
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

16360142

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

平成19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

はしがき

本報告書は平成16年度～平成18年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2)16360142)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16年度	8,700,000	0	8,700,000
平成17年度	1,600,000	0	1,600,000
平成18年度	2,300,000	0	2,300,000
総計	12,600,000	0	12,600,000

研究発表(本実績報告書掲載分には本報告でのページ番号を記入)

(1)学会誌等

- 1) T. Tokoro, T. Iwasaki and M. Kosaki, "Diagnosis of Hydrophobic Condition of Polymer Materials using Dielectric Measurement and Image Analysis", IEEE CEIDP2004, 7B-6, pp.627-630 (2004.10) (本報告書のpp.38-42に掲載)
- 2) S. Masuda, K. Tohyama, M. Nagao, T. Tokoro and M. Kosaki, "Dissipation Current Waveform Observation of Polyethylene Film under Ac High-Field", IEEE CEIDP2004, 5A-8, pp.368-371 (2004.10) (本報告書のpp.43-46に掲載)
- 3) 所 哲郎, 足立俊介, 小崎正光, 「ポリマーがいし材料撥水状態の画像解析による評価」, 第35回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, L-8, pp.265-268 (2004.11)(本報告書のpp.47-51に掲載)
- 4) 所 哲郎, 「シリコ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)(本報告書のpp.68-74に掲載)
- 5) K. Tohyama, S. Masuda, M. Nagao, T. Tokoro and M. Kosaki, "Film Thickness Dependences of Ac High Field Dissipation Current Waveform for Low Density Polyethylene", IEEE ISEIM2005, A1-3, pp.25-28 (2005.6)(本報告書のpp.75-79に掲載)
- 6) T. Tokoro, J. Sato, T. Iwasaki and M. Kosaki, "Dielectric Measurements of Degradation Condition of Polymer Material Surface", IEEE ISEIM2005, P2-12, pp.576-579 (2005.6)(本報告書のpp.80-83に掲載)
- 7) T. Tokoro, S. Yanagihara and M. Kosaki, "Diagnosis of Hydrophobic Condition of Silicone Rubber Using Dielectric Measurement and Image Analysis", IEEE CEIDP2005, 3B-1, pp.281-284 (2005.10) (本報告書のpp.84-87に掲載)
- 8) S. Tsuboi, A. Fujita, S. Masuda, K. Tohyama, T. Tokoro, M. Kosaki and M. Nagao, "Transient Response of Various Kinds of High Field Alternating Signals for Low Density Polyethylene", IEEE CEIDP2005, 7C-7, pp.697-700 (2005.10)(本報告書のpp.88-91に掲載)

- 9) A. Fujita, S. Tsuboi, S. Masuda, K. Tohyama, T. Tokoro, M. Kosaki, M. Nagao and Y. Murata, "Considerations for Conduction Mechanisms Under Ac High Field for Low Density Polyethylene", IEEE CEIDP2005, 7C-8, pp.701-704 (2005.10)(本報告書のpp.92-95に掲載)
- 10) 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) (本報告書のpp.97-104に掲載)
- 11) 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)(本報告書のpp.105-108に掲載)
- 12) 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)(本報告書のpp.109-115に掲載)
- 13) 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)(本報告書のpp.116-122に掲載)

(2) 口頭発表

- 1) 所 哲郎, 「研究グループ紹介, 岐阜工業高等専門学校 電気情報工学科 計測工学研究室」, 電学論 Vol.124. N0.4, p.346,(2004.4)
- 2) 所 哲郎, 「調査研究委員会レポート, 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」, 電学論 Vol.124. N0.4, p.349,(2004.4)
- 3) 所 哲郎, 「シリコンゴムがいしの撥水性の評価方法について」, 中部大学がいしセミナーにて講演, 2004.8.9-10 (2004.8)
- 4) 所 哲郎, 「ぬれ性・撥水性における接触角・表面エネルギーの解析・測定評価技術」, 技術情報協会講習会資料, pp.1-222 (2004.8)
- 5) K.Goto, T.Tokoro, H.Homma and Y.Hirano, "Digest Report of the Investigation Committee on the Evaluation of Discharge Property and Degradation Phenomenon on the Surface of Polymer Insulating Materials", IEEE Electrical Insulation News in Asia, No.11, p.22 (2004.11) .
- 6) K.Goto, T.Tokoro, H.Homma and Y.Hirano, "Digest Report of the Investigation Committee on the Evaluation of Discharge Property and Degradation Phenomenon on the Surface of Polymer Insulating Materials", 第 35 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, M-4, p.276 (2004.11)(本報告書のp.52に掲載)
- 7) 所 哲郎, 飯田和生, 「シリコンゴムの撥水性と表面自由エネルギーに関する考察」, 電気学会研究会, DEI-04-95, HV-04-111, pp.31-36. (2004.12)(本報告書のpp.53-59に掲載)
- 8) 佐藤 潤, 所 哲郎, 小崎正光, 「試料厚さ方向の分解能を有する誘電計測によるシリコンゴムの劣化診断手法の開発」, 電気学会全国大会, 7-146, 第 7 分冊, p.216 (2005.3)(本報告書のp.60に掲載)
- 9) 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)(本報告書のpp.61-65に掲載)
- 10) 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)(本報告書のpp.66-67に掲載)
- 11) 所 哲郎, 「撥水性・ぬれ性における接触角・表面エネルギーの解析・測定評価」, 技術情報協会講習会資料, 北とぴあ 7 F 第2研究室 B, pp.1-10 (2005.7)
- 12) 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」, 平成 17 年電気学会基礎・材料, 共通部門大会, 誘電・絶縁材料 4 pp.315-320 (2005.8)

- 13) 佐藤 潤,「シリコンゴム表面状態の高電界誘電特性による評価」,「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),名城大学 タワー 75 15 階レセプションホール (2006.1)
- 14) 柳原聡史,「シリコンゴム表面状態の画像解析を用いた定量的評価」,「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),名城大学 タワー 75 15 階レセプションホール (2006.1)
- 15) 小池 健,村上義信,穂積直裕,長尾雅行,所 哲郎,「シリコンゴムにおける放電による撥水性消失特性の評価(Ⅱ)」,電気学会全国大会,7-101,第7分冊,p.145 (2006.3)(本報告書のp96に掲載)
- 16) 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)
- 17) 小池 健,村上 義信,穂積 直裕,所 哲郎,長尾 雅行,「シリコンゴムにおける放電による撥水性消失特性の評価()」,平成18年度電気関係学会東海支部連合大会,O-068,(2006.9)
- 18) 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)
- 19) 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)
- 20) 柳原聡史,「シリコ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)
- 21) 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)
- 22) 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)
- 23) 小池 健,田代雄三,村上義信,穂積直裕,所 哲郎,長尾雅行,「シリコンゴムにおける放電による撥水性消失特性の評価()」,電気学会全国大会,7-119,第7分冊,p.179 (2007.3)(本報告書のp.123に掲載)
- 24) 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,「シリコンゴム上の汚損層への撥水性移行試験法の検討」,電気学会全国大会,7-120,第7分冊,p.180 (2007.3)(本報告書のp.124に掲載)

(3) 出版物

- 1) 電気学会:「絶縁界面の評価と改質技術」,電学技報,第948号,分担執筆,pp.62-72.(2004.1)
- 2) 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)

(4) 本研究の導入となる過去の主な研究発表

- 1) 所 哲郎,「高分子電気絶縁材料の撥水性と表面自由エネルギー」,岐阜高専紀要第35号,pp.135-142 (2000)(本報告書のpp.15-23に掲載)
- 2) 所 哲郎,「ステンレス製くし形電極を用いた高電界誘電特性の測定」,技術教育・研究報告 創刊号,pp.45-48 (2001)(本報告書のpp.24-28に掲載)
- 3) M. Fujii, K.Tohyama, T.Tokoro, Y.Muramoto, N. Hozumi and M. Nagao, "Dielectric Properties and Space Charge Formation in Polypropylene Film up to AC Breakdown", IEEE ICPADM2003,Nagoya, P3-18, pp.587-590 (2003)(本報告書のpp.29-33に掲載)

- 4) T. Tokoro, Y. Katayama, Y. Omoto and M. Kosaki, "Relation between Motion of Water Droplets and Dielectric Property of Silicone Rubber under AC High-field Application", IEEE ICPADM2003, Nagoya, S24-4, pp.1236-1239 (2003) (本報告書のpp.34-37に掲載)

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つは高分子電気絶縁材料の高電界誘電特性や撥水性に関する、理論や計測方法の調査結果などの「理論および測定方法」に関するものである。2つめは交流損失電流波形観測による「高電界誘電特性の測定による材料の劣化診断」に関する実験結果の成果である。この測定技術に関しては、今までの科学研究費等の助成成果により、本研究室は国内外でも進んだ環境にある。研究上協力関係にある豊橋技術科学大学・長尾研究室、沼津高専・遠山研究室、大島商船高専・藤井研究室からの研究成果は、本研究の手法による共同研究成果である。本研究ではくし形電極系を用いた試料表面からの深さ方向の分解能を有する計測技術について検討し、非接触部分の誘電特性の変化の測定に成功した。3つめは「表面撥水状態の観測・評価技術」に関係した実験・研究成果である。表面自由エネルギーの各種依存性等を考慮した、今後の研究課題等についても検討している

上記の研究成果別に発表論文等を分類すると下記のようになる。なお、上の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)が[1]に2)と3)が[2]に、そして4)が[3]に対応している。また、15 ページ以降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。このことにより、本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]. 高電界誘電特性と撥水性の理論および測定方法に関する調査論文と発表
(1). 4. (2). 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 16, 21. (3). 1, 2.
- [2]. 高電界誘電特性の測定による材料の劣化診断に関する実験結果の論文と発表
(1). 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13. (2). 8, 12, 13, 22. (3). 1, 2.
- [3]. 表面撥水状態の観測・評価技術に関する実験結果の論文と発表
(1). 3, 7, 11, 12. (2). 14, 15, 17, 18, 19, 20, 23, 24. (3). 1, 2.

次ページ以降(pp.5-14)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高分子がいしなどの、屋外用高分子電気絶縁材料の初期表面劣化過程を観測・診断可能な新しい誘電計測手法を、交流損失電流波形計測技術により開発したものである。本研究ではまず、交流電界下における高電界誘電特性測定技術を、くし形電極系による表面深さ方向の分解能を有する誘電計測に応用した。次に、屋外絶縁材料の初期劣化診断手法の一つである試料表面撥水性について、誘電計測と撥水画像解析結果の対応を検討した。また、撥水状態の定量的な評価方法についても検討した。

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 号にまとめられている。本研究の期間の成果は電気学会技術報告 1071 号としてまとめられた。表面自由エネルギーの各種依存性等、更なる研究の推進は、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」にて継続した協同研究を実施中である。

本研究の設備費として主に導入したレーザ顕微鏡による表面粗さの観測結果とDSPボードを用いた高電界誘電特性解析システムの構築の概要、および、サーモグラフィを用いた試料表面温度の計測結果と撥水状態の対応の評価に関しては以下に要約した。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、それらと誘電特性の関係について検討し、高分子電気絶縁材料の劣化診断技術の開発を進めた。

[2] 表面深さ分解能を有する誘電計測システムの構築

本研究で用いた交流損失電流波形計測システムの原理は次の通りである。

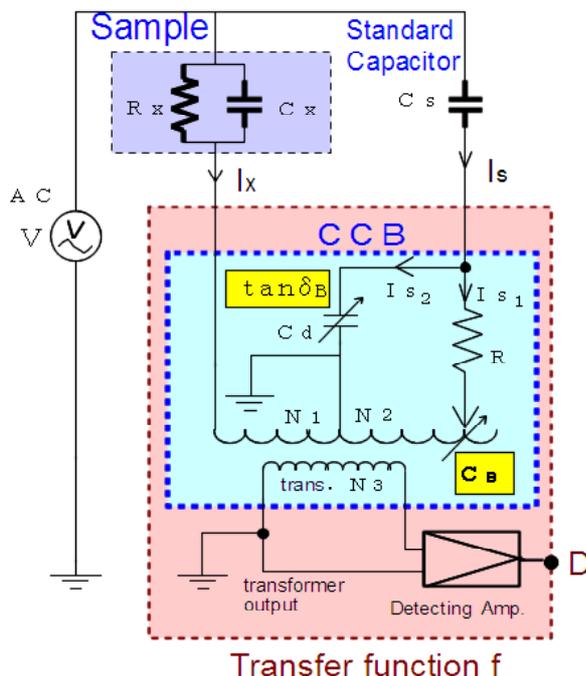


図1 交流損失電流計測システム

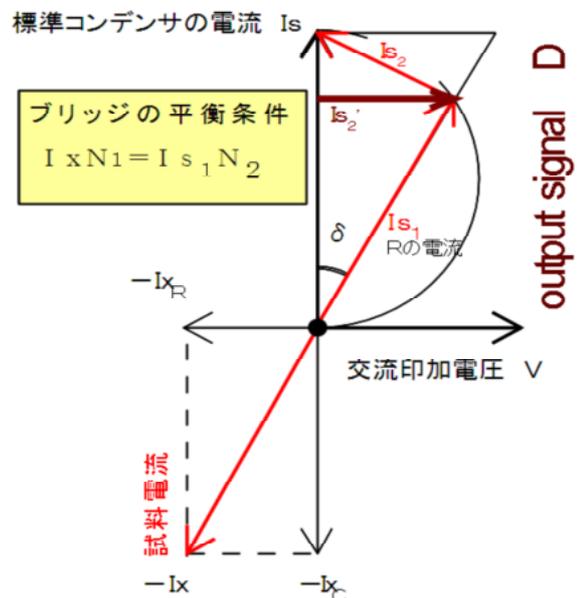


図2 システムのベクトル円線図

試料コンデンサに流れる電流 I_x と、標準コンデンサの側の電流とを、電流の大きさは C_B ダイヤルの同調で、その角度は $\tan\delta_B$ ダイヤルの同調でそれぞれ平衡させることにより、試料の容量 C と誘電正接 $\tan\delta$ を零位法で計測するものである

筆者の考案した誘電計測手法では、この誘電計測時に電流比較型ブリッジの平衡が崩れている場合、その原因となる極微小な不平衡入力電流に対する、零位検出増幅器(Null Detecting Amplifier)に現れる出力信号 D (の大きさと位相) の周波数特性を測定系全体の伝達関数としてあらかじめ評価

しておく。そして、交流ランプ波形など、任意の正弦波交流電圧パターンを試料に印加して、ブリッジの不平衡成分である零位検出波形を計測し、伝達関数とフーリエ解析を用いてデジタル波形処理することにより、本来の微小不平衡電流成分を評価している。試料との比較対象である標準コンデンサは、測定条件範囲において線形性や時不変性を有しているため、この解析結果から試料の誘電特性の非線形性や時間依存性による過渡応答を、交流印加電圧の1波形毎に評価可能となる。

本手法の優れた点は以上に述べたように、零位検出増幅器出力がその測定可能範囲に有る限りは、誘電特性を解析可能であることである。このため、時間的に誘電物性量に変化する過渡的応答時やノイズが多くて同調がとりにくい場合、誘電物性量为非線形性を有する場合なども、極微小な電流の測定と解析が可能である。この計測手法はまた、電流比較型高電圧ブリッジとしては変成器によるブリッジを用いた絶縁計測を利用しているため、試料が絶縁破壊等を起こしても測定系には何ら支障を生じないといった利点や、補償法を応用しているため、そもそもブリッジの平衡自体も完全にとる必要がないなどの利点も有している。今回新たに開発した、パーソナルコンピュータと計測ボードを用いたシステムによる、本測定系の伝達関数とゲイン特性の解析結果の一例を図3と図4に示す。

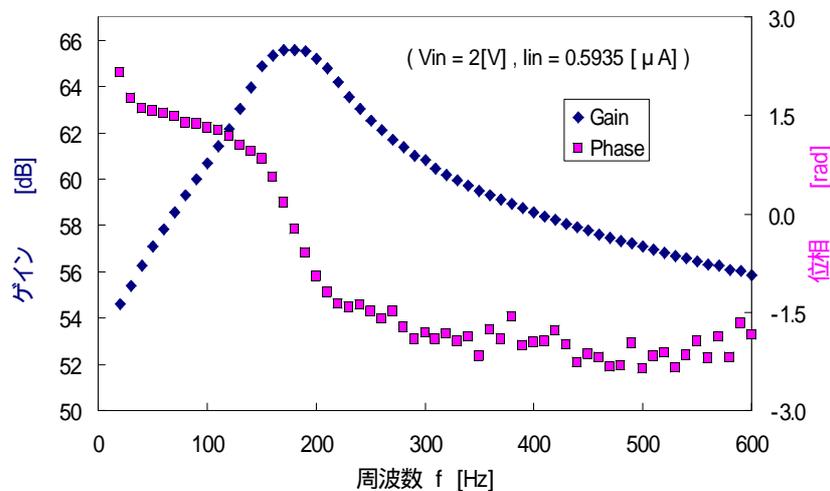


図3 本測定システムの伝達関数

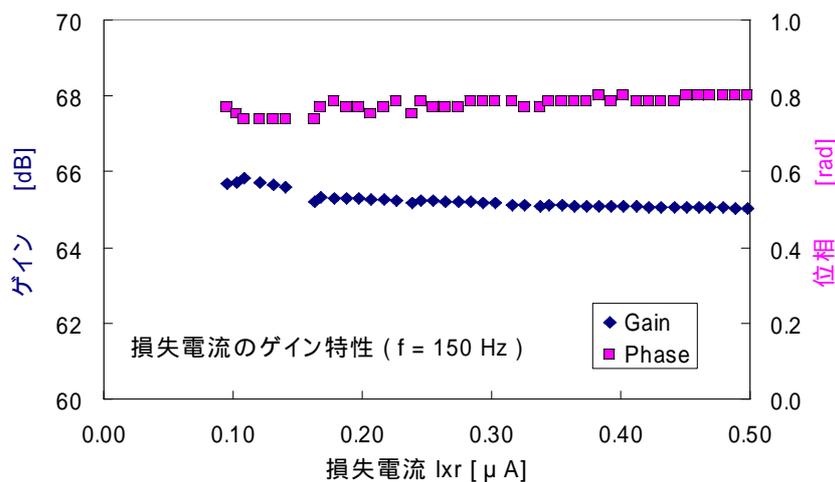


図4 本測定系のゲイン特性

図3に示す、CCBや検出増幅器その他、全ての測定系の伝達関数を考慮した、検出電圧波形Dから不平衡入力電流波形 I_x を求めることになる。このとき、図4に示す、測定系の僅かな検出電圧と入力電流の大きさの比であるゲイン特性の変化も考慮して、より正確な損失電流の評価を実施している。この詳細については、後半に示した論文に記述してある。

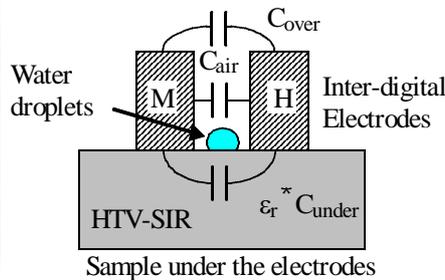
次に、本誘電計測システムを、くし形電極を用いた表面深さ方向の分解能を有する誘電計測に応用する。図5に、シリコンシート試料上のくし形電極系と水滴の様子(図5(a))を示す。図5(b)の概略モデルが示

すとおりに、くし形電極間の漏れ電界を利用した誘電計測となる。図 5(c)の有限要素法による電界分布の計算結果を見るまでもなく、およそ電極間隔と同程度の深さまでの誘電計測を実施することとなる。ここで注意すべきことは、図 5(b) のMH電極間のC_{air}の部分は図 5(c)に示すようにほぼ平等電界であり、挟み込み電極系の場合は、この平等電界を利用して誘電計測を実施しているのであるが、くし形電極系を用いた本手法では不平等電界を用いた測定となることである。しかしながら後半に示した研究成果発表論文にもあるとおり、試料が吸水状態や充填材の配分量の違いにより誘電物性の大きさを変化する場合も、試料が使用される電界の範囲内においてはこれら物性量は線形な応答を示す ($Q=CV$ や $D=\epsilon^*E$ の関係が線形応答として成立する)ため、「電極間隔に比例した表面深さまでの、平均的な誘電物性量の評価」は可能となる。

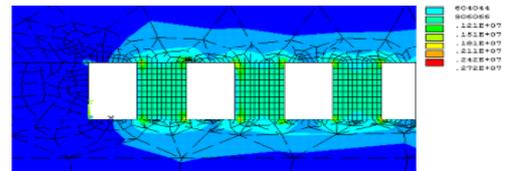


Fig.1 Water droplets on HTV-SIR.

(a) くし形電極系



(b) 等価的概略モデル



(c) くし形電極近傍の電界解析結果

図 5 くし形電極系による漏れ電界を用いた誘電計測と水滴の交流電界下での動的挙動観測の様子

[3] 表面深さ分解能を有する誘電計測システムによる測定の成果

本研究で開発した表面深さ分解能を有する誘電計測システムによる、電気学会調査専門委員会共通シリコンゴム試料 A-H に対する、計測結果の主な成果は次に示す通りである。

3.1 くし形電極と非接触な試料の誘電特性の評価結果

表面深さ分解能を有する誘電計測システムにより、ATH の充填量の異なる試料 A-D をくし形電極系により測定した結果を以下に示す。2 枚重ね、3 枚重ねとし、2 枚重ねの場合、電極に接する下側の試料は試料 A に統一し、3 枚重ねの場合、電極に接する下側の試料と 2 枚目の試料は試料 A に統一し、最も上側のくし形電極と非接触な試料を A-D と変化させ、誘電特性によるそれらの違いが検出可能かの検討を行った。試料 A-D の 1 枚(試料自身)の結果を図 6(a)に、2 枚重ねの結果を図 6(b)に、3 枚重ねの結果を図 6(c)にそれぞれ示す。くし形電極の電極間隔は 4mm、試料厚さは一枚 2mm である。

図 6 により、くし形電極系と非接触な試料の違いをくし形電極の電極間隔程度まで誘電計測可能であることがわかる。また、不平等電界が試料に印加されているのであるが、印加電圧の波高値と交流損失電流は比例することが確認できる。これらのことは充填材に表面処理を施し、誘電損失の違いを小さくした試料 E-H においても同様に確認できた。なお、図 6 の試料 A のみの損失電流波形の大きさは主に、くし形電極系の固定台部分に流れる電流であり、試料が吸水していない場合には、シリコンゴムとシリカによる試料 A には、ほとんど損失電流は流れず検出できないことが、従来の挟み込み電極系による測定結果により確かめられている。

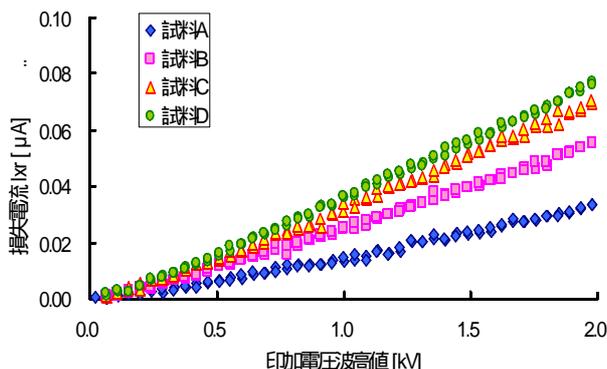


図 6(a) 試料 A - D の誘電特性

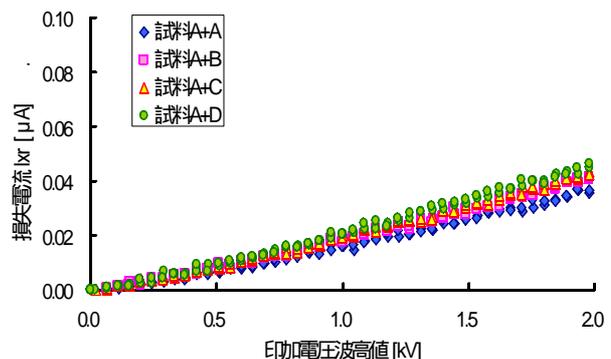


図 6(b) 試料 A - D 2 枚重ねの誘電特性

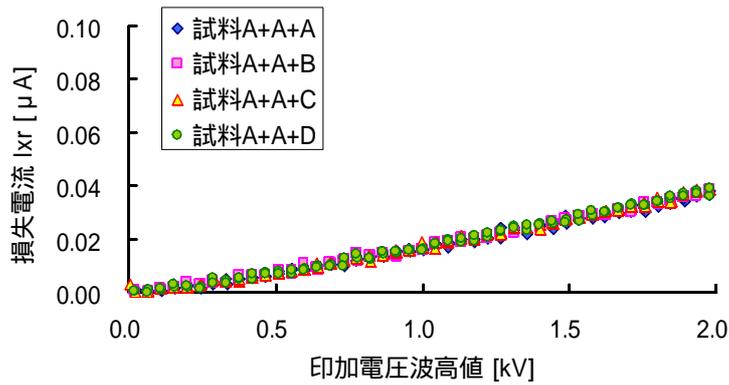
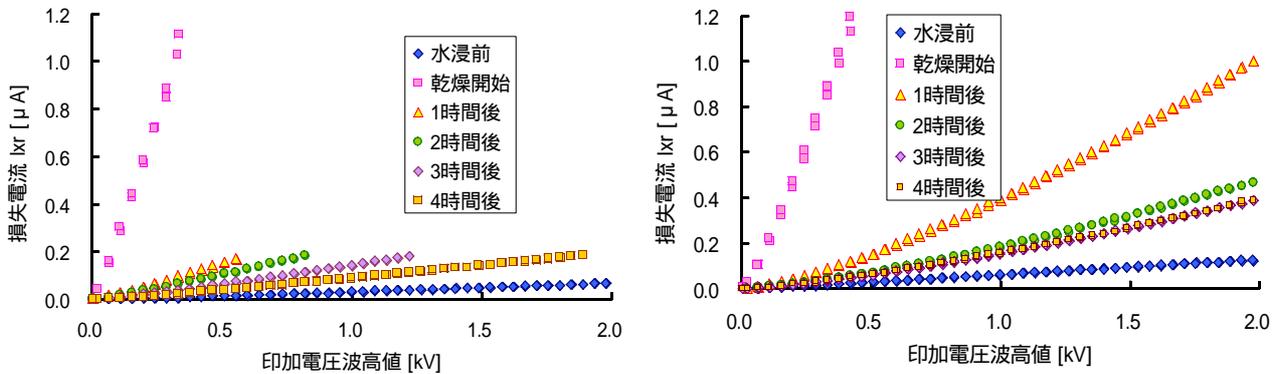


図 6(c) 試料 A - D 3 枚重ねの誘電特性

3.2 本計測システムの誘電特性の時間変化測定への応用

試料 A と C を 2 週間水浸させ、その後、試料を大気中に取り出し自然乾燥させた場合の、試料乾燥過程における誘電特性の時間的変化を評価した。その結果の一例を図 7 に示す。同時に測定した吸水量の時間的変化は図 8 である。試料 A, C とも、乾燥開始時は試料表面の水分のため損失電流 I_{xr} が最も大きい。その後は乾燥過程の重量低下と損失電流の低下の対応が確認できる。詳細に観察すると、3 時間後と 4 時間後では損失電流 I_{xr} に大きな違いは見られないが、水浸前よりも損失電流は大きくなったままである。これは、試料表面漏れ電流に関係していた試料表面層の水分が、乾燥 3 時間でかなり減り、試料表面層の水分の分布に時間的に大きな変化がなくなったためであると考えられる。また、ATH の入った試料 C の方が水浸による損失電流の増加は試料乾燥の長期にわたり大きいことが確認できる。また、試料を水から取り出した直後には、ATH を含んでいない試料 A でも大きな損失電流が流れている。これは誘電的な損失というよりも表面漏れ電流による伝導的な損失であることが図 8 の試料重量変化との対応から示唆される。図 8 の試料 A と C の乾燥 3 時間後と 4 時間後では、まだ水分の減少が生じていることが分かる。従って、試料全体の水分量の変化を測定することになる試料重量の測定と、試料表面からの水分の分布に関係した損失電流の測定とは、少し測定結果の特性が異なることが示唆される。



(a) 試料 A (電極間隔 4mm)

(b) 試料 C (電極間隔 4mm)

図 7 くし形電極系による試料吸水後の乾燥過程における誘電特性の変化

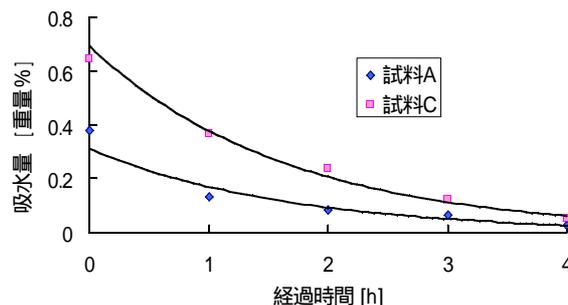


図 8 試料 A と C の吸水後の乾燥時間と試料吸水量の変化

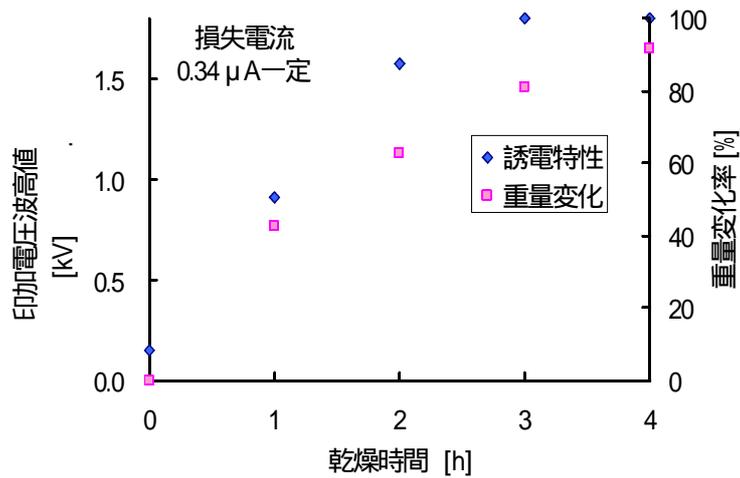


図 9 試料 C の誘電特性の変化と試料重量の変化との比較

図 9 は、試料 C の誘電特性と重量変化の試料乾燥時間との対応を示したもので、損失電流 I_{xr} が $0.34 \mu A$ となる印加電圧波高値を、乾燥時間ごとに表したものである。この図より、誘電特性と吸水量の緩和過程（時間的変化）の飽和に至るまでの速さは、試料表面からの誘電計測による結果の方がより早く飽和する可能性を示唆している。従って、くし形電極の間隔を小さくすれば、より表面のみの計測となり、この誘電特性の飽和する時間、言い換えれば乾燥状態が既定値に達するまでの時間は、より早くなると推定される。そこで、電極間隔 2mm のくし形電極を用いて、同様に試料 C を水浸させ、乾燥していく状態における誘電特性の測定を行った。その測定結果を図 10 に示す。電極間隔 4mm の場合と比較するため、図 9 と同様に損失電流 I_{xr} をそれぞれ一定として、乾燥時間と対応する印加電圧波高値および試料重量の関係を図 11 にまとめてみた。

図 7(b) (電極間隔 4mm) と図 10 (電極間隔 2mm) とを比較すると、図 10 では全体的にやや損失電流 I_{xr} が小さくなっているが、乾燥過程における吸水状態の変化を、くし形電極系により誘電計測可能であることがわかる。また、図 11 により、電極間隔 4mm と 2mm において損失電流をそれぞれ $0.10 \mu A$ 一定とし、その損失電流を流すのに要した印加電圧波高値を、重量変化とともに比較すると、電極間隔 2mm と 4mm の誘電特性は両者とも、重量変化より早く飽和していることがわかる。また、電極間隔 2mm、すなわちより表面層を主とする測定の方が、より早くから乾燥に伴う表面抵抗率や誘電損に関係する「交流的な損失抵抗の増加」が進んでいくことが分かる。従って、電極間隔が狭いことで、より表面近傍の誘電特性を多く検出し、表面から先に乾燥していく状態を検出している。

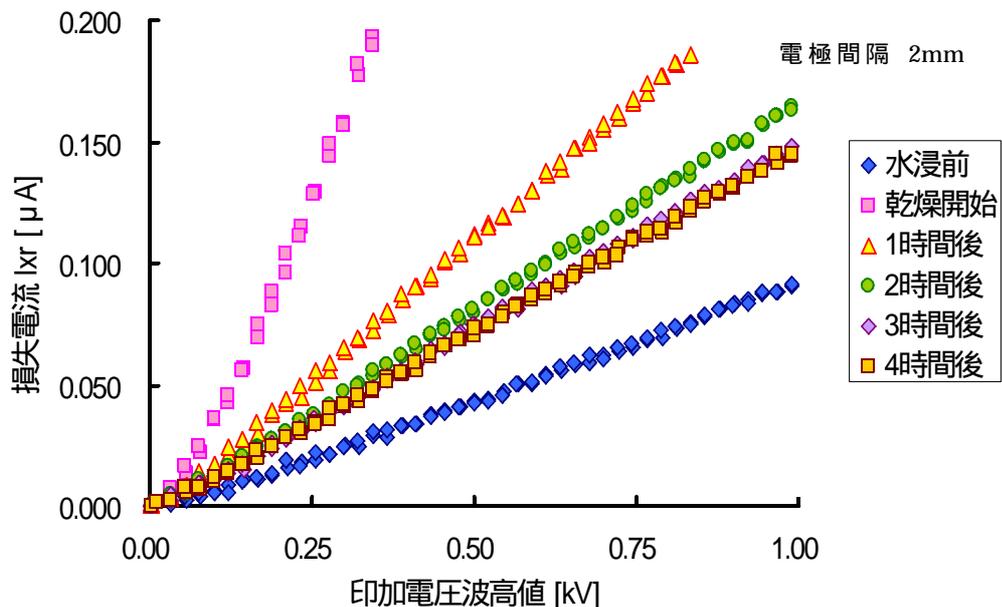


図 10 電極間隔 2mm の試料 C の水浸および乾燥過程の誘電特性変化

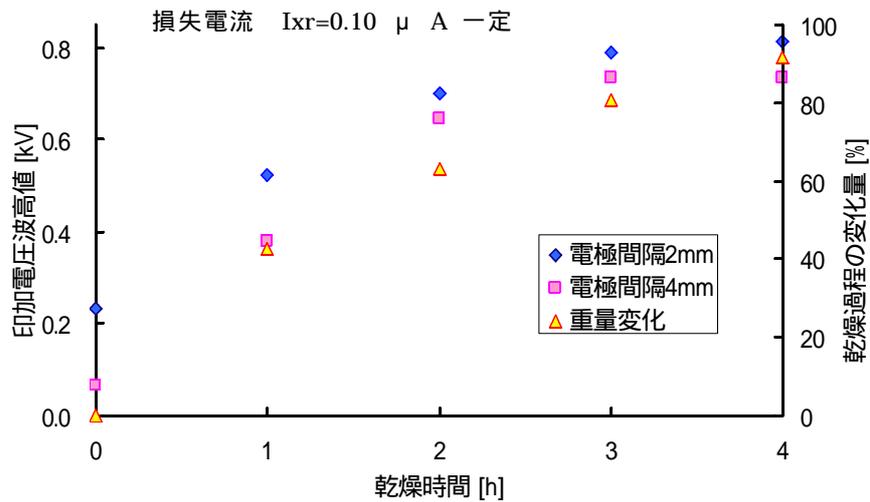


図 11 試料 C の乾燥過程における誘電特性の変化と試料重量変化量との比較

[4] 試料の吸水・乾燥過程における試料表面粗さの変化に関する検討

試料の吸水・乾燥過程における試料表面粗さの変化に関して、本研究の設備費にて購入した、レーザ顕微鏡による解析結果を要約する。まず、乾燥開始から 240 分経過後の試料表面を、レーザ顕微鏡で 600 倍に拡大観測した画像を図 12 に示す。画像の大きさは 124×124 [μm] である。ATH 含有量が多くなるにつれ黒くなり、荒い感じが観測されている。また、充填材への表面処理により充填材の試料表面への現れ方が減少しているのが確認できる。

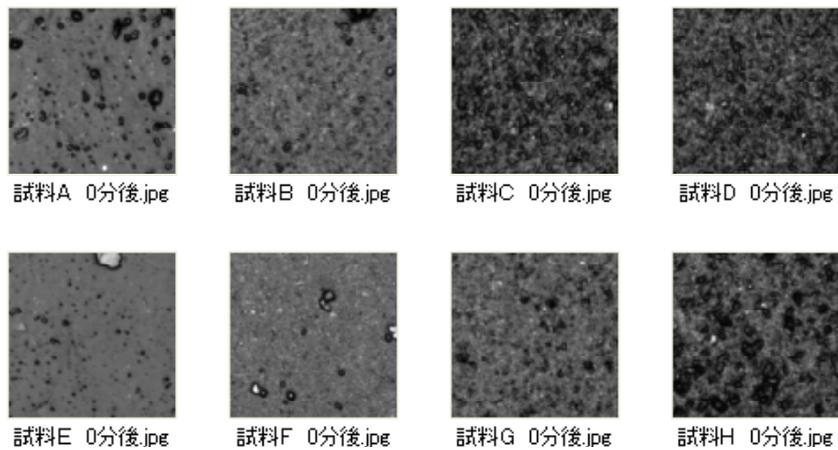


図 12 委員会共通試料 A-H の試料表面観測結果

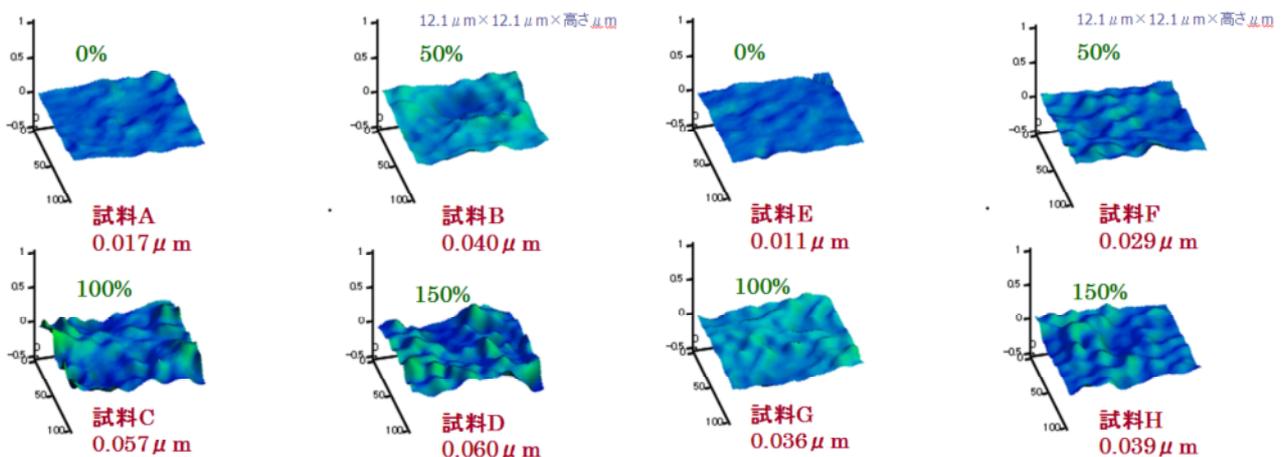


図 13 乾燥開始 240 分後の試料表面形状の測定結果 ($12.1 \times 12.1 \mu\text{m}$)

次に、これらの試料の表面粗さを、傾き補正やノイズ補正を施して解析した結果を図 13 に示す。やはり、ATH 添加量の増大に伴い、表面の凹凸が激しくなっていることが分かる。表面粗さ Ra の平均値を試料 A-D に対して求めると、0.017, 0.040, 0.057, 0.060 μm となった。この表面粗さは表面処理のある E-H では約 5 分の 3 に小さくなった。

次に、この表面粗さが試料の水浸および乾燥過程で変化するのかが確認した。その結果を試料 A-D に対して、吸水量の乾燥過程における減少と対比させて、表面粗さ指標の一つである最大高さで確認した結果を図 14 に示す。図 14(a)は乾燥過程の吸水量の変化を、図 14(b)は最大高さの変化を示している。これらより、僅かな吸水量の変化を、試料の最大高さを用いた表面粗さで観測することは困難であることが示唆される。このことは試料面の平均粗さ等の他の粗さ指標を用いても同様であった。

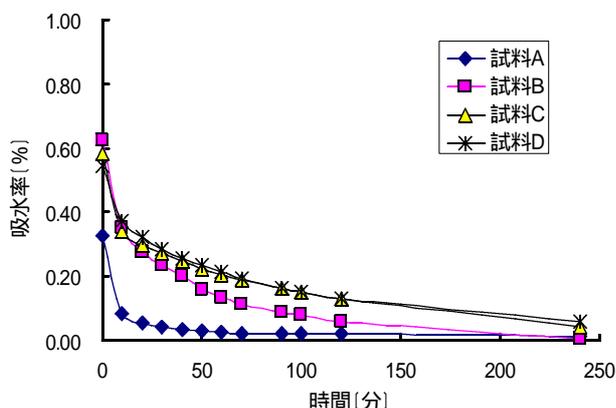


図 14(a) 乾燥過程の吸水量変化

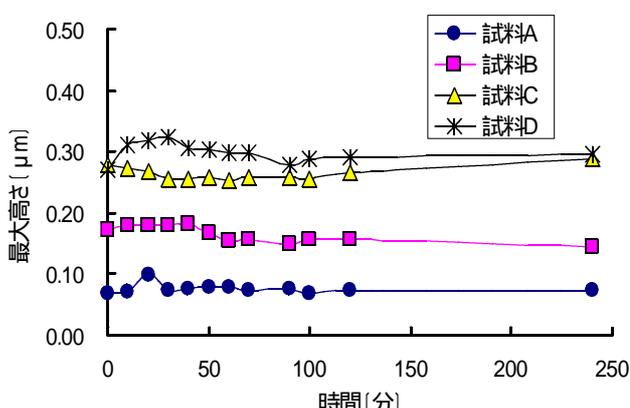


図 14(b) 乾燥過程の最大高さ変化

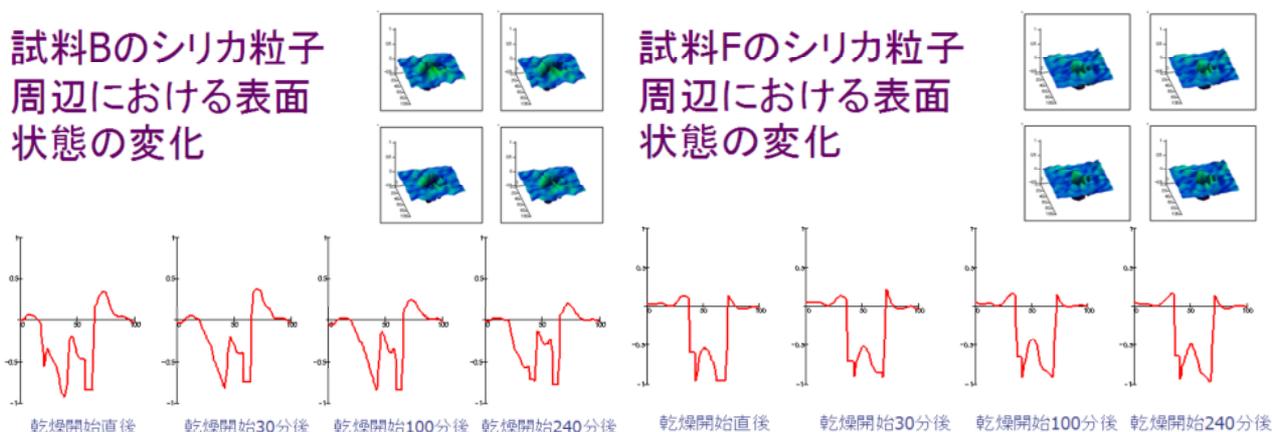


図 15 乾燥開始 0-240 分における試料 B と F の充填材界面の表面形状変化(計測幅 12.1 μm)

以上の解析結果により、ATH 充填量の違いは、表面粗さ指標の大きさにより判別可能であり、表面処理の有無も判別可能であるが、吸水量の変化は判別が困難であることがわかる。そこで、よりマイクロな観測として、試料中の充填材界面に着目して、その、乾燥過程における、充填材界面表面形状の変化の有無を確認した。その結果を図 15 に示す。図 15 の試料 B は ATH を 50% 含有し、充填材表面処理は施していない。僅かではあるが、充填材界面の盛り上がり部分の、乾燥過程に伴う表面粗さの低下が確認できる。これに対して、同じ ATH 含有量 50% で表面処理を施してある試料 F では、界面部分の盛り上がりは B に比べて小さく、その乾燥過程における変化は確認できていない。

これらにより、充填材界面のシランカップリング処理などは、吸水量を低下させ、試料表面状態を誘電的にも表面粗さ的にも改善させていることが示唆される。

[5] 試料の吸水・乾燥過程の誘電特性の周波数変化を用いた検討

試料の吸水および乾燥過程を、試料表面からの深さ方向の分解能を有する誘電計測により観測可能であることは本研究により明らかとなったが、この商用周波数領域における高電界誘電特性を用いた測定にはかなり大がかりなシステムが必要である。LCR メータなどのより簡便な計測システムにより、高分子材料の劣

化診断が可能となれば、屋外での現地測定などによる、実施機器の診断も可能となる。表面漏れ電界を用いているため、試料の損失電流信号は極めて小さい。そのため、高電圧を印加して観測可能としたのが [3] の研究成果である。ここでは、周波数を数キロ[Hz]以上として、 $I_c=j\omega CV$ の ω を大きくすることにより、表面からの深さ方向の分解能を有した誘電計測が可能かについて検討した。

LCRメータでの測定結果の一例を図 16 と図 17 に示す。図 16 のくし形電極系を用いた静電容量の評価結果により、ATH の含有量の異なる厚さ 2mm の試料の種類を判定するには、静電容量を測定すればよいことが確認される。ただし、判別できる周波数領域は 500Hz 以上の高周波側である。ATH の充填量増加と共に静電容量は増加することが確認できる。図 17 は試料の吸水量と静電容量の関係を示したものである。ATH の充填量と吸水量の増加により、静電容量は増加すること、充填材表面処理のある試料 E-H では、同じ吸水量でも AHT 充填量の増加により誘電率の大きさがより顕著に増加することがわかる。これらにより、吸水状態を含めて、ATH の含有量によって決まる試料の種類を判別することが可能となる。また、シリコンゴム中の充填材への表面処理の影響については、試料の静電容量を測定して ATH の量が判別できれば、同じ吸水状態における、くし形電極系で計測したインピーダンスの違いから、充填材の表面処理の有無をより明確に判別できる可能性が示唆された。

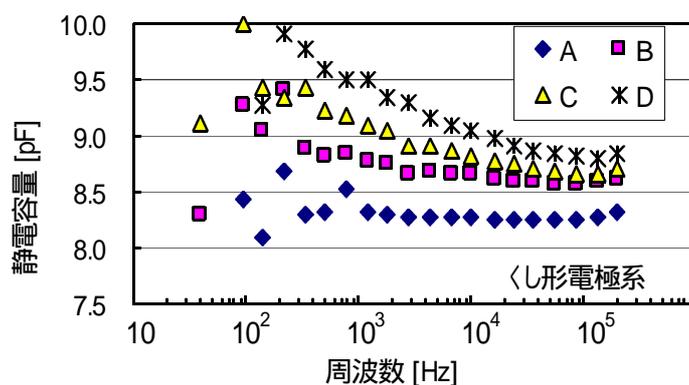


図 16 試料 A-D の静電容量の周波数特性

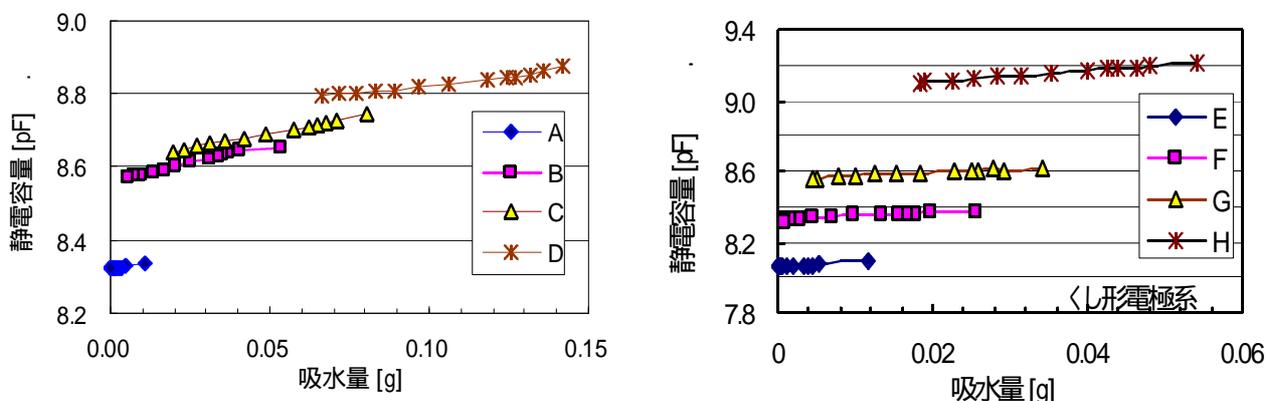


図 17 くし形電極系による試料 A-D と試料 E-H の吸水量と静電容量の関係 ($f=200\text{kHz}$)

[6] 試料の表面温度と撥水性の画像評価指標との関係の検討

試料の表面温度が異なると、その撥水状態は変化すると考えられる。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、本研究の誘電計測手法と、撥水状態の画像解析手法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報告する。

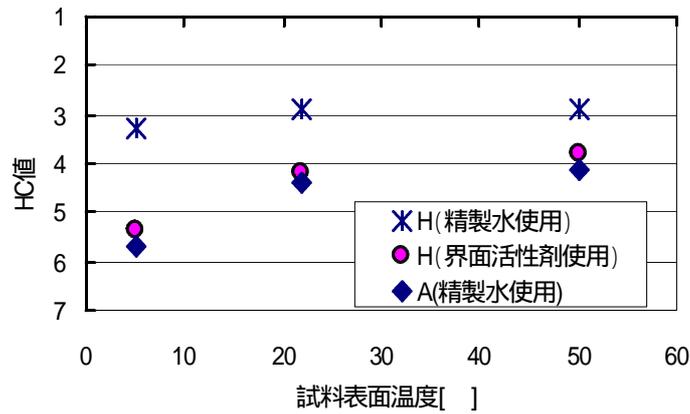


図 18 試料表面温度による HC 値の変化

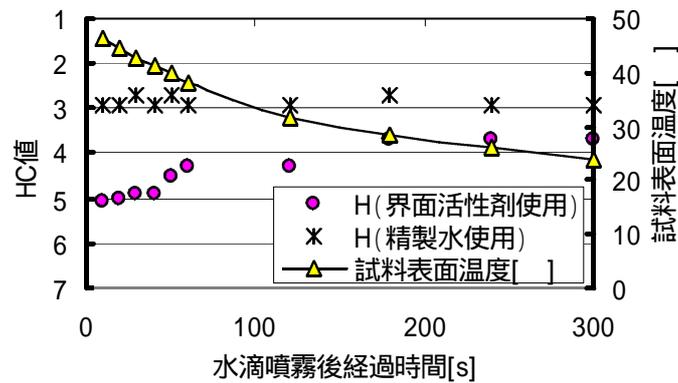


図 19 熱的平衡過程における HC 値と試料表面温度の変化

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 18 に示す。図 18 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 °C 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 °C 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 18 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 は小さくなることからわかる。図 18 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。

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 19 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えることがわかる。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 f_c の改善による撥水性の向上として、試料表面温度が 50 °C と 5 °C の両方の場合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で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。この測定時の温度と撥水性の評価結果の関係については、引き続き、より詳細な研究を継続中である。

[7] 研究のまとめと今後の展望

本科学研究費による、「表面深さ分解能を有する誘電計測システムによる高分子電気絶縁材料の劣化診断技術の開発」における主な研究成果を次に示す。本システムを用いた、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. DSPボードを用いるなど、交流損失電流波形計測による高電界誘電特性解析システムの改良を行い、シリコーンゴムシートなどの厚さ数 mm の試料を用いても、その誘電率・ $\tan \delta$ ・交流損失電流等の高電界誘電特性を計測可能なシステムを構築した。システムは、リアルタイム計測や印加電圧1波形毎の計測、試料表面での水滴設置状態での計測や試料表面絶縁破壊発生までの計測など、印加電圧形状などを柔軟に変更可能で、色々と応用可能なものとした。
2. くし形電極系をシート状試料の片側表面に設置して、電極間の漏れ電気力線を利用することにより、誘電計測を可能とした。このくし形電極系を用いた誘電計測では、くし電極の間隔に比例した試料表面からの深さ方向(厚さ方向)の分解能を有する誘電計測が可能である。本計測システムにより、シリコーンゴムシートを用いて電極に非接触な部分の誘電特性の違いを検出できた。また、試料の吸水・乾燥過程を誘電計測し、水分の拡散現象に関係した試料表面からの乾燥過程を、この深さ方向の分解能を有する誘電計測により評価できた。
3. くし形電極系を用いることで、水滴を電極間に設置し、その交流電界下での動的挙動など、撥水状態との対比を可能とした。この水滴の動的挙動に関してはダイナミックドロップテストとして、今後高分子材料の評価に用いる新しい国際規格として更に検討していく。
4. 撥水状態の画像解析は、本研究の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。
5. シリコーンゴムへの ATH やシリカなどの充填材の影響は、誘電計測により明白に区別できた。充填材の表面処理を含めて、くし形電極系を用いた表面からの計測によっても、これらの試料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、表面からの誘電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。
6. 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、試料の区別は可能であった。しかしながら誘電計測では可能であった、試料の吸水・乾燥状態の表面粗さによる確認は困難であることが確認された。充填材界面のより詳細な観測により、充填材表面処理を施していない試料に関しては、充填材界面の形状計測で、乾燥過程をある程度把握できる可能性は示唆されたが、充填材表面処理のある試料では、表面粗さによる吸水・乾燥過程の掌握は困難であった。アーク放電等でエロージョンを生じた試料の劣化診断は、表面粗さの変化や劣化痕の形状解析により可能であることは、調査専門委員会協同実験により明らかとなっている。
7. 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。
8. 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、スプレッド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。
9. 今後、試料表面漏れ電流と、試料内部の導電電流、試料内部の誘電分極に関係した電流、試料面の撥水性等について、その「測定温度の影響」をより詳細に検討し、実機器の劣化診断における、以上の各種劣化診断指標の「測定温度ごとの補正係数」について検討していくことが望まれる。このことは平成18年度に立ち上げた、電気学会調査専門委員会にて引き続き検討していく。また、この調査専門委員会では、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を新しい国際試験規格として検討しているが、これらについても本研究の成果を反映させていきたい。

キーワード シリコーンゴム, がいし, 劣化診断, 撥水性, くし形電極系, 誘電特性, 交流損失電流, 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 基盤研究 (B)(2)
4. 研究期間 平成16年度～平成18年度
5. 課題番号 16360142
6. 研究課題名 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
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

高分子電気絶縁材料の撥水性と表面自由エネルギー

所 哲郎*

Hydrophobicity and Surface Free Energy of Polymeric
Insulating Materials

Tetsuro TOKORO

岐阜工業高等専門学校紀要 第35号 別刷

2000

高分子電気絶縁材料の撥水性と表面自由エネルギー

所 哲郎*

Hydrophobicity and Surface Free Energy of Polymeric Insulating Materials

Tetsuro TOKORO

Synopsis

The hydrophobicity of polymeric insulating materials is studied from the viewpoint of the surface free energies of both liquid and solid. Silicone rubber insulator has an outstanding characteristic including the water repellency of the surface. It loses its hydrophobicity during the aging of electric field application. Therefore an aging test was done by long immersion in saline water at different temperatures and salinities. The recovery of hydrophobicity in air at room temperature was also investigated. This hydrophobicity was usually determined by measuring the contact angle of a droplet of distilled water on the specimen. It was also determined by the hydrophobic surface image of the samples, i. e., STRI's spray method. The surface free energies of both the sample and the liquid by which this hydrophobicity was evaluated were discussed from the viewpoint of evaluating the degradation of the sample surface more accurately.

