全面導電釉がいしの釉薬に関する実用化研究（その2）

正員 鈴木 良 博 (日本ガイシ)

非会員 今 井 修 (日本ガイシ)

非会員 森 重 男 (日本ガイシ)

正員 水 野 幸 男 (名古屋工業大学)

正員 内 藤 克 彦 (名城大学)

A practical study on semiconducting glaze for insulators (2nd report)

Member Yoshihiro Suzuki (NGK Insulators, Ltd.)

Non-member Osamu Imai (NGK Insulators, Ltd.)

Non-member Shigeo Mori (NGK Insulators, Ltd.)

Member Yukio Mizuno (Nagoya Institute of Technology)

Member Katsuhiko Naito (Meijo University)

The semiconducting glaze insulator shows excellent performance under contaminated conditions. Basic characteristics of the semiconducting glaze for mass-production were reported in the previous report. The 2nd report describes its long-term characteristics and study results on how to improve them. The semiconducting glaze insulator sometimes suffers from surface roughening for long-term use under voltage application, which is called electrolytic corrosion. From the test results, the electrolytic corrosion was considered due to small discharge around wetted contaminants on the surface and thermal stress caused by leakage current flowing into the glaze. In addition, it was confirmed that the electrolytic corrosion could be improved by increasing amount of metal oxides (SnO_2 and Sb_2O_3) in the semiconducting glaze and by adding small amount of the other metal oxide (Nb_2O_5). The suspension insulators produced with the improved semiconducting glaze were subjected to the acceleration laboratory test. The test results showed good performance within permissible increase in impedance and no serious damage of the glaze. The laboratory test results were compared with the field test data and it was concluded that the said semiconducting glaze insulators could have sufficient lifetime.

キーワード：がいし、導電釉、電蝕、長期性能、金属酸化物、酸化ニオブ

Keywords: insulator, semiconducting glaze, electrolytic corrosion, long-term performance, metal oxides, niobium oxide

1. まえがき

全面導電釉がいしは磁器がいしの釉薬（うわぐすり）を半導電性釉薬（以下導電釉という）に置き換えたものであり、優れた汚損耐電圧特性およびコロナ防止特性を有する⁽¹⁾、⁽²⁾。これは導電釉の中を流れる微小な電流による発熱作用でがいし表面とそこに付着した汚損物が乾燥すること、またがいし表面に沿った電位傾度が均等化されることによる⁽¹⁾。

導電釉材料としては酸化錫・酸化アンチモン系のものを最適な材料として研究を進め⁽¹⁾、⁽²⁾、工業化のための導電釉の表面抵抗率、抵抗分布および金属酸化物配合割合等の製造条件について前報⁽³⁾にて報告した。その結果、基礎釉 80%、金属酸化物（酸化錫 SnO_2 、三酸化アンチモン Sb_2O_3 ）配合割合 20%、酸化物中の三酸化アンチモンの割合 4%の導電釉を選定した。この導電釉を用いて懸垂がいしとして表面抵抗率 10~30M Ω で、汚損耐電圧特性およびコロナ防止特性に優れた全面導電釉がいしを得た。

前回の報告では導電釉の基礎的な材料・製造条件を明らかにしたが、その長期的性能については触れることができなかった。本研究（その2）においては、導電釉の長期的な性能変化の特性を調査し、性能改善のための最適な材料組成について検討した結果を報告する。

2. 導電釉の電蝕発生メカニズム

全面導電釉がいしを汚損・湿潤環境下で長期間課電して使用すると、導電釉の表面に非常に微細な剥離が生じ、釉表面が荒れてくる現象（導電釉の電蝕と呼ぶ）が発生することが報告されている⁽¹⁾、⁽²⁾。一例として長期間暴露試験場で課電されたがいし表面の写真を図1に示す。がいしのひだ先端にピッティング（小孔）と呼ばれる直径数十 μm ~100 μm 、深さ 25 μm 程度の微小な釉薬剥離が見られる。

