

平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「セル配向制御のための最新金型技術の実用開発」

研究開発成果等報告書

平成27年 3月

委託者 関 東 経 済 産 業 局

委託先 公益財団法人 長野県テクノ財団

目次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

- ① セル配向制御を可能とする金型構造の開発
 - ①-1 ゲート・ランナー一体成形法の開発
 - ①-2 インテンショナルフロー法の開発
 - ①-3 プリセルオリエンテーション法の開発
- ② データベース、シミュレーション技術の開発
 - ②-1 流動解析技術の開発
 - ②-2 構造解析技術の開発
- ③ 製品・試作品による評価
 - ③-1 破壊モード、応力解析
 - ③-2 セル配向の最適化
 - ③-3 実機試験評価試作金型の作製

最終章 全体総括

- 1 研究開発成果
- 2 研究開発後の課題
- 3. 事業化展開

第1章 研究開発の概要

1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

ゴム材料の飛躍的性能向上を達成したCNT複合・ナノ立体構造(セル)を有するセルレーションゴム材料(以下本材料)を用いたシール製品は、従来材料にない耐高温・耐高圧・耐薬品性を備えており、品質の均一性、複雑形状化に対応できる量産成型技術が開発されれば、石油・資源・エネルギー用途において、石油・天然ガスの採掘範囲の拡大、メタンハイドレート採掘、地熱発電など未来の資源の利用を推進し、配管機材や自動車部品のシール製品では、耐久性向上など製品性能の向上をもたらす、ゼロエミッション、ローエミッションの推進に貢献することが期待されている。

ところが、現在本材料を用いた製品製造においては、セルの持つ配向性、難流動性等により、ハンドメイドの段階にとどまっている。このため、本研究開発では、セル配向制御かつ量産成形加工が可能な金型技術、流動解析・構造解析技術、及び成形品の評価技術の3テーマの技術開発を目的とする。

① セル配向制御を可能とする金型構造の開発

(実施:興和ゴム工業株式会社、エア・ウォーター・マツハ株式会社、国立大学法人信州大学)

- ①-1 ゲート・ランナー一体成形法の開発
- ①-2 インテンショナルフロー法の開発
- ①-3 プリセルオリエンテーション法の開発

提案書において上記3成形法は、【提案書記載表-1】のごとく位置付けており、指針として開発した。スケジュールとしては、難成形性及び配向を抑えるために流動距離を極力短くするゲート・ランナー一体成形法と、配向を抑えるために複数の層流、乱流を起こして、型内でセルの配向制御を可能とするインテンショナルフロー法の2方法については、基礎試験型や製品型を作製・試験し、平成25年度までに完了した。

提案書記載表-1

	従来技術 (技術的課題)	新技術 (特徴・課題)
難成形性への対応	粘度の高い材料に関しては、コンプレッション成形以外では対応出来ていない。その為、複雑形状品への対応も出来ていない。	【①-1】 ゲート・ランナー一体成形法 ポット、ランナー、ゲートの一体化を究極としたコンプレッションとトランスファーの融合を目標とする。
ランダム配向への対応	金型内でのゴム材料の流動によりセルが配向してしまう為、プレス加工前に特殊な前成形(予備成形)を要する。	【①-2】 インテンショナルフロー法 複数の直交する流れによりセル構造、配向のランダム化を達成する。
	押出加硫成形品における繊維配向のみ実績有り。配向のランダム化への対応は出来ていない。	【①-3】 プリセルオリエンテーション法 流動時及び成形品におけるセル構造の制御を可能にする。

平成26年度は「くし型」ゲート形状でジェットイングによるセル配向のランダム化を目的

として、プリセルオリエンテーション法の検証を実施したが、改善は見られなかった。

このため、第4の成形法として、ジェットインジェクション現象の緩和を目的に、ゲート・ランナー一体成形法とインテンショナルフロー法の2方法の評価によって確立した金型構造を基礎に後述する「開発工法Ⅱ〈バリアブルゲート圧縮注入成形〉」の開発を進めた。

また提案書にて、次表も製品評価の目標値として記載されており、指針とした。

提案書記載表一2

	区別	材料 (テストピース)	製品 (切り出し品)
①剛性と ゴム弾性	EPDM	$1/\tan \delta \geq 13$ かつ $E' \geq 8\text{MPa}$ (25°C~300°C)	同左
	フッ素ゴム系	$1/\tan \delta \geq 9.5$ かつ $E' \geq 20\text{MPa}$ (25°C~300°C)	同左
②耐熱性	無し	$\{E' (150^\circ\text{C}) - E' (300^\circ\text{C})\} / E' (150^\circ\text{C}) \leq 0.2$	同左
③配向性	ランダム	$E'_L / E'_T \leq 1 \pm 0.8$ (L: 列理方向、T: 直角方向)	同左 (L⇒ラジアル方向、T⇒周長方向／リングの場合)
	配向	$E'_L / E'_T \geq 5$ (L: 列理方向、T: 直角方向)	$E'_L / E'_T \geq 3$ (L⇒ラジアル方向、T⇒周長方向／リングの場合)

② データベース、シミュレーション技術の開発

②-1 流動解析技術の開発 (実施:興和ゴム工業株式会社)

②-2 構造解析技術の開発 (実施:エア・ウォーター・マッハ株式会社)

流動解析技術は、本材料が金型内を流動し、製品形状へと成形される過程及び成形後の製品内部におけるセル形状、配向状態等のデータを収集・蓄積、IT化することで、本研究開発の成果を高度な開発の資源とし、継続的研究開発及び開発の短縮化を可能とする。

構造解析技術は、成形された製品が実際の使用において、大変形を伴うか或いは、大変形を受けた上で摺動するという使用方法が一般的である為、大変形及び大変形を受けた上での摺動時の成形品の構造、具体的にはセル配向の構造又はその補強効果を解析し、データベースの構築を可能とする。同時に製品の使用状況に併せたセル配向の最適化も可能とし、今後の開発の資源とする。

③ 製品・試作品による評価

(実施:国立大学法人信州大学、興和ゴム工業株式会社、エア・ウォーター・マッハ株式会社)

③-1 破壊モード、応力解析 (実施:国立大学法人信州大学)

③-2 セル配向の最適化 (実施:国立大学法人信州大学、興和ゴム工業株式会社)

③-3 実機試験評価 (実施:国立大学法人信州大学、興和ゴム工業株式会社、 エア・ウォーター・マッハ株式会社)

ここでは、本研究開発の核である信州大学が長年の研究で蓄えたセルレーションゴム材料の試験・評価技術を基に、成形された製品、試作品における実際の破壊モード解析・応力解析を実施、データの収集及び検証を行う。また採取フィードバックされたデ

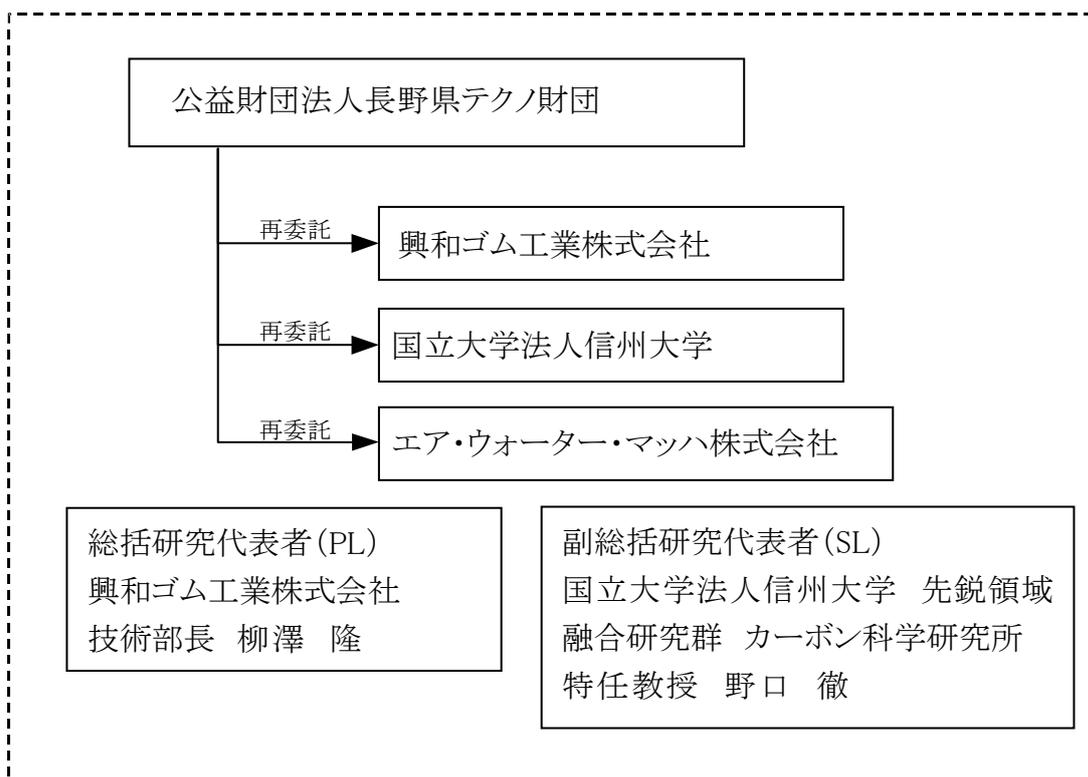
ータを基に、それぞれの破壊モード、応力に対して最適なセル配向、セル構造の開発、研究を行う。

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

(1) 研究組織及び管理体制

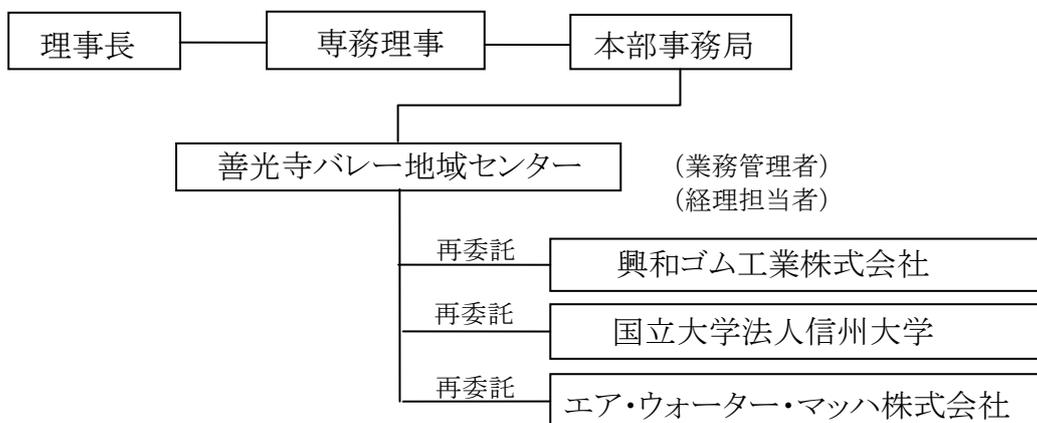
1) 研究組織(全体)



