

電気絶縁塗料の耐薬品性

Chemical Resistance of the Electric Insulating Paint

古賀 弥* 友部 進**
Wataru Koga Susumu Tomobe

内容梗概

絶縁塗料の耐薬品性を知るため、第1に塗膜そのものを薬品によつて劣化させた後の絶縁破壊電圧を測定し、その変化率によつて順位を決定した。第2に塗膜に対する薬品の透過性を測定し、本体の変化の少ないものでも透過性が大きく内部金属が侵される危険性のあるものあることを指摘した。最後に以上の結果を総合して耐薬品塗装法を提案した。

1. 緒言

わが国における化学工業の急速な発達に伴い、酸、アルカリなどの薬品に耐える電気機器が強く要望されるようになった。したがつて機器の生命をなす絶縁塗料の耐酸、耐アルカリ性などを究明することが重要な課題となつてきた。

絶縁塗料、一般塗料を問わず、耐薬品性試験としては塗膜を試験薬品に一定時間浸漬した後で、塗膜の状態変化を肉眼観察し良とか不良とか判定するのが従来行われてきた方法である。しかしこの方法では主観が入りやすく、しかも定量的な値が得られないので順位決定は困難である。まれに重量変化、厚み変化を測定する方法もみられるが、付加、溶解、膨潤、崩壊などの反応が入り乱れるので解析が困難である。

そもそも塗膜の耐薬品性としては、二つの性能を考慮する必要がある。第1には、塗膜そのものの変化である。従来行われた外観変化などはこれに属する。第2には、塗膜そのものはあまり変化しないが、内部金属が侵される現象、たとえばコイル表面の絶縁ワニスは全然変

化しないのに内部の銅線が侵されて青錆を生成し、極端な場合は断線するようなことである。この現象はその塗膜に対する薬品の透過性として解釈できる。

筆者らは本研究を始めるに当り、上述の二点を同時に解明しなければ耐薬品性を究明できないと考え、それに対する研究方法を考察した。第1の塗膜そのものに対する薬品の影響としてまず化学反応を考え、その組成上の変化は鋭敏に電気的性能に現われるものとして絶縁破壊電圧(BDV)を測定した。この方法は絶縁塗料の評価法にも通じるものと考えられる。第2の透過速度に関しては、多くの酸、アルカリによつて容易に水素を発生するアルミニウム板を基体とし、これに塗料を塗布、乾燥したものを薬液中に浸漬し、水素が発生するまでの時間を測定し尺度とした。硝酸の場合はアルミニウムではガスを発生しないのでブリキ板を使用した。

2. 薬品劣化による絶縁破壊電圧の変化

2.1 試験方法

2.1.1 試験片の製作

日東紡績株式会社製無アルカリ脱油ガラス布(厚さ

第1表 使用ワニスの一般特性および試片の乾燥条件

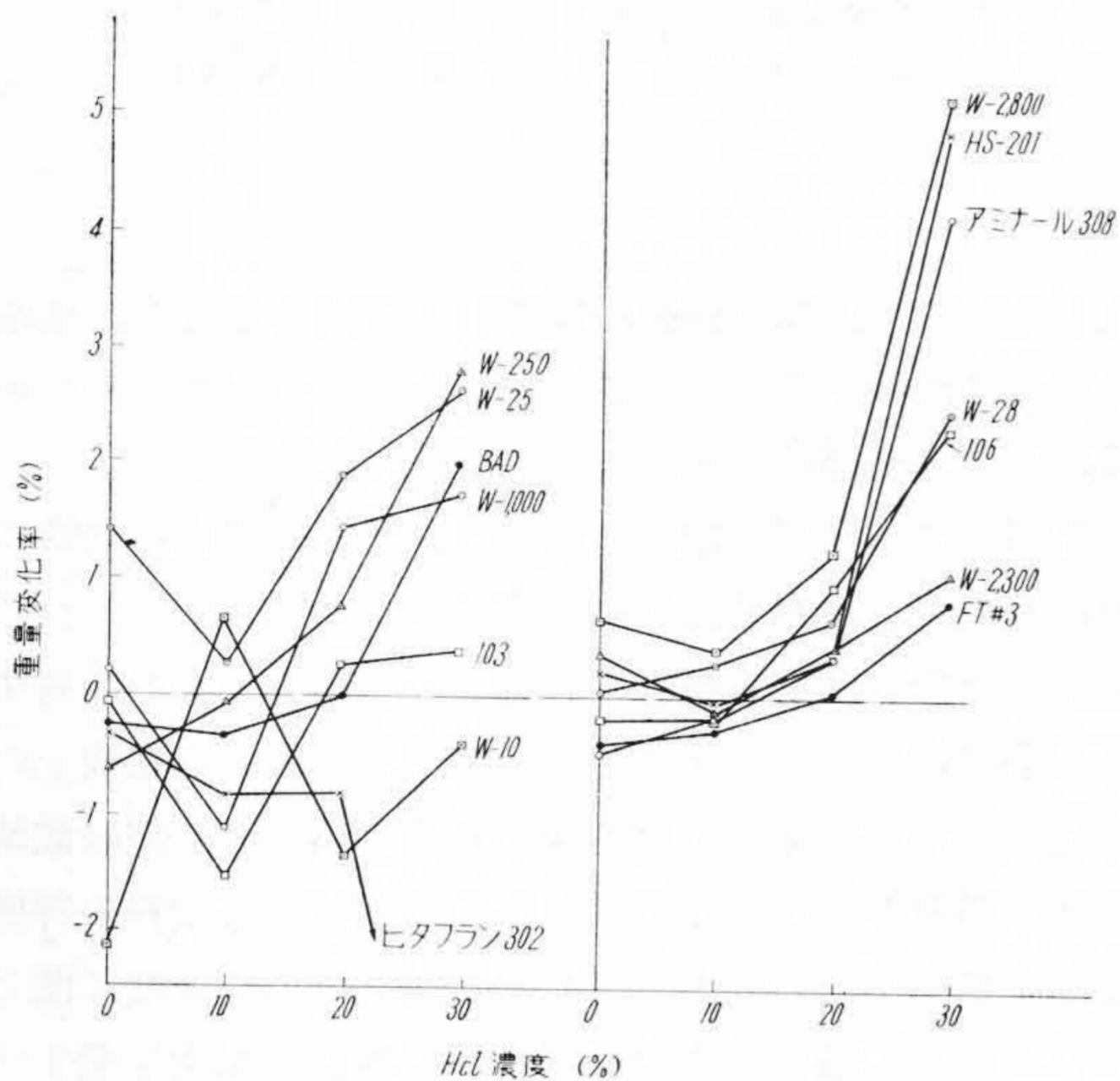
ワニス	比重 (20 °C)	粘度 (エンガラ)	不揮発分 (%)	肉付		乾燥時間 (h)	皮膜状態	試片乾燥条件	
				中央部 (mm)	下部 (%)			1 ~ 3 回	4 回目
W — 25	0.900	22.6	46.3	0.040	113	3.5	良	130°C 30分	130°C 2時間
W — 28	0.884	14.4	51.9	0.039	118	3.5	良	130°C 30分	130°C 2時間
W — 250	0.901	20.4	46.4	0.047	113	3.0	良	130°C 30分	130°C 2時間
W — 2300	0.907	24.5	41.9	0.048	119	1.5	良	130°C 30分	130°C 2時間
W — 2800	0.891	20.1	43.8	0.037	111	4.5	良	130°C 1時間	130°C 6時間
フタルキッド #3 (FT)	—	ガードナー-Y	50.7	—	—	—	—	130°C 30分	130°C 2時間
アミナール 308	0.964	9.1	45.8	0.030	117	135°C 3.0	良	130°C 1時間	130°C 3時間
W — 10	0.933	2.33	39.9	0.039	126	—	—	80°C 1時間	80°C 5時間
W — 1000	0.905	34.0	38.0	—	—	—	—	130°C 30分	130°C 2時間
BAD エナメル	—	34.1	45.0	—	—	室温 20	—	80°C 1時間	80°C 6時間
HS — 201	1.007	10.3	51.2	0.036	120	200°C 7分	—	250°C 30分	250°C 2時間
ヒタフラン 302	—	—	—	—	—	—	—	130°C 1時間	130°C 3時間
⑩ 103	—	68.0	59.8	—	—	室温 18	—	80°C 1時間	80°C 5時間
⑩ 106	—	—	45.0	—	—	—	—	80°C 1時間	80°C 5時間

* 日立製作所日立絶縁物工場 理博

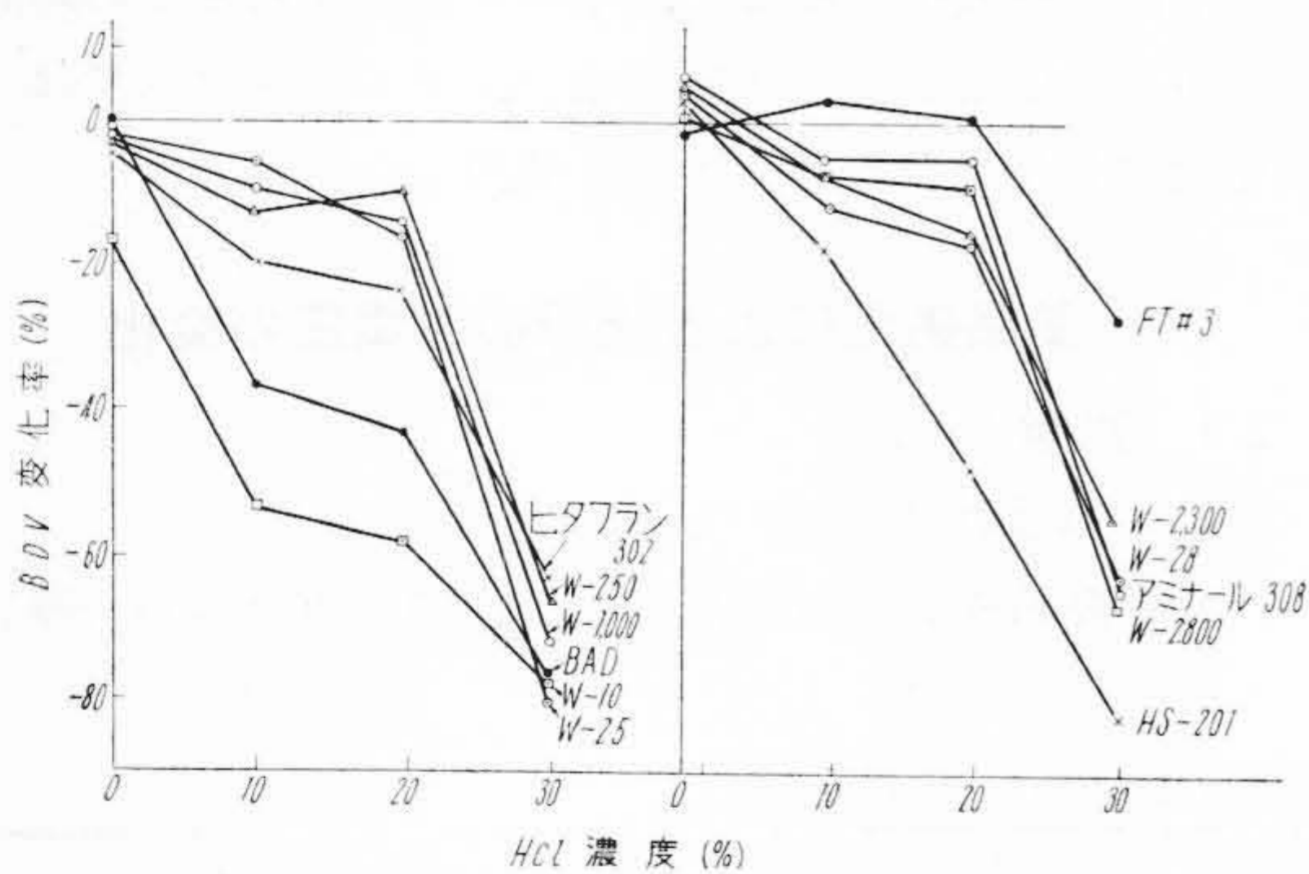
** 日立製作所日立絶縁物工場

第2表 薬液濃度

薬液	濃度 (%)	濃度 (%)	濃度 (%)
塩酸	10	20	30
硫酸	20	30	50
硝酸	10	20	35
酢酸	10	30	50
水酸化ナトリウム	1	2	3
アンモニア	10	20	28
食塩	5	10	20



