論 文

The Relation between the Residual Stress and the
Crazing in Polymer Films on Magnet Wires

by

Shigeo MASUDA, Nobuyuki ASANO

(R and D Group, Sumitomo Electric Ind. Co., Ltd., Osaka)

Toshihiko TANAKA, and Teruo ITOGA

(Magnet Wire Division, Sumitomo Electric Ind. Co., Ltd., Nagoya)

It is well known that crazing occurs when a magnet wire is immersed in an impregnating bath of varnish after the wire was coiled up. A quantitative study was carried out in this paper for clarifying the relation between the crazing and the residual stress in the polymer film on the wire. As test specimen were used magnet wires which had poor adhesion strength between the polymer film and the conductor. The crazing in the polymer film on the magnet wire occurred most severely between 3% and 5% elongation. The residual stress in the film attained a maximum value in the same range of elongation. That is, the crazing occurred most severely in the range of elongation where the stress in the polymer film was most hardly relaxed. A morphological study of crazing was made by using two types of magnet wires coated with cross-linked and linear polymers. The crazing observed in the cross-linked polymer films, polyesterimide, was identified as a sort of micro-cracks. In the case of linear polymer films, polyamide (Nylon 66), orientation of polymer chains in crazing was observed.

巻線における皮膜内残留応力とクレージングの関係

増田 重雄*・浅野 信之*・田中 敏彦**・糸賀 輝雄**

(原稿受理：1975年2月3日)

1. 緒 言

巻線の主品種であるエナメル線は、熱硬化性樹脂塗料を導体上に薄く塗布焼付することを複数回繰返して製造される。このようにして製造された巻線がコイル状に巻かれ、その後の含浸ワニス処理工程で場合によってはクレージングを発生することはよく知られている。一方、実験的には3～5%の伸長率の場合にクレージングが最も発生しやすいこともよく知られた事実である¹⁾²⁾。巻線におけるクレージングの発生はとりわけ皮膜の絶縁性を低下させ電気機器の信頼性をそこなわせるために実用上非常に重要な問題であり、その予防にいろいろな手段がとられてきた。巻線のクレージングに関する研究報告には、ポリビニルフォルマールにおいて球晶発生に原因があるという説¹⁾や、粘弾性と熱力学を組合せた定性的解釈²⁾、さらに最近では伸長した後塗膜がある種の溶剤に触れると、分子鎖が配向し、この配向がクレージングの

原因であるという説³⁾⁴⁾がある。しかしこれらの研究では、いずれも定量的な実験がなされていない。

巻線のクレージングは皮膜に応力が働いている状態で溶剤や溶剤蒸気に触れた時に発生する。皮膜内の応力がクレージング発生の要因であることは明らかである。そのために、皮膜内の応力⁵⁾⁶⁾を定量的に把握することがクレージングを定量的に理解するうえで最も必要と考えられる。ところが電気機器に用いられる巻線は皮膜と導体間の接着が良好な複合材料であり、皮膜のみに働いている応力を測定することは困難である。そのために、巻線のクレージングは学問的にも興味深い問題を投げかけてただけでなく、実用面からも重要な問題であるにもかかわらず十分な研究がなされなかったものと思われる。

巻線のクレージングで特徴的と思われることは次のことである。(1)伸長率3～5%でクレージングの発生が最大となること、(2)巻線を伸長したあと熱処理⁷⁾⁸⁾すると、クレージングの発生を予防できること、(3)ある種の巻線はクレージングが発生しても適当な熱処理によって消失させることができること。著者らは巻線の

* 住友電気工業(株)研究開発本部 大阪市此花区恩貴島南之町60

** 住友電気工業(株)機器電線事業部 名古屋市南区新郊通1-10

製造に際し導体を酸化させ、導体と皮膜間の接着の弱い巻線を製造し、これを試験試料として用い、伸長後の皮膜内の残留応力を定量的に測定する方法を開発した。この方法を用いることによって伸長後の皮膜内残留応力を測定し、巻線のクレージングとその伸長率との関係を定量的に把握できたので報告する。また、巻線のクレージングがクラックであるのか、あるいは配向であるのかを架橋型高分子のポリエステルイミド及び直鎖状高分子のポリアミド、ナイロン66)にそれぞれ発生させたクレージングを電子顕微鏡を用いた観察から形態学的に考察したので併せて報告する。

2. 実験

2.1 試料

本実験に用いた巻線の試料は Table I に示すポリエステルイミド、ポリアミドイミド、及びポリアミドである。これらの試料から得られる絶縁皮膜の粘弾性挙動を Fig. 1 に示す。

2.2 皮膜内残留応力の測定

一定長さの試料を定速で伸長すると時間と共に加えられる応力は増加する (Fig. 2, OA)。次に、 t_1 で伸長を停止すると応力は時間と共に緩和する (Fig. 2, AB)。 t_2 で皮膜の円周をナイフで

Table I. Samples (Bare wire, 1 mm Dia.).

