

【公開版】

平成28年度  
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業  
戦略的基盤技術高度化支援事業

「高感性樹脂成形品を実現させる新規金型および成形加工プロセスの開発」

研究開発成果等報告書

平成29年5月

担当局 近畿経済産業局  
補助事業者 吉川化成株式会社  
地方独立行政法人大阪産業技術研究所  
(旧 地方独立行政法人大阪市立工業研究所)

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) 研究開発の背景
  - (2) 研究目標
- 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）
  - (1) 管理員、研究員及び補助員
  - (2) 履行体制図
- 1-3 成果概要
  - (1) 研究開発の取り組み、評価
  - (2) 研究開発の取り組み、評価 一覧表
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

- 2-1 補助事業の具体的内容
  - (1)〔1-1〕ジルニア (ZrO<sub>2</sub>) めっき〔湿式電気化学めっき法〕の検証
  - (2)〔1-2〕ジルニウム (Zr) めっき〔熔融塩電気化学めっき法〕の検証
  - (3)〔1-3〕ニッケル (Ni) めっき〔無電解めっき法〕の検証
  - (4)〔1-4〕皮膜の断熱性の評価
  - (5)〔2-1〕通常金型の製作
  - (6)〔2-2〕「アクティブ制御」（急速加熱冷却法）金型の製作
  - (7)〔2-3〕「ハットプ制御」（断熱金型法）金型の製作
  - (8)〔3-1〕通常金型による成形
  - (9)〔3-2〕「アクティブ制御」（急速加熱冷却法）金型による成形
  - (10)〔3-3〕「ハットプ制御」（断熱金型法）金型による成形

最終章 全体総括

- 3-1 複数年の研究開発成果
- 3-2 研究開発後の課題・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

#### (1) 研究開発の背景

今や日本を取り巻く内外の環境は大きく変化しており、これまでの生産効率優先からの転換を余儀無くされている。企業中心社会をめぐる基調の変化としては、まず国民の意識変化や価値観の多様化の急速な進展が挙げられる。成熟社会を迎え、経済的豊かさを享受した国民は、さらに高次の欲求として精神的豊かさを求める人が多くなり、これとともに個人主義的な考えも浸透しはじめている。一方で企業中心社会が変わり個人生活が重視される社会が実現したときには、一人一人の生活は現在とは大きく違ったものとなる。個人が主役となる社会では個人個人が多様な価値観の下に多様なライフスタイルを形成すると考えられる。こういった状況下、画一的な価値観で形作られた商品は従来ほど消費者の心に訴えかけない。皆が同じものを求めるのではなく、個人個人にあったものが求められるからである。従って、商品には多くの種類から選択が出来る物や限定品などのより消費者の個々の感性に訴えかけるものが求められ、生産者サイドがある種一方的に提供する機能的な「高付加価値」とは異なる「高感性」という新たな概念・需要が台頭してきている。現在、市場が求める商品は機能的に「標準」であっても「高感性」なものが価値を生み出す。仮に「高機能」であっても「高感性」でなければ消費者の感性・消費意欲に訴えかけない。消費者の「感性」に訴えかける商品・デザインがモノづくり企業に求められる社会的ニーズとなっているのである。

#### (2) 研究目標

現状、高感性樹脂成形品を得るには、成形品表面にリサイクルが困難な塗装・樹脂めっきを施したり、成型時にコストが嵩む加熱冷却用専用設備を用いることなどが必要である。本研究開発は形状自由度を有する金型表面に独自のめっき工法で断熱層を構成することにより、二次加工工程や専用設備を導入せずとも①高感性成形品、②環境対応型リサイクル加工、③工程削減によるコストダウン、④低エネルギー生産の実現を目指すものである。

## 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

## (1) 管理員、研究員及び補助員

## 【補助事業者①】吉川化成株式会社

## 研究員

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
獅山 尚史	ナノテクノロジーセンター ゼネラルマネージャー	【1-2】【2-1】 【2-2】【3-1】 【3-2】
照井 忍	ナノテクノロジーセンター チーフ	【1-2】【2-1】 【2-2】【3-1】 【3-2】
篠原 俊樹	ナノテクノロジーセンター	【1-2】【2-1】 【2-2】【3-1】 【3-2】
黒川 優也	ナノテクノロジーセンター	【1-2】【2-1】 【2-2】【3-1】 【3-2】
松永 哲兵	ナノテクノロジーセンター	【1-2】【2-1】 【2-2】【3-1】 【3-2】

## 【間接補助事業者】

## 研究員

## 株式会社ナクロ

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
岩田 晋弥	開発部 リーダー	【1-3】
村上 裕也	開発部 開発員	【1-3】

## 【補助事業者②】地方独立行政法人大阪市立工業研究所

## 管理員

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
松本 明博	企画部長	管理業務
池内 圭子	企画部 企画室	管理業務

## 【公開版】

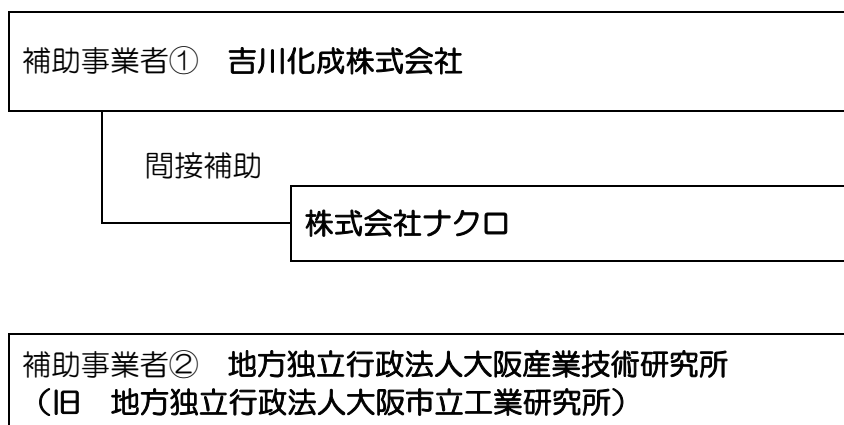
### 研究員

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
千金 正也	電子材料研究部長 兼 無機薄膜研究室長 兼 表面処理研究室長 兼 ナノマテリアル研究室長	【1-1】
品川 勉	電子材料研究部 無機薄膜研究室 研究主任	【1-1】
水内 潔	加工技術研究部長 兼 材料プロセッシング研究室長	【1-4】
谷 淳一	電子材料研究部 無機薄膜研究室 研究主任	【1-4】
泊 清隆	加工技術研究部 研究主幹 兼 加工工学研究室長	【3-3】
山田 浩二	加工技術研究部 プラスチック成形加工研究室長	【3-3】

### 補助員

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
補助員	電子材料研究部 無機薄膜研究室	【1-1】

### (2) 履行体制図



1-3 成果概要

(1) 研究開発の取り組み、評価

平成26年度は金型鋼材へのジルコニアめっきとその測定・検証のための装置の導入（地方独立行政法人大阪市立工業研究所）、金型鋼材の洗浄設備の導入およびジルコニウムめっき加工の装置導入事前検証（吉川化成株式会社）、ジルコニアおよびジルコニウムめっきの上層を保護するための無電解ニッケルめっきの試作および測定装置の導入（株式会社ナクロ）を実施し、研究活動とともに研究データの画一性を持たせるため測定環境の整備をおこなった。また最終目標である高感性樹脂成形品の「高感性」度を数値化し比較できるようにすることを目的に急速加熱金型温調機を導入、実際に高感性成形品を成形・測定することで具体的な研究成果目標の工法確認をおこなった（吉川化成株式会社）。従って、平成26年度は各種研究開発活動に必要な設備の導入とその準備が活動の主となった。

平成27年度は平成26年度に導入した装置を使い具体的な検証を進めた。

地方独立行政法人大阪市立工業研究所ではフッ化物塩を使用し電気化学工法によるジルコニアめっきの検証を継続実施〔1-1〕。検証用のSUS304試験片に目標となる50 $\mu$ mの成膜に成功した。また導入した測定装置を使いめっき皮膜の断熱性評価・測定を実施した〔1-4〕。

吉川化成株式会社では検証用試験金型の製作〔2-1、2-2〕、検証用金型を使用した成形試作〔3-1、3-2〕を行い、オリジナルの熔融塩電気化学装置の設計・製作・導入し、ジルコニウムめっきの試作開始までを行った〔1-2〕。

株式会社ナクロでは地方独立行政法人大阪市立工業研究所のジルコニアめっき、吉川化成株式会社のジルコニウムめっきの上層に無電解ニッケルめっきの成膜を継続して検証〔1-3〕。各社の成膜上の問題点（密着度、表面平滑度など）を洗い出し、実用化に向けた複合膜の実現に向けて取組を行った。

平成28年度は平成27年度の検証成果を踏まえ、実際の金型駒へのジルコニア／ジルコニウムめっき成膜に取組んだ。またその駒を金型に組み込み〔2-3〕、成形することで当初の目的である「高感性」成形品の実証可否について検証

## 【公開版】

確認を行った〔3-3〕。結果、金型駒への成膜では事前検証時と比べ成膜対象が大きくなったこともありジルコニア／ジルコニウムめっき共に均一且つ安定した成膜条件の見極めに苦戦した。特にジルコニアにおいては昨年までの検証段階で目標となる50 $\mu$ mを金型駒において達成することが出来なかった。しかしながらジルコニア／ジルコニウムめっき共に無電解ニッケルめっきを上層にほどこした金型駒として一応の完成はみた。この金型を使った最終的な成形加工における結果は、①ジルコニアは断熱効果による成形性の条件改善はみられたが目標とする「高感性成形品」にまでは至らなかった。先の膜厚が不十分であったことが原因の一つとして予測される。②ジルコニウムにおいては断熱効果が全くみられず、当然ながら「高感性成形品」を得られなかった。これは成膜されたジルコニウムを焼結酸化工程によってジルコニアに変性させるのであるが、結果的に表面のみしか酸化できておらず断熱膜としての必要な酸化膜が構成できていなかったものと推測される。従って、成形品による結果はジルコニア／ジルコニウムめっき共に平成28年度末において目標に到達できなかった。しかし、めっき法による金型への断熱膜形成においてジルコニウムは断熱効果が見込めないがジルコニアは断熱効果が見込めるという結論が得られた。ジルコニアにおいては金型駒のサイズアップによる成膜条件の見極めに時間を要したため限られた活動スケジュールの中、不十分な膜厚での成形検証とならざるを得なかった。それ故、今後の課題は十分なジルコニア膜厚による成形品の検証であり、その結果をもって最終的な研究開発成果として報告を行いたい。

## (2) 研究開発の取り組み、評価 一覧表

取組テーマ	達成度合	コメント
<b>1、シリコン/シリコンめっき工法の確立</b>		
1-1・シリコン (ZrO <sub>2</sub> ) めっき〔湿式電気化学めっき法〕の検証	70%	検証駒において 50 μm 成膜は達成。金型駒において目標値に到達せず。
1-2・シリコン (Zr) めっき〔熔融塩電気化学めっき法〕の検証	50%	検証駒、金型駒ともに 50 μm以上の成膜実現。しかし焼結酸化によるシリコン化が表面のみにとどまり断熱効果が見られなかった。
1-3・ニッケル (Ni) めっき〔無電解めっき法〕の検証	90%	シリコン/シリコンとともに Ni-P めっきを上層に構成することに成功。但し、下地となるシリコン/シリコンの状況に合わせ微調整が必要。
1-4・皮膜の断熱性の評価	50%	
<b>2、断熱金型の製作</b>		
2-1・通常金型の製作	100%	金型完成
2-2・「アクティブ制御」(急速加熱冷却法) 金型の製作	100%	金型完成 (3D 立体温調構造をもった金型駒を製作)
2-3・「パッシブ制御」(断熱金型法) 金型の製作	100%	めっき成膜面の仕上げ加工において強度上の必要膜厚の確認を行うことができた。
<b>3、高外観成形部品の製作・評価</b>		
3-1・通常金型による成形	100%	検証完了
3-2・「アクティブ制御」(急速加熱冷却法) 金型による成形	100%	検証完了
3-3・「パッシブ制御」(断熱金型法) 金型による成形	30%	シリコンにおいて一部効果あり。シリコンは効果なし。



1-4 当該研究開発の連絡窓口

連絡担当者所属役職・氏名：

吉川化成株式会社 ナノテクノロジーセンター セミコンダクター部 獅山尚史

Tel: 06-6912-9598 Fax: 06-6912-3381

E-mail: [shishiyama@ypc-g.com](mailto:shishiyama@ypc-g.com)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所 森之宮センター（旧地方独立行政法  
人大阪市立工業研究所）

電子材料研究部 研究部長 千金正也

Tel: 06-6963-8083 Fax: 06-6963-8099

E-mail: [chigane@omtri.or.jp](mailto:chigane@omtri.or.jp)

