

論 文

シリコン油の交流導電率に及ぼす水分の影響

梅 津 勇*, 浅 野 和 俊*

(1981年7月13日受稿)

Effects of Dissolved Water on AC Conductivity of Silicone Fluid

I. UMETSU* and K. ASANO*

(Received July 13, 1981)

The effects of water in silicone fluid (dimethylsiloxanes) on the AC conductivity is examined under various water content. Furthermore, the dependence of viscosity on the conductivity is also investigated by using the fluid with low kinematic viscosity of 1×10^{-6} , 5×10^{-6} , $10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ and middle viscosity of $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Water content is determined by the Karl Fischer's method and the AC conductivity is measured by capacitance bridge method. In the case of low viscous fluid, it is shown that water has no effect on the AC conductivity up to about 150 ppm of water content, but above 150 ppm, effect of water becomes remarkable. These results suggest that the size of water droplet grows with the increase of water content, which is supported by the further investigation with the filtering method. In the case of middle viscous fluid, the AC conductivity doesn't depend on the water content. This phenomenon might be due to the fact that the state of dispersion of water droplet in silicone fluid depends on the viscosity.

1. まえがき

油入り変圧器や電力用コンデンサにおける絶縁性能は、絶縁紙と絶縁油の特性によって左右される。そのなかでも絶縁油中の含有水分が交流破壊電圧、 $\tan \delta$ あるいは電気抵抗率に大きな影響を及ぼすことは知られている¹⁻³⁾。

絶縁液体として種々の優れた性質を有しているシリコン油は最近、新幹線車両用変圧器、コンデンサ、ケーブル絶縁などに使用され、PCB(ポリ塩化ビフェニル)代替油として注目されている^{4,5)}。また、シリコン油は上記の実用的用途のほかに液体誘電体の導電現象、絶縁破壊現象、誘電特性などの基礎的研究の試料として用いられることが多い。このように多方面に利用されているのにもかかわらず、その構造的性質からくる欠点として吸湿しやすいことがあげられる。その結果、シリコン油中に存在する水分がその電気的特性に大きな影響を及ぼすが、それについての詳しい報告はない。

これらの性質、用途をふまえてわれわれも従来からシリコン油の $\tan \delta$ や交流導電率などに及ぼす水分の影

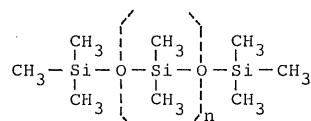
響について検討してきてその一部はすでに報告してきた^{6,7)}。われわれは液体誘電体の導電現象における水分の影響を広い粘度範囲で把握するために実用的によく用いられている動粘度 $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ のもののみならず、 1×10^{-6} , 5×10^{-6} , $10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 等の比較的低粘度のシリコン油も扱った。

本報告はシリコン油の電気的特性を水分含有率をパラメータとして測定した結果のうち、とくに交流導電率に及ぼす水分含有率の影響、および水分含有率と水分の油中分散状態についてまとめたものである。

2. 実験方法

2.1 試料油

試料として用いたシリコン油は鎖状ポリジメチルシリサンで次のような化学構造をもち、それらの諸特性量は表1に示す。



なお、次章以下では便宜上常温で $10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下の粘度の油を低粘度油、 $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の粘度の油を中粘度油と呼ぶこととする。

* 山形大学工学部電気工学科 (992 米沢市城南 4-3-16)
Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Yamagata University, 3-16, Jonan 4-chome, Yonezawa, 992 Japan

表 1 シリコン油の諸特性量
Table 1 Physical properties of silicone fluid.

Kinematic viscosity ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)	Flash point (°C)	Pour point (°C)	Specific gravity	Surface tension ($\times 10^{-3} \text{ N/m}$)	Refractive index
1	37.8	-86.0	0.818	17.4	1.3825
5	135.0	-65.0	0.920	19.7	1.3970
10	162.8	-65.0	0.934	20.1	1.3990
50	275.5	-55.0	0.960	20.8	1.4015