2) 管理体制

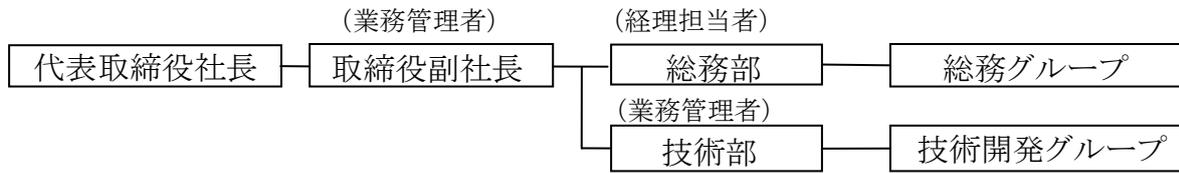
① 事業管理機関

[公益財団法人長野県テクノ財団]

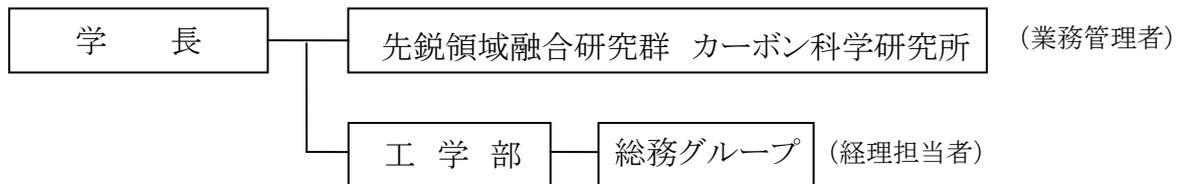


② 再委託先

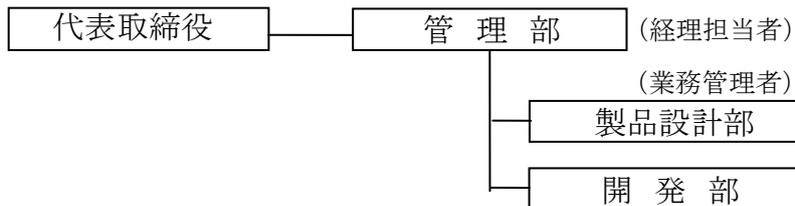
[興和ゴム工業株式会社]



[国立大学法人信州大学]



[エア・ウォーター・マツハ株式会社]



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】公益財団法人長野県テクノ財団

① 管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
山極 佳年	善光寺バレー地域センター テクノコーディネーター	④
金子 等	善光寺バレー地域センター コーディネーター	④
岡田 恵子	善光寺バレー地域センター 経理担当	④

【再委託先】

(研究員)

興和ゴム工業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
柳澤 隆	技術部長	① ②-1 ③-3
祖山 光文	技術部 技術開発グループリーダー	① ②-1 ③-2、3
北原 直也	技術部 技術開発グループ	① ②-1 ③-2、3
渡邊 傑	技術部 技術開発グループ	① ②-1 ③-2、3

国立大学法人信州大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
野口 徹	信州大学 先鋭領域融合研究群 カーボン科学研究所 特任教授	③

エア・ウォーター・マツハ株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
寺川 学	製品設計担当部長	① ②-2 ③-3
深瀬 賢一	開発部課長	① ②-2 ③-3
礪田 泰洋	開発部課長	① ②-2 ③-3
寺島 剛資	製品設計部	① ②-2 ③-3

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人長野県テクノ財団

(経理担当者) 善光寺バレー地域センター 経理担当 岡田 恵子

(業務管理者) 善光寺バレー地域センター テクノコーディネーター 山極 佳年

(再委託先)

興和ゴム工業株式会社

(経理担当者) 取締役総務部長 高野 弥

(業務管理者) 取締役副社長 高野 嘉文

技術部長 柳澤 隆

国立大学法人信州大学

(経理担当者) 工学部 事務長補佐 大月 克幸

(業務管理者) カーボン科学研究所 特任教授 野口 徹

エア・ウォーター・マッハ株式会社

(経理担当者) 管理部 課長 松本 健次

(業務管理者) 管理部 部長 関原 剛

(4) 他からの指導・協力者

研究開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
柳澤 隆	興和ゴム工業株式会社 技術部長	委 PL
野口 徹	国立大学法人信州大学 先鋭領域融合研究群 カーボン科学研究所 特任教授	SL
寺川 学	エア・ウォーター・マッハ株式会社 製品設計担当部長	委
菅谷 哲一	株式会社キッツ	アドバイザー
伊藤 正栄		アドバイザー
曲尾 章	日信工業株式会社	アドバイザー
植木 宏之	日信工業株式会社	アドバイザー
友田 誠志	株式会社ベンカン	アドバイザー
渡邊 傑	興和ゴム工業株式会社 技術部	委
山極 佳年	公益財団法人長野県テクノ財団 善光寺バレー 地域センター テクノコーディネーター	
金子 等	公益財団法人長野県テクノ財団 善光寺バレー地域センター コーディネーター	

1-3 成果概要

① セル配向制御を可能とする金型構造の開発

配向を抑えるために流動距離を極力短くするゲート・ランナー一体成形法と、複数の層流、乱流を起こして、型内でセルの配向制御を可能とするインテンショナルフロー法の2方法の金型構造の研究を、基礎試験型(以下、「セル配向検査金型」)で実施し、平成25年度で完了している。この結果を元に、製品型量産加工を目指す製品のサンプル金型(以下、「セル配向製品評価金型」)を作製した。

セル配向検査金型で得られたゲート・ランナー一体成形法とインテンショナルフロー法の検証結果をセル配向製品評価金型に反映すると、材料がゲートを通過した後にジェットイングが起こり、シート状に折りたたまれながら製品部に充填される。このシート状に出た材料のセル配向性及び折りたたまれ方が、成形品のセル配向性に反映される。

平成 26 年度は、「くし型」ゲート形状で発生する材料のジェットイングによるセル配向のランダム化を目的として、①-3. プリセルオリエンテーション法の検証を実施した。

ゲート形状を「くし型」にすることで、製品部に材料が入る前にセル配向を制御するとともに、くし形ゲート厚の大きい部分と小さい部分におけるゲート通過前後の流動の差により、セル配向のランダム性を得ることを狙いとした。平成 25 年度セル配向検査金型を作製し、平成 26 年度材料の流動の評価を行ったが、改善が得られなかった。

このため、第4の成形法として、ジェットイング現象の緩和を目的に、ゲート・ランナー一体成形法とインテンショナルフロー法の 2 方法の評価によって確立した金型構造を基礎に後述する「開発工法Ⅱ<バリアブルゲート圧縮注入成形>」の開発を進めた。これにより優れた品質(物性, 外観)の製品の生産が可能となり、巻末で記載のごとく、目標が達成できた。

② データベース、シミュレーション技術の開発

平成 24 年度、量産加工技術開発にもっとも大切な成形挙動を数値化、シミュレーションする流動解析技術の開発及び成形加工された製品の特性をシミュレーションで評価する構造解析技術の開発として、まず各解析装置を導入・設置し、必要な材料物性基礎データを収集など、解析環境を整備した。

平成 25 年度実施したセル配向製品評価金型の流動解析において、実際の金型のショートショット断面にみられたようなジェットイングによる充填がみられなかった。実際の成形に使用している材料の伸長粘度が高いため、ゲート形状がゲート通過後の材料の形状に反映されている、と考えられる。

一方、構造解析では、Oリング製品の断面観察及び各種製品物性試験データより得られたセル配向性、S-S 曲線をパートごとに定義した解析手法を用いて可視化した。

平成 26 年度、解析精度を向上させるために、解析システムの開発元の協力を得て、ソフトのバージョンアップや解析における様々なパラメーターを調整するとともに、必要な物性を再取得して解析を行った。今後はさらに折りたたみ挙動など、本材料特有な成形挙動の数値化のため、ショートショット法と合わせて、解析技術の向上を図り、成形の可視化を進める。

また対象とする成形品の強度解析では、成形挙動を加味した構造解析を可能とする練成解析の手法も確立した。

③ 製品、試作品による評価

③-1. 破壊モード、応力解析

平成 24、25 年度、引張試験、応力緩和粘弾性モデリングによる破壊モデル解析手法を確立し、応力緩和粘弾性解析手法の精度を向上した。一般化 Maxwell モデルに基づいて、Prony 級数近似解析及び緩和スペクトルの波形分離解析を実施した。シーリング性(弾性の尺度: k_e/k_t)及び変形増大時の応力軟化現象($kt0.8/kt0.2$)を解析することにより、ナノ破壊について調べた。

平成 26 年度は、非線形動的粘弾性評価を実施し、非線形動的粘弾性による強化機

構は修正 Guth Gold 則に従うことが確認された。強化機構の考察、製品の特性予測、ばらつき管理、工程能力管理が可能となった。

③-2. セル配向の最適化

平成 24、25 年度、セル配向の最適化評価で、CNT の重心最近接間距離分布測定を実施し、得られた結果について引張試験結果、圧縮応力試験結果との相関性を確認した。セル配向性の評価手法の有効性を確認し、手法を確立した。

平成 26 年度、セル配向製品評価金型の成形により得られた成形品に対し、圧縮応力試験により、セル配向性評価を実施した。その結果、圧縮応力一歪み率線図の3軸分布挙動から、配向性が示唆できることが明確になり、セル配向の最適化が可能となった。

③-3. 実機試験評価試作金型の作製

平成 25 年度作製したセル配向製品評価金型(開発工法 I・注入成形)の改善により、平成 26 年度、セル配向製品評価金型(開発工法 II・バリアブルゲート圧縮注入成形)を作製した。

平成 25 年度のセル配向製品評価金型(開発工法 I)では、材料がゲートを通過した後にジェットイングが起り、シート状に折りたたまれながら製品部に充填される。このシート状に出た材料のセル配向性及び折りたたまれ方が、成形品のセル配向性に反映し、同時に表面にジェットイング模様が確認され不均一性の原因になっていた。

平成 26 年度のセル配向製品評価金型(開発工法 II)では、セル配向性に影響を及ぼすジェットイングを緩和させ、圧縮応力一歪み率線図の3軸バラツキも少なく、成形品の表面のジェットイング模様も消え、改善が図られた。

この金型で成形した製品をユーザーに提出し、ユーザー評価を実施した結果、良好な評価をいただいた。これにより、開発工法 II を本事業の成果として、確定した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

