

日立絶縁油安定度試験法

高橋 治 男*

Hitachi's Method for Testing the Stability of Insulating Oils

By Haruo Takahashi

Hitachi Laboratory, Hitachi, Ltd.

Abstract

In the selection of transformer oils, engineers' attention was almost exclusively placed in former days on their electrical properties in defiance of the fact that the transformer oils could not be complete without high chemical stability which determines the period of their usefulness.

In the light of this fact, various methods have been developed in American and European countries. These methods, such as regulated by A. S. T. M., B. S. S., V. D. E., etc. are quantitative methods and necessarily involve the process of supplying a constant flow of gas which makes the methods extremely troublesome.

In this article, the writer describes about a new static method of stability testing which was recently developed by Hitachi, Ltd. This method, utilizing an equipment which features a marked simpleness and easiness of operation, affords good scientific accurateness and reproducibility.

[I] 緒 言

変圧器の絶縁物として、又その冷却媒体として、低廉豊富に入手出来る礦油の重要性は、塩素化油、珪素油等の合成油の出現にも拘らず、依然として揺ぎなく大である。従つて、変圧器の進歩発達に伴つて、絶縁礦油の研究も愈々盛んであり、諸外国雑誌にも最近は特に盛んにその研究成果が公表されて居るのが目立つ。その研究動向の一つは、安定度に関するものである。

低圧小容量変圧器では大したことはないが、高圧大容量変圧器となる程、油の安定度は問題になつて来る。大變圧器を使用するところでは、絶えず油の劣化に注意し、その浄化や入替を怠ることが出来ない。かかる変圧器では、オイルコンサベーターを具備せしめたり、不活性気体を封入したり、油を劣化せしめぬ工夫も凝らされているが、油自身劣化しにくい安定なものを選ぶことが必要なことは自ら明かである。

然し、従来は電氣的性質特に絶縁耐力が主として問題

にされ、化学的性質は従で、選んだ油を出来る丈劣化せしめぬよう種々工夫をすると云う形であつた。変圧器の進歩に伴い、油についても更に研究を進めて、安定性の大なるものを選び、それを更に安全に保つようすべきであり、研究の大勢はその方向に向つている。

安定性 (Stability), 逆に云えば老化傾向 (Alterungsneigung) は、最も大きく酸化現象によつて支配される。同じく絶縁油でも、ケーブル油、蓄電器油の場合には、その充填以後は空気と触れることなく、むしろ、高電圧の場に於ける電氣的劣化の方が問題になるが、変圧器では高圧のものも設計上、局部的高電位傾度を避けてあるため、比較的少く、酸化現象の方が大きく油の劣化を支配すると考えられる。従つて、変圧器油の安定性の試験としては、油の酸化に対する傾向を知ることが主となる。油の酸化生成物のうち、電氣的性質を低下せしめ、機器の腐蝕をもたらす恐れある酸の発生傾向と、冷却管やコイル内に沈澱して熱放散を妨げるスラッジの析出の傾向との二つを知ることが大切である。

勿論、實際の使用状況下に於ける酸化は、使用変圧器

* 日立製作所日立研究所

の型、その構成材料、運転条件等によつて大いに異つて来るものであるから、一定条件で酸化せしめて油の劣化傾向を見る机上試験の結果からは、直ちに実際の場合を推知し得ないけれども、油の安定性の大小、酸化され行く様相を知つて、その選択及び使用の適切を期する上に助けとなりうるわけである。

さて、この安定度試験は、日本工業規格⁽¹⁾にもあるが比較的緩い条件であるのと、十分厳密に条件が規定されておらずため、これにより油の安定度の優劣を定量的に比較するのは難しい。これに比して、米国規格⁽²⁾英国規格⁽³⁾ドイツ規格⁽⁴⁾などは試験容器の形状、寸法、操作方法などを詳細に涉つて規定してあるので、安定度の定量的比較がある程度可能であるが、なお、再現的に測定することは相当難しい。例えば、ドイツ規格を改訂したオーストラリアの規格⁽⁵⁾の老化傾向測定法の項の冒頭に次の如き記載がある。

老化傾向の測定は特に難しく、従つて、疑義ある場合には、特にこの研究のために設けられた専門実験室にて行つてもらふ必要がある。

筆者は JIS の安定度試験法改良のため、試験法を検討する委員会が、工業技術庁電気試験所に設けられた折にこれに参加し、比較的簡便にて精度ある新試験法を提案した。この方法も、自分の実験室では極めて再現性がよいが、他社の実験室と並行実験すると、兎角、測定値が喰い違ふことがあり、その原因の追求、矯正に苦心を重ねたが、約一箇年を経て、多少の実績を積み、大体の様子が判り、他社との並行実験も合うようになつて来たので、この方法の詳細を此処に記述し、この方面の試験及び研究に携る方々の御批判を仰ぐことにする。

〔II〕 従 來 の 安 定 度 試 験 法

従来の安定度試験法を概観し、これらを如何に参照して日立安定度試験法が産れ出たかを明かにしたい。

まず測定温度であるが、第1表の如く⁽⁶⁾、各国試験法の測定温度は異つている。机上試験を出来るだけ迅速に行いたいと思えば、出来るだけ高温を選ぶことになるが実際の使用状況と余りに隔り過ぎるのみでなく、その酸

化反応は異つた型のものとなつて来る。まず 120°C が、酸化促進試験のために最高であろうと云われてをる⁽⁷⁾。英国規格の如く、150°C では余りに高く、改訂すべきであるとの意見がある⁽⁸⁾。このため、筆者は 120°C を選んだ。

ドイツ規格では触媒を用いないが、英米規格共、銅を触媒としている。促進試験としては、温度を上げるよりも、触媒を用いる方が良いと思われる。

測定装置で最も簡単なのが日本規格である。これでは約 40cc の油を径約 70mm 高さ 110mm のビーカーに入れ、あらかじめ 140°C に加熱した恒温油浴の中に深さ 50mm に入れ、油浴温度 140±1°C にて 20 時間保ち、取出して 20 時間放置後、析出物の有無の検定、全酸価の定量を行うように規定してある。

これを 120°C、50 時間加熱に改め、時計皿をビーカーの蓋とし、径 1mm 長さ 800mm の裸銅線を径 15mm のコイルに巻いたものを触媒として加え、試験した結果を第2表にまとめた。

