

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月14日現在

機関番号：53701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560312

研究課題名（和文）撥水性の表面粗さ及び温度依存を利用した高分子電気絶縁材料劣化診断技術の開発

研究課題名（英文）Development of deterioration diagnosis technique for polymer insulating materials using surface roughness and temperature dependences of the hydrophobicity

研究代表者

所 哲郎（TOKORO TETSURO）

岐阜工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号：10155525

研究成果の概要（和文）：ポリマーがいし材料の初期表面劣化診断指標である撥水性に関して、その形成過程等の時間的な変化を評価する新しい評価技術を開発した。特に、試料表面粗さや表面温度の違う箇所の撥水性を同時比較することにより、その劣化診断精度が大きく向上出来ることを示した。また、水滴形状の非接触立体計測について検討し、水滴上に映り込む光源位置情報から、非接触・鉛直方向からの接触角評価を可能とする画期的な劣化診断手法の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：Using temporal changes of water repellent indexes during the formation of water droplets, this study develops new assessment techniques of polymer insulators in initial surface degradation processes. In particular, the surface degradation diagnostic accuracy is greatly improved by comparing the different roughness and also the different temperature positions on the specimen surface. The three-dimensional measurement of the shape of water droplet for the evaluation of contact angle without contact to the specimen surface is developed. From the perpendicular direction of the specimen, the positional information of light that reflected on a water droplet can evaluate the contact angle and height of the water droplet.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：作成・評価技術、シリコンゴム、がいし、撥水性、劣化診断、表面温度依存、表面粗さ依存、画像解析

1. 研究開始当初の背景

(1) 電力システムの耐震性や直流送電等の発展を鑑みて、シリコンゴムなどの高分子がい

しの利用が世界的に進みつつある。その初期劣化診断技術に関して、撥水性の観測が世界的に注目されている。

(2) CIGRE などの世界的な検討の結果、撥水性の維持能力や回復能力の評価に対する国際的な共同研究が進められてきた。

(3) その結果、撥水性の発現は多くの物理的条件により変化するため、材料劣化診断指標として用いるためには、更なる計測技術の発展が望まれていた。

2. 研究の目的

(1) 撥水性の発現を大きく変化させる、試料表面温度と表面粗さの撥水性発現への依存性（撥水性評価値の大きさと、その変化量など）を逆に利用した、新しい撥水性評価指標の計測方法と、それらを用いた高分子電気絶縁材料の劣化診断技術を開発する。

(2) 撥水性評価指標の要である接触角を、試料表面に接触すること無く、鉛直方向から計測することが可能な新しい撥水性診断技術として、水滴の立体形状を計測する手法を開発し、撥水性による材料評価に適用する。

3. 研究の方法

(1) 電気学会の「屋外用ポリマー絶縁材料の性能評価・改質技術調査専門委員会」を幹事として、電力中央研究所の本間広也委員長と共に運営し、委員会共通試料を作成する。この組織及び共通試料の活用により、本研究の測定結果を国内の他大学・企業・研究機関等による測定結果と比較・検討する。

(2) 上記試料面に意識的に温度勾配や表面粗さ変化を付与し、それらの変化が各種撥水性評価指標（本研究では接触角法、スプレー法、および、DDT法について検討した）に与える影響を詳細に検討する。

(3) 撥水性の良い状態は接触角法が、悪い状態はスプレー法が、より感度良くその撥水性の変化を検出可能であることが、事前研究により明らかとなっていた。絶縁部材の劣化診断の現地計測をふまえ、水滴の立体形状を、試料面鉛直方向から計測可能な画期的な撥水性評価方法を開発し、その効果を共通試料で確認する。

(4) 研究成果を調査専門委員会等で適宜発表し、研究内用を議論すると共に、成果を総括し、平成25年3月の電気学会全国大会シンポジウムS1として、8件の発表により広く公開し討論する。本研究の成果は、S1-2「ポリマーがいし材料の表面撥水性と評価技術の開発」として発表する。

