表面自由エネルギーの温度依存性を利用した 表面状態評価技術の検討

18656098

平成18年度~平成20年度科学研究費補助金 萌芽研究成果報告書

平成21年3月

研究代表者 所 哲郎 岐阜工業高等専門学校 電気情報工学科 教授

平成18年度~平成20年度科学研究費補助金萌芽研究

研究成果報告書

はしがき

本報告書は平成18年度~平成20年度科学研究費補助金(萌芽研究18656098)の援助により遂行された研究成果をとりまとめたものである。なお、本研究の基礎となった従来までの研究成果や、本研究の成果を実際に利用した研究成果についても一部掲載・紹介することにより、報告書の充実と利用価値の向上に努めた。

研究組織

研究代表者 所 哲郎 (岐阜工業高等専門学校 電気情報工学科 教授)

研究経費

交付決定額(配分額)			(金額単位:円)
	直接経費	間接経費	合 計
平成18年度	1,300,000	0	1,300,000
平成19年度	800,000	0	800,000
平成20年度	800,000	0	800,000
総計	2,900,000	0	2,900,000

研究発表

(1)学会誌等(本実績報告書に掲載)

- 1) 藤井雅之,遠山和之,所 哲郎,水野幸男,長尾雅行,小崎正光,「蒸着ポリプロピレン薄膜をガードフィルムに用いた高電界誘電特性測定用電極系の試作」,電気学会論文誌A, Vol.126 No.7, pp.716-722 (2006.7)
- 2) T.Tokoro, S. Yanagihara and M. Nagao, "Diagnosis of Degradation Condition of Polymer Material Using Hydrophobic Surface Analysis", IEEE CEIDP2006, 5A-18, pp.445-448 (2006.10)
- 3) 所 哲郎,「ポリマーがいしの**撥水性の画像解析による診断**」, 岐阜高専紀要, 第 42 号, pp.67-72 (2007.3)
- 4) 所 哲郎,「**ポリマー材料の誘電計測を用いた表面劣化診断**」, 岐阜高専紀要, 第 42 号, pp.73-78 (2007.3)
- 5) T.Tokoro, A. Ohno and M. Nagao, "Effect of Temperature on the Evaluation of Hydrophobic Condition of Polymer Surface", IEEE CEIDP2007, 3-23, pp.316-319 (2007.10)
- 6) T. Tokoro, T. Inoki, E. Wada and M. Nagao, "**Diagnosis of Degradation Condition of Silicone Rubber Using Hydrophobic Surface Analysis**", Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials (IEEE, ISEIM2008.), P1-25, pp.283-286 (2008.9)
- 7) M. Fujii, A. Fujimoto, T. Tokoro, N. Hozumi and M. Nagao, "Influence of Partial Discharge Exposure on Electrical Condition in LDPE Film", Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials (IEEE, ISEIM2008.), B-4, pp.48-51 (2008.9)
- 8) Tetsuro Tokoro, Taiga Makita and Masayuki Nagao, "Effect of Temperature on the Evaluation of Degradation Condition of Silicone Rubber", IEEE CEIDP 3A -01 Outdoor Insulation, pp.284-287 (2008.10)
- 9) 所 哲郎、「**撥水性の時間依存と温度依存とを考慮した材料表面評価システムの開発**」、岐阜高 専紀要, 第 44 号, pp.37-44 (2009.3)

(2) 口頭発表(主要なもののみ本実績報告書に掲載)

- 1) 所 哲郎,「(超) 撥水膜の形成および抵抗減少効果と表面状態の評価 接触角・表面自由エネルギーの解析と表面状態の評価」,技術情報協会講習会資料,pp.1-44(2006.6)
- 2) 小池 健,村上 義信,穂積 直裕,所 哲郎,長尾 雅行,「シリコーンゴムにおける放電による撥 水性消失特性の評価(Ⅲ)」,平成 18 年度電気関係学会東海支部連合大会, O-068, (2006.9)
- 3) 田代雄三,小池健,村上義信,所 哲郎,穂積直裕,本間宏也,長尾雅行,「シリコーンゴム上の汚損層への撥水性移行試験法の検討」,平成18年度電気関係学会東海支部連合大会,O-069(2006.9)
- 4) 居軒年希,「**傾斜平板法を用いた撥水性の評価**」,「誘電・絶縁材料等の物性評価と機能の発現」若手セミナー(第1回), A-3, 名城大学 タワー 75 15 階レセプションホール (2007.1)
- 5) 柳原聡史,「シリコーンゴム表面撥水状態の画像解析を用いた定量的評価手法の確立」,「誘電・絶縁 材料等の物性評価と機能の発現」若手セミナー(第1回), A-8, 名城大学 タワー 75 15 階レセプショ ンホール (2007.1)
- 6) 和田恵里, 「**表面粗さ計測による材料表面状態の評価**」, 「誘電・絶縁材料等の物性評価と機能の発現」 若手セミナー(第1回), B-11, 名城大学 タワー 75 15 階レセプションホール (2007.1)
- 7) 所 哲郎, 「**誘電・絶縁計測の撥水性高分子材料の表面劣化診断への応用**」, 「誘電・絶縁材料等の物性評価と機能の発現」若手セミナー(第3回), 岐阜工業高等専門学校多目的ホール (2007.3)
- 8) 小池 健, 田代雄三, 村上義信, 穂積直裕, 所 哲郎, 長尾雅行, 「シリコーンゴムにおける放電による撥 水性消失特性の評価(IV)」, 電気学会全国大会, 7-119, 第 7 分冊, p.179 (2007.3)
- 9) 田代雄三, 小池 健, 村上義信, 所 哲郎, 穂積直裕, 本間宏也, 長尾雅行, 「シリコーンゴム上の汚損 層への撥水性移行試験法の検討II」, 電気学会全国大会, 7-120, 第 7 分冊 p.180 (2007.3)
- 10) 所 哲郎,「ポリマーがいし材料表面の放電特性と劣化現象評価」,電気学会東京支部講習会 電学 技報第 1071 号, pp.1-66、講習会講師 (2007.5)
- 11) 小池 健, 栗本幸大, 田代雄三, 村上義信, 穂積直裕, 所 哲郎, 長尾雅行, 「シリコーンゴムにおける 放電による撥水性消失の評価」, 電気学会 誘電・絶縁材料研究会テーマ「ポリマーがいし」, DEI-07-70, pp.11-14,(2007.6)
- 12) 所 哲郎, 「**絶縁劣化診断技術の基礎講義**」, 第7回 がいしセミナー講師中部大学新穂高山荘にて (2007.8)
- 13) 田代雄三, 栗本幸大, 村上義信, 所 哲郎、穂積直裕, 長尾雅行, 「シリコーンゴム上の汚損層への撥水性移行試験法の検討(III)」, 平成 19 年度電気関係学会東海支部連合大会 O-228 (2007.9)
- 14) 牧田大河,「**誘電計測を用いた高分子材料評価システムの開発**」,電気学会東海支部「誘電・絶縁材料等の物性・機能とその応用」若手セミナー(2008.2)
- 15) 居軒年希,「ダイナミックドロップテスト法を用いたシリコーンゴムの撥水性評価」,電気学会東海支部「誘電・絶縁材料等の物性・機能とその応用」若手セミナー(2008.2)
- 16) 和田恵里, 「**表面粗さ計測によるシリコーンゴム材料表面の評価**」, 電気学会東海支部「誘電・絶縁材料 等の物性・機能とその応用」若手セミナー(2008.2)
- 17) 小寺 勝仁, 「**屋外絶縁用高分子材料の物性評価とその劣化診断技術の検討**」, 豊橋技術科学大学高 専連携教育研究プロジェクト成果発表会, 豊橋技術科学大学(2008.4)
- 18) 牧田大河,「**誘電計測を用いた高分子材料評価システムの開発**」,電気学会東海支部「誘電・絶縁材料 等の物性・機能とその応用」若手セミナー(2009.2)
- 19) 小寺勝仁,「**屋外絶縁用高分子材料の撥水画像を用いた劣化診断技術の開発**」, 電気学会東海支部 「誘電・絶縁材料等の物性・機能とその応用」若手セミナー(2009.2)
- 20) 所 哲郎, 長尾雅行, 本間宏也, 「**撥水物性に影響する事象とポリマーがいし材料の撥水性能評価試験法**」, 電気学会 誘電・絶縁材料研究会, DEI-09-68, pp.41-46 (2009.3)(本報告書にコピーを掲載)

21) 本間宏也,所 哲郎,「ポリマーがいし用材料-シリコーンゴムの表面特性とがいし適用への課題-」,電気 学会全国大会シンポジウム,S7汚損環境におけるポリマーがいし 適用の現状と技術的展望,7-S9-3-pp.7-10,(2009.3)(本報告書にコピーを掲載)

