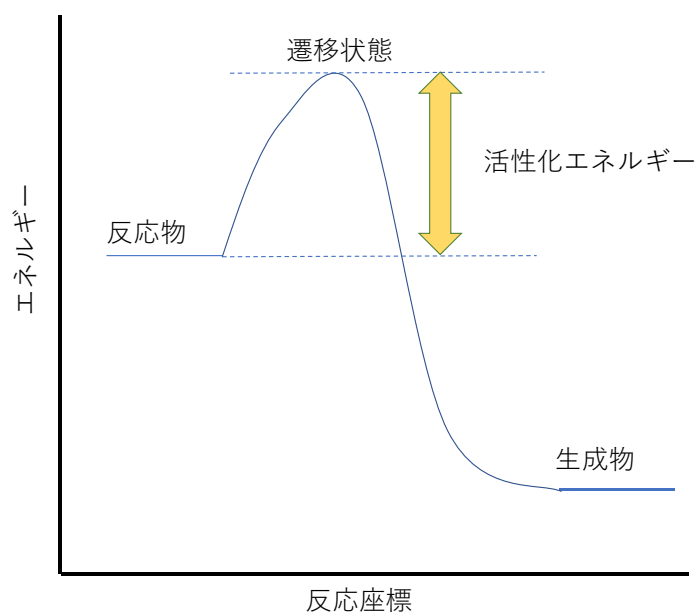


図 2. 25 活性化エネルギー

化学反応の種類によって活性化エネルギーは異なっていることから、その瞬間に分子の持っているエネルギーによって引き起こす反応の種類が変わると考えられる。油中放電の場合を考える。放電では、放電が起こった瞬間に油の分子にエネルギーが加わる。この時に活性化エネルギーを超える分子がどれだけあるかによって反応が進行するかが決まると考えられる。このエネルギーは、絶縁油に与えられる瞬間的なエネルギーに相当するため、放電一回あたりのエネルギーに関係すると考えられる。つまり放電一回あたりのエネルギー量に従って発生する反応が異なると考えられる。最終的には、これは生成するガスの種類と比率を決定する。一方で放電回数の増加は、放電一回あたりのエネルギーによって決まった化学反応が繰り返し起こることになる。放電回数が増えたからといって反応の種類が変化することはない。したがって放電回数は、ガスの量に関係していると考えられる。以上のことから、部分放電の異常診断のためには、放電一回あたりのエネルギーと放電回数を正確に計測し、これらとガ

ス発生を明らかにする必要があると考えられる。

部分放電のパルスはオシロスコープなどを用いて容易に計測できるが、部分放電の発生頻度や大きさは、ばらつきが大きく一定でないため、サンプリング計測ができず、全ての放電に対して記録する必要がある。しかし、部分放電のエネルギーは小さいため、放電一回当たりのガス発生量が非常に少ない。油中ガス分析で測定できるガス濃度を確保するためには、数十分から数時間の計測が必要となる。オシロスコープではこのような測定は不可能である。過去の研究例では、多チャンネル波高分析器を用いた例 [16]や部分放電専用で作られた測定装置を用いた例 [8]があるが、これらの計測器は大がかりで非常に高価である。これらの課題を解決するために油中部分放電波形を電子回路によって変換し、油中における部分放電エネルギー量を評価できるシステムを開発した。

部分放電波形は、図 2. 23 の試験回路で CH3 にて計測され、MI を介してオシロスコープに入力される。油中に針—平板電極を設置し、実際に部分放電を発生させ、その時の波形をオシロスコープで測定した。図 2. 26 に部分放電波形の一例を示す。

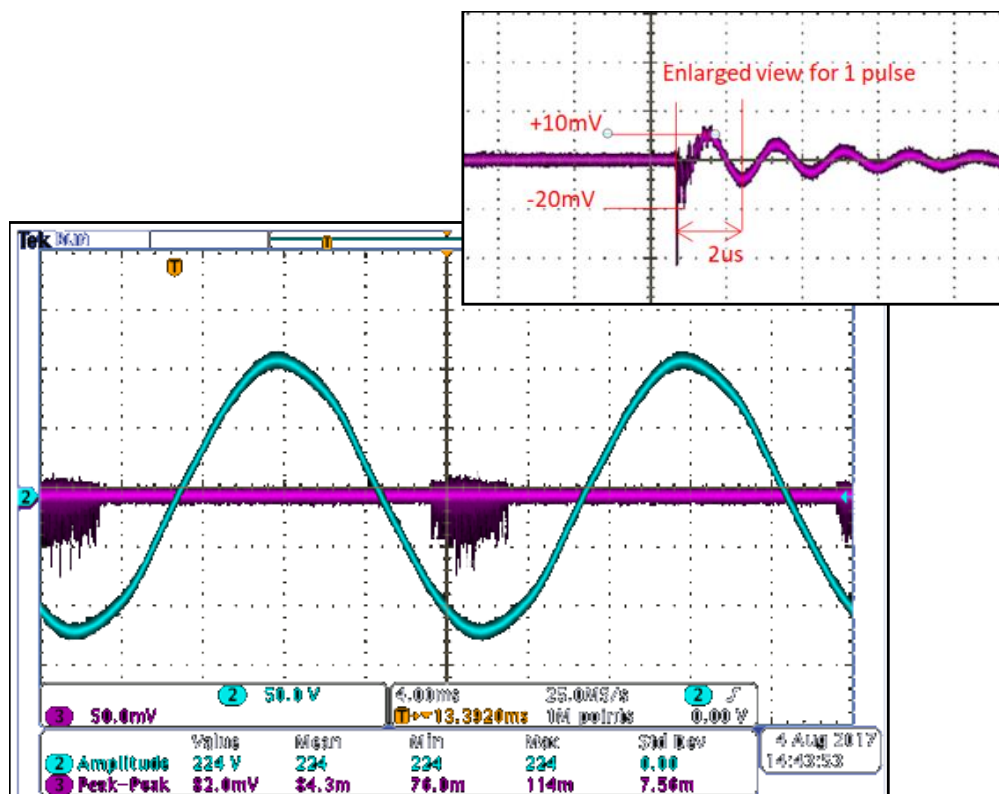


図 2. 26 部分放電波形の一例

この例では、4msec の範囲に約 100 個のパルスは発生していることが分かった。1 つのパルスを拡大すると 1 パルスは $2\mu\text{s}$ 、電圧は 20mV であった。そこでこの

ようなパルスの数と大きさの情報を連続的に記録できる装置(PD カウンタ)を製作した。製作した PD カウンタのブロック図を図 2. 27 に、回路の各段階における波形の例を図 2. 28 に示す。

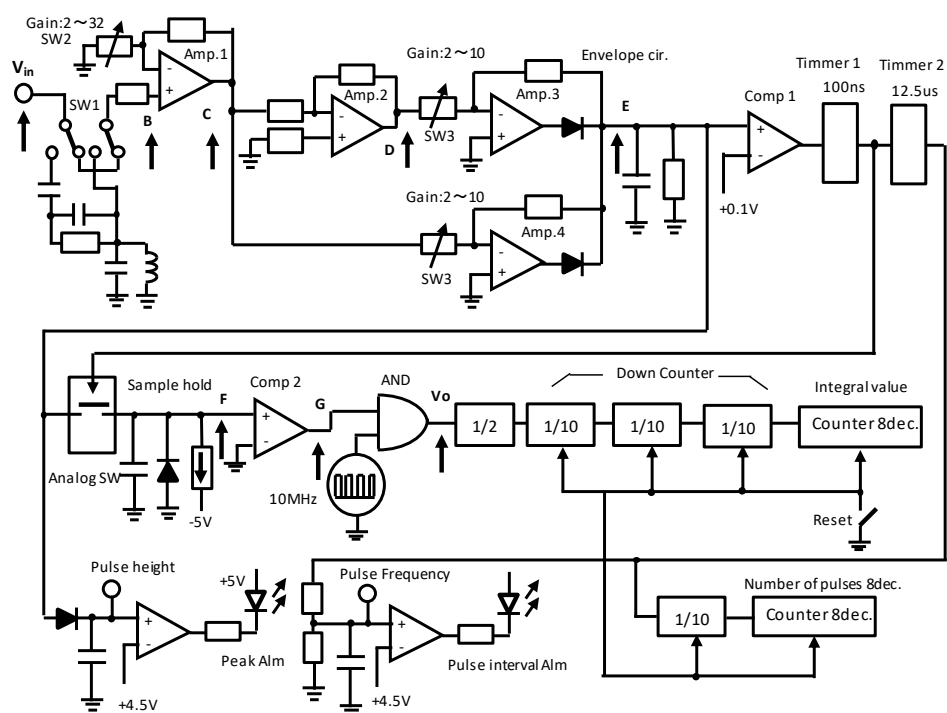


図 2. 27 PD カウンタのブロック図

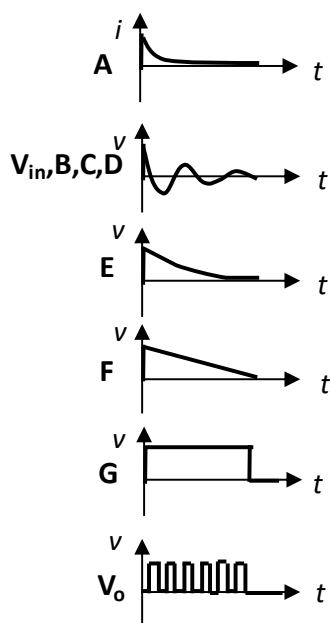
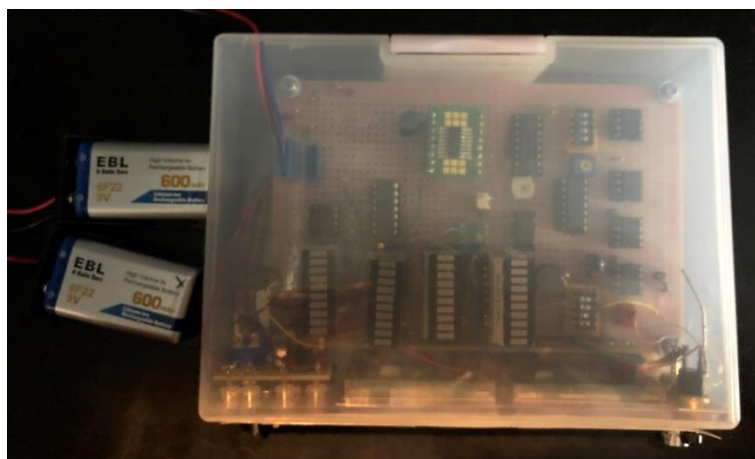


図 2. 28 PD カウンタ回路の各段階における波形

まず、部分放電の波形(A)は、MI によって変換され V_{in} 波形となり、PD カウンタに入力される。入力された波形は、2 段のアンプによって(B~D)増幅され、エンベロープ回路によって E の入力波形の電圧に対応した包絡波形に変換される。その後、この包絡波形をピークホールド(F)し、定電流で 0V となるまで放電させる。この時の放電時間は、元の V_{in} 波形の電圧の大きさで決まる。次いで波形 F をコンパレータで 0V と比較し、 V_{in} 波形の大きさに比例した長さの方形波(G)を得る。得られた方形波と 10MHz の方形波を AND 回路に入力し、元の PD の大きさに比例した 10MHz のパルスを得る。このパルスの数をカウンタで計数すれば、放電試験全体の部分放電の大きさを求めることができる。なお最終的にカウントするパルスの数は膨大となるため、ダウンカウンタを用いて長時間の計測を可能にした。なお本 PD カウンタには、放電回数を記録するカウンタも内蔵しており、試験全体の放電エネルギーと放電回数を記録できる。これにより単位放電回数当たりの放電電荷量を求めることができる。図 2. 29 に PD カウンタの外観写真を示す。



正面



上面

図 2. 29 PD カウンタの外観

PD カウンタの回路の各段階における波形を図 2. 30 に示す。Vin で入力された PD の波形が、図 2. 27 および図 2. 28 で示した信号処理の各段階にしたがって処理されている様子がよくわかる。

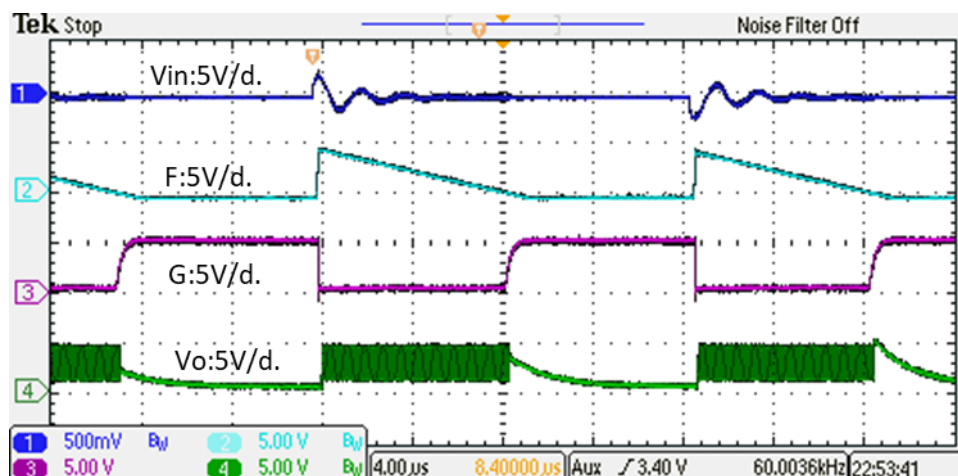


図 2. 30 PD カウンタ回路の各段階における出力波形の例

続いて、MI から出力される波形の大きさと PD カウンタのカウント数の関係を調査した。測定には、MI から出力される PD の波形を再現した模擬 PD パルス発生回路を用いた。回路図を図 2. 31 に示す。模擬 PD パルス発生回路は、パルスの電圧値と発生頻度を自由に設定できるように設計されている。

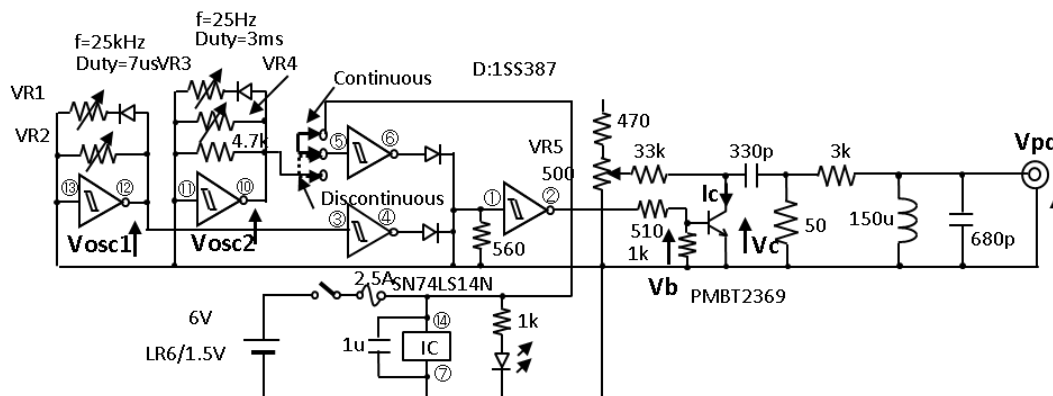


図 2. 31 模擬 PD パルス発生回路

模擬 PD パルス発生回路を用いて、入力信号の電圧値 $V_{in(p-p)}$ と PD カウンタで変換され、出力される方形波パルス数との関係を調べた。結果を図 2. 32 に示す。なお PD カウンタの $Gain=4$ とした。図で示すように入力パルスの電圧値と PD カウンタの出力パルス数は、比例しており、直線性も良好であることが確認できた。したがって、PD カウンタを使うことで部分放電試験時の全 PD パルス

において放電電荷量を計測できることが確認できた。

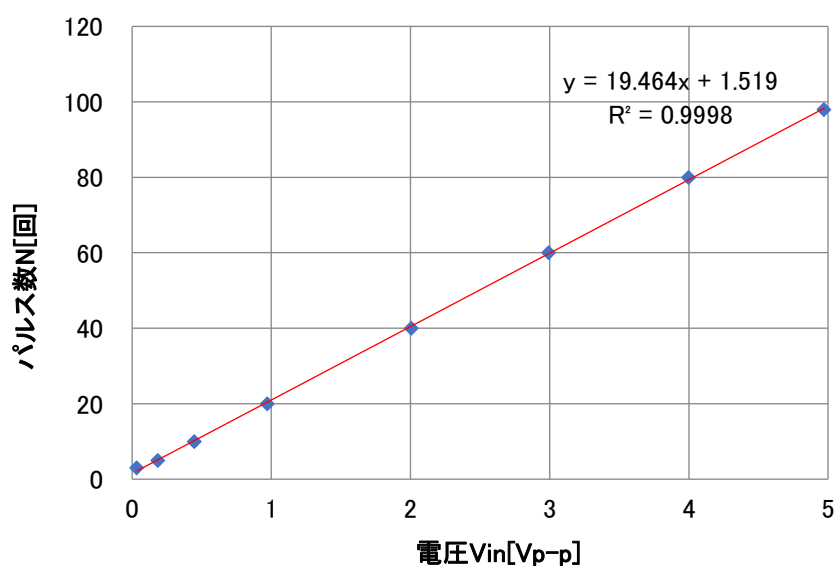


図 2. 32 PD カウンタの Vin(p-p) に対する出力パルスカウント数

(5) ローパスフィルター

実験室の測定環境による要因により、測定波形にノイズが混入することが分かった。ノイズの波形の例を図 2. 33 にしめす。このノイズは、MI を通した出力に現れるため、PD カウンタでもカウントされてしまう。したがって PD カウンタの測定値にプラスの誤差を与えてしまうことが分かった。そこでフィルターによりこのノイズを除去することを考えた。

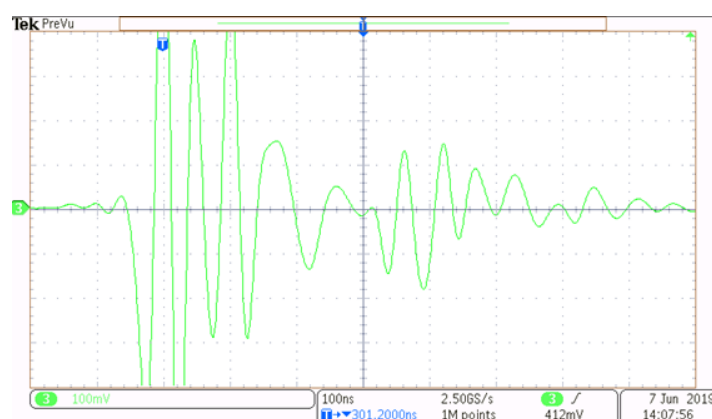


図 2. 33 部分放電計測時に混入するノイズ波形

ノイズの周波数は常に同じ周波数帯であり 10MHz 程度であることが分かった。

本計測回路では、部分放電波形を共振させて 500MHz 程度の信号が MI から出力される。したがってローパスフィルタを挿入することでノイズを除去できると考えられる。接点周波数を 5MHz、10MHz における減衰量を 30~40dB としたローパスフィルタを挿入した。回路図を図 2. 34 に、特性図を図 2. 35 に示す。ノイズ成分は除去され、部分放電由来の信号のみが測定可能となった。

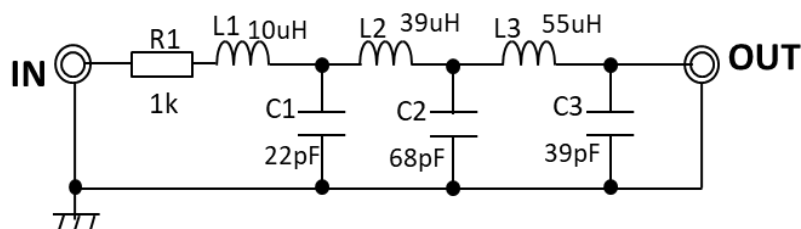
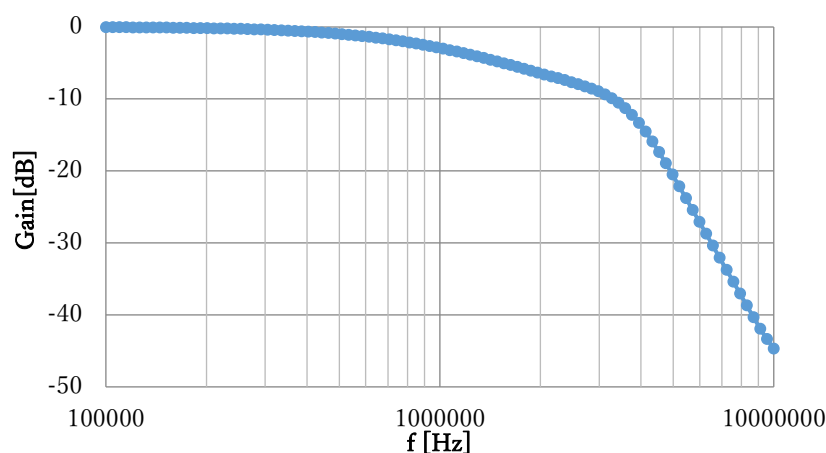
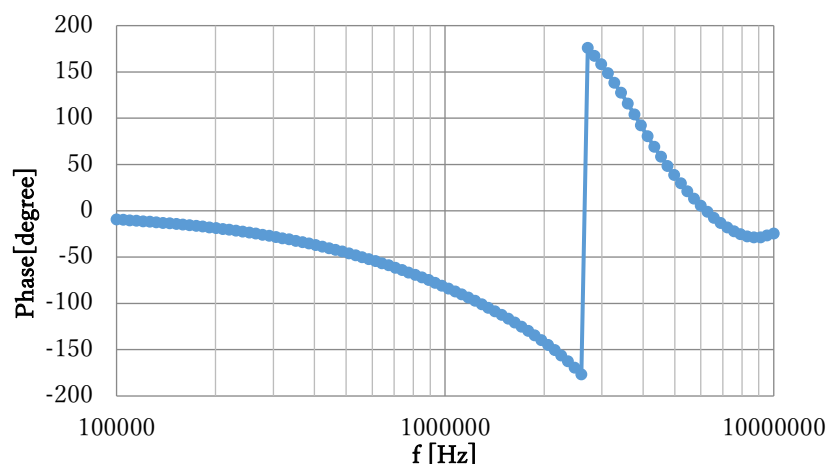


図 2. 34 ローパスフィルタの回路



(a) 利得特性

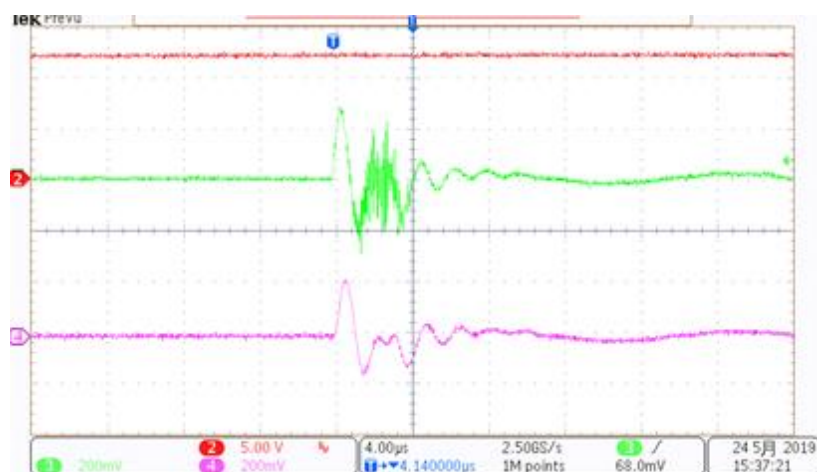


(b) 位相特性

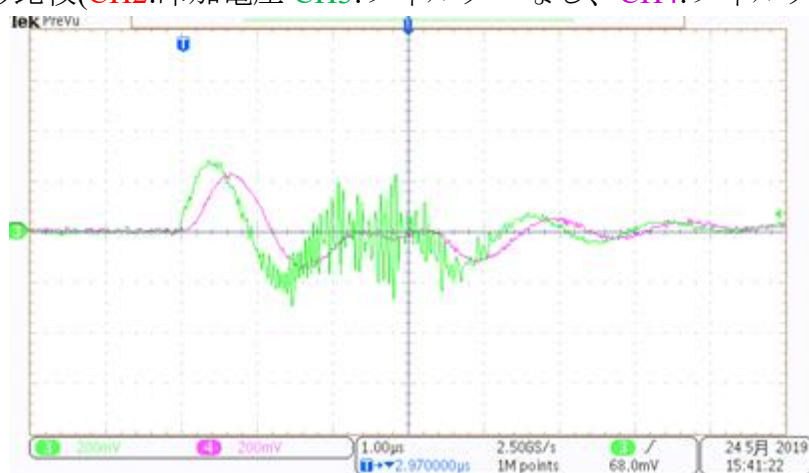
図 2. 35 ローパスフィルタの特性図

続いてローパスフィルタが、部分放電の信号に与える影響を確認した。図

に MI から出力された部分放電波形とそれをローパスフィルターに通した波形を示す。図から、フィルターを通した波形は、2 周期目に重畳されている高周波成分が除かれていることが分かる。しかし、部分放電の信号にも影響を与え、フィルターによって波高値が小さくなることが分かった。



(a) 波形比較(CH2:印加電圧 CH3:フィルターなし、CH4:フィルターあり)



(b) 波形重ね合わせ

図 2. 36 ローパスフィルターの部分放電信号への影響

ローパスフィルターを用いると PD の信号が変化し、その波高値が小さくなることが分かった。そのため、部分放電電荷量の評価は、フィルターを挿入した状態で値を校正する必要がある。そこで再度 PD 信号と PD カウンタの出力パルス数の関係を調査した。なお PD カウンタの Gain 設定は、油中での PD 測定で最適であった Gain=20 で行った。結果を図 2. 37 に示す。PD 信号の電圧値と PD カウンタの出力パルス数は、比例しており、直線性も良好であることが確認できた。以後の測定では、すべてこの回路構成、設定を用い、部分放電電荷量の

評価では、この校正值を用いることとした。

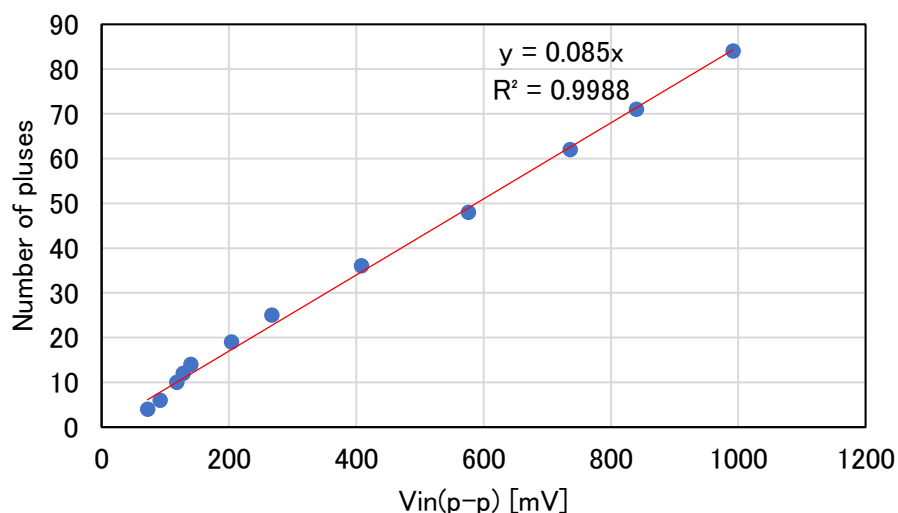


図 2. 37 PD カウンタにおける V_{in} と出力パルス数の関係(ローパスフィルター挿入)

(6) 部分放電発生の時間的変動と位相特性の解析

PD カウンタの計測では、放電試験全体において PD 発生するとそのエネルギーは記録できるが、時間的な変化や位相特性については記録することができない。しかし PD カウンタには、2つの出力端子を装備している。1つ目は、放電電荷量の推移を電圧出力する端子(図 2. 27 の Pulse height 端子)で、放電パルスの大きさを電圧値で出力する。もう一つは、単位時間当たりの放電発生頻度を電圧出力しており、その瞬間の部分放電発生頻度を電圧値で出力する(図 2. 27 の Pulse frequency 端子)。これらの端子の出力を記録すれば、部分放電発生における時間的な変化と部分放電が電源位相のどこで発生しているかを把握することができる。実験では、データロガーを用いてこれらの電圧出力値を記録し、時間経過ごとの放電特性についても記録した。データロガーは、4ch の信号を入力することができ、CH1 に、電源電圧、CH2 に部分放電波形、3CH に PD カウンタの Pulse height 出力、CH4 に Pulse frequency 出力を入力し、部分放電試験中の全ての時間を記録した。本計測システムの全体を図 2. 38 に示す。データロガーのサンプリング周波数は、オシロスコープほど高くないものの部分放電の時間的な特性を大まかに記録することができる。

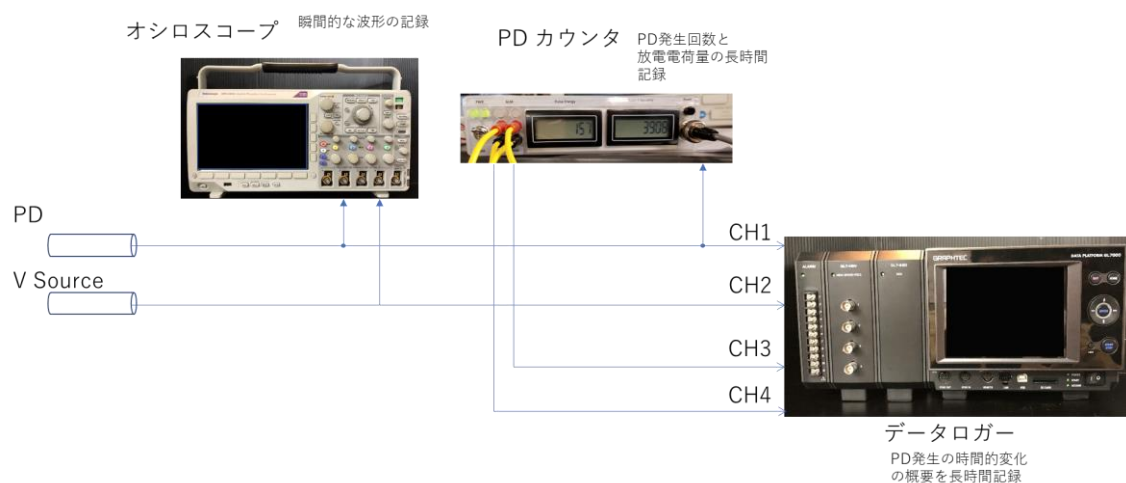


図 2. 38 PD 計測システムの概要

(7) 試料油の調整

試験前の絶縁油中水分量や油中夾雑物の存在は、絶縁油の絶縁特性に大きく影響する。また酸素の混入は、油の分解反応に影響を及ぼすと考えられる。さらにより正確に油中ガス分析を行うためには、初期の油の油中ガス濃度を限りなく低く抑えることが重要である。このような理由から、試験前の絶縁油は、以下のような処理を行ったものを使用した。

まず、絶縁油をろ過し、油中の微粒子を除去する。ろ過は、JIS 5C のフィルターを用いた。続いて、脱気ビンに入れられた絶縁油は、マグネチックスターラーで攪拌しながら真空ポンプによる脱気処理を行った。その後、窒素ガスによるバブリングを行い、油中水分および酸素濃度を下げたものを使用した。脱気処理の時間は、12 時間程度、バブリングは 1 時間行った。試料油調整の工程を図 2.39 試験前の絶縁油調整工程に示す。

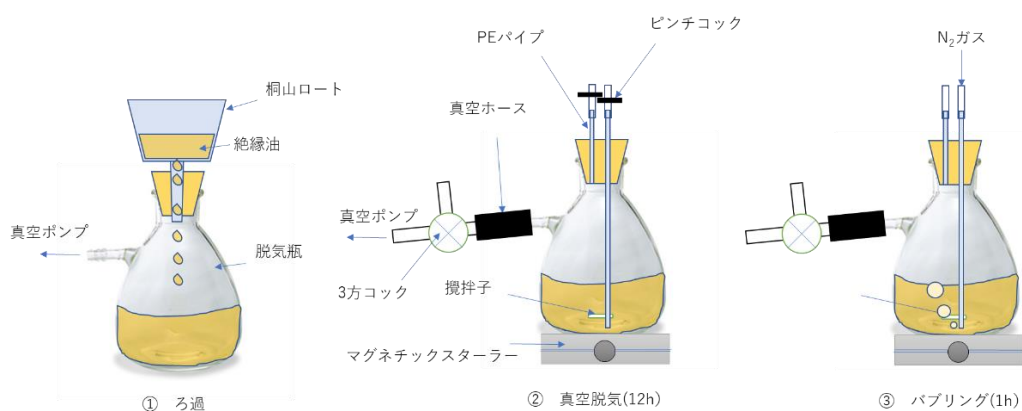


図 2. 39 試験前の絶縁油調整工程

(8) 実験手順

試験装置を油注入前に内部を窒素で置換し、空気の混入を防ぐために窒素ガスの圧力を利用して試験装置内に油を注入した。装置内は、気相部を設けず、全て油で満たした。装置への油の注入時に油をオーバーフローさせた後、その一部を採取し、試験初期の油のガス濃度と水分量を確認した。

脱気処理した油を注入した後、電極間距離を任意の値に調整した。その後、試験装置は、試験回路に設置し、試験回路及び測定回路を起動させ、電極間に電圧を印加して部分放電を発生させた。約1時間部分放電を継続させ、その間、部分放電カウンタとデータロガーを用いて部分放電の回数とエネルギーを記録する。その際部分放電の波形についてもオシロスコープで測定し、適宜記録した。試験終了後の油は、ガラスシリンジに採取して、油中ガス濃度を計測した。ガス発生量は、油中ガス濃度と油量から算出した。実験のフローを図2.40 部分放電実験フローに示す。

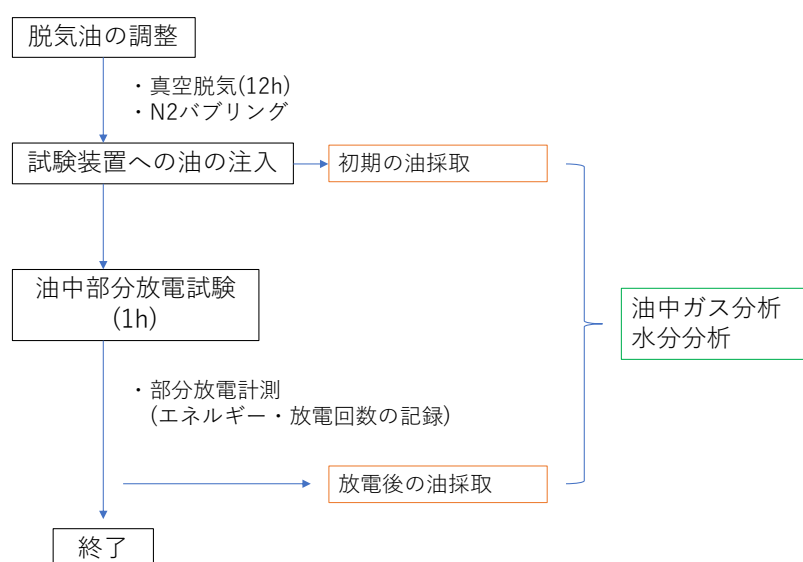
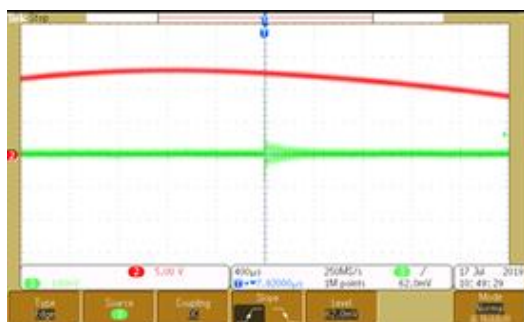


図 2. 40 部分放電実験フロー

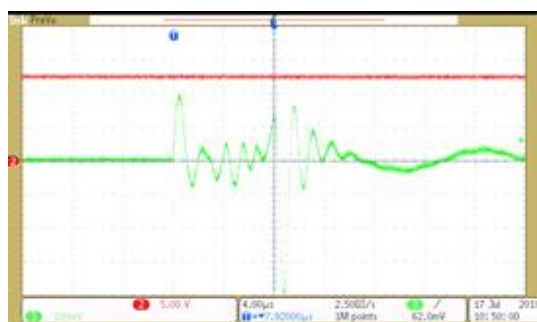
2.4.2 結果

(1) 部分放電信号波形

図2.41 に実際に計測された部分放電信号の波形の代表例を示す。油中での部分放電は、散発的発生しており、印加電圧波形の全ての周期で発生しているわけではないことが分かった。部分放電は、印加電圧波形の+側で主に発生しており、電源波形のピーク付近で多かった。また部分放電のパルス大きさは、ばらつきが大きく様々なものが含まれていることが分かった。

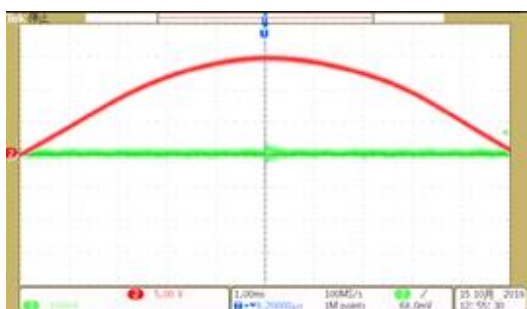


(a) 発生位置

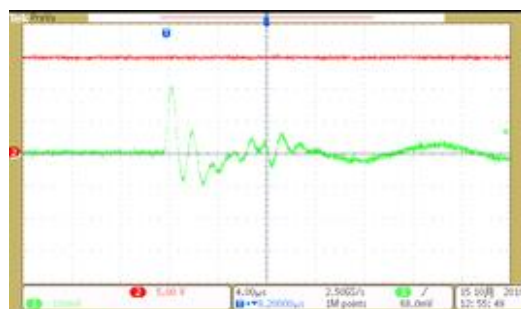


(b)部分放電波形

(PFAE、試験 No.0717-1)

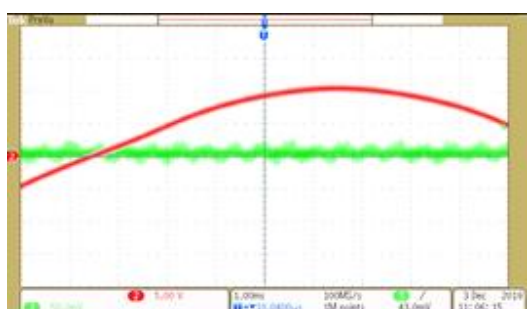


(a) 発生位置

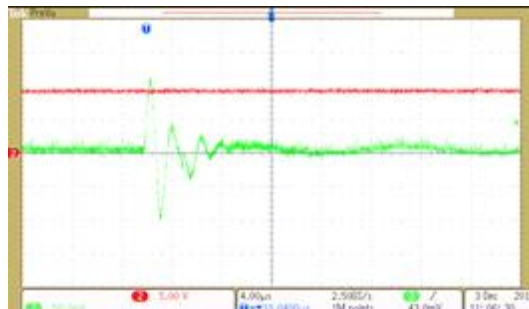


(b)部分放電波形

(鉍油:試験 No.1015-1)

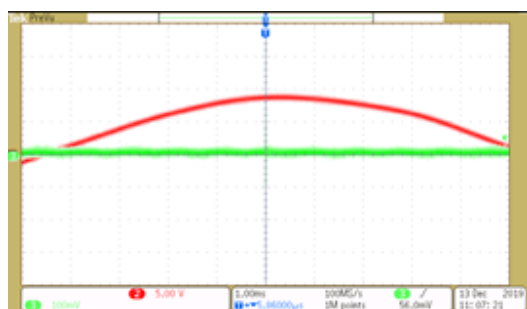


(a) 発生位置

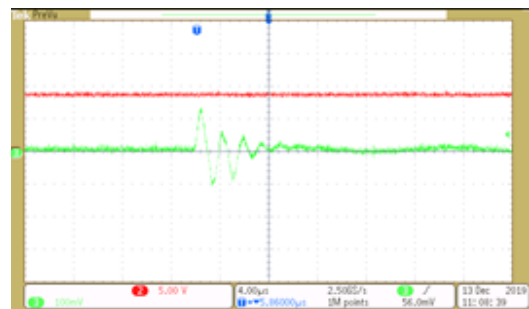


(b)部分放電波形

(Envirotemp FR3 : 試験 No.1203 -1)



(a) 発生位置



(b)部分放電波形

(MIDL7131:試験 No.1213 -1)

図 2. 41 部分放電信号波形の代表例 (2CH : 印加電圧、3CH : PD 信号)

(2) 放電電荷量

実験時に測定した PD カウンタの出力値から、放電試験における総放電電荷量を求めた。さらに PD カウンタで記録される放電回数を用いて放電 1 回あたりの平均放電電荷量を求めた。結果を表 2.5 に示す。表から MIDEI では、部分放電発生頻度が多く、PFAE では部分放電の発生頻度が少ない傾向にあることが分かる。ただし放電 1 回あたりの平均放電電荷量は、油種による差はそれほど多くなく、本試験では平均放電電荷量として数百から数千 pC 程度の放電が発生していることが分かった。

表 2.5 部分放電試験の試験条件と放電電荷量

	試験 No.	Gap 長 [mm]	印加電圧 [kVpeak]	試験時間 [min]	放電回数	総放電 電荷量[pC]	平均放電 電荷量 [pC]	発生頻度 [回/min.]
PFAE	1009-1	30	45.1	20.0	622	930993	1497	31
	1018-1	30	48.3	10.0	16611	16355825	985	1661
	1029-1	30	45.1	60.0	1071	1357319	1267	18
	1105-1	30	49.6	60.0	302	330595	1095	5
	1212-2	40	50.9	60.0	156110	179773770	1152	2602
FR3	1203-1	30	40.2	60.0	1637	2081964	1272	27
	1203-2	30	40.7	60.0	749	1332172	1779	12
	1205-1	30	41.3	60.0	432	730521	1691	7
	1210-1	35	45.3	60.0	349	372193	1066	6
	1210-2	40	48.1	60.0	2889	4431929	1534	48
	1212-1	40	48.1	60.0	3168	3885977	1227	53
MIDEI	1213-1	30	36.8	60.0	12722	20920384	1644	212
	1216-2	35	40.7	60.0	14284	12046655	843	238
	1219-2	40	49.2	60.0	27074	31636121	1169	451
鉱油	0823-1	35	64.9	90.0	78	120330	1543	1
	1015-2	35	56.4	60.0	698	882892	1265	12
	1021-1	35	58.5	60.0	447	564753	1263	7
	1119-1	35	64.9	60.0	1712	1390770	812	29
	1119-2	40	53.6	60.0	2591	2657058	1025	43
	1121-2	35	53.7	60.0	2836	2731951	963	47
	1126-1	35	55.4	60.0	1035	961075	929	17
	1126-2	35	70.7	60.0	755	599223	794	13

(3) 放電電荷量とガス発生量の関係

図 2. 42 に総放電電荷量と全発生ガス量の関係を示す。全発生ガス量は、測定を行った H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 の合計とした。どの油種においても放電電荷量の合計に対してガス発生量は増加傾向にある。しかし、その発生ガス量のばらつきは大きく、単純に全放電電荷量だけがガス発生量を決定しているわけではないことが分かる。

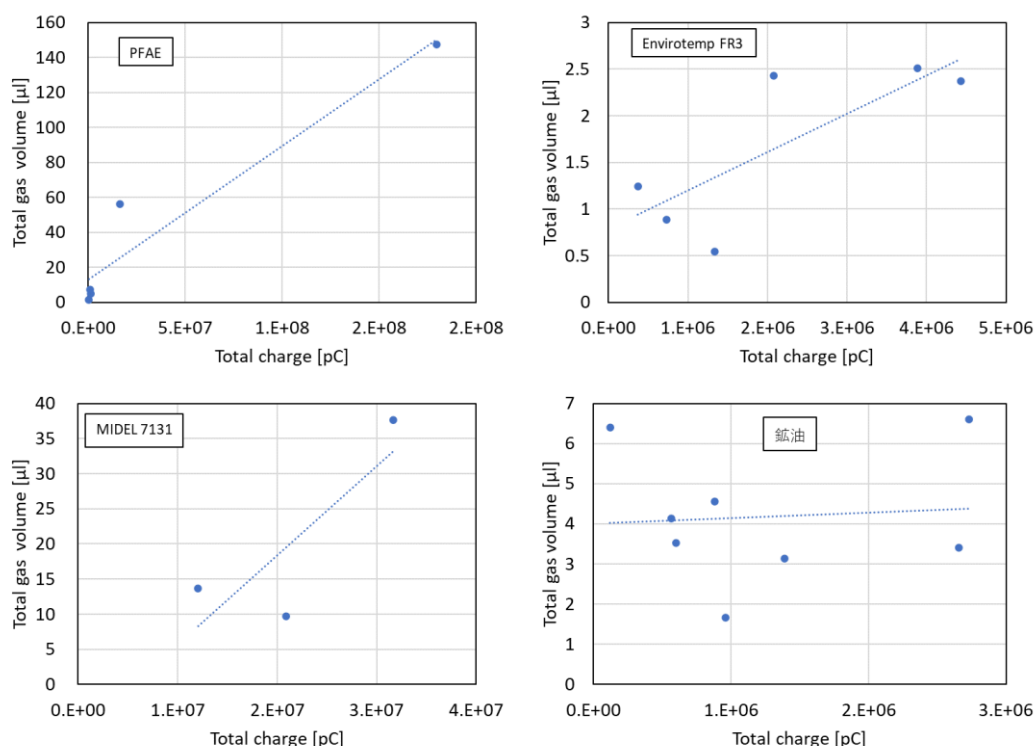


図 2. 42 放電電荷量と全発生ガス量の関係

(4) 発生ガスの種類

各試験における発生ガス量を種類ごとに図 2. 43 にまとめた。全ての油種において主要なガスは H_2 であった。炭化水素ガスも発生しており、鉱油における放電時の特徴的なガスである C_2H_2 が各エステル油においても発生することが確認できた。 CO_2 が複数の試験で検出されているが、発生傾向は一定でなく、放電によって増加していない。したがってこれは試験中に空気中の CO_2 が混入したものと考えられる。局所加熱試験では、加熱によるエステル基の分解によって多量の CO 、 CO_2 が発生した。加熱では、 C_2H_6 や C_2H_4 などの炭化水素ガスの生成に伴って多量の CO や CO_2 が生成することが特徴であった。このことから CO や CO_2 と炭化水素系ガスの比率は、過熱と部分放電を判別することに利用できる可能性がある。

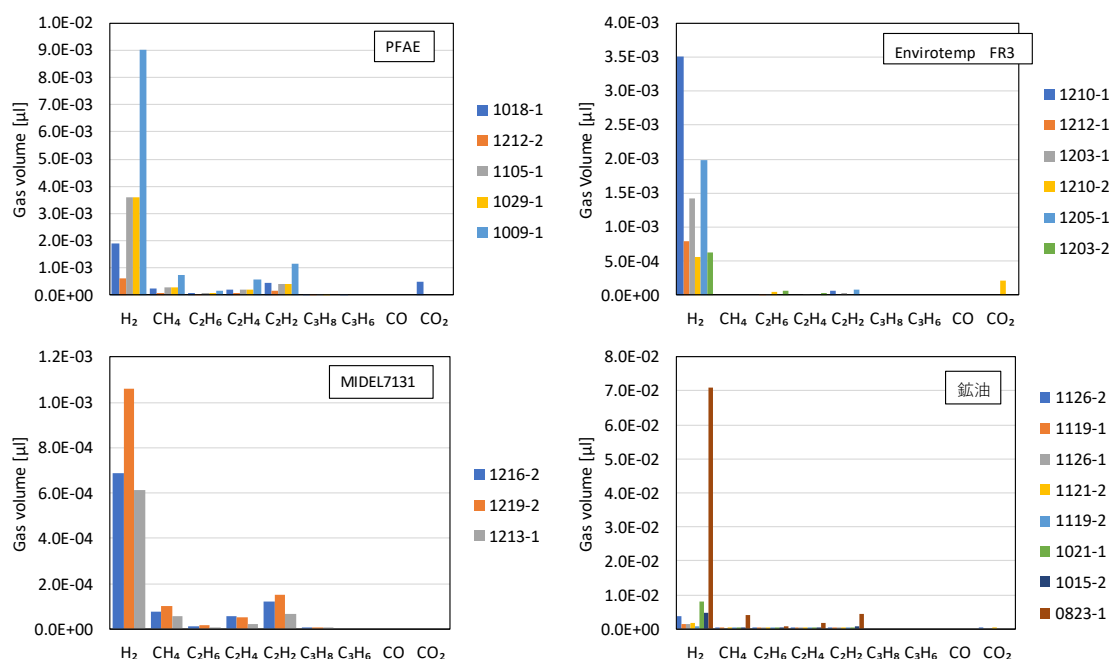


図 2. 43 油中部分放電による生成ガス (20°C1atm 時の体積 [μl])

続いて生成ガスの比率を図 2. 44 に示す。CO、 CO_2 については、空気からの混入の可能性が高いことから、比率の算出ではこれらのガスを除いた。比率で見ると部分放電によって H_2 と C_2H_2 が生成するパターンがより明確になった。 C_2H_2 が全ての油種で発生しているが、その比率は、油種によって様々で、特に FR3 ではその発生比率が他のエステル油に比した低かった。エステル油においても鉱油同様に H_2 と C_2H_2 が部分放電において特徴的なガスであることが確認できた。しかし、その発生比率やガスパターンの特徴は、油種により多少異なっている。

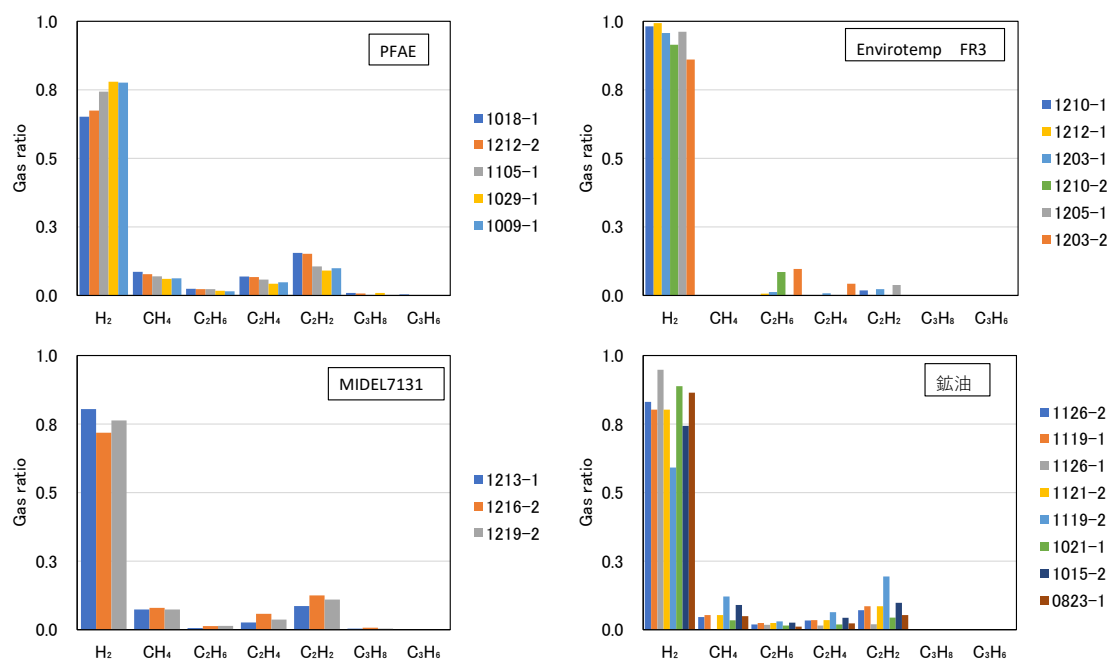


図 2. 44 部分放電により生成するガスの比率 (CO、CO₂ を除いた比率)

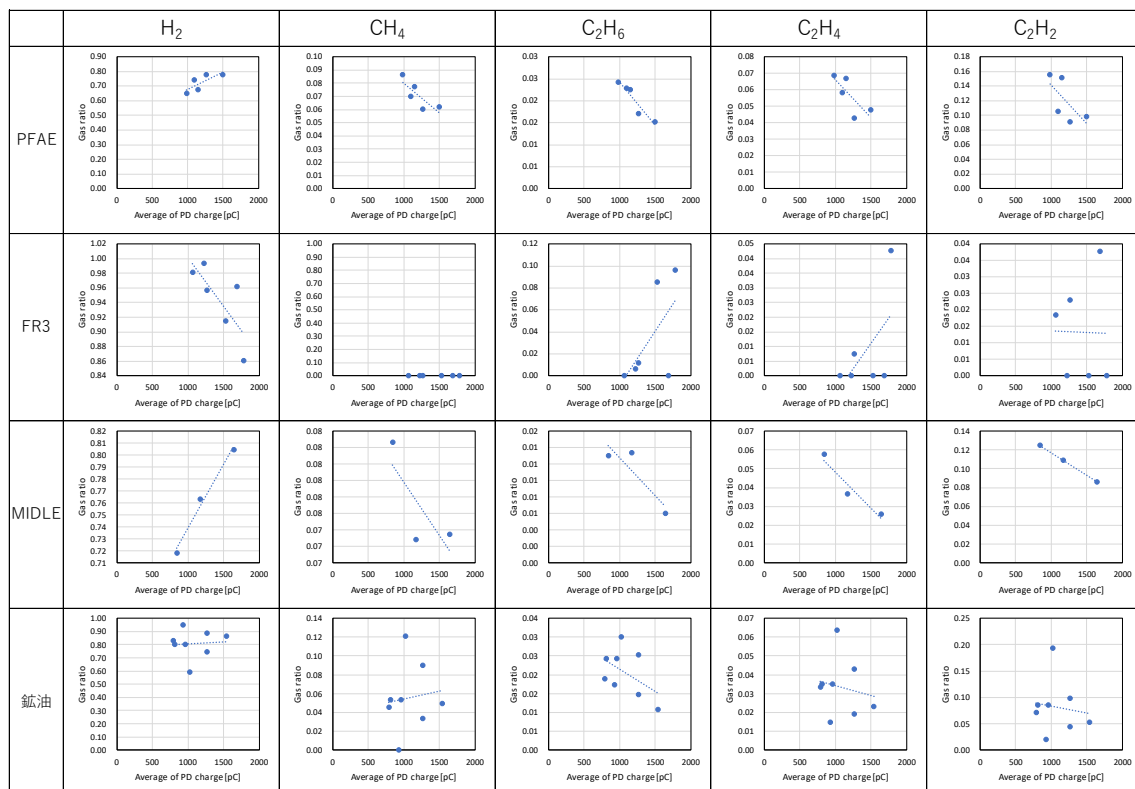
2. 4. 3 考察

(1) 平均放電電荷量とガス発生の関係

油中部分放電によるガス発生は、放電が起こった瞬間に絶縁油に注入されたエネルギーと放電が起こった回数が影響すると考えられる。放電 1 回あたりの電荷量は、放電によって起こる分解反応の種類に関係があり、発生するガスの種類や比率に関係があると推測される。そこで放電 1 回あたりの電荷量(平均放電電荷量)と各ガスの発生比率を整理した。ここでは、CO、CO₂ を除くガスの合計に対する比率で表している。結果を表 2. 6 に示す。

表 2. 6 より、平均放電電荷量上昇に伴い PFAE と MIDEL は、水素の比率は増加傾向にあるが、他の炭化水素ガスは、減少傾向にあることが分かる。鉱油と FR3 については、平均放電電荷量に対する変化よりもばらつきの方が大きく、この領域では平均放電電荷量によってガスの比率はあまり変化していない。特に FR3 について、ガス発生量の傾向は、条件によってまちまちであった。FR3 は全ての実験で水素以外のガス発生量が非常に少なく、ガス分析の検出下限の問題などの原因を含むばらつきの影響が大きいと考えられる。したがって、FR3 に関しては、より放電電荷量が高い領域でのデータを収集してからガス発生との関係を検討する必要があると考える。