更に、前記の委員会で参加各社が、同一油につき並行試験を行つた結果は、更に大きな測定値の差を示した。

試験法に於て特に注意すべき点は、その繰返性 (Repeatability) と再現性 (Reproducibility) である。前者は同一測定者が同一装置にて試験を繰返した場合、試験値がどの位合うかを云い、後者は、異なる測定者が別の装置で同じ実験をした場合、試験値がどの位合うかを云う。日本規格法では、再現性は悪い。繰返法も、余りよくない。特に酸価が合わない。例えば油の試験中に蒸発した量を測つてあるが、蓋の具合、外気流の状況などによつて、可成り変動する。

英国規格では、第1図の如く試験装置が規定されている。寸法の厳密に規定された容器 V に油 100g 及び 0.1 mm、厚 51 mm×32 mm の銅板を入れ、この中に空気を 2 l/hr の流速で通し、恒温油槽は 150±0.5°C に保ち、45 時間酸化する。

米国規格では、英国規格に比して、空気清浄装置が、25~31cm 高さの乾燥塔に乾燥剤を入れたもの一個で置換されて居る。反応容器は内径 22.5 mm 長さ 150 mm

第1表 各 国 規 格 の 試 験 温 度

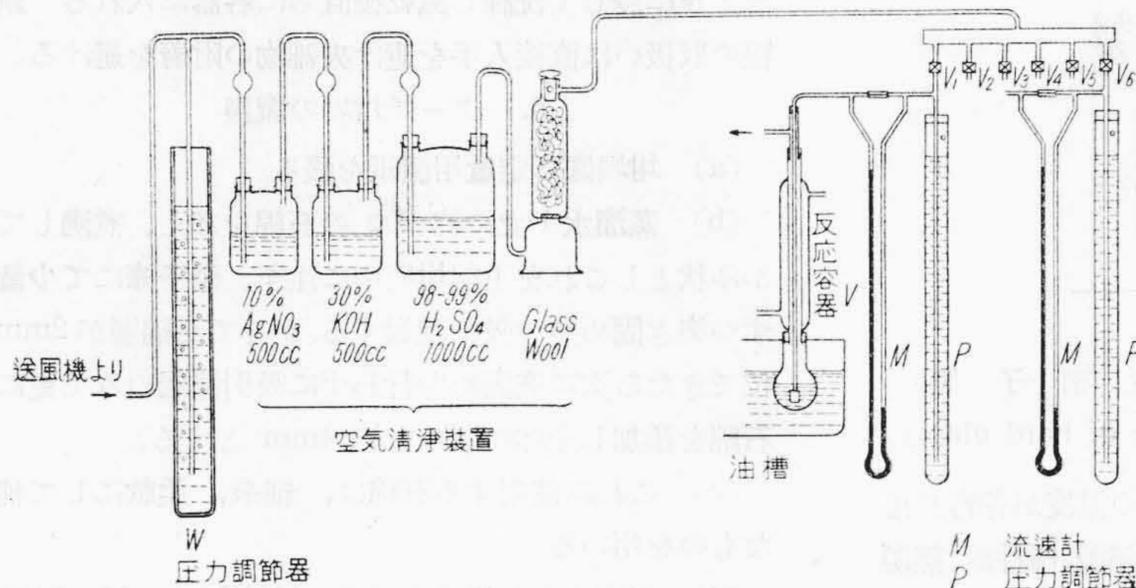
Table 1. The Test Temperature in the Standard Specifications in Several Countries

規 格	測定温度(°C)	測定時間(hr)	備 考
日本 JIS C 2101	140	20	無触媒
米国 ASTM D 670-42 T	120	72, 168, 336	銅触媒、油面上空気流
英国 BSS No. 148-1933 (Modified)	150	45	銅触媒、油中空気吹込
独逸 VDE 0370/1933	120	70	無触媒、油中酸素吹込
オーストラリア ÖVE-W 50/1951	120	70	無触媒、油中酸素吹込

第2表 JIS の改良法による安定度試験結果

Table 2. Results of the Modified JIS Stability Test

試番	測定値	日石新潟製油所高絶油			日石秋田製油所高絶油		
		スラッジ(%)	酸価(KOHmg/g)	蒸発量 %	スラッジ%	酸価(KOHmg/g)	蒸発量(%)
一回目	I	0.041	0.185	6.1	0.055	0.202	4.4
	II	0.041	0.204	5.8	0.063	0.193	4.3
二回目	I	0.041	0.188	10.7	0.030	0.169	5.9
	II	0.056	0.136	5.1	0.045	0.244	4.9



第1図 英国規格安定度試験装置

Fig. 1. Apparatus According to BSS for Testing the Sludge Value of Insulating Oil

の試験管で、緩い硝子蓋がかぶせてあり、その中央より硝子管にて空気を油面上 13 mm の所に、 0.5 ± 0.1 l/hr の流速で吹き込む。

銅線 (径 1.016mm) 30.5cm を外径 22mm 高さ 5.08cm のコイルに巻いたものを触媒とし、25cc の油を採り、 $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に加熱する。加熱時間は、72, 168, 336 hr の三点を選び、時間と析出スラッジ量の関係を見る。

ドイツ規格を F. Skala 氏の改良したオーストリア規格では、空気の代わりに酸素を用い、反応容器は 300cc のエルレンマイヤーフラスコで、150 g の油を採り、この中に 3mm 内径の硝子管を通し、底部より 1~2mm の所に酸素を 1~2 泡/秒の流速で送り、 $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で 70 時間加熱する。

この三つの外国規格はいずれも気体を一定流速で油中又は油面上に送っている。従つて、一箇毎の反応容器に流速計を附し、流速の調節を絶えず行うことが必要である。これは、送気装置に特別の設備を要すると共に、測定者にとって少からぬ苦勞の種である。反応容器を並列に何箇もやろうと云う場合、長時間の試験を行う場合など特に重荷となる。更に、気体を油中に吹込むことは酸化促進にはなるけれども、流速は狂い易く、気泡の出方

は、容器の僅かの傾斜、吹込硝子管の先端状況などで変り易く、これらのことから誤差の生ずる確率が多いと考えられる。

米国規格及びドイツ並びにオーストリア規格では、反応容器に吹込まれた空気又は酸素は、蓋と容器の隙間を通つて外部に放出されるようになっている。かくの如くであると、油の低沸点部分は可成りの量が逃げるであろうことは、

第1表の空気を吹込まない日本規格の場合の蒸発量測定値からも推測される。しかも、この低沸点部分の方が酸化され易く、それが外部に逃げてしまうのと、部内に戻るとでは、後の酸化の進行に影響するところ大である。英国規格では冷却器を附し、蒸発する油を元に帰している。