第1図 塩酸濃度と重量変化率の関係

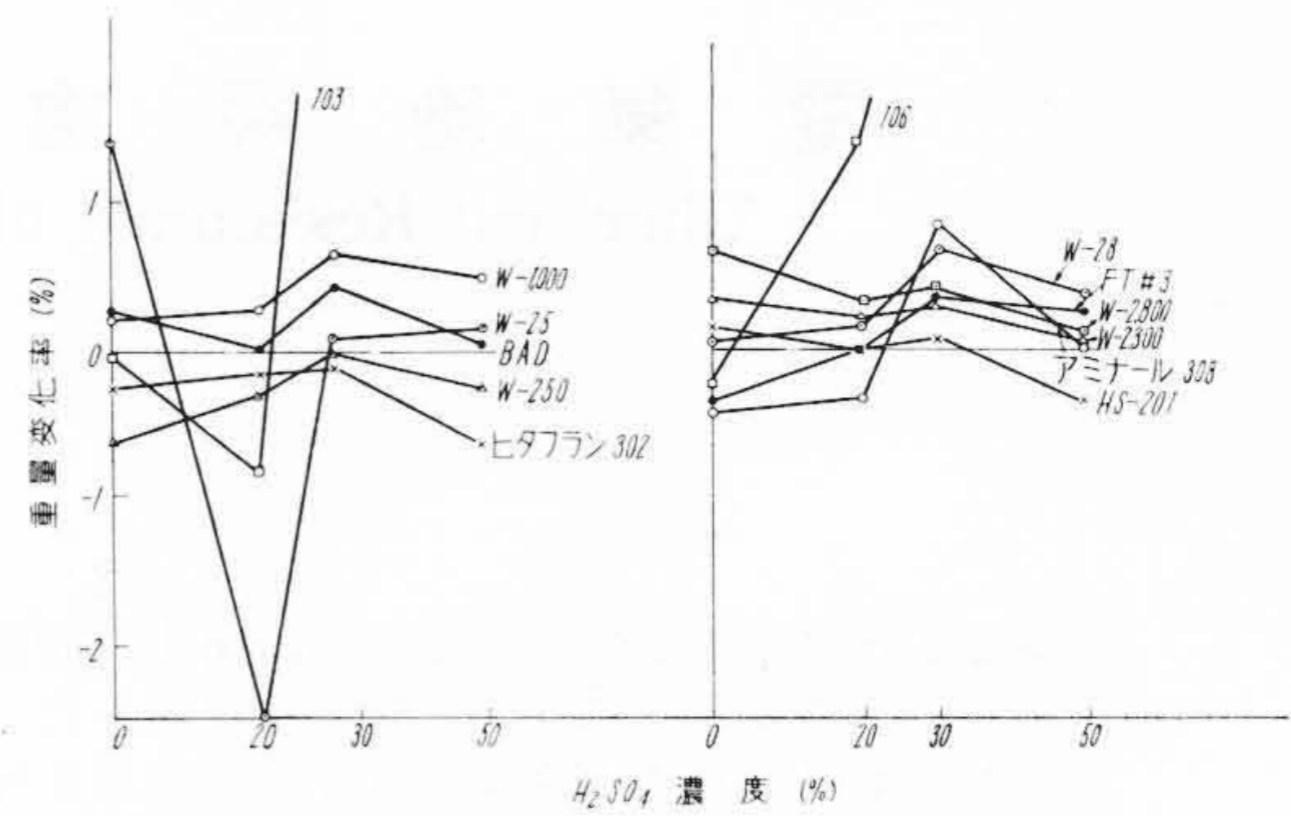


第2図 塩酸濃度とBDV変化率の関係

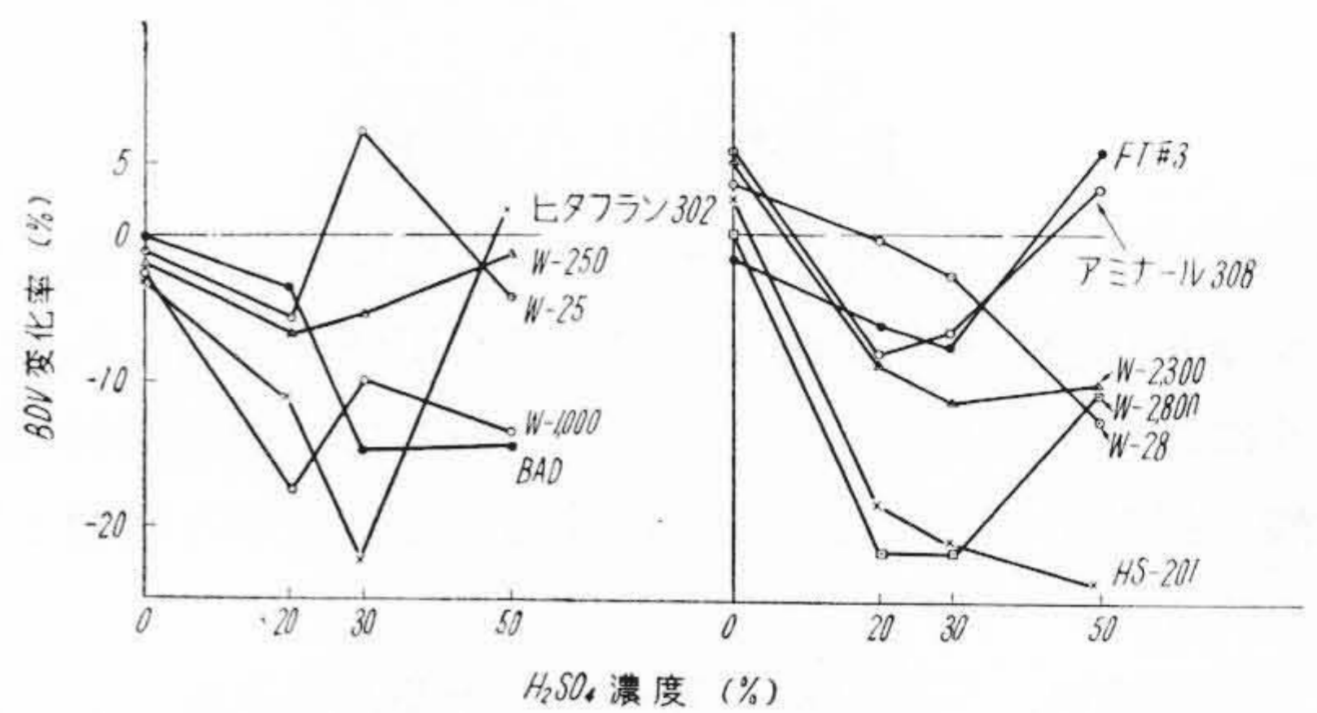
0.1 mm) を十分乾燥し、4回塗りで 0.25 mm (10ミル) のガラスクロスに仕上げた。基布は所要寸法の約2倍の大きさを使用し、仕上り後に中央部から 130 × 180 mm (JIS-C-2103, 絶縁破壊試験片の標準寸法) を切り取った。実験に使用したワニス的一般性能および試片製作の乾燥条件を第1表に示す。

2.1.2 試験方法

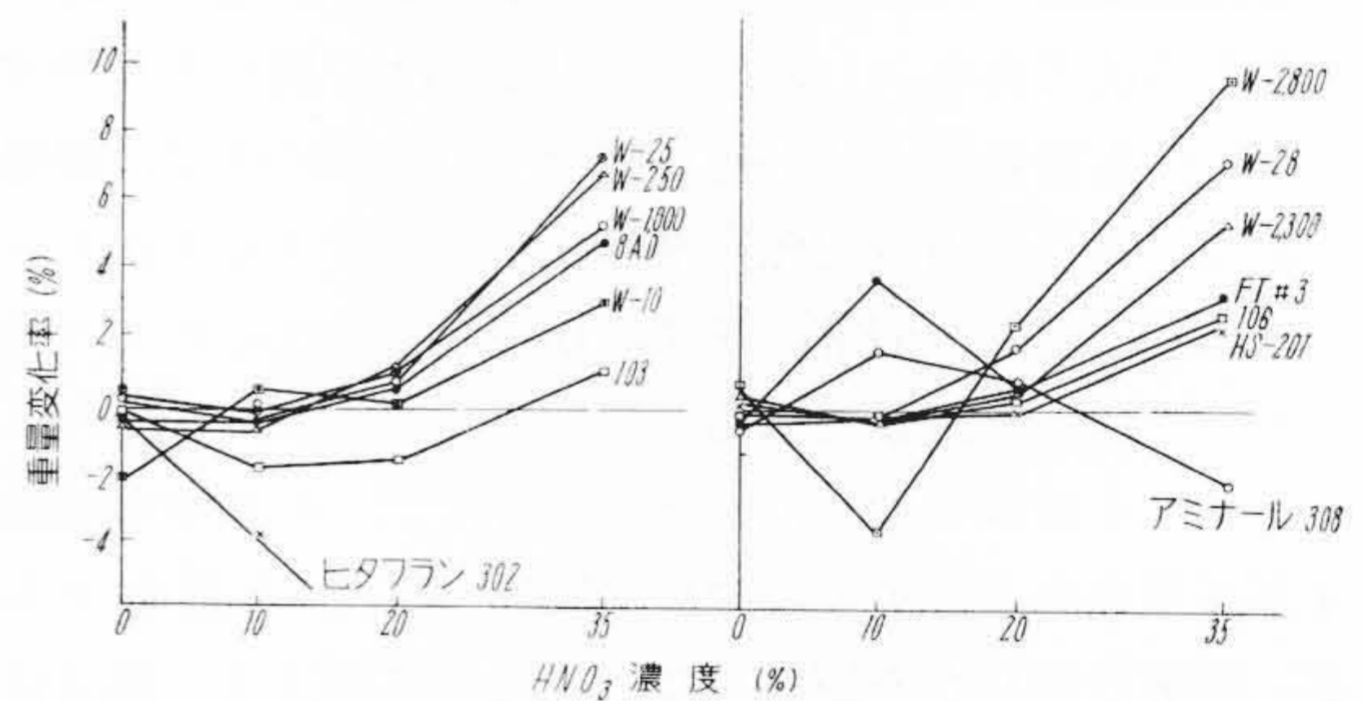
第2表に示す薬液を 3l ビーカーに採り、30°C に調節した恒温槽中に入れて液の温度を 30°C に保つ、このビーカーの中に試験片を入れ 72 時間放置する。処理時間中薬液濃度の変化を防ぐためビーカー上部はポ