表 2. 6 平均放電電荷量と各ガスの発生比率の関係



(2) 部分放電発生特性の解析

データロガーで記録した印加電圧波形と PD カウンタから出力される部分放電パルスの大きさに比例した電圧出力のデータを処理し、部分放電発生位相を解析した。また部分放電の発生特性の時間変化をプロットした。結果を表 2. 7 表 2. 10 に示す。図では、各位相角で発生した電荷量を累積した値(左)とそのままとプロットした形(中央)で表した。右の図は、放電試験中の部分放電発生状況の時間変化を示している。また結果は平均放電電荷量順に並べた。

部分放電は、印加電圧の正極側のピーク付近に多く発生しており、この付近の部分放電電荷量が大きくなっている。負極側でも一部の試験で部分放電が発生しているが、発生傾向は一定でなく放電電荷量は比較的小さいものが多かった。正極側で発生している部分放電の電荷量は、PFAE と鉱油では、比較的全範囲に分布しているが、FR3 と MIDEL では、ピーク付近に集中しており、油種によって特徴が異なることが分かった。ただし全ての条件で、部分放電が発生しやすい放電電荷量があり、この電荷量の部分放電が多く発生している。また発生した部分放電の電荷量には上限があるように見え、ある値以上の電荷量の放電はほとんど発生していないことがわかった。

表 2. 7 部分放電発生位相と PD 発生の時間的変化 (PFAE)

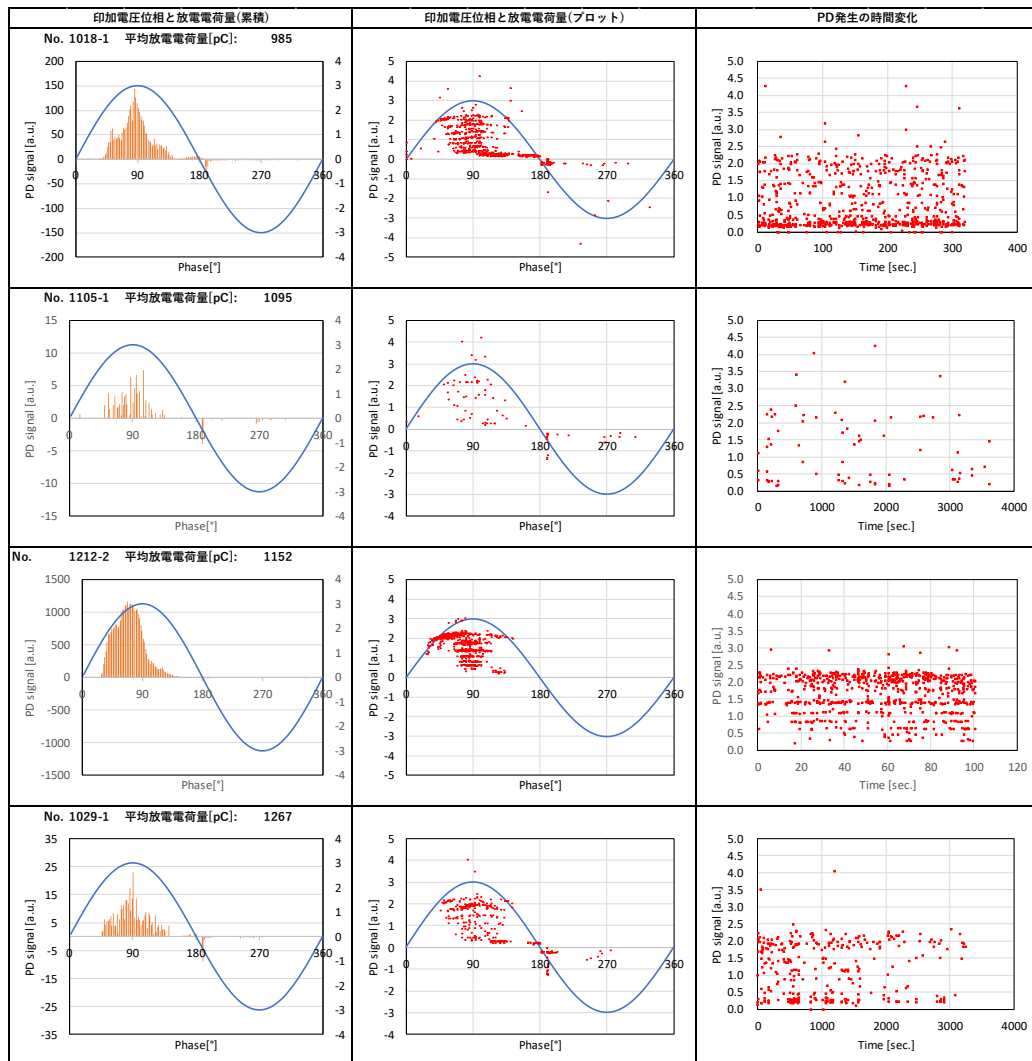


表 2. 8 部分放電発生位相と PD 発生の時間的変化 (FR3)

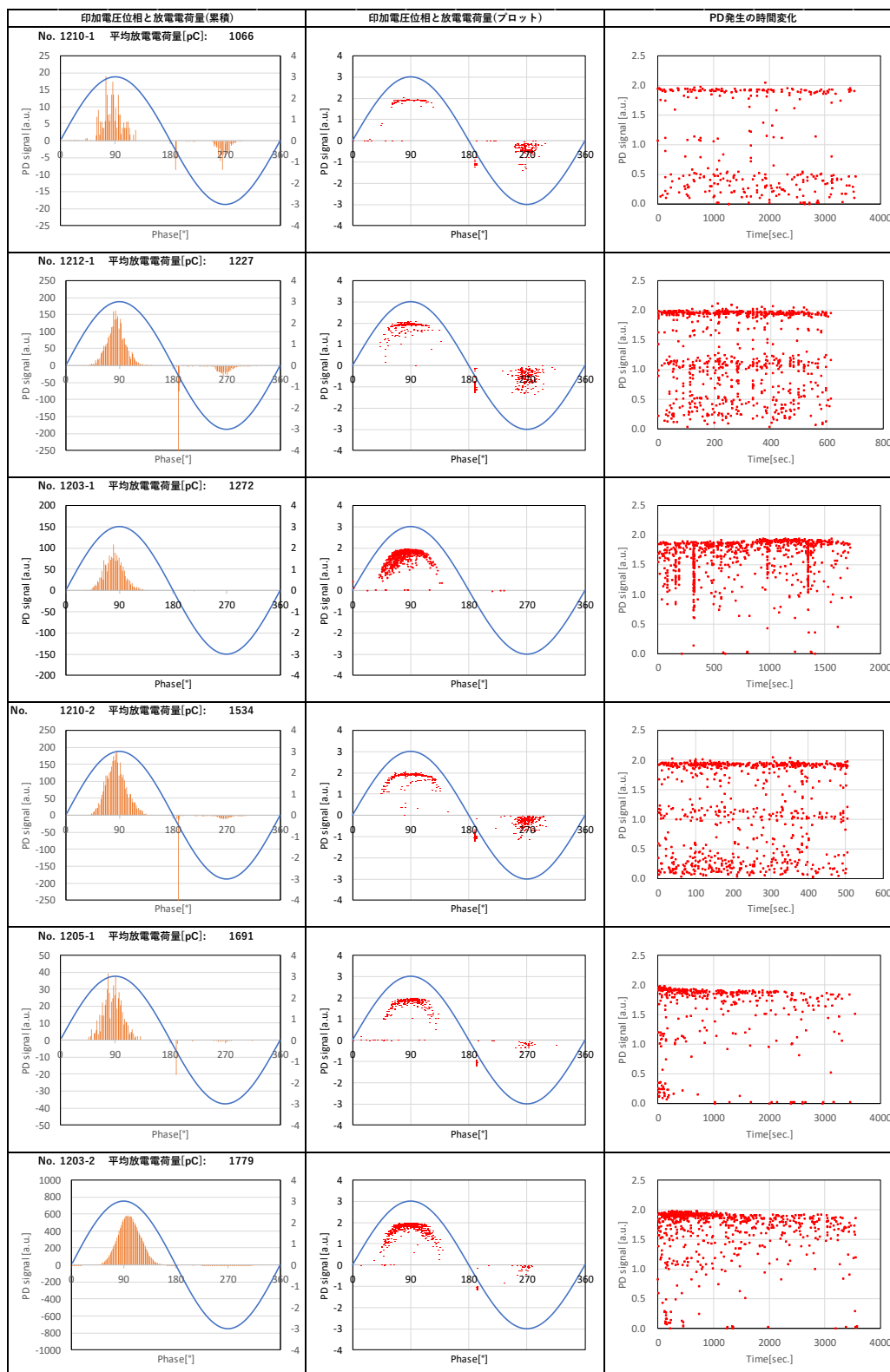


表 2. 9 部分放電発生位相と PD 発生の時間的変化 (MIDEL)

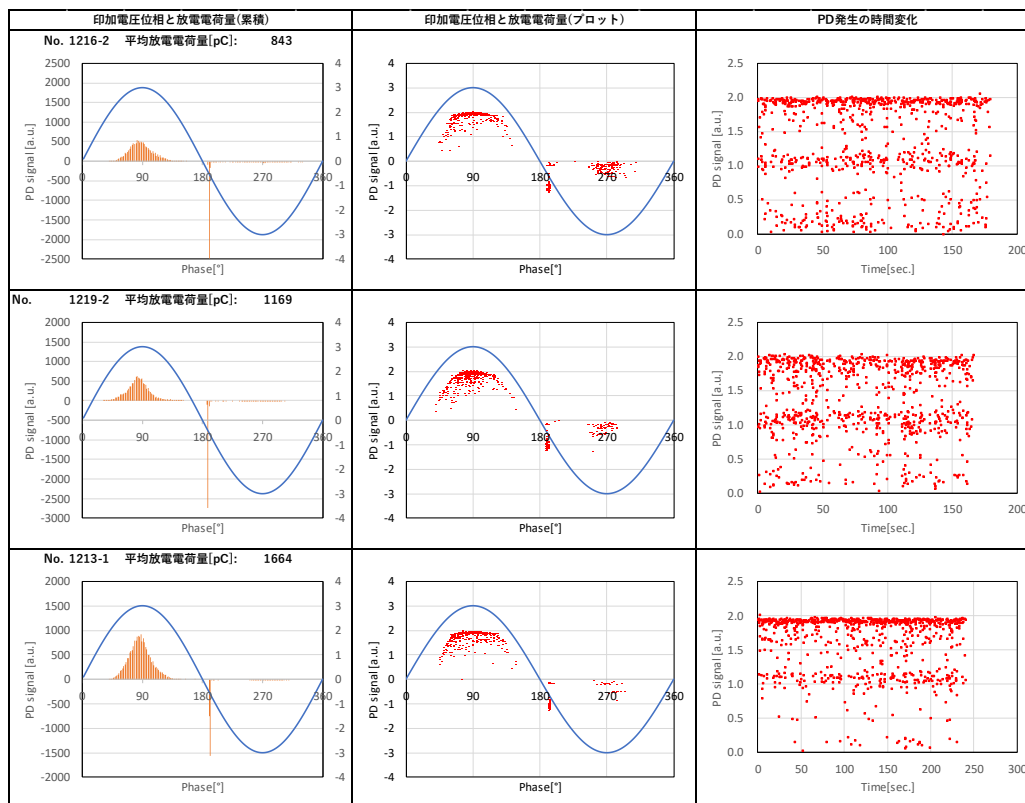


表 2. 10-(1) 部分放電発生位相と PD 発生の時間的変化 (鉱油)

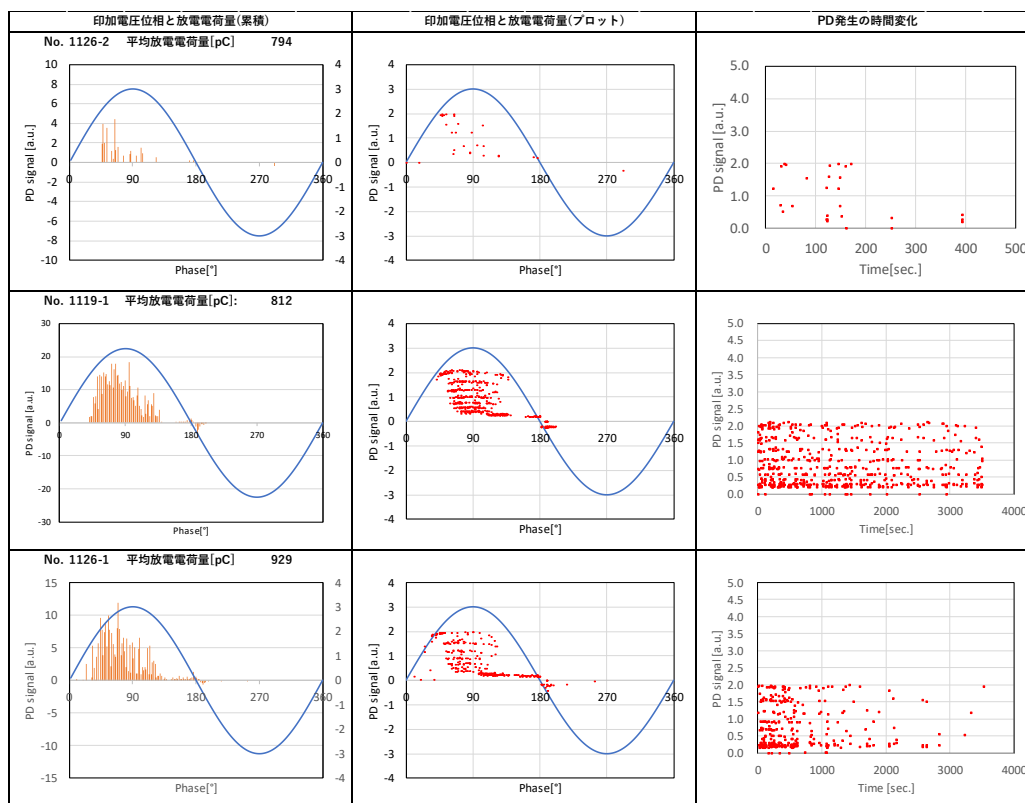
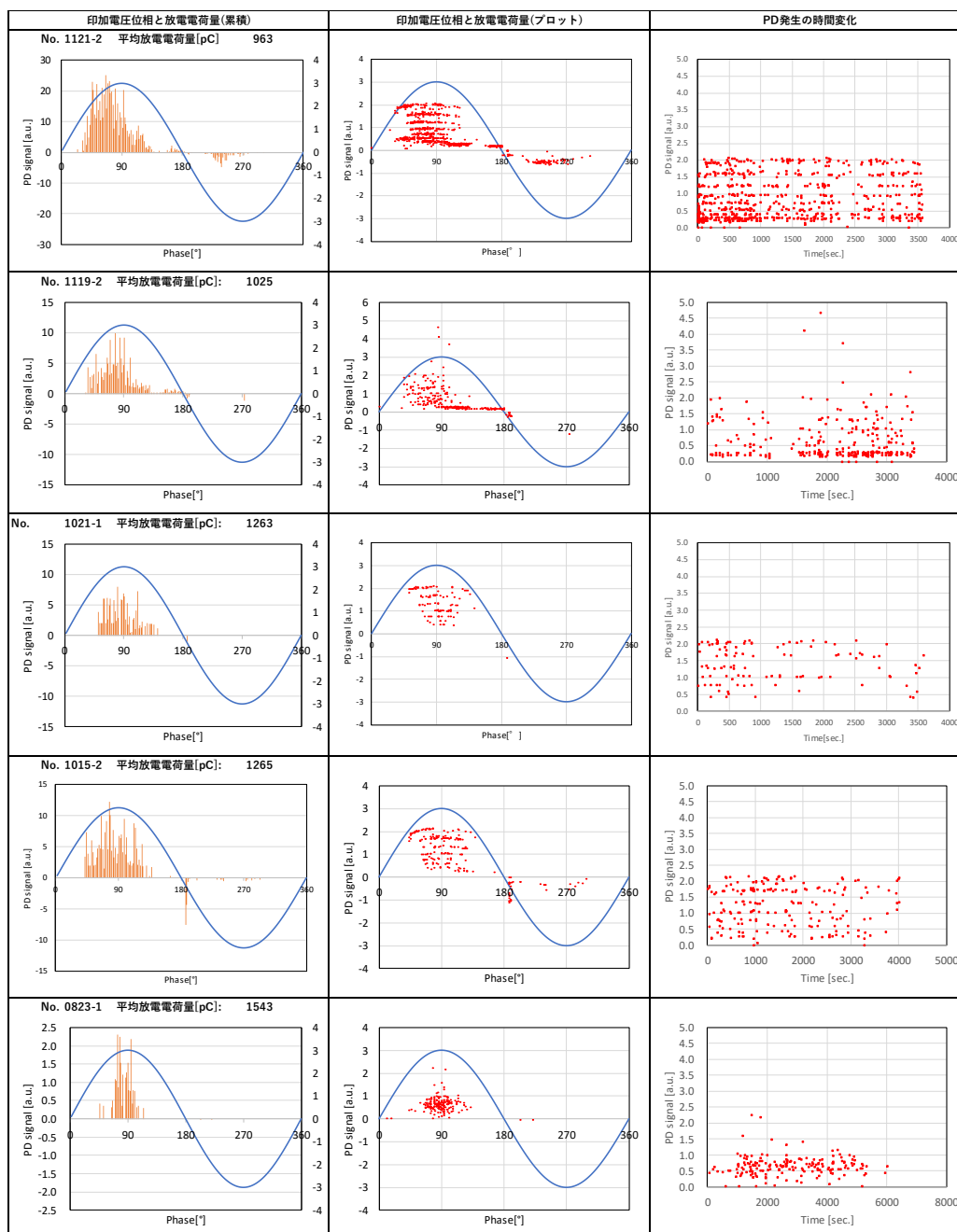


表 2. 10-(2) 部分放電発生位相と PD 発生の時間的変化(鉱油)



(3) 部分放電エネルギーの算出

これまで電荷量で部分放電とガス発生特性を評価してきた。部分放電では、実際に放電が起こっているボイド部分の放電電圧を測定する手段がなく、測定が可能なのは見かけの電荷のみである。しかしエネルギーとして評価できれば、アーク放電など他のアーク放電と同じ単位で比較ができ、油中での放電現象のさらなる理解につながると考えられる。

部分放電は、一般的に絶縁物中に存在するボイド中で発生するとするモデル(図 2. 45)で説明される。絶縁物中にある微小な空間(ボイド)で放電が起こる現象であるとされている。絶縁物中に球形のボイドが存在する場合を仮定する。(a)で示すようにボイドを含む部分には、コンデンサ C_{s1} 、 C_{s2} がボイドと直列になっていると考えられる。またボイドを含まない健全な部分は C_0 のコンデンサである。このモデルの等価回路は(b)のように表される。ボイド中で放電が起こらなければボイドはコンデンサ C_v となるが、ボイドに加わる電圧が一定値を超えると放電が起こるため、放電ギャップが並列に接続されていると考えることができる [17]。

油中での部分放電においても油中に存在する気泡を考えれば、このモデルで説明がつく。絶縁油中においてもわずかに残った空気、窒素密封などの変圧器では窒素などが気泡として存在すると考えられる。これらの気体の絶縁耐力は、絶縁油よりもかなり小さいため、このモデルのボイドと考えればこの微小気泡中で部分放電が発生すると考えられる。また過熱や放電が起これば水素や炭化水素などのガス成分が発生するためボイドになる微小気泡の生成が促進される。

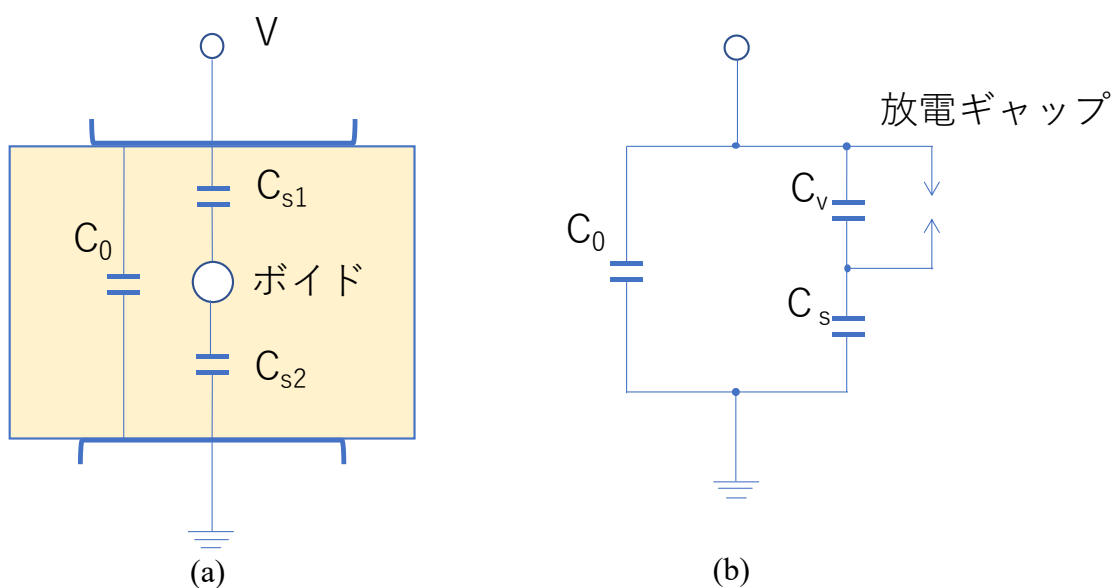


図 2. 45 ボイド中で部分放電が発生する場合のモデルとその等価回路 [17]

油中部分放電を油中の微小気泡がボイドとなり発生すると仮定した場合、球体の微小気体中での放電と考えることができる。絶縁油中では、空気、窒素、水素、炭化水素ガスなどが微小気泡として存在する。気体中の火花電圧 V_s については、式(2.1)で示すパッシェンの法則が成立する。

$$V_s = f(pd) \quad (2.1)$$

パッシェンの法則は、火花電圧は、気体密度 p と電極間距離 d の積で決定されることを実験的に示したもので、この関係をプロットするとパッシェン曲線を描くことができる。図 2. 46 に空気のパッシェン曲線の例を示す。パッシェン曲線は、最小点を持ち、それ以下の電圧では、放電が起こらない電圧、パッシェンミニマムの存在が示されている。

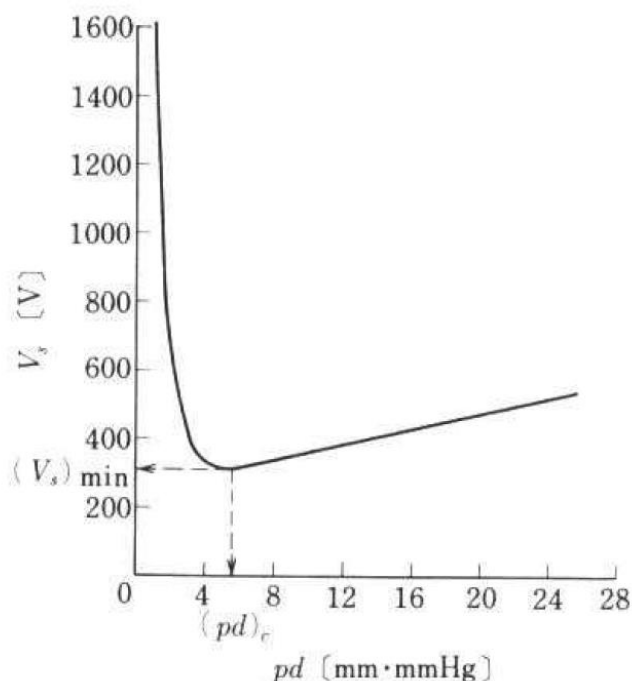


図 2. 46 空気のパッシェン曲線の例 [17]

パッシェンミニマムは、気体の種類によって特有の値を有することが知られている。部分放電では、微小気泡中で放電が起こり、パッシェンミニマムでの放電が起こりやすいと考えられることから、部分放電の放電電圧はおおむねパッシェンミニマムと同等であるとみなすことできる。そこで今回は文献値 [17] [18] による空気、水素のパッシェンミニマム値から、部分放電電圧を 300V と仮定し、ボイド中の静電エネルギー E を式(2.2)で求め、これを部分放電の放電エネルギーとした。結果を表 2. 1 に示す。今回の実験では、放電一回当たりの部分放電エネルギーは、 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{J}$ の範囲であることが分かった。

$$E = \frac{1}{2} QV \quad (2.2)$$

Q =放電電荷量、 V =放電電圧(300V)

表 2. 11 部分放電エネルギーの算出

	試験 No.	放電電荷量[pC]		放電エネルギー[μ J]	
		Total	Average	Total	Average
PFAE	1009-1	930993	1497	279.3	0.449
	1018-1	16355825	985	4906.7	0.295
	1029-1	1357319	1267	407.2	0.380
	1105-1	330595	1095	99.2	0.328
	1212-2	179773770	1152	53932.1	0.345
FR3	1203-1	2081964	1272	624.6	0.382
	1203-2	1332172	1779	399.7	0.534
	1205-1	730521	1691	219.2	0.507
	1210-1	372193	1066	111.7	0.320
	1210-2	4431929	1534	1329.6	0.460
	1212-1	3885977	1227	1165.8	0.368
MIDEL	1213-1	20920384	1644	6276.1	0.493
	1216-2	12046655	843	3614.0	0.253
	1219-2	31636121	1169	9490.8	0.351
鉱油	0823-1	120330	1543	36.1	0.463
	1015-2	882892	1265	264.9	0.379
	1021-1	564753	1263	169.4	0.379
	1119-1	1390770	812	417.2	0.244
	1119-2	2657058	1025	797.1	0.308
	1121-2	2731951	963	819.6	0.289
	1126-1	961075	929	288.3	0.279
	1126-2	599223	794	179.8	0.238

(4) 部分放電の異常診断

図 2.44 で示した発生ガスの特徴から、部分放電で主に発生するガスは水素であり、その他に炭化水素ガスが少量発生することが分かった。炭化水素系ガスの中で最も多いのは C_2H_2 であり、2.3 の加熱試験での発生ガスのパターンと明らかに異なっていることが分かった。このことから、水素の発生と炭化水素ガスとアセチレンの発生から部分放電は検出できる可能性がある。

今回の実験では、部分放電によって CO 、 CO_2 が分子内に酸素を含むエステル油でも発生しないことが分かった。このことも過熱と部分放電を区別する重要な手がかりとなり得ると考えられる。

2. 5 エステル油中アーク放電によるガス発生特性

2.5.1 実験

(1) 試験回路

試験回路を図 2. 47 に示す。本回路は電源からキャパシタ C1 に充電した電荷を油中ギャップ内に一気に放出することで球ギャップ間にアーク放電を発生させる。はじめスイッチ SW が開いている状態にし、抵抗 R1、キャパシタ C1、抵抗 R4 を通るループを形成し、キャパシタ C1 を充電する。続いてスイッチ SW を閉じるとキャパシタ C1 に充電された電荷が、キャパシタ C1、抵抗 R5、抵抗 R6、油中球対球ギャップ、接地を通り、球ギャップ間でアーク放電が発生する。この回路によって発生させたアーク放電の電圧波形と電流波形を全て記録する。試験回路及び電源装置の外観写真を図 2. 48 に示す。

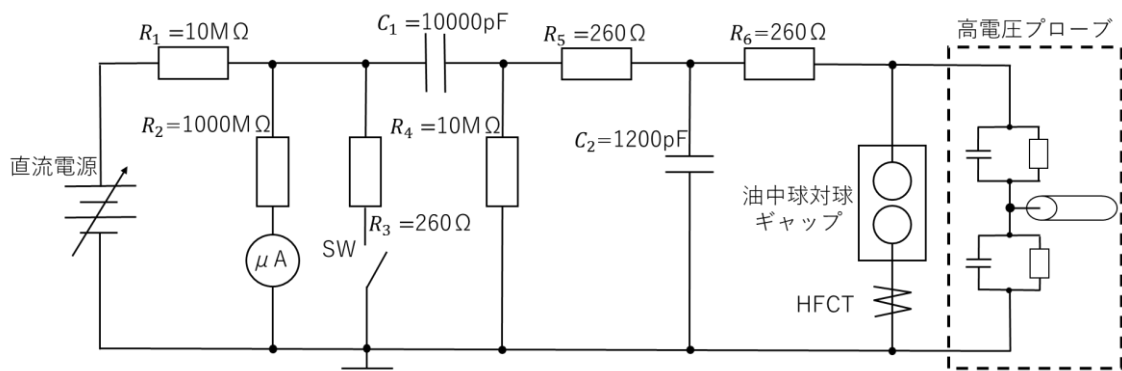


図 2. 47 アーク放電試験回路



アーク放電試験回路外観



アーク放電試験電源装置及び測定装置

図 2. 48 アーク放電試験装置の外観

(2) 油中球対球放電電極

図 2. 49 に油中でアーク放電を発生させるための球対球放電電極を示す。ガラス管の上下にゴム栓を挿入した構造となっており、ステンレス球を先端に付けた電極棒は、ゴム栓を介して外とつながっている。上部の電極棒には、ねじの回転を利用したギャップ長調節用微動装置が内蔵されており、内部を密閉した状態でギャップ長を調整することができる。上部のゴム栓には、油の出し入れや装置内部のガスを採取するためのポリエチレンチューブが挿入されており、内部を開放しないで絶縁油の注入、油やガスのサンプリングが可能となっている。

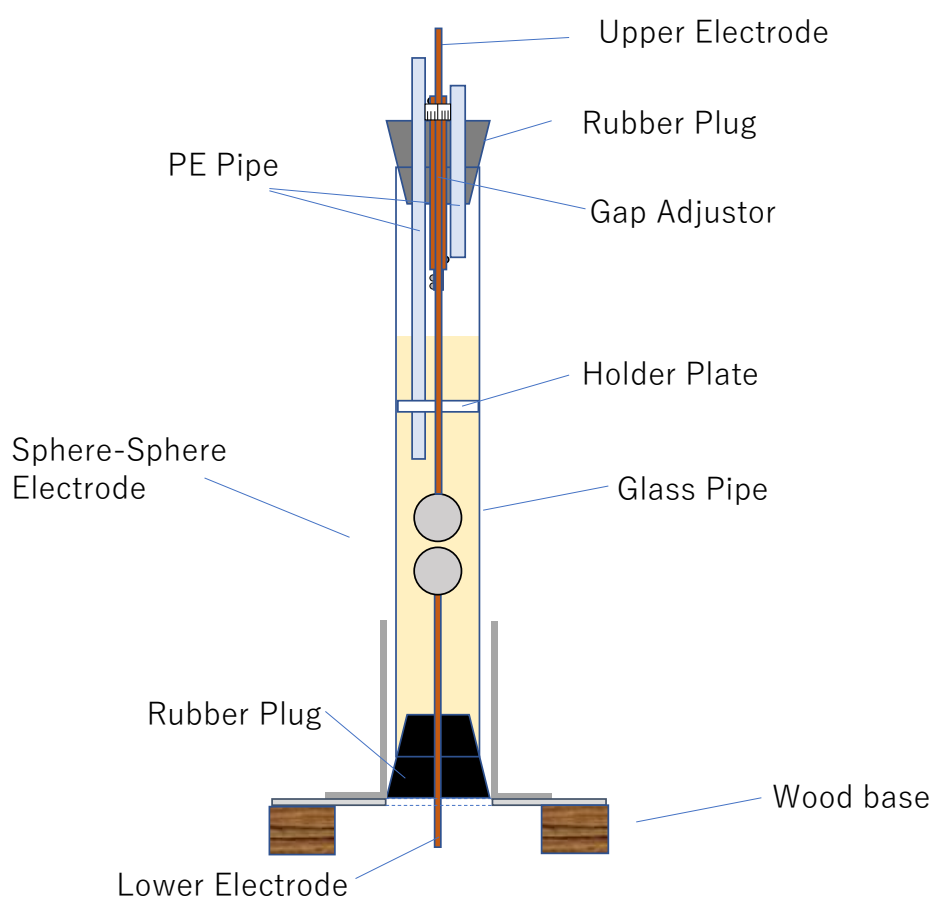


図 2. 49 アーク放電試験用油中球対球電極

(3) スイッチのチャタリング防止

実験回路のスイッチは、設置された金属棒を金属板接触させることで接地する機械式のスイッチを用いており、チャタリングが発生した。チャタリングが起これば放電が連続で2回以上発生し、放電毎の波形を正確に測定できなくなってしまう。そこでスイッチ部の改良を行った。図 2. 50 に改善前後のスイッチ

を示す。本改善の特徴は、ロール状に巻いた平編み銅線によりスイッチの衝撃を和らげるのと同時に金属棒が跳ね返った際に接点が離れるのを防止するためにネオジム磁石で吸い付ける機構を有している点である。ネオジム磁石はロール状の平編み線の内側にあり、金属棒がバウンドしても平編み線の柔軟さで追従し、接点が再び離れることを防止している。改良した実際のスイッチの写真を図 2. 51 に示す。

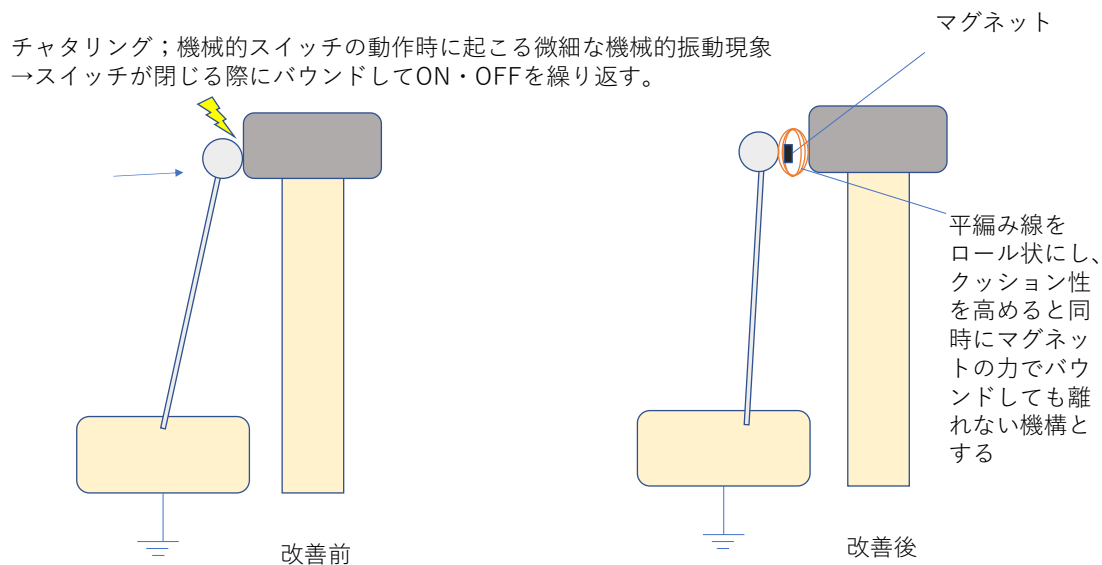


図 2. 50 スwitchのチャタリング防止

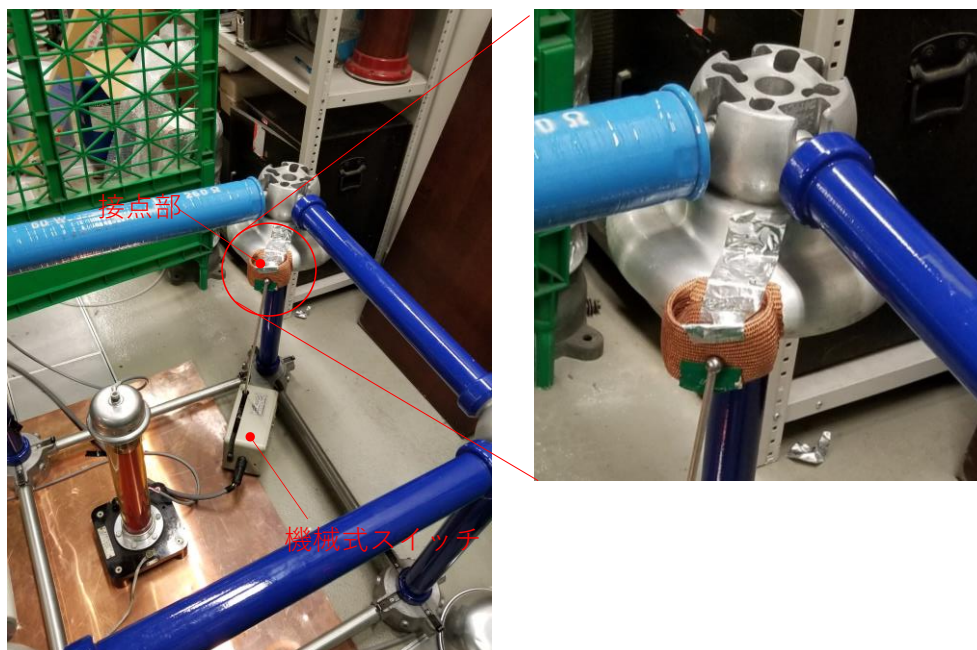


図 2. 51 改善後のスイッチの様子

(4) アーク電圧計測法の改良

放電エネルギーを算出するためには、放電中の電流波形と電圧波形を正確に計測しなければならない。研究の初期の段階では、高周波 CT と高電圧プローブを用いて放電中の電流、電圧波形を計測していた。しかし電圧波形は正確に計測することが困難であった。

アーク放電中の電圧測定では、印加電圧に対してアーク電圧が非常に小さいため、主に2つの問題が生じる。一つ目の問題は、オシロスコープのダイナミックレンジの問題である。印加電圧の高電圧領域からアーク電圧の低電圧領域までを記録しようとした場合、垂直分解能が不足するため正確な測定が困難となる。また低電圧部分の分解能を上げるために、レンジを低電圧に合わせ、高電圧部分を飽和させて計測した場合、オシロスコープのアンプが飽和した影響が残る。今回の測定では、オシロスコープのレンジを変えた測定値は、大きく異なってしまいうことが確認でき、この方法による測定値は間違っていると分かった。

2つ目の問題は、オシロスコープの特性の問題で、高電圧から急激に電圧が変化した直後は、不安定になり測定値が不正確になる。実際の測定では、アーク電圧が、逆の極性となって計測される例が多数認められた。図 2. 52 に油中で放電させた際の電圧波形の例を示す。本実験では、マイナスの電圧が印加される回路となっているため、印加電圧がマイナスとなっていることに注意する。この波形は、油中ギャップに高電圧が印加され放電が起こって電圧が急激に低下してアーク電圧に至る様子が描かれている。本来、図ではマイナス数百 V となるはずのアーク電圧は、プラスの電圧で計測されており、逆の極性であった。

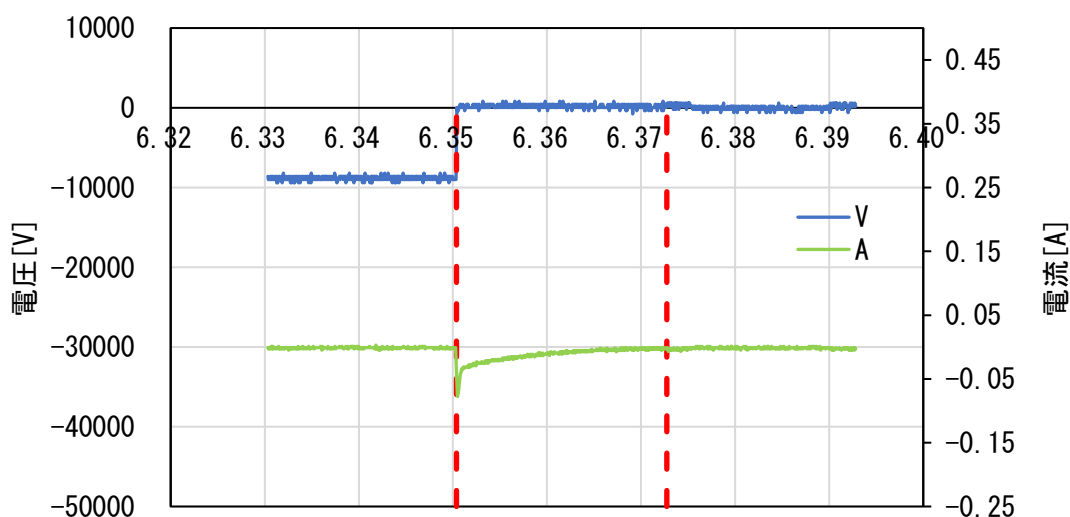


図 2. 52 電流プローブを用いたアーク電圧計測例 (PFAE、Gap0.375mm)

これらの問題を解決するために、分圧器とクランプ回路を組み合わせた計測回路を製作した。回路図を図 2. 53 に示す。本回路は、50 : 1 の抵抗分圧器とツェナーダイオードを使ったクランプ回路を組み合わせた測定回路である。測定では、この回路に 10:1 の電圧プローブを接続し、オシロスコープで波形を測定する。本回路では、抵抗分圧器の比率を 50 : 1 に下げることで時間応答性を高めている。改良していく中で、分圧器を製作する際、寄生のキャパシタンスの影響が大きく、時間遅れの原因となることが分かった。したがって本回路では抵抗分圧器の抵抗比を 250k Ω と 5k Ω という比較的小さい抵抗値で形成し、この時間遅れを低減している。通常、高電圧プローブなどの設計では、プローブ側のインピーダンスを高くするのがよいはずだが、今回の目的においては、アーク発生により回路側に多量の電流が流れるため、分圧器の抵抗値を下げることによる影響は、目的に対して問題ないことが分かった。

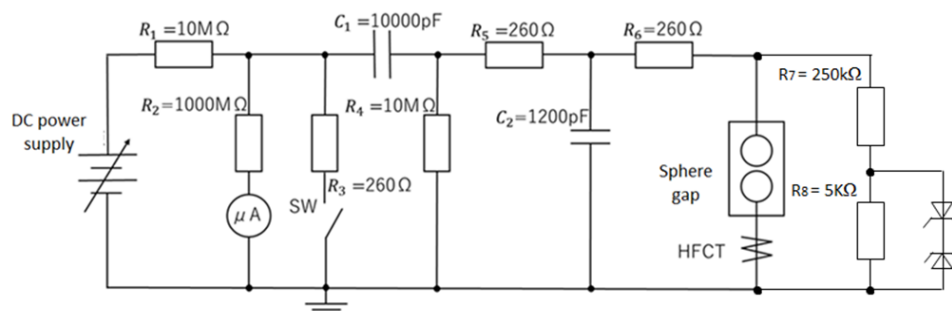


図 2. 53 アーク放電試験回路と改良したアーク電圧計測回路

測定回路の性能を確認するために、ファンクションジェネレータでパルスを入力した際の応答を測定した。結果を図 2. 54 に示す。測定回路の出力波形の応答時間は、600nsec 程度であり、今回の目的に対して十分な性能を有していることが確認できた。

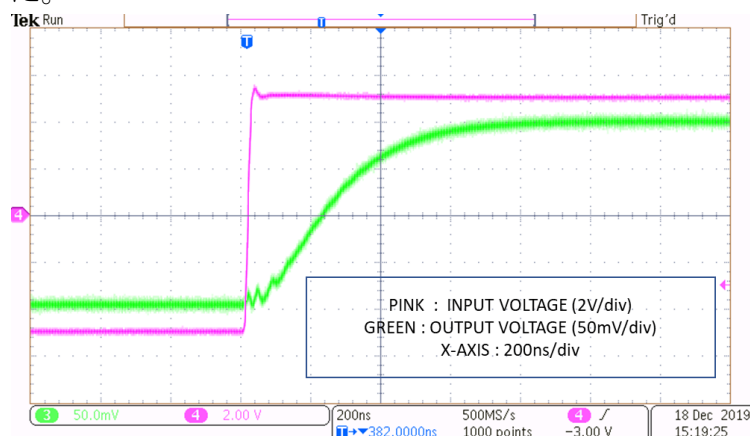
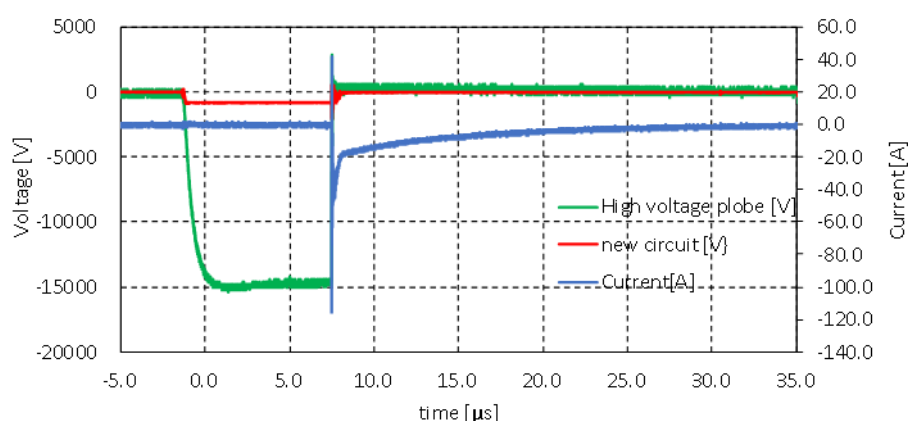


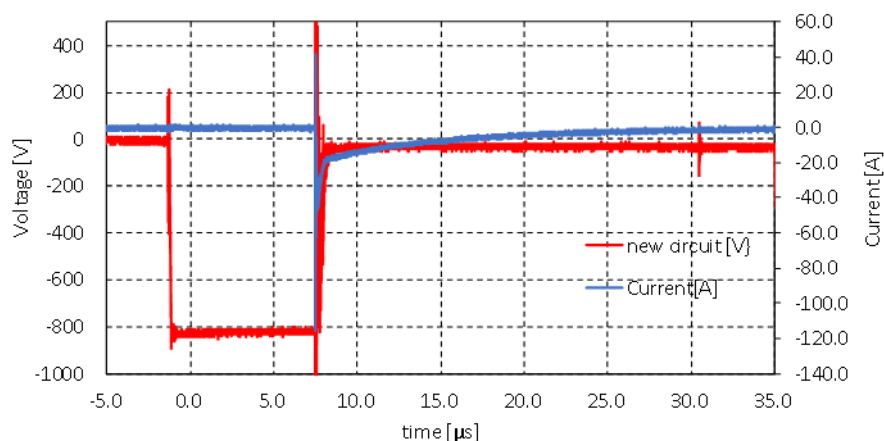
図 2. 54 製作した測定回路のファンクションジェネレータ入力に対する応答時間確認

実際に油中でのアーク放電時の電圧波形を測定した例を図 2. 55 に示す。(a)図は全体の波形で(b)図は、電圧のスケールを拡大してある。ただしこの図では、見やすくするため、高電圧プローブの波形を除いた。

放電の様子を波形を追ってみてみる。まず回路のスイッチが閉になり、緑色で示した高電圧プローブの波形の電圧が上昇し、約 15kV の電圧が印加される。その後放電が起こり電圧が急激に降下している様子が分かる。電圧降下と同時に電流が流れだしており、放電が起こっていることが分かる(青色波形)。一方、今回製作した回路を通した出力波形(赤色)は、高電圧が印加された瞬間、クリップ回路が動作し、電圧が一定値に固定されている様子が分かる。続いて放電が起こり、電圧が降下、ついにはクリップ電圧を下回るとクリップが解除され、通常通り電圧が測定されている。(b)の拡大図を見るとアーク電圧が逆極性になることなく正確に測定できていることが分かる。



(a) 全体波形



(b) 拡大図

図 2. 55 製作した分圧器とクリップ回路を用いた油中放電計測波形

（５）実験手順

まず、部分放電試験同様の手順で試料油の調整を行う。続いた油中球対球電極内部を窒素ガスで置換し、内部の空気を除去した。次に窒素ガスの圧力を用いて油を油中球対球電極へ注入した。油を注入した後、電極容器内の油をバブリングし、試料注入の際に微量に残存した空気成分を除去した。油を注入した球対球電極を試験回路に接続し、高電圧を印加してアーク放電を 20 回発生させる。その際、電流波形と電圧波形はすべて記録した。ガス発生量を求めるために、放電前、放電後の絶縁油と上部空間のガスを採取し、ガスクロマトグラフで分析した。

部分放電試験の際は、上部の空間を残さず、電極容器内を全て油で満たしたが、アーク放電試験では、上部空間を一部残した。これはアーク放電では、発生するガス量が多く、油中に全て溶解しないと考えられるため、油のみを計測した場合、発生ガス量に大きな誤差を生じると考えたためである。ガス分析用の試料は、油と上部空間のガスの両方を採取し、含まれるガス成分を合計し発生ガス量を求めた。表 2. 12 に今回行った実験の条件を示す。

表 2. 12 アーク放電試験の実験条件

油種	Gap[mm]	印加電圧[kV]	放電回数
PFAE	0.25	16.0	20
		18.0	20
		20.0	20
FR3	0.25	17.0	20
		19.0	20
		21.0	20
MIDEL	0.25	17.0	21
		19.0	20
		21.5	20
鉱油	0.25	16.0	20
		18.0	20
		20.0	20

2.5.2 結果

（１）放電波形

図 2. 56 図 2. 59 に各試験における放電波形の代表例を示す。

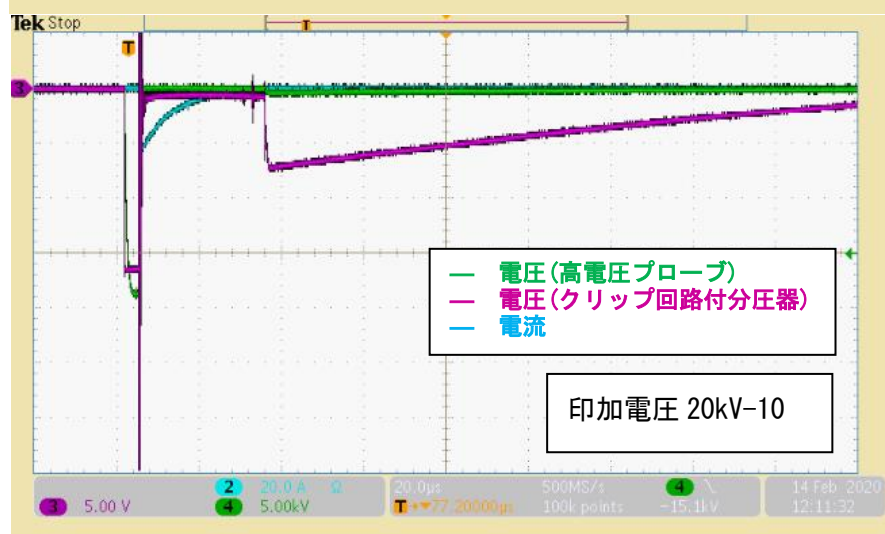
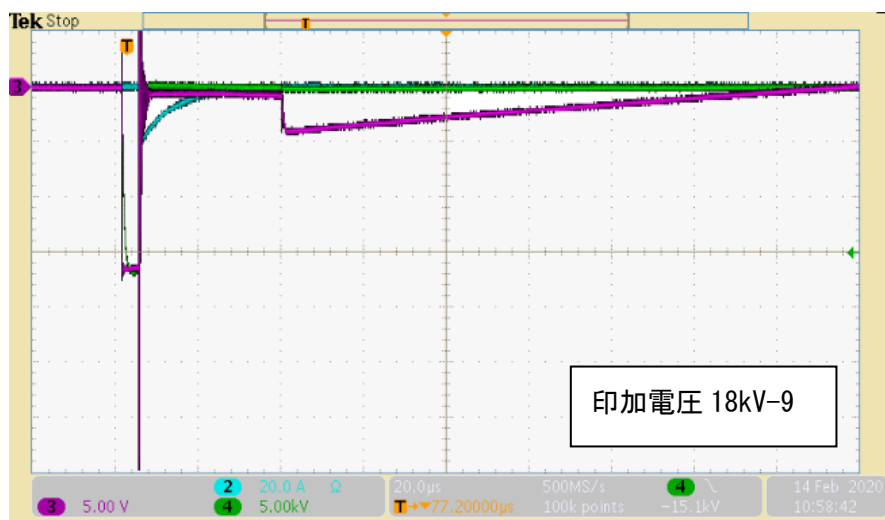
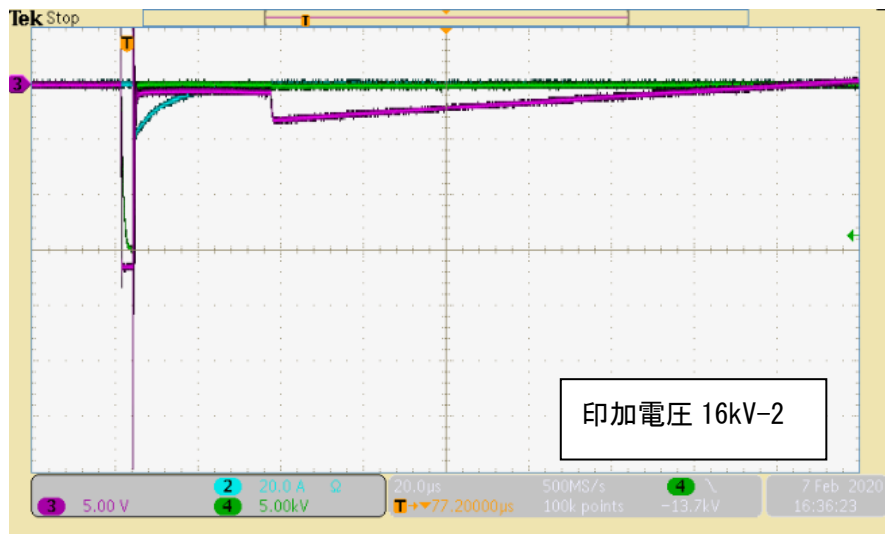


図 2. 56 アーク放電試験における放電波形 (PFAE)