	Enamel	Film thickness (mm)	Glass transition temp. (°C)	Melting point (°C)
PEI	Polyesterimide*1	0.051	188	—
PAI	Polyamideimide*2	0.050	282	—
Nylon 66	Polyamide*3	0.051	60	259

*1 "Isomid" (Nisshoku-Schenectady Chemical Co.)

*2 Polyamideimide (Sumitomo Electric Co.)

*3 "GM-3001" (Toray Co.)

Fig. 1. Viscoelastic behavior of Polyetherimide (PEI), Polyamideimide (PAI) and Polyamide (Nylon 66.)

Fig. 2. Residual stress of film after elongation.

切ると皮膜は収縮する。同時に皮膜が分担していた応力分だけ応力が急激に低下する (Fig. 2, BC)。この低下した応力 BC が皮膜内の残留応力であり、CE は導体の残留応力である。試料の伸長率は t_1 を変えることによって変化させることができる。なお Fig. 2 から理解できるように ($t_2 - t_1$) はいずれの場合も一定にする必要がある。

2.3 クレージング発生による応力緩和の測定

t_2 で皮膜を切断する代りに溶剤を皮膜に塗布すると、皮膜にクレージングが発生し皮膜の応力は B から C へと低下する (Fig. 3)。

Fig. 3. Stress relaxation by crazing and residual stress of film after crazing.

C から BG へ垂線を下しその点を C' とする。BC' がクレージング発生による応力緩和量である。クレージング発生後、 t_3 で皮膜の円周をナイフで切断すると皮膜は残留応力に従って収縮する為に残留応力が求まる (Fig. 3, DE)。DE はクレージング発生後の皮膜内残留応力である。

2・4 測定装置及びその他の条件

本実験には島津製作所製の「オートグラフ S-100」を用いた。皮膜の切断及びクレージング発生の為の溶剤塗布は伸長後 1 分経過後に行なった。試料のチャック間距離は 200 mm、伸長速度は 1 mm/sec、クレージングはメチルエチルケトン (MEK) をガーゼに含ませて塗布することにより発生させた。

3. 結 果

試料 ポリエステルイミド、ポリアミドイミド及びポリアミド

Fig. 4. Residual stress vs. elongation curves of Polyesterimide (PEI), Polyamideimide (PAI), and Polyamide (Nylon 66).

Fig. 5. Stress relaxation by crazing vs. elongation curves of Polyesterimide (PEI), Polyamideimide (PAI), and Polyamide (Nylon 66).

の伸長率を 1% から 20% まで変化させた時の皮膜内残留応力を Fig. 4 に、またクレージング発生による応力の緩和量を Fig. 5 に示した。

4. 考 察

4・1 残留応力と力学模型

巻線のクレージングが Table II で示すように伸長率 3—5% で最大に発生することは Fig. 4 からわかるように 3—5% の伸長率の時皮膜内の残留応力が最大となり、伸長率と共に皮膜内残留応力は増加しないことに原因する。すなわちクレージングはこの残留応力を急激に緩和させる為に発生するものと理解できる。Fig. 4 に示されるような伸長率に対する皮膜内残留応力曲線に極大が現れる現象を定性的に説明するのに、塑性の要素を入れた 4 要素モデルを用いてみた。Fig. 6 に 4 要素モデルとそれぞれの要

Table II. Number of crazing vs. elongation.

Elongation (%)	Number of crazing (No/5 mm length)
0	0
1	5~20
3	many
5	many
7	90~140
9	60~70
11	50~60
13	40~50
15	30~40
17	20~30

- (1) Sample : Polyesterimide (PEI).
 (2) Samples were immersed in MEK for 5 sec. to cause crazing at 1min. after elongation.

Mechanical model

Fig. 6. Mechanical model; instantaneous elasticity (γ_1), retarded elasticity (γ_2, η_2), and plastic flow (S_3) in residual stress vs. elongation curves.