## 第2章 本論

### 2-1 補助事業の具体的内容

#### (1)〔1-1〕ジルコニア ( $ZrO_2$ ) めっき〔湿式電気化学めっき法〕の検証

【大阪産業技術研究所（旧大阪市立工業研究所）】

##### i) 補助事業の具体的内容

ジルコニウムを含む水溶液に、金型基材（ステンレス）等の試験片基板と、対極を浸漬し、両極間に電流を流すことによって、電気分解（電解）反応を起し、試験片基板上にジルコニウム化合物からなる膜を析出させることを検討した。

##### ii) 目標値

目標値：50  $\mu$ m以上の  $ZrO_2$ 層を構成する

##### iii) 成果

まず、ジルコニア ( $ZrO_2$ ) めっきについては、既往の研究例として、1991年に論文発表された、オキシ硝酸ジルコニウム ( $ZrO(NO_3)_2$ ) 水溶液の電解還元による製膜がある[L. Gal-Or, I. Silberman, and R. Chaim, J. Electrochem. Soc., 138, (1991) 1939]。今回、この方法で、金型鋼材（日立金属工具鋼プラスチック金型用特殊鋼 HPM38）試験片や、透明導電性ガラス基板（フッ素ドーパ酸化スズ；FTO）に製膜を試みたが、均一な膜は得られなかった。そこで新たに、安定な水溶液を形成し、かつ電解析出法による製膜で、金型用基材への均一製膜が可能なものを探索し、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム ( $(NH_4)_2ZrF_6$ ; AFZ) と硝酸アンモニウム ( $NH_4NO_3$ ; AN) を含む水溶液を見出した。この水溶液の電解還元によって、各種基板（HPM38、SUS304、透明導電基板 FTO）いずれにも均一な皮膜を作製することができた。AFZ0.1M+AN0.5Mの濃度の液から得られた膜は、電子顕微鏡観察の結果、葉っぱ状構造物の集合から成ることがわかっ

## 【公開版】

た。X線回折および蛍光X線分析の結果、膜はZr、O、Fを含む結晶性物質であった。平成26年度に導入した微小質量測定装置、IV測定装置を用いた解析によって、還元電流の増加に伴って、膜が成長することがわかった。膜を熱処理（大気圧中450℃）すると、結晶変換がおり、単斜晶系のジルコニア（ $ZrO_2$ ）であるBaddeleyiteとなった。また、この方法で電析・熱処理して、膜厚50 $\mu m$ 以上の $ZrO_2$ 膜を作製することができた（図1-1-1）。

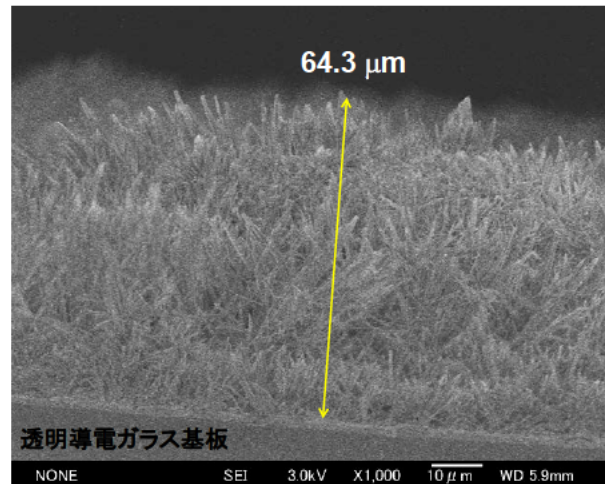


図1-1-1 電析、熱処理によって得られた $ZrO_2$ 皮膜の断面SEM写真

しかし、膜に無電解ニッケルめっきをおこなうと、めっき浴中で剥離し、めっきができなかった。また熱処理した膜は密着性が低く、テープ剥離で簡単に剥がれた。膜は基板に近いほうから、1 $\mu m$ 未満の緻密平板層とその上の葉っぱ状構造物層から成ることがわかり、上方の葉っぱ状構造物が脆弱であるために、剥離しやすいことがわかった。剥離状況をやや詳しく見ると、電解析出（電析）→熱処理→テープ剥離の操作の結果、電析膜の大部分は剥離するが、重さにして電析物の1/4程度が残留することがわかった。さらに、この操作のあと、電析をおこない再び膜を作製し、熱処理、テープ剥離をおこなうことで、膜の残留が確認された。そこで、【電析→熱処理→テープ剥離】を1サイクルのプロセスとして、これを繰り返すことで、密着性を改善した製膜法：くりかえし法を提案した。たとえば、5回のくりかえしによって、17 $\mu m$ 以上の膜を作製した。（図1-1-2）

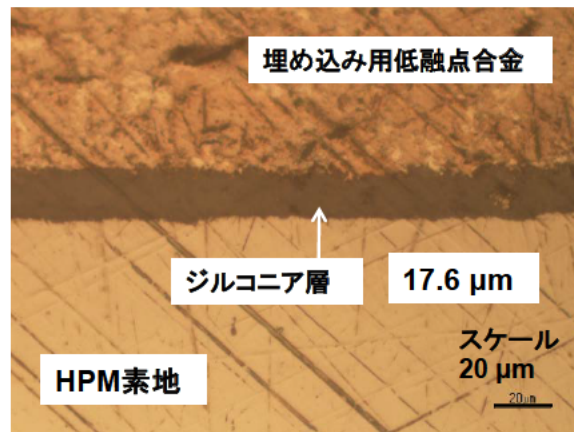


図1-1-2 【電析→熱処理→テープ剥離処理】5回くりかえしで製膜した膜の断面光学顕微鏡写真

このくりかえし法で作製した膜の上に、ニッケルめっきを製膜できることもわかった。しかしながら、この方法でも、7回以上のくりかえしで膜に巣穴が発生し、基材の露出が確認される（＝膜質の劣化）とともに、それ以後の膜の増加が著しく抑制された。そこで、液中の AFZ 濃度等のパラメータを変えることによって、こうした問題の解決を図った。AFZ 濃度については、上記の 0.1 M とともに、0.02M、0.06M の場合も検討した。AN濃度は、0.5 M 一定とした。0.02M、0.06M の場合、電析膜は 0.1 M の場合のような葉っぱ状構造にならず、平板膜であった。いずれの濃度で電析した場合も、500℃で熱処理すると、 $ZrO_2$  (Baddeleyite) となった。また、くりかえし製膜（基板 SUS304、熱処理温度 500℃）において、AFZ 濃度を变化させ成長の違いを調べた。結果を図1-4に示す。AFZ 濃度：0.02M、0.06M の場合、5 回以降、ほぼ回数に比例する形で少しずつ順調に増膜が可能であった。0.06M の場合、約 17 回で 0.1M の膜量を上回った（図1-1-3）。

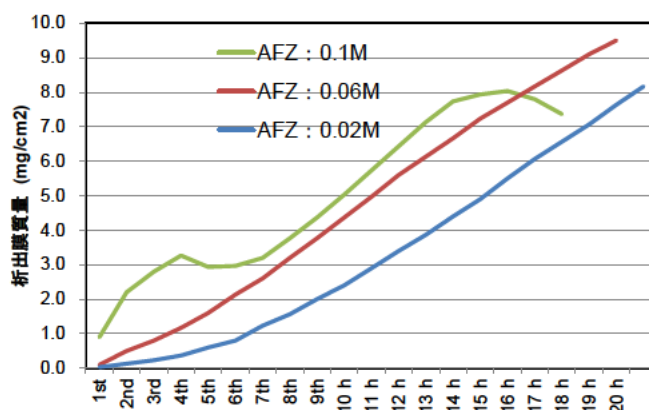


図1-1-3 SUS304 板上析出膜(熱処理・テープ剥離処理後)の重量推移

この0.06Mの場合、20回くりかえし後の皮膜3ヶ所の膜厚（60.3 $\mu$ m、67.7 $\mu$ m、83.7 $\mu$ m；マイクロメーターで計測）の平均値は70.6 $\mu$ mで、くりかえし法によっても、目標値50 $\mu$ mを上回る膜厚で、ジルコニア皮膜を作製することができた。

つぎに、剥離処理のために、テープ剥離に替えて、純水中超音波処理を導入した。これは、超音波処理がテープ剥離に比較して、一般的に、作業性向上、全体一括処理可能、均一処理可能、強さコントロール可能、再現性高い、といった利点を有しており、実製造に向けたプロセスとして有利であるためである。実際、超音波処理を用いても、テープ剥離の場合と同様、剥離後に再度電析・熱処理・剥離をおこなうことで、皮膜の増加が認められた。こうした結果をふまえて、実際の成形評価用の金型駒（HPM鋼）に対して、超音波剥離処理を導入したくりかえし法でジルコニア皮膜作製をおこなった。必要面全体にわたって、均一に製膜することができた。外観写真を図1-1-4に示す。

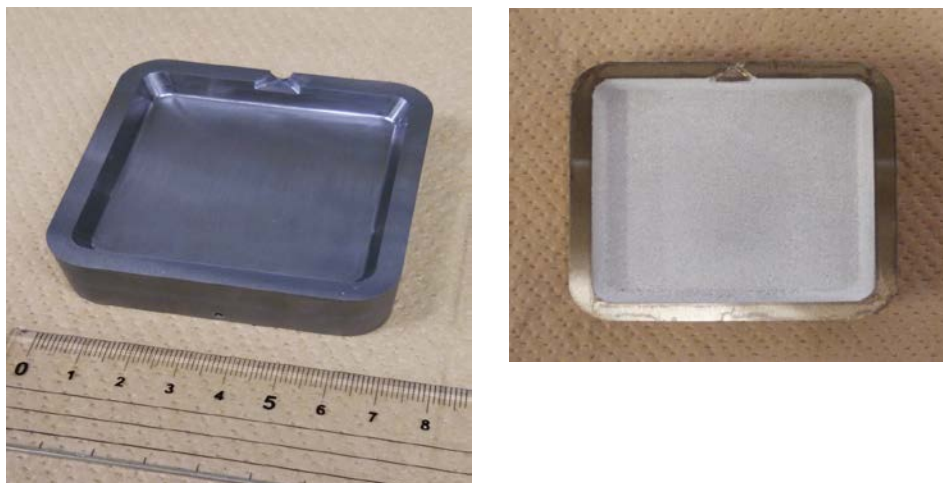


図1-1-4 (左) 金型駒と製膜した (右) シルコニア皮膜外観写真

金型駒に製膜したジルコニア皮膜2点（膜厚それぞれ  $41\ \mu\text{m}$ 、 $21\ \mu\text{m}$ ；付着重量から換算）については、次工程の無電解ニッケルめっき、切削仕上げを経て、成形評価用金型駒を作製ができた。しかしながら、膜厚目標値  $50\ \mu\text{m}$  を目指した検討において、くりかえしを重ねるとしだいに巣穴が目立つようになり、皮膜の継続的成長ができなかった。また、巣穴が発生した皮膜の場合、次の無電解ニッケルめっき工程において剥離した。結果的には、膜厚  $50\ \mu\text{m}$  以上で、密着性よく Ni-P めっきが可能なジルコニア皮膜を、この金型駒に製膜することはできなかった。

#### iv) 効果

本事業で、新しい液組成を見出し、電解析出による製膜をおこなうことで、均一製膜と膜厚の目標値をクリアすることができた。さらに、膜密着性、Ni-P めっき密着性を改善する検討の結果、くりかえし膜成長法を開発し、SUS304 試験片に、目標値である  $50\ \mu\text{m}$  以上の膜を均一に製膜することに成功した。成形評価用金型駒へのジルコニア皮膜製膜にとりくみ、次工程である Ni-P めっき、仕上げなどの金型作製に寄与できる皮膜層を作製することに成功し、成形評価に資することができた。しかし、金型駒に対して目標値  $50\ \mu\text{m}$  以上の製膜は、まだ成功しておらず、十分な密着性確保と併せて、今後の課題として残っている。本来導電性の低いジルコニア層を電解析出を用いて厚く成長させる技術は他にはなく、断熱層という用途だけでなく、他にも応用可能な製膜技術として提案可能であると考えている。

(2)〔1-2〕ジルコニウム (Zr) めっき〔熔融塩電気化学めっき法〕の検証

【吉川化成株式会社】

i) 補助事業の具体的内容

A、熔融塩電気化学めっき法

同志社大学の研究ベンチャー企業でアドバイザー企業でもあるアイ・エムセップ株式会社の『熔融塩電気化学工法 (MSEP)』を利用して、Step①：熔融塩中で電気化学めっきをおこない、試験基材上にジルコニウム (Zr) 膜を析出させることができるか事前検証。Step②：①の結果より熔融塩電気化学装置の製作・導入、および再現検証。Step③：ジルコニウムの焼結酸化によるジルコニア化、Step④：金型駒へのジルコニウム膜生成検証。以上の内容を実施。

