U.D.C. 621. 315. 336. 96: 678. 744. 531. 066. 6: 678. 019. 32

# ノーウエットクレージング性 ホルマール線に関する研究

### Studies on the None-Wet Crazing Polyvinyl Formal Enameled Wire

各種エナメル線のクレージング現象について述べた後、ノーウエット クレージン グ性ホルマール線の開発とその諸特性について検討した。 鈴木 勇\* Isamu Suzuki

その結果、ホルマール線のウエット クレージング現象は吸水によるストレス緩和 現象で、水中における課電により促進されることを確認した。更に、これらの実験 結果をもとにノーウエット クレージング ホルマール線を開発した。新開発のノー ウエット クレージング性ホルマール線は優れた耐ウエット クレージング性をもっ ている。

### 1 緒 言

----

ホルマール線は1938年アメリカのゼネラル・エレクトリック 社により発明された合成樹脂エナメル線である<sup>(1)(2)</sup>。ホルマー ル線は優れた機械的特性,電気的特性,化学的特性及び過電 流焼損性を保持しており,今日においても耐熱区分がAクラ ス(105℃クラス)の最も代表的な万能エナメル線として実用さ れている<sup>(3)(4)</sup>。 リウレタン エナメル線の塗膜が熱劣化し, 巻付により容易に 分子主鎖の切断が起こるためと考えられる。エナメル線を熱 以外の酸, アルカリ, 有機溶剤などに浸せきしてからストレ スを与えても同様なクラック現象が起こる場合がある<sup>(4)</sup>。

これに対しエナメル線は、ストレスを与えてから高温、水、 有機溶剤などのふんい気下においても表2に示すようなクラ

さて, 高分子材料は伸長や曲げなどのストレスを与えてか ら高湿度ふんい気下,あるいは水中へ浸せきすると微細なひ び割れを生ずる現象がある。この現象はウエット クレージン グ又は水中クラックと呼ばれている。エナメル線においても 一般の高分子材料と同様にウエット クレージング現象が見ら れる(3)。特にホルマール線、ポリウレタン エナメル線、ポリ エステルイミド エナメル線の三者は、ウエット クレージン グ性エナメル線として知られている(4)。これに対しノーウエッ ト クレージング性エナメル線としては、ポリエステル エナ メル線、ポリヒダントイン エナメル線、ポリアミドイミド エ ナメル線、ポリイミド エナメル線などが代表的なものである。 一方, 電気機器に対する信頼性の向上要求は年々高まる傾向 にある。このような情勢になるにつれ、 電気機器用マグネッ トワイヤとしてノーウエット クレージング性エナメル線が注 目されるようになってきた。日立電線株式会社では、従来よ りノーウエット クレージング性ポリウレタン エナメル線を 市販してきたが、今回ノーウエット クレージング性ホルマー ル線の開発にも成功した。本稿ではこれらの問題について述 べる。

### 2 エナメル線のウエット クレージング現象

2.1 各種エナメル線のクラック現象

エナメル線は導体上に高分子物質を主成分とした塗料を薄 く塗布焼付したものであるため、種々な要因によりクラック が発生しやすい。表1は代表的なエナメル線について、常態 及び100℃熱劣化後の可撓性試験を、表2はストレス後の各種 環境試験を行なった結果について示したものである。

同表に示すように、供試エナメル線は常態の可撓性がいず れも良好なものである。これらのエナメル線を100℃6時間熱 劣化するとホルマール線、ポリウレタン エナメル線の2種は 巻付によりクラックが発生する。これはホルマール線及びポ

ック現象が見られる。ヒートショックは、比較的大きいスト レスを与えてから高温に暴露したとき発生するものである。 このヒートショックは高温におけるストレスの緩和現象で, 塗膜の高温伸長率が小さいポリエステル エナメル線、ポリウ レタン エナメル線、ポリエステルイミド エナメル線などに 見られる(7)。 ソルベント クレージングは伸長, 曲げなどのス トレスを与えてから有機溶剤に浸せきしたとき発生する微細 なクラックで、 クラックの様相はエナメル線の種類と有機溶 剤の組合せにより異なるのが常である。表2のソルベントク レージング試験は、アセトン浸せきの場合である。この試験 においてホルマール線、ポリウレタン エナメル線、ポリエス テルイミド エナメル線、ポリヒダントイン エナメル線など にソルベント クレージングが見られる。 ウエット クレージ ングはストレスを与えたエナメル線を,水あるいは種々な化合 物の水溶液に浸せきしたとき発生する微細なクラックである。 空気中には微量の水分が含まれているため、実際のコイル巻 線作業中においてもウエット クレージングが発生する場合が ある。