(3)出版物

- 1) 電気学会(ポリマーがいし材料表面の放電特性評価と劣化現象調査専門委員会,所 哲郎:分担執 筆):「ポリマーがいし材料表面の放電特性と劣化現象評価」,電学技報,第 1071 号, pp.1-66. (2006.11)
- 2) 技術情報協会,「**ぬれと(超) 撥水、(超) 親水技術、そのコントロール 実用化および表面処理・試験 評価・商品展開**-」, 534 p, [11] 撥水性高分子の接触角・表面自由エネルギーの解析と表面状態の 評価 pp.196-202 分担執筆(2007.7)
- 3) Hiroya Homma, Tetsuro Tokoro, Yoshihiko Hirano and Masaaki Ueda, "Digest Report on the Investigation Committee on Surface Properties and Long-term Performance of Polymeric Insulating Materials for Outdoor Use", Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials, DR-2, p.ii (2008.9)

(4)本研究の導入となる過去の主な研究発表

- 1) 所 哲郎, 「シリコーンゴム初期表面劣化過程の定量的な解析に関する研究」, 岐阜工業高等専門学校紀要第40号, pp.53-58 (2005.3)(本報告書にコピーを掲載)
- 2) 越野幸広,後藤一敏,長尾雅行,本間宏也,平野嘉彦,田沢佐智夫,所 哲郎,「ポリマーがいし材料の 国際規格化動向」,電気学会全国大会シンポジウム, 2-S3-6, pp.21-24 (2005.3)(本報告書にコピーを掲載)
- 3) 所 哲郎, 「**総合討論(ポリマーがいし材料の表面放電特性評価と材料劣化診断)**」, 電気学会全国大会シンポジウム, S2-S3-7, pp.25-26 (2005.3)(本報告書にコピーを掲載)
- 4) 所 哲郎, 「表面深さ分解能を有する誘電計測による高分子電気絶縁材料の劣化診断技術の開発」, 平成 16 年度~平成 18 年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))研究成果報告書課題番号 16360142 (2006.3)

研究成果による工業所有権の出願・取得状況

本研究の成果は電気学会技術報告と学会論文等にまとめている。本研究による工業所有権は特にない。

研究成果

本研究の研究成果は大きく3つに分けられる。1つめは屋外絶縁用のシリコーンゴム等の撥水性材料の 撥水性の定量的評価方法の開発に関する研究成果である。特に撥水性に影響する各種事象と、国際規格 として用いられている撥水性の評価方法、および、本研究期間にCIGRE等で国際的に検討されてきた撥 水性評価方法についてとりまとめた。

2つめは、撥水性の評価に対する本研究の主題である測定温度の影響の検討結果である。固体および液体の表面自由エネルギーは大きな負の温度依存性を有しており、評価時の温度の違いが撥水性の評価結果に与える影響を、詳細に実験的に明らかにした。

3つめは、誘電計測等の他の評価結果と撥水性の評価結果との比較や、撥水状態をコントロールすることに対する検討結果である。試料表面温度とともに試料表面荒さが撥水性の発現に与える影響を詳細に検討し、撥水性制御等の技術開発に対する可能性を検討した結果をまとめた。

以上3つの研究成果別に、前ページまでに示した発表論文等を分類すると下記のようになる。 なお、研究発表にて示した、(4)本研究の導入となる過去の主な研究発表は、1)から3)が[1]に4)が[3]に対応している。また、本まとめの後半に示した論文のコピーは、この過去の導入部分から発表年順に本研究の研究成果を掲載している。これらの紹介により、本研究実績報告書を用いることで、本科学研究費による一連の研究を理解し、その成果を利用する上で大いに役立つものとした。

- [1]. 撥水性の**理論および**撥水性の定量的評価方法に関する調査論文と発表
 - (1), 3, (2), 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 17, 20, 21. (3), 1, 2, 3.
- [2]. 撥水性の評価に対する測定温度の影響に関する実験結果の論文と発表
 - (1). 2, 5, 6, 8, 9. (2). 12, 19, 20.
- [3]. 誘電計測や表面荒さによる撥水性制御技術に関する実験結果の論文と発表
 - (1). 1, 4, 6, 7. (2). 6, 7, 14, 16, 17, 18, 19, 20.

次ページ以降には、以上を総括した、本科学研究費による研究成果をまとめる。また、関連する情報は、インターネットの本研究室のホームページ(http://www.gifu-nct.ac.jp/elec/tokoro)からも得ることが可能である。

研究成果の要約

[1] はじめに

本研究は、既に北米では60-70%の新規導入実績を有し、今後も世界的に利用が増すと考えられるシリコーンゴムがいしなどの撥水性を有する屋外用高分子電気絶縁材料の、初期表面劣化過程を観測・診断する上で用いられている、撥水性に影響する事象について、特にその表面自由エネルギーの大きな負の温度依存性を利用した表面状態評価技術について検討したものである。本研究ではまず、撥水状態を形成する上でパラメータとなる事象について詳細に検討している。次に、撥水性の評価方法について、IECによる国際規格等に用いられている手法について紹介した。そして、これらの手法を用いる場合に、表面自由エネルギーの大きな負の温度依存性などがどのように影響するのかを実験的に明らかにした。最後に、これらのパラメータを用いた表面撥水状態を制御する手法について検討し、広く材料の初期劣化状態の評価から表面状態の制御に至るまで、本研究の成果を応用する可能性についても述べた。

本研究は電気学会調査専門委員会と連携して、全国的な組織としての委員会「共通試料」を利用して 実施した。本研究開始時までの実績は電気学会技術報告 948 号と 1071 号にまとめられている。本研究 で主に検討した表面自由エネルギーの各種依存性等、本研究による更なる研究推進の成果は、2006年 度に立ち上げた新たな電気学会調査専門委員会「屋外用ポリマー絶縁材料の表面機能と長期性能調査 専門委員会」にて、本研究との連携により継続した協同研究を実施した。

本研究の設備費として主に導入した、サーモグラフィを用いた試料表面温度の計測結果と高解像度デジタルカメラによる撥水状態の評価結果との対応に関しては、以下の実験結果に要約した。以上により、高分子材料の初期表面劣化と対応する、撥水性の画像解析手法やその定量的な評価方法、それらと表面荒さや誘電特性との関係についても検討し、表面自由エネルギーの大きな負の温度依存性を用いるという観点から、高分子電気絶縁材料の劣化診断および表面状態制御技術の開発を進めた。

[2] 表面撥水性に影響する事象

撥水性は固体と液体の表面張力と両者の界面張力により決定される。この測定を行い評価する上で、 表面自由エネルギー等に関する次の事象に対する注意が必要である。

〈2·1〉 表面自由エネルギーの負の温度依存性

固体と液体の両者の表面自由エネルギーは、大きな負の温度依存性を有しているため、測定温度によりスプレー法などによる、撥水条件の生成過程や撥水状態に影響が生ずる可能性がある。たとえば水の表面自由エネルギーは図1に示すように、0℃から100℃で約76から59 [mN/m]まで低下する。そのため、シリコーンゴムの評価に用いる塩霧法やスプレー法における、水滴の噴霧状態(霧滴の大きさ)は測定温度に大きく影響される。この表面自由エネルギーの負の温度依存性の、撥水性評価指標測定結果への影響がどの程度であるかを、あらかじめ実験的に明らかとしておく必要がある。

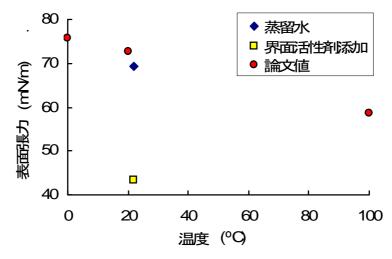
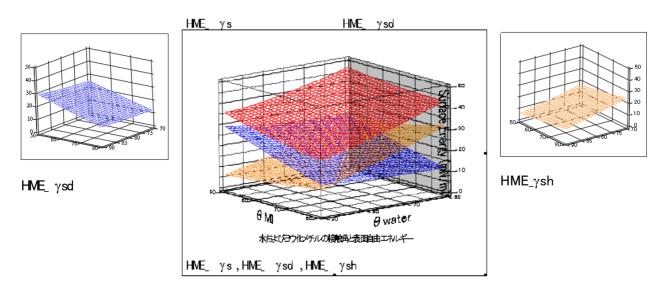


図1 水の表面張力(表面自由エネルギー)の負の温度依存性(蒸留水とその界面活性剤添加時の値は本研究室での実測値)