これらの試料は焼結ガラスフィルタ(孔径 0.5~1 μm)によりゴミ、不純物を除去した。その後、処理した試料を 100 ml のガラスピーカに入れ飽和水蒸気状態にしたデシケータ中に長時間放置しておくことにより水分含有量の増加を行なわせた。また水分含有量を低くする場合は、一定時間真空脱ガスあるいは五酸化リンを用いて脱水を行なうことにより水分量の調整を行なった。これらの試料の水分測定は脱水溶剤 PE を用いて Karl Fischer 法(三変化式 MS 型)で行なった。

水分のシリコン油内への拡散係数は小さいもので、拡散時定数で考えると $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ のものではだいたい 10 時間程度である。この実験においてはこの拡散時定数以上の長時間にわたって吸水あるいは脱水を行なわせているため、油中においてはほとんど均質に水分が分布していると考えられる。その検証の例としては吸水後のピーカ内試料の上部、下部の水分含有率を測定したところ、ほとんど同一であった。

2.2 フィルタによる油中水分の分離測定

シリコン油中の水分が実際に問題となるのは、大気中からの吸水による ppm オーダーの水分を含有している場合であり、その飽和吸湿量は粘度によって異なるが、 $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の場合、常温で約 200 ppm 前後である⁸⁾。このオーダーの水分含有状態を検討するためコロイド分散系で粒度分布を求めるのに使われているふるい分け法の実験を行なった⁹⁾。

本実験では動粘度 $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ と $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ のシリコン油を用いたが、それぞれを種々の水分含有率に調整した後、フィルタの中を加压濾過させ、フィルタ通過前と通過後の水分含有率を Karl Fischer 法で測定した。

実験で用いたフィルタはミリポアメンプランフィルタであるが非常に均一であり、気体、液体をこのフィルタで濾過するとフィルタの孔径より大きな粒子は完全に除去されるものである。使用したフィルタの諸特性量を表 2 に示す。本実験では動粘度 5×10^{-6} , $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ のシリコン油とともに疎水性の LS 型を用いたが、 $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ のシリコン油ではさらに孔径による分離の相違を

表 2 ミリポアフィルタの諸特性
Table 2 Characteristics of Millipore filters

Type	Material	Mean pore diameter (μm)	Particle limit of filtration (μm)	Porosity (%)
HA	Mixed esters of cellulose	0.45	0.47	79
RA	"	1.2	1.5	82
LS	Teflon	5.0	6.2	60

検討するため RA 型も用いた。

なお、 $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ のシリコン油は焼結ガラスフィルタ(孔径 0.5~1 μm)による前処理を行なった後、よりいっそうの不純物除去のため HA 型で再度前処理してから水分量の調整を行なった。 $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の油の場合は、HA 型による前処理は高い粘性のため困難であったので省略した。

2.3 交流導電率の測定法

絶縁液体の導電現象を考える場合、複素誘電率で考える場合といわゆる導電率で考える場合がある。前者は絶縁体内での損失という考え方に基づくものでどちらかといえば、誘電体現象論にもとづくものであるのに対し、後者は導電性物質における導電現象の考え方を絶縁体へ拡張したものである。導電率が物質固有の性質であるという考え方立てば、後者のほうが周波数依存性を含まないので取り扱いやすい。それゆえ、ここでは後者で考えるが通常の測定器および測定法は前者が主体になつてるので、ここでは $\tan \delta$ を測定した後にそれから導電率を求める方法をとる。

絶縁液体の導電機構としてはイオンの移動によるものほかに、双極子配向損失、分極損失等が含まれる。交流による導電率測定法ではこれらの損失すべてを含んだものであるのに対し、直流法では理論的にはイオンの移動によるものみを測定することが可能である。しかし、実際の測定では移動イオンが界面に集積することによるイオンデプレッションの問題があり厳密な測定は容易ではない。直流法のなかでも零時間法はこのイオンデブ

レーションの影響を取り除けるので現在広く使われている方法であるが¹⁰⁾、ここでは交流法を用いた。

測定電極は同軸円筒型（東亜電波㈱ SME-35 型）で電極間隔は 1 mm、幾何学的静電容量は 43 pF である。

これに試料を注入した後、大気中の水分が試料中へ混入しないように電極を密閉した。この電極をファラデーケージに入れ静電遮蔽を行ない静電容量、 $\tan \delta$ をキャパシタンスブリッジ (General Radio 社 1615A) によって測定した。なお、このブリッジでは容量で $10^{-17} \sim 10^{-6}$ F, $\tan \delta$ で $10^{-6} \sim 1$ の範囲を直読、測定可能である。