素の働きを示す。

伸長率に対して残留応力が直線的に増加する弾性領域では、スプリング γ_1 の働きにより弾性エネルギーが、また粘弾性領域ではスプリング γ_2 とダッシュポット η_2 の働きにより弾性エネルギーが皮膜内に蓄積される。さらに伸長を続けると塑性流動領域となり蓄積された弾性エネルギーが塑性流動 S_3 によって摩擦エネルギーとして一部消費される。皮膜内の応力は伸長と共に増大するが塑性流動領域に入ると低下を始める結果、皮膜内残留応力曲線に極大を生じる。

4・2 引張応力と皮膜内残留応力

次に、巻線から取出した円筒状皮膜の応力-ひずみ曲線と本方法から求まる各伸長率に対する皮膜内残留応力曲線の関係を考察する。Fig. 7 は試料ポリアミドイミドの引張応力曲線及びポリアミドイミドを伸長した後60秒経過後の皮膜内残留応力曲線である。Fig. 7 の [I] の領域は引張応力が皮膜内残留応力よりも小さい。これは応力-ひずみ曲線では円筒状皮膜を伸張する際、皮膜の不均一性の為に定速伸長の際、伸びやすい部分が小さい力で伸長されたと考えられる。一方、皮膜内残留応力を求める方法では皮膜が導体に弱く接着した状態で伸張され、ほとんど導体の伸びに伴って伸長される為皮膜の不均一性の影響がほとんどないと考えられる。その為に皮膜内残留応力の方が引張応力に比較して同一の伸長率に対して大きい値を示しているものと推定される。さらに伸長を続けて行くと、引張応力はわずかではあるが増加するのに対し皮膜内残留応力は低下する。この領域は [II] で示される。この領域は蓄積されたエネルギーの塑型流動による消費を意味し、伸長の増加と共に蓄積エネルギーの消費が進むと考えられる。

Fig. 7. Tensile stress vs. elongation curve of Polyamideimide (PAI) tubed film and residual stress vs. elongation curve of Polyamideimide (PAI) magnet wire film.

4・3 皮膜内部残留応力緩和

以上から皮膜内の残留応力がクレージングと密接に関係していることが判明したが、用いた三種類のサンプルの皮膜内残留応力が時間と共にどのように変化するかを伸長率5%の場合についてFig. 8に示す。Fig. 8からわかるように皮膜内の残留応力は架橋型高分子のポリエステルイミド、直鎖状高分子ではあるが剛直性に富むポリアミドイミド、直鎖状高分子のポリアミドの順に低く

Fig. 8. Residual stress relaxation curves of Polyesterimide (PEI), Polyamideimide (PAI), and Polyamide (Nylon 66).

なっている。クレージングの発生がこの順序で発生しがたくなる傾向をもっている一つの原因は一定伸長率におけるこのような残留応力の大小に起因していると考えられる。一方、同一のサンプルにおいても、伸長直後は残留応力が大きくクレージングを発生しやすい傾向をもつが、時間の経過と共に残留応力は低下しクレージングの発生は次第に減少する傾向をもつ。

4・4 クレージングの形態学的考察

次に、クレージングがクラックであるのか、あるいは配向であるのかを電子顕微鏡を用いて形態学的に考察する。Fig. 9 はポリエステルイミドに発生したクレージングであり、Fig. 10 はそのクレージングの先端部である。

Fig. 11はポリアミドに発生したクレージングであり、Fig. 12はそのクレージングの先端部である。ポリエステルイミドに発生したクレージングは明らかに幅 0.1μ 程度のクラックである。ポリエステルイミドに発生したクレージングの先端部は、Fig. 10からわかるように三つの領域に分けることができる。すなわち、(A) crack region, (B) crack transition region, (C) crack and crack transition region of under layer にわけられる。このうち(B)と(C)の領域は皮膜の表面にクラックを発生していない。しかし皮膜の内部にクラックの発生が見られる。このことは光学顕微鏡(1500倍)を用い(C)の部分において皮膜表面

Fig. 9. Craze of Polyesterimide (PEI), ($\times 10000$).

Fig. 10. Point of crazing of Polyesterimide (PEI), ($\times 10000$). A, crack region; B, crack transition region; C, crack and crack transition region of under layer.

Fig. 11. Crazing of Polyamide (Nylon 66), ($\times 5000$).

Fig. 12. Point of crazing of Polyamide (Nylon 66), ($\times 5000$).