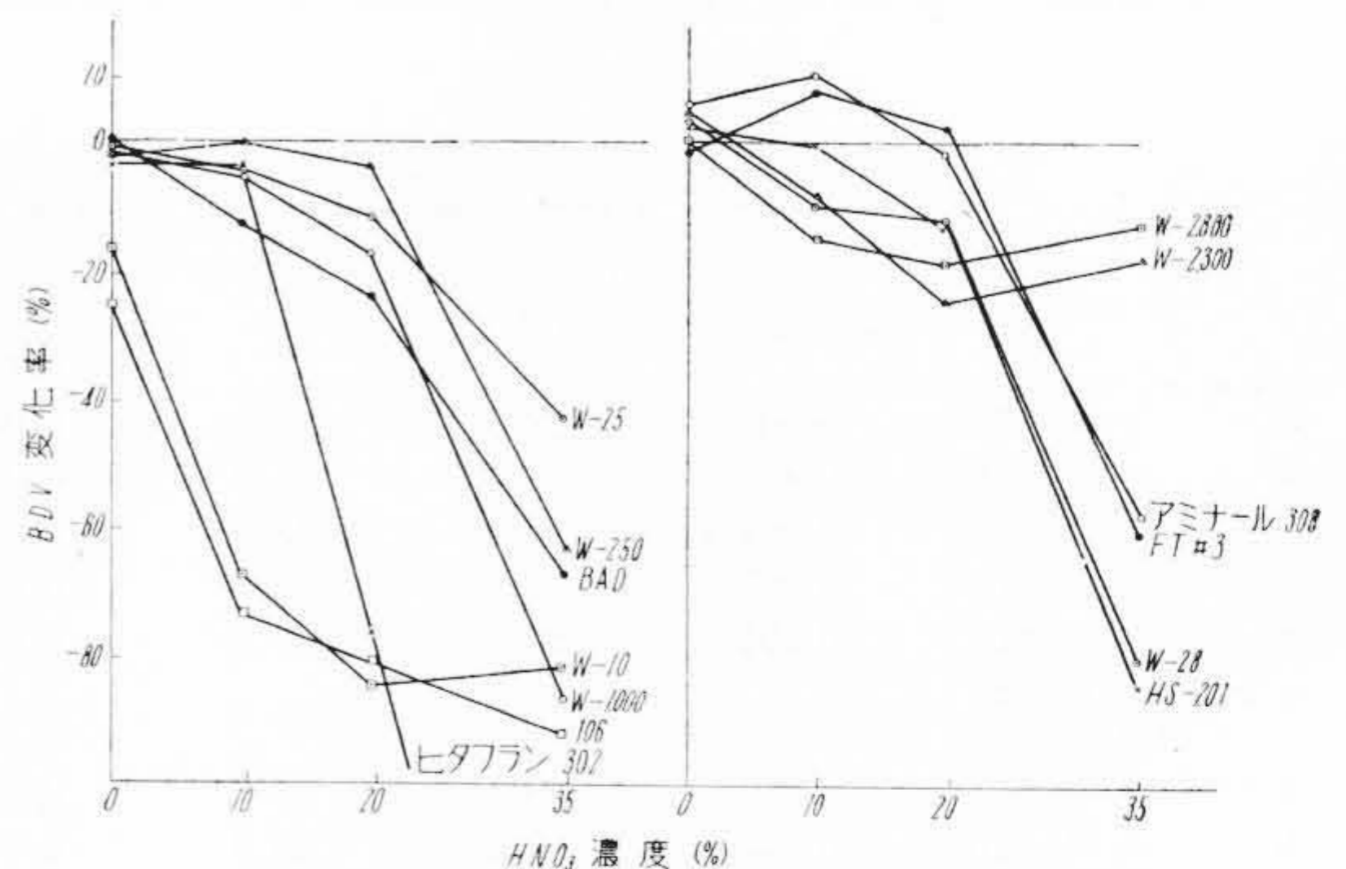
第3図 硫酸濃度と重量変化率の関係



第4図 硫酸濃度とBDV変化率の関係

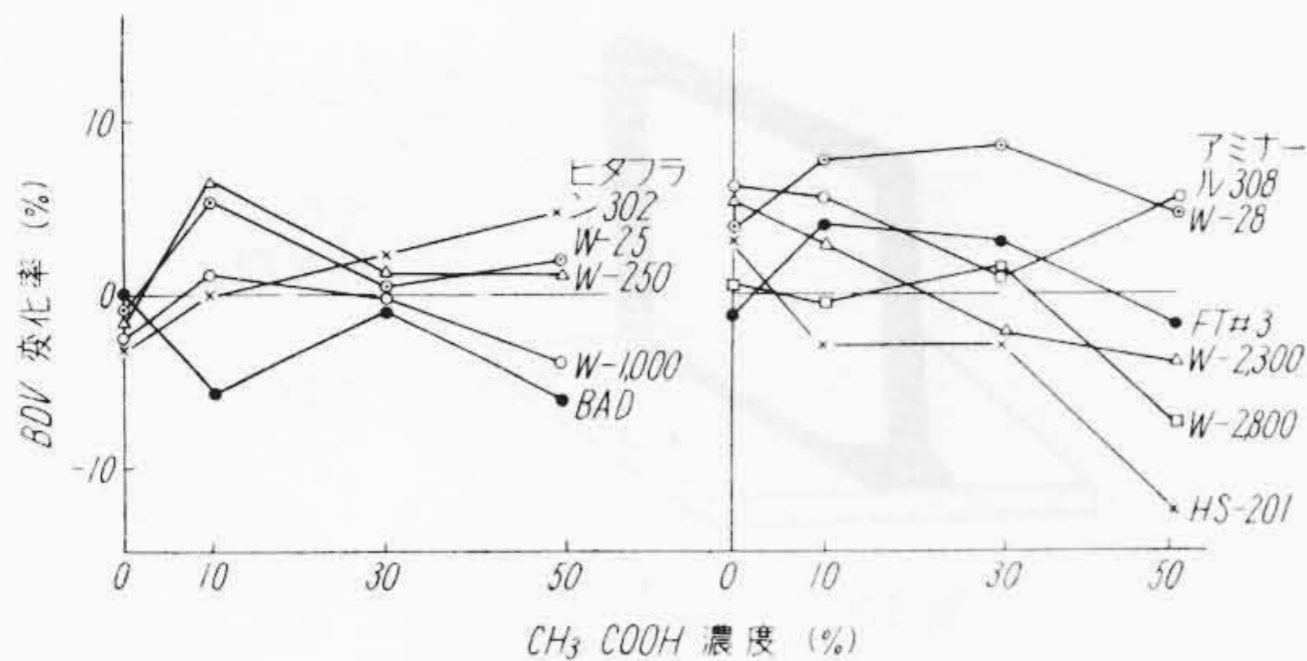


第5図 硝酸濃度と重量変化率の関係

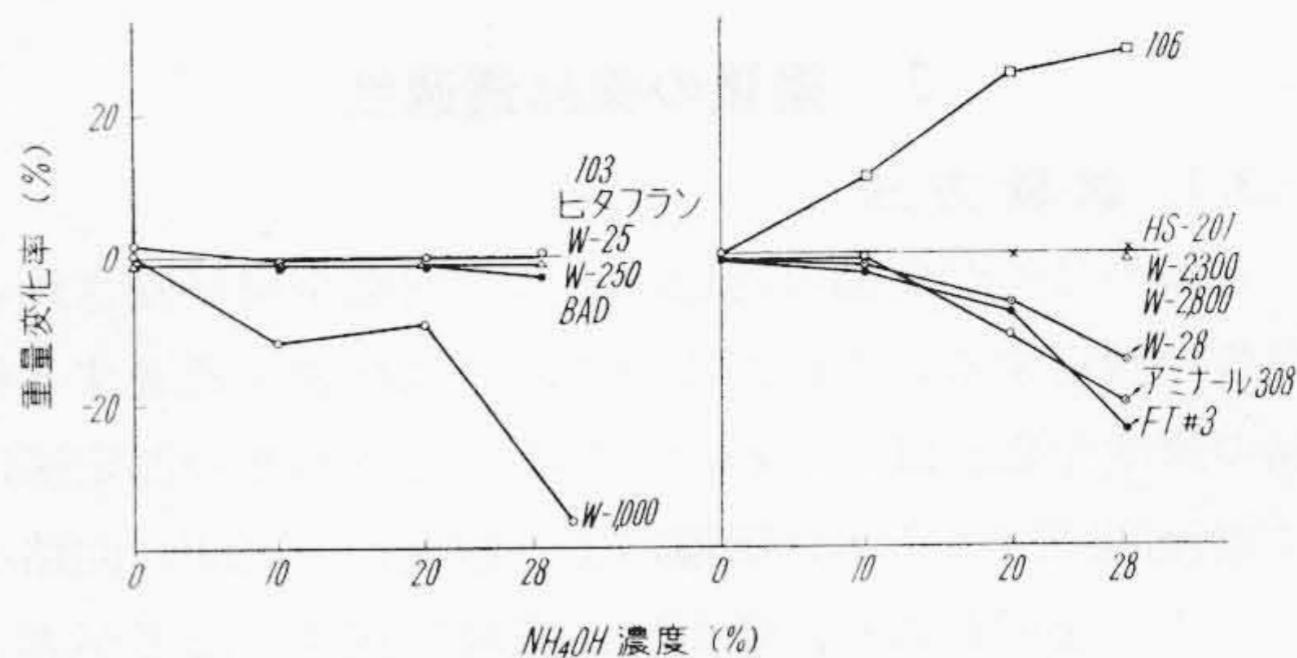


第6図 硝酸濃度とBDV変化率の関係

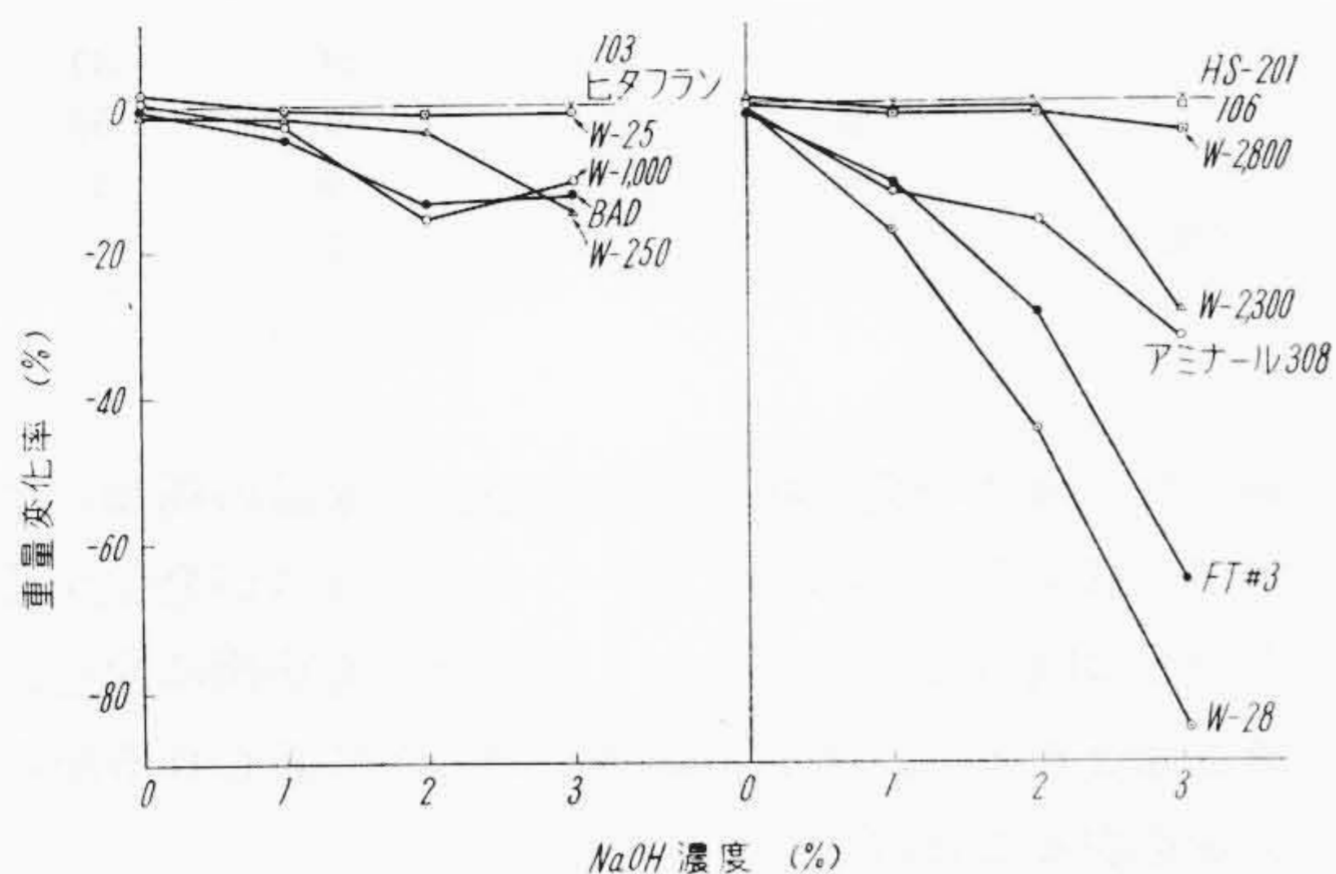
リエチレンフィルムで包み、できるだけ空気の流通を遮断した。72 時間後、試験片を写真水洗用バットにとり、流水で1時間水洗後 100°C で1時間乾燥した。ただし W-10, ⑩ 103, ⑩ 106 の3種は 60°C で1時