2.2, 2.3 項の実験は室温で行なった。

3. 実験結果

3.1 フィルタによる油中水分の分離

図 1 はふるい分け法により、低粘度油の代表的な例として $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の加圧濾過前の水分含有率 W_b と濾過後の水分含有率 W_a の関係を示したものである。図には LS 型、RA 型フィルタを使用したときの結果を示しているが、それらの通過粒子限界は表 2 に示したようにそれぞれ 6.2, 1.5 μm である。

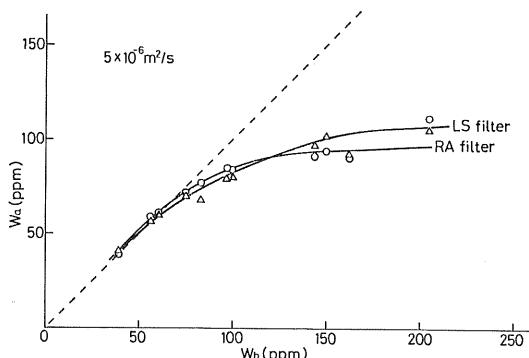


図 1 フィルタリングによる水分含有率の変化

Fig. 1 Variation of water content after filtering.

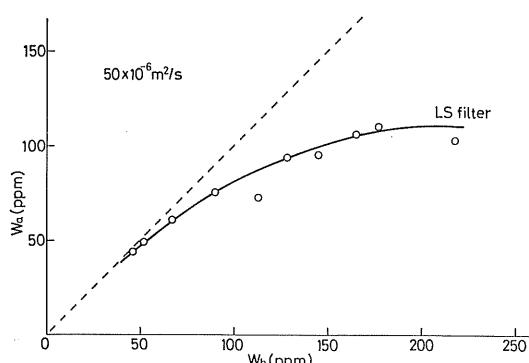


図 2 フィルタリングによる水分含有率の変化

Fig. 2 Variation of water content after filtering.

同様にして測定した中粘度油 $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の結果を図 2 に示す。低粘度油、中粘度油ともに同様な傾向を示していることがわかる。

これらの結果より明らかになったことをまとめると次のようになる。

- (1) 約 70 ppm 以下では W_b と W_a はほぼ同じである。
- (2) 約 70~160 ppm の範囲においては W_a は W_b より小さいが W_b の増加に伴いほぼ直線的に増加している。
- (3) 約 160 ppm 以上では W_a は一定値に落ちつく傾向にある。

3.2 誘電率と水分含有率の関係

図 3 は、周波数 1 kHz における低粘度、中粘度のシリコン油の比誘電率 ϵ_r と水分含有率の関係を示したものである。この図に示されているように水分含有率による変化はみられない。また、 ϵ_r と周波数の関係は図 4 のようになる。

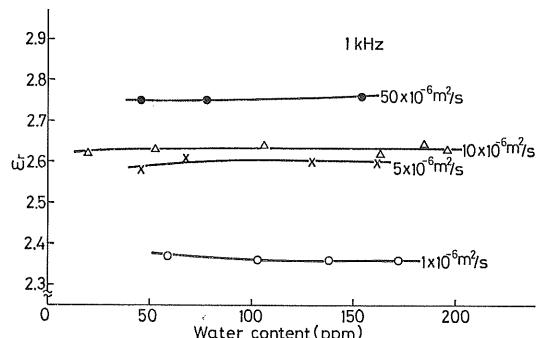


図 3 種々の粘度におけるシリコン油の比誘電率と水分含有率の関係

Fig. 3 Relation between water content and dielectric constant of silicone fluid for various viscosity.

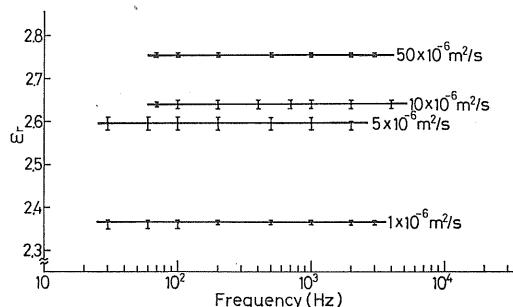


図 4 種々の粘度におけるシリコン油の比誘電率と周波数の関係

Fig. 4 Relation between frequency and dielectric constant of silicone fluid for various viscosity.