[III] 日立安定度試験法

前述の各規格を参照し、装置が簡便で操作し易く、しかも酸化の条件に科学的厳密性を失わぬものを求め、日立安定度試験法を考案した。現在実施して居る規格をまず記載する。

日立絶縁油安定度試験法 (昭和 27 年 4 月改訂)

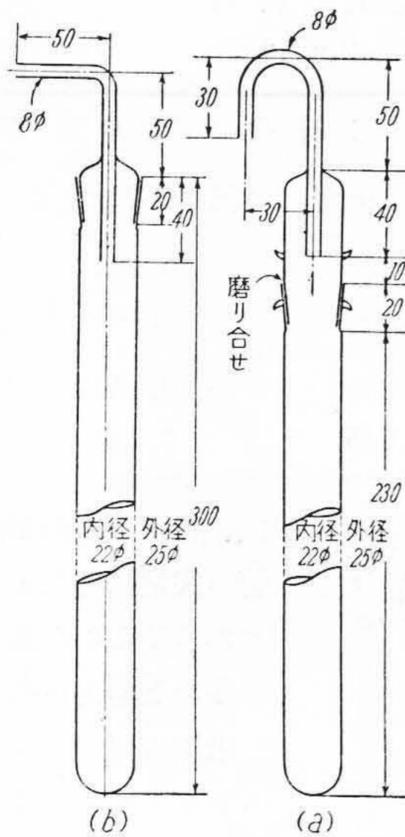
1. 序

この方法は、新しい鉱物性絶縁油に適用し、その安定性の判断に必要な、油の酸化傾向を知るに用いる。測定は厳密に規定された条件下に油を加熱劣化し、そのスラッジ及び酸の発生傾向を求め、その大小をもつて酸化に対する安定性を判断する。

安定度試験は一般に再現的な結果を得るには細心の注意を必要とする。本法は比較的再現的であるけれども、良い結果を得るには、尙若干の習熟を必要とする。

2. 設備

(a) 恒温槽 各部の温度が $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に試験期



第 2 図 反応容器 (硬度硝子製)

Fig. 2. Reaction Vessel (made of hard glass)

間中正確に保たれること、特に試油の温度が各容器毎に異ならぬようにする。そのために熱源、攪拌器、熱源よりの直接輻射を避ける遮蔽板等の配置を調整する。攪拌は容器に著しい振動を与えぬ限り、十分強力に行うことが必要である。

(b) 酸素供給源 試験に用いる酸素はポンベ又は水電解槽よりとり、酸素純度 96% 以上なること。

(c) 酸素貯槽 試験容器への酸素の導入は供給源より直接又は一旦貯槽にとり、これより導入する。

(d) 酸素の乾燥 酸素は装置に導入する前、ソーダ石灰及びシリカゲルの乾燥塔を通過せしめる。通過は可及的徐々に行い乾燥効果を十分ならしめる。

(e) 試料油容器 硬質硝子製とし第 2 図 (a) の寸法による。

(f) グーチ坩堝 磁製 25~30cc 容量のものを用い後述の如く調製する。

(g) 銅触媒 純度 99.5% 以上径 1mm 裸銅線を用い後述の如く調製する。

(h) 配置 試験装置は第 3 図の如く配列する。

3. 容器の洗滌

容器に油脂類の附着せるときは、適当な溶媒で洗滌せる後、重曹粉末を入れて磨きつつ水洗する。次にクロム硫酸液に入れて煮沸又は一夜放置し再び重曹を用いて洗滌後、流水にて洗滌し

最後に蒸溜水で洗う。透視して塵埃等の附着のなきことを確める。空気恒温槽にて 105~110°C に於て少くとも 3 時間乾燥し、塩化カルシウム入り乾燥器にて室温迄冷却する。

4. 銅触媒の調製

径 1mm 裸銅線を No. 0000 エメリーペーパーにて研磨して表面酸化物層を除去し乾いた布にて研磨粉を拭い去る。研磨した裸銅線を 800mm とり径 15mm のコイルに巻き、これを 50mm の長さに引伸す。エーテルに浸して洗滌し風乾後直ちに容器に入れる。銅線の取扱いは直接人手を避け夾雑物の附着を避ける。

5. グーチ坩堝の調製

(a) 坩堝底に定量用濾紙を張る。

(b) 蒸溜水 1 立に約 20g の石綿を加え、煮沸してかゆ状としこれを上記坩堝中に注ぎ、硝子棒にて少量ずつ突き固めつつ吸引濾過する。かくて石綿層が 2mm 位できたら次に突固めを行わずに吸引濾過のみで更に石綿を添加し全体の厚みを約 4mm とする。

(c) これに使用する石綿は、細糸、柔軟にして純なものを用いる。

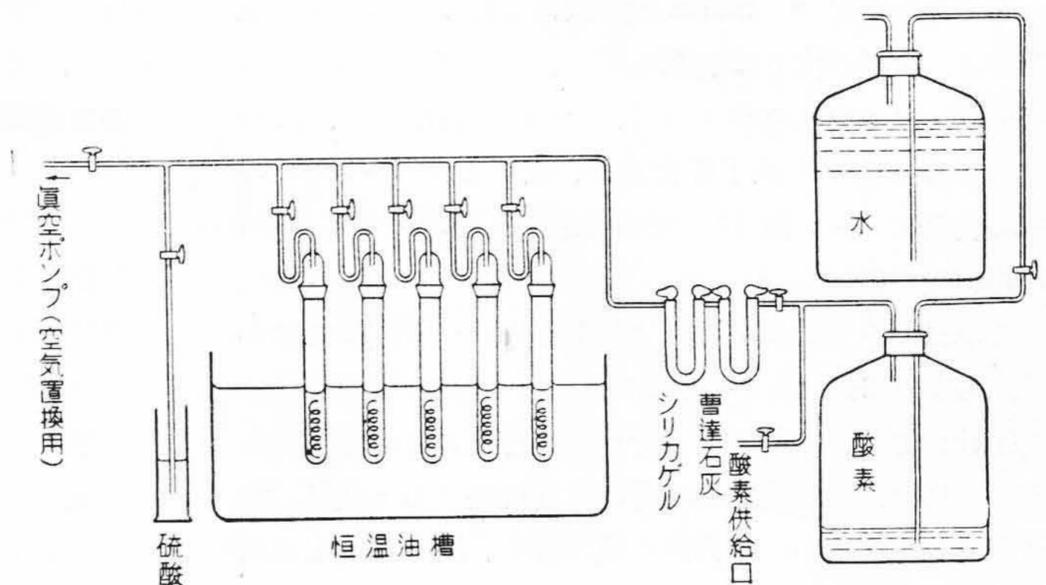
(d) 出来上つた坩堝は 105~110°C にて 15~24 時間保つた後、乾燥器中にて冷却し秤量する。乾燥器よりの出し入れ及び秤量の際吸湿増量せぬよう注意を要する。