1 はじめに

高分子電気絶縁材料の初期表面劣化過程の診断指標の一つとして多く用いられている撥水性について、試料である固体と水滴を形成する液体の表面自由エネルギーの観点から考察し、撥水性の観測方法やその結果の取り扱いに対する知見を述べる。

シリコンゴムなどの高分子電気絶縁材料は電力機器用のがいしとして広く利用されつつある。シリコンゴムはその中に、一般にLMWと呼ばれる低分子量・低表面エネルギー成分を含有しており、優れた撥水性とその回復現象を有する。この撥水性は高分子の吸水や酸化など、試料表面の絶縁材料としての劣化を反映するものであり、蒸留水水滴の材料表面での接触角として特定の場所で、また、蒸留水の噴霧による材料表面の撥水状態の画像により全体的に(STRI法)評価されている。これらの撥水性は、液体である水滴と固体である試料の両者の表面および界面エネルギーと、試料表面荒さなどによって決定される^{1)~3)}。本論文ではこれらの点について、表面自由エネルギーの観点から考察し、より正確な表面劣化診断技術の確立を目指す^{4)~6)}。

2 撥水性に関する理論および評価方法

2.1 表面自由エネルギーに関する基本式

図1の様な水滴を考える。液体の表面張力(表面自由エネルギー)を γ_{LV} 、固体の表面張力を γ_{SV} 、固体液体界面張力を γ_{SL} とする。S, L, Vの各記号はそれぞれ固体、液体、気体を意味しており、 γ は表面または界面自由エネルギー、Wは吸着仕事の自由エネルギーである。接触角 θ が比較的測定しやすい範囲($\theta > 10$)では、固体と液体成分の蒸気の、それらの表面エネルギーへの影響が無視できるので、 γ_{LV} は γ_L 、 γ_{SV} は γ_S として扱うことが多い^{7), 8)}。

固体及び液体の表面エネルギーと接触角 θ や、それらと固液界面の付着(接着)仕事 W_{SL} との関係は、一般にヤングの式(Young's equation),

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} \quad (1)$$

や、デュプレの式(Dupr  equation),

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - W_{SL} \quad (2)$$

* 電気工学科

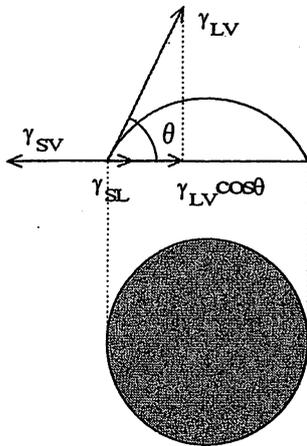


図1 水滴の表面自由エネルギーとヤングの式の関係。

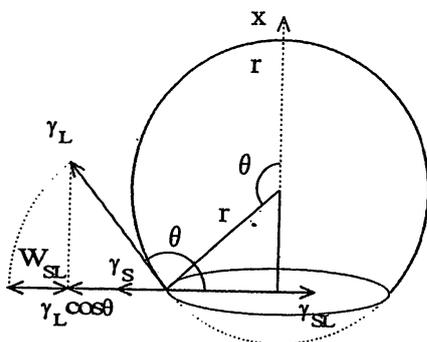


図2 ヤングの式の関係 (\$\theta > 90^\circ\$)。

付着仕事 \$W_{SL}\$ は \$\gamma_S + \gamma_L\$ から \$\gamma_{SL}\$ を引いた値で、接触面の単位面積当りの付着仕事エネルギー。

および、ヤング-デュプレの式 (Young-Dupr  equation),

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = W_{SL} \tag{3}$$

などと表される。付着仕事と表面張力の関係は(2)式より、

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \tag{4}$$

であり、この関係は \$\theta > 90^\circ\$ の場合の、図2の固体表面での張力ベクトルの平衡関係を表している⁹⁾。また、これらのほかにG-Gの式として、

$$W_{SL} = 2\Phi \sqrt{\gamma_L \gamma_S} \tag{5}$$

の関係が知られている。ここで、\$\Phi\$ は補正係数として考えられるものである⁹⁾。

\$W_{SL} = W_{LS}\$ は、図1, 2と(4)式より \$\gamma_L\$ と \$\gamma_S\$ との和から、固体液体界面張力 \$\gamma_{SL}\$ を引いたのが \$W_{SL}\$ で、ヤングの式の説明にしばしば用いられる図1よりも図2を考えた方が分

かり易い、ここで、\$\cos \theta < 0\$ であり、ヤングの式(1)の左辺の「図1では右向きの力である \$\gamma_{LV} \cos \theta\$」は図2では左向きのベクトルとなる。言い換えれば、付着仕事 \$W_{SL}\$ の分だけ \$\gamma_{SL}\$ が \$\gamma_S + \gamma_L\$ より小さくなっているのだと考えると理解しやすい。

G-Gの式は、付着仕事 \$W_{SL}\$ は \$\gamma_S\$ と \$\gamma_L\$ の幾何平均の2倍に係数 \$\Phi\$ を掛けたものであることを意味しており、必ずしも \$\Phi\$ は1ではないことに注意が必要である⁹⁾。

ヤングの式は接触角が90度以下しか成り立たないと言う井本の指摘⁹⁾もあるが、\$\cos \theta\$ が負となる部分も含めて、0-180度の全てで以上の式は成り立つとするのが正しい。

ヤングの式を水滴形成前後の表面エネルギーの、平衡の観点から導いたものを付録1に示しておく。また、井本は表面自由エネルギーの成分分けについてやや否定的であるが⁹⁾、表面エネルギーが既知である2種類の液体の接触角測定結果から、調和平均式 (Harmonic mean equation: HME) または幾何平均式 (Geometric mean equation) を用いて、固体表面の各エネルギー成分を求める手法は多く用いられている^{9, 10)}。

2. 2 固体表面自由エネルギーの評価方法

分散成分と非分散成分の割合が異なる二種類の液体による、固体表面での2つの接触角の値から、その固体の表面エネルギーの大きさと各成分の割合を求めることが可能である。たとえば、水とヨウ化メチル (MI) を用いた接触角と、次のHMEおよび以上の式を用いて連立方程式を解くことにより、試料の表面自由エネルギーを求めることが可能である^{9, 10)}。

$$\begin{aligned} \gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4\gamma_{SD} \gamma_{LD} / (\gamma_{SD} + \gamma_{LD}) \\ - 4\gamma_{SH} \gamma_{LH} / (\gamma_{SH} + \gamma_{LH}) \end{aligned} \tag{6}$$

ここでD, Hの各記号はそれぞれ表面自由エネルギーの分散成分, 非分散成分を意味している。水とMIの表面エネルギーのHMEに対する分散および非分散成分はそれぞれ、

$$\gamma_L = \gamma_{LD} + \gamma_{LH} \tag{7}$$

$$72.8 = 22.1 + 50.7 \quad [x10^{-3} \text{ N/m}] \quad (\text{water})$$

$$50.8 = 44.1 + 6.7 \quad [x10^{-3} \text{ N/m}] \quad (\text{MI})$$

を用いる⁹⁾。

2. 3 画像処理を用いた撥水性の評価

接触角を用いた撥水性の評価は数値化が簡単であり、試料表面上の水滴を球の一部として考えた液滴形状法などにより幾何学的に簡単に求めることが可能である。従って、その画像解析も比較的容易であり、画像解析型の接触角計として製品が市販されている、しかしながら接触角は、撥

水性が低下した状態では試料の測定箇所による値のばらつきや、水滴が真球の一部とは見なせなくなるなど、必ずしも信頼性の高い劣化診断用の評価指標とはいえない。

これに対して STRI法などの、試料表面の撥水性の画像評価は、試料の表面エネルギーの変化を、試料面全体の水滴の大きさや円形度、および、撥水状態のばらつきなどとして評価可能である。そこで、撥水性の劣化過程を画像解析により、より定量的に評価する手法について、固体のみならず液体の表面張力の変化にも注目して次節で検討した。特に STRI法など試料表面の撥水性画像に注目して検討する場合の、測定方法及び解析上の注意点についても述べた。

2. 4 撥水性の測定および画像解析方法

シリコンゴムのシート状試料を用いて、この水浸劣化前の撥水性を、水滴を形成する液体の表面張力を界面活性剤により変化させた場合について、接触角 θ と撥水画像により評価した¹⁰⁾、接触角は試料面に水平方向から水滴を横から拡大観測することにより、その角度を直接測定した。水滴の高さ h と接触面半径 r による液滴形状法を用いた接触角 θ は、

$$\theta = 2 \operatorname{atan}(h/r) \quad (8)$$

で、撥水性が良好で水滴が球の一部と見なされる場合は直接測定と良好な一致を示す。撥水性が低下し水滴が球形からはずんだ形状の場合は、測定箇所によるばらつきや、観測画像が円の一部と見なせないなど、液滴形状法の適用には無理がある。この場合、重力の影響を受けて歪んだ液滴の接触角は、次式で求められる¹⁰⁾。

$$\theta = \arccos(1 - \rho gh^2/2\gamma) \quad (9)$$

ここで、 ρ は液体の密度、 g は重力加速度で、 ρgh は液滴の頂点部分での液柱の自重、 γ は液体の表面張力である。本研究では接触角は、水滴の拡大画像を用いた観測者の目視により、直接測定した。

撥水画像は、 $12 \times 9 \text{mm}$ を $320 \times 240 \text{pixels}$ 、フルカラーの画像データとして取り込み、画像解析時は白黒256階調のデータとした。画像は試料面に垂直方向から取り込み、水滴の大きさの分布と円形度を画像解析により評価した。水滴の大きさは画像認識された個々の水滴の画素数 (pixels) で、形状係数としては円形度 fc を次の式で評価した。また、室温における蒸留水への水浸劣化時の試料の撥水画像の変化についても測定を行い、以上の指標の有効性を確認した。

$$fc = 4\pi S/L^2 \quad (10)$$

ここで、 S は水滴の投影面積、 L は投影面周長で、単位は単位画素の面積と長さである。水滴が円形の場合が $fc=1$ で最大で、細長くなるに従い fc は低下する。

水滴の画像解析手法にはこの他に、円の Hough 変換が考えられるが、これは水滴がどの位置にどの大きさでどの程度の割合まで円形を成して存在しているかを画像計測するもので、計算量も多く、結果の表示も一般に困難である。この論文では、Hough 変換についての検討は省略し、より簡便な上記の二つの画像指標を計測することで、表面劣化診断が可能かを検討した。

3 実験結果及び検討

3. 1 試料の吸水劣化過程と乾燥回復過程

以下にはまず、高分子電気絶縁材料の撥水性の吸水劣化及び乾燥回復過程について述べる。336時間の塩水浸後のナイロンの吸水は、劣化温度が高温になるほど大きく、水分の吸収は高温ほど急速に進んだ。また、塩分濃度の上昇に対しては、 $10^5 \mu\text{S/cm}$ の食塩水に対してはやや吸水量が低下する傾向がみられるものの、その吸水量に導電率の差による大きな違いはみられなかった。また、ナイロンの吸水時と乾燥時を比べると、一旦高温で吸収された水分は室温で長時間放置してもなかなか完全に抜け出さなかった。高温での吸水が全て室温で乾燥するのには約 10,000時間が必要と予想された¹⁰⁾。

一方、576時間の水浸劣化に対して、EPDMとシリコンゴムの場合も同様に、高温での水浸劣化ほど多くの吸水がより早く行われる傾向を示した。

飽和吸水量はそれぞれの材料で異なり、98°Cでの値はナイロンが8%程度なのに対して、EPDMが3.8%程度、シリコンゴムが1.2%程度であった。5,000時間シリコンゴム試料を室温で吸水させたときの質量増加は0.9%であった。また、EPDMとシリコンゴムの576時間の塩水浸による吸水は、塩分濃度の上昇により顕著に低下した。更に、低分子量物質(Low Molecular Weight material: LMW)などの塩水浸時の溶出のため、高温側での劣化時には塩水浸中にも試料の重さは低下しはじめた。この傾向は吸水量が少なくLMWの含有量が多いシリコンゴムで特に顕著にみられた^{9), 10)}。

3. 2 接触角の変化

各試料の蒸留水水滴の接触角は、塩水を用いた水滴の接触角とほとんど変化はなかった。この理由は、食塩水の導電率は大きく低下するが、その表面張力はわずかに低下するのみだからである。一方、食塩結晶自身の固体表面の接触角は0であった⁹⁾。これは、固体食塩(NaCl)の表面エネルギーが200-300mN/mと高分子や水に比べて非常に大きいことによる⁹⁾。

一般的には吸水量が多いほど、また、その水浸液の導電率が高いほど試料表面の水滴の接触角は低下した。特にナイロンの接触角は溶液の導電率の上昇に対して急激に低下した。また、水浸劣化温度が高温になるほど、その低下はより大きく速くなる傾向を示した。劣化中の接触角は水浸直後に急激に低下し、その低下は高導電率の溶液浸ほど顕著であった¹⁰⁾。

回復過程はこの逆で、試料中の残留水分の蒸発による減少とともに、接触角は緩やかに回復していく。特にナイロンの低塩分濃度での劣化に対しては、4,500時間後には0-98℃の全ての温度領域の接触角低下に対して完全な回復がみられた¹⁰⁾。

これらの傾向は一般的にはEPDMとシリコンのゴム試料でも観測されたが、ゴム試料では低表面エネルギー物質（一般にシリコンゴムでは低分子量物質：LMWと言われている）の試料表面への拡散のため、その接触角の振る舞いは必ずしも吸水量やその導電率の増加とともに低下しない。当然、試料中から試料表面へ、さらには試料表面から溶液中へのLMWの拡散や溶出も高温の方が顕著となる。従って、後で述べる吸水や塩分付着による試料の表面エネルギーの上昇要因と、LMWの試料表面への移動による、その低下要因が混在することになり、ゴム試料の接触角の測定結果を吸水量に対して見かけ上複雑にしていたと考えられる。

特にLMWは、試料表面に付着した塩分の表面をも覆うと考えられ⁹⁾、塩分が付着した高温・高塩分濃度での劣化後の試料も、初期クリーニング後の値以上に撥水性を回復したのは興味深い結果である。これには塩結晶の付いたフラクタル表面は撥水性の物質で覆われれば超撥水性となる性質を有すること¹⁰⁾にも関係していると考えられる。高温・高塩分濃度での塩水浸時には吸水が少なくなるのも興味ある結果である。

室温・空気中での接触角の回復過程についてはナイロンとゴム試料の両者とも試料中の水分の蒸発に伴い接触角は大きくなり、表面エネルギーも元の値へ向かって回復（低下）した。特にEPDMとシリコンのゴム試料では高温・高塩分濃度での劣化試料など、洗浄後の初期の値以上まで回復（表面エネルギーが低下）した。

ゴム試料のLMWの流出や試料表面への拡散を評価する手法として、試料をヘキサン（Hexane）中に浸してその溶出を行い、その量を質量変化で評価する手法がある⁹⁾。試料の膨潤により、ヘキサンはそれぞれEPDMとシリコンゴム試料の自重の73%と59%も吸収されるが、室温・空気中ですぐに蒸発し、それぞれ1.6と1.9重量%程度のLMWが抽出された。EPDMゴムでは一般にLMWの存在は特に報告されていないが、シリコンゴムと同程度の低表面エネルギー物質がブレンドされていたと考えられる。

3. 3 劣化および回復時の固体表面エネルギーの変化

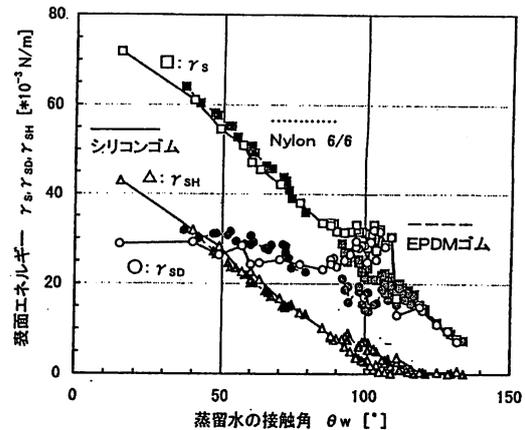


図3 蒸留水の接触角と表面自由エネルギーの関係

ナイロンと、シリコンおよびEPDMゴムの、3種類の試料の、水浸劣化時と室温大気中での乾燥回復時の、水とヨウ化メチル（MI）を用いた接触角の測定結果によりHMEを用いて試料の表面自由エネルギーを解析した（付録2参照）。表面エネルギーの解析結果を図3に示す¹⁰⁾、なお、各試料の洗浄・乾燥後の、水浸劣化前の表面自由エネルギーの値はそれぞれ次の通りであった。

$$\begin{aligned} 46.1 &= 32.6 + 13.5 \quad [x10^{-3} \text{ N/m}] \quad (\text{Nylon}) \\ 24.7 &= 18.3 + 6.4 \quad [x10^{-3} \text{ N/m}] \quad (\text{EPDM}) \\ 31.5 &= 27.9 + 3.6 \quad [x10^{-3} \text{ N/m}] \quad (\text{silicone}) \end{aligned}$$

接触角の低下は試料の表面エネルギーの主に非分散成分 γ_{sh} の上昇が関係しており、これは吸水や塩の付着により起こること、また、接触角の回復はこれらの試料表面からの離脱と低表面エネルギー物質の試料表面への拡散により起こることが示唆される。特にゴム試料での初期値以上への接触角上昇は、後者の非分散成分の小さな物質で試料表面が覆われることによることが考えられる^{9), 10)}。

3. 4 画像解析による撥水性の評価結果及び検討

表面自由エネルギーに関する考察により、劣化前のシリコンゴム材料表面の撥水性は、水滴を形成する液体の表面エネルギーを低下させるに従い低下すると考えられる⁹⁾、従って、固体側の表面エネルギーが一定ならば液体の表面張力の低下に伴い水滴の接触角 θ は低下し、 $\cos \theta$ は増加することになる。実際に蒸留水に界面活性剤を添加することにより、その表面張力を低下させていった場合、シリコンゴム上の接触角は、水滴の表面エネルギーの低下に伴う撥水性の低下を示した¹⁰⁾。蒸留水への界面活性剤濃度と、その溶液の表面張力との関係は、0.1重量%程度の、わずかな量の低表面エネルギー成分が液体の表面張力を大きく低下させる。界面活性剤の増加が液体の表面張力の低下に

結びつかなくなるところが c. m. c.、臨界ミセル濃度である^{10), 15)}。

これに対して、一般にシリコンゴムの中には、数%程度の低分子量・低表面エネルギー成分 (LMW) が含まれている。そして、試料の水浸劣化時には、この LMW が水中へ溶出することが確認されている^{4), 9)}。

次に、水滴の体積を一定とした場合の接触角と、水滴の固体表面との接触面積 ($\pi (r \sin \theta)^2$) や水滴投影面積 (πr^2) の関係を計算した¹⁰⁾。ここで、 r は水滴を真球の一部と考えた場合の半径である。画像解析では、接触角が 90 度より小さい範囲では前者が、90 度より大きい範囲では後者が観測されることになる (付録 1 参照)。この計算によっても、液体の表面張力の低下または固体の表面張力の上昇は、撥水性を低下させ、接触角を低下させて水滴の固体表面への接触面積を大きくすることがわかった。この変化は、接触角の変化としてとらえることはできても、STRI 法など平面化した撥水画像では、水滴の大きさの変化なのか体積の変化なのかをとらえることは困難である。

しかしながら STRI 法などの撥水画像では、水滴の大きさの分布に加えて、水滴の円形度の変化として撥水状態の変化をとらえることが可能である。撥水性が低下すれば、水滴の大きさは大きくなるだけでなく、その分布が広がると共に、円形度も低下すると考えられる¹⁰⁾。

そこで、実際に STRI 法により、各表面張力の液体を試料面に噴霧した場合の撥水画像を求めた。シリコンゴムが未劣化の状態では、水滴の形状はほぼ円形のままで、液体の表面張力の低下と共に大きな水滴を形成していくのが確認できた (付録図 4 (a) - (e) 参照)。

これに対して、室温の蒸留水で試料を水浸劣化させた場合の撥水性の変化は、水浸劣化することにより試料の表面エネルギーが増加し、撥水性は低下する。この場合、水滴の大きさとそのばらつき分布の増加に加えて、円形度の低下が観測された (付録図 4 (f), (g) 参照)。

また、青色に着色した水を用いて撥水画像を測定すると、液体への着色に伴う表面張力の低下も、以上と同様な、劣化前の試料の水滴形状の大きさの増加と、水浸劣化に伴う更なる水滴の大きさの増加や円形度の低下を示すことが確認できた¹⁰⁾ (付録図 4 (h), (i) 参照)。なお、水滴への着色は画像解析時の水滴の認識を容易にするためのものである。撥水レベルを評価する上で、水滴への着色がその表面張力をどの程度変化させるかについて注意する必要があることが分かる。

以上の画像の変化を基に、これらの画像を解析することにより各水滴投影面の大きさの度数分布と平均円形度を求めた。表面張力を変化させた水滴を用いて形成した撥水画像から求めた、水滴の大きさの度数分布を図 4 に示す。水滴の表面張力の低下は、より大きな水滴の形成を促進することが分かる。一方、シリコンゴム試料の吸水劣化の初

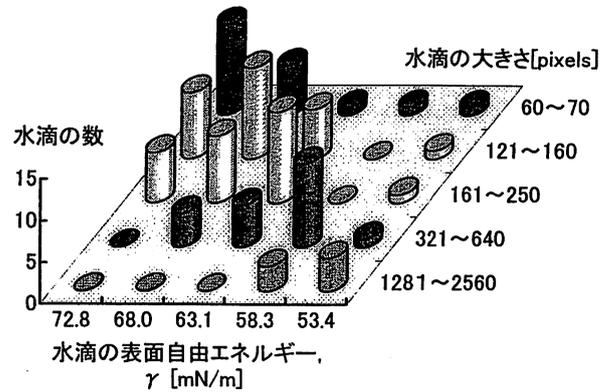


図 4 撥水画像上の水滴の表面張力と大きさの分布

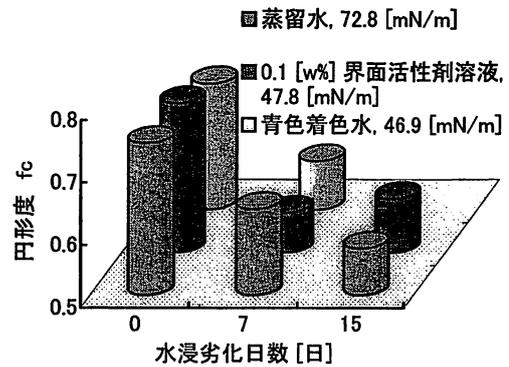


図 5 水浸劣化による撥水画像の円形度の変化

期過程に於いては、低表面エネルギーの固体表面近傍に、大きな表面エネルギーを有する水が吸収され、また、固体表面の極性成分の増加や配向等により、固体表面エネルギーが増加し、撥水性は低下する。

ここで注意すべきことは、水滴の大きさの変化が、式で求めた体積一定の水滴の接触面積の変化と比べて、スプレー法による実測定では遥かに大きいことである。この違いは水滴を液体の噴霧により形成する場合には、撥水性の低下は固体上の水滴を扁平にし、その噴霧による成長を大きく助長し、このことが正帰還されるためであると考えられる。

言い換えれば、試料表面の撥水画像による撥水性の評価は、液体の表面張力の低下や試料である固体の撥水性の低下を、接触角と比べてより大きな変化として観測可能である。従って静止接触角などによる表面エネルギーの評価結果と画像解析の結果を対応させる場合には注意が必要である。たとえば、撥水状態を形成する霧の表面エネルギーが蒸留水と異なったり、その噴霧の状態の変化 (固体面へのスプレー時の圧力や霧のサイズなど) が、見かけ上の撥水レベルを大きく変化させることとなる。

更に、実際に吸水劣化させる場合は、この試料表面エネルギーの増加に加えて、シリコンゴム中の LMW の、試料内部及び表面からの流出があり、試料の表面エネルギーが場所により変化し、接触角のヒステリシスや測定箇所によるばらつきが増加する。これらは水滴の形状を歪ませ、

円形度 f_c を低下させ、STRIのHC数を増加させる。円形度の水浸劣化による変化の様子を図5に示す。水浸劣化による撥水性の低下を水滴の円形度の低下により、より定量的に評価可能であることが分かる。なお、0.1%、15日後の、低表面張力の液体で撥水性の低下した試料の撥水性を評価して求めた円形度がより低下していないのは、水滴の形状が大きくなり、小さな水滴の形状と個数が相対的に f_c に大きな影響を与えるなど、画像の解析領域の大きさが水滴の分布を評価するのに十分でなくなってきたためであると考えられる。

今後、画像解析の演算量を考慮して、各撥水レベルに最適な画像分解能を評価したり、水滴の形成に用いる噴霧の状態が撥水性評価画像に及ぼす影響について検討していきたい。また、撥水性と共に誘電特性や表面漏れ電流との関係などを総合的に評価して、表面劣化診断法の更なる向上を進めていきたい。

4 ま と め

高分子電気絶縁材料の撥水性について、表面自由エネルギーの観点から、その理論的取り扱い方法について述べ、次に、画像処理を用いた表面撥水レベルの評価方法についても検討を行った。また、塩水吸収によるナイロン・EPDMおよびシリコンゴム試料の撥水性の低下とその室温空气中での回復過程について、水分の試料中への拡散や試料の表面エネルギーの変化を考慮しつつ検討した。その結果、固体試料のみならず、撥水性評価用の液体の表面張力にも注目して撥水性を評価する必要があることや、撥水画像の水滴形状の変化が、撥水性を定量的に評価する上で重要であることが確認できた。

また、固体・液体両方の表面自由エネルギーに対する考察により、試料の表面劣化診断を実施する上での留意点や、今後の測定上の指針を明らかにすることができた。

謝 辞

本研究の一部は文部省長期在外研究により、カナダ・ウインザー大学にてR. Hackam教授の指導の下、National Science and Engineering Research Council of Canadaの援助により行われた。また、本研究の一部は文部省科学研究費(基盤研究(B))と(働)中部電力基礎技術研究所の援助により行われた。撥水画像に関する実験等は本卒研究生、高橋和良・長谷川公明君らにより実施された。ここに感謝する。

参 考 文 献

1) R. Hackam : Outdoor High Voltage Polymeric

Insulation, Proceedings of International Symposium on Electrical Insulating Materials, pp. 1-16, 1998.

2) 小松原 : 屋外用高分子材料表面の評価法の検討, 電学論A111巻2号, pp. 97-103, 1991.

3) 電気学会 : 複合絶縁の界面現象とその評価, 電気学会技術報告 第694号, 1998, 9.

4) 所 他 : 塩水浸によるシリコンゴム碍子の撥水性の低下に関する研究, 第28回電気絶縁材料シンポジウム予稿集, pp. 43-46, 1996.

5) 所 哲郎 : 塩水吸収による高分子絶縁材料の撥水性低下と界面エネルギー, DEI-97-39, pp. 67-71, 1997.

6) 所 哲郎 : シリコンがいし材料の撥水性評価と液体の界面エネルギー, DEI-99-39, pp. 105-110, 1999.

7) J. Israelachvili : Intermolecular & Surface Forces, Academic Press, pp. 31-47, 48-66, 122-151, 312-337, 1995.

8) S. Wu : Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, Inc., pp. 98-104, 169-181, 1982.

9) 井本稔 : 表面張力の理解のために, 高分子刊行会.

10) 所 他 : 絶縁材料の撥水性の変化と表面自由エネルギーの関係, 電気関係学会東海支部連合大会, 244, 平成8年.

11) T. Tokoro et. al. : Image Analysis of Hydrophobicity of Silicone Rubber Insulator, Proceedings of IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 8A-26, 1999.

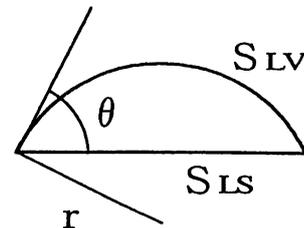
12) 丸井 他 : 表面と界面の不思議, 第9章, 工業調査会.

13) T. Tokoro et. al. : Loss and Recovery of Hydrophobicity, Surface Energies, Diffusion Coefficients and Activation Energy of Nylon, IEEE Trans. on Dielectric and E. I. Vol.6, pp. 754-762, 1999.

14) T. Onda : Super-Water-Repellent and Superwetting Phenomena of Fractal Surface, IEEJ Trans. Vol. 116-A, No.12. pp. 1041-1046, 1996.

15) 荻野圭三 : 表面の世界, 第6章, 裳華房.

付録1 ヤングの式の証明.



付録図1 ヤングの式の証明

付録図1, 2, 3の様な水滴を考える。水滴の表面積は S_{LV} で、固体との接触面積は S_{LS} とする。接触角は θ 、体積は V である。

まず、 S_{LV} , S_{LS} , V を求めると、

底面積 $S_{LS} = \pi(r \sin \theta)^2$

表面積 $S_{LV} = \int_0^\theta 2\pi(r \sin \theta) r d\theta$
 $= 2\pi r^2(1 - \cos \theta)$

水滴の体積 (一定とする)

$$V = \int_{r \cos \theta}^r \pi(\sqrt{r^2 - x^2})^2 dx$$

$$= \pi \left[r^2 x - \frac{1}{3} x^3 \right]_{r \cos \theta}^r$$

$$= \pi r^3 \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right)$$

となる。ここで、水滴の体積を一定と考えれば、

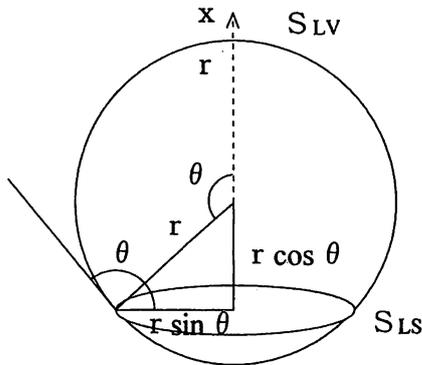
$$\frac{dV}{d\theta} = V' = 0 \text{ なので, } r = r(\theta), \frac{dr}{d\theta} = r' \text{ より}$$

$$\frac{dV}{d\theta} = 3\pi r^2 r' \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right) + \pi r^3 (\sin \theta - \cos^2 \theta \sin \theta) = 0$$

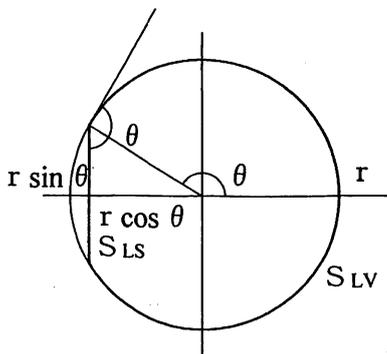
$$\therefore 3r' \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right) = -r \sin^3 \theta$$

$$\therefore r \sin^3 \theta = -r' (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

となる。



付録図2 ヤングの式の証明 ($\theta > 90^\circ$)



付録図3 水滴を横から見たところ

ここで、水滴系の全表面エネルギーを考えると、水滴の全表面エネルギーからの付着仕事による安定 (エネルギーの減少) を考えれば良いので、

$$W_{total} = \gamma_{LV}(S_{LV} + S_{LS}) - W_{LS} S_{LS}$$

となる。この水滴が平衡状態にあるとすると、

$$dW_{total} = \gamma_{LV}(dS_{LV} + dS_{LS}) - W_{LS} dS_{LS} = 0$$

である。上式を dS_{LS} で割って、

$$\gamma_{LV} \left(\frac{dS_{LV}}{dS_{LS}} + 1 \right) = W_{LS} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS}$$

となる。この式は、

$$\frac{dS_{LV}}{dS_{LS}} = \cos \theta \text{ であれば,}$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

という、ヤングの式に一致する。なお、上記の証明は下記の通りである。

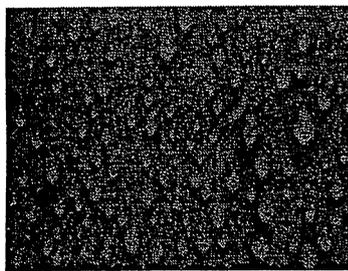
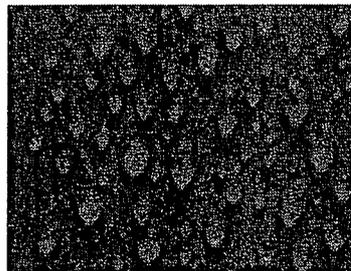
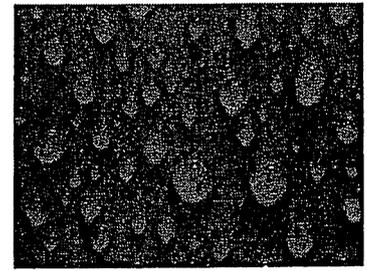
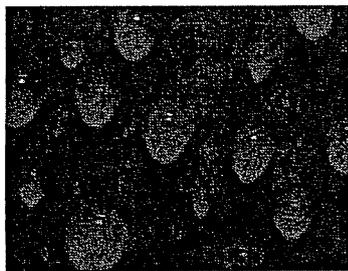
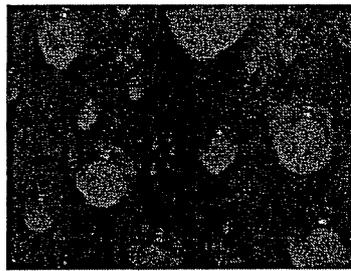
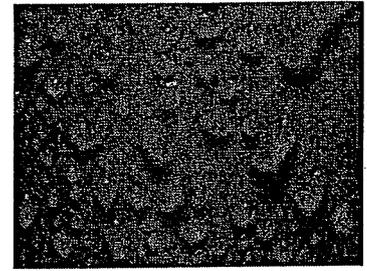
$$\begin{aligned} \frac{dS_{LV}}{dS_{LS}} &= \frac{dS_{LV}/d\theta}{dS_{LS}/d\theta} = \frac{4\pi r r' (1 - \cos \theta) + 2\pi r^2 \sin \theta}{2\pi r r' \sin^2 \theta + 2\pi r^2 \sin \theta \cos \theta} \\ &= \frac{2r'(1 - \cos \theta) + r \sin \theta}{r' \sin^2 \theta + r \sin \theta \cos \theta} \\ &= \frac{2r'(1 - \cos \theta) \sin^2 \theta + r \sin^3 \theta}{r' \sin^4 \theta + r \sin^3 \theta \cos \theta} \\ &= \frac{2r'(1 - \cos \theta) \sin^2 \theta - r'(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \cos \theta}{r' \sin^4 \theta - r'(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \cos \theta} \\ &= \frac{2(1 - \cos \theta) \sin^2 \theta - 2 + 3 \cos \theta - \cos^3 \theta}{\sin^4 \theta - 2 \cos \theta + 3 \cos^2 \theta - \cos^4 \theta} \\ &= \frac{2(1 - \cos \theta)(1 - \cos^2 \theta) - 2 + 3 \cos \theta - \cos^3 \theta}{(1 - \cos^2 \theta)^2 - 2 \cos \theta + 3 \cos^2 \theta - \cos^4 \theta} \\ &= \frac{\cos^3 \theta - 2 \cos^2 \theta + \cos \theta}{\cos^2 \theta - 2 \cos \theta + 1} \\ &= \cos \theta \end{aligned}$$

付録2 HMEの計算プログラムなど

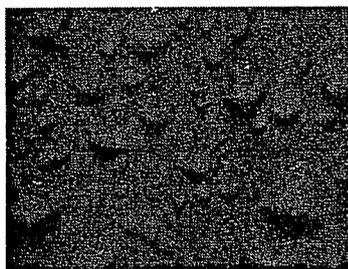
撥水性・表面張力の測定方法やHMEを用いた表面エネルギーの計算プログラムは、次の所のホームページに詳細が掲載されており、利用可能である。

<http://www.gifu-nct.ac.jp/elec/tokoro/>

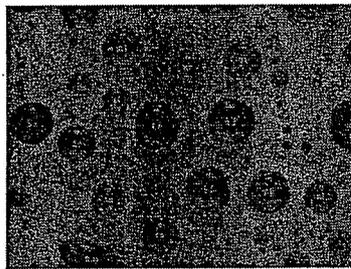
付録3 撥水画像の様子.

(a) 0.00[W%], $\gamma=72.8$ [mN/m](b) 0.02[W%], $\gamma=68.0$ [mN/m](c) 0.04[W%], $\gamma=63.1$ [mN/m](d) 0.06[W%], $\gamma=58.3$ [mN/m](e) 0.08[W%], $\gamma=53.4$ [mN/m]

(f) After 7 days aging of (a).



(g) After 15 days aging of (a).



(h) Colored water before aging.



(i) After 7 days aging of (h).

付録図4 シリコンゴムシートの撥水の様子

(a) から (e) は水浸劣化前のシリコンゴム上に、界面活性剤で表面張力を低下させた水霧をスプレーして得た画像。界面活性剤濃度とそのときの表面張力が図の下にそれぞれ示してある。界面活性剤濃度が増すと共に水滴の表面張力が低下し、より大きな水滴を形成する(本文中の図4参照)。試料は水浸劣化前なので円形度には大きな変化(低下)はない。

(f) と (g) は室温で蒸留水の中に試料を浸して劣化させた場合の、7および15日後の撥水性の様子を、蒸留水の水霧のスプレーにより評価した画像。水浸劣化に伴う撥水性の低下と水滴の円形度の低下や大きさのばらつきが確認できる。

(h) と (i) は青色の着色水で観測した、シリコンゴムの水浸劣化前と7日間の水浸劣化後の撥水画像。水滴への着色による表面張力の低下(46.9mN/m)も、それぞれ、(a) から (e) と、(f) と (g) の場合と同様な撥水性の低下を示す。すなわち、劣化前の試料に対しては、水滴は円形を保ったままでその面積を大きくするという撥水性の低下を示す。また、水浸劣化後の試料に対しては、水滴の大きさとその分布の更なる増加と円形度の低下を示している(本文中の図5参照)。

ステンレス製くし形電極を用いた高電界誘電特性の測定

電気情報工学科 所 哲郎

技術教育・研究報告 創刊号 別冊

2001年3月

岐阜工業高等専門学校

ステンレス製くし形電極を用いた高電界誘電特性の測定

電気情報工学科 所 哲郎

1. はじめに

汚損環境下など、今後日本でも急速に利用が進むと考えられる屋外用高分子がいしは、降雨や大気中の粉塵の付着など、材料表面からの劣化が懸念される。この高分子材料の初期表面劣化に対して、従来の撥水性を評価する接触角などの測定に加えて、高電界誘電特性の評価が可能となれば、より信頼性に富んだ劣化診断が可能となる。¹⁾

筆者は今回、試料面の撥水性と共に、一組のステンレス製くし形電極系を用いて、試料の片側表面からその高電界誘電特性を測定する手法の確立を目指した。すなわち、筆者が確立してきた微小交流損失電流の測定手法を、試料表面漏れ電流の計測に応用して、試料片側表面から試料内部への深さ方向の分解能を有する、表面誘電特性測定手法の確立を目指した。

2. くし形電極系と試料及び実験方法

一般に、電気絶縁材料の誘電特性は平行平板3端子電極系で薄い試料を挟み込むことにより評価される。しかしながら実機器の劣化診断を考える場合、一般に試料の片側表面のみが利用可能であり、この片側表面から誘電特性の評価を行う必要がある。そのため本研究では、ステンレス製のくし形電極系を用いることにした。

平行平板3端子電極系を用いて測定を行う場合には、電極端部の漏れ電気力線を少なくすることが重要であったが、くし形電極系を用いた測定では、この電気力線の漏れを逆に利用することとなる。たとえば、平行平板3端子電極系は、厚さ数 $10 \mu\text{m}$ 、直径 26mm ϕ 、電極面積 5.3cm^2 で、約 1% 程度の電極端部の影響による静電容量の増加が認められる。しかしながら、シリコンゴムなどの板状試料では、直径 50mm 、厚さ $2 \sim 6\text{mm}$ でその影響が 14 ~ 34% 程度に急増する。また、試料が厚くなると静電容量が小さくなり測定が困難となる。

これに対して、くし形電極系を用いて表面から測定を行う場合には、この電極端部の漏れ電気力線を利用して、極微小な静電容量や誘電損失を、試料表面の交流漏れ電流とともに評価することになる。本研究ではノイズ対策を兼ねて、DSPを用いた交流損失電流計測システムを開発した。このシステムは、計測信号のアベージングを行いながら、誘電特性の測定をリアルタイムに行うことができる。くし形電極系と DSP 測定系を組み合わせることで試料の劣化や回復などの、誘電特性の動的変化を、試料片側表面から連続して測定することが可能になる。

本研究で用いたステンレス製のくし形電極は、電極幅と電極間隔がともに 2mm 、厚さは 3mm である。その形状を図1と図2に示す。図1は誘電特性の測定に用いた電極系で、図2には電極端部の形状を四角とした場合と図1の電極のように円形とした場合の、2組の電極系の形状の違いを示した。両電極系で、主電極の有効周囲長は、ほぼ等しくなるように設計されている。

誘電特性の測定において、内側3本の電極を高電圧電極、外側4本の電極を主電極とした。このくし形電極の加工には、本校実習工場のワイヤーカット放電加工機(日立精工製 H-CUT203M)を利用した。CAD プログラムに電極形状を入力することにより、自動的に加工が可能である。加工の処理スピードは $2\text{mm}/\text{min}$ とした。図1の電極系を一組作製するのに約4~5時間必要であった。また、電極系のくし幅としては図1の 2mm の幅の他に、 1mm と 4mm のものの、計3種類を作製し、それぞれのくし幅に応じた深さまでの誘電特性の測定を可能とした。

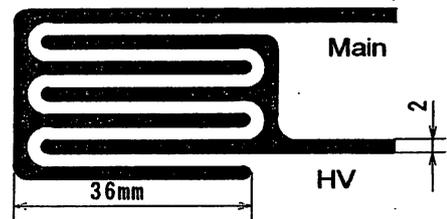


図1 ステンレス製くし形電極系

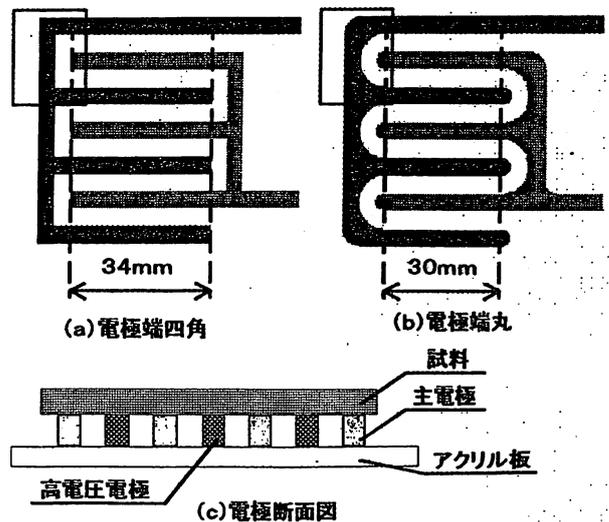


図2 2種類の先端形状のくし形電極系各電極系の左上に示した四角部分を図5で有限要素法により電界解析している。

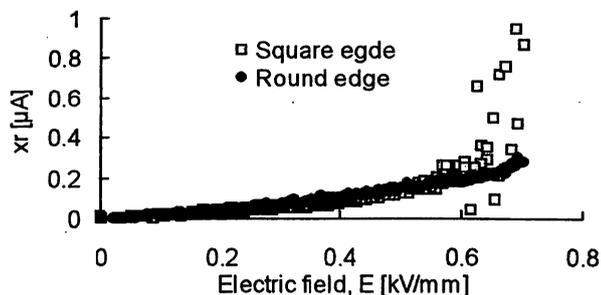


図3 各くし形電極系による交流電界下における損失電流波形解析結果

図2(a)に示すように、くし形電極の先端は、初めは矩形としたが、高電界まで誘電特性の測定を可能とするため、必要以上の電界集中を防ぐように丸く加工した。先端を丸く加工した場合としない場合では、大気中での部分放電開始電圧に差がでてくる。両者の違いを明らかにするため、シリコンゴム上に間隔 2mm の両くし形電極を設置し、交流ランプ電圧を印加して部分放電の発生を観測した。その結果を平均電界について示したのが図3である。先端が四角の電極系(□)では、約 0.6kV/mm で部分放電の発生が観測されている。図3より、先端を丸く加工することで、より高電界まで試料の誘電特性を計測可能になることがわかる。また、両者の交流損失電流の大きさがほぼ一致していることにより、くし形電極系の有効長がほぼ等しいことも確認できる。

くし形電極系による高電界誘電特性観測用試料としては大きさ 60x50mm で、厚さが 6mm の HTV シリコンゴム (HTV-SIR) を主に用いた。測定前の試料は室温・大気中で乾燥させた状態のものである。

高電界誘電特性の測定には、高電圧 $\tan \delta$ -キャパシタンスブリッジに DSP を用いた FFT 波形解析システムを併用したものを用いた。¹⁾ 本システムは任意の印加電圧パターンに対する応答のアベレーシング処理が可能である。

3. くし形電極系端部の電界解析結果

くし形電極系を利用する場合、試料の内部までどの程度、もれ電磁力線が進入しているかを検討するため、二次元電界解析を行った。その結果を図4に示す。一般にくし形電極系では電極間隔λに対応した深さまで電磁力線が進入していると考えられている。²⁾ 本電極系の場合は電極幅・空隙が共に 2 mm なので、主電極間隔λは 8 mm である。ステンレス製の主電極と高電圧電極の電極自身の厚さが各 2 mm ずつ有るため、実際には電極幅と同じ 2 mm 程度が誘電特性を評価する深さになると予想される。しかしながら、図4が示すように電界は試料の内部方向へ進入するに従い急速に減衰するため、電極間隔 2mm の場合には 1mm 程度が観測深さとなることが分かる。

次に、電極先端部の円形への加工がどの程度最大電界強度を低減させているかを調べるため、二次元電界解析を行

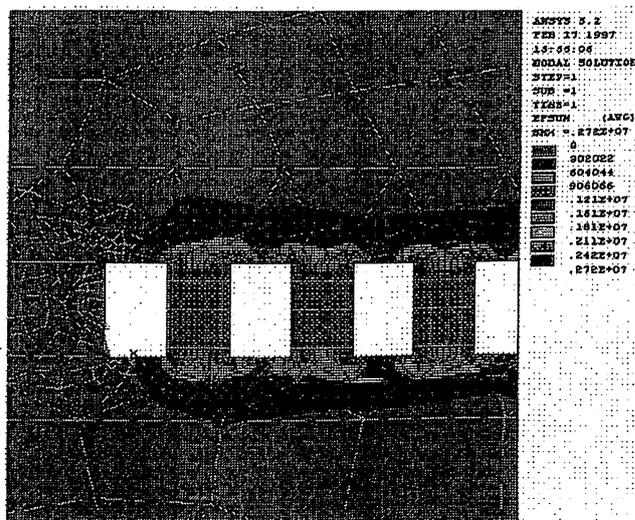
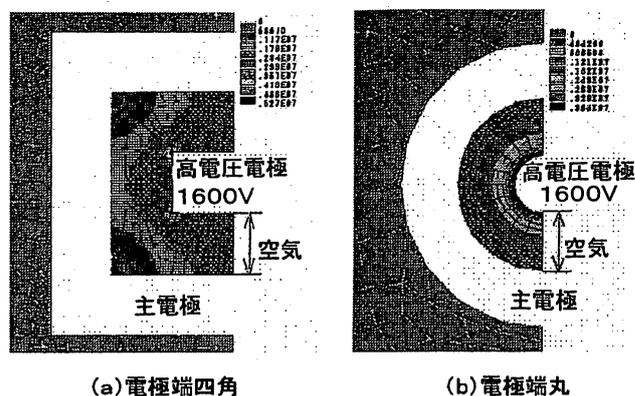


図4 くし形電極系から試料中への電界分布



(a)電極端四角

(b)電極端丸

図5 各くし形電極端部の電界解析結果

内側の電極に高電圧を印加。白い部分がステンレス製くし形電極系で表面の電位は一定、周りは空気とした。

った。正確には3次元電界解析が必要であるが、処理系のメモリー容量の制限から、高さを無限大とした。解析結果を図5に示す。最大電界強度は当然、矩形の電極系では内側の高電圧電極端部のエッジ部分、丸く加工した電極系では内側の円形電極端部である。この最大電界部分の電界を電極間隔から求めた平均電界と比較すると、それぞれ 2.6 倍、1.8 倍となっている。

図3の矩形端電極での部分放電開始電圧 0.6kV/mm について考えると、この高電圧電極端部での電界集中により、電極エッジ部分にはこの 2.6 倍が加わり、その値は、波高値では約 2.2kV/mm と予想できる。これは空気の絶縁破壊電界 3kV/mm の約 3/4 の電界で気中放電が開始したこととなる。この放電開始電圧の見かけ上の低下の原因としては、電界集中が今回用いた 2次元解析による電界集中倍率 2.6 よりも、3次元の場合には更に強くなることが示唆される。したがって、図3の結果はほぼ妥当な実験結果と考えられる。また、以上の考察を円形端電極系に適用すると、交流平均電界の実効値 0.87kV/mm 程度まで部分放電無しに高電界誘電特性の観測が可能であると予想できる。

4. くし形電極系の等価回路

くし形電極系の等価回路は、くし形電極間の平行平板部分とその上下の漏れ容量成分の3つのコンデンサの並列回路と考えられる。したがって、試料の誘電特性を測定する場合には、試料と電極系の関係は図6で示される。図6(a)は電極系の上に試料を置いた場合で、図6(b)は試料の上に電極系を置いた場合である。図6(a)の場合は、くし形電極上の試料を通して流れる電流、電極系の下側の電極支持用絶縁体を通して流れる電流、および、平行平板部の空気部分の容量に流れる電流を同時に測定することになる。そのため、電極上に試料がある場合と無い場合の両方について測定を行う必要がある。それら2つの測定結果の差から、試料の誘電特性を評価することになる。また、試料を電極にのせない状態でブリッジの同調をとり、試料をのせた場合の同調状態からはずれた検出電流の変化によって、誘電特性を直接評価する方法が考えられる。

くし形電極において、その漏れ容量 C_{cover} と C_{under} の大きさを評価するために、電極の上下に試料を配置して測定を行った。その結果、図6(a)が 12.65pF、図6(b)が 8.73pF で、平行平板挟み込み電極系で求めた HTV-SIR の比誘電率 4.88 を用いてこの電極上部への漏れ容量を求めると、1.01pF となった。ステンレス電極間の静電容量は電極の高さ 3 mm、間隔 2 mm で、約 2.79pF である。したがって、くし形電極系で評価可能な電極系の上側と下側の誘電体の等価的な厚さは $3\text{mm} \times 1.01/2.79 = 1.09\text{mm}$ である。これは、図4の電界解析結果の 1mm 程度を評価対象の試料厚さ(表面からの深さ)とする結果と一致する。高電界誘電特性測定系はこの極微小容量中の複素誘電率の変化を検出可能な分解能に調整する必要がある。

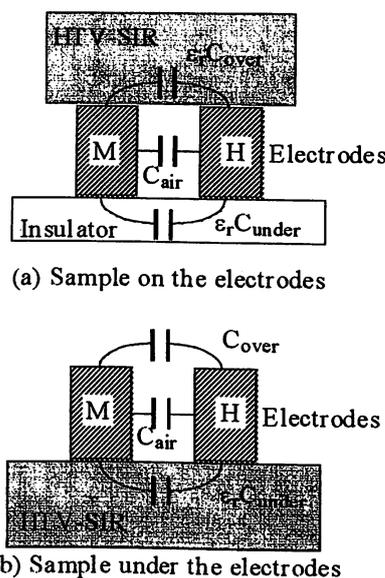


図6 くし形電極系と試料の配置方法

- (a) 試料をくし形電極系の上に設置する測定方法
- (b) くし形電極系を、試料上に設置する測定方法

5. 高電界誘電特性の測定結果及び検討

5.1 電極上に試料を乗せる場合

高分子がいしのかさ部分を切り出した試料について、その水浸劣化および乾燥回復前後の表面漏れ容量の変化を図6(a)の電極構成で測定した。その結果の一例を図7に示す。aは劣化前、bは水浸劣化後、cはbの乾燥後、dは再び水浸後、eはdの乾燥後、fはヘキサン浸による乾燥後の試料である。aの初期状態の試料の静電容量は、切り出した試料が完全に電極系を覆っていないため、また、完全な平面形状でないため、4.で評価した容量 $\epsilon_r C_{cover}$ より、やや小さな値となっている。図7より、試料の片側に電極系を接触するだけで、試料の吸水や乾燥状態は評価できることが分かる。すなわち、吸水すれば容量は増加し、乾燥すれば逆に減少する。ヘキサン浸後の容量が試料aより小さいのは、室温大気中の湿度で平衡していた試料中の水分(約0.5重量%程度)の蒸発によるものと考えられる。

図6(a)の電極配置の利点は、試料の誘電特性の変化に対応した、もれ容量の変化が計測しやすいことである。欠点は、損失電流が小さい場合、容量成分をブリッジでうち消していないため、相対的に損失電流の分離・評価が難しくなることである。

一方、図6(b)の測定方法は、あらかじめ試料の漏れ容量を含めてブリッジで同調するため、試料のブリッジ同調時からの誘電特性の変化分のみを、非平衡成分として計測することができる。すなわちこれは、くし形電極によって電極間と電極上の空気中に流れる電流、および、電極の下にある試料表面と内部の漏れ電流を最初に同調して測定する。次に、電界や時間の依存性を測定した時、その空気部分の誘電特性の変化が試料の変化と比較して無視できれば、この非平衡分の測定値は試料の誘電特性の変化のみを検出する。さらに、図6(b)の測定方法では、電極間が開放されているため、蒸留水の噴霧など、撥水性の検討との同時測定が可能である。また、2mm程度のわずかな電極間でも撥水性の評価は十分可能である。⁹⁾

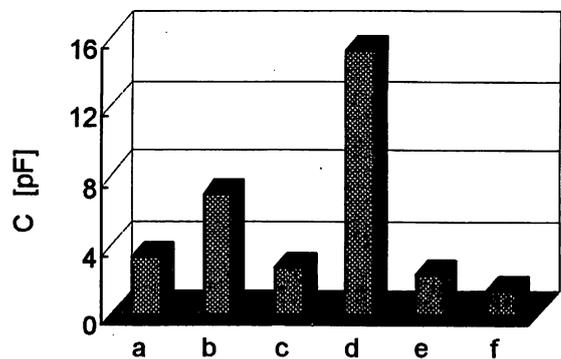


図7 電極上の HTV-SIR の水浸劣化及び乾燥回復過程の静電容量の評価結果

- a 劣化前, b 水浸劣化後, c 乾燥回復後, d 2 回目の水浸劣化後, e その乾燥回復後, f ヘキサン浸による乾燥後

5.2 試料に電極を乗せる場合

図 6 (b)の試料-電極配置による、DSP を用いた HTV-SIR の交流損失電流の測定結果の一例を図 8 に示す。図 8 は 50Hz、100 周期を 1 ステップとする、階段状の交流ランプ波電圧を 2 つ連続して印加した時の印加電圧波形、ブリッジの非平衡検出の電流波形を示している。図中の矢印が示す位置で試料に蒸留水を噴霧している。図 8 の上側が印加電圧波形で下側が損失電流の検出波形であるが、スプレー前の損失電流検出波形はノイズに埋もれた検出結果となってしまう。しかしながら蒸留水を噴霧すると損失電流は増大して、ノイズよりも大きな波形が検出されることがわかる。また、試料に水を噴霧した場合の不均衡成分の検出結果にはヒステリシスの有ることが確認できる。

図 9 は測定系の伝達関数を用いて、図 8 の検出波形の解析を行った交流損失電流成分 I_{lr} の評価結果である。図 9 より、蒸留水を噴霧すると漏れ電流の最大値は 6.5 倍に増加すると共に、非線形性とヒステリシスを示すようになることが分かる。くし形電極系を用いることにより、この高電界誘電特性の非線形性やヒステリシスが観測可能となる。これらは、論文[2]のスペクトル観測と本研究結果との大きな違いである。

この測定手法の注意すべき点は、試料自身の誘電特性の変化に加えて、くし形電極間の試料表面とくし形電極自身に付着した水滴の影響も誘電特性として検出してしまうことである。しかしながら、このことを積極的に利用して、 I_{lr} や誘電特性の電界や時間の依存性、非線形性やヒステリシスを、試料面の撥水状態や水滴の画像解析結果と対応させれば、高電界下における水滴形状の変動や、撥水状態の過渡的变化と、誘電特性との複合的な解析が可能になるものと期待される。

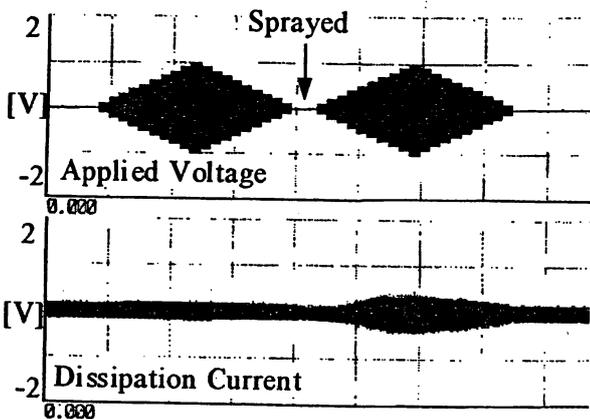


図 8 DSP を用いた高電界誘電特性測定系による、HTV-SIR 上のくし形電極系への印加電圧波形 (上部) と検出電流波形 (下部)

印加電圧波形は最大印加電圧が 2000Vp-p まで、100 サイクルづつ 50Hz の正弦波を階段状に印加している。この検出電流波形のアベレージング処理と FFT 解析により図 9 の電界依存性の測定結果が得られる。

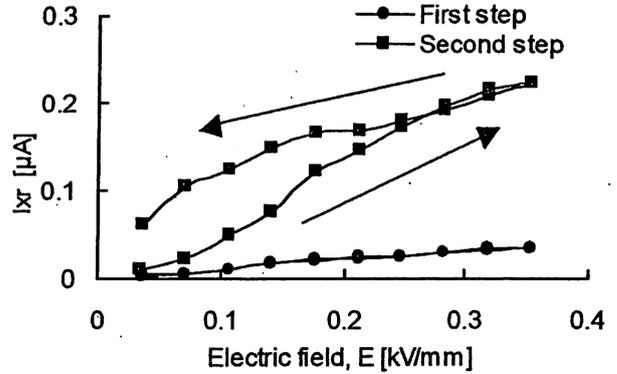


図 9 交流損失電流波形の解析結果の一例 (図 8 の検出波形を DSP 測定系により解析した結果) ●:蒸留水噴霧前、■:蒸留水噴霧後。

6. まとめ

高分子材料の高電界誘電特性の、ステンレス製くし形電極系を用いた測定法に関して検討した。その結果、次のことが確認できた。

- ・今回作製した電極間隔・電極幅が 2mm のステンレス製くし形電極系は、電極間の静電容量が約 2.8pF、電極上部と下部への漏れ容量が約 1.0pF であった。したがって、試料表面から約 1mm の深さまで誘電特性の評価が可能である。
 - ・くし形電極の 2次元電界解析より、くし先端部を丸く加工することは、電界集中を 2.8 倍から 1.6 倍へと低下させることが確認できた。また、実際の 3次元形状ではこの電界集中係数の更に大きいことが示唆された。
 - ・試料上にくし形電極系を乗せて高電界誘電特性を測定するとにより、試料表面層の損失電流や容量電流の測定が可能になった。
 - ・試料表面に蒸留水を噴霧した場合の変化は、試料片側表面に配置したくし形電極によって、非線形性やヒステリシスを含めた誘電特性として検出可能である。
- 今後、この測定手法の改良を進めて、試料の撥水性の画像解析結果との対応を検討していきたい。なお、本研究は文部省科学研究費 (基盤研究 (B)) の援助により行われた、卒業研究・特別研究の成果である。

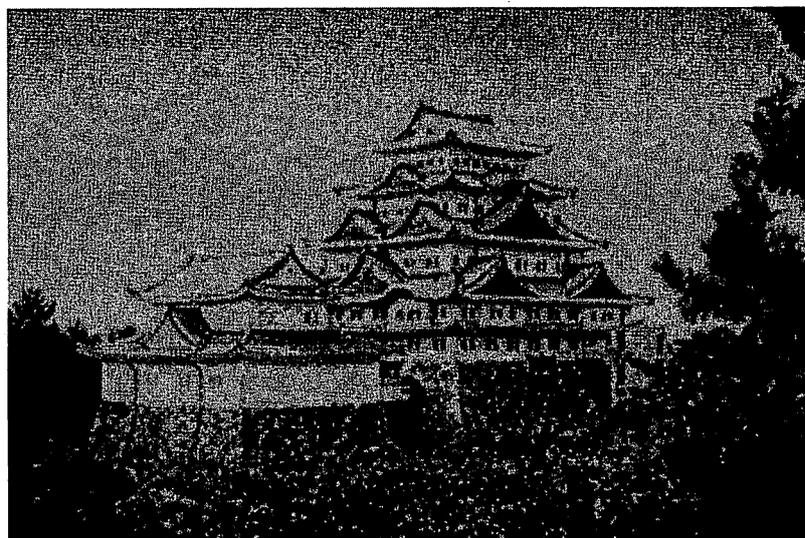
参考文献

- 1). Y.Fujii et. al.: "Development of DSP Measuring System of High-field Dielectric Property of Silicone Rubber Sheets ", IEEE, ISEIM '98, pp.603-606, 1998.
- 2). M. Zahn: "Optical, Electrical, and Electro-Mechanical Measurement Methodologies of Electric Field, Charge, and Polarization in Dielectrics", IEEE, CEIDP, pp.1-14, 1998.
- 3). T.Tokoro et. al.: "Image Analysis of Hydrophobicity of Polymer Insulators by Observing at Microscopic Area", IEEE, CEIDP, 3A-11, 2000.

**Proceedings of
The 7th International Conference on
Properties and Applications of Dielectric Materials**

June 1-5, 2003

Meitetsu New Grand Hotel, Nagoya, Japan



Sponsored by:
IEEE Dielectrics and Electrical Insulation Society

Cosponsored by:
IEE Japan

Vol.2

Supported by:
the Commemorative Association for the Japan World Exposition(1970)



Dielectric Properties and Space Charge Formation in Polypropylene Film up to AC Breakdown

M. Fujii^{1*}, K. Tohyama², T. Tokoro³, Y. Muramoto⁴, N. Hozumi⁴ and M. Nagao⁴

¹Oshima National College of Maritime Technology
Komatsu1091-1, Oshima-cho, Oshima-gun, Yamaguchi, 742-2193 Japan

²Numazu College of Technology
Ooka 3600, Numazu, 410-8501 Japan

³Gifu National College of Technology
2236-2 Kamimakuwa, Shinsei-cho, Motosu-gun, Gifu 501-0495 Japan

⁴Toyohashi University of Technology
Hibarigaoka 1-1, Toyohashi, 441-8580 Japan

*E-mail : fujii@oshima-k.ac.jp

Abstract: Non-linear behavior of dissipation current that flows in polymer materials contains much information about dielectric property under AC high field application. Recently, the properties were evaluated by using film sample of non-polar dielectric materials. AC dissipation current measurement shows the formation of AC space charge near electrodes under AC high field application. However, the direct measurement of AC space charge distribution is not so easy due to the resolution limit of the measurements. We measured high field dielectric properties of PP film up to breakdown by using short time AC ramp voltage application method. Based on the experimental results, AC conduction mechanism, AC breakdown mechanism and the space charge behavior under AC high field were discussed.

Keywords: AC high field, dielectric property, AC dissipation current, capacitive current, space charge layer

INTRODUCTION

Polymer materials have excellent dielectric and insulation properties; however, those properties in AC high field region have not been known well. Recently we established an evaluation method of high field AC dissipation current waveform of polymer materials.^[1] AC dissipation current waveforms of polyethylene and polypropylene films show nonlinear distortion in AC high field region. This non-linearity was supposed to be related to the behavior of charge carrier motion and its AC space charge formation in the sample near electrodes.^{[2][3]} The properties of space charge formed under AC high field at power frequency seems to be different from that formed under DC high field. However, the measurement of AC space charge distribution is not so easy due to the resolution limit of the space charge measurement.

We studied the dielectric properties of bi-axially oriented polypropylene (BOPP) film under AC high field up to breakdown. As a result, dielectric loss tangent ($\tan \delta$), AC dissipation current (I_{xr}) and unbalanced component of capacitive current (ΔI_{xc})

were gradually increased till breakdown. Especially, the ΔI_{xc} increased above a threshold field and was considered to be due to the AC space charge formation. This AC space charge layer near electrodes are supposed to be formed due to carrier injection under AC high field application.^{[2][3]}

Generally, the space charge formation accompanies the increase of carrier density in sample film and causes the distortion of electric field. Consequently, it is thought that the space charge distribution affects breakdown field strength. In this study, the average thickness of AC space charge layer was estimated from the increment of ΔI_{xc} till breakdown and the influence of AC space charge formed near electrode was discussed.

SAMPLE FILM AND ELECTRODE SYSTEM

BOPP films with thickness of $30\mu\text{m}$ were used as a sample for the measurement of high field dielectric property. The new electrode conformation used in this experiment is shown in figure 1.^[4]

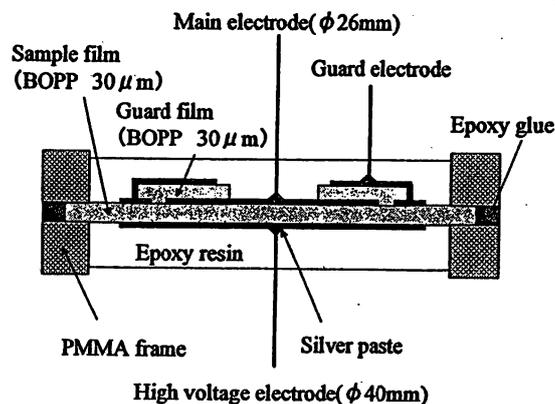


Figure 1: Sample film and new electrode system with guard film electrode.

In this electrode system, all of the electric field lines flow into the main electrode only through the sample, which eliminates the influence of surrounding epoxy

resin on the measurement of dielectric properties. A partial discharge free measurement is possible with this epoxy molding. Au was evaporated as electrodes.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

In order to study the high field AC conduction mechanisms and AC space charge formation, electric field dependence of $\tan \delta$, AC dissipation current and unbalanced component of capacitive current were measured up to breakdown of the sample. The frequency of applied field was 50Hz. The dielectric measurement under short time AC ramp voltage application was carried out.^[1]

The outline of the measuring system is shown in figure 2. The fast rising AC ramp voltage was applied to the sample in the thermostatic bath. This AC ramp voltage waveform signal is generated by the programmable function generator (1731S; NF Elec. Instrument) and is amplified by the power amplifier (TA-120; NF Elec. Ins.) and then a HV transformer. High field dielectric characteristics, $\tan \delta$ and capacitance C, were measured by using the current comparison type capacitance bridge (CCB, type 1210-A, Sohshin Elec.).

AC dissipation current (I_{xr}) and unbalanced component of capacitive current (ΔI_{xc}) are also measured by this bridge system. Only the capacitive current component is balanced at low field and canceled in the bridge arms. Therefore, only the unbalanced loss current and the deviation of capacitive current appear as an output of a balance-detecting amplifier of the bridge. All of this unbalanced output signal (D) and the monitor output of the applied AC ramp voltage (V) are digitized simultaneously by a data-storing device. The quantum resolution of the storing device is 16 bit and its memory length is 1000-kilo-words (maximum). Sampling interval usually adopted is 50 μsec .

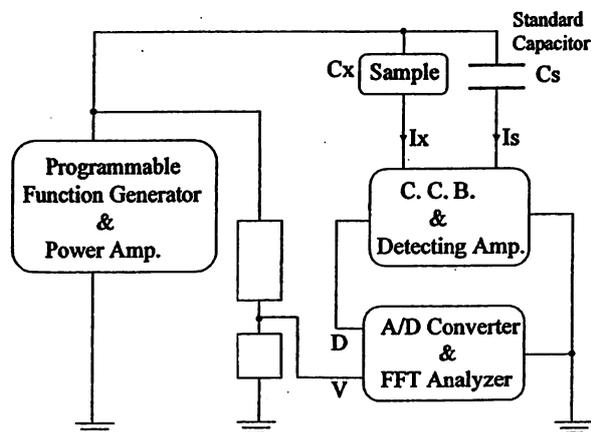


Figure 2: Outline of the system for evaluating high field dielectric properties.

Detected output signal D is divided into each one cycle of corresponding applied AC voltage V. Then the 512 points data are allotted to each one-cycle data by interpolation. Fast Fourier Transform (FFT) waveform analyzing program using a rectangular window is used to evaluate the fundamental spectrums of both V and D. From these spectrum data, dielectric loss tangent ($\tan \delta$), AC dissipation current (I_{xr}) and the deviation of capacitive current from balanced condition (ΔI_{xc}) are evaluated. In this case, ΔI_{xc} is calculated as an increment part or decrement part from capacitive current at AC 50 $\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$ application. The effect of transfer function of this total measuring system is also considered.

Typical applied voltage waveform (V) used in this study is shown in figure 3. Both increase of AC ramp voltage from 0 V to maximum voltage and decrease from maximum voltage to 0V was done in 1 second. The maximum electric field was 200 $\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$. It keeps its maximum value during 10 seconds. All measurements are done at 298K (25C).

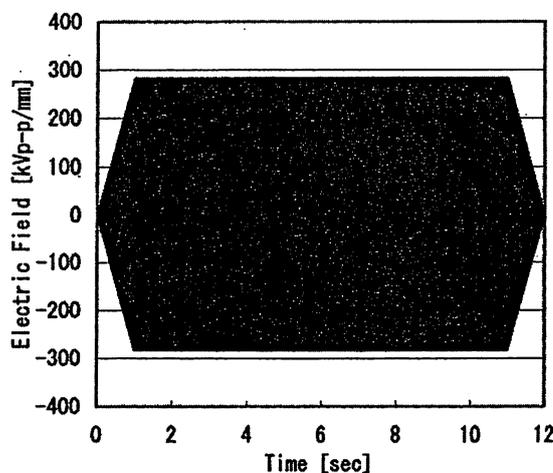


Figure 3: Applied electric field waveform.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Electric Field Dependence of AC Dissipation Current (I_{xr}) and Unbalanced Component of Capacitive Current (ΔI_{xc})

AC dissipation current (I_{xr}) and unbalanced component of capacitive current (ΔI_{xc}) of BOPP film were measured up to the breakdown of the sample occurred. Figure 4 shows electric field dependence of I_{xr} and ΔI_{xc} under increasing AC ramp application part. Higher the electric field, the more I_{xr} increased. The increase of I_{xr} is almost in proportion to the applied electric field. On the other hand, ΔI_{xc} started to increase drastically when the applied electric field was over 60 $\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$.

Under DC high field, it is reported that the increment of capacitance is related to space charge formation.^[5]

Under AC high field, we considered similar increment of capacitance that evaluated from ΔI_{xc} , which related to AC space charge formation near the electrodes. Since the alternate field was applied at AC field application, the space charge formation should be difficult compared to DC field application. Under AC field application, figure 4 shows an evidence of the AC space charge formation.

In figure 4, threshold field of the increment of ΔI_{xc} , was around $60 \text{ kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$, it means that the carrier injection from electrodes was started and AC space charge was formed near electrodes.

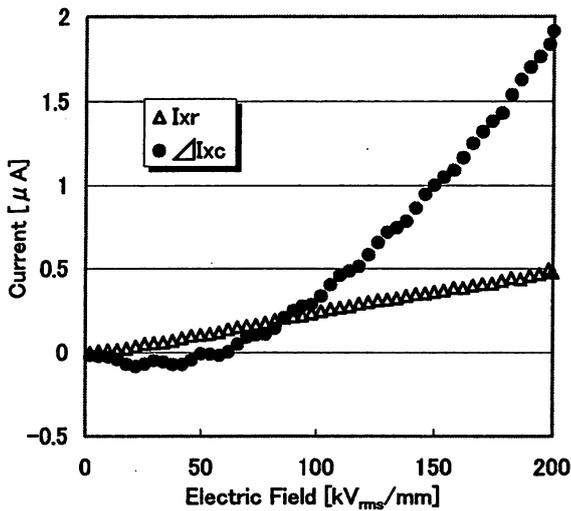


Figure 4: Electric field dependence of AC dissipation current (I_{xr}) and unbalanced component of capacitive current (ΔI_{xc}) of BOPP film.