B、大気圧プラズマ洗浄

従来の溶剤等を使用したウェット洗浄と大気圧プラズマを使用したドライ洗浄を比較し、ドライ洗浄がウェット洗浄と同等レベルあるいは同等以上の効果を目指として、洗浄条件の最適化を図っていく。

ii) 目標値

目標値：50 $\mu$ m以上の Zr 層を構成する

iii) 成果A

Step①

当初は、溶媒に「塩化リチウム+塩化カリウム」の混合塩を使用した塩化物浴での検証を行った。しかし良好な試作結果を得られなかった為、より高温でも浴内が安定しイオンの形態が金属と相性が良い、「フッ化リチウム+フッ化カリウム+フッ化ナトリウム」の混合塩を使用したフッ化物浴に変更した。ジルコニウムイオン源もフッ化ジルコニウムと酸化ジルコニウムの混合イオン源に変更し、浴温度 800℃で検証試作を行った結果、膜厚 50~100 $\mu$ mの密着性のある厚いジルコニウム膜を析出させることに成功した。但し、成膜された表面は非常に起伏に富み、膜の表面粗さの問題が残る結果となった。(図1-2-1)



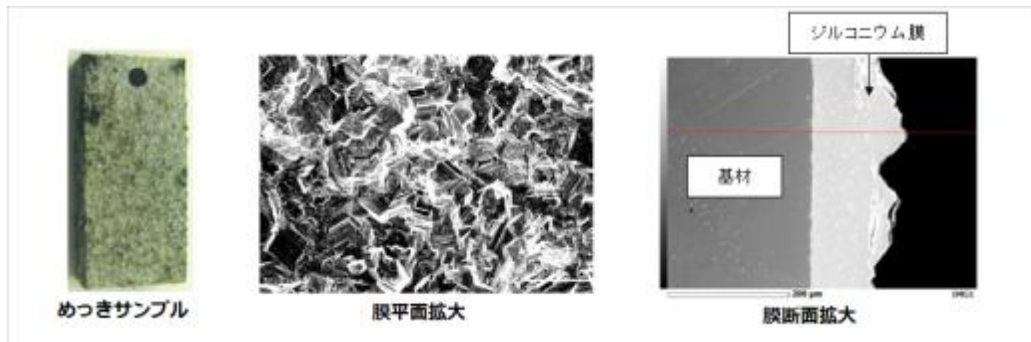


図1-2-1 【ジルコニウムめっきサンプル写真①】

この膜の表面粗さの問題解決を図るため、ジルコニウムイオン源をフッ化ジルコニウムと酸化ジルコニウムの混合イオン源からフッ化ジルコニウムカリウムに変更し、電流値、電解時間などのパラメーターを変化させジルコニウムめっきを行なった。結果、膜厚がさらに厚い 200 $\mu\text{m}$ の密着性のあるジルコニウム膜を析出させることができたが問題解決まで至らなかった。(図1-2-2・図1-2-3)

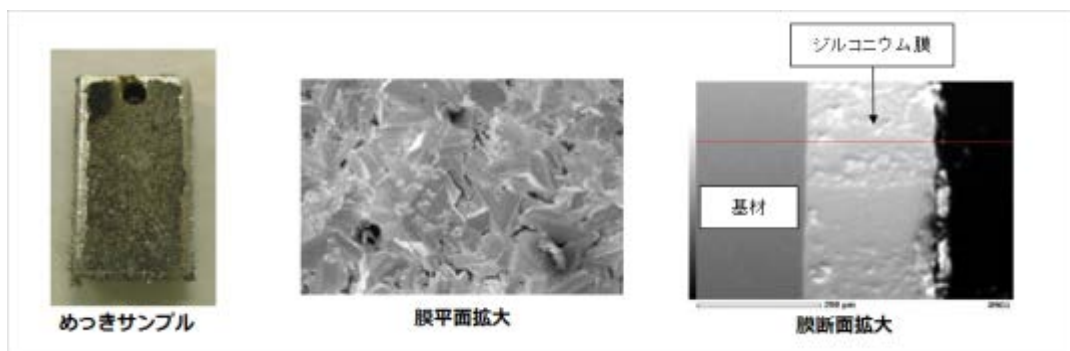


図1-2-2 【ジルコニウムめっきサンプル写真②】

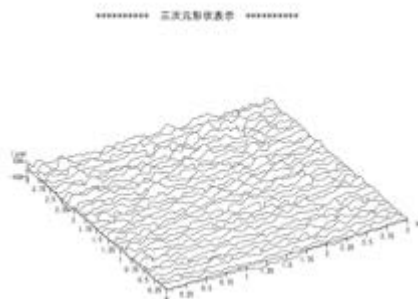


図1-2-3 【表面粗さ測定結果】



## 【公開版】

そこで、ジルコニウム膜表面を直接加工することで表面粗さの問題を解決することとした。結果、ジルコニウム膜の剥がれもなく加工がおこなえることが確認でき、ジルコニウム膜の密着性を改めて証明することができた。(図1-2-4)

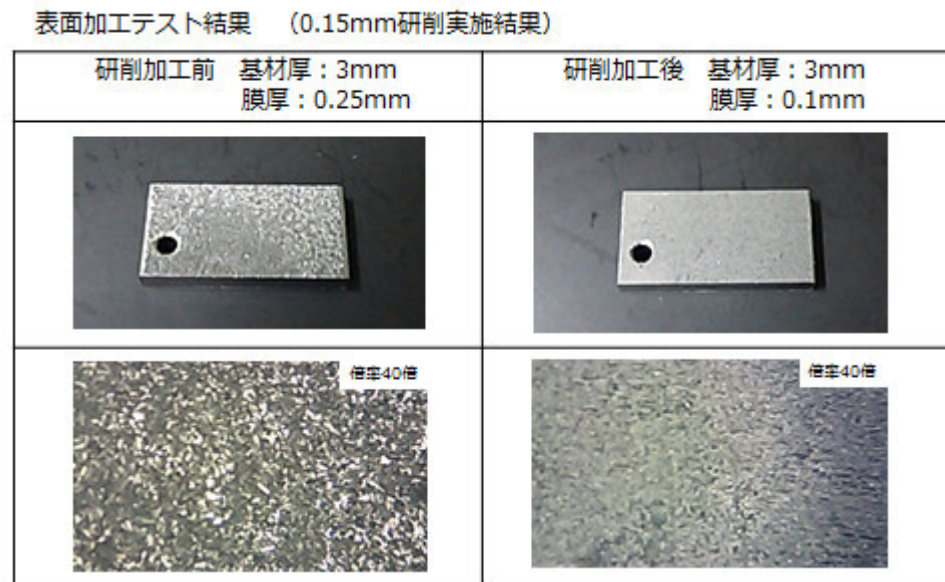


図1-2-4 【研削加工テスト結果】

### Step②

Step①成果をもとにフッ化物浴中でのジルコニウム成膜が可能と判断し、研究開発用の溶融塩電気化学装置の設計・製作を行った。

### Step③

溶融塩電気化学工法によるジルコニウム成膜が可能ということがわかり、さらに目的である断熱性を被膜に持たせるため、膜を酸化させてジルコニア( $ZrO_2$ )に変換する検証を行った。具体的には加熱処理(500℃、30分)を行い、SEMおよびX線解析で膜の観察をした。結果、SEMのデータより酸化による酸素原子の増加を確認。X線解析結果からも $ZrO_2$ への変換がなされたものと予測できるデータが得られた(図1-2-5)。

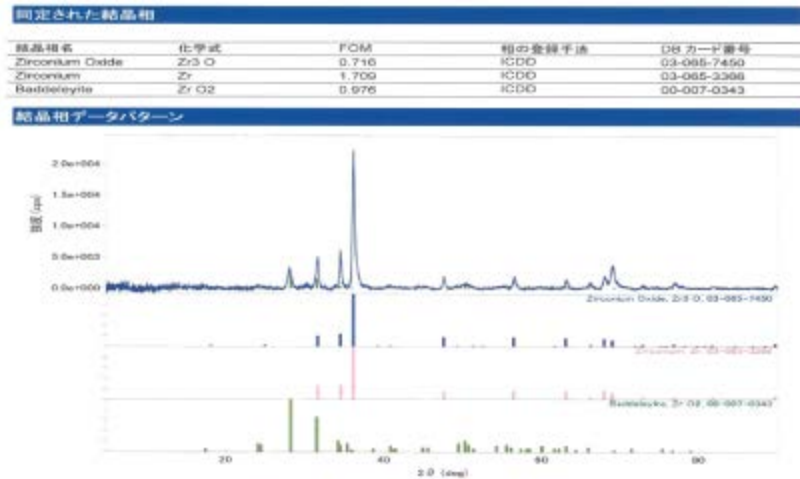


図1-2-5 熱処理後の X 線解析結果

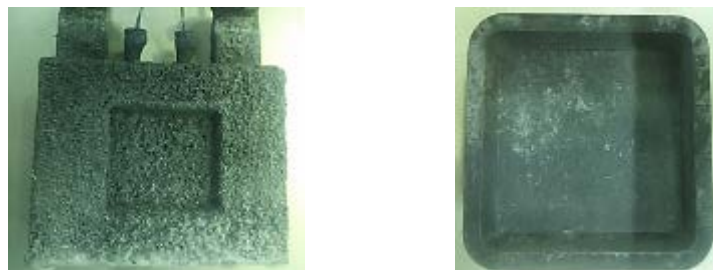
Step④

Step①～③の結果を経て、実際に成形を行う金型駒への熔融塩めっきを行った。金型駒は 120mm×100mm×25mm を作成、800℃という高温での加工となる為、マスキングも金型駒と同鋼材でジグを作成し対応した（図1-2-6）。



図1-2-6

上記の駒・ジグを使い、実際に熔融塩電気化学装置によるジルコニウムめっきを行ったものが下記の写真となる（図1-2-7）。



めっき直後の状態（駒+ジグ）

超音波洗浄後の駒

図1-2-7

## 【公開版】

めっき直後は金型駒とシグ全体に熔融塩が固化し付着した状態で坩堝より引き上げられる。その後、超音波洗浄で不必要な塩を取り除き、シグから金型駒を取り外すことでジルコニウム被膜がなされた金型駒を得ることができた。加工後の測定で表面の凹凸は予想通り激しく（※Step①）、 $60\mu\text{m}$ ちかいギャップが存在した（図1-2-8）。

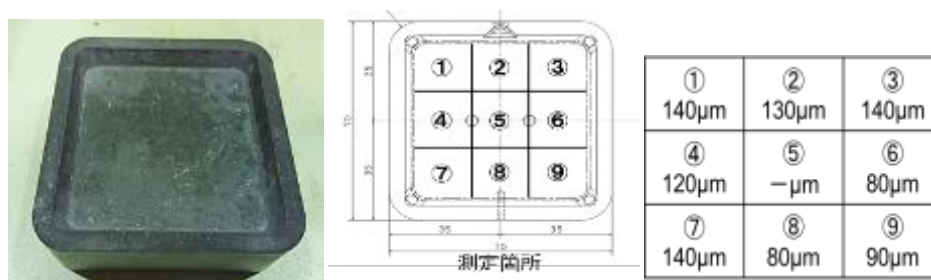


図1-2-8

従って、表面の凹凸はマシニングセンタによる切削加工で除去し、最終的には $80\mu\text{m}$ ほどのジルコニウム被膜がほどこされた金型駒を熱処理し、目標とする $50\mu\text{m}$ 以上のZr膜をもつ金型駒を作成することに成功した。

### 成果B

めっき加工の第一工程である「洗浄」においてドライ環境での洗浄をコンセプトに大気圧プラズマ洗浄装置を導入、検証をおこなった。

この検証の目的は従来の溶剤等を使用したウェット洗浄と大気圧プラズマ洗浄によるドライ洗浄を比較し、ドライ洗浄がウェット洗浄と同等レベルあるいは同等以上の効果があるかを確認することにある。ドライ洗浄による効果が同等以上であれば生産時の設備導入コスト・導入スペース・環境対応において大きなメリットがある。

プラズマ洗浄は、圧縮エアーを使用した酸化反応による有機物除去の効果がある方法と、窒素+水素の混合ガスを使用した還元反応による酸化膜除去の効果がある方法の2種類を行なった。検証方法として、洗浄が難しい銅材を使用し、下記めっき工程で無電解ニッケルめっきを行ない、曲げ試験での密着性評価で、洗浄効果の評価を行なった。

めっき工程

A. 通常洗浄

「アルカリ浸漬脱脂」⇒「酸活性」⇒「無電解ニッケルめっき」

B. 洗浄なし

「酸活性」⇒「無電解ニッケルめっき」

C. プラズマ洗浄

「プラズマ圧縮エア－処理」⇒「酸活性」⇒「無電解ニッケルめっき」

D. プラズマ洗浄

「プラズマ混合ガス処理」⇒「酸活性」⇒「無電解ニッケルめっき」

結果、洗浄なし工程でめっきの剥がれがあり、予想通りの結果であった。

プラズマ洗浄方法の比較では、混合ガスを使用した方法の方が、洗浄効果が高く、通常洗浄と比較しても大きな差が見られず、同等レベルの効果があった。(図1-2-9)

めっき工程	曲げ試験後サンプル	評価
A.通常洗浄		○
B.洗浄なし		×
C.プラズマ処理 圧縮エア－		△
D.プラズマ処理 混合ガス(窒素+水素)		○

図1-2-9 【洗浄検証結果】

iv) 効果A

溶融塩電気化学装置によるジルコニウムめっきの成膜が確認できた（100  $\mu\text{m}$ 以上）。金型への応用については表面の凹凸を切削し、熱処理による酸化で対応が可能。目標である50  $\mu\text{m}$ 以上の成膜を可能とした。