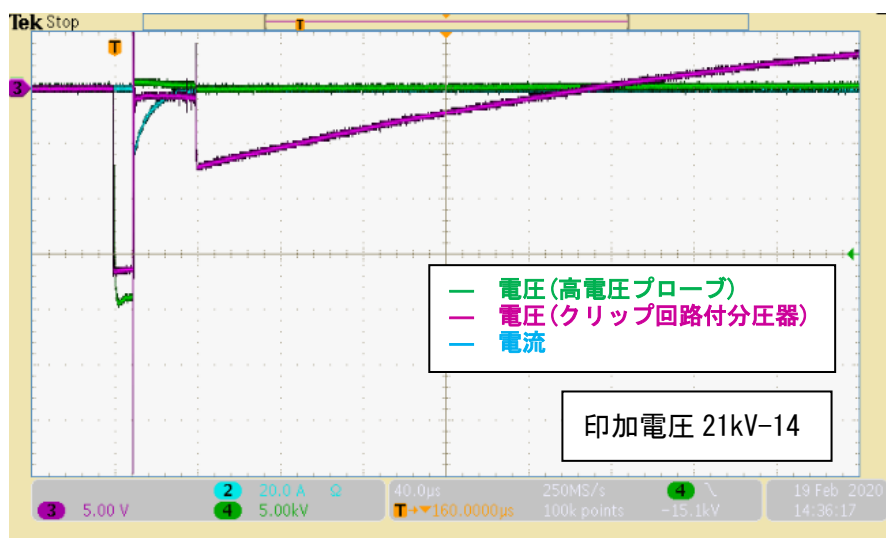
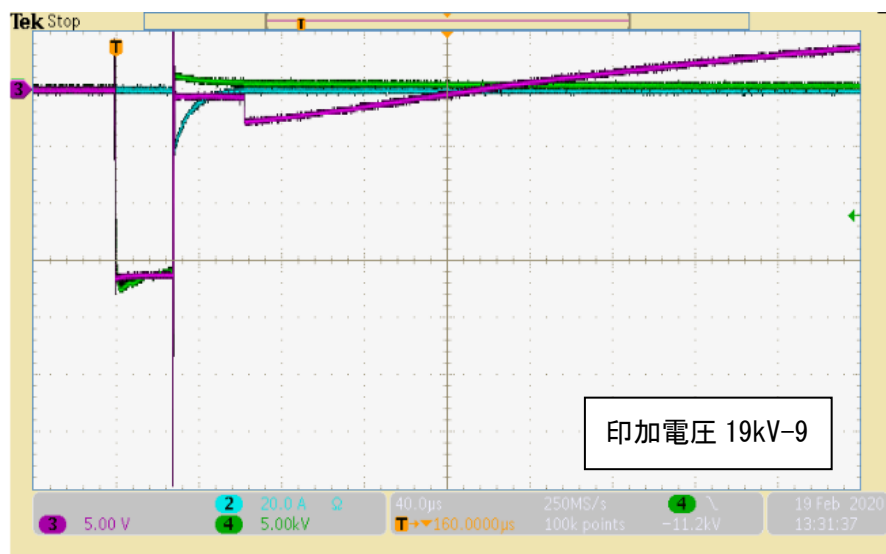
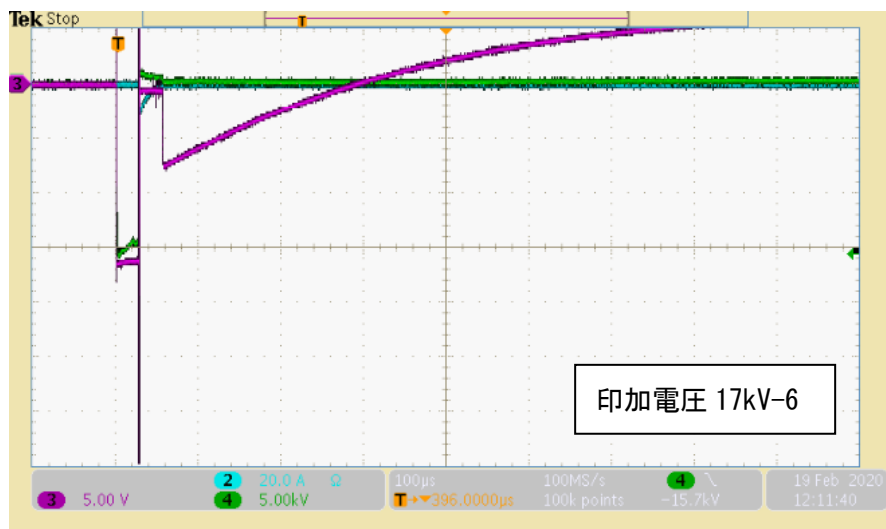


図 2. 57 アーク放電試験における放電波形 (FR3)

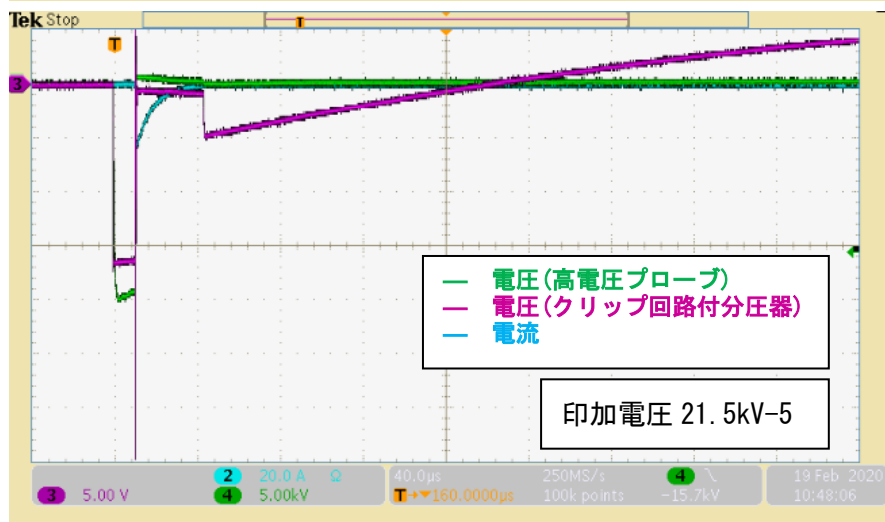
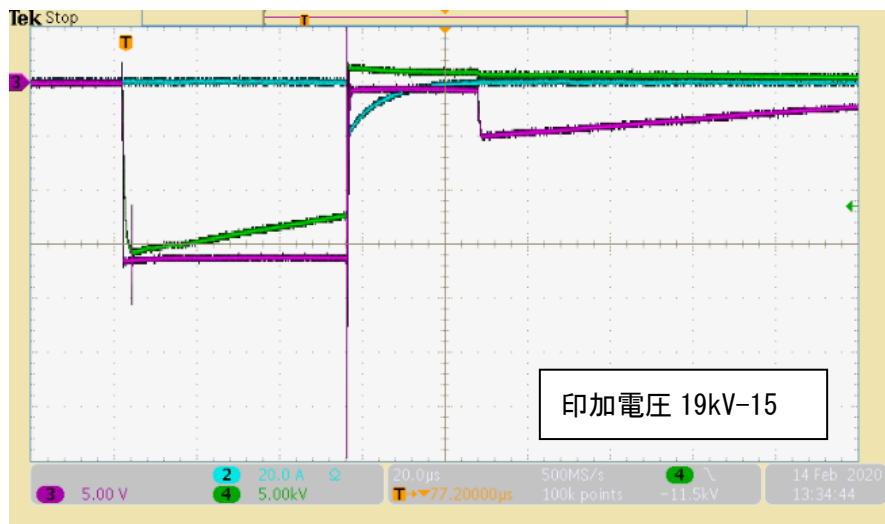
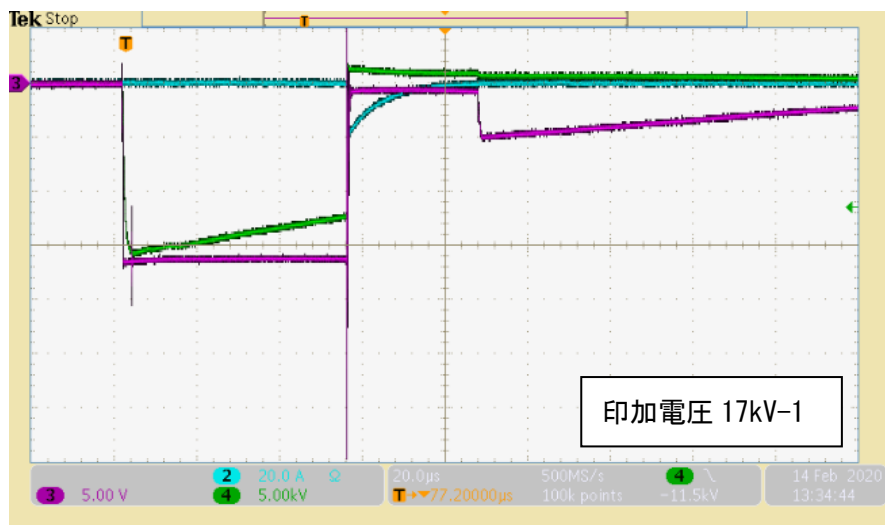


図 2. 58 アーク放電試験における放電波形 (MIDEL)

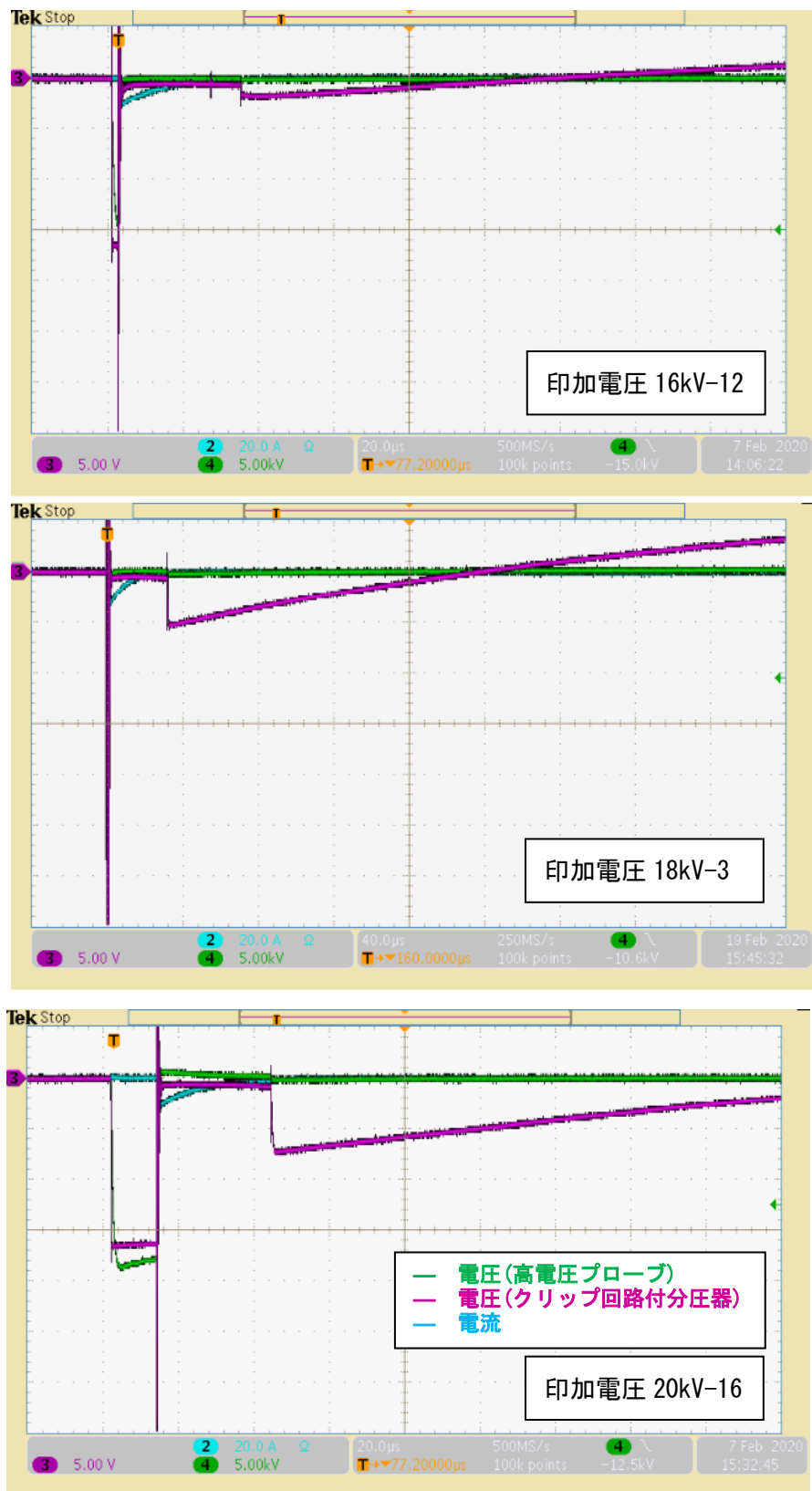


図 2. 59 アーク放電試験における放電波形（鉍油）

図では、高電圧プローブ(緑色)と今回製作したクリップ回路付分圧器(赤色)で測定した電圧波形および高周波 CT で測定した電流波形を示している。実験では、1つの条件で20回放電させているが、そのうちの1回の放電をそれぞれピックアップして示した。高電圧プローブおよび電流については、表示されている値が実際の値であるが、クリップ回路付き分圧器の電圧値は、分圧後の値であるので、実際の値は、これを50倍した値が実際の値である。波形は、図2.53で示した回路図のスイッチが閉となった直後、油中ギャップに高電圧がかかり、ある時点で油中ギャップ間に放電が発生して電圧が降下している様子を示している。電圧が放電によって急激に降下したのと同時に、電流が流れアークが発生している様子が示されている。高電圧プローブの波形は、電圧が降下してアークが発生している最中に極性が逆(図ではプラス側)の電圧となっており、正確に測定できていないことが分かる(図2.58の印加電圧17kVと19kV等)。これに対して今回製作したクリップ回路付き分圧器の電圧波形は、高電圧がかかっている領域では、電圧がクリップされている(一定電圧となっている)が、クリップが解除された後、高電圧プローブで、極性が逆になっていた領域に対しても、極性が反転することなく正確な電圧値を示していることが分かる。

(2) 油中アーク放電時の発生ガス

各試験におけるガス発生量を示す。値は放電1回あたりの発生量で油中ガスと上部ガス中のガス成分の合計量を20°C1atm時の体積[μ l]で表している。各試験の全体的なガス発生量は、同じレベルであった。各油種とも主要なガスは水素で発生ガスの大部分を占めている。炭化水素ガスについては、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CH_4 がそれぞれ発生しているが C_2H_2 が最も多いことが特徴である。しかし、油種によって炭化水素ガスの生成比率は異なっており、PFAEと鉱油では、水素に対する炭化水素ガスの比率が多いのに対して、FR3とMIDELでは少ない傾向があることが分かった。

CO 、 CO_2 に関しては、ごく一部検出されているが、すべてではなく、印加電圧との相関性もない。したがってこれは部分放電同様、エステル分子の分解によって生成したものではなく、試験中の空気からの混入によるものと考えられる。部分放電、アーク放電の両方で分解による CO 、 CO_2 の発生が認められなかったことから、放電によってエステル基自体の分解はあまり進まないと考えられる。加熱試験では、エステル油のみで CO 、 CO_2 の発生が認められ、加熱による分解ではエステル基が分解することが確認された。放電では加熱とは全く違う分解反応があり、エステル油の分解においても酸素を含むエステル基の分解が進行しないため、 CO 、 CO_2 が発生しないと考えられる。

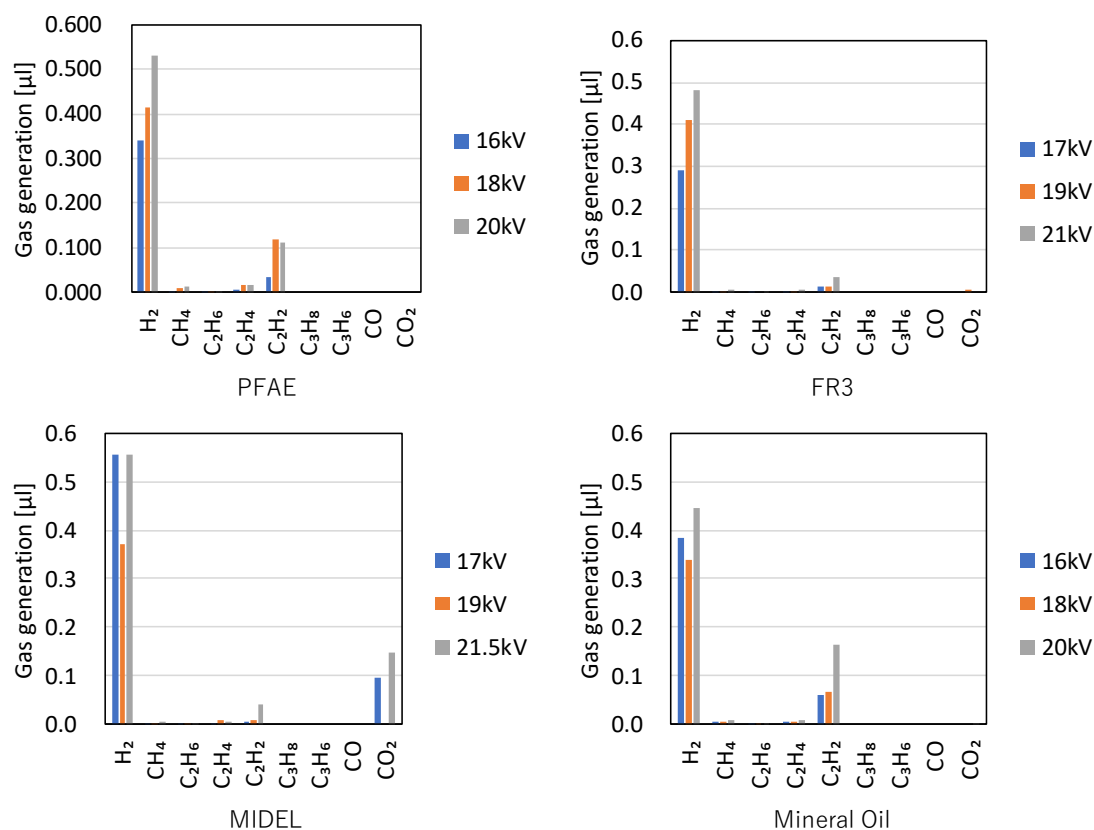


図 2. 60 アーク放電試験後の放電 1 回あたりのガス発生量 (20°C1atm 時の体積[μ l])

2.5.3 考察

(1) 放電波形の解析

測定した放電波形の $V \cdot I$ 積の時間積分から放電エネルギーを算出するために、高電圧プローブで測定した電圧波形と製作した分圧器で測定した電圧波形を合成した。測定した電圧波形のうち高電圧プローブの波形は、放電が起こった後の定電圧領域において前述の通り正確な値が示されていない。一方で、新たに製作した分圧器では、高電圧の領域はクリップされているため、クリップが解除された後の電圧しか計測できない。そこでこれらの 2 つの波形を組み合わせると合成すれば実際の電圧波形が描けると考えた。波形の合成には、計算用プログラムを作成し、それを用いた。プログラムでは、合成した電圧波形と測定した電流波形から放電エネルギーを同時に計算させている。なお、放電発生直後の波形は、放電による激しい過渡現象などが原因で乱れていたため、20 回の移動平均をとって計算させた。プログラムのフローを以下に示す。

- 1) 電圧印加前の値 1000 データ分の平均から、各値のゼロ点を求める。
- 2) 電流が閾値を超えた点を放電開始点として検出する。
- 3) 放電開始から終了までの $V \cdot I$ 積を計算し、時間積分する。
- 4) 電圧値は、はじめ電圧プローブの値をとり、クリップ解除電圧以下となった地点から分圧器の電圧に切り替える。
- 5) 電流値が閾値以下となった点を放電終了点として記録する。
- 6) エネルギー計算結果および波形を出力する。

計算によって出力させた放電波形を見ると、放電波形は試験条件が同じであっても少しずつ異なっており、ばらつきがあることが分かった。放電波形の一例を図 2. 61 に示す。高電圧プローブの電圧値の範囲を水色、製作した分圧器の範囲を緑色で示した。また放電発生直後の波形の拡大図も併せて示している。なお放電が発生している範囲は赤色の破線で示した。放電が発生した瞬間に多量の電流が流れ、50A をピークに電流は下降するが、その後も電流は流れ続けており、アークが継続している様子が分かる。拡大図を見ると放電が発生した直後に電圧は急激に下降するが、この高電圧の間も電流は流れており放電が起こっている。その後、比較的低電圧の放電が継続していることが分かる。このような本実験では、放電直後の高電圧の部分とその後の定電圧の放電が継続する 2 つの部分で構成されていることが分かった。高電圧での放電が起こっている時間は、各放電によってばらつきがあり、これにより放電エネルギーが異なってくる。高電圧での放電時間が比較的長い波形の例を図 2. 62 に示す。同じ条件で実験を行っても、放電現象には、ばらつきが大きく、高電圧の放電時間が長い放電が偶然起こる可能性が認められた。さらに放電の後半の低電圧での放電電流が大きいものも認められ、これが放電エネルギーの値を大きくしているものも存在している。例を図 2. 63 に示す。MIDEL の印加電圧 17kV では、このように放電電流が大きい放電がいくつか認められた。

このようにアーク放電の放電波形は、放電 1 回ごとのばらつきや油種による特徴の違いがあることが分かった。放電波形を見ると放電初期の比較的短時間の高電圧部分とその後につづく低電圧の部分があるが、それらの割合は放電ごとにあるばらつきがあるほか、油種や試験条件によっても特徴に違いが認められた。

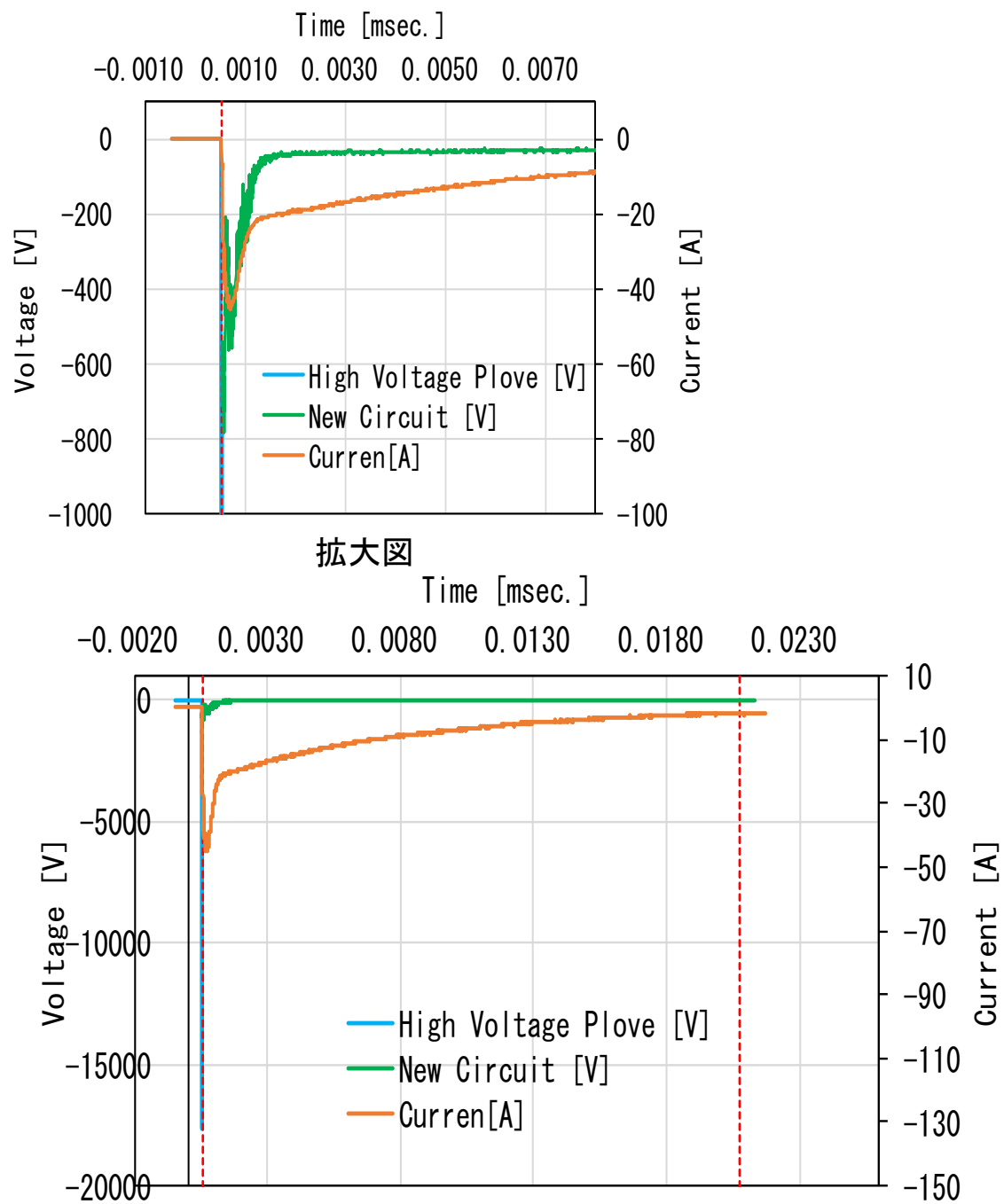
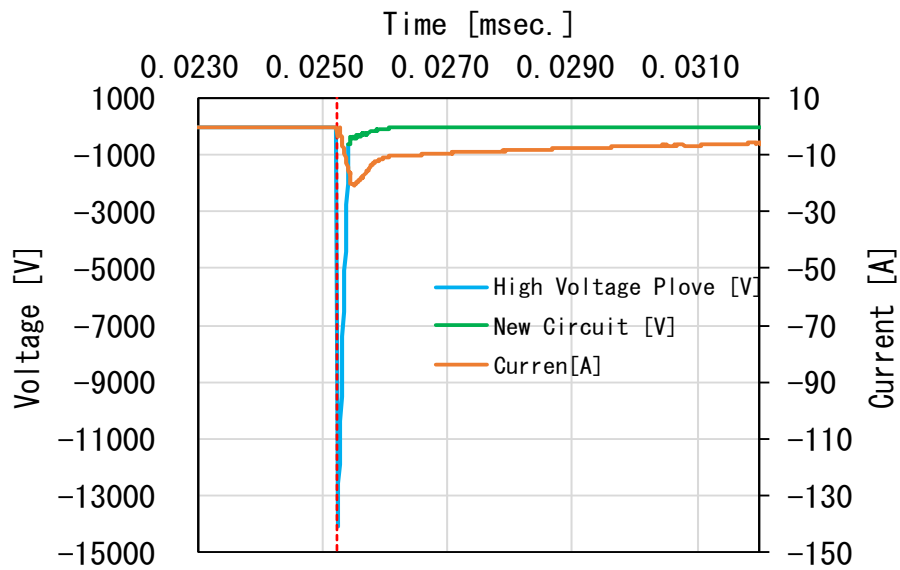


図 2. 61 アーク放電の電圧波形合成および放電範囲計算結果 (PFAE20kV-1)



拡大図

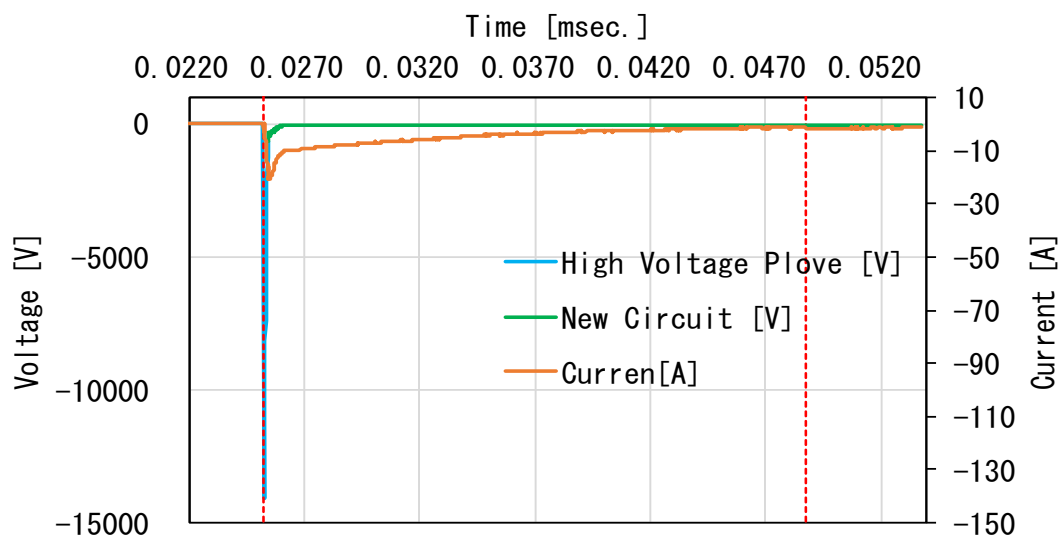
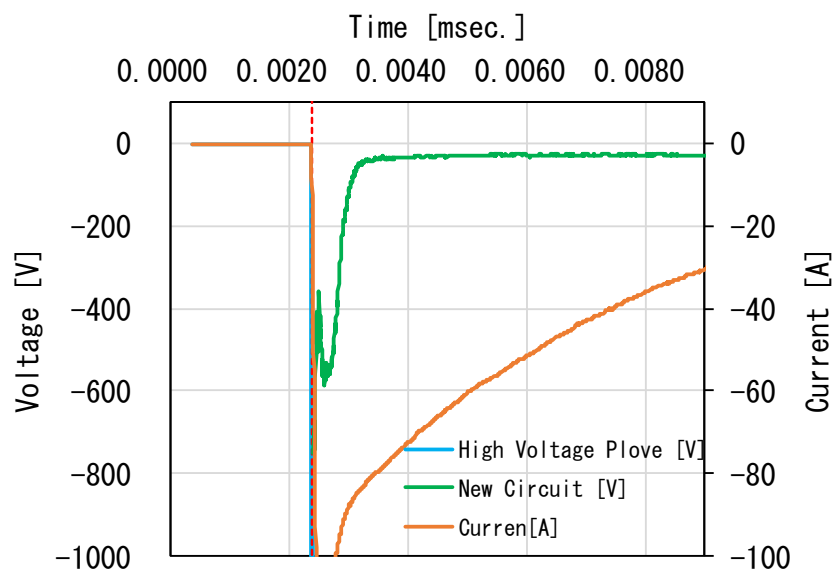


図 2. 62 アーク放電の電圧波形合成および放電範囲計算結果
(FR3 17kV-6 高電圧での放電時間が比較的長い例)



拡大図

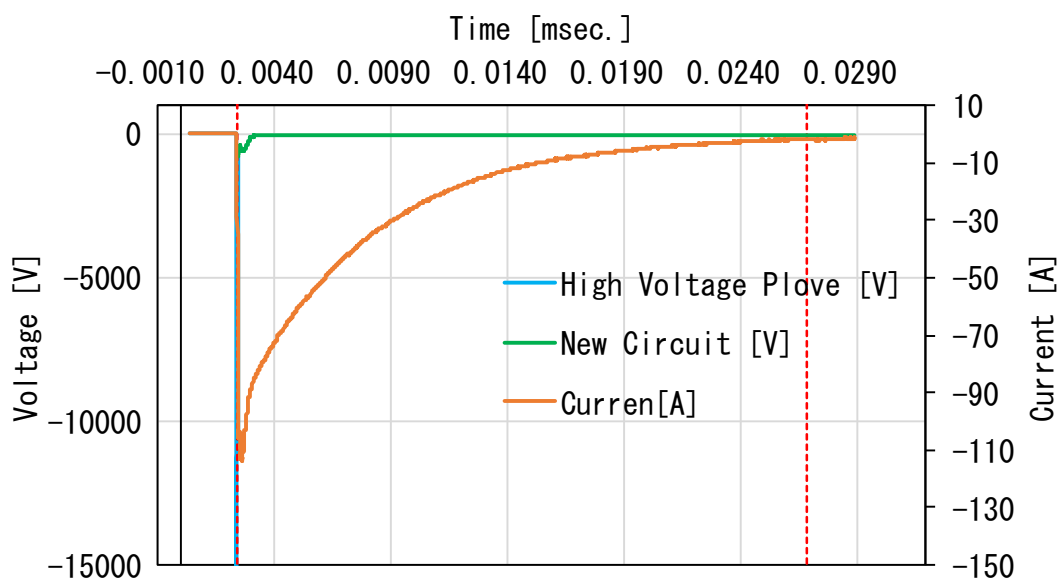


図 2. 63 アーク放電の電圧波形合成および放電範囲計算結果
(MIDEL 17kV-6 放電電流が大きい例)

(2) 放電エネルギーの計算

各実験における放電エネルギーとガス発生量の関係を図 2. 64 に示す。図は、CO、CO₂ を除くガスの合計量で表した。放電エネルギーの増大に伴いガス発生量はおおむね増える傾向にあるが、一部にこれに該当しないデータが存在することが分かる。前述のとおり、アーク放電試験の波形は、初期の波頭部にあたる高電圧パートとその後の波尾部にあたる低電圧パートがあり、各放電によってそれぞれの比率や特徴が異なることが分かった。ガス発生は、絶縁油の分解反応によって起こる。化学反応が進行するためには、活性化エネルギーを超えることが必要であることから、分解反応における反応の種類を決定づける要因は、反応が起こるその瞬間に与えられたエネルギーによると考えられる。高エネルギーがある瞬間に与えられれば、活性化エネルギーが大きい反応が進行するが、反応する分子の数自体も増えるので当然ガス発生量も増加すると推測される。このことから、アーク放電波形の波頭部と波尾部では、主に発生する分解反応が異なっており、分解によって生成するガスの種類や量が異なると考えられる。

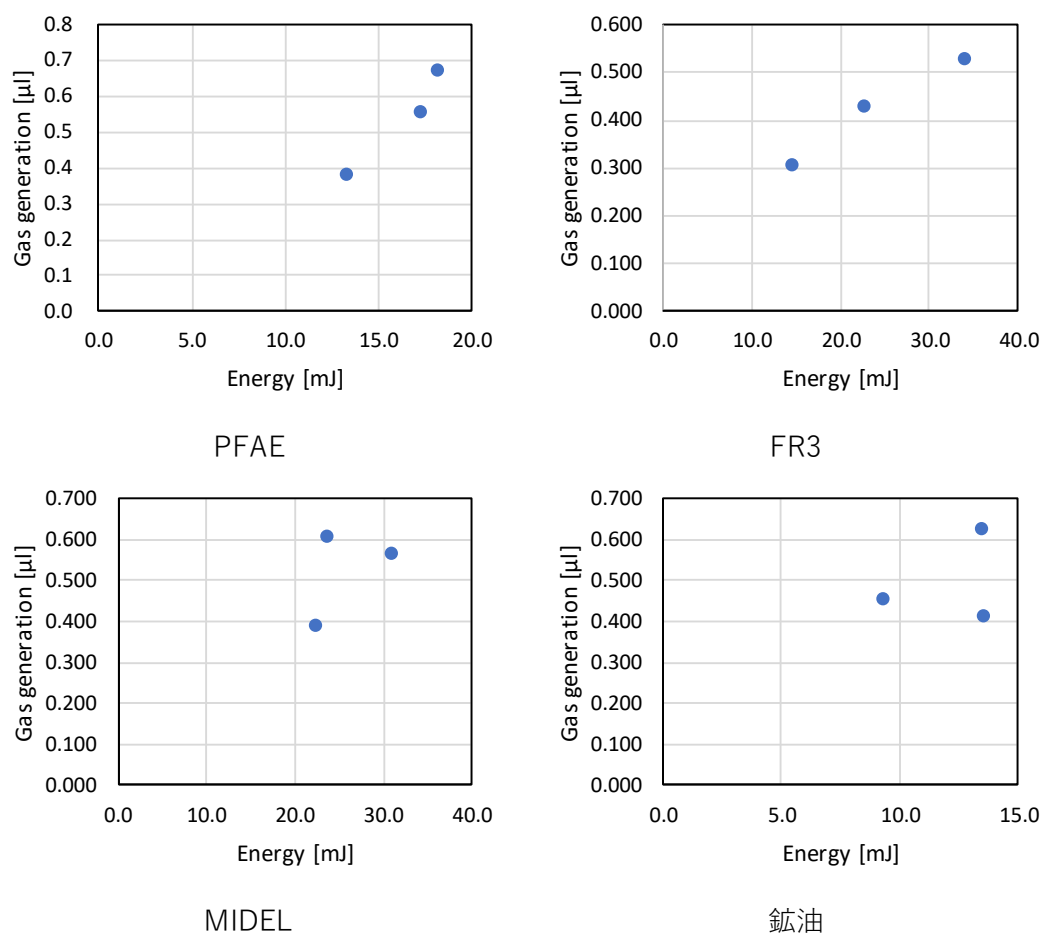


図 2. 64 放電 1 回あたりのエネルギーとガス発生量の関係

そこで放電エネルギーを波頭部と波尾部に分けてガス発生との関係を解析することを試みた。電圧波形の合成では、クリップ回路が働く範囲で高電圧プローブの値を、解除された以降を製作した分圧器の値を採用するようにしている。おおむね高電圧プローブの計測範囲は放電の波頭部と、分圧器の電圧範囲は、波尾部と一致していると考えられる。計算は、プログラムに高電圧プローブで測定した値を用いた部分と分圧器を用いて測定した部分を分けてエネルギーを計算させる機能を追加して算出した。結果を図 2. 65 に示す。

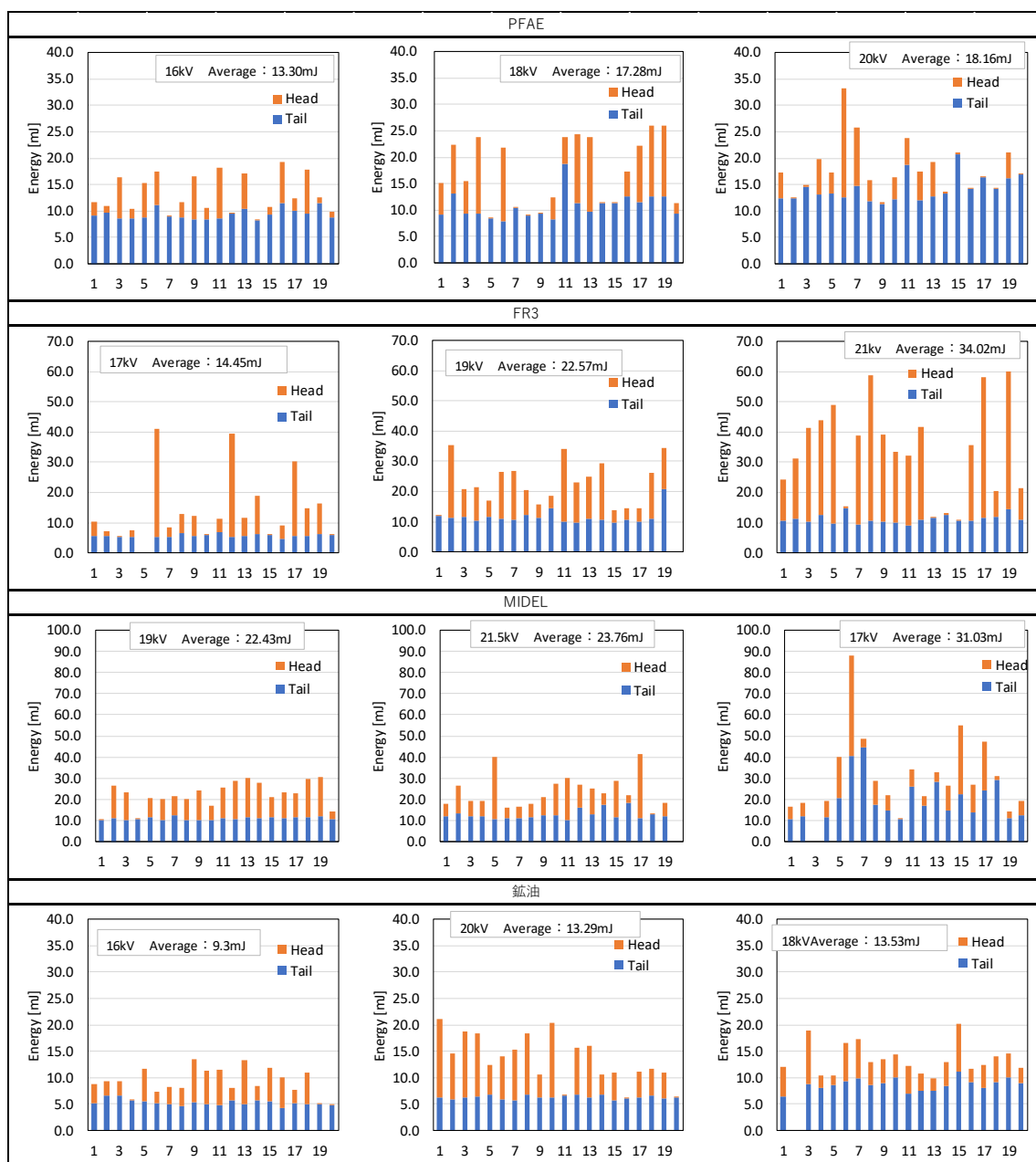


図 2. 65 アーク放電試験における放電エネルギー詳細

図の青色は、波尾部のエネルギー、オレンジ色は、波頭部のエネルギーで積み上げ棒グラフで表しており、各放電を並べて表示してある。また放電 1 回あたりのエネルギーの平均値の順に左から並べてある。試験時の印加電圧と平均放電エネルギーの値も併せて表示した。図を見ると試験電圧とエネルギーが必ずしも一致しているわけではないことが分かる。印加電圧によって放電現象に変化がある可能性の他、装置のセッティングを含む試験のばらつきの影響も考えられる。

PFAE は、平均のエネルギーの上昇に伴って波尾、波頭の両方のエネルギーが徐々に増加しているが、FR3 では、波尾部よりも波頭部の増加の影響が大きい。MIDEL では、19kV(左図)と 21.5kV(中央)では、波尾部と波頭部の割合が同じ傾向であるのに対し、最も平均のエネルギーが大きい 17kV(右図)では、波尾部のエネルギーの割合が大きく、他の 2 つとは傾向が大きく異なっている。この MIDEL の 17kV の試験は、図 2. 63 で示した放電電流が大きい放電が多数認められた。一方、鉱油の 20kV(中央)と 18kV(右図)では、平均の放電エネルギーはほぼ同じであるが、20kV の方が、波頭部の割合が多くなっていることが分かった。

(3) 放電エネルギーと発生ガスの関係

放電エネルギーと発生ガスの特徴について検討する。(2)において各実験で放電波形の特徴が異なることが示された。その結果からは、ガス発生量と放電エネルギーの関係は、一定でなく放電の特徴によって異なっている可能性が示唆された。化学反応における活性化エネルギー理論から、波頭部(瞬間的に高いエネルギーになる領域)と波尾部(エネルギーが低い放電が継続する領域)で発生する化学反応や生成するガスが異なる可能性が考えられる。したがってここでは、放電 1 回あたりのエネルギーを全体、波頭部、波尾部で分けて検討した。

表 2. 13 に PFAE の放電一回あたりのエネルギーとガス発生量の関係を示している。この表では、放電 1 回あたりの平均放電エネルギー(波頭、波尾の合計)、波頭部のエネルギー、波尾部のエネルギーそれぞれとガス発生量の関係を図示している。表から PFAE では、平均放電エネルギーがガス発生量と相関性が認められた。しかし、波頭部、波尾部のエネルギーのみでみると、ガス発生量との相関性は低いことが分かった。したがって PFAE では、実験を行ったエネルギー領域においてガス発生特性に大きな変化はなく、エネルギー増加に伴ってガスの量が増加するものと考えられる。PFAE では、波頭のみならず合計のエネルギーが C_2H_2 の発生と相関があることから、波尾の比較的エネルギーが低い部分でも C_2H_2 が生成されると考えられる。低エネルギーの放電においても C_2H_2 を生成しやすい PFAE は、油中ガス分析による放電の検出において有利であるといえる。

表 2. 14 に FR3 の放電エネルギーとガス発生量の関係を示している。FR3 においても平均放電エネルギーの増大に伴って、ガス発生量がおおむね増加傾向であることが分かる。 C_2H_6 においては相関性が低くなっているが、 C_2H_6 はガス発生量が低く、分析の検出下限に近いほか、検出下限以下のデータが含まれていることが影響しているので検討からは除外する。FR3 では H_2 と波尾部のエネルギーと相関性が高いのに対して、 C_2H_4 と C_2H_2 は、波頭部のエネルギーと相関性が高いことが分かる。生成エネルギーが比較的低い H_2 は、エネルギーが低い波尾部のエネルギーの影響が大きいのに対し、生成エネルギーが高い C_2H_4 や C_2H_2 は、波頭部のように高エネルギーの放電が必要であることが推測できる。このことから、FR3 ではエネルギーが低い放電では、 C_2H_4 や C_2H_2 があまり生成されないと予測される。これは本論文の部分放電の実験においてもアーク放電に対してエネルギーが低い部分放電では、他の油種に比べて C_2H_2 や C_2H_4 の発生量が少なかったこととも一致している。

MIDEL(表 2. 15)に関しては、平均放電エネルギーとガス発生量の相関性が低かった。図 2. 65 の波尾部、波頭部のエネルギーを見ると、印加電圧 19kV と 21.5kV のデータは、似た傾向であるのに対して、17kV のデータに関しては、波尾部のエネルギーの割合が多いことが分かる。このデータは、図 2. 63 で示した波尾部の電流が大きい放電が複数発生していることが特徴で、この結果、波尾部のエネルギーが大きくなっている。放電の特性が他の 2 つと異なっていることが考えられる。

鉱油の結果を表 2. 16 に示す。鉱油では、平均放電エネルギーとガス発生量の相関性は低かった。また波尾部のエネルギーと各ガスの発生量の相関性も低いことが分かる。一方で、波頭部のエネルギーは、ガス生成量と正の相関性があることが分かった。中でも C_2H_2 との相関性は高かった。このことから鉱油の放電時のガス発生では、波頭部のエネルギーが高い領域が重要であると考えられる。鉱油においては、放電エネルギーの変化が鉱油では C_2H_2 の発生量に大きく影響すると考えられ、鉱油に診断において C_2H_2 と他のガスの比率が広く利用されている一つの要因になっていると考えられる。

実験によって放電波形の波頭部と波尾部の割合がガス発生の傾向に影響を与えている可能性が示された。波形から波頭部では、比較的短時間で大きなエネルギーが油に注入されている。また波頭部は、放電の初期であり、安定なアークに移行する前の過渡的な放電が発生している領域であると推測される。こういった放電による物理的な現象が油の分解機構に影響を及ぼしていると考えられ、ガス発生にも影響を与えていると推測する。今後さらなる実験データの蓄積と現象の解析が進めば、理論的な解明も進むと考える。

表 2. 13 アーク放電 1 回あたりのエネルギーと発生ガスの関係 (PFAE)

	平均エネルギー	波頭部エネルギー	波尾部エネルギー
Total			
H ₂			
CH ₄			
C ₂ H ₆			
C ₂ H ₄			
C ₂ H ₂			

表 2. 14 アーク放電 1 回あたりのエネルギーと発生ガスの関係 (FR3)

	平均エネルギー	波頭部エネルギー	波尾部エネルギー
Total			
H ₂			
CH ₄			
C ₂ H ₆			
C ₂ H ₄			
C ₂ H ₂			

表 2. 15 アーク放電 1 回あたりのエネルギーと発生ガスの関係 (MIDEL)

	平均エネルギー	波頭部エネルギー	波尾部エネルギー
Total			
H ₂			
CH ₄			
C ₂ H ₆			
C ₂ H ₄			
C ₂ H ₂			

表 2. 16 アーク放電 1 回あたりのエネルギーと発生ガスの関係 (鉱油)

	平均エネルギー	波頭部エネルギー	波尾部エネルギー
Total			
H ₂			
CH ₄			
C ₂ H ₆			
C ₂ H ₄			
C ₂ H ₂			

(4) アーク放電時のガス発生特性と異常診断の可能性

アーク放電では、実験を行った全ての絶縁油で H_2 が最も多く、他に炭化水素ガスが発生することが分かった。炭化水素ガスの中では C_2H_2 が最も多かった。これは、加熱で発生するガスのパターンとは、明らかに異なっており、ガスのパターンの違いから過熱と放電は判断できると考えられる。部分放電とアーク放電を比較すると C_2H_2 の比率がアーク放電の方が多く、比率の違いからこれらの放電の種類も判断できると考えられる。

主に発生するガスの種類は各絶縁油で同様であったが、その油種によってガス生成の特徴は、少しずつ異なっていることが明らかになった。したがって放電の診断においても油種ごとの判定基準を設けることが妥当であると考ええる。

放電波形の解析、放電エネルギーとガス発生特性から、高電圧で短時間に高エネルギーとなる放電と時間は比較的長い低電圧の放電とでは、発生するガスの特徴が異なっている可能性が示された。変圧器内の放電においても、その放電部位によって高電圧部の放電と低電圧の放電がある。アーク放電試験の波形とそのエネルギーの関係を詳細に調査し、ガス発生との関係が明らかになれば、放電エネルギーや放電箇所に関する情報が油中ガス分析の結果から推測できる可能性があると考ええる。

過熱と放電では、発生ガスの特徴が大きく異なることが分かった。過熱では、 CO や CO_2 が最も多いガスであった。また C_2H_6 や C_2H_4 、 C_3H_8 、 C_3H_6 が多く、一方で C_2H_2 はほとんど発生しなかった。それに対して放電では、 H_2 や C_2H_2 が発生することが特徴で、 CO や CO_2 は発生しなかった。過熱と放電では基本的な分解機構が異なっており、関与する化学反応が異なっていると推測される。過熱と放電では物理的な現象が異なる。例えば、過熱は、油中で局所的に油が加熱されるが、もっとも温度が高い部分を中心に様々な温度で加熱される部分が広範囲に分布すると考えられる。過熱部分は連続的に長時間加熱し続けられる。これに対して放電では、放電が発生した瞬間にその部分で急激に分解が進行する。また放電の発生は、油中に存在する気泡の影響が大きいと考えられ、反応の場としてもともと油中で存在していた気泡や、放電によって発生した気泡内での放電も油中ガスの発生に大きく影響することが考えられる。正確な理解のためには、今後の実験や理論的な解析が必要と考えるが、放電と過熱では、分解に関わる物理的な作用や時間的な影響、その他反応の場などの違いによって分解機構が異なっており、発生ガスの特徴に差が生まれたものと推測する。

2. 6 油中ガス分析による異常診断法の検討

2.6.1 過熱・放電の判定

変圧器内の内部異常は、主に過熱と放電に分けられる。この判断は、異常診

断における異常の様相判断の第一段階で重要である。油中ガス分析による最初の段階で異常の疑いありと判断された場合、まず初めにその異常が過熱か放電かを判定する必要がある。これまで述べた実験の結果からエステル油中で過熱や放電が起こった場合に発生するガスの特徴が明らかになった。その特徴から油中ガス分析による過熱、放電の判定方法を検討する。

(1) ガスパターンによる過熱・放電の判定

過熱の場合、主な発生ガスは C_2H_6 と C_2H_4 であり、過熱温度上昇に伴って C_2H_4 の割合が上昇する。過熱の場合、 C_2H_2 は、 $600^{\circ}C$ 以上で極微量に発生するが、ほとんど発生しない。また過熱によるエステル油の分解は、エステル基の分解に由来する CO 、 CO_2 ガスが生成し、この発生量は、特に高温で炭化水素ガスよりも多くなる。さらに過熱では、 C_3H_8 や C_3H_6 ガスも多量に発生する。

一方、放電では、主な発生ガスは水素であり、 C_2H_2 がその次に続く。他の炭化水素も発生するが、基本的に C_2H_2 より少なく C_2H_6 は C_2H_4 よりも比率が少ない。過熱と異なり、 CO や CO_2 の発生を伴わない。また C_3H_8 や C_3H_6 の発生量は、かなり少なく、これも過熱との特徴の違いである。

以上の結果から、過熱と放電では発生するガスの特徴が異なっていることが分かった。発生するガスの種類とそれらの特徴を整理すれば、過熱と放電の判定が可能であると考ええる。電協研法 [19]では、鉱油の診断においてガスの比率を図示することでその特徴を明確にするガスパターン図というものを用いている。この方法では、発生するガスの比率を折れ線グラフで図示するが、ガスの量が最大となる成分を1として他のガスの比率を表示する。この方法は、各ガスの比率の差がより明確になるため、発生ガスのパターンが分かりやすくなる。今回はこの方法に従ってガスパターン図を過熱、部分放電、アーク放電について作成した。ガスの成分は、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 の5種類とした。

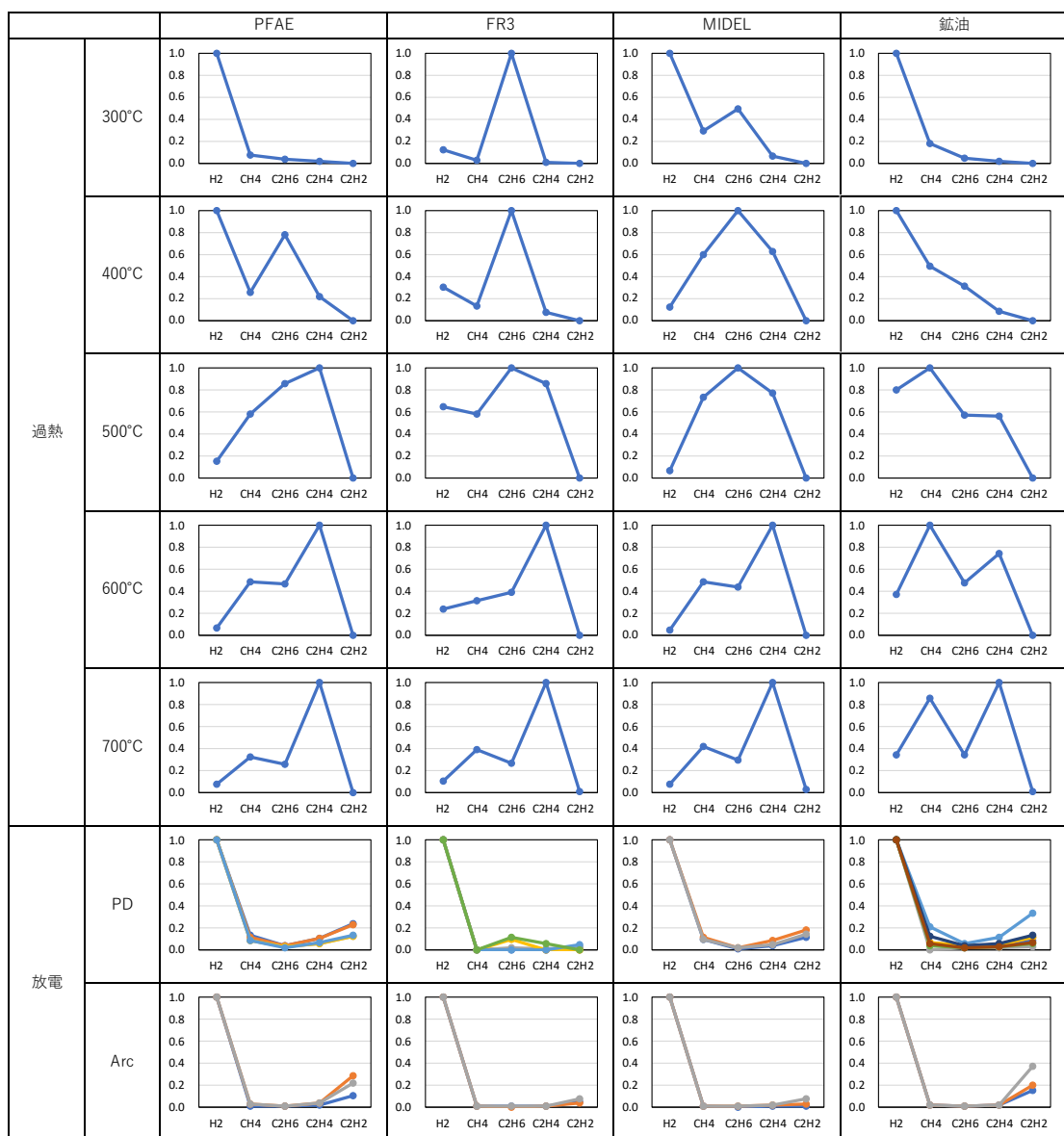


図 2. 66 油中における過熱と放電で発生するガスのパターン

図から C_2H_2 の発生は、全ての油種で特徴的なガスであることが明確になった。過熱でも 600°C 以上では微量に C_2H_2 が生成するが、 C_2H_6 や C_2H_4 、 CH_4 などの生成量が過熱ではかなり多く、これらの比率の差からも過熱と放電は判断できると考えられる。したがってパターン図による判定は有効な方法であると考えられる。しかし今回の実験において FR3 の部分放電では、 C_2H_2 が検出されないこともあったため、FR3 の部分放電の判定は、他の指標やその後のガスの変化なども考慮し、判断する必要があると考える。

(2) ガスの比率による過熱・放電の判定

続いて過熱、放電の区別をより明確にするために、 C_2H_2 と他のガスの比率を計算した。比率は、 C_2H_2/CH_4 、 C_2H_2/C_2H_6 、 C_2H_2/C_2H_4 の 3 種類とした。PFAE の

