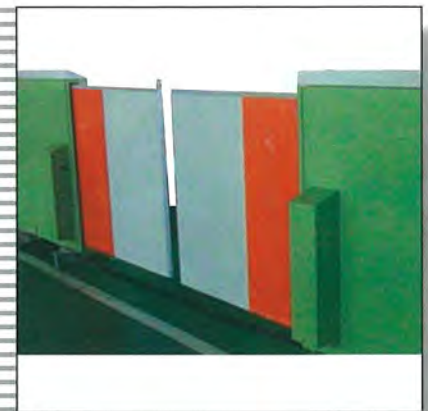
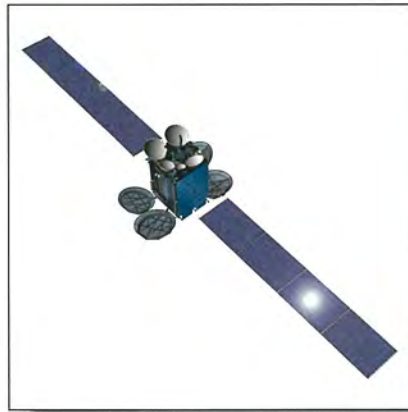


MITSUBISHI

三菱電機技報 Vol.83 No.8

2009 8

特集「材料技術の応用と展開」



目次

特集「材料技術の応用と展開」

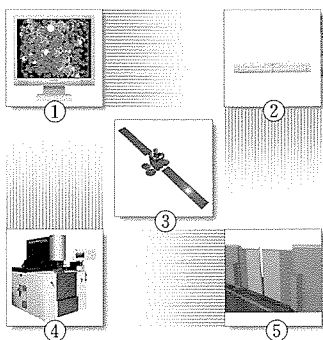
材料技術開発に思うこと	1
楠本雅明	
材料技術の進展と展開	2
馬場文明	
リサイクルプラスチックのRoHS適合化技術	7
真下麻理子・平野則子・中 慈朗・数中文春・勝 清志	
希薄燃焼エンジン用排ガス浄化システム	11
佐藤 稔・白神 昭・川尻和彦・倉橋正人	
固体高分子形燃料電池の高耐久化技術	15
相原 茂・篠木俊雄・松本秀一	
海外生産での接着高信頼化技術	19
原賀康介・上山幸嗣・青木福次郎・眼龍裕司	
密閉型電動圧縮機モータ用絶縁ワニス材料	24
山本茂之・外山 悟・白藤好範・東理寿史・日高元雄	
カーオーディオ用スピーカー振動板材料	27
三谷徹男・原 雅史・村上 治・藤田章洋	
衛星用先進複合材料	31
尾崎毅志	
低熱膨張高放熱基板	37
鮫島壮平・尾崎毅志・大須賀弘行・佐藤貞夫・松井捷明	
次世代冷凍機用合金材料	41
前田 晃・山田 朗・池田 隆・山下哲也・伊澤昌一郎	
防汚コーティング技術	44
吉田育弘・山本義則・広瀬悦子・上山智嗣・森岡怜司	
MSCoating技術	48
中野善和・荒木 健・後藤昭弘・寺本浩行・岡根正裕	
分子シミュレーション技術	52
鷗崎晋也・信時英治・熊田輝彦	

Application and Evolution of Material Technologies	
Request for Development of Material Technologies	
Masaaki Kakimoto	
Progress and View of Material Technology	
Fumiaki Baba	
Recycling Technology for RoHS Compliant Plastics	
Mariko Mashimo, Noriko Hirano, Jiro Naka, Fumiharu Yabunaka, Kiyoshi Katsu	
Exhaust Gas Purification System Applied to Lean-burn Engine	
Minoru Sato, Sho Shiraga, Kazuhiko Kawajiri, Masato Kurahashi	
High Durability Technology for Polymer Electrolyte Fuel Cell	
Shigeru Aihara, Toshio Shinoki, Shuichi Matsumoto	
High Reliability Assembly Technology for Adhesive Bonded Structures in Overseas Production	
Kosuke Haraga, Koji Kamiyama, Fukujiro Aoki, Yuji Ganryu	
Insulation Material for Hermetic Electric Compressor Motor	
Shigeyuki Yamamoto, Satoru Toyama, Yoshinori Shirafuji, Toshifumi Kanri, Yukio Hidaka	
Diaphragm Material for Car-audio Speaker	
Tetsuo Mitani, Masashi Hara, Osamu Murakami, Akihiro Fujita	
Advanced Composite Materials for Space Satellites	
Tsuyoshi Ozaki	
Low Thermal Expansion and High Heat Dissipation Printed Wiring Boards	
Sohei Samejima, Tsuyoshi Ozaki, Hiroyuki Osuga, Sadao Sato, Katsuki Matsui	
New Alloy for R410A Condensing Unit	
Akira Maeda, Akira Yamada, Takashi Ikeda, Tetsuya Yamashita, Shoichiro Izawa	
Antifouling Coating Technology	
Yasuhiro Yoshida, Yoshinori Yamamoto, Etsuko Hirose, Satoshi Ueyama, Reiji Morioka	
MSCoating Technology	
Yoshikazu Nakano, Takeshi Araki, Akihiro Goto, Hiroyuki Teramoto, Masahiro Okane	
Molecular Simulation Technology	
Shinya Tokizaki, Hideharu Nobutoki, Teruhiko Kumada	