所属:公益財団法人 長野県テクノ財団 善光寺バレー地域センター

氏名:テクノコーディネーター 山極 佳年

TEL 026-225-6650 FAX 026-225-6711

E-mail yamagiwa@tech.or.jp

第2章 本論

① セル配向制御を可能とする金型構造の開発

①-1. ゲート・ランナー一体成形法の開発

①-2. インテンショナルフロー法の開発

ゲート・ランナー一体成形法及びインテンショナルフロー法による金型構造を評価するため、平成 24、25 年度にセル配向検査金型としてゲート形状(厚み T と距離 L)の異なる 7 つの金型構造を設計し、セル配向性への影響を評価した。

結果、ゲート厚が小さいほど列理と反列理の差が小さくなるが、0.05mm 以下のゲート厚ではほとんど差がないことが確認された(図 1)。このことから、0.05mm 以下のゲート厚では列理(Y 方向)、反列理方向(X 方向)では物性の異方性を抑制している。

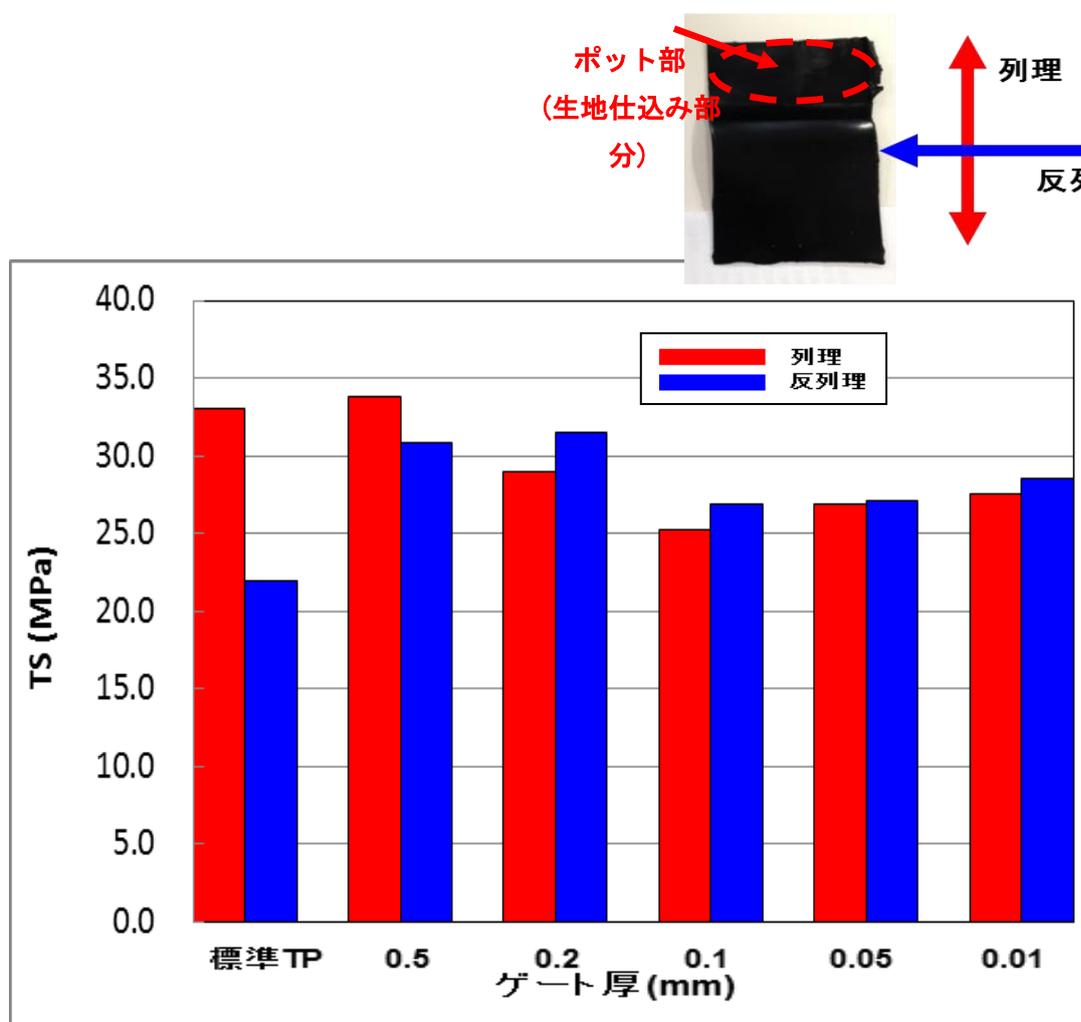


図 1.セル配向検査金型による成形品の引張強度

次にZ方向のセル配向性を評価するため、圧縮応力試験を実施した。

セル配向検査金型により成形したシートから1mm角の試験片を切り出し、x、y、z方向の圧縮応力を測定した。

0.1mm、0.05mm、0.01mmいずれのゲート厚においても、圧縮応力の異方性は小さいことが確認された(図2)。

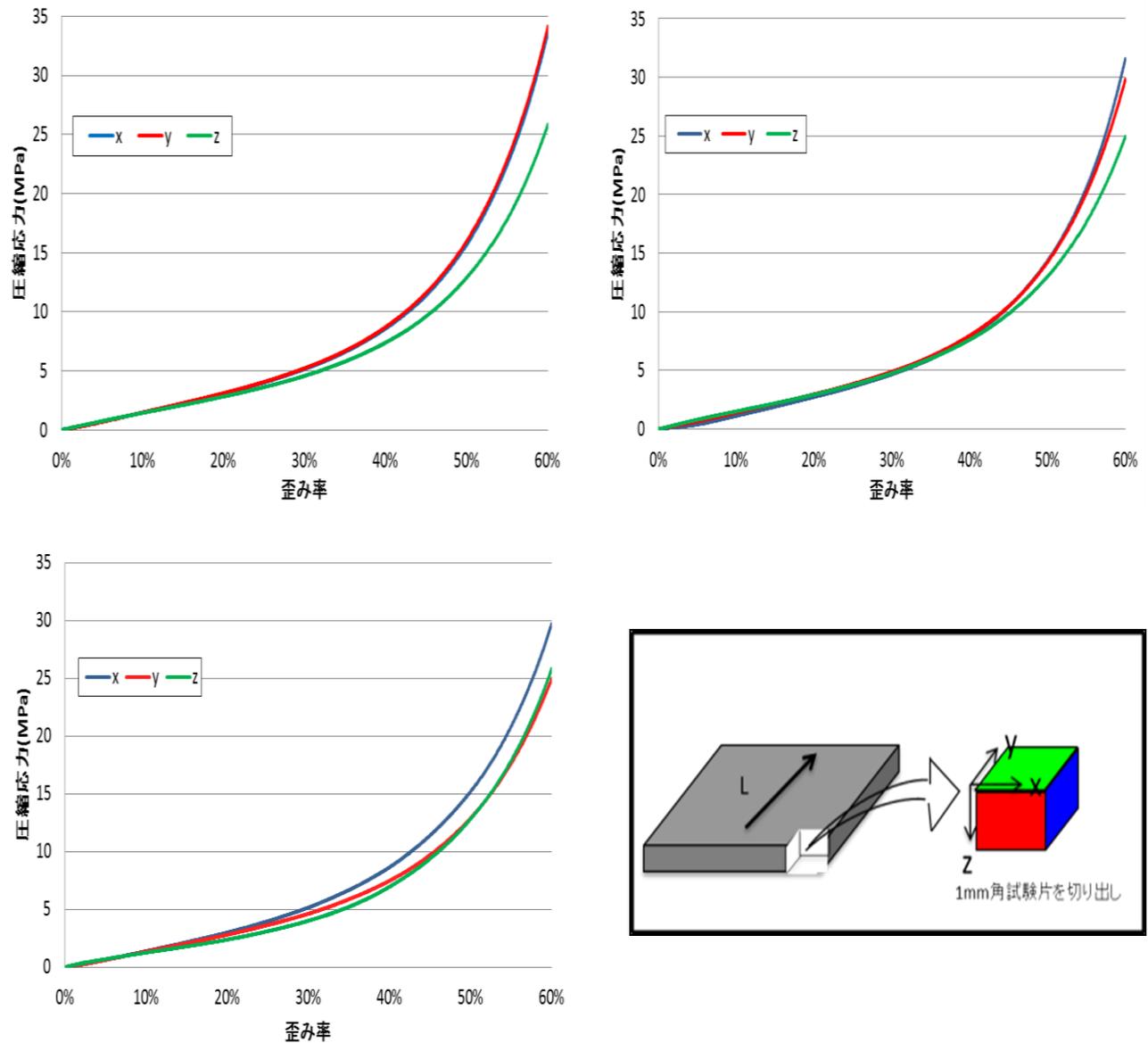


図2.ゲート厚0.1mm(左上)、0.05mm(右上)、0.01(左下)による成形品の圧縮応力

以上より、ゲート厚が小さいほど応力の異方性は小さくなり、ゲート厚0.05mm以下ではセルの異方性を抑制していることが分かった。

この結果を平成25年度製作したセル配向製品評価金型(以下、「開発工法I」)のゲート機構に反映(ゲート厚0.05mm)したところ、製品の引張破断面のゲート対面側(Oリング外径側)に金型内流動に特徴的な模様が確認した。

AS223 Oリングの引張試験破断面をマイクロSCOPEで確認した結果を図3に示す。この模様は引張破断時に形成された凹凸によるものであり、写真の白い縞が凸部となっている。このような模様と生地の流れとの関係を明らかにするために、成形仕込み材料の量を減らし、ショートショットを実施した。

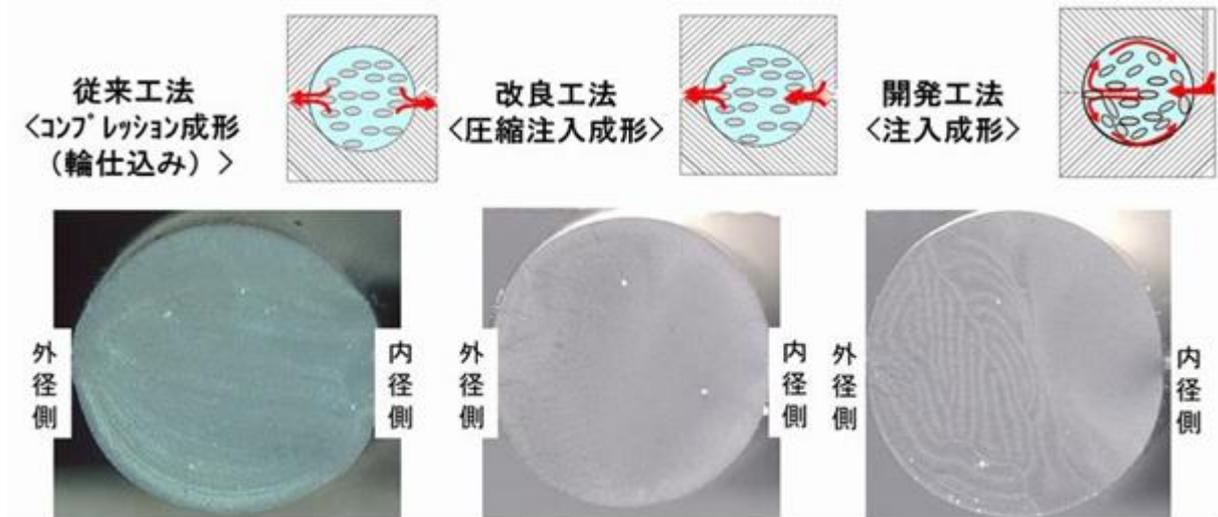


図3. Oリングの引張破断面観察

ショートショットの製品部断面写真を図4に示す。ゲートからシート状に材料が出て、折りたたまれながら製品部に充填される(ジェットイング)ことが確認できる。このように折りたたまれた生地が架橋されたことが、引張破断面で観察された模様の原因であり、成形品のセル配向性に反映されると予想される。