結果を図 2. 67 に示す。 C_2H_2 と各ガスに対する比率は、過熱よりも放電の方が大きい。また放電においてもエネルギーが高いアーク放電の方が高かった。また過熱と部分放電の間の差は大きいことから、この間に閾値を設ければ、過熱と放電の判定は可能であると考えられる。図では、暫定的に 0.1 を閾値として赤色破線で示した。

FR3 の結果を図 2. 68 に示す。PFAE 同様に過熱、部分放電、アークの順に C_2H_2 の各ガスに対する比率が大きくなる傾向にある。図から暫定の閾値を 0.1 とした。但し FR3 においては、部分放電で C_2H_2 が検出されないケースがあった。したがってこれらのガスの比率からは PFAE ほど明確に過熱と部分放電を判別することはできない可能性がある。FR3 のエネルギーが低い部分放電などの放電については、他の指標も併せて総合的に判断する必要がある。

MIDEL の結果を図 2. 69 に示す。MIDEL においても過熱、部分放電、アーク放電の順に C_2H_2 の他の各ガスとの比率が大きくなる傾向があるものの、高温の過熱時の C_2H_2 の比率が比較的大きいため、過熱と部分放電の差があまり大きくない。しかし C_2H_2/C_2H_6 を用いれば過熱と部分放電の差が 100 倍近い差があり、判定の指標として適していると考えられる。今回は、閾値を暫定的に C_2H_2/CH_4 で 0.5、 C_2H_2/C_2H_6 で 1.0、 C_2H_2/C_2H_4 で 0.5 と定めた。

以上の結果から、全ての油種で C_2H_2 の他の炭化水素ガスに対する比率は、過熱と放電で大きな差があることが分かった。したがってこの比率を指標として過熱と放電を判断することは可能であると考えられる。しかし今回の結果はあくまでも実験値に基づく傾向であり、実器においては稼働中の経年に伴って発生するガスや油以外の部材に由来するガス発生も考えられる。今回の実験結果を基本として、実器での現象と照らし合わせていくことが重要である。

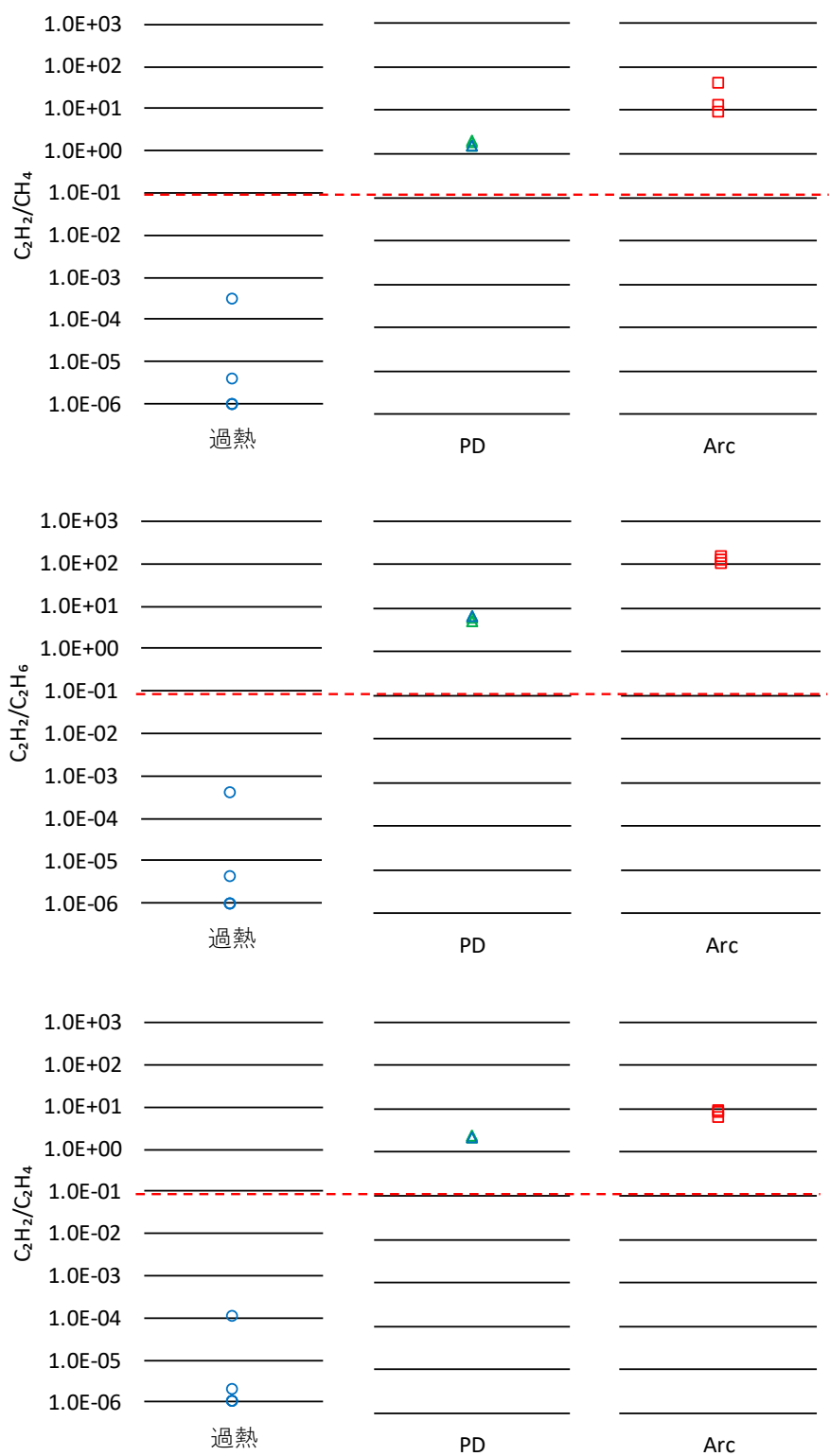


図 2. 67 過熱及び放電時の C_2H_2 と CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 の発生比率 (PFAE)

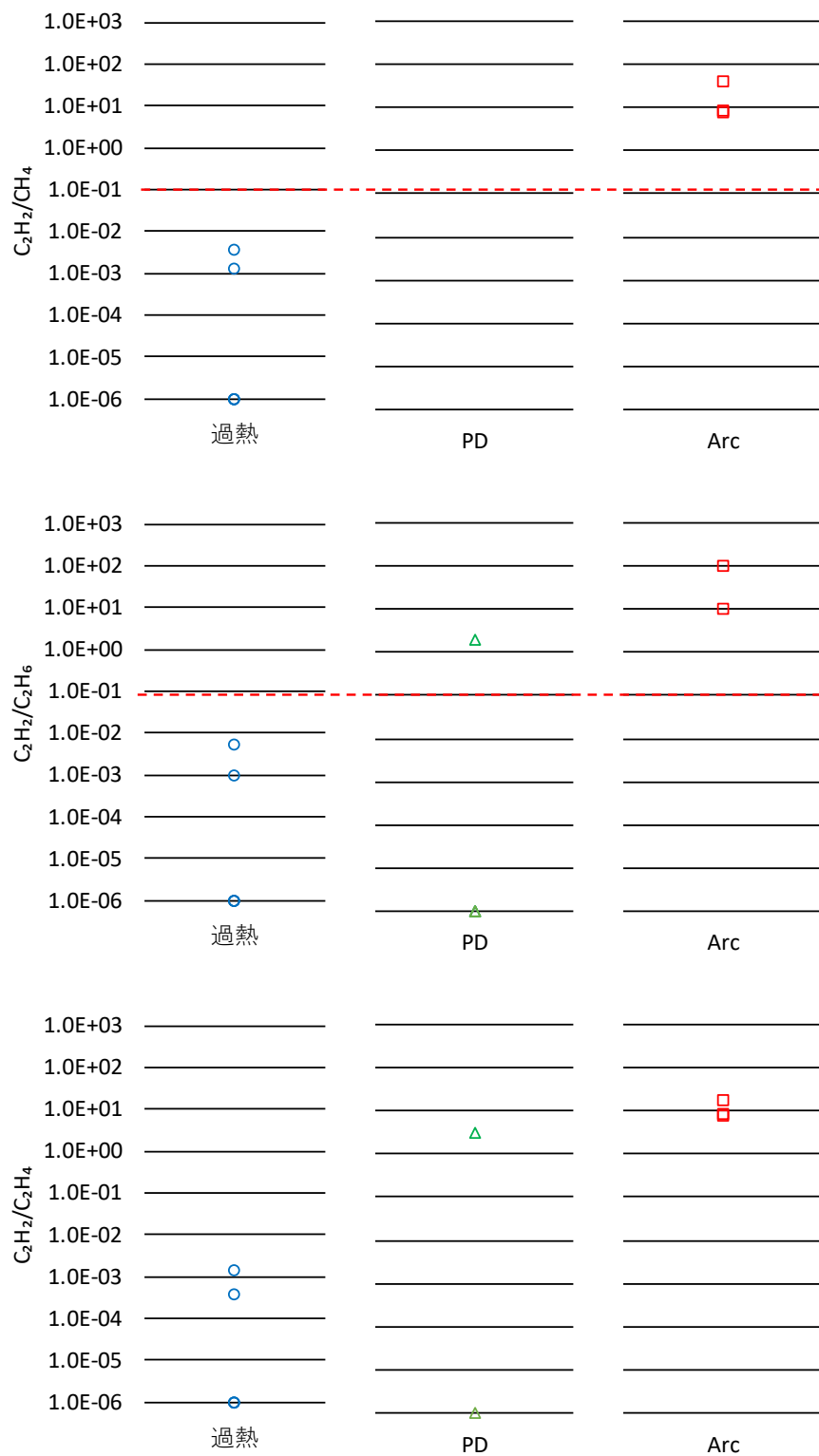


図 2. 68 過熱及び放電時の C_2H_2 と CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 の発生比率 (FR3)

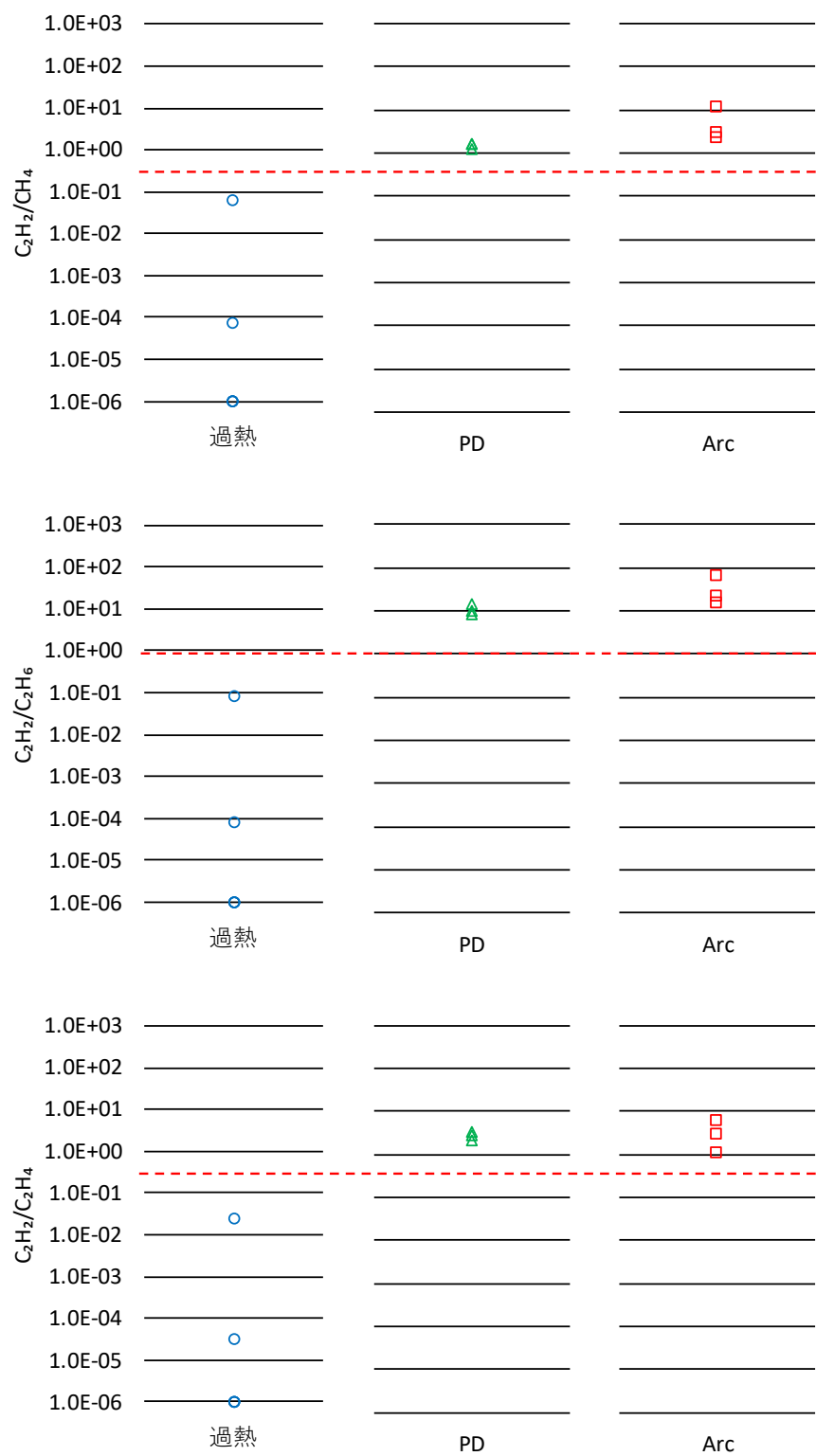


図 2. 69 過熱及び放電時の C_2H_2 と CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 の発生比率 (MIDEL)

2.6.2 過熱温度の推定

(1) 特徴的なガスによる過熱温度の推定

過熱温度の推定は、電気機器内での過熱の深刻度合いや進展具合を判断するために非常に重要である。2.3 で示した加熱試験の結果から過熱時の発生ガスの種類と比率は、過熱温度によってダイナミックに変化することが分かった。したがって発生ガスのパターンと温度の関係を整理すれば、過熱温度を推定することが可能であると考えられる。エステル油では、FR3 で 300℃から 500℃の低温領域で C_2H_6 が多く、MILDE では、400℃から 500℃で C_3H_8 が多くなるなど特定の温度で特に比率が多くなる成分が存在する。エステル油では、炭素数が 3 の C3 ガスに特徴的な挙動を示す成分が存在することが分かった。C3 ガスを含んだガス成分のパターンによって過熱温度を推定することでより精度が高い診断が可能となると考えられる。これらのことから、エステル油における過熱温度推定では、炭素数 3 までの炭化水素を用い、一様な成分の量や比率のみで判断するのではなく、複数のガスの存在や比率、その違いなどを盛り込んだ情報をパターン化して推定する方がより正確な診断が可能であると考えられる。

各過熱温度で発生ガスの比率が大きい複数のガスに注目し、過熱温度との関係を整理することで、各温度の発生ガスをパターン化できないか試みた。結果を表に示す。表は、各温度で発生比率が 1 番目及び 2 番目に多いガスを特徴的なガスとしてピックアップし、分類したものである。発生比率が少ない 3 番目以降のガスは、測定誤差などによって差が明確に表れない可能性が考えられるので、ここでの分類では除外した。なお水素は、変圧器内の発生要因が様々存在するため、これらの条件によって過熱温度推定の特徴的なガスとならない場合も考えられる。このため、水素を除外した場合の発生率が多いガスを※印で示した。表を見ると例えば PFAE の 500℃の C_2H_6 と C_2H_4 のように実験のばらつきの関係で比率の順序が明確でないものが存在する。この場合はそれらの両方があり得ると考え複数のものを列記した。その結果、PFAE で 300℃、400℃、500℃以上、FR3 で 400℃以下、500℃、600℃以上、MIDEL で 300℃、400℃以上 500℃未満、600℃以上でガスの種類が異なっていることが分かる。油中ガス分析の結果を表に当てはめて分類すれば、大まかな温度範囲の推定が可能であることが分かった。

表 2. 17 特徴ガスのパターンによるエステル油の過熱温度範囲の推定

過熱温度	300℃	400℃	500℃	600℃	700℃
PFAE	① H ₂ ②CH ₄ ※	①H ₂ ②C ₂ H ₆ ※	①C ₂ H ₄ ②C ₂ H ₆		
			①C ₂ H ₆ ②C ₂ H ₄	①C ₂ H ₄ ②CH ₄ or C ₃ H ₆	
FR3	①C ₂ H ₆ ②H ₂ or CH ₄ ※		①C ₂ H ₆ ②C ₂ H ₄	①C ₂ H ₄	
MIDEL	① H ₂ ②C ₂ H ₆ or CH ₄ or C ₃ H ₈ ※	①C ₃ H ₈		① C ₂ H ₄	

丸数字；発生比率を多い順に並べた場合の順序

※H₂を除外した場合の発生比率が多いガス

(2) ガスの比率による過熱温度推定

ガスのパターンの分類によってエステル油中の過熱温度範囲が推定できることが分かった。しかしこの方法では温度の範囲が推定できるが、推定できる温度の幅は広く、具体的な推定温度の値までは算出することができない。鉱油を使った変圧器の過熱温度推定法では、従来から発生した C₂H₆ と C₂H₄ など飽和炭化水素と不飽和炭化水素の比と分解温度の関係から過熱温度を推定する。この方法は、単結合の炭化水素よりも不飽和結合を有した炭化水素の方が生成エネルギーが大きいことを根拠にしており、分解温度が高い方がより不飽和な炭化水素が生成しやすいという理論に基づいている。

エステル油においても炭素鎖を持った有機物であるという点において分解機構は一部共通していることから、生成ガスの飽和、不飽和炭化水素の比率と温度の関係は、鉱油と同様の傾向を示すと予想できる。しかし、図 2. 19 で示したようにエステル油は鉱油に比べ温度上昇に伴い C₂H₄ の発生比率が急激に上昇する特徴があった。したがって鉱油で用いられている温度推定方法をそのまま適用することは不適切である。またエステル油の発生ガスパターンは、油種によってもかなり異なっており、油種毎に違う指標、違う比率で検討するのが適切であると考えられる。

エステル油の加熱温度と飽和・不飽和炭化水素ガスの比の関係を調べた。一例として PFAE の C₂H₄/CH₄ の例を図 2. 70 に示す。鉱油では、C₂H₄/C₂H₆、C₃H₆/C₃H₈、C₂H₄/C₃H₈ の発生比率と加熱温度について調査した結果で 400℃付近に変曲点があることが示されているが、エステル油では図のように 500℃付近に変曲点を有しているものが多かった。変曲点では、分解反応の主反応が変化していることが推測されるが、鉱油とエステル油ではこの温度が異なっている可能性が考えられる。

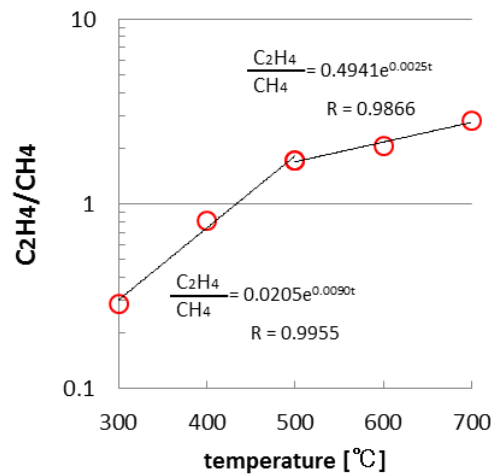


図 2. 70 PFAE における C_2H_4/CH_4 と加熱温度の関係

図 2. 70 からエステル油における飽和・不飽和炭化水素の生成比率は、温度によって指数関数的に変化していることが分かった。したがってガスの比を式(2.3)の指数関数で表し、どの成分の比が温度推定に適しているかを検討することとした。なお変曲点があるものについては、変曲点の温度未満の領域と温度以上の領域に分けた。

$$\frac{GAS A}{GAS B} = b \cdot e^{a \cdot t} \quad (2.3)$$

GAS A：不飽和炭化水素系ガスの発生量

GAS B：飽和炭化水素系ガスの発生量

a, b：定数 t：加熱温度

なお上式の GAS A 及び GAS B は以下のものとした。

GAS A； C_2H_4 、 C_3H_6 、 $C_2H_4+C_3H_6$

GAS B； CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 $CH_4+C_2H_6$ 、 $C_2H_6+C_3H_8$ 、
 $CH_4+C_3H_8$ 、 $CH_4+C_2+C_3$ 、 CH_4+C_2 、 C_2+C_3 、 CH_4+C_3
 (但し、 $C_2 = C_2H_6+C_2H_4+C_2H_2$ 、 $C_3 = C_3H_8+C_3H_6$)

これらのガスの比率の組み合わせの全てを試し、温度推定が可能なものを以下の条件によって選定した。

- ① 300℃～700℃の温度範囲で温度とガス比の関係に相関性がある。
横軸を温度、縦軸にガスの比をとって図示した場合、右肩上がりの関係となり、全ての温度範囲でその関係が逆転しない。
- ② 関係式の相関係数(R)が 0.8 以上である。
温度とガスの比の相関性を関係式の相関係数で評価した。
- ③ 温度推定精度は±50℃以内である。

実験では時間経過毎にサンプリングを行いガスの分析を実施している。これらのデータのばらつきは実験の主要な誤差要因を含んでいると考え、経過時間毎に取得したデータのばらつきを実験のばらつきとした。ただし、加熱開始直後のデータについては加熱が不安定な部分を含んでいるため除外した。温度推定の精度は、ここで求めた実験のばらつきの範囲を考慮した場合でも明確に識別できる温度とした。

以上の条件に当てはまる GAS A 及び GAS B の組み合わせを選別した結果と式(1)における定数を表 1 に示す。変曲点を持っているものは変曲点となる温度未満、以上で分けて示してある。これらのガスの組み合わせの中で最適なものを選択するため、関係式の傾きを比較した。表 1 には傾きの大きさの順位を示している。今回調べた 3 種類のエステル系絶縁油においては 500℃付近に変曲点を有しているものが多かったため、500℃未満、500℃以上に分けて傾きの大きさを評価し、Total の欄には順位の平均を記載した。その結果、表 1 の★印で示すガスの組合せが、過熱温度推定式における傾きが大きく精度よく温度推定ができることが分かった。

表 2. 18 過熱温度推定に利用できるガスの組合せとその比較

Oils	GAS A	GAS B	Range of temp.	Constant in equation (1)		Ranking of slope of line		
				a	b	<500°C	≥500°C	Total
PFAE	C ₂ H ₄	CH ₄	<500°C	0.0090	0.0205	1	4	2.5
			≥500°C	0.0025	0.4941			
	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	CH ₄ +C ₂ H ₆	<500°C	0.0057	0.0645	3	1	2★
			≥500°C	0.0032	0.2128			
	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	CH ₄ +C ₃ H ₈	<500°C	0.0070	0.0577	2	2	2★
			≥500°C	0.0029	0.4286			
	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	CH ₄ +C ₂	≥400°C	0.0012	0.3368	–	5	–
	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	CH ₄ +C ₃	<500°C	0.0054	0.073	4	2	3
			≥500°C	0.0029	0.2673			
	FR3	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	<500°C	0.0248	4.0E-06	4	9
≥500°C				0.0025	0.4941			
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆		C ₂ H ₆	<500°C	0.0273	2.0E-06	2	9	5.5
			≥500°C	0.0025	0.4941			
C ₂ H ₄		C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈	<500°C	0.0231	6.0E-06	5	1	3★
			≥500°C	0.0079	0.0119			
C ₃ H ₆		C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈	<500°C	0.0344	2.0E-08	1	8	4.5
			≥500°C	0.0026	0.1247			
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆		C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈	<500°C	0.0255	3.0E-06	3	3	3★
			≥500°C	0.0063	0.0469			
C ₂ H ₄		CH ₄ +C ₃ H ₈	–	0.0065	0.0285	–	2	–
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆		CH ₄ +C ₃ H ₈	<500°C	0.0101	0.0096	9	6	7.5
			≥500°C	0.003	0.3468			
C ₂ H ₄		CH ₄ +C ₂ +C ₃	<500°C	0.0187	2.0E-05	8	6	7
			≥500°C	0.003	0.3468			
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆		CH ₄ +C ₂ +C ₃	<500°C	0.0212	1.0E-05	7	12	9.5
			≥500°C	0.0019	0.1694			
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆		C ₂ +C ₃	<500°C	0.0219	1.0E-05	6	11	8.5
	≥500°C		0.0021	0.1827				
C ₂ H ₄	CH ₄ +C ₃	–	0.0053	0.0379	–	5	–	
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	CH ₄ +C ₃	–	0.0055	0.0464	–	4	–	
MIDEL	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	≥400°C	0.0059	0.0508	–	2	2
	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	≥400°C	0.0046	0.1732	–	4	4
	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈	<500°C	0.0048	0.0181	3	1	2★
			≥500°C	0.0134	0.0003			
	C ₂ H ₄	CH ₄ +C ₂ +C ₃	–	0.0059	0.0083	–	2	2

★ : Best of combination gas for estimation overheating temperature

※equation (1) is GAS A/GAS B= $b \cdot e^{a \cdot t}$

(3) 発生ガスパターンとガス比率を組み合わせた過熱温度推定法

(2) では、過熱温度推定の可否の判断の一つに 300℃から 700℃までの全ての温度範囲で温度とガス比率の関係が右肩上がりであることを挙げた。しかしエステル系絶縁油では、ガスの比率の挙動は複雑であるため、温度とガスの比率の関係がある温度を境に逆転するものが存在することが分かった。しかしこれらの中には温度範囲を限定すれば曲線の傾きが大きいものが数多く存在する。一例を図 2. 71 に示す。これは PFAE における C_2H_4/C_3H_8 と温度の関係を示した例であるが、400℃に変曲点があり、この点を境に温度とガス比率の相関関係が逆転しているため、500℃以下の領域では温度推定ができない。しかし 400℃以上の範囲の曲線の傾きは 0.0137 と大きく、これは表 2 で評価が高かった $(C_2H_4+C_3H_6)/(CH_4+C_2H_6)$ や $(C_2H_4+C_3H_6)/(CH_4+C_3H_8)$ よりも曲線の傾きが大きいことが分かる。

一方、(2) で示した特徴的なガスに注目して過熱温度範囲を推定する方法によれば、ガスの比率の順序を調べ、表にしたがって分類することで大まかな過熱温度の推定ができる。したがってまずこの方法によって過熱温度範囲を推定すれば、その温度範囲で傾きが大きいガスの組み合わせを選択することができ、より温度推定精度が高い関係式を使って過熱温度を計算することができる。そこで温度とガスの比率の関係が逆転するものの中から表 2. 18 のガスの組み合わせより傾きが大きいものを選定し、比較した。結果を表 2. 19 に示す。

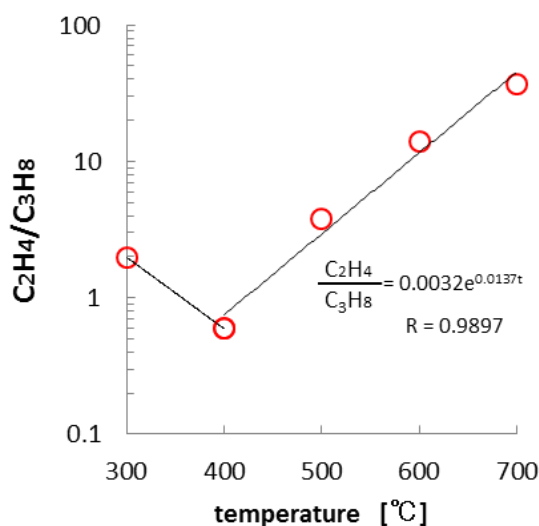


図 2. 71 PFAE における C_2H_4/C_3H_8 と温度の関係

表 2.19 でも表 2.18 同様、曲線の傾きの大きさの順位を記している。500℃未満の範囲と 500℃以上の範囲で曲線を評価し、その温度範囲における曲線の傾きによって温度推定精度を比較した。その結果、★で示すガスの組合せが、温度推定式の傾きが大きく精度が最も高くなることが分かった。いずれもガスの比率のみを用いた方法より傾きが大きい温度推定式を選択することができ、温度推定の精度が向上できる。図 2.72 に、今回選定したガスの組み合わせで最も精度が高い過熱温度推定曲線を示す。

エステル系絶縁油の熱分解反応には以下のようなものがあると考えられる。

- ・ 直鎖部分のランダムラジカル反応
 鉱油のパラフィン部分が分解するのと同様にランダムラジカル反応で分解する。(全ての油種で起こる)
- ・ エステル基を起点とした分解反応
 β位水素引き抜きによる分解反応
 β位に水素があるエステルで起こり、比較的低温で反応
 (ヒンダードエステルである MIDEL では起こらない。)
 加水分解(全てのエステルで起こる)
- ・ その他上記の二次反応など

このようにエステル系絶縁油では、鉱油と違って熱分解反応が複雑で温度によって一定の関係とならないと考えられる。また油種によって骨格構造に差があることから、分解の起点となる部分が種々あることが予想される。今回、エステル系絶縁油の過熱温度推定法において、油種毎に方法を変えることや、あらかじめ温度範囲を限定すること、推定に利用するガスの組合せを最適化することが温度推定精度向上に効果があったが、鉱油に比べて複雑なエステル系絶縁油の分解反応からしても、この方法は理に適っていると考えられる。

表 2. 19 温度範囲を限定した場合の温度推定に利用できるガスの組合せとその比較

Oils	Range of temp.	GAS A	GAS B	Constant in equation (1)		Ranking of slope of line
				a	b	
PFAE	<500°C	C ₂ H ₄	CH ₄	0.009	0.0205	1 ★
	≥500°C	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	0.0085	0.0117	4
		C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	0.0056	0.0967	9
		C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	0.0137	0.0032	1 ★
		C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	0.0069	0.0758	5
		C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	0.0108	0.026	2
		C ₂ H ₄	CH ₄ +C ₂ H ₆	0.0066	0.0185	6
		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈	0.0095	0.0055	3
		C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈	0.0066	0.0454	6
		C ₂ H ₄	CH ₄ +C ₃ H ₈	0.004	0.1639	10
		C ₂ H ₄	CH ₄ +C ₃	0.0066	0.0184	6
FR3	<500°C	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	0.0362	1.0.E-08	1 ★
		C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	0.0273	2.0.E-06	7
		C ₃ H ₆	CH ₄ +C ₂ H ₆	0.0340	2.0E-08	3
		C ₃ H ₆	C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈	0.0344	2.0E-08	2
		C ₃ H ₆	CH ₄ +C ₂ +C ₃	0.0301	8.0E-08	6
		C ₃ H ₆	CH ₄ +C ₂	0.0319	5.0E-08	4
		C ₃ H ₆	C ₂ +C ₃	0.0308	7.0E-08	5
	≥500°C	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈	0.0079	0.0119	1 ★
MIDEL	<500°C	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈	0.0048	0.0181	1 ★
	≥500°C	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	0.0208	8.0E-06	1 ★
		C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	0.0185	5.0.E-05	2

★ : Best of combination gas for estimation overheating temperature

Equation (1) is GAS A/GAS B= $b \cdot e^{a \cdot t}$

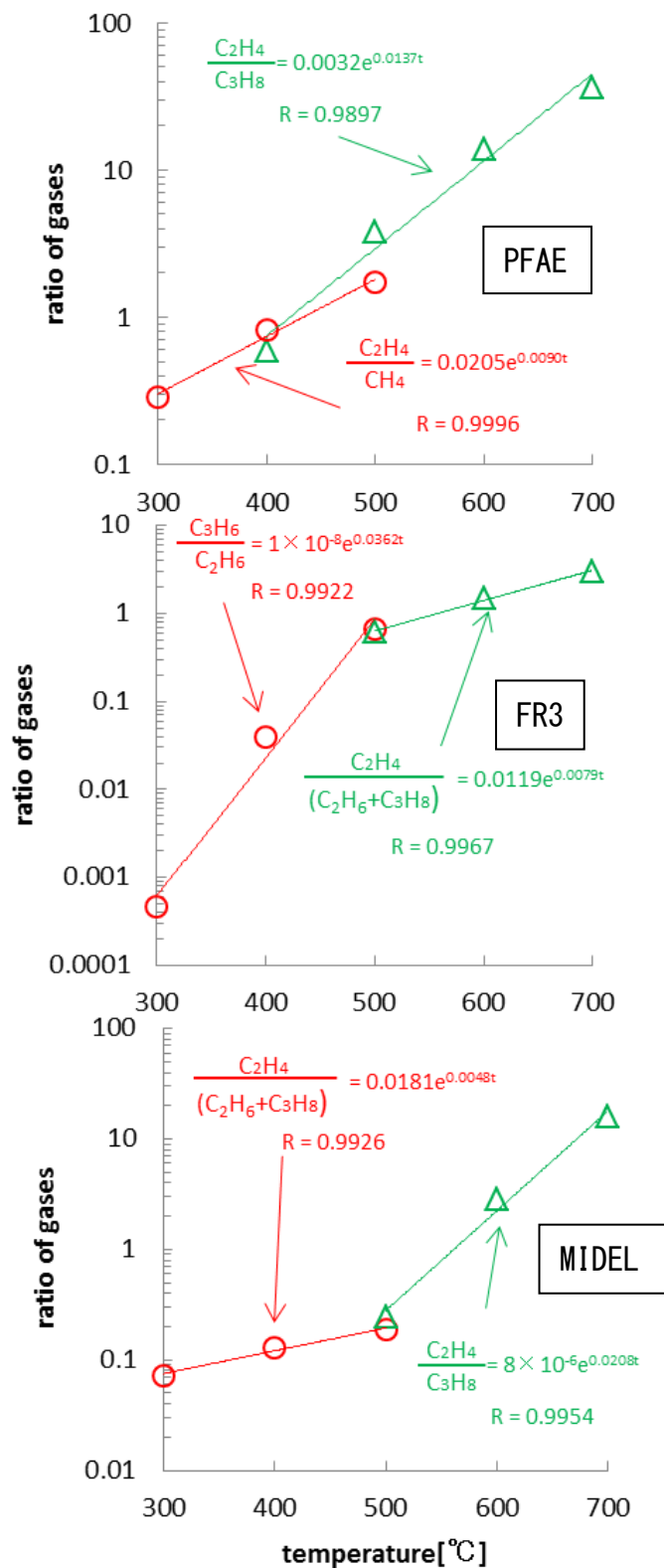


図 2. 72 最も精度が高いガスの組み合わせとその温度推定極性

2.6.3 放電の種類とガス発生の関係

2.6.1 では、過熱と放電の判別を試み、生成ガスパターンや C_2H_2 と他の炭化水素ガスの比率によってこれが可能であることを示した。放電のエネルギーや放電の種類によるガス発生の違いが分かれば、不具合の状況やその進展具合についてより詳しい情報を得ることができると考える。ここでは、主にエネルギーが小さい放電である部分放電と、それに比べてエネルギーが大きいアーク放電の実験結果を比べてエネルギーの大小がガス発生にどう影響するかを調べた。

従来の鉱油に対する診断方法では、複数のガスの比率により異常の様相を判別する方法がとられている。エステル油においてもこの方法が適用可能か試みた。PFAE の結果を図 2.73 に示す。これは、縦軸に C_2H_2 と他の炭化水素ガスの比率を、横軸に C_2H_4 と他のガスの比率を取った場合の結果である。試した全ての組み合わせで部分放電よりもよりエネルギーが大きいアーク放電が縦軸、横軸ともに大きい領域に位置している。PFAE では、放電エネルギーが大きくなると C_2H_2 及び C_2H_4 の比率が大きくなることを示している。また部分放電の領域とアーク放電の領域が離れており、この違いから部分放電とアーク放電の判定も可能と考えられる。組み合わせの中で C_2H_2/C_2H_4 と C_2H_4/C_2H_6 を用いた場合が最も違いが明確であり、判定に有利であると考えられる。

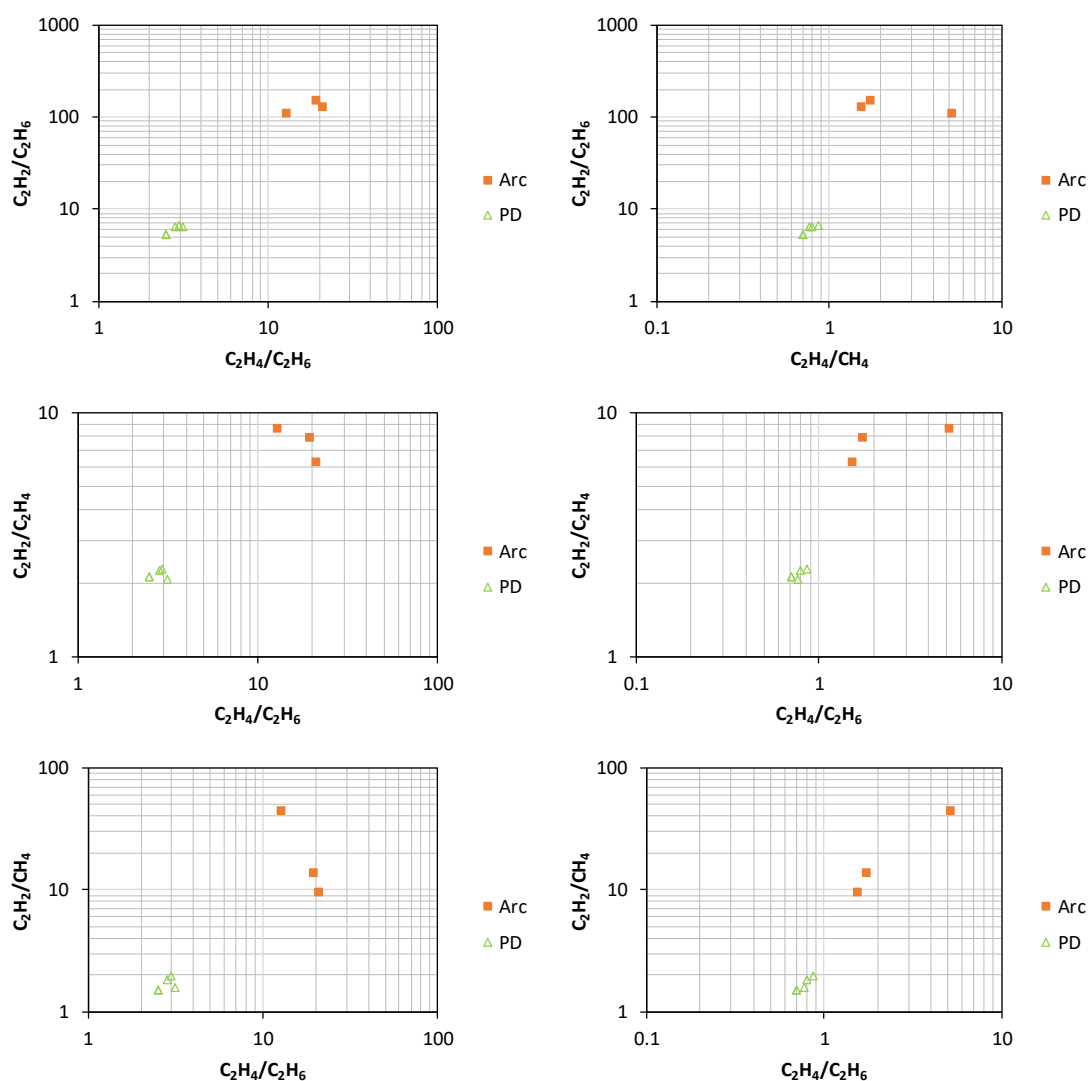


図 2. 73 PD と Arc に対するガス発生における 2 つのガスの比率 (PFAE)

FR3 についても PFAE と同様の方法を試みた。しかし FR3 の部分放電試験の結果は、ガス発生量が非常に少なく一部分析の検出下限以下のガス成分もあることから PFAE と同様の方法は適用できなかった。しかしながら図 2. 66 のガスパターンを見ると全体のガス発生量に対する C_2H_2 の比率が部分放電よりもアーク放電の方が大きい傾向があることが分かる。そこで C_2H_2 とその他のガスの比率を調査した。図 2. 74 に結果を示す。全体としてアーク放電の方が、 C_2H_2 の比率が高くなっていることが分かる。放電エネルギーが大きい方が C_2H_2 を多く発生する傾向にあることが分かる。FR3 については、放電エネルギーの増加に伴い C_2H_2 の発生比率が高くなると考えられる。しかしこの変化は、非常に小さく、FR3 は部分放電によるガス発生量そのものも少ないため、他の指標なども含めて総合的に判断することが望ましいと考える。

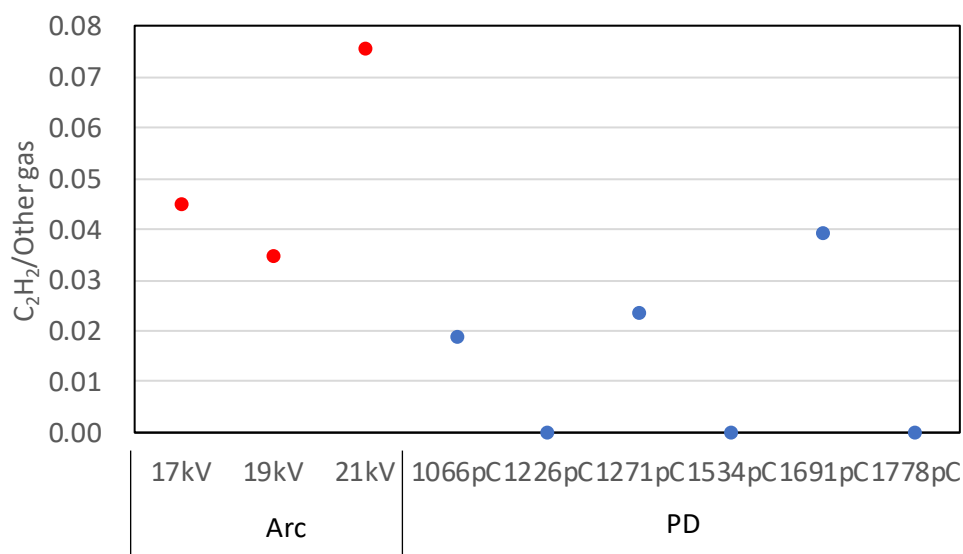


図 2. 74 FR3 の部分放電とアーク放電時に発生する C_2H_2 とその他のガスの比率

MIDEL についても PFAE 同様の検討を行った。結果を図 2. 75 に示す。 C_2H_2/CH_4 、 C_2H_2/C_2H_6 および C_2H_4/CH_4 、 C_2H_4/C_2H_6 と放電エネルギーとの間には相関があり、それぞれの比率が大きくなるにつれて部分放電からアーク放電に変化する傾向が認められた。しかし PFAE のように両者の間には隔たりがなく、放電エネルギーの変化に対するこれらのガスの比率の変化は少ないことが分かった。

図 2. 66 のガスパターンを見ると部分放電では、全体的なガス発生量に対して CH_4 と C_2H_4 の比率がアーク放電より大きいことが分かる。そこで CH_4 と C_2H_6 の合計量と H_2 の比率を部分放電とアーク放電で比較した。 H_2 を用いた理由は、水素の発生量は他のガスに比べて多く、安定的に検出できることと、放電によるガス発生は、水素が主であることから全体のガス発生量を表しているためである。結果を図 2. 76 に示す。図で示すように部分放電では CH_4 や C_2H_4 の比率が大きく、アーク放電ではこれらの比率が非常に少ないことが分かった。以上のことから MIDEL では、 C_2H_2 と CH_4 または C_2H_6 の比率、 C_2H_2 と CH_4 または C_2H_6 の比率が放電エネルギーと相関があり、部分放電では、 CH_4 や C_2H_4 の発生量が多くなる傾向があることが分かった。

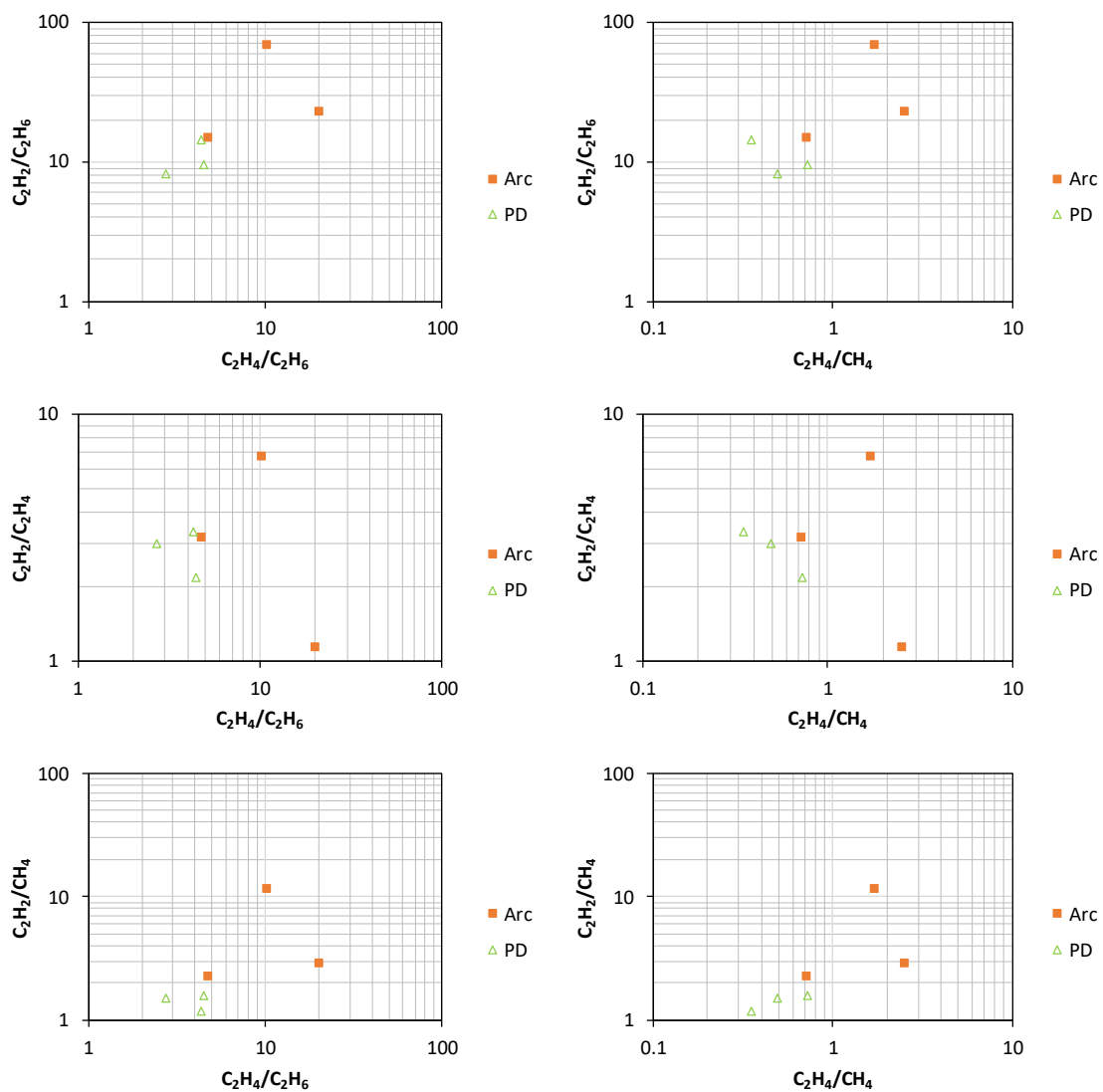


図 2. 75 MIDEL の 2 つのガスの比率を用いた PD と Arc の判定法の検討

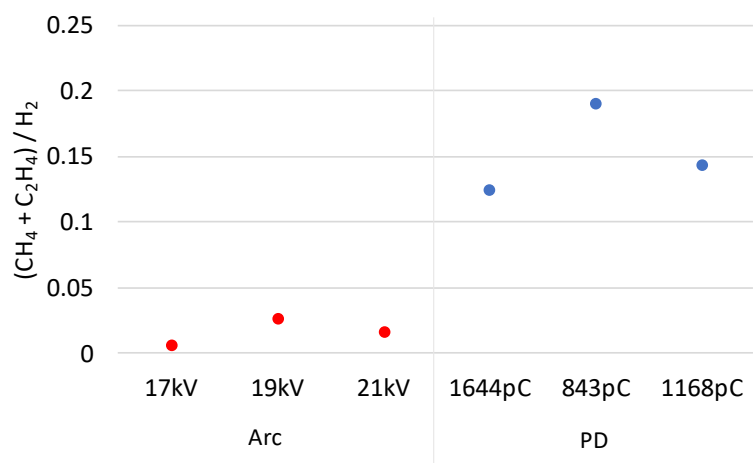


図 2. 76 MIDEL のアーク放電と部分放電で発生する $CH_4 + C_2H_4$ と H_2 の比率

2.6.4 エステル油異常診断法の提案

エステル油中での局所加熱や放電の実験結果に基づき、不具合現象とガス発生との関係を調査してきた。その結果、放電や過熱によって発生するガスの種類や比率の特徴を明らかにし、異常診断に利用できる指標についてもいくつか提示することができた。ここでは、これまでの検討結果をまとめ、全体としての診断法について検討し、現状可能なエステル油の異常診断法をその手順に従って説明する。

(1) 異常の検出

変圧器の状態が正常か異常かを確認することは、異常診断の最初のステップにあたる。鉱油における診断法の場合、膨大な数の変圧器が調べられ、正常可動の変圧器のガス発生量と不具合を有する変圧器のガス発生量の比較から、異常の可能性を示す油中ガス濃度が示されている [11] [14] [15]。したがって油中ガス分析の結果、これらの濃度を超えているかどうかで、異常の有無を判断している。

エステル油においても IEEE のガイドラインで、異常の可能性を示唆する油中ガスのレベルが植物油系絶縁油と合成エステルについて暫定的な値として示されている [20]。また植物由来脂肪酸エステルについては、このような値は示されておらず、PFAE 入り変圧器の通常稼働時のガス発生の傾向が一部報告されている [21]。こうした値や報告例の値を元に機器の状態を監視することは 1 つの方法である。しかし、変圧器の稼働時におけるガス発生量やその特徴は、個体ごとに違いがあり、これらの値を超えた場合や想定と異なる挙動を示した場合、本当に異常が発生しているのかを判断することは非常に困難である。

鉱油のように明確な基準等が整備されていないエステル油を使った変圧器でも異常を検出できる方法がある。それは、ガス発生量の変化を捉える方法である。内部での異常は、ガスの発生を伴うため、ガス発生量に変化があれば異常が発生したと判断できる。これは、油中ガス分析を定期的に行うことで実現できる。通常時のガス発生量を逸脱するようなガス発生量の変化があった場合、不具合が発生した可能性が高いと判断できる。図 2.77 にこの方法による異常検出のイメージを示す。まず定期的な油中ガス分析を複数回行って通常稼働時のガス発生量を把握する。以降のガス分析では、通常のガス発生量のばらつきを加味した範囲を超えるかどうかをモニタリングし、上限を超えた場合、何らかの異常が発生した可能性が高いと判断する。ここではガス濃度ではなく単位時間当たりの発生量を把握するという点に注意する。理想的には、変圧器設置直後から複数回ガス分析を行い、稼働開始初期のガス発生を除いた通常のガス発生量を把握するのがよいと考える。

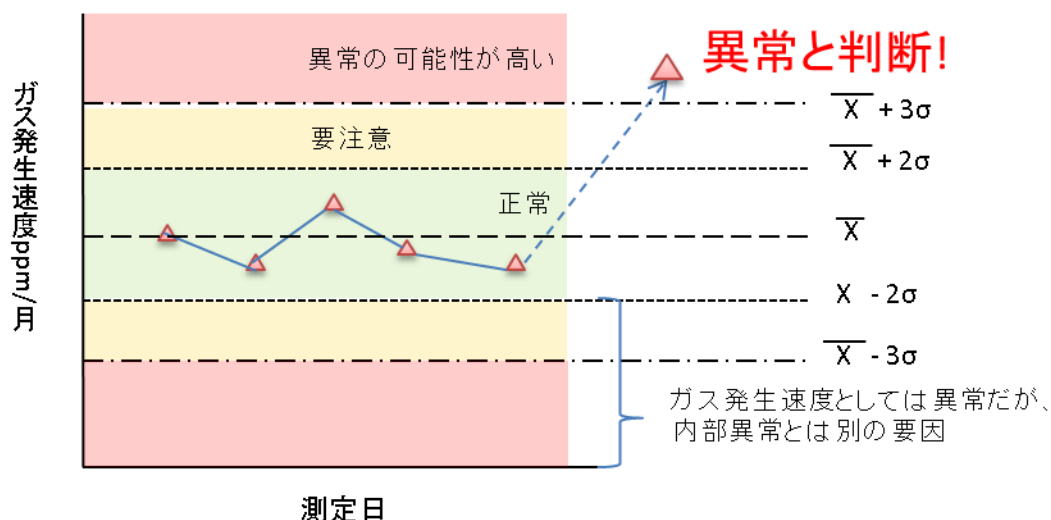


図 2. 77 定期的なガス分析による異常の有無判断法

この方法によれば、エステル油を使った変圧器についても十分異常発生を検出可能である。今後実験データ等がない新しい絶縁油や特殊な機器などにも応用できる方法であると考ええる。

(2) 過熱・放電の判断

油中ガス分析の結果から異常であると判断された変圧器については、その異常が過熱によるものなのか放電によるものなのかの判定を行う。これにはガスの種類や特徴の違い、 C_2H_2 の比率の違いによって判断することができる。

まず、ガスパターン図 2. 66 を作成する。図に基づいて結果が過熱のパターンなのか放電のパターンなのかを分類する。より明確に判断する場合は、 C_2H_2 の比率を計算する。実験結果からは、PFAE と FR3 では、 C_2H_2/CH_4 または C_2H_2/C_2H_6 または C_2H_2/C_2H_4 の値が 0.1 以上、MIDEL では、 C_2H_2/C_2H_6 の値が 1.0 以上であれば放電であると判断できる。

(3) 異常様相の推定

異常が過熱によるものと判断された場合は、過熱温度の推定を行う。まず油中ガス分析の結果から、ガスの発生量を比較し、表 2. 17 に従って分類して過熱温度の範囲を特定する。続いて表 2. 19 の過熱温度推定式を用いて過熱温度の推定値を算出する。

放電と判断された場合は、放電エネルギーの大小関係を評価する。PFAE には、 C_2H_2 の他の炭化水素の発生量の比、もしくは C_2H_4 の CH_4 または C_2H_4 に対する比が大きくなるほど放電エネルギーが大きくなる傾向がある。FR3 では、全体のガス発生量に対する C_2H_2 の比率が、よりエネルギーが大きいアーク放電で大きくなる傾向がある。MIDEL では、PFAE と同様に C_2H_2 の他の炭化水素の

発生量の比、もしくは C_2H_4 の CH_4 または C_2H_4 に対する比が大きくなるほど放電エネルギーが大きくなる傾向が認められた。部分放電とアーク放電の比較から、部分放電では H_2 発生量に対する CH_4 や C_2H_4 の比率が大きくなる特徴がある。したがって上記のガスの比率や特徴について実験結果と測定結果を比較することで放電のエネルギー大小関係や放電の種類がある程度予測できるものと考えられる。

(4) 異常診断図

鉱油を使った変圧器においては、ガスの比率を用いた様々な診断図が提案され、実際の異常診断においても活用されている。鉱油における診断図は、2 種類以上のガスの比率を軸にとり、分析結果がどの領域にプロットされるかで異常の様相や進行具合を診断する。この方法は、変圧器の不具合の状況を視覚的にとらえられることに加え、時系列で分析データをプロットしていけば、不具合の進行具合の時間ごとの変化を確認することができ、機器の現状の把握に非常に便利である。今回行った実験結果から、不具合の状況や進行度合いを判断できるいくつかの指標が見つかった。ここでは、これらの指標を組み合わせ、分析結果を視覚的にとらえることができる異常診断図を提案する。なお過熱の診断については、 C_3 ガス(C_3H_8 、 C_3H_6)を使った方が診断の精度が向上するものもあるが、実験で放電では、これらのガスの発生率が少ないため、診断図に利用するガスとしては除外することとした。