#### 2.2 ホルマール線のウエット クレージング現象

高分子材料のストレス クレージングの機構については, 分 子論的立場から多くの研究が行なわれている<sup>(8)(9)</sup>。ホルマー ル線のウエット クレージングの機構についても既に増沢, 藤 田らが発表している<sup>(5)(6)</sup>。そこで本稿ではウエット クレージ ングの機構についてはそれらの文献に譲り, ノーウエット ク レージング性ホルマール線を開発する立場からL<sub>27</sub>(3<sup>13</sup>)直交 配列実験によりホルマール線のウエット クレージング試験を 行なった。表3は実験に用いた要因と割付けを, 図1~4は 有意要因とウエット クレージングとの関係をそれぞれ示した ものである。

図1から分かるように、ストレス前に水中に浸せきしたホ

ルマール線は、ウエット クレージングの発生率が高い。これ

83

\* 日立電線株式会社電線工場

184 日立評論 VOL. 57 No. 2 (1975-2)

表1 各種エナメル線の常態及び200°C 6 時間熱劣化後の可撓性試験結果 供試エナメル線の 常態可撓性はいずれも良好である。200°C 6 時間熱劣化するとホルマール線及びポリウレタン エナメル線の可 撓性は低下する。

| 試験名<br>寸 法      | 試験名       寸法 |       |   |     | 常   | 態   | Ø   | 可   | 撓   | 性    | 話          | 験    |      |      |   | 熱 劣 化 後 の 可 撓 性 試 験 |     |      |      |      |  |
|-----------------|--------------|-------|---|-----|-----|-----|-----|-----|---|------|------------|------|------|------|---|---------------------|-----|------|------|------|--|
|                 | ( mm )       |       | , in the second s | 常 態 | 伸   | 長   | 試!  | 験   | 1   | 常 態  | 卷          | 付    | 試    | 澰    | 200°C   | 26時間                | 罰熱劣 | 化後の  | 卷付討  | 代 験  |  |
| エナメル線 種別        | 導体径          | 皮膜厚   | 1%  | 3%  | 5 % | 10% | 20% | 30% | 丨倍径   | 2 倍径 | 3倍径        | 4 倍径 | 5 倍径 | 10倍径 | 丨倍径   | 2 倍径                | 3倍径 | 4 倍径 | 5 倍径 | 10倍径 |  |
| ホルマール線          | 1.000        | 0.043 | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    | 0          | 0    | 0    | 0    | 5   | 5                   | 5   | 5    | 5    | 3    |  |
| ポリウレタン エナメル線    | "            | "     | "   | "   | "   | 11  |     | п   | "   | "    | "          | n    | "    | "    | "   | "                   | "   | 4    | I    | 0    |  |
| ポリエステル エナメル線    | "            | "     |   | "   | "   | "   | u.  | "   | n   | "    | "          | n    | "    | "    | 0   | 0                   | 0   | 0    | 0    | "    |  |
| ポリエステルイミド エナメル線 | u            | 11    | "   |     | "   | "   | 71  | "   | U.  | n.   | n          | "    | "    | "    | î   | "                   | "   | n    | n    | "    |  |
| ポリヒダントイン エナメル線  | "            | "     | "   | n   | "   | "   | 'n  | u.  | "   | u.   | "          | "    | "    | · "  | "   | "                   | "   | "    | n    | и    |  |
| ポリアミドイミド エナメル線  | n            | "     | "   | "   | "   | "   | "   | "   | Н.  | n    | n          | "    | "    | "    | "   | "                   | "   | "    | "    | "    |  |
| ポリイミド エナメル線     | "            | "     | н   | 11  | "   | "   | "   | "   | "   | 11   | <i>y</i> . | "    | IJ   |      | "   | "                   | "   | "    | "    | "    |  |
| 備考              |              |       | 長さ30cmのエナメル線を伸長し、結果を試験片<br>5本の内のクラックの発生した試験片の数で示<br>す。  |     |     |     |     |     | エナメル線を各巻付倍径に10回巻きしたコイル<br>とし、結果をコイル5個の内のクラックの発生<br>したコイル数で示す。 |      |            |      |      |      | エナメル線を200°C 6 時間熱劣化してから、各巻<br>付倍径に10回巻きしたコイルとし、結果をコイ<br>ル5個の内のクラックの発生したコイル数で示<br>す。 |                     |     |      |      |      |  |

