

ニチアス 技術時報

2012

No.357

1号



目次

【巻頭言】

- ◆新年雑感1
ニチアス株式会社 執行役員 研究開発本部長 ニチアス技術時報編集委員長 米澤 昭一

【技術レポート】

- ◆マイクロ波試料分解法によるケイ酸塩試料中のケイ素およびホウ素の定量分析2
研究開発本部 分析解析室 微量分析課 矢嶋 一仁
内容) 製品、原料の主要化学組成や微量成分量を正確に把握することは、性能や使用環境への影響を考える上で重要です。試料を溶液化して測定する手法では、前処理が極めて重要で、マイクロ波試料分解法は、従来法にはない様々な特徴を兼ね備えた試料溶液化法です。本報では、この特徴を活かした、ケイ酸塩試料中のケイ素およびホウ素の定量法について、実例を交えて紹介します。
- ◆自動車部品の評価技術（シール性）－評価装置と設計技術の紹介－7
自動車部品事業本部 技術開発部 シール材設計課（自動車部品テクニカルセンター駐在）
新井 正史
内容) 自動車用シール材製品は、使用用途、使用条件に合わせ、それぞれの製品に要求される特性は異なっています。そのため、それぞれに応じた専用の評価機器を幅広く取りそろえ評価を行っています。本報では、自動車用のシール材に関する評価技術を紹介いたします。

【新製品紹介】

- ◆自動車、二輪車用ガスケット
T/#1608-MV「メタフォーム®（MVシリーズ）」.....12
自動車部品事業本部 技術開発部
内容) メタフォームは、金属薄板両面に発泡したゴムを均一にコーティングした製品であり、自動車及び二輪車エンジン周りのガスケット材料として使用されています。この度、高いシール性を維持しながら、従来よりも低コスト、かつ圧縮永久ひずみを低減させたメタフォーム（MVシリーズ）を開発しましたので、その特長を紹介いたします。
- ◆触媒担体用保持材
T/#5350-MU「エコフレックス™ 200M-ULB」14
自動車部品事業本部 技術開発部
内容) エコフレックスは自動車排気ガスを浄化する触媒コンバータの中のセラミックス製触媒担体を衝撃から守り保持する製品で、耐熱性に優れる無機繊維に有機バインダーを添加して、マット状に成形したものです。しかし、最近では排気ガス中の有機分の低減が強く求められ、従来品に比べ有機分量を大幅に低減した新製品を開発しました。その特長を紹介いたします。
- ◆耐熱性パーフロロエラストマー
T/#2670-B「ゴムリング ブレイザーネクスト®」.....17
高機能製品事業本部 樹脂技術開発部
内容) 半導体製造プロセスで使用されるゴムシール材の要求特性は、耐熱性、耐ラジカル性、純粋性、非固着性、低価格などがあり、これら要求はデバイスの微細化が進むに伴い、非常に厳しくなっています。この度、より高度な技術要求に対応したFFKM製リングを開発しましたので、その特長を紹介いたします。

【2011年度目次総録】21

送り先ご住所の変更、送付の停止などにつきましては、下に記載の連絡先までご連絡ください。
なおその際は、宛て名シールに記載されている7桁のコードを必ずお知らせくださいますよう、お願いいたします。

〈連絡先および本誌に関するお問い合わせ先〉

ニチアス株式会社 経営企画部広報課
TEL : 03-3433-7244
E-mail : info@nichias.co.jp
FAX : 03-3438-0600

【表紙について】

今号の表紙には、当社グループのコーポレートスローガン「100年先へ 新たな一歩」のポスターを掲載しました。
「青空」はコーポレートカラーであるブルーと明るい未来を、「一本道」は当社グループの過去から未来へと向かう絶え間ない歩みを、「虹」は未来の飛躍へとつなげる懸け橋をイメージしています。

〈巻頭言〉

新年雑感

ニチアス株式会社 執行役員 研究開発本部長
ニチアス技術時報編集委員長

米澤 昭一



新年明けましておめでとうございます。

近年の世界経済情勢は、先の読めない動きになってきており、経済大国であったアメリカ・欧州連合については有効な経済政策が何かがわからなくなるほど迷走しています。日本もアジアの中にあってトップを走り続けてきましたが、遂にGDPで中国に追い越されてしまいました。また、欧米市場が落ち込んでいても新興国市場はけん引役としての役割を果たしてきましたが、今年の夏過ぎから為替の大幅な変動や世界経済の不透明さにより、これらの国々の購買力にブレーキがかかりつつあります。

このような状況の中で日本企業の研究開発環境も、開発期間の短縮、開発費用の圧縮、成功へのリスクなどから、短中期の製品開発に専念しなければならないほど厳しくなっており、長期の開発課題に取り組む余裕がある企業も少なくなりつつあります。ここにおいて産学官連携の強化による取り組み、また企業間の共同開発もさらに進む方向になってきています。

日本の一世紀の歴史をたどると、第二次世界大戦への突入そして敗戦、戦後の復興、オイルショック、プラザ合意による円高、バブル経済の崩壊、リーマンショック、そして今回の世界経済不均衡による円高、不況と続き、企業にとって困難な舵取りを余儀なくされてきています。その中でもニチアスという企業は、世界的に見てもかなり特殊と断言していいほどの歴史を有しており、一世紀を超える期間で30年以上もトップシェアを確保している製品がいくつもあります。日本国内において、製造業の90%以上がユーザーであることもこれを裏付けており、お客さまにとってなくてはならないニチアス製品になっています。

昨年発生した東日本大震災でエネルギー問題が更にクローズアップされて大きな社会問題にもつながってきています。ニチアスのキーワードは「断つ・保つ」であり、今後、お客さまからの省エネルギーに対する要求もさらに加速されるため、今以上に断熱効果の高い製品、ゼロエミッションを考慮した製品、低炭素社会に貢献する研究開発を進めていき、お客さまにとってなくてはならないパートナー企業として貢献していきたいと存じます。

本技術時報は、省エネ・省資源に役立つ技術や製品の紹介等により、読者の皆様に十分に活用していただけるニチアス技術時報にしていきたいと思います。今後とも引き続きご愛読頂くとともにニチアス製品のおお一層のご愛顧を賜りますようお願い申し上げます。

〈技術レポート〉

マイクロ波試料分解法によるケイ酸塩試料中のケイ素およびホウ素の定量分析

研究開発本部 分析解析室 矢嶋 一 仁

1. はじめに

製品、原料の主要化学組成や微量成分量を正確に把握することは、性能や使用環境への影響を考える上で重要である。例えば、ロックウールやセラミックス繊維（ケイ酸塩）の主成分であるケイ素は、工業用途での物性に影響する。また、ホウ素は、微量であっても半導体関連用途などでは懸念される成分である。

主成分のケイ素は、蛍光X線で分析されることが多いが、粉体の混合物などの測定では、正確さが低下する場合があります。別の方法で検証することがある。検証法として、古典的なアルカリ融解／凝集重量法が広く知られているが、熟練が必要とされ、技量によっては検証とまらない場合がある。また、試料を溶液化して、誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-AES）で測定する方法もあるが、溶液化の際の問題点が多い（後述）。

一方、微量のホウ素は、測定装置の感度の制約から、試料溶液をICP-AESなどで測定する方法に限定される。

溶液を測定する分析方法では、試料（固体）を溶液にする技術（試料前処理）が極めて重要となる。すなわち、汚染なく、目的の成分を損失することなく溶液化させることがポイントとなる。

弊社では、マイクロ波試料分解法を、製品中の揮発性有害金属や難溶性物質の前処理に適用し、さらに、適用範囲の拡大を試みてきた。本法の特徴を活かした応用例として、ケイ酸塩試料の主成分であるケイ素と、微量のホウ素の定量法について紹介する。

2. マイクロ波試料分解法の原理と特徴

マイクロ波試料分解法は、フッ素樹脂製または石英製の分解容器に、試料と溶媒（通常は酸）を入れて密閉し、マイクロ波を照射して加熱分解させる試料前処理法である。装置の概略を図1に示す。フッ素樹脂製の分解容器は、セラミックス製の保護容器に入れられ、高圧にも耐えられる。弊社所有の装置（Anton Paar社製Multiwave3000）の場合、複数の試料を同時に加熱でき、分解容器内の温度、圧力がモニターできる仕様となっている。温度（最高260℃）、圧力（最大6MPa）が制限を超える場合には、マイクロ波の出力が自動的に調