これらの結果より常温においての飽和水分量は水分含有率でいえばきわめて微小である。そのため、粘度の高低にかかわらず ϵ_r は水分含有率、周波数にほとんど依存しない。

シリコン油の粘度はその化学的構造と密接に関連しているが、その構造式はすでに2.1項で述べた。式中の n はシロキサン結合の重合度でこの n とともに分子が長くなり粘度が高くなる。

シリコン油は Si-O 結合のイオン性がかなり大きいこと、 $\angle \text{SiOSi} \approx 143^\circ$ の結合角のために有極性であるが誘電率、誘電損失ともに小さい誘電的性質を示すことが指摘されている¹¹⁾。これは双極子の回転が分子内部の比較的小規模なセグメントを単位とした運動であるためと考えられている。

図3、図4において、粘度で ϵ_r が変化しているのはシロキサン結合の重合度がこれらのセグメントの長さを変化させ、双極子の回転に影響を及ぼしているためと考えられる。

3.3 交流導電率に及ぼす水分含有率の影響

図5～8は低粘度油、中粘度油の交流導電率 σ_{AC} の周波数特性を水分含有率をパラメータとして両対数紙に示したものである。また、 σ_{AC} の水分含有率依存性を求めるとき図9のようになる。

これらの結果の特徴を列記すると次のようになる。

(1) 低粘度油においては σ_{AC} が水分含有率にあまり影響されない領域（低水分領域）と顕著に影響される領域（高水分領域）があり、その境界水分含有率は約 150 ppm 付近である。われわれほど顕著ではないが $\tan \delta$ が 100 ppm 以上で急激に増大することはすでに報告されている¹²⁾。

(2) 低粘度油において、低水分領域では σ_{AC} は周波数に依存しないほぼ一定であるが、高水分領域では周

波数の増加とともに増大する。ちなみに 1 kHz における低水分領域の σ_{AC} と高水分領域の σ_{AC} との間には約 1 衍ほどの開きがみられる。

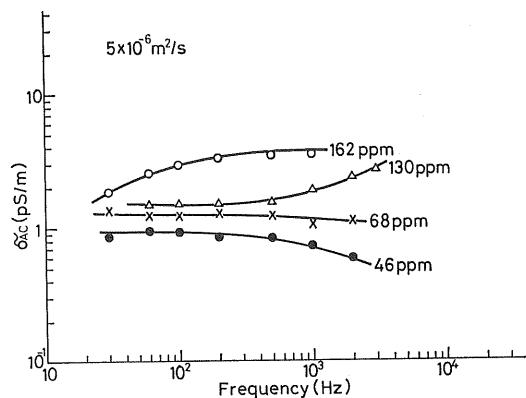


図6 交流導電率の周波数依存性

Fig. 6 Dependence of AC conductivity on frequency.

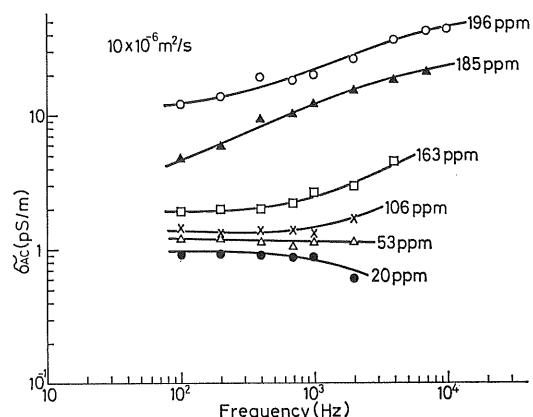


図7 交流導電率の周波数依存性

Fig. 7 Dependence of AC conductivity on frequency.