4. 研究成果

(1) ポリマーがいし材料の初期劣化診断技術として期待されている表面撥水性に関しては、その維持及び回復特性を含め、撥水性の形成過程における撥水性評価指標の時間的な変化を評価することの有用性及び必要性を明らかとした。特に、試料表面粗さの効果

や試料表面温度の効果などの、撥水性診断指標計測結果へ影響を与える各種因子について、その影響の撥水状態形成過程における時間的な変化も含めて検討した。この検討結果を研究会やシンポジウムで発表し、電気学会論文誌に投稿した。撥水性診断指標計測結果へ影響を与える各種因子を表1にまとめる。

表1 高分子電気絶縁材料の撥水性に影響する事象

1. 表面自由エネルギーの負の温度依存性
2. 表面自由エネルギーの分散及び非分散成分
3. LMW（低分子量成分）の表面への拡散
4. LMWの界面活性剤効果
5. 撥水性の時間的緩和現象
6. 固体面の表面粗さの効果
7. 固体表面の帯電の効果
8. 固体への水分の吸収と乾燥の効果

ポリマーがいし表面の撥水性は、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。撥水性の測定を行い、表面状態を評価する上で、表1に示した各事象が撥水状態の形成と定量化に与える影響をあらかじめ検討しておく必要がある。本研究ではこれらのうち特に、1と6の効果に注目して、撥水性評価を用いたポリマーがいし材料の劣化診断技術の開発について検討した。2と3のLMW（低分子量成分）の成分分けとその存在が撥水性の回復過程に寄与する効果については以前の研究にてまとめている。

(2) 撥水状態の詳細な定量化手法に関しては、幹事を務めた電気学会調査専門委員会共通試料を用いて、試料に意図的な温度勾配や表面粗さ変化を与えて、それらの影響を撥水性の時間的な変化を含めて詳細に計測・定量化し、撥水性評価時の各種パラメータの変化による影響の大きさを逆に利用する画期的な撥水性の計測・評価手法を提案した。

以下にはまず、①にて、撥水性を評価するための計測方法について、次に②にて、本研究で明らかとした撥水性の画像計測技術についてまとめる。その後、③にて撥水性評価への表面粗さと温度の効果をもとめる。

① 撥水性の評価方法

撥水性の測定・評価方法については、IEC TS 62073で次の〈1・1〉から〈1・3〉が規定され、またCIGRE WG D1.01により、〈1・4〉と〈1・5〉が検討されてきた。

〈1・1〉 接触角の測定（液滴法）

静止接触角の他、試料を傾けた場合の前進接触角 θ_a や後退接触角 θ_r などが用いられる。最も基本的な撥水性の測定方法であり、試料面と並行に真横から観測する。

〈1・2〉 臨界面張力の測定（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2秒間保持される液体の臨界面張力 θ_c から固体の表面張力を評価する。特定の条件をクリアしているかの判定には便利であるが、材料や設定条件ごとに閾値条件を決定しておく必要がある。

〈1・3〉 スプレー法（撥水状態の画像診断）

スプレー法は STRI 法とも呼ばれ、試料表面に水滴を噴霧しその撥水状態(HC)を観測し、HC1 から HC7 の7段階に分類する。試料面と鉛直な方向からの観測である。

筆者らのこれまでの研究により、ポリマーがいし材料に関しては、接触角の測定は撥水性の良好な状態における評価に適するのに対し、スプレー法は撥水性が低下した状態での評価に適している事が確認された。

スプレー法に関しては、画像解析により水滴分布の大きさと円形度を計測し、それらの値から撥水性を評価する手法が筆者らにより提案されている。今回の研究からは、更にそれらの撥水状態形成過程の変化を捕らえることが、試料表面状態の劣化診断に有益である事が明らかとなった。