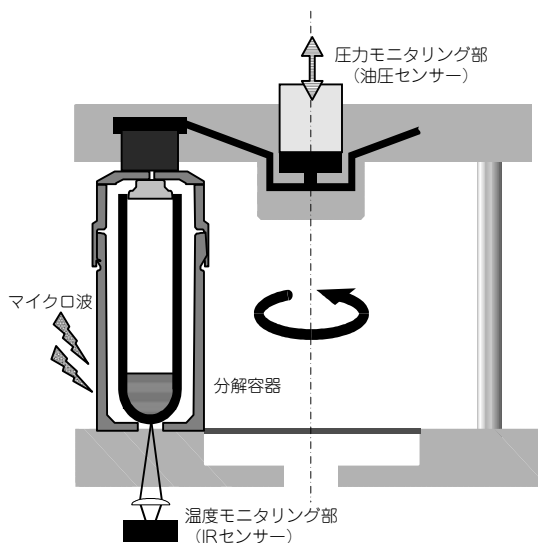


図1 マイクロ波試料分解装置の概要 (Anton Paar社製Multiwave3000)

整され、系内の密閉性が保たれる。加熱終了後は、自動的に空冷される。

本分解法の特徴として、下記の点が挙げられる。

- ①密閉系での分解のため、試料からの揮発性元素の揮散が抑えられ、また、外部環境からの汚染も少ない、
- ②従来の開放系酸分解法に比べて、高温で分解できる（加圧されるため沸点が高くなる）、
- ③加熱時に激しく攪拌されるため、加熱効率が極めてよく、分解に掛かる時間が短い。

これらの特徴から、ヒ素、水銀などの揮発性金属を分析する際の前処理や、アルミナなどの難溶性試料の分解に有用である。試料は、無機物質の他に、フッ素系ポリマー以外のプラスチック、オイルといった有機物質も分解可能である。

表1に、従来から一般的に用いられている試料分解法との比較を示すが、揮発成分の前処理が可能であること、迅速に複数の試料を同時に処理できることが、この方法の最大の特徴と言える。

3. ケイ素分析および微量ホウ素分析への適用

ケイ酸塩試料を溶液化する場合、通常、アルカリ融解法¹⁾とフッ化水素酸による酸分解法²⁾の2通りが用いられる。アルカリ融解は、操作が複雑であり、熟練が必要である。また、高純度の融剤が入手困難であり、微量成分の定量にはあまり用いられない。一方のフッ化水素酸分解は、一般的によく用いられるが、ケイ素、ホウ素は、フッ素と結合して揮散するため、揮散を抑制する処置（密閉、揮散抑制剤添加など）がとられる。

本報では、フッ化水素酸による分解に、マイクロ波試料分解法を適用し、ケイ素およびホウ素の揮散を抑制して、ICP-AESで定量した。以降、便宜上、ICP-AES測定までの一連の分析方法を、マイクロ波法と呼ぶ。

3.1 前処理方法

試料を溶け残りなく溶解させることが基本となる。ケイ素、ホウ素ともに、マイクロ波試料分解装置を用いて、フッ化水素酸で溶液化する。図2に一連のフローチャートを示し、表2に、マイクロ波試料分解装置の分解条件の一例を示す。分解条件は、酸の種類や量、マイクロ波出力条件を適宜調節して決定する。溶け残りなく溶解できているかは、十分に放冷した後、半透明のPFAボトルなどに液を入れて確認する。ケイ酸塩試料の場合、フッ化水素酸の使用が必須となるが、フッ化物の生成などにも注意する必要がある。フッ化物の生成を避けるには、フッ化水素酸の量を減らしたり、過塩素酸を添加することが有効である。

定量成分の揮散が予想される場合には、揮散がどの程度であるかを回収率で確認する。回収率は、高純度試薬や既知濃度の標準液を添加した試料を、試料と同時に分析して求める。

3.2 測定方法

3.1で作製した検液を、ICP-AESで測定する。表3にICP-AESの条件を示す。試料溶液は、フッ化水素酸を含有するため、ガラス製のスプレーチャンバーおよびトーチを用いると、ガラス部分が侵される。このため、飽和ホウ酸水でマスクングしてから測定するか、耐フッ化水素酸トーチおよびス

表1 マイクロ波試料分解法の特徴

比較項目	分解方法	酸分解			アルカリ融解 (開放系)
		マイクロ波試料分解法 (密閉系)	従来法		
			密閉系	開放系	
定量成分	揮発元素	○	○	×*	一般に× (B, Siは可)
	微量元素 (揮発性なし)	○	○	○	△
試料	難溶性物質	○	○	△	○
ハンドリング	時間	～3時間	～24時間	～6時間	～6時間
	多試料同時	○	△	○	×
	操作数	少	少	少	多 (熟練を要す)

*揮散抑制剤の適用が可能であれば○

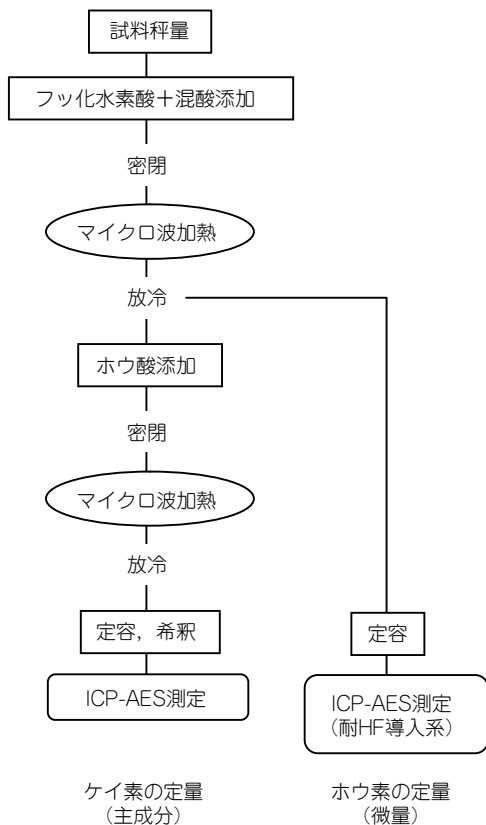


図2 マイクロ波法によるケイ素 (主成分) とホウ素 (微量) の分析フローチャート

プレーチャンバーに付け換えて測定する。ただ、後者は、感度の変化が大きくなりやすいため、主成分のSiの測定は、飽和ホウ酸水でマスキングし、感度変化の少ない、通常のサイクロンチャンバーを用いて測定した。

4. ケイ素 (主成分) の定量

ケイ酸塩の標準試料 (地球化学標準試料)^{3), 4), 5)}を用いて検討した。地球化学標準試料は、天然の岩石、堆積物などの粉体であり、様々な鉱物、ガラス質物質の混合体である。その中から、SiO₂ = 44 ~ 77 mass %の広い範囲をカバーする6個の標準試料を選んだ。

回収率は、二酸化ケイ素の特級試薬 (JIS K8885, 1000℃焼成) を試料と同時に分析して求めた。表4は、1年間近くにわたり、回収率をモニターした結果であるが (合計27測定)、最も回

表2 ケイ酸塩試料のマイクロ波分解条件

試薬 (ml)	マイクロ波条件			試料量 (mg)	定容 (ml)	
	出力 (W)	昇温 (分)	保持 (分)			
分解	塩酸	4	900	10	50	
	過塩素酸	1				
	フッ化水素酸	1				
冷却		0	0	20	100	
HF中和*	飽和ホウ酸水	5	1400	5		20
	超純水	5				
	冷却		0	0	20	

*ホウ素を定量する場合は、HF中和を行わない

表3 ICP-AESの測定条件

装置	島津製作所製 ICPS-1000 IV	
高周波出力 (W)	1200	
定量成分	Si	B
波長 (nm)	251.612	182.640 または 208.959
トーチ	石英	耐HF
ネブライザー	同軸型	耐HF
チャンバー	サイクロン	耐HF
定量方法	標準プラケット法	検量線法