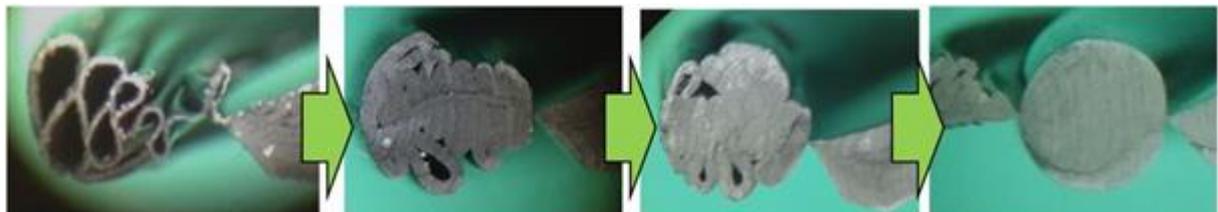


図4.セル配向製品評価金型(開発工法I)による材料の流動の様子
(製品部断面拡大)

①-3. プリセルオリエンテーション法の開発

平成 26 年度は「くし型」ゲート形状で、発生する材料のジェットイングによるセル配向のランダム性を目的として、①-3. プリセルオリエンテーション法の検証を実施した。

ゲート形状を「くし型」にすることで、製品部に材料が入る前にセル配向を制御するとともに、くし型ゲート厚の大きい部分と小さい部分におけるゲート通過前後の流動に差圧を出し、ゲート厚の大きい部分に材料が流れやすくすることで、セル配向性のランダム性を得ることを狙いとする。平成 25 年度セル配向検査金型を作製し、平成 26 年度材料の流動の評価を行った。

プリセルオリエンテーション法のゲート形状及びゲートのサイズを図 5 に示す。AS223 O リングにおける金型内流動を想定して、製品部を太さ 3.23mm のロッド形状にした。

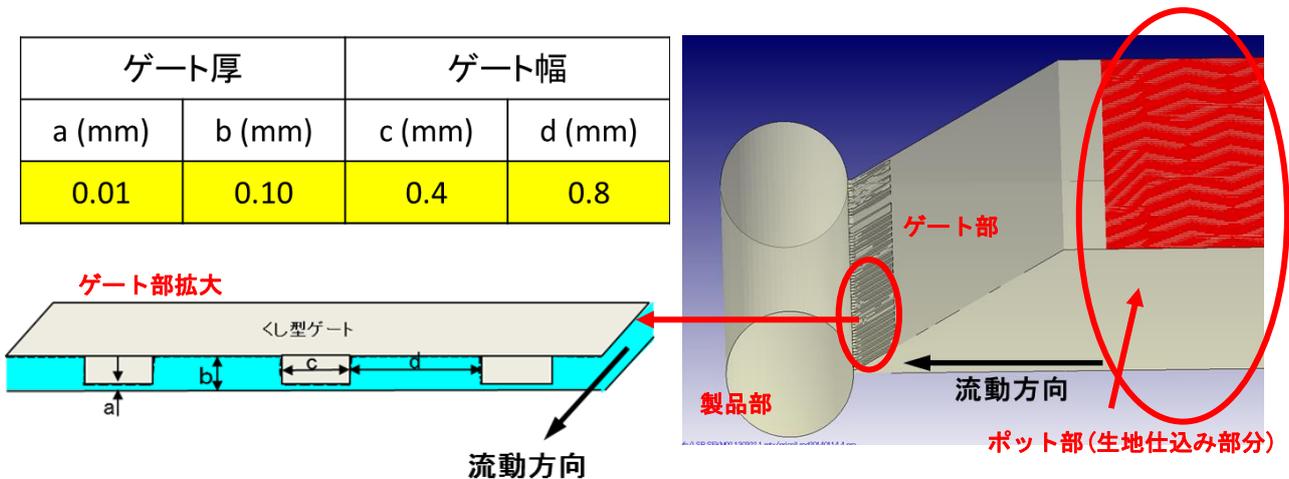


図 5.プリセルオリエンテーション法のゲート形状及びゲートのサイズ

ショートショットの製品部上面および断面写真を図 6 に示す。開発工法 I 同様、ゲートからシート状に材料が出て、折りたたまれながら製品部に充填されるジェットイング現象が確認でき、ジェットイング現象の緩和は見られなかった。

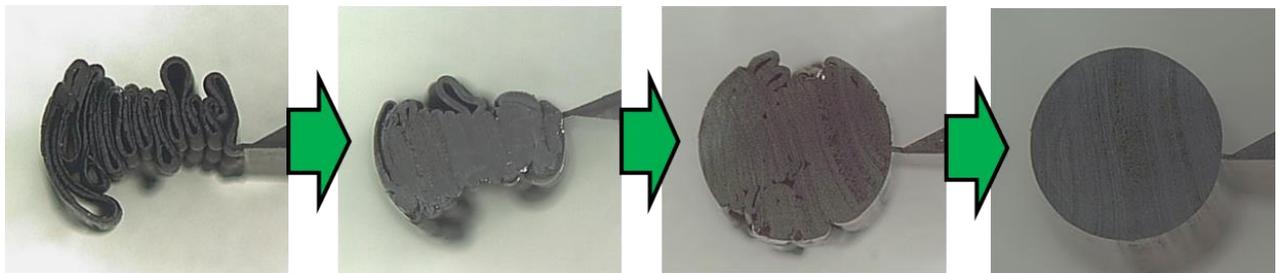


図 6.プリセルオリエンテーション法による材料の流動の様子

以上の結果から、プリセルオリエンテーション法の「くし型」ゲート形状ではなく、昨年度までのゲート・ランナー一体成形法とインテンショナルフロー法を採用し、且つジェットイングを緩和するような金型の機構を付与したセル配向製品評価金型「開発工法 II <バリアブルゲート圧縮注入成形>」を設計する。

②データベース、シミュレーション技術の開発

②-1 流動解析技術の開発

②-2 構造解析技術の開発

平成 24 年度、解析装置を導入・設置し、必要な材料物性基礎データを収集など、解析環境を整備し、基本材料（ブランク）にてセル配向検査金型による流動解析を実施。実成形時における流動とほぼ一致していることを確認した。

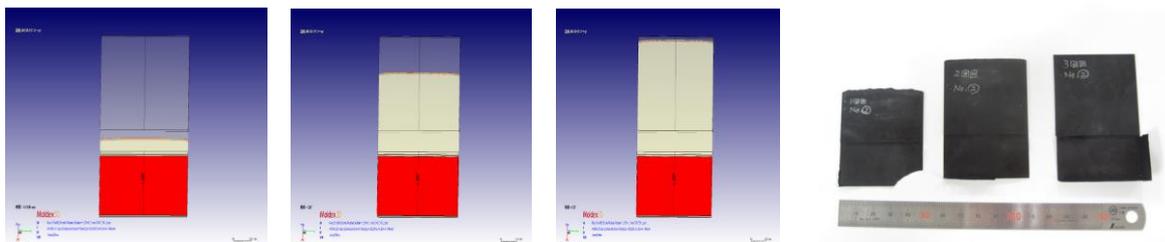


図 7. セル配向検査金型における流動解析

その後本材料であるセルレーションゴム材料については、流動関連及び機械的物性に関する材料特性データ、ショートショットパターンや実成形条件パラメータなどの採取を中心に実施し、結果を出すのが、まだ公表できるところまで至っていない。

ここでは練成解析のフローと解析結果例について記載するにとどめる。

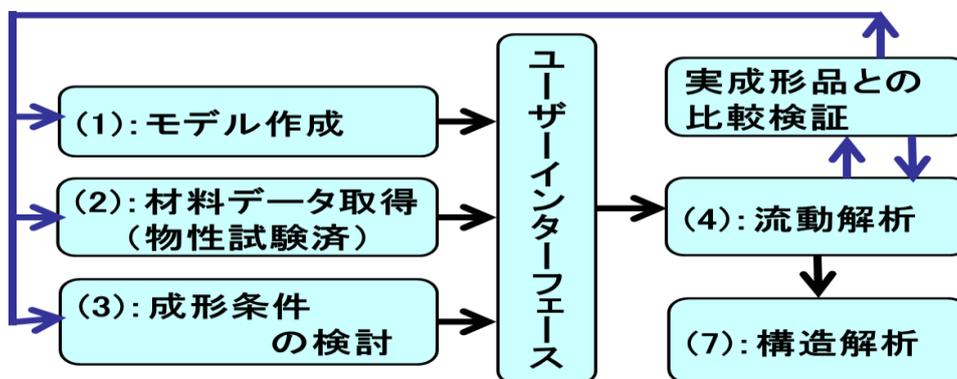


図 8. 練成解析フロー

図 9. Oリング流動解析例

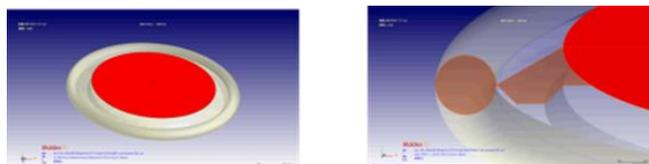
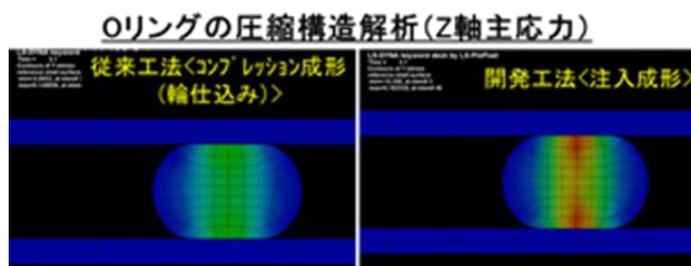


