

# 酸性雨による有機絶縁材料の劣化

長谷川 誠一・熊谷 誠治\*・王 新生\*  
小林 謙一\*・吉村 昇\*

## The Degradation of Pure Organic Insulating Materials due to Acid Rain

Seiichi HASEGAWA, Seiji KUMAGAI, Wang XINSHENG  
Kenichi KOBAYASHI and Noboru YOSHIMURA

(1996年11月29日受理)

Organic Insulating materials are now used for outdoor power equipments. However, there is a tracking degradation which is a peculiar degradation phenomenon for organic insulating materials. The outdoor equipments are effected by SO<sub>2</sub> acid rain, because they are always exposed to it. The SO<sub>2</sub> acid rain makes the surface hydrophobicity low, accelerates the tracking degradation and finally leads to the tracking destruction. In this paper the effect of acid rain on the degradation of organic insulating materials was studied by the IEC 587 tracking resistance test method and contact angle measurement. It's suggested that acid rain can result in severe damages.

### 1. 緒 言

屋外電力設備の絶縁材料が軽量化、コンパクト化の要請から従来のセラミックスから有機絶縁材料にとって替わりつつある。この有機絶縁材料は絶縁性能は優れているがセラミックと違い、耐候性に難があり、屋外電力設備のような長期間使用における信頼性という点でセラミックに匹敵するまでには至っていない。有機絶縁材料は自然界から紫外線などの太陽光の照射、雨などの降水を受けて風化していく。これによって絶縁材料表面の撥水性が失われ、表面がぬれて汚損物質が付着し易くなる。その結果、表面を漏れ電流が流れ放電を発生する。この放電が原因で表面に局所的な炭化導電路(トラック)を生じ、これが進展し最終的にはトラック破壊に至る。

有機絶縁材料が酸性雨にさらされた場合、こうし

た劣化現象がより加速されることが予想される。この観点から、筆者らは先に韓国電力が試験した人工酸性雨<sup>(1)</sup>を用いて有機絶縁材料の耐トラック性に対する酸性雨の影響を実験、検討して報告した。<sup>(2)</sup>すなわち人工酸性雨に浸漬した有機絶縁材料の耐トラック性は未劣化材料の80~50%まで低下することが認められた。

酸性雨の主要原因物質はNO<sub>2</sub>とSO<sub>2</sub>であるが、表1の韓国電力提案の人工酸性雨はNO<sub>2</sub>を主成分としたものとされている(NO<sub>x</sub>系人工酸性雨)。一方、環境庁の調査<sup>(3)</sup>によれば、我が国における降雨に含まれるイオン成分の中でSO<sub>4</sub>イオン成分が他の成分を卓越していることが報告されている。すなわち、わが国の降雨は硫酸化合物を多量に含んでいる。そこでこの実際の降雨を模擬したSO<sub>2</sub>系人工酸性雨を作成し、この酸性雨が有機絶縁材料の耐トラック性に対してどのような影響を与えているか実

表1 人工酸性雨溶液成分[g/2ℓ](NO<sub>x</sub>系)

Table 1 Ingredient of the solution of artificial acid rain

NaCl	KNO <sub>3</sub>	CuCl <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O	CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	Critical Acid
0.28	1.30	0.003	0.0009	0.002	2.10

\* 秋田大学

平成9年2月

表2 日本における降水中のイオン成分量[mg/ℓ]

Table 2 The ingredient density of ion in precipitation in Japan

pH	H <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>
4.5	0.002	0.99	0.11	0.01	0.10	0.22	0.04

験・検討を行ったので、その結果について報告する。

## 2. 実験方法

本研究では供試材料として充填剤を入れないポリプロピレン (PP), ポリカーボネート (PC), ポリスチレン (PS), ABS樹脂 (ABS), ポリ塩化ビニル (PVC) の5種類の材料を用いた。試料の大きさは規定に従い50 mm×120 mmとした。耐トラッキング性試験は IEC Pub. 587<sup>(4)</sup> の規定にしたがって行った。試験電圧は4.5 kV一定で、試験液は規定のイオン交換水に0.1% NH<sub>4</sub>Clを溶解したものに0.02%非イオン性界面活性剤を添加した溶液を使用した。この試験液の電気伝導度は2400 μS/cm (23°C), pH値は5.85である。図1に試験回路を示した。