表2 各種エナメル線のヒートショック試験,ソルベント クレージング試験及びウエット クレージング試験 ヒートショック現象はポリウレタン エナメル線,ポリエステル エナメル線,ポリ エステルイミド エナメル線の3種に見られる。アセトン中のソルベント クレージング現象は,ホルマール 線ポリウレタン エナメル線などに見られる。ウエット クレージング現象は,ホルマール線ポリウレタン エ ナメル線,ポリエステルエナメル線などに見られる。

| 試験名<br>寸 法      |   | ヒ<br>(巻す | ートショ<br>す後の高 | ョック試<br>温暴露 | 、験<br>試 験) |                 |  | ソル~<br>(伸長後 | ベント ク<br>後の有機: | レージン<br>溶剤浸せ | グ試験<br>き試験)      |     | ウエット クレージング試験<br>(伸長後の水中浸せき試験)  |                               |   |                     |                                     |                             |  |
|-----------------|---|----------|--------------|-------------|------------|-----------------|--|-------------|----------------|--------------|------------------|-----|---------------------------------|-------------------------------|---|---------------------|-------------------------------------|-----------------------------|--|
| エナメル線 種別        | Ⅰ倍径   | 2 倍径     | 3 倍径         | 4 倍径        | 5 倍径       | 10倍径            | 1 %  | 2 %         | 3 %            | 5 %          | 10%              | 20% | 1%                              | 2 %                           | 3 %                                       | 5 %                 | 10%                                 | 20%                         |  |
| ホルマール線          | 0   | 0        | 0            | 0           | 0          | 0               | 2  | 4           | 5              | 5            | 5                | 5   | 3                               | 5                             | 5   | 5                   | 0                                   | 0                           |  |
| ポリウレタン エナメル線    | 5   | 5        | 3            | 2           | "          | "               | "  | 5           | n              | "            | "                | n   | 5                               | "                             | "   | "                   | 3                                   | 11                          |  |
| ポリエステル エナメル線    | , u   | "        | "            | 0           | n          | "               | 0  | 0           | 0              | 0            | 0                | 0   | 0                               | 0                             | 0   | 0                   | 0                                   | "                           |  |
| ポリエステルイミド エナメル線 | u.  | Т        | 0            | "           | "          | "               | L  | 3           | 5              | 5            | 5                | 5   | 2                               | 5                             | 5   | 5                   | "                                   | "                           |  |
| ポリヒダントイン エナメル線  | 0   | 0        | "            | "           | "          | л               | 2  | "           | "              | IJ           | ЭН. <sup>2</sup> | "   | 0                               | 0                             | 0   | 0                   | u                                   | "                           |  |
| ポリアミドイミド エナメル線  | u   | л        | "            | u           | J.         | (#              | 0  | 0           | 0              | 0            | 0                | 0   | "                               | u                             | "   | 11                  | "                                   | "                           |  |
| ポリイミド エナメル線     | "   | "        | "            | 11          | 11         | : <i>11</i><br> | 11   | n           | "              | "            | "                | "   | 11                              | "                             | "   |                     | "                                   | "                           |  |
| 備考              | エナメル線を各巻付径に10回巻きしたコイルとして<br>から200°C 1 時間高温に暴露した。結果は供試コイル<br>5 個の内のクラックの発生したコイル数で示す。 |          |              |             |            |                 | エナメル線を空気中で伸長した後,20~30秒以内に<br>アセトンに浸せきした。結果は1分浸せき後の30cm<br>試験片5本の内のソルベント クレージング発生試験<br>片数で示す。 |             |                |              |                  |     | エナメ<br>フェノー<br>直ちに<br>本の内<br>た。 | _<br>−ルフタレ<br>直流12Vを<br>のウエット | -<br>気中で伸射<br>- イン添加<br>- 1 分課電<br>- クレージ | -<br>した。結果<br>ジング発生 | 20~30利<br>塩水中に浸<br>見は30cm試<br>上試験片数 | い内に<br>せきし<br>〕験片 5<br>」で示し |  |