図 10. Oリング構造解析例



③ 製品・試作品による評価

③-1. 破壊モード、応力解析

平成 24 年度は、マクロ破壊挙動と応力緩和実験による粘弾性解析を実施した。

マクロ破壊挙動は引張試験にて解析を行った。結果、セルレーション材料の大きな補強効果が明らかとなった。

また、応力緩和実験による粘弾性解析では、ばね項、粘弾性項の分離解析が可能となった。応力緩和測定試験によって得られたデータを、一般化 Maxwell モデルに基づいて Prony 級数近似を用いてフィッティングを実施した。その結果、3 次の項まででよく一致していることを確認した。本手法を中心に粘弾性モデリングを行い、ナノ破壊のメカニズムを解析することによって、金型と製品の設計・開発に活用する。

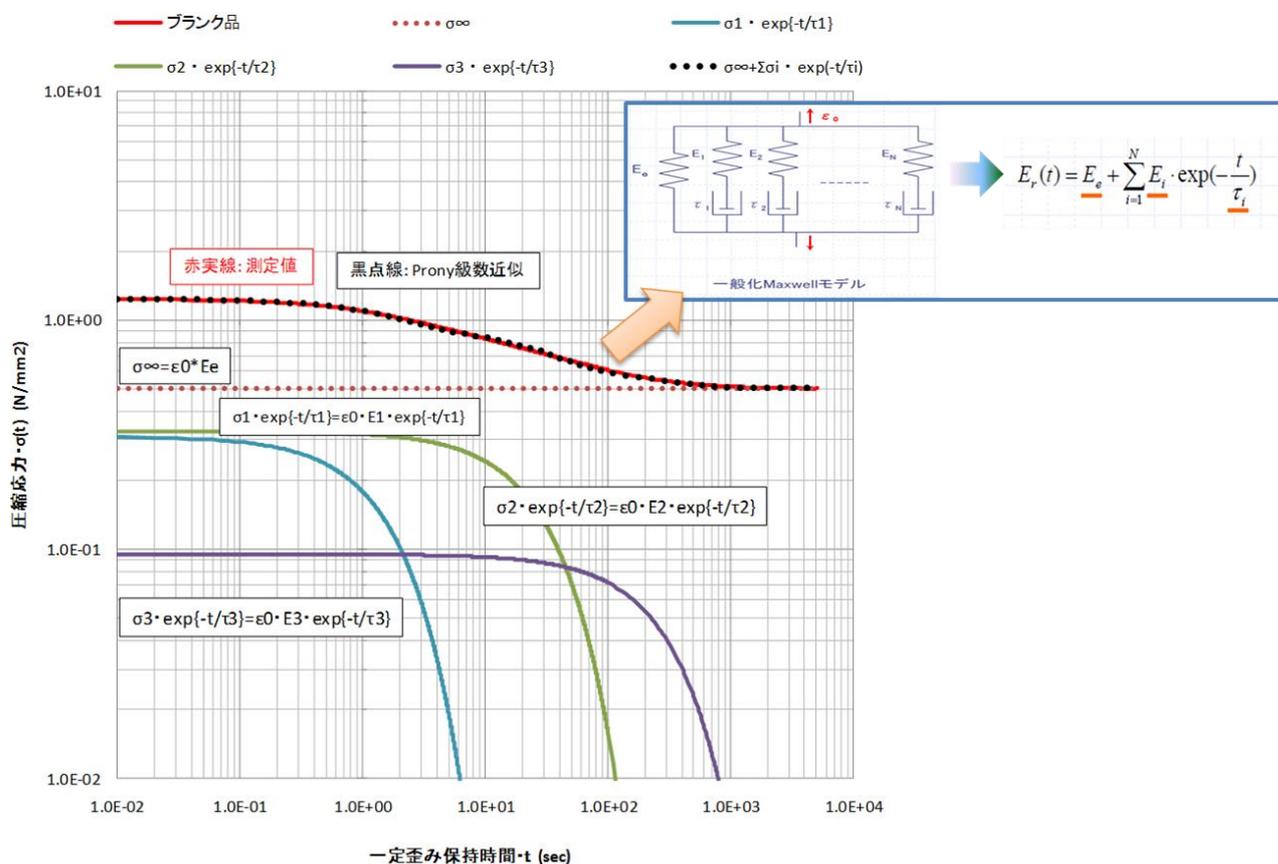


図 11. 応力緩和測定結果と一般化 Maxwell モデル解析による近似曲線

平成 25 年度は応力緩和粘弾性解析手法の精度向上および開発金型試作品の破壊モデル解析を実施した。

開発金型試作品の破壊モデル解析として、TMA を用いて 1mm 角試験片で圧縮応力緩和試験を実施した。試験条件は、室温で一定歪み:5%(小変形)、20%(大変形)。

試験によって得られたデータを一般化 Maxwell モデルに基づいて、Prony 級数近似解析

及び緩和スペクトルの波形分離解析を実施した。得られた E_0/E_t をシール性尺度として計算した。まずは、セル配向検査金型(ゲート厚 0.1mm)成形品より切り出した 1mm 角試験片の解析結果を表 1、図 12 に示す。

$E_t(20\%) > E_t(5\%)$ であり応力軟化は確認されなかった。また、小変形 5%、大変形 20%における緩和スペクトルに変化がみられなかったことから、ナノ破壊が起きていないと言える。すなわち、マクロ破壊の進展は 20%歪み以下ではないことが分かった。

	圧縮 5%歪み	圧縮 20%歪み
E_1	0.745	0.626
E_2	1.094	0.718
E_0	5.127	11.187
E_t	6.966	12.531
E_0/E_t	0.732	0.893

表 1.Prony 級数近似 (セル配向検査金型ゲート厚 0.1mm 成形品)

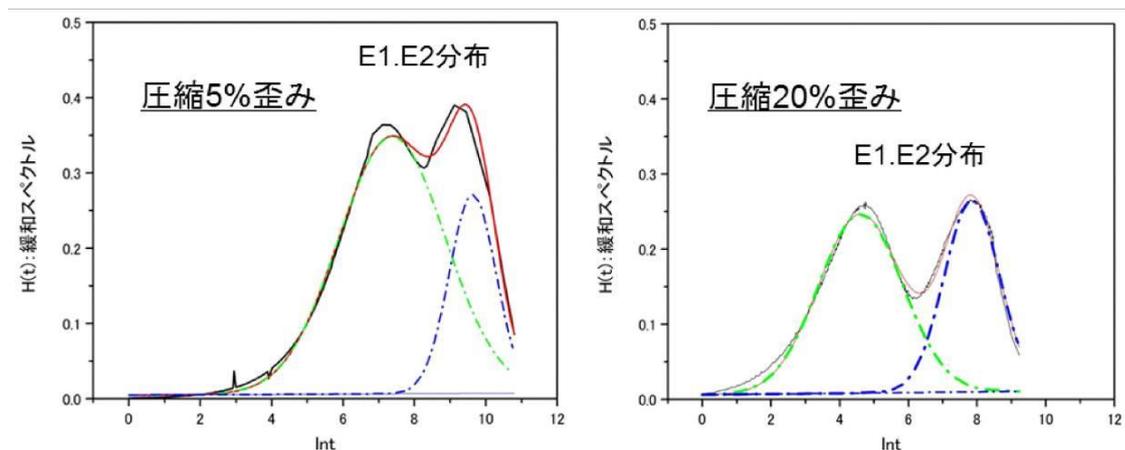


図 12. 緩和スペクトル波形分離 (セル配向検査金型ゲート厚 0.1mm 成形品)

平成 26 年度は、ARES-G2 により「非線形粘弾性解析」を実施。本解析では $\gamma = 0.01 \sim 15\%$ の線形から大変形である非線形領域の広範囲なひずみ (γ) 範囲で動的粘弾性を評価、解析をした。

① Payne 効果と弾性変形の確認

図 13 にひずみ/G*(複素弾性率)の結果を示す。0.1 から 0.3%ひずみで、線形から非線形への遷移する Payne 効果を確認できた。又、15%加荷後、除荷試験を実施すると、G*は回復するため、この G*低下は可逆変化であり、ひずみが回復することを確認した。

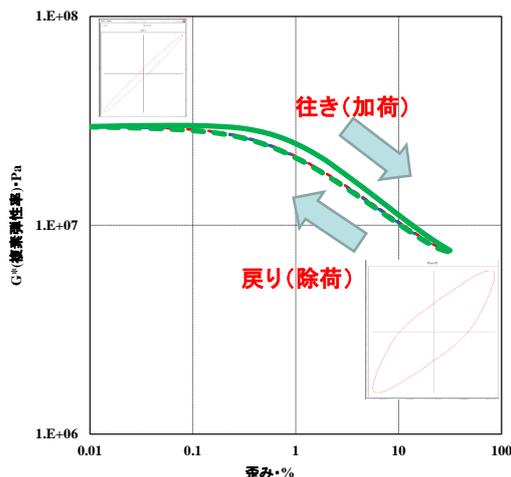


図 13. ひずみ/G*(複素弾性率)

② ヒステリシスモード評価

ヒステリシス面積が非常に小さく、損失弾性係数が小さいことを示している。したがって損失係数・tan δ は約 0.16 と非常に小さくなる(30℃、0.05%ひずみ、1Hz)。

③ CNT 複合強化機構解析

FKM 系について複合した CNT の体積分率(Vf:Volume fraction)を関数にして、非線形粘弾性領域(ひずみ $\gamma=0.1\%$ および 15%)での補強強化機構について解析した。非線形領域である $\gamma=15\%$ において、以下に示す修正 Guth Gold 則でフィラーアスペクト比(L/D)・fを 12、15 とすることで、MWCNT_a、b の実験値を極めて良好に数式近似できることが初めて分かった。

$$\text{修正 Guth Gold 式} \quad G=G_0(1+0.6f \cdot Vf+1.62f^2Vf^2)$$

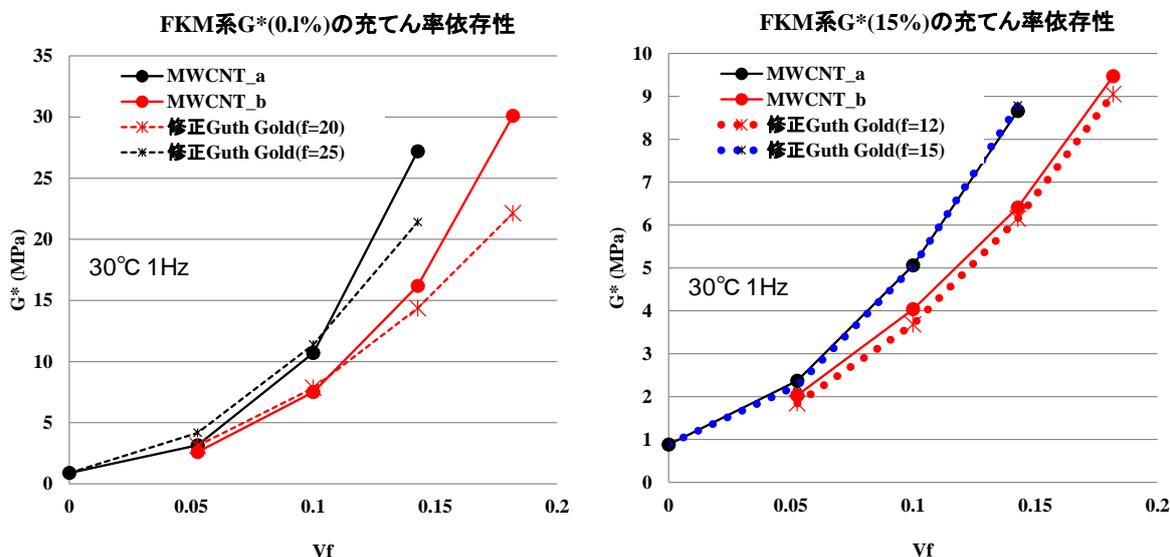


図 14. FKM 系-G*の体積分率・Vf 依存性

今後の課題として、ここで使用した f:アスペクト比の物理的妥当性について考察を続ける必要がある。

以上、ARES-G2 による「非線形粘弾性解析」により、実用ひずみ変形領域の剛性、変形物性について、材料開発レベルでの評価、検討が可能となった。

③-2. セル配向の最適化

平成 24 年度は、セル配向性評価の定量的評価手法確立を目的として、セル配向検査金型による成形品を用いた CNT の重心最近接間距離の測定、森下指数による分布によってセル配向性評価を実施した。