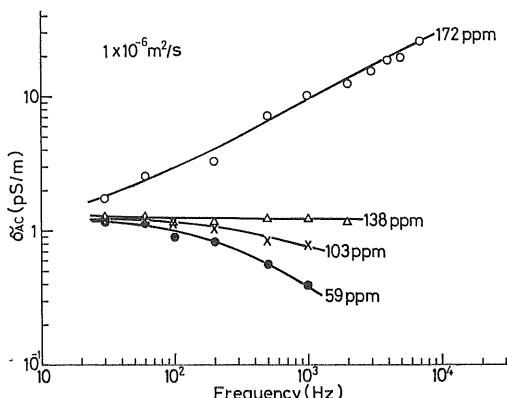


図5 交流導電率の周波数依存性

Fig. 5 Dependence of AC conductivity on frequency.

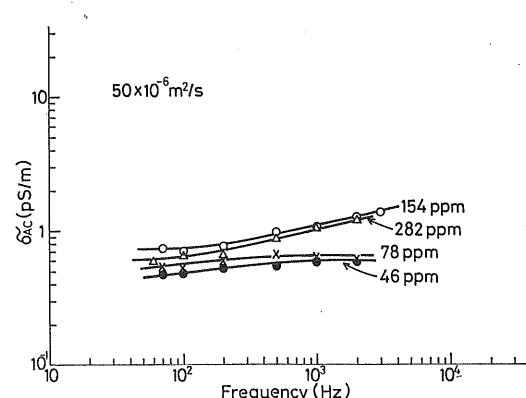


図8 交流導電率の周波数依存性

Fig. 8 Dependence of AC conductivity on frequency.

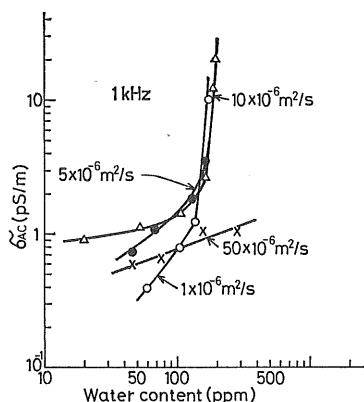


図 9 交流導電率の水分含有率依存性

Fig. 9 Dependence of AC conductivity on water content.

なお、1~2 kHz で低水分領域の σ_{AC} が低い値を示しているのは、 $\tan \delta$ の測定限界値の 10^{-6} 付近であるために生じる誤差の影響と考えられる。

(3) 中粘度油の低水分領域の σ_{AC} は周波数に依存しないが高水分領域の σ_{AC} は周波数の増加とともにいくぶん増大している。しかし、その増加もたとえば 1 kHz においては低水分領域の σ_{AC} の約 2 倍くらいにしかならない。これは低粘度油の場合の約 1 術ほどの開きと比較すると水分含有率の影響は小さくなっている。

4. 考 察

4.1 シリコン油中の水分の分散状態

前節で示したように、一般に高水分領域では導電率は周波数とともに増加する傾向を示している。この現象を誘電体現象論で説明しようとするならば、周波数の増加に伴う双極子配向や分極遅れによる損失の増大と考えることができる。しかし、低水分領域で周波数とともに低下する現象の説明は容易ではない。そこでわれわれは、液中の水分がどのような状態で存在するかによって移動度や電荷担体の数がどのように変化するかの推論を行なうことによって、これらの実験結果の説明をこころみる。たとえば水分が水滴の状態で存在するとするならば、その大きさ、形状、分散状態によって導電過程は異なってくるものと思われる。

石井らは¹⁾、塩素化不燃性絶縁油の破壊電圧に及ぼす水分の影響について報告しているが、そのなかで絶縁油中の水分を、(1)完全に溶解している水分、(2)液体粒子状水分、(3)固体粒子状水分、に分け水分飽和溶解度以下の水分は溶解水分として存在し、また水分飽和溶解度よりも多い水分が絶縁油中に存在する場合には水分飽和溶解度までの水分は溶解水分として存在し、飽和溶解度をこえる水分は温度が 0°C より高ければ液体粒子状水分、

0°C 以下の場合は固体粒子状水分として存在するといつて述べている。そして油の白濁と水分飽和溶解度との相関について述べている。

また、Stannett²⁾は変圧器油の電気抵抗率に及ぼす水分の影響について報告しているが、そのなかで温度が上昇すると油はより多くの水を溶解し、その結果、エマルジョン状態が減少するので導電率が減少して逆V字型の抵抗率-温度特性を生じるといっている。