Change in AC Dissipation Current and Unbalanced Component of Capacitive Current up to Breakdown

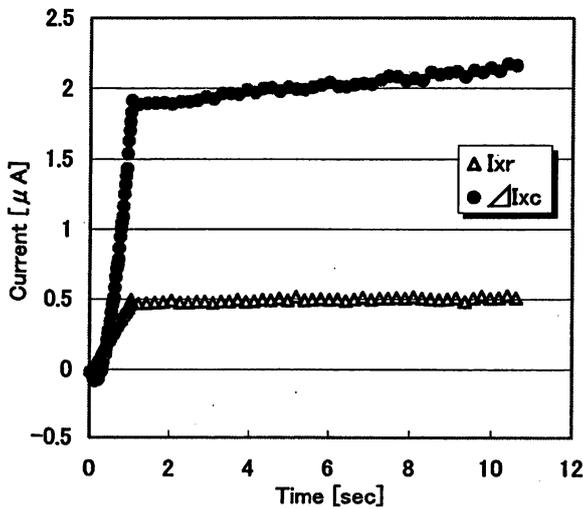


Figure 5: Electric field dependence and time variation of I_{xr} and ΔI_{xc} of BOPP film till AC breakdown.

Figure 5 shows time dependence of I_{xr} and ΔI_{xc} of BOPP film up to breakdown at 298K (25C). Sample film was broken down abruptly at 10.6 second after the field application. It corresponds to 9.6 second after the applied electric field reached constant value of $200 \text{ kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$. Under the constant high AC electric field application, both I_{xr} and ΔI_{xc} increased gradually. Especially, somewhat larger increment of ΔI_{xc} shows that the space charge layer near electrodes expanded towards to inside of sample.

It is reported that a space charge layer is formed in PE film by the carrier injection from cathode over $30 \text{ kV}/\text{mm}$ of DC field application.^[5] A schematic image of DC space charge is shown in figure 6. The ratio of change in capacitance ($\Delta C/C_0$) and thickness of the space charge layer (l) is calculated by following equation (1).^[5]

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C - C_0}{C_0} = \frac{l}{2d - l} \dots (1)$$

Where C_0 and C are the capacitance before and after the application of DC high field, respectively. d is thickness of the sample film. Using equation (1), it is reported that DC space charge layer was estimated about $0.6 \mu\text{m}$ for PE film with thickness d of $50 \mu\text{m}$ under DC high field of $100 \text{ kV}/\text{mm}$.

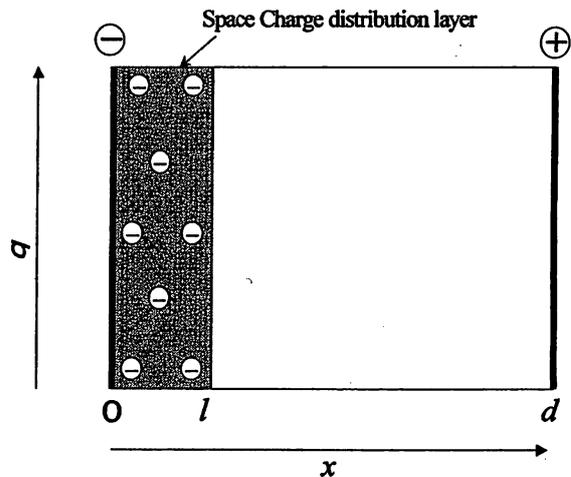


Figure 6: Schematic image of space charge distribution.

In higher AC electric field region, capacitance of the sample also increased and we consider it was caused by AC space charge formation. We tried to estimate the thickness of the AC space charge layer by the same procedure as the case for DC high field application.

In this study, C_0 at $50 \text{ kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$ was 353.3 pF and the capacitance change (ΔC) under AC electric field application was calculated from equation (2).

$$\Delta I_{xc} = \omega \Delta C V \dots (2)$$

It leads space charge layer as $0.17\mu\text{m}$ immediately after the AC electric field reached at $200\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$. Furthermore, it leads space charge layer as $0.20\mu\text{m}$ just before the breakdown. The AC space charge layer near electrodes expanded, slightly.

It is thought that the thickness of the evaluated space charge layer at 298K (25C) is related to carrier mobility. In low temperature region, the carrier mobility is low, and most of carriers injected from cathode are trapped near the cathode. This space charge layer starts to disturb inner electric field in the sample under AC high field application and ΔI_{xc} increases. However, the thickness of the space charge layer at low temperature region is not so large and only slightly increased even at very high electric field near AC breakdown.

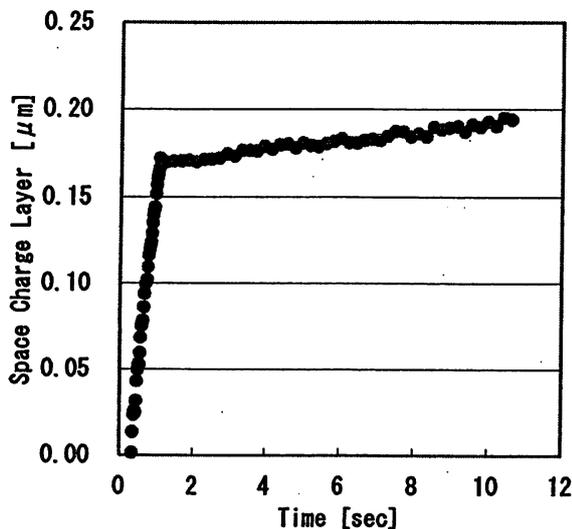


Figure 7: Time variation of estimated AC space charge layer near electrodes calculated by equation (1).

In many cases, I_{xr} and ΔI_{xc} increased drastically just before breakdown and breakdown occurred suddenly under AC high field in low temperature region. These drastic increases of currents cannot be detected by AC dielectric property, because the measurement of this system required one cycle ($1/50$ second) data for the FFT analysis. Therefore, breakdown in figure 5 and 6 occurred suddenly less than $1/50$ second at 298K (25C).

AC space charge formed near electrodes by carrier injection is at first homo space charge, but it changes to hetero space charge when the polarity of applied electric field is changed. The AC space charge layer at each electrode inside increases the inner electric field between the space charge layers. Furthermore, carrier density inside sample film gradually increases. Consequently, the electrical breakdown or thermal breakdown occurs easily.^[7]

SUMMARY

In order to study the high field AC conduction and AC space charge formation mechanisms, AC dissipation current (I_{xr}) and unbalanced component of capacitive current (ΔI_{xc}) of BOPP film were measured under AC high field application at 298K (25C). Both I_{xr} and ΔI_{xc} increased with electric field, and increased gradually up to breakdown during constant applied high AC electric field of $200\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$.

We tried to estimate the thickness of the AC space charge layer by the same procedure as the case for DC high field application. It leads space charge layer as $0.17\mu\text{m}$ immediately after the AC electric field reached at $200\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$. Furthermore, it leads space charge layer as $0.20\mu\text{m}$ just before the breakdown. The space charge layer near electrodes expanded gradually.

References

- [1] T.Tokoro et al.; "Instantaneous Measurement of High field Dielectric Properties of Nonpolar Polymeric Insulating Films", 8th International Symposium on High Voltage Engineering (ISH'93), S22-01 pp.123-126, Pacifico Yokohama, Japan, 1993.
- [2] K.Tohyama et al.; "Transient Response of High field AC Dissipation Current of Electron Beam Irradiated Crosslinked Polyethylene Film at AC Ramp Voltage Application", Trans. of IEEJ, Vol.116-A, No.12, pp1101-1106, 1996. (in Japanese)
- [3] M.Fujii et al.; "Increment of Capacitive Current and Space Charge Formation of PP Film near Breakdown Field", 1999 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP'99), pp.128-131, Austin, Texas, USA, 1999.
- [4] K.Tohyama et al.; "Development of a New Electrode System for the Measurement of High field Dielectric Properties of Non-polar Polymeric Insulating Films", Proc.of 3rd ICPADM Vol.2, pp1200-1203, 1990.
- [5] H.Sakamoto et al.; "On the Electrical Capacitance of Polyethylene by Pre-Application of the Electrical DC High field", Trans. of IEEJ, Vol.95-A, No.10, pp439-446, 1991. (in Japanese)
- [6] K.Murata et al.; "Space Charge Formation in Cross-linked Polyethylene under AC Voltage", Trans. of IEEJ, Vol.116-A, No.12, pp1101-1106, 1996. (in Japanese)
- [7] T.Takeda et al.; "Correlation between Space Charge Behavior and Dielectric Breakdown in Cross-linked Polyethylene under DC high Electric Field", Trans. of IEEJ, Vol.120-A, No.1, pp68-74, 2000. (in Japanese)

Relation between Motion of Water Droplets and Dielectric Property of Silicone Rubber under AC High-field Application

T. Tokoro*, Y. Katayama, Y. Omoto and M. Kosaki

Department of Electrical and Computer Engineering, Gifu National College of Technology
Sinsei-Cho, Motosu-Gun, Gifu, 501-0495 Japan

* E-mail: tokoro@gifu-nct.ac.jp

Abstract: The relation between motion of water droplets and their dielectric property on a silicone rubber surface is studied under AC high-field application. Both water droplets and inter-digital stainless steel electrodes are put on the silicone rubber surface and AC high field with superposition of DC offset voltage is applied to the electrodes. The vibration of water droplets, which is related to the hydrophobicity of the silicone rubber surface, is evaluated by both the image data analysis of the shape of water droplets and its dielectric measurement using unbalanced operation method of a capacitance bridge. These data are useful to determine the small changes of hydrophobicity classes with combine the usual contact angle and STRI methods.

INTRODUCTION

Polymeric insulating materials are widely used in the manufacture of weather-sheds of outdoor insulators. Silicone rubber (SIR) especially has excellent hydrophobic property in addition to its excellent electrical, mechanical and chemical characteristics. The usage is expanding rapidly as an electric insulation material typically under the heavy contaminated environment. Therefore, it is very important to study the degradation of hydrophobicity of polymer surface as one of the indices of its initial deterioration process.

The hydrophobicity of the material is usually measured by contact angle of a droplet of distilled water on the sample surface. However, it sometimes shows hysteresis, time dependence and location dependence during the measurements. Therefore, hydrophobic image of the specimen surface after spraying of water mist, which includes many water droplets, is recently used to determine the hydrophobicity class of the surface (STRI's HC level from 1 to 7) [1]. A digital image processing method for estimating the level of hydrophobicity class of specimens is reported in [2, 3].

This paper studies the motion of the water droplets on the SIR surface during AC high field application. AC ramp voltage and AC high field with superposition of DC offset voltage are applied to the inter-digital stainless steel electrodes on the SIR surface. Between the electrode fingers one or three water droplets are set on the SIR surface. Image data indices such as size and

position of the water droplets are evaluated to discuss the change in HC levels from vibration behavior of the water droplets [3]. This phenomenon is also detected by the change in dielectric property measured by using the same electrode system on the SIR surface [4]. Electric field dependence of dielectric properties, such as AC loss current, I_{xr} , and the change in capacitive current from the bridge balance, dI_{xc} , with superposition of DC offset voltage are measured. Dipoles and charges of the sample may show different behaviors under with and without the superposition of DC high field to AC field application.

This dynamic motion study of water droplets on the polymer surface under AC high-field application with DC offset voltage can diagnose the hydrophobicity of polymer surface more accurately. This vibration may initiate the flashover on the insulator surface and, thereafter, the degradation of the material starts.

SAMPLE AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

HTV-SIR sample of size 60x50x6 mm is used. A pair of inter-digital electrodes which was made by stainless steel is set on the sample surface. Between the inter-digital electrodes, water droplets were put on the sample surface. The photographic view of the sample and electrodes are shown in Fig. 1. Width and height of

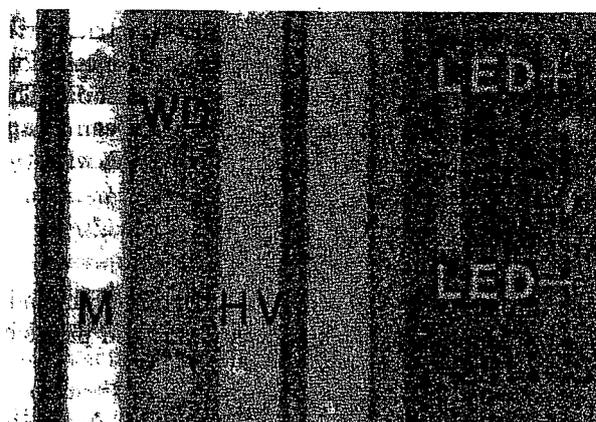


Figure 1: Inter-digital electrodes and water droplets on HTV-SIR sample surface. M; Main electrode, HV; High Voltage electrode, WD; Water droplets, LED+ and LED- are monitoring the phase of applied AC field for image analysis.

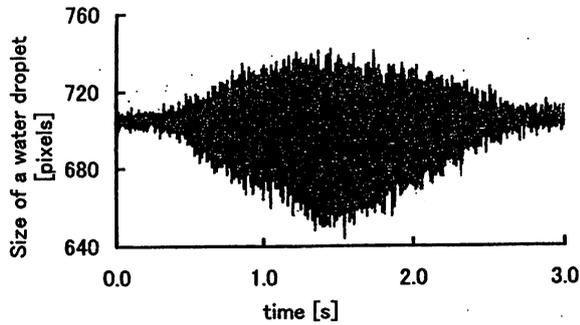


Figure 2: Typical result of image data analysis of a water droplet under AC ramp voltage application. AC ramp voltage; 30 Hz, Max 4 kVp-p, 0 to peak and peak to 0 are 1.5 s each. Image rate: 500 FPS, 512x240 pixels. 8bit. Change in size of a water droplet is measured for 1,500 image frames. Volume of the water droplet is 20 μ l.

the electrode finger are 4mm and 3 mm, respectively. The separation of M(Main) and HV(High Voltage) electrode fingers are 6 mm. The volume of water droplets are 20 μ l for AC ramp voltage application and 10 μ l for DC superposition measurements.

AC high field is applied to the electrodes and the motion of the droplets are measured by the image analysis using high speed digital camcorder and also by the dielectric measurement of AC loss current (I_{xr}) and deviation of capacitive current (dI_{xc}) for each one cycle of AC field application. These dielectric properties are evaluated by using the unbalanced operation method of high-voltage capacitance bridge[4]. DC offset voltage is also superposed to the AC field to clear the hydrophobicity class of the sample surface.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Motion of Water Droplet

Figure 2 shows a typical result of the image data analysis of a water droplet under AC ramp voltage application. Change in the size of a water droplet is almost corresponds to the shape of applied AC ramp voltage waveform. At lower field region, however, it cannot detect the change in applied field magnitude from image data analysis by this experimental condition.

Applied AC Field with Superposed DC Ramp Voltage

Figure 3 shows an applied voltage pattern with superposition of DC high field to AC field. At first, only AC ramp voltage of 33.3333 Hz is applied from 0 to 0.9 s (30 AC wave cycles). Thereafter, superposition of DC ramp voltage is started. 0.6 s (20 cycle) is from 0

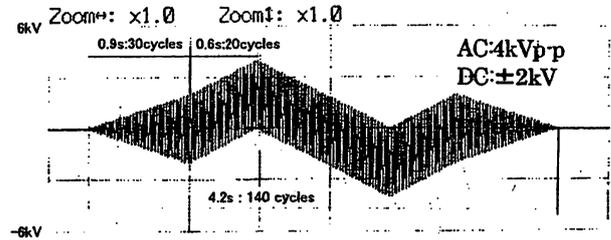


Figure 3: Typical applied voltage pattern of this measurement. Only AC ramp voltage of 33.3333 Hz is applied from 0 to 0.9 s and 3.3 to 4.2 s (30 AC cycles each). Superposition of DC ramp voltage is 0.6 s (20 AC cycles) for each ramp condition. Maximum and minimum values of DC ramp voltage are 2kV and -2kV, respectively.

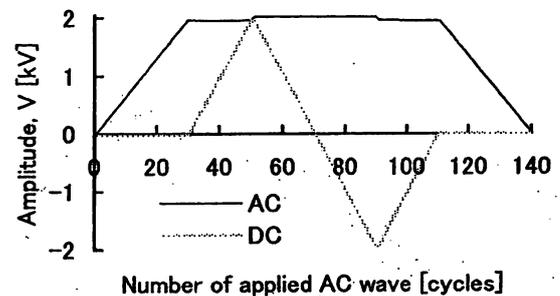


Figure 4: Evaluated AC and DC components from superposed applied electric field shown in Fig. 3. AC; Maximum value. DC; Average value.

to 2kV, 1.2 s is from 2kV to -2kV and 0.6 s is from -2kV to 0 V. Finally, AC applied voltage is reduced from 4 kVp-p to 0 V using 0.9 s. Therefore, 140 cycles of AC waves are applied, totally. The maximum DC offset voltage is 2kV; therefore, 50th and 90th AC cycles are only positive and negative field application to the HV electrode, respectively.

Figure 4 shows evaluated AC and DC components from superposed applied electric field shown in Fig. 3. AC amplitude is maximum value of the AC wave component and DC amplitude is average value of superposed DC voltage. Even with superposition of DC high field, the measuring system can evaluate dielectric properties for every one cycle of AC field.

Dielectric Properties of SIR before Aging

Figure 5 shows an evaluated AC loss current, I_{xr} , during superposed field application. HTV-SIR sample is before aging and dried naturally at room temperature. ● is with three water droplets. □ is without water droplet. The SIR sample is dried and hydrophobic. Therefore, without water droplets it shows small I_{xr} . This loss current flows both on the sample surface and in the sample volume.

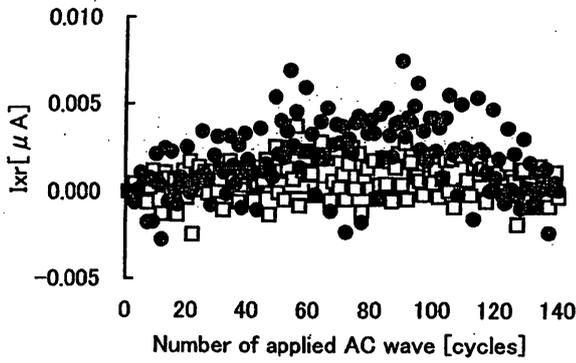


Figure 5: Evaluated AC loss current, I_{xr} , during superposed field application. HTV-SIR sample is dried naturally at room temperature. ●; With three water droplets. □; without water droplet. Volumes of water droplets are 10 μl . Distilled water, 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, is used.

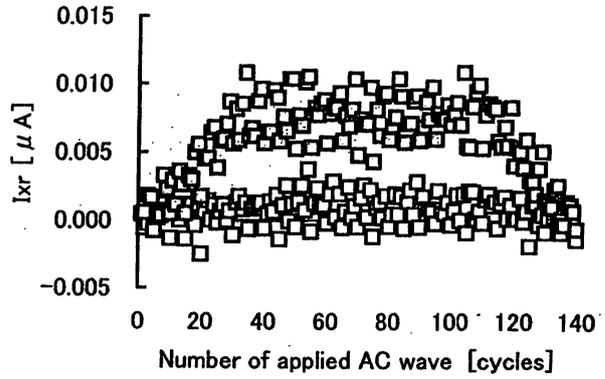


Figure 7: Evaluated AC loss current, I_{xr} , before and after aging in distilled water of HTV-SIR. Sample is without water droplet on the surface. During aging, sample is immersed in distilled water at room temperature for 55 days. □; Before immersing in distilled water. ■; After immersing in distilled water.

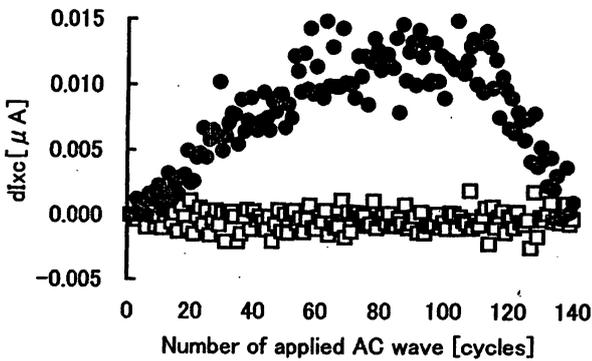


Figure 6: Same as Fig. 5 except evaluate the deviation of capacitive current, dI_{xc} , from its balanced condition without water droplet.

With three water droplets I_{xr} increases, slightly. This small increase in I_{xr} is caused by dielectric loss, which corresponds to the motion of water droplets. From Fig.5, DC offset voltage slightly increases the I_{xr} .

Figure 6 shows the evaluated dI_{xc} . The measurement conditions are same as Fig.6. Before set the water droplets capacitance bridge is balanced. Therefore, □ shows no signal during the measurement. This means the capacitance of the experimental specimen does not change by the amplitude of AC field. It also means that capacitance of the specimen does not affected by DC field.

With three water droplets, however, Fig. 6 shows the change in capacitive current. The effect of superposed DC field to dI_{xc} is, however, still small for hydrophobic samples. Figs. 5 and 6 also show small time dependence of hydrophobicity during AC field application of 30 to 110 cycles.

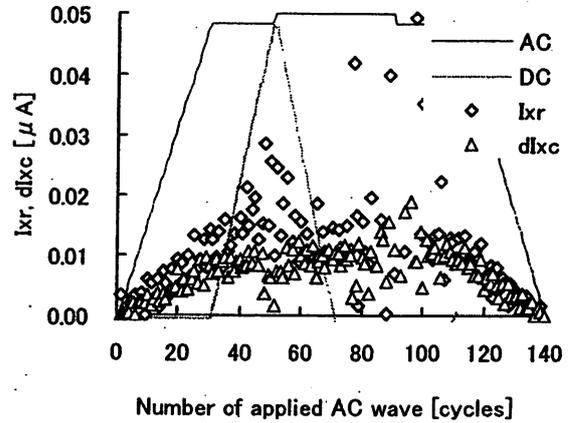


Figure 8: Evaluated dielectric properties of I_{xr} and dI_{xc} after aging in distilled water of HTV-SIR. Sample is with one water droplet on the surface. Aging condition is same as Fig.7. Applied field patterns of AC and DC are also indicated in the figure.

Dielectric Properties of SIR after Aging

HTV-SIR sample is aged by immersing the sample in distilled water at room temperature. The immersing period is 55 days and increase in sample weight is 0.08 %. After this aging, SIR sample surface slightly loses its hydrophobicity.

Figure 7 shows the evaluated I_{xr} during superposed field application without water droplets on HTV-SIR surface. □ is before aging and ■ is after aging. After immersing the sample in distilled water, sample absorbs water and increases the I_{xr} . This means the dielectric loss caused by water absorption is increased. It does not affected by DC superposition. Therefore, conductive loss does not affected to dielectric loss.

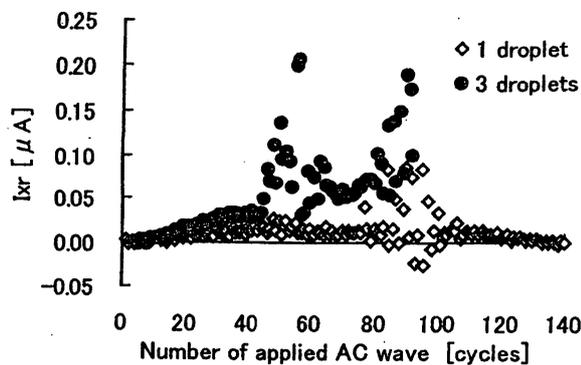
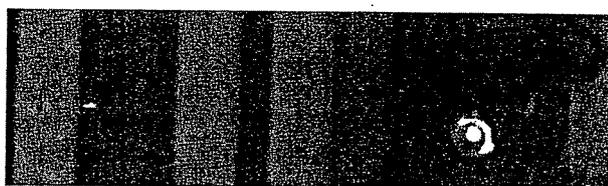
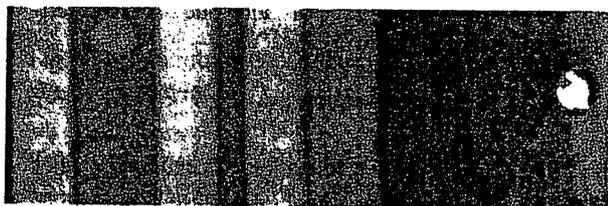


Figure 9: Evaluated I_{xr} of HTV-SIR with one and three water droplets. Sample was aged in distilled water Aging condition is same as Fig.7.



(a) Flashover to Main electrode at DC- peak.



(b) Flashover to HV electrode at DC+ peak.

Figure 10: Typical flashover between water droplet and electrode. LED is lighted when at (a) DC- peak, (b) DC+ peak.

Dielectric Properties of SIR with Water Droplets after Aging

Figure 8 shows dielectric property of a HTV-SIR surface with one water droplet. SIR was aged by immersion in distilled water. The SIR sample is aged; therefore, even without water droplet it shows larger I_{xr} (Fig.7). With one water droplet I_{xr} increases more, typically around high DC field region. The capacitive current, dI_{xc} , also becomes larger compared to the sample with three water droplets and before aging (Fig. 6). In Fig. 8, dI_{xc} at larger positive DC superposition region shows small decrease. These results mean DC superposition increases the dielectric loss caused by conductive carrier and DC high field limits the motion of water droplet. Around minus peak of DC offset voltage water droplet is just before flashover to Main electrode.

Figure 9 shows I_{xr} of a HTV-SIR surface with one and three water droplets. Conditions are same as Fig. 7.

Increasing the number of water droplets, it increases the I_{xr} . The effect of DC superposition increases the loss current drastically. At -2 kV DC offset region, 3 droplets measurement occurs flashover.

Flashover between Water Droplet and Electrode

Figure 10 shows typical flashover between water droplet and electrode. Fig. 10 (a), corresponds to Fig. 9, shows flashover occurred at Main electrode. Water droplet seems to move toward the High voltage electrode, however, flashover occurred at Main electrode. From LED- lighting, this flashover occurs at the negative peak of superposed DC applied field. Fig. 10 (b) shows the flashover occurred to HV electrode. LED+ indicates the positive peak of the DC offset voltage.

SUMMARY

Inter-digital electrodes on SIR surface can detect the water absorption of the sample and, therefore, it can detect the degradation of the hydrophobicity of the sample surface from the dielectric properties. Water droplets on the sample surface, which set between the electrodes, increase both I_{xr} and dI_{xc} of the dielectric property. When the sample surface decreases its hydrophobicity, both I_{xr} and dI_{xc} increase more. Water droplets enhance these increases.

These changes in dielectric properties corresponds to the hydrophobicity and, therefore, to the motion of water droplets during electric high-field application. Superposition of DC electric field to the AC field also enhances the increase of dielectric property, which caused by the change of hydrophobicity class.

Image data analysis of the motion of water droplets under AC or DC superposed field application is also useful to recognize the hydrophobic condition of the sample surface.

REFERENCES

- [1] Swedish Transmission Research Institute: "Hydrophobicity Classification Guide", Guide 1, 92/1, 1992.
- [2] Marcus Berg, Rajeev Thottappillil and Viktor Scuka, "A Digital Image Processing Method for Estimating the Level of Hydrophobicity of High Voltage Polymeric Insulating Materials", CEIDP, pp.756-762, 1999.
- [3] T. Tokoro, Y. Omoto Y. Katayama and M. Kosaki, "Image analysis of hydrophobicity and dielectric property of polymer insulating material", CEIDP, pp 347-350, 2002.
- [4] H. Sindou T. Tokoro and M. Kosaki, "DSP Measurement of Dielectric Property of Polymeric Materials Using Inter-digital Electrode", CEIDP, pp. 600-603, 2000.

CEIDP

04CH37584

**2004 Annual Report
Conference on
Electrical Insulation
and Dielectric
Phenomena**

Diagnosis of hydrophobic condition of polymer materials using dielectric measurement and image analysis

T. Tokoro, T. Iwasaki and M. Kosaki
Gifu National College of Technology, Motosu, Gifu, Japan

Abstract: Dielectric measurement and image analysis are used to evaluate the hydrophobic condition of polymer surface. Silicone rubber sheets were used as the experiment material, which had different concentration of Alumina Tri-Hydrate and with or without surface treatment of fillers. Hydrophobicity of sample surface was studied by using image data analysis of a water droplet between a pair of inter-digital electrodes on the sample surface. The motion of water droplet on the sample under ac high field application was captured. The video image was divided into each image frame and the FFT data of image indices such as size and shape factor of the droplet were evaluated. The hydrophobic condition of the sample surface was also determined by measuring the dielectric property of silicone rubber with using parallel plane electrodes. The dielectric properties were detected by using unbalance operation of current comparator type Capacitance Bridge. The changes in dielectric loss current and the capacitive current by the change in hydrophobic condition were measured for every one cycle of applied ac field. Comparing of these results can define the degradation of hydrophobicity of polymer insulator more accurately.

The hydrophobic condition of the sample surface was also determined by measuring the dielectric property of silicone rubber using the parallel plane electrodes. The dielectric properties were detected by using the unbalanced operation of current comparator type capacitance bridge. The changes in dielectric loss current and in capacitive current by the change in hydrophobic condition were measured for every one cycle of applied ac field [2].

Comparing of these results can define the degradation of hydrophobicity of polymer insulator more accurately.

Sample and Experimental Procedure

High temperature vulcanizing silicone rubber (HTV-SIR) sample of size 60x50x2 mm is used as shown in Figure 1. The samples had different concentration of ATH (Alumina Tri-Hydrate) and with or without surface treatment of fillers. The concentration, i.e. percentage in weight of ATH filler and the condition of both ATH and silica fillers are shown in Table 1.

Introduction

The application of polymer insulator has been expanded in the field of power supply and distribution system all over the world. Compared to porcelain insulator, however, polymer insulator has been demanded to solve the subjects on a long-term reliability and on a diagnosis techniques in the real application field. Hydrophobicity of polymer surface is one of the degradation indices of polymer insulator material and is usually evaluated by using the image of sprayed water on the sample surface. In this study, both dielectric measurement and image analysis are used to evaluate the hydrophobic condition of polymer insulator surface.

Hydrophobicity of polymeric insulating material surface such as silicone rubber (SIR) was studied by using image data analysis of a water droplet on the sample surface. The motion of a water droplet under ac high field application was captured. The video image was divided into each image frame and the FFT data of image indices such as size and shape factor of the droplet were evaluated [1].

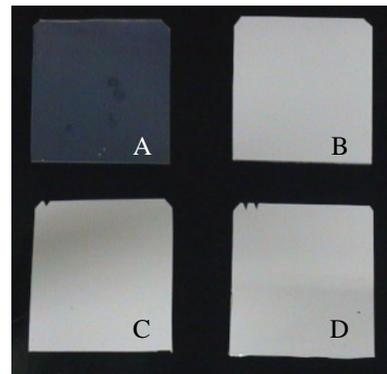


Figure 1: Photo view of the samples A to D. Sample A which is without ATH filler is transparent.

Table 1: Sample conditions in this study.

Specimen	ATH(ppw)	Surface treatment of fillers
A	0	Without surface treatment
B	50	Without surface treatment
C	100	Without surface treatment
D	150	Without surface treatment
E	0	With surface treatment
F	50	With surface treatment
G	100	With surface treatment
H	150	With surface treatment

The samples named A to D are without surface treatment of fillers and E to H are the ones with surface treatment. The percentages in weight of ATH 0, 50, 100 and 150 percents of SIR correspond to A, B, C and D and also E, F, G and H, respectively.

For image analysis of a water droplet during ac field application, a pair of inter-digital electrodes is set on the sample surface. Between the inter-digital electrodes, three water droplets were put on the sample surface. Using high speed digital video recorder, image analysis of the motion of each water droplet was done for 1,024 frames of pictures during ac field application. The applied electric field frequency is 30 Hz and 1,000 FPS data rate is used in this image analysis.

For the dielectric measurements of the samples, a parallel plane electrodes with main electrode diameter 50mm is used. The applied electric field frequency is 50 Hz. AC loss current (I_{xr}) and deviation of capacitive current (dI_{xc}) for each one cycle of AC field application were measured.

Specimens are aged in distilled water at room temperature and at 50 degree. After the aging, the samples were dried in the air at the same temperature. The changes in weights during the experiments are

measured to evaluate the amount of water absorption and its evaporation.

Results and Discussions

Before immersion in distilled water and during immersion in distilled water at room temperature and at 50 degree, hydrophobic property and dielectric properties were measured. The measurements were operated in the air at room temperature.

Changes in weight during immersion in water

Figure 2 shows the changes in weight of samples at room temperature immersion in distilled water. Fig. 2(a) is the one for A to D and 2(b) is for E to H, respectively. Figure 3(a) and 3(b) are the same ones except the aging temperature was 50 degree. From these figures, the absorption amount of water is increasing with increase of the amount of ATH filler. Surface treatment of fillers, however, decreases the absorption amount of water during the immersion in distilled water. Higher the immersion temperature shows faster the saturation of absorption of water, while the saturate amount of absorbed water seems to same or larger.

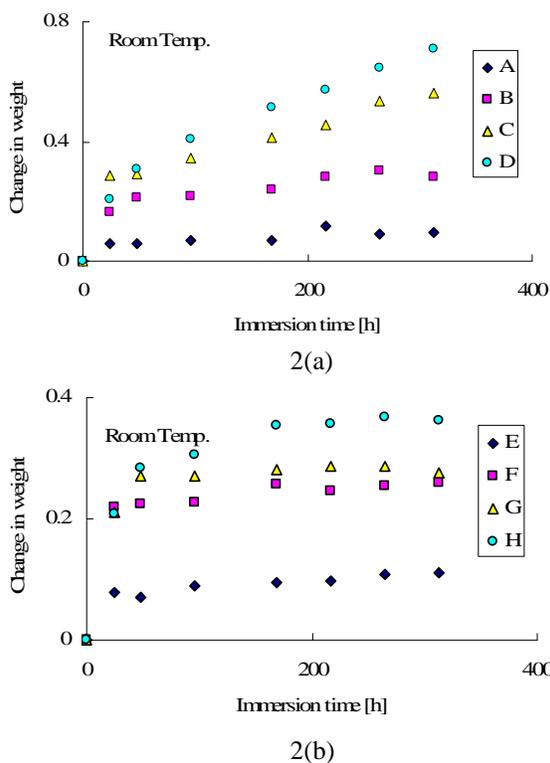


Figure 2: Change in weight percent of samples at room temperature immersion in distilled water. Fig. 2(a) is the one for A to D and 2(b) is for E to H, respectively.

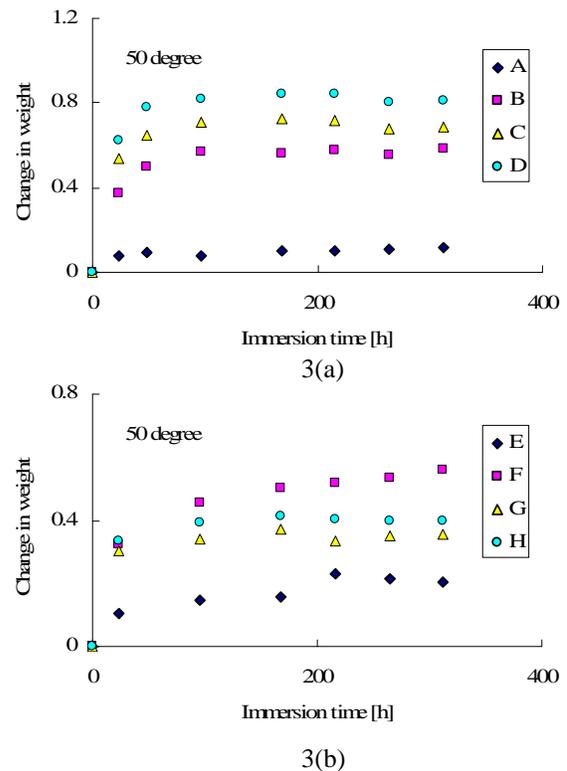


Figure 3: Same as Fig.2 except the aging temperature was 50 degree.

Fourier analysis of image indices of the motion of water droplet on the SIR surface

Figure 4 shows the Fourier spectra of change in size of a water droplet on the specimens before aging. A 30 Hz is applied and 1024 images for one second are evaluated to measure the size in pixels. The volume of water droplet is 15 μl where sample A shows most large vibration of water droplet at 30 Hz. This “resonant frequency” of sample A depends on the hydrophobic condition of the surface. Therefore, the change of surface condition leads the change in the size of water droplet and in the frequency of resonant vibration.

Change in size: On the “resonant condition” of the sample A, change in droplet size of samples A to D show large spectra compared to the samples E to H. Samples A and C typically show large spectra at second harmonics. The ratio of Fundamental/Second harmonics is $1451/6892=0.21$ for A and $1829/7494=0.24$ for C. However, the one for H is $1914/3918=0.49$. Around “resonant frequency” change in size of water droplet shows large second harmonic for the samples before aging, therefore, the hydrophobic condition of the samples are good.

Change in fc: On the “resonant condition” of the sample A, figure 5 shows the spectra of change in circular factor; fc of the samples. It shows larger spectra for samples C, D and H. Increasing of harmonics of the fc spectra means the expansion of the water droplets by electric field. It also shows 2nd harmonic as larger signal, therefore, the polarization and/or charging of water droplet must contribute to this phenomenon.

Change in position: Figure 6 shows the spectra of change in position of water droplets on the samples. It shows larger spectra for samples B, C, D, E and H. Increasing of the harmonics of the motion spectra of water droplet means the charging of water droplet. Before aging, all specimens have good hydrophobic condition and the spectra magnitude seems to increase with increasing ATH filler in the SIR specimen.

After aging and recovery: After the immersion in distilled water for one week of the samples, specimen surfaces lose the hydrophobic condition. Using same experimental conditions of Figs. 4 to 6, change in size, fc and position of the water droplets were measured. For the size, the magnitude of Fundamental/Second frequency spectra of samples B, C and H are $3643/23793=0.15$, $976/7219=0.14$ and $1992/19175=0.10$, respectively. The resonant condition of water

droplet on the sample A was moved and the second harmonic spectrum is larger compared the samples before aging. After one week drying in the air at room temperature, the samples recover the hydrophobic conditions. After the recovery, the ratio of B and C are $5443/8182=0.67$ and $6944/4935=1.41$, respectively. The spectra becomes smaller and the ratio of second harmonic becomes smaller after the recovery.

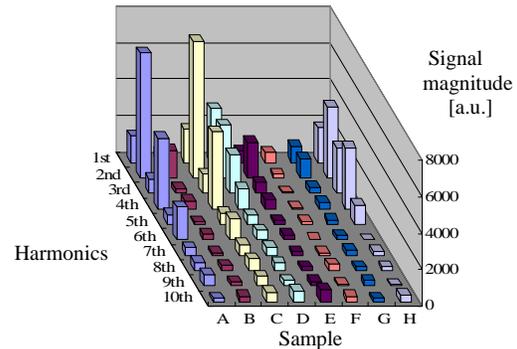


Figure 4: Fourier spectra of change in size of a water droplet on the specimens. Applied electric field is 30 Hz and the volume of water droplet is 15 μl . These experimental conditions are set on the “resonant frequency” of the sample A before aging.

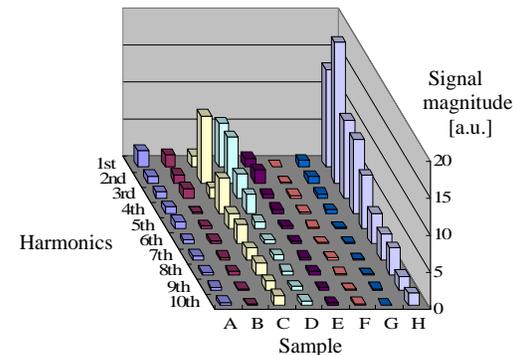


Figure 5: Same as Fig.4 except the Fourier spectra of change in circular factor fc of a water droplet on the specimens. Here, fc is calculated by $fc=4\pi S/l^2$, where, S is the size of water droplet in pixels and l is the length of edge of the image of water droplet in pixel.

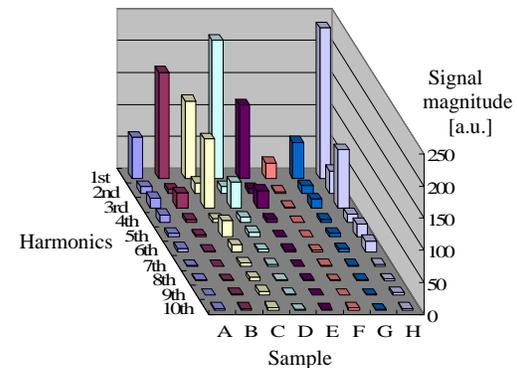


Figure 6: Same as Fig.4 except the Fourier spectra of change in center point of the image in pixel of water droplet on the specimens.

Table 2: Change in capacitance of the samples before and after the aging and after the recovery.

Temperature	Room temp.				50 degree			
Samples	A	B	C	D	A	B	C	D
Before aging	14.160	17.557	17.257	18.547	14.864	19.004	22.700	23.900
After aging	14.507	21.707	24.060	24.400	14.948	22.688	33.017	50.827
After recovery	14.310	17.946	18.686	20.840	14.307	19.483	22.790	26.000
Samples	E	F	G	H	E	F	G	H
Before aging	13.479	17.324	17.780	18.050	14.247	16.957	17.257	17.257
After aging	13.707	18.007	18.647	19.507	14.230	18.800	19.900	20.550
After recovery	13.600	17.500	18.030	18.090	14.135	17.196	17.971	18.616

Table 3: Change in loss current magnitude in [nA] of the samples before and after the aging and after the recovery of samples D and H.

Sample D	Befofe aging	After aging	After recovery
Room.Temp.	64.49	410.49	99.41
50 degree	21.59	760.21	95.70
Sample H	Befofe aging	After aging	After recovery
Room.Temp.	13.75	145.06	41.04
50 degree	9.15	199.89	83.77

These changes in the spectra of f_c and position of water droplet after aging and thereafter recovery are also evaluated. From the results, f_c also shows the fundamental and second harmonics after the aging, however, position of water droplet shows fundamental and third harmonics after the aging.

From these spectra evaluation of the motion of the water droplet under ac electric field, the increase in harmonics of the spectra components indicates the degradation of hydrophobic condition of the sample surface, however, the “resonant condition” of the motion of water droplets also depends on the surface condition. Therefore, not only the spectra study but also the measurement of the resonant frequency is useful to detect the hydrophobic condition of the specimens. Decreasing of hydrophobicity may lead the decrease of resonant frequency of the water droplets with same volume, because the size of contact area of water droplet becomes larger when the sample was aged.

Change in dielectric property of SIR samples

Figure 7 shows the dielectric property of the virgine specimens before aging and recovery. Increasing the amount of ATH filler, dielectric loss current I_{xr} is increased. Comparison of Figure 7 (a) and (b) indicates the decrease of loss current by the surface treatment of fillers.

During aging in distilled water, the saples absorbe the water and increase the dielectric loss current and capacitance of the samples. From figures 2 to 3, the amount of water absorption is larger when the concentration of ATH filler is increased. This change in weight correponds to the change in dielectric

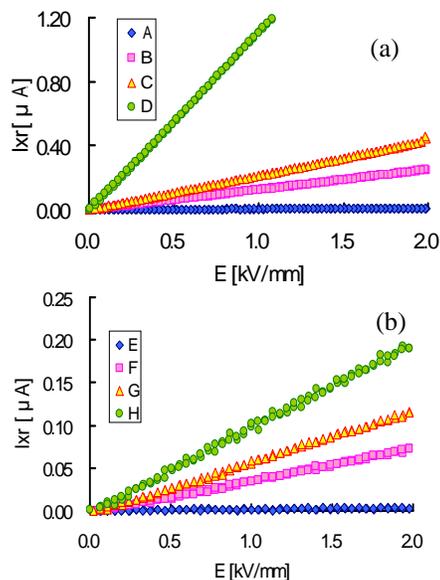


Figure 7: Electric field dependence of ac loss current I_{xr} of virgin samples. Applied electric field is 50 Hz. Fig. 7(a) is the one for A to D and 7(b) is for E to H, respectively.

properties. Increasing the absorption of water increases both the conductive and capacitive current. For example, Table 2 shows the change in capacitance after the aging and its recovery at room temperature and at 50 degree. The changes in weight is very small, however, the change in capacitance is larger. Table 2 also shows the surface treatment of fillers drastically decrease the increase of capacitence caused by water absorption.

Loss current and tangent delta also shows same behavior of capacitance. Increase and decrease of loss factors correponds the absorption amount of water in the samples. The $\tan\delta$ value of samples C and D after aging at 50 degree were very large and overflowed at higher electric field application. Therefore, absorbed water in the samples which includes the fillers without surface treatment drastically increase the loss current and dielectric constant and decrease the hydrophobicity.

References

- [1] T. Tokoro, Y. Omoto Y. Katayama and M. Kosaki, “Image analysis of hydrophobicity and dielectric property of polymer insulating material”, CEIDP, pp 347-350, 2002.
- [2] H. Sindou T. Tokoro and M. Kosaki, “DSP Measurement of Dielectric Property of Polymeric Materials Using Inter-digital Electrode”, CEIDP, pp. 600-603, 2000.

Author address: T.tokoro, Gifu National College of Technonogy, Motosu-city, Gifu 501-0495, Japan, Email: tokoro@gifu-nct.ac.jp

2004 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Dissipation Current Waveform Observation of Polyethylene Film under Ac High-Field

Suguru Masuda¹, Kazuyuki Tohyama¹, Masayuki Nagao², Tetsuro Tokoro³ and Masamitsu Kosaki³

¹Numazu College of Technology, Japan

²Toyohashi University of Technology, Japan

³Gifu National College of Technology, Japan

Abstract: Polyethylene is widely used as the insulator for power cable. To investigate the conduction mechanism for power cable insulation under ac high field, it is very important to acquire the dissipation current under actual running field. Recently, we have developed the unique system which make possible to observe the dissipation current with wide band range. In this system, to observe the nonlinear conductive properties under ac high field with high accuracy, capacitive current component is canceled by using inverse capacitive current signal. Then, it is possible to observe the nonlinear conductive properties under ac high field, where it is considered that the charge injection from the electrode and the space charge effect may occur. We have already reported that the dissipation currents of 40 μm thick LDPE film at 10 kV/mm and over 140 Hz, odd number's harmonics are observed. To explain this phenomenon, various kinds of estimation, such as time variations of resistivity, FFT spectra of dissipation current and so on, have been estimated. As the results of these estimations, the possibility that latter part of peak for each half cycle is due to occurring the movement of charge in bulk under momentary enhanced bulk electric field by the injected carriers has been pointed out. In this paper, by using the different thickness of LDPE film, the film thickness dependence of the dissipation current observations is carried out to confirm the conduction mechanisms, especially for latter part of peak of each half cycle.

Introduction

Nonpolar polymers, such as polyethylene, polypropylene and so on, are widely used as power cable's insulation and power capacitor's dielectrics. Although these materials have excellent short-term mechanical and dielectric properties they are susceptible to long-term degradation caused by the effect of the high electric field. It is well known that at high electric field charge injection and space charge formation can occur in the polymer and cause insulation aging. To access the operating condition of the insulation, absorption current and $\tan\delta$ are usually measured for dc and ac applications respectively.

Under ac high field, it is extremely difficult to measure the dissipation current component of the

conduction current because it is $\sim 0.01\%$ of the capacitive component. To cancel the large capacitive current, various types of bridge circuits have been used but only the fundamental component of the dissipation current can be measured with high precision. The harmonics are difficult to resolve with high accuracy due to the restrictive frequency range of the bridge measurement system.

Recently, a new method [1-3], which does not use a bridge system, was reported. In this method, an arbitrary waveform function generator was used to compensate the capacitive component of the charging current and the measurement system was automated and controlled by a computer. The use of computer and digital signal acquiring system makes it possible to save and analyze the large amount of data instantly. FFT technique also is utilized to obtain the spectra of dissipation current and separate the signal and noise. Then, this new method can observe harmonics of dissipation current with high accuracy which will be useful to analyze the space charge effect.

Frequency dependences of dissipation current waveforms of LDPE 40 μm thick films were observed at 10 and 15 kV/mm [4-5]. Observed dissipation current waveforms start to show nonlinearity and the value itself is getting large with the increase of the frequency above certain condition, that is, at 10 kV/mm, it does above 130 Hz, at 15 kV/mm, above 100 Hz, respectively. In this case, in higher frequency, dissipation current shows 2 peaks in each positive and negative half cycle. To understand high field ac conduction mechanism, various kinds of estimation were carried out by using the above results [5]. From the results of estimations, it is concluded that the first peak of each half cycle may occur due to the injected homo space charge become hetero just after inverse of polarity under alternative electric field [6-9], and the second peak of each half cycle may occur due to that the internal electric field enhancement [5]. Normally, the injected homo space charge will make relief the electric field at vicinity of each electrode, however, the internal electric field will be enhanced by these homo space charge at the vicinity of electrode. To confirm this effect, various thickness LDPE films are prepared and examined.

In this paper, the instantaneously internal electric field enhancement effect at the later part of each positive and negative half cycle which mentioned above will be discussed. Electric field dependences of dissipation current waveforms were observed by using three different thickness LDPE films to see the bulk effect. FFT analyses are employed, and the spectrum distributions, especially 3rd and 5th harmonics of the dissipation current were also estimated to confirm the internal electric field enhancement effect between different thickness film samples.

Sample and Experiment

Sample: LDPE films in three different thickness 37, 72 and 93 μm are used as the sample. Four same thickness film samples are prepared at the same time to confirm reproducibility. A three-terminal electrode system is employed. Here, these electrodes are formed by gold evaporation. This film sample was put into the sample holder. Then, to avoid the partial discharges, the holder was set in high pressure N_2 gas chamber (0.2 MPa).

Experiments: Outlines of the dissipation current waveform observation system has been described else where [1]. Arbitrary Function Generator (Tektronix AFG320) and Digital Phosphor Oscilloscope (Tektronix TDS3052) are connected to personal computer via GP-IB cable. Sine waveform signal is generated from AFG320. Here, to make the digital noise small, this signal has 12 bit vertical resolution and 16,384 data points by using edit function. Generated signal is amplified at high voltage amplifier (Trek Model 610C) and applied to the sample in the chamber. Here, this amplifier's slew rate is 20 V/ μs . It is enough to apply the exact sinusoidal waveforms up to 200 Hz for 100 μm thick film sample (Here, in the case of the experiment at 200 Hz and 15 kV/mm, the sample thickness 100 μm , the expected maximum slew rate value will be around 2.0 V/ μs .) Furthermore, the output of the amplifier is experimentally confirmed that there was no distortion on the applied ac high voltage waveform when the ac high voltage at 200 Hz, 15 kV/mm was applied to the 100 μm thickness LDPE film sample. During applying ac high voltage to the sample, simultaneously, a canceling signal was generated from another Arbitrary Function Generator (Tektronix AFG310) and connected to the main electrode via serial resistor R_s . Only the dissipation current component and un-canceled capacitive current flow the detecting resistor R_D . The detected voltage signal was amplified by an operational amplifier and was stored by TDS3052.

The electric field was increased from 1 to 15 kV/mm in steps of 1 kV/mm with 5sec at each step. The

temperature was around 25 $^\circ\text{C}$. Initial setting frequency was 50 Hz. After the observations electric field dependence of dissipation current waveforms at 50 Hz, same procedures were carried out at 100, 150 and 200 Hz, respectively. To ensure the accuracy for 10th harmonics, number of data point per one cycle is set over 1,000 points. To eliminate the digital noise in extremely higher frequency region, low pass filter processing with FFT technique was applied above 11th harmonics. Conversion from voltage unit to current unit are calculated by dividing voltage by resistance R_D ($10[\Omega]$) and amplification rate (1,000) of operational amplifier.

Results and Discussion

Electric field dependences of high field dissipation current waveforms at 200 Hz which are obtained by different thickness LDPE film samples are shown in Figures 1, 2 and 3, respectively.

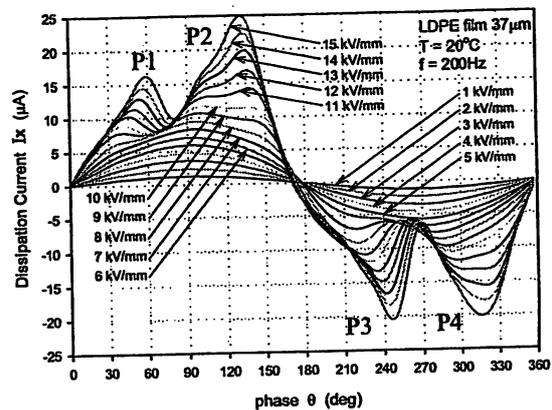


Figure 1: Electric field dependence of high field dissipation current waveforms at 200 Hz for 37 μm thickness LDPE film.

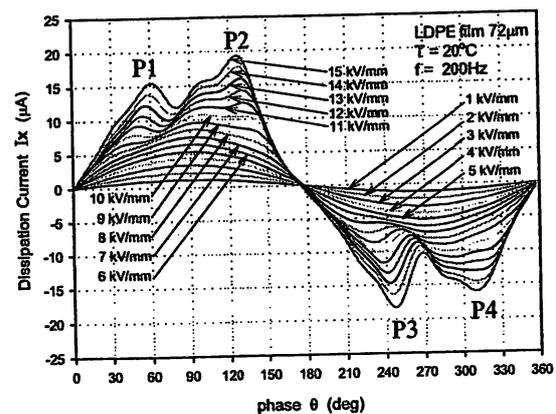


Figure 2: Electric field dependence of high field dissipation current waveforms at 200 Hz for 72 μm thickness LDPE film.

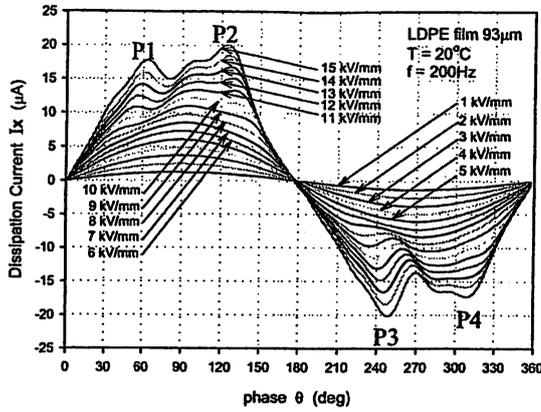


Figure 3: Electric field dependence of high field dissipation current waveforms at 200 Hz for 92 μm thickness LDPE film.

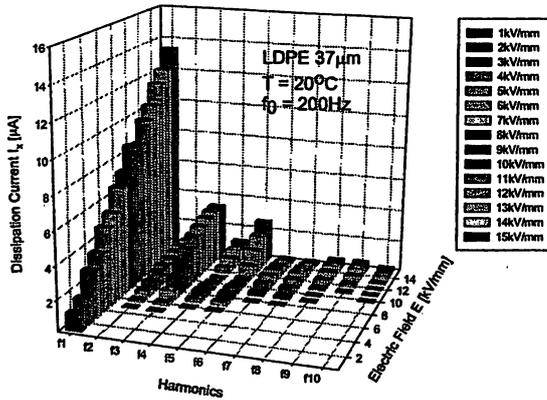


Figure 4: Electric field dependence of FFT spectra of dissipation current waveforms at 200 Hz for 37 μm thickness LDPE film.

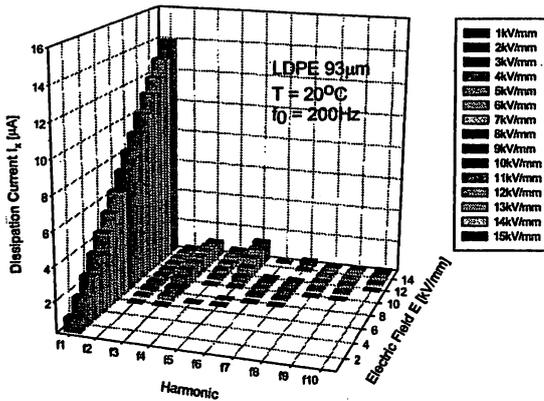


Figure 5: Electric field dependence of FFT spectra of dissipation current waveforms at 200 Hz for 93 μm thickness LDPE film.

As shown in Figure. 1, there are 2 peaks in each positive (P1 and P2) and negative half cycle (P3 and P4). Similar trend is observed in other case, such as in Figure 2 and in Figure 3. Under 6 kV/mm, dissipation current waveform did not show the film thickness dependence and the shape of waveform was almost sinusoidal. However, above 7 kV/mm, it has started to show both the nonlinear property and the film thickness dependence. Even the applied electric field is same, the value itself and variations of instantaneous dissipation current indicated the film thickness dependence. It seems that the film thickness is thinner and thinner, the variation of instantaneous dissipation current is getting larger and larger. Figure 4 and 5 are the spectra of dissipation current waveforms for 37 and 92 μm thickness LDPE films, respectively. Here both graphs are deduced from the results of Fig.1 and Fig. 3 by using FFT, respectively.

In both Fig. 4 and Fig. 5, the dissipation current less than 6 kV/mm has only fundamental component. But above 7 kV/mm, 3rd harmonics became large. Here, the rate of the increment of 3rd and 5th harmonics was also different between 37 and 93 μm thickness film samples. Then to clarify the relationship between film thickness and 3rd and 5th harmonics, by using the following equation (1), the ratio between nth harmonics and fundamental is calculated and plotted as in Figure 6.

$$\text{Ratio } R(E) = \frac{I_n(E)}{I_1(E)} \times 100 [\%] \quad (1)$$

$I_n(E)$: n^{th} harmonic component at field E
 $I_1(E)$: fundamental component at field E

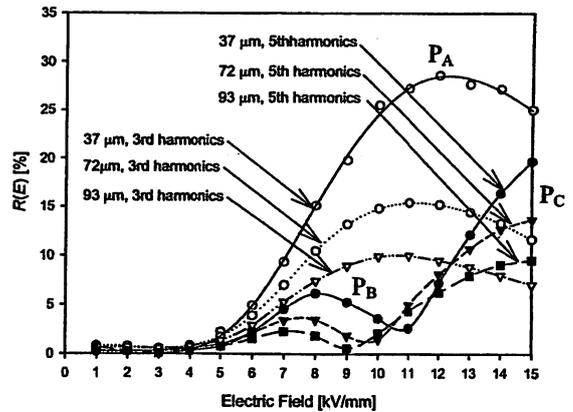


Figure 6: Comparison of electric field dependence of 3rd and 5th harmonic component for different thickness film samples.

In Figure 6, 3rd and 5th harmonics started to increase over at 6 kV/mm. Value itself of both 3rd and

5th harmonics became small with the increment of film thickness. Curves of 3rd harmonics show a peak around 10 to 12 kV/mm (P_A). Curves of 5th harmonics also show a small peak (P_B) at relatively lower electric field. After the small peak, they were increasing again with electric field (P_C), and they were exceeding the previous peak value. From the results of Fig. 6, the following things are clarified.

1. The film thickness dependence of nonlinear ac conductive properties is appeared above 6 kV/mm at 200 Hz.
2. The threshold field which starts to show nonlinearity was the same among different thickness film samples.
3. Above the threshold field, odd number harmonics become large with applied electric field.
4. If film thickness is thinner, then, the increment of odd number harmonics will be larger compared with thicker film sample's one.

These facts seem to indicate that the appearance of odd number harmonics is related to the conduction in bulk. Under ac field, it is well known that the injected homo space charge become hetero space charge at the next half cycle of opposite polarity. This phenomenon is normally occurs at the former part of each half cycle (P1 and P3 in Fig.1-3) and may cause EL [10, 11]. However it is so difficult to explain the peak at the latter part of each half cycle (P2 and P4 in Fig. 1-3) by using charge injection and recombination under alternative electric field mentioned above. Then, charge movement model in bulk is considered. The results show that the film thickness dependence appears only above certain electric field. Thinner film sample's odd harmonics is larger than that of thicker one. The inner field will be enhanced by the injected homo space charge at the moment. This injected homo space charge layer makes the inner field higher than average applied field. Then charge in bulk will be drifted by this enhanced inner field. As this effect worked the case on a thin film rather than that on a thick film sample, the dissipation current due to this effect will flow filamentary. Because if the space charges uniformly distribute on surface direction, then inner electric field formed by this space charge does not depends on the distance from the space charge layer. However, the results show film thickness dependence. It is considered that the injected charge distribution in this region will be not uniform and the charge injection will occur in some restricted area.

Conclusions

To discuss the conduction mechanism under ac high field, specially to discuss the two peaks of the dissipation current waveform in each half cycles at 200 Hz, film thickness dependence of dissipation current waveform at 200 Hz were examined. As the results of experiments and analyses, charge movement in bulk may be attributed to the appearance of the latter part dissipation current waveform peak of each negative and positive half cycle.

References

- [1] A. Tanaka et al.; "High Field Dissipation Current Waveform of Polyethylene Film Obtained by New Method", 2002 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Cancun, Mexico, pp.610-613, October, 2002
- [2] K. Tohyama et al.; "Development of High Accuracy Measurement System for Dissipation Current of Nonpolar Polymers", 2000 IEEE Annual Report CEIDP, Vol. II, pp.713-716, Victoria, CANADA, 2000
- [3] A. Tanaka et al.; "High Field Dissipation Current Waveform of Polyethylene Film Obtained by New Method", 2002 IEEE Annual Report CEIDP, pp.610-613, Cancun, MEXICO, 2002
- [4] S. Kawaguchi et al.; "Frequency dependence of high field dissipation current waveform of LDPE film", 2003 IEEE Annual Report CEIDP, pp.494-497, NM, USA, 2003
- [5] S. Kawaguchi et al.; "Frequency Dependence of Dissipation Current Waveforms of LDPE Film under Ac High-Field", The Papers of Technical Meeting on DEI, IEE Japan, DEI-04-69, pp.63-68, 2004 (in Japanese)
- [6] M. Nagao et al.; "High-field Dissipation Current Waveform in e-beam Irradiated XLPE Film at High Temperature", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.3, pp.375-379, 1996
- [7] T. Tokoro et al.; "High-field Dielectric Properties and ac Dissipation Current Waveforms of Polyethylene Film", IEEE Trans. on EI, Vol. 27 No. 3, pp.482-487, 1992
- [8] K. Tohyama et al.; "Transient Response of High-Field AC Dissipation Current of Electron Beam Irradiated Crosslinked Polyethylene Film at AC Ramp Voltage Application", Trans. IEE of Japan, Vol. 116-A, No. 12, pp.1101-1106, 1996
- [9] A. Bulinski et al.; "Diagnostic Measurements of High Voltage Polymeric Cable Insulation", 1995 ISEIM, pp.19-26, Tokyo, JAPAN, 1995
- [10] K. Tohyama et al.; "Simultaneous Measurement of Electroluminescence and Dissipation Current in Cable Insulation", Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Nagoya, Japan, pp.1051-1054, June, 2003
- [11] S.S. Bamji et al.; "Electroluminescence due to Impulse Voltage in Cable-grade XLPE", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6 No.3, pp.288-294, 1999

Author address: Suguru Masuda, Numazu College of Technology, Ooka 3600, Numazu, 410-8501, Japan,
Email: suguru@eces.numazu-ct.ac.jp.

第35回電気電子絶縁材料 システムシンポジウム 予稿集

PROCEEDINGS OF THE 35th SYMPOSIUM ON
ELECTRICAL AND ELECTRONIC INSULATING
-MATERIALS AND APPLICATIONS IN SYSTEMS

平成16年11月17日(水)、18(木)

November 17 and 18, 2004

会場：芝浦工業大学 工学部 (東京)

Place: Shibaura Institute of Technology, Tokyo

主催 電気学会 誘電・絶縁材料技術委員会
共催 CIGRE Working Group D1.03

Sponsored by The Technical Committee on Dielectrics and Electrical
Insulation, IEEJ

Co-sponsored by CIGRE Working Group D1.03

ポリマーがいし材料撥水状態の画像解析による評価

正員 所 哲郎* 非会員 足立俊介* 正員 小崎正光*

Image Analysis of Hydrophobic Condition of Polymer Insulator Materials

Tetsuro Tokoro, member, Syunsuke Adachi, non-member and Masamitsu Kosaki, member

The hydrophobic condition of water droplets on the polymer insulator surface was studied. Silicone rubber materials with various concentrations of ATH fillers and with or without surface treatment of fillers were used. Water droplets were made by spraying the distilled water on the sample surface and the image analysis of the water droplets were done. Image indexes such as size, circular factor and number of the water droplets were evaluated. These image analyses of water droplets can measure and evaluate the degradation of the material surface more accurately.