表4 マイクロ波法における二酸化ケイ素試薬のケイ素の回収率

単位: %

	ケイ素回収率
平均 (n=27)	94.6
最大	98.1
最小	91.6
標準偏差	1.8
相対標準偏差	1.9

収率が悪い場合でも90%以上の値が得られており、揮散が抑制された前処理となっていることが確認された。なお、試料の定量結果は、回収率で補正した。

表5に地球化学標準試料の定量結果をまとめるが、標準値との差異は1 mass %以内であった。ただし、回収率の補正を行わない結果はいずれも~5 mass %程度低い値 (図3) であり、回収率による補正が必須となる。また、ICP-AESの感度変化が結果に大きく影響するため、内標準添加およ

び標準液と試料を交互に測定するなどの工夫が必要となる。

蛍光X線（粉末FP法）の結果は、標準値に比べ最大で2.6 mass %の差異が生じた（表5、図4）のに対して、マイクロ波法は、試料によらず、より正確な結果が得られていると言える。蛍光X線で粉体の混合物を測定する場合、鉍物効果⁶⁾と呼ばれるX線の相互作用の影響により、正確さが低下することが知られている。試料JSd-2の蛍光X線結果は、標準値との差が2.6 mass %と、他の試料より大きく、鉍物効果の影響がより大きかったと推定される。

以上のように、蛍光X線で鉍物効果が予想される未知試料の結果を検証する手段の1つとして、マイクロ波法は有効と考えられる。

5. ホウ素（微量）の定量

微量（1 mass %以下）のホウ素は、感度の点から、蛍光X線での定量が困難であり、測定方法

が限定される。このため、一般に、試料を溶液化し、ICP-AESなどで測定されることが多い。

試料の溶液化について、アルカリ融解法は、3章で述べた問題点がある。また、フッ化水素酸分解では、ステンレス製の耐圧容器を用いて密閉する方法も知られているが、加熱と冷却に時間が掛かり(1~2日)、多試料の同時処理には適していない。

マイクロ波法によるホウ素の定量では、図2に示したように、フッ化水素酸+その他の酸による分解の後、十分に放冷して定容する（弊社所有の装置の場合、8試料同時で、分解は数時間程度）。

また、回収率の確認に際して、適当な標準試料がない場合は、試料に既知濃度の標準液を添加（試料濃度に換算して、100~1000ppm）することで求める。

検液は、比較的高濃度のフッ化水素酸溶液となるので、ICP-AES測定では、導入系を耐フッ化水素酸仕様に換える。

微量のホウ素の定量では、器具や環境からの汚

表5 地球化学標準試料のSiO₂含有量の定量結果

単位；mass%

結果 (SiO ₂ 換算)		試料	JGb-1 はんれい岩	JB-1b 玄武岩	JSd-2 河川堆積物	JA-1 安山岩	JLk-1 湖成堆積物	JR-1 流紋岩
標準値*			44.0	52.2	63.6	64.4	64.8	76.5
マイクロ波法	回収率補正あり	平均 (n=4)	44.0	52.2	63.4	64.9	64.6	76.0
		標準偏差	0.7	0.4	0.6	0.7	0.5	0.5
		相対標準偏差	1.6	0.8	0.9	1.1	0.8	0.7
	回収率補正なし	平均 (n=4)	41.0	49.2	58.5	60.6	60.4	70.9
蛍光X線（粉末FP法）		平均 (n=4)	43.4	51.8	61.0	64.4	64.6	75.2

*標準値は、文献3)~5)より引用。無水に換算した値。

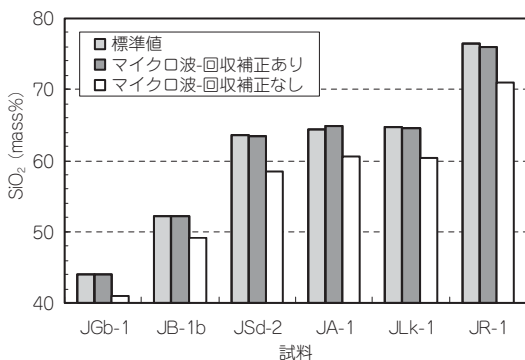


図3 マイクロ波法における回収率補正の比較

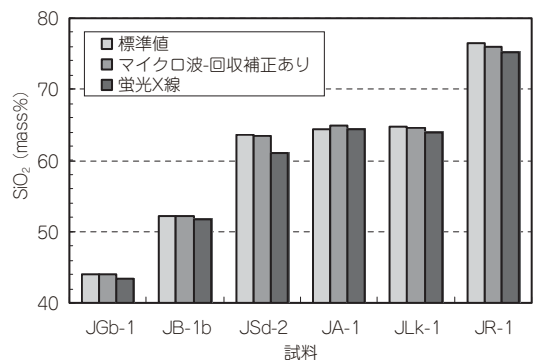


図4 ケイ素定量におけるマイクロ波法と蛍光X線法の比較

染が生じやすく、定量下限に影響する場合がある。マイクロ波法では、環境からの汚染は比較的起こりにくいが、分解容器からの汚染には注意する必要がある。分析前に、酸洗浄、水洗浄を入念に行い、ブランクをチェックする。

表6に、組成の異なる無機材料を用いて、ホウ素の回収試験を行った結果を示す。回収率は、目安とされる±10%以内に収まっており、安定して、ホウ素の揮散のない前処理がなされていることが確認された。

表6 マイクロ波法におけるホウ素の回収率

単位；%

試料		ホウ素回収率	
		範囲	平均
無機材A (多成分系)	n=9	94~106	100
無機材B (3成分系)	n=2	96~97	97
無機材C (2成分系)	n=6	90~105	100
無機材D (1成分系)	n=4	96~108	105

6. 実分析例

表7に、多成分系の無機繊維Aについて、蛍光X線（粉末FP法）によるSiO₂定量結果を、マイクロ波法でクロスチェックした例を示す。両者の差異は0.2~1.1 mass %であり、蛍光X線分析でも正確な結果が得られていることが確認された。無機繊維のような均質組成の物質では、鉍物効果の影響がないためと考えられる。蛍光X線では、ガラスビードを作製して（鉍物効果がない状態にして）、FP法または検量線法で定量する方法もある。しかし、各種補正のパラメータなどに誤差要因があることに変わりはなく、やはり、何らかの別の方法での検証が必要である。マイクロ波法は、測定原理が全く異なるため、結果の正確さを検証する1つの手法として、有効と考えられる。

表7 無機繊維A（多成分系）のSiO₂含有率の定量結果

単位；mass%

分析手法	無機繊維A		
	試料①	試料②	試料③
蛍光X線（粉末FP法）	36.8	38.5	40.7
マイクロ波法（回収率補正あり）	36.0	38.7	41.8
回収率（%）	95.1	97.1	97.1

*いずれもn=2平均

表8に無機繊維B中のホウ素を定量した例を示す。それぞれの繊維の主要組成は同じであるが、メーカーにより、ホウ素量に差異があることが判った。また、同じメーカーでもロットにより、ばらつきがあることも判った。微量のホウ素が問題となる用途での材料選定などに有用と考えられる。

表8 無機繊維Bのホウ素含有率の定量結果

単位；mass%

メーカー 結果	I社	II社	III社	IV社	V社		
					Lot①	Lot②	Lot③
ホウ素含有率	0.093	0.085	<0.001	0.11	0.13	0.15	0.089

*いずれもn=2平均

7. おわりに

マイクロ波法の特徴を活かした、ケイ酸塩試料中のケイ素およびホウ素の定量法について、実例を交えて紹介した。結果の信頼性や精度の向上のためには、本法のような比較的新しい技術の適用が有効と考えられる。今後、応用範囲を拡大するとともに、測定を含めた総合的な分析技術をさらに向上させ、各位にご満足いただける分析結果を提供していく所存である。

*ケイ素の定量法について、内容の一部を日本鉱物科学会2008年年会⁷⁾で発表した。

参考文献

- 1) 望月ほか(1990)：Bunseki kagaku, 39, 169-174.
- 2) 高田ほか(2004)：Bunseki kagaku, 53, 303-308.
- 3) Imai et al. (1995): Geostandards newsletter, 19, 135-213.
- 4) Imai et al. (1996): Geostandards newsletter, 20, 165-216.
- 5) Terashima et al. (1998): Geostandards newsletter, 22, 113-117.
- 6) 本間(2005)：蛍光X線分析の実際, 62-77, 朝倉書店
- 7) 矢嶋・笠間(2008)：日本鉱物科学会2008年年会講演要旨集, R3-P17, 101. 日本鉱物科学会