〈1・4〉 撥水性転移特性の測定（LMW の表面への拡散）

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、撥水性の転移特性（汚損層表面への移行特性）を評価する。

この試験においては、板状のシリコンゴム試料表面に人工的な汚損被膜（シリカ粉末の水溶液を乾燥させたもの）を形成し、その汚損被膜上面における接触角の時間変化（速さと回復度）を測定することで、試料の撥水性転移特性を評価する。材料の比較・選別に十分な評価試験法であるかなどは、更なる議論が必要であると、調査専門委員会でもまとめられた。

〈1・5〉 撥水性維持能力の測定（水滴による電極間の橋絡）

DDT (Dynamic Drop Test) は、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滴下し、水滴が電極間を橋絡するまでの時間（撥水性維持能力）を評価する。この測定において撥水性低下過程を定量化するには、上部電極から水滴が離れる瞬間の最大水滴長を評価すればよい事が本研究の以前の研究成果により提案された。

この試験では、傾斜した板状試料に固定されたステンレス電極間に電圧を印加した状態で、上部電極から水滴を継続して滴下し、表面の撥水性が低下するまでの時間を評価することで、シリコンゴム試料の撥水性安定性を評価することとしている。実使用環境

におけるどのような条件を模擬しているものなのかが明確でないなど、規格試験法としては更なる検討が必要であるとされた。

②画像解析による撥水性評価技術

撥水性を画像解析により定量的に評価する方法は、〈2・1〉から〈2・3〉の3つである。〈2・4〉には、〈2・1〉と〈2・2〉の同時計測を可能とする、本研究で開発した新しい撥水性評価技術について述べる。

〈2・1〉 接触角の測定

固体表面上の水滴をデジタルカメラにより真横から撮影し、接触角を測定する。接触角が90度以上の撥水性の良い状態も正確に評価可能である。

〈2・2〉 撥水画像による撥水レベルの測定

スプレー法の撥水画像解析は、各水滴の円形度 f_c と大きさ S の分布を評価する。スプレー中の水滴形成（成長）過程のこれらの変化は、撥水性による材料劣化診断の新指標となり得る。たとえば、撥水性表面では水滴形成とともに S は次第に大きくなり、 f_c は大きめの値に飽和する。これに対して親水性表面では f_c は小さく、急速な S の増加が観測される。

図1は本調査専門委員会共通試料における撥水性の形成過程を水滴噴霧1秒ごとに評価したもので、材料間の比較がより明示的に可能である(HCの小さいB、Cがより撥水性に優れていることが分かる)。

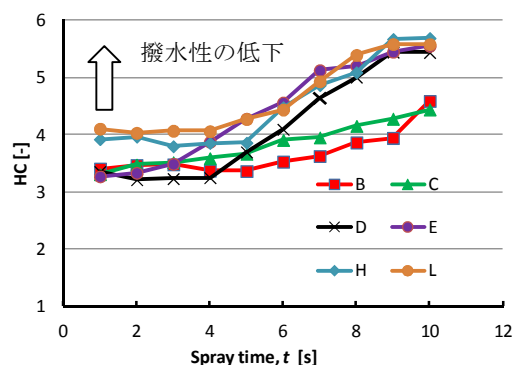


図1 乾燥状態の各試料のHC値の
スプレー時間による変化

〈2・3〉 DDTの最大水滴長の測定

上部電極側の水滴が、電極から離れる瞬間の最大水滴長の変化を画像解析することにより、撥水性能の変化を定量的に評価する。図2は直流課電下のDDTにおける最大水滴長の変化を示したもので、無課電時に比べて課電時には撥水性維持能力が大きく低下している。直流課電においては、印加電圧が大きくなると維持能力がより低下するわけでは必ずしも無いことに注意が必要であることが本研究により明らかとなった。