まず、診断図に利用できる指標を考える。指標としては、不具合発生からの経過時間や機器固有の状況などの影響を受けにくいことから、量ではなく 2 つのガスの比率が好ましいと考えられる。診断図で判断する要因は、不具合は、過熱・放電のどちらかと、それらの不具合の進行具合である。そこで過熱に関する指標を X 軸に、放電に関する指標を Y 軸にとり、この平面上に分析データをプロットする方式の診断図を検討することとした。

過熱と過熱温度に関する指標は、加熱試験の結果から、不飽和/飽和炭化水素の比が利用できると考えられる。 C_3 ガスを除外した場合、表から、 C_2H_4/C_2H_6 が利用できることが分かる。そこで診断図の X 軸には、 C_2H_4/C_2H_6 を選定した。続いて放電とそのエネルギーに関する指標であるが、部分放電やアーク放電の実験から C_2H_2 が放電の特徴ガスであり、放電エネルギーが大きいほど C_2H_2 の比率が大きくなることが分かっている。そこで Y 軸には、 C_2H_2 と他の炭化水素(C_2H_6 、 CH_4 、 C_2H_4)の比率を取ることとし、3 種類のうちから最適なものを選ぶこととした。

図 2.78 に PFAE の診断図の検討結果を示す。図には本論文の実験結果に加え、文献値を引用してプロットした。

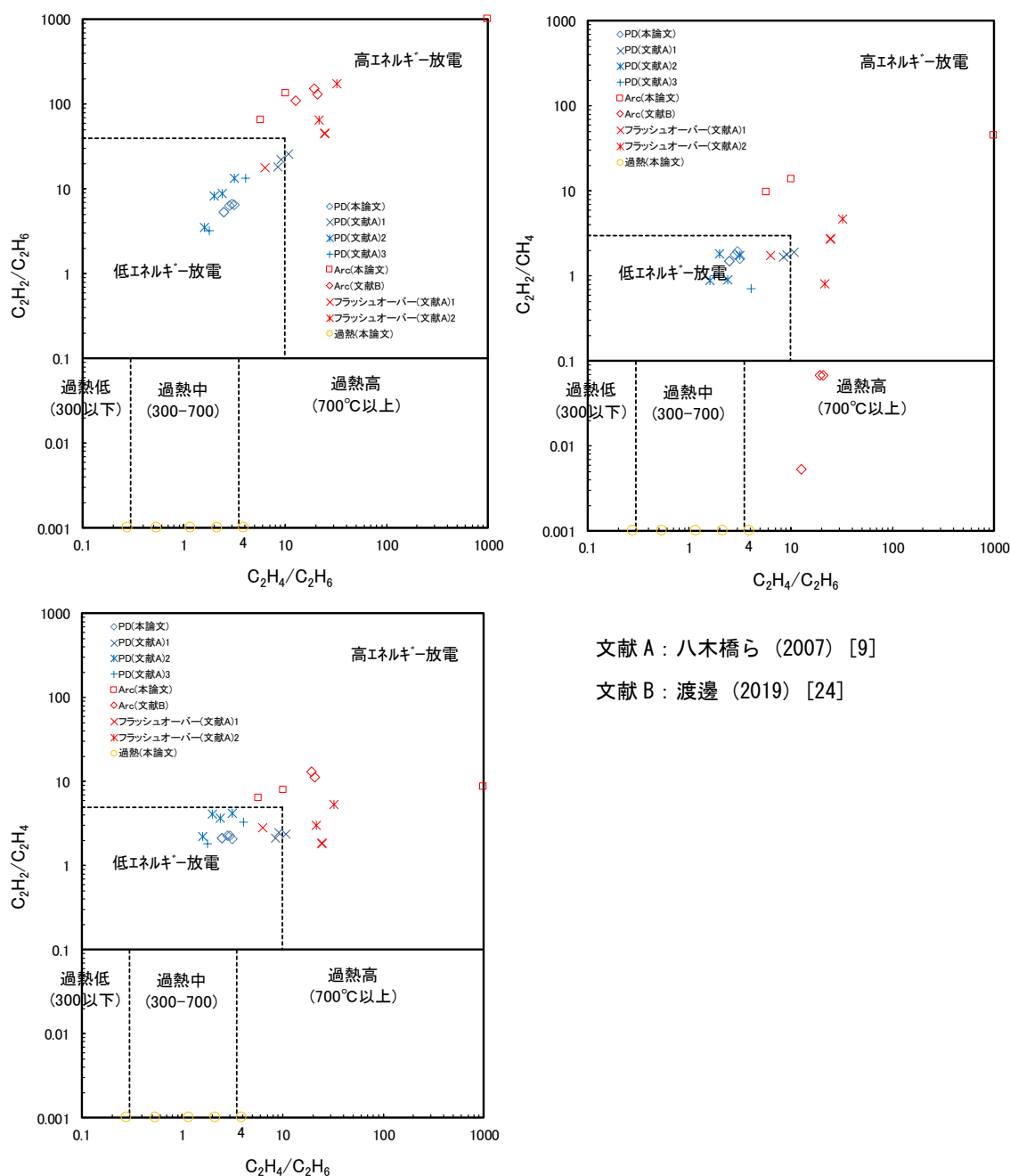
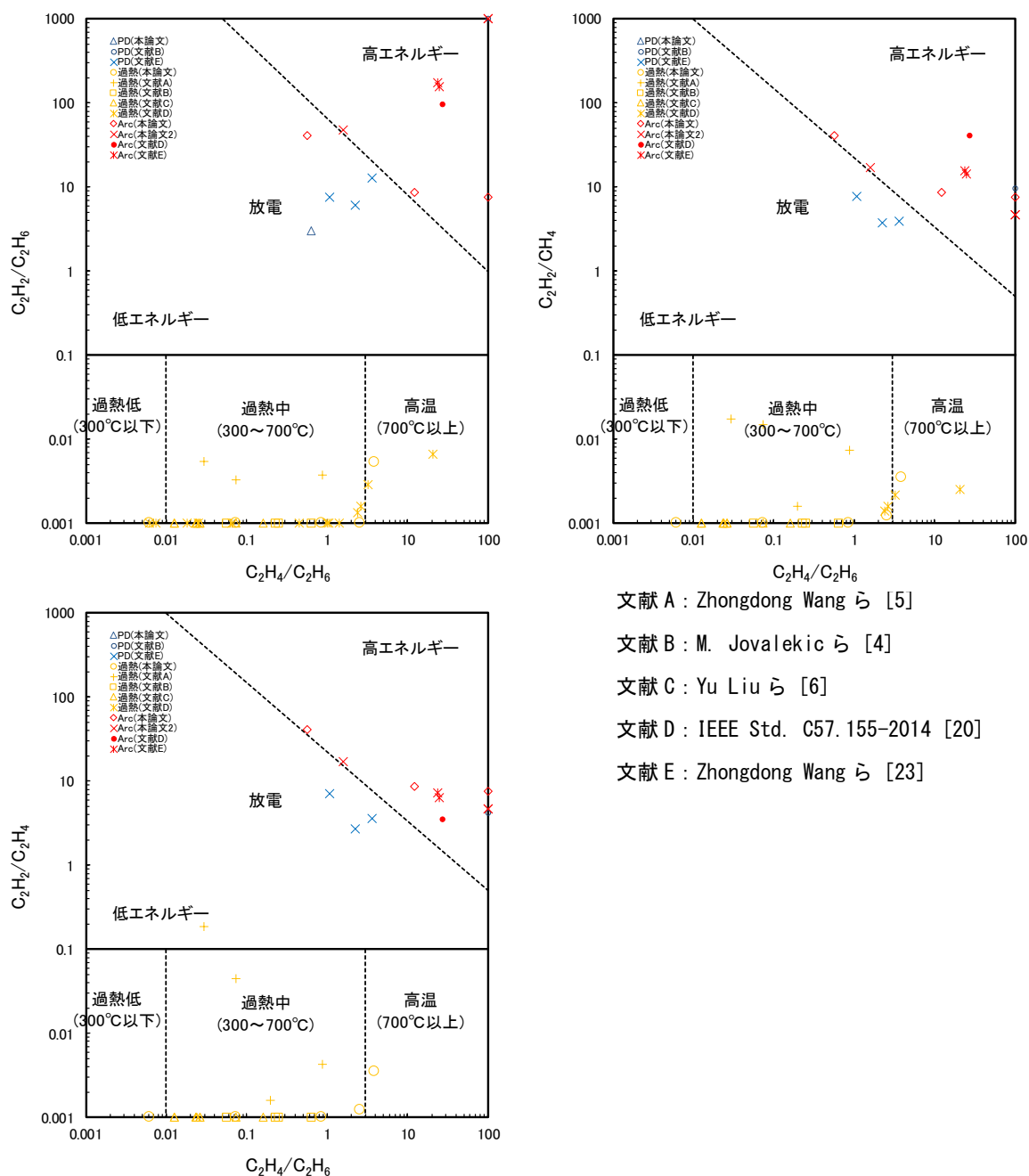


図 2. 78 PFAE の異常診断図の検討

図 2. 78 では、2.6.1 の検討結果の過熱放電の閾値で過熱と放電の領域を分けた。また過熱温度の領域は、加熱試験の結果を元に低温過熱(300°C以下)、中温過熱(300-700°C)、高温過熱(700°C以上)に区域分けしている。放電の領域については、2.6.3 の結果と図のプロットで部分放電とアーク放電の境界を定めた。結果は、Y 軸に C_2H_2/C_2H_6 または C_2H_2/C_2H_4 を取ったものは過熱、放電がおおむね正しい位置にプロットされているが、 C_2H_2/CH_4 としたものは、アーク放電のデータの

一部が過熱の領域にプロットされた。従って、PFAE の診断図には、縦軸を C_2H_2/C_2H_6 、または C_2H_2/C_2H_4 、横軸に C_2H_4/C_2H_6 とするのが適していると考えられる。

次に FR3 についての診断図の検討結果を示す。PFAE 同様に、過熱と放電を分け、過熱の領域は、加熱試験の結果を元に温度範囲を区域分けた。部分放電とアーク放電の境界線も同様に定めた。図 2.79 に結果を示す。



文献 A : Zhongdong Wang ら [5]

文献 B : M. Jovalekic ら [4]

文献 C : Yu Liu ら [6]

文献 D : IEEE Std. C57.155-2014 [20]

文献 E : Zhongdong Wang ら [23]

図 2.79 FR3 に対する異常診断図の検討

FR3 においては、検討したすべての診断図において実験値が正しい領域にプロットされた。放電の領域では、図の右上にアーク放電がプロットされており、左下に部分放電が配置した。図では、暫定的に、部分放電とアーク放電の分かれるあたりに境界線を入れた。

MIDEL に対しても同様に診断図を検討した。結果を図 2. 80 に示す。MIDEL の Y 軸に、 C_2H_2/CH_4 または C_2H_2/C_2H_4 を用いると実験結果を正しくプロットできることが分かった。

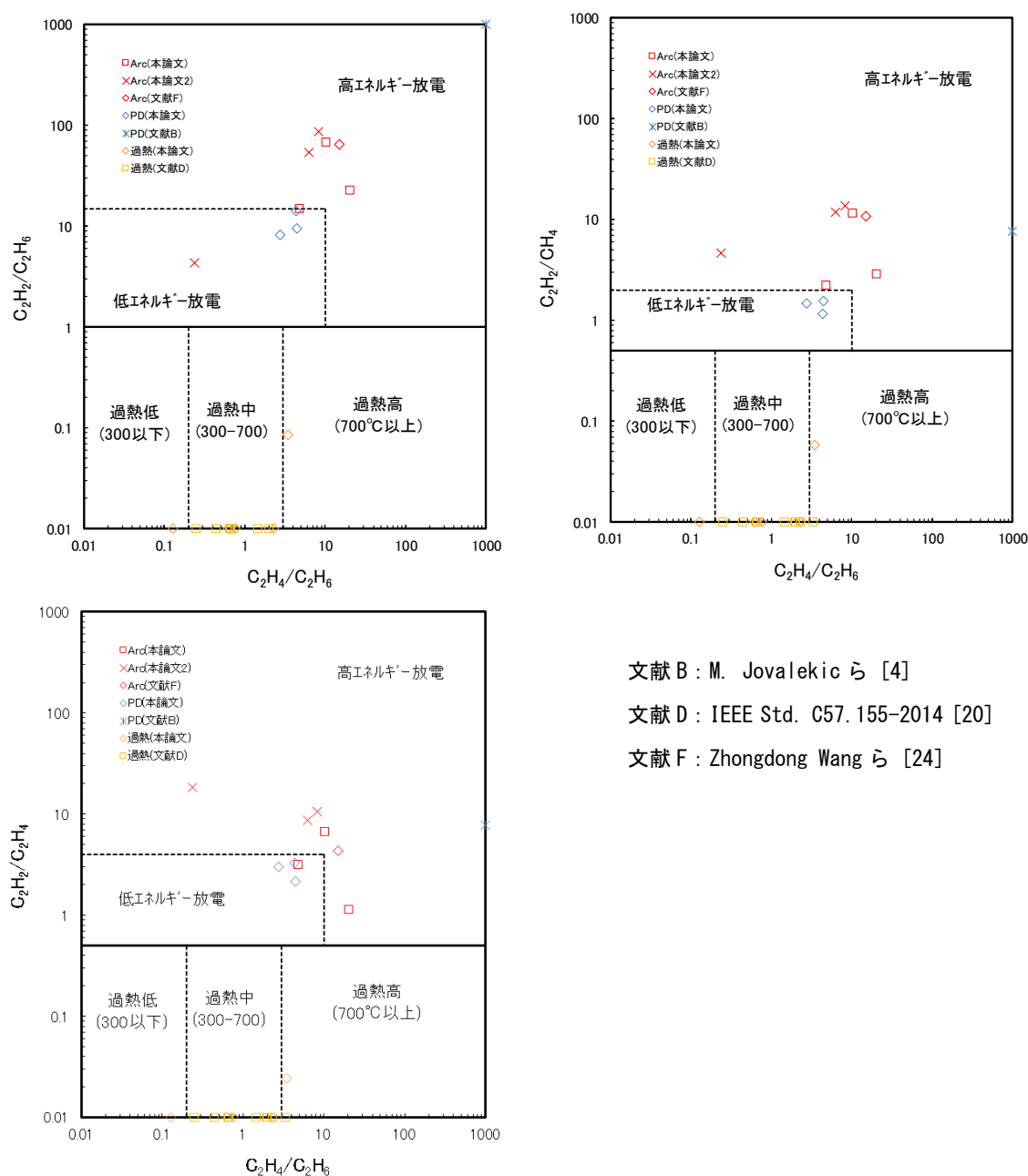


図 2. 80 MIDEL に対する異常診断図の検討

これまでの実験結果の過熱、放電における発生ガスの傾向を指標にした異常診断図を作成することができた。文献値を合わせて検証したところ、実験値を正しくプロットできるものを選び出すことができた。文献値を合わせた実験結果は、診断図の適切な場所にプロットされており、作成した診断図は、機器内部の異常の状況の傾向を表示できるものとなっていると考えられる。

また実験結果を元に、過熱温度や放電エネルギーを領域分けし、診断図に書き加えた。しかし今回作成した診断図は、実験値に基づくものであり、実際の変圧器のデータにそのまま適用できるかはわからない。実器への適用のためには、実器のデータの蓄積し、実際の現象と照合していくことが重要である。

2. 7 まとめ

第2章では、油中ガス分析によるエステル油入り変圧器の異常診断のために過熱や放電で発生するガス成分とその発生特性を明らかにした。以下にその概要を示す。

① 局所過熱

炭化水素ガスの中では C_2H_6 、 C_2H_4 が主要なガスであり、その他の炭化水素や水素も発生することが分かった。温度上昇に伴って飽和炭化水素に対する不飽和炭化水素の割合が多くなることが全ての油種で共通の特徴であった。また過熱では、エステル基の分解に由来する CO 、 CO_2 ガスが多量に発生することも特徴である。油種によってガス発生と特徴が異なっており、油種特有のガス発生特性を示すものがある。

② 部分放電

主要な発生ガスは、水素であり、炭化水素ガスも微量に発生するが、その中で C_2H_2 の比率が最も多い。放電電荷量が大きくなるにしたがって C_2H_2 の比率が多くなる傾向にある。また局所過熱と違って CO 、 CO_2 ガスは、ほとんど発生しない。 C_3H_8 や C_3H_6 の発生比率は低い。

③ アーク放電

主要な発生ガスは、水素と C_2H_2 であるが、他の炭化水素ガスも微量に発生する。部分放電に対して C_2H_2 の比率が多い傾向がある。放電エネルギーが上昇するに伴って C_2H_2 の比率が上昇する。部分放電同様に CO 、 CO_2 や C_3H_8 、 C_3H_6 はほとんど発生しない。

結果から、エステル油においては、鉱油とは異なる診断基準が必要であり、油種毎に基準を設ける必要があることが分かった。そこで実験結果をもとに現

象とガス発生との関係を詳細に調査し、油種毎の診断方法を検討した。

- ① 過熱・放電の判断
 - ・ ガスパターンの特徴による判断
 - ・ C_2H_2 とその他の炭化水素ガスの比率の違い
- ② 過熱温度の推定方法
 - ・ 温度範囲毎の特徴ガスによる分類
 - ・ 不飽和/飽和炭化水素の比率に基づいた過熱温度推定式
 - ・ 上記 2 つの方法の組み合わせ
- ③ 放電エネルギーの大小関係
 - ・ C_2H_2 の比率と他の炭化水素の比率による判断
- ④ 異常診断図

実験やその結果の理論的解析によって、変圧器内で発生する過熱や放電といった不具合現象とガス発生との全体像が明らかになった。ここで示した診断手法や診断図は、異常時のガス発生との相対的な傾向を示すことができたと考えている。しかし実際の変圧器では、経年によって発生するガスや絶縁油以外の部材から発生するガスもあり、必ずしも理論通りにいかない場合があると思われる。本診断手法をさらに精度良いものにしていくには、この診断手法や診断図を実器のデータによって常にアップデートし、最適化を図っていくことが重要であると考えている。

今回実験に使用した絶縁油は、エステル油の各カテゴリの中で市販されている代表的なものを選択したが、実際には菜種油を使用したものやひまわり油を使用したものなどが市販されている。今後も様々なエステル油が実用化されてくることも考えられる。実験結果は、絶縁油の化学構造が発生ガスの特徴に大きく影響を及ぼすことを示した。油の種類が異なれば、ガスの発生の特徴も違ってくるということが考えられる。診断方法の検討においては、それぞれの油の種類ごとに慎重に検討していくことが重要であると考えている。

第 2 章 参考文献

- [1] 石油学会, 「電気絶縁油ハンドブック」, 講談社サイエンティフィク, 1987.
- [2] 「石油学会規格 エステル系電気絶縁油の品質指針(JPI-5R-76-2015)」, 公益社団法人 石油学会, 2015.
- [3] C.Clair Claiborne, Dave Hanson, Donald B. Cherry , George K. Frimpong, “Understanding Dissolved Gas Analysis - Part 2: Thermal Decomposition of Ester Fluids,” TechCon North America 2012, pp.227-243, 2012.
- [4] M. Javalekic, D. Vukovic , S. Tenbohlen, “Gassing Behavior of various alternative insulating liquids under thermal and electrical stress,” 2012 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp.490-493, 2012.
- [5] Zhongdong Wang, Ziao Yi, Jinping Huang, John V. Hinshaw , John Naokhes, “"Fault Gas Generation in Natural-Ester Fluid Under Localized Thermal Faults",” IEEE Electrical Insulation Magazine Vol.28, No.6, pp.45-56, 2012.
- [6] Yu Liu, Jian Li , Zhaotao Zhang, “Fault Gases Dissolved in Vegetable Insulating Oil under Electrical Faults,” 2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp.198-201, 2013.
- [7] 栗山遼太, 網本剛, 加藤福太郎, 水野康太, 西浦竜一 , 速水賜基, “非鉱油系絶縁油の異常診断技術の開発,” 石油学会絶縁油分科会第 36 回研究発表会要旨集, pp.53-60, 2016.
- [8] 八木橋 義豊, 小島 啓明, 八木 恭典, 小出 英延, “パームヤシ脂肪酸エステル中の部分放電による分解ガスの分析,” 平成 19 年電気学会全国大会, 5-210, pp.323-324, 2007.
- [9] 八木橋 義豊, 小島 啓明, 八田 恭典, 小出 英延, “パームヤシ脂肪酸エステルの異常診断技術の開発,” 電気学会平成 19 年静止器研究会要旨集, pp.41-45, 2007.
- [10] 長谷川真之, 佐藤学, 太田延幸, “エステル系絶縁油の諸特性に及ぼす絶縁油混入の影響,” 石油学会第 39 回絶縁油分科会研究発表会要旨集 pp.11-16, 2019.
- [11] 電気協同研究会, 「電気協同研究第 65 巻第 1 号 電力用変圧器改修ガイドライン」, 社団法人電気協同研究会, 2009.
- [12] 月岡 淑郎, 菅原 捷夫, 大江 悦男, “絶縁油の局所加熱による分解ガス挙動,” 電気学会論文誌 A Vol.98, No.7, pp.381-388, 1978.
- [13] 相原利雄, 「エスプレッソ伝熱工学」, 裳華房, 第 5 章相変化を伴う熱伝達,

- pp.121-166, 2009.
- [14] ” Mineral oil-filled electrical equipment in service - Guidance on the interpretation of dissolved and free gases analysis” , IEC 60599:2015, 2015.
 - [15] ” IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Mineral Oil-Immersed Transformers” , IEEE C57.104-2019, 2019.
 - [16] 桑原 宏, 鶴田 敬二, 石井 敏次, 吉永 淳, “シリコン油中の放電によるガス発生,” 電気学会論文誌 A Vol.97, No.5, pp.267-275, 1977.
 - [17] 河野照哉, 「電気工学基礎講座 17 新版高電圧工学」, 朝倉書店, 1994.
 - [18] CH. Helling, M. Jardine, C. Stark and D. Diver, “ IONIZATION IN ATMOSPHERES OF BROWN DWARFS AND EXTRASOLAR PLANETS. III.,” The Astrophysical Journal, 767:136 (12pp), 2013.
 - [19] 電気協同研究会, 「電気協同研究第 54 巻第 1 号 (その 1) 油入変圧器の保守管理」, 社団法人電気協同研究会, 1999.
 - [20] ” IEEE Guide for Interpretation of Gases Generated in Natural Ester and Synthetic Ester-Immersed Transformers” , IEEE C57.155-2014.
 - [21] 鈴木貴志, 加藤雅道, 彦坂和行, 齊藤文人, “パームヤシ脂肪酸エステル (PFAE)入り変圧器の油中ガストレンド,” 2016 年電気学会全国大会要旨集, 2016.
 - [22] Zhongdong Wang, Xin Wang, Xiao Yi and Sitao Li, “Gas Generation in Natural Ester and Mineral Oil Under Partial Discharge and Sparking Faults,” IEEE Electrical Insulation Magazine Vol.29, No.5 (2013) pp.62-70, 2013.
 - [23] Imadullah Khan, Zhongdong Wang, Jie Dai, Ian Cotton and Susan Northcote, “Fault Gas Generation in Ester based Transformer Fluids and Dissolved Gas Analysis,” 2008 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis, Beijing, China, April 21-24, 2008.
 - [24] 渡邊悠貴, “アーク放電下における植物系絶縁油の分解ガス特性,” 芝浦工業大学 卒業論文, 2019 年.

第3章 量子化学計算によるエステル油の熱分解によるガス発生メカニズムの検討

3. 1 まえがき

エステル油の変圧器をはじめとする電気機器への適用が増加するのに伴い、その管理やメンテナンス方法の確立が重要になりつつある。中でも従来の鉱油系絶縁油に対して主力の異常診断方法である油中ガス分析は、エステル油に対しても有力な方法の一つであると考えられる。エステル油に対する油中ガス分析の技術を確立するためには、①実験による発生ガス特性の把握、②実器変圧器の実際のガスデータの解析と③ガス発生メカニズムの理論的な検討を進め、現象の把握とともに理論的な解析を行うことが重要であると考えられる。特にガス発生原理の解明は、変圧器内で起こっている実際の不具合現象と生成ガスの関係の理論的な裏付けとなることから重要な課題である。

一般的に有機物の分解反応は様々な素反応が複雑に絡み合っており、非常に複雑な過程であるといわれる。エステル油からのガス発生反応も熱や放電によって初めの分解が起こり、生成したラジカルなどの生成物が第2、第3の反応を引き起こしながら分解反応が連鎖的に起こる過程であると考えられる。油の分子内で分解しやすい箇所は化学構造の特性によると考えられるため、基油の分子構造の弱点部分を把握すれば、分解の初めの過程が予想できる。その後の反応についても同様に検討すれば、ガス発生にかかわる全反応過程を解析することが可能である。しかしこれらの過程は、様々な反応が同時多発的に発生する過程であり、それらの一つ一つを分離し、定量的に評価することは通常の実験による方法では不可能である。

量子化学計算による解析が半導体、製薬、材料科学、分析化学、環境科学など様々な分野での適用が広がっている [1-5]。近年のコンピュータの処理能力の向上は目覚ましく、かつてはスーパーコンピュータを使わなければ不可能であったような解析が通常の PC を使ってデスクサイドで行えるようになった。絶縁材料分野においても量子化学計算を用いた研究報告が増えている [6-9]。

量子化学計算は、複雑な現象を分離して検討できる。さらに温度や圧力などの反応条件も数値的に変えることも可能で、計算結果は定量的に評価できる。これらの量子化学計算ならではの利点を活用して、エステル油の分解過程を解析することができれば、複雑なエステル油の分解反応過程も解析することが可能であ

ると考えられる。これは、ガス発生現象の理論的な裏付けとなるだけではなく、将来的には、新規の絶縁油材料に対しても計算でガス発生特性を予測できる可能性もある。

本章では、エステル油の熱分解過程を量子化学計算によって検討した。3種類の脂肪酸エステルについて熱分解反応を取り上げ、その反応過程について検討した。さらに計算結果に基づいて油中ガス分析で用いられる H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 の発生比率を予測し、実際の加熱実験の結果と比較することで本計算モデルを検証した。

3. 2 計算条件

3.2.1 計算対象エステル分子

エステル油の基油にはモノエステル、トリグリセリド、ポリオールエステルなど様々なエステル分子が含まれるが、比較的分子量が小さく計算負荷が抑えられるモノエステルについて検討した。計算した3つのエステルは、ラウリン酸メチル(M-12A)、ラウリン酸2エチルヘキシル(2H-12A)とリノレン酸メチル(M-LI)である。M-12A と 2H-12A の脂肪酸は飽和脂肪酸であり、二重結合を含んでいない。一方 M-LI は、二重結合を3つ含んだ不飽和脂肪酸で構成されている。リノレン酸は大豆油の脂肪酸として含まれており、大豆油系絶縁油が通常稼働時にストレイガスとして C_2H_6 を発生させる原因とされている [10]。3種類のモノエステルの化学構造を図 3.1 に示す。

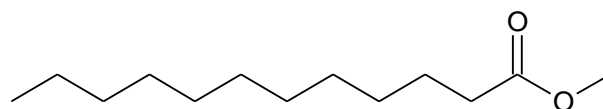
3.2.2 計算ソフトおよび計算条件

量子化学計算には、Gaussian16 Revision B.01 [11]を用いた。また初期構造の作成と計算結果の解析は、Gauss View ver.6 [12]で行った。

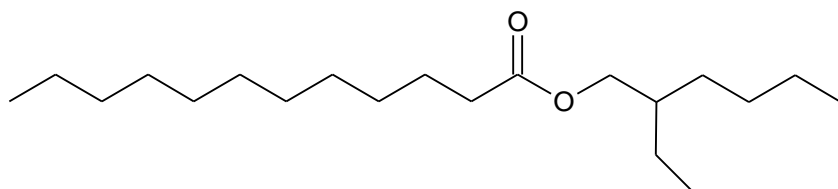
本格的な計算に先立ち、計算レベルの選定を行った。 CH_4 分子および C_2H_6 分子の C-H 結合、C-C 結合の結合解離エネルギーの計算を様々な計算レベルで行い、比較した。計算方法は、文献 [13]を参考にし、結合距離を徐々に大きくした際のエネルギー変化をプロットすることで結合解離エネルギーを求めた。 CH_4 の C-H 結合について計算を行った結果を図 3.2 に示す。

計算精度は、より計算レベルが高いほど精度が高く正確であるといえる。比較した計算レベルでは、uCCD6-311+G(2d,p)が最も計算レベルが高く、計算精度が高いといえる。結果より、Hartree-Fock(HF)では、結合解離エネルギーをかなり少なく見積もってしまうことが分かる。また MP(Møller-Plesset)法は、結合距離が 1.5~2.5 Å の領域で他との差が大きくなっている。しかし、uB3LYP/6-31G(d)以上では、あまり計算レベルによる差異が少なく、精度よく計算できていると言え

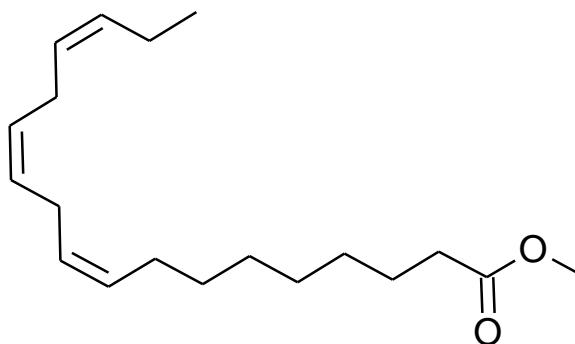
る。そこで、今回は、計算精度と計算負荷の観点から、バランスが良い uB3LYP/6-31G(d)で計算を行うこととした。



Methyl laurate (M-12A)



2-Ethylhexyl laurate (2H-12A)



Methyl linolenate (M-LI)

図 3. 1 計算を行ったエステルの化学構造

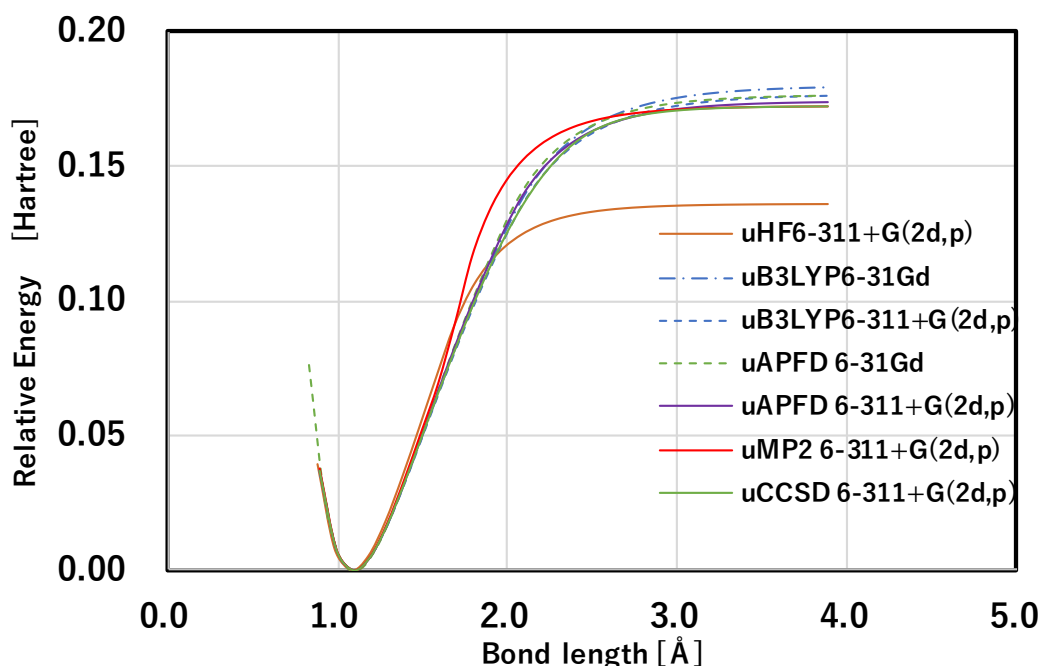


図 3. 2 様々な計算レベルにおける CH₄ の C-H 結合の結合解離エネルギー計算結果

3. 3 計算モデル

3.3.1 熱分解過程のモデル化

(1) パラフィン系炭化水素の熱分解

変圧器内での過熱によるガス発生過程について考える。油中で過熱による絶縁油の分解を考えた場合、単純な熱による分解（熱分解）と油中の酸素と反応して起こる酸化反応の過程が考えられる。開放型以外の変圧器の場合、絶縁油中の酸素は非常に少ない状況であり、劣化防止機構の不具合などの特別な原因がない限り、酸素の供給は遮断されている。したがって本検討では、酸化による分解反応は考慮せず、純粋な熱分解による過程について解析することとした。

パラフィン系炭化水素化合物の熱分解過程について様々な研究がされ、Race が提唱したラジカルが関与した熱分解過程で起こると一般的に考えられている [14]。この過程では、C-C 結合が切断されて 2 つのラジカルが生成することを起点としている。このラジカルがどのような反応を引き起こすかによって生成物が決まる。C-C 結合は C-H 結合に比べて非常に弱いことが分かっているので妥当な見解であると考えられる。

白井ら [15]は、鉱油系絶縁油の熱分解過程を熱力学的に検討している。この中でパラフィン系炭化水素の熱分解過程を過去の石油化学系の知見から、元の

炭化水素が分解して一次分解生成物と元の物質の平衡状態にある一次分解と、一次分解生成物がさらに分解する二次分解の 2 つの過程であると考えて解析している。さらに変圧器内での過熱部分への接触時間が短い場合や過熱温度が低い場合は、一次分解が支配的であると予測している。一次分解過程では、まず C-C 結合の切断と脱水素過程の 2 種類が起こる過程を想定している。

高分子化学の分野においても熱分解過程に関して結合の切断過程が考えられている。高分子は、各種モノマーが重合した化合物である。分子量の範囲は異なるが、炭素鎖を持つ物質である点で熱分解過程は、絶縁油と共通していると考えられる。文献 [16]によると、ポリマーの熱分解では、主鎖の切断による低分子量化から起こると述べられており、主鎖が無作為に切断されるランダム分解と解重合とに分けられる。解重合は、最初の切断が起こるとモノマーがジッパーのように次々とはずれているもので、このような分解過程を持つポリマーに限られる。したがって、通常はランダム分解となる。ポリマーの大部分は、ランダム分解によって生成するラジカルによるもので、分解過程において結合解離エネルギーが大きな意味をもち、熱分解のしやすさや解離する場所に影響を及ぼすとされる。

石油化学的知見、絶縁油の熱分解過程、高分子化学の知見から炭化水素系化合物の熱分解を見てきた。分野の違いや対象としている化合物に違いはあるが、分解の起点は、結合の切断であるという点が共通している。このことから炭化水素系の化合物の熱分解過程においては、分子内の結合が熱エネルギーにより切断し、それによって生じるラジカルが連鎖的に引き起こす反応であるということが共通の認識であると考えられる。したがって、反応生成物は、どの結合が切れやすく、それによってどんな種類のラジカルが生成するかに支配されていると推測される。

(2) エステル油の熱分解

エステル油の熱分解を考える。エステル基の熱分解については、 β -水素引き抜き反応があり、 β 水素を持つエステルでは、この反応によって比較的低い温度で分解する [17]。この反応では、カルボン酸とアルケンが生成する。これらの分解生成物は、さらに分解し、CO や CO₂ などの生成に関与していると考えられる。 β -水素がないエステルにおいても熱分解による生成物が調べられており、酢酸メチルの分解実験の例では、メタノール、エタノール、アセトン、水、メタンの他、CO や CO₂ が生成している [18-21]。熱分解によるエステルの分解では、このような反応の結果、エステル基が分解し、アルコールやケトン、カルボン酸などのエステル基由来の化合物の他、エステルの炭素鎖由来の炭化水素が生成すると考えられる。エステル基の分解物は、さらに分解し、CO や CO₂ を生じ、エステル油の加熱試験で認められた CO や CO₂ の生成は、主にこれらの反応によ

るものと推測される。一部炭化水素系ガスも生じるが、これはエステル炭素鎖に由来するもので、炭素数が大きいものであると考えられるため、油中ガス分析で利用される CH_4 や C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 などの炭化水素ガスは直接生成しないため、これらのガスの生成にあまり寄与しないと考える。

エステル油の分解においても、脂肪酸やアルコールの炭素鎖の結合の切断による分解反応は生じると考えられる。これらは、炭化水素ガスや水素ガスなどの生成に関与していると推測される。エステル油の化学構造からその分解過程を推察する。

エステル油の化学構造のうち脂肪酸エステルの一般式を図 3.3 示す。中央にエステル基があり、その両端に脂肪酸とアルコールに由来するアルキル基がついている。つまりエステル油の化学構造は、エステル基以外の部分は炭素鎖であり、炭化水素のそれと同様である。したがってアルキル基の部分の熱分解は、パラフィン系炭化水素の熱分解と同様の過程を経ると考えられる。つまり、アルキル基の分解は、ランダム分解によるものと推測される。

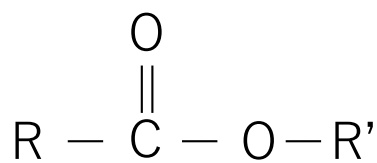


図 3. 3 脂肪酸エステルの化学構造一般式

以上のことから、エステル油の熱分解は、①エステル基の熱分解、②アルキル基の結合切断によるランダム分解の 2 つの分解過程が考えられる。油中ガス分析で利用されるガスを対象とした場合、①では、主に CO や CO_2 の生成に関与し、②では、炭化水素ガスや水素ガスの生成に関与していると推測される。

(3) エステル油の熱分解過程モデル

今回の解析の対象として、主に油中ガス分析で異常診断に用いられる H_2 、 CH_4 や C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 の生成過程について検討する。これらのガスは、エステル油のアルキル基の結合が切断し、ラジカルが生成する過程から反応がスタートすると考えた。そこで今回は、エステル油の熱分解過程を以下のように仮定した。

- ① 結合の切断によるラジカルの生成
結合が切断されることで 2 つのラジカルが生成する
- ② ラジカルによる反応

ラジカルが他の分子と反応し、その過程でガス成分を生成する。

③ ラジカルの消滅

ラジカル同士が反応し、ラジカルが消滅する。

3.3.2 結合解離エネルギーの計算

ラジカルの生成は、分子内の結合解離エネルギーを求めることで、どの結合が切れやすくどんなラジカルが生成しやすいかが推定できる。

計算ではまず、エステル分子を構造最適化する。続いて計算する結合の結合距離を徐々に大きくしていきながらエネルギーを算出してプロットする。すると結合が切断され、ラジカルが生成した時点でエネルギーの上昇は止まり、一定となる。初期の構造とエネルギーが最大となった点のエネルギー差が結合解離エネルギーである。図 3.4 に M-12A の脂肪酸からメチルラジカルが生成する際の結合解離エネルギーを求めた例を示す。図の例では、結合距離が大きくなって-CH₃ が解離する過程でエネルギーが大きくなっており、完全に分離した段階で最大となっていることが分かる。ここでは、距離を変化させた結合以外を再び構造最適化させる Relax モードで計算を行った。

M-12A と 2H-12A については、全結合について、M-LI については、脂肪酸基の全ての C-C および C-H 結合について計算した。

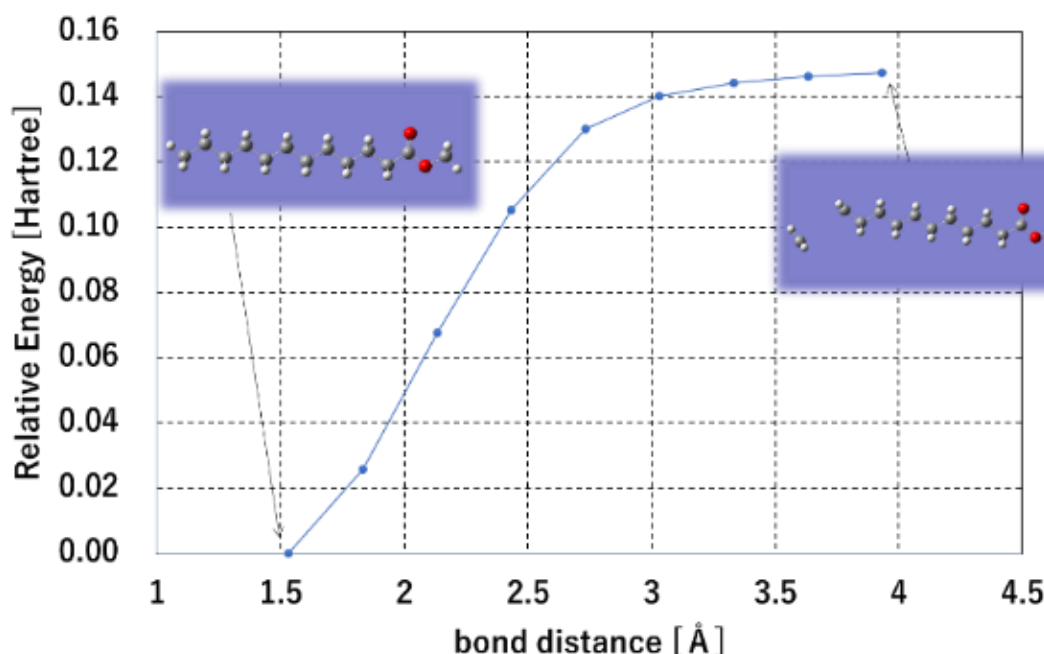


図 3. 4 解離結合解離エネルギー計算例 (M-12A の-CH₃ 解離)

3.3.3 反応速度の算出

ラジカル生成と生成したラジカルが引き起こす反応の反応速度が評価できれば、反応生成物の種類と比率が推定できると考えられる。結合解離エネルギーの評価では、どんなラジカルが生成しやすいかを評価できる。また結合解離エネルギーは、ラジカル生成反応の活性化エネルギーに相当すると考えられ、アレニウス式による反応速度が評価できる。しかしアレニウス式は、実験式であり、頻度因子を実験で求めなければ、反応速度を評価できない。

これに対して Eyring は“絶対反応速度論”という理論を提唱した。この理論では、“活性錯合体”と呼ばれる反応の臨界点の化合物を定義し、反応の過程で活性錯合体を通過するときの濃度と速度を統計学的に導くことで反応速度をする。本理論では、反応速度係数 k は、Eyring の式 (1) で示され、数値計算のみで反応速度を算出することができる。

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{-\Delta G^*/k_b T} \quad (3.1)$$

k_b ; ボルツマン定数

T ; 絶対温度

h ; プランク定数

ΔG^* ; 活性錯合体生成時の自由エネルギー変化

本検討では、ラジカル生成反応とその後のラジカルが引き起こす反応について、Eyring 式に基づいて反応速度係数を算出した。

3.3.4 ガス生成比率の算出

生成ラジカルとその後の反応経路を整理すれば、反応生成物の全てにおける反応経路を把握することが可能である。多段階の反応における反応速度は、各段階の反応速度の掛け算で表される。また各反応経路における反応生成物の比率は、各反応経路における反応速度の比率で表される。以下に多段階で進行する反応経路の反応速度とその経路によって生成する反応生成物の割合を求める例を示す。

$$\text{ある経路の反応速度} = (\text{段階1の反応速度} \times \text{段階2の反応速度} \cdots)$$

$$\text{ある経路の生成物}(\%) = \frac{\text{反応経路1の反応速度}}{\text{全経路の反応速度の合計}} \times 100(\%)$$

今回の計算の目的は、DGA で利用するガス成分の生成過程の推定とガス比率の評価である。したがってすべての反応生成物について検討する必要はない。そこで DGA で使用される H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 を生成する経路のみを対象とした。反応経路の整理を行い、各反応経路の反応速度からガスの生成比率を算出した。なお反応速度係数の算出は、 $300 \cdot 400 \cdot 500 \cdot 600 \cdot 700^\circ\text{C}$ の条件で行った。

3.3.5 反応速度算出における濃度の影響

反応速度は、一般に濃度の影響を受ける。今回のモデルにおける濃度の影響を考える。反応のはじめにおいては、反応物はエステル分子であり、今回は、酸素など他の分子の関与を考慮していない条件なので濃度 100% で全ての分子が同一条件である。ここに熱分解によってラジカルが生成する。続いて生成したラジカルが周囲の油分子と反応するが、ラジカルは周囲を油分子で囲まれているため、このラジカルが周囲の油に出会う確率は、ラジカルの生成比率によって決まると考えられる。つまり今回のモデルでは、均一な油分子の中で反応が起こると仮定していることから、反応における濃度の影響は、生成するラジカルの量を考えればよいと考えられる。

3.4 結果と考察

3.4.1 結合解離エネルギー

M-12A、2H-12A と M-LI の各結合に対する結合解離エネルギーを計算した結果を、図 3.5 に示す。M-12A と 2H-12A 結果から、C-H 結合は C-C 結合よりかなり強いことが分かる。これは、文献値等で知られている C-C 結合、C-H 結合の結合解離エネルギー値と一致している。このことから、C-H 結合は、熱分解的に直接切断されて H ラジカルを生じる割合は少ないと考えられる。またエステル基の C=O 結合および C-O 結合は、他の C-C 結合よりも強いことが分かる。エステル基自体も熱分解の最初の段階における結合の切断で分解する可能性は低いことを示している。アルキル基の C-C 結合も場所によって結合解離エネルギーに違いが認められる。末端の C-C 結合は、他の結合よりも強い傾向になる。またエステル基から 2 番目の C-C 結合が弱いことが分かる。2H-12A の 2 エチルヘキシルの計算結果では、アルキル基の分岐の部分の C-C 結合が弱いことが分かる。分岐の部分の結合が切れやすい原因としては、生成するラジカルの安定性が影響していると考えられる。一般にカルボラジカルの安定性は、より高級の方

が高いためであると考えられる。アルキル基の C-C 結合も周囲の構造の影響を受け、生成するラジカルの安定性の違いなどから結合解離エネルギーに差が生じることが分かった。

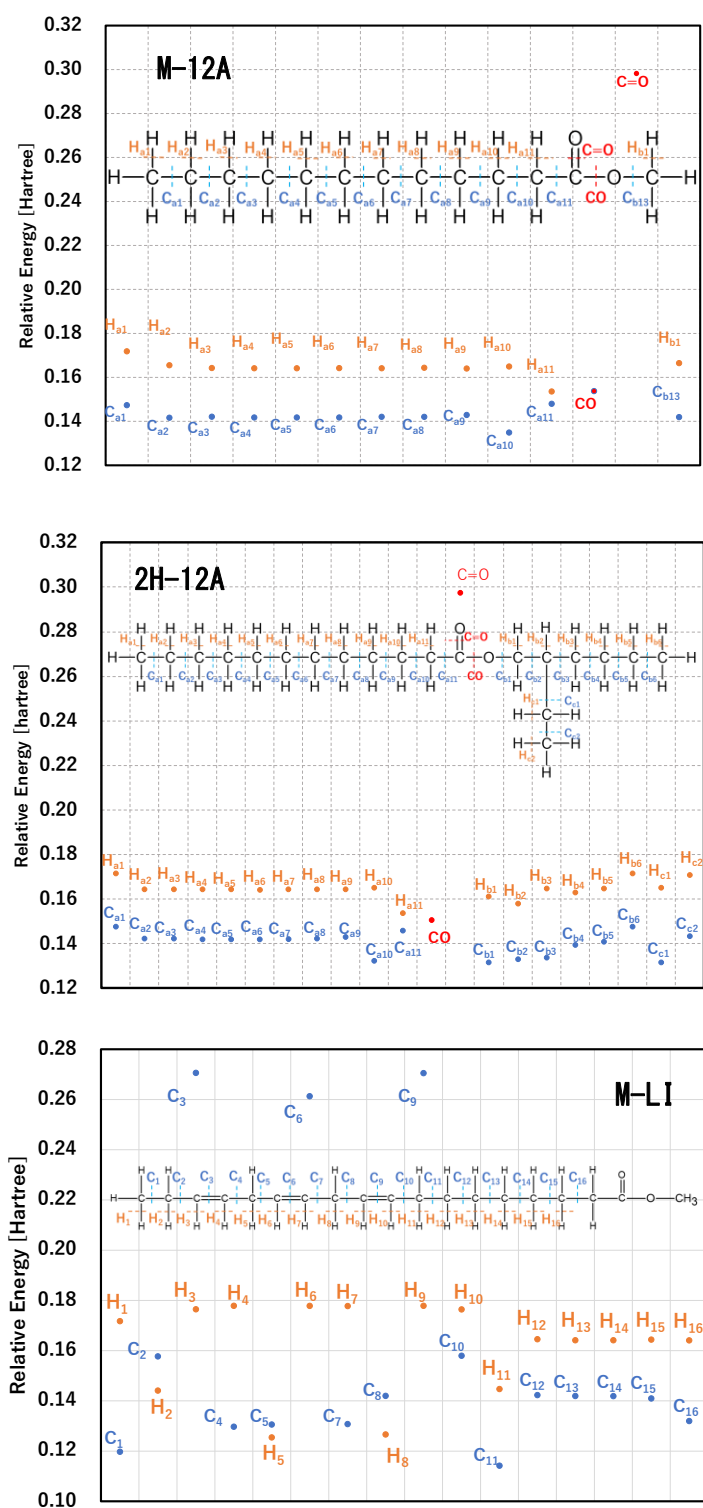


図 3. 5 結合解離エネルギー計算結果

M-LI の結果から、二重結合が単結合より強いのは当然であるが、その周辺の C-C 結合も二重結合の影響を受けて結合解離エネルギーに差を生じていることが分かる。ラジカルの安定性は、一般に多置換炭素で向上するほか、共鳴によつ

でも安定化する。ラジカル生成反応において、これらのラジカルを生成する結合の解離エネルギーは小さくなると考えられ、結合解離エネルギーの値にも影響を及ぼすと考えられる。この考え方に照らせば、アリルラジカル($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\cdot$ ラジカル)やカルボニル基の α -炭素ラジカル($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\cdot$ ラジカル)は、共鳴によって安定化する。今回の計算結果では、アリルラジカルを生じる $\text{C}_1, \text{C}_4, \text{C}_5, \text{C}_7, \text{C}_8, \text{C}_{11}$ 結合とカルボニル基の α 炭素ラジカルを生じる C_{16} 結合の解離エネルギーが低くなっており、ラジカルの安定性の理論と一致している。C-H 結合に目を向けると、こちらも C-C 結合同様に化学構造の影響を受け、結合解離エネルギーに差異が生じていることが分かる。リノレン酸メチルについては、二重結合に挟まれたメチレン基(活性メチレン基)は活性であり、C-H 結合の解離エネルギーが低くなることが予測されるが、計算結果もこれと一致する傾向を示した。このように、二重結合の存在が結合の存在が、ラジカル生成反応にも大きく影響することが示された。

大豆油などの局所加熱試験で植物油を基油として絶縁油の 400°C 以下の加熱温度で C_2H_6 が多量に発生することが知られているが、この結果からは、 C_2H_6 発生の原因はわからなかった。今回は、1 種類の脂肪酸エステルのみでの計算であったため、他の脂肪酸が原因の可能性もある。また今回は計算を簡単にするためにトリグリセリド構造の分解については、検討できていない。さらに二重結合と生成したラジカルの反応が関与している可能性も考えられる。したがってトリグリセリド構造を持つ植物油系のエステル油の分解ガス検討には、より幅広い検討が必要であると考えられる。

3.4.2 ラジカルの生成と反応経路の検討

ラジカルの生成とそのラジカルが引き起こすガスを生成する反応経路について検討した。熱分解の最初の段階では、結合の切断によって切断された両サイドに 2 つのラジカルが生成する。M-12A と 2H-12A における結合切断に伴って生成するラジカルを全てリストアップして表 3.2 結合切断により生成するラジカルとその反応に分類した。

ラジカルの反応としては、表 3.1 ラジカル反応に示す反応 [22] が一般的に知られている。これら 4 種類の反応のなかで、エステル油の熱分解について考える。

①のラジカルカップリングは、周囲に他のラジカルが多量にある状況でないと発生しない。また③の二重結合へのラジカル付加も M-12A と 2H-12A には二重結合が存在しないため、考慮する必要はないと考えられる。以上のことから、エステル油の分子から生成したラジカルが引き起こす反応としては、原子引き抜き反応と β 開裂を考慮すればよいと考えられる。

②の原子引き抜き反応について、生成したラジカルは、周囲を他の油分子に囲われていると考えられる。したがってこれら油分子から水素を引き抜く反応は容易に起こると考えられる。生成したラジカルは、周囲の分子から水素原子を引き抜いて安定化する。これらの反応により、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ (\cdot はラジカルであることを示す。)は容易に H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 ガスを生成すると考えられる。この反応タイプを **Type A** とする。

④の β 開裂反応について考える。生成したラジカルは、末端に存在するため、 β 開裂によって $\text{H}\cdot$ が離脱する場合と、 $\text{R}\cdot$ が離脱する場合が考えられる。この場合、ラジカルの離脱により末端に二重結合ができる。 $\text{H}\cdot$ が離脱する場合の反応を **Type B**、アルキル基が離脱する場合を反応 **Type C** と呼ぶ。

表 3. 1 ラジカル反応

① ラジカルカップリング	
$\text{R}_1\cdot + \cdot\text{R}_2 \rightarrow \text{R}_1\text{-R}_2$	
2つのラジカルが結合してラジカルが消滅する反応で熱分解におけるラジカルによる連鎖反応が終了する際の反応。	
② 原子引き抜き	
$\text{R}\cdot + \text{A-R}' \rightarrow \text{R-A} + \cdot\text{R}'$	
ラジカルが他の分子から原子を引き抜く反応で、引き抜かれた分子にラジカルが残る。	
③ 二重結合へのラジカル付加	
$\text{R}\cdot + \begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \end{array} \longrightarrow \text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \diagdown \text{C} \end{array} \cdot$	
ラジカルと二重結合による反応で、ラジカルが二重結合に付加する。	
④ β 開裂	
$\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \diagdown \text{C} \end{array} \cdot \longrightarrow \text{R}\cdot + \begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \end{array}$	
ラジカルから遊離基が脱離して二重結合ができる反応で二重結合によるラジカル付加の逆反応。	

これらの反応パターンを実際に生成するラジカルに当てはめて反応経路と反応のタイプを整理した。生成するガスの種類で整理すると表 3. 2 のようにまとめることができる。表には、DGA で使用するガスを赤字で示している。ラジカルタイプ 0 と 1 および 2 は、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ が水素を引き抜いて H_2 、 CH_4 、

C₂H₆ が生成するパターンである。ラジカルタイプ 3~6 は、アルキルラジカルの反応で、反応タイプによって生成物が異なる。またラジカルの炭素数によって反応生成物も異なってくる。表 3.2 では、生成するガスの種類によって分類した。ラジカル Type7 および 8 は、2H-12A の 2 エチルヘキシルの側鎖部分が切断した場合のパターンを表しており、2H-12A のみに適応される。このように生成するラジカルとガス生成反応経路を M-12A は 0-6 の 7 つ、2H-12A は、0-8 の 9 つのパターンに整理することができた。

表 3. 2 結合切断により生成するラジカルとその反応

(☆は 2H-12A にのみ適用)