6. 試料油の規正

試料油は試験直前に 100°C にて 1 時間乾燥した濾紙を用いて普通濾過し、微量混在物及び過剰水分を除く。濾過始めに出る 25cc は棄却する。

7. 操作

(a) 同一試油につき三箇の容器による並列試験を行う。



第 3 図 日立安定度試験装置配置図

Fig. 3. Apparatus of Hitachi Stability Test

(b) 蓋を除いた容器中に調製せる銅触媒を入れて秤量する。

(c) 清浄なる乾燥せるピペットを用い、試料油 25 cc を上記の容器に加え秤量する。蓋をして装置に連結する。

(d) 試料容器内の空気を酸素と置換する。このためには一旦、減圧排気し然る後酸素を送入する。この操作を 5~6 回繰返し完全に置換する。尚減圧に際しては、空気洩れのないよう点検する。

(e) 酸素を導入したならば、末端の濃硫酸洗気瓶への活栓を開き酸素が僅かに泡出(20 秒に 1 泡)する如く調節する。装置内への酸素の送入はこの末端より濃硫酸の逆流が起らぬを限度とし、油の酸化により消耗する酸素を補充することを目的とする。

(f) 恒温槽の温度が $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に調節された後容器を槽内に浸す。その深さは油面が槽液の約 10 mm 下部となる如くにする。

(g) 酸化は 30, 70, 100 時間、各々連続して行い途中断続せざること。

8. 酸化油の取扱

(a) 所定時間の酸化を終えたる油容器は、酸素槽との連絡を止めた後切離ち、槽外に出す。暗所に 1 時間放置して冷却する。

(b) 銅触媒を引上げて多量のスラッチが附着せる場合は、これを掻き落して油中に加える。銅触媒は別の硝子容器中に入れ暗所に保存する。

(c) 油の入っている容器は塵埃の混入、光線の直射を避け 16~24 時間暗所に放置し、スラッチの凝結を行わせる。

9. スラッチ及び酸価の定量

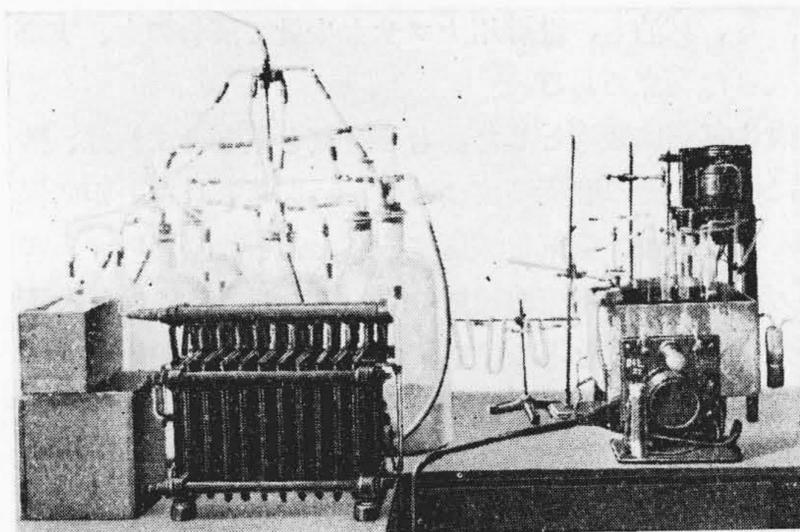
(a) 酸化油をグーチ坩堝にて吸引濾過しその一部をとり酸価滴定試料とする。(A. S. T. M. 酸化測定法⁹⁾に準ずるも、油量少きため操作を縮小して行い 1g 当り KOHmg を求める)

(b) 油の濾過が大体終了したならば容器に銅触媒を入れナフサ 25cc を加えて振盪し、残液をよく溶解せしめ、この液をグーチ坩堝に加えて洗滌する。3 回繰返して容器、銅触媒を完全に洗滌する。この容器と銅触媒とは $105 \sim 110^\circ\text{C}$ に 3 時間乾燥し、冷却後秤量しその重量増加は附着スラッチ量と見做す。ナフサはアニリン点 $48 \sim 52^\circ\text{C}$ の大豆揮発油を使用する。

(c) グーチ坩堝中のスラッチは更にナフサを加えて洗滌する。使用するナフサの総量は容器洗滌分も加えて大体 150 cc とする。最後のナフサ洗滌液を濾紙に滴下し、油跡を示さぬを以て終点とする。終点に達しないときは更にナフサを加えて洗滌する。

(d) グーチ坩堝を空気恒温槽にて $105 \sim 110^\circ\text{C}$ に 3 時間乾燥し、乾燥器中にて冷却し秤量する。

(e) 試験時間 30, 70, 100 時間に対する酸価、スラッチ量各 3 組を出し、その平均値を求める。



第 4 図 日立研究所に於ける日立試験法装置実施状況
Fig. 4. Photograph of the Test Apparatus in Hitachi Research Laboratory

参考のため、日立研究所に於ける本試験装置を第 4 図の写真に示した。尚、日立製作所では、研磨紙には、Minnesota Mining & Mfg. Co. の P. S. 3 Crocus Cloth を使用して居る。

研磨紙の粒度等の影響は、後述の如く、未だ十分明かでないので、此処に当所使用の研磨紙を明記して置く。

[IV] 日立安定度試験法に関する説明

日立安定度試験法は静的方法であつて、油が吸収した酸素を補給するため僅かに酸素が流れて居るけれども、これも大体常圧であつて特別に調整すべきものはない。必要なのは恒温槽温度を $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保つことであるが、よく点検整備された恒温槽を用いれば、全く放置して置いても良く、従つて、長期の試験にも徹夜監視などに人を使う必要のない点が、従来法に比し、遙かに測定者の負担を軽減する。本法を前章の如く決定するまでに如何なる点が考慮され、又如何なる実験的検討がなされたかを本章では述べる。