筆者紹介



矢嶋一仁

研究開発本部

分析解析室 微量分析課

〈技術レポート〉

自動車部品の評価技術（シール性） —評価装置と設計技術の紹介—

自動車部品事業本部 技術開発部 シール材設計課(自動車部品テクニカルセンター駐在)
新井正史

1. はじめに

ニチアスでは、さまざまな業界向けに、使用用途、使用条件に合わせたシール材群をラインナップしている。自動車用シール材製品には、金属基材にゴムをコーティングした「メタコート®」(図1)、軟質系ガスケット材である「ジョイントシート」、高温の排気管等で使用される渦巻き型ガスケット「ボルテックス®ガスケット」等がある。それぞれの製品に要求される特性は異なっているため、それぞれに応じた専用の評価機器を幅広く取りそろえて評価を行っている。

本報では、自動車用のシール材に関する評価技術を紹介する。

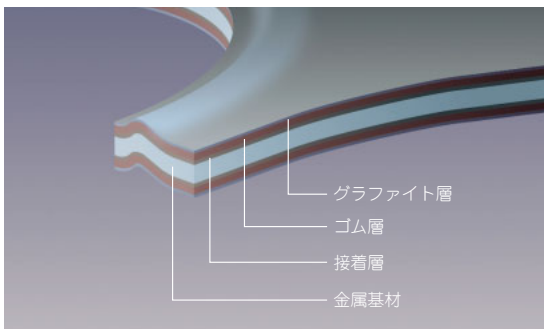


図1 メタコート断面構造図

2. 製品開発体制

自動車用シール材の開発は、基礎研究・素材開発を担当する「浜松研究所 研究開発部門」と、量産化・部品設計を担当する「自動車部品事業本

部 技術開発部」が連携をとりながらおこなっている。

3. 材料評価

ニチアス独自のシール材である「メタコート®」や「メタフォーム®」は、金属薄板に薄くゴムをコーティングし、強固に接着した製品である。それらの製品のシール性には「ゴムと金属の接着性」、「ゴムの強度」、「ゴムの表面状態」などの要素が影響しており、それぞれに対する評価技術が求められる。

これらの製品のシール性には、「圧縮復元」、「応力緩和」、「接着層の強度」といった特性や、「表面状態」や「内部構造」といった構造が影響する(図2)。

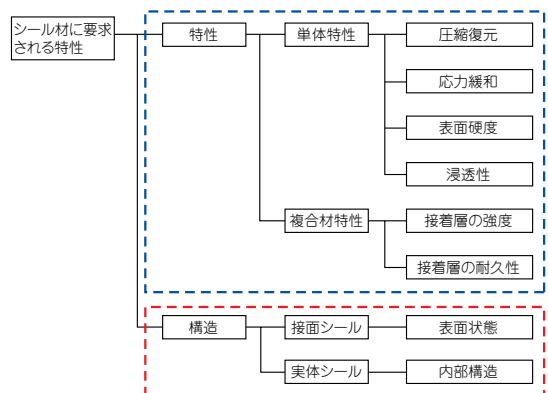


図2 シール材に要求される特性

3.1 機械特性評価

最新の電気機械式万能試験機を導入しており、圧縮復元、応力緩和、接着強度などの評価が可能

である。また、厚さの薄い材料でも硬度の評価が可能な超微小硬度計（写真1）を導入している。数ナノメートルの押し込み深さで測定が可能であり、100 μm 以下の薄いゴム皮膜でも、硬度の測定が可能である。

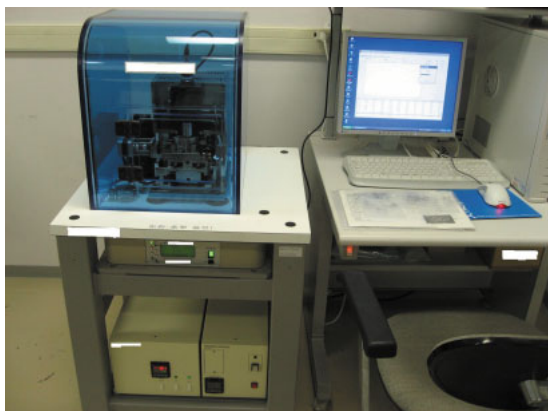


写真1 超微小硬度計

3.2 表面状態評価

シール性能に影響する表面の凹凸形状を測定するため、超深度カラーレーザー顕微鏡（写真2）を導入している。短波長レーザーで非接触計測することでシール材表面の数 μm の微細な凹凸形状を三次元で計測、画像化することが可能である。



写真2 超深度カラーレーザー顕微鏡

更にマイクロ領域の観察のため、元素分析機能付フィールドエミッション型走査電子顕微鏡（写真3）がある。ナノオーダーの微細構造の観察と高分解能の組成分析が可能であり、精密な表面観察、分析が可能である。



写真3 元素分析機能付フィールドエミッション型走査電子顕微鏡

4. 部品機能評価

シール性の評価やシール面圧状態の確認、更には部品での耐久性の評価が要求される。

4.1 接面、実体シール性評価

エンジンオイル、不凍液(LLC)、燃料などと接液する部位では液体のシール性が必要とされ、吸気・排気部では気体のシール性が必要とされる。これらの評価には、リークテスターやCCDカメラを用いて実施しており、定量的かつ視覚的にシール状態の確認が可能である。

また、極微量の漏れ量を検知するため、最も分子サイズが小さいヘリウムを用いて漏れ量を検知するヘリウムリークディテクター（写真4）による、ガスの透過性評価も可能である。

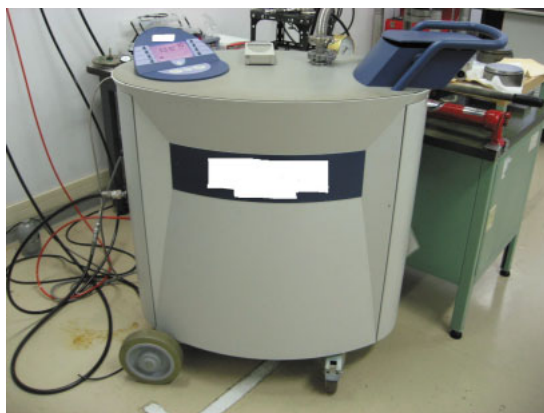
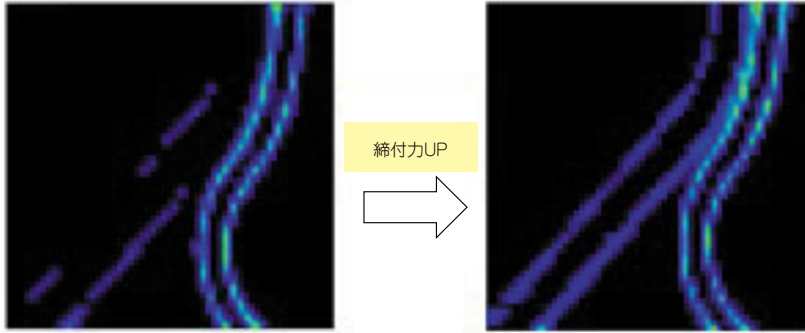


写真4 ヘリウムリークディテクター



締付力が高くなると、接触部分(光っている部分)が大きくなっていることが判る

図3 フィルム状センサーシートを用いた測定例

4.2 シール面圧評価

上記のシール性評価の他に、シール面圧を確認することでシールに必要な面圧が確保できているか確認することができる。評価方法としては、(a) 感圧紙をガスケットと一緒にフランジに組み込み、使用条件で締め付け、感圧紙の発色状態からシール部の静的な面圧状態を確認する方法と、(b) 感圧紙の代わりに、フィルム状センサーシートを使用することで、動的な面圧状態の変化を評価する方法がある(図3)。

4.3 耐久性評価

振動や内圧の変化によって発生するフランジの挙動により、ガスケットが摩耗や座屈といったダメージを受けることがある。これらのダメージによる耐久性への影響を確認するため、油圧疲労試験機(写真5)を用いて単体疲労試験を実施して

いる。この油圧疲労試験機は、動的アクチュエータを装備した二軸油圧サーボ試験システムであり、圧縮荷重をかけながらねじりトルクを加えるといった複雑な疲労試験も可能である。