〈2·2〉表面自由エネルギーの分散および非分散成分

固体及び液体の表面自由エネルギー γ は、いくつかの成分に分けることができる。例えば固体について図 2 に示すように、分散成分 γ_{SD} と非分散成分 γ_{SH} の和に分けることができる。 水は室温にて 72.8 [mN/m]の γ_{L} を有しているが、分散成分 γ_{LD} は 22.1 [mN/m]で、非分散成分 γ_{LH} が 50.7 [mN/m]と、極性成分の大きな液体である。従って、固体の非分散成分の大きさにより大きく反応することとなる。言い換えれば、液体と固体の表面自由エネルギーの大きさのみでは、撥水状態の善し悪しを評価できず、固体と液体の表面自由エネルギーの、各成分の大きさの対応関係が、撥水性を決定する重要な要因となる。



青の分散成分 γ _{SD}

オレンジの非分散成分 γ sH

シリコーンゴムの赤の表面自由エネルギー γ = 青の γ + オレンジの γ sp

図2 表面自由エネルギーの成分分け

(縦軸が表面自由エネルギーの大きさ。横軸は水とよう化メチレン(MI)のそれぞれの接触角)

〈2·3〉 LMW 成分

シリコーンゴムは優れた撥水性の回復特性を有する。これは、LMW (Low Molecular Weight Material)成分の、試料表面もしくは、試料表面に付着した汚損層上への拡散による浸み出しが主な理由であると報告されている。従って、LMWの拡散に伴い撥水性は変化する。この試料内部での拡散は試料の吸水によってより活発になると考えられる。吸水・乾燥後に試料重量が低下することなどから、特に高温での吸水や水浸時には、このLMW成分が水中に溶け出すことが考えられる。溶出したLMW成分が液滴の表面張力を低下させると、LMWは逆に撥水性を大きく低下させることとなる。従って、LMWは固体表面に留まる場合にのみ、撥水性を向上させることに注意が必要である。

図3はエチレン・プロピレン・ジェンゴム(EPDM)とシリコーンゴム(SIR)が10:3の比のブレンド材料でできたポリマーがいしの笠から切り出したものを試料として、この試料をヘキサンへの浸積と加熱処理を繰り返した際の水とMIの接触角の変化と表面自由エネルギーの各成分の変化を示したものである。この試料には低分子量成分が約7wt%含まれており、ヘキサンに4日間浸漬することにより低分子量成分のほとんどが試料から抽出され、200℃での加熱により低分子量成分が再生成されることが確認できる。従って、ヘキサン浸積後の試料表面には低分子量物質LMWはなく、加熱処理後の表面にはLMWが存在するものと考えられ、水の接触角はヘキサン浸積後には小さくなり、加熱処理後には大きくなる。しかしながらMIの接触角は、水とは逆に、ヘキサン浸積後には大きくなり、加熱処理後には小さくなっている。これらの接触角の一見全く逆の振る舞いは、固体面の表面自由エネルギーの大きさの変化だけでは説明できず、表面自由エネルギーの成分分けを考慮する必要性のあることを示唆している。

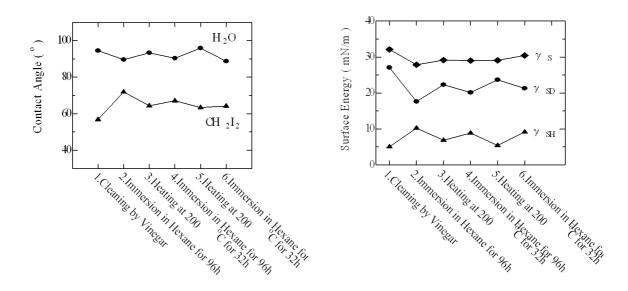


図3 ヘキサン浸漬と加熱の繰り返しによる水とヨウ化メチレンによるの接触角の変化(左図)と それらを用いた表面自由エネルギーの各成分の評価結果の変化(右図)

〈2·4〉 界面活性剤効果

界面活性剤は液滴の表面張力を例えば図4に示すように、大幅に低下させる。温度上昇による表面 自由エネルギーの低下と共に注意が必要である。上記〈2·3〉の LMW成分も液滴中に水溶する場合には、 界面活性剤として作用する可能性がある。

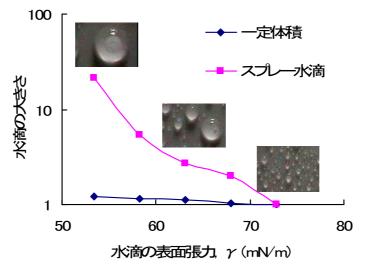


図4 蒸留水に界面活性剤を加えたときの表面張力の低下と そのスプレー法による撥水画像の水滴の大きさの対応 (水滴の表面張力が低下すると一定体積の水滴の接触角の低下以上に、急激に 水滴面積が増大する。表面自由エネルギーは、界面活性剤 0.00[W %]で 72.8 [mN/m]から 0.08[W %]で 53.4[mN/m]まで低下している)

〈2·5〉 撥水性の時間的緩和現象

吸水や乾燥、LMWの溶出や拡散、分子鎖の配向や移動など、表面張力の異なる成分や分子鎖の移動および拡散は、時間的な緩和現象として、表面撥水性を変化させる。そのため、撥水性の時間的変化が材料自身の劣化に起因するものか可逆的な変化なのかを見極める必要がある。比較的短時間での、撥水性能の緩和現象や回復現象は時定数や拡散定数の変換として、材料の劣化診断に用いることが可能である。図5は<3.2>の(4)に後述する、撥水性の回復過程の測定結果である。試料表面が親水性の汚損膜で覆われても、上述したLMW成分の拡散により、試料面は撥水性を回復することが可能である。

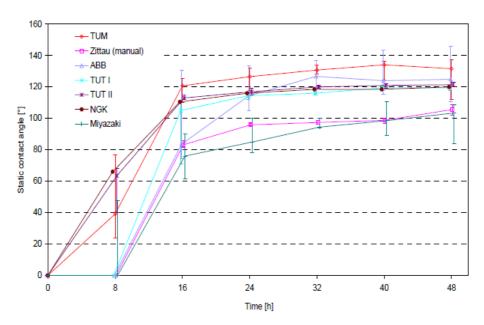


図5 シリコーンゴム表面の親水性汚損膜上への撥水性の回復過程の一例 (24時間程度度で親水性汚損膜表面を撥水性に回復している)

〈2·6〉 その他の撥水性に影響する効果

(1)表面粗さの効果

Wenzelの式やCassieの式で評価される凸凹を有する固体表面の接触角は、固体の表面自由エネルギーから得られる接触角と大きく異なることがある。例えばCassieの式では、

$$\cos \theta_C = \Phi_1(\cos \theta_1 + 1) - 1 \tag{1}$$

ここで、 ϕ_1 は接触表面積の割合で、例えばナノ突起を用いれば 10^{-4} にすることができる。この表面粗さの効果により、接触角 θ_1 が78度程度の親水性の膜でも、試料表面のナノ構造制御により、接触角 θ_c が 178度程度の超撥水膜を作成可能である。空気に対する水の接触角を180度と考えると、ナノ突起で覆われた表面は超撥水表面となる。

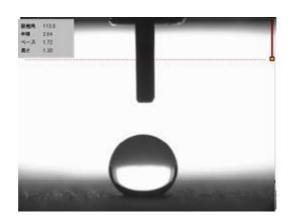


図6 微細粗面による撥水画像の一例

(2)帯電の効果

試料表面が帯電すると、試料表面への水滴形成時に水滴が表面に引き寄せられ、一端つぶれてから形状を回復することとなる。この場合、拡張収縮法による水滴形成と同じく、後退接触角の大きさを反映した接触角となる。従って、試料面が劣化するなどして前進接触角と後退接触角に差が生じ始めると、帯電した固体面の撥水性評価は一般に帯電前よりも低下して観測されることとなる。試料面へのコロナ照射の撥水性への影響等を調べるときには注意が必要である。

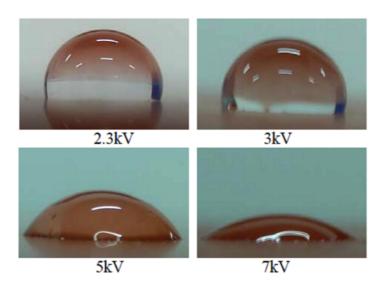


図7 シリコーンゴム表面へのコロナ照射後の撥水性低下の一例

Lijian Ding, Ying Liang, Youping Tu, Wei Wang, C. R. Li, "Effect of Corona Intensity on the Hydrophobicity Recovery Characteristics of HTV Silicone Rubber", Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials, September 7-11, 2008, Yokkaichi, Mie, Japan より