最初、反応容器は第 3 図(b)の型のものを用いた。これは、油の入るのは下部約 70 mm 位迄で、それより上部は冷却作用をする。これでは秤量に際し、小型の天秤が使えぬ場合があるので、後に (a) の型に改めた。容器の内径の影響は、油浴への浸漬の深さ、上部冷却部の長さや表面積などにあり、やがて測定値にも利いて来るから、容器は正確に作られねばならぬ。

油量は 25cc とした。これでスラッチと酸価と双方を測るので、多少少いと批判もある。25 cc のスラッチを濾過すると 20cc 位になるので、JIS 規格で酸価を測るには適しないが、米国規格⁹⁾にならつて、ベンゼン及

びイソプロピルアルコールにより溶解し（アルコール抽出を行う必要がなく、迅速便利である）、 α -ナフトールベンザインを指示薬として滴定するときは、これで十分である。油量が少いから、同時の三本の容器で並行実験しても、試油も、洗滌用ナフサも少量で済むのも、実際上大きな利点である。

酸化気圏は酸素とした。もし空気を気圏とすれば、酸化に従つてその酸素濃度は減少し、もしこれを一定に保たんとすれば、空気を流通する形をとらねばならず、静的方法とし、気体流速調整の煩しさを避けるには、酸素気圏を採らざるを得ぬ。空気中の窒素は、油酸化には関連ないと考えられ、酸素気圏とすることは反応を促進すると考えられ、更に、空気吹込よりもこの静的法の方が実際の変圧器内での酸化条件に近いと考えられる。

酸素は、ドイツ及びオーストリア規格では、特に液体空気より採取したリンデ酸素と指摘してあるが、筆者の経験では、電解酸素もリンデ酸素も変わり無く、筆者は電解酸素を用いている。

酸素の乾燥には最初は五酸化燐を用いた。水分の混入は酸化を促進するといわれる。五酸化燐は最も強力な乾燥剤である。然し乍ら、市販五酸化燐には屢々悪臭を放ち劣質のものがあり、かかるものを使用したときは甚しくスラッジ等が多く出る場合があつた。従つて、後に、ソーダ石灰とシリカゲルに改めた、シリカゲルは、常に再生又は取替えて、強力に保つことが必要である。ソーダ石灰は、炭酸瓦斯など酸性瓦斯の混入を防止するよう念のために附してある。

銅触媒は米国規格に倣い径 1mm 銅線を用いた。油の量に比してその量は、二倍半に近く、それ丈酸化条件が酷しくなっている。

最も注意すべきものは、恒温槽温度である。 $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保つのは、試油の温度であるが、往々にして、恒温槽内の一点の温度が一定したのみで安心してしまふ試験者が多い。オーストリア規格には、「規定された $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の温度は、試験油について監視さるべきこと」と記されている。恒温槽の攪拌が十分で無ければ、局部的温度差を生じ、熱源の配置が悪ければ、伝熱、輻射の思わぬ不平等を生ずる。攪拌は成るべく底部で行い、しかも表面にうねりを生ずる程度に強力に、但し、容器の振動を避けるように行い、熱源、特に断続する熱源の配置を適切にし、その影響が局部的に強くならぬようにする。これだけの注意は、試験期間全体に対してなされねばならない。即ち、朝昼晩によつて、或は曜日によつて電力の強弱即ち、電圧の変動があることの多い昨今では熱源の働き方が之に伴つて変化することを十分考慮して置かねばならぬ。筆者は、電源に自動電圧調整器を入れ

て、この影響を消しておるが、これを使わぬ場合は、少くとも、電圧計と変圧器を電源に入れ、大体の電圧を一定ならしむるようせねば思わぬ不覚をとることがある。何分にも、高温長時間試験であるから、温度の狂いは大きくひびく。 $\pm 1^\circ\text{C}$ では大に過ぎる。 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ は、注意さえすれば決して困難ではない。恒温を十分に維持するには、恒温槽の手入れも怠つてはならない。恒温槽用油の重合、炭化も次第に起り、熱源、温度調節器に附着して、その作用を妨害することが多い。温度調節器としてローリー式線管状調節器に水銀を満して使用する場合は、特にその水銀と白金線の接触部の酸化物の除去に注意することが必要である。

筆者は恒温槽に蓋を用いていない。筆者の実験室では夏冬による差（温度 $5 \sim 30^\circ\text{C}$ ）は認められていない。又多数個の容器で同時に試験するとき、蓋は邪魔になるからである。

恒温槽用には、シリンダー油が最も適當するようである。

酸化油については、スラッジ及び酸価を測定するが、スラッジは油不溶性スラッジのみを定量することとした。米国規格の如くに、ナフサを加えて測れば、油可溶性スラッジの一部も沈澱するであろうが、酸価が測れなくなる。変圧器中では、油不溶性スラッジの析出が悪影響があること、酸価をも測りたいことから、酸化油にナフサを加えない。このため、濾過は普通濾紙では時間がかかるから、ゲーチ坩堝により、減圧吸引濾過とした。

試験時間は、最初 30, 50, 70 時間を選んだが、70 時間では、油の劣化がまだ十分でないものも見られるので 30, 70, 100 時間に改めた。

本法は、大体は米国規格に範を採つた。然し、反応容器から低沸点分を逃さぬようにした点は英国規格に類似し、スラッジと酸化を同時に測る点ではこの両者に優っているつもりである。反応は米国規格法よりも強いようである。

[V] 日立安定度試験法の実施成績 及び二三の関連事項の検討

本法を日立研究所で繰返し測定した結果を 120°C 50 時間の場合のみ第 3 表に示した。これに見る如く、同一油につき同時に測定した値が大体一致するのみでなく二三カ月後の測定値ともよく一致し、本法が繰返性の良いことが判る。

他社に依頼して本法を実施して頂いた結果は第 4 表の如くなる。この結果を見ると、各所に於ける繰返性は概して良好であるが、各所の測定値が合わず、再現性が良好でない。この原因を吟味したところ、NK 社では恒温

第3表 日立研究所に於ける実施結果 (120°C 50時間の場合)

Table 3. Results of Tests in Hitachi Research Laboratory (in the cases of 120°C 50hr tests)