効果B

混合ガスによる還元反応を利用した大気圧プラズマ洗浄は従来のウェット洗浄と同等の効果を得ることができた。洗浄工程の小スペース化・環境対応において非常に有益な成果を確認することができた

(3)〔1-3〕ニッケル（Ni）めっき〔無電解めっき法〕の検証

【株式会社ナクロ】

i) 補助事業の具体的内容

(1-1) 及び(1-2) で得られた断熱層の上に、保護層として無電解ニッケルめっきを付与するプロセスを検討した。

ii) 目標値

目標値：密着強度：1kg/mm<sup>2</sup>以上、表面粗さ：1 μm 以下

iii) 成果

ジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）めっき上の無電解ニッケルプロセスの検討

ジルコニウムを含む水溶液の電解反応で得られたジルコニア膜上への無電解ニッケルめっきは、Pd触媒付与後、アンモニアアルカリ性の無電解ニッケルめっきを用いることで、ジルコニア膜表面に全面ニッケルめっき析出が可能となった。しかし、析出したままのジルコニア表面上に無電解ニッケルめっきを行うと、ジルコニアの葉っぱ状構造物が破断することにより、密着強度を得ることはできなかった。そこで熱処理及びテープ除去の繰り返し成膜を行ったジルコニア膜上に無電解ニッケルめっきの検討を行った。ジルコニアの熱処理の温度が変わると、ジルコニア膜の組成変化及び結晶構造の変化が起こり、無電解ニッケルめっきの析出及び密着性に大きく影響した。断熱性が期待される熱処理温度350℃で繰り返し成膜したジルコニア膜上に、全面析出、且つ密着性良好な無電解ニッケルめっきを得るための条件を検討した結果、最終的に表1-3-1に示す工程となった。アンモニアアルカリ性無電解ニッケルめっき、及びその後の無電解ニッケルめっき工程の反応ガスにより、破断して取れやすいジルコニアを除去していることが、密着性の向上に寄与していると考えられる。超音波やブラッシング等、取れやすいジルコニアを除去する工程も検討したが、良い結果を得られるものは無かった。

表1-3-1 シルコニア上の無電解ニッケルめっき処理工程

工程
① 脱脂
② Pd 触媒付与
③ アンモニアアルカリ性無電解ニッケルめっき
④ 無電解ニッケルめっき
⑤ Sn 吸着 (センシタイジング)
⑥ Pd 触媒付与 (アクチベーション)
⑦ 無電解ニッケルめっき

熱処理350℃で得られたジルコニア/無電解ニッケルめっき断面を図1-3-1に示す。この断面膜厚測定情報をもとに蛍光 X 線膜厚測定器の設定を行ったところ、ジルコニア膜及びニッケルめっきは、各層同時に測定可能であることを見出した。

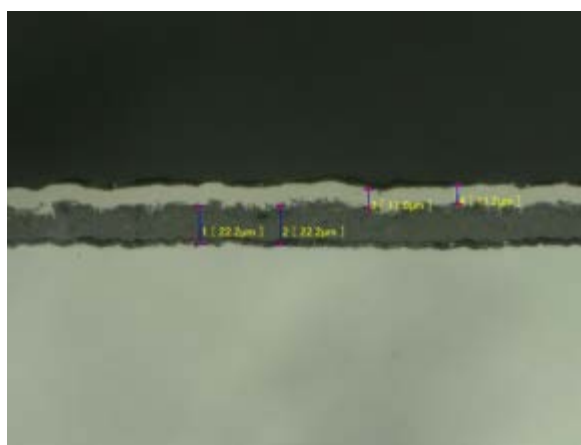


図1-3-1 シルコニア/無電解ニッケルめっき断面

ジルコニア上の無電解ニッケルめっき処理を行うと、無電解ニッケルめっき液中では、めっき中にとれたジルコニウムが核となり、被めっき物（金型）以外の場所（めっき浴槽）でも反応が始まる。やがて無電解ニッケルめっき液は分解してしまう。めっき液中の安定剤である Pb が大幅に減少していると予想された。原子吸光分光光度計でめっき液中の Pb 濃度を分析したところ、一回の使用で約20%の減少が確認できた。この結果をもとに適切な Pb 補給を行えば、めっき液の分解を防止することが期待できる。

### ジルコニウム（Zr）めっき上の無電解ニッケルプロセスの検討

融塩電解法で得られたジルコニウムめっき上に無電解ニッケルめっきを行う方法を検討した結果、最終的に表1-3-2に示す工程となった。無電解ニッケルめっき後熱処理を行うことにより、テープ試験に耐えるめっきの密着強度を得ることができた。

表1-3-2 ジルコニウム上の無電解ニッケルめっき処理工程

工程
① 脱脂
② 酸エッチング
③ コンディショニング
④ Pd 触媒付与
⑤ 無電解ニッケルめっき
⑥ 熱処理

### 金型への無電解ニッケルめっき

(1-1)(1-2)で得られた断熱層は、表面の凹凸が大きい。無電解ニッケルめっきはレベリング効果がほぼ無い為、得られた断熱層上にめっきを行うだけでは、表面粗さの目標値を達成させることは難しい。表面粗さの目標値を達成させる為、金型へのめっき処理では、無電解ニッケルめっきを厚付けし、ニッケルめっき表面を切削加工することを検討した。(1-1)で得られたジルコニア膜上に下地無電解ニッケルめっき後、厚付け無電解ニッケルめっき 150 $\mu$ mを行った金型写真を図1-3-2に示す。また(1-2)で得られたジルコニウムめっき上に下地無電解ニッケルめっき後、厚付け無電解ニッケルめっき 200 $\mu$ mを行った金型写真を図1-3-3に示す。



図1-3-2 ジルコニア上の厚付け無電解ニッケルめっき金型





図1-3-3 シルコニウム上の厚付け無電解ニッケルめっき金型

金型に厚付けされた無電解ニッケルめっき表面を切削加工することにより、表面粗さ  $Ra0.2\mu m$  を達成することができた。切削加工後の金型写真を図1-3-4に示す。

また、ジルコニア上の無電解ニッケルめっきの密着強度を測定したところ、 $0.1\text{kg}/\text{mm}^2$  以下で未達成であったが、テープ試験、厚付け無電解ニッケルめっきの切削加工、及び樹脂成型に耐える密着強度は確保できた。



図1-3-4 ニッケルめっき切削加工後金型

#### iv) 効果

ジルコニア膜及びジルコニアめっき上に、無電解ニッケルめっきを行うプロセスを確立することで、断熱層上の保護層を形成することが可能となった。さらには表面切削可能な厚付け（ $150\sim 200\mu m$ ）の無電解ニッケルめっきを行うことも可能となった。しかし密着強度はまだ不十分なものであるので更に検討していきたい。

(4)〔1-4〕皮膜の断熱性の評価

【大阪産業技術研究所（旧大阪市立工業研究所）】

i) 補助事業の具体的内容

主として金型基材上に製膜された、シリコニア等のジルコニウム化合物の膜を対象試料として、熱伝導率を測定する。皮膜の熱伝導率として  $5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以下を目指し、製膜条件の最適化を図っていく。

ii) 目標値

目標値： $5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以下

iii) 成果

■ 導入装置と標準的試料に関する基礎検討

熱伝導率測定装置に関して、大阪産業技術研究所（旧大阪市立工業研究所）には、既存装置として、レーザーフラッシュ法の原理に基づく装置がある。このレーザーフラッシュ式装置は、精度の高いデータが得られるが、一方で、薄膜試料の測定は困難であること、装置の温度安定性を確保するために時間がかかること、カーボン微粒子を塗布という前処理が必要、といった問題がある。本事業では、限られた時間内で多量の  $\text{ZrO}_2$  および Zr めっき膜の熱伝導率を測定しなければならない。そこで、平成 26 年度、これらの問題をクリアできる、温度波分析法という原理に基づく熱伝導率測定装置（ai-Phase）を導入した（図 1-4-1）。



図1-4-1 ai-Phase Mobile 1u (株式会社アイフェイズ) 装置図

温度波分析法は、試料の前処理不要で簡便でありながら、ISO22007-3 で規格化されている信頼性の高い測定手法であり、 $50\mu\text{m}$  程度の薄いジルコニアおよびジルコニウムめっき膜の測定が可能である。既存装置と併用することで、精度、信頼性、時間を両立する高スループットな測定をもって、目標値クリアを図ることとした。

レーザーフラッシュ法および温度波分析法ともに、試料厚みが測定データの信頼性および再現性に影響を及ぼす。両装置を用いて、HPM38 と SUS304 板材の熱伝導率に及ぼす試料厚さの影響を詳細に検討した。レーザーフラッシュ法においては、1mm 厚、ai-Phase については 0.6mm 厚で、HPM38 熱伝導率の製品カタログ値と一致した。レーザーフラッシュ法については、HPM38 板材が  $300\mu\text{m}$  厚、 $400\mu\text{m}$  厚においては若干カタログ値よりも熱伝導率が低くなる傾向が見られたが、再現性の高いデータを取得できることが分かった。ai-Phase については詳細に測定条件設定を検討することで、標準物質や HPM38/SUS304 などの鉄系材料について、再現性のあるデータを得ることに成功した。

さらに、無電解 Ni-P めっき薄体、厚さを変えた4種類（厚さ：0.3 mm、0.4 mm、0.7 mm、1.0 mm；株式会社ナクロ提供）の試料の熱伝導率を測定した。その結果、温度波分析法（ai-Phase Mobile 1u）では、試料厚さ

## 【公開版】

0.5 mm 以下でレーザーフラッシュ法による測定値と良い一致を示した。厚さを管理することで、温度波分析法が有効に適用できることがわかった。無電解 Ni-P めっき薄体試料の熱伝導率測定値は 7.938~10.214 W/m・K で、文献値 4.39~5.65 W/m・K と比べて高い値を示した。X 線回折の結果と考え合わせると、これは皮膜が微結晶であることが影響しているためと考えられる。

### ■シリコニア皮膜の熱伝導率測定

つぎに、シリコニア皮膜の熱伝導率測定に向けた検討をおこなった。SUS304（厚さ 0.3mm、膜部分面積 10mm×30mm）上に、(1-1) で述べた「くりかえし法」で作製した皮膜について、上記2つの測定方法で熱拡散率の測定をおこない、SUS304 のみ（熱処理済み）の測定値と比較した。

図1-4-2に、AFZ 濃度：0.06M の液から電析→熱処理→テープ剥離処理をくりかえし法で作製した皮膜（測定部分3ヶ所 A、B、C の膜厚 A:53 $\mu$ m、B:52 $\mu$ m、C:53 $\mu$ m）の熱拡散率測定結果を示す。

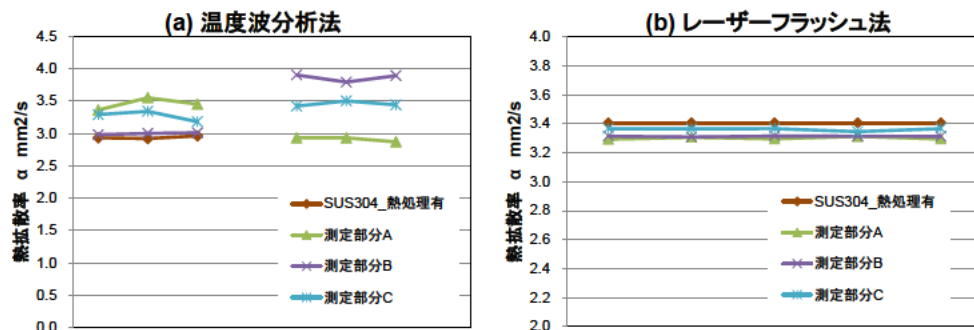


図1-4-2 SUS304（熱処理後）の熱拡散率と SUS+皮膜の熱拡散率(a) 温度波分析法、(b)レーザーフラッシュ法

温度波分析法でバラツキは少なく、SUS304 と同等の値、またレーザーフラッシュ法ではバラツキは少なく、SUS304 に比べて低い値を示した。

この膜については、レーザーフラッシュ法での測定で、2層モデル解析が可能であり、皮膜単独の熱拡散率の計算をおこなった。さらに、

$$\text{熱伝導率} = \text{熱拡散率} \times \text{比熱} \times \text{密度}$$

## 【公開版】

の関係から、熱伝導率を算出した。比熱については単斜晶ジルコニアの文献値：0.455 J/g/K、密度については、膜厚と重量から計算した値（実測値）：2.07 を用いた。これら、熱拡散率と熱伝導率の算出値を図1-4-3に示す。