特許と新案

「周期系材料の物性予測方法，設計システム，設計知識ベース，設計知識ベースシステムおよび開発システム」	
「密閉型電動圧縮機およびその製法，ならびにそれをを用いてなる冷凍・空調装置」	56
「可溶性用低温溶融合金，この合金を用いた可溶性，およびこの可溶性を用いた冷凍装置」	57

スポットライト	
2009年度三菱ルームエアコン霧ヶ峰ムーブアイZWシリーズ	
～内部清潔機能～	
車載用“DIATONE”高級スピーカー	



表紙：材料技術の応用と展開

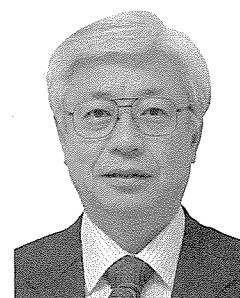
地球温暖化防止，循環型社会形成，高度情報化社会実現，少子高齢化対応などの社会ニーズに対応した電機製品が，これまで以上に求められている。三菱電機は，材料開発，応用材料プロセス技術開発，評価技術開発を連携して総合的に進め，電機製品の高性能化や環境負荷低減を実現している。

(写真)

- ①分子シミュレーションによるイオン伝導性高分子材料の様子
- ②室内機の熱交換器に防汚コーティングを施したルームエアコン“霧ヶ峰”
- ③先進複合材料を使用した人工衛星
- ④パルス放電を利用した被膜形成装置“MSCoating”
- ⑤高信頼性接着を用いて組み立てた駅ホーム柵(さく)

材料技術開発に思うこと

Request for Development of Material Technologies



柿本雅明
Masaaki Kakimoto

ポリマ材料の開発は全く新しい発想の先端材料開発と、既存材料改良という縦と横の糸が絡み合っている。まず、先端材料開発すなわち縦の糸であるが、これこそ技術立国日本が官民挙げて取り組まなければいけない問題であると言える。科学技術の進歩は突発的なものではなく、永続的でかつ協奏的である。“ドイツの原子力物語 —ダーレムからヒロシマへ—” (ISBN4-915909-05-0) という本がある。この本はウランの核分裂が1938年、ベルリンのダーレムにあるカイザー・ウィルヘルム化学研究所(現マックスプランク・フリッツ・ハーバー研究所)でオットー・ハーンとフリッツ・ストラスマンによって発見される経緯と、それがそのわずか7年後に原子爆弾として広島・長崎に投下されるに至るいきさつが書かれている。結果は悲惨なものになってしまったが、ゼロからの基礎研究から始まって実用に至るまでの壮絶な物語である。この本の訳者である外林秀人氏はフリッツ・ハーバー研究所で永年研究された方で、私は氏と以前ポリイミドLB膜の研究を一緒にやった関係から1冊送っていただいた。さて、この人類最大の発明がなされたのは20世紀の半ばである。ほかにもトランジスタの発明は1948年であり、ポリマの世界では、ナイロン、フッ素樹脂、ポリエステルは1940年ごろ、シリコン樹脂やエポキシ樹脂は1945年ごろ、そして石油化学工業の鍵(かぎ)となるチーグラー・ナッタ触媒は1955年ごろの発明であり、今日我々が快適に暮らしているのはそのほとんどが20世紀半ばに起こった協奏的大発明ラッシュのおかげであることに気付く。そして、日本は高度成長で富を築き、世界最先端の電子立国となった。その陰にポリマ材料は重要な役割を果たしており、この分野でも日本の技術はもちろん最高レベルである。ところが20世紀終わりごろから日本の得意技術は韓国や中国でもできるようになった(先日読んだ雑誌によると、中国で造られている携帯電話の模造品