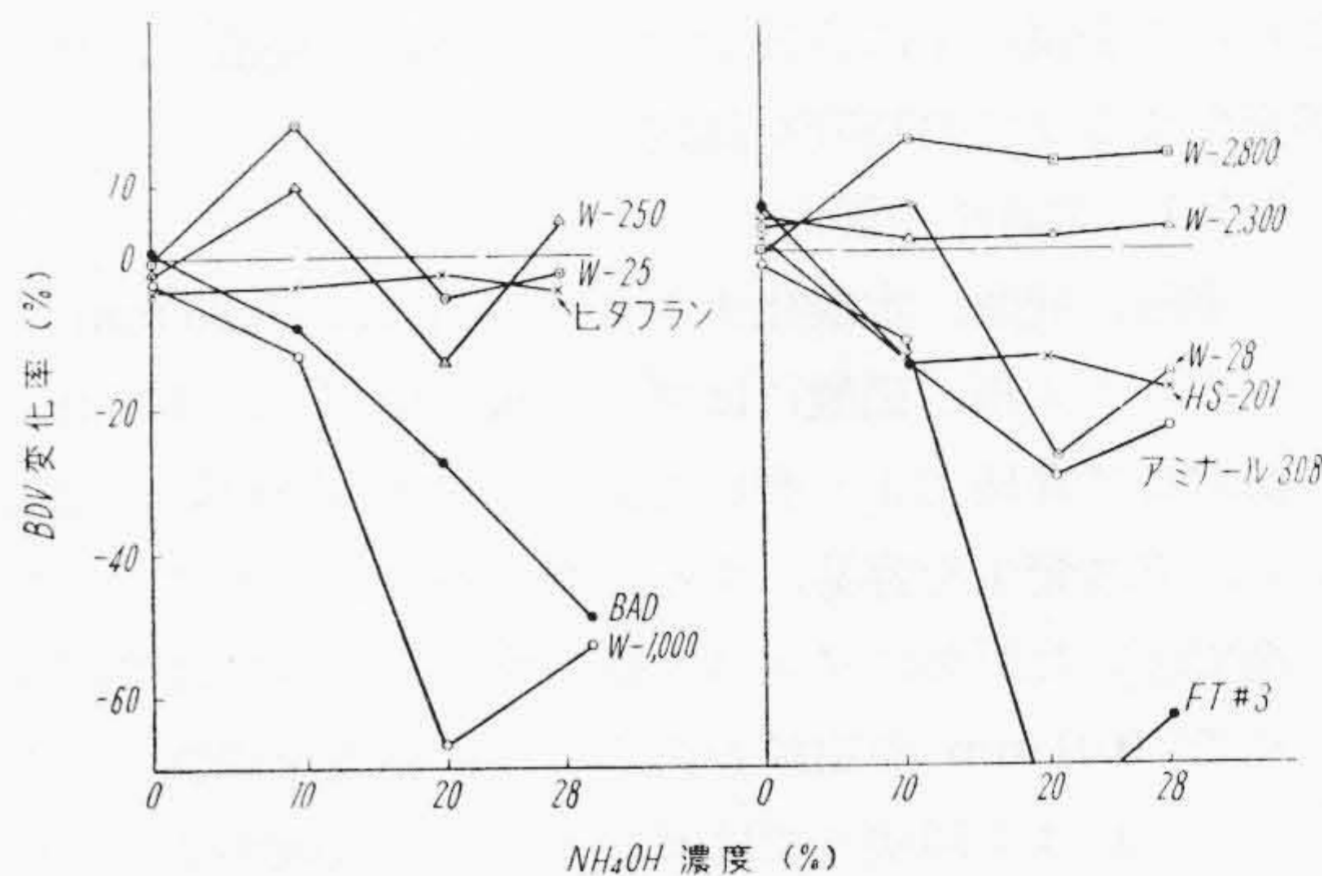
第7図 酢酸濃度とBDV変化率の関係



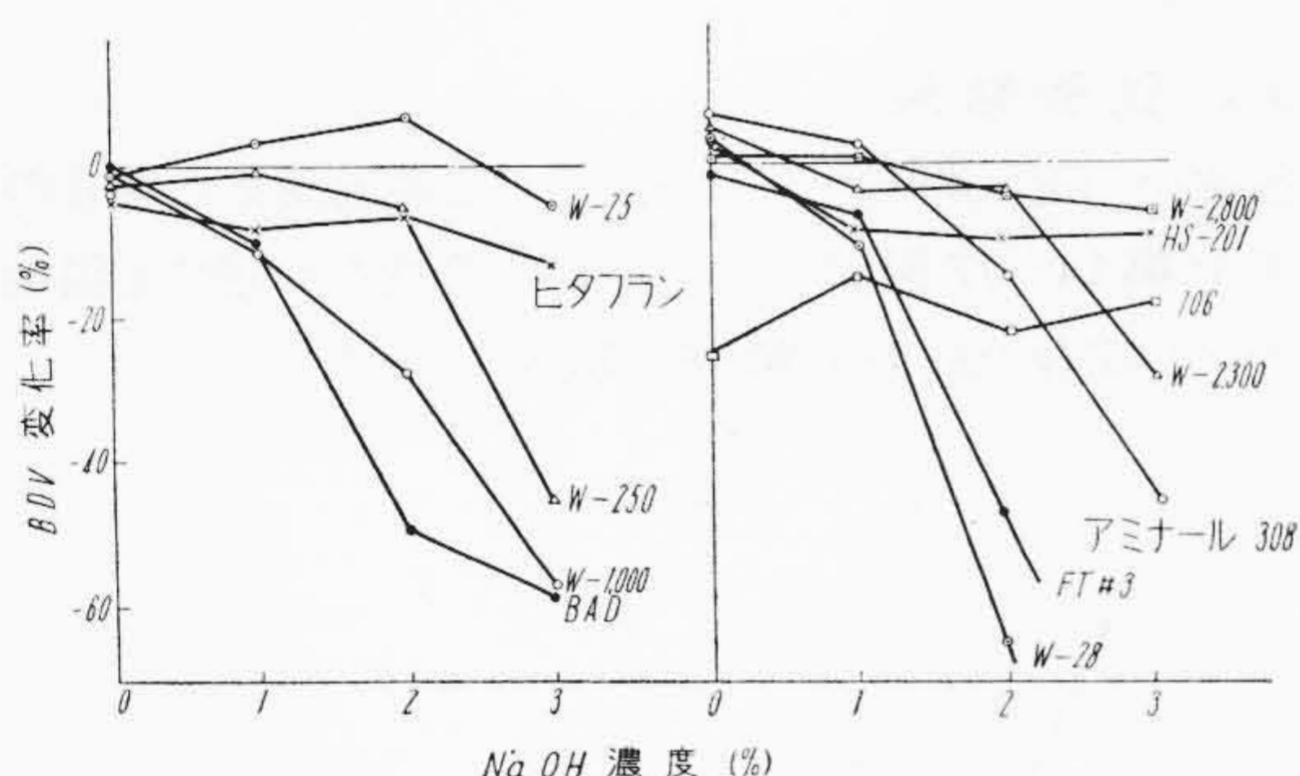
第10図 アンモニア水の濃度と重量変化率の関係



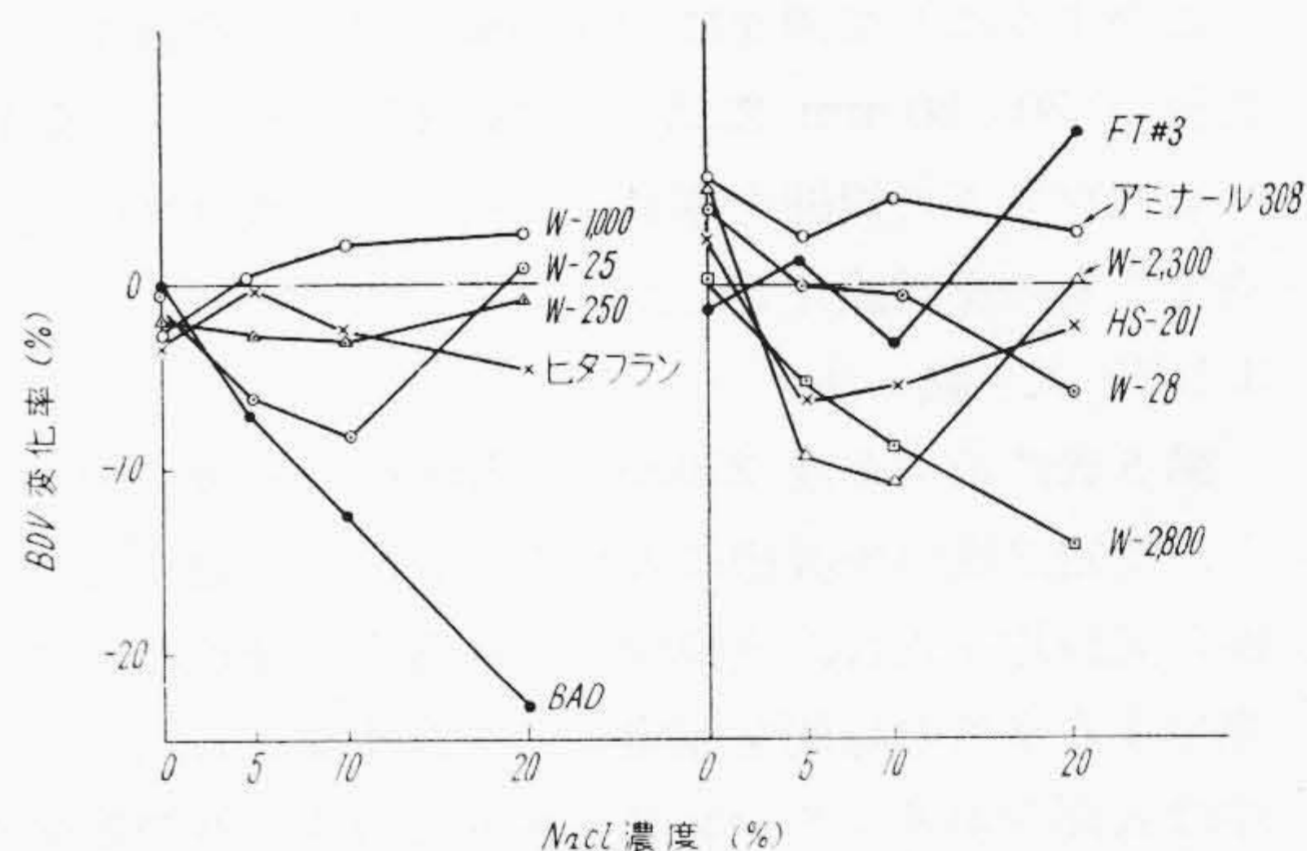
第8図 水酸化ナトリウム濃度と重量変化率の関係



第11図 アンモニア水の濃度とBDV変化率の関係



第9図 水酸化ナトリウム濃度とBDV変化率の関係



第12図 食塩水濃度とBDV変化率の関係

間乾燥して皮膜の硬化を防いだ。乾燥ずみの試験片はさらに塩化カルシウム入りデシケーター中に貯蔵し、2週間後に厚さ、重量、BDVを測定して処理前のこれらの値と比較し、変化率を求めた。

2.2 試験結果

かくして得られた重量、BDVの変化率を第1~12図に示す。BDVは厚さを測定した箇処で測定し単位厚さに換算した。結果は試験片2枚の平均値で、測定値中不確実なものはトムプソン棄却法で検定したが、棄却すべき数値はほとんどなかった。なお浸漬前のワニスガラスクロスの特性を第3表に示す。

第3表 浸漬前のワニスガラスクロスの特性

処理ワニス	厚さ (mm)	重量 (g)	BDV (kV/10mil)
W — 25	0.254	5.2297	15.18
W — 28	0.258	5.2506	12.94
W — 250	0.253	5.1912	14.55
W — 2300	0.258	5.2288	16.24
W — 2800	0.258	5.5940	14.42
FT # 3	0.247	5.6381	12.08
アミナル 308	0.257	6.0795	11.92
W — 10	0.253	5.1228	13.00
W — 1000	0.236	5.1803	12.63
BADエナメル	0.236	5.0711	9.03
HS — 201	0.266	6.3214	13.70
ヒタフラン 302	0.264	6.4769	17.10
⑧ 103	0.253	5.4438	—
⑧ 106	0.250	6.0227	9.95

3. 塗膜の薬品透過性

3.1 試験方法