(3)吸水・乾燥の効果

試料が吸水または乾燥すると、試料表面の表面自由エネルギーが変化するため、水滴形成時や撥水性に変化が生ずる。一般に、撥水性高分子材料が吸水すると、水の表面自由エネルギーは高分子に比べて大きいため、固体面の表面自由エネルギーは上昇し、撥水性は低下する。逆に乾燥回復過程においては、試料中の水分の乾燥消失に伴い試料面の表面自由エネルギーは低下し、撥水性は回復する。この乾燥回復過程において、先述したLMW成分が試料表面を覆うようになると、吸水量とは関係なく、急激に撥水性は回復することがある。例えばエポキシ樹脂やナイロンでは吸水量やその時間的変化過程に対応した撥水性の変化を示すこととなる。逆に撥水性のあるシリコーンゴムなどでは、水分の充填材界面での分散状態やLMW成分の試料面での存在等が関係し、複雑な振る舞いを示すこともある。一般的には、吸水と共に低下した撥水性は乾燥と共に急速に回復することとなる。この一例を図8に示す。

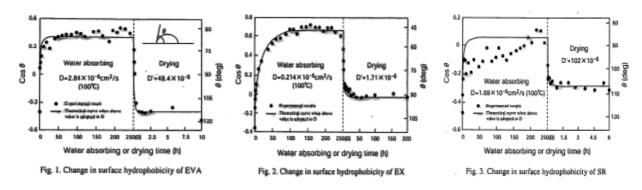


図 8 高分子材料の吸水乾燥過程と接触角との対応関係 Kumagai S. et. al, "Surface Hydrophobicity of Water-Absorbed Outdoor Polymer Insulating Materials", ICPADM'97, pp.750-753, 1997 より

[3] 表面撥水性の評価方法

<3.1> IEC規格としての撥水性の診断方法

本研究で対象としている高分子がいし材料であるシリコーンゴムなどの、撥水性診断に対しては、国際電気標準会議 (IEC: International Electrotechnical Commission) により、IEC62073 で、次の3つの手法を提唱している。

(1) 接触角の測定(液滴法)

固体表面上に比較的小さな蒸留水による水滴(体積は5-100 μ I)を形成し、固体面と水滴端部の接線から接触角を測定する。接触角が大きいほど撥水性が良く、水滴は球形に近づく。また、逆に撥水性が低下すると、接触角も低下し水滴は膜状に広がる。

材料表面の劣化状態は、静止接触角よりも試料を傾けた場合の前進接触角 θ a と後退接触角 θ r の差として、または、θ r の低下として顕著に表れる傾向がある。そこで、固体試料面を水平に保ち、水滴の体積を増加させつつ測定する接触角を前進接触角とし、逆に体積を減少させながら測定する接触角を後退接触角とする方法もある。一般的には水平に設置した固体面上の静止接触角を用いることが多い。

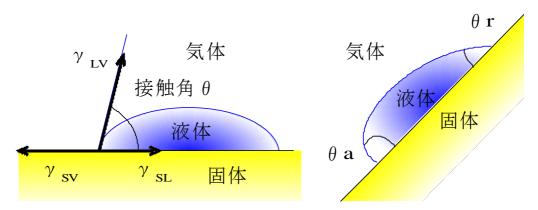


図9 接触角の測定(静止接触角:左図と前進及び後退接触角:右図)

(2) 臨界表面張力の測定(液体の表面張力を変化)

表面張力の異なる液体をあらかじめ何種類も用意し、図10に示すように試料表面に塗布して、水膜が 2秒間保持される液体の臨界表面張力から固体の表面張力を評価する。

特定の固体の特定の条件における、撥水状態の閾値を確定することに対しては効果的であるが、表面 張力の異なる液体を多数用意する必要性と、表面張力の温度依存性等に起因する不確かさの問題点を 有する。撥水性の閾値となる条件が確定できる場合には、A液では水膜を形成するがB液(表面張力はB 液>A液)では形成しないなど、簡便で明確な判定方法となる。

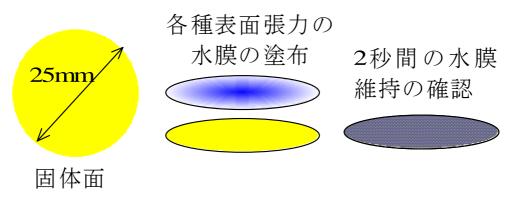


図10 臨界表面張力を用いた水膜の形成による撥水性の評価方法

(3) スプレー法(撥水状態の画像診断)

スプレー法は STRI(Swedish Transmission Research Institute)法とも呼ばれ、図11に示すように試料表面に水滴を噴霧し、その撥水状態を観測し、図12に示したような HC1 から HC7 の7段階に分類するものである。 HC1 が完全な撥水性で、 HC7 が完全な親水性となる。実際の機器の設置状態などにも評価可能で、簡便な方法であり、現在までに色々な研究が進められてきている。問題点は、噴霧圧力などの噴霧条件、噴霧の量、温度、湿度、噴霧後の時間、試料面の傾斜の度合い、などの多くのパラメータが HC (Hydrophobicity Classification)の評価に影響することと、撥水状態の判定と表面自由エネルギーの関係などに、やや定量的な取り扱いが成されていないことがある。

スプレー法の画像解析に関しては本研究室にて精力的にその研究を進めてきている。試料を真横から 観察する接触角法と異なり、試料面に垂直な方向から水滴による濡れた部分を抽出し、画像解析すること になる。基本的には図13に示した様に、各水滴の円形度と大きさの分布を評価する。

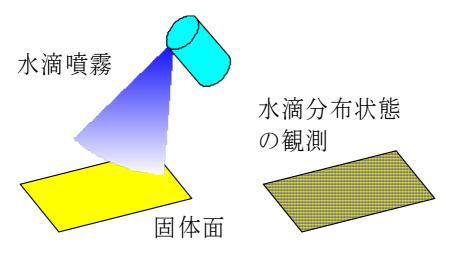


図11 スプレー(STRI)法による撥水性の評価

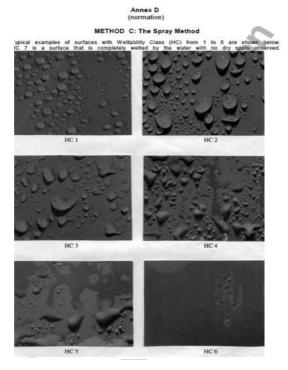


図12 STRI 法による HC レベル1-6の写真

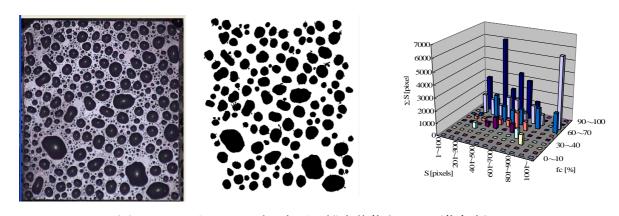


図13 シリコーンゴム表面の撥水状態とその画像解析 (左画像:シリコーンゴム試料上の噴霧水滴とその二値化画像、右画像:各水滴の 円形度と大きさの頻度分布の計測結果)

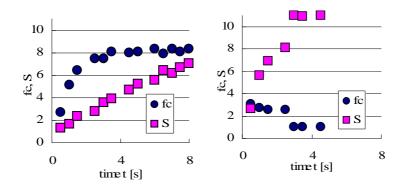


図14 スプレーに伴う水滴の平均円形度 fc と平均面積 S の変化 左図:乾燥状態の試料、右図:水浸後の試料 (右図では撥水性が低下しており、円形度が低下し、面積が急速に増加している)

本研究室でのスプレー法の画像解析結果の研究により、スプレーに伴う試料面への水滴形成過程の水滴の平均円形度 fc と平均面積 S の変化を測定することにより、撥水性をより正確に評価可能であることが明らかとなった。この一例を図14に示す。左図の乾燥試料と右図の水浸試料の結果を比較すると、撥水性が低下している右図では円形度が低下し、面積が急速に増加しているのが分かる。このことはある噴霧量における撥水性を評価するよりも、より優れた撥水性評価指標を与えている。

〈3.2〉 現在IEC規格として検討中の撥水性診断方法

本研究期間において、これら3つの手法に加えて、次の二つの撥水性診断手法に対する検討が CIGRE WGにより世界中で行われてきた。

(4) 撥水性回復能力の測定(LMW の不純物上への拡散)