は本物よりもよくできているそうである)。さて、ここでとる手は彼らにまねできない新材料の開発であろう。ところが、これを既存材料改良という横の糸が邪魔している。

この横の糸は悪者ではない。例として、基板材料や封止材として実装技術ではおなじみのエポキシ樹脂が挙げられる。耐熱性、機械特性、難燃性等、材料に要求される特性に対して、エポキシ樹脂はもう無理だろうと言われながら、巧みに化学構造を工夫して使われてきている。私はより耐熱性の高いポリイミド等に代表される芳香族高分子が専門であるが、エポキシ樹脂が退場しないおかげでいつまでたっても次世代技術となっている。そして次の例は半導体でシリコンの上に回路を形成するのに使われるフォトレジストである。細い線が描けるほど高密度の記憶が可能となる。1970年ごろは10 μ mの線幅であったのが、現在なんと50nm (0.05 μ m)である。まず、露光波長を短くすることで線幅を小さくしていった。その後は、いくつもの“絶対ムリ”と言われた壁を乗り越え、露光装置とフォトレジスト材料の改良で、驚くべきことに露光波長193nm (ArFエキシマレーザ)を使用して50nmの線幅を描くことに成功した。最新技術は液侵法と呼ばれ、レンズと露光面の間に屈折率の大きな液体を入れるという技術であり、現在20nmの線幅の実用化に向かっている。

材料開発はどこに向かうべきか。縦の糸と横の糸のバランスをどう取るべきかということであるが、企業の開発は勢い横の糸を行ったり来たりしている感が強い。しかし、先端材料開発は、他の追従を許さない材料の開発のためには不可欠であることを常に意識すべきである。最近はおいしいラーメンに当たると“マジヤバイ”と言って賞賛する。“マジヤバイ”材料開発を行わないと日本の明日は“マジアブナイ”のである。