キーワード：高分子がいし、撥水性、画像解析、STRI法

Keywords : polymer insulator, hydrophobicity, image analysis, STRI method

1. はじめに

シリコンなどの屋外用高分子がいし材料の初期表面劣化過程の診断指標として、試料表面上の水滴の接触角や表面全体の撥水性が評価されている。一方、交流電界下における撥水性高分子表面上の水滴は、その試料面の撥水性に対応した振動現象を生じ、この動的挙動が表面フラッシュオーバーと密接に関係しているものと考えられている。^{[1]-[3]}

現在、この材料表面での水滴の撥水挙動を、ポリマーがいし材料の初期劣化過程と対応させて、定量的に評価する手法の確立が進められつつある。一般に、STRI法に代表されるスプレーした水滴の分布状況の面的な観測は、観測者の主観に依存することや、微妙な変化が判断しにくいなどの問題点を有していた。そこで本研究では、部分放電の ϕ - Q - n パターンに匹敵する撥水状態の提示方法を提案する。具体的には、水滴の円形度-水滴の大きさ-所定の解析面積中のそれぞれの分類の水滴の占める面積を用いることにより、定量的にも定性的にも撥水状態の変化や優劣を、明示的に表すことを目指した。

この撥水状態観測に画像計測技術を用いることにより、その画像解析指標による定量化と、グラフ作成による表面状態の明示と共に、水滴の動的挙動の画像解析や誘電特性による評価^{[4],[5]}との比較が可能となる。

2. 試料及び実験方法

〈2.1〉 シリコンゴム試料 試料としては大きさ60x55 mmで、厚さが2 mmのHTVシリコンゴム(HTV-SIR)を用いた。測定前の試料は室温・大気中で自然に乾燥させた状態のものである。試料は充填材であるATHの充填割合を0、50、100、150部とした4種類に対して、ATHとシリカの表面処理を施していないAからDと、表面処理を施したEからHの、計8種類の試料を用意した。ATHを充填していない試料AとEは半透明である。

〈2.2〉 実験方法 試料は室温大気中で自然乾燥させた後、その重量や誘電特性、撥水状態を測定した。撥水状態の測定は、試料を室温に置いて水平面上に設置し、スプレーにて蒸留水を所定の回数噴霧(距離15cmから15回の噴霧)し、一定時間後の撥水状態を市販のデジタルビデオレコーダを用いて、30FPSで記録し、画像解析ソフトにより、水滴の分布状態を計測し、撥水状態を評価した。

試料の水浸劣化と乾燥回復過程の測定は、試料を室温および50℃の所定の温度に保った恒温層内の蒸留水中および同温度の大気中でそれぞれ行った。今回は水浸劣化時の撥水状態の変化と測定温度の関係を検討するため、試料の半分のみを水浸させた状態で、水浸時の撥水状態観測を行った。この場合、試料の半分は水浸しているが、上半分は同温度の密閉大気中での劣化となる。

3. 実験結果および検討

〈3.1〉 試料重量の変化 試料を半分水浸させたときの試料AからDの重量変化は文献[6]にも示したとおり、充

* 岐阜工業高等専門学校
〒501-0495 岐阜県本巣市上真桑2236-2
Gifu National College of Technology,
2236-2 Kamimakuwa, Motosu-city, Gifu 501-0495
<http://www.gifu-nct.ac.jp>

表1 初期状態および水浸および乾燥後の試料重量
Table 1: Samples weights before aging, after aging in water and thereafter recovery in air.

Room Temperature	室温			
	試料A	試料B	試料C	試料D
初期状態	7.857	9.268	10.633	12.133
水浸2週間後	7.862	9.295	10.677	12.209
乾燥2週間後	7.862	9.271	10.635	12.136
50 Degree	50 °C			
	試料E	試料F	試料G	試料H
初期状態	8.569	9.579	11.491	12.959
水浸2週間後	8.578	9.602	11.525	13.008
乾燥2週間後	8.571	9.580	11.492	12.960
50 Degree	50 °C			
	試料A	試料B	試料C	試料D
初期状態	7.618	9.328	11.316	11.470
水浸2週間後	7.622	9.349	11.366	11.519
乾燥2週間後	7.619	9.322	11.310	11.462
50 Degree	50 °C			
	試料E	試料F	試料G	試料H
初期状態	7.391	9.496	11.290	13.063
水浸2週間後	7.405	9.541	11.329	13.108
乾燥2週間後	7.397	9.500	11.289	13.057

充填材に表面処理を施していない試料 A から D に於いては、試料重量は水浸 1,500 時間後もゆっくりと増加していく。各試料の比較により、吸水量は ATH の含有量が多いほど多くなる。試料 C と D では、約 1.5 重量%の吸水が有る。また、ATH を含有していない試料 A と E では、ほとんど吸水しない。

一方、充填材に表面処理を施した試料 E から H の吸水は 500 時間程度で飽和した形となっており、また、最大吸水量も 0.5 重量%程度と表面処理により吸水量が大きく低下した。

表 1 には、試料全体を 2 週間水浸および、その後 2 週間乾燥させたときの試料重量値の変遷を示す。水浸後、同温度にて乾燥させることにより、水浸時に吸収した拡散水分は見かけ上、ほぼ蒸発したことが予想できる。50°C における測定結果と室温における測定結果を比較すると、水浸劣化温度が高いと 2 週間の測定では吸水量が増加する傾向を示すことが分かる。また、乾燥後に 50°C では試料重量が初期状態より低下しており、水浸時に試料の溶出が生じていることが示唆される。この溶出は吸水量の多い試料 A から D の B から D でより顕著となっている。

以上の水浸および乾燥過程の試料の撥水状態に及ぼす影響は、吸水量が多いほど基本的に撥水性は低下するが、ATH 界面などでの水分の存在状態が充填材の表面処理により変化すると考えられ、この充填材界面における水分の存在状況を知ることが今後の検討課題となる。

一般に補強用シリカの充填量を増加すると、試料の硬度が増加し、伸びは低下する。従って充填量に対する機械的引張り強度は、最適な配分量にて極大値を有する上に凸な形状となる。また、ATH の添加量の増加に伴っては、熱的な強度が改善され、耐アーク性、耐トラッキング・エロージョン性が向上する。しかしながら、耐コロナ性、撥水

性、耐紫外線性は低下する傾向を示す。従って、用途に応じた特性を与える各充填量の選択が行われることとなる。

今回の試料に於いては A-D、E-H と ATH の充填量が増加するため、撥水性は低下するはずであるが、表面処理により充填材界面状態が改善され、吸水量が減少し、E-H は A-D に比べて撥水性の低下が少ないことが予想される。

初期の試料重さは約 7.4 g から 13.0g で ATH の配分量が増すに従い重くなっているが、表面処理の有無によってはわずかに増加するのみで大きな違いはない。誘電的な計測結果より、ATH の配分量が増すと、容量と誘電損失の両方が大きくなる。また、吸水に対しても、ATH の配分量が増すと吸水量も増加する。しかしながら表面処理により、吸水は抑制され、誘電率や誘電損失率の増加も抑制されることが確認されている。[4]-[6]

〈3.2〉 撥水状態の画像解析結果の表示方法 固体表面の撥水性は、試料表面に蒸留水などの液体を噴霧することにより、その撥水状態の画像計測を行うことにより定量的に評価可能である。画像解析指標としては、水滴の大きさの分布(撥水性が良いと水滴は小さく、撥水性の低下に伴い大きな水滴となる)とその円形度(撥水性が良いと水滴の円形度は最大値の 1 に近いが撥水性が低下するとともに円形度も低下する)を x、y 軸に、水滴の各計測面積区分と各円形度区分での個数を縦軸に画像計測し、3次元表示することが多い。

この画像解析結果の表示方法の問題点は、撥水レベルが大きく低下すると、水滴が連結しはじめ、より大きな水滴となるときに、その個数での評価では、小さな水滴との重み付けが不公平となることがあげられる。このことを解消したより良い撥水性の画像解析結果の表示方法としては、各大きさおよび円形度範囲の水滴の個数ではなく、それらの全計測面積に対する面積率や、水滴の個数にそれぞれの水滴の大きさを掛けたものを縦軸の指標にすることが考えられる。

この改良された画像解析結果の表示方法の一例として、図 1 に示した、試料を半分のみ水浸し、同一試料中に撥水性の良い部分と撥水性が低下した部分の両方を有する画像を解析してみた。従来の縦軸を各区分の水滴個数とした結果を図 2 に、この $x_i y_i$ 各区分の水滴の面積合計を 3D 表示の縦軸とした結果を図 3 に示す。試料は下側半分だけを水浸して撥水性を低下させてあるので、試料の画像解析結果でもこの二つの面が存在しているのを評価できる必要がある。図 2 の改善前(縦軸は各区分の水滴数)では、水滴の個数の多い、上半分の撥水性の良い状態の表示がグラフで顕著となっているが、図 3 の改善後(縦軸は各区分の水滴の面積)では、上半分と下半分の撥水性の良好な部分と低下した部分の両者が存在することを、グラフからはっきりと読み取ることが出来る。両者の面積的な割合はほぼ半分かずつで等しいので、画像解析結果から得られる評価結果も同等な重みで提示できる必要があり、後者の提示方法が優れていることが確認できる。

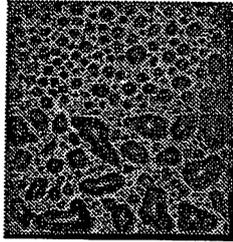


図1 半水浸後の試料 A (上半分は空中、下半分は水浸)
Fig.1. Photo of the sample A after the two weeks aging at room temperature.

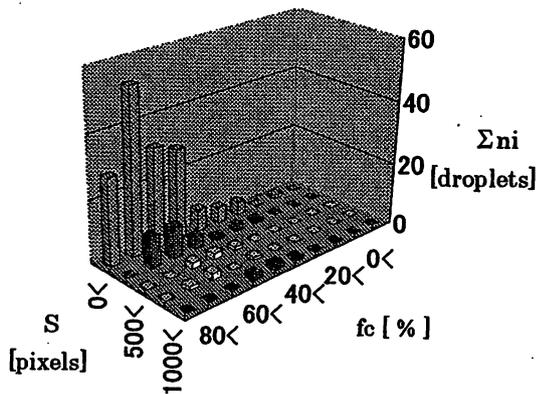


図2 図1の画像解析結果 (縦軸は水滴数 n)
Fig.2. Result of image analysis of Fig.1. (The number of water droplets in each size and circular factor area.)

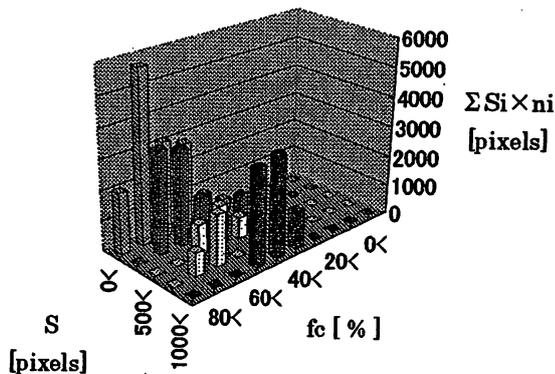


図3 図1の画像解析結果 (縦軸は水滴面積和)
Fig.3. Result of image analysis of Fig.1 with using the summation of size of all water droplets in each size and circular factor area.

<3.3> 画像解析による撥水状態の比較 試料中のATH 充填剤の量やシリカと ATH 充填剤の表面処理の有無がシリコーンゴム固体表面の撥水性の画像解析結果にどのような影響を与えるかを検討した。定性的には、試料の吸水過程や乾燥過程に伴う試料中の水分量の増減は、試料の表面自由エネルギーの増減と対応しており、撥水性はそれぞれ低下および回復することになる。<3.1>の結果により、

充填剤に表面処理を施すことは吸水量を低下させ、撥水性の低下を抑えることになる。ATH 自身はシリコーンゴムよりも親水性であるのでATHの充填量の増加は撥水性を低下させると考えられるが、表面処理によりこの撥水性の低下は低減されると予想される。水浸劣化と乾燥回復を室温および50℃で繰り返し、撥水状態を画像解析した結果、ATH 充填量が50%である試料 F が最も撥水性の低下が少ない傾向を示した。以下に試料 C,F,G の25℃における2週間の水浸劣化後の撥水状態を解析した結果を図4に、試料 B,D,F,H の50℃における2週間の水浸劣化後の撥水状態を解析した結果を図5に示す。また、図6には試料 B,F の2週間の水浸劣化後、一日室温にて乾燥後の撥水状態の解析結果を示す。これらと比較することにより、次のことが示唆される。

まず、図4と図5の25℃と50℃における水浸劣化後の撥水状態を比較すると、劣化温度の上昇は水浸部分の撥水状態をより大きく低下させることが分かる。充填材の表面処理による効果は、吸水量は低下しているものの撥水性の画像解析結果に対しては、全体として円形度に改善が見られるものの、その効果は必ずしも顕著ではない。

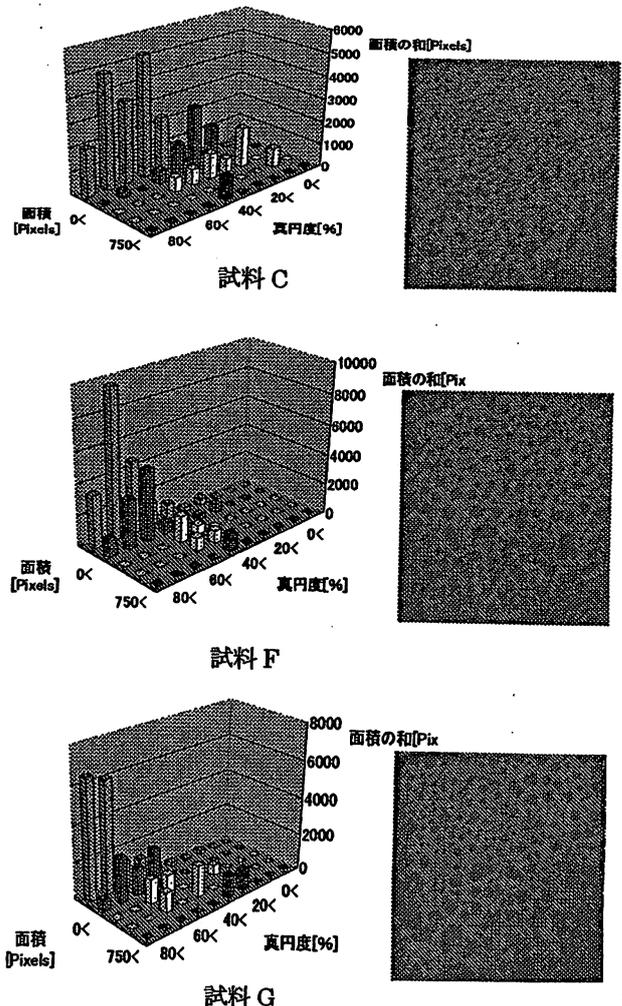


図4 25℃における水浸劣化後の画像解析結果
Fig.4. Image analysis of the hydrophobic conditions after 2 weeks immersion in water at 25 degree.

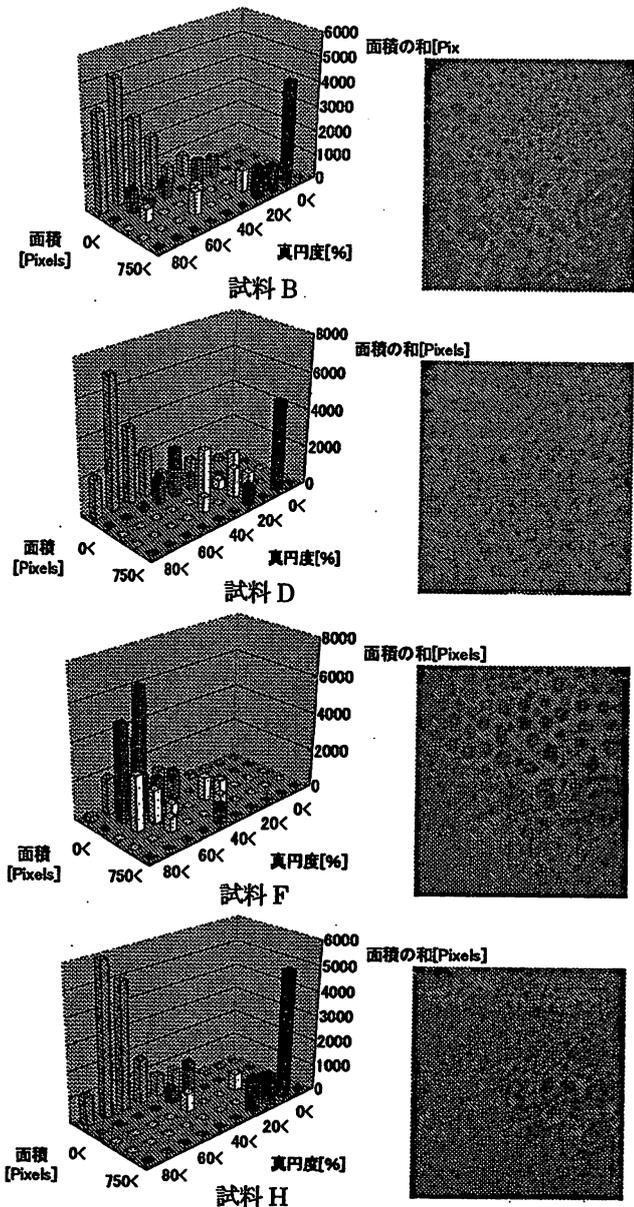


図5 50℃における水浸劣化後の画像解析結果

Fig.5. Image analysis of the hydrophobic conditions after 2 weeks immersion in water at 50 degree.

次に、ATHの含有量が撥水性の画像解析結果に与える影響に関しては、吸水量や誘電特性は明らかに含有量の増加に伴い値を増加させる。このATHの効果の撥水性の画像解析指標に関しては、図4の25℃水浸の試料FとGではATHの量の多いGの方が撥水性が低下しており、充填材の表面処理の有無を比較できる試料CとGでは、表面処理を施したGに円形度の改善が見られる。しかしながら、撥水性の大きく低下した図5の50℃水浸においては、円形度を低下させる傾向が示唆される程度で、あまり顕著な変化は見いだせ無い。また、水浸劣化50℃、2週間の試料Eは、水滴が繋がってしまい、うまく画像解析できなかつた。

一方、わずか一日の乾燥後である図6の撥水性の画像解析結果は、充填材に表面処理を施した試料Fは、水浸部分に於いて非常に良い撥水性の回復を示している。

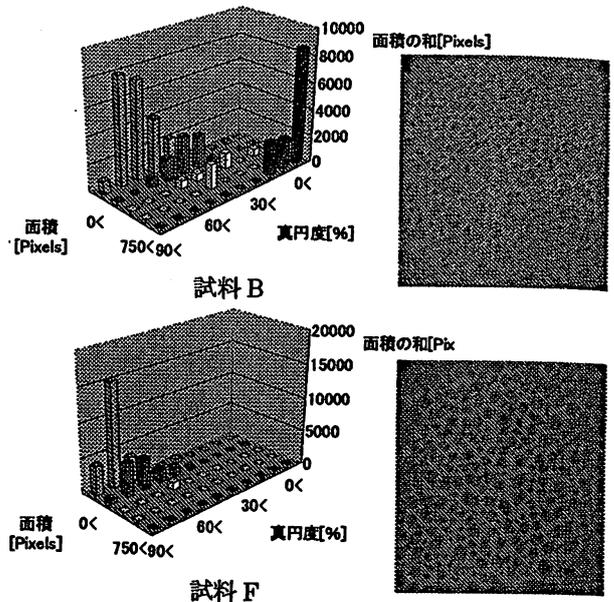


図6 25℃水浸2週間後の乾燥1日後の画像解析結果

Fig.6. Image analysis of the hydrophobic conditions after 1 day recovery in air at room temperature.

文 献

- (1) 電気学会：「複合絶縁の界面現象とその評価」、電気学会技術報告、第694号、pp. 51-56. (1998)
- (2) T. Tokoro: "Hydrophobicity and Surface Free Energy of Polymeric Insulating Materials", 岐阜高専紀要, Vol.5, pp.135-142. (2000)
- (3) 電気学会：「複合絶縁の界面現象」, 電学技報, 第948号, pp.62-72. (2004)
- (4) T. Tokoro, Y. Katayama and M. Kosaki: "Dielectric Measurement of Water Droplet Behavior on Polymer Insulator Surface", 第34回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, Vol.34, B-4, pp.53-56. (2002)
- (5) T. Tokoro, Y. Katayama, Y. Omoto and M. Kosaki: "Relation between Motion of Water Droplets and Dielectric Property of Silicone Rubber under AC High-field Application", IEEE ICPADM, S24-4, pp.1236-1239. (2003)
- (6) 岩崎 崇也, 所 哲郎*, 小崎正光: 「ポリマー材料の撥水状態の誘電計測と画像解析による評価」, DEI-04-67, pp.55-58. (2004)
- (7) T. Tokoro, T. Iwasaki and M. Kosaki: "Diagnosis of Hydrophobic Condition of Polymer Materials using Dielectric Measurement and Image Analysis", Proceedings of IEEE CEIDP, 7B-6 (2004)

所 哲 郎



(正員) 1957年8月14日生まれ。1982年3月豊橋技術科学大学電気・電子工学専攻修了。現在、岐阜工業高等専門学校、電気情報工学科教授。工学博士。交流損失電流波形や容量電流の非同調分の分離計測方法を開発し、電気学会論文賞受賞(平成3年)。現在は電気学会「ポリマーがいし材料表面の放電特性評価と劣化現象」調査専門委員会幹事として、撥水性など表面物性の計測・評価方法の研究に従事。

足 立 俊 介 (非会員) 2004年3月岐阜高専卒業。

小 崎 正 光 (正員) 1939年9月10日生まれ。1962年3月名古屋大学工学部電気学科卒業。現在、岐阜工業高等専門学校校長。工学博士。主に高分子絶縁材料の高電界電気物性、極低温電気絶縁、超伝導電力ケーブル開発に関する研究に従事。昭和54年、平成3年、電気学会論文賞受賞。IEEEフェロー。

Digest Report of Investigation Committee on the Evaluation of Discharge Property and Degradation Phenomenon on the Surface of Polymer Insulating Materials

Chairperson Kazutoshi Goto (Consultant)

Secretary Tetsuro Tokoro (Gifu National College of Technology)

Secretary Hiroya Homma (Central Research Institute of Electric Power Industry)

Assistant Secretary Yoshihiko Hirano (Toshiba Corporation)

Application of polymer insulators has already expanded in the field of power supply and distribution systems all over the world. Compared to porcelain insulators, however, polymer insulators have been demanded to solve the challenging subjects on long-term reliability and diagnosis techniques in service conditions.

From April 1st of 2002, a new investigation committee started with 23 members. In 2004, the members have become 25 researchers. 12 members of them are from universities and 13 members are from electric power utilities and manufactures. Using 8 kinds of plane type and rod type common samples of silicone rubbers, all members are investigating the degradation properties of the polymer insulating materials by using their own advanced measurement techniques.

The former related WG issued several useful results on the round robin test conducted by CIGRE, fog chamber tests and measurement techniques of leakage current for polymer specimens. These techniques are also used in this committee.

The main subjects of the committee are summarized as follows.

1. Discharge mechanism and recovery mechanism of hydrophobicity at the surface of polymer insulating materials.
2. Degradation mechanisms of the target materials and their evaluation techniques.
3. Leakage current measurement techniques.
4. Accelerated ageing test and Exposure test.

This committee is focusing to investigate the polymer's long-term ability by the relation between the discharge amount and the degradation phenomenon of the material's surface. The separation measurement of the leakage current to conduction, partial discharge and arc currents are also investigated to improve the diagnosis technique of polymer's long-term reliability.

The final technical report will be issued from IEE Japan in 2005. This committee is also related to CIGRE WG D1.14, "Material properties for non-ceramic outdoor insulation".

Chairperson: Mr. Kazutoshi Goto



Secretary: Prof. Tetsuro Tokoro



Secretary: Dr. Hiroya Homma



Assistant Secretary: Mr. Yoshihiko Hirano



誘電・絶縁材料合同研究会
高電圧

The Papers of Joint Technical Meeting on
Dielectrics and Electrical Insulation and
High Voltage Engineering, IEE Japan

資料番号

DEI-04-95
HV-04-111

シリコンゴムの撥水性と表面自由エネルギーに関する考察

所 哲郎
(岐阜工業高等専門学校)

飯田和生
(三重大学)

2004年12月15日

社団法人 電 気 学 会
The Institute of Electrical Engineers of Japan
東京都千代田区五番町6-2

シリコンゴムの撥水性と表面自由エネルギーに関する考察

所 哲郎* (岐阜工業高等専門学校) 飯田和生 (三重大学)

Study on Surface Free Energy and Hydrophobic Condition of Silicone Rubber

Tetsuro Tokoro* (Gifu National College of Technology) and Kazuo Iida (Mie University)

Abstract

The application of polymer insulator has been expanded in the field of power supply and distribution system all over the world. Compared to porcelain insulator, however, polymer insulator has been demanded to solve the subjects on a long-term reliability and on a diagnosis techniques in the real application field. Hydrophobicity of polymer surface is one of the degradation indices of polymer insulator material and is usually evaluated by using the image of sprayed water on the surface. The hydrophobic condition is related to the surface free energies of both solid (silicone rubber) and liquid (water droplets). Surface free energy strongly affected by the temperature. Low molecular weight material (LMW), which usually has low surface free energy, also cover the silicone rubber surface and change the hydrophobic condition. In this study, the hydrophobic conditions of silicone rubber are studied by the view point of surface free energy of polymer surface and the water droplets.

キーワード：表面自由エネルギー，撥水性，シリコンゴム，LMW，ポリマーがいし

(Keywords; Surface free energy, Hydrophobicity, Silicone rubber, LMW, Polymer insulator)

1. はじめに

シリコンゴムなどを用いたポリマーがいしは軽量で撥水性を有し、重汚損環境下などでの適用が世界中で拡充されてきている。しかしながら、長期信頼性の観点から、ポリマーがいしの磁器がいしと比較した劣化現象の存在は、その更なる利用や適用範囲の拡大に向けての問題点として指摘されている。

高分子材料表面の撥水性は、材料の絶縁性能低下の一指標として通常、水滴の接触角や表面への蒸留水噴霧による水滴分布イメージを観測することによって評価されている。本研究ではこの高分子材料表面の撥水性を決定する物性料である、表面自由エネルギーに観点を絞って考察している。そして、試料表面に噴霧または設置した水滴の撥水状態の画像解析や誘電計測を行う上での実験上の注意点などを考察し、高分子材料の初期劣化過程をより定量的に解析・評価可能とすることを旨として研究を進めていく。

2. 試料の撥水性の測定に影響を与える事項⁽¹⁾

(2・1) 表面自由エネルギーの温度依存性 固体表面の撥水性は、固体自身とその表面で水滴を形成する液体の、両者の表面自由エネルギーの関係によって主に決定される。材料のバルク的な物性量である導電率や誘電率等に比べて、表面物性量である表面自由エネルギーは大きな温度依存性を有することが特徴である。撥水性を表す一指標で

ある固体面上の液滴の接触角 θ と、固体および液体の表面自由エネルギー γ_s と γ_L や、固液界面の付着（接着）仕事 W_{SL} の関係は、参考文献(1)に示したように、一般には (1) のヤングの式(Young's equation)や(2)のデュプレの式(Duprè equation)を用いて表される。

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (1)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - W_{SL} \quad (2)$$

これらの表面自由エネルギーは物質を形成する分子構造やその配置などにより変化するが、ポリマーがいしの劣化を考える場合には、主に材料の吸水や劣化（特に有極性化）による表面エネルギーの増加や、シリコンゴムなどでは材料中の低分子量成分（LMW: Low Molecular Weight material）が材料表面に染み出し、この成分が低表面自由エネルギーであるために撥水性が回復・向上すること、撥水状態が固体面の表面荒さと関係することなどが報告されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。

上で述べた試料表面の撥水性は、固体自身と水滴を形成する液体の、両者の表面自由エネルギーの温度依存性によっても変化する。この表面自由エネルギーの負の温度依存性は他のバルク的な物性量の温度依存性と比べて遙かに大きなものである。たとえば撥水状態の実測定時に問題となるのは、測定温度を必ずしも一定とできない場合や、試料

の劣化等の測定を実施するため、試料を高温または低温の試験環境で保持している場合に、試料の撥水状態の時間的経過を測定している時に、試料温度の主に室温などの測定温度に向けた変化が生じ、そのことが測定結果にどの様に影響するかである。

一般に表面自由エネルギーは負の温度依存性を有しており、水では0℃から100℃までで約76から59[mN/m]まで低下する⁽¹⁾。このことは測定温度が上昇すると水滴の表面自由エネルギーは低下し、水滴が自身の表面張力により丸くなり表面積を最小化しようとする力が低下し、より固体面に引きつけられ撥水性が低下することを意味する。一方、固体自身の表面自由エネルギーも温度上昇とともに低下するため、固体が液滴を固体表面に引きつけようとする力が低下し、固体表面の撥水性は向上することとなる。実際の撥水性測定時には、この両者が同時に起きており、固体と液体のどちらの効果が撥水性の変化に現れるのかということになる。

Liらはシリコンゴムの撥水性に関する温度の効果として、温度の上昇と共に試料の撥水性は向上すると結論づけている⁽⁹⁾。この論文では、シリコンゴムの撥水性の温度との関係について、表面洗浄試料で試料温度を変化させた場合の測定、表面汚損試料でのLMWの染み出しを温度をパラメータとして測定したもの、および、撥水性の回復を温度をパラメータとして測定したものなどについて検討している。そして、いずれの撥水状態も、試料温度が上昇すると向上するとしている。この論文はLMWの拡散が温度上昇により早くなること(拡散係数の温度依存性)、試料温度の上昇は試料中の水分の低下をもたらす可能性があり、この吸水量の低下は固体面の表面自由エネルギーを低下させ、撥水性を向上させること等を表したものであり、測定温度の高低が撥水状態の測定、ひいては試料の劣化状態の測定にどのように影響するかを示してはいない。更には、試料温度の上昇がLMWの生成量に影響することも考えられるが、この点に関しては表面自由エネルギーの分散および非分散成分分けとも関係して、本論文の後半で述べる。

シリコンゴムなどの低表面自由エネルギー材料は撥水性が良好で本研究でもAHTの分量や補強用シリカおよびATHの表面処理の有無による、計8種類の試料を対象に測定を継続している。このような低表面エネルギー固体の撥水状態の温度変化を考えると、測定温度上昇による固体自身の表面自由エネルギーの低下は、比較的大きな表面自由エネルギーを有する水滴の表面エネルギーの低下よりも少ないと考えられ、相対的に水滴の表面自由エネルギーの低下による効果が顕著となり、測定温度の上昇と共に見かけ上の撥水性は低下するものと考えられる。しかしながら筆者らのスプレー法による測定では10-30℃程度での測定で

は顕著な変化を観測することはできなかった⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。5℃から40℃程度の測定温度の変化では、20-30℃程度でやや撥水性が良く観測される傾向があった。低温での測定が撥水性を見かけ上やや低下させた原因は、水滴の噴霧自体は水の表面張力の上昇により良好な霧を発生させ、小さな水滴を試料表面上に形成していく。この場合、水滴の大きさの分布としては、撥水性は良好な範囲に分布する傾向を示すが、水滴の円形度分布は、画像解析の上で見かけ上低下してしまう傾向を示し、後者の影響をより強く評価してしまったことが原因であると考えられる⁽⁹⁾。

(2-2) 試料温度の時間変化の測定 試料温度を測定に用いる室温に比べて低温または高温とすることは、水浸劣化過程や乾燥回復過程の測定において多く発生すると考えられる。このことは、測定時には試料の設定温度から測定温度への時間的変化が発生しており、水滴の噴霧に際しても、試料面および試料面上の水滴の温度は変化することを意味している。そこで、電気学会「ポリマーがいし材料の表面放電特性評価と劣化現象」調査専門委員会共通試料AからDを用いて、約65℃の高温大気中の恒温槽中の試料を取り出した後、試料表面温度がどのように変化するかを観測した。その結果を図1に示す。高温大気中の試料A,B,C,Dを恒温槽中から順に取り出して、室温のステンレス製プレートに設置し、その表面温度の変化を約180秒間測定したものである。A,B,C,DとATH充填材の多い試料の方がやや温度低下が遅くなる傾向がある。この測定結果は、ATH充填量により、実験の方法によっては試料温度に5℃程度の差が生じる可能性を示唆している。恒温層から取り出した後の、測定開始時間などの条件を統一しても、試料間で試料測定温度に差が生じる可能性がある。

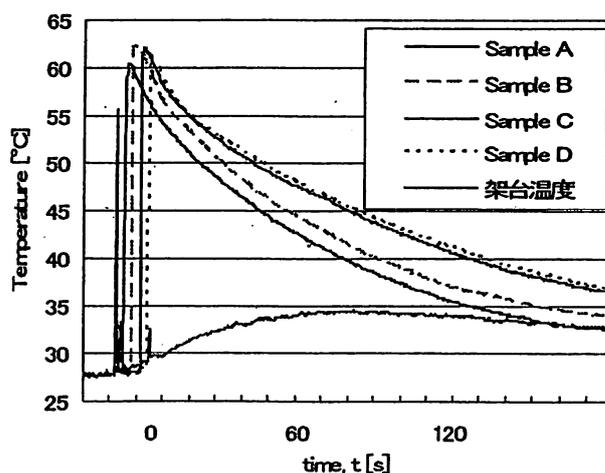
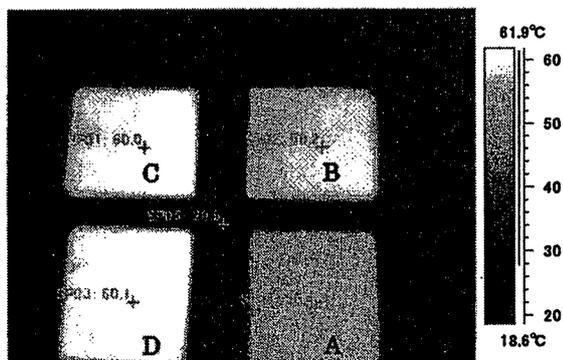


図1 室温へ平衡していく固体表面上の温度の時間変化
Fig.1. Time dependence of surface temperature in the air at room temperature. Specimens were removed from the air at 65 degree.



(a) Just after removed from oven at 65 degree.



(b) After 180 seconds at room temperature.

図2 試料 ABCD の表面温度分布

温度計測 : CHINO サーモビジョン CPA-8000 使用

Fig.2. Surface temperature distribution of samples A, B, C and D, respectively.

図 1 より、試料自身の温度変化は試料の設置面の熱絶縁性にも大きく影響されると考えられるが、やはり数分間の測定手順で大きく温度変化が生じてしまう可能性は否定できない。また、ひとつひとつの試料自身の温度は外気と接する部分の多い周辺部が当然より大きくなると考えられる。その様子を検証するため、試料を恒温槽から取り出した直後と、約3分が経過した後で、4つの試料面の温度分布を測定した結果を、それぞれ図2(a)と(b)に示す。図2(a)と(b)からは、周辺部の温度低下はあまり顕著に観測できていない。設置面の熱伝導の影響が無視できないことが示唆される。

次に、試料を高温で水浸した状態から取り出した場合、試料面上の水滴を取り除かず、試料を取り出した状態の撥水状態の低下に関係した水膜を試料上面に残したままの状態、試料面温度の室温への時間変化を測定した結果を図3に示す。この場合、室温の大気はある程度の循環が有る状態で測定した。図1の場合と異なり、水膜の気化熱が奪われるため、試料面上の温度分布の差はより大きくなる。

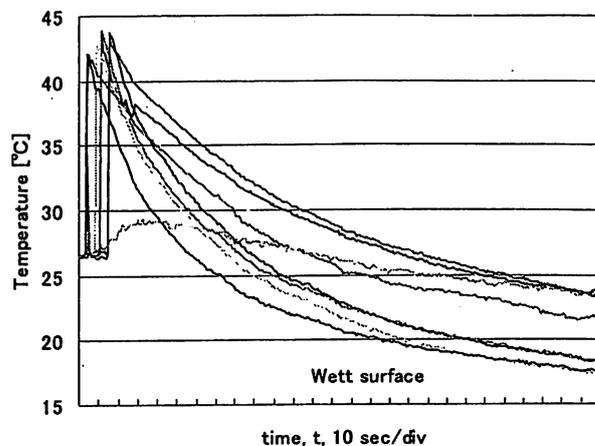
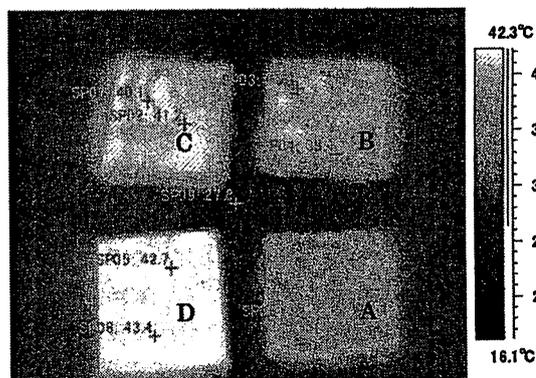
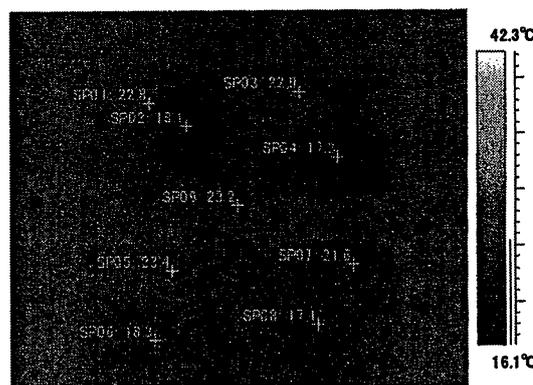


図3 室温へ平衡していく固体表面上の温度の時間変化 (50°Cでの水浸劣化試料 ABCD)

Fig.3. Time dependence of surface temperature in the air at room temperature. Specimens were removed from the water at 50 degree.



(a) Just after removed from water at 50 degree.



(b) After 180 seconds at room temperature.

図4 50°Cで水浸劣化していた試料 ABCD の(a)取り出し直後と (b)取り出し3分後の表面温度分布

Fig.4. Surface temperature distribution of samples A, B, C and D, respectively. Samples were aged in distilled water at 50 degree.

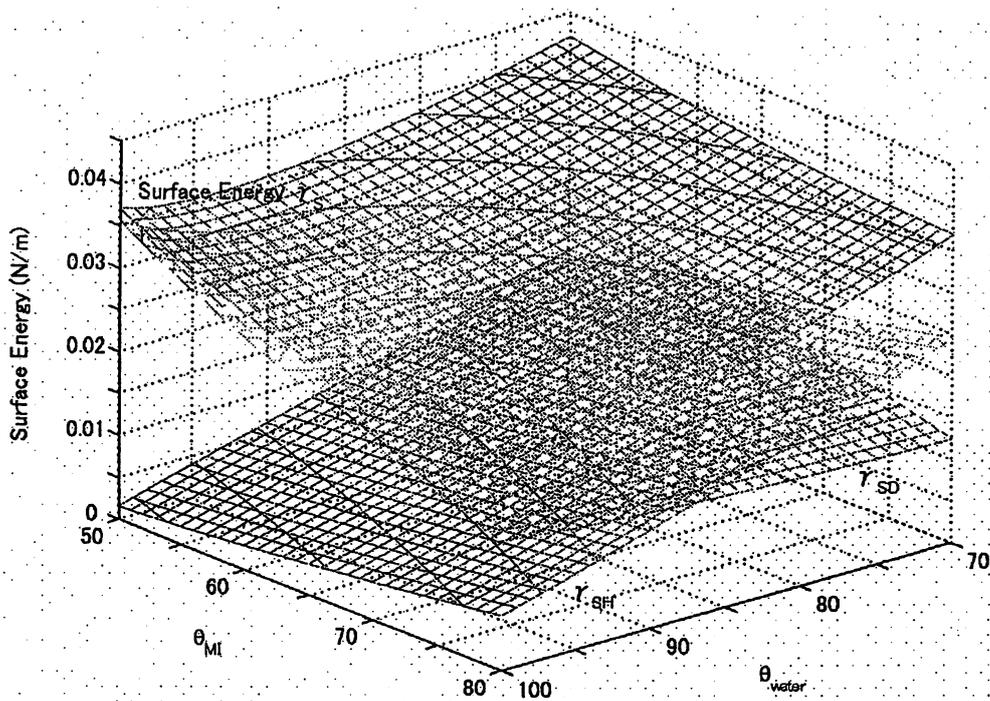


図5 水およびヨウ化メチルの接触角と表面自由エネルギー
Fig. 5. Surface free energy as a function of contact angles of water and methylene iodine.

図3では、試料を水浸状態から取り出した直後に、乾燥面である部分と水膜が形成されている部分の各2点をA,B,C,Dそれぞれの試料に対して測定している。実験条件は図1と同様である。また、取り出し直後と3分測定後の各試料面の温度分布を図4(a)と(b)にそれぞれ示す。この場合はATH含有量の異なる試料間の温度差に加えて、一つの試料面に対しても気化熱の影響により試料面の温度差が5°C程度生じていることが分かる。

試料の撥水状態は試料温度の室温への低下と共に、試料面の表面自由エネルギーがその温度依存性により上昇し、撥水性は低下することになるが、試料面上の水滴の温度低下のため、液滴の表面自由エネルギーの上昇があり、撥水状態は逆に見かけ上、向上していくことも考えられる(2.1参照)。この実験の様な条件の場合は、高温の水膜が急速に蒸発し気化熱を奪うと共にその体積も低下していくことになる。この水滴体積の低下は、接触角測定時の水滴体積の削減を利用した後退接触角の測定と同じ事となり、水浸劣化後の試料でもあり、撥水性はより低下して観測されることとなる。これらの現象が複合的に発生しているため、結果として水滴の撥水状態は低下した傾向を示すものと考えられる。

この場合も試料の劣化状態が変化していないとすると、測定温度を低くして測定した場合には撥水状態は見かけ上、良

く観測され、測定温度の上昇と共に、見かけ上、撥水状態は低下していくのが本来の姿であると考えられる。しかしながら実際の測定では、試料の吸水状態や温度分布が時間的に、また、面積的にリアルタイムに変化してしまい、これらのことが撥水性のばらつきや測定結果判定の困難さを誘発することとなる。

今後、撥水性測定温度の変化の劣化診断への影響の定量化や補正方法の確立、逆に、撥水性測定温度の変化に影響されない表面状態解析方法の考案が望まれる。なお、温度以外の表面自由エネルギーに関する考察は次章に述べる。水滴の表面張力や温度が一定でも、撥水性は固体の表面自由エネルギーの値だけでは決定されないことなどに注意が必要である。(しかしながら固体が決定されれば撥水状態は決定される。)

(2.3) 固体表面自由エネルギーの評価方法 表面自由エネルギーの分散成分と非分散成分の割合が異なる二種類の液体による固体表面での2つの接触角の値から、その固体の表面自由エネルギーの大きさと各成分の割合を求めることが可能である。たとえば、水とヨウ化メチル(MI)を用いた接触角と、次のHME(3)式および(1)(2)式の関係を用いて連立方程式を解くことにより、試料の表面自由エネルギーを求めることが可能である。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \gamma_{SD} \gamma_{LD} / (\gamma_{SD} + \gamma_{LD}) - 4 \gamma_{SH} \gamma_{LH} / (\gamma_{SH} + \gamma_{LH}) \quad (3)$$

ここでD, Hの各記号はそれぞれ表面自由エネルギーの分散成分, 非分散成分を意味している. 水とMIの表面自由エネルギーのHMEに対する分散および非分散成分はそれぞれ,

$$\begin{aligned} \gamma_L &= \gamma_{LD} + \gamma_{LH} & (4) \\ 72.8 &= 22.1 + 50.7 & [\times 10^{-3} \text{ N/m}] \quad (\text{water}) \\ 50.8 &= 44.1 + 6.7 & [\times 10^{-3} \text{ N/m}] \quad (\text{MI}) \end{aligned}$$

を用いる.

水とMIの接触角 θ_{water} , θ_{MI} と固体の表面自由エネルギー γ_S , その分散成分 γ_{SD} および非分散成分 γ_{SH} との関係を3次元的に表したものを図5に示す. 図中における γ_S , γ_{SD} および γ_{SH} の値は θ_{water} , θ_{MI} の整数値での格子点および等高線で示している. 図5より液体の表面自由エネルギーも分散成分と非分散成分を持つため, 液滴の接触角は固体の表面自由エネルギーの大きさだけでなく, 固体の表面自由エネルギーの分散成分と非分散成分の大きさにも影響を受けて液滴の接触角が決まることが分かる. 一般滴には, 水の接触角の大小で固体の表面自由エネルギーの大小を定性的に示そうとすることがある. しかし, これはおおむね正しいが, 固体の表面自由エネルギーの非分散成分の割合がごく小さな固体表面では, 必ずしも正しいとは限らないと言うことが分かる.

3. 表面自由エネルギーの成分分け

ポリマーがいしに用いられるゴム材料の表面自由エネルギーの分散および非分散成分の成分分けについて検討を行う.

ここではエチレン・プロピレン・ジエンゴム(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する. 図6はこの試料をヘキサンへの浸漬と加熱処理を繰り返した際の水とMIの接触角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°C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ている⁽¹⁰⁾. 従って, ヘキサン浸漬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る. 水の接触角はヘキサン浸漬後には小さくなり, 加熱処理後には大きくなるが, MIの接触角は, 水とは逆に, ヘキサン浸漬後には大きくなり, 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7は, 図6に示した水とMIの接触角から(1)~(4)式を用いて算出した, 固体面の表面自由エネルギーとその分散成分および非分散成分を示したものである. 表面自由エネルギーは初期状態から, ヘキサン浸漬により僅かに減少を示すもののその後の変化はほとんど見られない. それに対して分散成分はヘキサン浸漬処理後には減少し, 加熱処理後には増加する. また, 非分散成分はその逆の振る舞いをする. 最初から試料に含まれるLMW成分は, 赤外分光分析により, EPDMおよびSIRのそれぞれのゴム成分から生成したLMW物質であるが, ヘキサンへの浸漬と加熱を繰り返すことにより, 次第にEPDMの熱分解により生成する低分子量物質だけへとその成分を変化させる⁽¹¹⁾. いずれにしてもその低分子量物質の分子構造は元のゴム材料と類似の構造を持つ. このことが, 低分子量物質の有無にかかわらず表面自由エネルギーがあまり変化しないことに関係しているものと考えられる. 低分子量物質の有無は表面自由エネルギーの大きさには影響を及ぼさないものの, その分散成分および非分散成分の割合には影響を及ぼし, 低分子量成分LMWが表面にないと分散成分が低下し, 表面に存在すると分散成分が増加する.

同じ液滴に対して, 固体の表面自由エネルギーが低下すると液滴の接触角は増加し, 固体の表面自由エネルギーと接触角の増減は逆の傾向を示す. 図6の接触角の変化と図7の固体の表面自由エネルギーの各成分の変化を比べると, 水の接触角の増減は分散成分の増減と相関があり, 非分散成分とは逆の相関がある. 逆にMIの接触角の増減は非分散成分の増減と相関があり, 分散成分とは逆の相関があるといえる.

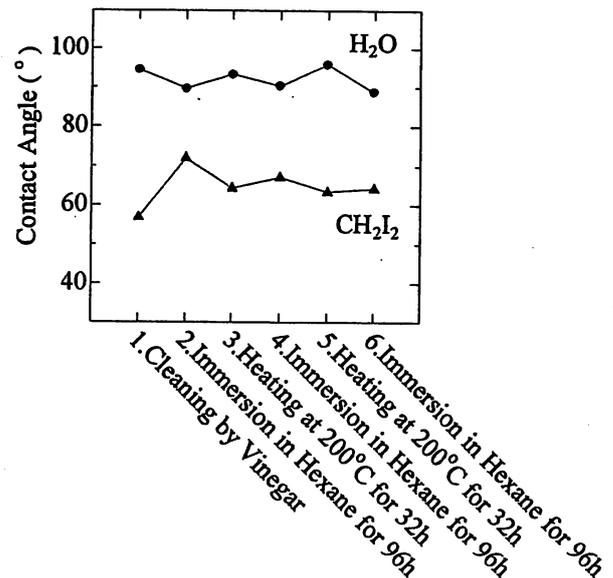


図6 ヘキサン浸漬と加熱の繰り返しによる水とヨウ化メチルの接触角の変化
Fig. 6. Contact angle of specimens by sequential treatments of immersion in hexane and heating.

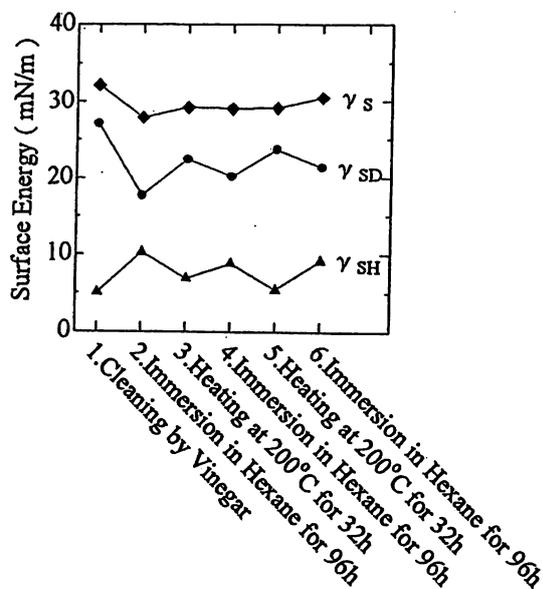


図7 ヘキサン浸漬と加熱の繰り返しによる水とヨウ化メチルの表面エネルギーの変化
Fig. 7. Surface energy of specimens by sequential treatments of immersion in hexane and heating.

(4)式の下に示したように、水は分散成分が小さく、非分散成分が大きな液体であり、MI は逆に分散成分が大きく、非分散成分が小さな液体である。従って、固体表面の表面自由エネルギーが大きな変化を示さない範囲で分散成分と非分散成分の割合が変化すると、非分散成分の大きな水の接触角は固体表面の非分散成分の大きさと逆の相関を示し、分散成分の大きな MI の接触角は固体表面の分散成分と逆の相関を示していることとなる。

これらは言い換えれば、表面自由エネルギーの非分散成分の大きな水は、固体表面自由エネルギーの主に非分散成分 γ_{SH} と関係し、 γ_{SH} が大きくなれば固体面に引き寄せられ、水の接触角は低下する。逆に分散成分がほとんどである MI は、 γ_{SH} の変化にはあまり反応せず、 γ_{SD} の変化に反応することとなる。試料の加熱により γ_{SD} が増加すれば、 γ_{LD} の大きな MI の接触角は低下することとなる。

以上のように、液体と固体の両者の表面自由エネルギーの分散および非分散成分のうち、どちらの成分の変化が固体表面の液体の接触角の変化と対応するのかは、固体と液体のそれぞれの表面自由エネルギーの各成分の変化と対応することになるので、表面自由エネルギーの大きさだけでは撥水性や接触角は一意に決定できないことに注意が必要であるこ

とが示唆される。

4. まとめ

ポリマーがいの初期表面劣化過程の判断指標として今後も利用が拡大すると考えられる固体表面の撥水性に関して、表面自由エネルギーの観点から検討を行った。その結果、表面自由エネルギーは大きな温度依存性を有しており、固体と液体の両者の表面自由エネルギーの温度変化に対しても測定条件等で注意を払う必要があることを示唆した。

次に、表面自由エネルギーの分散および非分散成分の成分分けについて検討した。この分散成分と非分散成分の大きさは、固体・液体ともそれぞれの種類ごとに異なり、どちらの成分が撥水性の変化に影響しているのかを検討する必要があることを述べた。

一般に水滴の撥水性を考慮するのであれば、水は表面自由エネルギーの非分散成分が主であるため、固体の表面自由エネルギーの非分散成分、言い換えれば有極性成分の変化が水の接触角や撥水状態を主に変化させることが示唆された。

参考文献

- (1) T. Iwasaki, T. Tokoro and M. Kosaki: "Dielectric Measurement and Image Analysis of Hydrophobic Condition of Polymer Materials", DEI-04-67, pp.55-58. (2004)
- (2) 電気学会:「複合絶縁の界面現象」, 電気学会技術報告, 第 948 号, pp.62-72. (2004)
- (3) 電気学会:「複合絶縁の界面現象とその評価」, 電気学会技術報告, 第 694 号, pp.51-56 (1998)
- (4) T. Tokoro: "Hydrophobicity and Surface Free Energy of Polymeric Insulating Materials", 岐阜高専紀要, Vol.5, pp.135-142. (2000)
- (5) Zhenyu Li, et. al.: "Influence of temperature on the hydrophobicity of silicone rubber surfaces", Proceedings of IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 8-1 (2004)
- (6) T. Tokoro, T. Iwasaki and M. Kosaki: "Diagnosis of Hydrophobic Condition of Polymer Materials using Dielectric Measurement and Image Analysis", Proceedings of IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 7B-6 (2004)
- (7) 所 哲郎:「ステンレス製くし形電極を用いた高電界誘電特性の測定」, 岐阜工業高等専門学校 技術教育・研究報告, Vol.1, No.1 pp.45-48. (2001)
- (8) T. Tokoro, Y. Katayama and M. Kosaki: "Dielectric Measurement of Water Droplet Behavior on Polymer Insulator Surface", 第 34 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, Vol.34, B-4, pp.53-56 (2002)
- (9) T. Tokoro, Y. Katayama, Y. Omoto and M. Kosaki: "Relation between Motion of Water Droplets and Dielectric Property of Silicons Rubber under AC High-field Application", IEEE ICPADM, S24-4, pp.1236-1239 (2003)
- (10) K. Iida and R. Hackam: "Effects of Heating on the Generation of Fluid in an Alloy of EPDM/SIR", IEEE ICPADM, P3-22, pp.603-606 (2003)
- (11) K. Iida and R. Hackam: "Low molecular weight of fluid in an alloy of EPDM/SIR", IEEE CEIDP, 7B-1, pp.607-610 (2004)

原稿受付日

平成 16 年 11 月 8 日

試料厚さ方向の分解能を有する誘電計測による シリコーンゴムの劣化診断手法の開発

佐藤 潤*, 所 哲郎, 小崎正光 (岐阜工業高等専門学校)

Development of Deterioration Diagnostic Technique of Silicone Rubber Using Dielectric Measurement
with Detection of Thickness Direction

Jun Sato, Tetsuro Tokoro and Masamitsu Kosaki (Gifu National College of Technology)

1. はじめに

シリコーンゴムなどの高分子がいしの初期絶縁劣化診断技術として材料表面の撥水性の評価が用いられている。しかしながら撥水性は、材料表面層の状態に主に決定され、材料内部の厚さ方向の劣化状態を評価することは困難である。本研究では、くし形電極系を試料の片側表面にのみ設置し、試料表面からの厚さ方向分解能を有する誘電計測手法を用いた材料劣化診断手法を確立することを目指した。

2. 試料および実験方法

試料としては、本全国大会シンポジウム S3 でも用いている、ATH 充填量と充填材の表面処理の有無をパラメータとする、計 8 種類の厚さ 2mm の HTV シリコーンゴムを用いた。これらの高電界誘電特性の測定は、絶縁台上に電極間隔 4 mm のステンレス製くし形電極系を設置し、その上に最も誘電損失の小さい試料 A を配置した。さらに試料 A の上に試料 A から H をのせ、試料厚さ方向の誘電特性の変化を検出可能か検討した。測定は電流比較型の高電圧 $\tan \delta \cdot$ キャパシタンスブリッジを用いて行った。印加電圧波形は周波数 30Hz の交流ランプ電圧で、最大振幅時の波高値 V_m を 2kV、印加時間は昇圧と降圧の合計で 3 秒間とした。

3. 実験結果および検討

くし形電極系による誘電特性の測定は、その電界分布の解析により、くし形電極間隔に対応した深さ方向の検出分解能を有することが分かっている。2. で示した実験条件で、充填材界面処理を施していない試料 A から D を電極上に直接設置し、その交流損失電流 I_{xr} を測定した結果、交流ランプ電圧波高値に於いて、それぞれ 0.031、0.067、0.093、0.104 μA であった。これに対して、界面処理を施した試料 E から H では、それぞれ 0.029、0.048、0.061、0.072 μA と、全体的に損失電流の低減が観測された。なお、これらの値にはくし形電極系下部の絶縁台の損失電流も含まれている。

次にくし形電極上に試料 A を設置し、その上に試料 A から D を設置して二枚重ねとし、電極系に直接触れない試料の影響を観測可能か検討した。その結果を図 1 に示す。電極間隔の約 4mm までが、くし形電極系の誘電特性検出範囲であり、電極上の試料 A の上の、試料 A から D の損失の大

きさに対応した、誘電損失の増加が観測されている。しかしながら電極間隔の半分である 2mm までの誘電特性と比べて、その外側となる部分の検出感度は低下するため、2 つの試料の誘電損失の和などまでは検出できていない。例えば試料 A と D の二枚重ねでは、図 1 より、試料 D のみの場合よりも損失電流は低下している。

次に、くし形電極上に試料 H を直接設置した場合と、その間に試料 A を 1 枚または 2 枚設置したときの誘電特性を測定した。その結果、同調容量は試料 H のみが 13.574pF で、試料 A+H では 12.315pF、試料 A+A+H では 12.134pF と、試料 H と比べて誘電率の小さな試料 A を挟むことによって測定容量は低下していった。また交流損失電流も、0.072 μA から 0.038 μA と低下し、試料 A を 2 枚挟むと更に低下した。

これらの測定結果から、くし形電極系に直接接触していても 2 枚目の試料まではその誘電特性を検出可能であることが分かる。また、くし形電極上に試料 A を 2 枚設置し、その上に試料 A から D を設置しても、検出結果に有意差が観測できなかったことから、くし形電極間距離を超えた 3 枚目の試料に関しては、その誘電特性をほとんど検出できていないことが示唆された。今後、印加電界の周波数を変化させた場合や、より高電界を印加した場合の試料の劣化状態と関係した非線形な誘電特性の発現についても検討を進めていく予定である。

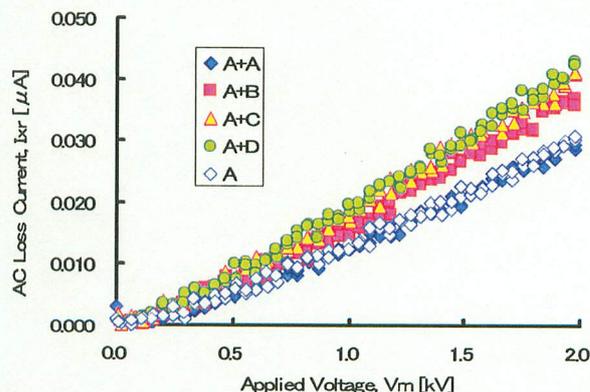


図 1 くし形電極系による 2 枚重ね試料の損失電流の測定
Figure 1. Applied AC voltage dependence of AC loss current of silicone rubbers A to D on sample A on inter-digital electrodes.