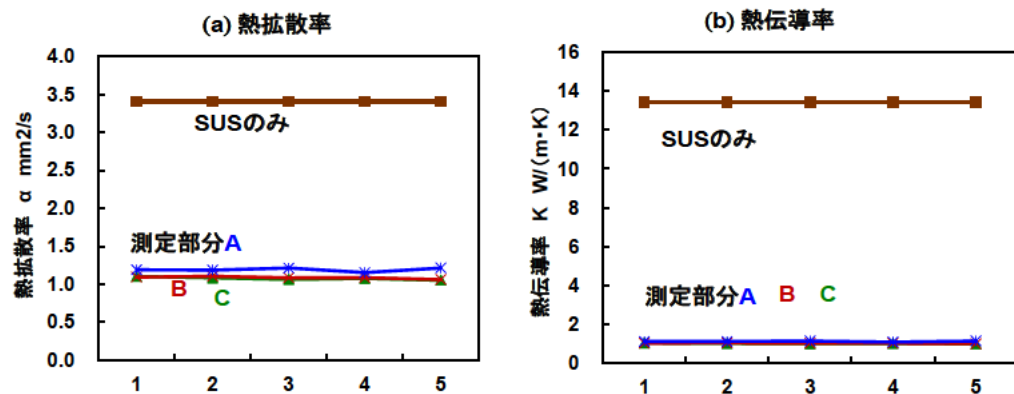


図1-4-3 SUS304 およびジルコニア皮膜単独の(a)熱拡散率と(b)熱伝導率

皮膜単独の熱伝導率として SUS304 に比べて低い値：1.05  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ （平均値）が得られた。これは技術的目標値：5  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  よりも低く、技術的目標値をクリアすることができた。

SUS304（厚さ 0.3mm）上に AFZ 濃度：(a)0.06M または(b)0.02M の液から電析、熱処理、超音波処理のくりかえしで作製した皮膜（膜厚平均それぞれ(a)116.3  $\mu\text{m}$ 、(b)58.3  $\mu\text{m}$ ；マイクロメーターで測定）の熱拡散率測定（レーザーフラッシュ法）では、2層モデル解析を適用した結果、皮膜の熱伝導率は、それぞれ(a) 1.23~2.59  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、(b) 1.09~1.22  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  となり、いずれも技術的目標値：5  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  をクリアすることができた。

#### iv) 効果

新たに導入した装置に関して、SUS304、HPM 試験片、無電解 Ni-P めっき薄体の熱伝導率測定を通して検証をおこない、有効性を確認し、精度良いデータを得るための知見を得ることができた。さらに、レーザーフラッシュ法装置とも併せて、SUS304 上のくりかえし法で作製したジルコニア皮膜の熱

## 【公開版】

拡散率測定に取り組み、得られたデータをもとにジルコニア製膜条件の検討にフィードバックした結果、指標の一つである熱伝導率の技術的目標値  $5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以下を達成することができた。この条件を金型駒への製膜における標準条件として適用することができ、スムーズな開発検討に役立てることができた。両装置の適切なコラボレーションが、熱伝導率評価が必要になる様々な部材開発に極めて有効であると考えられる。

### (5)〔2-1〕通常金型の製作

【吉川化成株式会社】

#### i) 補助事業の具体的内容

本研究開発の基準となる通常金型の製作

#### ii) 成果

外観の比較検証が可能な成形品部品の形状設計を行い、(図2-1-1)「アクティブ制御金型」「断熱金型」との比較検証が可能になる様、入駒交換が可能になる金型設計・製作を行った。(図2-1-2・図2-1-3)

金型完成したことにより、テーマ〔3-1〕に取り組むことが出来た。

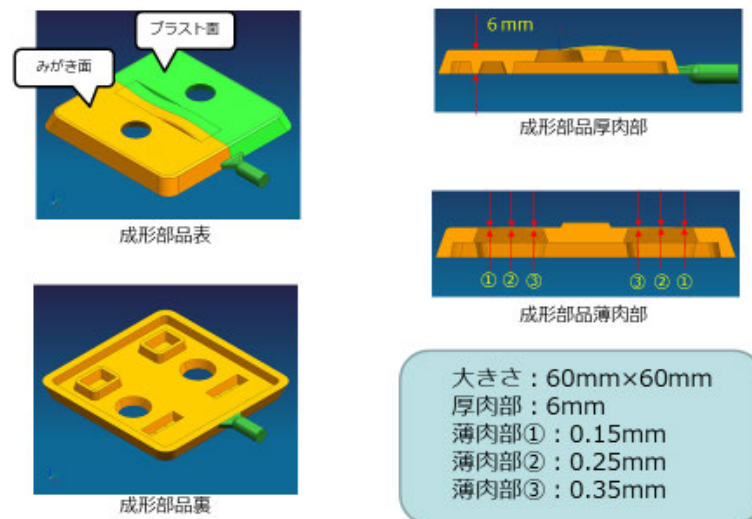


図2-1-1 【成形部品図】



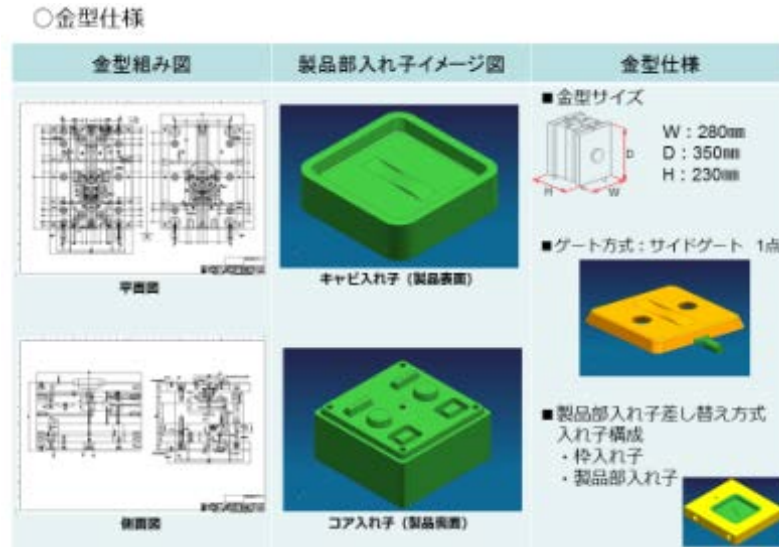


図2-1-2【金型仕様】



図2-1-3【金型写真】

iii) 効果

入駒交換により通常成形法・アクティブ制御成形法・断熱金型法の検証確認が行なえ、計画的な取り組みが可能となった。

(6)〔2-2〕「アクティブ制御」(急速加熱冷却法)金型の製作

【吉川化成株式会社】

i) 補助事業の具体的内容

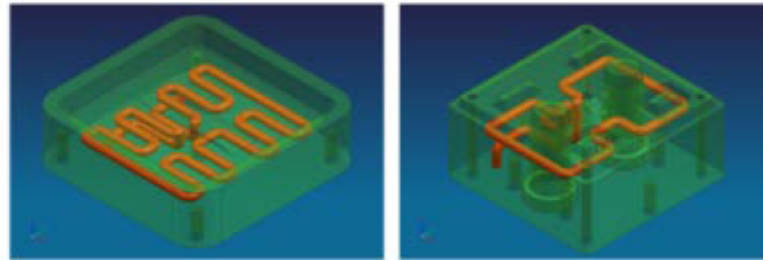
3D 温調回路をもった金型入駒の製作。

ii) 成果

アクティブ制御成形法に適した 3D 温調回路をもった金型入駒の設計・製作を行った。(図2-2-1)

テーマ〔2-1〕で製作した金型に入駒を取り付けことで、テーマ〔3-

2) を取り組むことが出来た。



3D温調回路イメージ図

図2-2-1【金型入駒図】

iii) 効果

アクティブ制御成形法に適した入駒のため、アクティブ制御成形法の評価が正しく行え、数値化が可能となった。

(7)〔2-3〕「パツツ」制御」金型の製作

【吉川化成株式会社】

i) 補助事業の具体的内容

研究テーマ〔1-1〕、〔1-2〕の成果である金型駒をつかい金型を製作する。

ii) 成果

①大阪産業技術研究所

(ZrO<sub>2</sub>めっき) 金型駒



②吉川化成

(Zrめっき) 金型



③ナクロ (Ni-Pめっき)







④吉川化成（表面切削加工）

図2-3-1 製作工程

図2-3-1に示す通り、研究テーマ〔1-1〕、〔1-2〕、〔1-3〕の成果から金型駒のめっき加工を施し、最終的な表面加工をマシニングセンタによる切削加工をすることで射出成形が可能な金型駒を作成した。

iii) 効果

断熱効果確認を目的とした研究テーマ〔3-3〕のための「パツツ」制御」金型を製作することができた。

(8)〔3-1〕通常金型による成形

【吉川化成株式会社】

i) 補助事業の具体的内容

研究テーマ〔2-1〕の金型を使用し、通常成形を実施。得られた成形品のウェルド、ヒケ、光沢度などの確認・測定を行い、高度化の基準となる数値化を行う。

ii) 目標地

基準となる成形条件の確定、および製作した成形品の外観確認・測定数値化

iii) 成果

テーマ〔2-1〕で製作した金型で、成形材料にポリカーボネート樹脂（GF20%：黒）を使用し、成形条件、保圧1段目 170Mpa・保圧2段目 70Mpa・冷却時間 10 秒・サイクル時間 24 秒・金型実温度 97℃で通常成形を実施した。通常成形で得られた成形品の外観確認とウェルド、ヒケ、光沢度を測定し、断熱金型法での目標値を決定するためのデータ取りを行った。結果は、テーマ〔3-2〕で報告。

今回、通常成形での流動解析も実施した。流動解析条件は実成形条件を使用し、外観確認・充填過程確認を行い、実成形と大きな差がない解析結果が得ら

れた。(図3-1-1)

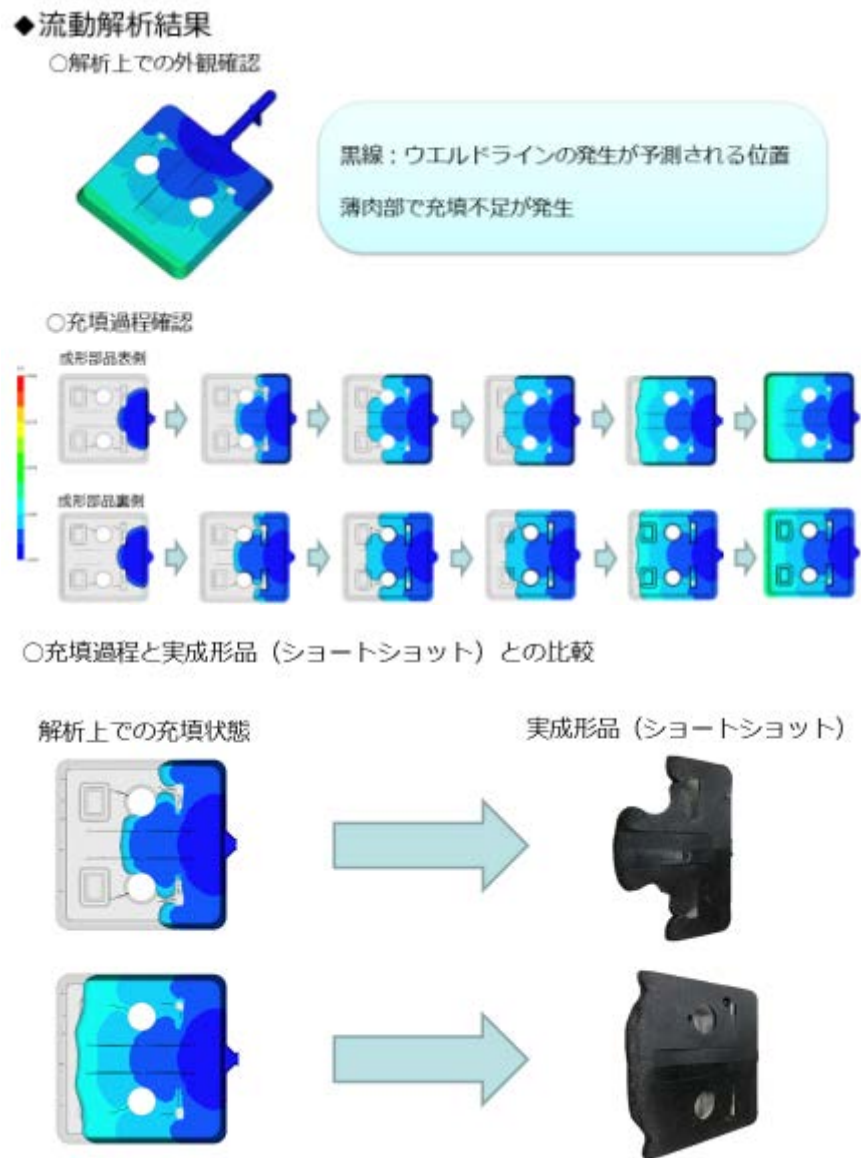


図3-1-1 【流動解析結果】

iv) 効果

断熱金型法の目標数値を決定するための比較検証に必要なデータが得られた。

(9)〔3-2〕「アクティブ制御」(急速加熱冷却法) 金型による成形

【吉川化成株式会社】

i) 補助事業の具体的内容

高感性樹脂成形品を得るための方法論の一つである「アクティブ制御」法では金型キャビティ内へ樹脂を充填する前に、金型温度を樹脂が持つ熱変形温度以上の温度に急速加熱し、その後樹脂を射出することで樹脂の流動性を著しく改善し転写性を向上することで、表面高品質の成形品を得ることができる。また冷却工程には熱変形温度以下の金型温度に急速冷却することで、固化速度をはやめ、外観不良削減を実現するという技術である。この工法における「高感性」度を数値化し、その他工法・新技術との比較検証することが目標となる。

ii) 成果

テーマ〔2-1〕で製作した金型に、テーマ〔2-2〕で製作した入駒を取り付け、前年度導入した ATT 加熱冷却金型温度制御装置を使用し、「アクティブ制御」(急速加熱冷却法)成形を実施。成形材料は、テーマ〔3-1〕と同じポリカーボネート樹脂(GF20%:黒)を使用し、成形条件、保圧1段目120Mpa・保圧2段目70Mpa・冷却時間60秒・サイクル時間74秒・金型実温度 高温時、約170℃・低温時、約70℃で実施。得られた成形品の外観確認とウェルド、ヒケ、光沢度を測定し、断熱金型法での目標値を決定するためのデータ取りをし、テーマ〔3-1〕と比較検証を行い、断熱金型法での目標値の決定を行なった。