試料は配向させた基本材料(セル)を用い、試験片よりクライオミクロームにより面出しを行い、x-z、y-z、z-y面を FE-SEM で観察、測定を行い、各断面での CNT 重心最近接間距離(図 15)及び森下指数(図 16)による分布によってセル配向性を評価、手法の有効性を確認した。

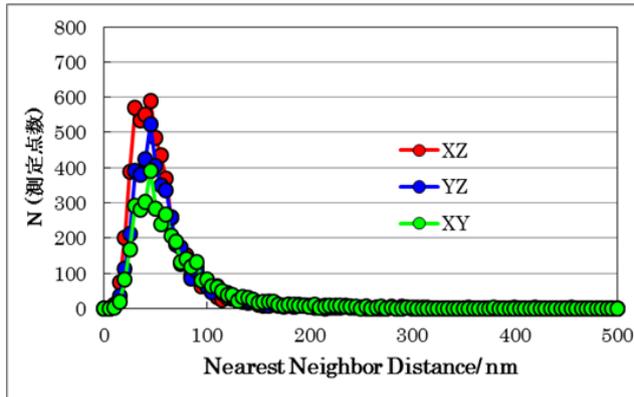


図 15. 各断面における重心最近接間距離

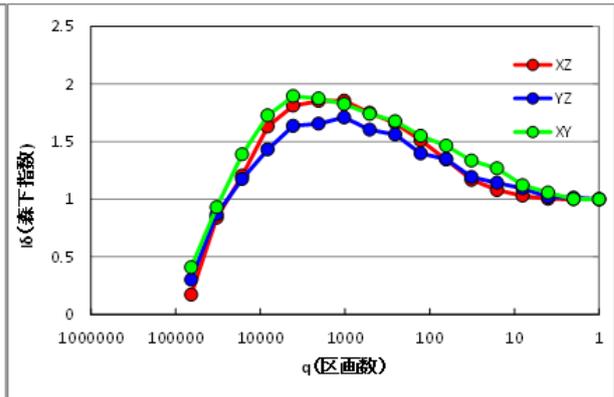


図 16. CNT 断面の重心分布の森下指数

平成 25 年度は、平成 24 年度に確認したセル配向性評価手法を、製品形状に適用した。成形工法の違いによる CNT 重心最近接間距離の測定評価を実施した。セル配向性の評価手法の有効性を確認し、手法を確立した。

一方で、製品からダイス形状のサンプルを切り出し(図 17)、x、y、z 方向に 60%まで歪ませた時の圧縮応力を測定し、ひずみ曲線を作成、比較を行った(圧縮応力試験)。CNT 重心最近接間距離分布の結果は、圧縮応力試験結果と相関することを確認した。圧縮応力試験によるセル配向性の定量解析評価が可能となった(図 18)。

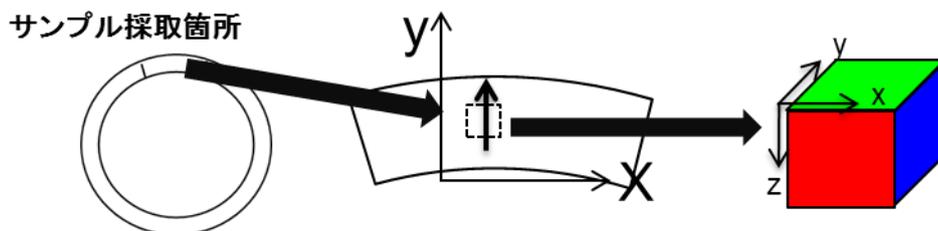


図 17. 圧縮応力試験片のサンプル作製

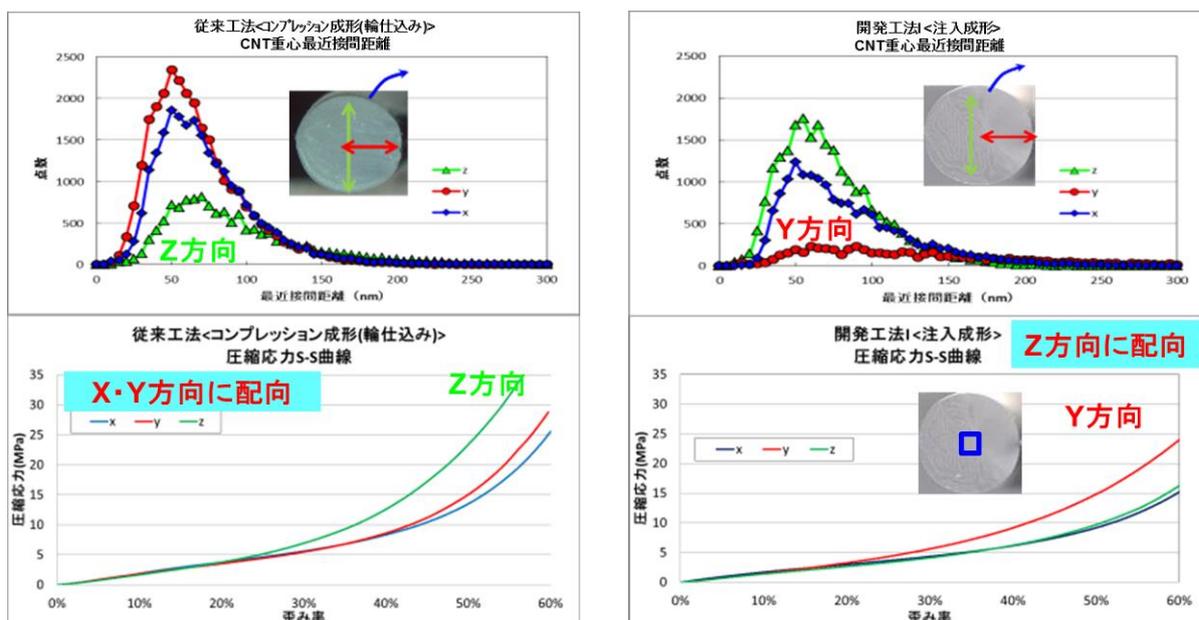


図 18. 工法の違いによる CNT 重心最近接間距離の測定評価(上)と
圧縮応力試験によるセル配向性評価(下)

平成 26 年度は、過去 2 年間で確立したセル配向性評価手法より、圧縮応力試験による開発工法 II(平成 26 年度作製金型<バリアブルゲート圧縮注入成形>)のセル配向性評価を実施し、開発工法 I(平成 26 年度作製金型<注入成形>)との比較を行った。

AS223 Oリングの圧縮応力試験結果を図 19 に示す。

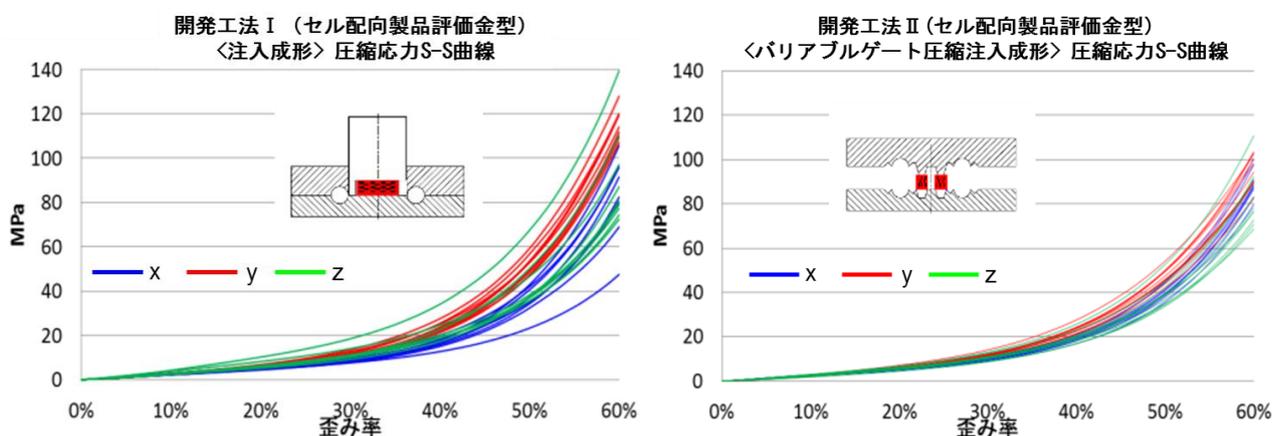


図 19. 開発工法 I(左)、開発工法 II(右)における圧縮応力試験結果

圧縮応力試験の結果、開発工法 II<バリアブルゲート圧縮注入成形>の方が、開発工法 I<注入成形>よりも歪み率-圧縮応力の方向による差異は小さいことが分かった。開発工法 II による成形品の方が、方向による応力特性のばらつきが小さいことから、よりセル配向性がランダムに近いものと考えられる。

③-3. 実機試験評価試作金型の作製

(a) セル配向製品評価金型の作製

セル配向制御を可能とするゲートを有する製品形状金型を作製し、成形品の評価を実施した。平成 26 年度作製したセル配向製品評価金型〈開発工法 II・バリアブルゲート圧縮注入成形〉及び比較に使用した金型 3 種類の断面について、図 20 に示す。