シンポジウム

[S3]

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

- 2-S3-1 ポリマーがいし材料の特徴は何か ○本間宏也
2-S3-2 放電現象の材料挙動への影響 ○西村誠介
2-S3-3 漏れ電流計測技術と加速試験 ○匹田政幸・大坪昌久・
松岡良輔・本間宏也・熊谷誠治・松本隆宇
2-S3-4 材料劣化評価技術 ○大坪昌久
2-S3-5 屋外課電曝露試験によるポリマーがいし外被の劣化評価
..... ○松岡良輔・熊谷誠治・本間宏也・木股隆三・匹田政幸
2-S3-6 ポイマーがいし材料の国際規格化動向..... ○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
2-S3-7 総合討論 ○所 哲郎

平成 17 年 3 月

ポリマーがいし材料の国際規格化動向

越野 幸広* (日本ガイシ), 後藤 一敏 (コンサルタント),
長尾 雅行 (豊橋技術科学大学), 本間 宏也 (電力中央研究所), 平野 嘉彦 (東芝),
田沢 佐智夫 (ジェイ・パワーシステムズ), 所 哲郎 (岐阜高専)

The present state of international standards for materials using composite insulators

Yukihiko Koshino* (NGK Insulators Ltd.), Kazutoshi Goto (Consultant), Masayuki Nagao (Toyohashi University of Technology),
Hiroya Homma (CRIEPI), Yoshihiko Hirano (Toshiba Co.), Sachio Tazawa (J-Power systems Co.),
Tetsuro Tokoro (Gifu National College of Technology)

1. まえがき

ポリマーがいしの歴史は 1940 年代に始まる。当初は屋内絶縁材料として用いられていたエポキシ樹脂が屋外用途に使用されはじめた。50 年代に耐トラッキング性向上のための手段として無機充填材が有効であることが見出された。60 年代後半から 70 年代にかけてテフロンを外被材料としたポリマーがいしが開発されたが、笠貫通などの問題を引き起こし、普及にいたらなかった。80 年代に入り、耐候性、電気絶縁性に優れた EPDM やシリコンゴムを外被材料とする現代のポリマーがいしが開発された。今日までの約 20 年間に適用が拡大しつつあるが、一部ではトラッキングやエロージョンといった劣化で使用できなくなったがいしもある。このような背景からポリマーがいしの長期信頼性を確かめるため、さまざまな試験規格が制定されてきた。これらの規格では構造体としてのポリマーがいしに要求される特性の他、外被ゴムや FRP コア材料に要求される特性も規定されている。

本報では特に材料的観点からポリマーがいしに関する IEC 規格と技術動向、最近の審議状況、CIGRE の活動状況を中心に述べる。

2. ポリマーがいしの構造と必要性能

ポリマーがいしの代表的構造を図 1 に、また、外被材と FRP コア材の必要性能を図 2 に示す。外被材には FRP コアに強固に接着して保護するとともに、耐候性、絶縁性などが要求される。FRP コア材には機械的強度、絶縁性などが要求される。図 2 中には関連する IEC の規格番号を示した。材料関連の規格、試験方法は製品規格の中で適用されているものであって、ポリマーがいし材料のみに適用されるのではなく、プラスチックなど一般の有機絶縁材料にも幅広く適用されているものである。

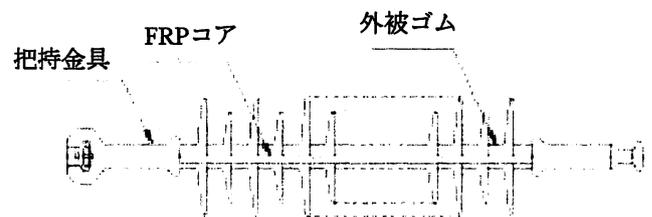


図1 ポリマーがいしの構造
Fig.1 Structure of polymer insulator

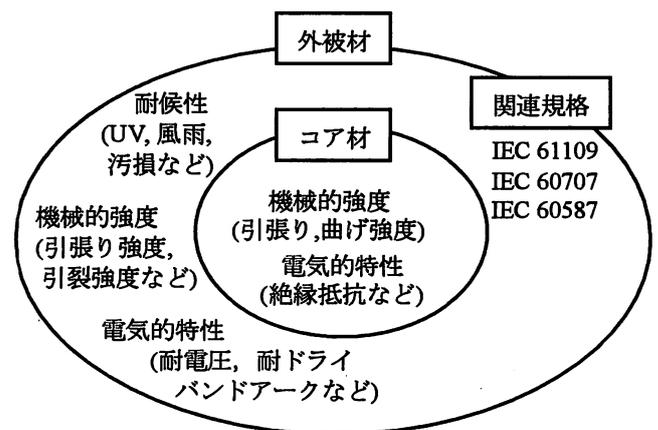


図2 外被材と FRP コア材の必要性能
Fig.2 Required properties for housing and FRP core materials

3. IEC 規格

ポリマーがいしの製品規格としては IEC 61109 ‘Composite insulators for a.c. overhead lines with a nominal voltage greater than 1000V – Definition, test methods and acceptance criteria’ が代表的である。この他にもラインポストがいし、ステーションポストがいし、がい管の規格もあるが、材料試験に関する部分は差がなく、本 IEC 61109

中の材料に関する試験を紹介する。テストピースによるもの、製品から切り出した試料によるもの、および製品での試験があり、表 1 に概略をまとめた。表 1 中、外被材のトラッキング・エロージョン試験は短い製品を塩霧試験に 1000 時間供し、トラッキング発生有無、エロージョン深さなどを評価する試験である。コアの材質試験はいずれも製品から切り出したテストピースでの試験を前提としており、コアの材質のほか、外被材とコア材の接着状態も同時に評価可能である。接着状態が悪い場合、吸湿試験では接着界面をフクシン液が染みあがる可能性がある。また、水分拡散試験においては 100 時間煮沸後に接着界面に水が侵入し、漏れ電流が流れる場合が考えられる。難燃性試験は 1995 年に修正条項として付加された項目であり、IEC 60707 に準拠して実施することになっている。

さらに最新の動向としてポリマーがいしの共通試験規格 IEC 62217 'Polymeric insulators for indoor and outdoor use with a nominal voltage greater than 1000V - General definitions, test methods and acceptance criteria' ドラフトが審議中であり、発効されれば、今後はこの規格が材料試験面でも中心になっていくものと考えられる。IEC 61109 との主な相違点を以下に紹介する。

外被材については煮沸後の硬度変化、耐候性試験が追加されている。トラッキング・エロージョン試験については IEC 61109 中の 1000 時間塩霧試験より詳細に条件が定められており、霧滴の大きさ、量の校正、胴径によって塩霧の塩分濃度を変えている点などが挙げられる。また、Annex A としてトラッキングホイール試験、Annex B として複合ストレス試験が追記されており、これら 3 つの方法から 1 つを選んで実施することとなる。トラッキングホイール試験は CAN/CSA-C411.1-1998, 'Composite Suspension Insulators for Transmission Applications' の 4.5 項 Tracking and erosion 試験の Method2 を模擬したものであり、複合ストレス試験は IEC 61109 において Annex C として紹介されていた方法を踏襲したものである。

コア材については吸湿試験において化学物質の有害性の観点から染料が従来のフクシンから、アストラゾンやバソニルといった染料に変更された程度である。

また、海外で使用実績が多い 33kV 以下のポリマーを使用した電力ケーブル用屋外終端接続部については、終端処理材料をケーブルに組み立てた実用状態で 1000 時間の塩霧試験を行うことが IEC 60502 (試験方法は IEC 61442) に規定されている。試験電圧は表面漏れ距離によらずに、実使用の 1.25 倍とされているが、IEC 61109 の塩霧試験と類似の内容である。

4. CIGRE の活動状況

CIGRE (CONSEIL INTERNATIONAL DES GRANDS RESEAUX ELECTRIQUES, 国際大電力システム会議) で

は 2001 年 5 月にドバイで開催された会議において IEC TC36, TC15 からの要請に基づき、'Material Properties for Nonceramic Outdoor Insulators' というタイトルの下、WG 15.14(後の WG D1.14)を設立し、ポリマーがいし材料の試験方法、要求基準などについて検討を開始した。本会議では対象材料のグループ分けについて議論がなされ、Housing material, Core material, Structural material の 3 つに分類することが決められた。2002 年 8 月のパリ会議では既にいくつかの項目について要求基準のドラフトが提案され、規格化への提言に向けて精力的な取り組みがなされてきた。これらの動きに対する日本の対応が検討され、「欧州中心に検討されている要求基準が最終的には IEC 規格へ反映される様子であり、規格作成にあたっては日本の意見を十分に反映させることが重要である」との認識の下、2002 年 10 月に国内関係機関による TF (Task Force) を結成し、CIGRE 文書に対する検討、コメント提出などを積極的に行ってきた。その結果、例えば、「体積抵抗率」へ JIS 規格が反映された。また、日本からのコメントに基づき「引裂強度」の基準値設定が加筆、修正された。2004 年 6 月時点での検討状況を表 2 に示した。Minimum requirement が決定していない、耐コロナ性、耐候性、難燃性、撥水性については持ち回り試験などを含め、引き続き検討が行われる予定であり、2006 年を目処に最終的な材料要求特性が決定される見込みである。

一方、IEC では TC15 にプロジェクトチーム 2 が設けられ、表 2 中の minimum requirement が決まった項目について規格化に向けた活動が開始された。本 IEC での活動についても引き続き CIGRE の国内 TF で関連する IEC 国内委員会と連携して注視していき、日本の意見を十分に反映させる必要がある。

5. まとめ

ポリマーがいしの試験規格としては今後、IEC 62217 が主流になってくるものと考えられる。本規格は構造体としての評価の他、テストピース形状での材料試験も包含しており、最も包括的なものである。一方、CIGRE WG D1.14 における材料特性検討結果をもとに IEC プロジェクトチームにより材料単体の試験規格の検討が進んでおり、IEC 62217 との整合性、材料単体での要求特性を設定することの意義を十分に議論すべきである。

国内ではポリマーがいし材料に関する国際規格の JIS 化は進んでいないのが現状である。国内ユーザーがポリマーがいし製品を適用する場合には IEC 規格を参考にすることが考えられる。絶縁材料という観点からは IEC SC 15E 国内委員会を中心に JIS 化が進められており、IEC 60587 (傾斜平板法) などが既に JIS 化されている。

表 1 IEC 61109 中の外被材、コア材に関する試験方法概略
 Table 1 Test procedures on housing and core materials in IEC 61109

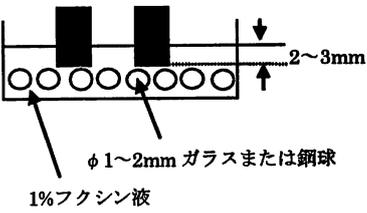
試験項目	試料	試験条件および方法	判定
5.3 項 外被材のトラッキング・エロージョン試験	<ul style="list-style-type: none"> 試料数：2本 表面漏れ距離：484～683mm 	<ul style="list-style-type: none"> 印加電圧：14～20kV(=表面漏れ距離÷34.6mm/kV) 霧室容量：10m³以下 電源容量：抵抗性電流 250mA に対し電圧降下 5%以下 試料配置：水平，垂直各 1本 霧吐出量：0.4±0.1 l/(h・m³) 霧滴寸法：5～10μm 霧室温度：20±5℃ 霧塩分濃度：10±0.5kg/m³ 試験時間：1000時間 	<ul style="list-style-type: none"> 4回以上とリップしないこと トラッキングが発生しないこと コアに達するエロージョンが発生しないこと 笠部の貫通が発生しないこと
5.4 項 コアの材質試験	1) 吸湿試験	<ul style="list-style-type: none"> 試料数：10個 試料寸法：10±0.5mm がいしの中心軸方向に対し 90° (直角) で切り出す。断面は#180 サンドペーパー仕上げ 	<ul style="list-style-type: none"> フクシン液が毛細管現象により上端まで達する時間が 15 分以上であること
	2) 水分拡散試験	<ul style="list-style-type: none"> 試料数：6個 試料寸法：30±0.5mm がいしの中心軸方向に対し 90° (直角) で切り出す。断面は#180 サンドペーパー仕上げ 	<ul style="list-style-type: none"> 0.1% NaCl 水で 100±0.5 時間連続煮沸した後、15 分以上流水に浸漬しておく。課電直前にろ紙で表面を拭き取る。 ↓ AC 12kV を 1 分間印加する。(課電試験は煮沸終了後 3 時間以内に実施すること)
5.5 項 難燃性試験 (IEC 60707)	<ul style="list-style-type: none"> 試料数：5個 試料寸法：以下の通り 125mm × 13mm × 9mm (長さ×幅×厚さ) 	<ul style="list-style-type: none"> 試料を長さ方向で鉛直に支持し，10 秒間接炎させる。 炎から離し，フレーミング時間を測定する。 再度 10 秒間接炎させる。 炎から離し，フレーミング，グローイング時間を測定する。 	<ul style="list-style-type: none"> 離炎後のフレーミング時間：≤10 秒 10 回接炎後のフレーミング時間の合計：≤50 秒 2 回目接炎後のフレーミング時間：≤30 秒 クランプに至るフレーミング，グローイングのないこと。 下の脱脂綿を燃やす滴下物のないこと。

表 2 CIGRE WG D1.14 で検討された屋外絶縁用ポリマー材料の重要特性と最低要求基準(ドラフト)
 Table 2 Important properties and minimum requirement of polymeric materials for non-ceramic outdoor insulation
 in CIGRE WG D1.14 (Draft)

Property	Units	Applicability and Minimum requirements			Test standard Suggestion for future work
		Housing	Core	Structural	
Resistance to tracking and erosion		1A3.5 ¹⁾	---	1A3.5	IEC 60587
Resistance to corona and ozone		X	---	X	See foot note ²⁾
Resistance to chemical and physical degradation by water ³⁾		"voltage test" withstand voltage (no breakdown, no flashover) of 12 kV required for 1 minute, current during test shall not exceed 1 mA (r.m.s.)			IEC 61109, 62217, water diffusion test
		Optional test "Dielectric properties after water immersion" tan d < 0.2 after 50 days of water immersion at 50C			Tan δ IEC 60250
Tear strength	N/mm	>6	---	---	ISO 34
Volume resistivity	Ωm	>10 ¹⁰			IEC 60093
Breakdown field strength	kV/mm	40	(covered by boiling test)	40	IEC 60455-2
		10		10	IEC 60243-1
Resistance to chemical attack ⁴⁾		---	No failure in the acid resistance test for FRP core	---	
Resistance to weathering and UV		X	---	X	ISO 4892-2, ISO 4892-3 Evaluate Xenon arc and fluorescent UV methods with respect to duration of testing and minimum requirements.
Resistance to flammability		X	---	X	IEC 60695-11-10 Consensus should be achieved for the minimum requirement, i.e. vertical or horizontal burning test. Alternatively, a test measuring the limiting oxygen index (LOI) should be evaluated. Further investigation is necessary to give correlation to VB and HB-categories.
Arc resistance	s	>180	---	>180	IEC 61621
Glass transition temperature	C	---	T _g > T _{max} + 15K	T _g > T _{max} + 15K	
Hydrophobicity ⁵⁾ - Stability - Transfer					Several test methods exists. Evaluation with respect to reproducibility is necessary.

- 1) Insulating materials for special medium voltage applications, e.g. termination materials for XLPE cables, show a stability of class 1A2.5 and show satisfying performance in service
- 2) The resistance to corona should refer to the mechanical integrity of the materials. Therefore, corona test should be combined with mechanical stress. Suitable corona test arrangement needs to be defined. The correlation between corona test and service performance need to be investigated further. The corona test also covers the resistance to ozone.
- 3) Water diffusion test gives all necessary information about suitability of materials for outdoor insulation. The water immersion test gives additional information about the mechanism of aging and is useful to rank materials
- 4) This property is applicable only to rod materials claiming to be acid resistant
- 5) This property is only applicable to materials claiming to have permanent intrinsic dynamic hydrophobic properties

総合討論

所 哲郎 (岐阜工業高等専門学校)

Discussion

Tetsuro Tokoro (Gifu National College of Technology)

1. はじめに

電気学会、基礎・材料・共通部門関連の調査専門委員会である、「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」は、本電気学会全国大会でのシンポジウム開催と電気学会技術報告をとりまとめることを最終目標として、2002年4月に設立され、2005年3月まで活動してきた。本委員会では主な対象とした、シリコンゴムなどを外被に用いたポリマーがいしの送電線路への適用は、北米をはじめ世界的に進んでいる。しかしながら、高分子材料を使用しているため、材料の劣化や寿命についての評価方法などの技術的課題を解明することが、今後の日本国内での適用拡大には不可欠である。本委員会では外被材料のシリコンゴムを主体に、その課電時の放電現象の評価指標と材料劣化との関連などを明確にすることにより、ポリマーがいし材料に関係した基礎的物性要件やそれらの計測技術・評価技術を確立し、提案することを目的として活動を行ってきた。

2. 活動の背景

シリコンゴムなどのポリマーがいし材料表面の放電特性評価とその劣化現象に関する電気学会調査専門委員会は、1999年1月から2001年12月まで活動した、「複合絶縁の界面現象」調査専門委員会(田中委員長(早稲田大学))[1]の、ポリマーがいし関連の小委員会を継承するものである。ポリマーがいし表面の放電特性の評価方法や、ポリマーがいし材料の具備すべき条件やその測定・診断方法、シリコンゴムなどの高分子電気絶縁材料の劣化現象の評価・診断方法を調査・提示することが、引き続き必要であるとの判断の下、後藤委員長のもと新たな調査専門委員会が結成された。調査専門委員は最終的に、大学からの11人のメンバー、研究所からの3人のメンバー、および、電力会社や電力機器メーカーからの11人のメンバーの、計25人により構成された。

3. 主な調査・研究内容

本委員会では、以下の項目の調査検討を行った。

- (1) ポリマー材料の撥水性と放電形態の相関について
- (2) 材料の劣化量(化学的, 物理的変化量)と放電電気量との関連について
- (3) 自動放電分離計測法の確立と屋外課電への適用

技術の確立について

- (4) ポリマーがいしの劣化現象と耐久性について
- (5) 平板試料を用いたポリマーがいし材料の試験・評価方法の新規提案について

本委員会はまた、CIGRE SC D1の国内委員会と連携してCIGRE WG 15.14(非セラミック系屋外絶縁材料)対応のTFを発足し、主に以下の点を中心に調査検討を進めてきた。

- (1) ポリマーがいしに関する研究論文や最近の国際学会などの発表論文を調査して、ポリマーがいし材料の放電現象や放電計測技術についての基礎データを収集した。
- (2) WG14のポリマーがいし材料特性の最低要求規準案作成に対応して日本側意見の取り纏めをした。
- (3) これまでの研究内容を整理して、委員会としての研究の方向付けをし、協同試験を実施するための共通の試験試料を準備し、配布した。
- (4) 上記委員会共通試料を用いて、各委員の得意とする調査・研究手法で継続的な測定を実施し、協同試験結果のすりあわせを実施することにより、3で示した主な調査・研究内容の多面的な検証を行った。

4. 活動の成果

平成15年度から委員会共通試料を用いた協同試験を行い、シリコンゴム表面での放電現象の評価と材料劣化に関する調査研究活動を行ってきた。これらにより材料評価・劣化診断技術の確立を進めると共に、界面現象などの関連する委員会との共催でポリマーがいし関連の研究會を毎年開催した。また、CIGRE WG15.14で進められているポリマーがいし材料に関する規準案作成に対応して日本側意見を提案し、将来のIEC規格に反映した。これらを通して、ポリマーがいしの外被材料の基礎的技術課題を解明して、材料寿命や劣化診断技術に繋がる基礎技術を提言した。それらの代表的なものをこの全国大会シンポジウムにて表1に示すような内容にて6名の委員により発表した。最後に総合討論での、本委員会委員と委員外学会参加者との積極的な意見交換を企画した。

ここでは総合討論に際して、委員会共通試料の紹介を図1と表2に示す。委員会共通試料としては、ATH充填量と充填材の表面処理の有無をパラメータとする、計8種類のHTVシリコンゴムを用意した。試料は厚さ2mmと6mm

の平板状のものと、主に塩霧試験などに用いる円柱状のものを用意し、各委員の得意とする計測方法にて、調査研究を進めていった。ATH 未添加の試料 A と E は半透明であり、ATH の含有量が多くなるにつれ、白く堅くなっていく。誘電率や誘電損率も増加していくが、充填材の表面処理により、それらの増加は低減される。表面処理はまた、試料の吸水の抑制に対しても効果的である。

次に、シリコンゴムの特徴である良好な撥水性の評価指標である、表面自由エネルギー γ (液体の場合は表面張力ともいう)について簡単に紹介する[2]。表面物性量である表面自由エネルギーは、バルク的な物性量に比べて大きな温度依存性を有するのが特徴である。固体上で水滴を形成する液体の代表である水の表面自由エネルギーの負の温度依存性を図 2 に示す。シリコンなどの固体材料も同様な γ の負の温度依存性を有している。最後に、固体の表面自由エネルギーの分散 γ_{SD} および非分散成分 γ_{SH} への成分分けについて、水とヨウ化メチル(MI)の接触角をもとに調和平均式にて求めた結果を図 3 に示す[3]。表面自由エネルギーの非分散成分 γ_{LH} の大きな水の接触角の変化には、固体の表面自由エネルギーの非分散成分 γ_{SH} の変化が主に寄与することが分かる。

参考文献

- (1) 電気学会:「複合絶縁の界面現象」, 電気学会技術報告, 第 948 号, (2004)
- (2) 井本 稔:「表面張力の理解のために」, 高分子刊行会, p.25 (1993)
- (3) 所 哲郎・飯田和生:「シリコンゴムの撥水性と表面自由エネルギーに関する考察」, 電気学会研究会資料, DEI-04-95, pp.31-36 (2004)

表 1 本シンポジウム S3 での発表題目

Table 1. Titles of presentations of S3 session.

ポリマーがいし材料の特徴は何か
放電現象の材料挙動への影響
漏れ電流計測技術と加速試験
材料劣化評価技術
屋外課電曝露試験によるポリマーがいし外被の劣化評価
ポリマーがいし材料の国際規格化動向

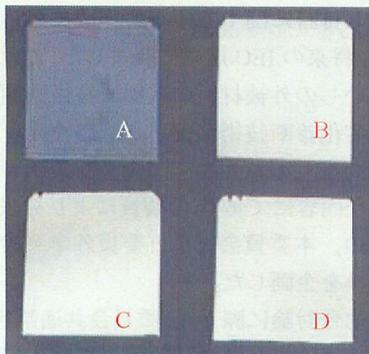


図 1 平板状委員会共通試料 (A-D)
Fig.1. Plane type samples A, B, C and D

表 2 委員会共通試料 A-H の ATH 充填量と充填材の表面処理の有無

Table 2: Sample conditions in this study.

Specimen	ATH(ppw)	Surface treatment of fillers
A	0	Without surface treatment
B	50	Without surface treatment
C	100	Without surface treatment
D	150	Without surface treatment
E	0	With surface treatment
F	50	With surface treatment
G	100	With surface treatment
H	150	With surface treatment

表面自由エネルギー

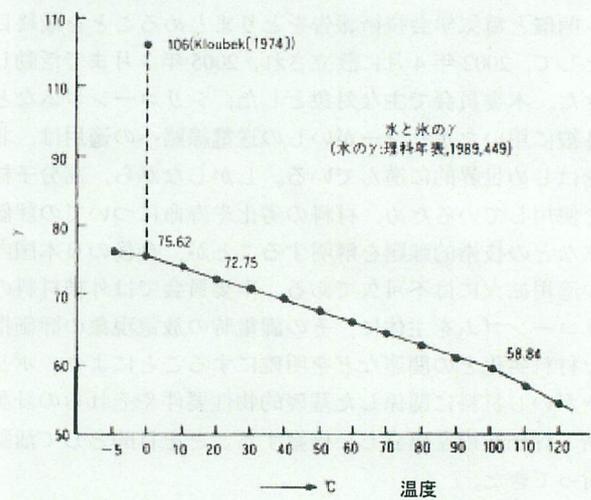


図 2 水の表面自由エネルギーの温度依存性[2]

Fig.2. Temperature dependence of surface free energy of water.

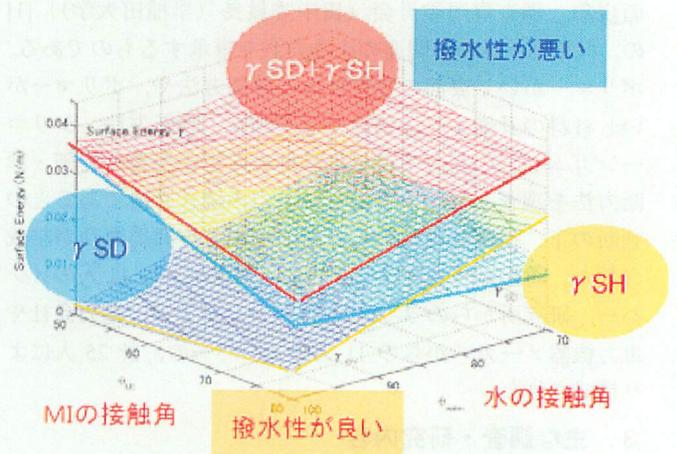


図 3 水とヨウ化メチル(MI)の接触角と固体の表面自由エネルギー($\gamma_S = \gamma_{SD} + \gamma_{SH}$)の各成分の関係[3]

Fig.3. Surface free energy of solid evaluated from contact angles of water and MI.

シリコンゴム初期表面劣化過程の定量的な解析に関する研究

所 哲 郎*

Quantitative Analysis of Deterioration Process
of Silicone Rubber Surface

Tetsuro TOKORO

岐阜工業高等専門学校紀要 第40号 別刷

2005

68 / 124

シリコンゴム初期表面劣化過程の定量的な解析に関する研究

所 哲 郎*

Quantitative Analysis of Deterioration Process of Silicone Rubber Surface

Tetsuro TOKORO

Synopsis

The application of polymer insulator has been expanded in the field of power supply and distribution system all over the world. Compared to porcelain insulator, however, polymer insulator has been demanded to solve the subjects on a long-term reliability and on diagnosis techniques in the real application field. Hydrophobicity of polymer surface is one of the degradation indices of polymer insulator material and is usually evaluated by using the image of sprayed water on the surface. In this study, dielectric measurement and image analysis are used to evaluate the hydrophobic condition of polymer surface. Using these indexes, the deterioration process of the sample surface was evaluated more accurately.

1. はじめに

軽量で汚損環境下での電気絶縁特性に優れたポリマーがいしの適用は、世界中で電力送配電施設において拡充されてきている。しかしながら、長期信頼性の観点から、磁器がいしと比較したポリマーがいしの劣化現象の存在は、その更なる利用や適用範囲の拡大に向けての問題点として指摘されている。

高分子材料の初期劣化過程を定量化する指標の一つとして、材料表面の撥水性が多く用いられている。この撥水性は、材料の絶縁性能低下の指標として通常、試料表面上水滴の接触角や表面への蒸留水噴霧による付着水滴の分布イメージを観測することによって評価されている。⁽¹⁾⁽²⁾

本研究ではこの高分子材料表面の撥水性を、試料表面に噴霧または個別に設置した水滴の撥水状態の画像解析による測定に加えて、その誘電計測結果を用いることにより、高分子材料の初期劣化過程をより定量的に解析・評価可能とすることを目指して研究を進めてきた。本論文では、この材料の劣化状態の定量化に影響すると考えられる、いくつかの物理的指標に対してそれぞれ検討を加え、解析結果をより信頼性の高い指標とすることを目指した。⁽⁴⁾⁽⁵⁾

2. 撥水性の測定に影響を与える事象

2.1 表面自由エネルギー

固体表面の撥水性は、固体自身とその表面で水滴を形成する液体の、両者の表面自由エネルギーの関係によって主に決定される。図1に示すように、表面張力により大気中ではほぼ球形である液体の小滴を、固体表面上に接触させると、水滴は球状から水膜状までの形状の中で、表面自由エネルギーや重力などのつり合いで、ある平衡状態をとる。図1のように固体面が水平にあり、その上に水滴を滴下した場合には、重力による水滴の変形が無いとすると、水滴の表面と固体・液体界面の接触角 (contact angle) θ は、表面張力などの自由エネルギーの固体表面での平衡条件により、(1)のヤングの式 (Young's equation) で表される。

$$\gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta = \gamma_S \quad (1)$$

ここで、 γ_L , γ_S , γ_{SL} のLは液体、Sは固体を意味し、それぞれ大気中での液体及び固体の表面エネルギー (表面張力) と固液2相間の界面エネルギーである。これらの表面自由エネルギーは物質を形成する分子構造やその配置などにより変化するが、ポリマーがいしの劣化を考える場合には、主に材料の吸水や劣化 (特に有極性化) による表面エネル

* 電気情報工学科

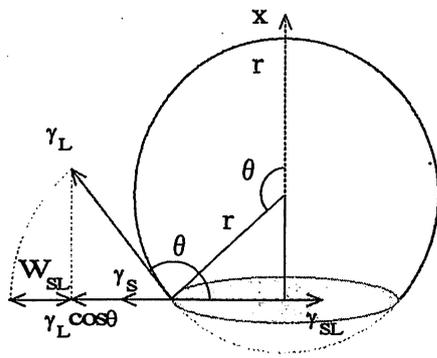


図1 固体表面上の水滴と各表面自由エネルギー ($\theta > 90^\circ$).
 付着仕事 W_{SL} は $\gamma_s + \gamma_L$ から γ_{SL} を引いた値で、
 接触面の単位面積当りの付着仕事エネルギー。

ギーの増加や、シリコンゴムなどでは材料中の低分子量成分が表面に染み出し、この成分が低表面エネルギーであるために撥水性が回復・向上すること、低または高表面自由エネルギー分子鎖の反転や配向、撥水状態が固体面の表面荒さと関係することなどが報告されている。⁽¹⁾⁻⁽³⁾

接触角は目視や画像計測により求めることができる。水滴が球の一部と見なせる場合には、接触角は水滴の頂点の高さを h 、水滴の半径を a とすれば、 $\theta = 2 \arctan(h/a)$ により求めることができる。また、最近では測定位置による接触角のばらつきの状態をも材料表面の劣化判定に反映させるため、試料表面に水滴を噴霧し、その撥水状態を観測すること(スプレー法)もよく用いられている。⁽¹⁾⁻⁽³⁾

なお、固体及び液体の表面エネルギーと接触角 θ や、それらと固液界面の付着(接着)仕事 W_{SL} との関係はデュプレの式(Dupré equation),

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - W_{SL} \quad (2)$$

で表され、図1の各張力ベクトルの関係は(1)式よりも(2)式の方が理解しやすい。(なお、 θ が90度以下では(1)式が理解しやすい)

2.2 表面自由エネルギーの温度依存

上で述べた試料表面の撥水性は、固体自身と水滴を形成する液体の、両者の表面自由エネルギーの温度依存性によっても変化する。ここで実測定時に問題となるのは、測定温度を必ずしも一定とできないことや、試料を高温または低温の試験環境にて劣化等の測定を実施している状態で、測定時に試料温度の室温などの測定温度へ向けた変化が生じ、そのことが測定結果にどの様に影響するかである。

一般に表面自由エネルギーは負の温度依存性を有しており、水では0°Cから100°Cまでで約76から59[mN/m]まで低下する。このことは測定温度が上昇すると水滴の表面自由エネルギーは低下し、水滴はより固体面に引きつけられ撥

水性が低下することを意味する。一方、固体表面の表面自由エネルギーも温度上昇とともに低下するため、固体表面の撥水性は向上することとなる。実際の測定ではこの両者が同時に起きており、固体と液体のどちらの効果が撥水性の変化に現れるのかということになる。

シリコンゴムなどの低表面自由エネルギー材料は撥水性が良好で、本研究でも充填材であるATH(Alumina Tri-Hydrate)の分量や補強用シリカを含めたそれら充填材の表面処理の有無による、計8種類の試料を対象に測定を継続している。このような低表面自由エネルギー固体の撥水状態の温度変化を考えると、測定温度上昇による固体自身の表面自由エネルギーの低下は、比較的大きな表面自由エネルギーを有する水滴の表面自由エネルギーの低下よりも少ないと考えられ、相対的に水滴の表面自由エネルギーの低下による効果が顕著となり、撥水性は低下するものと考えられる。

2.3 試料温度の時間変化の測定

試料温度を測定に用いる室温に比べて低温または高温とすることは、水浸劣化過程や乾燥回復過程の測定において多く発生すると考えられる。このことは、測定時には試料の設定温度から測定温度への時間的変化が起こっており、水滴の噴霧に際しても、試料面および試料面上の水滴の温度は変化することを意味している。そこで、50°Cの恒温曹中の試料を取り出した後、試料表面温度を観測し始めてから30秒間の温度変化を測定した。その結果を図2に示す。約30秒間で試料の温度がほぼ室温と同じ温度に低下してることがわかる。温度測定を開始した0秒での試料温度が36°C付近であるのは、試料を取り出して温度測定を開始するまでも、少し試料温度が下がってしまうためである。

このことから、実際に行っている試料表面上の水滴の画像計測や誘電特性の測定に際しては、試料温度はほぼ室温になっていると考えてよいことが確認できた。この図2に示した試料表面の過渡的温度変化が、撥水状態の観測結果にどの程度影響するかに関しては、今後検討を進めていく必要がある。図3は、水滴噴霧直後の試料面の温度分布を計測した結果で、水滴部分と試料表面の温度差は約2°C程度であった。この噴霧水滴と試料表面の温度差は数秒間で同化し、サーモグラフには観測できない。言い換えると、試料面と水滴の温度は撥水性観測時には等しいことが予想できるが、試料自身の表面温度に分布があることに注意する必要がある。しかしながら、その温度差は図3の測定に於いて1.5°C程度であり、先の固液両者の温度変化が撥水性の観測結果に与える影響を考慮するとしても、大きな誤差は生じないと考えられる。また、画像解析時には水滴の円形度を評価するため、試料エッジ部分の水滴は除去して画像計測することが望ましい。結局、この試料温度分布の影響はほぼ無視することができると考えられる。

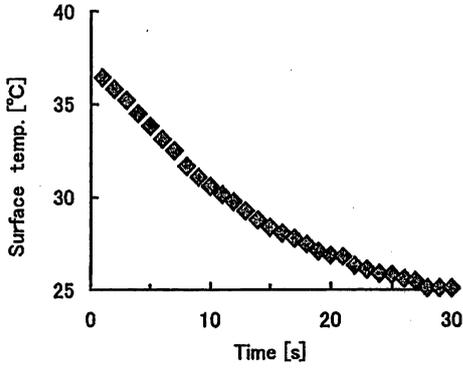


図2 室温へ平衡していく固体表面温度の時間的变化

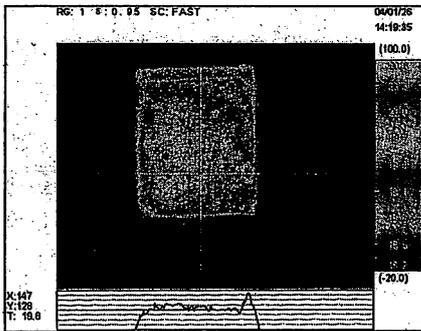


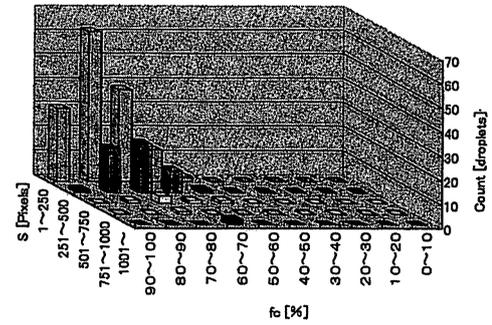
図3 試料表面上への水滴噴霧直後の温度分布 (2°C程度の温度差がある) (NEC 三栄 TH7102MV)

3. 撥水性の画像解析による定量的評価^{(7), (8)}

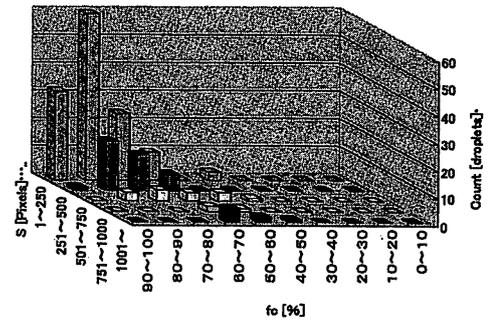
3.1 水浸劣化に伴う撥水状態の変化

固体表面の撥水性は、試料表面に蒸留水などの液体を噴霧することにより、その撥水状態の画像計測を行うことにより定量的に評価可能である。画像解析指標としては、水滴の大きさの分布 (撥水性が良いと水滴は小さく、撥水性の低下に伴い大きな水滴となる) とその円形度 (撥水性が良いと水滴の円形度は最大値の1に近いが撥水性が低下するとともに円形度も低下する) を x 、 y 軸に、水滴の各計測面積区分と円形度区分での個数を縦軸に画像計測し、3次元表示すると良い。

画像解析結果の一例として、常温と50°Cでシリコンゴム試料を水浸していく過程での水浸前と水浸4日後の撥水状態を画像解析した結果を、それぞれ図4と図5の(a)水浸前、(b)水浸4日後に示す。水滴面積 S (奥行き)が小さく真円度 fc (横軸)が大きい左奥の水滴が多くあると撥水性が良いことを意味しており、逆に水滴面積が大きく真円度が低い手前右側の水滴が多くなるにつれ、撥水性が低下した状態を示している。図4と図5により、水浸により撥水性は低下すること、水浸温度の高い50°Cの方が、より撥水性が低下しているのが確認できる。

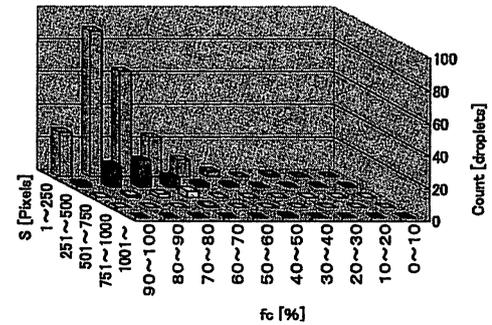


(a) 水浸劣化前

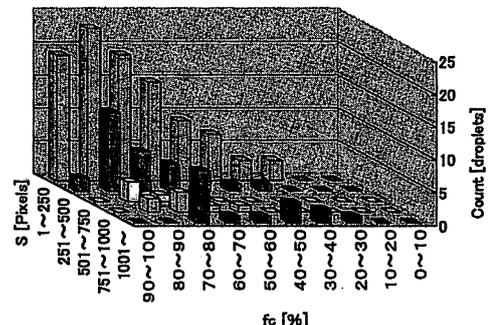


(b) 4日間の水浸劣化後

図4 試料表面上の水滴の画像解析結果 (室温)



(a) 水浸劣化前

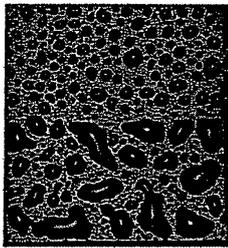


(b) 4日間の水浸劣化後

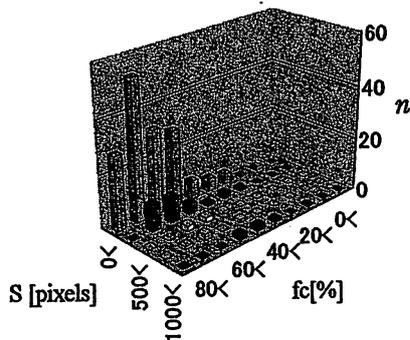
図5 試料表面上の水滴の画像解析結果 (50°C)

この画像解析結果の表示方法の問題点は、撥水レベルが大きく低下すると、水滴が連結しはじめ、より大きな水滴となるときに、その個数での評価では、小さな水滴との重み付けが不公平となることがあげられる。このことを解消

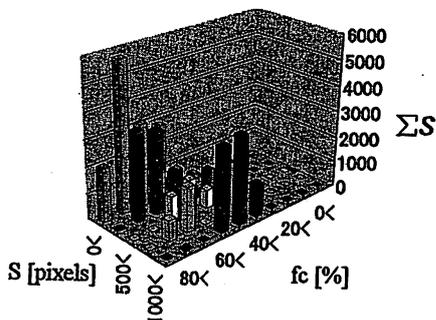
したより良い撥水性の画像解析結果の表示方法としては、各大きさおよび円形度範囲の水滴の個数ではなく、それらの全計測面積に対する面積率や、水滴の個数にそれぞれの水滴の大きさを掛けたものを縦軸の指標にすることなどが考えられる。この x_i, y_i 各区分の水滴の面積を3D表示の縦軸とした結果を図6に示す。試料としては下に示した、試料の下側半分だけを水浸して撥水性を低下させた試料の画像を解析に用いた。(a)の改善前(縦軸は各区分の水滴数)では、上半分の撥水性の良い状態の表示がグラフで顕著となっているが、(b)の改善後(縦軸は各区分の水滴の面積)では、上半分と下半分の撥水性の良好な部分と低下した部分の両者が存在することが、グラフにはっきりと示されている。



撥水画像(下半分のみを水浸劣化)



(a) 改善前(縦軸は各区分の水滴数)



(b) 改善後(縦軸は各区分の水滴の面積)

図6 画像解析結果の表示方法の改善

3.2 水滴の交流電界下における動的挙動

試料であるシリコンゴムの固体表面上にくし形電極系を設置し、交流電界を印加した^{(4),(6)}。この電極間に水滴を

設置すると、その撥水状態に関係した水滴の振動が観測される。今回、この水滴振動の動画画像解析結果の数値指標の時間変化をフーリエ変換することで、水滴振動に関係した周波数スペクトルを求めた。その結果、水滴の振動には印加電圧と同じ周波数である基本波成分の他、画像解析指標ごとに異なった高調波成分が観測されることが明らかとなった。

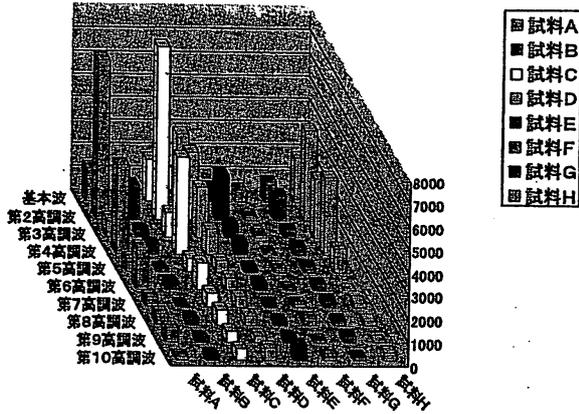
交流電界下における水滴動画画像のスペクトル解析結果の一例を図7(a)-(c)に示す。図7(a)は水滴面積の変化のスペクトルを、図7(b)は水滴円形度のスペクトルを、図7(c)は水滴の重心位置のスペクトルをそれぞれ示している。試料AからDはシリコンゴム中のATHドシリカ充填材の表面処理が施していないもので、ATHをそれぞれ0, 50, 100, 150重量部充填したものである。試料E~Hは、充填材に表面処理を施して、同じくATHを0, 50, 100, 150重量部充填したものである。撥水状態としては一般に、表面処理を施した充填材を充填する方が良く、ATH充填材も少ない方が撥水性は良いと言われている。今回の実験では一定条件で水浸劣化後の試料に対して、試料Aにて最も大きな水滴振動が生ずる実験条件にて、全ての試料の測定を行った。

図7(a)の水滴の面積は第2, 第4高調波成分が顕著であり、水滴が分極し印加電界によるクーロン力で、正と負のピーク電界で半周期ごとに電界方向に引っ張られ、伸び縮みしていることを示唆している。試料A-DとE-Hでスペクトルの出方が異なるのは、充填材の表面処理により撥水状態が変化しているためであるが、これは試料Aの水滴の共振条件と試料E-Hの共振条件が異なることを示唆しているのみで、試料A-DとE-Hのどちらが撥水状態がよいかを表すものではないことに注意が必要である。

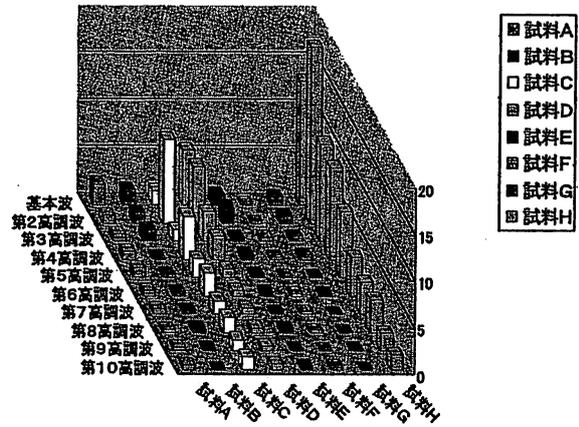
図7(b)の水滴の円形度の動的変化を見てみると、ATHの添加量の多い試料C, D, Hで大きなスペクトルが観測されている。円形度の低下は撥水性の低下と関係するので、先のATH充填による撥水性の低下との対応が有るものと考えられる。また、図7(c)の水滴重心位置の変化のスペクトルを見てみると、重心位置では、基本波と第3高調波成分が顕著なスペクトルとして観測されている。このことは水滴が帯電し、正負印加電界のピークで電極間を電界方向に非線形に振動していることを示唆している。また、A-D, E-HとATH充填量の増加に伴い、より大きな振動スペクトルが観測される傾向を示しており、先のATH充填による撥水性の低下との対応が観測できている。

水滴の振動が交流電界下に於いて、試料表面の撥水状態と対応して複雑な振る舞いをしていることが確認された。シリコンゴム試料の劣化状態を観測する有効な測定手法として、交流電界下における試料の漏れ電流成分をスペクトルで成分分離して、低周波数側から導電電流成分、アーク放電成分、部分放電成分として分離し、これらの経時変

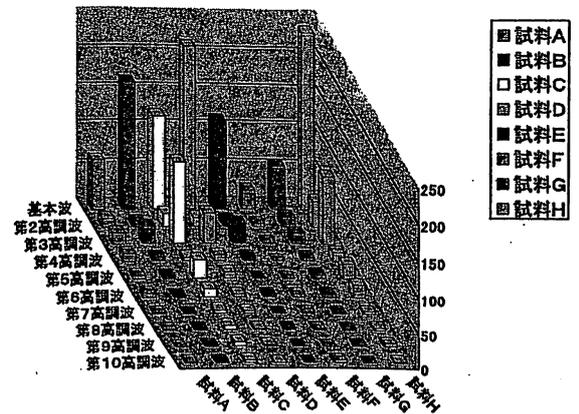
化を部分放電の ϕ - Q - n パターンの経時変化と同様に利用することが有力な劣化診断手法として考えられているが、以上に述べた水滴の振動現象も観測電流に高調波成分として計測されるため、電界や電極配置などの実験条件に注意が必要である。また、水滴の動的挙動と撥水状態の定量的な相関関係を明らかにするには、測定方法や測定条件などを更に検討する必要がある。



(a) 水滴面積の周波数スペクトル



(b) 円形度の周波数スペクトル



(c) 重心位置の周波数スペクトル

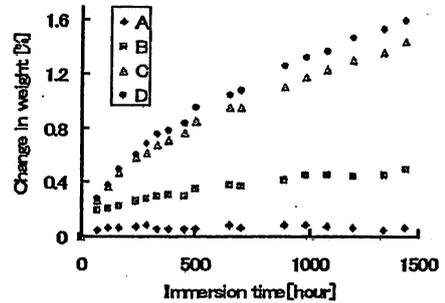
図7 交流電界下における水滴の動的挙動スペクトル

4. 試料の水浸と乾燥による重量変化

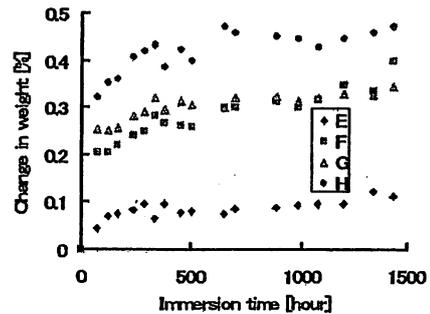
試料を長時間水浸し、その吸水による重量変化を測定した。その結果の一例を図8に示す。今回測定した試料A~Hについては、試料中へのATHの配分量の増加とともに吸水量は大きくなるが、補強用シリカとATHに表面処理を施すことにより、その吸水量はかなり抑えられることがわかる。

表面張力の大きな水の吸収は本来低表面自由エネルギーである試料の表面自由エネルギーを増加させる。また、水浸中には水中への試料内の低分子量成分の溶出も生じていると考えられ、このことも撥水性を低下させる要因となる。

図9はシリコンゴム表面を観測した結果で、約 $1\mu\text{m}$ 程度の直径の充填材が確認できる。シリコンゴム表面はごく平らで、場所により1から $2\mu\text{m}$ 程度の凹凸がある。この充填材とシリコンゴムとの界面が、吸水量や撥水性、誘電特性や導電特性に大きく影響するものと考えられる。



(a) A-Dシリカ表面処理無し



(b) E-Hシリカ表面処理有り

図8 室温における試料の吸水による重量変化

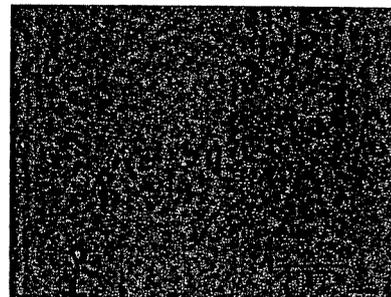


図9 シリコンゴム表面の拡大写真 (OLYMPUS OLS3000)

5. 誘電特性による定量的評価

今回測定した試料A~Hの初期状態における高電界誘電特性を平行平板挟み込み電極系で測定した。その結果の一例を図10に示す。誘電損失電流は、試料中へのATHの配分量の増加とともに増大するが、ATHや補強用シリカに表面処理を施すことにより、その誘電損失はかなり抑えられることがわかる。これらのことは4.の吸水量の測定結果と同様に、補強用シリカとATH充填材に表面処理を施すことの有益性を示唆している。また、シリコンゴム自身の吸水量とその誘電特性に関する試料Aと他の試料を比較すると、吸水量の大きさよりもATHなどの充填材とシリコンゴムとの界面の状態が、吸水量や誘電特性により大きく影響していることが示唆される。

次に、試料容量の各15日間の吸水と乾燥による変化を表1に示す。吸水量と充填材の表面処理状態に対応した容量の増減が観測できることがわかる。これらの誘電計測はくし形電極系を用いるなどして、試料の片側表面からも観測可能である。(4)(9)

6. まとめ

高分子電気絶縁材料の初期劣化過程に関して、撥水性や表面自由エネルギーの観点から、その定量化に関する実験条件や結果の解析方法について検討した。また、試料の充填材の配分量やその表面処理状態、撥水状態の水滴の動画解析を用いたスペクトル観測や吸水量、誘電計測結果との関係を明らかにした。その結果、充填材であるATHとシリカに表面処理を施すことによって、試料の初期状態やその劣化の進展を大きく改善できることが示唆された。

謝辞

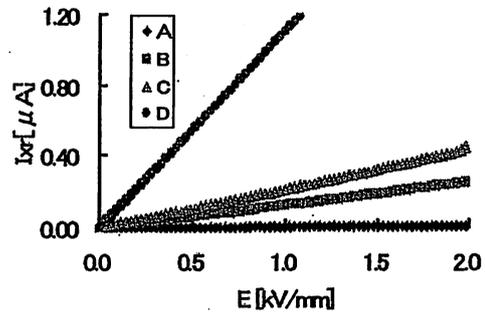
本研究の一部は文部省科学研究費（基盤研究(B)）の援助により行われた。各種実験等は本研究室卒研学生、足立俊介君、角谷 駿君、堀部彰彦君、野田理奈さんらにより実施された。ここに感謝する。

参考文献

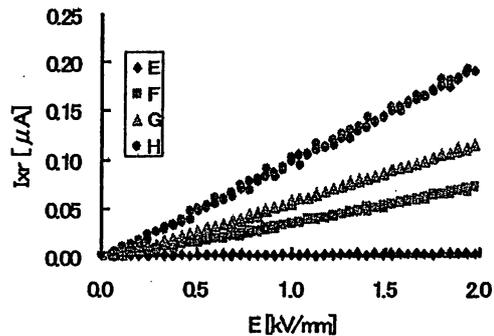
- 1) 電気学会：「複合絶縁の界面現象とその評価」, 電気学会技術報告, 第694号, pp.51-56. (1998)
- 2) T. Tokoro: "Hydrophobicity and Surface Free Energy of Polymeric Insulating Materials", 岐阜高専紀要, Vol.35, pp.135-142. (2000)
- 3) 電気学会：「複合絶縁の界面現象」, 電気学会技術報告, 第948号, pp.62-72. (2004)
- 4) 所 哲郎：「ステンレス製くし形電極を用いた高電界誘電特性

の測定」, 岐阜工業高等専門学校 技術教育・研究報告, Vol.1, No.1, pp.45-48. (2001)

- 5) T. Tokoro, Y. Katayama and M. Kosaki: "Dielectric Measurement of Water Droplet Behavior on Polymer Insulator Surface", 第34回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, Vol.34, B-4, pp.53-56. (2002)
- 6) T. Tokoro, Y. Katayama, Y. Omoto and M. Kosaki: "Relation between Motion of Water Droplets and Dielectric Property of Silicone Rubber under AC High-field Application", IEEE ICPADM, S24-4, pp.1236-1239. (2003)
- 7) 岩崎崇也, 所 哲郎*, 小崎正光：「ポリマー材料の撥水状態の誘電計測と画像解析による評価」, DEI-04-67, pp.55-58. (2004)
- 8) T. Tokoro, T. Iwasaki and M. Kosaki: "Diagnosis of Hydrophobic Condition of Polymer Materials using Dielectric Measurement and Image Analysis". Proceedings of IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 7B-6, pp.627-630. (2004)



(a) 充填材未表面処理試料



(b) 充填材表面処理試料

図10 初期状態試料の誘導損失電流の電界依存性

表1 各試料の吸水と乾燥に伴う電気容量の変化

Immersion in room temp.	C[pF]			
	A	B	C	D
Before aging	14.64	19.77	22.30	31.67
15days aging	15.36	22.16	36.16	71.76
15days recovery	14.74	21.37	28.07	37.07
	E	F	G	H
Before aging	13.68	17.20	17.99	18.59
15days aging	13.76	18.89	20.39	21.49
15days recovery	14.17	18.24	18.34	18.74

05TH8798

Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM 2005)

June 5-9, 2005

The Kitakyushu International Conference Center,
Kitakyushu, Japan

Sponsored by:

IEEJ Technical Committee on Dielectrics and Electrical Insulation
IEEE Dielectrics and Electrical Insulation Society

Co-sponsored by:

Kyushu Institute of Technology
Waseda University
City of Kitakyushu
Kitakyushu Convention Bureau

Supported by:

IEEE Fukuoka DEI Chapter
IEEE Tokyo DEIS Chapter

Vol.1



Film Thickness Dependences of Ac High Field Dissipation Current Waveform for Low Density Polyethylene

Kazuyuki Tohyama^{1*}, Suguru Masuda¹, Masayuki Nagao², Tetsuro Tokoro and Masamitsu Kosaki³

¹Numazu National College of Technology,
Ooka 3600, Numazu-city, 410-8501, Japan

²Toyohashi University of Technology,
Tempaku 1-1, Toyohashi-city, 441-8580, Japan

³Gifu National College of Technology,
2236-2 Kamimakuwa, Motosu-city, Gifu 501-0495, Japan

* E-mail: tohyama@numazu-ct.ac.jp

Abstract: Polyethylene is widely used as the insulator for power cable. To investigate the conduction mechanism for power cable insulation under ac high field, it is very important to acquire the dissipation current under actual running field. Recently, we have developed the unique system, which make possible to observe the nonlinear dissipation current waveform. In this system, to observe the nonlinear properties with high accuracy, capacitive current component is canceled by using inverse capacitive current signal instead of using the bridge circuit for canceling it. We have already reported that the dissipation currents of 40 μm thick LDPE film at 10 kV/mm and over 140 Hz, it starts to show nonlinearity and odd number's harmonics were getting large. To investigate the conduction mechanisms in this region, especially space charge effect, various kinds of estimation, such as time variations of instantaneous resistivity for one cycle, FFT spectra of dissipation current waveforms and so on, has been examined. As the results of these estimations, it was found that the dissipation current will depend on not only the instantaneous value of electric field but also the time differential of applied electric field due to taking a balance between applied field and internal field. Furthermore, two large peaks of dissipation current for each half cycle were observed under certain condition. In this paper, to clarify the reason why it shows two peaks for each half cycle, the film thickness dependences of dissipation current waveforms were observed by using the three different thickness LDPE films.

INTRODUCTION

Nonpolar polymers, such as polyethylene, polypropylene and so on, are widely used as power cable's insulation and power capacitor's dielectrics. Although these materials have excellent short-term mechanical and dielectric properties they are susceptible to long-term degradation caused by the effect of the high electric field. It is well known that at high electric field charge injection and space charge formation can occur in the polymer and cause insulation aging. To

access the operating condition of the insulation, absorption current and $\tan\delta$ are usually measured for dc and ac applications respectively.

Under ac high field, it is extremely difficult to measure the dissipation current component of the conduction current because it is around 0.01 % of the capacitive component. Conventionally, bridge circuits will be used to cancel the large capacitive current; however, in this case only the fundamental component of the dissipation current is precise. Therefore, the accuracy of harmonics is not enough. However, accuracy of harmonics is getting important to study the conduction mechanism and space charge effect under ac high field.

Recently, a new method^[1-3] which does not use a bridge system, was developed by authors. In this method, an arbitrary function generator was used to compensate the capacitive component of the charging current and the measurement system was automated and controlled by a computer. The use of computer and digital signal acquiring system makes it possible to save and analyze the large amount of data instantly. FFT technique also is utilized to obtain the spectra of dissipation current and separate the signal and noise. This new method can provide harmonics of dissipation current with high accuracy, which will be enough to analyze the space charge effect.

Previously, it was reported the frequency dependences of dissipation current waveforms of LDPE 40 μm thick films at 10 and 15 kV/mm^[4-5]. Dissipation current waveforms show nonlinearity and the value itself is getting large with the increase of frequency above certain condition. In addition, in higher frequency, dissipation current waveform shows 2 peaks in each positive and negative half cycle. To understand this phenomenon, various kinds of estimations were carried out^[5]. It is well known that the first peak of each half cycle may occur due to the injected homo space charge become hetero just after inverse of polarity under alternative electric field^[6-9]. On the other hand, the second peak of each half cycle appears after the peak of

applied field. In this region, applied electric field is getting small, so why it starts to increase again is hard to explain so far^[5]. Injected homo space charge will make relief the electric field at vicinity of each electrode, however, these homo space charge make to enhance electric field in bulk instead. If this second peak may relate with carrier movement in bulk due to these homo space charge, it should show the film thickness dependence. To confirm this effect, various thickness LDPE films are prepared and examined.

It is well known that space charge effect is a time dominant phenomenon. Under ac field, not only the value of electric field but also the time differential of electric field is always varying and should affect the charge injection and space charge formation. In order to estimate this effect, high field triangle waveform application which makes the time differential constant with varying the value and includes polarity reversal, is carried out by using the latest dissipation current waveform observation system. Rectangular waveform is selected as the capacitive current canceling signal.

In this paper, the instantaneous internal electric field enhancement effect at the later part of each positive and negative half cycle which mentioned above and the effect of the time differential of electric field will be discussed. Electric field dependences of dissipation current waveforms observation were carried out by using three different thickness LDPE films to confirm the bulk effect. FFT analyses are employed to know the behavior of spectrum distributions, especially 3rd and 5th harmonics of the dissipation current. Furthermore, from the results of high field triangle waveforms application, the E-I properties in each case is discussed.

SAMPLE AND EXPERIMENTS

Sample

LDPE films in three different thickness 37, 72 and 93 μm were used as the sample for sinusoidal waveform application and thickness 21.5 μm was used for triangle waveform application, respectively. Four same thickness film samples were prepared at the same time to confirm reproducibility. A three-terminal electrode system was employed. Here, these electrodes were formed by gold evaporation. This film sample was put into the sample holder. Then, to avoid the partial discharges, the holder was set in high-pressure N_2 gas chamber (0.2 MPa).

Experiments

Outlines of the dissipation current waveform observation system has been described else where [1]. Arbitrary Function Generator (Tektronix AFG320 / NF WF1946A) and Digital Phosphor Oscilloscope

(Tektronix TDS3052) were connected to personal computer via GP-IB cable. Sinusoidal waveform signal was generated from AFG320, triangle waveform signal was generated from WF1946A, respectively. Here, to make the digital noise small, this signal has 12 bit vertical resolution and 16,384 data points by using edit function. Generated signal was amplified at high voltage amplifier (Trek Model 610C) and applied to the sample in the chamber. Here, this amplifier's slew rate is 20 V/ μs . It is enough to apply the exact sinusoidal waveforms up to 200 Hz for 100 μm thick film sample (Here, in the case of the experiment at 200 Hz and 15 kV/mm, the sample thickness 100 μm , the expected maximum slew rate value will be around 2.0 V/ μs). Furthermore, the output of the amplifier has been experimentally confirmed that there was no distortion on the applied ac high voltage waveform when the ac high voltage at 200 Hz, 15 kV/mm was applied to the 100 μm thickness LDPE film sample. During applying ac high voltage to the sample, simultaneously, a canceling signal (cosine waveform / rectangular waveform) was generated from another Arbitrary Function Generator (Tektronix AFG310 / NF WF1946A) and connected to the main electrode via serial resistor R_s . Only the dissipation current component and un-canceled capacitive current flowed the detecting resistor R_D . The detected voltage signal was amplified by an operational amplifier and was stored by TDS3052.

The electric field was increased from 1 to 15 kV/mm in steps of 1 kV/mm with 5sec at each step. The temperature was around 25 °C. Initial setting frequency was 50 Hz. After the electric field dependence observations of dissipation current waveforms at 50 Hz, same procedures were carried out at 100, 150 and 200 Hz, respectively. To ensure the accuracy for 10th harmonics, number of data point per one cycle is set over 1,000 points. To eliminate the digital noise in extremely higher frequency region, low pass filter processing with FFT technique was introduced above 11th harmonics. Conversion from voltage unit to current unit were calculated by dividing voltage by resistance R_D ($10[\Omega]$) and amplification rate (1,000) of operational amplifier.

RESULT AND DISSCUSSION

Film Thickness Dependence of Dissipation Current Waveforms.

Dissipation current waveforms at 6 and 15 kV/mm, room temperature, which results were obtained from different thickness film samples, is shown in Fig. 1. In this figure, at 6 kV/mm, dissipation current waveform is almost sinusoidal and there are no film thickness dependence. The dissipation current waveform of all film samples had four peaks for one ac cycle at 15 kV/mm. Here, each peaks are named P1, P2, P3 and P4 as shown in Fig.1.

Amplitude of peaks P1 and P3 are almost same between each sample and appeared at 60° and 240°, respectively. As these peaks appeared just after the polarity reversal and showed no film thickness dependence, it is considered that charge injection from the electrode is mainly occurred in this phase.

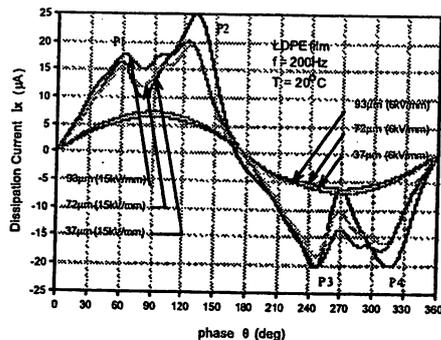


Fig. 1 Dissipation current waveforms obtained from different thickness film samples.

On the other hand, the values for P2 and P4 peaks which appeared at ~130° and ~310°, respectively, showed the film thickness dependence. Variation of dissipation current after each peaks P1 and P3 is also differ with the film thickness. Thinner film sample's variation is larger than thicker one. As peaks P2 and P4 showed the film thickness dependence, it seems to consider that the conduction mechanism in this region will be related on the charge movement in bulk.

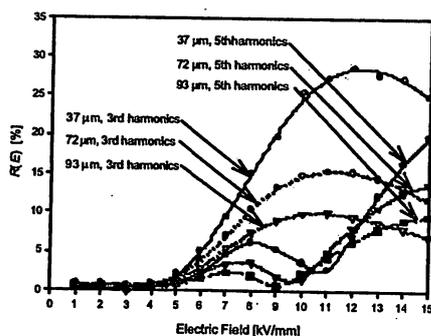


Fig. 2 Electric field dependences of 3rd and 5th harmonic component for different thickness film samples.

Fig. 2 is electric field dependence of 3rd and 5th harmonics for different thickness film samples. These data were deduced from the results of electric field dependence of dissipation current waveform by using FFT analysis. As shown in Fig.2, up to 6 kV/mm, 3rd and 5th harmonics are quite small and there are no film thickness dependence. Over 7 kV/mm, both 3rd and 5th harmonics starts to increase and 5th harmonics show the relatively small peak first. Then, 3rd harmonics show the large peak. Over 10 kV/mm, 5th harmonics start to increase again. These results indicate that the time variation of dissipation current is getting rapid with the electric field increment. As shown in Fig. 2, once the 3rd and 5th harmonics

appeared, then the film thickness dependence also were observed.

Electric field vs. dissipation current properties.

Dissipation current waveform versus phase angle of LDPE film under triangle waveform at each frequency is shown in Fig. 3. Applied electric field is also plotted on same graph. It is confirmed that there were no distortion both the applied triangle waveform and rectangular waveform (canceling signal). Here the maximum value of electric field for triangle waveform corresponds to the maximum value of that for sinusoidal waveform. Even though the applied field is same, detected current shows big different between before and after 90° for positive half cycle and 270° for negative one. Before 90° (increasing phase), detected current is increasing with applied field but the value itself is one tenth of that after 90° (decreasing phase). It seems to be considered that the current after 90° will correspond the space charge relaxation phenomena. As shown in Fig.3, increment of frequency makes the detected current's peak increase. In time scale, this relaxation time was same in each frequency.

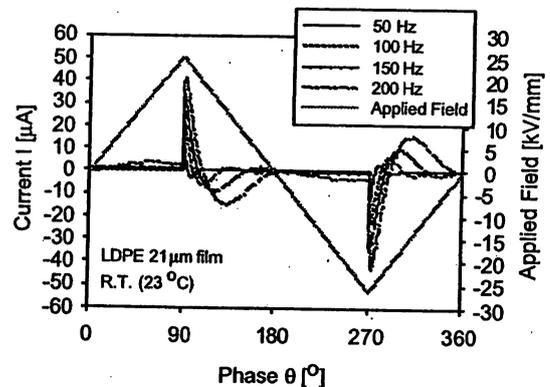


Fig. 3 Dissipation current waveform of LDPE film under triangle waveform application at each frequency.

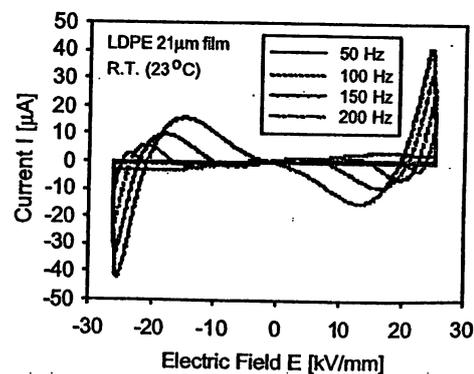


Fig. 4 E-I properties of LDPE film under triangle waveform application.

Electric field versus dissipation current property of LDPE film that is obtained from the result of Fig.3 is shown in Fig.4. As shown in Fig. 4, Electric field versus

dissipation current property deviated from ohmic and shows hysteresis curve. In addition, some part of that flows to opposite direction. It seems to be considered that the sudden change of time differential of applied electric field at 90° and 270° disordered the balance between the applied field and the inner field formed by injected space charge. Then, the large amount of current flow continued until the internal field recovered the balance with applied field.

In order to investigate the effect of the time differential of applied electric field, only the increasing phase's electric field versus current properties is represented in Fig. 5. E-I properties at 50 and 100 Hz are almost ohmic and the value itself is quite small in this region. On the other hand, those at 150 and 200 Hz show nonlinearity. Here, as the property around the zero crossing will depend on the balancing condition of canceling signal, conduction mechanism around zero crossing, especially negative slope properties at 200 Hz avoid discussing in this time. At 150 Hz, the curve shows the peak around ± 5 kV/mm and then it seems to saturate. At 200 Hz, same behavior is observed around ± 15 kV/mm but the maximum current is larger than that at 150 Hz. These results coincide with the frequency dependence of dissipation current waveform.