これらの報告では水分含有率がたかだか 140 ppm くらいまでしか検討していないし、溶解状態、エマルジョン状態と水分含有率の相関関係についても検討されていない。

コロイド化学でのエマルジョンの定義は、混じり合わない 2 種類の液体があった場合、一つの液体が他の一つの液体の中に分散している系（液滴の粒子直径は約 1~50 μm くらい）とされており、水中油滴型（O/W 型）と油中水滴型（W/O 型）の 2 種類がある¹³⁾。

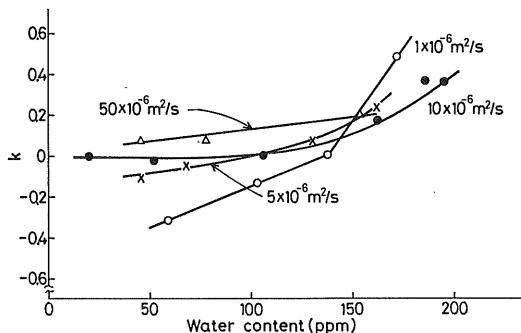
このような点から考えれば、シリコン油に水分が混入している状態は一種の W/O 型のエマルジョンとみなすこともでき、エマルジョン中の水滴は種々の大きさをもっていると思われる。そして、その大きさ、個数は水分含有率により異なるものと考えられる。

前節 3.1 項で述べたわれわれの実験結果によれば、水分含有率約 70 ppm、約 160 ppm を境界にして油中水分の分散状態は三つの状態に大別できる。すなわち、フィルタを通過する粒子の限界より約 70 ppm 以下では水分は油中に少なくとも 1.5 μm (中粘度油では 6.2 μm) 以下の大きさで分散し、約 70~160 ppm の範囲においては 1.5 μm 以下の大きさの水滴が分散している状態とこれより大きい粒径をもつ水滴が分散している状態が混在しているものと考えられる。また、約 160 ppm 以上ではその混在状態がさらに進行し、大きな水滴の占める割合が非常に大きいことを示している。これらのこととは、従来の報告で述べられているような溶解状態、液体粒子状態、エマルジョン状態などの区分のみから水分の影響について述べるのが適当でないことを示している。

この実験結果からいえることは、シリコン油中の水分の粒子は均一な大きさをもたずある一定の粒度分布をしており、その分布は水分含有率、温度等に依存していると考えるべきである。一つの仮定として対数正規分布を考えることも可能であるが、この点に関してはより定量的な検討を加える必要がある。それらの定量的な関係から電気的特性に及ぼす水分の影響が検討されるべきものと思われる。

4.2 シリコン油の σ_{AC} に及ぼす水分の影響

σ_{AC} に及ぼす水分の影響はその含有率の大きさによっ

図 10 水分含有率と κ の関係Fig. 10 Dependence of κ on water content.

て異なることはすでに述べたが、これはどのようなメカニズムに基づくものであるかについて以下に考察する。

σ_{AC} は物質本来の性質を示すものであるから通常、周波数に依存しないものである。しかし、実験結果からも明らかのように σ_{AC} はある程度、周波数の依存性がある。その依存性を f^ω として、 κ と水分含有率の関係を示したのが図 10 である。

低粘度油の場合、約 150 ppm 付近までは κ は一定の傾きで増加し、それ以上の水分含有率になると急に増加していく。このように、 κ は水分含有率に依存している。 $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の油の低水分領域における傾きが大きいのは、試料自身の動粘度と水分の動粘度がほぼ同じであるために水分子の動きに対する粘性抵抗の影響が考えられる。

これらのメカニズムは水の存在状態と密接に関係していると思われる。 $10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の場合には、約 70 ppm 付近までは κ はほぼゼロとなっており水自身の電離でプロトン化したイオン、水酸イオンやわずかに含まれている不純物などによるイオン伝導が主になっていると思われる。約 70~150 ppm の範囲、すなわち、小さな水滴と大きな水滴の混在しているときには、 κ はしだいに増加し 0.1 前後の値を示しているが、イオン密度の若干の増加によるイオン伝導であると思われる。約 150 ppm 以上の高水分領域の大きな水滴となっているときには、 κ は急激に増加しているがこれはイオン伝導ではないようである。もし、イオン密度の増加だけで説明しようすれば、 κ はほぼゼロとなるはずであり実験結果に反する。結局、イオン伝導以外の別の機構が関与していると考えなければならない。