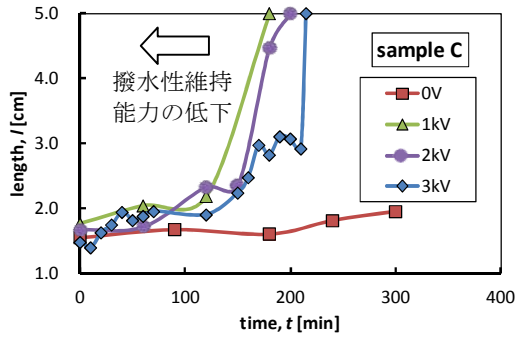


図2 各DC課電時のDDTにおける試料Cの最大水滴長の変化

(2・4) 接触角と水滴形状の同時測定

固体表面上の水滴をデジタルカメラにより撮影し、接触角と水滴形状を立体形状として同時測定する。「空間的な、水滴に対する位置情報を特定できる光源」の水滴上の映り込み位置を画像解析することにより、水滴の立体形状を比較的正確に測定可能である。

図3は光源が真横（試料面上）にある場合のモデルである。次式により接触角や水滴の高さを、試料面に鉛直方向から非接触で計測可能である。光源の位置を工夫することにより、縦方向と横方向の接触角などを、時間的な変化も含めて同時に評価可能である。

光源の位置は水滴の真横である必要はなく、例えば上方観測レンズ回りの円形の観測用光源を用いれば、同時に複数方向の接触角を計測可能となる。

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \delta = \frac{\pi}{2} - \cos^{-1} \frac{\beta}{\sqrt{2}\alpha}, (d = \beta) \quad (1)$$

$$h = \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha (1 - \sin \delta) \quad (2)$$

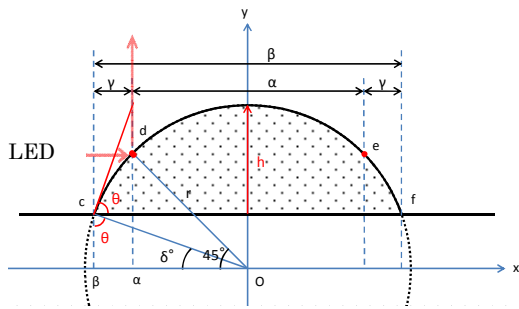


図3 水滴の立体形状計測の原理図

③撥水性評価への表面粗さと温度の影響

(3・1) 表面粗さの撥水性評価への影響

表面粗化処理を施した試料面について、粗さの周波数成分（評価長さあたりの凸凹要素数）を測定し、粗さの周波数と接触角との関係をまとめた結果、周波数がより高周波側で、また、粗さが縦方向（接触角の測定方向と直

行する場合）にて、撥水性がより良く評価されることが分かった。細かな表面粗さは、一般に撥水・親水状態を強調する方向で作用するため、撥水性材料では、接触角 θ の他、HCやDDTの水滴長にも改善が認められる。水滴の粒径とも関係すると考えられるが、粗さの大きさに加えてその周波数も撥水状態の形成に大きく影響する。

水滴の形成過程により撥水性を評価する場合には、前進接触角の影響により、試料表面粗さの付与は撥水性を向上して観測させる。一方、試料が吸水状態や撥水性が低下した状態であった場合やDDTにおいては、後退接触角が前進接触角より小さくなること（特に材料劣化が進んだ場合）に関係して、試料表面粗さの付与が撥水性を向上させず、むしろ低下させる方向に作用する可能性があることを明らかとした。図4では縦方向(y)の表面粗さの付与が、より大きくDDTの維持能力を低下させている。