試験の目的が薬品の透過によつて内部金属が侵される現象を判定することにあるので、要は塗膜を透過する薬品の速度を知ればよいわけである。透過速度の測定法には電流回路法（イオン伝導により溶液と金属間に回路をつくる）などもあり、時間法、絶縁抵抗法⁽¹⁾などが考えられる。しかし筆者らはアルミニウム、錫などが容易に酸、アルカリと反応してガスを発生することに着目し、これらの金属板上に塗膜をつくり、薬品に浸漬し、ガスが発生するまでの時間を測定した。

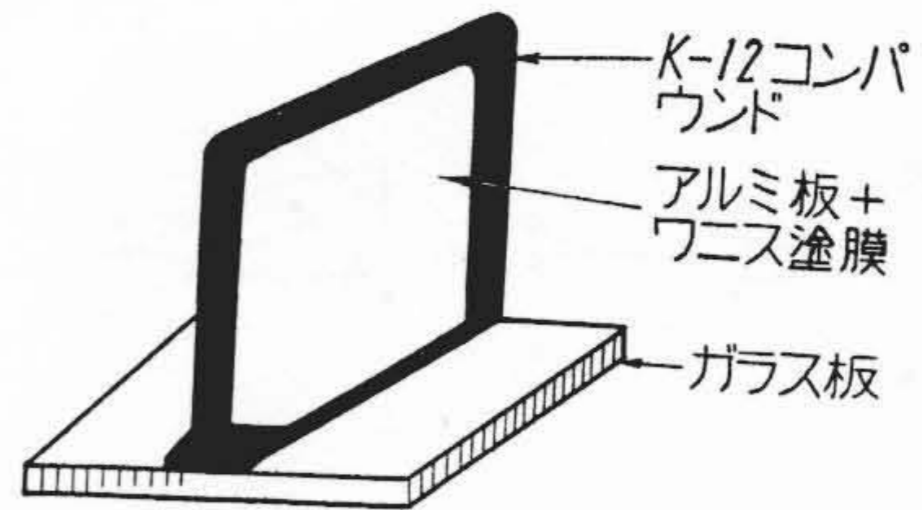
3.1.1 試験片の製作

塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム用には 0.25 mm アルミニウム板、硝酸にはブリキ板を使用し、まず磨き粉および弁柄でよく磨いて表面の酸化物皮膜を除去し、ガス発生を容易にする。磨き終つたものはよく溶剤で洗いただちにワニス塗布する。ワニスは 2 回塗りで 0.01 mm の塗膜を得るように粘度を調整しておく。これは 1 回塗りではピンホールの危険があり、結果にばらつきが多くなるのを防ぐためである。使用したワニスおよび乾燥条件を第 4 表に示す。

このようにして両面に 0.01 mm ずつの塗膜をつけた板を 30×30 mm に切り、第 13 図のように K-12 コンパウンドで周囲を厚目にシールしてガラス板上に立てたものを試験片とした。

3.1.2 試験法

第 5 表に示す薬液 250cc を 300cc ビーカー中にとり、所定温度の恒温槽に入れる。液温が一定になつてから試験片を入れ、塗膜面から水素その他のガスが発生するまでの時間を測定して透過速度とした。測定中は表面をポリエチレンフィルムで包み濃度の変化を



第 13 図 試 験 片

第 5 表 薬 品 濃 度

薬	品	濃 度 (%)		
塩	酸	10	20	30
硫	酸	20	30	50
硝	酸	10	20	35
水	酸化ナトリウム	1	2	3

避けた。ガスの発生状態は皮膜強度や薬品の種類によつて一様でなく、必ずしもいつせいにガスが発生するものとは限らない。そのような場合でも塗面に変色、斑点などを生じ、薬品の影響が明らかに表われるから判定を誤ることはない。

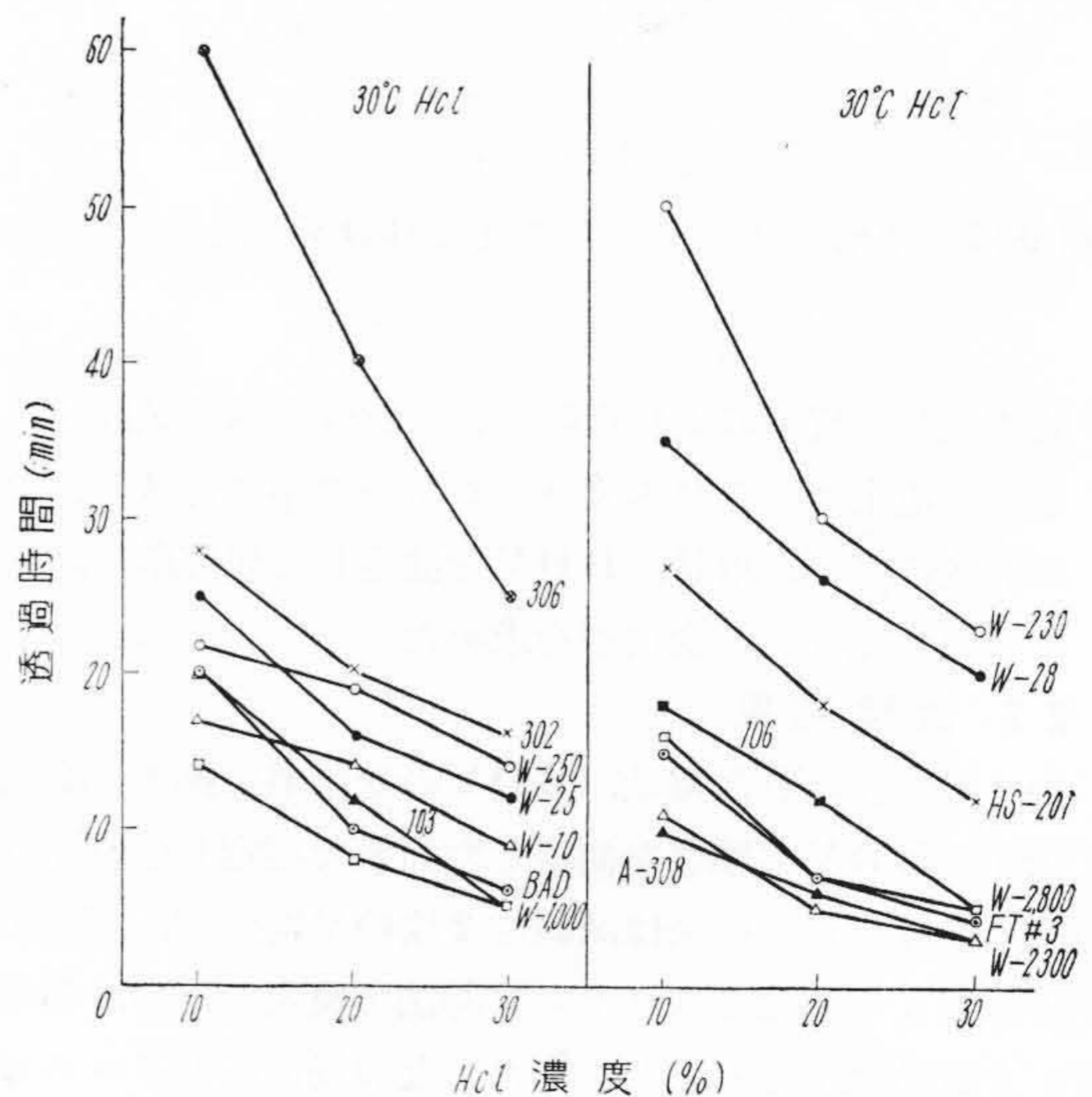
この実験は比較的再現性があるが、なお万全を期して同一条件で 5 回測定を行いその平均値を分単位で表わした。