測定月日	試油	スラッジ (%)	酸価 (KOH mg/g)
4月11日	A社高絶油 (I)	0.12 ±0.01	0.309±0.002
4 16	同 上	0.10 ±0.01	0.300±0.014
4 19	同 上	0.11 ±0.03	0.294±0.015
5	同 上	0.13 ±0.03	0.299±0.027
6	同 上	0.11 ±0.02	0.290±0.011
7 12	A社高絶油 (II)	0.112±0.016	0.168±0.005
7 19	同 上	0.120±0.018	—
7 20	同 上	0.123±0.011	0.156±0.016
9 3	同 上	0.123±0.004	—
11 18	A社高絶油 (III)	0.107±0.000	0.187±0.000
11 20	同 上	0.109	0.210
7 12	B社蓄絶油	0.087±0.009	—
7 19	同 上	0.079±0.004	—
9 3	同 上	0.079±0.004	—

第4表 異なる数個所に於ける実施結果 (120°C 50時間の場合)

Table 4. Results of Tests in a Few Different Laboratories (in the case of 120°C 50 hr tests)

測定箇所	試油	スラッジ (%)	日立研究所 スラッジ測定値 (%)	酸価 (KOH mg/g)
日立電線工場	A社高絶油 (II)	0.12 ±0.02	0.12	—
		0.13 ±0.01		—
		0.13 ±0.01		—
		0.124±0.01		—
		0.119±0.006		—
D試験所	同 上	0.083±0.009		—
		0.077±0.001		0.221±0.004
		0.071±0.001		0.228±0.008
		0.066±0.003		0.229±0.001
N K 社	同 上	0.098±0.005		—
		0.097±0.010		—
D試験所	B社蓄絶油	0.061±0.007	0.08	0.136±0.004
		0.058±0.001		—
		0.053±0.003		0.133±0.001
S S 社	同 上	0.043±0.003		0.25±0.05
		0.049±0.005		0.16±0.04
		0.072±0.009		0.17±0.06

槽の温度分布が悪く、日立研究所よりも約 1°C 低かつた。D試験所では、容器附着スラッジを測定しなかつた。但し、この量はせいぜい 0.02% 位であるから、矢張り、温度のせいではなかつたかと思われる。

最近、日本石油株式会社秋田製油所と、試験法をよく打合せ、油、シリカゲル、銅線、サンドペーパーを同一の物を分け合つて、同所と日立研究所とで並行実験した

結果は第5表の如くである。試油は秋田製油所製蓄絶油である。スラッジは、30, 50, 70 時間は略々完全に一致、100 時間は稍不一致である。まだ多少一致せぬ所があり、その差が長時間になると現われて来るものと考えられるが、油の酸化傾向をつかむには、大体十分な一致である。尚、同所の測定値も、三回目位からよく一致するようになっていたので、試験者の試験法に対する習熟

第 5 表 日石秋田製油所と日立研究所に於ける並行試験結果

Table 5. Results of Parallel Tests in Akita Refinery of Nippon Sekiyu Co., Ltd. and in Hitachi Research Laboratory

測定場所	ス ラ ッ チ (%)				
	加熱時間 (hr)	30	50	70	100
日石秋田製油所		0.062	0.101	0.130	0.184
日立研究所		0.059*	0.098	0.138	0.214

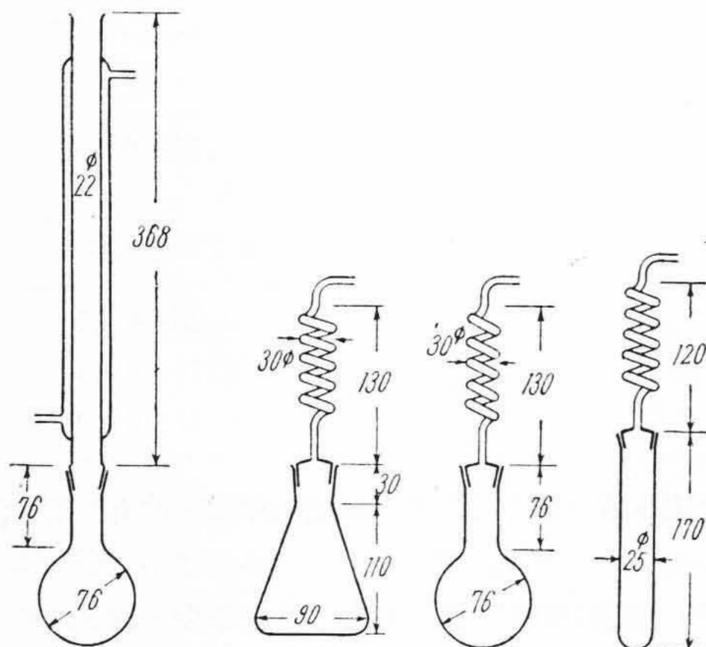
備考：(1) 試料油は日石秋田蓄絶油
(2) 日立研究所 *印は 29hr の測定値

も大切な要素であることと考えられる。

次に試験容器を種々の型に変えて測定を行つた結果を述べる。これにより、或程度、容器の機能などが判るようである。

第 5 図の (a) は英国規格容器、(b) はエルレンマイヤーフラスコに蛇管を附したものの、(c) は英国規格型フラスコに蛇管を附したものの、(d) は日立案容器の上部を蛇管としたものであり、後の三者は、蛇管を用いて空冷効果を大としたものである。夫々、図に示した如く、BSS 型、三角型、BSS 改良型、日立蛇管型と仮称する。

BSS 型と三角型を用いての試験結果を第 6 表に示した。いずれも日立法よりスラッチ生成量の少ないのは、油量に比し、触媒量の少いせいである。触媒表面積が殆んど等しいのに、BSS 型より三角型の方がスラッチ生成量の少ないのは蛇管の為であると考えられる。油表面積としては、むしろ三角型の方が大である。尚、三角型は、触媒の位置が一定せず、傾斜して一方に銅板が偏つた場合



(a) BSS型 (b) 三角型 (c) BSS改良型 (d) 日立蛇管型

第 5 図 試 作 せ る 各 種 容 器

Fig. 5. Various Forms of Vessels Made for Trial

第 6 表 BSS 型及び三角型容器による試験結果の比較 (120°C 50 時間)

Table 6. Results of Tests Using BSS Vessel and Triangular Vessel (120°C 50hr)

容 器	試 油	スラッチ (%)	酸 価	日立法によるスラッチ (%)
BSS 型	A社高絶油 (I)	0.049	0.146	0.11
三角型	同 上	0.022	0.053	
BSS 型	A社高絶油 (II)	0.058	0.053	0.12
三角型	同 上	0.034	0.037	