に対しストレス後に熱処理したホルマール線は、図3に示す ように熱処理温度が高いほどウエット クレージングの発生率 が低い。一般にストレス後の熱処理は、アニーリング、ある いはキュアーと呼ばれており、その熱処理温度はホルマール 線塗膜の二次転移点以上で、且つ著しい熱劣化が生じない温 度以下の範囲に選ばれている。

84

また図4から分かるように、ウエット クレージングは水中 における課電電圧が高いほど発生する傾向がある。これは、 ストレスにより生じた分子鎖の欠陥部が高い電圧ほど破壊さ れやすいためと考えられる。 これらのウエット クレージング試験結果から、ホルマール 線のウエット クレージング現象は次のように考えることがで

表3 L<sub>27</sub>(3<sup>13</sup>)直交配列実験によるホルマール線のウエット クレージング試験に用いた要因 と水準 L<sub>27</sub>(3<sup>13</sup>) 直交配列実験によるホルマール線のウェット クレージング試験に用いた要因はストレス前 処理、ストレス、ストレス後の放置時間、ストレス後の熱処理、浸せき水温及び水中課電直流電圧の6要因である。

| 要    | 因                |     | 水           | 直交表への        |        |  |
|------|------------------|-----|-------------|--------------|--------|--|
| 要因記号 | 要因名              | 水準Ⅰ | 水 準 2       | 水 準 3        | 割付け(列) |  |
| A    | ストレス前処理          | 無処理 | 130°C10分熱処理 | 20°C水中10分浸せき | I      |  |
| В    | ストレス伸長 (%)       | 0   | 2.5         | 5.0          | 2      |  |
| С    | ストレス後の放置時間 (min) | 0.1 | 10          | ١,000        | 5      |  |
| D    | ストレス後熱処理         | 無処理 | 80°C10分熱処理  | 130°C10分熱処理  | 9      |  |
| E    | 浸せき水温 (℃)        | 20  | 50          | 80           | 10     |  |
| F    | 水中課電直流電圧(V)      | 10  | "           | 100          | 12     |  |

### きる。

-----

ホルマール線塗膜は線状の高分子物質のポリビニル ホルマー ル樹脂,三次元に硬化した熱硬化性樹脂,熱硬化性樹脂によ り架橋したポリビニル ホルマール樹脂, 異種の熱硬化性樹脂 同士が架橋した硬化物などが複雑にからみ合った分子構造を 有している(10)。ホルマール線に伸長や曲げなどのストレスを 与えると,分子鎖が相互に位置変換し秩序,無秩序の分子鎖 の界面に空げきを持った欠陥部ができるものと考えられる。 この欠陥部には加えられた外部エネルギーが残留しているた め、水分が浸入すると応力に耐えられなくなり、微細なクラ ック, すなわちウエット クレージングを発生して応力を緩和 するものと考えられる。分子内のカルボキシル基やヒドロキ シル基などの親水性極性基は、水分の浸入を容易にするため、 これらの基の存在はウエット クレージングを助長するものと 考えられる。



従って、ノーウエット クレージング性ホルマール線はホル マール線塗膜の外部エネルギー分散性を高め(11),親水性極性 基を極力少なくした分子構造とすることにより開発できるも のと考えられる。