成形条件比較

アクティブ制御成形では、通常成形に比べて低い保圧での成形が可能。しかし、高温・低温の切り換えがある為、サイクルタイムが長くなる。

射出成形条件比較				
	通常成形		アクティブ制御成形	
保圧 1段目	170Mpa		120Mpa	
保圧 2段目	70Mpa		70Mpa	
冷却	10s		60s	
サイクルタイム	24s		74s	
温調機設定温度	100℃		高温180℃・低温80℃	
金型実測温度	キャビ	97℃	高温時	低温時
	コア	97℃	キャビ	171.2℃
使用材料	帝人株式会社			
	パンライト GN-3720L (PC+GF20%)			

図3-2-1 【成形条件比較】

外観結果比較

ガラス浮き、ウェルドが消え、アクティブ制御成形の効果が確認された。(図3-2-2)



図3-2-2 【外観比較結果】

ウェルド測定結果比較

ウェルドが消え、アクティブ制御成形の方が優れているデータを得ることが出来た。(図3-2-3)



図3-2-3【ウェルド測定結果】

ヒケ測定結果比較

アクティブ制御成形は、ヒケ深さが浅く、優位性を確認することが出来た。(図3-2-4)

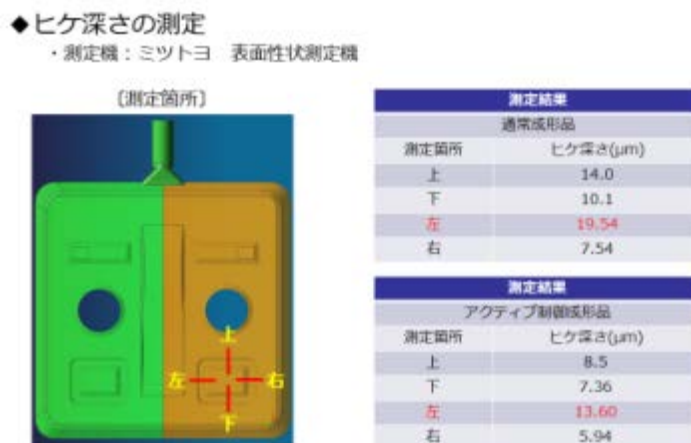


図3-2-4【ヒケ測定結果】

光沢度測定結果比較

アクティブ制御成形は、光沢度が良く、優位性を確認することが出来た。(図3-2-5)



図3-2-5 【光沢度測定結果】

上記比較検証結果をもとに下記の内容で断熱金型法の目標数値を決定。

成形条件：保圧1段目 120Mpa、保圧2段目 70Mpa、

サイクル時間 24 秒以下

ウェルド：0 (無し)

ヒケ深さ：13.6μm以下

光沢度：74 以上

iv) 効果

断熱金型法の目標数値を決定することができた。

(10)〔3-3〕「ハットツ」制御（断熱金型法）金型による成形

【吉川化成株式会社】

i) 補助事業の具体的内容

研究テーマ〔2-3〕で製作した金型を使用し、断熱効果を検証する。

ii) 目標

研究テーマ〔2-1〕、〔2-2〕の成果・数値を参考に比較

iii) 成果

一般通常成形金型と「ハットツ」制御金型の表面比較（表面粗さ） 図3-3-1

	通常金型	断熱金型① (ZrO2 めっき)	断熱金型② (Zr めっき)
面粗さ(μm)	0.1199	0.1237	0.1204

大阪産業技術研究所の ZrO<sub>2</sub> めっきによる金型を「断熱金型①」、吉川化成による Zr めっき金型を「断熱金型②」とし、通常金型と表面粗さを測定した結果、いずれの金型も面粗さ：0.12μmとなった。従って、成形前における金型表面状態の差は大きくないという確認をした上で以下の成形検証をおこなった。

〔2-1〕〔2-2〕同様にPC+GF20%の成形材料で成形をおこなった。

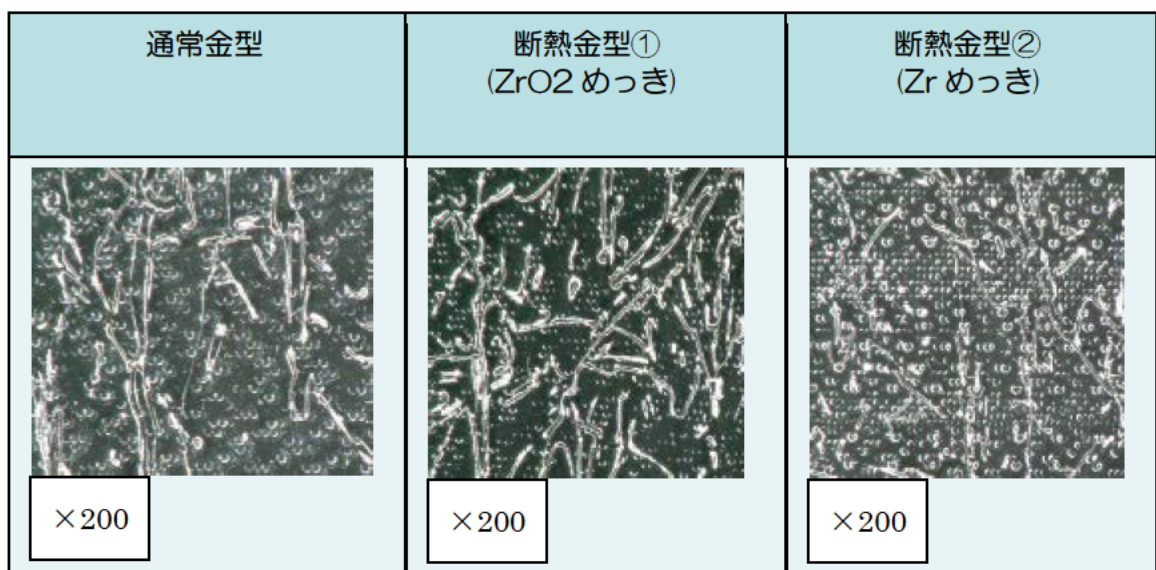


図3-3-2



	通常金型	断熱金型① (ZrO <sub>2</sub> めっき)	断熱金型② (Zrめっき)
面粗さ(μm)	0.32	0.25	0.30

図3-3-3

結果、図3-3-2のように断熱金型①・②ともに目視レベルでは通常金型と変わらず、断熱効果は見られなかった。200倍の顕微鏡画像では断熱金型①での艶が向上しており、面粗さを測定したところ断熱金型①は通常金型より面粗さが0.07 μm向上しており（図3-3-3）、断熱金型②ではほとんど変化が無いという結果を得た。

従って、今回の断熱金型①および断熱金型②について断熱金型①は表面の艶・表面粗さレベルでは断熱効果が表れているが、求める高感性成形品までには至っていない。断熱金型②においては通常金型と変化が無く、断熱効果が表れていないということが分かった。

断熱効果をより明確にするため、成形品の薄肉部に注目し、わざと保圧を落とすことで未充填の状態を再現（下写真）し比較をおこなった。

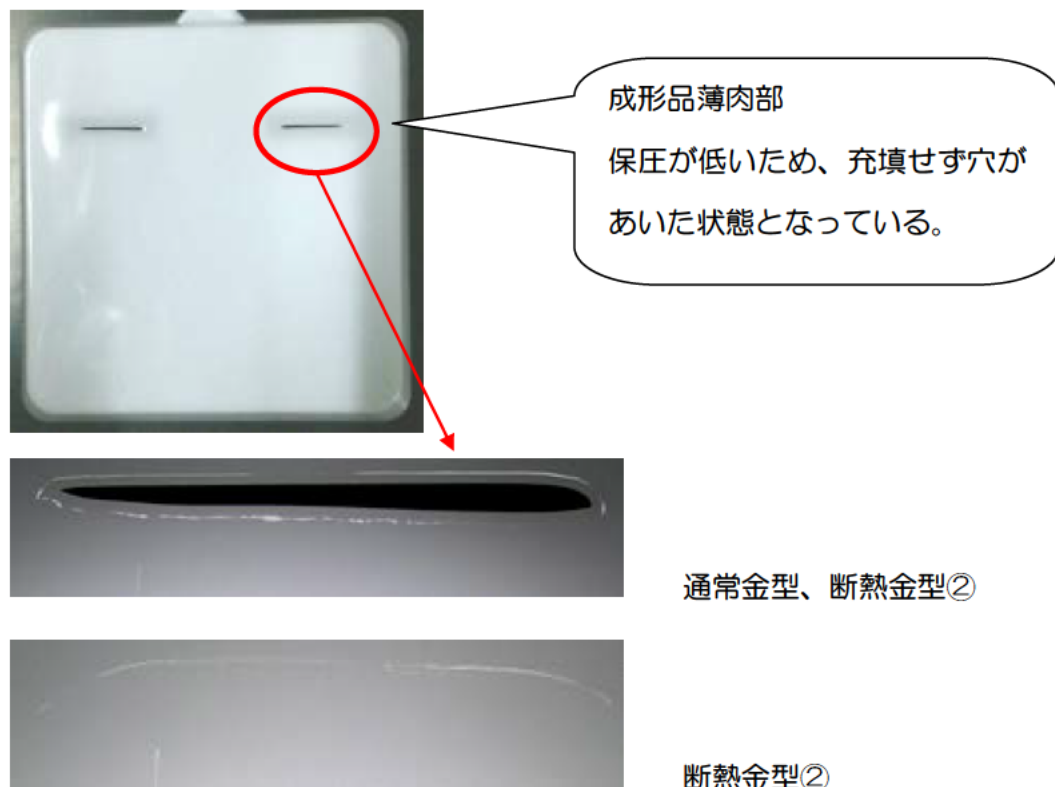


図3-3-4

## 【公開版】

結果、通常金型・断熱金型②は保圧が不十分なため完全な充填にいたらず「穴」が開いた状態となった。一方で断熱金型①は同じ保圧条件でも充填し「穴」が開かないという結果となり、断熱金型①は断熱効果により樹脂温度の急激な低下を僅かばかりであるが抑えられたことにより、樹脂流動が確保され「穴」が開くことがなく完充填したと予測できる。

### iv) 効果

検証結果より

#### 1、断熱金型① (ZrO<sub>2</sub> めっき) → 断熱効果あり

※課題：金型駒における ZrO<sub>2</sub> 膜の必要肉厚を確保できていない (10 μm)

#### 2、断熱金型② (Zr めっき) → 断熱効果なし

※課題：Zr の酸化処理に問題があると予測

という結果・課題を見出した。

具体的に1は〔1-1〕でも述べているが、初期段階における検証サンプルでは膜厚：50 μmを実現し、繰り返しによるめっき工法で ZrO<sub>2</sub> めっきの膜厚を稼げることを見出した。しかしながら金型駒へのめっき成膜において、めっきムラ、巣穴等の問題で均一な ZrO<sub>2</sub> 膜を得ることが難しく課題を残したまま現時点で得られる金型駒で成形を行うこととなった。結果 ZrO<sub>2</sub> 膜厚：10 μmでの成形となり、断熱効果は表面粗さ・樹脂流動性において確認はできたが、高外観成形にまでは至らなかった。ZrO<sub>2</sub> 膜での断熱効果の可能性は見出せたが当初目標としていた成果にまでは至っていない。

2は同じく〔1-2〕の成果をもって成形を行ったが、まったく断熱効果を得ることが出来なかった。Zr の膜厚は 50 μm以上で十分であったが、成形結果から推測するに Zr 膜を加熱処理で ZrO<sub>2</sub> に酸化させる工程で、Zr が十分に ZrO<sub>2</sub> に変化しきれていなかったものと思われる。X 線による分析では ZrO<sub>2</sub> の存在を確認し、酸化被膜として生成したものと考えていたが実際に効果は見られなかった。従って加熱処理による酸化が被膜の表面のみに留まり、膜全体の ZrO<sub>2</sub> 化が不十分であったと予測される。従って Zr 膜の熱処理による酸化、ジルコニア化という工法は成形結果をみるかぎり困難という結論に至った。