馬場文明*

材料技術の進展と展開

Progress and View of Material Technology

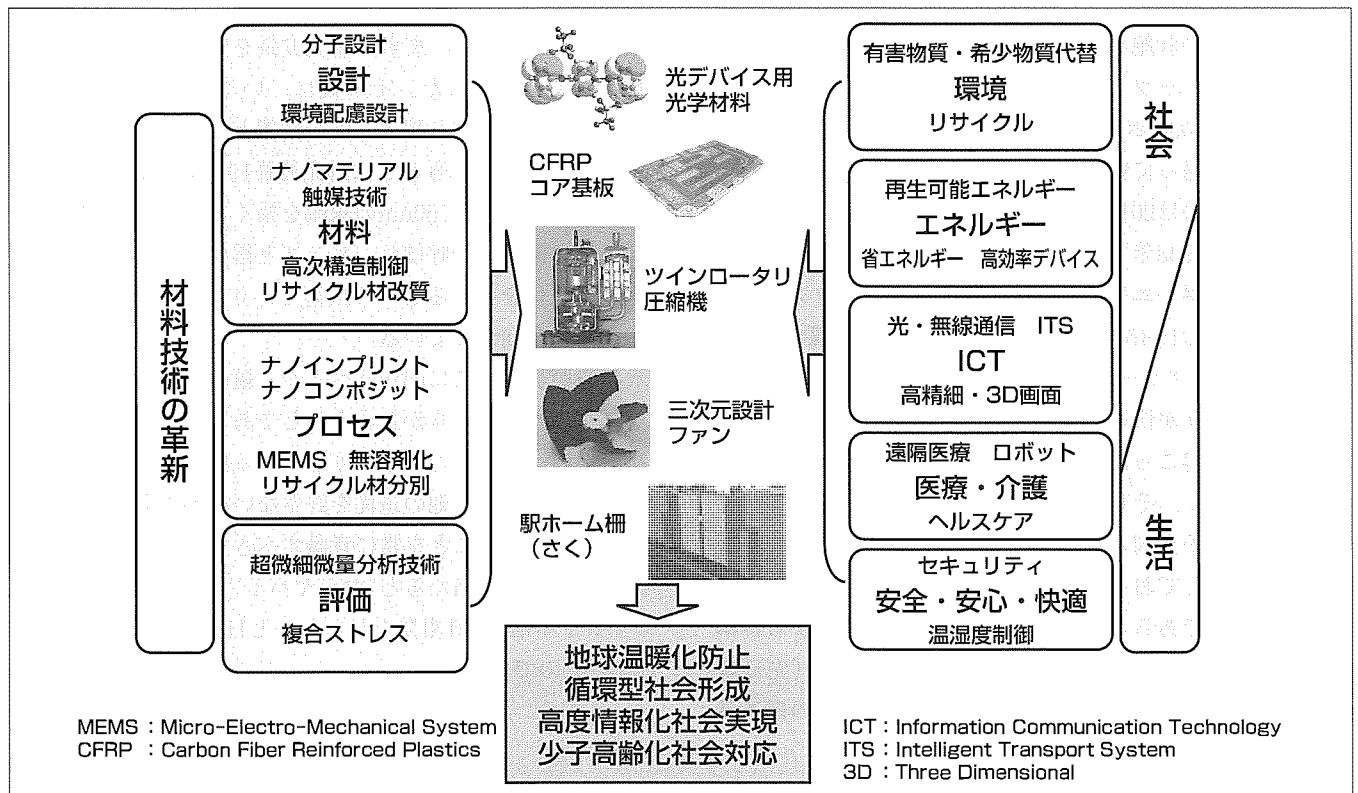
Fumiaki Baba

要 旨

地球温暖化防止、循環型社会形成、高度情報化社会実現、少子高齢化対応などの社会ニーズに対応した電機製品を実現するには、材料技術の革新が重要となる。一方、材料を取り巻く環境は、原油などの資源枯渇、レアメタル等希少物質代替、RoHS(Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment)有害物質代替、脱フロン化など、各種の課題や規制がある。省エネルギー技術や再生可能エネルギーの導入は緊急課題である。生活に密着した家電製品では、従来の便利さに加え、安全・安心・快適を満足する製品が求められ、高齢化社会への対応では、医療・介護に関連した製品や技術の開発が急がれている。ICT (Information Communication Technology) 分野では、光通信や無線通信に対応した材料、デバイスの新規開発が進んでいる。

材料技術は、カーボンナノチューブやナノインプリントなどのナノテクノロジーが実用フェーズに移り、新しい材料、デバイスの出現が期待されている。材料技術を革新するためには、設計、材料、プロセス、評価の各技術分野がシナジーを持って、進展することが重要である。

三菱電機では、分子設計から、金属・セラミック・高分子・複合材料等の材料開発、成形・加工などのプロセス技術開発、接着やコーティングなどの材料応用プロセス技術開発、超微細構造解析、超微量分析などの評価技術開発を連携して総合的に進め、製品の高性能化や環境負荷低減を実現している。今後、低炭素社会と生活を豊かにする製品の両立に向け、材料技術の革新によって、新機能・高性能を持つ新材料、新デバイスを実現する。



低炭素社会と生活を豊かにする製品の両立を実現する材料技術

地球温暖化防止や循環型社会形成に対応し、高度情報化、医療・介護、安全・安心・快適な生活を満足させる製品を実現させるためには、設計、材料、プロセス、評価の全分野での材料技術の革新が必要になる。シミュレーションの高度化やナノテクノロジーの導入、新プロセス、新評価技術の開発によって、新機能・高性能を持つ新材料・新デバイスを効率よく短期間で創出し、低炭素社会実現に貢献する。

1. ま え が き

21世紀に入り、我々を取り巻く環境が大きく変化している。地球温暖化防止、資源枯渇問題が現実的な課題となり、低炭素社会の実現に向けた技術開発が重要となっている。日本では少子高齢化が進み、2015年には全人口の25%が65歳以上の高齢者になると予測されている。このため、医療や介護に貢献する技術開発も重要である。