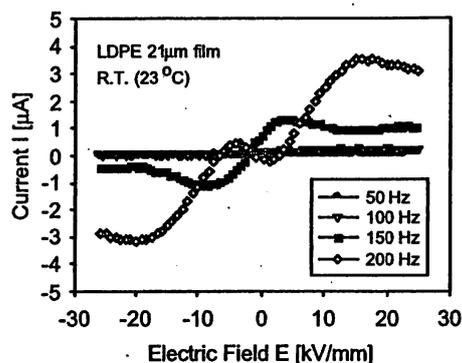


Fig. 5 E-I properties of LDPE film under triangle waveform application (Increasing phase only).

CONCLUSION

In order to study the charge behavior under ac high field, by using the latest observation system, dissipation current waveform under ac high field and under triangle waveform application are carried out and the film thickness dependence of dissipation current waveform and the effect of time differential of applied electric field are discussed. As the results of these experiments, where the dissipation current waveform show the nonlinearity, peaks P2 and P4 showed the film thickness dependence. It is also confirmed that the time differential of applied electric field affect the conduction under ac high field. On the experiments under high field triangle waveform application, as the quite large amount of

current, which seems to consider the space charge relaxation phenomena, were observed. Image force of injected charge, filamentary conduction which makes the restricted area's internal field high and non uniform, and so on, should be carefully estimated to consider the conduction mechanism in this area.

REFERENCES

- [1] A. Tanaka et al.; "High Field Dissipation Current Waveform of Polyethylene Film Obtained by New Method", 2002 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Cancun, Mexico, pp.610-613, October, 2002
- [2] K. Tohyama et al.; "Development of High Accuracy Measurement System for Dissipation Current of Nonpolar Polymers", 2000 IEEE Annual Report CEIDP, Vol. II, pp.713-716, Victoria, CANADA, 2000
- [3] A. Tanaka et al.; "High Field Dissipation Current Waveform of Polyethylene Film Obtained by New Method", 2002 IEEE Annual Report CEIDP, pp.610-613, Cancun, MEXICO, 2002
- [4] S. Kawaguchi et al.; "Frequency dependence of high field dissipation current waveform of LDPE film", 2003 IEEE Annual Report CEIDP, pp.494-497, NM, USA, 2003
- [5] S. Kawaguchi et al.; "Frequency Dependence of Dissipation Current Waveforms of LDPE Film under Ac High-Field", The Papers of Technical Meeting on DEI, IEE Japan, DEI-04-69, pp.63-68, 2004 (in Japanese)
- [6] M. Nagao et al.; "High-field Dissipation Current Waveform in e-beam Irradiated XLPE Film at High Temperature", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.3, pp.375-379, 1996
- [7] T. Tokoro et al.; "High-field Dielectric Properties and ac Dissipation Current Waveforms of Polyethylene Film", IEEE Trans. on EI, Vol. 27 No. 3, pp.482-487, 1992
- [8] K. Tohyama et al.; "Transient Response of High-Field AC Dissipation Current of Electron Beam Irradiated Crosslinked Polyethylene Film at AC Ramp Voltage Application", Trans. IEE of Japan, Vol. 116-A, No. 12, pp.1101-1106, 1996
- [9] A. Bulinski et al.; "Diagnostic Measurements of High Voltage Polymeric Cable Insulation", 1995 ISEIM, pp.19-26, Tokyo, JAPAN, 1995
- [10] K. Tohyama et al.; "Simultaneous Measurement of Electroluminescence and Dissipation Current in Cable Insulation", Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Nagoya, Japan, pp.1051-1054, June, 2003
- [11] S.S. Bamji et al.; "Electroluminescence due to Impulse Voltage in Cable-grade XLPE", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6 No.3, pp.288-294, 1999

Dielectric Measurements of Degradation Condition of Polymer Material Surface

T. Tokoro*, J. Sato, T. Iwasaki and M. Kosaki

Department of Electrical and Computer Engineering, Gifu National College of Technology,
2236-2 Kamimakuwa, Motosu-city, 501-0495, Japan

* E-mail : tokoro@gifu-nct.ac.jp

Abstract: The application of polymer insulator, such as silicone rubber has been demanded to solve the subjects on a long-term reliability and on a diagnosis techniques. Dielectric measurement of the degradation condition of polymer material is one of the most useful techniques to evaluate these changes on the properties. In this study, a pair of inter-digital electrodes is used to detect the change in dielectric properties of silicone rubbers. It can detect the change in hydrophobic condition of polymer surface and also the change in bulk condition of the polymer. The dielectric property of insulating material is evaluated as loss tangent and capacitance by using the application of ac electric field. The inter-digital electrodes is set only on one side of the sample surface, however, it can evaluate the dielectric property by using the leakage of the electric field lines from the edge of inter-digital finger electrodes on the sample surface to the bulk region of the sample. High field tan δ -capacitance bridge system can successfully measure the condition of both the surface of polymer and also the bulk of the material for every one cycle of ac electric field application.

INTRODUCTION

The application of polymer insulator has been expanded in the field of power supply and distribution system all over the world. Compared to porcelain insulator, however, polymer insulator has been demanded to solve the subjects on a long-term reliability and on a diagnosis techniques.

Hydrophobicity of polymer surface is one of the degradation indices of polymer insulator material and is usually evaluated by using the image of sprayed water on the surface. This property is strongly affected by only the condition of surface of the material. In order to evaluate the degradation process of the polymer, both surface condition and also its bulk condition of the material are required to measure.

The hydrophobic condition is related to the surface free energies of both solid (silicone rubber) and liquid (water droplets). Surface free energy strongly affected by the temperature. Low molecular weight material (LMW), which usually has low surface free energy, also covers the silicone rubber surface and changes the hydrophobic condition [1].

Dielectric property of insulating material is also one of the degradation indexes of the materials [2]. It is usually measured by using three terminal parallel plane electrodes that sandwich the plane sample by contact both surfaces. In this paper, we have used inter-digital electrodes to measure the dielectric property from the one side of the sample surface [3]. Three terminal parallel plane electrodes are required to reduce the leakages of the electric field lines from electrode edges; however, for the measuring method by using a pair of inter-digital electrodes, this leakage of electric field line is used to measure the dielectric properties of both the surface and the bulk region of the samples.

SAMPLES AND EXPERIMENTAL METHOD

Samples

HTV silicone rubber (HTV-SIR) sheets with the size of 50 x 55 and 2 mm in thickness are used. Before the measurement, samples are dried in air at room temperature. The degradation condition of silicone rubber is simulated by using 8 kinds of different samples which has different concentration of ATH filler and with and without surface treatment of ATH and silica fillers [4].

Samples A, B, C and D are without surface treatment of fillers and has larger water absorption and, therefore, larger loss and capacitive currents compared to E, F, G and H, respectively. E to H are the correspond samples with surface treatment of fillers. The weight percentage of ATH filler of samples A to D and E to H are 0, 50, 100 and 150, respectively.

Inter-digital Electrodes

A pair of inter-digital electrodes is made from stainless steel. Both the electrode's width and interval are 4 mm. Thickness of the finger electrode is 3 mm. Schematic view of a pair of 2 mm width inter-digital electrodes is shown in Fig. 1. In this study, 4 mm width electrodes are used. This pair of inter-digital electrodes not only measures the leakage current through the sample on the electrodes but also measures the one through the insulating substrate under the electrodes. In this study, sample sheets are set on the electrodes. The number of sample sheets on the electrodes is 1, 2 and 3 sheets.

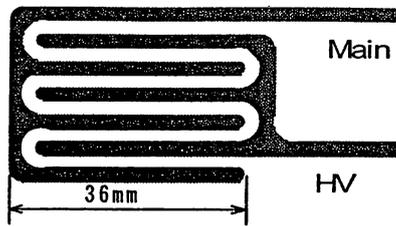


Fig.1. A pair of 2 mm width inter-digital electrodes. 4 mm width fingers are used in this study.

Experimental Method

Before the measurement, transfer function of the total measurement system is evaluated. After evaluating the transfer function of the measuring system, AC high voltage is applied to the sample and the Capacitance Bridge is adjusted to be balanced. After the bridge is balanced, set $\tan\delta$ dials to zero, which provide the loss current response from the balance detecting amplifier of the bridge system.

After digitizing the data, we can evaluate the high-field dielectric property of the sample by analyze the measurement result with using transfer function of this system. This technique can evaluate the change in dielectric property from the bridge balance condition without any additional balancing operation. Therefore, this system can measure the change in dielectric property for every one cycle of AC field application [3].

Figure 2 shows a schematic view of sample specimen and electrodes. For hydrophobicity measurement such as shown in Fig.3, dynamic motion of water droplets on the specimen surface is measured. In this case, sample is under the electrodes as shown in Fig.2 (b). In this study, however, electrodes are under the HTV-SIR sample as shown in Fig.2 (a). To check the measurement depth from sample surface to bulk, double and triple layer sample sheets are also measured.

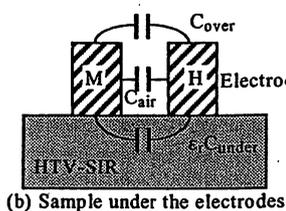
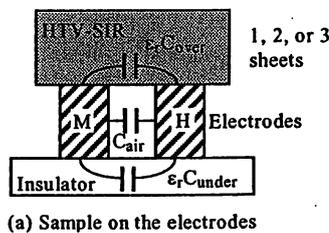


Fig.2. Schematic view of a specimen and electrodes. Type (a) is used in this study.

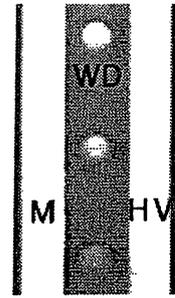


Fig.3. Top view of type (b) in Fig.2 to evaluate the hydrophobic condition by using dynamic motion of the water droplets under ac field application [4]. Both image analysis and dielectric measurements can detect the change in sample surface property.

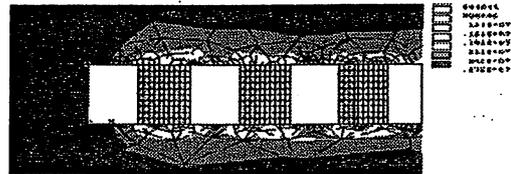


Fig.4. Electric field distribution around inter-digital electrodes of Fig.2 (b). The field distribution of 2 mm interval inter-digital electrodes is evaluated.

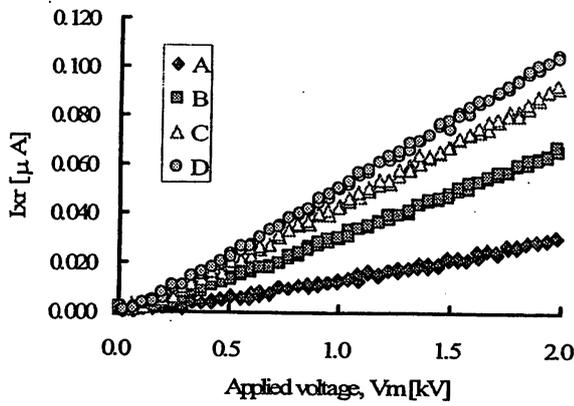
RESULTS AND DISCUSSIONS

Distribution of Electric Field around the Electrodes

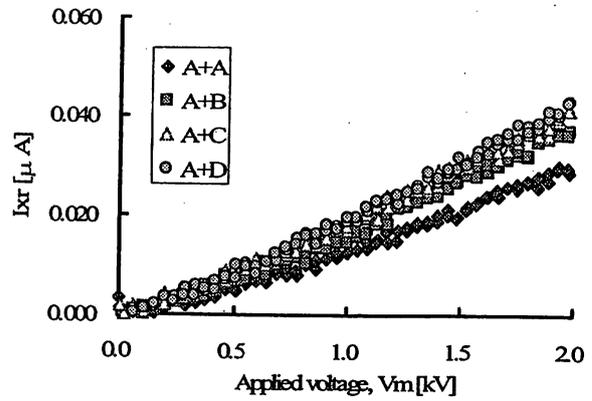
Figure 4 shows typical electric field distribution around the inter-digital electrodes. The depth of the electric field through the bulk of the sample is as same as the length between the electrode fingers. The field strength of the bulk is, however, gradually decreases at inner part of the specimen. In this study, the distance between the electrodes is 4 mm, therefore, dielectric property of 2mm thick sample can measure its bulk property and also conduction current on the sample surface. Double layer sample such as sample A+A' means the thickness is 4 mm, where sample A is on the electrodes. From Fig.4, the dielectric property of sample A' can also detect, however, the signal becomes smaller compared to the one of sample A. Triple layer sample A+A'+A'' has 6 mm in thickness. In this case, the property of sample A'' almost not appears on the detected signal.

Dielectric Loss Current of Each Sample Sheet

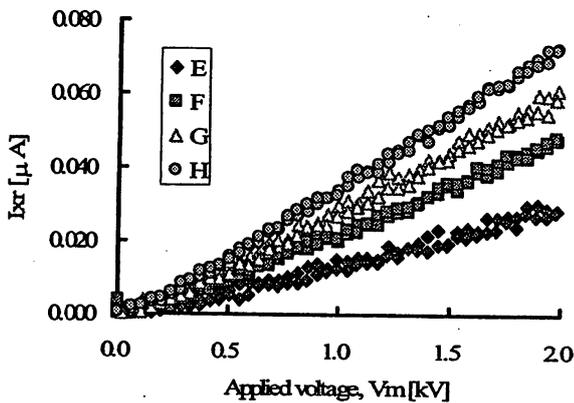
Figure 5 shows typical electric field dependence of samples A to D (Fig.5 (a)) and E to H (Fig.5 (b)). Each sample is put on the inter-digital electrodes as shown in Fig.2 (a). Increasing the amount of ATH filler the dielectric loss current increases. With surface treatment of fillers, the loss current becomes smaller. These loss currents including not only the bulk conduction current of the sample but also the surface leakage current of the



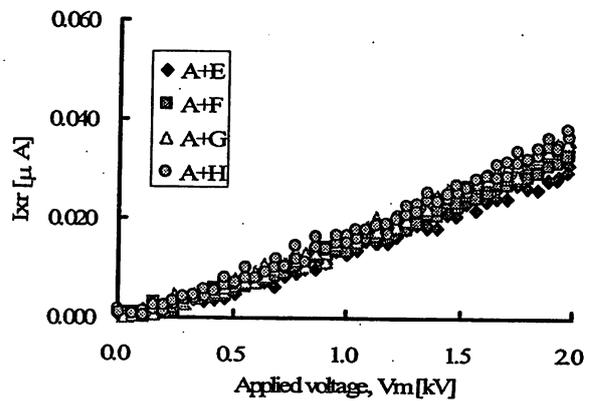
(a) HTV-SIR samples without surface treatment for ATH and silica compounds.



(a) HTV-SIR samples without surface treatment for ATH and silica compounds on sample A.



(b) HTV-SIR samples with surface treatment for ATH and silica compounds.



(b) HTV-SIR samples with surface treatment for ATH and silica compounds on sample A.

Fig.5. Electric field dependence of AC loss current, I_{xr} , of HTV-SIR at room temperature. AC applied field frequency: 30 Hz. Width and interval of the electrode fingers: 4 mm. Thickness of the samples: 2mm.

Fig.6. Electric field dependence of AC loss current, I_{xr} , of HTV-SIR double layer samples at room temperature. AC applied field frequency: 30 Hz. Width and interval of the electrodes: 4 mm. Thickness of the samples: 2 mm + 2 mm. Sample A is on the electrodes.

sample and also the leakage current through the substrate insulator under the electrodes.

If we want to recognize only the change in sample condition, the loss current through the substrate can also be cancelled by the balance operation of the $\tan\delta$ dials of the bridge system. Therefore, this unbalanced technique can measure any deviation from the balanced condition of the bridge system. Using the balancing operation, sensitivity of the system becomes higher.

Dielectric Loss Current of Double Layer Sample

Using the small loss sample A on the inter-digital electrodes, double layer samples A+A to A+H are measured. The electric field dependences of double layer samples are shown in Fig.6. The loss property of above A sample that is not contact any electrode can be measured. If the spacing between the electrodes is changed the measurement depth also changed.

Dielectric Loss Current of Triple Layer Sample

Figure 7 shows the results of triple layer samples A+A+ (A to D). From Fig.7, however, there are no remarkable changes on the evaluated loss current. This means the leakage of electric field lines which through the 3rd sample sheet is very small. Using the 4mm distance between the finger electrodes, the evaluation depth of dielectric property is 4 mm from the surface where the electrodes and sample have contact.

Discussions

Degradation of silicone rubber insulator is usually evaluated by hydrophobicity of the material surface. The hydrophobic condition is strongly affected by the absorption amount of water of the samples. The change in hydrophobicity can measure by using image analysis of water droplets on the sample surface.

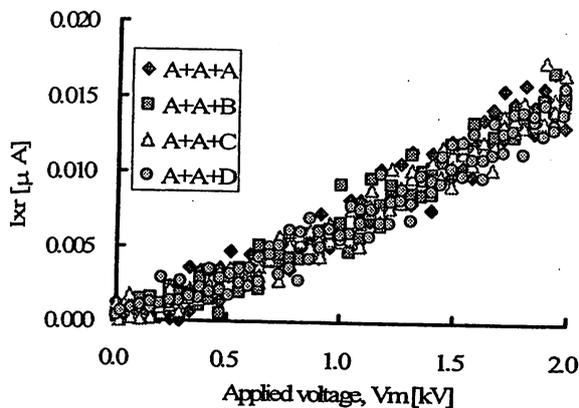


Fig.7. Electric field dependence of AC loss current, I_{xr} , of HTV-SIR triple layer samples at room temperature. HTV-SIR samples are without surface treatment. AC applied field frequency: 30 Hz. Width and interval of the electrodes: 4 mm. Thickness of the samples: 2 mm + 2 mm + 2 mm. Sample A is on the electrode.

For example, degradation of silicone rubber decreases the hydrophobic condition and increases the dielectric properties. Using inter-digital electrodes, this dielectric measurement not only measures the surface condition of the material but also the bulk condition of it, simultaneously. However, the signal detected from inter-digital electrodes is smaller compared to parallel plane electrodes.

In this study, unbalanced operation method of Capacitance Bridge is used to evaluate the change in dielectric conditions of the samples. Using inter-digital electrodes which contact only one side of the specimen, the measured signal is small and, therefore, it can detect both changes in dielectric loss current, I_{xr} , and capacitive current, I_{xc} . These changes from bridge balance condition include both positive (increase) and negative (decrease) changes for I_{xr} and I_{xc} . Therefore, de-convolution technique for vector transfer function of total measuring system is required.

Figure 8 shows evaluated complex current including both I_{xr} and ΔI_{xc} ; the deviation of capacitive current from the bridge balance condition. The magnitude of complex current is successfully evaluated both positive and negative direction of I_{xr} and ΔI_{xc} . If the bridge is balanced the evaluated signal becomes null, the center point of the Fig.8.

Figure 9 shows schematic diagram of an unbalanced vector current which can detect by unbalanced operation of Capacitance Bridge. Left figure shows capacitive component is almost balanced. Right figure shows capacitive component is not balanced. During the measurement of the changes in dielectric property of the specimens, both changes in capacitance and also dielectric loss have occurred.

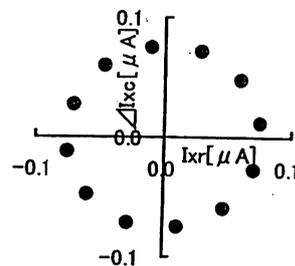


Fig.8. Evaluated complex current including both AC loss current, I_{xr} , and deviation of capacitive current from the bridge balance, ΔI_{xc} .

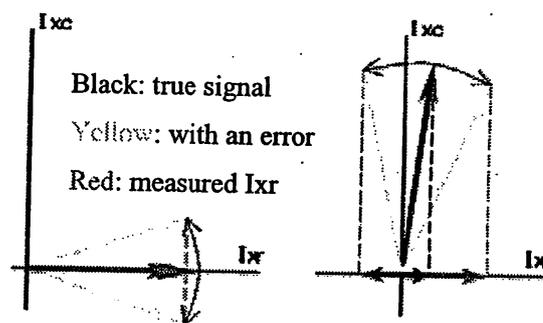


Fig.9. Schematic diagram of unbalanced current. Left: Capacitive component is almost balanced. Right: Capacitive component is not balanced.

During vector analysis of the unbalanced current, if the change in capacitive component is almost balanced, the error of previously evaluated phase shift of the transfer function dose not affected to the evaluation of I_{xr} as shown in Fig.9 (Left). However, if the capacitance is not balanced and I_{xc} appears on the detected signal as shown in Fig.9 (Right), the effect of phase shift error appears on the loss current.

Acknowledgement

This study was supported by Grant-in-Aid for Scientific Research (B) 16360142 from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

REFERENCES

- [1] T.Tokoro and R.Hackam, "Surface Energies, Diffusion Coefficients, Activation Energy and Loss and Recovery of Hydrophobicity of HTV Silicone Rubber", IEEE Trans. on DEI. vol.6, pp.1088-1097 (2001).
- [2] M. Zahn: "Optical, Electrical, and Electro-Mechanical Measurement Methodologies of Electric Field, Charge, and Polarization in Dielectrics", IEEE, CEIDP, pp.1-14 (1998).
- [3] H.Shindou, T.Tokoro and M.Kosaki, "DSP Measurement of Dielectric Property of Polymeric Materials Using Inter-digital Electrode", IEEE CEIDP, pp.600-603 (2000).
- [4] T.Tokoro, T.Iwasaki and M.Kosaki, "Diagnosis of Hydrophobic Condition of Polymer Materials using Dielectric Measurement and Image Analysis", IEEE CEIDP, pp.627-630 (2004)

Diagnosis of Hydrophobic Condition of Silicone Rubber using Dielectric Measurement and Image Analysis

T. Tokoro, S. Yanagihara and M. Kosaki
Gifu National College of Technology, Motosu, Gifu, Japan

Abstract: Dielectric measurement and image analysis are used to evaluate the hydrophobic condition of silicone rubber surface. Hydrophobicity of silicone rubber surface was studied by using image data analysis of sprayed water droplets on the sample surface. Hydrophobicity class, HC from 1 to 7, is evaluated by the analyzed image data indices. The water droplets on the sample surface are digitized and the image indices such as size and shape factor of the droplets were evaluated. After this evaluation, 3D mapping technique is used to evaluate the HC value. The hydrophobic condition of the sample surface was also determined by measuring dielectric property of silicone rubber using a pair of inter-digital electrodes. The dielectric properties were detected by using unbalanced operation of Current comparator type Capacitance Bridge. The changes in dielectric loss current and the capacitive current by the change in hydrophobic condition were measured for every one cycle of ac applied field. Comparing of these results can define the degradation of hydrophobicity of polymer insulator more accurately.

Introduction

The application of polymer insulator has been expanded in the field of power supply and distribution system all over the world. Compared to porcelain insulator, however, polymer insulator has been demanded to solve the subjects on a long-term reliability and on a diagnosis techniques in the real application field. Hydrophobicity of polymer surface is one of the degradation indices of polymer insulator material and is usually evaluated by using the image of sprayed water on the sample surface. In this study, both dielectric measurement and image analysis are used to evaluate the hydrophobic condition of polymer insulator surface [1].

Hydrophobicity of polymeric insulating material surface such as silicone rubber (SIR) is usually measured by IEC 62073 TS Ed.1.0 (the guidance on the measurement of wettability of insulator surface). There are three methods; Method A - Contact angle method, Method B - Surface tension method, and Method C - The spray method. In this study, method C is used and the image data is analyzed to evaluate the hydrophobicity class (HC) from 1 to 7.

The hydrophobic condition of the sample surface is degraded by the absorption of water. The absorbed

amount of water is usually evaluated by change in weight of the samples. On the real application condition of the SIR material, however, the change in weight of the sample can not be measured without using the sample specimen which removed from the apparatus. Using a pair of inter-digital electrodes on the sample surface, dielectric measurement of silicone rubber can detect the change in dielectric property during the change in absorbed amount of water in SIR. The dielectric properties are detected by using the unbalanced operation of Current comparator type Capacitance Bridge. The changes in dielectric loss current and in capacitive current were measured for every one cycle of ac applied field [2].

Sample and Experimental Procedure

High temperature vulcanizing silicone rubber (HTV-SIR) sample of size 60x50x2 mm is used. The samples had different amount of ATH (Alumina Tri-Hydrate) and were with or without surface treatment of fillers. The percentage in weight of ATH filler and the surface treatment condition of both ATH and silica fillers are shown in [1]. The samples named A to D are without surface treatment of fillers and the ones named E to H are with surface treatment. The percentages in weight of ATH are 0, 50, 100 and 150 % of SIR, correspond to A, B, C and D, and also E, F, G and H, respectively.

Under the half of the samples were immersed in the distilled water at room temperature and at 50 °C for two weeks. After the immersion of the samples, they were dried in the air at the same aging temperature for two weeks. During this absorption and desorption processes of the samples, both the hydrophobic image and the dielectric property are measured. The changes in weights of the specimens during the experiments are also measured to evaluate the amount of water absorption and its evaporation.

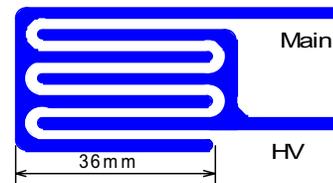


Figure 1: A pair of 2 mm width inter-digital electrodes. 4 mm width fingers are used in this study.

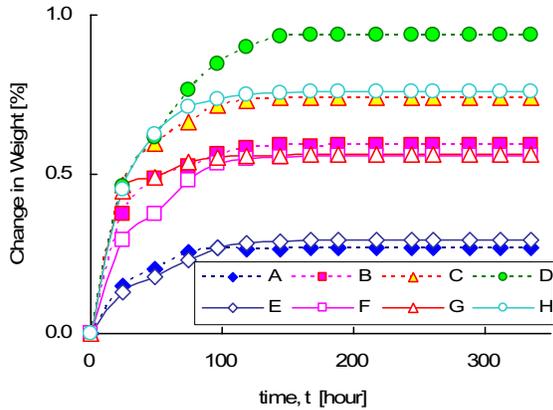


Figure 2: Change in weight percent of samples at room temperature immersion in distilled water. Closed marks are samples A to D and Open marks are samples E to H, respectively. Under half of the specimen of each sample is immersed in distilled water. Upper half is kept in air at aging temperature.

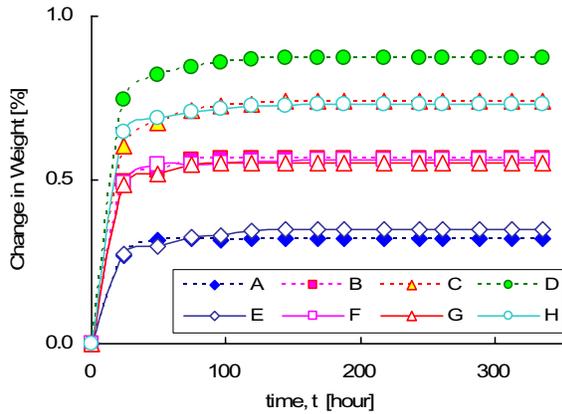


Figure 3: Same as Fig.2 except the aging temperature was 50 °C.

Figure 1 shows a pair of inter-digital electrode used in this study. The applied electric field is 4kVp-p/4mm and the frequency is 30 Hz [2].

Results and Discussions

During immersion in distilled water at room temperature and at 50 °C, change in sample weight, hydrophobic property and dielectric loss current were measured. The measurements were operated in the air at room temperature.

Changes in weight during immersion in water

Figure 2 shows the changes in weight of samples at room temperature immersion in distilled water. Closed marks are for the samples A to D and Open marks are the ones for E to H, respectively. Figure 3 is the same one except the aging temperature was 50 °C.

Table 1: Converting table of image indices to HC value of each water droplet used in this study. Circular factor, f_c , is plotted horizontally and size in water droplet, S , is plotted vertically. The average value of HC class of the all water droplets are calculated from each average values of f_c and S of all water droplets.

	0°10	10°20	20°30	30°40	40°50	50°60	60°70	70°80	80°90	90°100
1~100	5	4	4	4	3	2	2	1	1	1
101~200	5	4	4	4	3	2	2	2	1	1
201~300	5	5	4	4	3	3	2	2	2	1
301~400	5	5	4	4	4	3	3	2	2	2
401~500	6	5	5	4	4	3	3	3	2	2
501~600	6	5	5	5	4	4	3	3	3	3
601~700	6	6	5	5	5	4	4	3	3	3
701~800	6	6	6	5	5	5	4	4	4	4
801~900	7	6	6	6	5	5	5	4	4	4
901~1000	7	7	6	6	6	5	5	5	4	4
1001~	7	7	7	6	6	6	5	5	5	5

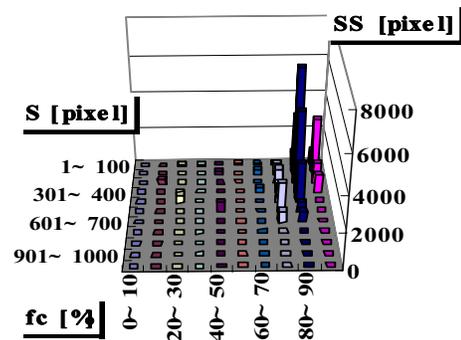


Figure 4: 3D plot of image indices of water droplets on the SIR surface. X and Y axis are same as Table 1. Z axis is the summation of the size S of water droplets in each f_c and S division. In this study f_c and S of all water droplets are averaged, individually. Using the average value of f_c and S , HC is evaluated from Table 1.

From these figures, the absorption amount of water is increasing with increase of the amount of ATH filler. Surface treatment of ATH filler, however, decreases the absorption amount of water during the immersion in distilled water. Higher the immersion temperature shows faster the saturation of water absorption.

Evaluation method of HC from image indices

Table 1 shows a converting table of image indices to HC value of water droplet used in this study. Circular factor, f_c , is plotted horizontally and size of water droplet, S , is plotted vertically. The average value of HC of all water droplets are calculated from each average value of f_c and S of all water droplets. Figure 4 shows a typical 3D plot of image indices of water droplets on the SIR surface. X axis shows f_c level from 0 to 100% that

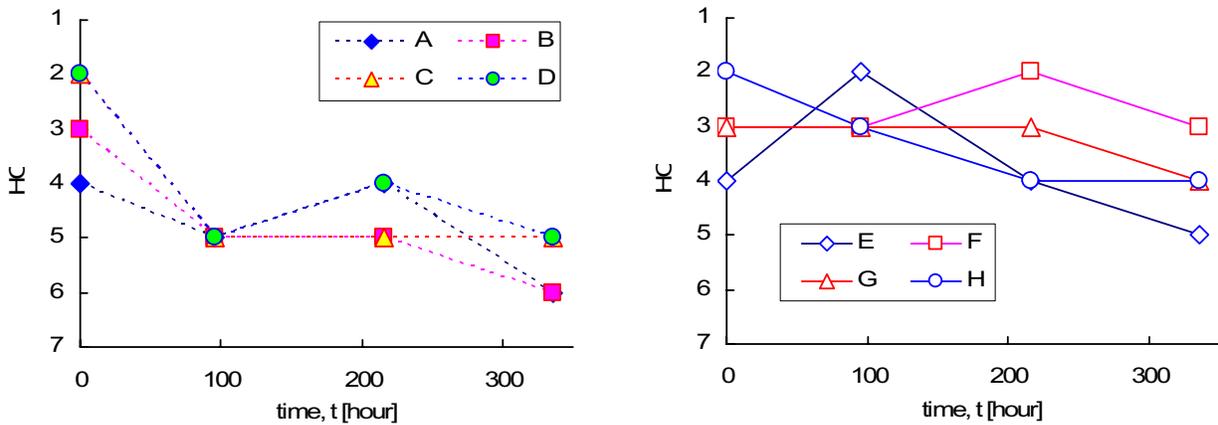


Figure 5: Change in HC of samples in distilled water immersion at room temperature. Samples A to D are without surface treatment of fillers and samples E to H are with surface treatment of fillers, respectively.

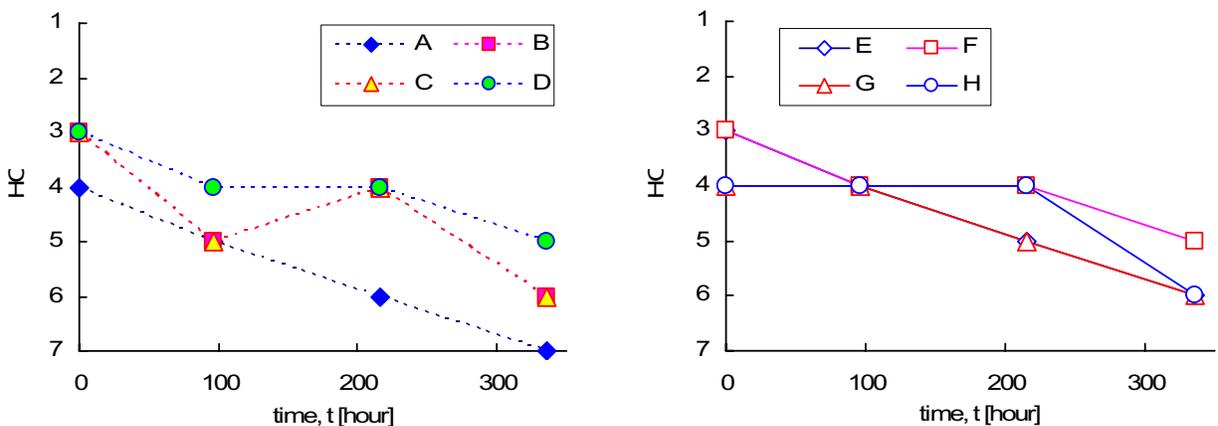


Figure 6: Same as Fig.5 except the aging temperature was 50 °C.

divided to 10 category. Y axis shows S in pixels divided to 11 category. They are same as Table 1. Z axis is the summation of S of water droplets in each fc and S category. In this study fc and S of all water droplets are averaged, individually. Using the average value of fc and S, HC is evaluated from Table 1.

Changes in HC during immersion in water

Figure 5 shows the changes in HC of samples immersed in distilled water at room temperature. Closed marks are for the samples A to D and Open marks are the ones for E to H, respectively. Figure 6 is the same one except the aging temperature was 50 °C.

From these figures, the absorption of water increases the HC number, i.e. it decreases the hydrophobicity of the sample surface. Without ATH filler, samples A and E show worst decrease in hydrophobicity, however, the absorption amounts of water were smaller compared to the samples with ATH filler. With increase of the amount of ATH filler without surface treatment, HC number becomes stable during absorption of water. Surface treatment of ATH

filler, however, decreases the absorption of water and decreases the increase of HC number during the immersion in distilled water. Higher the immersion temperature shows faster the saturation of the absorption of water. The change in weight by the absorption of water is already saturated, however, HC number is gradually increased.

In this study, HC is digitized to natural number 1 to 7, however, this HC evaluation system can provide HC including the first decimal place, e.g. 3.5 instead of 4. This treatment of HC can provide more detail change in hydrophobicity. Moreover, if the aging condition is weak, such as the aging in humidity air, the degradation of hydrophobicity starts from the increase of size of water droplets at first. fc is decreased, thereafter. In this case, using 3D mapping figure as shown in Fig. 4 and taking account the location of the Table 1 may provide more accurate HC evaluation.

Figure 7 shows a surface image of sample A measured by OLS3000 Laser Scanning Microscopy. From Fig. 7, even the sample is transparent the surface has roughness and the black grains are Silica fillers.

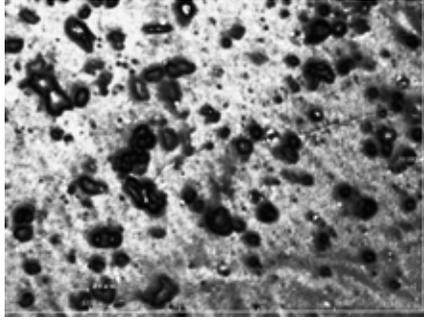


Figure 7: Surface image of sample A measured by OLS3000. The size of Silica grains seems to be in the range of 1 μm . Size 43*32 μm

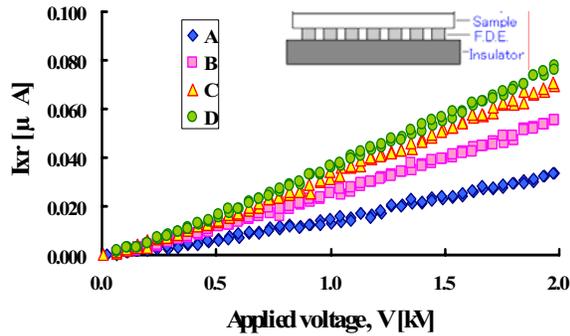


Figure 8: Applied voltage dependence of AC loss current, I_{xr} , of samples A to D measured by using Finger Digital Electrodes,

Changes in AC loss current by the amount of ATH filler

From former studies, dielectric property of SIR shows that, 1. Increasing the absorption of water increases both the conductive and capacitive current. 2. Even the changes in weight by the absorption of water is very small, the change in capacitance is larger. 3. Surface treatment of fillers decreases the increase of capacitive current caused by water absorption. 4. Loss current and tangent delta also shows same behavior of capacitance. Increase and decrease of loss factors corresponds to the absorption amount of water in the samples. 5. Absorbed water in the samples without surface treatment of fillers drastically increases the loss current and dielectric constant and decreases the hydrophobicity [1].

Figure 8 shows the typical electric field dependence of AC loss current of samples A to D measured by FDE. Using only one surface and FDE, change in dielectric property can be measured successfully. Figure 9 shows the AC loss current of double layer samples, A+(A to D) on the FDE. Without direct contact to the electrodes, FDE can detect the change in dielectric property of samples A to D on the sample A.

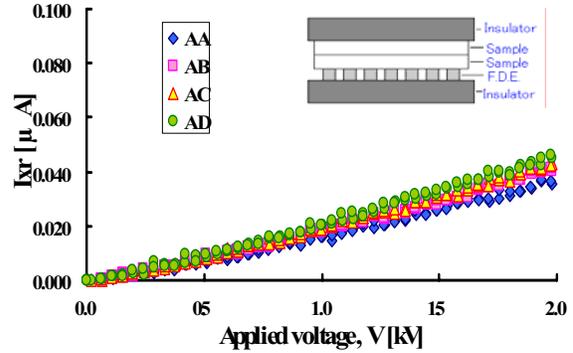


Figure 9: Applied voltage dependence of AC loss current, I_{xr} , of samples A+(A to D) measured by Finger Digital Electrodes. Sample A is set on the FDE and Samples A to D are put on the sample A.

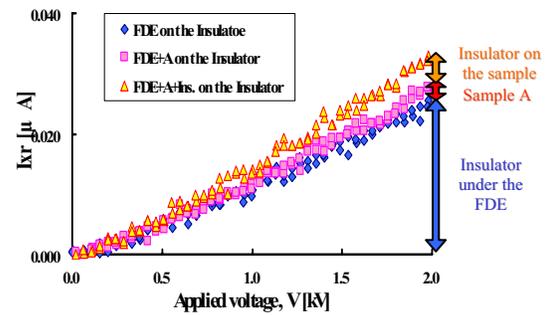


Figure 10: Evaluation of each loss component of AC loss current. The system can measure any deviation of dielectric property from the balancing operation.

Figure 10 shows the evaluation method of each loss component measured by FDE. Each loss or capacitive component is cancelled by using balancing operation of the CCB system. Therefore, any deviation of CCB balancing condition is able to be measured. The measured depth of FDE is as same as the width between the finger electrodes, i.e. 4 mm in this study.

Acknowledgement

This study was supported by Grant-in-Aid for Scientific Research (B) 16360142 from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

References

- [1] T. Tokoro, T. Iwasaki and M. Kosaki, "Diagnosis of Hydrophobic Condition of Polymer Materials using Dielectric Measurement and Image Analysis", CEIDP, 7B-6, pp.627-630, 2004.
- [2] T. Tokoro, J. Sato, T. Iwasaki and M. Kosaki, "Dielectric Measurements of Degradation Condition of Polymer Material Surface", IEEE ISEIM, pp.576-579, 2005.

Author address: T.Tokoro, Gifu National College of Technonogy, Motosu-city, Gifu 501-0495, Japan, Email:tokoro@gifu-nct.ac.jp

Transient Response of Various Kinds of High Field Alternating Signals for Low Density Polyethylene

Shingo Tsuboi¹, Ayano Fujita¹, Suguru Masuda¹, Kazuyuki Tohyama¹,

Tetsuro Tokoro², Masamitsu Kosaki², and Masayuki Nagao³

¹Numazu National College of Technology, Numazu, JAPAN

²Gifu National College of Technology, Gifu, JAPAN

³Toyohashi University of Technology, JAPAN

Abstract: Polyethylene is widely used as the insulator for power cable. By using dissipation current waveform observation system, which is developed by authors, frequency dependences of dissipation current waveform for LDPE film has been investigated and reported so far. In previous paper, it was described that the instantaneous changing rate of the electric field is the one of important factor to study the charge injection and space charge formation under ac high field. In order to investigate the effect of the changing rate of electric field, the transient responses under various kinds of high field trapezoid like waveform are applied to the 70 μm thick LDPE film samples. As the results of these experiments, it will discuss the high field ac conduction mechanism with the charge injection and space charge formation.

Introduction

The low-density polyethylene (LDPE) is widely applied as an insulating material for the power cable. In order to understand the breakdown and the deterioration phenomenon under ac high field in detail, it is important to understand the charge injection phenomena and the conduction mechanism under ac high field. It is considered that the dissipation current waveform observation is the one of valid method to understand the high field phenomena. Because, in order to explain the nonlinearity of the dissipation current, the injected charge from the electrode and the space charge formation at the vicinity of electrode will be considerable as the conduction mechanism. However, as the dissipation current of LDPE is quite small, and then the measurement with high accuracy was very difficult, so far. Thus, there were not many reports which mentioned about the charge injection and the conduction mechanism under ac high field.

Recently, authors have developed the new dissipation current waveform observation system, which enables to observe the harmonics with high accuracy^[1]. To combine the digital signal processing technique, such as FFT analysis and the numerical analysis by using the

powerful matrix calculation and graphing software, it makes possible to examine the conduction mechanisms from the various kind of view points^{[2][3]}.

We have already reported that under ac high field, the dissipation current waveform of LDPE show the nonlinearity and the 2 peaks for each positive and negative half cycles^{[2][3]}. Then in order to clarify the space charge effect under ac high field, the relations between the dissipation current versus the time differential of electric field was estimated by using the results of the frequency dependence of dissipation current waveform. From the results of this estimation, it was found that the former peaks of each half cycles appeared at the same time differential value. It indicates that the changing rate of electric field is important to consider the high field ac conduction mechanism.

In this paper, in order to clarify the difference of the dissipation current under the different changing rate of electric field and the hysteresis effect of the dissipation current under ac high field, 4 types of trapezoid waveforms are utilized as the applied voltage waveform. Here, by using the proportionally increasing or decreasing phase of this waveform, it makes the changing rate of electric field constant and it possible to investigate the instantaneous electric field E versus current I property under the constant changing rate. Furthermore, by using the constant applied voltage phase for a few tens milliseconds, the effect of short term charge accumulation effect is also examined. As the results of these experiment and its estimation, it was found that above 10 kV/mm/ms, the feature of E vs. I property changed and shows the hysteresis.

Samples and Experiments

Sample: LDPE films in thickness 70 μm are used as the sample. A three-terminal electrode system is employed. Here, these electrodes are formed by gold evaporation. Diameter of main electrode is 26 mm. This film sample was put into the sample holder as shown in Figure 1. Then, to avoid the partial discharges, the holder was set in high pressure N_2 gas chamber (0.2 MPa).



Figure 1: Sample holder.

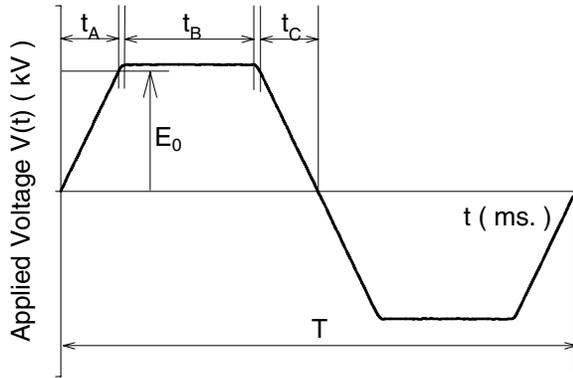


Figure 2: Applied high voltage trapezoid like waveform.

Table 1: Relationship between E_0 and dE/dt .

E_0	dE/dt (kV/mm/ms)
10 kV/mm	2.29 kV/mm/ms
20 kV/mm	4.57 kV/mm/ms
30 kV/mm	6.86 kV/mm/ms
40 kV/mm	9.14 kV/mm/ms
50 kV/mm	11.43 kV/mm/ms

Table 2: Conditions of each applied trapezoid like waveforms.

Trapezoid like waveform	t_A	t_B	t_C	Total	f
Arb1	4.375ms	10ms	4.375ms	40ms	25Hz
Arb2		15ms		50ms	20Hz
Arb3		40ms		100ms	10Hz
Arb4		90ms		200ms	5Hz

Experiments: Outlines of the dissipation current waveform observation system has been described else where [1]. Arbitrary Function Generator (NF WF1946A) and Digital Phosphor Oscilloscope (Tektronix TDS3052) are connected to personal computer via GP-IB cable. In order to confirm the effect of the changing rate of electric field, trapezoid like waveform signal as shown in Figure 2 is generated from WF1946A. By changing the maximum voltage of each trapezoid like waveform, the changing rate of electric field is controlled. The relationship between E and dE/dt is shown in Table 1. Furthermore, conditions of each

applied trapezoid like waveforms are shown in Table 2. Here, only the time t_B where the applied high electric field is constant are changed for each arbitrary waveform, that is, from Arb1 to Arb4, respectively. Here, to make the digital noise small, this signal has 16 bit vertical resolution and 32k word data points. This signal is amplified at high voltage amplifier (Trek Model 610C) and applied to the sample in the high-pressure N_2 gas chamber. Here, this amplifier's slew rate is 20 V/ μ s. It is enough to apply the exact applied waveforms at 25 Hz for 70 μ m thick film sample (Here, in the case of the experiment at 25 Hz, 100 kV/mm and the sample thickness 70 μ m, the expected maximum slew rate value will be around 1.4 V/ μ s.). Furthermore, the output of the amplifier is experimentally confirmed that there was no distortion on the applied ac high voltage waveform when the ac high voltage at 50 Hz. Up to 50 kV/mm was applied to the 70 μ m thickness LDPE film sample, respectively. During applying trapezoid like waveform to the sample, simultaneously, a canceling signal, that is, the negative time differential of trapezoid like waveform ($-dE/dt$) was generated by another channel of Arbitrary Function Generator (NF 1946A) and connected to the main electrode via serial resistor R_S . Only the dissipation current component and un-canceled capacitive current flow the detecting resistor R_D . The detected voltage signal was amplified by an operational amplifier and was stored by TDS3052 with the averaging mode. Here the number of averaging is set 32.

Results and Discussions

Effect of changing rate of electric field: Figure 3 shows the electric field versus dissipation current properties under the different changing rate of electric field at $t_B = 15$ ms. As shown in Fig. 3, under 10 kV/mm/ms, electric field dependence of dissipation current is relatively small and there are no hysteresis. On the other hand, over 10 kV/mm/ms, that at region " t_A " in Fig. 2 is large and it was shown the hysteresis only the positive half cycle in Fig. 2. We have already reported the similar phenomena under ac high field elsewhere in [2][3]. In these studies, from the results of frequency dependence of dissipation current, the relationship between the instantaneous value of dissipation current versus the changing rate of electric field are carefully examined. As the results of these studies, it was found that under ac high field, the former instantaneous dissipation current peak of each positive and negative half cycle occur at the same changing rate of electric field, that was, around 10 kV/mm/ms. The

similar results are obtained by using the trapezoid like waveform which the changing rate of electric field dE/dt is constant. Furthermore, another interesting feature is that even in the case of dE/dt value over around 10 kV/mm/ms, hysteresis property is not observed where the polarity is negative and only at the positive polarity, hysteresis are observed in Fig. 3. Above at the electric field 20 kV/mm where the time t_B set for 15 ms, electric field dependence of dissipation current is getting large and the dissipation current reaches nearly 10 μ A.

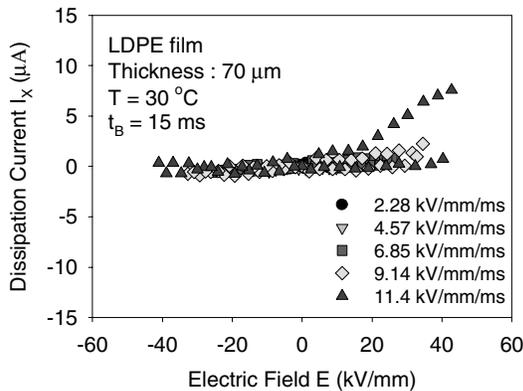


Figure 3: Electric field versus dissipation current property under different changing rate of electric field at $t_B = 15$ ms.

Effect of the time t_B where the applied high field is constant: From the results of Fig. 3, it was found that the changing rate of electric field above 10 kV/mm/ms and the electric field versus dissipation current property only at positive half cycle will show the hysteresis, which mentioned above. Figures 4 and 5 show the instantaneous electric field versus the dissipation current properties for the time t_B set for 10 and 90 ms, respectively. Here the changing rate of electric field is same, that is, 10.3 kV/mm/ms.

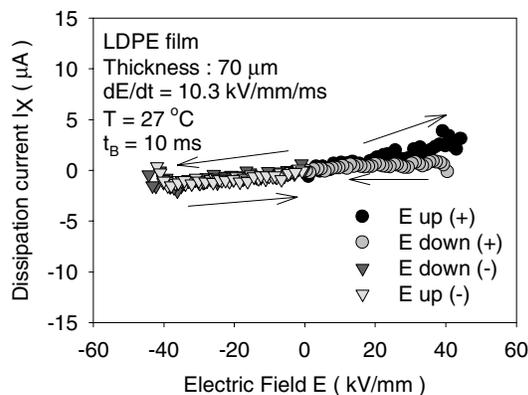


Figure 4: Electric field versus dissipation current property ($dE/dt = 10.3$ kV/mm/ms, $t_B = 10$ ms)

In the case of the time t_B set for 10 ms, the slope at “E up (+)” in Fig. 4, is slightly large compared with it at “E down (-)” above 20 kV/mm. At the negative polarity in Fig. 4, there are no difference between “E up (-)” and “E down (-)”. In the case of the time t_B set for 90 ms, the slope at “E up (+)” in Fig. 5, is very large compared with the result in Fig. 4 and it is suddenly increasing immediately after the polarity reversal. At the negative polarity in Fig. 5 is same as that in Fig. 4. It is found that in negative portion, the behavior of electric field versus dissipation current property is same as the result of Fig. 3 even the time t_B is different. However, it is found that there is difference between the time t_B in positive portion. As the quantity of dissipation current seems to depend on the time t_B and that difference occurs just after the polarity reversal, then the negative charge injection from the electrode will be mainly dominated in this region.

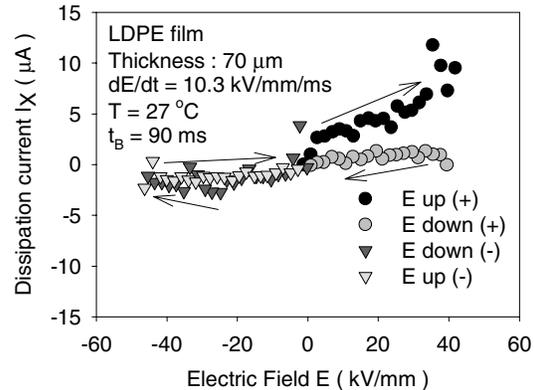


Figure 5: Electric field versus dissipation current property ($dE/dt = 10.3$ kV/mm/ms, $t_B = 90$ ms)

Behavior at the region where the applied high field is constant, between the polarities: Figure 6 shows the dissipation current at the region where the applied high field is constant at each polarity. As shown in Fig.6, there are differences between the polarities of applied field. In the case of positive polarity, the dissipation current flows around 20 nA after 30 ms. On the other hand, in the case of negative one, it flows around 150 nA. The current at negative portion is around 7 times larger than that at positive one.

It seems to indicating that the negative charge injection from the electrode will be easier than the positive one and mainly dominated. Here the estimated time constant τ which deduced from the all results were almost same and its value was about 4 ms.

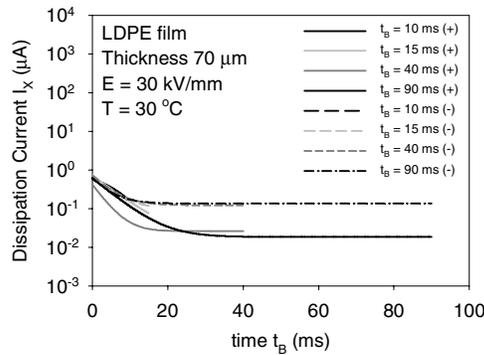


Figure 6: Dissipation current at the region where the applied field is constant.

Figure 7 shows the comparison the initial and the final value of the dissipation current at the region where the applied field is constant, which are deduced from Fig. 6. As shown in Fig. 7, the initial values at the each time t_B between polarities are almost same. But the final values at the each time t_B between polarities are getting large with the time t_B . As shown in Fig. 4 and 5, it is found that when the final values between each polarity are different, the hysteresis property at positive portion which mentioned above is observed from Fig. 7. This fact coincide the assumption of negative charge injection. However, the maximum dissipation current value at 50 kV/mm in Fig. 5 is about 10 μA . Its value is quite large compared with the results in Fig. 6 and 7, that is, less than 0.1 μA . Then it is considered that the space charge under ac high field will be formed very rapidly. That will be within 1 ms in this case. Then, the dissipation current will be limited by the space charge which is formed at the vicinity of electrode.

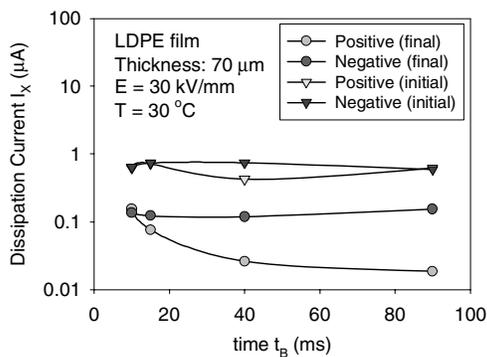


Figure 7: Comparison initial and final value of dissipation current in Fig. 6

Conclusion

By using the various kind of trapezoid like waveform, the effects of the changing rate of electric field is

investigated. As the results of these experiments, the following interesting features are obtained.

- (1) Above 10 kV/mm/ms, the hysteresis is observed on only the positive portion of the dissipation current versus the electric field property.
- (2) There is difference between the dissipation current at each polarity where the electric field is constant.
- (3) Negative charge injection from the electrode is considered under ac high field and space charge formation near the electrode is quite fast.

To control the condition of applied waveform, quite interesting features are obtained. Especially, the effect of the changing rate of electric field is agreed with the previous results obtained from the frequency dependence. Furthermore, the polarity effect is also confirmed. These results are very interesting to consider the conduction mechanism under ac high field.

Acknowledgement

The authors would like to thank Mr. Yoshinao Murata, J-Power Systems Corp., Japan, for the sample supply and valuable discussions of this work. This study was partially supported by a Grand-in-Aid for Scientific Research Category (B) (No.17360147) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

References

- [1] A. Tanaka et al.; "High Field Dissipation Current Waveform of Polyethylene Film Obtained by New Method", 2002 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Cancun, Mexico, pp.610-613, October, 2002
- [2] S. Kawaguchi et al.; "Frequency dependence of high field dissipation current waveform of LDPE film", 2003 IEEE Annual Report CEIDP, pp.494-497, NM, USA, 2003
- [3] S. Kawaguchi et al.; "Frequency Dependence of Dissipation Current Waveforms of LDPE Film under Ac High-Field", The Papers of Technical Meeting on DEI, IEE Japan, DEI-04-69, pp.63-68, 2004 (in Japanese)

Author address: Shingo Tsuboi, Numazu National College of Technology, Ooka 3600, Numazu, Shizuoka, JAPAN 410-8501, Email: tsuboi@eces.numazu-ct.ac.jp

Considerations for Conduction Mechanisms under AC High Field for Low Density Polyethylene

Ayano Fujita¹, Shingo Tsuboi¹, Suguru Masuda¹, Kazuyuki Tohyama¹, Tetsuro Tokoro², Masamitsu Kosaki², Masayuki Nagao³, and Yoshinao Murata⁴

¹Numazu National College of Technology, Numazu, JAPAN

²Gifu National College of Technology, Gifu, JAPAN

³Toyohashi University of Technology, JAPAN

⁴J-Power Systems Corporation, JAPAN

Abstract: Dissipation current waveform observation method, which has been developed by authors, is very powerful technique to detect high field nonlinear dielectric property and by using this method, not only the various kinds of numerical processing but also the observation on the various kinds of experimental condition by using arbitrary function generator are possible. In this paper, in order to discuss the charge injection and the space charge formation, the electrode's metal dependences were examined from the results of FFT analysis, that is, the fundamental and third harmonics of dissipation current. Furthermore, in order to clarify the effect of cross-linking by-product, LDPE sheet with and without acetophenone is also examined. In this case, differential parts of dissipation current after the soaking the samples into the acetophenone were carefully estimated under various conditions. From the results of these experiments, it was confirmed that the effect of acetophenone will be varied with the presence of moisture.

Introduction

The low-density polyethylene (LDPE) is widely applied as an insulating material for the power cable. In order to understand the breakdown and the deterioration phenomenon under ac high field in detail, it is important to understand the charge injection phenomena and the conduction mechanism under ac high field. It is considered that the dissipation current waveform observation is the one of valid method to understand the high field phenomena. Because, in order to explain the nonlinearity of the dissipation current, the charge injection from the electrode and the instantaneous space charge formation at the vicinity of electrode will be considerable as the conduction mechanism. However, as the dissipation current of LDPE is quite small, then the measurement with high accuracy was very difficult, so far. Thus, there were not many reports that mentioned about the charge injection and the conduction mechanism under ac high field.

Recently, authors have developed the new dissipation current waveform observation system, which enables to observe the harmonics with high accuracy^[1].

To combine the digital signal processing technique, such as FFT analysis and the numerical analysis by using the powerful matrix calculation and graphing software, it makes possible to examine the conduction mechanisms from the various kind of view points^{[2][3]}. Normally, in the case of clarifying the charge injection from the electrode, the electrode metal dependence and in some case the oxidation effect will be examined. In the case of examining the bulk conduction, the effect of additives, such as the morphology of polymer, the film thickness dependence will be confirmed. However even though the condition which mentioned above is well prepared, the obtaining desirable results is not easy, because not only the dissipation current of LDPE is quite small and has nonlinearity but also there are many factors attributed to the conduction to consider the obtained results.

In this paper, by using this observation system, the electrode metal dependence and the effect of acetophenone are studied. To clarify the effect of these factors, various kinds of unique estimations are examined, such as FFT technique, Pool-Frenkel plot, and Schottky plot of each harmonics, and so on. As the results of these estimations, the high field ac conduction mechanism will be discussed.

Samples and Experiments

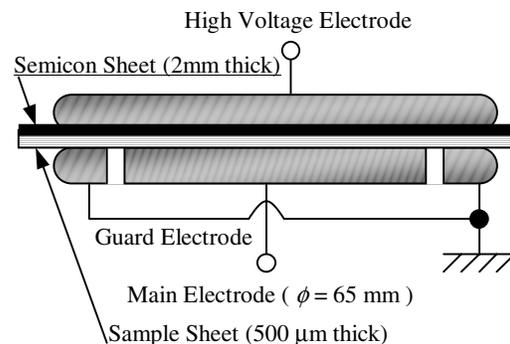


Figure 1: Sandwich type three terminal electrode system.

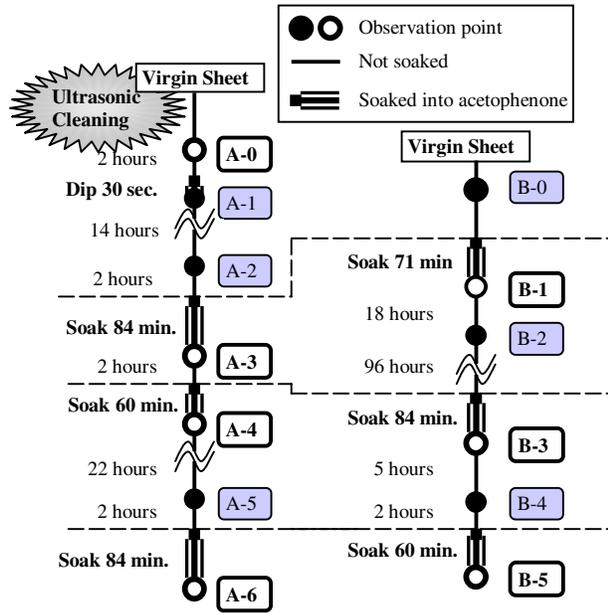


Figure 2: Time chart for dissipation current waveform observations for effect of acetophenone.

Sheet samples for effect of acetophenone: Two virgin 500 μm thick LDPE sheets were prepared as the samples. A three-terminal electrode system (Sandwich type, Electrode metal is SUS. Diameter of main electrode is 65 mm.) is employed as shown in Figure 1. To make the contact between the electrode and sample good, the 2 mm thick semi-con sheet was laminated on the sample's high voltage electrode side. As shown in Figure 2, each LDPE sheet samples were soaked into the acetophenone for a certain time. In this chart, the white and black circles mean the observation points. Each observed point was named from A-0 to A-6 or from B-0 to B-5 for each samples. Multi and bold single lines mean "soaked into acetophenone" and "not soaked into acetophenone", respectively. As the results of each soaking, the increment of weight is roughly about 0.02 g in average. Original weight was 3.53g (Sample A) and 3.77g (Sample B), respectively. To avoid the partial discharges, the chamber was filled up the high-pressure N_2 gas (~ 0.2 MPa).

Film samples for electrode's metal dependence: 100 μm thick LDPE films were prepared as the sample for the estimation of electrode metal's dependence. A three-terminal electrode system is employed. Diameter of main electrode is 26 mm. Here, these electrodes are formed by gold (Work Function: 5.1 eV) and silver (4.3 eV) evaporation. This film sample was put into the sample holder as shown in Figure 3. Then, to avoid the

partial discharges, the holder was set in high pressure N_2 gas chamber (0.2 MPa).



Figure 3: Sample holder.

Experiments: Outlines of the dissipation current waveform observation system has been described else where [1]. Arbitrary Function Generator (NF WF1946A) and Digital Phosphor Oscilloscope (Tektronix TDS3052) are connected to personal computer via GP-IB cable. Sine waveform signal is generated from WF1946A. Here, to make the digital noise small, this signal has 16 bit vertical resolution and 32k word data points. Digital sine signal is amplified at high voltage amplifier (Trek Model 610C) and is applied to the sample in the high-pressure N_2 gas chamber. Here, this amplifier's slew rate is 20 $\text{V}/\mu\text{s}$. It is enough to apply the exact sinusoidal waveforms at 50 Hz for 500 μm thick film sample (Here, in the case of the experiment at 50 Hz, 14 kV/mm and the sample thickness 500 μm , the expected maximum slew rate value will be around 3.1 $\text{V}/\mu\text{s}$). Furthermore, the output of the amplifier is experimentally confirmed that there was no distortion on the applied ac high voltage waveform when the ac high voltage at 50 Hz. Up to 14 kV/mm was applied to the 500 μm thickness LDPE sheet sample. Up to 30 kV/mm was applied to the 100 μm thickness LDPE film sample, respectively. During applying ac high voltage to the sample, simultaneously, a canceling signal was generated by another channel of Arbitrary Function Generator (NF 1946A) and connected to the main electrode via serial resistor R_s . Only the dissipation current component and un-cancelled capacitive current flow the detecting resistor R_D . The detected voltage signal was amplified by an operational amplifier and was stored by TDS3052 with the averaging mode. Here the number of averaging is set 64.