Radical Type	Reactant Radicals	Reaction	Reaction Type
0	H ·	H · + R-H → H ₂ + R ·	A
1	CH ₃ ·	CH ₃ · + R-H → CH ₄ + R ·	A
2	CH ₃ CH ₂ ·	CH ₃ CH ₂ · + R-H → C ₂ H ₆ + R ·	A
		CH ₃ CH ₂ · → C ₂ H ₄ + H ·	B
3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ ·	CH ₃ CH ₂ CH ₂ · + R-H → CH ₃ CH ₂ CH ₃ + R ·	A
		CH ₃ CH ₂ CH ₂ · → CH ₃ CH=CH ₂ + H ·	B
		CH ₃ CH ₂ CH ₂ · → CH ₃ · + C ₂ H ₄	C
4	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ·	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ · + R-H → CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ + R ·	A
		CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ · → CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂ + H ·	B
		CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ · → C ₂ H ₅ · (→ C ₂ H ₆) + C ₂ H ₄	C
5	R-CH ₂ CH ₂ ·	R-CH ₂ CH ₂ · + R'-H → R-CH ₂ CH ₃ + R' ·	A
		R-CH ₂ CH ₂ · → R-CH=CH ₂ + H ·	B
		R-CH ₂ CH ₂ · → R · + C ₂ H ₄	C
6	·CH ₂ CH ₂ -COOR	·CH ₂ CH ₂ -COOR + R'-H → CH ₃ CH ₂ -COOR + R' ·	A
		·CH ₂ CH ₂ -COOR → H · + CH ₂ =CHCOOR	B
		·CH ₂ CH ₂ -COOR → C ₂ H ₄ + ·COOR	C
7☆	R-COOCH ₂ CH · CH ₂ CH ₃	R-COOCH ₂ CH · CH ₂ CH ₃ + R'-H → R-COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ + R' ·	A
		R-COOCH ₂ CH · CH ₂ CH ₃ → R-COOCH ₂ CH=CH ₂ + H ·	B
		R-COOCH ₂ CH · CH ₂ CH ₃ → R-COOCH ₂ CH=CHCH ₃ + H ·	B
8☆	R-COOCH ₂ CH ₂ CH · CH ₂ CH ₂ CH ₃	R-COOCH ₂ CH ₂ CH · CH ₂ CH ₂ CH ₃ + R'-H → R-COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ + R' ·	A
		R-COOCH ₂ CH ₂ CH · CH ₂ CH ₂ CH ₃ → R-COOCH ₂ CH ₂ CH=CH ₂ + *CH ₂ CH ₃ (→ C ₂ H ₆) + H ·	B
		R-COOCH ₂ CH ₂ CH · CH ₂ CH ₂ CH ₃ → R-COOCH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃ + H ·	B

3.4.3 各反応の反応速度

3.4.2 でガス生成における反応経路と反応タイプを分類した。前述の通り、各反応経路の反応速度は、ラジカル生成反応とそのラジカルが引き起こす反応の反応速度の掛け合わせとなる。表 3.2 で示した反応タイプ A、B、C における反応速度を評価できれば、ガスを生成する全ての反応経路の反応速度が評価でき、生成するガスの比率が算出できると考えられる。

反応タイプ A、B、C を単純なモデルと考えた。まず各反応の遷移構造を量子化学計算の TS 探索計算で求め、その遷移構造に対して IRC 計算を行い、反応物から生成物までの反応経路を確認した。各反応の反応物から遷移構造までの自由エネルギー変化から Eyring 式によって反応速度係数を求めた。反応速度係数は、300℃から 700℃の範囲で算出した。反応モデルと反応速度係数の計算結果を表 3.3 に示す。

表 3. 3 各反応タイプにおける反応速度係数

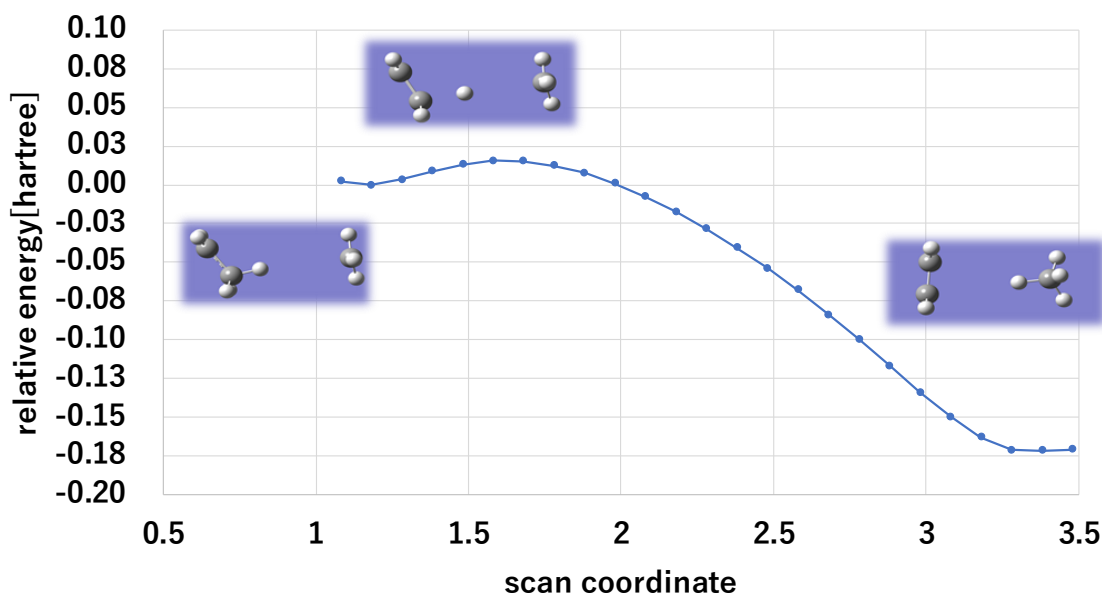
Reaction Type	Calculation Model	Reaction rate coefficient k ; equation (1)				
		300℃	400℃	500℃	600℃	700℃
A	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \cdot$	8.3E+13	6.3E+12	8.0E+11	1.4E+11	3.3E+10
B	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \cdot$	3.2E-01	6.5E+01	3.4E+03	7.3E+04	8.5E+05
C	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \cdot$	5.8E+02	4.4E+04	1.1E+06	1.4E+07	1.1E+08

反応速度係数の計算結果から、反応タイプ A の反応速度は、非常に大きいことが分かる。 $\text{H} \cdot$ 、 $\text{CH}_3 \cdot$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ は、周辺の油の分子から水素を容易に引き抜き、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 ガスを生成することが予想できる。しかし、Type B の反応は、Type A の反応に比べて反応速度が非常に小さい。エステル油の加熱では、500℃以上で C_2H_4 の比率が大きくなり、高温で最も発生量が高くなることが知られている。しかし、この反応速度の結果からは、高温でも C_2H_4 はほとんど発生しない結果となった。実際は、より活性化エネルギーが小さく、反応速度が大きい反応が存在するものと考えられる。

3.4.4 他のラジカルが関与する C_2H_4 生成反応の考慮

Type B の反応のように $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ から水素が引き抜かれる反応として他のラジカルによって $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ の水素が引き抜かれる反応も可能である。そこでこの反応の反応経路と反応速度を検討した。結果を図 3.6 に示す。モデルとして $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ が CH_3^* に水素を引き抜かれる反応を計算した。この反応は、反応速度が非常に大きいことが分かる。したがって $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ の近傍に他のラジカルが存在する場合、この反応は容易に進行するものと考えられる。この反応を Type B' と呼ぶことに

する。Type B では、H・が生成するため、水素引き抜き反応により C₂H₄ と同量の H₂ が生成するはずである。しかし、実際は高温の加熱で H₂ の生成量は多くなく H₂ 生成を伴わない Type B' を考慮すれば、この点も実際と一致する。



Reaction Type	Calculation Model	Reaction rate coefficient k ; equation (1)				
		300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
B'	$C_2H_5 \cdot + \cdot CH_3 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	1.9E+13	2.4E+13	3.0E+13	3.6E+13	4.2E+13

図 3. 6 他のラジカルが関与する C₂H₄ 生成反応モデルとその反応速度

C₂H₄ 生成に対する Type B' の反応の影響を検討するためには、他のラジカルと遭遇する度合いを考慮する必要がある。他のラジカルとの遭遇確率は、ラジカル生成量その他、ラジカルの拡散や対流などの油流なども関与していると考えられ、これらを理論的に計算することは困難である。しかしラジカルの生成数は、温度上昇に伴って指数関数的に増加するものと予想される。Type B' 反応が起こる割合 Rate-B' とし、指数関数 (2) を規定した。

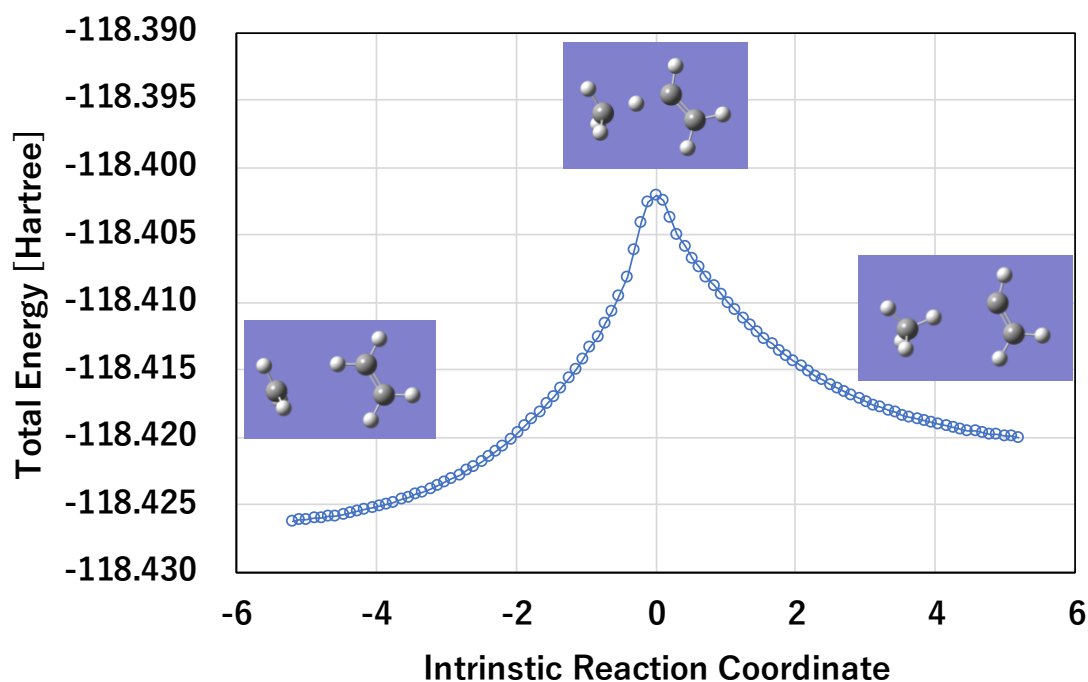
$$Rate-B' = \beta E e^{\alpha T} \quad (3.2)$$

ここで T は、温度 °C で α 、 β は定数である。Type B と Type B' は同じラジカルが引き起こす反応であることから、各反応が起こる割合 Rate-B と Rate-B' の合計は 1 となる。

3.4.5 C₂H₂ の生成

C₂H₂ の生成反応について考える。エステルの場合、熱分解の結果、直接 C₂H₂ が生成するとは考えにくい。C₂H₆ や C₂H₅ ラジカルから C₂H₂ が生成すると考えられる。これらの反応を考えると、水素を引き抜く反応となるが、いずれも C₂H₄ を経由した反応となると推測される。そこで C₂H₄ から C₂H₂ を生成する反応を考えた。この反応では、C₂H₄ の水素のうちどれか一つが解離する反応からスタートすると考えられる。そこで、C₂H₄ の水素引き抜き反応の反応経路と反応速度を検討した。この反応の場合も、直接熱分解で解離するよりも他のラジカルによって水素が引き抜かれる反応の方がエネルギーが低いと予想される。そこで今回は、C₂H₄ の水素が CH₃・に引き抜かれる反応について検討した。

まず、この反応における遷移構造を Gaussian の TS 探索機能を用いて探索した。この計算では、反応物と遷移構造と思われる構造、生成物を初期構造として指定し、理論計算で遷移構造となる化合物を探す。この計算の結果、遷移構造が 1 つ見つかった。続いてこの遷移構造において Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) 計算を行ってこの遷移構造につながる反応経路を調べた。その結果、この遷移構造が、C₂H₄ がメチルラジカルに水素を引き抜かれる過程につながっていることが確認できた。今回探索された反応経路と各過程における全エネルギー変化を図 3.7 に示す。



Reaction rate coefficient k ; equation (1)				
300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
7.5E+03	6.4E+04	3.2E+05	1.1E+06	3.1E+06

図 3. 7 C_2H_4 から C_2H_2 が生成する反応の経路と反応速度係数

3. 4. 6 発生ガスの予測

これまでの検討でエステル油の熱分解によるガス発生に至る過程は、初めに結合切断によるラジカルの生成し、次にそのラジカルによる反応によってガス成分が生成する過程であると推測した。したがってラジカル生成反応の反応速度とラジカル反応の反応速度を求めれば、全体のガス生成が評価できると考えられる。

今回計算した M-12A および 2H-12A の DGA で使用するガスを生成する反応経路について反応速度係数を評価し、各ガスの生成比率を求めた。 C_2H_4 の生成については、3.3.4 で示したように他のラジカルによる水素引き抜きを考慮した。結果を図 3.8 に示す。図は、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 の生成量の合計に対する比率で表している。比較のため、2 章で示した PFAE の局所加熱試験の結果についても併せて示している。

300~400°C の領域においては、実験では H_2 が多く、今回の計算結果とは異なっ

ている。今回のモデルでは、低温における H_2 の発生反応をうまく考慮できなかった可能性がある。しかし H_2 の発生原因には様々な要因が考えられる。例えば添加剤の影響なども可能性として残っており、今後詳細に解析していく必要がある。

500°C以上の領域で温度上昇に伴って発生ガスの傾向が、実験値と一致している。温度上昇に伴って C_2H_4 の比率が上昇していく傾向がよく表れている。特に 2H-12A については、 CH_4 などの他のガス発生比率のパターンもよく一致する結果となった。今回の計算モデルは、実際の分解反応とある程度合致しているといえる。

M-12A については、特に 500°C以下の低温の領域で、他に比べた CH_4 が多いことが分かる。メチル基が離脱しやすいという化学構造的な特徴を繁殖した結果となっていることが分かる。エステル油のガス生成特性は、このように脂肪酸やアルコールのアルキル基の構造、特に側鎖の有無やその種類が大きく影響すると考えられる。

今回の結果から、エステル油の化学構造から理論的な計算を元に加熱時のガス発生率を再現できることが示された。実験結果とは完全には一致しなかったものの、全体的な傾向は一致していることが確認できた。したがって完全ではないものの、今回の計算モデルは、実際のエステル油の加熱によるガス発生機構とある程度と一致しているものと考えられる。

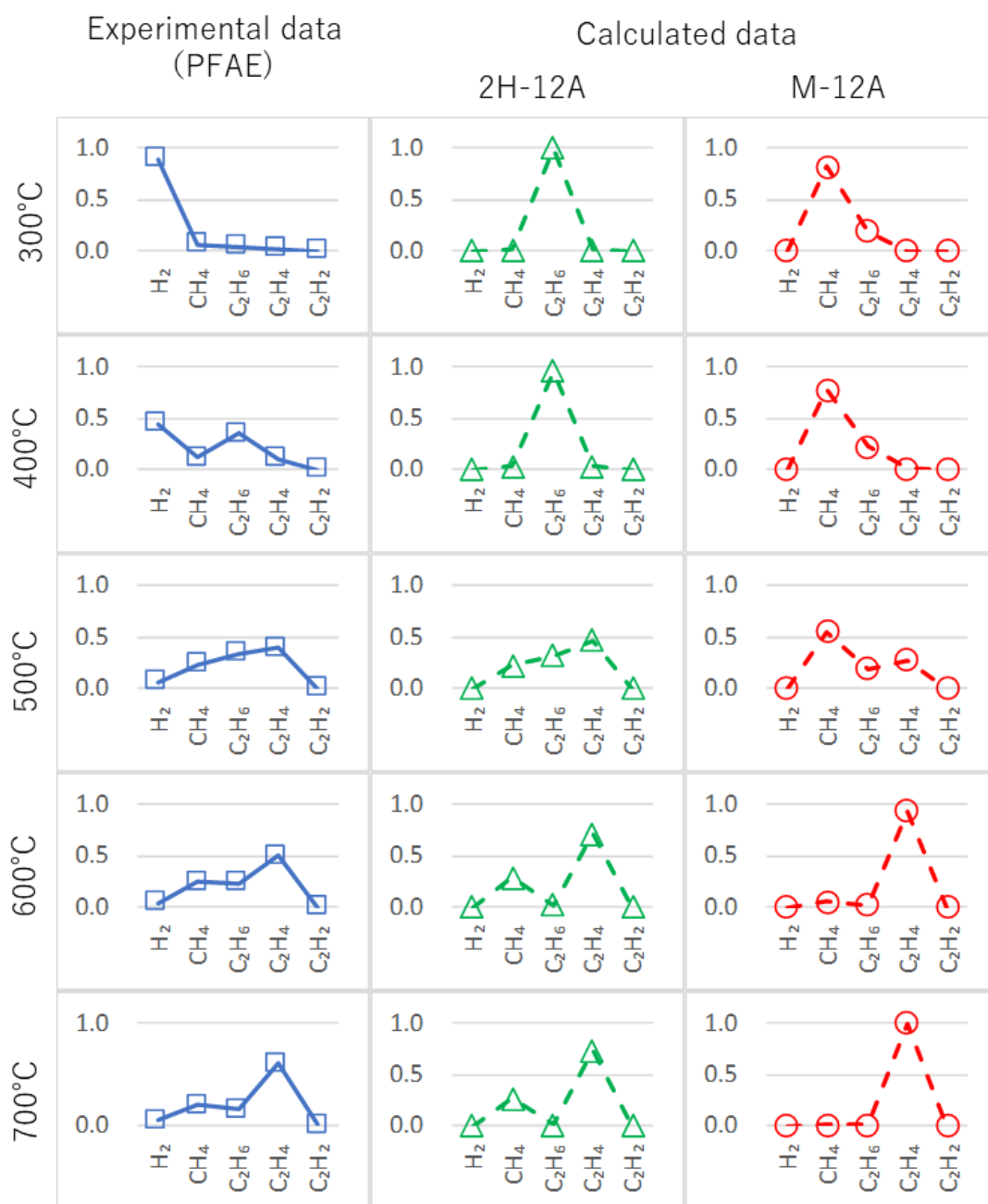


図 3. 8 M-12A と 2H-12A の各加熱温度における発生ガス比率の予測

3. 4. 7 放電時のガス発生について

これまで、熱分解におけるガス発生について量子化学計算を用いて検討してきた。ここでは、放電による分解について述べる。分解反応として単純に考えた場合、放電では、油にかかる熱エネルギーがさらに高くなる(一般的に 1000°C 以上の温度とされる)と考えられ、3 章で述べてきた熱分解機構の延長線上にあると考えられる。しかし 2 章で述べた実験結果では、過熱と放電の分解ガスの挙

動はかなり異なっていた。具体的には、過熱では、 C_2H_4 や C_2H_6 がかなり多量に発生しているのに対して、放電では、これらのガスは少なく H_2 や C_2H_2 が多く発生した。さらに、過熱では、 CO や CO_2 の発生量が多いが、放電ではあまり発生していないことが分かった。したがって、過熱と放電では、基本的な分解機構が異なっていると考えられる。これには、放電の物理的な現象が影響していると推測される。放電では、熱平衡に達していない状態で分解が進んでいると考えられる。放電では、油中にもともと存在するボイド状の気泡や放電によって発生する気泡が放電現象やその後の分解反応へ大きく影響する可能性も考慮に入れる必要がある。また過熱と放電では、油に注入されるエネルギーの時間的、空間的な差なども分解反応に影響している可能性が考えられる。このような差が、過熱と放電での分解ガスの挙動に大きく影響していると推測される。しかし、これらの物理的現象の差異を明らかにし、モデル化できれば、今回のような量子化学計算による解析で、放電によるガス発生も解析できると考える。

3. 5 まとめ

エステル油の加熱時におけるガス生成メカニズムを検討するために数種類の脂肪酸エステルについて量子化学計算による解析を試みた。開放型以外の変圧器などの酸素がない条件での加熱を想定し、水素や炭化水素系のガスが生成する分解反応は、主にランダム分解による結合の切断によるラジカル生成、次いでそのラジカルが引き起こす反応によってガスが生成すると仮定し、結合解離エネルギーや反応速度を評価した。

結合解離エネルギーの計算からは、分子構造の中で $C-C$ 結合が弱く、熱分解のラジカル生成では、主に $C-C$ 結合が切断することがわかった。さらにエステル基の存在や、アルキル基の分岐の有無、側鎖の種類は、生成するラジカルの安定性に影響し、 $C-C$ 結合の強さ変化させる。これが切断しやすい結合の位置と生成するラジカルの種類を変化させる。このため、エステルの化学構造が異なるとガス生成特性が異なると予想される。

このモデルにおいて、ガスを生成する反応経路を整理し、反応速度を評価した。エステル油中でのラジカル反応は、周辺分子からの水素引き抜きとラジカルの β 開裂の 2 種類と考えられた。その仮定から、ガス生成を伴う反応過程について整理し、 300°C から 700 までの温度条件における各経路の反応速度を比較することで生成ガス比率を算出した。結果、一部異なる部分があるものの実験結果の傾向と一致することが確認できた。本計算モデルのガス生成機構は、実際のガス生成に対してある程度妥当であると考ええる。以上の結果から脂肪酸エステルの結合切断が引き起こすラジカル生成による熱分解機構に関して以下のような知見を得た。

- ・ エステルのアルキル基の熱分解の過程は、結合切断によるラジカル生成とそのラジカルが引き起こす反応の 2 つの段階で構成される。
- ・ 結合の切断は、主に C-C 結合で発生する。
- ・ アルキル基の構造やエステル基の存在は、C-C 結合の強さに影響し、生成するラジカルの比率に影響する。
- ・ エステル油中でのラジカル反応は、水素引き抜き反応と β 開裂の 2 つが主であると考えられる。
- ・ 高温での C_2H_4 生成では、他のラジカルが C_2H_5 ラジカルの水素を引き抜く反応が関係していると推測される。

本章では、エステル油の熱分解過程における反応経路とガス生成について理論的に整理することができた。実験結果ともある程度一致することから、実際のガス生成について理論的に裏付ける結果の一つといえることができる。今回の計算モデルは、複雑な素反応の重ね合わせである熱分解過程を整理分類することで理論的にガス生成過程を推測することが可能であった。今回はモノエステル構造の化合物のみの検討にとどまったが、今後様々な化合物へ適用し、検証することで本手法の妥当性や精度が確認できれば、エステル油全体のガス生成についてのメカニズムを解析できると考えられる。また本手法は、エステル油の化学構造から、分解生成物が予測できる。新規の絶縁油材料についても、煩雑な実験を行うことなく、DGA に利用できるガスの選定や不具合の現象に対応したガスの比率を推測できる可能性も考えられる。今後さらなる発展が期待される。

第3章 参考文献

- [1] Nikolai F. Zobov, Phillip A Coles, Roman I. Ovsyannikov, Aleksandre A. Kyuberis, Robert J. Hargreaves, Peter F. Bernath, Jonathan Tennyason, Sergei N. Yurchenko, “Analysis of red and green optical absorption spectrum of gas phase ammonia,” *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 209(2018), pp.224-231, 2018.
- [2] 浦田新吾, 内丸忠史, Asit K. Chandra, 高田章, 関屋章, “C-H 結合解離エンタルピー計算による含フッ素蟻酸エステルの OH ラジカル反応速度推算,” *Journal of Computer Aided Chemistry*, Vol.2(2001), pp.45-51, 2001.
- [3] Ellen Van, Matthew Jones, Eric Jankowski and Olga wodo, “Using graphs to quantify energetic and structural order in semicrystalline oligothiophene thin films,” *Molecular Systems Design & Engineering*, Vol. 2018, No.3, pp. 853-867, 2018.
- [4] 島田敏宏, 柳瀬隆, 長浜太郎, 土田裕也, 村谷直紀, “逐次蒸着した有機半導体 pn 接合における自発的な分子の混合,” *電気学会論文誌 C(電子・情報・システム部門誌)*, Vol.135, No.2, pp.160-163, 2015.
- [5] 菊池宣, 日高敬浩, “シロキサン鎖を有する脂環式テトラカルボン酸二水和物のケイ素-酸素伸縮振動の解析,” *分析化学*, Vol. 62, No.9, pp.819-824, 2013.
- [6] 植原弘明, 岩田晋弥, 関井康雄, 高田達雄, “密度汎関数法を使用した酸化防止剤の電気トリートメント作用の解析,” *電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門誌)*, Vol. 137, No.11, pp.600-607, 2017.
- [7] 荒井友之, 細淵証志, 布施則一, 武田京三郎, 大木義路, “ポリオレフィンの電子局在準位の光学的評価と計算化学的検証,” *電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門)*, Vol.132, No.9, pp.760-766, 2012.
- [8] 高田達雄, “電荷蓄積とエネルギー準位シフトの量子化学計算による検討,” *電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門)*, Vol.136, No.11, pp.710-716, 2016.
- [9] 佐藤正寛, 熊田亜希子, 日高邦彦, “機械学習および量子化学計算を用いた気体材料の絶縁破壊電界・沸点予測の精度向上に関する一検討,” *電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門)*, Vol.137, No.7, pp.422-427, 2017.
- [10] ” IEEE Guide for Interpretation of Gases Generated in Natural Ester and Synthetic Ester-Immersed Transformers” , IEEE, 2014.
- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R.

- Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. , “Gaussian 16, Revision B.01,” Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016..
- [12] Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, “GaussView, Version 6,” Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [13] James B. Forsman, Eileen Frisch 著, 川内 進 訳, “電子構造論による化学の探求 第3版,” Gaussian, Inc., pp.243-244, 2015.
- [14] 岩辺 清, 江藤勝清, 尾崎 翠 共訳, “石油炭化水素化学 4 -石油の分解と改質- (原著 Benjamin T. Brooks, Cecil E. Boord, Stewart S. Kurtz Jr., Lois Schmerling 編"The chemistry of Petroleum Hydrocarbons"),” 共立出版社, 1954.
- [15] 白井 万次郎, 下地 貞夫, 石井 敏次, “絶縁油熱分解の熱力学的考察,” 電気学会論文誌 A, Vol.97, No.7, pp.331-338, 1977.
- [16] 神戸博太郎 編, “高分子の熱分解と耐熱性,” 培風館, 1974.
- [17] 小西誠一, “潤滑油の基礎と応用,” 株式会社 コロナ社 pp.314-315, 1992.
- [18] 宮川正美, “酢酸プロピルの熱分解,” 日本化学雑誌, 89巻, 3号, pp.295-298, 1968.
- [19] 宮川正美, “飽和脂肪酸エステルの熱分解(第2報)酢酸メチルの熱分解,” 油化学, 第18巻, 第6号, pp.296-298, 1969.
- [20] 宮川正美, “飽和脂肪酸エステルの熱分解(第3報)酢酸メチル及びイソブチルの熱分解,” 油化学, 第18巻, 第12号, pp.854-887, 1969.
- [21] 宮川正美, “飽和脂肪酸エステルの熱分解(第4報)カプロン酸エチルの熱分解生成物,” 油化学, 第23巻第3号(1974), 1974.
- [22] Maitland Jones, Jr., S. A. Fleming 著 奈良坂紘一, 山本学, 中村栄一監訳, 「ジョーンズ有機化学 上 (第5版)」, 東京化学同人, 2016, pp. pp.-527-569.

第4章 テラヘルツ分光法によるエステル油の解析

4. 1 まえがき

テラヘルツ (THz) 波は、電波と光の中間の周波数帯にある電磁波で、一般に 0.1~20THz の範囲を指す。THz 波の持つエネルギー帯は、分子の回転やねじれ、分子間の相互作用など様々な物理現象と関係している。近年の装置技術の発展により、様々な分野で研究や利用が広がってきている [1]。THz 波の高い透過性を利用したイメージング技術を文化財や美術品 [2] [3]の解析や鋼板の腐食状態の検査 [4]やセラミックの焼結性に適用した [5]研究例がある。水分に対しての高い感度を利用した医療分野への実用を目指した研究例 [6]がある。応用例として最も多いのは THz スペクトルの“指紋領域”としての性質を利用した物質の識別で、違法薬物や爆発物の検出にも利用されている。

THz 波の物質に対する吸収特性を利用して生体分子や高分子などの解析を行う THz 分光法を使った研究が盛んにおこなわれている。増山らは、テラヘルツ分光分析によって絹繊維の分子間結合や構造の違いから同族の繊維から繊維種を識別する方法を報告している [7]。Hoshina らは、結晶性と非晶性の Polyhydroxybutyrate (PHB)の THz スペクトルの間に明確な違いがあり、PHB の高次構造の違いによるものであると報告している [8]。

THz 波は、赤外光など化学分野の分光分析法で用いられる光に比べてエネルギーが低いため、分子間相互作用や水素結合の状態、分子の集合体としての3次元構造やその変化などの情報が得られるといわれている。これまでも分光分析法は化学分野の研究において様々な分野で活用されてきたが、THz 分光法はこれまでの分光分析法で得られる情報を補間し、分子全体の振動や、分子間の相互作用、水素結合、分子の集合体としての振動や、3次元的な情報など新しい解析手法として今後発展していくものと考えられる。しかしながら THz スペクトルの研究は未だ発展途上であり、スペクトルのデータベース化が進められているものの各吸収の帰属や現象の解析については不十分な状態である。THz スペクトルを本格的に活用するためには、より一層のデータの蓄積と理論的・実験的な解析が必要となる。しかし THz 波の吸収に関連する現象は、多岐にわたっており、それらが複雑に重なり合っていると考えられ、これが解析をより困難にしている。

近年、計算機の処理能力向上に伴って量子化学計算が様々な分野の研究に活用されてきている。一般的な PC でも様々な解析が可能になったほか、従来は困難であった比較的大規模な計算も行えるようになった。量子化学計算では、実験

では解析が困難であるような複雑な現象を一つずつ分離して解析することが可能であり、これまでの方法では解明が困難な現象の解析に対しても成果が挙げられている。複雑な現象の解明に必要な THz スペクトルの解析において量子化学計算は、非常に有効なツールとなり得ると考えられる。量子化学計算では、ミクロな現象を正確に表せる反面、精度が高い結果を得るためには、膨大な計算量が必要になる。このため、実際の現象と計算結果を如何に結び付けるかが常に難しい問題となる。

エステル系化合物の THz スペクトル測定例としては、脂肪酸エステルや植物油について THz スペクトルを測定した例 [9]が報告されている。油種によって特徴に違いはあるが 300cm^{-1} 付近にブロードな吸収があることが特徴である。絶縁油中水分量は、水分量の増加は、絶縁破壊電圧を増大させるため重要な管理項目である。エステル系化合物中の水分が THz 帯に吸収を持つことをこれまで報告している。また水分量の増加に伴う吸光度の変化は一様でないことを報告している [10]。

本章では、エステル系絶縁油の基油として用いられる脂肪酸エステル化合物 3 種類についての THz スペクトルを量子化学計算で解析した。実際の測定結果と比較し、計算結果の検証を行った。油分子の立体配座が THz スペクトルに大きく影響すると推測し、配座分布をボルツマン分布から計算することで量子化学計算と実測値を一致させることができることを見出した。この計算方法をベースに、エステル油中の水分による THz 帯の吸収スペクトルについても検証した。

4. 2 量子化学計算による脂肪酸エステルの

THz スペクトル推定

4.2.1 検討方法

(1) 計算対象分子

現在市販されているエステル系絶縁油は、基油の化学構造の特徴から天然エステル、合成エステル、植物系脂肪酸エステルの種類に分類される [11]。この中で植物系脂肪酸エステルは、植物由来の脂肪酸とアルコールを人工的にエステル交換反応させたもので化学構造は図 4.1 に示すモノエステルである。1つのエステル基を有し、R は脂肪酸由来と R'はアルコール由来のアルキル基でいずれも二重結合をもたない。この中で分子構造が比較的小さく計算でのモデル化がしやすい植物系脂肪酸エステルの中から 3 種類のエステル化合物を計算対象とした。計算を行ったエステル化合物の化学構造式を図 4.2 示す。以下ラウリン酸 2 エチルヘキシルを 2H-12A、カプリル酸 2-エチルヘキシルを 2H-8A、ラウリ

ン酸メチルを M-12A と略す。

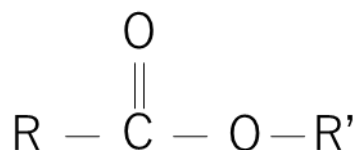
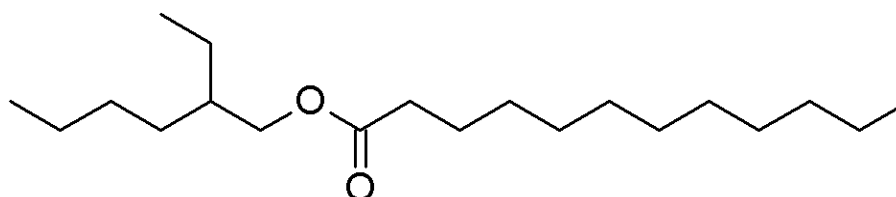
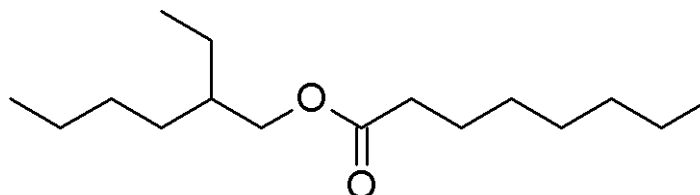


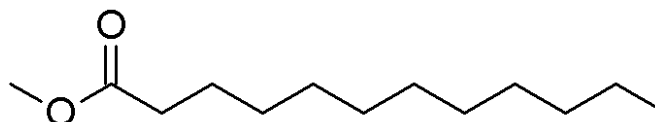
図 4. 1 植物系脂肪酸エステルの化学構造



ラウリン酸 2-エチルヘキシル (2H-12A)



カプリル酸 2-エチルヘキシル (2H-8A)



ラウリン酸メチル (M-12A)

図 4. 2 検討を行った脂肪酸エステルの化学構造

(2) 量子化学計算

量子化学計算には、Gaussian16 Revision B.01 [12]を用いて行った。まず各化合物の初期構造を作成し、これについて構造最適化計算を行った。構造最適化は、最初に Hartre-Fock(HF)法、基底関数を 3-21G で予備的な構造最適化を行い、引き続き B3LYP 法、基底関数 6-31G(d)で最終的な最適化構造を求めた。Gaussian による構造最適化プログラムは、構造を少しずつ変化させながらエネルギーの極小点を求めていく。このため最初から高精度な計算手法で計算するより、計算レベルを落とした予備的な最適化計算を行った後、その構造についてさらに高精度な計算に移行する方が、計算時間が少なく済む場合が多い。今回もそれに従いに段階に分けて構造最適化を行った。続いて求めた最適化構造に対し、振動計算を行い、スペクトルを求めた。スペクトルを表示する際のピーク半値幅は、

ソフトウェアの初期設定値である 4cm^{-1} とした。なお分子モデルの作成と計算結果の表示には、GaussView6 [13]を用いた。

(3) THz 吸光スペクトルの測定

THz 吸光スペクトルは、日本分光株式会社製の VIR-F 型(図 4.3)を透過測定モードで使用した。本装置には、液体試料測定用のセルがなかったため、セルを独自に作成して測定を行った。一般に物質と光の透過性は、Lambert-Beer の法則(式 4.1)に従う。

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I_1}{I_0} \right) = \varepsilon cl \quad (4.1)$$

A : 吸光度

I_0 : 透過前の光の強度、 I_1 : 透過後の光の強度

ε : モル吸光定数、 c : 媒質のモル濃度、 l : 媒質を光が透過する長さ

この式において、吸光度は、比例定数をモル吸光係数 ε としたとき濃度 c と物質通過する長さ l に比例する。今回の測定では、油を測定するため、濃度は一定と考えると油を光が通過する距離を一定にすることが、精度よく測定するための条件であると考えられる。液体試料の測定においては、液体を光が透過する距離を固定した状態で設置する、すなわち分析波長の全領域に対して透過性が高い固形材料で液体を保持する必要がある。赤外分光では塩化ナトリウム板など、可視光ではガラス、紫外領域では、石英などがよく用いられる。しかし THz の透過性が高いポリエチレンなどの材料は柔らかく単独では液体上の試料を精度よく保持することが困難であった。そこで製作したセルは、2 枚のポリエチレン板の間に液体試料を挟み、光が通過する部分に穴をあけた 2 枚の金属板で挟み込む形状とした。液体の厚さは、ポリエチレン板の間にスペーサとなる 0.3mm のアルミ板を入れ、一定となるように工夫した。製作したセルの構造図を図 4.4 に示す。このセルを用いることにより、安定して測定が行えるようになった。



図 4. 3 日本分光製 VIR-F 型テラヘルツ分光測定器

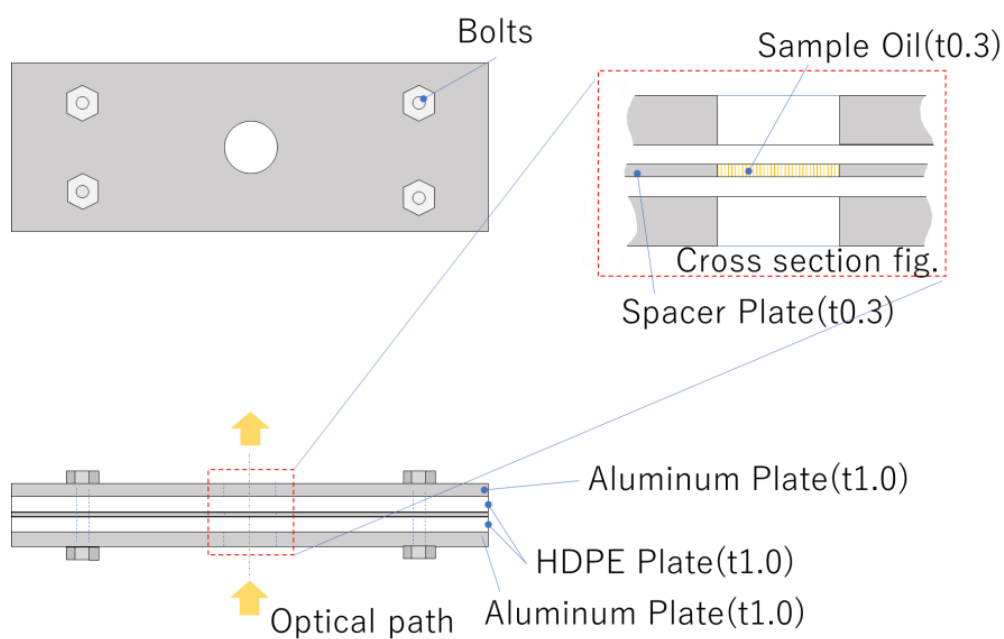


図 4. 4 THz 分光測定用液体セル Ver. 1

4. 2. 2 検討結果

(1) 量子化学計算による THz スペクトルの推定

3 種類の脂肪酸エステルについて量子化学計算によって THz 帯のスペクトルを求めた結果を図 4. 5 に示す。いずれの脂肪酸エステルも THz 帯の最大吸収は、 300cm^{-1} 付近であり、それぞれ 2H-12A は 270cm^{-1} および 310cm^{-1} に、2H-08A は、

280 と 320 cm^{-1} 付近、M-12A は、300 cm^{-1} 付近に特徴的な吸収ピークが認められた。その他にもいくつかの吸収ピークが認められたが、各エステルで特徴が異なっていた。

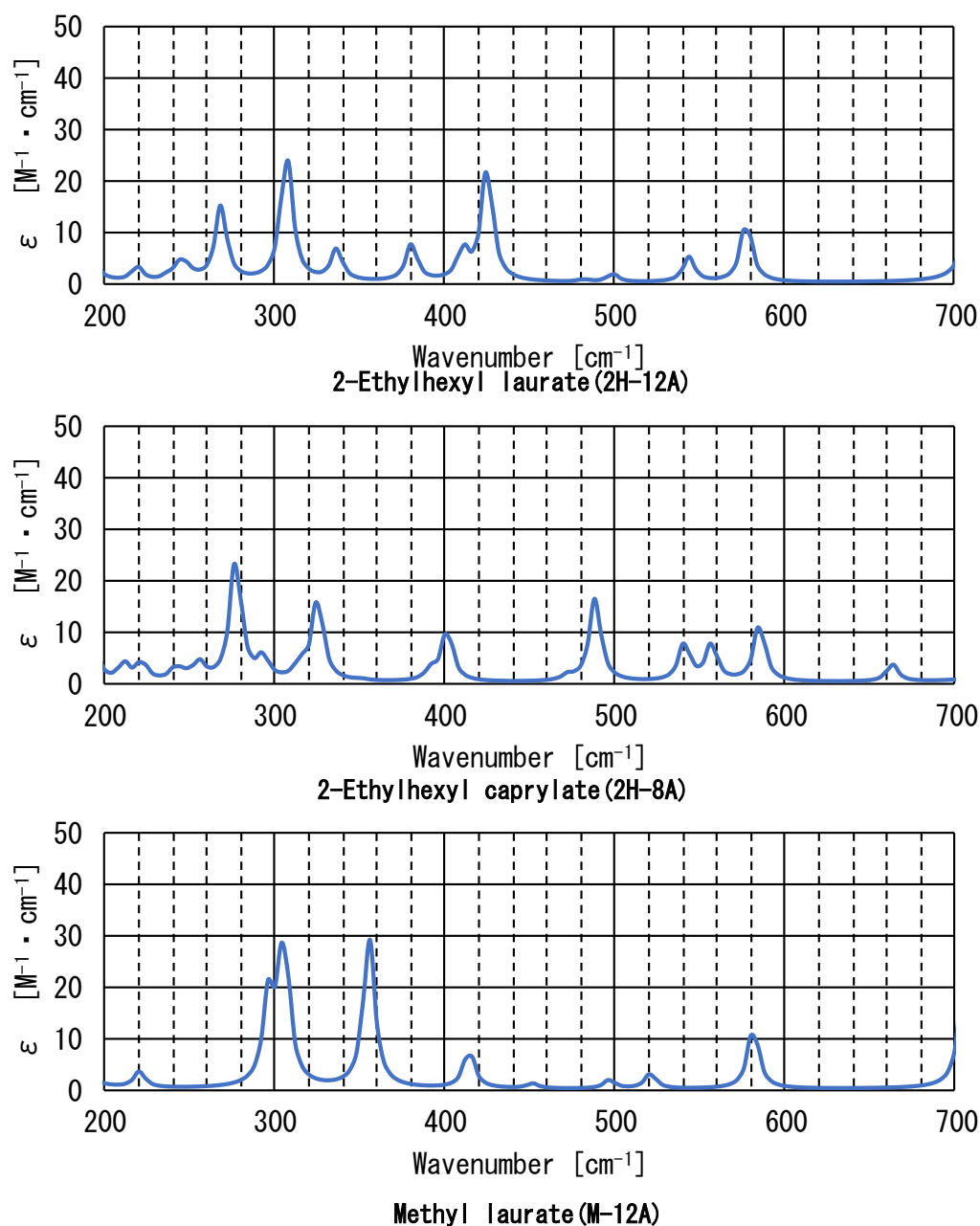


図 4. 5 脂肪酸エステルの THz スペクトル計算結果

(2) 脂肪酸エステルの THz スペクトル測定結果

脂肪酸スペクトルの測定結果を図 4. 6 THz 吸収スペクトルの測定結果に示す。図中には、量子化学計算で求めた吸収スペクトルも重ねて示している。測定結果を見ると 3 つの脂肪酸エステルの全てに 300 cm^{-1} 付近を極大としてブロー

ドな吸収を持っており、極大吸収の位置という点においては、計算結果と一致した。しかし、測定結果の吸収ピークはブロードであるのに対し、計算結果は、鋭いピークとなっており、その特徴はかなり異なっていることが分かった。さらに測定結果では、2H-12A で 490cm^{-1} 付近、M-12A では、 440cm^{-1} 付近に大きな吸収があるが、これらのピークは計算では現れなかった。

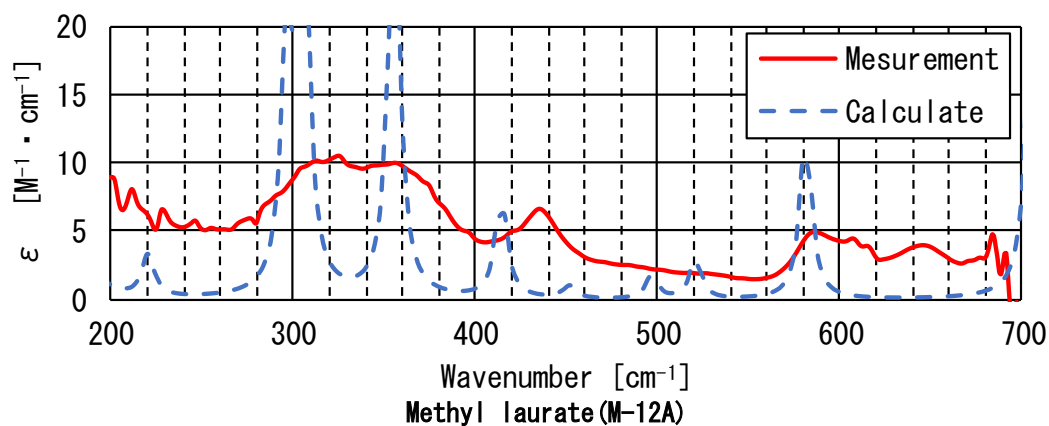
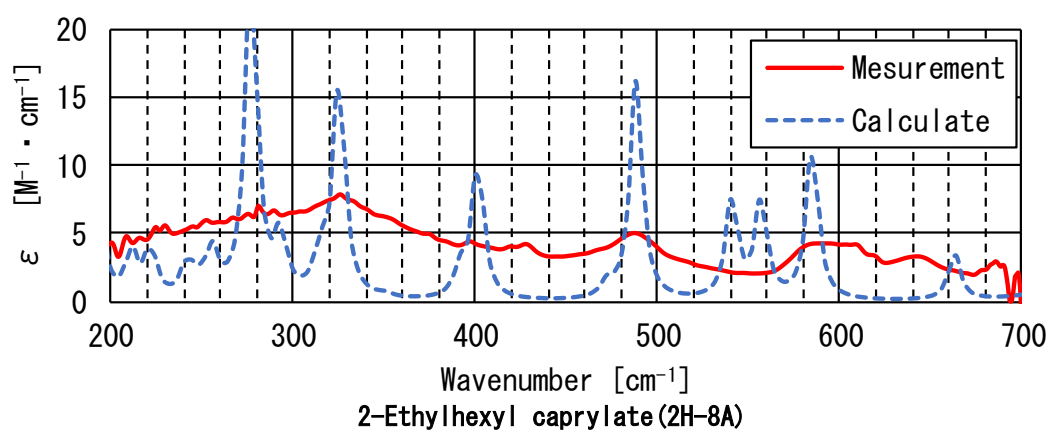
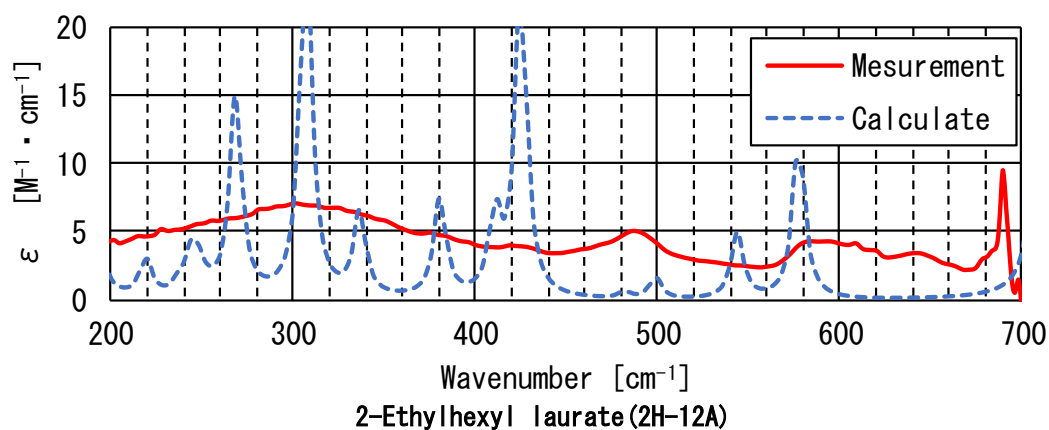


図 4. 6 THz 吸収スペクトルの測定結果

4.4.3 考察

(1) 脂肪酸エステルの分子振動の解析

今回測定した3種類の脂肪酸エステルは、いずれも 300cm^{-1} 付近に大きな吸収が認められた。測定を行ったエステルは、脂肪酸とアルコールの構造が異なるが、似通った特徴を持っており、脂肪酸エステルの化学構造に共通する吸収である可能性が考えられる。量子化学計算では、振動解析を行うことにより分子振動モードを解析することができる。そこで脂肪酸エステルに共通した 300cm^{-1} 付近の振動モードを解析し、構造由来の振動であるかを確認した。

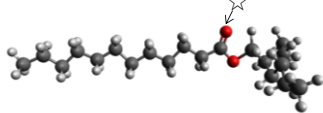
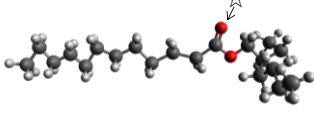
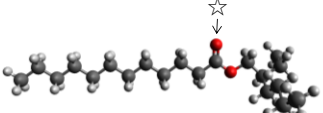
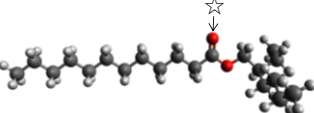
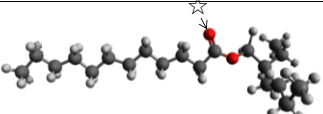
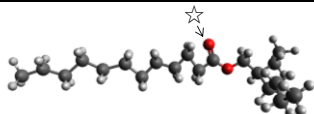
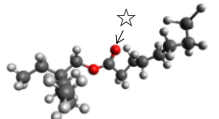
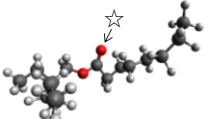
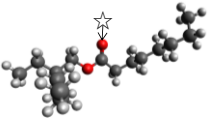
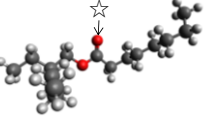
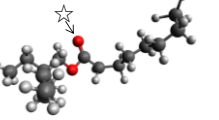
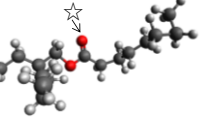
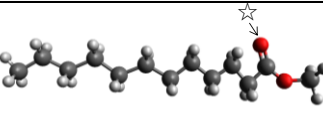
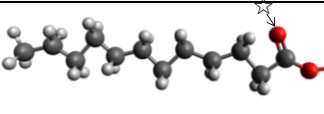
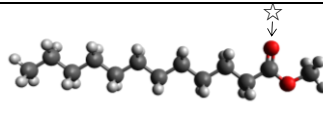
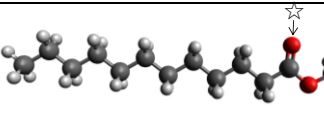
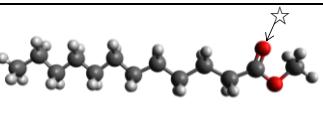
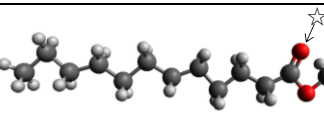
表 4.1 は、脂肪酸エステルの 300cm^{-1} 近傍の吸収の振動モードの様子を示している。表の波数の下に描かれた構造はアニメーションのコマの一部を示しており、3つの構造の間を振動して振動モードであることを示している。3つの構造を見比べると☆印で示したカルボニル酸素がカルボニル側、アルコール側に振動している様子が分かる。アニメーションを解析すると、カルボニル基の酸素が振動し、その振動が分子全体に伝わって、全体が振動していることが分かった。今回アルコールと脂肪酸が異なる3種類の脂肪酸エステルについて解析を行ったが、そのいずれも 300cm^{-1} 付近にエステル基のカルボニル酸素が振動する同様の振動モードがあることが分かった。したがって 300cm^{-1} 付近に現れるこの振動は、エステル化合物共通に現れるモードであると推測される。

(2) 立体配座の影響

計算で求めた THz 帯の吸収スペクトルが鋭いピークとして現れるのに対して実際の測定では、ピークはブロードであった。脂肪酸エステルのような液体の分子は、比較的自由に動けるため様々な立体配座が存在する。今回解析した脂肪酸エステルは、脂肪酸側に12または8個の炭素が連なった炭素鎖があり、その立体配座は多種多様で複雑であると考えられる。吸収スペクトルは、こうした様々な立体配座を持った分子の混合物として測定される。しかし、量子化学計算の振動解析では、指定した初期構造を起点として構造最適化を行い、エネルギーが極小(最小ではない)となる構造を求め、その構造について振動解析を行う。したがって求められるスペクトルは、構造最適化計算で求めただけ1つの構造についてのみのものである。

量子化学計算を用いた赤外(IR)吸収スペクトルを推定する手法は [14] [15]は、数多く活用されている。一般的に量子化学計算で求めた IR スペクトルは、スケールファクターによる補正は必要であり、吸収強度においては誤差があるものの、ピークの位置やピーク形状の特徴は、実測値のそれとよく一致する。2H-12A の IR スペクトルの測定結果を図 4.7 に、量子化学計算による結果を図 4.8 に示す。

表 4. 1 脂肪酸エステルの 300cm⁻¹ 付近における振動モード解析結果

2-Ethylhexyl laurate(2H-12A)	
268.44cm ⁻¹	306.10cm ⁻¹
	
	
	
2-Ethylhexyl caprylate(2H-8A)	
277.00cm ⁻¹	325.21cm ⁻¹
	
	
	
Methyl laurate(M-12A)	
305.45cm ⁻¹	355.41cm ⁻¹
	
	
	