シリコーンゴムなどの撥水性を有するポリマーがいしは、重汚損環境下で表面に親水性の汚損物が付着しても、LMW (Low Molecular Weight)と呼ばれるシリコーンゴム中の低分子量成分が汚損物上まで拡散し、撥水性を回復する。そのため表面漏れ電流が抑制され、放電によるエロージョンなど、物理的劣化の進行が抑えられることとなる。この撥水性の回復能力の評価を、親水性の汚損膜を試料表面に塗布し、接触角の時間的回復過程を計測することにより実施する。主に時間的な撥水性回復能力を、その速さと回復度で判定する。

図15が試料形状である。30×30mmの部分に約0.12mmの親水性汚損膜を塗布し、汚損膜上の蒸留水による接触角を定期的に測定し、撥水性能の回復過程を評価する。基本的にLMWの拡散過程の評価であるため、測定に用いる試料の種類やLMW成分の割合に加えて、測定環境の温度や湿度にも測定結果は影響を受けると考えられる。

図16はこの測定結果の一例である。各測定機関により回復の度合いや回復開始までの時間が異なっており、同一資料の測定結果として、再現性にやや問題があり、実験条件の環境設定に更なる改善が望まれる。

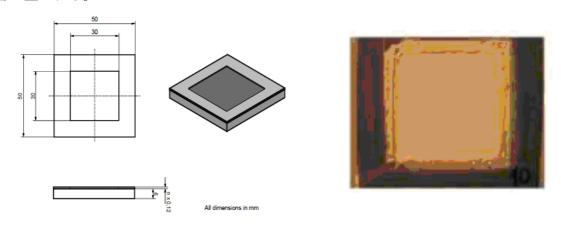


図15 汚損被膜作成用試料の形状と写真

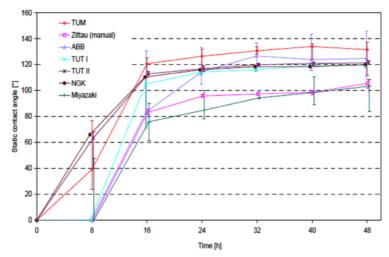
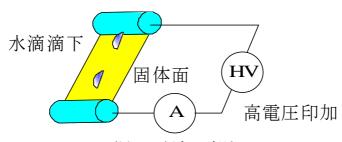


図16 各研究機関による撥水性回復試験結果の比較の一例

(5) ダイナミックドロップテスト(DDT:電極間の液滴橋絡)

この手法は実使用環境とよく似た環境下での撥水性の低下の測定となる。傾斜平板試料に交流高電圧を印加し、導電率を高めた水滴を所定の時間レートで滴下する。次第に撥水性が低下すると、水滴が電極間を橋絡することになり、それまでの時間を撥水性維持時間(維持能力)として評価する。電流波形や累積電気量なども、試料の撥水状態やその維持性能を評価する指標となる。

本手法は基本的に電流計測により行うものであるが、本研究室では水滴の最大長さの変化を画像解析することにより、撥水性能の変化を定量的に評価することが可能であることを明らかにした。上部電極側の水滴が、電極から離れる瞬間の長さが、最大水滴長さとなり、これは試料の撥水状態の変化と良く対応している。水滴による電極間橋絡に至る前の撥水状態の変化を、撥水性の回復過程も含めて、この画像解析により評価可能である。



漏れ電流の観測

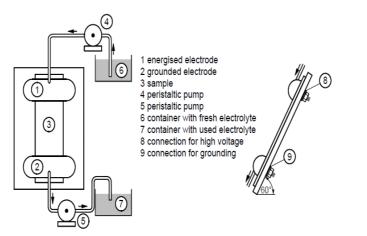




図17 DDTの基本構成と写真

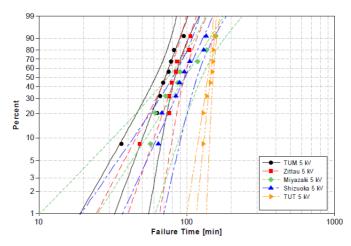


図18 各研究機関によるDDTの測定結果の比較例

図18は各研究機関によるDDTの測定結果のワイブルプロットによる比較の一例である。研究機関ごとには比較的同じような結果を得られるものの、研究機関ごとには短絡時間やグラフ形 状パラメータに違いが見られる。図16と同様に、更なる実験条件統一の必要性が示唆される。

[4] 共通試料を用いた本研究による各種実験結果

〈4·1〉 委員会共通測定試料

本研究では、HTV シリコーンゴム(High Temperature Vulcanizing Silicone Rubber)を厚さ 2mm、大きさ約 50mm×60mm のシート状にしたものを試料として使用した。機械的強度発現のためのシリカとシリコーンゴムで基本となる試料 A を、耐トラッキング、エロージョン特性向上のための ATH を 50 又は 100 重量部添加して試料 B、試料 C としている。試料 D と試料 E は充填材の表面処理が未処理の試料である。表 1 に各試料の充填材の表面処理の有無と ATH の含有量を示す。

試料名	シリカ		ATH(水和アルミナ)		備考
	表面未処理	表面処理済	表面未処理	表面処理済	
A	_	0	_	0	
В	1	0	_	50*	
С	_	0	_	100*	
D	0	-	100*	_	Cとの比較用
Е	_	0	100*	_	Cとの比較用

表1 試料の分類

*50 は試料 A:ATH が 100:50 、100 は試料 A:ATH が 100:100 の重量部

〈4・2〉 試料の吸水と乾燥および拡散定数の評価

試料を室温の蒸留水中に浸漬し吸水させた場合と、室温大気中で乾燥させた場合の試料重量変化を図19に示す。吸水開始から24時間を過ぎると、充填材の比率が等しい試料 C が飽和しているのに対し、充填材に表面処理の施されていない試料 D、Eの吸水量は更に増加していく。ATHとシリカの両方ともに表面処理が施されていない試料 Dは、シリカに表面処理の施されている試料 Eより顕著に吸水量の増加が続いていることから、シリカの表面処理は吸水を抑制する上で有効であることがわかる。

一方、水浸 96 時間後の室温大気中での乾燥過程における、吸水前の初期重さからの重量変化を吸水過程と比較すると、全ての試料が6時間程度と比較的短時間で、ほぼ吸水前の状態に戻っている。

室温における蒸留水の吸水過程における拡散定数を求めるため、吸水過程の重量変化の横軸を平方根としたグラフ図20に示す。この図より吸水過程の拡散定数を次式で求めた結果を、同様にして求めた乾燥過程の拡散定数とともに表2に示す。

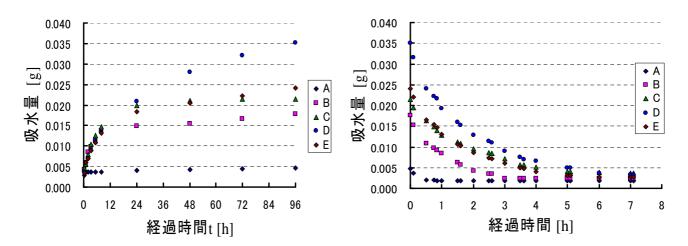


図19 共通試料の吸水および乾燥過程の重量変化 (測定温度: 吸水時 28.2°C~31.7°C、乾燥時: 27.1°C~27.8°C)

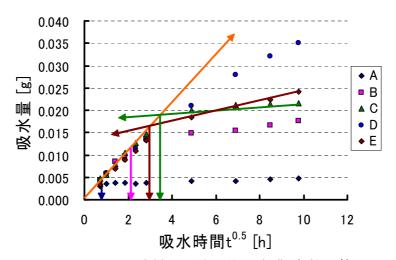


図20 共通試料の吸水過程の拡散定数の算出

拡散定数は次のように求められる。

$$D = \frac{\pi}{16} \left(\frac{l^2}{t}\right)_{1.0} \tag{2}$$

ここで、l=2mm=0.002m、 t は原点近くでの接線が飽和吸水量となる時間[sec]である。

ATH の充填量の増加に伴い、シリコーンゴム部分の水分の移動に ATH が障害物となるため、拡散定数は小さくなると考えられる。 試料 D、試料 E は 96 時間の吸水では飽和吸水量にまで達していないように見うけられが、これはシリコーンゴム自身に加えて、充填材界面が吸水を継続していることを示唆している。

乾燥過程においても ATH の充填量の増加に伴い、拡散定数は小さくなることがわかる。充填材の比率が等しい試料 C と、充填材に表面処理の施されていない試料 D、E を比較すると、試料 D、E のほうが拡散定数はわずかに大きいことから、充填材に表面処理を施さないほうが吸水量は大きくなるが、乾燥に要する時間はやや短いことが示唆される。