5. エンジンベンチ評価

実車での使用を想定した性能評価のため、常温ベンチをはじめ、熱衝撃の評価も可能な冷熱ベンチや、燃費測定や騒音測定も可能な計測ベンチを導入している。

5.1 エンジン冷熱ベンチ評価システム

エンジンオイルとLLCの温度をコントロールし、熱衝撃を与える冷熱評価が可能なベンチシステムである(写真6)。エンジンオイルは -20°C ~ 150°C まで、LLCは -35°C ~ 100°C まで温度制御が可能である。



写真5 油圧疲労試験機



写真6 冷熱ベンチ室写真

5.2 計測ベンチシステム

実車走行と同じモード運転制御が出来るため、燃費測定、排気系部品の評価が実施可能である。また、半無響室内に設置されており、エンジンの騒音測定にも対応している。

5.3 ベンチシステムの環境保全装置

環境への影響を考慮してディーゼルエンジンの実機評価ベンチから排出するガス中のばい煙を除去し、排気するため排ガス黒煙除去装置を導入している。

本装置は耐熱性に優れたセラミックフィルタを使用し、目詰まり防止のためにパルスジェット逆洗浄方式を採用した高温ガス乾式集塵機となっている。

6. 設計技術

ガスケット仕様（材質・形状）を決定するためには、設計→試作→単体機能評価→結果のフィードバック→再設計のサイクルを繰り返して、最適な形状を決定していく必要がある。そのため、ガスケットの仕様の決定には費用と時間がかかってしまう。そこで、当社では、設計の効率化のためCAE解析（Computer Aided Engineering）を活

用している。

解析ソフトには、非線形領域まで対応可能な解析ソフトを導入している。

6.1 CAE活用例

次の4つの仕様（図4）に対するシール面圧状態を解析した結果を図5に示す。

●仕様1

冷間圧延鋼板（厚さ：0.2mm）の単体。

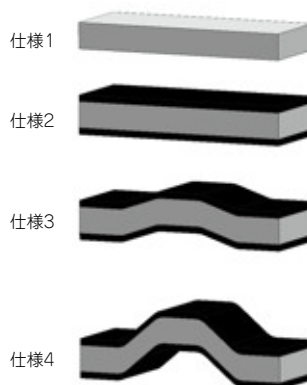


図4 ガスケット仕様（断面構造）

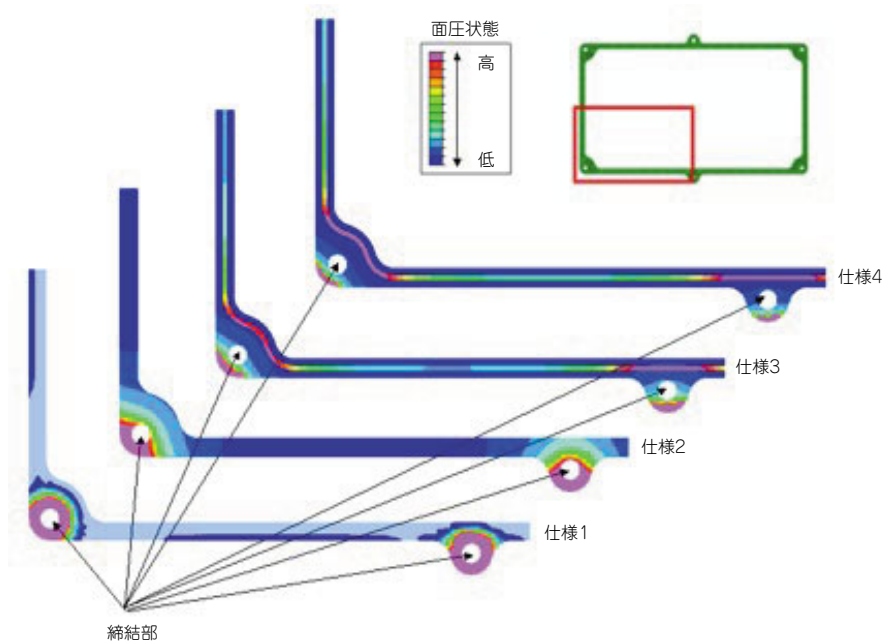


図5 解析事例

- 仕様2

メタフォーム T/#1608 (PS-6020)

冷間圧延鋼板 (厚さ: 0.2mm) に, 発泡ゴム (厚さ: 0.2mm) を両面コーティングしたガスケット。

- 仕様3

仕様2のガスケットのシール部分に, ビード加工 (高さ0.2mm, 幅0.15mm) を施したガスケット。

- 仕様4

仕様2のガスケットのシール部分に, ビード加工 (高さ0.4mm, 幅0.15mm) を施したガスケット。
CAE解析の結果から, 仕様1は締結部近傍部しか圧力がかかっていないので, 締結部の間で洩れが生じることが予想される。これに対し, 仕様2は締結部の近傍部以外でも圧力がかかっており, 発泡ゴムの効果による高いシール効果が期待できる。また, 仕様3, 4は, ビード部への面圧の集中が確認でき, 高いシール性の要求に効果的であることがわかる。

仕様4は, 仕様3と比較して, 高い面圧が得られており, ビード高さがシール性に影響することが分かる。

このように, CAE解析は, シール特性に影響が大きい面圧の予測に有効な方法と考えられる。

CAE解析のためにはシール材の機械特性の入

力が必要であり, 特にニチアス独自のシール材である「メタコート®」や「メタフォーム®」のようなゴムと金属の複合材を使用する場合には正確な機械特性の取得が重要である。また, 解析結果と実際の面圧状態の検証も必要である。

7. おわりに

今回紹介した自動車用シール材評価技術は, ニチアスが長年培ってきた「断つ・保つ」の技術のひとつであり, すでにさまざまな評価設備や評価技術を有している。しかしながら, 今後, 目まぐるしい変化が予想される自動車の進化を先取りして, シール材評価技術も進化していかなければならないと考えており, 現状に満足せず, 常に新しい評価技術に挑戦していく所存である。皆様からのご指導, ご鞭撻をお願いするとともに, 皆様からの要望をお寄せ頂くようお願いする。

筆者紹介



新井正史

自動車部品事業本部

技術開発部

シール材設計課

(自動車部品テクニカルセンター駐在)

〈新製品紹介〉

自動車，二輪車用ガスケット

T/#1608-MV「メタフォーム® (MVシリーズ)」

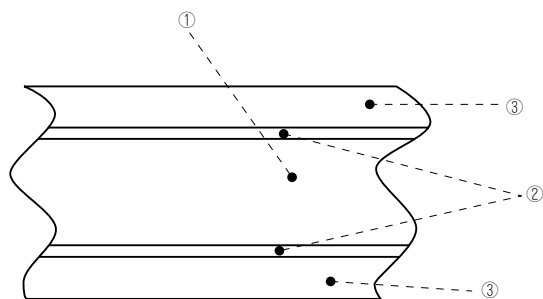
自動車部品事業本部 技術開発部

1. はじめに

金属とゴムを複合させたT/#1608-MV「メタフォーム®」は、金属薄板両面に発泡したゴムを均一にコーティングした製品であり、自動車及び二輪車エンジン周りのガスケット材料として使用されています。この度、当社では、高いシール性を維持しながらも、従来のメタフォーム®よりも低コストであり、かつ圧縮永久ひずみを低減させたメタフォーム® (MVシリーズ)を開発しましたので、紹介いたします。

2. 製品概要と仕様

製品の構造は、図1に示すように、基材となる



No.	構成
①	SPCC基材 (表面処理)
②	プライマー層
③	発泡ゴム層

図1 製品構造

冷間圧延鋼板 (SPCC) の両面に表面処理を施し、その上にプライマー層、発泡ゴム層を形成した構成となっています。表1にMVシリーズの製品仕様を示します。なお、MV-4525とMV-4020は基材の厚さが異なります。

表1 製品仕様

		仕様	4020	4525
製品厚さ (mm)	締付無し		0.40	0.45
	締付時 (34.3MPa)		0.35	0.40
基材	種類		SPCC-4	←
	厚さ (mm)		0.20	0.25
	表面処理		あり	←
ゴム	種類		発泡NBRゴム	←
	片面厚さ (mm)		0.10	←