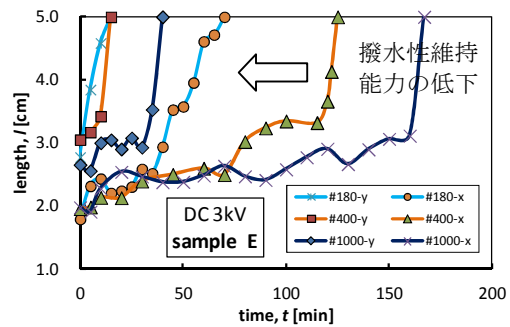


図4 各表面粗さのDDTにおける最大水滴長

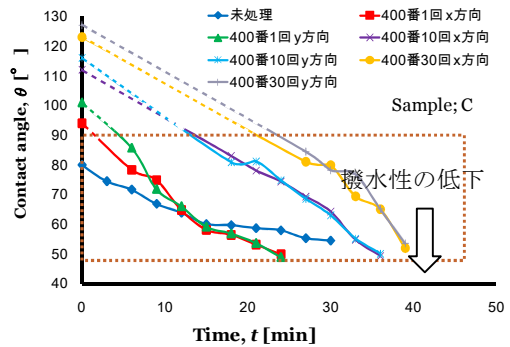


図5 乾燥状態の試料Cの接触角時間依存性

これらの原因は、表面粗さが水滴の拡張を妨げる場合は撥水性を向上させ、逆に水滴端部の後退時（水滴の乾燥時や結合時など）にもその後退（縮まること）を妨げるため、逆に撥水性が低下して観測されることによる。

図5では、細かな表面粗さの付与は接触角の初期値を大きくしているが、表面粗さの付与により、水滴の乾燥に伴う接触角の低下はより大きいことが分かる。（新計測手法）

(3・2) 表面温度の撥水性評価への影響

試料の撥水状態を、測定温度を変化させて観測した結果の一例を、DDTの最大水滴長に

対して図6に示す。高温(HT)から室温(RT)へ、室温から低温(LT)への試料面温度の平衡過程における水滴長の変化を観測している。温度平衡時間は前者が9分間、後者が11分間で、DDTによる水滴長の時間変化の影響は無視できる。特に低温側で急速な最大水滴長の増加があり、充填材に表面処理のない試料Dでその増加はより顕著となる。これらの結果は、接触角やHCの測定温度による変化と同様であり、低温側で撥水性能がより大きく低下する傾向が確認できる。

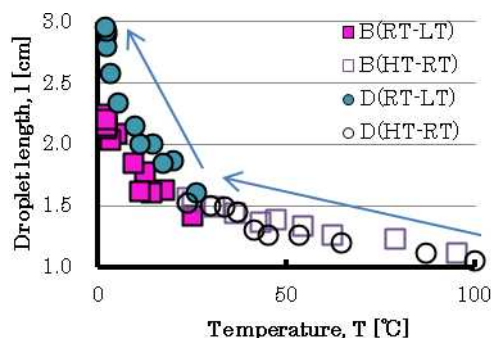


図6 DDT法の最大水滴長の温度依存性

各撥水性評価指標が、この測定温度の変化により、どの程度変化するのかをあらかじめ評価しておくことは、屋外設置された高分子がいし¹⁾の撥水性が、見かけ上の劣化と回復を繰り返す状態を評価する場合に大切である。本研究により、温度変化に対する撥水性評価指標の変化量を定量化すれば、試料の劣化進展状態を判定する、極めて有益な情報を得られることが示唆された。

(3) 共通試料の充填材配合状態、吸水状態などをパラメータとして、撥水性を詳細に計測した。図7は試料の吸水過程の撥水性評価指標の変化を、試料面に温度勾配を付与して各温度で同時測定したもので、吸水による撥水性の低下と測定温度の低下による撥水性の低下を表している。

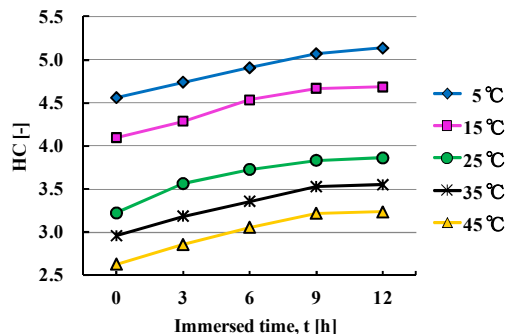


図7 温度勾配法による試料Cの吸水過程における各温度のHC値の変化(試料の水浸時間ごとに各温度のHC値を各温度で評価している)