材料技術は、社会・生活を構成する上で、不可欠の基盤技術である。最近では、ナノテクノロジーなどの技術革新によって、新機能や高性能の材料デバイスの創出が続いている。

2. 材料技術を取り巻く課題

2.1 環境問題への対応

1987年にモントリオール議定書が採択されてから、表1に示すように電機分野の材料技術に関連する環境規制が次々と発効した。モントリオール議定書では、特定フロン、四塩化炭素などのオゾン層破壊物質の1996年全廃が規定され、1990年代前半に特定フロンを使用する空調機や冷蔵庫の冷媒、冷蔵庫断熱材の発泡剤の代替が行われ、関連する機器の高分子系材料は全面的に見直された。1998年の省エネ法改正ではトップランナ方式が新たに採用され、本格的な省エネルギー競争が開始された。2006年にEU(欧州連合)が施行したRoHSは、電気電子機器への特定有害物質(6物質)の使用を禁止するもので、機器メーカーだけでなく、デバイスメーカー、部品メーカー、材料メーカーなど関連業界全体に大きな影響を及ぼしている。EUで販売する製品には、鉛やカドミニウムなどの有害物質を含んではならないため、部品実装のはんだ材料、めっき部品、塗料、インキなどすべての分野で材料の見直しと管理の徹底が行われている。

2007年には、REACH(Registration, Evaluation, Authorisation and restrictions of Chemicals)規制が施行

表1. 電気機器を取り巻く環境規制

年代	環境規制
1987	モントリオール議定書
1994	特定フロン生産禁止
1996	大気汚染・水質汚濁防止法改正 特定フロン全廃
1997	容器包装リサイクル法
1998	省エネ法改正(トップランナ方式)
2001	家電リサイクル法施行
2003	新建築基準法制定
2005	COP3発効, WEEE(EU)
2006	RoHS, J-Moss(JIS C0950) EU新電池指令
2007	中国RoHS施行, EuP, REACH

COP3 : The 3rd Session of the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change
WEEE : Waste Electrical and Electronic Equipment

され、EU内で販売される製品のほぼすべての化学物質について、安全性評価と情報登録を義務付けている。これらの規制に対しては、代替材料開発、有害物質分析技術開発とともに、グリーン調達システムの構築が必要となる。さらにEUではEuP(Directive on Eco-Design of Energy Using Products)指令やHFC(Hydro Fluorocarbon), PFC(Per Fluorocarbon), SF₆(Sulfur Hexafluoride)のフッ素含有ガスを規制するFガス規制が発効し、対応する製品、システムの開発が急がれている。

2.2 省エネルギーと材料技術

地球温暖化防止に対して、機器の製造から廃棄までのライフサイクルにおけるCO₂削減が必要となるが、特に使用時のCO₂発生が多いため、機器の省エネルギーが重要となる。表2に、機器の省エネルギーを実現する材料技術を示す。

断熱(保温)技術は、冷蔵庫、空調機、給湯器のエネルギーロスを低減するために重要である。最近では、表3に示すように断熱性能に優れた真空断熱パネル(Vacuum Insulation Panel:VIP)が、消費電力低減に大きく寄与している。放熱技術は、機器に使用される電子デバイスの効率向上に不可欠である。電子デバイスの高集積化、高速化、高電力化に伴い、発熱量が増大し、デバイスの効率や寿命の低下に大きな影響を与えている。デバイスの高効率駆動、長寿命化を両立させるためには、デバイスチップで発生した熱を速やかに拡散させ、放熱させることが重要になる。特に、電子デバイスでは電気絶縁性能を保持しながら放熱性に優れた材料が要求されるため、有機材料(電気絶縁性)

表2. 機器の省エネルギーを実現する材料技術

	キー技術
材料	高断熱材料(真空断熱パネル, 断熱コート)
	高放熱材料(高熱伝導材料, 高輻射(ふくしゃ)材料)
	高性能磁性材料(永久磁石, 低磁性損失)
	超伝導材料(高温超伝導材料)
	高比剛性・高強度材料(複合材料)
	高周波誘電体(低誘電損失)
	防汚材料(コーティング)
デバイス	高効率(低損失)パワーデバイス(SiC, GaN)
	低消費電力(低損失)無線伝送デバイス
	低消費電力センサ
	高効率発電デバイス(太陽光, 燃料電池, 熱電素子)
	高効率発光デバイス(LED, LED, EL)
	高効率モータ, 高効率ファン, 高効率熱交換器 高効率圧縮機

LD : Laser Diode
LED : Light Emitting Diode
EL : Electro Luminescence

表3. 代表的な冷蔵庫用断熱材の熱伝導率

断熱材	熱伝導率(W・m ⁻¹ ・K)
真空断熱パネル(VIP)	0.0016-0.0080
硬質ウレタンフォーム	0.016-0.022
ポリスチレンフォーム(EPS)	0.030-0.040
ガラスウール(30kg/m ³)	0.035-0.045