3. 特長

製品の特長を表2に示します。MVシリーズは、発泡ゴム層がフランジのうねり、粗さを吸収し、シール機能で重要な、フランジへの馴染み性を引き出しています。また、基材にSPCCを使用しているため、ガスケット幅が狭くても、軟質系ガスケット材のような変形・切れなどが発生しません。

3.1 応力緩和率

図2にMVシリーズと軟質系ガスケット材の応力緩和特性を示します。開発したMVシリーズは軟質系ガスケット材と比較し応力緩和率が小さく、圧縮永久ひずみが小さいです。

*メタフォームはニチアス(株)の登録商標です。

表2 製品特長

項目	メタルガスケット	軟質系ガスケット	
	T/#1608-MV(4020)	T/#1914 t0.5	
フランジへの馴染み性	○	△	
シール性(締付面圧)	○	△	
流体への耐性	耐油性	○	△
	耐LLC(エンジン冷却液)性	○	△
流体の透過率	○	×	
応力緩和率	○	×	
ガスケット強度	○	×	

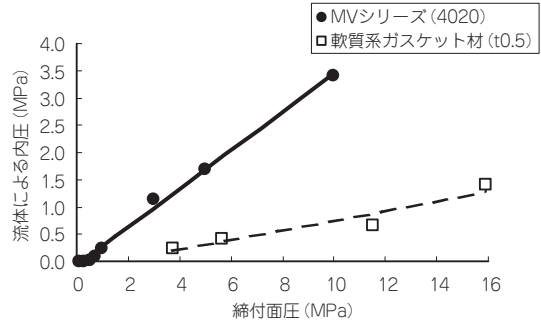


図3 締付面圧とシール性(窒素シール性)

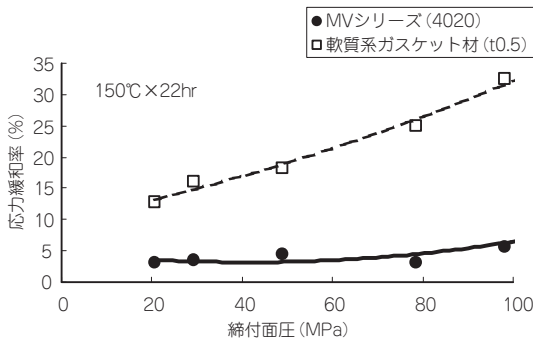


図2 初期面圧違いによる応力緩和特性

3.2 シール性

図3にMV-4020と軟質系ガスケット材の窒素シール性の結果を示します。同じ締付面圧で比較した場合、MVシリーズは、高い流体圧力に耐えてシールすることが出来ます。

4. 用途例

二輪、四輪用エンジンのセカンダリーガスケットとして使用可能であり、エンジンオイルやLLC(エンジン冷却液)に曝される場合にも高いシール性を発現します。

5. おわりに

今回紹介した「メタフォーム® (MVシリーズ)」は、従来のメタフォームに比べ、ゴム層が薄いため、より低コストで、また耐フロー性に優れており、高温・高圧下での使用が可能となりました。今後もお客様のニーズに応えられる機能性に富んだ新たな製品を開発していく所存であり、皆様のご意見・ご要望を頂ければ幸いです。本製品に関するお問い合わせは、自動車部品事業本部 技術開発部 (TEL: 03-3433-7240) までお願いいたします。

〈新製品紹介〉

触媒担体用保持材

T/#5350-MU 「エコフレックス™200M-ULB」

自動車部品事業本部 技術開発部

1. はじめに

自動車の排気ガス規制は世界各国で大幅に強化される傾向にあります。規制強化に伴い、自動車メーカーおよび部品メーカーは、より高性能な排気ガス浄化装置の開発に取り組んでいます。

こうした背景の中で、排気ガスを浄化する触媒コンバータ（図1）の中核部品であるセラミックス製触媒担体を衝撃から守り保持する触媒担体用保持材「エコフレックス™」を当社は、英国サフィル社と業務提携し、自社で成形・加工した製品を供給してまいりました。「エコフレックス™」は、耐熱性に優れた無機繊維に有機バインダーを添加して、マット状に成形し部品形状に打ち抜き加工した製品です（写真1）。触媒担体に巻きつけてからコンバーターケースに納められて使用されます。これまで有機分量が約10wt%の「T/#5350-Mエコフレックス™200M」（以後、「200M」と表記）、有機分量を約5wt%に低減した「T/#5350-MLエコフレックス™200M-LB」（以後、「200M-LB」と表記）を提供してまいりました。しかし、自動車メーカーから低エミッション化（排気ガス中の有機分の



写真1 エコフレックス200M-ULB

低減)の要求があり、保持材中の有機分量の更なる低減が求められております。そこで従来品に比べ有機分量を2wt%以下と大幅に低減した「T/#5350-MUエコフレックス™200M-ULB」（以後、「200M-ULB」と表記）をこのたび独自に開発しましたので、以下に紹介いたします。

2. 製品内容

2.1 構造

「200M-ULB」は、ムライト系繊維、無機バインダー、有機バインダーを主原料としたマットを成形し、マット表面に不織布を貼り付けたものです（図2）。そして部品形状に打ち抜き加工して用います（写真1）。

「200M-ULB」は、この成形マットに超低目付

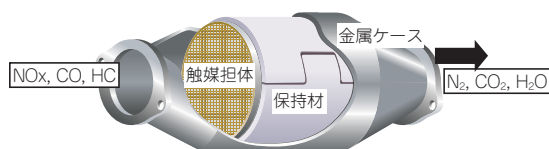


図1 触媒コンバーター

*エコフレックスは英国サフィル社の商標です。

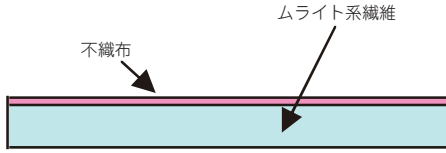


図2 エコフレックス200M-ULB断面

量の不織布を極微量の接着剤で貼りあわせることにより超低有機化を実現しました。

2.2 仕様

「200M-ULB」の標準仕様を表1に示します。

表1 標準仕様

BBW (g/m ²) *1)	厚さ (mm) *2)	有機分量 (wt%) *3)
1104	9.0	2以下

- *1) 有機分量 (不織布, 有機バインダー) を全て含んだ坪量
- *2) 不織布を含んだ状態の厚さ
- *3) 不織布を含んだ状態の有機分量

2.3 特徴

以下に「200M-ULB」の特徴を示します。

- ①有機分量を2wt%以下に抑えているため、初期エミッションを大幅に低減できます。
- ②主成分がムライト系繊維であるため、高温に耐えます。
- ③保持耐久性に優れています。
- ④成形シートの配合を工夫したことにより、超低有機分量で柔軟性を有しています。
- ⑤片面に不織布を設定し、ケースへの保持材挿入時の抵抗を低くすることができるため、キャニング性 (金属ケースへの保持材挿入性) に優れています。

2.4 特性

「200M-ULB」の主な特性値を図3～6に示します。

図3は加熱前における保持材の面圧曲線で、「200M-ULB」は「200M-LB」と比較して繊維を拘束するバインダー含有率が低いため、高い面圧を示します。なお、BGBD (Bonded Gap Bulk Density) とは、一定の隙間に挟まれた状態での有機バインダーを含んだ充填密度です。

図4は、加熱後における保持材の面圧曲線で、「200M-ULB」は「200M-LB」に対して高い面圧

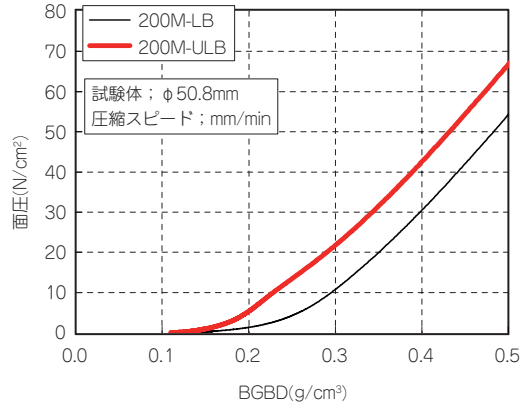


図3 面圧特性 (初期状態)