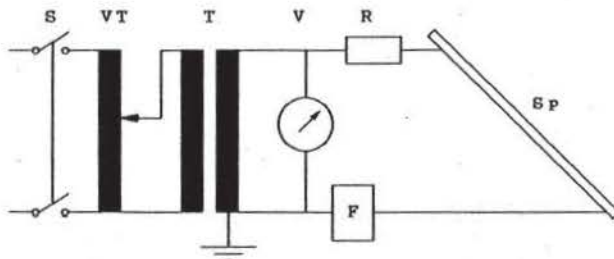
環境庁の調査による1989年から1992年までに全国の測定局で測定された降水中のイオン成分濃度の平均値を表2に示した。この分析結果をもとにイオン成分濃度組成を計算し、その比に基いて表3のようにSO<sub>2</sub>系人工酸性雨の成分を決定した。この人工酸性雨溶液の水素イオン濃度(pH値)は2.1, 電気伝導度は7200 μS/cmで、実際の降雨の500倍劣化が加速される濃度を持っている。

酸性雨の影響を調べるため、前報<sup>(2)</sup>と同じく試験前に各試料を酸性雨溶液に20日, 45日および90日間浸漬を行った。なお、酸性雨溶液は約2週間ごとに

表3 人工酸性雨溶液成分[g/2ℓ](SO<sub>2</sub>系)

Table 3 Ingredient of the solution of artificial acid rain

NH <sub>4</sub> Cl	NaCl	KCl	HNO <sub>3</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
1.00	2.55	0.18	0.90	1.05	0.90



S = magnet switch 3p, 200v, 13A  
 VT = volt slider 0~260V, 10a, 2kVA  
 T = pole transformer 210/6600V, 5kVA  
 R = series resistor 33kΩ, 200W  
 V = voltmeter with probe peak 40kV  
 SP = specimen  
 F = current sensor 0.25A, 1~10sec.

図1 試験回路

Fig. 1 Scheme of circuit diagram

取り替えた。これらの浸漬した試料と、浸漬をしない未劣化の試料について耐トラッキング性試験を行った。なお各試料とも、前処理として表面をイソプロピルアルコールで洗浄してワイプ紙で清拭し、シリカゲル入デシケータ内で24時間以上保存した。

## 3. 実験結果と検討

### 3.1 トラッキング破壊時間に対する浸漬の影響

有機絶縁材料のトラッキング破壊のプロセスは試験開始からシンチレーション放電発生までの第1過程, そして炭化導電路が形成され進展してトラッキング破壊に至る第2過程に分けることができる。本研究において行った耐トラッキング試験について、この過程ごとの時間について検討を行った。図2に各試料の浸漬日数に対するトラッキング破壊時間(第1過程と第2過程の合計時間)の変化を示した。

各試料とも浸漬日数の増加にともないトラッキング破壊時間が短くなる傾向が現われている。すなわち、酸性雨溶液に浸漬することにより耐トラッキング性が低下している。さらに浸漬日数に対する低下の度合いは45日までが大きく、それ以上では低下の度合いは少ない。また各試料間で浸漬前(未劣化)のトラッキング破壊時間を浸漬後のそれと比較するとPC, PPが約60%前後の減少割合が大きく、ついでPVCが約75%で、ABS, PSは85%前後となって