備考：(1) 加熱途中 1 時間停電
(2) 触媒には 0.24mm 厚銅板を用い、BSS 型の場合、51×32mm(33.6cm²)、三角型の場合 15×110mm(33 cm²)とした
(3) 気圏は最初空気を置換せずに行つた。
(4) 試油量 100cc,

第 7 表 BSS 型及び BSS 改良型容器による試験結果の比較 (120°C 50 時間)

Table 7. Results of Tests Using BSS Vessel and Improved BSS Vessel (120°C 50hr)

容 器	試 油	スラッチ (%)	酸 価
BSS 型	A 社高絶油 (II)	0.057	0.057
		0.061	0.060
BSS 改良型	同 上	0.039	0.044
		0.033	0.049

備考：(1) 銅触媒は、共に 0.24×51×32mm
(2) 試油量 100cc
(3) 最初、空気の置換を行わず。

対流する油との接触状況が異つて来るであろうと考えられた。

次に BSS 型と BSS 改良型による試験結果を第 7 表に掲げた。この結果から、明かに蛇管のために、スラッチ生成量が少いことが判る。

更に、日立蛇管型による試験結果を第 8 表に掲げた。この結果から見ても、蛇管が何等かの形で酸化を鈍らせているものと考えられる。

以上の三実験では、最初に容器内の空気を酸素と置換せずに行つたので、容器内に残留する窒素の影響かとも考えられるので、日立案容器で空気を最初に置換したかつた場合、日立蛇管型で空気を置換した場合の実験を行い、第 9 表にその結果を示した。この結果は、いずれも空気置換の有無による影響はない。

結局、蛇管が酸化を緩慢にするのは、その空冷効果が大きいいため、油蒸気の凝縮を促して、蒸気状態での酸化の機会を減じているためと考えるのが妥当であろう。酸

第8表 日立蛇管型による試験結果
Table 8. Test Results by Hitachi Vessel with Spiral Cooler

試油	スラッジ (%)	酸価	日立法容器によるスラッジ (%)	同酸価
A社高絶油 (I)	0.093	0.273	0.11	0.30
	0.089	0.261		
A社高絶油 (II)	0.056	0.068	0.12	0.09
	0.069	0.079		
B社蓄絶油	0.038	0.050	0.10	0.04

備考：(1) 120°C 50 時間加熱
(2) 銅触媒、1φ×800 銅線
(3) 最初空気置換せず

第9表 空気置換有無の影響

Table 9. Effect of Replacement of Air by Oxygen

容器	試油	酸素置換の場合スラッジ (%)	酸素置換せざりときのスラッジ (%)
日立蛇管型	A社高絶油 (I)	0.083 0.097	0.09
	同上 (II)	0.068 0.079	0.06
日立規格型	A社高絶油 (I)	0.11	—
	同上 (II)	0.12	0.12

第10表 銅触媒形状及び量の影響

Table 10. Effect of the Form and Quantity of Cu Catalysis

銅触媒形状	同表面積 cm ²	同比	生成スラッジ (%)	同比	備考
1φ×800 mm コイル状	25.1	100	0.108	100	(1) A社高絶油 (III) 使用 (2) 最初空気置換せず
0.24×20×60 mm 板状	27.8	111	0.123	114	
0.24×45×60 mm 板状	57.8	230	0.237	219	
1φ×800 mm コイル状	25.1	100	0.098		(1) B社蓄絶油 使用
0.1×25×50 mm 板状	25	100	0.094		(2) 最初より空気を酸素に置換

化物には劣化を促す触媒作用があると考えられるから、その系外への逸散と否とは、以後の酸化速度に影響する。又、低沸点分は、酸化されて酸に迄なり易く、これが油中に戻り銅を溶して銅石鹼となり、均質触媒として作用することも考えられる。低沸分を逸散せしめると否とで、いずれが実際変圧器の使用状況に近いかと云えば

第11表 研磨紙粒度の影響
Table 11. Effect of the Grain Size of Abrasive Paper

研 磨 紙	スラッジ (%)	酸 価
Minnesota Crocus Cloth	0.12	0.266
0000 エメリー紙 (光陽社)	0.13	0.277
00 エメリー紙	0.25	0.284
1 G カーボランダム紙 (丸本)	0.12	0.278

備考：(1) 銅触媒 0.1×25×50 板
(2) 120°C 50hr 試験

多くの場合は、後者であると云えよう。かかる点からも密閉式の試験法を採る方がよいと考えられる。

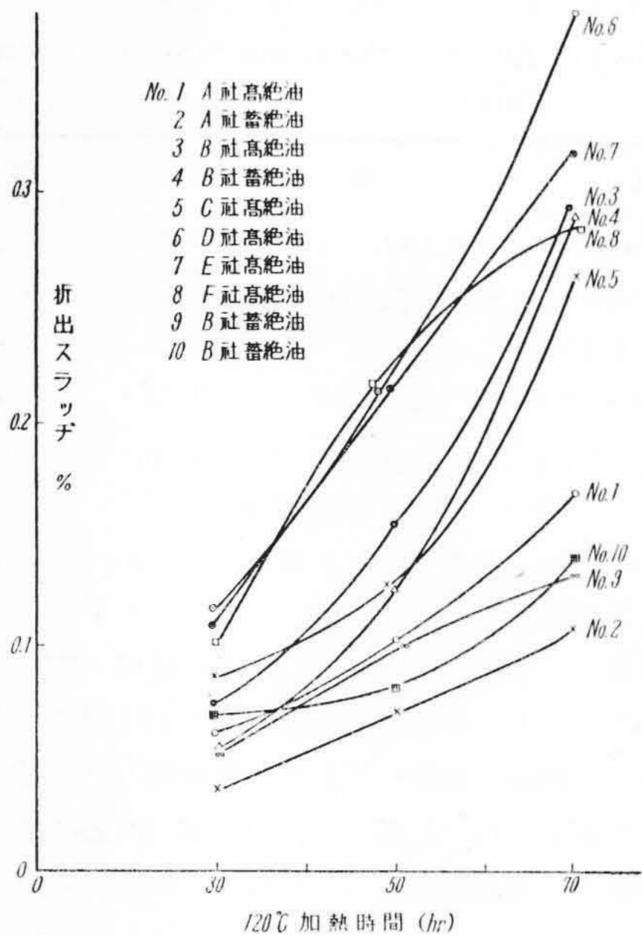
銅触媒は、英国規格の如く、銅板を使用する方が、繰返し使用する上に便利であるが、入手上は銅線の方が便利なので、銅線に指定してある。銅触媒の量と形状とを変化して測定を行つた場合の結果を第10表にまとめたこの測定を、日立法によつて行つた。触媒に銅板を使つた場合は、これを円筒形に丸めて容器に入れた。この結果から、触媒の形状は影響なく、その表面積が問題となることが判る。銅触媒の作用は、その表面で反応を促進することも考えられるが、劣化発生した酸により溶出された液中の銅の作用が強いのではないかと考えられる。前者が主ならば、形状の影響があるべきであるが、上記の結果からは見られない。表面積が問題なのは、酸により溶解される速度の問題となるのであろう。細かく考えると、表面積は研磨の状況でも異つて来るわけである。従つて、研磨紙の粒度の異つたものを使用してその影響を検討した。結果は第11表に記した。この結果ではまだ粒度の影響なしと断言することは出来ない。尚、検討中であるが、研磨紙として、良質の、粒の極めて細かいものを使用すれば、表面状況の差を少なくすることは難しくはないだろうと思う。