3.2 試験結果

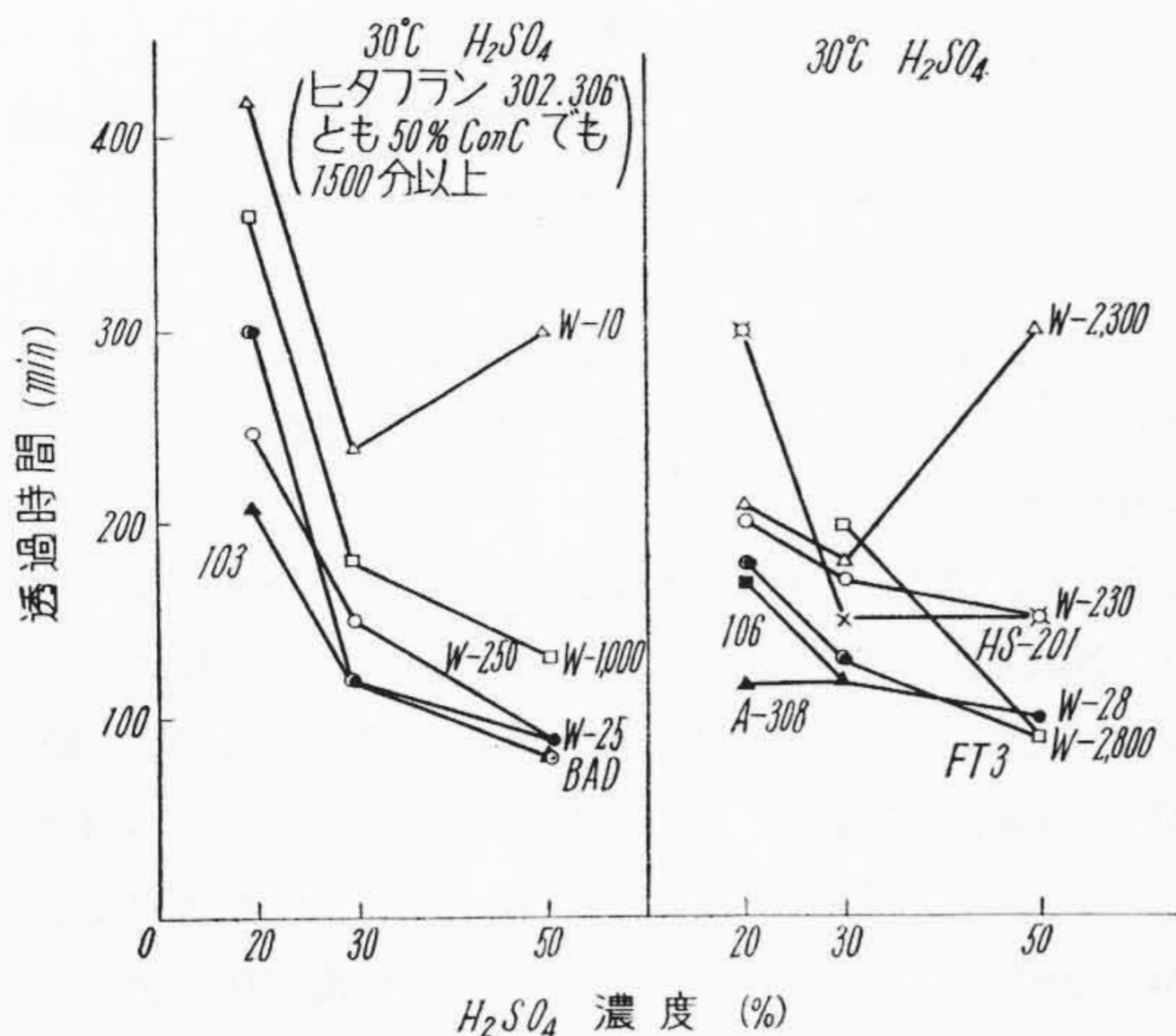
温度を一定 (30°C) にし各薬液の濃度を変えた場合の結果を第 14~17 図に、また薬液の濃度を一定にし温度を変えた場合の結果を第 18~20 図に示す。

第 4 表 ワニスの加熱処理時間

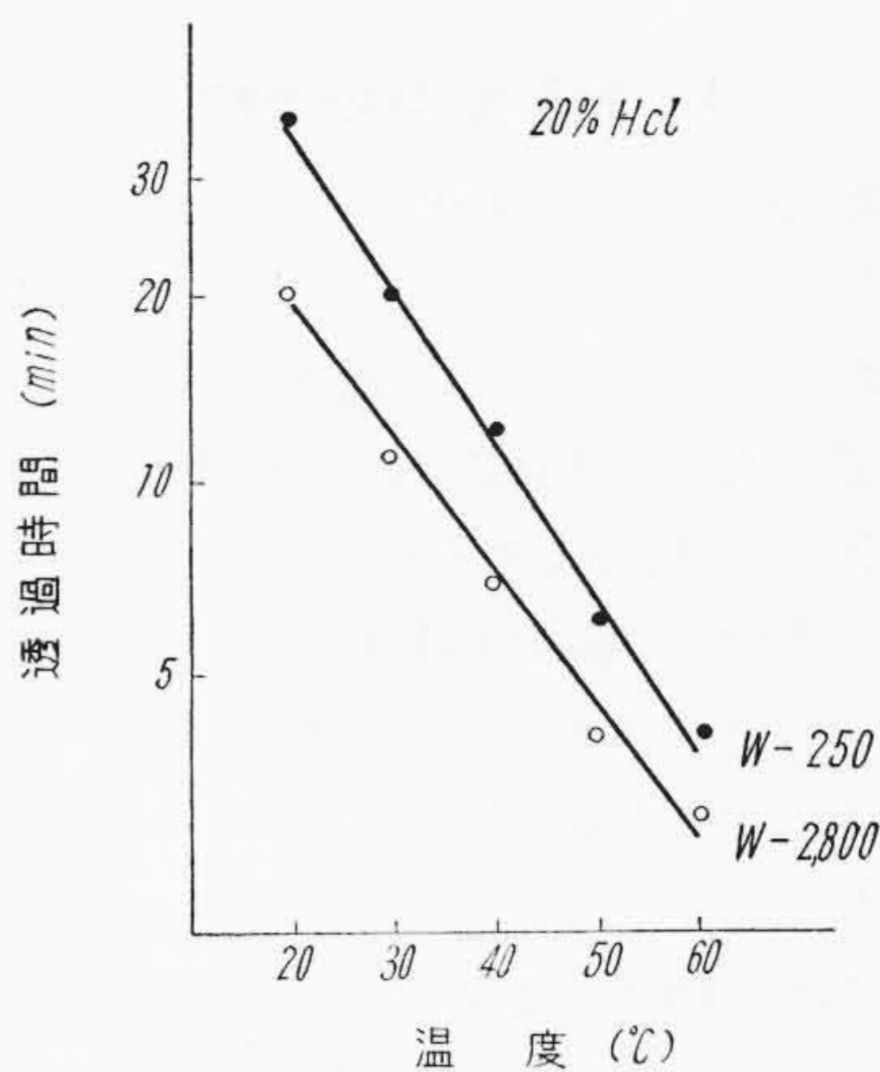
ワニスの種類	第 1 回	第 2 回
W — 25	130°C — 30 分	130°C — 2 時間
W — 28	130°C — 30 分	130°C — 2 時間
W — 230	105°C — 30 分	105°C — 1 時間
W — 250	130°C — 30 分	130°C — 2 時間
W — 2300	130°C — 30 分	130°C — 2 時間
W — 2800	130°C — 2 時間	130°C — 6 時間
フタルキッド # 3	130°C — 30 分	130°C — 2 時間
アミナール 308	130°C — 1 時間	130°C — 3 時間
W — 10	80°C — 1 時間	80°C — 5 時間
W — 1000	130°C — 30 分	130°C — 2 時間
BAD エナメル	80°C — 1 時間	80°C — 5 時間
H S — 201	200°C — 1 時間	250°C — 2 時間
ヒタフラン 302	130°C — 1 時間	130°C — 3 時間
ヒタフラン 306	130°C — 1 時間	130°C — 3 時間
⑩ 103	80°C — 1 時間	80°C — 5 時間
⑩ 106	80°C — 1 時間	80°C — 5 時間