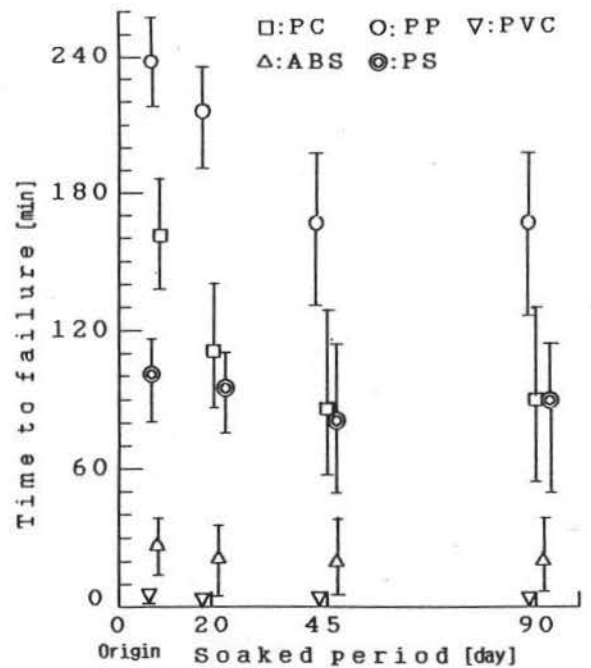


図2 トラッキング破壊時間の変化

Fig. 2 Change of tracking time

酸性雨による有機絶縁材料の劣化

いる。ただし、PVCは破壊時間そのものが短かいので、破壊時間の減少割合だけで耐トラッキング性の優劣を比較することは難しい。

なお、トラッキング破壊時間に占めるシンチレーション放電開始までの第1過程の時間は極めて長くこの第1過程の時間も、浸漬によってトラッキング破壊時間と同様に短くなるのがわかった。

以上のようにSO<sub>2</sub>系人工酸性雨溶液に試料を浸漬した場合、NO<sub>x</sub>系人工酸性雨溶液に浸漬したと同様に各試料とも耐トラッキング性が低下する傾向が認められた。

3. 2 シンチレーション放電発生からトラッキング破壊までの時間に対する浸漬の影響

試験開始からシンチレーション放電発生までの第1過程に要した時間は、ほぼトラッキング破壊時間と同様の変化をしている。浸漬日数の増加にともない時間が短くなる傾向が現われている。つぎに、浸漬時間に対するシンチレーション放電発生から破壊に至る第2過程の時間の変化を図3に示した。この過程における時間を各試料間で比較するとこの過程に要する時間はPPを除いた各試料において1分未満の極く短時間である。すなわちトラッキング破壊時間に占める割合も僅かである。また、浸漬の影響も少ない。これはシンチレーション放電部分が極めて高温なので、浸漬による試料表面の変化が現われにくい<sup>(2)</sup>ためとみなされる。すなわち、人工酸性雨溶液へ浸漬した影響は試験開始からシンチレーション放電発生までの第1過程に大きく作用していることがわかる。

3. 3 浸漬による表面性状の劣化

トラッキングを引き起こす原因となるものは、直接的にはシンチレーション放電の熱であるが、間接

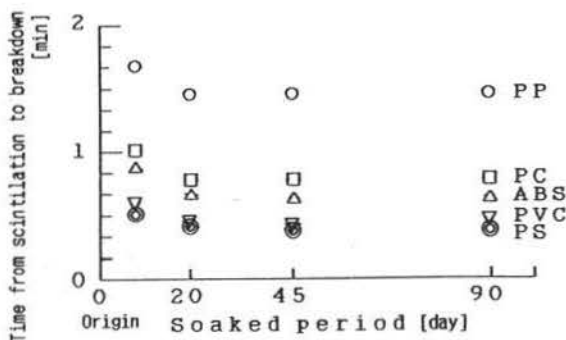


図3 シンチレーション開始から破壊までの時間の変化  
Fig. 3 Change of time from scintillation to breakdown

的には絶縁材料表面の湿潤である。材料表面が湿潤していると放電が発生し易く、トラッキング劣化が促進される。湿潤の度合い、すなわち材料表面のぬれ性に浸漬が与える影響を接触角によって表したのが図4である。接触角の値は蒸留水を用い液滴法によって測定した材料表面5か所の平均値である。浸漬によって各試料の接触角は小さくなる傾向が現われている。トラッキング破壊時間と同様に接触角の減少は浸漬後45日までが大きくそれ以降の変化は少ない。すなわち浸漬によって有機絶縁材料表面のぬれ性が大きくなっていることがわかる。換言すれば撥水性が失われていることになる。