For 500 μm thick sheet sample, the applied voltage was increased from 1 to 7 kV in steps of 0.5 kV. For 100 μm thick film sample, it was increased from 1 to 30 kV/mm in steps of 1 kV/mm . The temperature was around 25 $^\circ\text{C}$. Setting frequency was 50 Hz. To ensure the accuracy for 40th harmonics, number of data point per one cycle is set 2,000 points. To eliminate the digital noise in extremely higher frequency region, low pass

filter processing with FFT technique was applied above 41st harmonics. Conversion from voltage unit to current unit are calculated by dividing voltage by resistance R_D ($10[\Omega]$) and amplification rate (1,000) of operational amplifier.

Results and Discussions

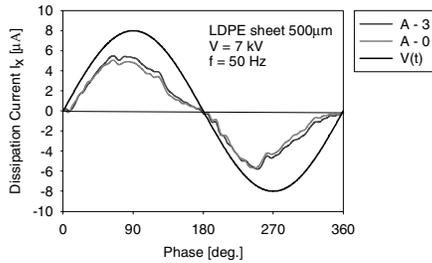
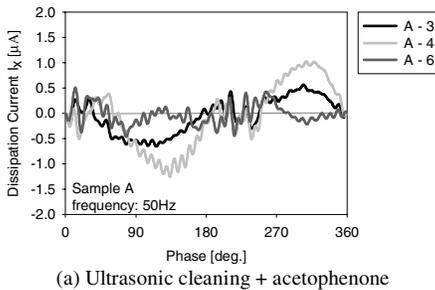
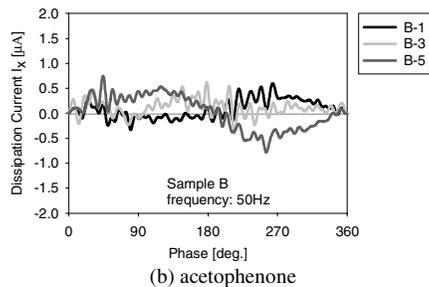


Figure 4: Dissipation current waveforms of sample A at 7 kV, point A - 0 (virgin) and A - 3.



(a) Ultrasonic cleaning + acetophenone



(b) acetophenone

Figure 5: Differential parts of instantaneous dissipation current from point A-0 or B-0 at each observation points. ($[A-n] - [A-0]$ or $[B-n] - [B-0]$)

Effect of acetophenone: Dissipation current waveforms of sample A at 7 kV, point A-0 and A-3 are shown in Figure 4. In this region, dissipation current waveform start to show nonlinearity and peaks appear at the former part of each positive and negative half cycle. However, as shown in Fig. 4, the differences between point A-0 (without acetophenone) and the other points from A-1 to A-6 where the sample soaked into the acetophenone were quite small. Then, in order to make easy the estimation for the effect of acetophenone under

ac high field, the differential part from point A-0 is calculated at each point. The differential parts of the instantaneous dissipation current from point A-0 or B-0 at each observation points are shown in Figure 5. As shown in Fig. 5 (a), which sample is treated with ultrasonic cleaning, the soaking into the acetophenone makes the dissipation current decrease, especially at the latter part of each positive and negative half cycle. On the other hand, in Fig. 5 (b), which sample has no ultrasonic treatment, the differential parts at each point are quite small.

Prof. Sekii et al. reported that under dc high field, the combination of the acetophenone soaking and the hydroxyl group existence makes the hetero charge accumulation at vicinity of electrode, but only acetophenone soaking did not detect hetero charge^[4]. It is considered that under ac high field, the combination of acetophenone and moisture (the hydroxyl group: -OH) play a similar role. As the results of this effect, the observed dissipation current will decrease slightly as shown in Fig. 5.

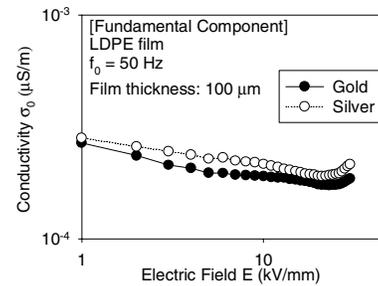


Figure 6: Electric field dependence of conductivity obtained from fundamental component of dissipation current for each electrode's metal.

Electrode's metal dependence: By using FFT analyzing program, the electric field dependence of fundamental and third harmonics of dissipation current under 50 Hz ac high voltage application is obtained. Electric field dependence of conductivity obtained from fundamental component of dissipation current for each electrode's metal is shown in Figure 6. Here, the conductivity of both metal are slightly decreasing with the increase of the applied electric field up to around 25 kV/mm. Above 25 kV/mm, it start to increase again. To consider the space charge effect, these results are very interesting. Furthermore, it is found that the conductivity of silver is little bit larger than that of gold. Electric field dependence of conductivity in Schottky plot, in Pool-Frenkel plot and in log-log plot are shown in Figure 7 (a) (b) and 8, respectively. As shown in Fig. 7, the third harmonics of silver electrode's dissipation current is smaller than that of gold, where the electric field are from 13 to 36 kV/mm for silver and from 13 to

20 kV/mm for gold. These results do not agree with the work function's trend, that is, silver's work function is smaller than gold's one. Estimated values of slope were 8.57×10^{-4} for silver and 17.5×10^{-4} for gold, respectively. It is found that the value of silver is near the theoretical value of Schottky β_s / kT , that is 9.76×10^{-4} and that of gold coincides with the Pool-Frenkel β_{PF} / kT that is 19.52×10^{-4} .

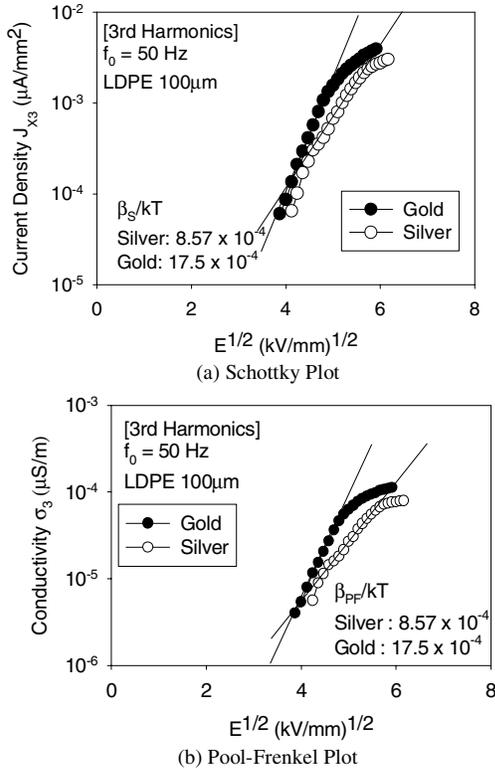


Figure 7: Electric field dependence of conductivity obtained from third harmonics of dissipation current. ($f_0 = 50$ Hz)

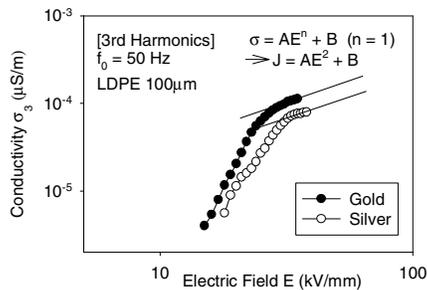


Figure 8: Electric field dependence of conductivity obtained from third harmonics of dissipation current for each electrode's metal. (log-log plot) ($f_0 = 50$ Hz)

In further higher electric field region, the slope of the third harmonics of dissipation current is getting

small. From the results in Fig. 8, the estimated slope in log-log plot was around 1. So far, though it is not clear whether it is possible to define the charge injection phenomena from the third harmonics of dissipation current waveform in log-log plot, probably it may have some information about the charge injection from the electrode. As the results in Fig. 8 show the different slope between in low field region and in high field region, then it seems to consider the SCSL conduction in high field.

Conclusion

By using the high accuracy dissipation current waveform observation system, the effect of acetophenone and the metal electrode dependence are investigated. As the results of these experiments, the combination of the acetophenone soaking and the hydroxyl group existence makes the hetero charge accumulation at vicinity of electrode, the electrode metal dependence is confirmed both fundamental and third harmonics at a certain field region. The estimated slope for silver coincided with the theoretical value of Schottky plot. However, that for gold was double. In addition, the trend between the work function and dissipation current did not coincide. Now, by using aluminum, similar experiments are planning. At the conference, further information about the electrode metal dependences will be obtained and be reported.

Acknowledgement

This study was partially supported by a Grand-in-Aid for Scientific Research Category (B) (No.17360147) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

References

- [1] A. Tanaka et al.; "High Field Dissipation Current Waveform of Polyethylene Film Obtained by New Method", 2002 IEEE Annual Report CEIDP, pp.610-613, Cancun, MEXICO, 2002
- [2] S. Kawaguchi et al.; "Frequency dependence of high field dissipation current waveform of LDPE film", 2003 IEEE Annual Report CEIDP, pp.494-497, NM, USA, 2003
- [3] S. Kawaguchi et al.; "Frequency Dependence of Dissipation Current Waveforms of LDPE Film under Ac High-Field", The Papers of Technical Meeting on DEI, IEE Japan, DEI-04-69, pp.63-68, 2004 (in Japanese)
- [4] Y. Sekii et al.; "The effects of material properties and inclusion s on the space charge profiles of LDPE and XLPE", 2002 IEEE Annual Report CEIDP, pp.635-639, Cancun, MEXICO, 2002

Author address: Ayano Fujita, Numazu National College of Technology, Ooka 3600, Numazu, Shizuoka, JAPAN 410-8501, Email: ayano@eces.numazu-ct.ac.jp

シリコンゴムにおける放電による 撥水性消失特性の評価 (II)

小池 健*, 村上 義信, 穂積 直裕, 長尾 雅行(豊橋技術科学大学)
所 哲郎(岐阜工業高等専門学校)

Evaluation of Hydrophobicity Loss of Silicone Rubber due to Discharge (II)

Takeshi Koike, Yoshinobu Murakami, Naohiro Hozumi and Masayuki Nagao (Toyohashi University of Technology)

Tetsuro Tokoro (Gifu National college of Technology)

1. はじめに

シリコンゴムは優れた電気絶縁性能だけでなく、表面撥水性とその回復現象を有しているため、屋外絶縁用高分子材料として注目されている。しかしポリマーがいし材料の性能評価は、撥水性が絶縁性能に与える影響に関する評価試験法が確立しているとは言い難い⁽¹⁾。そこで、Bärschらは、少規模かつ容易に撥水性消失特性を評価することのできる試験法を提案⁽²⁾した。この試験法では、過去に検討された他の試験法と異なり、印加電界が高くなるほど撥水性消失時間は短くなる結果が明確に現れ、試験法の再現性ならびに異なる種類のシリコンゴムの撥水性消失評価において有望であることが示唆された⁽³⁾。今回は、試験条件の影響を調べるため、流速ならびに塩水の導電率を変化させたときの撥水性消失時間を検討したので報告する。

2. 試料および実験方法

試料には高温硬化型シリコンゴムの板状試料(120×50×6 mm)を用いた。この板状試料を水平面に対し 60° に傾けたアクリル板上に設置し、試料表面にステンレス電極を 50 mm 隔てて配置した。Fig.1 に電極系の概略図を示す。電極間に、塩水を連続的に滴下しながら交流電圧を印加し、表面漏れ電流を測定し、10mA 以上の漏れ電流が連続して流れるまでの撥水性消失時間を測定した。印加電圧は 60 Hz の 6.0、7.0、8.0 kV_{eff} とし、塩水の導電率は、1.0、1.5、3.0 mS/cm、流速は 1.0、2.0、3.0 ml/min とした。また、試料表面および放電の状況を観察するために、ビデオ撮影も行った。

3. 結果および考察

Fig.2 に塩水(導電率 1.5 mS/cm)の流速を変化させた場合の印加電界と撥水性消失時間の関係を示す。流速を上げると撥水性消失時間は短くなることが明確に示されている。単位時間当たりの電極間の塩水滴の滴下量が増え、放電がより多く起こったためである。Fig.3 に流速を 1.0 ml/min とし、導電率を変化させた場合の印加電界と撥水性消失時間の関係を示す。導電率が大きくなると撥水性消失時間は短くなっている。導電率が大きくなることで漏れ電流も大き

くなり、放電エネルギーも大きくなるためであると考えられる。

以上のように、本試験法はシリコンゴムにおける放電による撥水性消失特性を再現性よく評価する上で有望であり、今後、さらに詳細について検討を進める予定である。

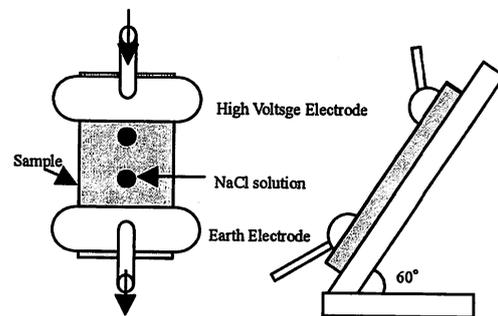


Fig.1. Schematic diagram of electrode system

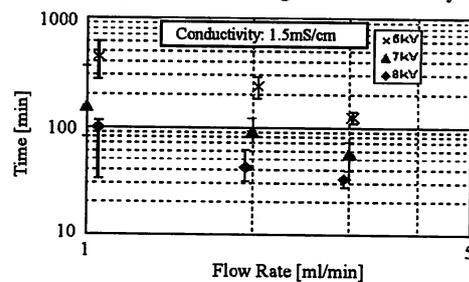


Fig.2 Hydrophobicity loss time and flow rate

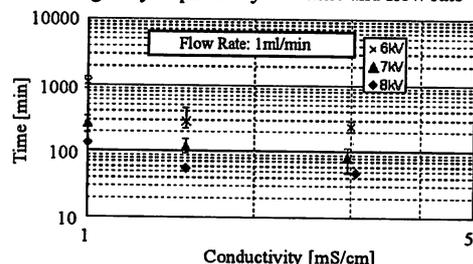


Fig.3 Hydrophobicity loss time and Conductivity

文献

- (1)本間,電気関係学会全国大会シンポジウム,2-S3-1,2005
- (2)Bärsch,CIGRE WG D1-14,200404
- (3)小池 他,電気関係学会東海支部大会,O-166,2005

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

正 員 藤 井 雅 之
正 員 遠 山 和 之
正 員 所 哲 郎
正 員 水 野 幸 男
正 員 長 尾 雅 行
正 員 小 崎 正 光

電 気 学 会 論 文 誌 A
(基礎・材料・共通部門誌)

平成 18 年 7 月号 抜 刷

IEEJ Trans. FM, Vol. 126, No. 7, 2006

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

正員 藤井 雅之* 正員 遠山 和之**
正員 所 哲郎*** 正員 水野 幸男****
正員 長尾 雅行***** 正員 小崎 正光***

Development of New Electrode System for High Field Dielectric Properties Measurement Using Evaporated Polypropylene Thin Guard Film

Masayuki Fujii*, Member, Kazuyuki Tohyama**, Member, Tetsuro Tokoro***, Member, Yukio Mizuno****, Member, Masayuki Nagao*****, Member, Masamitsu Kosaki***, Member

Non-polar polymers such as polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are widely used as very important electrical insulating and dielectric materials. They are used in the increasingly high AC electric field strength region approaching to the limit of electrical breakdown strength of the materials. Therefore the study of high-field dielectric property is very important in terms of understanding the AC breakdown mechanism of materials. A three-terminals electrode system with a guard film (new type electrode system) was developed in our laboratory for the precise measurement of high-field $\tan \delta$, where the guard film was used to reduce the disturbance of electric field around the edge of a main electrode.

However, minute air sometimes steals between a sample film and the guard film. The air sometimes generates partial discharge in the high electric field region. Therefore, when the sample had minute air, the new type electrode system was limited under $100\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$ application that didn't reach to an intrinsic breakdown strength of the $30\mu\text{m}$ -thick sample. We tried to improve the new electrode system without minute air between a sample film and the guard film. We also tried to make very thin guard film to reduce the field disturbance at the edge of main electrode. In this paper a PP-guard film on a biaxially oriented polypropylene (BOPP) film was made by evaporation. This improvement of the electrode system using the evaporated PP-guard film was in success so that high-field dielectric properties of BOPP film could be measured up to near the intrinsic breakdown field of the sample.

キーワード: ポリプロピレン, 蒸着ポリプロピレン, 高電界誘電特性, $\tan \delta$, 交流損失電流

Key words: polypropylene, evaporated polypropylene, high-field dielectric properties, $\tan \delta$, AC dissipation current

1. まえがき

ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) 等の無極性高分子は、電力ケーブルの絶縁材料や電力用コンデンサの誘電材料などとして、商用周波数の交流高電界下で使用さ

れることが多い。それらの使用電界は近年の電力需要の増大に伴い年々高くなりつつあることから、高分子材料の交流高電界誘電特性に関する研究、特に誘電損失発生機構の解明は絶縁劣化診断、絶縁破壊予知とも関連しており非常に重要である。

* 大島商船高等専門学校
〒742-2193 山口県大島郡周防大島町大字小松 1091-1
Oshima National College of Maritime Technology
1091-1, Komatsu, Suouoshima-cho, Oshima-gun, Yamaguchi
742-2193

** 沼津工業高等専門学校
〒410-8501 沼津市大岡 3600
Numazu National College of Technology
3600 Ooka, Numazu 410-8501

*** 岐阜工業高等専門学校
〒501-0495 本巣市上真桑 2236-2

Gifu National College of Technology
2236-2, Kamimakuwa, Motosu 501-0495

**** 名古屋工業大学
〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町
Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555

***** 豊橋技術科学大学
〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1
Toyohashi University of Technology
1-1, Hibarigaoka, Tenpaku-cho, Toyohashi 441-8085

筆者らはこれまでに無極性高分子フィルムを主な対象として、その誘電正接 ($\tan \delta$) や静電容量などの高電界誘電特性の測定を行ってきた⁽¹⁾⁽²⁾。特に $\tan \delta$ は劣化診断の指標として測定されることが多いので、広く一般に用いられている測定手法より高い印加電界まで測定可能な手法の開発を進めてきた。その一環として、筆者らの研究グループは高分子フィルムの高電界誘電特性測定用として拡張ガード電極付き電極系(新電極系)を開発してきた⁽³⁾。平行平板電極系を改良した拡張ガード電極付き電極系は、ガードフィルムを用いてガード電極が主電極を覆い、主電極端部での電気力線の乱れが誘電特性に及ぼす影響をできるだけ排除している。さらに交流高電界印加時において問題となる気中部分放電の発生を抑制する目的で、試料全体にエポキシ樹脂モールドを施している。このような電極系の改良により $\tan \delta$ および静電容量を高電界まで精度よく測定することが可能となった⁽³⁾⁽⁴⁾。

しかしながら、ガードフィルムを供試フィルムに貼り合わせる際に、その間にわずかであるが空気が入り込んでしまうことがあり、この空気が主電極端部に残ると部分放電の発生原因となる。また、電流比較型ブリッジの同調をとるのに数十秒を要することなどから、その測定可能電界は 30~40 μm の試料厚に対して 100kV_{rms}/mm 以下に限られていた。端部の影響や長時間印加による材料劣化の影響を伴わない真性絶縁破壊に近い高電界まで高分子フィルムの誘電特性を測定するためには、電極系の更なる改良が望まれていた。

そこで、ガードフィルムと供試フィルムの間に入り込むことを抑制するために、蒸着ポリプロピレン薄膜をガードフィルムの代替とした電極系(蒸着 PP ガード薄膜電極系)を試作した⁽⁵⁾。さらに、交流ランプ波を用いた新しい測定手法⁽⁶⁾により二軸延伸ポリプロピレン (BOPP) フィルムの真性絶縁破壊に近い交流高電界までの誘電特性測定を試みたのでこれらについて報告する。

2. 試料および実験方法

(2-1) 試料 試料は図 1 に示す拡張ガード電極付き平行平板電極系である。供試フィルムには公称厚さ 30 μm の二軸延伸ポリプロピレン (BOPP) フィルム(東レ, トレファン-BO 使用, コンデンサ用フィルム)を使用した。この供試フィルムに主電極, ガード電極, および高電圧電極として金を両面に真空蒸着し, 平行平板同心円状 3 端子電極系を形成した。ガードフィルムは供試フィルムと同じフィルムを貼り付けたものと, 蒸着ポリプロピレン薄膜形成によるものの 2 種類の方法により形成した。ガードフィルム上には, さらに拡張ガード電極として金を真空蒸着してある(図 1)。各電極に導電性ペーストにより, リード線を取り付けた後, 交流高電界下での気中部分放電を抑制するためにエポキシ樹脂で全体をモールドした。モールド用エポキシ樹脂は, 旭電化工業製のアデカレジンで, 主剤 (EP-4100) と硬化剤 (EH-531) を 100 対 60 の重量比で混合

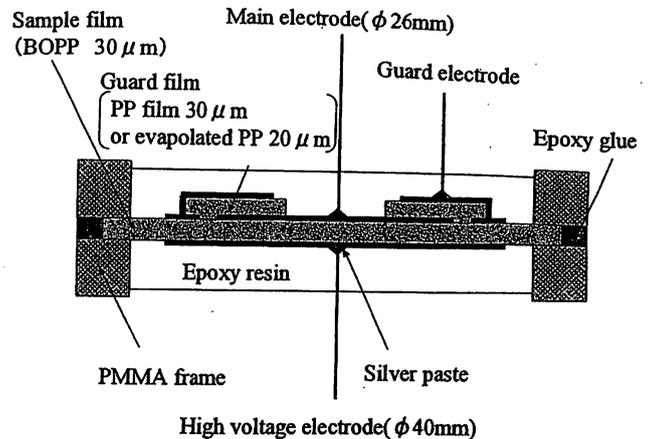


図 1 試料形状

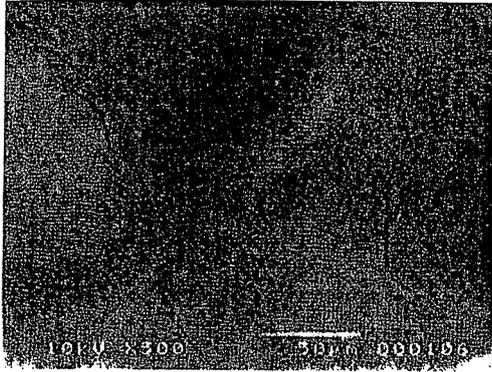
Fig. 1. Electrode system with guard film.

し, 30°C で 30 分脱気処理してボイドを除去した。室温のみで測定する電極系は室温で十分硬化し, 高温まで測定する電極系はそれを更に 80°C で熱処理した後硬化した。

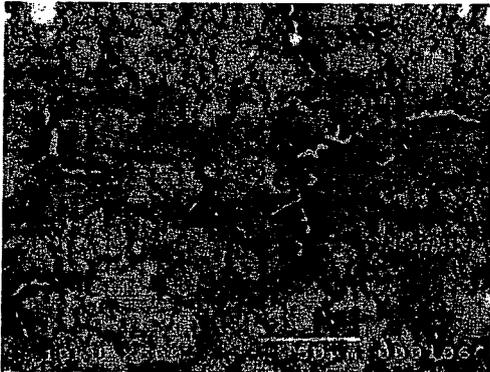
(2-2) 蒸着ポリプロピレンガード薄膜の作成 真空蒸着法により BOPP フィルムの主電極側に PP 蒸着を施し, ガード薄膜を形成した。約 20 粒の PP ペレット (三菱油化製 MA3) を試験管に入れ, ニクロム線を熱源として温度を 300°C まで約 1 時間かけて徐々に上げた。沸騰した PP の状態が安定するまで約 2 時間待ち, その後シャッターを開いた。さらに約 2 時間の蒸着を行い, 20 μm の蒸着 PP 薄膜を作成し, 真空中で徐冷した。15 μm の蒸着 PP 薄膜を作成する際も同様の手順で行ったが, 蒸着時間は 1 時間半とした。したがって, 蒸着レートは 10 $\mu\text{m}/\text{hour}$ ということになる。熔融 PP 面から供試フィルムまでの距離は約 15cm, 真空度は 1.5×10^{-3} Pa 程度である。また, 300°C より低い温度では 15cm の高さまで PP が均一に飛ばず, この距離を短くすることは, 試料面への熱源からの熱的劣化が問題となった。

図 2 に蒸着 PP ガード薄膜表面の SEM 解析結果を示す。図 2(a) は厚さ 20 μm の蒸着 PP 薄膜表面を解析したもので, 良好な絶縁膜が形成されている。図 2(b) は厚さ 15 μm の蒸着 PP 薄膜表面を解析したものであるが, 主電極端部では絶縁膜で完全に覆われていない箇所があることが分かる。ガードフィルムの厚さをより薄くすることで, 主電極端部での電気力線の乱れはさらに抑制することができる⁽⁶⁾。しかしながら, 本実験に用いた蒸着装置では, 蒸着 PP 薄膜を 20 μm より薄くした場合に良好な絶縁膜が得られないことから, 以後, 蒸着 PP ガード薄膜の厚さとしては 20 μm を用いることとした。

さらに, 蒸着熱源の温度が高く, 飛ばされた PP が供試フィルムへ及ぼす熱的な悪影響が懸念されることから, FT-IR 解析を行った。図 3(a) は PP 蒸着前の供試フィルム 30 μm の解析結果, 図 3(b) は供試フィルムに厚さ 20 μm の PP 蒸着を行った後の解析結果である。解析に用いた試料の厚さが PP 蒸着の有無によって異なるため, 3000 cm^{-1} 付近の吸光度の



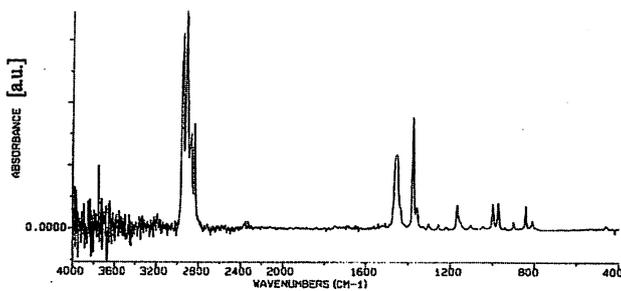
(a) Good insulation surface of evaporated polypropylene guard film



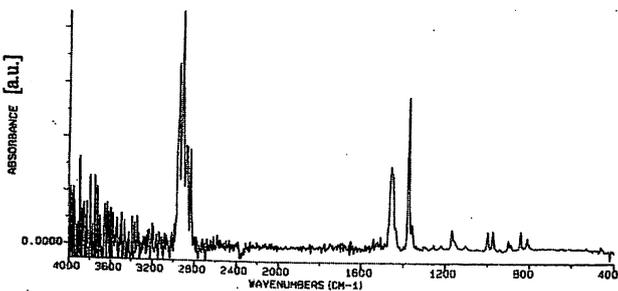
(b) Bad insulation surface of evaporated polypropylene guard film

図2 蒸着PPガード薄膜表面のSEM解析

Fig. 2. SEM analysis of the surface of evaporated PP guard film.



(a) FT-IR analysis of BOPP film of normal thickness of 30 μm



(b) FT-IR analysis of BOPP film with 20 μm thick evaporated PP

図3 試料のFT-IR解析

Fig. 3. FT-IR analysis of the samples.

ピークが等しくなる様に、縦軸に任意単位[a.u.]を用いて比較している。その結果、PP蒸着の前と後では吸光帯に変化が見られなかった。なお、蒸着PP薄膜は本実験を遂行する

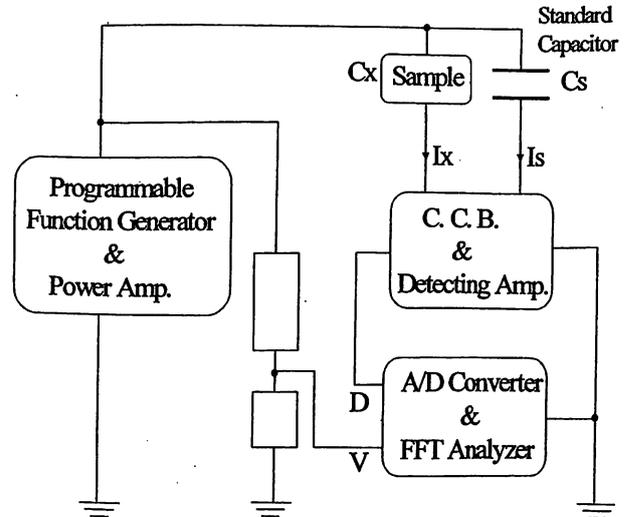


図4 高電界誘電特性測定システムの概略

Fig. 4. Outline of the system for measuring high-field dielectric properties.

のに十分な絶縁特性を有していることを確認している。

〈2・3〉 高電界誘電特性測定回路 高電界誘電特性測定回路の概略を図4に示す。プログラマブル波形発生器(1731S: NF Elec. Ins.)によって3連交流ランプ電圧などの印加電圧波形を発生し、電力アンプ(TA-120: NF Elec. Ins.)とトランスによって増幅・昇圧した。この電圧を恒温槽中に保持された試料に印加し、電流比較形ブリッジ(CCB: Current Comparator Bridge, 1210-A, Sohshin Elec.)によって $\tan \delta$ と静電容量を測定した。以下、本論文では印加電界はすべて実効値である。

また、交流損失電流もこのブリッジシステムによって測定した。印加電圧波形(V)、試料を流れる電流のうち充電電流成分のみをCCBでほぼキャンセルしたブリッジの不均衡成分の検出波形(D)をA/Dコンバータでデジタル信号に変換する。それらのデータをコンピュータに保存し、FFT波形解析することによって非線形応答を含む交流損失電流を求めることができる。この波形記憶装置の分解能は16bit、メモリ長は最大で1000kword、サンプリングレートは通常50 μsecである。検出波形Dは印加電圧波形Vと比較され、各1サイクルごとに分解される。FFT波形解析プログラムを使って各周波数成分に分解され、このスペクトルデータから $\tan \delta$ 、損失電流、容量成分の変化および非線形応答を評価する。この測定システム全体の伝達関数はFFT波形解析プログラム中に反映されている。なお、交流高電界において試料となる高分子フィルムに絶縁破壊が発生しても、測定システムに影響が無いという特性を有している。

図5に交流ランプ電圧波形Vと検出波形Dを示す。交流ランプ電圧は0Vから最大電圧まで昇圧し、最大電圧から0Vに降圧するのにそれぞれ1secに設定した。また、交流ランプ電圧印加を連続して3回繰り返しているが、その最大電界はそれぞれ200, 250, 300 kV_{rms}/mmと変化するように

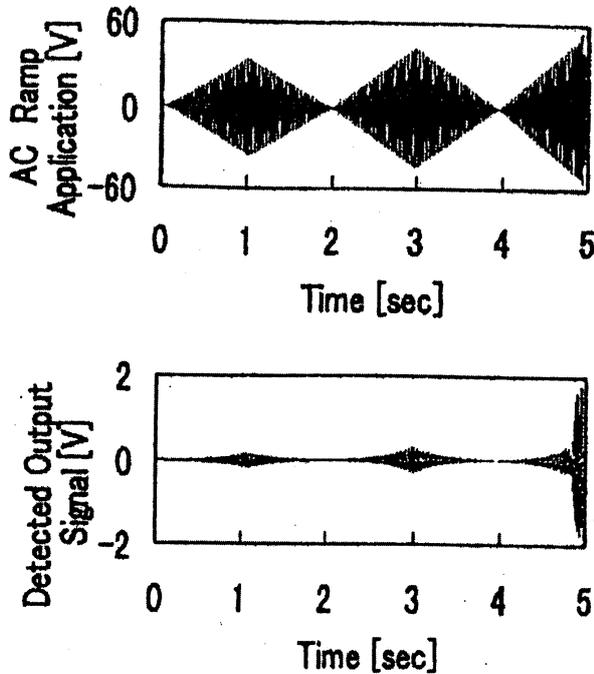


図5 交流ランプ電圧と検出された試料の出力信号
Fig. 5. AC ramp voltage application and its detected output signal from the sample.

設定した。最大値が $300\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$ となる交流ランプ電界のピーク値付近で絶縁破壊に至っており、絶縁破壊直前に出力波形 D が急増していることが分かる。

3. 実験結果と考察

〈3・1〉 従来の測定手法による $\tan \delta$ の電界依存性

図6は室温における $\tan \delta$ の電界依存性を従来のブリッジ同調による手法で測定した結果である。試料に交流 50Hz の電圧を印加し、電界が $10\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$ ステップとなるように上昇した。各電界において約 30sec 以内に手動で CCB の同調をとり、試料が絶縁破壊するまで測定を続けた。

ガードフィルムを貼り付けた電極系は $80\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$ を超えると部分放電が発生し、CCB のバランスが不安定になり、 $110\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$ に上昇したとき絶縁破壊に至った。これに対し改良した電極系は $140\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$ においても部分放電の発生が認められず、良好に測定を継続することができ、 $150\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$ に上昇したときに絶縁破壊に至った。

どちらの電極系で測定された $\tan \delta$ もほぼ同じ値を示しており、部分放電が発生しない限りガードフィルムを貼り付けた電極系でも正確な $\tan \delta$ 測定ができることを示している。また、いずれの電極系でも絶縁破壊直前において $\tan \delta$ の急増は観測されなかった。

ガードフィルムを貼り付けた電極系は、供試フィルムと貼り付けたガードフィルムの間わずかな空気が入り込む可能性があり、高電界下で部分放電が発生するため、比較的低い電界で絶縁破壊に至ったと考えられる。これに対し、蒸着 PP ガード薄膜電極系は、真空蒸着法によってガード薄膜を作成するため供試フィルムとの間に空気が存在せず、

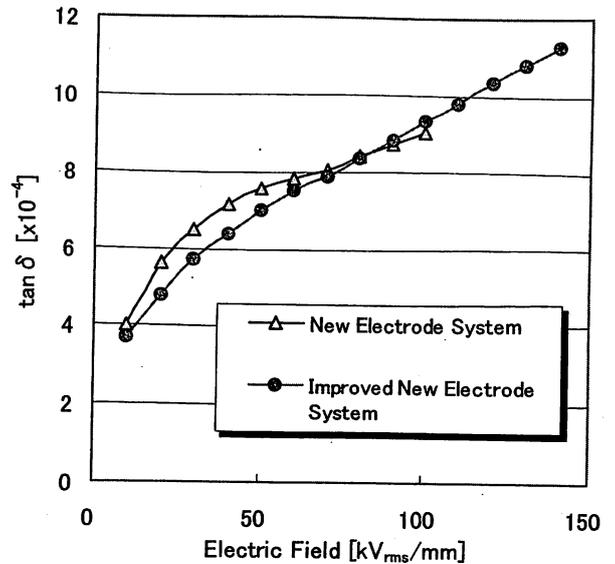


図6 拡張ガード電極付き電極系と改良を加えた電極系における $\tan \delta$ の電界依存性の比較

Fig. 6. Comparison of electric field dependence of $\tan \delta$ between the new electrode system and the improved new electrode system.

部分放電が発生しにくいため、より高電界まで $\tan \delta$ の測定が可能になったと思われる。

どちらの電極系も主電極端部に破壊孔が認められたことから、破壊の原因は主電極端部の僅かな電界集中に起因していると思われる。従って、材料の真性絶縁破壊までの高電界誘電特性を測定するためには、蒸着電極の diffused edge を含めた電界集中の緩和などが必要である⁶⁾。

〈3・2〉 交流ランプ波を用いた新しい測定手法から求めた $\tan \delta$ の電界依存性 室温において試料の真性絶縁破壊に近い電界領域まで $\tan \delta$ の電界依存性を測定するために図5の交流ランプ電圧を印加した。従来の $\tan \delta$ の測定手法は一定の電界で CCB の同調を手動でとるのに数十秒を必要とする。そのため試料に高電圧を印加する時間が長くなり、改良された電極系を用いても $140\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$ までしか測定ができなかった。しかし、交流ランプ電圧を印加する手法は測定に必要な時間を著しく短縮することができ、さらに高電界まで交流高電界誘電特性測定が可能になった。

図7は交流ランプ電圧印加時の検出波形 D から FFT 波形解析により算出した $\tan \delta$ の電界依存性を示している。試料の BOPP フィルムが絶縁破壊に至ったのは 3 番目の交流ランプ波上昇時であり、破壊孔は主電極端部に見られた。室温において $\tan \delta$ は交流ランプ電界の上昇とともに緩やかに上昇していき、約 $270\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$ で急激な増加をともなって絶縁破壊に至っている。絶縁破壊直前における検出波形 D の増加ほど $\tan \delta$ が増加していないのは、 $\tan \delta$ は基本波成分 (50Hz) のみから算出されているためである。検出波形 D には充電電流の不均衡成分や交流ランプ波の非線形性に伴う基本波の高調波成分などが含まれており、これらが絶縁破

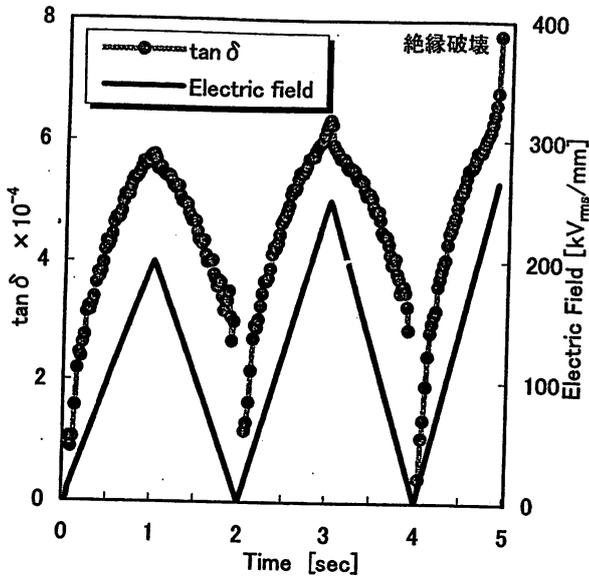


図7 改良された電極系においてBOPPフィルムが絶縁破壊に至るまでのtan δの電界依存性
 Fig. 7. Electric field dependence of tan δ until breakdown of BOPP film with the improved new electrode system.

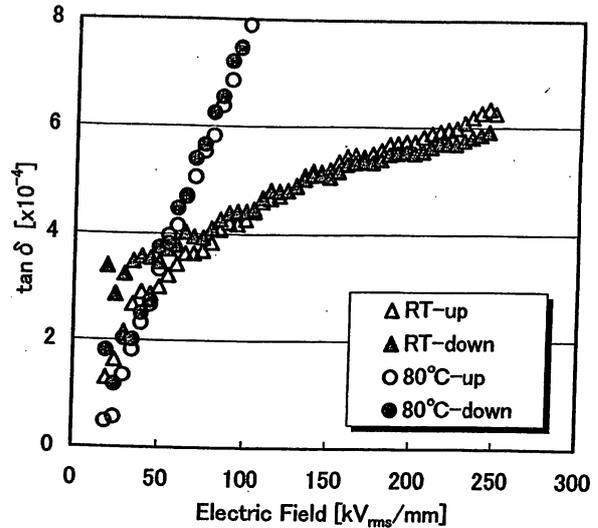


図8 改良された電極系を用いた室温と80°Cにおけるtan δの電界依存性の比較
 Fig. 8. The comparison of tan δ of BOPP film between at room temperature and at 80°C with the improved new electrode system.

壊直前の急増に影響していると考えられる。

今回の実験に用いた短時間測定手法は、約2秒の測定時間中に交流ランプ電界を0→ピーク値→0に変化させることができるので、試料にかかる電界ストレスが極めて短時間であり、高電界の長時間印加に伴うtan δの時間依存性⁽⁷⁾による影響を受けることなく誘電特性の測定が可能である。従って、時間依存性が大きく、CCBの同調測定が困難であった高温高電界領域においても、短時間で高電界まで誘電特性が測定可能となった。

図8は改良された電極系を用いて測定した室温と80°Cにおけるtan δの電界依存性である。室温の50kV_{rms}/mm以下の電界領域において、交流ランプ電界上昇時に比べて下降時のtan δの方が大きい値を示している。これは交流ランプ電界上昇時に励起または注入されたキャリアが下降時に損失に寄与したと考えられる。

室温付近と高温高電界側では、それぞれ別の損失機構が支配的であるとした場合、tan δの電界による増分Δtan δは以下の(1)式で表される⁽²⁾。

$$\Delta \tan \delta = \tan \delta_{PF} + \sigma_X / \omega \epsilon \dots \dots \dots (1)$$

ここで、tan δ_{PF}は室温領域に見られる電界の上昇にともなって緩やかに上昇する成分であり、修正プール・フレンケル機構による損失である。tan δ_{PF}は商用周波数領域でほとんど周波数依存性を示さない。また、σ_X/ωεは高温高電界領域で支配的となる温度および電界に大きく依存性を示す成分であり、直流電界印加時にも観測される導電損失を表している。σ_Xもまた周波数依存性をほとんど示さない。今回の測定においても、高温領域になると上式の右辺第二項の影響が顕著に現れ、tan δの電界依存性が顕著とな

ったと思われる。

現在、交流損失電流波形および充電電流の不均衡成分に関する研究も進めている。印加電界の波形が正弦波であっても、交流高電界領域における交流損失電流波形には非線形性が見られる^{(8)~(10)}。このような結果は、この測定システムだけに見られる特異な現象ではなく、電流比較ブリッジを使わない測定システムにおいても観測されることが分かっている⁽¹¹⁾。また、交流損失電流が非線形性を示し始める電界と電界発光が観測される電界にはきわめて良い相関があることも報告されている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。交流損失電流波形の非線形性には、電極界面に形成される空間電荷の影響と考えられるものもあるが、交流1周期における外部印加電界の最大で交流損失電流が最大とならないことが分かっており、電界上昇率(dE(t)/dt)の影響についてもさらに検討が必要と考えられている⁽¹¹⁾。

4. まとめ

蒸着ポリプロピレンをガードフィルムの代替として拡張ガード電極付き電極系を改良し、蒸着ポリプロピレンガードフィルム電極系を試作した。さらに、交流ランプ波を用いた新しい測定手法により、二軸延伸ポリプロピレン(BOPP)フィルムの交流高電界誘電特性をより高電界まで測定可能とした。以下に本論文の内容を要約する。

- (1) FT-IR解析の結果、ポリプロピレン蒸着を施す前後でポリプロピレンフィルムの吸収スペクトルに変化が見受けられなかったことから、蒸着ポリプロピレン薄膜の付着が供試フィルムに及ぼす影響はないと考えられた。
- (2) 蒸着ポリプロピレンによりガード薄膜を形成した電極系はガードフィルムを貼り付けた電極系よりも高電界

まで誘電特性の測定が可能になった。

(3) 交流ランプ波を用いた新しい測定手法により、二軸延伸ポリプロピレン (BOPP) フィルムの真性絶縁破壊に近い交流高電界まで誘電特性の測定が可能になった。

(4) 室温領域においても従来のブリッジ同調測定では観測できなかった大きな電界依存性を有する導電損失成分の影響による $\tan \delta$ の急増を BOPP フィルムにおいて $250\text{kV}_{\text{rms}}/\text{mm}$ より高い電界領域で観測できた。

蒸着 PP ガード薄膜を用いることにより、室温領域から高温領域に至る誘電特性の測定を、より高電界まで可能とした。今後、交流高電界下におけるフィルム試料中への空間電荷層の形成が高電界誘電特性に及ぼす影響などについて、詳細な測定と考察を進める。

高分子蒸着法は金属のような融点の高い基板材料に対しては大変有効な絶縁手法である。しかし、高分子蒸着を高分子材料に対して行うことは一般に非常に困難である。特にポリエチレンのような融点の低い材料に対しては高分子蒸着の手法に更なる改良が必要である。そのため、ポリエチレンの交流高電界誘電特性を測定するために供試フィルムとガードフィルムを熱融着する方法などの検討も進めている⁽¹⁴⁾。

最後にポリプロピレンの蒸着法について御教示頂きました愛知工業大学 落合教授、FT-IR 解析に御協力頂きました電線総合技術センターの関係各位に感謝致します。

(平成 17 年 6 月 28 日受付, 平成 17 年 12 月 19 日再受付)

文 献

- (1) 所 哲郎・清水秀己・長尾雅行・小崎正光:「ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性」, 電学論 A, Vol.105-A, No.9, pp.463-470 (1985-9)
- (2) 所 哲郎・遠山和之・田草川守・長尾雅行・小崎正光:「高温領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性」, 電学論 A, Vol.110-A, No.6, pp.101-107 (1992-6)
- (3) 遠山和之・所 哲郎・長尾雅行・小崎正光:「高温領域における無極性高分子フィルムの高電界誘電特性測定用新電極系の開発」, 電学論 A, Vol.109-A, No.7, pp.311-317 (1989-7)
- (4) 藤井雅之・北本都美・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ガードフィルムによる高電界 $\tan \delta$ 測定用電極系の高電圧化」, 平成 4 年度電気関係学会 東海支部連合大会, No.263 (1989)
- (5) 所 哲郎・遠山和之・長尾雅行・小崎正光:「高分子材料における微小交流損失電流波形観測手法の開発」, 第 24 回 電気絶縁材料シンポジウム予稿 VI-4 (1992)
- (6) 遠山和之・長尾雅行・小崎正光:「高電界誘電特性測定用新電極系による静電容量の測定精度の向上」, 電学論 A, Vol.115-A, No.8, pp.751-755 (1995-8)
- (7) 所 哲郎・中森昌治・長尾雅行・小崎正光:「ポリエチレンフィルムの誘電正接の電界依存性および時間依存性」, 第 15 回電気絶縁材料シンポジウム, P-4 (1982)
- (8) S. Masuda, K. Tohyama, M. Nagao, T. Tokoro, and M. Kosaki: "Dissipation Current Waveform Observation of Polyethylene Film under AC High-Field", 2004 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (2004CEIDP), pp.368-371 (2004) (in Japanese)
- (9) 藤井雅之・遠山和之・所 哲郎・小崎正光・村本裕二・穂積直裕・長尾雅行:「絶縁破壊に近い交流高電界領域における充電電流増加に対する考察」, 電学論 A, Vol.121-A, No.6, pp.576-579 (2001-6)
- (10) 藤井雅之・遠山和之・所 哲郎・小崎正光・村本裕二・穂積直裕・長尾雅行:「交流高電界下における高分子フィルムの静電容量変化に

もとづく空間電荷挙動の検討」, 電学論 A, Vol.121-A, No.7, pp.689-695 (2001-7)

- (11) 遠山和之:「交流高電界下における電荷挙動」, 電気学会誘電・絶縁材料研究, DEI-05-66, pp.47-52 (2005)
- (12) K. Tohyama, S.S. Bamji, and A.T. Bulinski: "Simultaneous Measurement of Electroluminescence and Dissipation Current in Cable Insulation", Proc. of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, S16-4, pp.1051-1054 (2003)
- (13) K. Tohyama, M. Nagao, M. Kosaki, S. Bamji, and A. Bulinski: "High Field AC Conduction Mechanism in Non-polar Polymers", 1999 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (1999CEIDP), pp.91-94 (1999) (in Japanese)
- (14) 道下昌彦・釣本崇夫・遠山和之・長尾雅行・小崎正光:「熱融着ガードフィルムによる高電界 $\tan \delta$ 測定用新電極系の試作」, 平成 7 年電気関係学会東海支部大会, No.265 (1995)

藤井 雅之 (正員)



1969 年 10 月 7 日生。1994 年 3 月豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修士課程修了。同年 4 月大島商船高等専門学校電子機械工学科助手, 2003 年 4 月同講師, 2006 年 4 月同助教授, 現在に至る。この間に 2001 年 3 月豊橋技術科学大学大学院工学研究科電子・情報工学専攻博士課程修了。博士(工学)。主として, 高分子絶縁材料の交流高電界領域における誘電・絶縁特性に関する研究に従事。日本機械学会会員。

遠山 和之 (正員)



1962 年 4 月 27 日生。1987 年 3 月豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修士課程修了。同年 4 月沼津工業高等専門学校電子制御工学科助手, 1995 年同講師, 1998 年同助教授, 2006 年同教授, 現在に至る。博士(工学)。1997 年 10 月~1998 年 9 月および 2002 年 7 月~9 月, National Research Council Canada にて S.S.Bamji 博士および A.T.Bulinski 博士のもとで在外研究(高分子絶縁材料の電界発光現象に関する研究)。主に高分子絶縁材料の高電界誘電特性・絶縁劣化現象に関する研究に従事。1994 年電気学会優秀論文発表賞受賞。

所 哲郎 (正員)



1957 年 8 月 14 日生。1982 年 3 月豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修士課程修了。同年 4 月岐阜工業高等専門学校電気工学科助手, 1988 年 4 月同講師, 1991 年 4 月同助教授, 2001 年 4 月電気情報工学科教授, 現在に至る。工学博士。主として, 電気絶縁材料の高電界誘電特性と表面撥水性評価技術の研究に従事。1991 年電気学会論文賞受賞。

水野 幸男 (正員)



1958 年 7 月 8 日生。1986 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 4 月豊橋技術科学大学電気・電子工学系助手。1993 年 11 月名古屋工業大学電気情報工学科助教授, 2003 年 1 月同教授。現在, 同大学大学院ながれ領域機能工学専攻教授。工学博士。主として, 極低温電気絶縁, 外部絶縁, 絶縁劣化診断, 商用周波電界・磁界の定量化に関する研究に従事。低温工学会, IEEE 会員。

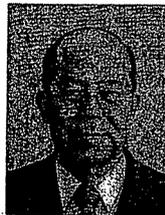
長尾雅行

(正員) 1950年4月16日生。1978年3月名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。同大学助手を経て、1980年4月豊橋技術科学大学電気・電子光学系講師、1985年4月同大学助教授、1998年4月同大学教授、現在に至る。1980年11月～1982年7月、西ドイツ・アレキサンダー・フォン・フンボルト財団の援助により、ブラウンシュバイク工科大学にて在外研究(高分子の部分放電劣化現象に関する研究)。工学博士。主として、高分子の高電界電気物性・絶縁劣化現象に関する研究に従事。1991年電気学会論文賞受賞。応用物理学会、IEEE、CIGRE、放電学会、静電気学会、素材物性学会会員。



小崎正光

(正員) 1939年9月10日生。1962年3月名古屋大学工学部電気学科卒業。1966年6月カリフォルニア大学パークレー校大学院工学研究科原子核工学専攻修士課程修了。以後、名古屋大学工学部助手、同講師を経て、1976年4月同助教授。1979年4月豊橋技術科学大学電気・電子工学系教授。1998年4月岐阜工業高等専門学校長。工学博士。主として、高分子の電気特性、極低温電気絶縁に関する研究に従事。1979年、1991年電気学会論文賞受賞。低温工学会、IEEE、CIGRE会員、IEEEフェロー。



Diagnosis of Degradation Condition of Polymer Material Using Hydrophobic Surface Analysis

T. Tokoro¹, S. Yanagihara¹ and M. Nagao²

¹ Gifu National College of Technology, Motosu, Gifu, JAPAN

² Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Aichi, JAPAN

Abstract: The application of polymer insulator has been expanded in the field of power supply and distribution system all over the world. Compared to the porcelain insulator, however, polymer insulator has been demanded to solve the subjects on a long-term reliability and on a diagnosis techniques in the real application field. Hydrophobicity of polymer surface is one of the degradation indices of polymer insulator material and is usually evaluated by using an image of sprayed water on the sample surface. In this study, dielectric measurement and image analysis are used to evaluate the hydrophobic condition and, therefore, the degradation condition of polymer surface. Using image data analysis of these water droplets, STRI's hydrophobicity class, HC from 1 to 7, is evaluated automatically. The water droplets on the sample surface are digitized and the image indexes such as size and shape factor of the droplets were evaluated. After this evaluation, 3D mapping technique is used to evaluate the HC value. Comparing of these results can define the small changes in the degradation condition of hydrophobicity of polymer insulator more accurately.

Introduction

Hydrophobic property of insulating materials is one of the study targets of this research field. The hydrophobic property can be characterized by the stability, the recovery and the transfer. The test for the evaluation of hydrophobicity transfer property by using a layer of powder on the surface and the test for the evaluation of stability of hydrophobicity of polymeric insulating materials by using a dynamic drop test of polymeric insulating materials are now studied by CIGRE working groups [1].

Transfer of hydrophobicity is a phenomenon that hydrophilic materials which are placed as a layer of powder on the specimen surface become hydrophobic after a certain time. The mechanism is caused by diffusion of low molecular silicone components (LMW components) which are present in the bulk material and are able to move through the artificial layer by diffusion. The speed of hydrophobicity transfer depends on many parameters including the ambient temperature. To develop a simple and reproducible test method, the numerical evaluation of hydrophobic condition is also very important.

Evaluation of a stability of hydrophobicity of polymeric insulating materials by dynamic drop test is designed to evaluate the stability of hydrophobicity of polymeric insulating materials for outdoor insulation at AC voltages greater than 1 kV. The hydrophobicity of polymeric insulating materials is a surface property which suppresses critical leakage currents which may occur when an electrolytic pollution layer is stressed by high voltage application. To evaluate the stability of hydrophobicity of solid polymeric insulating materials under accelerated and calibrated test conditions so that different insulating materials can be easily compared with respect to this property. Hence, the numerical evaluation of hydrophobic condition is very important.

In this study, the hydrophobic condition of the sample surface is degraded by the absorption of water. The absorbed amount of water is evaluated by the change in weight of the samples. Using a pair of interdigital electrodes on the sample surface, dielectric measurement of silicone rubber can detect the change in dielectric property during the change in absorbed amount of water in silicone rubber (SIR) samples. The dielectric properties are detected by using the unbalanced operation of Current comparator type Capacitance Bridge. The changes in dielectric loss current and in capacitive current were measured for every one cycle of ac applied field [2].

Sample and Experimental Procedure

High temperature vulcanizing silicone rubber (HTV-SIR) sample of size 60x50x2 mm is used. The samples had different amount of ATH (Alumina Tri-Hydrate) and were with or without surface treatment of fillers. The percentage in weight of ATH filler and the surface treatment condition of both ATH and silica fillers are shown in [2]. The samples named A to D are without surface treatment of fillers and the ones named E to H are with surface treatment. The percentages in weight of ATH are 0, 50, 100 and 150 % of SIR, correspond to A, B, C and D, and also E, F, G and H, respectively.

The samples were immersed in the distilled water and dried in the air at room temperature for two weeks. During this absorption and de-sorption processes of the samples, both the hydrophobic image and the dielectric property are measured. All graphs in this paper are the results of sample A.

Results and Discussions

Improvement of the image analysis procedure of the evaluation of hydrophobicity classes

Figure 1 shows the flow chart of the image analysis of the hydrophobicity class, HC, of polymer surface. Size S and circular factor fc of all water droplets in the image are calculated. The evaluation conditions such as amount of sprayed water on the sample surface and the elapsed time just after the spraying of the water are studied to define the effect of the error concerning these experimental conditions. 3D graph to evaluate the HC condition have three axis, the circular factor, fc , from 0 to 100 %, the size of water droplets, S , from under 100 to over 1,000 pixels and the total area of water droplets for each fc and S category. fc and S are divided into 10 and 11 categories, respectively.

Figure 2 shows an interface of the developed image processing system. Only specify a loading hydrophobic image, system can evaluate the image indexes automatically.

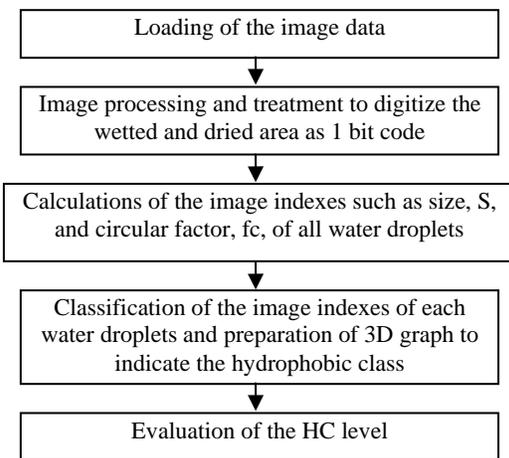
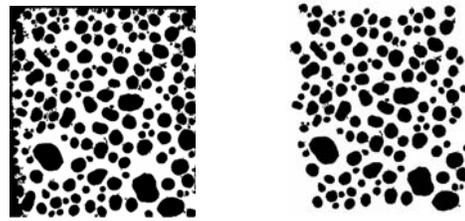


Figure 1: Flow chart of the image analysis of hydrophobicity class, HC, of polymer surface.

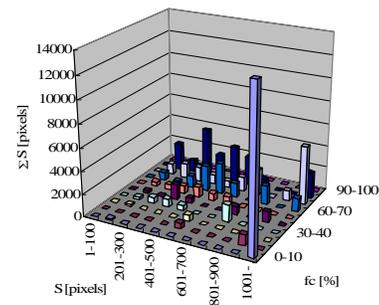


Figure 2: Interface of the developed image processing system. Menu buttons are Loading the image, Analyze the image, and lower and upper level of the size in pixels of the evaluated water droplets.

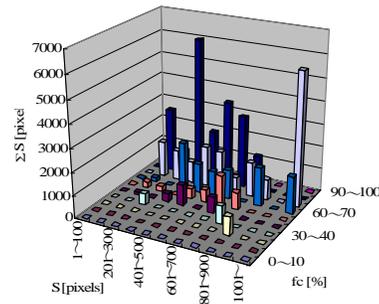


(a) With edge water droplets. (b) Without edge water droplets.

Figure 3: Removal of the water droplets on the edge of silicone rubber samples to eliminate the error for HC level evaluation. (a) Before the elimination of water droplets on the sample edge. (b) After the elimination of the ones on the sample edge.



(a) Including water droplets on the sample edge.



(b) Without water droplets on the sample edge.

Figure 4: Evaluated 3D graph to indicate the hydrophobic condition of the sample surface. (a) Before eliminate the effect of water droplets on the sample edge. (b) After the elimination of the ones on the sample edge as shown in Fig.3 (a) and (b), respectively. Sample A is used.

One of the most important procedures to evaluate the hydrophobicity of sample is the elimination of error caused by water droplets on the edge of the samples, because the water droplets usually have lower fc . Therefore, the effect of the water droplets on the sample edge is studied. Figure 3 shows a typical image of water droplets on the silicone rubber surface of sample A. Figure 3 (a) shows all water droplets including the edge ones are measured. However, Fig. 3 (b) shows only inner water droplets are used to calculate the image indexes.

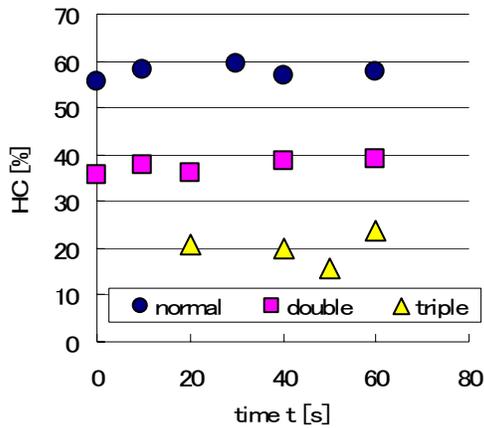


Figure 5: Change in HC during the time after the spraying of water droplets. Parameter: The amount of spraying water. Normal is a usual amount we used, double and triple are twice and triple amounts of water are sprayed. HC [%] is defined by the center of the evaluated 3D graph. HC 100 [%] is most hydrophobic and HC 0 [%] is most hydrophilic.

Figure 4 (a) and (b) show the 3D HC graph of the surface images shown in Fig. 3 (a) and (b), respectively. Elimination of the edge water droplets indicate more concentrated 3D graph, where the center of f_c and S of water droplets indicate the HC level. Figure 4 (a) not only indicates the good hydrophobicity that appeared on the higher f_c and smaller S area, but also indicates the hydrophilic surface indexes that appeared on the lower f_c and larger S of image indexes.

After these treatments of image of water droplets on the sample surface, we can evaluate more accurate HC level numerically. The amount of spraying of water and the elapsed time after the spraying may affect to the evaluation of HC. The incline of the sample surface and the temperature of the experiment are also affect to the evaluation of the surface condition of insulating polymer materials. Former effects are studied in next chapter and latter are on the experiments now.

Effect of elapsed time and amount of spraying of water to the HC evaluation

Figure 5 shows an effect of sprayed amount of water and the elapsed time just after spraying of water to the evaluation of HC level. Here, HC is the percentage distance of the STRI's HC level shown in Table 1. HC1 in Table 1 is converted to HC 100 % and HC7 in Table 1 is converted to HC 0 %, which are calculated by the distance from right-top corner to left-bottom corner of Table 1. "Normal" is the usual amount of spraying of water. "Double" and "triple" are two and three times larger amount of water are sprayed on the sample surface, respectively. Using same polymer surface and same hydrophobic condition, increasing the

spray amount of water increases the size of water droplets and, therefore, decreases the HC in percent, gradually. Compared to large decrease in HC by the increase amount of sprayed water, time dependence of HC during 60 seconds after the spraying is small.

To clarify the change in HC of Fig.5, the trace during the experiment of Table 1 is studied whether f_c or S of water droplets are changed. Figure 6 shows the change in f_c - S plane of average point of 3D HC graph. "Normal" and "double" amount of spraying of water only increases S from 400 pixels to 1,000 pixels, however, f_c has slightly increased. On the other hand, "triple" amount of spraying deforms the shape of water droplets and decreases f_c from 55 to 23 - 35 [%]. These results show that there is a critical point of the amount of spray water where not only sizes of water droplets are increased but also f_c decreased. These criteria may also relate to the HC of sample surface.

Table 1: Converting table of image indices to HC value of each water droplet used in this study [2].

	0°10	10°20	20°30	30°40	40°50	50°60	60°70	70°80	80°90	90°100
1~100	5	4	4	4	3	2	2	1	1	1
101~200	5	4	4	4	3	2	2	2	1	1
201~300	5	5	4	4	3	3	2	2	2	1
301~400	5	5	4	4	4	3	3	2	2	2
401~500	6	5	5	4	4	3	3	3	2	2
501~600	6	5	5	5	4	4	3	3	3	3
601~700	6	6	5	5	5	4	4	3	3	3
701~800	6	6	6	5	5	5	4	4	4	4
801~900	7	6	6	6	5	5	5	4	4	4
901~1000	7	7	6	6	6	5	5	5	4	4
1001~	7	7	7	6	6	6	5	5	5	5

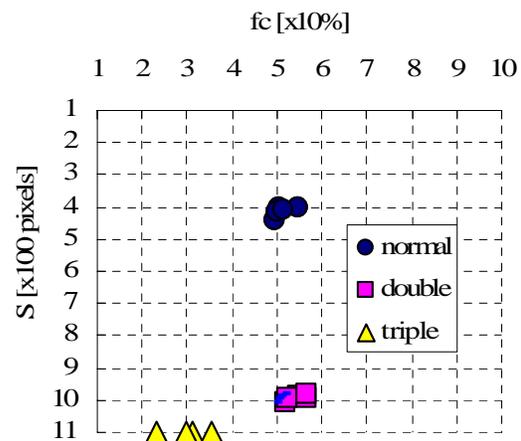


Figure 6: Change in f_c - S plane plot of HC during the time after the spraying of the water droplets. Parameter: The amount of spraying water. Conditions are same as Fig.5.

Change in HC after the spraying of water on the hydrophilic sample surface

Figure 7 shows the change in HC on the fc-S plane of immersed sample in water. The sample has hydrophilic surface and other experimental conditions are same as Fig. 6. Compared to Fig. 6, fc is smaller and S is larger. In this case “triple” amount of water spraying makes larger and continuous wetted area. The change in HC of fc-S plane during 60 seconds just after the spraying of Fig. 7 is larger compared to Fig.6. These results show that there is a dynamic change in HC location on the fc-S plane during the formation of water droplets and their connection and deformation. This property corresponds to the advance and residual contact angle and also hydrophobic property of sample surface.

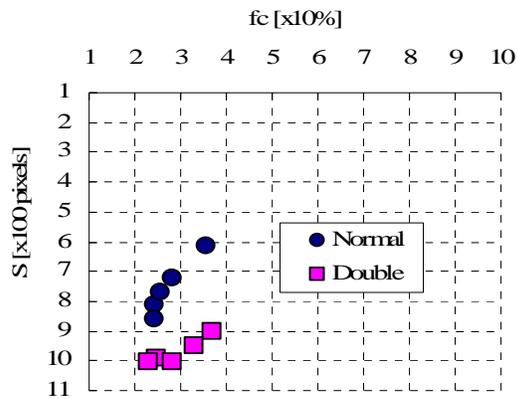


Figure 7: Change in fc-S plane plot of HC during the time after the spraying of the water droplets. Parameter: The amount of spraying water. Conditions are same as Fig.5 except the sample surface is hydrophilic.