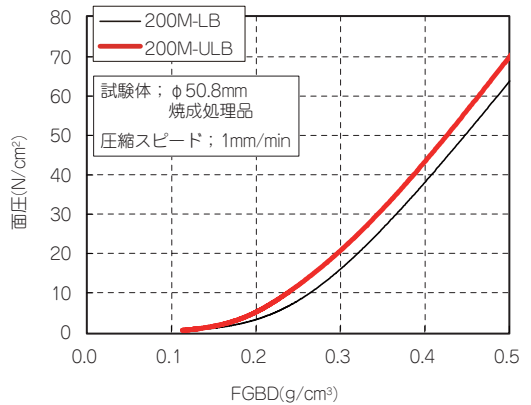


図4 面圧特性 (加熱処理後)

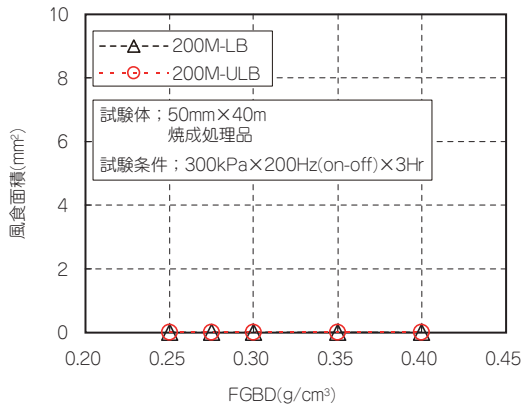


図5 耐風食特性

を示します。なお、FGBD (Fiber Gap Bulk Density) とは、一定の隙間に挟まれた状態での有機バインダーを含まない充填密度です。

図5は、保持材の耐風食性を示したものです。

図6は耐風食性の試験概要を示したものです。保持材に300kPaの風圧をかけた後の風食面積を示しています。風食面積とは、風圧をかける方向の上面から見た、保持材の風食された面積を示しております。FGBDの範囲が0.25～0.40g/cm³で「200M-LB」および「200M-ULB」の試験体を測定した結果、いずれも風食面積は0mm²で、風食はみられませんでした。

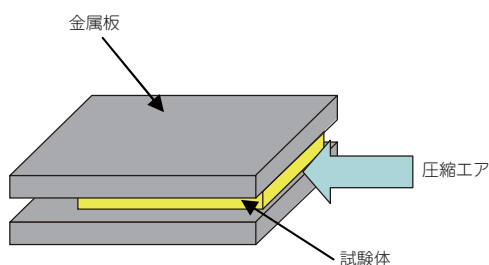


図6 耐風食試験概要図

2.5 用途

「200M-ULB」の用途は次のとおりです。

- ガソリン車向け排ガス浄化触媒担体用保持材
- ディーゼルエンジン向け酸化触媒担体、DPF (Diesel Particulate Filter) および、尿素SCR (Selective Catalytic Reduction) 用保持材

3. おわりに

排ガス規制がますます厳しくなる中、今後ともユーザー各位の声を製品の改良と開発に反映させていく所存でございますので、ご意見、ご要望をお聞かせ頂ければ幸いです。

本製品に関するお問い合わせは、自動車部品事業本部 技術開発部 (TEL: 03-3433-7240) までお願いいたします。

〈新製品紹介〉

耐熱性パーフロロエラストマー

T/#2670-B 「ゴムOリング ブレイザーネクスト®」

高機能製品事業本部 樹脂技術開発部

1. はじめに

半導体製造プロセスで使用されるゴムシール材の要求特性は、耐熱性、耐ラジカル性、純粋性、非固着性、低価格などがあり、これら要求はデバイスの微細化が進むに伴い、非常に厳しくなっています。

当社パーフロロエラストマー（以下FFKM）の製品としては、耐薬品用に「ゴムOリング パーフロPF」、耐プラズマ用に「ゴムOリング パーフロPFW」、耐熱用に「ゴムOリング ブレイザー®ブラック（以下BB）」、耐フッ素系ガス用に「ゴムOリング ブレイザー®FR（以下BFR）」がありますが、より高度な技術要求に対応したFFKM「ゴムOリング ブレイザーネクスト®（以下BNX）」を新たに製品化したので紹介します（写真1）。



写真1 ゴムOリング ブレイザーネクスト

2. BNXの特長

BNXは、従来BBの最大の特長である耐熱性を維持しつつ、純粋性、耐F₂ガス性、コストパフォーマンスを大幅に向上させた製品です。

2.1 耐熱性

2.1.1 300℃圧縮永久歪み

図1に、300℃における加熱時間と圧縮永久歪みの関係を示します。圧縮永久歪みは、耐熱性の指標としてよく用いられ、一般的に80%が寿命限界とされています。他社の耐熱用FFKM（他社品A, B, C）と比較した結果、高温下で圧縮永久歪みが小さく、長期間安定したシール性が期待できます。

〈試験条件〉温度300℃、圧縮率25%（300℃到達時）、試験体サイズAS568-214（線径φ3.53mm×内径24.99mm）

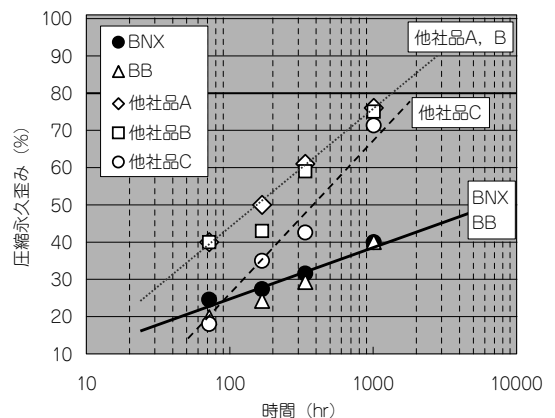


図1 300℃圧縮永久歪み試験結果

2.1.2 350℃加熱試験

図2に、350℃加熱試験後のOリング外観結果を示します。本試験は短期的な熱安定性を評価したものであり350℃での使用を薦めるものではありませんが、BNXは72時間加熱後に溶融せず、重量減少が少なく、耐熱性が優れていることがわかります。

	加熱前	24hr	72hr
BNX			
溶融	なし	なし	なし
重量減少率(%)	-	4	13
他社品A			
溶融	なし	なし	なし
重量減少率(%)	-	14	35
他社品B			
溶融	なし	溶融	溶融
重量減少率(%)	-	-	-
他社品C			
溶融	なし	若干溶融	溶融
重量減少率(%)	-	6	-

図2 350℃加熱試験後のOリング外観

2.2 耐F₂ガス性

200℃でF₂ガス曝露試験を行い、曝露後の断面の劣化具合から耐F₂ガス性を評価した結果を図3に示します。フッ素系ガスは、半導体製造におけるクリーニング工程などで多く用いられるため、耐F₂ガス性は重要な要求特性のひとつです。

		BNX	BB	BFR	他社品A	他社品B	他社品C	他社品D
断面	試験前							
	試験後							
溶融			若干溶融	なし	なし	なし	なし	溶融
重量変化率(%)		0.10	-0.39	0.06	-0.17	-0.62	0.13	-1.10
		増加	減少	増加	減少	減少	増加	減少

図3 F₂ガス曝露試験結果 (200℃)

200℃におけるBNXの耐F₂ガス性は、BBや他社品Dと比較し優れており、BFRや他社品Cと比較して同等以上であることがわかります。

〈試験条件〉温度200℃、圧力400Torr,

ガスF₂/N₂=1/4、曝露時間1.0hr(バッチ式)