伸長率とウエット クレージングとの関係 ウエット クレー 义 2 ジングは伸長率と密接な関係にあることを示している。



85

図 | ストレス前処理条件とウエット クレージングとの関係 ストレス前に水中へ浸せきするとウエット クレージングが発生しやすいことを 示している。

図3 ストレス後の熱処理とウエット クレージングとの関係 ウエット クレージングは、ストレス後熱処理することにより抑止できることを 説明している。

### 186 日立評論 VOL. 57 No. 2(1975-2)



図4 水中課電直流電圧とウエット クレージングとの関係 ウェ ット クレージングは,水中における直流課電電圧が高いほど発生しやすいこと を示している。

図5 ノーウエット クレージング性ホルマール線の耐熱劣化特性 ノーウエット クレージング性ホルマール線の耐熱劣化特性は,一般用ホルマー ル線より優れていることを示している。

ジング性ホルマール線は、往復摩耗特性が若干劣るが、その他の特性は一般用ホルマール線と同等か優れている ことを示している。

| エナメル線 オ 法            | 寸 法 (mm) |       | 常態卷付試験    |              |               |        |      | 捻回試験                        | 往復摩耗                                    | 回転摩耗                                   | 短絡温度                                  | 絶縁破壊電圧                      |  |
|----------------------|----------|-------|-----------|--------------|---------------|--------|------|-----------------------------|---|--|---------------------------------------|-----------------------------|--|
| 種別                   | 導体径      | 皮膜厚   | 1 倍径      | I 倍径 2 倍径    |               | 4 倍径   | 5 倍径 | (回)                         | (回)                                     | (回)                                    | (°C)                                  | (kV)                        |  |
| ノーウエット クレージング ホルマール線 | 1,000    | 0.043 | 0         | 0            | 0             | 0      | 0    | 121                         | 39                                      | 188                                    | 305                                   | 12.6                        |  |
| 一般用ホルマール線            | "        | "     | "         | "            | "             | "      | ,, , | 117                         | 52                                      | 81                                     | 286                                   | 12.1                        |  |
| 備 考 ——               |          |       | 10回<br>発生 | 巻コイル<br>したコイ | 5 個の内<br>ル数で示 | のクラッす。 | クの   | 5本測定<br>し,その<br>平均値で<br>示す。 | 荷重0.7kg<br>で6点測<br>定し,そ<br>の平均値<br>で示す。 | 荷重13kg<br>で5本測<br>定し,そ<br>の平均値<br>で示す。 | 荷重2kg<br>で5回測<br>定し,そ<br>の平均値<br>で示す。 | 対より5本を<br>測定し,その<br>平均値で示す。 |  |

## とその応用 とその応用

### 3.1 ノーウエット クレージング性ホルマール線の開発と諸特性

我々はホルマール線塗膜の分子構造を外部エネルギーの分 散性及び親水基などの面から種々検討し,目的とするノーウ エット クレージング性ホルマール線の開発に世界で初めて成 功した。

表4は新たに開発したノーウェット クレージング性ホルマー ル線の一般特性を,図5はその耐熱劣化特性について示した ものである。

なお一般特性試験は, JIS C 3003に従って施行された。 一般特性試験のうち回転摩耗は, 回転かご形摩耗試験機<sup>(4)</sup>, 短 絡温度はNEMA-MW1000によりそれぞれ試験したものである。

表4から分かるように、ノーウエット クレージング性ホル マール線の一般特性は摩耗特性を除いて一般用ホルマール線 表5はノーウエット クレージング性ホルマール線のウエット クレージング試験結果を示したものである。また図6は, 空気中で伸長し,水中でより合わせした対より試料の伸長率と絶縁破壊電圧との関係を,図7は水中で伸長し,水中でより合わせした対より試料の伸長率と絶縁破壊電圧との関係を示したものである。

表5から明らかなように、ノーウエットクレージング性ホ ルマール線は、伸長ウエットクレージング試験ではもちろん のこと、最も過酷なウエットクレージング試験の水中課電巻 付ウエットクレージング試験においても極めて優れた耐ウエ ットクレージング性を示すことが分かる。この優れた耐ウエ ットクレージング性はエナメル線製造後1年を経過してもな んら損なわれていない。更に、図6、7から分かるようにノー ウエットクレージング性ホルマール線は空気中で伸長してか ら水中でより合わせしても、あるいは水中で伸長し水中でよ り合わせしても、その絶縁破壊電圧は伸長によってほとんど 低下しない。これに対し一般用ホルマール線の絶縁破壊電圧 は、伸長率の増加するに従い著しく低下する傾向を示してい る。一般用ホルマール線の絶縁破壊電圧が伸長後の水中対よ り合せで著しく低下するのは伸長による本質的電気的特性の 低下<sup>(12)</sup>とウエットクレージングによる電気的特性の低下が重