VIP : Vacuum Insulation Panel
EPS : Expanded Polystyrene

と無機材料(熱伝導性)のハイブリッド化技術の高度化が進んでいる。樹脂に、高熱伝導性の無機系微粒子(フィラー)を高充填(じゅうてん)することによって、樹脂単体の熱伝導率 $0.3\sim 0.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ を $10\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上に向上させた絶縁材料の適用が開始され、デバイスの高効率化や強制冷却ファン削減による低コスト化を実現している。

機器では、ファンやモータの高効率化も省エネルギー性能向上に重要である。ファンでは、ファン効率向上と低騒音化の両立が重要となる。これらは相反する特性であるが、ファン形状を三次元的に精緻(せいち)に設計することによって、特性向上を実現している。図1に、後退翼を持つ空調機用プロペラファンを示す。モータの効率向上は、モータ自身と駆動するインバータの効率向上が一体となって行われている。モータでは、コイルの集中巻きによる巻線密度の向上、磁石をロータ内部に埋め込むIPM(Interior Permanent Magnet)化などの技術によって効率向上を実現している。

2.3 資源問題と材料技術

開発途上国の発展に伴い世界の材料需要は急激に増大し、次に挙げるような資源問題が課題となっている。

- (1) 枯渇性資源
- (2) 鉄, 非鉄金属の価格高騰
- (3) レアメタル, レアアース不足

枯渇性資源の代表である原油の価格高騰と大きな価格変動が短期間で繰り返され、エネルギーコストとともに原油を原料とするプラスチックの価格が関連して大きく変動している。また、鉄、銅、アルミなどの金属系材料の価格も大きく変動している。レアアースは、使用量は少量であるが、デバイスの高性能化には不可欠である。レアメタルは、表4に示すように産出国が限定されている。特にタングステン(中国)、ニオブ(ブラジル)、アンチモン(中国)、白金

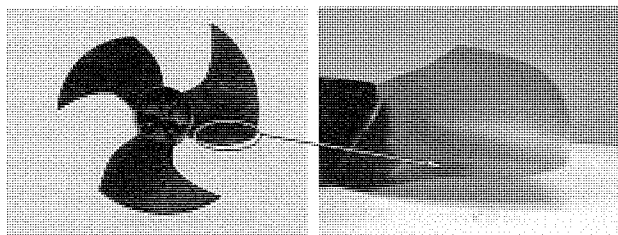


図1. 空調機用プロペラファン

表4. レアメタルの産出国と占有率(2007)⁽¹⁾

材料	生産量(kt)	1位産出国	占有率(%)
タングステン	89,600	中国	86
ニオブ	45,000	ブラジル	89
アンチモン	170,750	中国	90
白金(プラチナ)	230	南アフリカ	80
パラジウム	232	ロシア	41
インジウム	510	中国	49
レアアース(REO)	124,000	中国	97

(南アフリカ)、レアアース(中国)などである⁽¹⁾。

これらの資源問題に対する有効な対応として、機器のリサイクルがある。図2は、家電製品リサイクル法が施行された2001年以降の製品再商品化率推移を示す⁽²⁾。2007年度は、日本中で約1,200万台の製品が回収・再商品化され、再商品化率は、81%であった。素材別では金属やガラスがほぼ再商品化され、最近ではプリント基板やプラスチックの再商品化率が増加している。

プラスチックのリサイクルでは、従来手分解による大型部品のマテリアルリサイクルが行われてきたが、ここ数年で混合粉碎材料からの樹脂選別技術の開発が進み、比重選別、静電選別、X線による臭素系難燃剤含有樹脂の選別によって、家電製品に使用される3大汎用(はんよう)樹脂のPP(ポリプロピレン)、HIPS(耐衝撃性PS(ポリスチレン)樹脂)、ABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン)樹脂について純度99%以上の回収が可能となり、今後のマテリアルリサイクル率の向上が期待できる。

貴金属やレアメタルに対しても、リサイクルは“都市鉱山”として有効性が認識されている。市場にある機器に搭載されている基板やデバイスには、金、銀をはじめレアメタルが含まれている。日本の都市鉱山の相対位置は世界の埋蔵量に対して、インジウム(38%)、銀(23%)、金(16%)、すず(12%)、タンタル(10%)と高い比率を占める⁽³⁾。