最後に、本法によつて、本邦市販各種絶縁油の安定度を試験した結果を第6、7図にまとめた。スラッジ曲線及び酸価曲線の下部にあるもの程、安定度は良好であると考えられる。この試験は、30、50、70時間で行つたが曲線の最後の立ち上り方が気になるものがあるので、更に長時間に改めることとし、現在規格の如く、30、70、100時間としたわけである。図に見られる如く現在のJIS規格に合格する油でも、安定度に関しては、相当な差をもつていることが判る。

[VI] 結 言

以上に日立安定度試験法の詳細を説明した。

一般に安定度試験には、特殊な難しい操作を含んではおらぬけれども、再現的に行うには、総ての細部迄よく



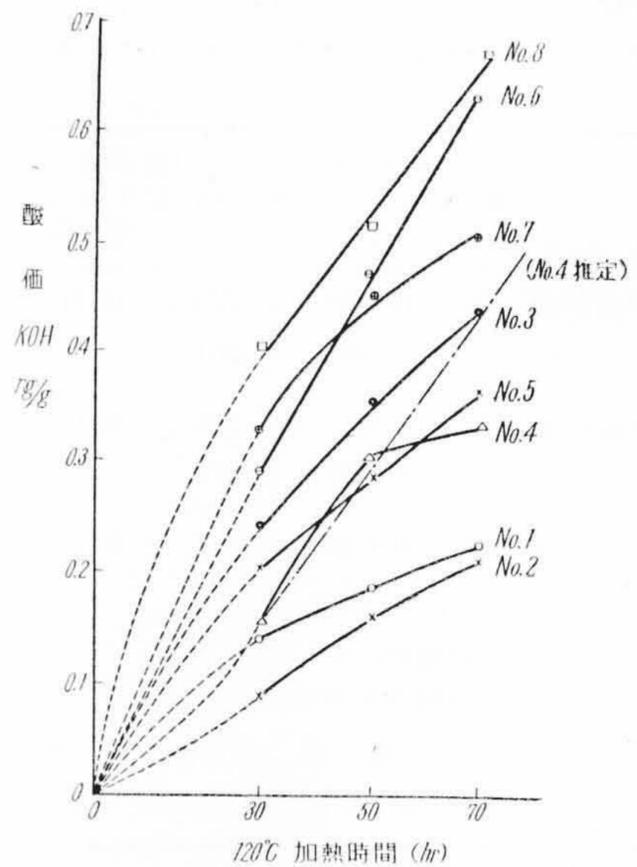
第 6 図 日立法による市販各種絶縁油のスラッチ析出傾向測定結果
Fig. 6. Sludging Tendency of Various Commercial-Insulating Oils

規格通りに行うよう細心の注意が必要である。油のスラッチ試験は、元来再現性の無いものと決めてかかる人もあるが、要するに従来の規格の規定し方では未だ不十分であり、同じ実験は同じ結果を出すことは、科学に携る者としては概ね信ずべきところであり、再現性のない時は、細部の検討の不十分なるを思うべきであろう。

又、この試験は慎重と熟練を要する外に、相当の時間を必要とする。従つて、更に簡便な短時間で出来る方法の希望が多い。実際、この試験を一々の油の購買に当つての検収に用いるのには、時間の長いことが不便である然し、この試験の本来の目的は、新種の油の採用に当つて、その安定度を調べることにある。一旦、安定度の知られた油については、荷口毎にこれを行う必要はなく、アエリン点、硫酸吸収量、比分散或は劣化過程での界面張力等の測定によつて油の質が同一であることを検定すれば良く、質が変化したと考えられた場合に本法によつてその安定度を試験するか或は定期的に抜取試験をすれば足りるであろうと考えられる。

安定度の試験としては、本法ですら短時間に過ぎるであろう。従つて、更に簡単で短時間のものは、同一安定度か否かのチェックをする意味しか持てないであろう。

尚、安定度が良いだけで絶縁油が良いと云われぬことは勿論当然のことである。他の性質を勘案し、安定度を



第 7 図 日立法による市販各種絶縁油の酸価増加傾向測定結果

Fig. 7. Acidity Increasing Tendency of Various Commercial Insulating Oils

重視して絶縁油を選択すべきである。絶縁油の種々の性質の意味、その安定度との関係などについては、いずれ又、稿を改めて述べたい。

終りに本研究に対し、御鞭撻御援助を頂いた工業技術庁電気試験所久野部長、山田課長、日立研究所三浦副所長、日立工場変圧器部谷崎部長に対し、又試料油の提供、共同実験に協力して下さいた日本鋳業油業部、日本石油、その他の石油会社に対し、又オーストリア規格等の文献を贈つて頂いた F. Skala 氏に対し厚く感謝の意を表し、実験に努力した当研究所々員中村剛君の労を多とする。

参 考 文 献

- (1) 日本工業規格 JIS C 2101 (1950)
- (2) 米国標準試験法、A. S. T. M. Designation : D 670-42 T
- (3) 英国標準規格 B. S. S. No. 148-1933 (Modified)
- (4) 独逸規格 V. D. E. 0370/1933
- (5) オーストリア規格 Ö. V. E. W 50/1951
- (6) 他の諸外国規格をも含めた詳細な表は、(7)の文献にある。
- (7) A. J. Ham, C. N. Thompson : J. I. P. 36, 673 (1950)
- (8) C. H. Barton : J. I. P. 32, 408-13 (1946)
- (9) A. S. T. M. Designation D 974-48 T