導電釉がいし開発初期に検討された酸化鉄系導電釉は課電時に電気化学的な反応による導電釉材料の分解、溶出などの釉薬劣化が激しいが、現行の酸化錫・酸化アンチモン

図1 長期課電全面導電釉がいしの表面
(課電期間:14年、印加電圧:23kV/個、汚損度:D地区)

Fig.1 Surface of semiconducting glaze insulator after long-term use (14years, 23kV/unit, 'D'-contamination area)

系導電釉はこの点については格段に優れていることが確かめられている⁽¹⁾。酸化錫・酸化アンチモン系導電釉に見られる前述の表面荒れはこのような電気化学的な反応ではないことが知られているが⁽²⁾、その発生メカニズムは従来の研究では厳密には明確になっていない。ピittingは従来の研究により乾燥時には発生しないことが確認されており、この現象は導電釉表面の電解物(汚損物+水分)に電流が流入出することと関係していることが推測される。

そこで板状磁器の表面に厚さ約 250 μm の導電釉を施したテストピース (110mm $\times$ 36mm $\times$ 15mm 厚) を用いて、中央に電解物となる 0.3%食塩水を含んだ幅 13mm の布を置きテストピース両端の電極に交流 2.3kV 印加して(通電電流 0.65mA) ピittingの発生有無を確認した。試験回路を図2に示す。

図2 導電釉テストピース試験回路

Fig.2 Test circuit for semiconducting glaze test piece sample

試験の結果、電流実効値と通電時間を掛け合せて求めた電荷量 500C を通電した時点で、布がテストピースと接する境界線上に導電釉のピittingが観測された。その直径は 20 μm 程度、深さは 15 μm 程度であり、実フィールドで観測されたものが再現できた (図3参照)。

ピittingの発生箇所は、布と導電釉の境界部にほぼ均一に発生し、電極方向に向かって課電側および接地側とも布の端から約 5mm の範囲まで発生が確認された。これは食塩水が存在する領域と対応している。

課電側

接地側

(倍率 $\times$ 25倍)

図3 テストピースによるピittingの再現状況

Fig.3 Reproduction of pitting on test piece sample

ピitting生成過程の顕微鏡観察結果から、導電釉が表面から徐々に溶解するのではなく、導電釉厚さ方向に円形状の微小なクラックが生じた後、このクラックで囲まれた導電釉部が剥がれるように失われることが分かった。このような微小クラックの発生例を図4に示す。また暗室での写真観察により、布と導電釉表面の境界部付近にごく微小な部分放電が発生していることが確認された。

図4 導電釉表面の微小クラック例

Fig.4 Example of minute crack observed on semiconducting glaze surface

実験で観測された部分放電はごく微小なもので、この放電そのものが導電釉表面を損傷するとは考えにくい。これは現行の通常釉がいしにおいて汚損湿潤時には乾燥帯を短絡する大きな局部放電が継続的に発生することがあるが、磁器表面(通常釉薬)は損傷を受けないことから推測される。導電釉と通常釉の相違は、導電釉では放電の電流が釉薬を流れることであり、この電流が導電釉中の金属酸化物を流れる際に発熱し、この金属酸化物とその周りの基礎釉物質の間に熱ストレスを生じ、これにより機械的に微小なクラックがその金属酸化物周囲に発生すると推測される。

これらの実験結果より、導電釉の電蝕発生メカニズムは次のように推定される (図5)。

(1)導電釉表面の一部が汚損湿潤した場合、電流は導電釉より抵抗の低い汚損物(電解物+水分)中を流れ、汚損物の先端において電流は導電釉中に流れ込む。

(2)この部分の電流集中により微小乾燥部分が形成され電解物(上記試験では NaCl)が析出するとともに、乾燥部分

を短絡する形で微小放電が発生する。

(3)微小放電先端が導電釉に接する個所では電流密度が高く、釉薬中に流れる電流により局部的熱ストレスが発生し、微細なクラックを生じその部分の釉薬が剥離する。

図5 導電釉電蝕の発生メカニズム

Fig.5 Mechanism of electrolytic corrosion of semiconducting glaze

微小クラックは熱ストレスにより徐々に進展するものと考えられ、また電解物がクラックに浸入しそれがクラック進展に何らかの影響をおよぼすことも考えられるが、この点は明らかでなく今後の研究課題である。