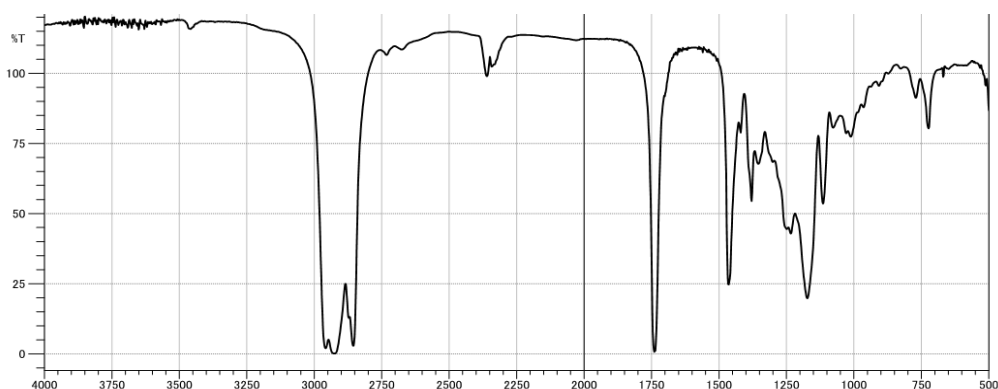


図 4. 7 2H-12A の IR スペクトル測定結果

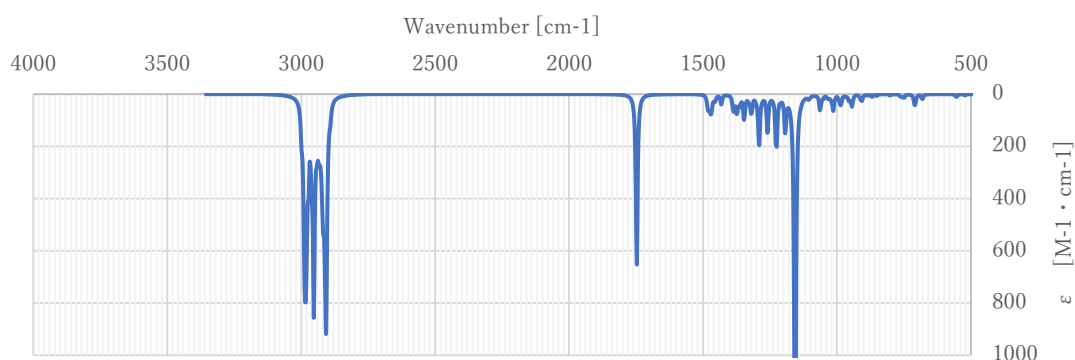
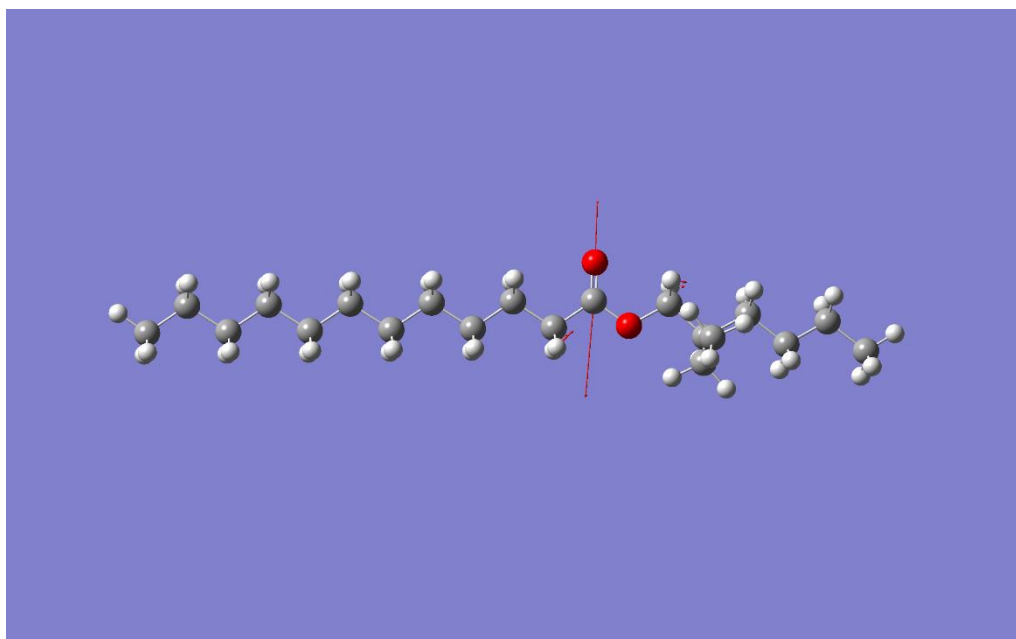


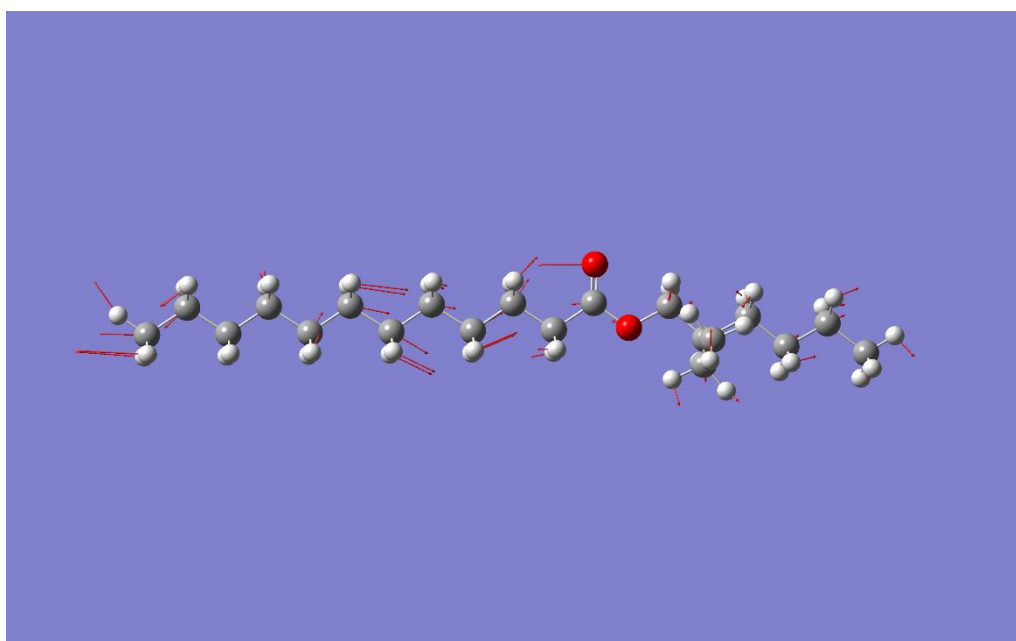
図 4. 8 2H-12A の量子化学計算による IR スペクトル計算結果

測定結果と計算結果のピーク位置及びピークの特徴はよく一致していることが分かる。IR 帯では、特定の配座についての吸収スペクトルの結果が、実際は様々な配座をもった化合物の混合物である実測値のスペクトルと一致しており、THz 帯の実測値、計算値の比較とは大きく異なることが分かった。

2H-12A の例で IR 帯と THz 帯における振動の特徴を比較した結果を図 4. 9 に示す。図では振動をベクトルで表している。IR 帯は、カルボニル基の C=O 伸縮振動の例で、カルボニル基を持つ化合物共通に表れる 1750cm^{-1} 付近の強い吸収である。THz 帯については、表 4.1 で示した 306cm^{-1} の振動を示した。IR 帯の C=O 伸縮振動は、C=O の伸縮のみの局所的な振動であるのに対し、THz 帯の振動は、カルボニル酸素が左右に揺れるのに伴って、その振動が分子全体に伝わっていくような振動であることが分かる。IR 帯の吸収は、官能基のみに対応しているため、配座が変わってもその官能基が存在すれば、吸収が変わらないのに対して、THz 帯は、分子全体を伴う振動であるため、その配座の影響を大きく受けると考えられる。したがって THz 帯の吸収スペクトルを量子化学計算で解析する場合、これら配座の影響を考慮する必要があると考えられる。



赤外領域の振動の例 (1750cm^{-1})



THz 領域の振動の例 (300cm^{-1})

図 4. 9 赤外領域と THz 領域の振動の例(ラウリン酸 2-エチルヘキシル)

THz 帯の吸収スペクトルの測定結果が、ブロードであった理由は、各配座の吸収ピークが重なりあったためであると推測される。そこで立体配座の影響を考慮した THz スペクトルの予測を試みた。立体配座を考慮したスペクトル予測の方法として、計算する分子の立体配座を配座探索プログラムによって探索し、そ

の全ての配座に対して振動解析を行い、その結果をボルツマン平均で求めた存在比によって加重平均する方法が行われている [16]。そこでこの方法に従い、脂肪酸エステルの THz 帯スペクトルの算出を試みた。今回配座探索プログラムは、**Balloon** [17]を用いた。**Balloon** は、遺伝的アルゴリズムによってポテンシャルエネルギーが低く、構造が相違する配座を効率的に探索し、それらを評価して配座探索を行うことを特徴としたプログラムで、力場は、**MMFF94** を用いた。まず、配座探索で 100 個の立体配座を求めた。続いて得られた 100 個の構造全てについて構造最適化計算を行い、振動解析計算を行った。構造最適化については、**HF/3-21G** にて予備的な最適化を行い、予備最適化構造に対して **B3LYP/6-31G** にて再度最適化計算を行った。振動解析で得られる 298.15K、1atm 時の自由エネルギーからボルツマン分布を式(4.2)によってもとめた。式(4.2)において、2つエネルギー準位 i, j それぞれのエネルギーを、 $\varepsilon_{i,j}$ 、分子数を $N_{i,j}$ で示す。 k はボルツマン係数、 T は絶対温度である。

$$\frac{N_j}{N_i} = e^{-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{kT}} \quad (4.2)$$

ボルツマン分布算出の際、自由エネルギーが一致した構造については、構造最適化で同じ構造に収束したとしてこれを除いた。得られた配座のうち分布が 0.5%以上となったものを再度規格化した結果、2H-12A で 28 個、2H-08A で 35 個、M-12A で 28 個の配座が得られた。図 4. 10 に求めた配座の中で自由エネルギーとボルツマン分布およびその累積分布を示す。図 4. 10 の分布を見ると各配座の存在比は幅広く分布していることわかる。

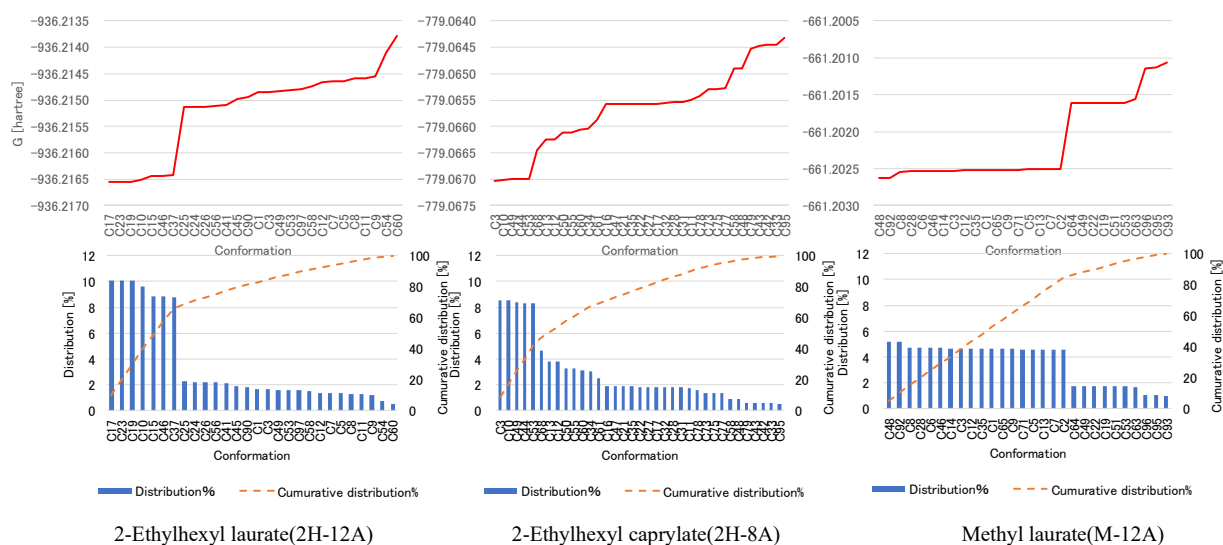


図 4. 10 各配座のエネルギーとボルツマン分布

各配座の分布は、自由エネルギー G から求められるボルツマン分布により求めることができる。まず、式(4.3)より、自由エネルギーが最低となる配座と各配座の比率 q_i を求める。 ΔG_i は、立体配座 i と自由エネルギーが最低となる立体配座とのエネルギーの差である。

$$q_i = e^{\left(\frac{\Delta G_i}{kT}\right)} \dots\dots\dots (4.3)$$

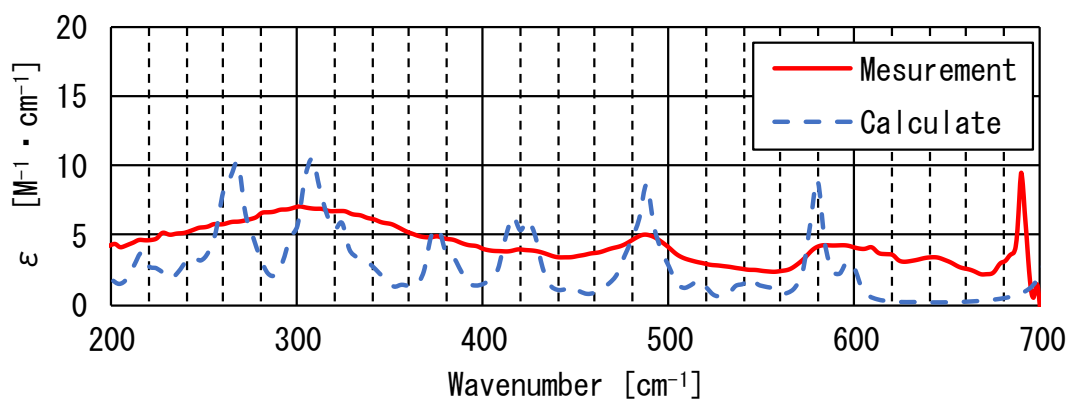
q_i の合計と各配座における q_i の比率から、各配座の分布を算出した。この際、分布が 0.5%以下になる配座は除外し、再度分布を計算しなおした。計算の過程と計算結果を表 4.2 に示す。

表 4. 2 各配座のエネルギーとボルツマン分布計算結果

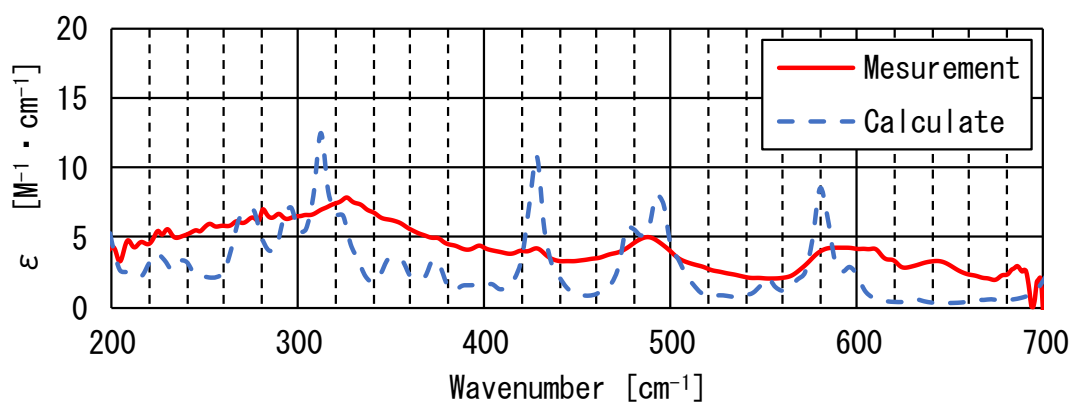
2-Ethylhexyl laurate(2H-12A)					2-Ethylhexyl caprylate(2H-8A)					Methyl laurate(M-12A)							
Confor- mation	<i>G</i> Hartree	ΔG kcal/mol	<i>q_i</i>	distrib- ution	Confor- mation	<i>G</i> Hartree	ΔG kcal/mol	<i>q_i</i>	distrib- ution	Confor- mation	<i>G</i> Hartree	ΔG kcal/mol	<i>q_i</i>	distrib- ution			
C17	-936.21656	0.00000	1.00000	0.10103	C3	-779.067028	0.00000	1.00000	0.08548	C48	-661.20262	0.0000	1.0000	0.05151			
C23	-936.21656	-0.00063	0.99895	0.10093	C10	-779.067026	-0.00126	0.99790	0.08530	C92	-661.20262	-0.00063	0.9989	0.05145			
C19	-936.21656	-0.00126	0.99790	0.10082	C49	-779.067006	-0.01381	0.97711	0.08352	C8	-661.20255	-0.04895	0.9212	0.04745			
C10	-936.21652	-0.02824	0.95374	0.09636	C44	-779.067005	-0.01443	0.97608	0.08344	C28	-661.20254	-0.05522	0.9115	0.04695			
C15	-936.21643	-0.07907	0.87579	0.08848	C53	-779.067004	-0.01506	0.97505	0.08335	C6	-661.20254	-0.05585	0.9106	0.04690			
C46	-936.21643	-0.07969	0.87487	0.08839	C68	-779.066449	-0.36333	0.54365	0.04647	C46	-661.20253	-0.05648	0.9096	0.04685			
C37	-936.21643	-0.08220	0.87119	0.08802	C13	-779.066253	-0.48632	0.44230	0.03781	C14	-661.20253	-0.05836	0.9067	0.04670			
C25	-936.21513	-0.89859	0.22150	0.02238	C12	-779.06625	-0.48820	0.44091	0.03769	C3	-661.20253	-0.06024	0.9039	0.04656			
C24	-936.21513	-0.89922	0.22127	0.02236	C50	-779.066122	-0.56852	0.38533	0.03294	C12	-661.20253	-0.06087	0.9029	0.04651			
C26	-936.21513	-0.89985	0.22104	0.02233	C55	-779.066119	-0.57041	0.38412	0.03283	C35	-661.20253	-0.0615	0.9020	0.04646			
C56	-936.21510	-0.91428	0.21575	0.02180	C60	-779.066067	-0.60304	0.36366	0.03109	C1	-661.20253	-0.06212	0.9010	0.04641			
C41	-936.21509	-0.92181	0.21304	0.02152	C34	-779.066051	-0.61308	0.35758	0.03057	C65	-661.20252	-0.06275	0.9001	0.04636			
C45	-936.21498	-0.99021	0.18995	0.01919	C61	-779.065869	-0.72728	0.29524	0.02524	C9	-661.20252	-0.06401	0.8982	0.04626			
C90	-936.21495	-1.01155	0.18327	0.01852	C16	-779.065583	-0.90675	0.21849	0.01868	C71	-661.20252	-0.0684	0.8916	0.04592			
C1	-936.21486	-1.06739	0.16688	0.01686	C47	-779.06558	-0.90863	0.21780	0.01862	C5	-661.20251	-0.06903	0.8907	0.04587			
C3	-936.21486	-1.06802	0.16671	0.01684	C21	-779.065579	-0.90926	0.21757	0.01860	C13	-661.20251	-0.06965	0.8897	0.04583			
C49	-936.21482	-1.08998	0.16068	0.01623	C35	-779.065578	-0.90989	0.21734	0.01858	C7	-661.20251	-0.07028	0.8888	0.04578			
C53	-936.21482	-1.09187	0.16017	0.01618	C22	-779.065574	-0.91240	0.21643	0.01850	C2	-661.20251	-0.07154	0.8869	0.04568			
C97	-936.21480	-1.10755	0.15601	0.01576	C27	-779.065571	-0.91428	0.21575	0.01844	C64	-661.20161	-0.63504	0.3446	0.01775			
C58	-936.21474	-1.14018	0.14770	0.01492	C17	-779.065568	-0.91616	0.21507	0.01838	C49	-661.20161	-0.63567	0.3443	0.01773			
C12	-936.21466	-1.19290	0.13520	0.01366	C32	-779.065548	-0.92871	0.21059	0.01800	C22	-661.20161	-0.63629	0.3439	0.01771			
C7	-936.21465	-1.20043	0.13350	0.01349	C28	-779.065546	-0.92997	0.21015	0.01796	C19	-661.20161	-0.63692	0.3436	0.01770			
C5	-936.21465	-1.20105	0.13336	0.01347	C31	-779.065542	-0.93248	0.20926	0.01789	C51	-661.20161	-0.63755	0.3432	0.01768			
C8	-936.21458	-1.24184	0.12454	0.01258	C11	-779.065507	-0.95444	0.20169	0.01724	C53	-661.20161	-0.63818	0.3428	0.01766			
C11	-936.21458	-1.24310	0.12428	0.01256	C78	-779.065426	-1.00527	0.18521	0.01583	C63	-661.20156	-0.66642	0.3270	0.01684			
C9	-936.21455	-1.26004	0.12080	0.01220	C73	-779.065293	-1.08873	0.16101	0.01376	C96	-661.20115	-0.92746	0.2110	0.01087			
C54	-936.21411	-1.53865	0.07570	0.00765	C75	-779.065285	-1.09375	0.15966	0.01365	C95	-661.20112	-0.94126	0.2062	0.01062			
C60	-936.21379	-1.74071	0.05394	0.00545	C77	-779.065284	-1.09438	0.15950	0.01363	C93	-661.20107	-0.97703	0.1942	0.01000			
Total					9.89773	1.00000	C58	-779.064903	-1.33346	0.10680	0.00913	Total				19.41531	1.00000
							C48	-779.064898	-1.33660	0.10624	0.00908						
							C79	-779.06453	-1.56752	0.07212	0.00617						
							C43	-779.064461	-1.61082	0.06707	0.00573						
							C42	-779.064459	-1.61207	0.06693	0.00572						
							C33	-779.064458	-1.61270	0.06686	0.00572						
							C95	-779.064325	-1.69616	0.05812	0.00497						
							Total		11.69861	1.00000							

続いて求めた各配座の振動解析によって得られたスペクトルをボルツマン分布に従い加重平均し、立体配座を考慮したスペクトルを求めた。結果を図 4. 11

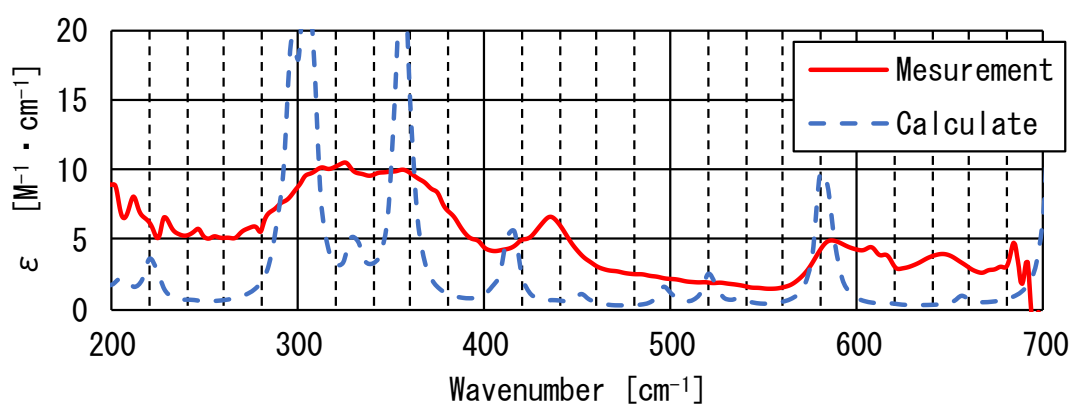
に示す。図には、実際に測定した吸光スペクトルを重ねて示した。



2-Ethylhexyl laurate (2H-12A)



2-Ethylhexyl caprylate (2H-8A)



Methyl laurate (M-12A)

図 4. 11 立体配座を考慮した脂肪酸エステルの THz スペクトル計算結果

図 4.11 の結果は、ややブロードになっており、実際に測定したスペクトルに近づいていることが分かる。また図 4.5 で示した計算結果では現れなかった 2H-12A の 480cm^{-1} 付近のピーク他、いくつかの吸収ピークが再現できており、モル吸光係数の値も実測値に近くなった。以上のことから THz 吸光スペクトルは、分子の立体配座の影響を大きく受けていることが分かった。これは THz 帯の励起する振動領域が比較的エネルギーが低い領域であり、分子全体が振動するようなモードに関係しているということとも一致する。したがって THz 吸光スペクトルを量子化学計算で予測する場合、配座探索と求めた各配座におけるボルツマン分布に従ってスペクトルを加重平均する方法が非常に有効であることが分かった。しかし依然として計算値の吸収ピークは実測値に対してシャープであり、いくつかのピークについては、一致していないことが分かった。

(3) 半値幅(FWHM)の影響

THz 帯の吸収は、分子内の比較的大きな振幅の振動や分子間の振動、分子の回転振動、回転の緩和などが関係しており、非調和性が大きいという特徴がある。このため吸収ピークの半値幅は、IR 帯などに比べてブロードになりやすいことが予想される。測定した脂肪酸エステル の THz 吸光スペクトルについてもピークはブロードであるのに対して計算結果は、比較的シャープであった。これまでの計算結果は、プリ・ポストプロセッサとして使用している GaussView ソフトウェアの初期値である 4cm^{-1} をスペクトル表示時の半値幅として使用してきたが、実際の半値幅は、THz 帯の特徴からもっと大きくなることが予測される。しかしながら理論計算で非調和性を全ての吸収に対して計算させることは通常容易ではない。そこで実際に測定した THz スペクトルから半値幅を推定できないかと考えた。

図 4.12 に 2H-12A の THz スペクトルの実測値と各立体配座におけるスペクトルをボルツマン分布に従って累積したグラフを示す。測定値、計算値の両方で 480cm^{-1} 付近に比較的シャープなピークがあることが分かる。計算結果に注目すると、このピークの周辺には大きなピークはなく、ほぼ単独の吸収ピークが重なって構成されていることが分かった。そこでこの 480cm^{-1} のピークが単独の吸収であると仮定し、実測値を計算値のピークが一致するように半値幅設定値を調整すれば、簡易的に実際の半値幅を推定できると考えた。

2H-12A のスペクトル計算結果の半値幅設定を 4cm^{-1} 、 10cm^{-1} 、 20cm^{-1} と変化させた場合のスペクトルを図 4.13 に示す。図から半値幅 20cm^{-1} に設定すると 480cm^{-1} 付近のピークが実測値とほぼ一致することが分かる。さらにこの設定では、他の部分においても実際の測定値と最も近くなった。この方法は簡易的で理

論的な方法ではないが、計算結果は、測定値とよく一致しており、簡便で有効な方法である。

残りの2つの脂肪酸エステルについても半値幅を 20cm^{-1} に変更し、スペクトルを描画した(図 4. 14)。2H-08A と M-12A においても実際の測定値と近くなることが確認された。このことから脂肪酸エステル系の油における THz スペクトルの半値幅は、 20cm^{-1} 程度であると推測される。しかし、より詳細な解析のためには、より理論的な検証が必要であると考ええる。

半値幅設定を 20cm^{-1} に変更することで計算で求めた脂肪酸エステルの THz スペクトルは、実測値にかなり近くなることが確認できた。しかしまだ全てのピークの完全な予測には至らなかった。例えば、2H-08A においては、 300cm^{-1} 付近の大きな吸収の頂点が計算値と実測値でずれている。M-12A の計算結果では、実測で現れる 430cm^{-1} 付近の大きな吸収が予測できなかった。原因としては、今回行った計算では、単一の分子のみを対象としていることや他の分子との相互作用によって生じる吸収については考慮されていない点などが考えられる。今回の計算によって予測できなかった吸収については、さらに詳細な解析や実験による検証が進み、その原因が明らかになれば、分子間の相互作用や油中エステル分子の三次元的な配向など多分子的な情報が得られる可能性あると考えられる。

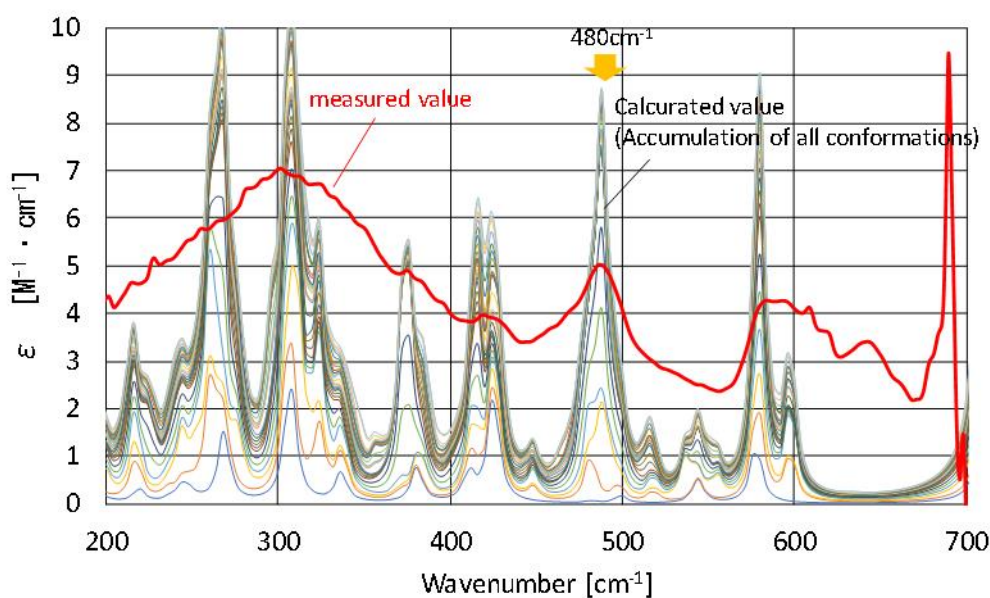


図 4. 12 2H-12A の全配座のスペクトル計算結果の累積と測定値

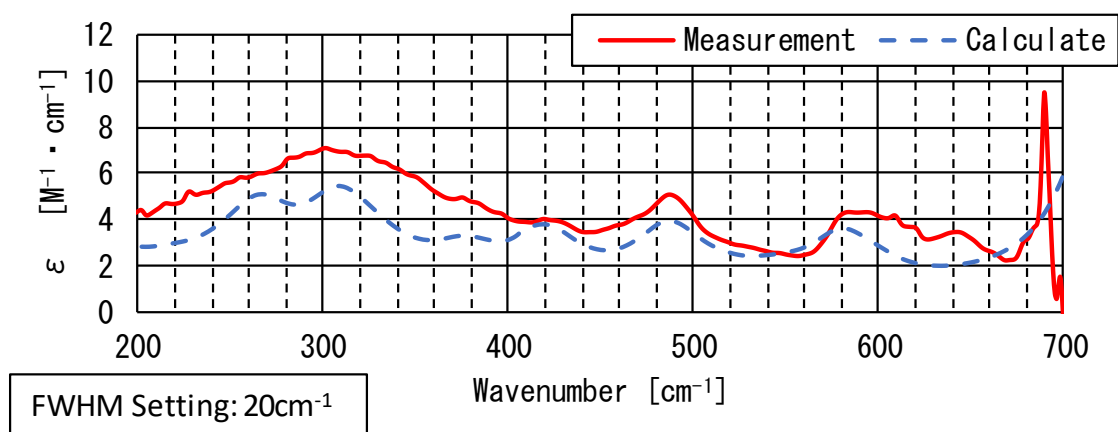
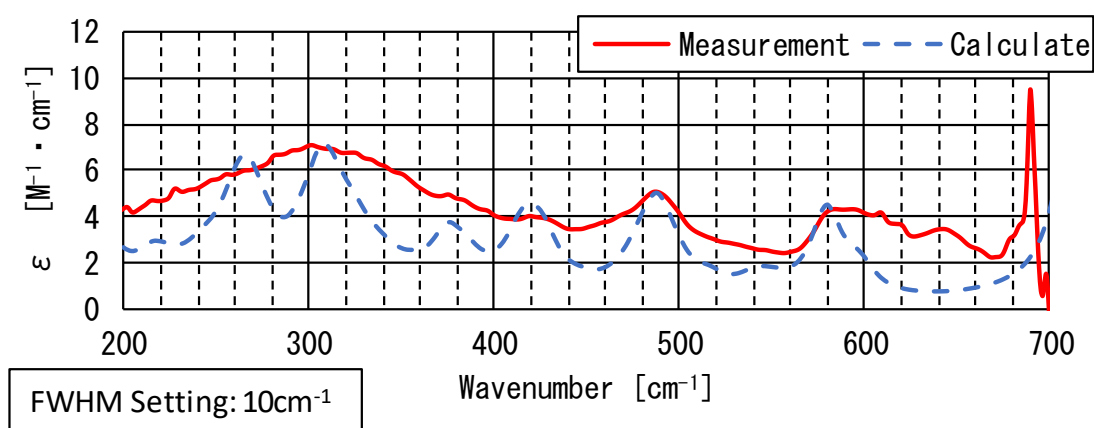
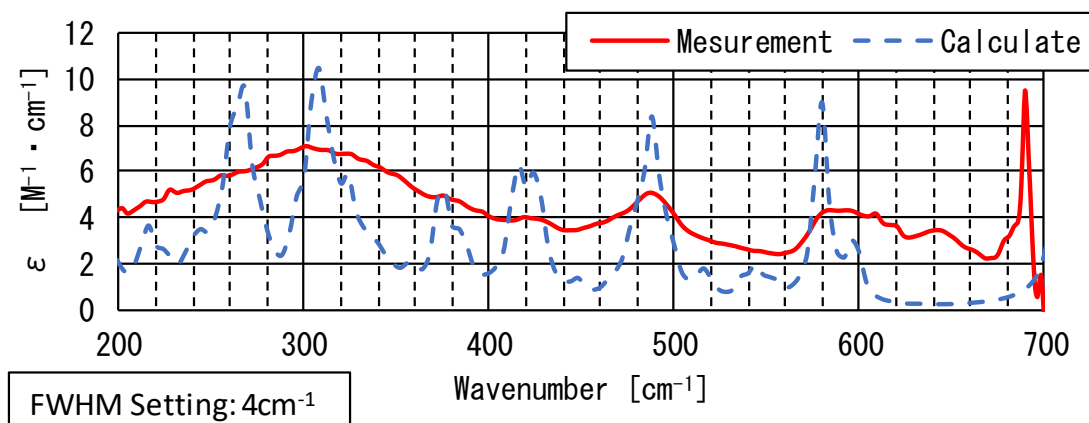


図 4. 13 半値幅の調整 (2H-12A)

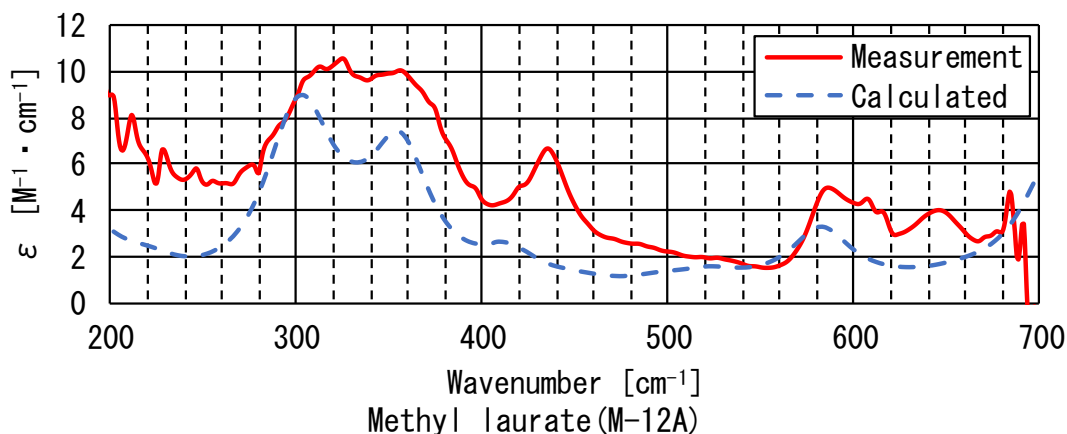
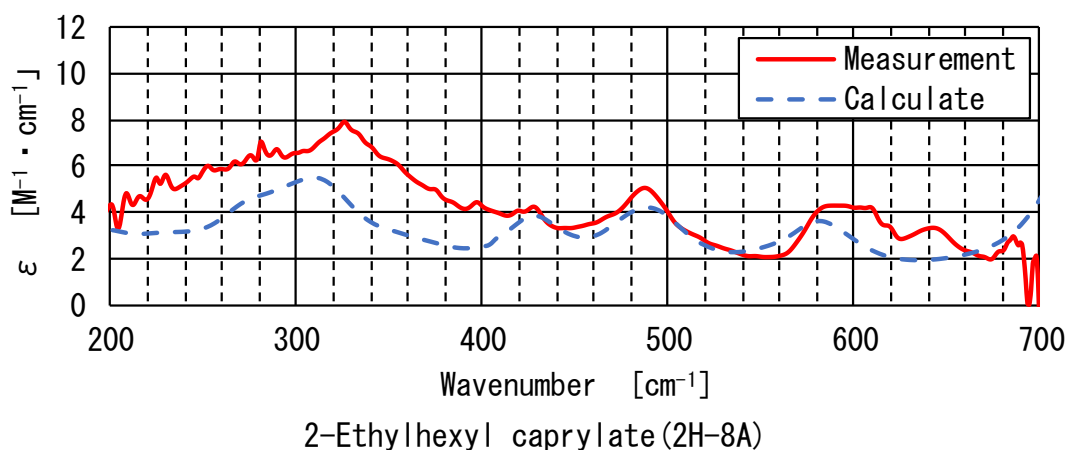


図 4. 14 半値幅 20cm^{-1} 設定における THz スペクトル計算結果と実測値の比較

(4) スケールファクター

量子化学計算によるスペクトルの算出は調和振動数を算出しているため、振動数の誤差を補正するためにスケールファクターを用いる。計算を行ったエステル化合物はカルボニル基の伸縮振動による 1750cm^{-1} の大きな吸収があることが知られているが、計算結果では、 1820cm^{-1} と過大評価されていた。計算に用いた B3LYP : 6-31G(d) でよく用いられている 9.613 [18] で補正すると 1750cm^{-1} 程度となり実測とほぼ一致することが確認できた。しかし THz 帯においては、これまで示したとおり、補正なしで実測値のピーク位置とよく一致している。したがって脂肪酸エステルの THz 帯吸収スペクトルの推定においてはスケールファクターによる補正は不要であると判断した。

4. 3 エステル油中水分と THz 吸収の関係とその解析

絶縁油中水分は、絶縁破壊電圧を低下させるため、重要な管理項目である。絶縁油中の水分と絶縁破壊電圧の関係を測定したデータ [19]が報告されている(図 4.15 右図)。鉱油とエステル系絶縁油である PFAE のデータである。いずれの油も油中水分量が増加するに伴って絶縁破壊電圧が低下するが、その変化は一様ではなく、ある水分量に達すると急激に絶縁破壊電圧が低下するカーブを描くのが特徴である。鉱油と PFAE で比較すると絶縁破壊電圧が低下し始める水分量が、鉱油より PFAE が 10 倍程度多い。これはそれぞれの油の飽和水分量が関係していると考えられる。これらの関係を油中の水分飽和度で整理した図 4.15 左図では、鉱油と PFAE のカーブは一致しており、水分飽和度 20%までは絶縁破壊電圧はあまり低下しないが 20%~40%にかけて急激に低下するようなカーブを描くことが分かる。

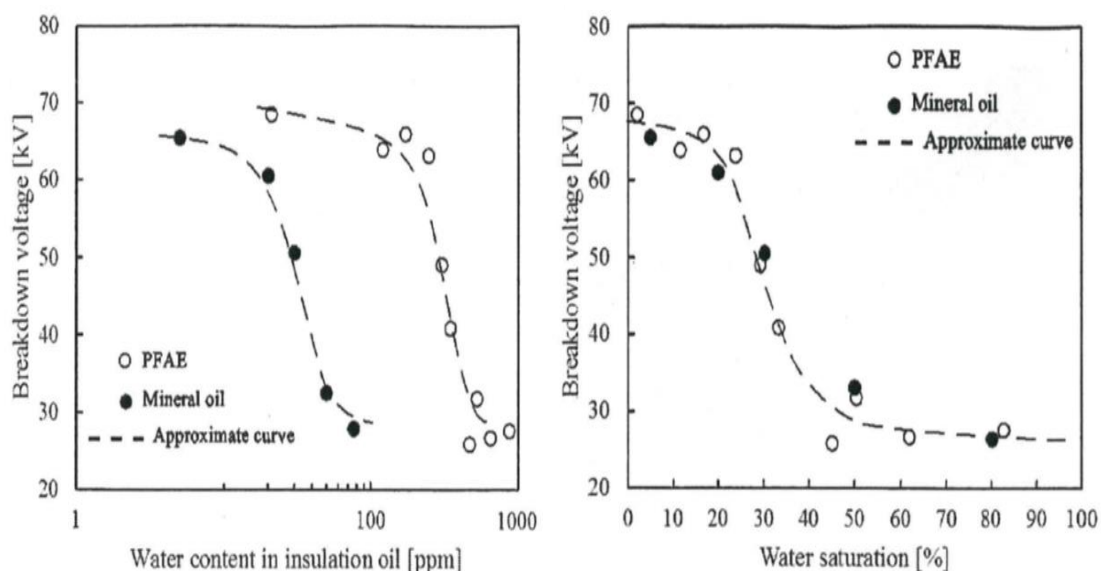


図 4. 15 鉱油と PFAE の油中水分と絶縁破壊電圧の関係 [19]

油中水分による絶縁破壊電圧の低下は、油中の水分の状態が影響していると推察される。絶縁油中水分飽和度と絶縁破壊電圧の関係が油の種類によらず一定で、その変化は一様でないということは、油中の水分の状態は複数存在し、油中水分飽和度によって変化している可能性を示唆すると考えられる。水分子は極性分子であるため、通常鉱油であれば、微小に含まれる酸素や硫黄などの極性基がある部分に、エステルであればエステル基が活性点となって、水が保持されていると推測できる。またこの活性点が油中飽和水分量を決めていると考えられる。油中水分が増えれば、油中の水分活性点に対する水の割合が増え、油中の

水の状態に影響するのではないかと想像できる。したがって油中水分の状態を調査すれば、油中水分による絶縁破壊電圧低下のメカニズムを解析できると考えられる。

THz 光は、エネルギーが低いため、分子振動や分子間相互作用などに関連した吸収が観測されるといわれている。水素結合などはその代表例で、THz 分光法で解析した例 [20]が報告されている。エステル油中の水分子は、エステル基との相互作用しており、水素結合も生じていると考えられる。水がクラスター状で存在した場合も、水分子の水素結合が当然生じると考えられ、THz 帯に吸収を持っていると考えられる。したがって油中水分と THz 吸収の関係を調査すれば、油中の水分子の存在形態などによる情報が得られるかもしれない。

ここでは、PFAE と同じモノエステル系の脂肪酸エステルであるラウリン酸 2 エチルヘキシル(2H-12A)を取り上げ、油中水分と THz 吸光スペクトルの関係を調査した。さらに量子化学計算を利用して油中水分の状態について解析を行った。

4.3.1 検討方法

(1) 油中水分量の調整

油中水分の調整は、水を入れたビーカーを入れて湿度が 100%となったデシケータ内に試料油を入れ、所定時間経過ごとに油を採取することで様々な水分濃度の試料を作成した。水分飽和時の水分濃度は、デシケータ内の試料油の水分量が一定となりこれ以上増加しない点とした。採取した水分量の異なる試料油は、カールフィッシャー法で分析し、その水分含有量を求めた。なおこの方法で狙った水分量とならない場合は、水分飽和した試料を所定時間真空脱気して水分量を調整した。各試料の水分含有量を表に示す。

表 4. 3 水分を調整した試料油の水分含有量

Sample No.	Water content (ppm)
1	64.0
2	181.8
3	322.9
4	377.0
5	438.1
6	538.1
7	875.2

(2) THz 吸光スペクトルの測定

THz 吸光スペクトルの測定には、4. 2 同様、日本分光製 VIR-F 型を用いた。実験の初期の段階で油中水分による THz 吸光スペクトルの変化を求めるためには、4.2 で使った液体セルでは、測定のたびに液体試料の厚さが微妙に変化してしまうため精度が悪く、より高精度なセルが必要であることがわかった。液体セルの厚さが変化する主な要因は、試料をセットする際、セルを一度分解して組付けるため、組付け時のばらつきが生じることである。赤外分光法においては、各種液体用のセルが市販されている。赤外分光法で用いられる固定セルの構造の例を図 4. 16 [21]に示す。これらの液体用固定セルは、組み立てた状態で液体の出し入れができる構造となっており、使用後の分解も不要でそのまま溶剤等を用いて洗浄できる。測定の度に分解・組付けが不要で試料液体の厚さは常に一定となるため、非常に安定した測定が可能である。赤外分光分析で、定量分析を行う場合などは、こういったセルが用いられる。

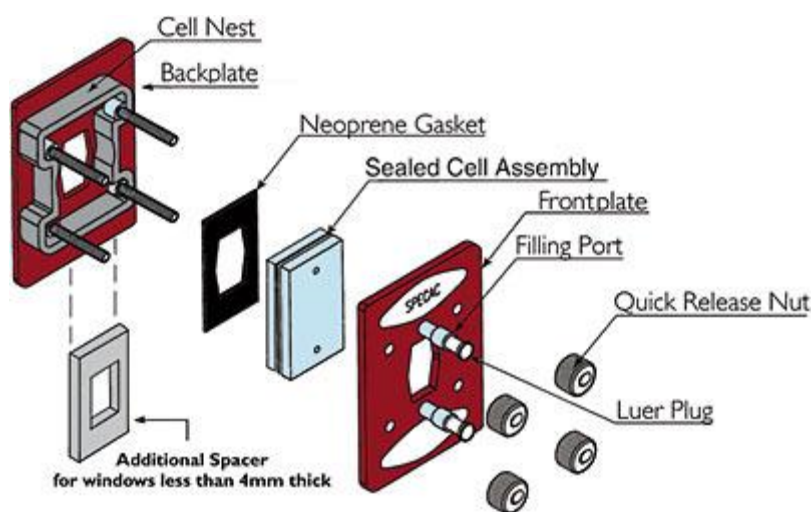


図 4. 16 透過型液体用固定セルの構造 [21]

このような構造のセルを用いれば、THz 分光分析においても精度の高い測定が安定的に行えると考えられる。しかし我々が使用している THz 分析装置の試料設置部は小さく、市販されている固定セルの寸法で利用できるものは見つからなかった。そこで固定セルの構造を参考に分析装置の寸法に合致する液体試料用固定セルを製作した。新たに製作したセルの構造図を図 4.17 に、外観写真を図 4.18 に示す。

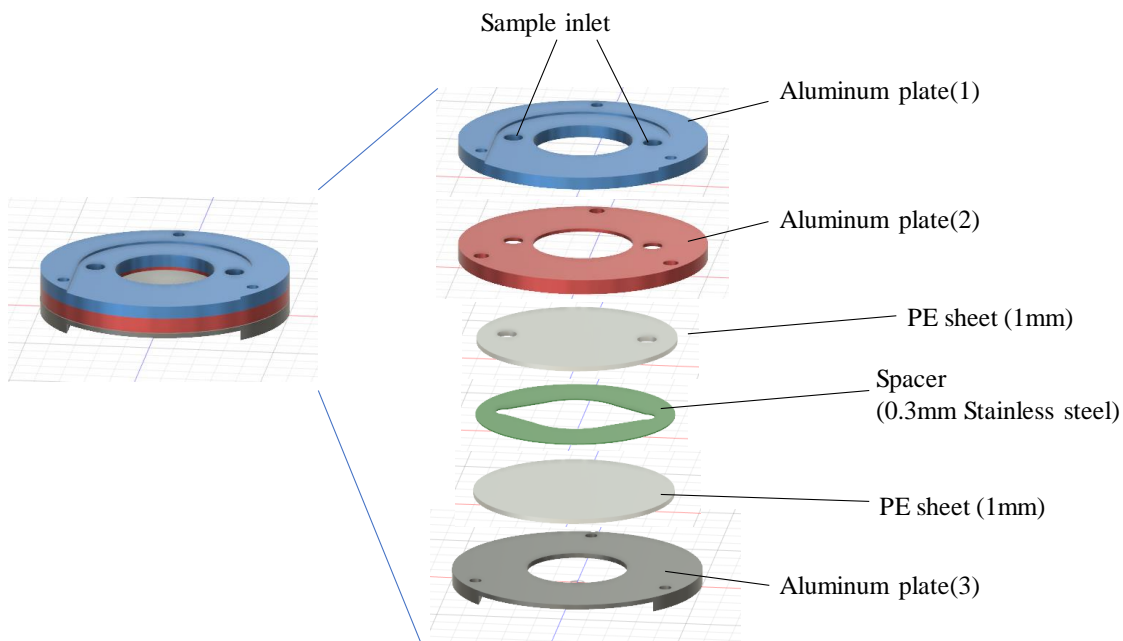


図 4. 17 THz 用液体セルの構造



図 4. 18 THz 用液体セルの外観

セルは、2 枚のポリエチレンの板の間にスペーサとなる 0.3mm のステンレス板が挟まった構造となっており、液体の試料は、ポリエチレン板とスペーサ中央の穴の間の試料室に注入される。さらに外側のアルミ板がポリエチレンの形状を固定しており、セルはしっかりとねじ止めされている。セル上部には、試料を出し入れするための 2 つの穴が空いており、この穴はセル内部の試料室とつながっている。穴の一方から液体試料を注入すると、試料室内に試料が充てんされていき、もう一方の穴から試料室内にあった空気が排出されていく。スペーサの中央に開けられた穴は、液体試料注入時に速やかに試料が広がり、気泡が残りにくい形状を工夫した。このセルは、赤外分光用の固定セル同様に、試料注入用の 2 つの穴を使って溶剤を流し込むことで、セルを分解することなく、試料の出し入れが可能である。

製作したセルの性能を評価するために PFAE の吸光スペクトル測定時の繰り返し精度を確認した。方法は、セルへの試料注入、スペクトル測定、セル洗浄および乾燥までのサイクルを 1 サイクルとした測定を 3 回繰り返して確認した。なお測定は、セルへの試料注入 1 回につき 3 回行い、測定装置へのセル設置におけるばらつきも同時に評価した。結果を図 4. 19 に示す。

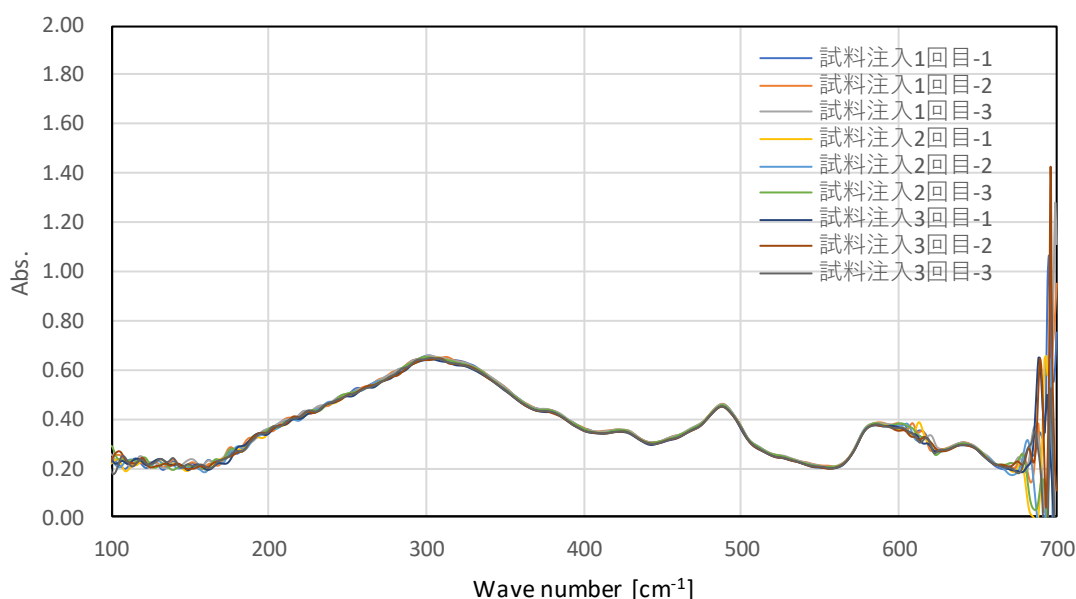


図 4. 19 製作した液体用セルの精度確認結果
(試料 PFAE を 3 回注入、各 3 回測定した結果)

測定した THz スペクトルは、一致していることが分かる。したがって今回製作した液体セルの測定における繰り返し精度は問題ないことが確認された。以後、このセルを用いて絶縁油試料の THz 吸光スペクトルを測定した。

(3) 量子化学計算によるエステル油中水分のモデル化

エステル油中水分の状態とそれによって生じる THz 帯の吸収のモデル化を量子化学計算を用いて行った。まず 4. 2 と同じ方法で、まずエステル分子の配座探索を行い、その自由エネルギー差から各配座のボルツマン分布を求めた。これにより油分子の立体配座分布の影響をモデルに含められると考えた。求めた各配座に水分子を 1 つ配置し、ホスト-リガンド探索を行うことでエステル分子に対する水分子の配置を求めた。ホスト-リガンド探索は、ホストとなる分子の周囲にリガンドとなる分子を自動的に配置し、構造最適化やエネルギー計算を行い、リガンド分子がどのような配置や向きの際に安定かを分子動力学を用いて求める手法である。計算の手順は、まず、ホストとなる分子を囲む正多面体を設定し、多面体の各頂点にリガンドとなる分子を配置する。配置したリガンド分子を x , y , z 軸周りに指定した角度刻みで回転させた初期構造を作る。それらに対して構造最適化計算を実施し、最適化構造のエネルギー算出することでリガンド分子の安定な配置を求めていく。その概念図を図 4. 20 示す。

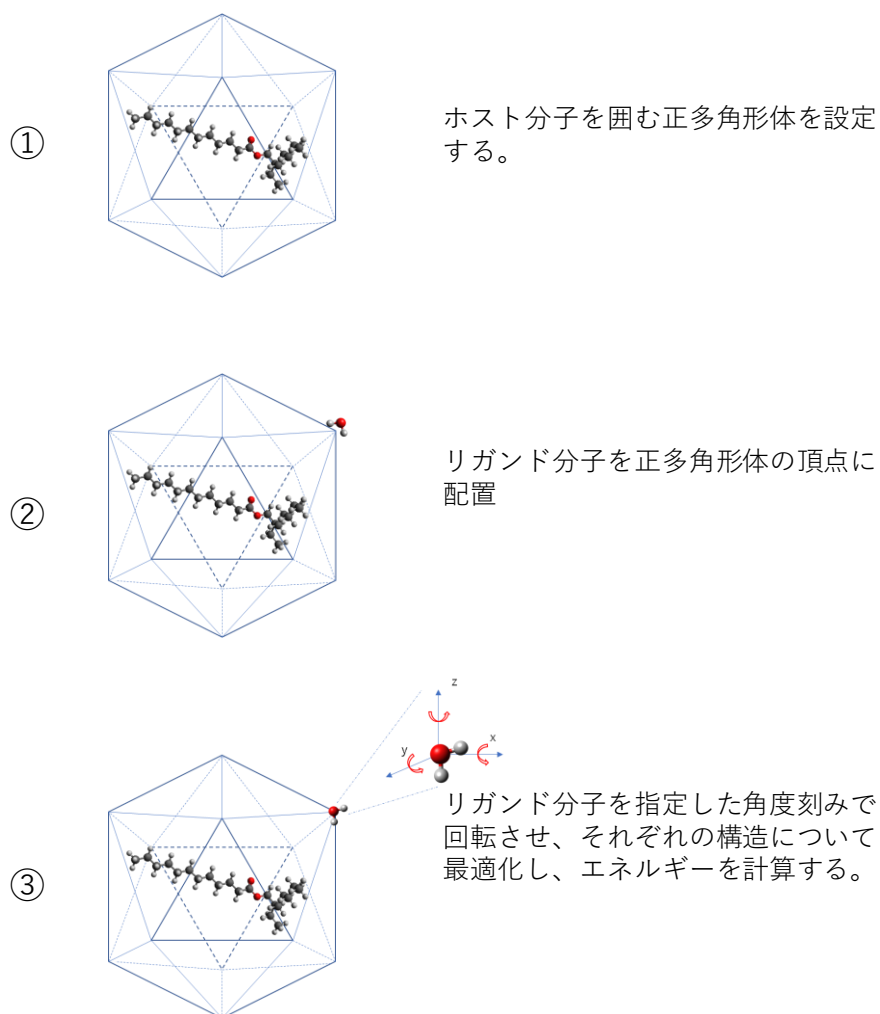


図 4. 20 ホスト-リガンド探索の計算手順

今回の計算では、エステル分子をホスト分子、水分子をリガンド分子と指定し、ホスト-リガンド探索を行った。リガンド分子を配置する多面体は、正 12 面体とし、回転角度は、60 度刻みに設定した。さらに精度の高い最適化構造を求め、正確なエネルギーを算出するために、ホスト-リガンド探索で得られた構造について、量子化学計算で再度構造最適化計算を行った。求めた全ての構造についてスペクトルをボルツマン分布に従って加重平均することでエステル油中での水の存在形態をモデル化した。最後に、油のみの THz スペクトルの推定結果に、水とエステル分子による吸光スペクトルを油中水分量の割合に基づいて合成して水が含有するエステル油の THz スペクトルを推定した。図 4. 21 にモデル化のフローを示す。量子化学計算には、Gasussian16 Revision B0.1 [12]を用い、計算条件は、B3LYP/6-31G(d)とした。立体配座探索とホスト-リガンド探索には、Parallel CONFLEX8.B [22-24]を用い、分子動力学の力場は、MFF94S を使用した。