表2 吸水および乾燥過程の共通試料の水の拡散定数 吸水過程の共通試料の水の拡散定数

試料	A	В	С	D	Е
拡散定数	2.9×10^{-10}	4.0×10^{-11}	1.5×10^{-11}	⇒ C	⇒ C
乾燥過程の共通試料の水の拡散定数					
試料	A	В	С	D	Е
拡散定数	1.9×10^{-10}	6.0×10 ⁻¹¹	3.2×10 ⁻¹¹	4.2×10 ⁻¹¹	4.5×10 ⁻¹¹

〈4·3〉 試料の吸水および乾燥による誘電特性の変化

96 時間、室温で蒸留水に水浸させた試料の乾燥過程における誘電正接 $\tan\delta$ と吸水量との関係を図2 1に示す。試料によらず、吸水量の増加とともに $\tan\delta$ は増加している。吸水量の少ない範囲では、試料 D と試料 E はほぼ同じ値となっている。 ATH の含有量が多いほど、 $\tan\delta$ は大きくなる。次に示す図22と比較すると、ATH の含有量による影響は静電容量の変化により大きく現れている。 - 方、シリカの表面処理の有無は、飽和吸水量を変化させるが $\tan\delta$ にはあまり影響しないことがわかる。 ATH の含有量が等しく、ATH の表面処理が施されている試料 C と施されていない試料 D、E を比べると、試料 C のほうが $\tan\delta$ が小さいので、ATH の表面処理は誘電損失を抑える上で有効であることがわかる。

図22は上記の乾燥過程における $\tan \delta$ の誘電特性を、静電容量および損失電流と吸水量との関係として分離して示したものである。試料によらず、吸水量の増加とともに静電容量はわずかに増加している。特に試料 C-E は増加の傾きが大きい。シリカに表面処理が施されていない試料 D と施されている試料 E を比較すると、試料 E のほうが、静電容量がより大きく変化している。また、ATH を充填すると、静電容量は大きくなる。試料 E と ATH の含有量は等しいが、シリカと ATH ともに表面処理の施されていない試料 E ない、ATH のみ表面処理の施されていない試料 E を比較すると、シリカの表面処理の有無よりも ATH の表面処理の有無の方が、静電容量に大きな影響を与えている。これより、ATH の表面処理は吸水による誘電率の増加を抑える上で有効であることがわかる。

損失電流と吸水量との関係については、損失電流は $\tan \delta$ とほぼ同様な形をとり、試料によらず、吸水量の増加とともに損失電流は増加している。吸水量の少ない範囲では、試料 D と試料 E はほぼ同じ値となっている。 ATH の含有量が多いほど、損失電流は大きくなる。損失電流は、静電容量と比べて ATH の含有量による影響がより大きいことがわかる。 ATH の表面処理の有無の方がシリカの表面処理の有無よりも $\tan \delta$ 及び損失電流の吸水前の値により大きな影響を与えることがわかる。 ATH の含有量が等しく、ATH の表面処理が施されている試料 C と施されていない試料 D、E を比べると、試料 C のほうが損失電流が小さく、ATH の表面処理は損失を抑える上で有効であることがわかる。

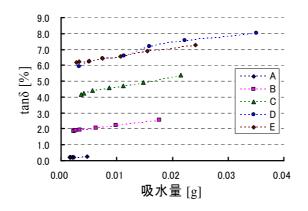


図 2 1 乾燥過程における吸水量と誘電正接 $\tan \delta$ との関係 (測定温度:27.5°C±0.5°C 交流ランプ波:50Hz、 $2kV_{0-p}$ 印加電圧:2kV、平行平板電極系)

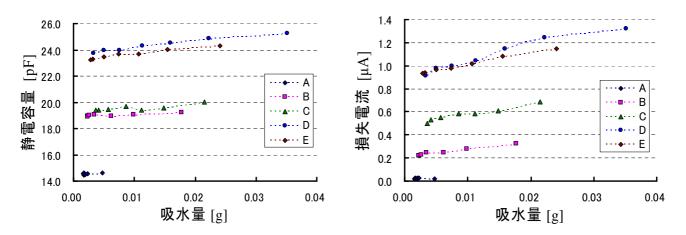


図 2 2 乾燥過程における吸水量と静電容量(左図)と損失電流(右図)の関係 (測定温度:27.5°C±0.5°C 交流ランプ波:50Hz、 $2kV_{0p}$ 印加電圧:2kV、平行平板電極系)

〈4・4〉 交流損失電流の電界依存性

共通試料の交流損失電流の電界依存性を図23に示す。試料は室温のもと 96 時間蒸留水に水浸させた直後の状態である。交流損失電流の高調波成分を含めた実効値および tanð と対応する交流損失電流基本波成分の電界依存性は、ともに線形な応答を示している。このグラフの傾きは導電率に対応しており、極わずかな吸水量の変化を検出可能であることが、時間経過の観測結果より明らかとなっている。

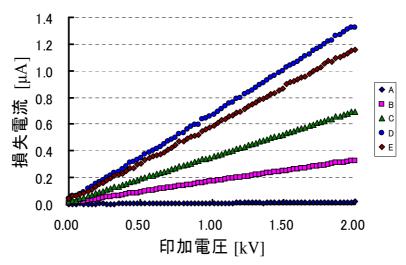


図23 吸水後の交流損失電流の電界依存性 (測定温度:27.5°C 湿度:36% 交流ランプ波:50Hz、2kV_{0-p} 印加電圧:2kV、平行平板電極系)

〈4·5〉 試料温度による誘電特性の変化

誘電特性の温度依存性を調べるために、恒温槽を用いて温度を 80° C まで昇温し、室温へ向け温度を下げていく降温過程において誘電特性を計測した結果を図24に示す。グラフは試料 $A \sim E$ それぞれ 3 つの試料の平均をとっている。 $tan\delta$ は試料 $A \sim E$ の全てで正の温度依存性を示している。ATH の含有量が増加するにつれて傾きが大きくなっている。また、試料 $C \sim E$ に関して、 $40-80^{\circ}$ C までのどの範囲でも $tan\delta$ の値は試料 C < 試料 D < 試料 E の関係にあるが、温度が高くなるにつれてその間隔が狭くなっている。これは ATH やシリカの表面処理の影響が、シリコーンゴムの硬化温度である高温と、常温などの低い温度領域では異なる可能性を示唆している。

図25には同様にして求めた静電容量の温度依存性を示す。試料 A は負の温度依存性、試料 B はわずかに正の温度依存性、試料 $C\sim E$ は大きな正の温度依存性を示している。これは ATH の含有量の増加に伴い傾きが負から正へと増加することを示している。

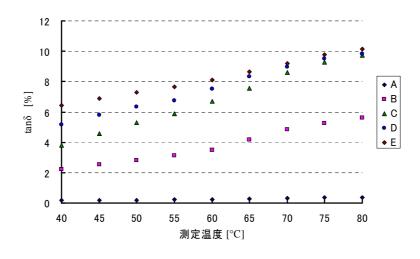


図 2 4 $\tan \delta$ の温度依存性 (80°C→40°C 降温過程 交流ランプ波:50Hz、 $2kV_{0p}$ 印加電圧:2kV、平行平板電極系)

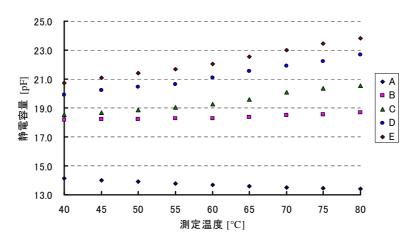


図25 静電容量の温度依存性 (80°C→40°C 降温過程 交流ランプ波:50Hz、2kV₀, 印加電圧:2kV、平行平板電極系)

〈4·6〉 表面荒さによる撥水性の変化

共通試料の表面を 180 番と 1000 番のサンドペーパーで粗化し、その表面状態をレーザ顕微鏡にて観測した。それぞれの試料の粗化回数を未処理、1回、10回、30回と変化させ、各状態の線表面荒さおよび表面粗さの周波数成分に対する、水滴の接触角の変化を評価した。

図26は共通試料 C の粗化回数と平均粗さとの関係を示したものである。x方向は粗化が接触角の計測方向と垂直となる方向で、y方向は両者が平行となる方向での測定結果である。傷に垂直に測定したx方向が、平行に測定したy方向より表面荒さは大きく観測される。また、粗化処理回数の増加によって面粗さは次第に増加し、その後飽和している。また、同じ粗化回数でも、粗化処理を行ったサンドペーパーの目の粗さによって粗化の大きさが飽和する回数が異なり、目の細かいサンドペーパーによる粗化では、目の粗いサンドペーパーによる粗化よりも少ない回数で表面粗さの指標の増加は飽和する。この表面荒さの飽和値はATH含有量の多い試料 C、D、Eでより大きな値となる。