導電釉の電蝕程度を評価する方法としては導電釉の抵抗測定が実用的であり、電蝕の進展に応じて電流通路が狭まることにより抵抗が増加する。例えば、図2のテストピースを用いた試験において、3000C 通電後のピitting発生領域を1000V メガーを用いて電極間隔5mmで測定した抵抗値は試験前の抵抗値の15~20%増加が認められた。このときのピittingの状況は、500C 通電時の直径20 μ mに比べて80 μ m程度の大きさが観測された。なお深さは20 μ m程度でありあまり大きな変化は見られなかった。

3. 導電釉の耐電蝕特性改善

導電釉の耐電蝕性の改善を検討するため、まず導電釉中の金属酸化物量の影響について調査した。この場合のテストピースは棒状の磁器に導電釉を施したものを使用し、導電釉としてはSnO₂とSb₂O₃の金属酸化物の合計量を釉薬重量の20%から40%変化させた。金属酸化物中のSb₂O₃量は5%とした。このテストピースを図6に示すように

図6 電蝕特性改善テストピース試験回路

Fig.6 Test circuit for improved test piece sample in respect to electrolytic corrosion characteristics

0.3%食塩水に浸漬し上部導電釉面に設置した電極と食塩水の間に交流3kVを印加して電蝕の発生状況を測定した。この装置では、電蝕は食塩水との境界面から気中部分5mmの間に発生した。

長時間通電試験後のテストピースの1000V メガーによる抵抗値測定結果を図7に示す。金属酸化物の量が多くなるに従って抵抗変化が小さくなり耐電蝕性に優れることが確認できた。この理由としては、酸化物が多いことにより導電釉の表面抵抗率が低くなり、微小乾燥部分の電圧集中が緩和され微小放電が発生しにくくなること、および放電の電流が釉薬中を流れたとき導電釉の抵抗が低く発熱量が小さいことによるものと考えられる。

図7 金属酸化物の量と電蝕の関係

Fig.7 Amount of metal oxides and degree of electrolytic corrosion

金属酸化物配合割合を20%より多くすることにより耐電蝕性が改善することが確認されたが、この場合、前報⁽³⁾で述べたように所定の表面抵抗率(10~30M Ω)を得るには釉厚を薄くしなければならず、釉厚に対する表面抵抗率のばらつきが大きくなる欠点とともに、サーミスタ定数が大きくなり熱安定性が悪くなるという欠点がある。これは導電釉内部で磁器境界面に近い部分は極端に体積抵抗率が高く、これがサーミスタ定数に大きく影響するためである。

このような欠点を改善するためには金属酸化物量を多くした状態で表面抵抗率を高くし、釉厚を厚く出れば熱安定性が改善できる。このためには、酸化錫・酸化アンチモン系導電釉に表面抵抗率を高めるような金属酸化物を添加する方法がある。そこで添加物として酸化ニオブ、酸化イットリウム、酸化タンタル、酸化チタン、などを添加した場合のサーミスタ定数を調査した。60mm×40mm×20mm 厚の板状磁器テストピースに、表面抵抗率が 10～20MΩ となるよう釉厚を調整した各種金属酸化物を添加した導電釉を施し、表面抵抗率-温度特性を測定した。この測定結果から(1)式によりサーミスタ定数を求めた。その結果を表 1 に示す。サーミスタ定数が小さいほど熱安定性がよく、望ましい材料ということになる。

$$R = R_0 \exp \left\{ B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \text{----- (1)}$$

ここで、

R : 温度 T の時の抵抗 (Ω)