(4) 撥水性の維持・回復能力を含めて、材料の経年劣化などを定量的に評価可能な新技術を開発する上で、水滴撥水状態の立体計測について検討した。水滴上に映り込む光源位置情報から、非接触・鉛直方向からの接触角評価を可能とする画期的な劣化診断手法の開発に成功した。

(5) 研究成果の総括

ポリマー材料の初期表面劣化過程の診断指標として用いられる撥水性評価指標に影響する、試料温度や表面粗さ周波数などの各種事象の効果を検証することにより、撥水指標の値に加えて、その各種事象の変化に伴う撥水性評価指標の変化の大きさを評価することにより、試料表面の撥水性能をより正確に評価することが可能である。

たとえば材料表面の劣化に伴う撥水性の低下は、後退接触角の低下など、撥水性のヒステリシスやばらつきとして観測され、試料面温度や試料面粗さの変化は、その撥水性の変化をより顕在化させる。また、噴霧水滴の結合と成長を伴う撥水状態の形成過程は、以上の変化が具現化したものであり、撥水性の評価による材料の劣化診断を行う上で、大切な情報を与えるものである。

従って、あらかじめ各試料面粗さや温度による撥水指標の値とその変化率を測定しておくことは、経年後の任意の測定条件での、撥水指標の大きさと変化率の評価により、極めて有益な劣化診断指標を与えることとなる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 本間宏也、長尾雅行、松本隆宇、大坪昌久、所 哲郎、「CIGRE ラウンドロビン試験によるポリマーがいし用材料の撥水性安定性評価に関するダイナミックドロップ試験法の検討」、電気学会論文誌A(基礎・材料・共通部門誌)、Vol. 131、No. 9、査読有、pp. 797-803。(2011.9)
DOI:10.1541/ieejfms.131.797
- ② 所 哲郎、長尾雅行、「ポリマーがいし材料の撥水性能の定量的評価・診断技術の改善」、電気学会論文誌A(基礎・材料・共通部門誌)、Vol. 131、No. 6、査読有、pp. 445-446。(2011.6)
DOI:10.1541/ieejfms.131.445

[学会発表] (計19件)