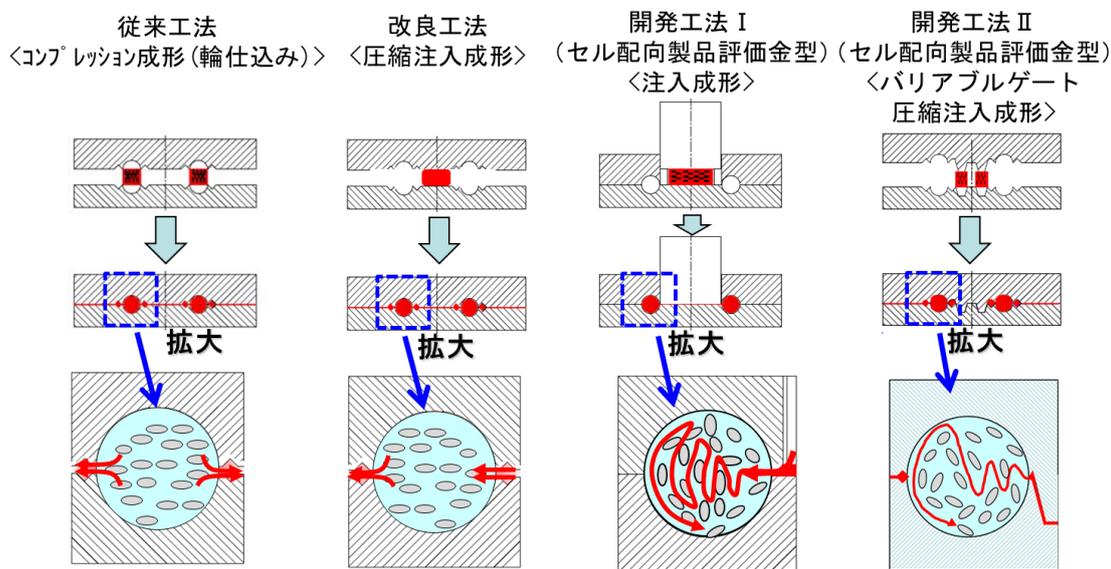
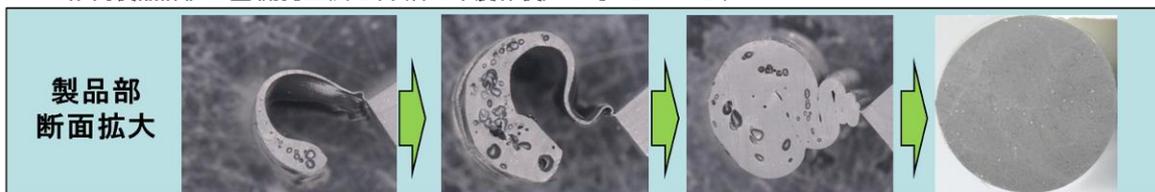


図 20. 金型断面図

平成 25 年度に作製した開発工法 I〈注入成形〉では、ゴム材料の流れをゲート形状(厚み・距離)にてコントロールし、セル配向を制御することで、製品の引張強度、破断伸びのばらつき及び歪み率-圧縮応力の方向による差異を小さくすることができたが、成形時にジェットイングが発生し、その製品断面に特有の紋様を残す結果となった。

平成 26 年度は、金型内のゴムの流動におけるジェットイングを抑え、かつ更なる外観向上、及び不良率の低減を可能にするような金型(開発工法 II〈バリアブルゲート圧縮注入成形〉)を作製し、製品破断面とショートショットにより、ジェットイングによる折りたたみ現象が解消されたことを確認した(図 21)。

〈セル配向製品評価金型 開発工法 II(平成26年度作製)によるショートショット〉



〈セル配向製品評価金型 開発工法I(平成25年度作製)によるショートショット〉



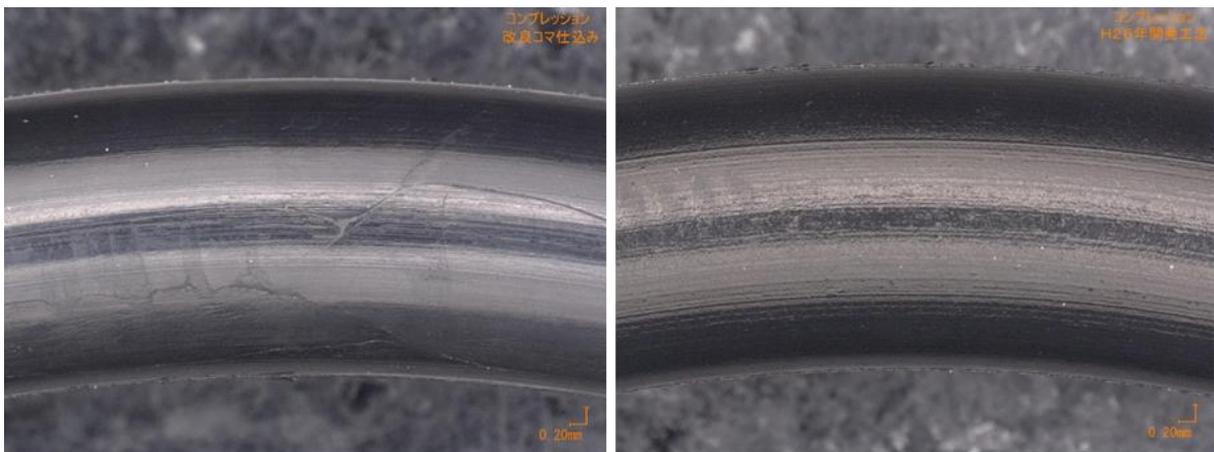
図 21. ショートショットによる材料の金型内流動の確認

(b) 各製品のセル配向製品評価金型の成形性評価、およびユーザー評価

1. AS223 Oリング

当該のAS223 Oリングは、地下資源開発用動的シール材として利用されており、過酷な高圧・高温環境下における耐久性が必要とされている。

カーボンナノチューブを材料に複合することで、それまでの耐熱性(85℃アップ(max260℃))、耐圧性(約2倍(max3000気圧))を飛躍的に向上させることができたが、カーボンナノチューブが形成するセルレーションが配向性をもつため、その配向性を低減させる方法が課題となっている。現行では、ランダム化させたセルレーションシートをリング状に打抜く前工程を行っている。しかし、これら工程は非常に工数がかかるため、この工程を省くことが可能となるような金型機構が必要となっている。



改良工法
＜圧縮注入成形＞

開発工法 II
＜バリアブルゲート圧縮注入成形＞

図 22. AS223 Oリングの表面観察写真

成形を行ったところ、改良工法による成形品は、表面に凹凸が発生し、品質的に不良になるものが発生していた。一方、開発工法 II＜バリアブルゲート圧縮注入成形＞では、改良工法で発生したような凹凸はみられず、滑らかな表面に仕上がった(図 22)。

次に力学特性として、引張試験評価を実施し、開発工法 IIは引張強さ(TS)、伸び(Eb)ともに、他の工法よりも数値のばらつきが少なく、安定している結果を得た(図 23)。

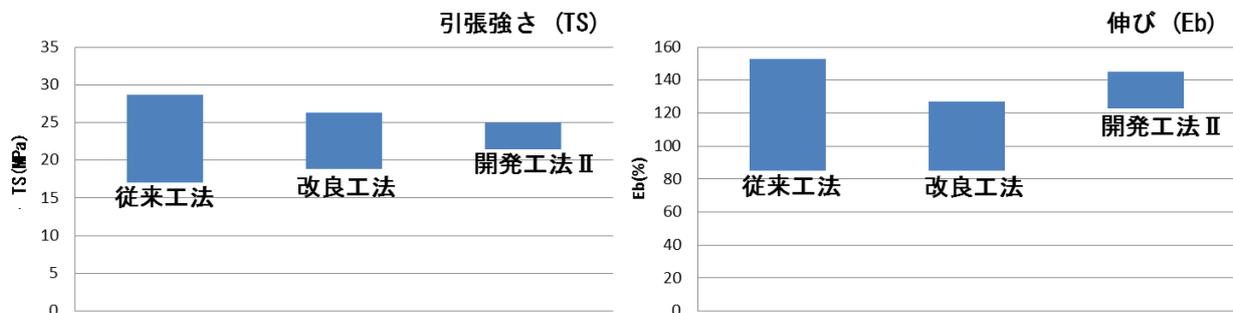


図 23. AS223 Oリングの引張試験評価結果

2. Tリング

当該の Tリングも AS223 Oリング同様、地下資源開発用動的シール材として利用されており、過酷な高圧・高温環境下における耐久性が必要とされている。この製品もまた、カーボンナノチューブが形成するセルレーションが配向性をもつため、その配向性を低減させる方法が課題となっている。

また、形状の複雑さとセルレーション材料の難流動性による難成形性が課題となっており、不良率の低減も課題となっている。

平成 25 年度製作した開発工法 I による成形品は、Tリングの下部のエアが抜けにくく、欠損不良が多発し、良品が取れなかった(良品率 0%)が、平成 25 年度作製した開発工法 II による成形品は T シール下部の欠損不良が解消し、良品が多く取れるようになった(良品率 90%)。また、製品寸法は全て規格内に収まっている。



図 24. 開発工法 I(左)、開発工法 II(右)による Tリング成形品

3.Oリング DM13、DM20

当該の Oリングはドライミスト用配管に用いられる。ドライミストとは高圧により水(一般的には水道水)を細かい霧の状態にして噴射し、蒸発する際の気化熱により、気温を下げる装置である。そのため使用されるシール材には高圧における耐久性と耐塩素性が必要とされる。

ドライミスト用配管に使用する継手は、ステンレス製メカニカル継手であり、ステンレス協会「SAS322 一般配管用ステンレス鋼管の管継手性能基準」を適用規格としている(高温での使用は想定していないため、実体による促進劣化試験のみ条件を変更した)。そのため、当該 Oリングの検証は SAS322 規格より 4 項目を実施して継手としての性能を確認し、その後ポータブルポンプ・高圧洗浄機などを用いて高水圧に対する耐久性を確認する。また、耐塩素性については高濃度の次亜塩素酸水溶液により促進劣化試験を行った。

3-1 評価サンプル

評価に用いた Oリングの配合と金型種類は表 2 のとおり。

サンプル	A	B	C	D
配合	①(C・B 配合)	②(C・B 配合)	③(CNT 配合)	③(CNT 配合)
金型構造	開発工法 I	開発工法 II	改良工法	開発工法 II

表 2. 各サンプルの配合および金型構造

3-2 試験項目

■継手性能確認試験

水圧試験、振動試験、内圧繰返し試験、実体による促進劣化試験、装置による検証

■高圧耐久試験

水圧試験、振動試験、高水圧繰返し試験、装置による検証

3-3 継手性能および高圧耐久試験結果

サンプル B、C、D は全ての試験にて合格となった。但し、高水圧繰返し試験において、試験終了後の継手を分解したところ、サンプル C には周状の変形痕を確認したがサンプル D には変形痕が確認されなかった(図 26)。