とほぼ同等である。ノーウエット クレージング性ホルマール 線の回転摩耗特性は、一般用ホルマール線より優れているが 往復摩耗特性は逆に劣る結果を示した。

また図5から明らかなように、ノーウエット クレージング 性ホルマール線の耐熱劣化特性は一般用ホルマール線に比べ て若干良好である。

86



ノーウエット クレージング性ホルマール線の空気中伸長, 図 6 水中より合わせした対より試料の伸長率と絶縁破壊電圧との関係 ノーウェット クレージング性ホルマール線は、空気中で伸長してから水中でよ り合わせしても、その絶縁破壊電圧はほとんど低下しないことを示している。

図7 ノーウエット クレージング性ホルマール線の水中伸長,水 中より合わせした対より試料の伸長率と絶縁破壊電圧との関係 ノーウエット クレージング性ホルマール線は、水中で伸長してから水中でより 合わせしても、その絶縁破壊電圧はほとんど低下しないことを示している。

表5 ノーウエット クレージング性ホルマール線のウエット クレージング試験結果 ノー ウェット クレージング性ホルマール線は、一般用ホルマール線に比較し極めて優れた耐ウェット クレージング 性を有していることを示している。

| サンプル区分               |                                   | 常態                             | ה ה<br>מיל                             | ידל                             | ットク                              | <b>ァレ</b> ー               | - ジ                      | ング                            | 特性                               |                          | 製造<br>クレ-              | 個年経〕<br> ジング           | 過後のウ<br>時性              | エット                  |  |
|----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|--|
| 試験名                  |                                   | 伸長ウニ                           | エット ジ                                  | ウレージ:                           | ング試験                             |                           | 水<br>ク                   | 中課電巻<br>レージン                  | 付ウエッ<br>グ試験                      | /                        | 水中課電巻付ウエット<br>クレージング試験 |                        |                         |                      |  |
| エナメル線名               | 1%                                | 3 %                            | 5 %                                    | 10%                             | 20%                              | 30%                       | 10倍径                     | 20倍径                          | 30倍径                             | 40倍径                     | 10倍径                   | 20倍径                   | 30倍径                    | 40倍径                 |  |
| ノーウエット クレージング性ホルマール線 | 0                                 | 0                              | 0                                      | 0                               | 0                                | 0                         | 0                        | 0                             | 0                                | 0                        | 0                      | 0                      | 0                       | 0                    |  |
| 一般用ホルマール線            | 5                                 | 5                              | 5                                      | "                               | "                                | "                         | 5                        | 5                             | 5                                | 5                        | 5                      | 5                      | 5                       | 5                    |  |
| 備考                   | エナメ<br>内にフ<br>浸せき<br>は30cm<br>した試 | ル線をS<br>エノール<br>し、直ち<br>の試験片の数 | E気中で<br>フタレイ<br>に直流12<br>5 本の<br>なで示す。 | 伸長した<br>ン添加0<br>2V I 分を<br>内のクレ | 後, 20〜<br>.2%食塩<br>・課電した<br>ージング | 30秒以<br>水中に<br>。結果<br>の発生 | エナメ<br>直ちに<br>き付け<br>たター | ル線をフ<br>直流12V<br>た。結果<br>ン数で示 | 'エノール<br>を課電し<br>とは I 分行<br>こした。 | ·フタレイ<br>つつ導体<br>後の 5 タ- | ン添加0<br>径の10~<br>ーンの内  | .2%食塩<br>40倍径に<br>のクレー | i水中に浸<br>5 ターン<br>·ジングの | きせきし<br>/ずつ巻<br>)発生し |  |

なったためと考えられる。

一方、ノーウエット クレージング性ホルマール線の絶縁破 壊電圧が伸長後の水よりでもほとんど低下しないのは, 塗膜 の外部エネルギーに対する分散性及び非親水性が優れている ためと考えられる。