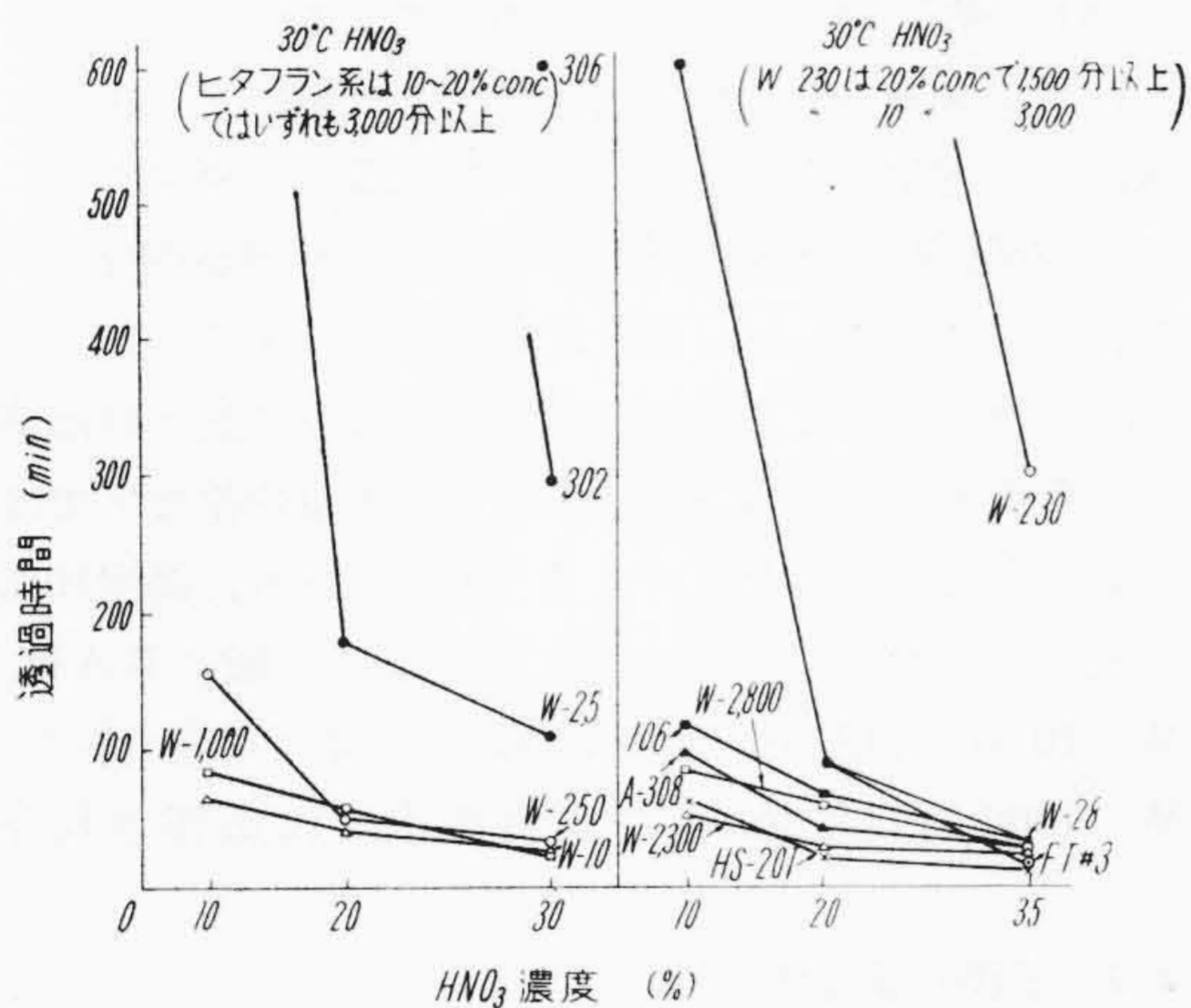
第 14 図 塩酸が塗膜を透過する速度 (min/0.01mm film) (濃度の影響)



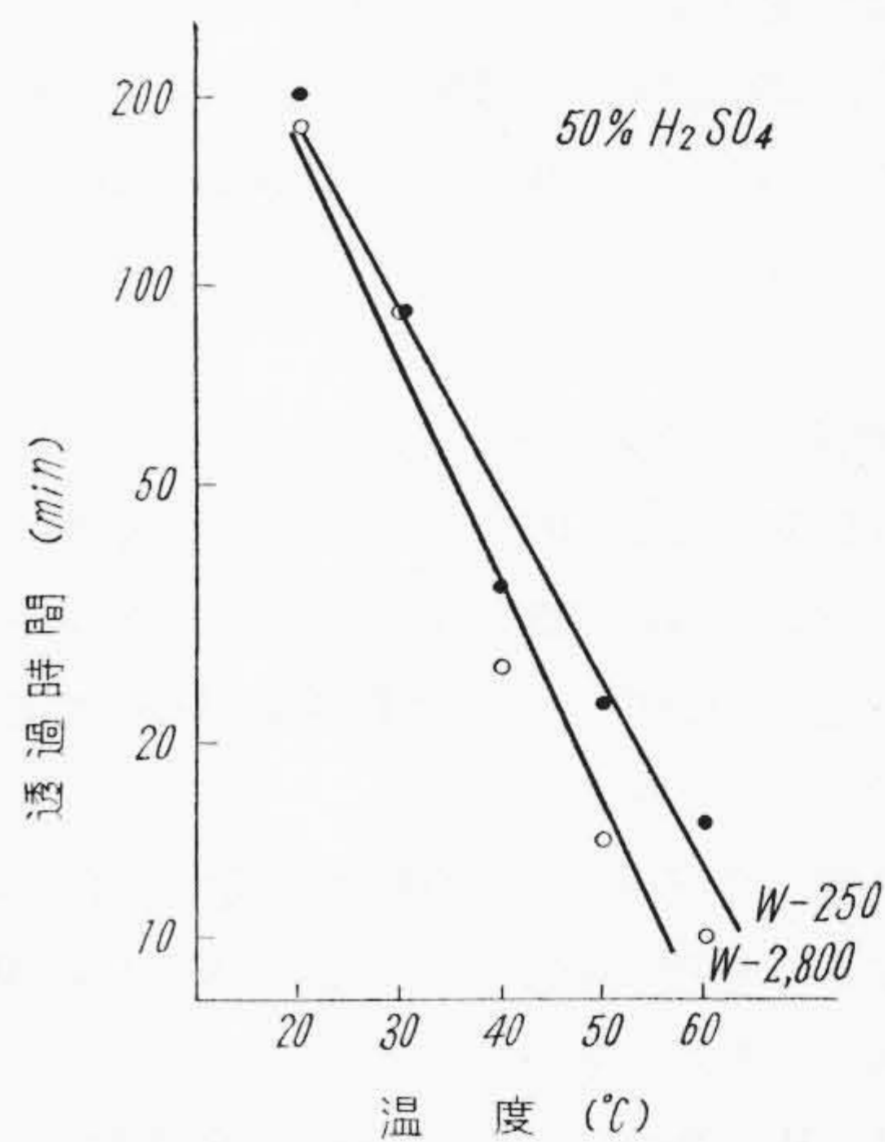
第15図 硫酸が塗膜を透過する速度 (min/0.01mm film) (濃度の影響)



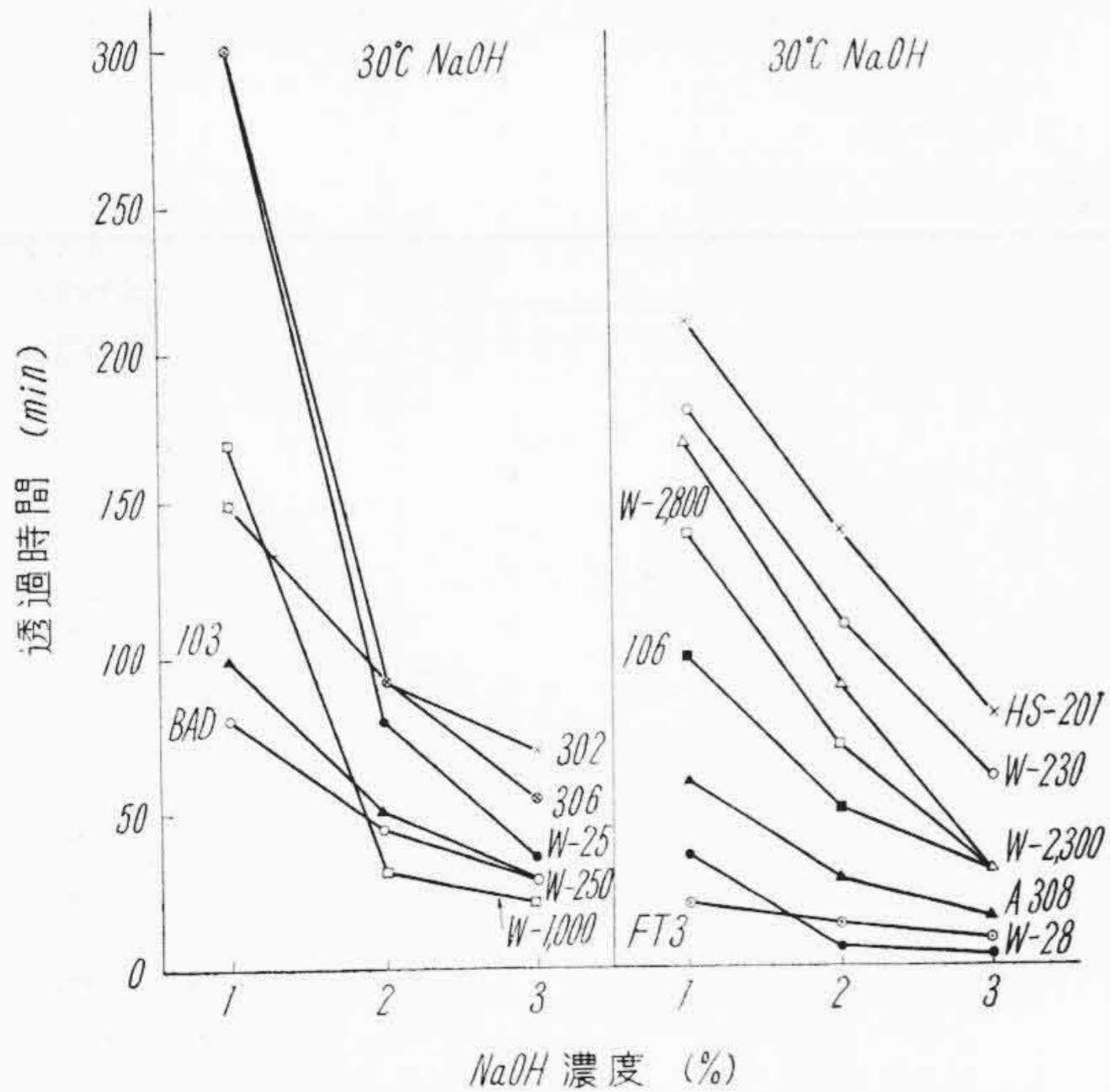
第18図 塩酸が塗膜を透過する速度 (min/0.01mm film) (温度の影響)