- ① 所 哲郎、飯田和生、本間宏也「ポリマーがいし材料の表面撥水性と評価技術の開発」、電気学会全国大会シンポジウム

- S1-2、屋外用ポリマー絶縁材料の理解とがいし適用に向けた課題を探る-ポリマーがいし材料の評価・改質に関する技術動向と将来展望-、Vol. 2、2-S1、pp. 5-8. 名古屋大学 (2013. 3. 22)
- ② 所 哲郎、北村 隆、長尾雅行、「シリコーンゴムの撥水性評価へ及ぼす測定温度と表面粗さの影響」、第43回電気電子絶縁材料システムシンポジウム、C2、pp. 97-100. 三島市民文化会館 (2012. 9. 10-12)
- ③ 本間宏也、所 哲郎、平野嘉彦、屋地康平、「屋外用ポリマー絶縁材料の性能評価・改質技術調査専門委員会活動概要」、同上、IC-2、p. 266. 三島市民文化会館 (2012. 9. 10-12)
- ④ 所 哲郎、「SiRの表面状態撥水性に及ぼす要因と評価方法」、第11回がいしセミナーにて講演、中部大学研修センター (2012. 8. 16-18)
- ⑤ 北村 隆、所 哲郎、長尾雅行、「シリコーンゴムの撥水状態に及ぼす表面温度と表面粗さの影響に関する研究」、平成23年度高専連携教育研究プロジェクト学生成果報告会、p. 2-18、豊橋技術科学大学 (2012. 8. 9)
- ⑥ 所 哲郎、「屋外絶縁用高分子材料の物性評価とその劣化診断技術の検討(継続)」、平成23年度豊橋技術科学大学共同研究完了報告、豊橋技術科学大学 (2012. 3. 16)
- ⑦ 所 哲郎、「岐阜高専における原子力人材育成教育 -計測工学研究室における電気絶縁材料の劣化診断技術の開発-」、平成23年度高専機構原子力人材育成フォーラム、東京・学術総合センター (2012. 3. 12)
- ⑧ 小島誠也、所 哲郎、「シリコーンゴムの撥水性の温度依存性を用いた劣化診断手法の開発」、同上、(2012. 3. 12)
- ⑨ 吉井 聖、所 哲郎、「撥水状態の立体計測による材料劣化診断手法の開発」、同上、(2012. 3. 12)
- ⑩ 小島誠也、所 哲郎、「ポリマーがいし材料の撥水性の定量的評価を用いた劣化診断技術の検討」、電気学会東海支部 誘電・絶縁材料に関する研究発表会、名古屋駅前イノベーションハブ、No. 6 (2012. 2. 28)
- ⑪ 吉井 聖、所 哲郎、「撥水状態の立体計測による材料劣化診断手法の開発」、電気学会東海支部 誘電・絶縁材料に関する研究発表会、名古屋駅前イノベーションハブ、No. 7 (2012. 2. 28)
- ⑫ 所 哲郎、「撥水性の画像解析を用いた材料劣化診断技術の開発」、電気学会誘電・絶縁材料/高電圧合同研究会 DEI-11-094、HV-11-107、pp. 13-18. 東京・ルーテル市ヶ谷 (2011. 12. 16)
- ⑬ T. Tokoro, S. Kojima and M. Nagao, "Effect of Surface Condition on the Evaluation of Hydrophobicity of Polymer Insulator", ISEIM2011, P5, pp. 451-454. 京都・同志社大学 (2011. 9. 6-10)
- ⑭ H. Homma, T Tokoro, Y. Hirano and K. Yaji, "Digest Report of Investigation Committee on Evaluation of Properties and Improvement of Polymeric Insulating Materials for Outdoor Use", ISEIM2011, DR4, p. iv. 京都・同志社大学 (2011. 9. 6-10)
- ⑮ 所 哲郎、「撥水性に及ぼす要因と評価方法」、第10回がいしセミナーにて講演、中部大学新穂高研修センター (2011. 8. 9-11)
- ⑯ 吉井 聖、所 哲郎、長尾雅行、「撥水状態の立体計測による材料劣化診断手法の開発に関する研究」、平成22年度高専連携教育研究プロジェクト学生成果報告会、2-4、豊橋技術科学大学 (2011. 8. 10)
- ⑰ 小島誠也、所 哲郎、「ポリマーがいし材料の撥水性の定量的評価を用いた劣化診断技術の検討」、電気学会東海支部学生発表会、名古屋工業大学 (2011. 2. 21)
- ⑱ 所 哲郎、本間宏也、長尾雅行、「ポリマーがいし材料の撥水性評価を用いた劣化診断技術の新展開を目指して」、第41回電気電子絶縁材料システムシンポジウム、F-1、pp. 147-152. 秋田市・秋田アルベ (2010. 11. 15-17)
- ⑲ 小島誠也、所 哲郎、「シリコーンゴムの撥水性の温度依存性を用いた劣化診断手法の開発」、豊橋技術科学大学平成21年度高専連携教育研究プロジェクト学生成果報告会・2-2、豊橋技術科学大学 (2010. 8. 20)

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

所 哲郎 (TOKORO TETSURO)

岐阜工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号：10155525

(2) 研究分担者 無し

(3) 連携研究者 無し