3. エネルギーと材料技術

地球環境問題に対応して、再生可能エネルギーの導入比率を大幅に増加させる計画が世界的に推進されている。

現在、再生可能エネルギーとしては、バイオマスや風力発電の比率が高いが、EUや米国では、中長期的な再生可能エネルギーの導入目標を設定し、特に発電分野では、太陽光発電の比率を大きく向上させる計画となっている。

太陽光発電の普及を短期間で実現するためには、発電セルの高効率化、低コスト化、直流を交流に変換するパワーコンディショナの変換効率向上、太陽光発電と系統電力のシステム制御技術の高度化が重要である。従来の発電セル

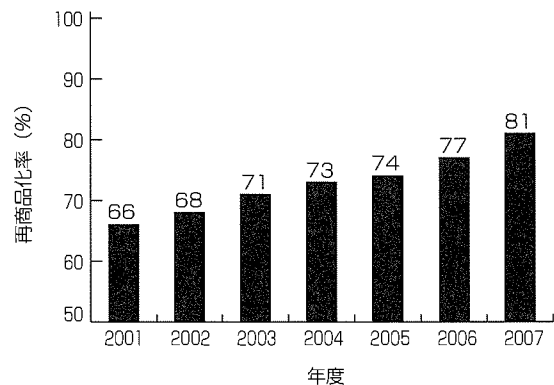


図2. 家電リサイクル法再商品化率の推移⁽²⁾

は、結晶Si系が大部分を占めていたが、最近ではSiの使用量の少ない薄膜Si系の生産設備増強の発表が相次いでいる。薄膜Si系の課題は変換効率であり、タンデム型と呼ばれる多層構造による変換効率向上の開発が主流となっている。今後は、大面積化が容易な色素増感型や有機系太陽電池の開発が注目されている。

風力発電では、大型化が進み、2.4MW機では羽根の長さが約45mとなる⁽⁴⁾。羽根では比剛性、比強度に優れた樹脂系複合材料が使用されているが、更なる性能の向上が求められている。

太陽光発電や風力発電では、発電量は自然環境によって大きく変動する。この変動を吸収するため、大容量の蓄電池とのシステム化がある。蓄電池としては、従来の鉛蓄電池、NAS(ナトリウム-硫黄)電池に加え、リチウム電池が検討されている。蓄電容量・容積あたりのコストに加え、信頼性・安全性が重要となる。

4. 材料の高性能化、高機能化

機器を構成する材料には、機械、熱、物理、化学の各分野で優れた特性、機能が要求される。ここでは、ICT対応として熱、高周波用途向け材料について述べる。

4.1 熱的特性

ICTの進展に伴い、デバイスの集積度が大きく向上し、放熱対策が非常に重要となっている。デバイス用のパッケージ材料では、電気絶縁性と熱特性(高熱伝導、低熱膨張)の両立が重要である。

図3に代表的な材料の熱伝導率と線膨張係数の分布を示すが、樹脂の熱伝導率は0.5W/(m・K)以下と低い。セラミックスは、熱伝導率、線膨張係数のバランスに優れている

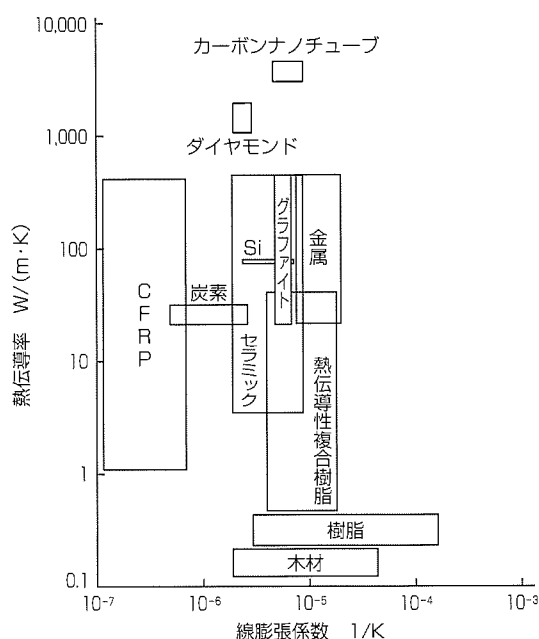


図3. 材料の熱伝導率と線膨張係数

が、加工性や衝撃特性に難点がある。このため、樹脂に熱伝導性のセラミックス系フィラーを複合化して、電気絶縁性と熱特性(熱伝導、熱膨張)の両立を実現している。

成形可能な高熱伝導性複合樹脂の熱伝導率は、従来10W/(m・K)以下であったが、フィラーの形状や複合化の研究開発が進み、20W/(m・K)レベルの熱伝導率を実現している。電気絶縁性が不要であれば、CF(Carbon Fiber)、グラファイト、CNT(Carbon Nano Tube)の複合化によって、銅に匹敵する熱伝導率が可能である。人工衛星の構造用材料には、比剛性、形状安定性、熱輸送能力などの性能が求められるが、熱伝導率にも優れたCFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics)が最適材料として多用されている。