R_0 : 温度 T_0 の時の抵抗 (Ω)

T, T_0 : 温度 (K)

B : サーミスタ定数 (K)

表 1 添加金属酸化物とサーミスタ定数

Table 1 Relation between additional metal oxides and temperature coefficient

試料 番号	金属酸化物配合割合 (wt%)			サーミスタ定数(K)
	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	添加物	
1	27.6	1.4	なし	1980
2	28.5	1.5	Nb ₂ O ₅ :0.4	1100
3	32.3	1.7	Y ₂ O ₃ :4.0	1350
4	32.3	1.7	Ta ₂ O ₅ :3.0	1370
5	32.3	1.7	TiO ₂ :1.0	1540

この結果より、酸化ニオブ等の金属酸化物を第三成分として添加することにより熱安定性が向上することが確認された。

次に酸化ニオブを添加した導電釉の耐電蝕性を調査した。試験は前述の図 6 のテストピースを用いて同様の試験条件で実施した。酸化ニオブ添加ありおよびなしのテストピースは表面抵抗率を同等とするように導電釉の釉厚を調整して製作した。試験結果を図 8 に示す。

この結果から分かるように、第三成分として微量の酸化ニオブを添加することにより釉厚を厚くしつつ所定の表面抵抗率を保持することができ、耐電蝕性が大きく向上する。これは表面抵抗率が同じであり微小放電の発生程度は両テストピースで同等であるが、酸化ニオブ添加のない導電釉は釉厚が薄いため微小なピッチングが発生しても抵抗変化に大きく影響するためと考えられる。

4. 全面導電釉がよいしの長期特性

図 8 酸化ニオブ添加と耐電蝕性

Fig.8 Relation between additional niobium oxide and anti-corrosion characteristics

前節の熱安定性と耐電蝕性改善検討結果を基に、がいし製造・施釉工程上の取り扱い易さ、コスト、等を考慮して、第三成分としての金属酸化物は酸化ニオブを選択した。その配合割合を、基礎釉 70%、金属酸化物 30%とし、金属酸化物中の三酸化アンチモン 4%、酸化ニオブ 1.3%とした導電釉を用いて懸垂がいしとしての長期特性を評価した。

この導電釉を施した 250mm 標準懸垂がいしの人工加速劣化試験を実施した。供試がいしの寸法諸元等を図 9 に示す。

図 9 供試がいし(250mm 全面導電釉懸垂がいし)

Fig.9 Test specimen (250mm semiconducting glaze suspension insulator)

試験は供試がいし表面を汚損液(水 1ℓ 当たり NaCl 250g、MgCl₂ 120g、トノコ 60g)で汚損し、乾燥後 2～3 個連に連結し懸垂吊り配置で霧室に取り付けた。因みにこの汚損度は重汚損(塩分付着密度 1.0mg/cm²)地区に相当する。

これらのがいし連に交流 30kV を連続課電(がいしの電圧ストレス 10kV/個、15kV/個)するとともに、霧室内に清水霧を間欠的に噴霧しががいし表面を湿潤させた。その間隔は、清水霧噴霧 30 分間、自然乾燥 30 分間とした。またがいし表面の汚損は 2 ヶ月毎に更新した。印加電圧 10kV/個のがいしの漏れ電流による平均的な通電電荷量は 1 時間当たり 4.9C 程度であった。また印加電圧 15kV/個の場合、同様の通電電荷量は 5.4C 程度であった。試験状況を図 10 に示す。

長期特性評価として、がいしを定期的に取り外し汚損物を除去したうえでそのインピーダンスを測定した。がいし

製品としての評価であることから、実際に使用される状況を考慮して交流電圧によりインピーダンスを測定し、その変化の程度をもとにがいしとしての長期特性を評価した。

図 10 人工加速試験状況
Fig.10 View of artificial acceleration test

試験結果を図 11 に示す。ここには測定値の平均値と平均値+2 σ 値を示した。

図 11 長期特性試験結果
Fig.11 Long-term performance test results

この結果より以下のことが分かった。

(1) がいし表面にフィールドで経験したと同様に特にひだ先端にピittingの発生が観測された。但しその程度は軽度であり、磁器亀裂等の重大な損傷は発生しなかった。