2.3 アウトガス成分

図4、5に、昇温脱離ガス分析(TDS-MS)によるアウトガス分析の結果を示します。BNXはHFの発生が殆どなく、放出ガス総量についても少ないです。

〈試験条件〉250℃×30min、昇温速度10℃/min、

真空度: 10⁻⁵Pa

(注) TIC: トータルイオンクロマト、水換算した場合の総アウトガス量

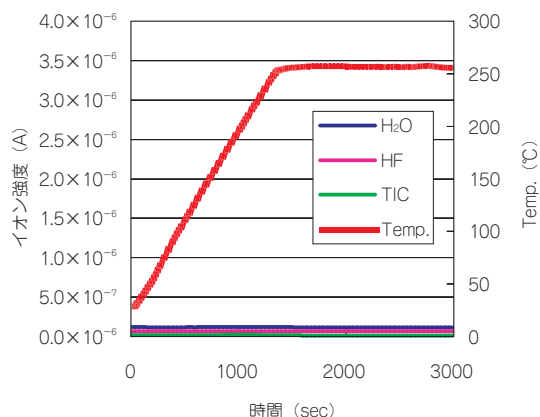


図4 BNXアウトガス分析結果

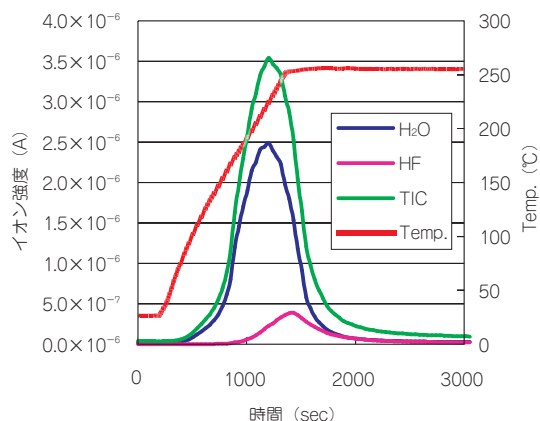


図5 他社品Aアウトガス分析結果

2.4 非固着性

図6に固着試験方法の概要、図7に固着試験結果を示します。一般に、ゴム材料は金属などと固着しやすく、摺動部の正常動作阻害、メンテナンス不具合等の問題が生じる場合があります。この問題はFFKMにおいても同様に生じ、特にFFKMは、高真空、高温にさらされる機会が多いため、固着問題は顕著です。そのため、非固着性は重要な要求特性と言えます。

図7より、BNXは被着体によらず従来のFFKMと比較して固着力が小さく、上記問題を低減できると考えられます。

〈試験条件〉 温度200℃/250℃，時間22hr，圧縮率25%，
 被着体：SUS316L/石英，
 試験体AS568-214（線径φ3.53mm×内径24.99mm），加熱後室温まで冷却して引張試験実施

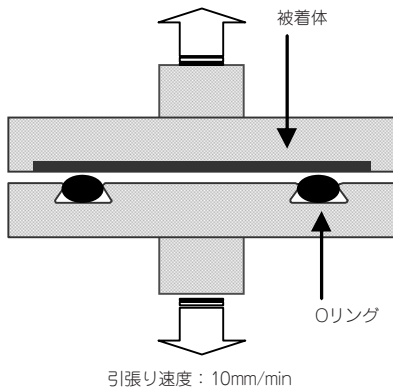


図6 固着試験方法

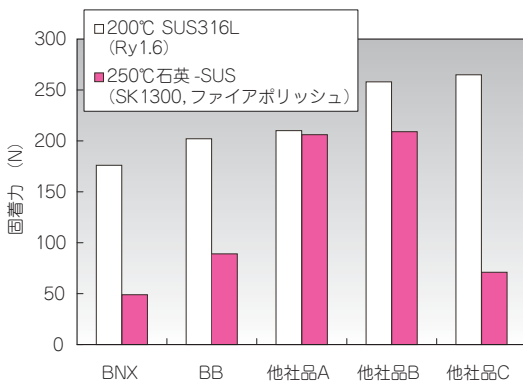


図7 固着試験結果

2.5 一般物性

表1にBNXの一般物性を示します。

表1 一般物性

	BNX
色調	黒
硬さ (Duro A)	76
引張強さ (MPa)	11.1
伸び (%)	138
100%伸び時引張強さ (MPa)	8.3

上記データは測定値であり、規格値ではありません。

3. 用途

BNXは半導体製造装置用シール材として、特に高温環境下で使用することで、シール性能の長寿命化が期待できます。また、石油化学、自動車、航空宇宙などの各種産業分野における高温環境下のシールにも適しています。

4. 形状・寸法

Oリングは、JIS B2401、AS568規格の各寸法を取り揃えています。その他の寸法・形状についてはご相談ください。

5. おわりに

今回紹介した新製品T/#2670-B「ゴムOリング プレイザーネクスト®」は半導体産業をはじめ、各種産業分野の高温用途で活用可能な製品です。

今後とも、ユーザー各位のニーズに対応した製品・改良を続けていく所存です。ユーザー各位のご意見・ご要望をお聞かせください。

本製品に関するご質問・お問い合わせは、高機能製品事業本部 樹脂技術開発部 (TEL: 03-3433-7204) までお願いいたします。

Note



「ニチアス技術時報」 《2011年度目次総録》
(2011/1号 通巻No. 356)

2011/1 1号 通巻No. 356

- 〈巻頭言〉 新年雑感 …ニチアス株式会社 執行役員 研究開発本部長 ニチアス技術時報編集委員長 木村康一…(1)
- 〈技術レポート〉 自動車部品の評価技術 (音・振動)
……………自動車部品事業本部 技術開発部 実験技術課 叶 貴麿…(2)
- 〈新製品紹介〉 超軽量防音カバー T/#6690-S 「エアトーン®」
……………自動車部品事業本部 技術開発部…(6)
- オゾン分解フィルター T/# 8803-ZV 「ハニクル®ZV」
……………工業製品事業本部 省エネ・環境部品技術開発部…(8)
- けい酸カルシウム板 T/#6458 「エコラックス®」
……………建材事業本部 建材事業部 技術開発部 開発課…(10)
- 白色汎用プロセス用シートガスケット T/#1133 「クリンシル® クリーン」
……………工業製品事業本部 配管・機器部品技術開発部…(12)
- 超清浄空気供給システム T/#8805-AT 「AIR TOWER®」
……………高機能製品事業本部 フィルター技術開発部…(15)
- 〈2010年度目次総録〉 ……………(17)

本誌の内容は当社のホームページでもご紹介しております。
当社ホームページでは、1999年1号から最新号までの内容をご覧いただけます。
<http://www.nichias.co.jp/>

ニチアス株式会社

<http://www.nichias.co.jp/>

お問合せは最寄りの営業拠点までお願いします。

【東日本地区】

札幌支店	TEL (011) 261-3506
苫小牧営業所	TEL (0144) 38-7550
仙台支店	TEL (022) 374-7141
福島営業所	TEL (0246) 38-6173
日立営業所	TEL (0294) 22-4321
鹿島支店	TEL (0479) 46-1313
前橋営業所	TEL (027) 224-3809
大宮営業所	TEL (048) 658-2112
千葉支店	TEL (0436) 21-6341
東京支社	TEL (03) 3438-9711
横浜支店	TEL (045) 508-2531
山梨営業所	TEL (055) 260-6780
新潟営業所	TEL (025) 247-7710

【中部地区】

富山営業所	TEL (076) 424-2688
若狭支店	TEL (0770) 24-2474
静岡支店	TEL (054) 283-7321
浜松営業所	TEL (053) 450-2200
名古屋支社	TEL (052) 611-9200
豊田支店	TEL (0565) 28-0519
四日市支店	TEL (059) 347-6230

【西日本地区】

京滋支店	TEL (0749) 26-0618
大阪支社	TEL (06) 6252-1371
堺営業所	TEL (072) 225-5801
姫路支店	TEL (0792) 89-3241
岡山支店	TEL (086) 424-8011
広島支店	TEL (082) 506-2202
宇部営業所	TEL (0836) 21-0111
徳山支店	TEL (0834) 31-4411
四国営業所	TEL (0897) 34-6111
北九州支店	TEL (093) 621-8820
九州支社	TEL (092) 739-3639
長崎支店	TEL (095) 801-8722
大分営業所	TEL (097) 551-0237
熊本支店	TEL (096) 292-4035
鹿児島営業所	TEL (099) 257-8769

本社 〒105-8555 東京都港区芝大門1-1-26

・工業製品事業本部	TEL (03) 3433-7200
海外営業部	TEL (03) 3433-7261
・高機能製品事業本部	TEL (03) 3433-7204

〒105-0011 東京都港区芝公園1-3-1

・自動車部品事業本部	TEL (03) 3433-7240
海外営業課	TEL (03) 3433-7247

〒105-0012 東京都港区芝大門1-10-11

・建材事業本部	TEL (03) 3433-7256
設計開発課	TEL (03) 3433-7207
・工事業本部	TEL (03) 3433-7201
プラント営業部	TEL (03) 3433-7825

研究所

・浜松 ・鶴見

工場

・鶴見 ・王寺 ・羽島 ・袋井 ・結城

海外拠点

・インドネシア ・マレーシア ・シンガポール ・タイ
・ベトナム ・中国 ・インド ・カタール ・チェコ