〔3-3〕(2)「精密成形金型」による基礎検討

【大阪産業技術研究所（旧大阪市立工業研究所）】

i) 補助事業の具体的内容

バンパー等の自動車用外装部品に代表される薄肉大型成形品では、要求物性を満たすためにタルクやゴム成分が、またメタリック色調発現のためにアルミフレーク等がそれぞれ熱可塑性樹脂に混合された複合材料を用いることが多い。成形には多点ゲートが必須であり、金型内での複数の樹脂流動の衝突・合流が避けられず、それに起因する種々の問題が発生する。中でも合流部に沿って成形品表面に発生する微細な筋状の流動痕はウェルドラインとよばれ、機械的物性や意匠性の低下要因となる重大な問題である。高感性樹脂成形について、本事業で解決しようとする問題の1つがこのウェルドラインに起因する外観不良である。

大阪産業技術研究所（旧大阪市立工業研究所）は、長年ウェルドラインに関する研究をおこなっており、多くの知見を得てきた。その中で、ウェルドラインに沿って発生する突起は、樹脂マトリクスの収縮異方性に加え、フィラー自身の配向が関与していること、および樹脂合流部を2次的に流動させることにより低減可能であることが、レーザーラマン分光法による構造観察やダミーキャビティを用いた成形実験によりわかってきた。そこで本事業では、樹脂合流部を意図的に2次流動させるための新規な金型「精密成形金型」を導入し、種々の基礎的な実験をおこなった。具体的には開閉制御可能な2つのゲートを有する矩形のキャビティである。

ii) 目標値

基礎検討のため、特に設置せず。

iii) 成果

■精密成形金型と成型条件等について

本事業で導入した「精密成形金型」は、断熱皮膜を施した金型部材により成形部品を試作するための装置である。外観写真を図3-3(2)-1に示す。

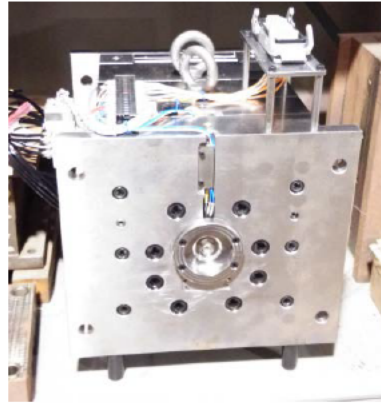


図3-3 (2) -1 精密成形金型外観写真

また、想定される成形品の概略図を図3-3 (2) -2に示す。

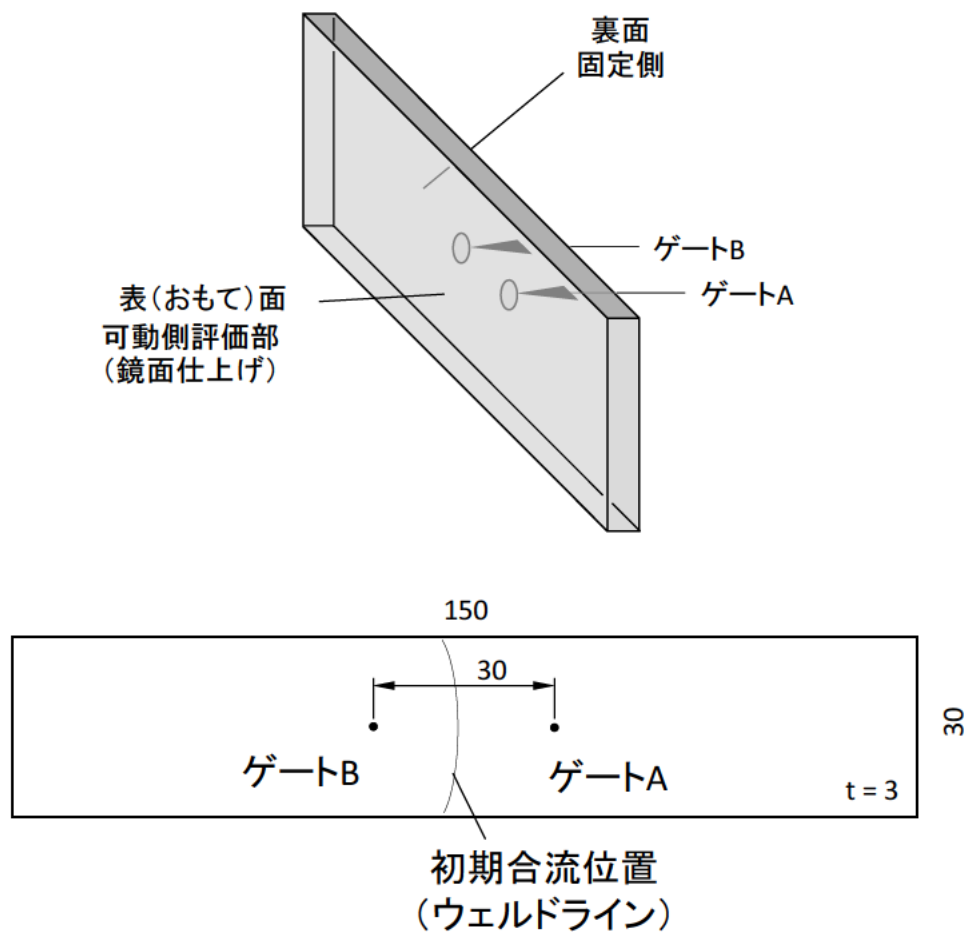


図3-3 (2) -2 成形品略図

150×30×3mm<sup>3</sup>のキャビティの中心から長手方向にそれぞれ 15mm ずつ、計 30mm 隔たったところにホットゲートを有する。射出成形過程においてこれらのホットゲートは充填初期にはいずれも開放しており、任意の時間後に空圧により閉鎖する機構を備えている。これにより樹脂が合流した後に意図的に2次流動が発生するようになっている。なお成形品の外観を評価するためにキャビティの可動側表面は鏡面磨き仕上げを施した。さらに2つのホットゲート間の領域（すなわち 30×30mm<sup>2</sup>のエリア）は入子式とし、本事業において試作される種々の表面処理を施したコマを代替装着できるようになっている。またそれとともに、スプルー内の樹脂を熔融状態に保つためのヒーターとその制御用ユニットを装備する。金型部材の断熱能力は、成形過程における樹脂の合流部に発生するウェルドラインの外観によって評価が特に容易となる。

■成形材料・条件

用いた樹脂の一覧と、成形条件をそれぞれ表3-3(2)-1と表3-3(2)-2に示す。

表3-3(2)-1 供試成形材料

略称	グレード	備考
neatPP	J106MG	ホモポリマー 核剤入り・高剛性品
PP/PS	J106MG+HF-77	PP/PS = 70/30
GFPP	V-7000	GF=20%

表3-3(2)-2 成形条件

項目	数値
シリンダー温度	210℃
ホットノズル温度	215℃
金型温度	40℃
射出速度（スクリュ 36mm）	10mm/s
充填時間	1.66s
保圧	20MPa
保圧時間	10s
冷却時間	15s

## 【公開版】

本実験では、ポリプロピレン（PP）を基材とする成形材料を用いた。成形条件は PP を成形する際に用いられる一般的な条件としたが、樹脂流動過程が追跡しやすいように低速充填を意図し、スクリュ速度を 10mm/s に設定した。また、2つのゲートのうち操作側ゲートをゲート A、反操作側ゲートをゲート B とし、いずれの成形においてもゲート B は常に開放し、ゲート A の開放時間を変化させた。

### ■評価：ゲート開放時間と合流界面貫入距離との関係

neatPP を用い、両方のゲートをいずれも開放させて成形を行った。得られた成形品内部における合流界面の位置をレーザーラマン分光分析により見積もった。つぎに PP/PS ドライブレンドを用い、neatPP の場合と同様に、合流界面位置の変化を観察した。界面位置は、成形品の両端を支持して破壊するまで引張荷重を与え、露出した界面形状から特定した。

### ■評価：成形品の外観に及ぼす合流界面の貫入の影響

GFPP を用い、界面の貫入度を変化させた成形品を調製した。それぞれの成形品における2つのゲート間の表面粗さを小阪製作所製表面粗さ計 SE-3FK により計測した。

### ■結果と考察：ゲート開放時間と合流界面貫入距離との関係

neatPP を用いた計測に関して、成形品内部のレーザーラマンマッピング分析の結果を図3-3（2）-3に示す。

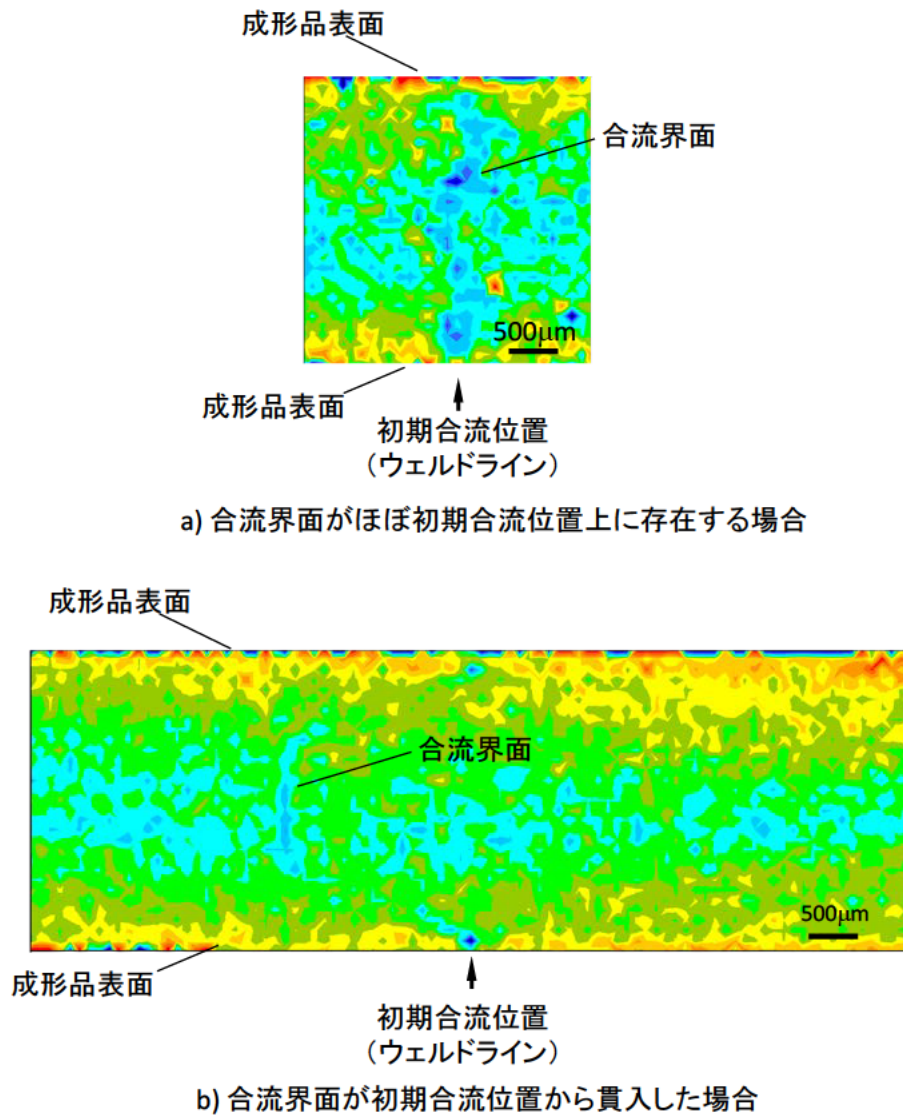


図3-3(2)-3 neatPP のレーザーラマン分光分析による合流界面の観察

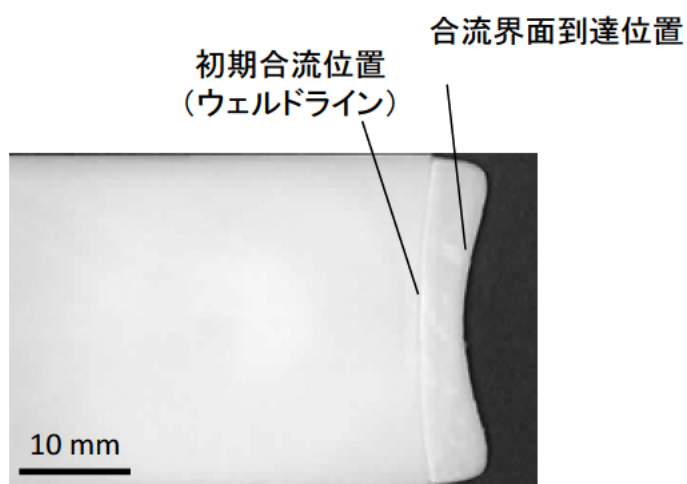
a)、b)ともに両ゲートを開放して成形を行った場合である。図の上下端は成形品表面であり、赤いほど成形品長手方向すなわち樹脂の流動方向に平行に配向した成分が多いことを示している。逆に青いほど流動方向に直交する成分が多いことを示しており、合流界面の位置がこれによって特定できる。a)の場合は流動方向に対してほぼ垂直に界面が存在することがわかる。一方 b)の場合は界面がゲート B 側に 2mm 程度貫入しており、a)とは異なる結果を示した。このように両ゲートを開放させたまま射出を行うという同一の条件でも、界面