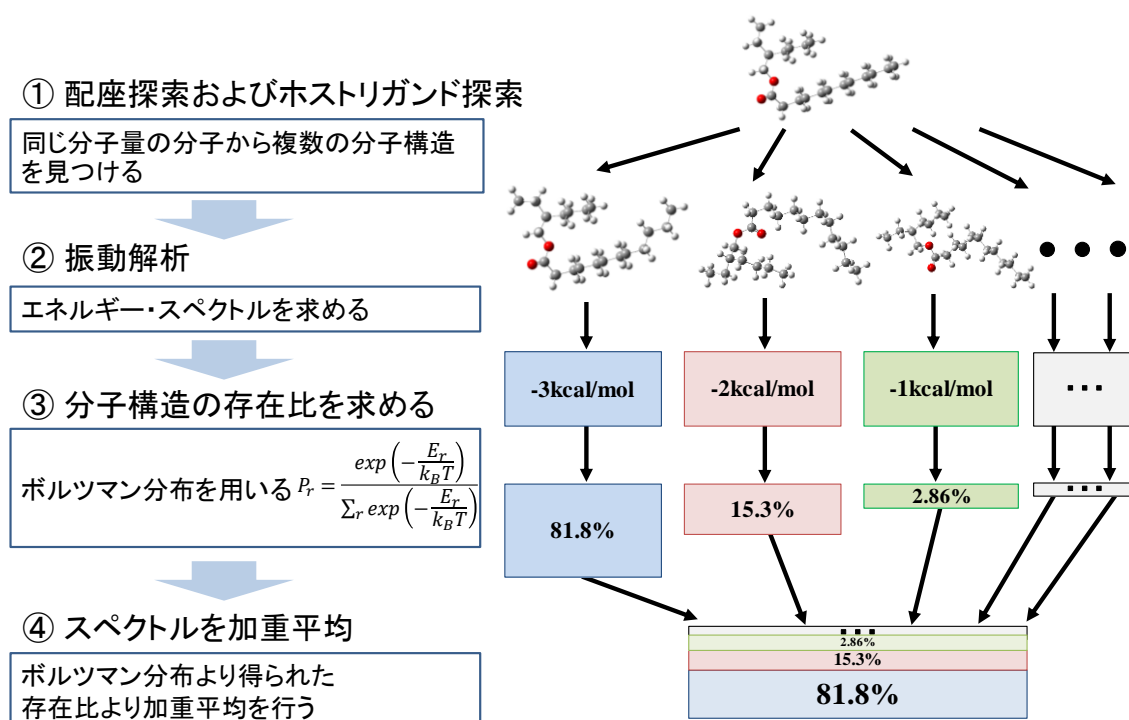


図 4. 21 エステル油中水分子のモデル化手順

4. 3. 2 検討結果

(1) エステル油中水分と THz 吸光スペクトル

水分含有量を変化させた試料油の THz 吸光スペクトルを測定した。結果を図 4. 22 に示す。油中水分量増加に伴い吸光度が増加する傾向が認められた。吸光度の増加は、測定を行った $100\sim 700\text{cm}^{-1}$ の全領域にわたる吸光が認められた。エステル油中水分は、THz 帯に吸収があることが確認できた。

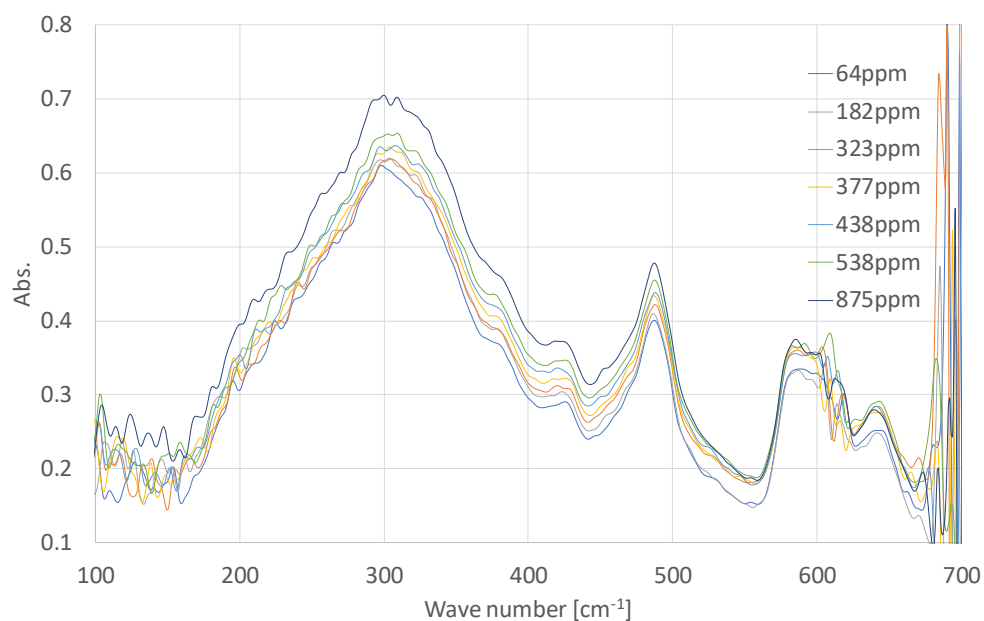


図 4. 22 油中水分量とラウリン酸 2-エチルヘキシルの THz 吸光スペクトルの関係

(2) 量子化学計算による油中水分のモデル化

水分を含有するエステル¹⁾の THz スペクトル推定結果を図に示す。図 4. 23 には、油のみの THz 推定スペクトルも重ねて掲載した。油中水分によって THz 帯全体にわたって吸光度が増加する傾向が認められ、測定結果と一致している。しかし、計算では、特に 190cm^{-1} 、 370cm^{-1} 、 650cm^{-1} 付近に吸光度が増加するピークがあり、実際の測定とは異なる点もあることが分かった。

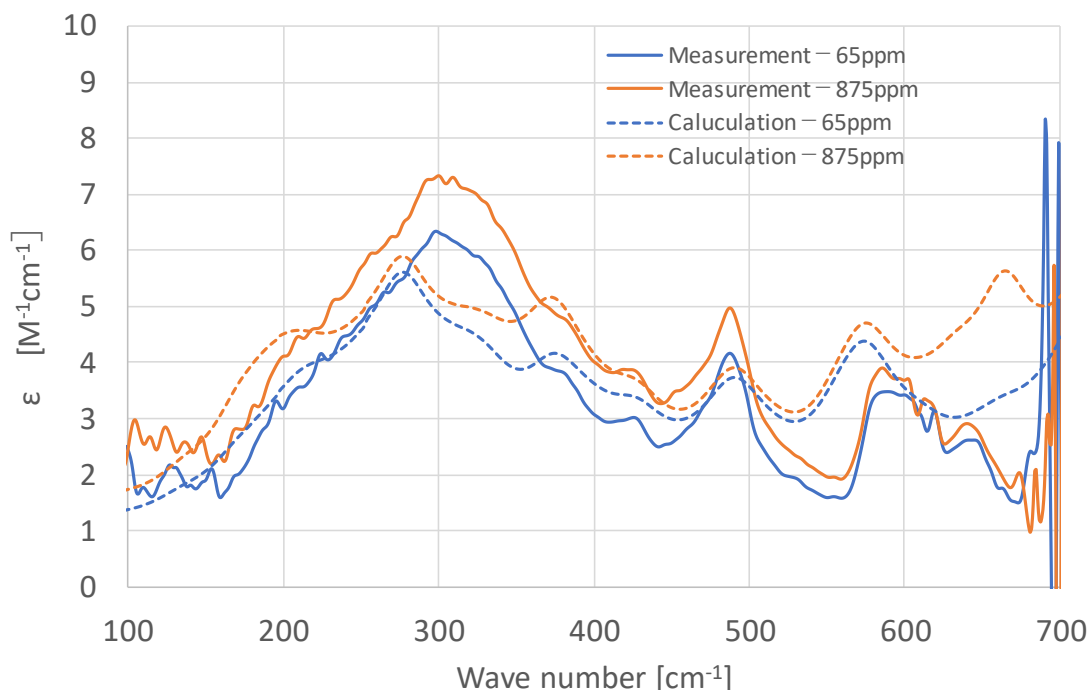


図 4. 23 水が含有するラウリン酸 2 エチルヘキシルの THz スペクトル推定結果

4. 3. 3 考察

(1) 油中水分と THz 吸光スペクトルの関係

油中水分のモル濃度と吸光度の関係は、ランベルト-ベールの法則に従う。したがって油中水分濃度と吸光度の関係は、単純な比例関係にあると考えられる。そこで水分量と吸光度の関係を調査した。図 4.24 に PFAE 中の水分量と THz 帯のいくつかの波数における吸光度の変化 [10]を示す。水分量と吸光度の関係は比例関係ではないことが分かる。水分飽和度でみると 0%から 20%では水分増加に伴って吸光度が上昇しているが、20%から 40%の領域では、吸光度があまり変化していない。40%以上となると再び吸光度が上昇していることが分かった。図 4.15 を見ると水分飽和度 20%から 40%の領域は、絶縁破壊電圧が急激に低下する領域であることが分かる。このことから THz 領域の吸光度のこのような変化は、絶縁破壊電圧の低下と関連がある可能性がある。THz 領域の吸収には、分子振動や分子間相互作用が関係するとされる。水分子の状態やエステル分子との関係、立体的な位置など油中の水分子の状態に関する情報が含まれている可能性が考えられる。

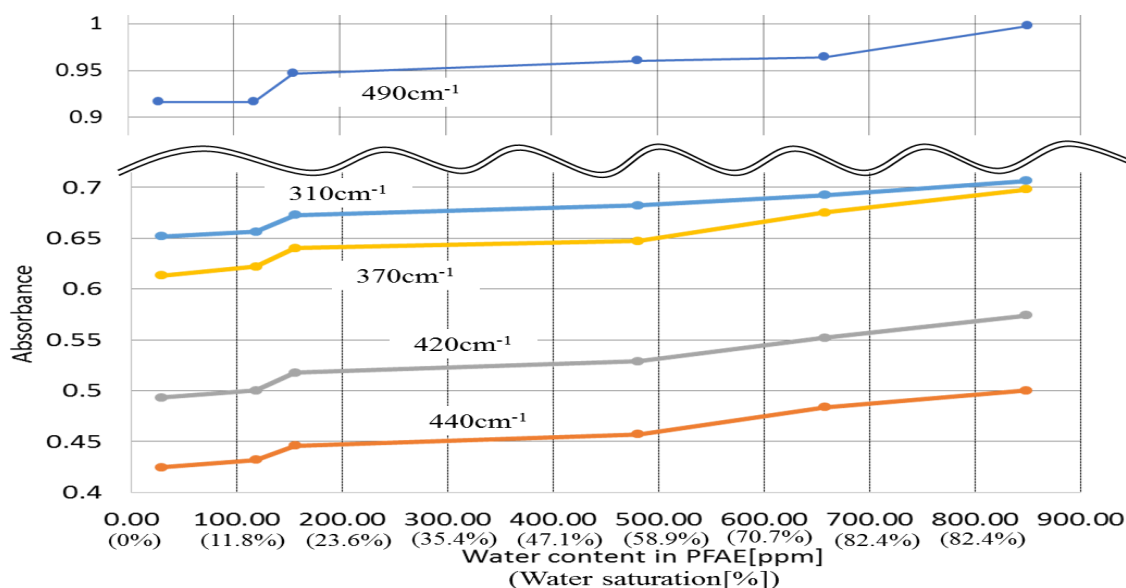


図 4. 24 PFAE 中水分量と THz 帯吸光度の関係 [10]

(2) エステル油中の水分子の配置

エステル分子近傍に水分子を配置した場合の水分子の位置と向きをホストリガンド探索で求めた結果 545 個の構造が得られた。これらはおよそエステル基周辺に水が保持されている場合と、それ以外の場所に水が存在する場合の 2 種類に分けられる。図にそれらの例を示す。この例は、エステル周辺またはそれ以外の位置に水分子が存在する場合のうち、ボルツマン分布の計算から存在比率が高いものを 6 個掲載している。

計算で得られた 545 個の構造のうち、145 個がエステル基周辺に水分子が存在する構造であった。エステル基周辺に水が存在する構造は自由エネルギー計算から求めたボルツマン分布において 99.3%の存在確率で、エステル分子周辺に水が存在する場合、エステル基周辺に存在しやすいことが分かった。

(3) エステル分子周辺の水分子の振動

まず、エステル基周辺に水分子が存在する場合の振動を量子化学計算で解析した。エステル基周辺に水分子が存在する構造の THz 帯吸収スペクトルを量子化学計算で求めた。結果を図 4.25 に示す。ここで示した構造は、ボルツマン分布から存在確率が高い上位 6 個の構造のものである。ここで各構造の番号は、識別用につけた任意の番号である。図 4.25 に示した全ての構造の構造についても 190cm⁻¹、370cm⁻¹、650cm⁻¹ 付近に吸収ピークがあることが分かった。各ピークにおける振動モードは、水とエステル基が相互に関係する振動であることが分かった。スペクトルも似通っており、この吸収ピークの特徴は、エステル基周

辺に水が存在する場合の共通した特徴であると考えられる。なお、水分子の H とエステル基の O の距離は、1.81~1.86Å程度であり、水素結合が生じていると推測される。

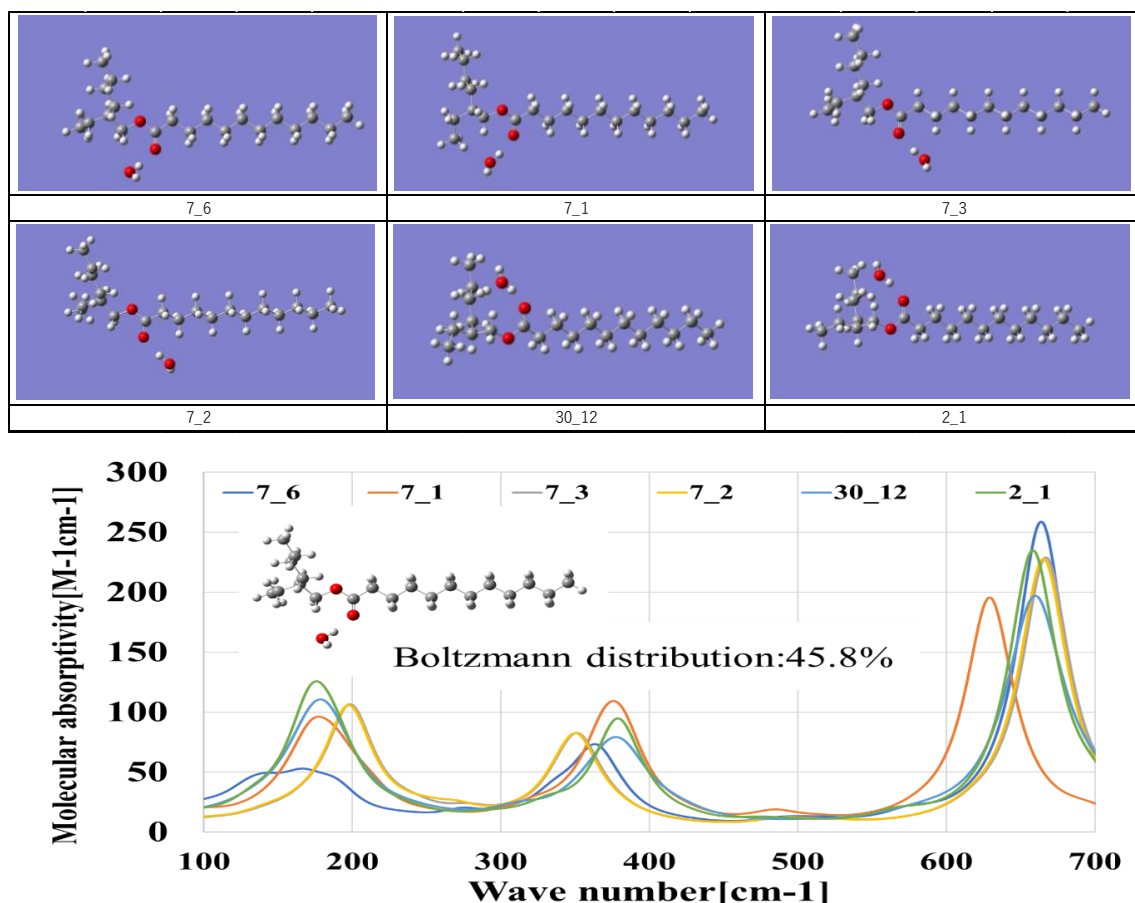


図 4. 25 エステル基周辺に水分子がある場合の構造の例と THz 吸光スペクトル

続いて、エステル基以外の場所に水分子が存在する場合の振動を解析した。この構造の THz 吸光スペクトル計算結果を図に示す。先ほど同様、存在確率が高い 6 個の構造について示している。エステル基周辺に水が存在する場合とスペクトルがかなり異なっていることが分かる。振動モードを確認すると水分子とエステル分子が相互に関係する振動であることが確認できた。また 150cm⁻¹ 付近に共通したピークが存在することが分かった。したがって 150cm⁻¹ 付近の吸収は、エステル基以外に水が存在する場合の特徴的な吸収であることが分かった。

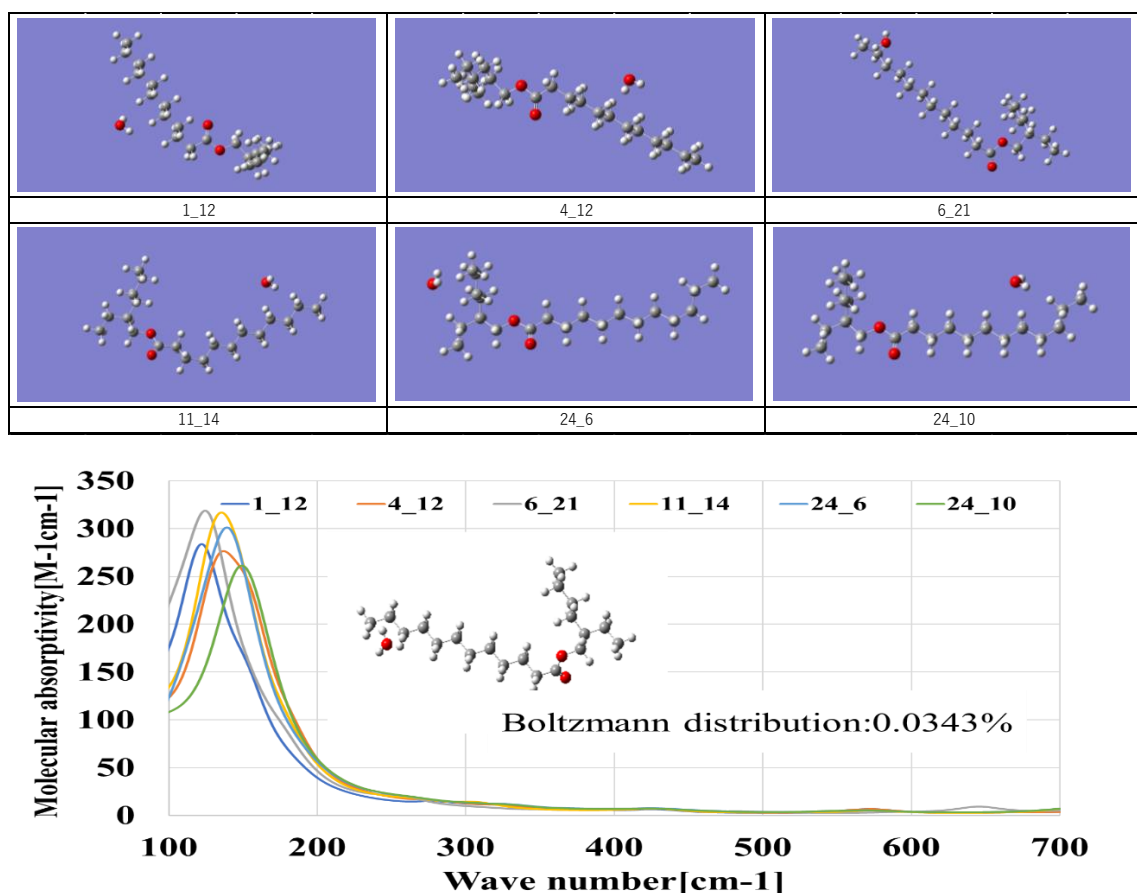


図 4. 26 エステル基以外の場所に水分子が存在する構造の例と THz 吸光スペクトル

このように、水分子とエステル分子が相互作用することによって振動し、THz 帯に吸収を生じることが量子化学計算から確認できた。さらに水分子の存在位置によって吸収スペクトルが異なっていることが分かった。THz 吸光スペクトルの測定によってエステル油中の水分子の位置が推測できる可能性が考えられる。

(4) 水分飽和度と THz 帯における吸収の関係

2 つの試料について吸光度を測定した結果の各波長についての差をプロットしたものを差スペクトルという。差スペクトルを求めれば、2 つの試料の間の物質的な差に関係する吸収スペクトルを取り出すことができる。例えば、濃度が異なる物質が含まれた 2 つの試料の差スペクトルを求めれば、含まれている物質のスペクトルを求めることができる。

水分量を変化させたときの THz スペクトルにおいて互いの差スペクトルを計算すれば、油中に存在する水分子のみによって生じた吸光度の変化が確認できる。図 4.22 において水分量が最も少ない 65ppm と最も多い 845ppm の時の THz

吸光スペクトルの差スペクトルを求めた結果を示す。

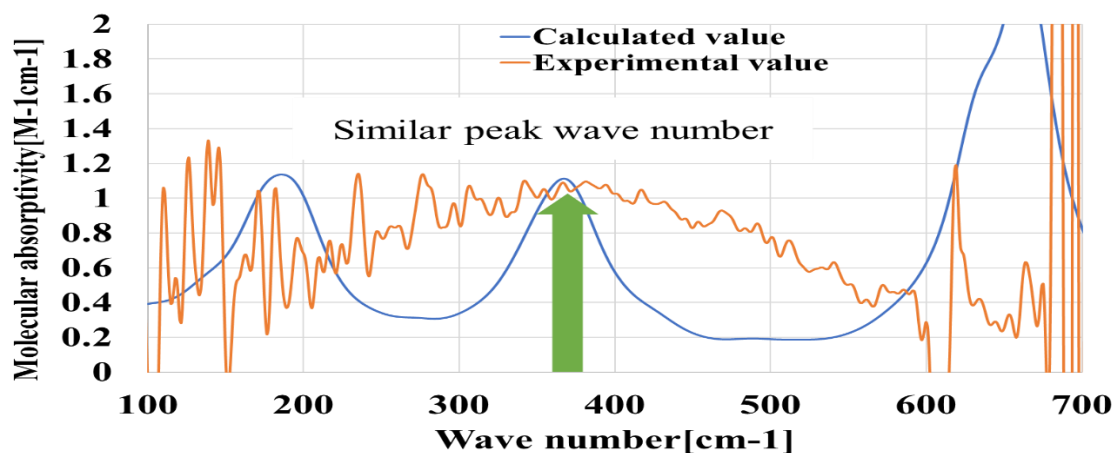


図 4. 27 水分量 65ppm と 845ppm の差スペクトル

ピークの波数は 370cm^{-1} 付近であり、計算で求めたエステル基と水が相互作用した際に現れるピークの一つと一致した。従って今回の測定で現れた水分量の変化に伴う吸光度の増大は、エステル基と水分子が相互作用している吸収によるものと考えられる。そこで水分量の増加に伴う 370cm^{-1} 付近の 4 つの波数について吸光度の変化を調べた。結果を図 4.28 に示す。

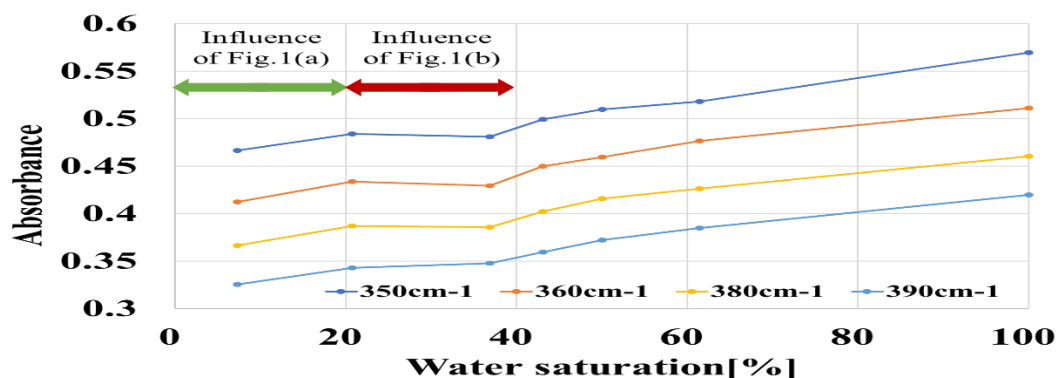


図 4. 28 水分量増加に伴う 380cm^{-1} 付近の 2H-12A の吸光度変化

370cm^{-1} 付近の波長の吸光度は、水分飽和度 20%までは増大傾向であるが 20~40%の範囲ではほぼ一定となり、40%以上になると再び増大に転じるという傾向を示すことが分かった。水分飽和度が 20%~40%の範囲は、絶縁破壊電圧が急激に減少する範囲である。量子化学計算による解析で 370cm^{-1} 付近の吸収は、エステル基と水の相互作用による吸収であることが分かった。水分飽和度 20~40%で 370cm^{-1} 付近の吸収が変化しないということは、この範囲では、エステル基と相互作用していない水が増えていることを示唆する。エステル基はエステル分

子の中で極性基であり、水がこの部分に保持されやすいことは容易に予測できるが、エステル基に保持されていない水分子は、フリーの状態であることが想像できる。このフリーの水分子が絶縁破壊電圧に何らかの影響を与えている可能性が考えられる。今後より詳細な解析が進むことによって具体的な現象がより明確になることが期待できる。

油中水分量から計算したエステル分子と水分子の分子数比は、飽和水分量の 1000ppm においてもエステル 100 分子に対して 2 個程度であり、油中に溶解している水に対してエステル分子は圧倒的に多い計算となる。このため、今回の検討では、計算負荷の関係で計算がしやすいエステルと水の 1 : 1 の割合における相互作用を計算した。しかしエステルと水が 1:1 のみの関係でなく、周囲のエステル分子とより高次の相互作用を持っている可能性も考えられる。また水分子同士がクラスターで存在する形態も考えられる。今後、さらに詳細な解析が進めば、エステル油中の水の存在形態がより明確になり、絶縁破壊電圧低下の分子レベルにおける原因が解明できると期待される。

4. 4 まとめ

絶縁油に対する新しい分析法の一つとして THz 分光法の活用について検討した。THz 帯の吸収は、そのエネルギーから分子全体が関与する振動や分子間相互作用が関係する振動が含まれており、これまで解析されてこなかった新しい情報がそのスペクトルから得られる可能性がある。したがって、様々な分野でその活用が期待されている。

吸収スペクトルを物質の解析に使用するためには、その吸収が何によるものかを調べる必要があるが、THz 帯では、吸収に関与する振動が多岐にわたり、またピークは一般にブロードで重なり合っていることから、その帰属を明らかにすることは困難である。今回量子化学計算による解析の結果から IR 帯の吸収や振動モードと THz 帯の振動モードの特徴の違いに着目し、エステル油の THz 帯の吸収について解析を行った。結果、エステル油の THz 帯の吸収スペクトルでは、分子の立体配座が大きく影響することが分かり、以下のような方法でそのスペクトルを量子化学計算で再現できることが分かった。これにより、THz 帯の吸収スペクトルを詳細に解析することができる。

- ① 分子の立体配座を配座探索プログラムで探索する。
- ② 各配座の自由エネルギーからボルツマン分布を求める。
- ③ 各配座のスペクトルを各構造の存在比で加重平均する。

量子化学計算の有効性は、すでにいろいろな分野で示されている通りである。しかし単一分子に対する計算などミクロな部分の計算は可能であるが、それを現実の現象とどのように対応されるかが、重要な課題である。他分子系などの問題を直接計算しようとするすると計算コストの問題もある。今回ボルツマン分布により立体配座の影響を考慮したが、古典的な熱力学や統計学的手法と組み合わせる方法というのが、非常に有用な方法であると考えている。

上記計算手法を応用して脂肪酸エステル系絶縁油の油中水分を解析した。絶縁油中水分と絶縁破壊電圧の関係は、油の種類や劣化度に関わらず、水分飽和度20%~40%で急激に低下する現象について調査した結果、エステル分子周辺の水の配置が関係している可能性を示唆する結果が得られた。今後、さらなる解析が必要であると考えているが、油中水分の状態と絶縁破壊電圧の関係が明らかになる可能性があると考えている。

このように THz 分光法の分子間相互作用を捉えられるその特徴は、絶縁油の新しい解析手法の一つとして有効であるといえる。THz 帯の吸収は、複雑でデータも少ないことから解析が困難であるが、量子化学計算など計算科学を用いた手法とうまく組み合わせることによってより有効な手段となり得ると考える。量子化学計算は、精度が高い反面、より複雑な現象、特に分子数や分子量が多いモデルを検討するにあたっては、計算コストの増大が課題となる。これには、従来からある統計学的手法を用いることや分子動力学シミュレーションなどよりマクロな課題に適した手法を適宜組み合わせる方法などが有効であると考えている。

第4章 参考文献

- [1] Jason B.Boxter, Glenn W. Guglietta, “Terahertz Spectroscopy,” *Analytical Chemistry* Vol.83, No.12, 2011.
- [2] 犬塚将英, 滝下俊彦, 小林秀樹, 高妻洋成, 杉岡菜穂子, 福永香, 建石徹, “テラヘルツイメージング技術による文化財の調査,” *映像情報メディア学会誌* Vol.71, No.2, pp-235-239, 2017.
- [3] 国立研究開発法人 情報通信研究機構, “プレスリリースー非破壊のテラヘルツ波技術で初期ルネッサンス絵画の技法を世界で初めて解明,” 2009.
- [4] 中村悠太, 假屋英孝, 佐藤明宏, 田邊匡生, 西原克浩, 谷山明, 中嶋かおり, 前田健作, 小山裕, “テラヘルツ分光イメージングによる塗膜下溶解Zn めっき鋼板の腐食状態非破壊検査,” *材料と環境*, Vol.63, No.9, pp.504-509, 2014.
- [5] 新島聖治, 庄山昌志, 川瀬晃道, “テラヘルツ分光によるセラミックタイル焼結性の非破壊検査,” *電気学会論文誌 C(電子・情報・システム部門誌)*, Vol.139, No.2, pp.137-141, 2019.
- [6] 安井武史, 東野義之, 荒木勉, “テラヘルツ電磁波パルスを用いた非接触・局所皮膚水分量測定の開発,” *生体医工学*, Vol.42, No.4, pp.390-394, 2004.
- [7] 増山俊輔, 淀川信一, 越高潤哉, 児山祥平, 倉林徹, “テラヘルツ分光による絹繊維識別に関する研究,” *日本シルク学会*, Vol.27, pp71-78, 2019.
- [8] Hiromichi Hoshina, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Hiroaki Minamide, Isao Noda, Yukihiko Ozaki and Chiko Otani, “Polarization and temperature dependant spectra of poly(3-hydroxyalkanoate)s measured at terahertz frequencies,” *Physical Chemistry Chemical Physics* Vol.2013, No.13, pp.9173-9179, 2011.
- [9] 松本聡, 杉山広起, 室井健吾, 鈴木孝行, 鈴木達郎, “菜種油、米油、コーン油並びにパームヤシ脂肪酸エステルの特ラヘルツ体透過スペクトル,” *電気学会平成 29 年電気学会全国大会 2-053*, 2017.
- [10] 斎田裕介, 松本 聡, 加藤雅道, “エステル系絶縁油の水分とテラヘルツ吸収スペクトルの関係,” *平成 31 年電気学会全国大会 2-054*, 2019.
- [11] ”石油学会規格 エステル系電気絶縁油の品質指針(JPI-5R-76-2015)”, 公益社団法人 石油学会, 2015.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.

- P. Hratchian, J. V. , “Gaussian 16, Revision B.01,” Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016..
- [13] Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, “GaussView, Version 6,” Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [14] 田辺和俊, 松本高利, 都築誠二, “計算化学による振動スペクトルの予測—気相ジクロロメタン分子 CH_2CH_2 、 CHDCl_2 、 CD_2Cl_2 の振動数と赤外強度の非経験的分子軌道計算—,” J.Compt. Chem.Jpn. Vol.1, No.2, pp.48-58, 2002.
- [15] 菊地宣, 日高敬浩, “シロキサン鎖を有する脂肪式テトラカルボン酸二無水物のケイ素-酸素伸縮振動の解析,” 分析化学, Vol.62, No.9, pp.819-824, 2013.
- [16] James B.Foresman Aileen Firisch 著 川内 進 訳, “電子構造論による化学の探求 第3版,” pp.165-170, Gaussian, Inc. WallingFord, CT, 2015.
- [17] Mikko J. Vainio, Mark S. Johnson, “Generating Conformer Ensembles Using a Multiobjective Genetic Algorithm,” Journal of Chemical Information and Modeling, Vol.47, pp.2462-2474, 2007.
- [18] 堀 憲次、山本豪紀, 「Gaussian プログラムで学ぶ情報化学・計算化学実験」, 丸善株式会社 pp.57, 2006.
- [19] 笠原規宏・黒田竜平・宮城克徳・花岡良一・松下敬一郎・脇本聖, “エステル入変圧器の絶縁特性に及ぼす水分の影響,” 第38回絶縁油分科会研究発表会, No.9, 2018.
- [20] Hiromichi Hoshina, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Akitsugu Kamiya, Isao Noda, “Higher order conformation of poly(3-hydroxyalkanoates) studied by terahertz time-domain spectroscopy,” APPLIED PHYSICS LETTERS 96, 101904, 2010.
- [21] “システムエンジニアリング—オムニセル(透過測定セル),” [オンライン]. Available:https://www.systems-eng.co.jp/products_search/transparent/item_GS01800. [アクセス日: 17 12 2019].
- [22] H. Goto, S. Obata, N. Nakayama and K. Ohta, “CONFLEX 8,” CONFLEX Corporation, Tokyo, Japan, 2017, 2017.
- [23] H. Goto, E. Osawa, “Corner flapping: a simple and fast algorithm for exhaustive generation of ring conformations,” J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 8950-8951, 1989.
- [24] H. Goto, E. Osawa, “An efficient algorithm for searching low-energy conformers of cyclic and acyclic molecules,” J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 8950-8951, 1993.

第5章 結論

電力システムは、我々の生活の中で必要不可欠なものである。冷熱源や動力だけでなく通信インフラに至るまでありとあらゆるインフラ設備が電力によって稼働している。2000年代以降は、高度情報化社会に突入し、情報インフラへの依存度も増している。これに伴いデータセンターなどのサーバーや通信機器の電力消費も増大している。電力システムの維持には、電力機器の維持管理が必要不可欠である。特に電力システムを安定的に稼働し続けるためには、機器の状態を常に監視し、事故が発生する前に検知して対応することが必要になる。変圧器は、電力機器の中で重要な機器であり、油中ガス分析をはじめとする各種方法によって装置の不具合発生を常時監視し、維持管理が行われている。

20世紀の社会では、石油原料によってさまざまな新規材料が生み出され、活用されてきた。有機合成技術の発展により、自然界にない新たな性質を付与された材料が次々に生み出されてきた。現在我々の生活に身近になったプラスチック製品はその一例で、生活必需品から、産業用、宇宙産業向けに至るまで多種多様な材料が利用されている。しかし、最近、これらの材料を見直そうという動きが出てきている。マイクロプラスチックによる海洋汚染はその一例であり、世界中でプラスチックの使用削減の動きが活発になっている。石油は、太古の生物が地中の熱や圧力などで変化したものとされており、当然のことながら無尽蔵の材料ではない。また燃焼させれば多量の CO_2 を排出する。これを永久に使い続けることは不可能であり、環境負荷が少ない材料への移行とサステナブルな社会の実現は人類共通の課題である。

変圧器に使用されている絶縁油は、これまで安価で絶縁性能が高い鉱油が用いられてきた。現在、電力システムを構成する変圧器の大部分が未だ鉱油を用いている。しかし電力システムを永続的に維持していくためには、植物油などのエステル系材料に見直されるべきで、現在、絶縁油材料の転換期にあると考えられる。しかしエステル油使用した変圧器を運用していくためには、油中ガス分析による異常診断技術が必要不可欠である。このためには、できるだけ早くエステル油向けの異常診断技術を確立する必要がある。

本論文では、現在市販されている代表的な3種類のエステル油について実験的手法により、油中での過熱、放電時に発生するガスとその比率を明らかにした。この結果を解析し、診断に利用できる指標の探索と異常診断手法を検討した。さらに量子化学計算を用いてエステル油の分解反応の一部を解析し、実験結果との照合を行った。また絶縁油の解析手法としてテラヘルツ分光法を適用した水分の存在状態の測定とその量子化学計算による解析を試みた。

第2章では、エステル油中で局所過熱、部分放電、アーク放電時に発生するガスを実験によって調べた。以下にその概要を示す。

① 局所過熱によって発生するガスとその特徴

炭化水素では、 C_2H_6 と C_2H_4 が主に発生し、温度上昇に伴って C_2H_4 の割合が増加する。 C_3H_8 や C_3H_6 も比較的多く発生する。またエステル基の分解に由来する CO や CO_2 が多量に発生する。さらに油種によってその温度帯特有のガス成分が存在することも過熱の特徴である。

② 部分放電によって発生するガスとその特徴

主要なガスは H_2 で、炭化水素では C_2H_2 が最も多い。放電電荷量の増加に伴って C_2H_2 の割合が増加する傾向がある。部分放電では、 CO 、 CO_2 はほとんど発生せず、 C_3H_8 、 C_3H_6 の発生比率も低い。

③ アーク放電によって発生するガスとその特徴

主な発生ガスは、 H_2 と C_2H_2 である。部分放電に対して C_2H_2 の比率が多い傾向にある。また放電エネルギーが上昇するにしたがって C_2H_2 の発生比率が上昇する。アーク放電の場合も CO 、 CO_2 、 C_3H_8 、 C_3H_6 はほとんど発生しない。

④ 鉱油やエステル油の油種による違い

鉱油とエステル油では同様に炭化水素系ガスが発生するが、その比率は異なっていた。過熱において鉱油では、 H_2 や CH_4 が多い傾向にあるが、エステル油では、鉱油より C_2H_6 や C_2H_4 が多かった。また過熱に置いては、エステル油のみエステル基の分解に由来する CO 、 CO_2 が発生する。したがって、鉱油とエステル油では異なる判断基準が必要で、エステル油においてもその油種毎に判断基準や診断方法を変える必要がある。

それぞれの実験結果を比較し、異常の様相とその進展具合に関する指標を探索した。それを用いた異常の分類やその進展度合いの判定法を検討し、以下に示す異常診断法を提案した。

① 過熱・放電の判定

- ・ 発生ガスパターンによる判断
- ・ C_2H_2 とその他の炭化水素の比率の違いによる判定

② 過熱温度推定方法

- ・ 温度範囲毎の特徴ガスによる分類
- ・ 不飽和及び飽和炭化水素の比率に基づいた過熱温度推定式
- ・ 上記2つの方法を組み合わせた方法

③ 放電エネルギーの大小関係

- ・ C_2H_2 の比率と他の炭化水素の比率による判断

④ 異常診断図

上記方法に基づいて、2 種類のガスの比率を X 軸、Y 軸に取った異常診断図を提案した。分析結果が図のどの領域にプロットされるかによって異常の種類と異常の進展具合を判断できる。

第 3 章では、いくつかの脂肪酸エステル分子に対する熱分解時の反応機構と発生ガスの比率を量子化学計算によって検討した。アルキル基部分の化学反応に対する量子化学計算による検証と発生するガス成分の計算による予測値と実験結果の比較から以下に示す知見を得た。

- ① 脂肪酸エステルのアルキル基の熱分解過程は、結合切断によるラジカル生成とそれが引き起こす反応による。
- ② 結合の切断は、主に C-C 結合間で発生する。
- ③ 生成したラジカル反応は、水素引き抜き反応と β 開裂反応の 2 つが主で、周囲のエステル分子に対して発生する。
- ④ 高温での C_2H_4 の生成では、他のラジカルが C_2H_5 ラジカルの水素を引き抜き、ラジカル同士の反応が発生していると推測される。

今回示したモデルは、絶縁油の化学構造が分解ガス発生に大きく影響していることを表している。官能基や二重結合の有無、分岐の有無などが生成するラジカルを変化させ、発生ガスの比率に影響を与えることを示した。エステル油では、油種により特徴的な発生挙動を示すガス成分があることが分かった。FR3 の低温における C_2H_6 の生成や MIDEL の 400°C 付近の C_3H_8 の生成などが特徴的であった。鉱油は、様々な炭化水素成分の混合物であるのに対して、エステル油は、基本的に単一の成分か同種類の成分で構成されている。このためエステル油では、化学構造の特徴に起因する分解反応の影響がガス生成により明確に表れやすいと考えられる。FR3 や MIDEL の生成ガスの特徴は、基油の分岐の有無や種類、二重結合の有無などが影響反映した結果であると考えられる。

検討の結果は、2 章での実験結果とある程度一致していた。この分解モデルは、実際の分解機構とガスの発生をある程度表しており、実験結果と 2 章で示した診断手法の整合性を裏付けるものであると考えられる。今回のモデルでは、化学構造の違いによる生成ガス比率の変化を計算で推定できる可能性を示しており、新規の絶縁油の分解ガスの予測や実験結果の検証に利用できると考えられる。

第 4 章では、エステル油中水分飽和度と水分子の存在形態をテラヘルツ分光法と量子化学計算を用いて解析した。まず、脂肪酸エステル分子の THz 帯における吸収スペクトルの量子化学計算で解析し、以下のような知見を得た。

- ① THz 帯の吸収では、分子の立体配座の影響を大きく受ける。
- ② 立体配座の影響は、分子の配座とそのボルツマン分布によってあらわすことができる。
- ③ THz 帯のスペクトルは、立体配座探索によって得られた各構造の存在比をボルツマン分布で計算し、加重平均することで計算できる。

本章では、この解析手法を適用し、THz 帯の吸光度変化と水分飽和度の関係を量子化学計算で解析した。その結果以下のような知見を得た。

- ① エステル油中の水分量と THz 帯の吸収は、エステル基と水分子の相互作用と関連している。
- ② 水分飽和度によって脂肪酸エステル中の水の存在形態が変化していることが THz 吸収波長と量子化学計算によって確認された。この結果からは、水分飽和度 0~20% の範囲では、主に水分子はエステル基周辺に存在し、20% 以上の領域では、エステル基周辺以外の場所に水分子が存在していると推定される。

本研究では、エステル油中での過熱、放電時の発生ガスを詳細に調べることにより、これらの現象によって発生するガスの種類と比率を明らかにしてきた。得られた結果を元に、油中ガス分析による異常診断法を提案した。さらに量子化学計算を用いてエステル油の過熱分解課程を検討し、分解モデルが実験結果とある程度一致することを示した。

提案した手法は、モデルを用いた実験によって導き出されたものであり、実際の事象とは必ずしも一致しない可能性がある。しかし、油中で起こる不具合事象とガス発生との関係が明らかにすることで、エステル油の異常診断技術の基本的方向性を打ち立てることができたと考える。

本論文では、さらに新しい手法として量子化学計算を用いた解析にも取り組んだ。量子化学計算による熱分解反応の解析では、複雑な熱分解反応メカニズムの解析を試み、提案した機構によるガス発生特性が実験のそれと定性的に一致することを示した。THz 分光法を用いた絶縁油の解析においても量子化学計算を用いた。実験のみでは、解析が不可能である THz スペクトルを計算による解析と合わせることで解析を可能にし、油中の水分形態についての新たな知見を

得た。この結果は、THz 帯の吸収の特徴と量子化学計算による解析をうまく組み合わせた結果である。

本論文の研究成果は、技術確立が急がれるエステル油の油中ガス分析による異常診断法に対する方向性を示し、診断手法を提案した。量子化学計算や THz 分光法など新しい手法も提案し、具体的な解析結果を示した。以上のことから本研究は、エステル油を使った油中ガス分析による異常診断技術や絶縁油の診断・解析技術の高度化において非常に有意義であると考ええる。

最後に今後の課題についていくつか述べる。研究成果の異常診断技術は、モデルを用いた実験データのみを基にしたものである。さらに精度を向上させるためには、実際の実器で得られた油中ガス分析データによる最適化が必要である。以下に具体的な取り組みを挙げる。重要なのは、今回挙げた診断手法を使用していきながら、新しいデータや知見によって診断法や診断基準を常に修正していくことであると考ええる。

- ・ 正常稼働時のガス発生データの蓄積
- ・ モデルを用いた実験データのさらなる蓄積
- ・ 実器の油中ガス分析データと解体調査などによる実際の不具合状況解析データの蓄積とそれに基づいた診断基準の修正

略語集

2H-12A	ラウリン酸 2 エチルヘキシル
2H-8A	カプリル酸 2 エチルヘキシル
APFD	Austin-Frisch-Petersson 密度汎関数法
B3LYP 法	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr 密度汎関数法
DGA	Dissolved Gas Analysis の略 油中ガス分析による変圧器内部異常診断法
FR3	カーギル社製エステル系絶縁油「Envirotemp FR3」の略。大豆油を基油とした絶縁油。
FWHM	Full Width at Half Maximum の略で半値幅。
GC	ガスクロマトグラフの略
HF 法	Hartree-Fock 法の略
IRC 計算	Intrinsic Reaction Coordinate の略。遷移構造を経由する反応系から生成系まで固有反応経路を探索する計算。
M-12A	ラウリン酸メチル
MI	Measuring Impedance の略。部分放電計測用試験装置。
MIDEL	M&I Materials 社製エステル系絶縁油「MIDEL7131」の略。合成エステルを基油とした絶縁油。
M-LI	リノレン酸メチル
MMFF94	Merck Molecular Force Field94 の略でメルク社開発された力場 MM3 をベースに開発された力場。
MP 法	Møller-Plesset 法の略
PD	Partial discharge (部分放電) の略
PFAE	Palm Fatty Acid ester oil の略。本論文では、これを絶縁油として使用したライオンスペシャリティケミカルズ社製「パステル NEO」の通称として使用している。
TCG	Total combustible gas の略 油中に含まれる可燃性ガスのトータル量で異常診断の指標に用いられる。
THz	Terahertz (テラヘルツ) の略
TS	Transition State の略。遷移構造
u-〇〇法	非制限法での計算を表す

謝 辞

本論文を取りまとめるにあたり、多大なるご指導を賜りました芝浦工業大学工学部電気工学科 松本 聡教授に心より感謝申し上げます。40 歳を迎えた節目に、再び大学で学ぶ機会を与えてくださいました。3 年間は、量子化学計算をはじめ新たな分野への挑戦の連続で大変な日々でしたが、充実した研究生生活を送ることができ、私にとってかけがえのない時間となりました。心より御礼申し上げます。

本論文の審査においては、早稲田大学理工学術院 電気・情報生命専攻 大木 義路 教授、芝浦工業大学工学部応用化学科 北川理 教授、芝浦工業大学 電気工学科 西川宏之教授、上野和良教授より、ご討論とご助言を賜りました。様々な視点からのコメントをいただき、私の研究について新たな視点で見直す良い機会となりました。新型コロナウイルス感染拡大の影響でオンラインでの審査となりましたが、私にとっては素晴らしい先生方と討論させていただく貴重な時間となりました。感謝申し上げます。

研究の遂行においては、所属させていただいた高電圧・電力機器研究室の先生方や一緒に多大なるサポートをいただきました。渋谷義一先生、小林和雄先生、松原広治先生、石崎義弘先生、渡辺和夫先生には、実験やデータの取りまとめに関しまして、いつも的確なアドバイスとご指導をいただきました。時には夜遅くまで実験に立ち会っていただきました。特に小林和雄先生には、いつも素晴らしい実験装置や治具を製作していただきました。ありがとうございました。

研究室で一緒に研究に取り組んだ研究室のメンバーにも非常に助けられた研究生生活でした。アーク放電の実験では、Zerye Ayalew Seid 氏、渡邊悠貴氏、Khairiah Binti Mohamad Radzi 氏とともに、実験装置の製作から最終的なデータの取得まで势力的に取り組みました。部分放電の実験でも、Mahmoud Mohamed Abdalla Mohamed 氏、蔭山睦也氏の努力が実を結び、ノイズの影響が少なく正確な部分放電の計測が可能となりました。テラヘルツの研究においても、齋田裕介氏、工月佑太氏の地道な測定や計算やよって、エステル油中の水とテラヘルツスペクトルの関係を解析できました。ここに述べたのはごく一部で、他のメンバーにも多大なるご協力をいただき、研究を進めことができました。今回の学位論文をまとめるにあたって、一緒に学び研究に取り組んだ研究室のメンバーの日々の研究の積み重ねによって論文で述べた研究成果が成り立っていると改めて実感しました。心より感謝いたします。またこれまで一緒に研究できたことを誇りに思います。

最後に大学院への進学を相談させていただいた際、快く認めてくださったユ

カインドストリーズ株式会社 太田 延幸社長、長谷川 真之副部長に感謝いたします。仕事との両立に関しても、ご配慮いただきゼミや実験への参加を認めてくださいました。会社での開発業務と大学での研究活動が両立しやすい環境を整えていただきました。このような貴重な機会を与えてくださったユカインドストリーズ株式会社に心よりお礼申し上げます。

研究業績

1. 本研究に関する学術論文
 - (1) 加藤雅道, 太田延幸, 小出英延: 「各種エステル系絶縁油の局所加熱時における分解ガス挙動」, 電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門誌), Vol.137, No.4, pp.208-214 (2017)
 - (2) Masamichi Kato Satoshi Matsumoto: “Quantum chemistry computing for terahertz spectra of fatty acid ester” , Electronics and Communications in Japan, Vol.102, Issue 7 (2019)
2. 本研究に関する国際会議(査読付)
 - (1) Masamichi Kato, Satoshi Matsumoto: “Quantum Chemistry Computing to analyze the Gas Generation Mechanism of Ester Insulating Oils” , 2020 IEEE ELECTRICAL INSULATION CONFERENCE (Paper ID 2193) (2020)
 - (2) Zerye Ayalew, Kazuo Kobayashi, Satoshi Matsumoto, Masamichi Kato : ” Dissolved Gas Analysis (DGA) of Arc Discharge Faults in Transformer Insulation Oils (Ester and Mineral oils)” , 2018 IEEE ELECTRICAL INSULATION CONFERENCE, pp.150-123 (035_S4-3) (2018)
3. 本研究に関する国内学会発表
 - (1) 加藤雅道, 太田 延幸, 小出 英延, 臼井 昇, 最上 憲二, 徳永 純子: 「パームヤシ脂肪酸エステル(PFAE)の局所加熱時における分解ガス挙動」, 第 33 回石油学会絶縁油分科会研究発表会, 6, pp.31-35 (2013)
 - (2) 加藤雅道, 太田延幸, 小出英延: 「各種エステル系絶縁油の局所加熱時における分解ガス挙動」, 第 36 回石油学会絶縁油分科会研究発表会, 5, pp.28-34 (2016)
 - (3) 加藤雅道, 太田延幸, 小出英延: 各種エステル系絶縁油の局所加熱時における分解ガス挙動」, 電気学会基礎・材料・共通部門大会, 5-A-a1-3, pp.47-52 (2016)
 - (4) 加藤雅道, Mahmoud Mohamed Abdalla Mohamed, 小林 和雄, 松本 聡: 「ピークホールド回路と周波数カウンタを組み合わせた油中部分放電計測システム」, 放電学会年次大会, 2-7(2017)
 - (5) 加藤雅道, 松本 聡: 「量子化学計算による脂肪酸エステルの THz スペクトル推定」, 電気電子絶縁材料シンポジウム, E-6 (2018)

- (6) 鈴木貴志, 加藤雅道, 彦坂知行, 齋藤文人: 「パームヤシ脂肪酸エステル (PFAE)入り変圧器の油中ガストレンド」, 平成 28 年電気学会全国大会, 5-082,(2016)
- (7) Zerye Ayalew, Hidayah Shahira, Kazuo Kobayashi, Satoshi Matsumoto, Masamichi Kato, “Effects of Arc Discharge on Dissolved Gases of Mineral Oil and different kinds of Ester Oils” , 放電学会年次大会, P-8(2017)
- (8) 齋田裕介, 松本 聡, 加藤雅道: 「エステル系絶縁油の水分量とテラヘルツ波吸収スペクトルの関係」, 電気学会全国大会, 2-054(2019)
- (9) 工月 佑太, 松本 聡, 加藤 雅道: 「量子化学計算を用いたエステル油中の水分量とテラヘルツ吸収特性の関係に関する考察」 電気学会全国大会, 2-052 (2020)

4. その他学術論文

- (1) 北川 寛, 荻原 慧, 松本 聡, 小西 義則, 加藤 雅道, 長谷川 真之, 久野 勉: 「10MVA 変圧器のタンク振動解析」 電気学会論文誌 B(電力・エネルギー部門誌), Vol.138, No.2, pp.158-165(2018)
- (2) 吉田 昌展, 小西 義則, 加藤 雅道: 「微量セルローズ繊維を試料とする電気絶縁紙劣化診断法の開発」 電気学会論文誌 B(電力・エネルギー部門誌), Vol.139, No.2, pp.130-135(2019)
- (3) Yoshinori Konishi, Masamichi Kato, Masayuki Hasegawa, Hikaru Aoyama, Motohiko Onuki, Satoshi Matsumoto, “Tank Vibration Analysis of Extra High Voltage Transformer” , IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering 2020 15: 781-788 (2020)

5. その他学会発表

- (1) 吉田昌展, 加藤雅道, 小西義則: 「油中繊維測定による変圧器劣化診断法の開発 その1」, 電気学会電力・エネルギー部門大会, 411 (2013)
- (2) 加藤雅道, 小西義則, 吉田昌展, : 「油中繊維測定による変圧器劣化診断法の開発 その2」, 電気学会電力・エネルギー部門大会, 412 (2013)
- (3) 北川 寛, 田中 拓実, 松本 聡, 小西 義則, 加藤 雅道, 長谷川 真之, 小貫素彦, 青山 光: 「特高用変圧器の定格電流比を変化させたときの巻線由来の機械的振動の変化」 放電学会年次大会, P-6 (2017)
- (4) 田中 拓実, 北川 寛, 松本 聡, 小西 義則, 加藤 雅道, 長谷川 真之, 小貫素彦, 青山 光: 「電圧と負荷電流の変化が特高用変圧器のタンク振動に及ぼす影響」 放電学会年次大会, P-5 (2017)
- (5) 小西義則, 加藤雅道, 長谷川真之, 青山 光, 小貫素彦, 鈴木 秀康, 松本

聡：「特高用変圧器のタンク振動に及ぼす電流と電圧の影響」，平成 30 年電力・エネルギー部門大会, 343 (2018)

- (6) 松本 聡, 小西義則, 加藤雅道, 長谷川真之：「高感度高精度検出を目的とした機械的固有振動検出装置」電気学会電力・エネルギー部門大会, 342(2018)
- (7) 小西 義則, 加藤 雅道, 長谷川 真之, 青山 光, 小貫 素彦, 松本 聡:「特高用変圧器のタンク振動に及ぼす油温の影響」，電気学会静止器研究会, SA-18-092(2018)
- (8) 小西義則, 加藤雅道, 長谷川真之, 青山 光, 小貫素彦, 松本 聡：「特高用変圧器のタンク振動に及ぼす電源周波数変動の影響」，電気学会全国大会, 5-159(2019)

6. その他

- (1) 石油学会絶縁油分科会エステル系絶縁油専門委員会(委員：2011 年 3 月～2012 年 3 月)
- (2) 石油学会絶縁油分科会エステル系絶縁油品質指針作成専門委員会(委員：2012 年 4 月～2015 年 3 月)
- (3) 電気学会「電気電子・絶縁材料分野における量子化学計算の適用」調査専門委員会(幹事補：2019 年 12 月～2022 年 12 月)