サンプル C と D の差異により開発工法 II の金型の有効性を確認した。

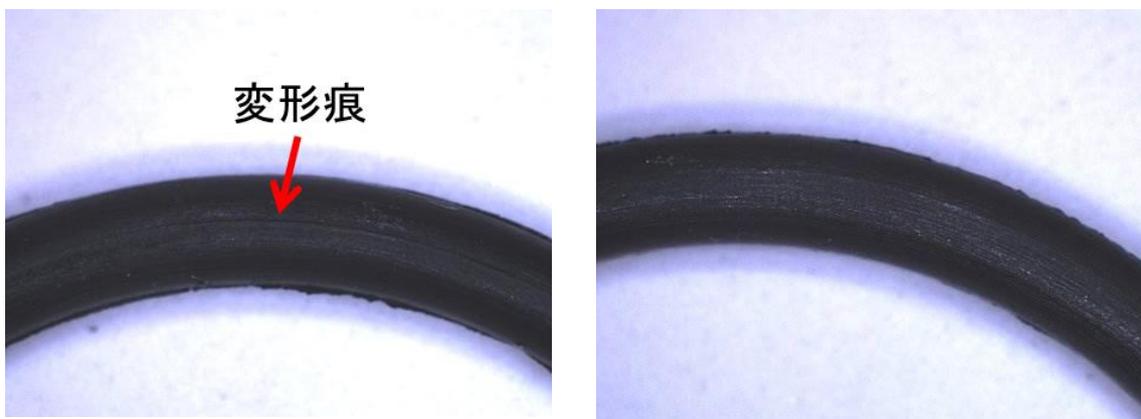


図 26. 高水圧繰返し試験後のサンプル D (左)、サンプル C(右)

3-4 耐塩素性試験(日本水道協会 JWWA B120)

■試験条件:

- ・評価配合:①、②、③
- ・遊離塩素濃度:200ppm
- ・水温:60°C
- ・塩素水交換:1回/日
- ・塩素水浸漬時間:1000時間

■結果:各配合とも浸漬液の黒濁は無く、耐塩素性に問題無いことを確認した(図 27)。

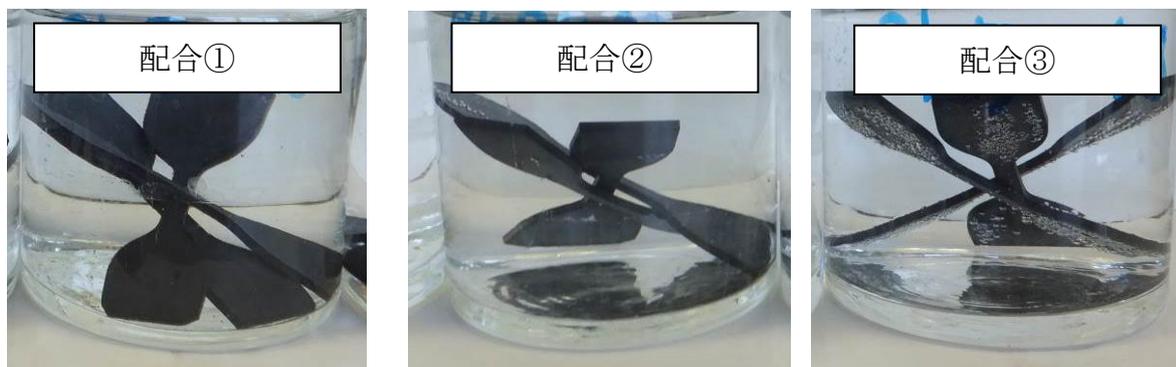


図 27.耐塩素性試験後の浸漬液外観

4.ピストンシール

当該のピストンシールは、車両向けブレーキ用シールとして利用されており、高温環境下においてもブレーキ操作性の変化(ストローク変化)を抑えることが必要とされている。また、製品装着時の外径寸法公差が一般ゴム製品の 1/10 と厳しい寸法精度も必要とされている。

4-1 評価サンプル

CNT 配合 EPDM90 材でピストンシールの成形を行い、外径・内径・厚みの測定結果より十分な工程能力があることを確認した。(表 3)



図 28. 製品形状

	外径	内径	厚み
CP	1.93	1.33	4.29

表 3. ピストンシール工程能力

4-2 製品評価試験

■試験内容

<製品基本特性評価>

- ・硬度(IRHD)
- ・線膨張係数(条件:-100~300°C,測長荷重 25kPa,引張モード,大気中)
- ・動的粘弾性測定(条件:引張モード,周波数 1Hz,ひずみ 0.05%)

<ブレーキ基本性能評価>

- ・寸法測定
- ・装着性
- ・ロールバック量評価(ピストン戻り量評価)
- ・耐圧強度試験
- ・振動耐久試験
- ・耐熱性試験:定圧,昇温ブレーキ性能試験

■結果:製品基本特性は現行と同等、ブレーキ基本性能評価も規格値を満足しており、耐熱性については現行品以上である。

最終章 全体総括

1. 研究開発成果

①セル配向制御を可能とする金型構造の開発

1. 剛性とゴム弾性

提案書にて、剛性とゴム弾性の指標として EPDM は『 $1/\tan \delta \geq 13$ かつ $E' \geq 8\text{MPa}$ ($25^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$)』、FKM は『 $1/\tan \delta \geq 9.5$ かつ $E' \geq 20\text{MPa}$ ($25^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$)』を目標値とした。これに対する成果として EPDM は『 $8.9 \sim 16.1\text{MPa}$ ($25^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$)』、FKM は『 $1/\tan \delta \geq 9.6$ かつ $E' \geq 63\text{MPa}$ ($25^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$)』を達成。目標である剛性とゴム弾性の両立を実現した。

2. 耐熱性

提案書にて、耐熱性の指標として『 $(E'(150^\circ\text{C}) - E'(300^\circ\text{C})) / E'(150^\circ\text{C}) \leq 0.2$ 』を目標値とした。これに対する成果として、試作品の実機試験を行い、『ブレーキ昇温試験で現行品対比耐熱性 10°CUP (ユーザー試験)』となった。

3. 配向性

提案書にて、配向性の指標として『 $E'_L / E'_T \leq 1 \pm 0.8$ (L:列理方向、T:直角方向)』を目標値としたが、製品形状・配向方向の問題から60%圧縮応力の最大値/最小値で評価を実施した。成果として、『開発工法 I による成形品:2.9 \Rightarrow 開発工法 II による成形品:1.5』となり、セル配向がランダムとなった製品を実現した。

②データベース、シミュレーション技術の開発

1. 流動解析技術の開発

提案書にて『シミュレーション技術の開発及びデータベースの構築』を目標値とした。これに対し本材料の各特性値を測定しデータベースを構築、金型内における流動を再現した。

2. 構造解析技術の開発

提案書にて『シミュレーション技術の開発及びデータベースの構築』を目標値とした。これに対し、上記1.流動解析技術で得られた結果とジェッティング現象を模式した層状モデルにより、Oリングでのセル配向性による応力集中の結果を得た。

③製品・試作品による評価

1. 破壊モード、応力解析

提案書にて『破壊モード、応力の解析を行い、破壊に至るメカニズムを解明』を目標値とした。これに対し引張試験、応力緩和粘弾性モデリングによる破壊モデル解析手法を確立。非線形粘弾性評価より、強化機構の考察、製品の特性予測、ばらつき管理、工程能力管理が可能となった。

2. セル配向の最適化

提案書にて『破壊モード、応力に応じたセル配向の物理的効果の確認』を目標値とした。これに対し CNT 重心最近接間距離の分布よりセルの配向性を評価。このセル配向

性とx-y-z方向の圧縮応力試験の相関から、x-y-z方向の圧縮応力によるセル配向性の定量解析手法を確立した。また、最終的に開発した金型構造(開発工法Ⅱ)により、ランダム配向の試作品を作製した。

3. 実機試験評価試作金型の製作

提案書にて、『量産性評価として、歩留まりの向上 50%以上(Oリングの場合)』及び『形状対応性としてUリング、カップシールの成形が可能なこと』を目標値とした。

量産性評価について、これまで本材料を用いて均一な(セル配向がランダムとなった)製品を成形するためには、①未加硫シートをセル配向方向が直交するように何層にも重ね合わせた擬似的なランダム配向シートの作製、②擬似的なランダム配向シートをOリング形状に打抜き、の工程が必要であった。これに対し、本事業にて開発した金型構造(開発工法Ⅱ)により、①、②の工程が不必要となった。①、②の工程短縮により、予備成形工程が従来の約1/3に短縮され、②の工程短縮により、打抜き後に残る未加硫シートが無くなり、『歩留まりの向上は50%以上』となった。

形状対応性について、本材料はその難流動性により、複雑形状製品への対応が困難であった。Tシールにおいては開発工法Ⅰでもエアが抜けにくく、良品率0%であったが、開発工法Ⅱにより良品率が90%に向上し、形状対応性の目標値『成形可能なこと』を達成した。

2. 研究開発後の課題

本材料の特長であるジェッティング現象自体は本事業で開発した金型構造(開発工法Ⅱ)により解消されたが、今後、他の製品に展開する場合に問題となる可能性がある。そのため、ジェッティング対策の必要な製品については個別に検討していく。

3. 事業化展開

1. 資源開発用静的シールおよび動的シール

現在使用されているシール材の市場規模としては約180億円あり、過酷用途としては約18億円の市場を有している。地下資源開発分野の過酷用途としてすでにセルレーションゴム材料によるシール材の導入実績があり、本事業により複雑形状品への対応が可能となったため、上記市場への展開が見込める。

事業終了後3年間はサンプルの出荷・追加研究・設備投資を行い、4年目以降には製品等の生産・販売を想定している。

2. ブレーキ用シール材(カップシール、ピストンシール)

ブレーキ用ゴム部品の市場は国内において約800億円の市場があり、内過酷用途としては約80億円が見込まれている。本事業により複雑形状品の成形、顧客要求寸法・外観への適合、耐熱性の向上が実現したが、ブレーキパーツの安全性能確認試験が長期にわたる可能性があり、実績を積む必要がある。

事業終了後3年間はサンプルの出荷・設備投資を行い、4年目以降には製品等の生産・

販売を想定している。

3.配管機材用シール材(バルブシール、他シール材)

バルブ・継手の市場は国内に 2,450 億円程度あり、内過酷用途はバルブ 145 億円、継手 100 億円程度が想定される。川下企業からは配管機材の長寿命化、耐久性、耐摩耗性、耐薬品性向上が望まれており、まずは既存製品の上位機種としての展開が見込まれる。

事業終了後 2 年間はサンプルの出荷・設備投資を行い、3 年目以降には製品等の生産・販売を想定している。

以上をもって、実施計画書の内容と本書の内容の対比をした結果、実施計画書が実施できたものとし、平成 26 年度戦略的基盤技術高度化支援事業「セル配向制御のための最新金型技術の実用開発」成果報告書とする。