## 【公開版】

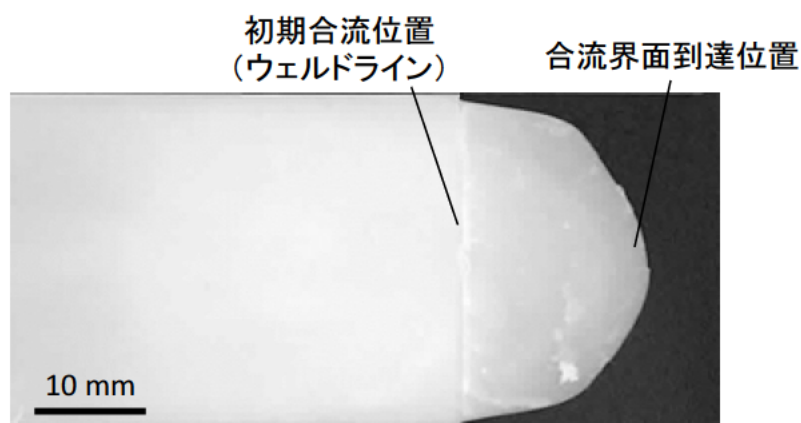
位置の変動がみられることがわかった。ゲートと合流位置とが近接しているため、微小なゲートの圧力差が合流界面に影響しやすく、界面位置の変動が生じやすいものと考えられる。なお、ゲート A の開放時間を 1.6s 以下とすると、あまりに貫入が著しくなり、ラマン分光法ではその位置の特定が困難となることも明らかとなった。

つぎに、PP/PS ドライブレンドを用いた計測をおこなった。PP と PS は非相溶であるため、そのブレンドの合流界面は異種材料同士となることから、界面接着強度は著しく低下する。したがって界面が面外剥離する方向に荷重を与えると、その界面に沿って容易に破断し、結果的に界面形状が観察可能となる。図 3-3 (2) - 4 に実際に破断させた試験片の外観を示す。





a) ゲートA開放時間: 11.66s (保圧過程終了まで開放)



b) ゲートA開放時間: 1.66s (充填過程終了時に閉鎖)

図3-3(2)-4 PP/PSにおける合流界面形状

図3-3(2)-3で示唆された通り、両ゲートを開放した状態で成形した場合でも初期合流位置からの貫入が認められる(a)。一方、充填完了時点でゲートAを閉鎖した場合には、保圧過程での収縮に伴う補償流動により合流界面が貫入することになるが、それによる貫入距離は15mm程度に達することがわかる(b)。ゲートAの開放時間と、初期合流界面から貫入先端までの距離との関係を図3-3(2)-5に示す。

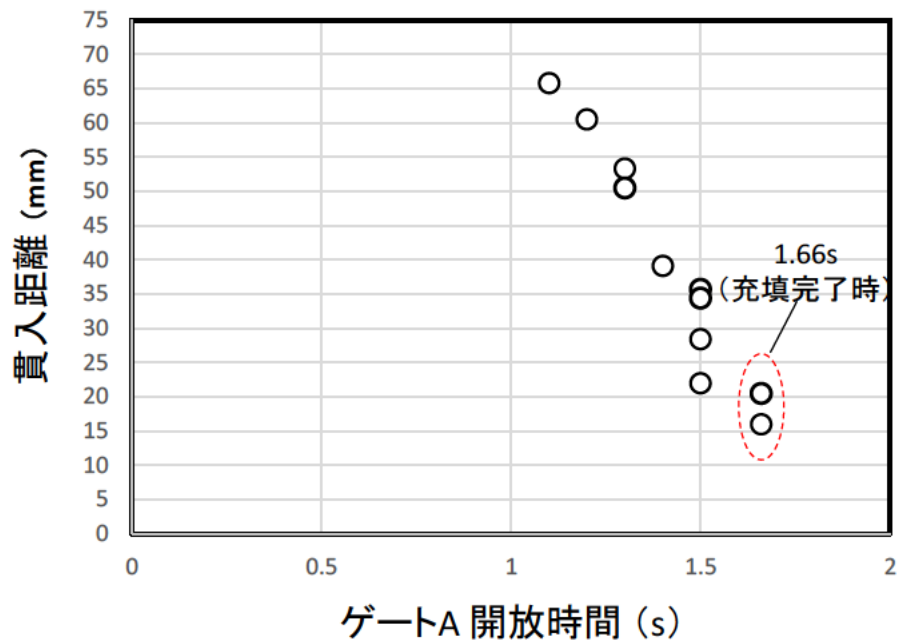


図3-3(2)-5 貫入距離におよぼすゲート A 開放時間の影響

同一の開放時間でも貫入距離にはばらつきが見られるが、総じて開放時間を短くすることで貫入距離を大きくすることが可能である。

■結果と考察： 成形品の外観に及ぼす合流界面の貫入の影響

材料として GFPP を用いた成形品の表面粗さプロファイルを図3-3(2)-6に例示する。

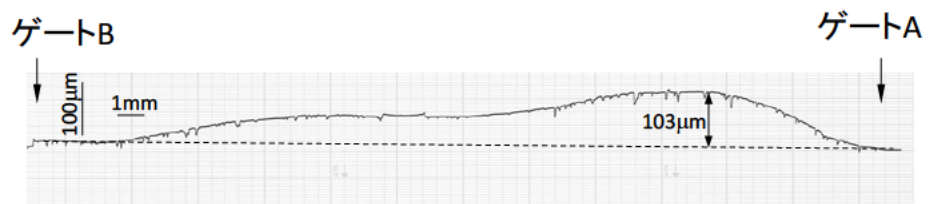


図3-3(2)-6 GFPP 成形品の樹脂合流部の表面形状

両ゲートを開放して成形した場合には、最大  $89\mu\text{m}$  の表面隆起が合流界面近傍に観察された。これは合流界面において界面に平行なガラス繊維の割合が増加して成形品厚み方向の収縮を妨げた結果、それ以外の部分との収縮度に差が

## 【公開版】

生じたためと考えられる。ここでは、キャビティに樹脂が充填時間完了する時間（1.71s）の直前にあたる 1.6s から保圧過程が完了する直前の 11s までゲート A の開放時間を変化させ、そのときの表面形状を測定した。測定は両ゲートを結んだ直線を基準線とし、これからもっとも変位の大きい箇所までの変位とした。このようにして得た結果を図3-3（2）-7に示す。

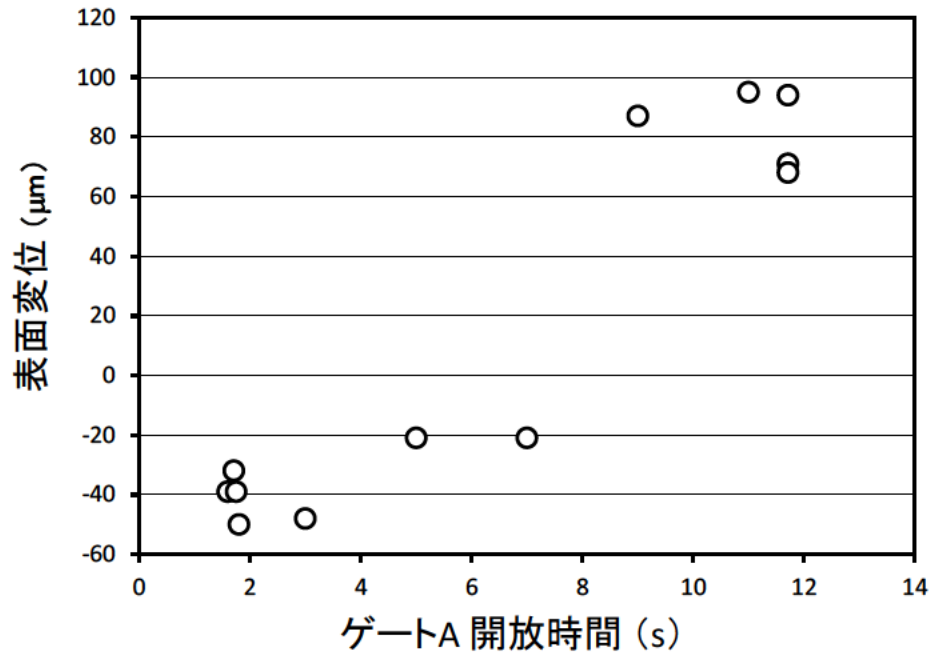


図3-3（2）-7 表面隆起に及ぼすゲート A 開放時間の影響

ゲート A の開放時間を短くすると、表面の隆起は小さくなり、むしろ沈降するような挙動を示した。これはゲート位置でのガラス繊維の配向方向が少なからず影響していると考えられるが、今後の検討課題としたい。いずれにせよ開放時間を適切にコントロールすることで樹脂の合流に起因する外観不良を低減できることが立証された。

以上の検討の結果、2つのゲートの開放時間に差をつけ、ゲート間に生じる合流界面の貫入を積極的に促すことで、合流界面に起因する外観不良を低減できた。本事業で開発した断熱金型作製技術に、ここで得られた知見を組み合わせることで、外観品質に優れる成形品の製造技術が確立できるものと考えられる。

iv) 効果

本基礎的検討によって、本金型システムによるウェルドライン制御が充分可能であることがわかったことで、断熱金型の効果を評価への高い有効性も示された。今後のフォローアップ検討で、断熱金型作製技術開発をさらに推し進める必要がある中で、強力な評価ツールとなり得る。

## 最終章 全体総括

## 3-1 複数年の研究開発成果

本研究開発の目的はジルコニアめっき膜を金型に施すことで断熱効果を付加し、高感性成形品を得ることにある。ジルコニアめっきの加工法として①大阪産業技術研究所による電気化学工法によるZrO<sub>2</sub>めっきの成膜、②吉川化成による熔融塩電気化学工法によるZrめっき+加熱酸化を経てZrO<sub>2</sub>めっきの成膜という2つの工法の検証を行った。

結果、①は複数回による繰り返し工法で目標とする50 $\mu$ mのZrO<sub>2</sub>膜の成膜に成功（検証段階）。金型駒への成膜に際し、基材の大型化に伴う成膜ムラ・密着強度等の課題が発生し十分な膜厚を確保するための検証に多大な時間を要することになった。最終的に研究開発期間内での完全解決まで至らなかったが、完成した金型での成形では断熱効果を確認することができ、一定の成果は得ることができた。

②では検証段階よりZr膜を生成する熔融塩の選定を行い、①と同じく50 $\mu$ m以上の成膜に成功した。加熱酸化によるZrO<sub>2</sub>化を経て金型駒の製作・成形を実施したが、結果的に高感性成形品を得ることが出来なかった。これは加熱酸化による膜表面に留まり十分なZrO<sub>2</sub>化が進まなかったと推測される。結果として熔融塩電気化学工法でのZrO<sub>2</sub>被膜を構成することは困難という結論に達した。

①②両方における無電解Ni-Pめっきの成膜には各々の工法に即した前処理・成膜法を見出すことができ、最終的には成形に耐えうる複合膜を構成するという成果を得ることができた。

その他、派生効果として大気圧プラズマ処理によるめっき工程前の洗浄（乾式洗浄）を行うという検証では従来の湿式洗浄と同等の効果を得ることができた。この成果は洗浄工程における廃液等の問題を解決する代替工法となり、めっき工程の小スペース化・環境対応という側面から新たな可能性を見いだせた。

以上の研究成果から断熱金型の実用化検証において、電気化学工法によるZrO<sub>2</sub>めっき成膜と無電解Ni-Pめっき成膜の複合膜がプラスチック射出成形金型の断熱化を実現する可能性を見いだすことができた。

## 3-2 研究開発後の課題・事業化展開

先の成果で述べたとおり、電気化学工法による ZrO<sub>2</sub> 成膜方法で断熱金型の実現可能性は見出すことができた。従って本研究開発期間内で解決するに至らなかった課題である成膜ムラ・密着強度等の問題を解決することができれば実用化・事業化に向けた検討は可能である。本研究に開発活動における反省点は、工法検証後の金型駒への応用段階で課題が発生し、その解決のための再検証に当初の計画以上の時間を要してしまったことにある。結果的に活動期間内での成果報告を優先するため不十分なめっき膜厚で成形結果報告をせざるを得なかった状況である。よって今後の活動としては断熱膜となるめっき工法を絞り、現状の課題を解決する補完計画を作成、H29 年度 4 月より継続した研究開発を既に実施、課題解決に向けた活動を行っている。

事業化展開においては前述の課題解決が必須であり、早い段階での課題解決・試作が求められるところである。本研究開発の最終目的は高感性（高外観）成形品を得ることが目的であるため判断材料となる良好な成形品を製作しなければ顧客となる川下企業に提案することは出来ない。現時点では断熱膜のめっき工法が絞り込め、その工法の課題抽出ができたという段階である。繰り返しになるが断熱金型の可能性を見出すことは出来ているので継続して課題解決活動を行い、川下企業の判断材料となりえる成形サンプルの製作をし、次の事業化展開につなげたい。