次に、この粗化試料の粗化回数と接触角の関係を図27に示す。目の粗い 180 番での粗化よりも目の細かい 1000 番での粗化処理のほうが粗化処理回数の増加による撥水性の向上が見られる。図26と図27を比較することにより、必ずしも接触角による撥水性の評価結果と粗化処理による試料表面荒さとは単純な比例関係ではなくて、粗化の大きさのみではなく、その密度によっても撥水性は変化すると考えられる。このことを確認するため、粗化処理を施した試料について、断面粗さの周波数成分を測定し、荒さの周波数と接触角との関係にまとめ直した結果を図28に示す。粗化処理回数の増加に伴い粗さの周波数成分のピークは高周波領域に移動する。図28より、周波数スペクトルのピークが低周波領域にある場合よりも高周波領域にある場合のほうが、撥水性が良くなることが分かる。以上により、試料の初期表面劣化過程を考える上で、表面粗さの大きさとともにその周波数成分の違いが撥水性に及ぼす影響を十分に考慮しなければならないことが示唆される。例えば撥水性を向上させたいときは、細かい目の粗化処理を施したり、シリコーンゴムへの充填材の大きさを最適化することにより、エロージョンなどにより表面が荒れてきた場合にも撥水性を向上できる可能性が示唆される。

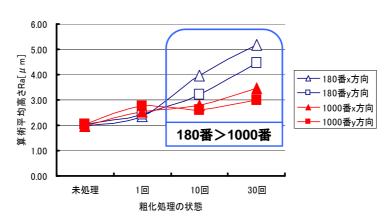


図26 試料 C の粗化回数と算術平均荒さの関係

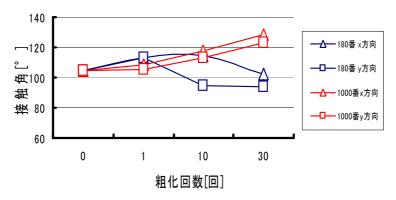


図27 試料 C の粗化回数と接触角の関係

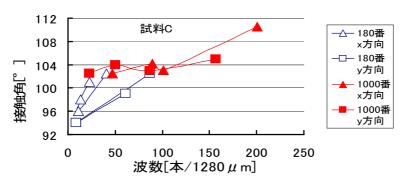


図28 試料 C の粗化周波数ピークと接触角の関係

〈4·7〉 測定温度による撥水性の変化

図29に示すように、各共通試料において、試料面に温度分布を作成し、室温への熱平衡過程にて試料温度と撥水画像による HC 値の解析を行った。乾燥状態の試料の試料表面温度と HC 値の関係を図3 0に示す。表面温度が高くなるにつれていずれの HC 値も低くなり、撥水性が良く評価されている。 HC 値が 3 以下の撥水性の良い試料では、試料表面温度の上昇に伴う HC 値の低下は少なくなった。また、0 ℃に近い低温域では HC 値の変化が顕著なため、測定温度が撥水性の解析結果に大きな影響を及ぼす可能性があることが示唆される。この HC 値の変化を詳しく検討するため、HC 値決定の要素である水滴面積と円形度に分離したものを図31に示す。水滴面積は HC 値と同様に表面温度が高くなるにつれて小さくなっていったが、円形度は試料表面温度によってあまり変化がないことが確認でき、試料表面温度の変化が撥水性の評価値に影響を与えている主な要素は、水滴面積の変化であることがわかる。

次に、試料を 72 時間水浸させて一時的に表面撥水性を低下させた際の、試料表面温度と HC 値の関係を図32に示す。 HC 値は水浸させる前よりもどの表面温度においても上昇し、撥水性が悪くなっている。また、水浸させる前よりも表面温度による HC 値の変化が 5 ℃~ 50 ℃の評価した全ての温度領域に渡り、温度上昇と共になだらかに減少していることも確認できる。この結果も水滴面積と円形度に分離すると図33となる。図33より、特に低温側では表面温度の低下とともに円形度の低下が水浸前よりも若干見られる。水浸後の撥水性が悪くなった状態では HC 値の上昇は水滴面積の増加によるものだけでなく、円形度の低下も影響していることが明らかとなった。

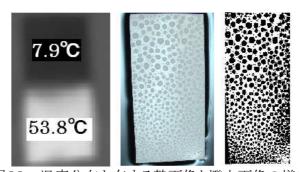


図29 温度分布を有する熱画像と撥水画像の様子

以上により、シリコーンゴム試料のスプレー法による表面撥水性評価値(HC)は測定温度の低下と共に大きくなり、撥水性が悪く評価されることが確認できる。この HC 値の上昇は撥水性が良い試料では水滴面積 S の増加であり、撥水性が悪い試料では更にその円形度 fc の低下が加わるようになる。これらには水滴の固体面への付着と凝集過程が関係しているが、固体側の表面自由エネルギーの変化をより大きく反映していることになる。

試料の種類による違いに関しては充填材に表面処理が施されていない試料 D と E が全体的に大きな HC 値となっており、撥水性が低下しているのが分かる。また、低温側では ATH の増加による撥水性の低下がより顕著となることが示唆される。

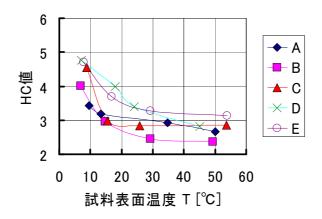


図30 乾燥状態の共通試料の表面温度とHC値の関係

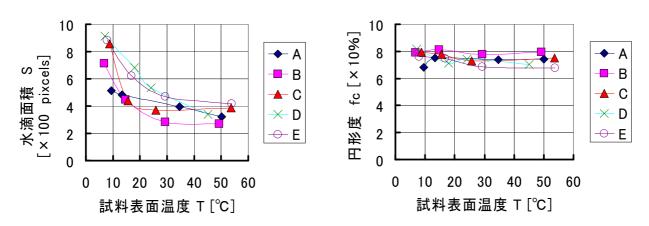


図31 共通試料の表面温度と水滴面積 S および円形度 fc の関係

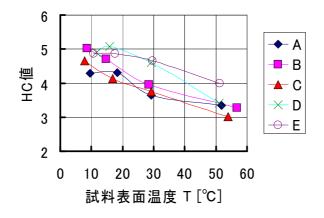


図32 水浸後の共通試料の表面温度とHC 値の関係

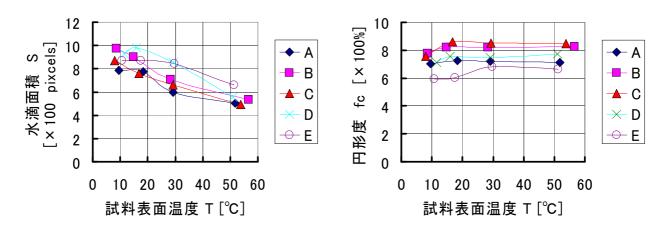


図33 水浸後の共通試料の表面温度と水滴面積 S および円形度 fc の関係

〈4·8〉 DDT の画像解析に対する測定温度の影響

本研究では共通試料を用いて、DDT 法を基にした最大水滴長の画像解析により撥水性を評価した。特に測定時の温度の変化が撥水性評価ににどのような影響を及ぼすかを検討した。その結果の一例を図34に示す。 $5 \sim 10$ \mathbb{C} の低温領域で最大水滴長が長くなり、撥水性の急速な悪化を本 DDT の画像解析手法によっても確認することができる。また低温側では試料 C, D, E の水滴長の伸びがより大きいこと、試料 D が特に撥水性の低下が顕著であることより、ATH の含有量と表面処理の有無が、撥水性評価結果に関係していることが示唆される。

図35は試料 C について、水滴温度別に水滴長を比較した結果である。白抜きでないプロットが測定開始直後、白抜きのプロットが測定開始 60 分後の水滴長である。この結果から、室温と、室温から高温側に水滴の温度を変化させていった場合とも 0.1cm 程度の水滴長の伸びであることが分かる。また、水滴の温度を室温から低温側に変化させると撥水性が大きく低下し、水滴が長くなることが分かる。 DDT の様に継続して試料面をぬらしている場合には、水浸時の撥水性低下と同様な時間的な撥水性の低下が生ずるため、室温より高温側では、室温から高温に測定系の温度が変化しても、水滴長が短くなる傾向は必ずしも見られない可能性が示唆された。なお、室温の C のみ初期の水滴長が長いが、これは図34測定時の値であり、室温における湿度等の変化により、初期撥水性が悪い状態の試料による、初期値の差ではと考えられる。