Meakins と Sack¹⁴⁾ によれば水素結合性の誘電体であって水素結合鎖が比較的長く連なっている場合、電界が作用すると双極子分極が生じ水素結合鎖の長さの 2 乗に比例して緩和時間は長く誘電損率は大きくなるといわれている。

水は水素結合と呼ばれる特殊な結合を有しており、油中の水滴が大きくなるほど、水素結合鎖の長さは当然大きいと考えるべきで、高水分領域の伝導機構は、上述の水素結合の双極子分極で説明できると思われる。もちろん、この領域ではイオン伝導も存在し、それは見掛け上の双極子分極によってマスクされていると思われる。また、70~150 ppm の範囲の高水分領域近傍では、イオン伝導のほかに水素結合鎖の双極子分極も存在すると考えられる。

次に中粘度油の場合、 σ_{AC} に及ぼす水分の影響は低水分、高水分領域ともに顕著でない。これは、図 10 の κ の変化に示されている。これはイオン伝導と考えられるが、高水分領域では実験結果より水分が大きな水滴となっているとみなせるにもかかわらず、低粘度油に比べて水分の影響はあまりみられない。それは、水素結合鎖の双極子分極が媒体からの粘性抵抗による影響をうけるためと考えられる。これらの点については今後、別な角度から検討する必要がある。

5. 結 び

シリコン油中の含有水分の存在状態および交流導電率に及ぼす水分の影響について、粘度の異なる油を用いて実験を行ない比較検討を行なった。その結果をまとめると次のようになる。

(1) 油中の水分の粒子は、均一な大きさをもたずその大きさは分布しており、その分布は水分含有率に依存している。

(2) $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の低粘度油の交流導電率は水分含有率約 150 ppm (低水分領域) まではあまり水分の影響をうけないが高水分領域では顕著に影響をうける。これは水分含有率の増加に伴い油中水滴が大きくなり、水素結合による導電損失に起因していると思われる。

(3) $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の中粘度油の交流導電率は、含有水分によってあまり影響をうけず高水分領域で若干の増加がみられるにすぎない。これは粘性抵抗が影響を及ぼしていることを意味する。

今後、水分含有率と粒度分布、粒度分布と交流導電率などの関係について理論、実験両面での検討を行ないたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 石井敏次、難波貞雄、牧野芳弘：電気学会雑誌, 91(1971) 1119
- 2) A.W. Stannet : Br. J. Appl. Phys., 2 (1951) 110
- 3) R.M. Hakim, R.G. Olivier and H. St-Onge : IEEE Trans. Electr. Insul., EI-12 (1977) 360

- 4) 梅田正晴, 柏崎恒利: 電気学会電気鉄道・絶縁材料合同研究会資料 RAT-79-8, EIM-79-56 (1979) 37
- 5) 増田雄彦, 卜部恭一, 降矢 力, 山口博之: 同上 RAT-79-9, EIM-79-57 (1979) 45
- 6) 梅津 勇, 浅野和俊: 昭和55年電気関係学会東北支部大会, p. 25, 電気学会 (1980)
- 7) 梅津 勇, 浅野和俊: 昭和 56年電気学会全国大会, No. 316 (1981)
- 8) 加賀俊平: 昭和51年電気学会全国大会 S. 8-1 (1976)
- 9) 日本化学会編: 界面とコロイド, p. 383, 丸善 (1977)
- 10) 浅野和俊: 静電気学会誌, 1 (1977) 58
- 11) 寺西常治, 大橋朝夫, 上田 実: 電気学会論文誌 A, 95 (1975) 118
- 12) 高分子学会 高分子と吸湿委員会編: 材料と水分ハンドブック, p. 600, 共立出版 (1968)
- 13) B. ヤーゲンソンス, M.E. ストラウマニス: コロイド化学, p. 350, 培風館 (1967)
- 14) 犬石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之: 誘電体现象論, p. 133, 電気学会 (1973)