Dynamic change in HC during the spraying of water on the sample surface

Figure 8 shows the dynamic change in HC on the fc-S plane of hydrophobic and hydrophilic samples during the spraying of water for 8 seconds. Figure 9 (a) and (b) show time dependence of fc and S of Fig.8, dried and immersed sample, respectively. From these results, even the hydrophobic (Dried) sample shows lower fc at first and thereafter, increases the fc. Then fc seems to saturate at the value that corresponds to the surface condition, however, S still increases continuously.

Compared to hydrophobic sample, immersed sample has hydrophilic surface. Therefore, it shows gradual decrease in fc and quick increase in S, which are related to the connection of water droplets.

Results for dielectric measurements are presented on the conference site. These studies on dielectric and image indexes of hydrophobicity can verify the sample condition more accurately.

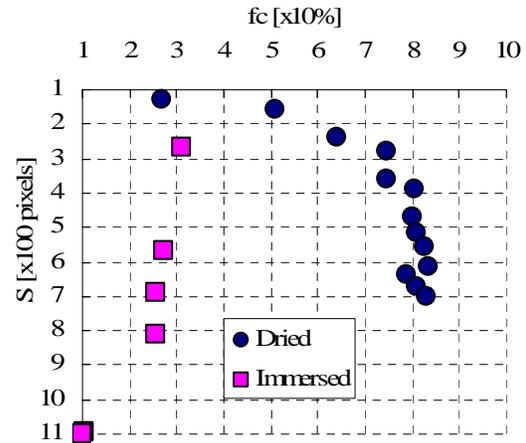


Figure 8: Change in fc-S plane plot of HC during the spraying of distilled water of 8 seconds. Parameter: The samples are hydrophobic and hydrophilic. Former one is dried in the air at room temperature. Latter one is immersed in the distilled water for two weeks and the absorption of water is almost saturated. Sample A is used.

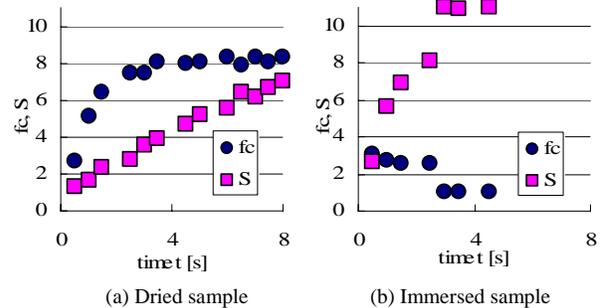


Figure 9: Time dependence of fc and S during spraying of water on the silicone rubber surface. (a) hydrophobic surface sample, (b) hydrophilic surface sample. One of the reasons of lower fc of Fig.9 (a) is a digitizing error of fc calculation for smaller water droplets.

Acknowledgement

This study was supported by Grant-in-Aid for Scientific Research (B) 16360142 from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

References

- [1] Hi. Homma, Y. Koshino, Y. Hirano and M. Nagao; “Current states of CIGRE WG15.14, Material Properties for Non-ceramic Outdoor Insulation”, DEI-03-39, 2003.
- [2] T. Tokoro, S. Yanagihara and M. Kosaki, “Diagnosis of Hydrophobic Condition of Silicone Rubber Using Dielectric Measurement and Image Analysis”, CEIDP, 3B-1, pp. 281-284, 2005.

Author address: T.Tokoro, Gifu National College of Technology, Motosu-city, Gifu 501-0495, Japan, Email:tokoro@gifu-nct.ac.jp.

ポリマーがいしの撥水性の画像解析による診断

所 哲 郎*

Diagnosis of Hydrophobicity of Polymer Insulator Using Image
Analysis

Tetsuro TOKORO*

岐阜工業高等専門学校紀要 第42号 別刷

2007

ポリマーがいしの撥水性の画像解析による診断

所 哲 郎*

Diagnosis of Hydrophobicity of Polymer Insulator Using Image Analysis

Tetsuro TOKORO*

Synopsis

The application of polymer insulator has been expanded in the field of the power supply and the distribution system all over the world. Compared with the porcelain insulator, however, polymer insulator has been demanded to solve the problems on a long-term reliability and on diagnosis techniques in the actual application field. Hydrophobicity of the polymer surface is one of the degradation indices of polymer insulator materials and is usually evaluated by using the images of water droplets on the surface. In this study, the image analysis of water droplets on the sample surface is used to evaluate the hydrophobic condition of the polymer surface. Using image indices, the deterioration process of the polymer surface was quantitatively evaluated more accurately.

1. はじめに

優れた撥水性を有し、軽量で重汚損環境下での電気絶縁特性にも優れたポリマーがいしの適用は、世界中の電力送配電施設において拡充されてきている。しかしながら、長期信頼性の観点から、磁器がいしと比較したポリマーがいしの劣化現象の存在は、その更なる利用や適用範囲の拡大に向けての問題点として指摘されている。¹⁾

高分子材料の初期劣化過程を定量化する指標の一つとして、試料表面の撥水性が多く用いられている。撥水性は通常、試料表面上に形成した水滴の接触角や、試料表面への蒸留水噴霧による付着水滴分布の画像観測により、評価されている。²⁾⁵⁾ 本研究ではシリコンゴムなどのポリマーがいし材料を対象として、この高分子材料表面の撥水性を、試料表面に噴霧した水滴の撥水状態の画像解析により定量的に評価するなどして、ポリマーがいしの初期劣化過程をより定量的に解析・評価可能とすることを目指した。

本論文では、この材料表面撥水性画像解析指標の、試料の劣化状態定量化に向けての、より詳細な観測手法とその結果について述べている。そして撥水性の解析結果を、より信頼性の高い劣化診断指標とすることを旨とした。⁶⁾¹¹⁾

2. 撥水性の診断方法

2.1 IEC規格としての撥水性の診断方法

撥水性とは固体表面に液体を設置した場合に、固体自身とその表面で水滴を形成する液体の、両者の表面自由エネルギーの関係によって主に決定される、水滴の固体表面上での状態を表すものである。物理的性質との関係は、撥水性がよいものは一般に、水はもちろん、ゴミや光や酸化や化学的变化に対して非干渉的な性質を有し、逆に撥水性の悪いものは、それらに対して干渉的で反応しやすい。

本研究で現在主な対象としているシリコンゴムなどの、撥水性の診断に対する世界の研究動向は次の通りである。現行のIEC62073では、次の3つの手法を提案している。

(1) 接触角の測定 (液滴法)

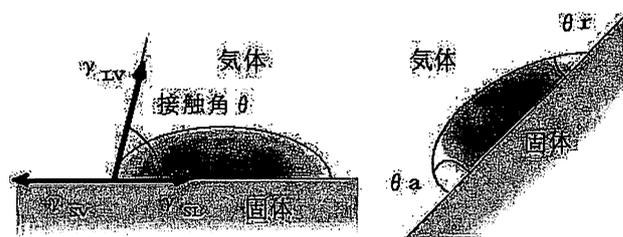


図1 接触角法

* 電気情報工学科

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 l）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ことになる。この接触角が0となる水滴の表面張力を臨界表面張力 γ_c といい、その液体を用いた場合の固体面の表面張力と見なすことがある。この値は液体の種類、言い換えれば液体の表面張力の分散成分と非分散成分の比を変えれば、異なることがある。

ここで、水滴が比較的小さいとは、表面張力による水滴の球形に近づこうとする力が重力により固体面に引きつけられようとする力より大きく、界面張力により固体面に引きつけられる力と釣り合う状態をいう。なお、重力の影響を考慮した接触角と表面自由エネルギーの関係も理論的に求められている。⁴⁾

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が、試料の傾斜角度を規定することは、実験室での測定を除けば必ずしも容易ではない。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。しかしながら、この方法もやや煩雑で実験室レベルでの詳細な測定にしか向かない。そこで、水平に設置した固体面上の静止接触角を用いることも多い。

この接触角を画像解析する場合には、水平方向から水滴形状を画像取り込みし、三角法または水滴の高さから接触角を評価することとなる。

(2) 固体面表面張力の測定（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、試料表面に塗布して、水膜が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、後述する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。

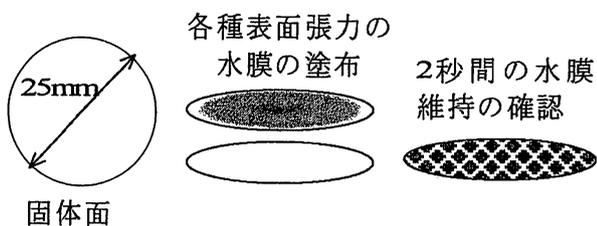


図2 表面張力法

この画像解析についても、何秒間水膜が維持できるかを計測することになるので、動的な解析が必要であるが、比較的簡便に評価することができる。

(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、試料表面に水滴を噴霧し、その撥水状態を観測し、HC1-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、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である。

スプレー法の画像解析に関しては筆者等が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。基本的には各水滴の円形度と大きさの分布を評価すればよい。

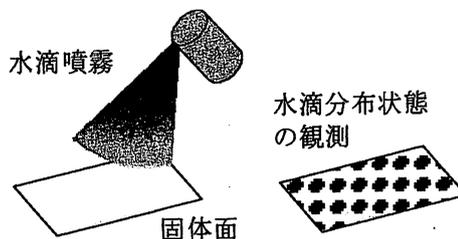


図3 スプレー法

2.2 現在IEC規格として検討中の撥水性診断方法

現在はこれらに加えて、次の二つの撥水性診断手法の検討が世界中で行われている。

(4) 撥水性回復能力測定（LMWの不純物上への拡散）

シリコ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ものである。

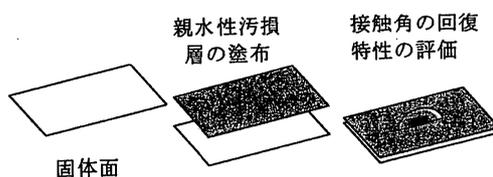


図4 撥水性回復特性試験法

この手法を画像解析で行う場合は、(1)の接触角法と同じこととなる。撥水状態の判定に(2)や(3)の手法を用いることももちろん可能であるが、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ことになる。

(5) 傾斜平板液滴滴下法（電極間の液滴による橋絡）

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の変化も、試料の撥水状態を表す指標となる。

本手法は基本的に電流計測により行うものである。この手法を用いた画像解析に関しては、水滴の最大長さの変化を画像解析すると良いことが本研究で確認されている。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、これは撥水状態の変化と良く対応している。更には、水滴による電極間橋絡に至る前の撥水状態の変化も、この水滴長さの画像解析であれば可能である。撥水性が良い状態や、撥水性回復過程の測定も、この画像解析手法で測定が可能である。

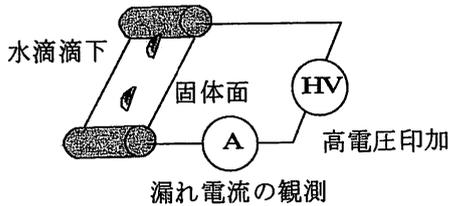


図5 傾斜平板液滴滴下法

2.3 撥水性の診断に影響する事象

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。この測定を行う上で、表面自由エネルギーの次の点に対する注意が必要である。

(1) 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、撥水条件の生成や撥水状態に影響が生ずる可能性がある。たとえば水では、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とになる。

(2) 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や拡散は、時間的な緩和現象として、表面撥水性を時間的に変化させる。そのため、撥水性の時間的な変化が材料自身の劣化に起因するものかどうかを見極める必要がある。

(3) 分散と非分散成分

表面自由エネルギーは、いくつかの成分に成分分けすることが良く行われる。例えば、分散成分と非分散成分に分けることができる。その一例を図6に示す。図7は図6の分散成分と非分散成分を抽出したものである。各図の左がヨウ化メチル (MI)，右が水 (water) の接触角で、縦軸が固体の表面自由エネルギーである。右下がりの成分が分散成分、左下がりの成分が非分散成分、図6の最上部が両成分の和である固体表面自由エネルギーである。分散成分の大きなMIの接触角は固体の表面自由エネルギーの分散成分の変化に主に関係し、非分散成分の大きな水の接触角は固体の表面自由エネルギーの非分散成分の変化に主に関係することがわかる。従って、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。

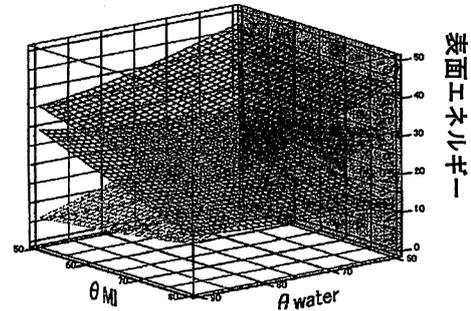


図6 表面自由エネルギーの成分分け

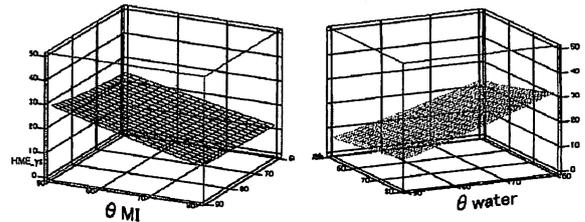


図7 表面自由エネルギーの分散成分(左図)と非分散成分(右図) (各軸は図6と同じ)

(4) LMW成分

シリコンゴムは優れた撥水性回復特性を有する。これは、LMW成分の試料表面、もしくは、試料表面上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きている。⁴⁾ 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、撥水性を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のみ撥水性を向上させることになる。

(5) 界面活性剤効果

画像解析し易くするため、水滴に色を付けるなどの処理を施すことが考えられる。しかしながら、インクなどの利用は、その界面活性剤効果により、液滴の表面張力が大幅に低下してしまうことがあるので注意が必要である。その一例を図8に示す。左図は、表面張力が72mN/mの蒸留水を噴霧した場合の撥水画像で、右図はインクで青く着色した水を噴霧した場合の撥水画像である。試料表面は未劣化で撥水性がよい状態であるが、着色水の表面張力は46.9 mN/mに低下しているため、より大きな水滴を形成している。このことは画像解析指標の水滴面積の上昇として、撥水性の低下として評価される。なお、試料面は撥水なので、円形度は低下していない。これに対して、塩分の利用による液滴の導電率の変化は、液体の表面張力に大きくは影響しない。LMWも水溶する場合には、界面活性剤として作用する可能性があることに注意が必要である。

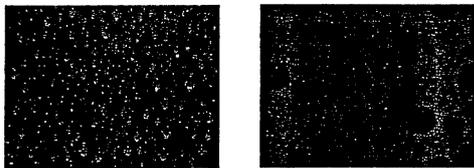


図8 蒸留水（左図）とインク着色水（右図）の撥水画像
(約60*45 mm, 640*480 pixels)

(6) 表面粗さ効果

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、

$$\cos\theta_c = \phi_1(\cos\theta_1 + 1) - 1 \quad (1)$$
 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。すると、親水性の膜（接触角 θ_1 が78度程度）でも、超撥水膜（接触角 θ_c は178度程度）を、試料表面のナノ構造制御により作成可能となる。すなわち、空気に対する水の接触角は180度と考えると、蓮の葉の表面のように、ナノ突起で覆われた表面は超撥水表面となる。

3. 撥水性の画像解析による診断方法

3.1 画像解析パラメータ

接触角を用いる場合は接触角が、体積一定の水滴を用いる場合はこれに加えて、液滴の高さや投影または接触面積も撥水性を評価する上での画像解析パラメータとなる。

図9のような撥水画像を用いる場合は、各々の水滴の大きさと円形度の分布が画像解析の対象となる。この撥水画像から図10に示すように、水滴の円形度をx軸に、大きさをy軸に、全ての水滴の度数分布をz軸に計算する。その重心位置から撥水性を判定する。スプレー法のHCレベル1-7

のように定量的に数値化する場合は、表1の様な撥水性評価表上での重心位置を評価し、HC番号に対応させれば良い。¹¹⁾

水滴の交流電界下での動的挙動の観測など、動画像を用いる場合は、重心位置の変位の大きさと周波数、または、円形度の大きさの変化とその振動周波数を用いる。印加電界の大きさや周波数、水滴の大きさおよび固体面の撥水状態と関係した、固有な水滴振動現象が観測される。これら信号の基本波成分のみならず、第2-4高調波成分も観測することが有効である。⁷⁾⁻¹⁰⁾

傾斜平板液滴滴下法を用いる場合は、2.2の(5)で示した、水滴の長さの最大値を画像計測すると、良好な撥水性との対応が得られる可能性がある。水滴は上部電極から離れると水滴の表面張力により下方に縮むため、上部電極から切れる瞬間の水滴長さを計測すればよい。電極間の液滴による橋絡電流の計測では、主には撥水性が低下し水滴が電極間を橋絡するまでの時間やその間欠性と、電流の大きさの測定となるが、画像解析であれば、撥水性の低下過程や回復過程を、より詳細に定量的に評価可能である。

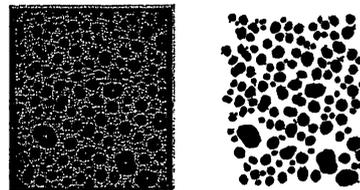


図9 スプレー法で用いる撥水画像（左図）とその水滴二値化抽出処理後の画像（右図）(50*60 mm,)

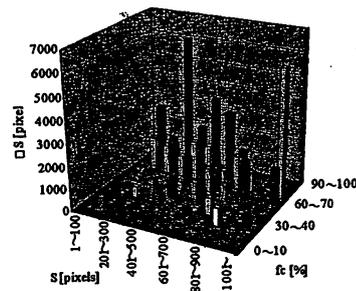


図10 スプレー法水滴の画像解析結果 (3D表示)

表1 スプレー法で用いるHC評価表

(図10の底面、横軸円形度-縦軸面積区分での撥水指標)

	0/10	10/20	20/30	30/40	40/50	50/60	60/70	70/80	80/90	90/100
1~100								1	1	1
101~200									1	1
201~300										1
301~400										
401~500										
501~600										
601~700										
701~800										
801~900										
901~1000										
1001~										

3.2 撥水性の画像解析における注意点

2, 3で示した撥水性の診断に影響を与える事象に加えて、撥水性の画像解析では、次のことにも注意が必要である。

(1) 画像の解像度

水滴を2値化して、その面積と円形度を計測するため、水滴の画素数があまり小さいと正しい円形度の評価ができない。筆者等は50-1000pixels程度の水滴となるようにしている。試料の大きさは50×60mm程度、有効画素数は640×480程度を基本としている。水滴画素数が閾値以下のものは評価しないなどの対策も必要である。

噴霧量により当然水滴面積は増加するが、水滴が画像解析しやすい噴霧量を、あらかじめ予備実験にて確定しておく。また、後述する水滴形成の時間的変遷を画像解析指標に対して評価する場合には、画素数が320×240程度の解析でも十分に劣化診断等が可能である。

(2) 試料端部の水滴の影響

試料端部の水滴は、連続的に繋がって画像認識されるなど、円形度を低下させるので、試料端部を含む水滴は画像解析から除外する。図9の右図に本処理結果の一例を示す。

(3) 画像解析用光源の影響

画像解析には照明方法の善し悪しが大きく影響する。水滴のエッジ部分の判別がし易いように、試料面に垂直、または、水平の全方向から照らすなどの工夫が必要である。筆者等は、低熱放出型のハロゲンランプを利用して、垂直方向から平面照明を当てている。

光源の熱による水滴の蒸発や試料の温度変化、光源の水滴表面への写り込みによる画像解析のエラーにも注意が必要である。青色の単色光などを用いた画像解析は、カメラの受光スペクトルに帯域制限をすることとなり、基本的に改善効果は無い。逆に赤外線光源を用いると、カメラの受光帯域によっては、明瞭な水滴画像が得られることがある。動画画像解析時も含めて、蛍光灯などの時間的に周期的な光量変化のある光源を用いることは、水滴エッジ部分の画像解析閾値に影響することが考えられるので、直流的な一定光量の光源を用いるべきである。

4. 撥水性画像解析指標の動的変化の利用

4.1 スプレー法による画像解析指標の動的変化の利用

筆者等は大変優れたポリマー材料である、シリコンゴムなどの初期表面劣化過程を診断可能な、計測システムの開発を研究目的としている。そのため本研究の、試料表面の撥水性の画像解析に加えて、試料内部厚さ方向への分解能を有する誘電計測手法も研究している。試料表面設置のくし形電極系を用いた誘電計測は、誘電特性と撥水状態を同時に評価可能な優れた手法である。ここでは水滴の交流電界下での動的挙動^{9,10}とは別の観点から、スプレー法における画像解析指標の動的挙動の観測について述べる。

図11は、試料面に蒸留水をスプレーし、水滴を形成していく状態をビデオ画像に撮り、その各フレーム画像に対して3.1の処理を実施した結果である。●は乾燥状態の、撥水性の良好な試料の結果で、■は試料を水浸して撥水性を低下させた状態の測定結果である。試料はシリコンゴムと未表面処理のシリカからなる試料を用いた。撥水性評価表上での両試料の違いが明白に現れている。すなわち、撥水性が良好な●の場合は、スプレーに伴い水滴が成長するにつれ、円形度 f_c が上昇し面積 S も増加していく。最初の円形度の増加は主に、画像量子化の分解能誤差に起因すると考えられる。逆に撥水性の悪い■の場合は、水滴が大きく成長しても円形度が改善されず、むしろ水滴の結合が進むため、円形度の低いはずんだ水滴形成をもたらしている。図12は、図11を横軸時間にして、円形度 f_c と面積 S の動的挙動をグラフにしたものである。(a)は撥水性の良好な試料の、(b)は撥水性の低下した試料の動的挙動である。(a)より、上で考察した画像解析分解能の影響は、スプレー時間2秒後程度まで発生している可能性が示唆される。また、(b)では、2.5秒後あたりで見かけ上面積 S が飽和しているが、これは、表1にて、水滴面積の区分を1001pixels以上で最大の区分として解析したためである。

以上の様に、撥水状態の形成過程を表1の撥水性評価シートにマッピングすることや、画像解析指標の時間的変化を評価することは、撥水性の画像診断に対して大変優れた知見を与える。言い換えれば、本手法は、実画像のサイズや画像量子化の分解能、スプレーの噴霧状態や量などに影響を受けにくい、優れた撥水性診断方法といえる。

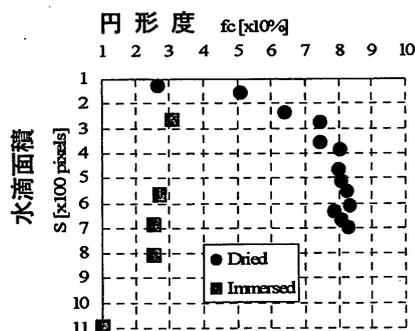
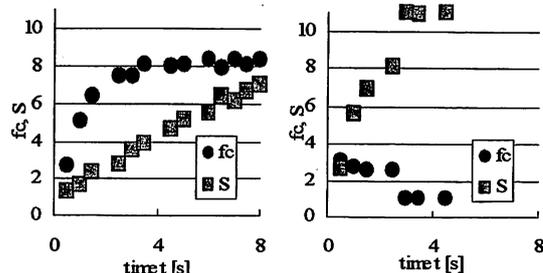


図11 スプレー量変化時の画像解析指標の推移



(a) 撥水性の良好な試料 (b) 親水性の水浸後の試料
図12 画像解析指標の時間依存性

4.2 傾斜平板法による画像解析指標の動的変化の利用

材料の撥水性診断に用いる新規IEC規格として、現在世界中で検討されている、傾斜平板液滴滴下法への、水滴の動的画像解析の適用について述べる。

図13に、傾斜平板液滴滴下法を用いた水滴の様子を示す。上下の電極間隔は5cmで、電圧は印加されていない。左図は、水滴滴下開始直後の最大水滴長が2.7cmの状態、右図は水滴滴下15分経過後の最大水滴長が3.0cmの状態である。電流信号としてはこの間の撥水性の低下を観測することは困難であるが、画像解析では上部電極下の最大水滴長を用いれば可能である。

図14は一日水浸した試料E-H（試料名は参考文献^{9)~11)}を参照)の最大水滴長の変化を示したものである。室温での24時間の水浸後試料を取り出し、撥水画像評価時と同様に表面の水分を拭き取った後、液滴滴下を開始している。試料Eは最初電極間を橋絡するほど撥水性が低下していたが、15分後には2cm程度の水滴長まで回復している。EFGHとATH(Alumina Tri-Hydrate)の充填量が増加するのに伴い24時間の水浸直後の撥水性の低下は少なくなるが、空气中での液滴滴下過程においては逆に、EFGHとATH充填量が増加するのに伴い撥水性は僅かに低下している。

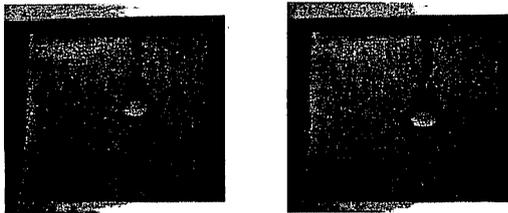


図13 傾斜平板液滴滴下法による最大水滴長の観測
左図：液滴滴下直後、右図：液滴滴下15分経過後

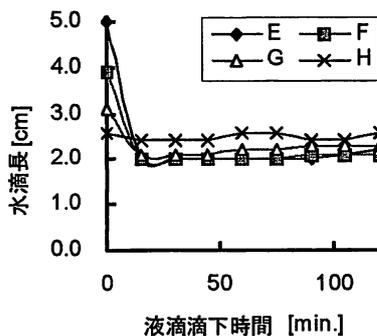


図14 傾斜平板液滴滴下法による24時間水浸後の最大水滴長の液滴滴下時間依存性

5. まとめ

本論文では、ポリマー材料の画像計測を用いた撥水性診断について報告した。まず、撥水性の解析・診断方法を述べ、次にそれらを画像解析する手法と注意点について述べた。そして動的な画像計測と、その画像解析指標の撥水性

評価平面上での変遷を用いて、撥水性を定量的かつ安定的に評価する手法を提案した。また、現在次期IEC規格として検討されている、撥水性を考慮した材料劣化の電気的計測手法と同時に観測可能な画像解析手法の提案を行った。これらにより、ポリマー材料の撥水性を、より正確に定量化することが可能になるものと期待される。今後、本研究を発展させ、世界のこの分野の研究の進展と新規規格の策定に寄与していきたい。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費（基盤研究（B）16360142、萌芽研究18656098）の援助により行われた。各種実験等は本研究室専攻科生、柳原聡史君、居軒年希君らにより実施された。ここに感謝する。

参考文献

- 1) T.Tokoro and R. Hackam: "Surface Energies, Diffusion Coefficients, Activation Energy and Loss and Recovery of Hydrophobicity of HTV Silicone Rubber", IEEE TDEI. vol.6, pp.1088-1097. (2001)
- 2) 電気学会：「複合絶縁の界面現象とその評価」、電気学会技術報告第694号, pp.51-56. (1998)
- 3) 所 哲郎：「高分子電気絶縁材料の撥水性と表面自由エネルギー」、岐阜高専紀要, Vol.35, pp.135-142. (2000)
- 4) 電気学会：「複合絶縁の界面現象」、電気学会技術報告第948号, pp.62-72. (2004)
- 5) 所 哲郎：「シリコンゴム初期表面劣化過程の定量的な解析に関する研究」、岐阜高専紀要, Vol.40, pp.53-58. (2005)
- 6) T.Tokoro, Y. Omoto and M. Kosaki: "Image Analysis of Hydrophobicity of Polymer Insulators using PVM", IEEE CEIDP, pp.581-584. (2001)
- 7) 所 哲郎：「ステンレス製くし形電極を用いた高電界誘電特性の測定」、岐阜工業高等専門学校 技術教育・研究報告, Vol. 1, No.1, pp.45-48. (2001)
- 8) T. Tokoro, Y. Katayama, Y. Omoto and M. Kosaki: "Relation between Motion of Water Droplets and Dielectric Property of Silicone Rubber under AC High-field Application", IEEE ICPADM, pp.1236-1239. (2003)
- 9) T. Tokoro, T. Iwasaki and M. Kosaki: "Diagnosis of Hydrophobic Condition of Polymer Materials using Dielectric Measurement and Image Analysis", Proceedings of IEEE CEIDP, pp.627-630 (2004)
- 10) 岩崎崇也, 所哲郎, 小崎正光:「ポリマー材料の撥水状態の誘電計測と画像解析による評価」、DEI-04-67, pp.55-58. (2004)
- 11) T. Tokoro, S. Yanagihara and M. Kosaki: "Diagnosis of Hydrophobic Condition of Silicone Rubber Using Dielectric Measurement and Image Analysis", Proceedings of IEEE CEIDP, pp.281-284. (2005)

ポリマー材料の誘電計測を用いた表面劣化診断

所 哲 郎*

Diagnosis of Surface Degradation of Polymer Materials
Using Dielectric Measurements

Tetsuro TOKORO*

岐阜工業高等専門学校紀要 第42号 別刷

2007

ポリマー材料の誘電計測を用いた表面劣化診断

所 哲 郎*

Diagnosis of Surface Degradation of Polymer Materials Using Dielectric Measurements

Tetsuro TOKORO*

Synopsis

Dielectric measurement is very effective to diagnose the electrical properties of materials in the electric field. Usually, parallel plane electrodes are used to measure the electrical responses where the AC or DC electric field is applied to the condenser-shaped specimen. From the response signal, dielectric properties of the materials are evaluated. High field dielectric properties of polymer materials on the commercial power frequency are successfully measured even till the electrical breakdown of the specimen. The useful knowledge is reported with the experimental results of the polymer materials. In this paper, diagnosis methods of the surface degradation using dielectric measurements of polymer materials are discussed. The worldwide research trends in the long-term reliability tests of the silicone rubber insulator and its diagnosis techniques are also reported.

1. はじめに

軽量で電気絶縁特性と成形性に優れたポリマー材料は、現在も大変多くの分野において利用されている。例えば高電圧電気絶縁の分野では、優れた撥水性を有するシリコンゴムが重汚損環境下での絶縁材料として、世界中でその利用が拡充されてきている。しかしながら、長期信頼性の観点から、ポリマー材料には表面層からの劣化現象の存在が避けられず、その表面および内部状態の観測と診断は、更なる利用や適用範囲の拡大に向けての問題点として指摘されてきている。¹⁾⁴⁾

誘電計測は電界下における材料の電気的な状態を把握し診断する大変有効な手段である。通常は平行平板などのコンデンサ状の試料に交流または直流電界を印加し、その電流応答を計測し、材料の物性を評価するものである。筆者等はポリエチレンやポリプロピレンを対象に、その商用周波数領域における高電界誘電特性を、試料の絶縁破壊に至るまで測定可能な手法を開発し、測定結果と共に多くの知見を報告してきた。現在は更に、くし形電極系を試料片側表面に設置し、試料表面層の誘電物性を観測可能としている。^{5),6)}

ポリマー材料の吸水状態や初期劣化過程をこの誘電計測により掌握・定量化することは、材料表面の絶縁性能低下の一指標として、また、機能性材料開発やセンシング技術の開発に向けての強力なツールとして、大いに期待されている。本論文では、この誘電計測の手法を詳細に述べ、より信頼性の高いポリマー材料劣化状態の定量的な解析・評価・診断技術の開発を目指した結果を報告する。また、シリコンゴムがいの長期信頼性とその診断技術についての、世界的な研究動向との関連についても報告する。⁷⁾⁻¹²⁾

2. 誘電計測とデジタル波形処理

2.1 補償法を用いた誘電計測¹³⁾

一般に絶縁体の誘電率を計測するのが誘電計測であり、絶縁体の絶縁破壊強度や絶縁抵抗、漏れ電流を測定するのは絶縁計測である。ポリマー材料はその種類やブレンド方法により、導体から絶縁体までの幅広い電気物性を発現させることができる。本論文では、絶縁体または誘電体としてのポリマー材料を対象とした測定について述べる。ポリマー材料の電気絶縁性能を主に利用する場合には絶縁体と呼び、コンデンサ等としての分極・誘電性能を利用する場合には誘電体と呼ぶ。

誘電計測は、平行平板のシート状やフィルム状の試料に電極系を接触または蒸着するなどして、材料の複素誘電率

* 電気情報工学科

に関係した静電容量を有するコンデンサを形成し、交流または直流ステップ電圧を印加した場合の電流応答を計測することにより、誘電率や $\tan \delta$ 、漏れ抵抗を評価するものである。本論文では電流比較型の高電圧 $\tan \delta$ -キャパシタンスブリッジ (CCB) を用いた誘電計測手法について述べる。これは直接測定と間接測定の利点に加え、偏位法と零位法の両方の利点を有する補償法¹⁰⁾を応用して誘電計測を行うものである。すなわち、零位法により一旦電流比較型ブリッジの(完全な)平衡状態を作り、その平衡状態からのずれを偏位法によって計測し、測定系の伝達関数などを考慮して、ブリッジの平衡検出増幅器に現れる不平衡信号から、誘電特性をデジタル波形解析するものである。

電流比較型ブリッジの基本回路図を図1に、その測定原理の電流ベクトル円線図を図2に示す。試料コンデンサに流れる電流 I_x と、標準コンデンサの側の電流とを、電流の大きさは C_B ダイヤルの同調で、その角度は $\tan \delta_B$ ダイヤルの同調でそれぞれ平衡させることにより、試料の容量 C と誘電正接 $\tan \delta$ を零位法で計測するものである。

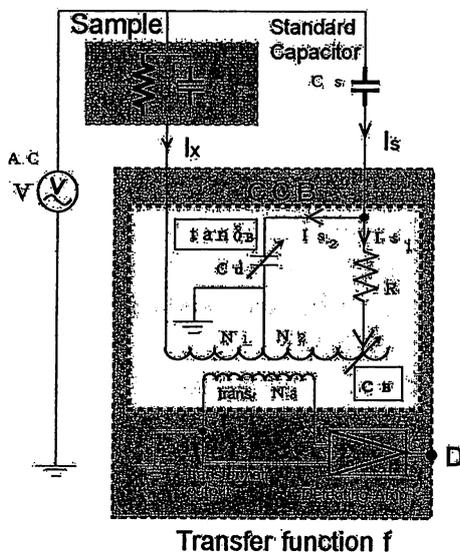


図1 電流比較型ブリッジの基本回路図

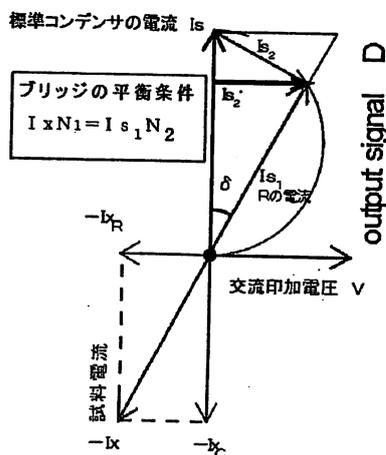


図2 測定原理の電流ベクトル円線図

標準コンデンサ C_S で決定された電流 I_S は、ブリッジの中で抵抗 R を流れる電流 I_{S1} とコンデンサ C_d を流れる電流 I_{S2} に分流され、試料電流による $I_x N_1$ と先の抵抗辺の $I_{S1} N_2$ の、変成器ブリッジによる磁気起電力の平衡を検出して同調がとられることとなる^{9), 10)}

筆者の考案した誘電計測手法では、この誘電計測時に電流比較型ブリッジの平衡が崩れている場合、その原因となる極微小な不平衡入力電流に対する、零位検出増幅器 (Null Detecting Amplifier) に現れる出力信号 (の大きさと位相) の周波数特性を測定系全体の伝達関数としてあらかじめ評価しておく。そして、交流ランプ波形など、任意の正弦波交流電圧パターンを試料に印加して、ブリッジの不平衡成分である零位検出波形を計測し、伝達関数とフーリエ解析を用いてデジタル波形処理することにより、本来の微小不平衡電流成分を評価している。試料との比較対象である標準コンデンサは、測定条件範囲において線形性や時不変性を有しているため、この解析結果から試料の誘電特性の非線形性や時間依存性による過渡応答を、交流印加電圧の1波形毎に評価可能となる。

本手法の優れた点は以上に述べたように、零位検出増幅器出力がその測定可能範囲に有る限りは、誘電特性を解析可能であることである。このため、時間的に誘電物性量に変化する過渡的応答時やノイズが多くて同調がとりにくい場合、誘電物性量が非線形性を有する場合なども、極微小な電流の測定と解析が可能である。この計測手法はまた、電流比較型高電圧ブリッジは変成器ブリッジを用いた絶縁計測を利用しているため、試料が絶縁破壊等を起こしても測定系には何ら支障を生じないといった利点や、補償法を応用しているため、そもそもブリッジの平衡自体も完全にとる必要がないなどの利点も有している。

2.2 伝達関数によるデジタル波形処理

CCBや検出増幅器その他、全ての測定系の伝達関数を考慮した、検出波形 $v_o(t)$ から入力波形 $v_i(t)$ を求める方法の基本は図3の通りである。⁹⁾ 検出波形 $v_o(t)$ を時間領域から周波数領域にフーリエ変換 (FFT) し、ローパスフィルタ (LPF) を通して高周波成分をカットし、測定系の伝達関数 $H(\omega)$ の逆関数 $H^{-1}(\omega)$ を乗算することにより、入力信

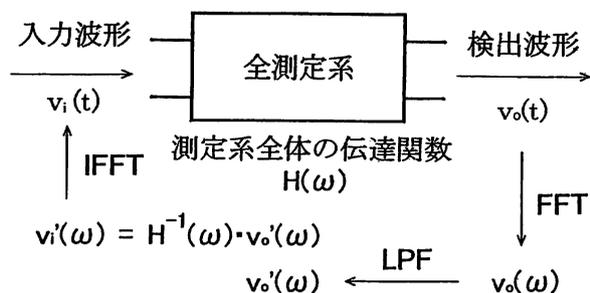


図3 伝達関数によるデジタル波形処理の流れ

号波形の周波数成分を導き、逆フーリエ変換 (IFFT) して入力信号である原波形を算出する。LPFは測定系の伝達関数により振幅特性が低下する、原波形の高周波成分に重畳するノイズ成分に起因する高周波ノイズの、フーリエ逆変換による拡大に伴う発生を防ぐためである。

以上の作業を印加電圧波形の1波形毎に実施すれば、試料の交流ランプ電圧応答から、誘電特性の電圧依存性や線形性を評価可能となる。筆者等の計測システムでは、試料の同調状態 (ブリッジの設定状態) からの不平衡容量電流 ΔI_{xc} と損失電流 I_{xr} の大きさを主に評価している。なお、検出信号などの1波形ごとの分離は、印加電圧波形と同時サンプリングすることにより実施する。もちろん印加電圧波形のデジタルサンプリングデータから印加電圧の大きさや周波数を評価し、計測系への設定通りの印加電圧波形となるか、波形解析処理システムを確認しておく。

線形応答時には、伝達関数 (測定系の振幅特性と位相特性) による処理は、間接測定法により入出力信号間の比例定数を確認すれば必ずしも必要ない。しかしながら、誘電物性量の非線形性等を考察する上では、波形伝送を考慮した解析が必要不可欠である。例として、公称インピーダンス 600Ω 、遮断周波数 150Hz の LCローパスフィルタに、 50Hz 振幅 $1[\text{V}]$ の正弦波位相の方形波を印加した場合の、検出波形の解析結果を図4に示す。 $t=0$ で立ち上がる方形波とは位相も形状も異なっている。言い換えれば、この図4の波形から本来の正しい方形波を図3の処理により求めることになる。

試料に非線形応答が発生している場合、正弦波交流電圧印加時のひずみ波検出波形からは、その原波形 (交流損失電流波形) に現れる非線形現象が、飽和型の現象なのか逆

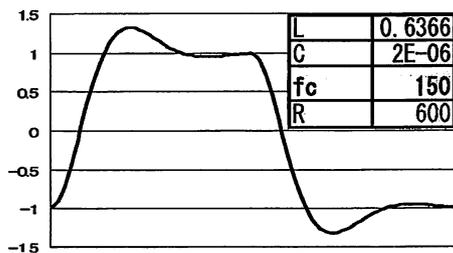


図4 振幅1の正弦波位相の方形波 (50Hz) のLFP (fc=150Hz) 通過後の波形を解析により求めた結果

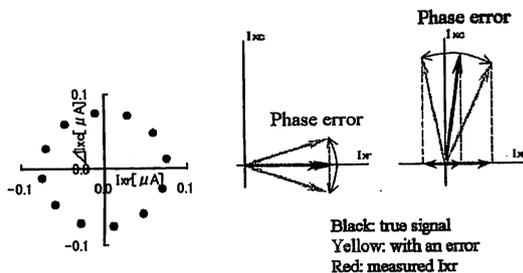


図5 全位相の不平衡電流の解析 (左図) と位相特性評価エラーの損失電流 I_{xr} の評価への影響 (ベクトル図)

に急増型の現象なのかを、必ずしも判断できないことに注意が必要である。この判断は波形伝送を可能とする波形解析処理により実施する必要がある。交流損失電流波形の基本波成分に対して、その第3高調波成分が、飽和型の現象はプラス位相で、急増型の現象はマイナス位相で重畳される。これらの非線形性の分類は、高調波信号スペクトルの大きさだけでは判断できない。なお、本測定系では極微少な印加電圧と試料電流間の位相差を 10^{-4} 以下の $\tan \delta$ の変化として補償法により計測可能である。(用いたCCBの分解能は 10^{-6})

誘電計測における測定系の伝達関数を用いた波形処理上の注意点は、印加電圧の位相に対して同相の損失電流スペクトルと90度進んだ容量電流スペクトルを求めるのに対して、補償法を用いた計測であるため、同調による打ち消し分を除いた全ての位相の電流を計測および評価可能としておくことである。その一例を図5に示す。非同調電流として振幅一定で位相を30度ずつ360度変化させた微少電流を、不平衡分としてCCBに入力しても、計測・評価可能であることが確認できる。もう一つの注意点は、誘電物性の測定であるため、本来材料の損失電流は必ず正となるべきであるが、以下の場合には損失電流が負と評価される可能性があることである。一つは図5の伝達関数の位相特性のエラーが容量性電流の不平衡分に影響して発生する損失電流のエラー¹⁰⁾で、もう一つは、ガード電極や主電極に直列に存在する抵抗による両電極間の電位差により、両電極間の静電容量に流れる電流の損失電流への影響である。この現象が発生するときの試料の等価回路を図6に示しておく。

容量性電流が主電極やガード電極に直列に接続された抵抗を流れるときの電位の差 ($V_M - V_G$) が、主電極とガード電極間に存在する容量 C_{GM} に印加されると、90度進んだ $j\omega C_{GM}(V_M - V_G)$ なる容量性電流が流れる。ところで ($V_M - V_G$) は試料の容量性電流による抵抗の電圧降下の差であるため、印加電圧よりは90度位相がずれている。従って主電極には本来の試料の容量性電流と損失電流に加えて、この印加電圧と同相または逆相の電流が重畳して流れることになる。

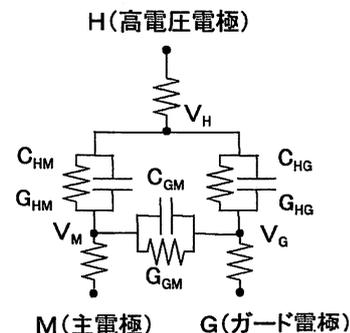


図6 負の交流損失電流発生時の試料等価回路 (電極系は図7に示す平行平板電極系)

3. バルク状態の誘電計測と表面状態の誘電計測

3.1 バルク状態の誘電計測

本論文では誘電計測を用いた高分子材料の表面状態の計測および劣化診断を主な研究目的としている。誘電計測は普通、フィルム状またはシート状の試料を作成し、平行平板3端子電極系で測定を行う。その一例を図7に示す。この電極系によりA-Hの8種類のシリコンゴムの誘電計測を行い、比誘電率と $\tan \delta$ を求めた結果を表1に示す。およそ3の比誘電率を有するシリカとシリコンゴムからなる高分子材料にATH (3水和アルミナ)を充填していくと、誘電率や $\tan \delta$ が増加することが確認できる。また、誘電率の増加は充填材の表面処理により低減できることも確認できる。

高分子材料が吸水したり劣化したりすると一般に誘電率と $\tan \delta$ は増加する。これは比誘電率が80の水分の試料内部への吸収や不純物による導電率の増加などが主な原因と

表1 8種類のシリコンゴム試料の誘電物性値(50Hz)

試料名	ATH [%]	表面処理	比誘電率	$\tan \delta$ [%]
A	0	無し	3.0	0.17
B	50		3.9	1.0
C	100		4.2	3.0
D	150		5.3	5.9
E	0	有り	2.9	0.18
F	50		3.6	1.6
G	100		3.8	2.9
H	150		3.9	6.0

計測条件 (平行平板挟み込み・室温・主電極径 3.7 mm)

ATH以外の母材はHfVシリコンゴムとシリカの混練

表面処理はシリカとATHの両者にシラン処理を実施

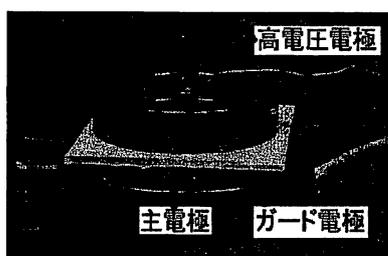


図7 平行平板挟み込み電極系によるシート状試料の誘電計測

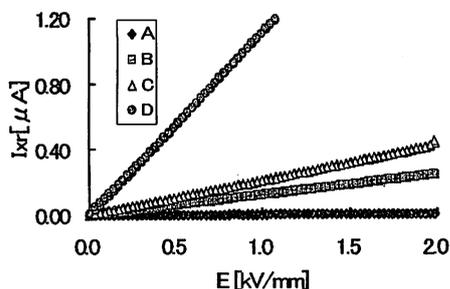


図8 平行平板挟み込み電極系によるシート状試料の交流損失電流の印加電界依存性の測定結果

考えられる。当然、試料表面層の吸水量もAHTの量と表面処理の有無で大きく変化する。誘電率と $\tan \delta$ は吸水量とともに大きく増加するが、吸水は表面処理で抑制される。⁹⁾¹²⁾ なお、誘電率や $\tan \delta$ は充填材の周りに水分の局在化が発生すると、吸水量とは単純に比例しない急増や分散現象を示すことがあり、注意が必要である。¹¹⁾⁴⁾

平行平板挟み込み電極系では、電極間の試料の厚さ方向に電界を印加しているため、測定結果はバルク的な試料の平均物性値となる。例として、先のシリコンゴム試料A-Dの交流損失電流の電界依存性を、交流ランプ電圧応答により測定した結果を図8に示す。印加電圧波形の1波形毎に線形な交流損失電流が観測されているのがわかる。また、AからDと、ATHの充填量が増加すると交流損失電流が急増することもグラフの傾きから確認できる。

このように、厚さ方向のバルク的な測定は材料の物性値を評価するには都合がよい。しかしながらポリマー材料の長期的な劣化現象の診断などを考える場合、試料の劣化は、放電や酸化、汚損物の付着や吸水など、試料表面層から発生することが多いと考えられる。また、機器の実験設計時の診断を考える場合、実験室での材料物性の測定とは異なり、がいしなどの絶縁材料部分の挟み込み測定は必ずしも容易でないと考えられる。そのため、ポリマー表面の撥水性の診断など、外部から材料表面の状態を観測する手法が考案されてきている。³⁾⁴⁾

一方、試料表面層からの材料劣化の進行に加えて、試料表面に付着する汚損物や水分による、表面漏れ電流の変化や表面自由エネルギーの変化があり、表面状態の測定による各種物性値の測定結果は、必ずしも材料自身の劣化状態を反映しているとは限らない。これらのことがシリコンゴムなどの実利用環境下での劣化診断を難しくしている。

3.2 表面状態の誘電計測

くし形電極系を用いた試料の表面状態の誘電計測は、電極間隔を変更することにより試料内部(体積方向)への分解能を有する誘電計測が可能となる。表面層の誘電特性に加えて、表面漏れ電流も重畳して計測することとなるが、交流電界の周波数を変化させることと、直流漏れ電流の計測も同時に行うことにより、両者の分離はある程度可能であると考えられる。くし形電極系によるシート状試料表面層の誘電計測の様子を図9に示す。電極系を試料表面に設置するため、試料表面の撥水性や水滴の交流電界下での動的挙動なども同時に観測可能である。

表面状態の誘電計測では電極間の漏れ電界を利用することが、体積方向の挟み込み測定とは大きく異なる。体積方向の測定ではガード電極により表面漏れ電流の影響を取り除き、更には主電極・ガード電極間の間隔を小さくするなどしてこの漏れ電界の影響を極力避けようとするが、くし形電極系などの表面設置による測定では逆に、この漏れ電

界を利用している。くし形電極系による誘電計測時の試料の等価回路を図10に、そのもれ電界の様子を図11に示す。計測可能な漏れ電界の進入深さは、ほぼ電極間の間隔と等しいと想定できる。

表面からの漏れ電界を用いた表面誘電計測の問題点は、先に示した表面漏れ電流の重畳と、印加電界強度が不均一な測定であるということである。当然、電極端部の電界が強くなり電極間の中央部や、表面層の内部へ行くほど電界は弱くなる。しかしながら体積方向の測定で物性量の線形性が確認された電界範囲では、印加した電界強度に比例した誘電測定値を得ることができる。その一例を図12に示す。くし形電極系(FDE)上に試料Aをのせ、その上に試料A-Dをのせて、電極に直接接触していない試料A-Dの違いを損失電流の変化として計測できるかを確認している。電極間隔4mm、試料厚さ2mmでは、二枚重ねまでは非接触試料の状態を確認可能であった。なお、ここで試料AAの損失電流の大部分はFDEの下に絶縁台に流れる損失電流であることに注意が必要である。

くし形電極系は測定範囲の電界強度分布が非線形となるため、誘電物性値の印加電界に対する非線形性（各電界での誘電物性値）を計測することは困難であるが、測定値へ

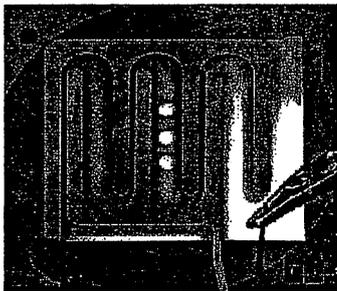


図9 くし形電極系によるシート状試料表面の誘電計測

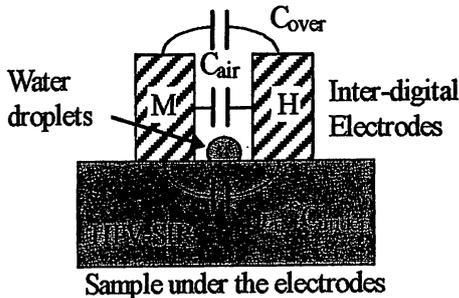


図10 くし形電極系による誘電計測時の試料の等価回路

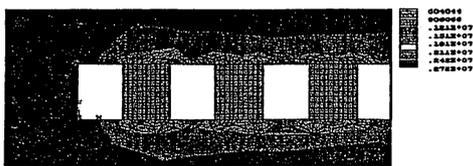


図11 くし形電極系のもれ電界の様子

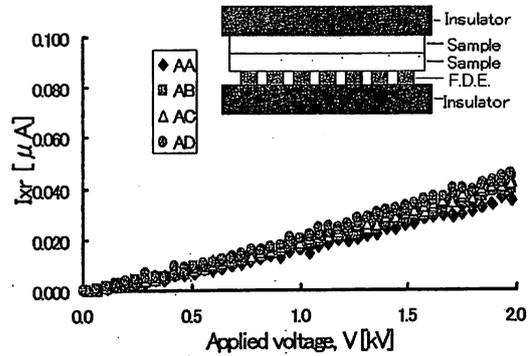


図12 表面誘電計測による交流損失電流の電圧依存性

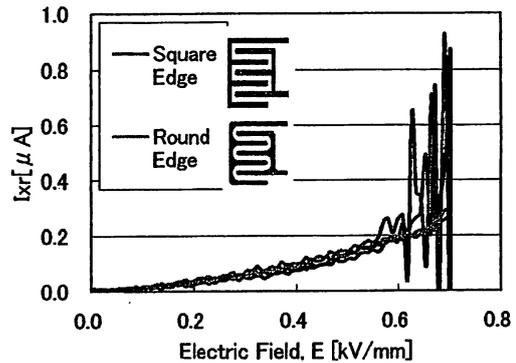


図13 くし形電極系先端部分の電界集中の緩和効果

の非線形現象の発生自体はもちろん観測可能である。その一例を図13に示す。これは、くし形電極先端部を四角柱状から丸く加工することにより極端な電界集中を抑えたものである。電極間の平均電界が0.6kV/mm付近で発生していた部分放電による交流損失電流の急増がラウンド電極系では無くなっているのが確認できる。この測定結果はまた、くし形電極間の水滴の印加電界や撥水状態と関係した振動現象等を誘電計測することにより、試料表面の撥水状態も診断可能であることを示唆している。⁶⁾⁹⁾

4. 世界の研究動向と今後の課題

本研究で現在主な対象としている、シリコンゴムなどの撥水性を有するポリマー材料に対する、世界の研究動向と今後の課題について紹介する。電気学会では、参考文献⁹⁾に引き続き、「ポリマーがいし材料表面の放電特性と劣化現象評価」調査専門委員会を2002年4月から2005年3月まで活動させている。その成果は2005年の電気学会全国大会シンポジウムと、電気学会技術報告第1071号にまとめられた。本委員会は、CIGRE SC D1の国内委員会と連携し、CIGRE WG D1.14（非セラミック系屋外絶縁材料）対応のTF（タスクフォース）を発足させた。本委員会では、

- (1) ポリマー材料の撥水性と放電形態の相関について
- (2) 材料の劣化量（化学的、物理的変化量）と放電電

気量との関連について

(3) 自動放電分離計測法の確立と屋外課電への適用技術の確立について

(4) ポリマーがいしの劣化現象と耐久性について

(5) 平板試料を用いたポリマーがいし材料の試験・評価方法の新規提案について

を主な調査・研究対象とした。放電形態と密接に関係する周波数成分ごとの放電電流の分離計測、累積放電電気量と劣化進展との相関、撥水性の回復を考慮した材料劣化状態の診断方法の提案が主な成果である。

撥水性の測定と評価方法に関して、現行のIEC62073では、

(1) 静止接触角の測定(液滴法)

(2) 固体面表面張力の測定(液体側の表面張力を変化)

(3) STRI法(スプレー法)(撥水状態の画像診断)

を評価方法として定義している。現在はこれらに加えて、

(4) 撥水性回復能力測定(LMWの不純物上への拡散)

(5) 傾斜平板液滴滴下法(電極間の液滴による橋絡)

を、撥水性の回復を考慮した、より正確な材料評価・劣化診断手法として確立することを目指した研究が、世界中で共通試料を用いるなどして実施されている。

本研究のこれらとの関係は、商用周波数領域の誘電計測手法を用いて、試料表面からの厚さ方向の分解能を有する誘電計測として画期的なものである。また、上記の撥水状態も同時に評価可能である。なお、撥水状態の評価方法の改善については、画像解析手法への新提案を別にまとめて報告する。今後の課題としては、電力機器の実使用環境下での劣化状態の計測へ向けての改善や、表面物性量が大きな温度依存性を有することや、表面の湿潤状態により、計測結果が大きく変化してしまうことへの、測定・評価手法全体としての改善策の提案が上げられる。これらについては2006年度に立ち上げられた電気学会調査専門委員会と連携して、引き続き検討していく予定である。

5. まとめ

本研究ではポリマー材料の誘電計測を用いた表面からの劣化診断について、まず、電流比較型の高電圧キャパシタンスブリッジによる、補償法を利用した誘電計測手法の詳細について述べた。次に、この計測手法を表面からの誘電計測に応用するため、くし形電極系を試料の片側表面に設置し、電極間の漏れ電界を利用して誘電計測を行う方法を述べた。これらにより、電極間隔により計測深さをコントロールすることや、電極間の試料表面に水滴を設置するなどして、その撥水状態を同時に計測することも可能であることを示した。これらの計測は、試料表面での部分放電発生や絶縁破壊を含めて計測可能な本手法により、初めて再現的かつ安定的に可能となったものである。

また、最後に本研究と、世界でのこの分野の最近の研究動向について簡単に述べるとともに、今後解決すべき課題についても紹介した。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費(基盤研究(B)16360142)の援助により行われた。各種実験等は本研究室専攻科生、岩崎崇也君、佐藤潤君らにより実施された。ここに感謝する。

参考文献

- 1) 電気学会:「複合絶縁の界面現象とその評価」, 電気学会技術報告第694号, pp.51-56. (1998)
- 2) 所 哲郎:「高分子電気絶縁材料の撥水性と表面自由エネルギー」, 岐阜高専紀要, Vol.35, pp.135-142. (2000)
- 3) 電気学会:「複合絶縁の界面現象」, 電気学会技術報告第948号, pp.62-72. (2004)
- 4) 所 哲郎:「シリコンゴム初期表面劣化過程の定量的な解析に関する研究」, 岐阜高専紀要, Vol.40, pp.53-58. (2005)
- 5) 電気学会:「絶縁計測へのコンピュータ応用技術」, 電気学会技術報告第593号, pp.43-46. (1996)
- 6) 所 哲郎:「ステンレス製くし形電極を用いた高電界誘電特性の測定」, 岐阜工業高等専門学校 技術教育・研究報告, Vol.1, No.1, pp.45-48. (2001)
- 7) T. Tokoro, Y. Katayama and M. Kosaki: "Dielectric Measurement of Water Droplet Behavior on Polymer Insulator Surface", 第34回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, Vol.34, pp.53-56. (2002)
- 8) T. Tokoro, Y. Katayama, Y. Omoto and M. Kosaki: "Relation between Motion of Water Droplets and Dielectric Property of Silicone Rubber under AC High-field Application", IEEE ICPADM, pp.1236-1239. (2003)
- 9) T. Tokoro, T. Iwasaki and M. Kosaki: "Diagnosis of Hydrophobic Condition of Polymer Materials using Dielectric Measurement and Image Analysis", Proceedings of IEEE CEIDP, pp.627-630 (2004)
- 10) T. Tokoro, S. Yanagihara and M. Kosaki: "Diagnosis of Hydrophobic Condition of Silicone Rubber Using Dielectric Measurement and Image Analysis", Proceedings of IEEE CEIDP, pp.281-284. (2005)
- 11) S. Tsuboi, A. Fujita, S. Masuda, K. Tohyama, T. Tokoro, M. Kosaki and M. Nagao: "Transient Response of Various Kinds of High Field Alternating Signals for Low Density Polyethylene", Proceedings of IEEE CEIDP, 7C-7, pp.697-700. (2005)
- 12) T. Tokoro, J. Sato, T. Iwasaki and M. Kosaki: "Dielectric Measurements of Degradation Condition of Polymer Material Surface", IEEE ISEIM, P2-12, pp.576-579. (2005)
- 13) 岩崎 俊:「電磁気計測」, 電子情報通信学会編. (2002)

シリコンゴムにおける放電による撥水性消失 特性の評価 (IV)

小池 健^{1*}, 田代 雄三¹, 村上 義信¹, 穂積 直裕², 所 哲郎³, 長尾 雅行¹
(¹豊橋技術科学大学, ²愛知工業大学, ³岐阜工業高等専門学校)

Evaluation of Hydrophobicity Loss of Silicone Rubber due to Discharge (IV)

Takeshi Koike¹, Yuza Tashiro¹, Yoshinobu Murakami¹, Naohiro Hozumi², Tetsuro Tokoro³, Masayuki Nagao¹
(¹Toyohashi University of Technology, ²Aichi Institute of Technology, ³Gifu National College of Technology)

1. はじめに

シリコンゴムは優れた表面撥水性とその回復現象を有しているため、屋外絶縁用高分子材料として注目されている。しかし撥水安定性の評価試験法が確立しているとは言えないため、CIGRE(国際大電力システム会議)では、撥水性に関する試験法の確立に向けて検討を進めている。放電による撥水性消失特性に関して、Bärsch らにより提案された Dynamic Drop 試験法⁽¹⁾は、データのバラツキが少なく、合理的な試験結果が出やすいなど、シリコンゴムの撥水性消失の評価において有望であることが示唆され、また実験に使用する試料に前処理として 24hr の水浸処理を行うと、撥水性消失時間は短くなることが確認された⁽²⁾。これは水浸によりシリコンゴム表面のメチル基が反転し、シロキサン結合が表面に出るためであると考えられる⁽³⁾。Dynamic Drop 試験法では水滴を持続的に滴下するため、水滴の滴下自体が撥水性消失時間に影響を与えることが考えられる。そこで今回は、印加前に 720min の水滴滴下を行い、それによる撥水性消失特性への影響を検討したので報告する。

2. 試料および実験方法

試料は高温硬化型シリコンゴムの板状試料(120×50×6 mm)である。試料を 60° 傾けたアクリル板上に設置し、ステンレス電極を 50 mm 隔てて配置した(Fig.1)。電極接触部に開けられた細孔から、導電率 1.5 mS/cm の塩水を流速 1.0 ml/min で連続的に滴下した。電圧印加せずに 720min の水滴滴下を行った後、60 Hz、4.0、5.0、6.0 kVrms の交流電圧を印加して、表面漏れ電流を測定した。また試料表面および放電の状況を観察するために、ビデオ撮影も行った。

なお本稿では、電圧印加してから、数 mA 以上の持続電流が流れるまでの時間を撥水性消失時間と定義した。

3. 実験結果および考察

Fig.2 に各電圧における撥水性消失時間のワイブルプロットを示す。ここで事前滴下した 720min は Fig.2 における事前滴下なしの 4kVrms 印加における撥水性消失時間 (63.2% 値) であるが、Fig.2 より 720min の事前滴下を行うと撥水

性消失時間は若干短くなる場合があり、印加電圧が上昇して撥水性消失時間が短くなるとその差はより大きくなるのがわかる。しかしながら、事前滴下ありとなしとでは撥水性消失時間の差は 720min に比較してかなり短い。この結果から、撥水性消失時間は、水滴滴下そのものによるシリコンゴム表面への影響よりも電界印加(放電)の影響によりほとんど決定されていることが示唆される。

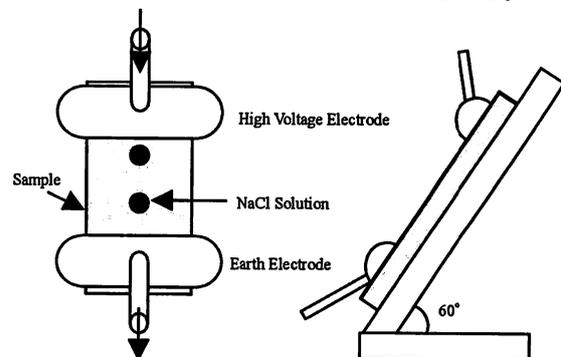


Fig.1. Schematic diagram of electrode system

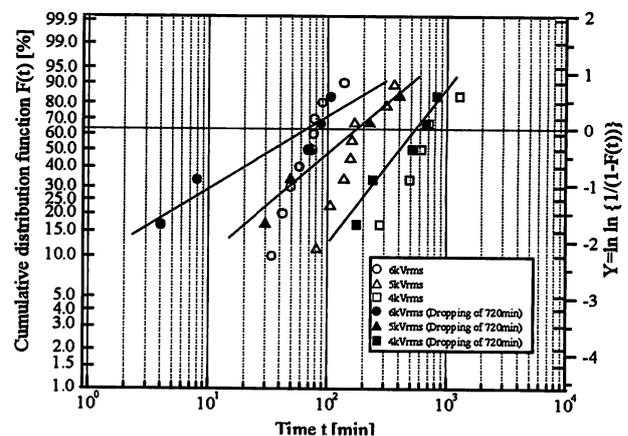


Fig.2. Dynamic drop tests of HTV-SIR with dropping without voltage

文献

- (1) Bärsch et al.: CIGRE WG D1-14 (2004.04)
- (2) 小池, 他: 平成 18 年度電気関係学会東海支部大会講演論文集, O-068 (2006)
- (3) 梅田, 他: NGK レビュー, No.59, pp.9-16 (2002)