(2) 課電時間の経過とともにピittingの量が増えが、いしのインピーダンスが増加した。その増加割合は課電の初期に大きく、時間が経過するにつれて緩和し、インピーダンス増加は飽和傾向を示した（特に 10kV/個課電品）。

(3) インピーダンス増加の最大値は+2 σ 値で評価して、約4年間の課電(10kV/個および15kV/個)で各々1.7M Ω および3.7M Ω であった。15kV/個課電品の増加率は、汚損耐電圧特性から定めた増加許容値 20% (=インピーダンス定格最高値 18M Ω $\times$ 0.2 = 3.6M Ω)⁽⁴⁾程度であった。

(4) がいし 1 個当たりの印加電圧が高い方がピittingを発生しやすく、インピーダンスの増加が大きかった。

課電時間とともにインピーダンスの増加に飽和傾向が見られるが、これは導電釉内部の体積抵抗率が一定でないためと考えられる。図 12 に示すように、導電釉中の体積抵抗

図 12 導電釉内部の体積抵抗率分布
Fig.12 Volume resistivity of inner semiconducting glaze

率は磁器との境界面が高く、釉薬表面に向かい徐々に低くなりその後ほぼ一定となり表面近くで若干高くなる。導電釉表面にピittingが発生しその先端部分が低抵抗層に達すると汚損湿潤時の微小放電が抑制されるとともに熱ストレスが小さくなり、それ以上進展しなくなると考えられる。

実験室での加速劣化試験結果と比較できる実線路での長期特性調査データは少ないが、250mm 全面導電釉懸垂がいしについて国内外でのフィールド試験結果（がいしの電圧ストレス 10kV/個）をまとめて図 13 に示す。これは実験室と同様にがいしを定期的に撤去してインピーダンスの変化を測定したものである。フィールド試験は日本および海外の一般汚損地区および海外の工業汚損地区で実施した。また、他の報告書⁽⁴⁾から引用した臨海汚損地区のデータも比較して示した。図 13 に記載のデータは測定値の平均値+2 σ 値を示す。

図 13 フィールド試験データ
Fig.13 Field test data

フィールド試験に供試した導電釉は実験室での加速試験供試品と製造条件等に若干の相違もあるが、第三成分として酸化ニオブを試験的に採用したサンプルを選択してデータとしており、基本的な釉薬構成に差はなく相互の比較は可能である。

図13には図11の実験室加速試験結果の一部を再掲した。これらと比較すると、一般汚損地区に対して実験室試験の加速倍率はインピーダンス増加量1MΩで比較して、電圧ストレス10kV/個の場合約7倍、15kV/個の場合28倍程度となる。前述の通り約4年間の実験室試験でがいしの笠かけとか磁器亀裂等の致命的な問題はなく、インピーダンスの増加も許容値程度であった。これは一般汚損地区では112年(=4年×28倍)に相当する。

また臨海汚損地区でのフィールド試験結果⁽⁴⁾と実験室結果を比較すると、15kV/個の場合で加速倍率が約16倍となる。この場合は実験室結果はフィールドでの64年(=4年×16倍)に相当することになる。

さらに実線路での長期特性評価の例として、約20年間使用中の33kV用長幹・LPがいし調査結果⁽⁵⁾があり、酸化ニオブを添加した特性改善釉薬は従来の導電釉に比べてインピーダンス増加率は半分以下と優れた長期特性を示し、釉薬損傷は軽微で今後さらに数十年の使用が可能と報告されている⁽⁵⁾。

以上の人工加速試験結果とフィールド評価結果より、酸化ニオブを添加した特性改善釉薬は優れた長期性能を示し、全面導電釉がいしの釉薬として十分その実用に供し得ることが確認できた。