### 3.2 ノーウエット クレージング性ホルマール線の応用

今回開発したノーウエット クレージング性ホルマール線は、 極めて優れた耐ウェット クレージング性を有しており その ト クレージング性ホルマール線の開発とその諸特性について

ヤとして使用することができる。特に、ウエット クレージン グが懸念されるワニス処理なしで用いられる電気機器や、高 湿度下で使用される電気機器などのマグネットワイヤに適し ている。

#### 言 4 結

エナメル線のクラック現象について述べた後, ノーウエッ

87

| 極めて優れた的ワエッド ノレーシンノ圧を有しており、 てい |                                 |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 他の諸特性においても一般用ホルマール線とほぼ同等である。  | 検討した。得られた結論をまとめると次のとおりである。      |
| 一方, ノーウエット クレージング性ホルマール線の欠点とし | (1) エナメル線にはヒートショック, ソルベント クレージン |
| ては, 往復摩耗特性が若干劣るほか高級素材を用いるため製  | グ、ウエット クレージングなどの種々なクラック現象がある。   |
| 品価格が高価になることがあげられる。            | (2) ホルマール線のウエット クレージングは, ストレスによ |
| ノーウエット クレージング性ホルマール線は、一般用ホルマー | り生じた分子鎖の欠陥部に外部エネルギーが蓄積し、その部     |
| ル線と同様に耐熱区分がAクラスの電気機器マグネットワイ   | 分へ水分が浸入して微細なクラック, すなわちウエット クレー  |
|                               |                                 |

188 日立評論 VOL. 57 No. 2 (1975-2)

ジングとして応力を緩和する現象である。

(3) 塗膜の外部エネルギーに対する分散性を高め、親水性極 性基を極力少なくした分子構造とすることによりノーウエッ トクレージング性ホルマール線を開発した。

(4) 新たに開発したノーウエット クレージング性ホルマール 線は極めて優れた耐ウエット クレージング性を有している。 一方, 欠点としては往復摩耗特性が若干劣ることと製品価格 が若干高価になることがあげられる。

(5) ノーウエット クレージング性ホルマール線は、耐熱区分 がAクラスの高信頼性万能エナメル線として使用される。

終わりに、本研究に際し終始御指導をいただいた日立電線 株式会社古賀部長,杉本課長,並びに実験に際し御協力を得 た中島, 押久保の両氏に対し深謝の意を表わす次第である。

### 参考文献

- (1) ゼネラル・エレクトリック社:アメリカ特許2,307,588号(出願 1938.7.8, 公告1943.1.5) 「Insulated Electrical Conductor」 本特許はホルマール線に関する基本特許として有名である。
- (2) W.Patnode, E.J.Flynn, J.A. Weh, "Application of Polyvinyl Acetal Type Resin to Magnet Wire., Ind. Eng. Chem., 31, 1063 (1939)

ホルマール線の特性について初めて発表された論文である。

電気学会マグネットワイヤ専門委員会編「合成樹脂エナメル線」  $(\mathbf{3})$ コロナ社 (37-8)

- 間瀬喜好「マグネットワイヤ 選び方・使い方」山海堂(37-4) (4)
- 藤田, 平岡, 山田「ホルマール銅線のウエット クラッキング (5)に関する研究」、高分子化学15(162)、591(1958) ホルマール線のウエットクレージング現象を把握するため伸 長率,伸長後の熱処理,結晶化,二次転移点などの面から実 験した結果について述べている。
- 増沢「ポリビニルホルマールの水中クラックと球状配列に関す (6)る研究」、高分子化学13(133)、211(1956) ホルマール線のウエットクレージング現象を球晶生成と結び つけて論じている。
- (7) 外山「エナメル線皮膜の熱衝撃性と高温の機械特性」,工業化 学雑誌66(3), 395(1963)
- 松尾「プラスチックのストレス クレージングとストレス クラ (8)ッキング」、合成樹脂16(3)、129(1970) プラスチックのストレスクレージングとストレスクラッキン グの概要を理解することができる。
- (9) A.N.Gent, "Hypothetical Mechanism of Crazing in Glassy Plastic, Journal of Materials Sciences 5, 925(1970)
- S.M.Cohen, R.E. Kass, E. Lavin, "Chemical Interactions (10)in the Polyvinyl Formal Phenolic Resin System,, Ind. Eng. Chem., 50(2), 229(1958)