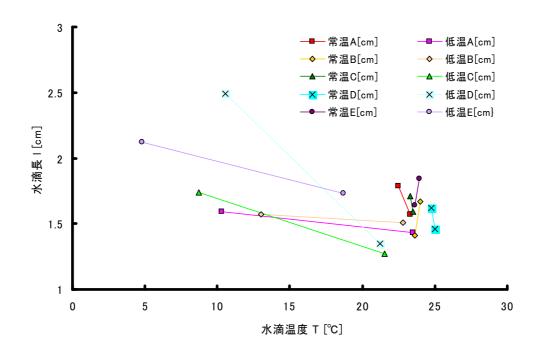


図34 DDT による共通試料の表面温度変化と最大水滴長1の関係

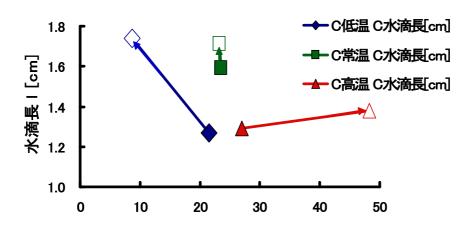


図35 DDT による共通試料 C の表面温度変化と最大水滴長1の関係

〈4・9〉 旧共通試料によるの表面温度と撥水性の画像評価指標との関係

電気学会調査専門委員会による旧共通試料による測定温度と撥水性の関係を次にまとめる。試料の表面温度が異なると、その撥水状態は変化する。なぜならば撥水状態を決定する表面自由エネルギーは大きな負の温度依存性を有しているからである。本研究のように試料の表面状態を測定する場合には、誘電計測手法を含めて、この各種物性量の温度依存性に対する検討を実施しておく必要がある。なぜならば、実施設環境下での機器の絶縁劣化診断など、計測時の温度は環境に依存し、実験室での観測のように特定の温度で実施することは不可能であるからである。

シリコーンゴムなどの高分子材料の初期表面劣化過程を検討する上で、誘電計測結果と撥水状態の画像解析結果との対比を行うことは、この劣化診断の信頼性を高める上での最も大切な検討事項の一つである。本研究成果では、本研究の設備費にて購入したサーモグラフィカメラによる、試料面の温度分布と撥水状態との関係の検討結果についてまとめる。試料は A-D が充填材の表面処理の無いもの、E-H が表面処理済みの試料である。

測定温度の違いによる試料表面撥水性の画像解析結果への影響の測定結果の一例を図36に示す。図36では試料 A と H を示しているが、全ての試料に於いて試料温度が上昇すると HC 値が小さくなり、撥水性が向上する傾向を示した。試料表面温度が 5 ℃の場合、室温にある噴霧水の水滴温度は周囲の固体面と比較して高いこと、試料温度が 50 ℃の場合は、逆に水滴温度が固体面の周囲温度より低いことが表面温度計測により確認できたが、水滴付着時の試料温度により決定される試料面の、表面自由エネルギーの温度依存性により、試料面温度の上昇に伴う固体面の表面自由エネルギーの低下が、試料温度の上昇に伴い撥水状態の観測結果を良くしていると考えられる。また、図36に於いて測定温度の変化に伴う HC 値の変化率としては、撥水性の悪い試料 A は大きく、撥水性の良い試料 H は小さくなることがわかる。図36はまた、界面活性剤を用いて噴霧水の表面張力を低下させ、見かけ上試料 H の撥水性が低下した状態での測定を行っても、同様に測定温度の変化に伴う撥水状態画像解析指標の変化を、より大きく判別できることを表している。

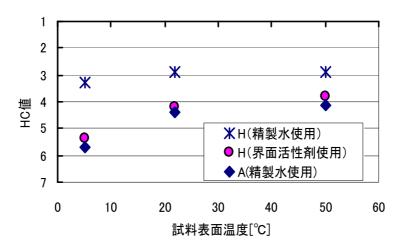


図36 試料表面温度による HC 値の変化

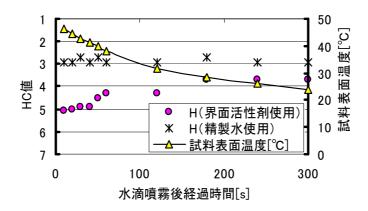


図37 熱的平衡過程における HC 値と試料表面温度の変化

次に、試料表面温度の室温への熱的平衡過程における時間経過に伴う変化と、撥水性の画像解析結果との関係について測定を行った。結果を図37に示す。精製水(蒸留水)を用いた比較的良好な撥水状態を示している HC 値が 3 程度の試料 H においては、水滴噴射後の時間経過に伴う試料温度変化に対応した撥水性の画像解析結果に変化は見られないことがわかる。従って、撥水状態は水滴噴霧時の試料表面温度によって決まるということがわかる。一方、界面活性剤を用いた水滴を噴霧した場合には、時間経過に伴う HC 値の改善が見られた。この改善は円形度 fc の改善による撥水性の向上として、試料表面温度が fc のの声に対して観測された。このことは、撥水性の低下した試料の撥水状態の測定に関しては、試料面に噴霧した隣接する水滴の結合など、ダイナミックな形状変化が起こる可能性を示唆しており、撥水画像解析を用いた表面状態の診断に関する研究成果の論文にても述べているとおり、水滴噴霧時の撥水状態の形成過程を、撥水状態の診断に関する研究成果の論文にても述べているとおり、水滴噴霧時の撥水状態の形成過程を、撥水状態の診断指標にすると良いことを示唆している。

「5〕 研究のまとめと今後の展望

本科学研究費による、「表面自由エネルギーの温度依存性を利用した表面状態評価技術の検討」における主な研究成果を次に示す。電気学会調査専門委員会共通シリコーンゴム試料に対する測定結果も合わせてまとめた。また、表面自由エネルギーや撥水性の解析方法に関する研究との連携も含めて、今後の展望と検討課題についてもまとめた。

- 1. サーモグラフィを用いた試料表面温度の、試料撥水性能評価結果への影響を検討した結果、試料面の劣化と関係することが指摘されている撥水状態は、噴霧水滴付着時の試料面温度とその撥水性能、噴霧液の表面張力で主に決定されることが示唆された。従って、撥水状態が低下してくると、測定温度の低下は撥水指標のより大きな低下(HC値の増加)をもたらすことが明らかとなった。
- 2. 撥水性に関しては、撥水状態が良好な場合は接触角の測定が、撥水性が低下してくると、スプレー法による撥水画像解析が、より効果的であることが示唆された。
- 3. 撥水状態の画像解析は、誘電計測結果と対比させることにより、試料表面における劣化状態と試料内部に至る劣化状態の分離計測を可能とする大切な指標を与える。
- 4. シリコーンゴムへの ATH やシリカなどの充填材の影響は、誘電計測と撥水性の画像解析により明白に区別できた。充填材の表面処理の有無を含めてこれらの試料の吸水・乾燥状態の違いを明白に計測できた。このことは、実機器における高分子電気絶縁材料の劣化進展を、撥水性の計測によりモニターし、診断可能であることを示唆している。
- 5. レーザ顕微鏡を用いた試料表面粗さの計測により、上記の充填量やその表面処理の違いなど、試料の区別はある程度可能であった。撥水性は表面荒さの大きさに影響されるが、それに加えて荒さの周波数(繰り返し頻度)が、撥水性能改善に大きく影響することが示唆された。このことは、充填材の形状を最適化することなどによる、アーク放電等でエロージョンを生じ、表面が荒らされた試料の撥水性能改善の可能性を示唆している。
- 6. 測定温度の撥水性評価指標への影響を逆に利用することにより、温度変化時の HC 値の変化を 評価するなどして、試料の撥水状態や劣化状態をより正確に評価可能であることが示唆された。
- 7. 電気学会調査専門委員会にて検討した、ダイナミックドロップテストと撥水性の汚損層上への回復 テストについても、本研究成果で述べた撥水性に影響する各事象を制御して測定する必要性が示唆された。今後、本研究の成果を表面状態の診断のみでなく制御技術として確立すべく研究を推進していくことが望まれる。

キーワード シリコーンゴム、がいし、屋外絶縁、劣化診断、撥水性、誘電特性、表面自由エネルギー、表面粗さ、サーモグラフィ、ATH

1. 機関番号 53701

2. 研究機関名 岐阜工業高等専門学校

3. 研究種目名 萌芽研究

4. 研究期間 平成18年度~平成20年度

5. 課題番号 18656098

6. 研究課題名 表面自由エネルギーの温度依存性を利用した表面状態評価技術の検討

7. 研究代表者 研究者番号 10155525

研究代表者名 所 哲郎 所属部局名 電気情報工学科

8. ホームページ http://www.gifu-nct.ac.jp/elec/tokoro

9. 電子メールアドレス tokoro@gifu-nct.ac.jp