から内部へと焦点をずらしてゆくことによって、表面層では観察しえないクラックを内部で観察しうることから確認することができる。

巻線を伸長した後、光学顕微鏡による観察のもとに溶剤を塗布するとクレージングが巻線皮膜の表面から成長していることがわかる。しかし巻線はエナメル塗布焼付を複数回繰返して製造されるため、内部程焼付の程度は進んでいる。その結果、クラックは内部程伝播しやすい。ポリエステルイミドにこのようなクレージングが発生すると Table III に示すように絶縁耐力は大幅に低下する。熱硬化性樹脂塗料を塗布焼付して製造される巻線のクレージングが配向であるという説があるが単なる配向であれば絶縁

Table III. Dielectric strength after crazing.

Elongation (%)	PEI		Nylon 66
	KV/50 μ	KV/50 μ *	KV/50 μ
0	6.6	6.8	5.7
3	2.0	4.9	5.6
6	2.1	5.2	5.3
9	2.5	4.8	5.2
12	2.6	4.6	5.0
15	2.5	4.9	4.8

(1) Sample length : 200mm.

(2) Dielectric strength was measured in Hg at room temperature.

(3) Samples were immersed in MEK for 5 sec. to cause crazing at 1 min. after elongation.

(4)* Dielectric strength of magnet wire of which crazing was eliminated by heat annealing for 5 min. at 220°C.

耐力の低下に対する説明ができないと考えられる。著者等の実験では巻線のクレージングが配向であるとは認めがたい。

一方、Fig. 11 及び 12 は分子鎖がクレージング発生部分で乱れを生じている。クレージング発生部分で分子鎖の配向が示唆される。ポリアミドに発生したクレージングは幅1 μ 、深さ0.1-0.2 μ 程度のクレージングであり導体に達するようなものではない。その為にクレージングが発生しても、ポリアミドの絶縁耐力の低下はほとんどない (Table III)。

富永等がポリウレタン皮膜で配向説⁹⁾を主張しているが、その一つの根拠として発生したクレージングがある適当な熱処理によって消失することを挙げている。著者らの実験においてもクレージングは皮膜のガラス転移温度以上の温度で処理すると、光学顕微鏡スケールで消失させることができることを確認している。しかし電子顕微鏡スケール及び消失後の絶縁耐力等からはクレージングが完全に消失しないことも確認している⁹⁾ (Table III)。クレージングが光学顕微鏡スケールで消失することに対して著者らはガラス転移温度以上の温度においては皮膜の分子鎖が分子運動を活発に開始しそれに伴う熱膨張の結果、再び分子鎖が絡み合いをもつ為クレージングが消失すると考える。

5. 結 論

(1) 巻線のクレージングは伸長率3—5%で最大に発生する。また、伸長後の皮膜内の残留応力は伸長率3—5%の時最大となる。クレージングはこの残留応力を急速に緩和させようとして発生する。これは導体と皮膜との接着の弱い巻線を試料として用い、皮膜内の残留応力を測定することによって定量的に説明できる。

(2) 熱硬化性樹脂塗料を数回塗布焼付して得られる巻線のクレージングはクラックである。クラックは Fig. 10 に示すように皮膜表面から内部へと進行している。

(3) 直鎖状高分子のナイロン66樹脂をm-クレゾールに溶解して塗布焼付したポリアミド線では、クレージングの発生を肉眼では確認し難い。しかし、電子顕微鏡によると表面層に幅1 μ 、深さ0.1~0.2 μ のクレージングが発生している。この場合、分子鎖はクレージング発生部分で配向していることが示唆される。

(昭和49年10月3日, 第22回レオロジー討論会にて講演)

文 献

- 1) 増沢一興, 高分子化学, **13**, 211 (1956).
- 2) 藤田英夫, 平岡幸郎, 山田哲三, 高分子化学, **15**, 591 (1958).
- 3) 富永孝志, 阿蘇品英志, 野田謙, 日東技報, **16**, No. 2, 16 (1973).
- 4) 佐藤行彦, 高分子化学, **22**, 145 (1965).
- 5) Kambour, R.P. and R.W. Kopp, *J. Polym. Sci.*, **7**, 183 (1969).
- 6) Isaksen, R.A., S. Newman, and R.J. Clark, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 515 (1963).
- 7) Bergeu, R.L., Jr., *SPE J.*, **18**, 667 (1962).
- 8) Peilstöcker, G., *Ind. Plast. Mod.*, **14**, 49 (1962).
- 9) 増田重雄, 糸賀輝雄, 浅野信之, 第23回高分子討論会要旨集, 689 (1974).