ポリビニルホルマール樹脂とフェノール樹脂の反応について 述べている。

(11) T.L.Smith "Rupture Process in Polymer,, Pure Appl. Chem., 23(2/3), 235(1970) 高分子の強度を分子論的立場から述べている。

この論文の中でホルマール線にはウエットクレージング現象 があることが述べられている。

(12) 古賀,中里,矢田「各種エナメル線の伸長による特性変化」, 日立評論43, 331 (昭36-2)



## B, N及びArイオンを打ち込んだ AIの性質について 日立製作所 北田正弘・鴨下源一 日本金属学会誌 37-12, 1284 (昭48-12)

イオン打込み法は,半導体への不純物導 入法として近年脚光を浴び盛んに研究され ているが,半導体への研究に比較して金属 へのイオン打込みに関する研究は極めて少 ない。金属においてイオン打込みが積極的 に研究されなかった原因は、半導体に打ち 込まれる程度の比較的少量のイオンを打ち 込んでも金属の諸特性が十分に変化しない と考えられていたためである。しかし、金 属においても通常の合金化法では得ること のできない過飽和合金や化合物の形成,表 面硬化,合金層あるいは析出物層の形成, 金属の非晶質化,規則合金の不規則化,磁 気特性の変化などの応用のほか、後方散乱 を利用した結晶解析なども考えられる。

本研究は金属へのイオン打込み応用の試

れらのイオンを打ち込まれたAlの表面硬度 の変化, 電気抵抗の変化及び内部微細構造 の変化について調べた結果を報告している。 イオン打込み装置は50keV加速器で、N 及びAr源としては99.999%の市販ガスを用 い, B源としては99.99%の固体Bを蒸発さ せて用いた。イオン打込みの温度はすべて 室温である。Alのイオン打込みされた部分 の硬度はヌープ硬度計で測定(荷重は0.5g) した。電気抵抗は室温と4.2°K(残留抵抗) の電気抵抗を求め, その比で相対的な比較 をした。内部微細構造は透過形電子顕微鏡 により観察した。得られた主な結果は, (1) B、N及びArイオンを打ち込んだAlの 表面硬度は打込み量及びイオンの加速電圧 とともに大きくなる。表面硬度の増加量は B, N, Arの順に大きくなる。 (2) B、N及びArイオンを打ち込んだAlの 表面硬度は打込み後の熱処理によって変化 し、10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>のBを打ち込んだAlでは表面 硬度の増大がみられ、10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>のNを打ち

込んだ試料では300℃で極大値を示す。10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>以下のB, N及びArを打ち込んだAlの 表面硬度は熱処理により単調に減少する。 (3) B, N及びArイオンを打ち込んだAlの 4.2°Kにおける残留電気抵抗は打込み量の 増加とともに大きくなる。増加量はB, N, Arの順に大きくなり、表面硬度の増加量の 打込みイオン依存性と一致する。

(4)  $10^{17}$  cm<sup>-2</sup>の Bを打ち込んだのち、熱処 理した試料の4.2°Kにおける残留電気抵抗 は極大値を示し, 表面硬度の熱処理依存性 と一致する。

(5)  $10^{16}$  cm<sup>-2</sup>以上のB,  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup>以上のN,  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup> 以上のAr イオンを打ち込んだAl で は、打ち込まれたイオンが凝集したとみら れる点状のコントラストが観察され、空孔

みと、金属へのイオン打込みに関する基礎 的知見を得る目的で行なった。対象材料に はAlを選び、打込みイオンとしてはAlと反 応しないAr及びAlと反応して化合物を形 成する可能性のあるB及びNを選んだ。こ

88

などの凝集したとみられる転位ループ及び 転位線が多数存在する。10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>のBを打 ち込んだAIでは熱処理によって析出物が生 じ, 675℃の熱処理ではAl-AlB<sub>2</sub>系共晶が 形成された。