5. まとめ

全面導電釉がいしの長期課電特性を調査した結果、導電釉の電蝕(ピッチングの発生)はがいし表面の汚損電解物先端に発生するごく微小な放電とその先端から導電釉内部に流れる電流による熱ストレスに起因していると考えられる。この耐電蝕性を向上させるには、①導電釉中の金属酸化物量(酸化錫SnO₂、三酸化アンチモンSb₂O₃)を30%程度に増量すること、②それによる熱安定性低下の対策として第三の金属酸化物成分として酸化ニオブ(Nb₂O₃)を微量添加することが効果あることを確認した。

この特性改善釉薬は実験室での加速試験およびフィールド試験結果より、実用的に十分な長期性能を有することを確認した。この導電釉は現行の全面導電釉がいし(懸垂がいし、長幹・SP等の中実がいしおよびがい管)に適用され、国内および海外の送配電線、変電所に多数の使用実績があり良好な性能を示している。

(平成13年9月25日受付、平成14年1月11日再受付)

文 献

- (1) 内藤克彦、小川 裕、小笠原孝之、大橋 隆：「全面導電釉碍子について」碍子レビュー No.31, pp.53-61 (1971)。
- (2) 内藤克彦、入江 孝：「試作全面導電釉がいしの実線路適用に関する研究」電気学会誌, Vol.96-6, B分冊, pp.307-313 (1976)。
- (3) 鈴木良博、清家捷二、今井修、内藤克彦：「全面導電

釉がいしの釉薬に関する実用化研究」電気学会論文誌A, Vol.118-A, No.10, pp.1158-1165 (1998)

- (4) 角谷靖明、花田敏城、宮原幸二、鈴木良博：「全面導電釉懸垂がいしの劣化特性(その2)」平成12年電気学会電力・エネルギー部門大会No.370 (2000)
- (5) 近藤泰吉、武村順三、長谷川清、坂西健治、森重男：「33kV 南知多配電線用全面導電釉がいしの経年特性」平成11年電気学会全大会No.1684 (1999)

鈴木 良博 (正員)1950年12月10日生れ。73年3月名古屋大学電気学科卒業。同年4月日本碍子(株)入社。主として高電圧がいしの設計及び汚損特性、インパルス電圧特性等の高電圧試験研究に従事。現在同社ガイシ技術部長。IEEE 会員。

今井 修 (非会員)1952年1月16日生れ。75年3月東京工業大学無機材料工学科卒業。77年3月同大学大学院修士課程終了。同年日本碍子(株)入社。主として高電圧がいし及び導電性セラミックスの材料開発に従事。現在同社ガイシ材料技術グループサブマネージャー。日本セラミック協会会員。

森 重男 (非会員)1945年9月13日生まれ。64年3月四日市工業高校電気課卒業。同年日本ガイシ(株)入社。主として送変電用がいしの性能改善研究および開発に従事。現在ガイシ技術部技術開発グループ主任。

水野 幸男 (正員)1958年7月8日生まれ。86年3月名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。同年豊橋技術科学大学 電気・電子工学系助手。93年11月名古屋工業大学電気情報工学科助教授、現在に至る。主として、極低温電気絶縁、外部絶縁、商用周波電磁界に関する研究に従事。工学博士。低温工学会、IEEE会員。

内藤 克彦 (終身会員)1934年12月24日生れ。58年3月名古屋大学電気学科卒業。60年同大学大学院修士課程終了。同年日本碍子(株)入社。主として高電圧がいしの設計、高電圧現象の研究に従事。同社技術部長、超高压研究所長、理事・技師長、等歴任。91年同社退職、同年名古屋工業大学電気情報工学科教授。98年同大学定年退官、同年名城大学電気電子工学科教授。76年電気協会渋沢賞、82年、93年電気学会電気学術振興賞進歩賞。98年CIGRE技術委員会賞。76年工学博士。IEEE Life Fellow。CIGRE 名誉会員。