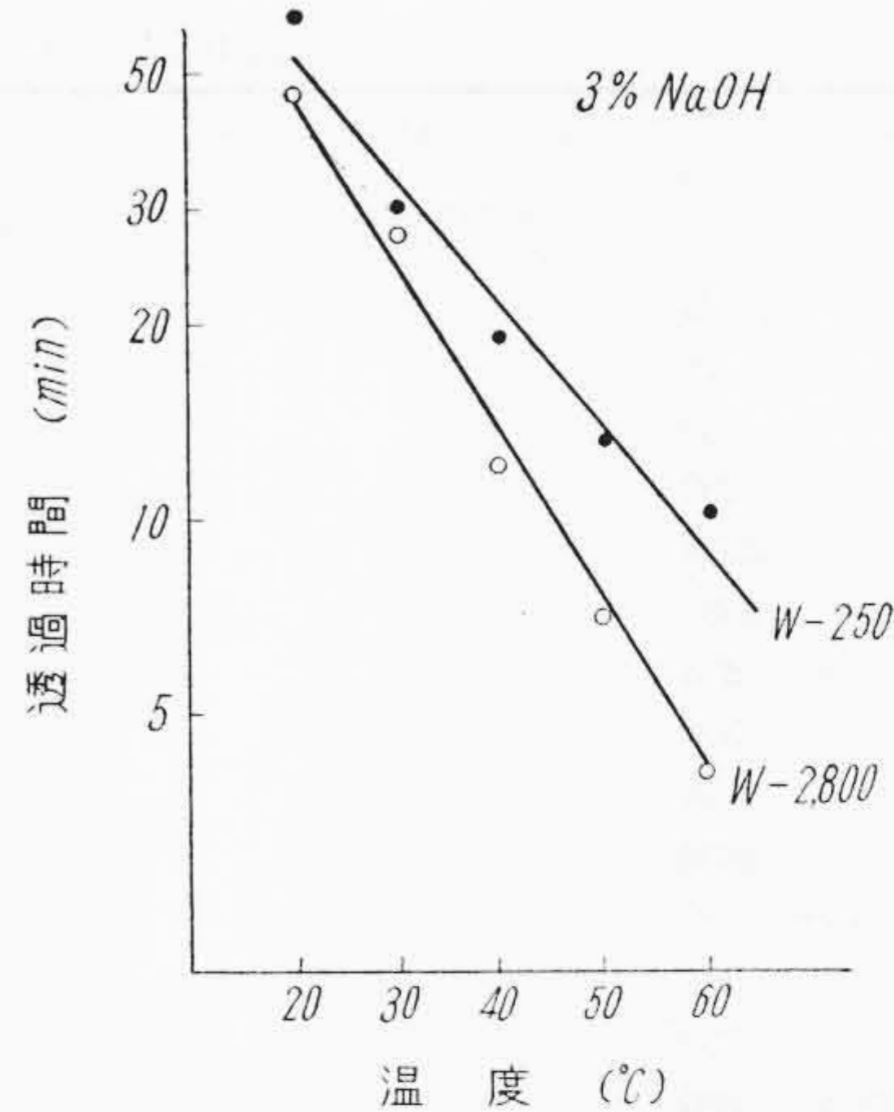
第16図 硝酸が塗膜を透過する速度 (min/0.01mm film) (濃度の影響)



第19図 硫酸が塗膜を透過する速度 (min/0.01mm film) (温度の影響)



第17図 水酸化ナトリウムが塗膜を透過する速度 (min/0.01mm film) (濃度の影響)



第20図 水酸化ナトリウムが塗膜を透過する速度 (min/0.01mm film) (温度の影響)

4. 試験結果の考察

4.1 塗膜の薬品による劣化

(1) 塩酸による変化：ヒタフラン， W-10 などの例外を除いて，ほとんど重量増加を示している。若干の測定誤差はあるが大体において酸濃度とともに増大し， 20~30% の間で大きく変化している。

BDV の変化は鋭敏に現われ，再現性もよい。変化の少ないものはフタルキッド， W-2800， W-1000， アミナール， W-25， W-2300， W-28， ヒタフランなどである。しかし，フタルキッドを除けばこれらのものも 30% HCl になると急激に劣化する。耐塩酸性の特に悪いものは W-10， B A D， HS-201 である。シリコンが重量変化，外観，BDV とともに非常に劣化がはげしいことは予想外であつた。ヒタフランは外観は全然変化していないが BDV は大きく変化しているから， 20% 以上の HCl については使用上十分注意する必要がある。 W-10， B A D， 103， 106 のような自然乾燥性のものは，耐水性の不足も加わつて大体よくない。

(2) 硫酸による変化：塩酸に比べ硫酸の影響は重量変化，BDV とともに少ない。特に耐硫酸性のよいものはヒタフラン， W-25， W-250， フタルキッド， アミナールなどで，悪いものは B A D， HS-201， W-10， W-1000 などである。

(3) 硝酸による変化：硝酸は塩酸同様にかなり激しく作用する。濃度 20% くらいなら W-25， W-250， W-1000， フタルキッド， アミナール， W-28， HS-201， W-2800， W-2300， B A D などは使用可能であるが， 30% になると急激に劣化し W-2300， W-2800 以外は使用に耐えない。ヒタフランは硝酸

のような酸化性のものにはきわめて弱い。

(4) 酢酸による変化：有機酸の代表として酢酸を選んだが第 7 図にみるように鉍酸に比べて影響は著しく少ない。しかし浸漬中は塗膜が相当軟化しているから，実際使用に際しては注意する必要がある。軟化の少ないものは HS-201， ヒタフラン， 103 で著しいものは W-10 であつた。

(5) 水酸化ナトリウムによる変化：予備実験により NaOH の影響が著しいことを知つたので低濃度のものを試薬とした。特に劣化の著しいものは W-10， W-1000， B A D， W-28， アミナール， フタルキッドなどで，優秀なものは W-25， ヒタフラン， W-2800， HS-201 などである。 103， 106 塗料は耐水性不良による低下だけでアルカリによる影響は少ない。

しかし一般に耐アルカリ性は不良である。

(6) アンモニア水による変化：一般にアンモニア水による劣化は少ないが特に W-25， ヒタフラン， W-2300， W-2800， HS-201 などは影響が少ない。ただしフタルキッド， 106 は影響がやや大きい。

(7) 食塩水による変化：酸，アルカリに比べれば薬品の作用としては微々たるもので，重量変化などでは比較できない。BDV では若干の差があり，濃度 10% 前後に低下率最大のものがある。しかし一般に B A D， W-10 など自然乾燥性のもの以外は使用可能である。 W-1000 は自然乾燥性でも食塩水では影響されない。

4.2 塗膜の薬品透過性

(1) 塩酸：塩酸の透過性はほかの酸やアルカリに比較して大きく，どの塗膜でも 1 時間以内に明瞭に判定できるほど水素を発生した。これは塗膜自体の劣化の

第 6 表 塗 料 の 耐 薬 品 性 一 覧

ワ ニ ス	耐 塩 酸 性		耐 硫 酸 性		耐 硝 酸 性		耐水酸化ナト リウム性		耐アンモ ニヤ性
	BDV低下	耐透過性	BDV低下	耐透過性	BDV低下	耐透過性	BDV低下	耐透過性	BDV低下
W — 25	○	△	◎	○	○	○	△	△	◎
W — 28	○	○	○	○	△	△	×	×	○
W — 230	—	○	—	○	—	◎	—	△	—
W — 250	○	△	◎	○	○	△	△	×	◎
W — 2300	○	×	○	◎	◎	△	×	△	◎
W — 2800	○	△	○	○	◎	△	△	△	◎
フタルキッド #3	○	×	◎	○	○	△	×	×	×
アミナール 308	○	×	◎	○	○	△	△	×	○
W — 10	×	×	×	◎	△	△	×	×	○
W — 1000	○	×	○	○	△	△	△	×	△
BAD エナメル	×	×	×	○	○	△	△	×	△
HS — 201	×	○	×	○	△	△	△	△	◎
ヒタフラン 302	△	○	○	○	×	◎	△	△	◎
ヒタフラン 306	—	○	—	◎	—	◎	—	△	—
⑩ 103	△	×	○	◎	—	△	—	×	—
⑪ 106	△	—	○	○	△	△	△	△	—

場合にもいい得ることであるが、BDVの変化と透過性は必ずしも同一傾向にはない。たとえばBDVの変化率が最も少なかったフタルキッドが透過性では非常に悪く出ている。試験の範囲で優秀なものはW-230, ヒタフラン 306, W-28などで、BDVの変化の大きかったHS-201はかなり良い結果を示している。

(2) 硫酸：硫酸の影響はBDVの変化においても著しくなかつたが、透過性でも比較的ゆるやかであつた。

(3) 硝酸：硝酸は塩酸につぐ透過性を示している。しかしほかの酸と異なり速いものとおそいものがあり、またある場合には濃度による差が大きい。BDVの変化の大きかったヒタフランは透過性の点では非常にすぐれ、そのほかW-230が好成績を示した。これ以外は大同小異でW-25, W-28, FT#3が若干良好な程度である。

(4) 水酸化ナトリウム：この場合は透過だけでなく化学変化が認められ、W-10は容易に溶解した。そのほかのものも溶解の傾向にあつたが、透過の方がやや早く進むので辛うじて測定できた。特に成績の悪いものはフタルキッド、油性系ワニスで、良好なものはW-25, W-230, ヒタフラン, シリコンなどである。

以上の結果を総合して表にまとめると第6表のようになる。

5. 耐薬品性塗装案

以上の結果から、絶縁塗料の耐薬品性は緒言にも述べたように、塗膜自体の変化と同時に薬品透過性の遅速を知る必要のあることが明らかとなつた。たとえば、フタルキッドのごときは本体の変化は少ないが薬品透過は速い。このようなものは内部まで含浸することは好ましくない。しかし逆に本体の変化は少ないから最外層などに塗装すると、塗装の軟化、剥れなどを防止できて好都合である。このように塗料の特性によつて使い分けが必要となる。もちろん本体の変化も少なく、透過性にもすぐれたものであれば問題はない。以上の点を考え、耐薬品塗装法として次のような案を推奨する。

5.1 耐塩酸性塗装

コイル含浸はサーモセットワニス, W-230, W-28などによつて行い、外部塗装にヒタフラン系を使用することがよい。しかしヒタフランは黒色に近いから、ほかの色相を望む場合にはW-1000をベヒクルとした仕上塗料を考慮すればよい。W-1000は透過されやすいが

本体の変化が少ないから塗膜の軟化、剥れがなく、仕上塗料として好適と考えられる。

5.2 耐硫酸性塗装

硫酸の作用は比較的ゆるやかであり、大多数の塗料で処理できる。最高の性能を期待するにはW-230, W-2300などで含浸し、仕上塗料にヒタフランを使用すればよい。透過性実験でW-10, W-1000も好成績を示しているから、これらの採用も考えられる。

5.3 耐硝酸性塗装

この場合はW-230およびW-250の含浸が推奨される。仕上げ塗料には透過性実験ではヒタフランが最高であつたが、長時間接触すると侵されるからこのような酸化性酸の場合は避けるべきで、透過性ではやや劣るがW-1000などが無難であろう。

5.4 耐アルカリ性塗装

アルカリに対しては油性ワニス系では完全なものはない。比較的良好なものとしてはW-25, W-230およびサーモセットワニスなどが考えられ、仕上塗料としては第一にヒタフラン、次に103, 106塗料である。

5.5 一般的耐薬品性塗装

作用の異なる各種塗装法を一本にまとめることは困難であるが、耐酸、耐アルカリ絶縁法として若干性能は低下しても単独法が好ましい。その観点から共通点を探すと次のようになる。

まずコイルワニスとしてはW-230がその目的に適合しており、仕上ワニスとしてはヒタフランである。ただし硝酸のような酸化性酸の場合および着色の必要な場合はW-1000が好ましい。

6. 結 言

絶縁塗料の耐薬品性の考究には、塗膜本質の劣化と同時に薬品の透過性について知る必要を感じ、その両者について比較実験を行つた。その結果塗膜本質は変化しない、すなわち外見上に変化はなくても薬品の透過しやすいもの、あるいは反対に本体の変化は早いが透過のおそいものなどがあることを明らかにした。そこでこれらの結果を総合して耐薬品塗装法を提案した。

しかし、以上の研究は現在の塗料を使用した場合達しうる最高性能を求めての比較実験で、今後は本結果を基礎にし、新しい耐薬品塗料の開発に努力する考えである。

最後に、本実験は日立製作所作業委員会の指示によつて行つたもので、各委員の御指導を得たことを感謝する。なお熱心に実験に協力された堀辺君にも謝意を表したい。