一方、このように浸漬によって撥水性が失われた試料表面をSEMによって観察すると、図5に示したように浸漬していない未劣化材料にはない、数μmから数10μmの凹凸あるいは欠損部が多数認められた。これは試料が人工酸性雨溶液に浸漬されることによって受ける化学反応あるいは分解の結果生じたものと推測される。このような変化は材料の分子構造自体にも影響を与えていることが予測される。これらの結果から試料をSO<sub>2</sub>系酸性雨溶液に浸漬した場合、試料内部、表面において以上に述べた

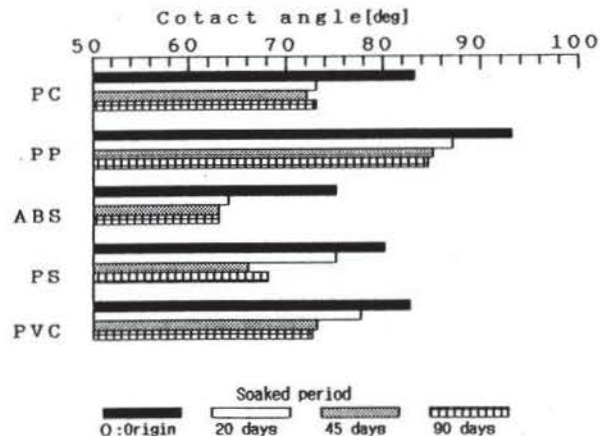


図4 接触角の変化  
Fig. 4 The change of contact angle

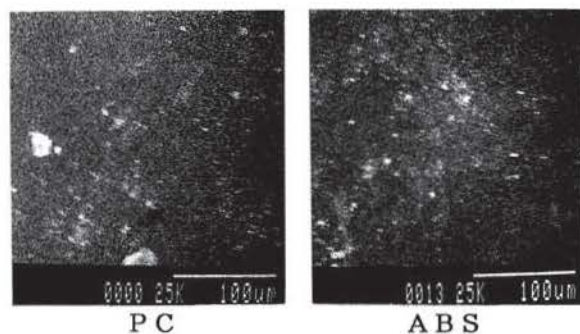


図5 浸漬後の試料表面SEM写真(45日浸漬)

変化があらわれ、これが耐トラッキング性に影響を及ぼしていることがわかった。

#### 4. 結 言

無添加、無充填の有機絶縁材料、ポリプロピレン (PP)、ポリカーボネート (PC)、ポリスチレン (PS)、ABS 樹脂 (ABS)、ポリ塩化ビニル (PVC) の耐トラッキング性に対する SO<sub>2</sub> 系酸性雨の影響を実験・検討した結果次のことが明らかになった。

- 1) SO<sub>2</sub> 系人工酸性雨溶液に浸漬することによりすべての試料において耐トラッキング性の低下が認められた。
- 2) 酸性雨溶液浸漬の影響は試験開始からシンチレーション放電発生までの第 1 過程に大きく作用している。これはこの過程における放電の発生し易さに関係し、試料表面のぬれ性に依存していることが接触角の測定によって明らかになった。
- 3) 酸性雨溶液浸漬により試料表面には微細な凹凸や欠損部を生じ、内部では分子構造自体にも化学変化が起きていることがわかった。

トラッキング破壊時間の減少を浸漬によるマクロ的变化とするならば、それは前述したようなミ

クロ変化に起因するものと考えられる。

このように SO<sub>2</sub> 系酸性雨溶液浸漬が有機絶縁材料の耐トラッキング性に及ぼす影響は、NO<sub>x</sub> 系酸性雨溶液の場合とほぼ同様な結果が得られた。

#### 文 献

- (1) Yi Dong-Young et al: "THE EFFECT OF ACID RAIN ON TRACKING DETERIORATION OF ELASTMER", Proceeding of the 1992 Korea-Japan Joint Conference on Electric Materials
- (2) 吉村 昇, 敷村朝生, 長谷川誠一: 「有機絶縁材料の耐トラッキング性に及ぼす酸性雨の影響」: 電気学会論文誌 (A), 115-A(8), 890-895, (1995)
- (3) 環境庁, 酸性雨対策検討委員会: 「第二次酸性雨対策調査」(1994)
- (4) "Test method for evaluating resistance to tracking and erosion of electrical insulating materials used under severe ambient conditions", IEC Publication 587, Second Edition (1984)