4.2 高周波特性

ICTの進展に伴い、通信に使用される周波数もマイクロ波からミリ波と高周波化している。この領域では、材料の誘電特性が重要となり、比誘電率が自由に設計可能で、誘電正接(tan δ)の小さな材料が要求される。表5は、配線板やアンテナに使用される樹脂の10GHzにおける誘電特性を示す⁽⁵⁾。汎用的なエポキシ樹脂は、比誘電率、誘電正接ともに大きく、マイクロ波用途への適用は困難であり、BT(ビスマレイミド・トリアジン)レジンやPPE(Polyphenyleneether)などの熱硬化性樹脂、液晶ポリマやSPS(Syndiotactic Polystyrene)、シクロオレフィンなどの熱可塑性樹脂が使用されている。

5. 材料技術の課題

再生可能エネルギー、環境対応材料、ICTの高度化などの社会ニーズに対して、材料技術の革新が求められている。ナノマテリアル、ナノインプリントなどのナノテクノロジー、SiC、GaNなどのデバイス材料の本格的適用などを中心に、製品への適用が急速に進みつつある。

表5. 樹脂の高周波特性(空洞共振法, 10GHz)⁽⁵⁾

材料	充填材, 充填量	比誘電率	誘電正接
エポキシ	Eガラス, 60wt%	4.30	0.0150
PTFE		2.10	0.0002
SPS		2.42	0.0003
SPS	Eガラス, 30wt%	3.10	0.0047
COP		2.27	0.0001
LCP		2.79	0.0019
LCP	Eガラス, 30wt%	3.37	0.0040
PEI		3.10	0.0063
PEEK		3.10	0.0022
PEEK	Dガラス, 40wt%	3.40	0.0027
BTレジン	Dガラス, 55wt%	3.40	0.0037

PTFE: Polytetrafluoroethylene
LCP: Liquid Crystal Polymer
PEI: Polyetherimide

PEEK: Polyetheretherketone
SPS: Syndiotactic Polystyrene
COP: Cyclo Olefin Polymer

5.1 ナノテクノロジー

材料、プロセスにおけるナノテクノロジーの進展によって、材料の高性能化や高機能化が進んでいる。CNTやフラーレンの発見を契機として、ナノマテリアルの開発研究が急速に進んでいる。ナノマテリアルは、サイズ効果や面積効果だけでなく、分子配向効果、界面効果、量子効果による、新しい機械的、物理的(電気、電子、光学、磁気)、化学的特性の発現が期待され、構造、デバイス(電子・電気・光・磁気)、触媒、セラミックス、高分子等の広範な分野での実用化が可能となる。

DMD(Digital Micro mirror Device)や各種センサで実用化されているMEMS(Micro-Electro-Mechanical System)技術は、マイクロデバイスの実現に大きく寄与しているが、開発が進んでいるナノインプリント技術も、ナノデバイス実現への期待が大きい。現在、ナノインプリント技術は、バイオチップ、光学デバイスとして実用化されているが、他分野で新しいデバイス創出が期待できる。

5.2 基盤技術の革新

新材料、新デバイス、新プロセスの開発を継続するためには、材料技術を構成する基盤技術の革新が重要となる。材料設計では、分子設計から複合材料設計まで、シミュレーションの適用範囲が拡大している。分子設計では、高分子の機能設計や磁気材料の高性能化に適用し、新材料の実現に寄与している。

物理分析の現状を図4に示すが、0.1nmの微小領域を1ppbの検出感度で分析可能となっている。分析解析技術は、分析機器の進歩に大きく依存するが、最も重要なことは、試料の調整と得られたデータの解析であり、材料・デバイスに関する総合力が要求される。

評価技術は、機器の信頼性、寿命を設計する際の最重要技術である。家電製品は、使用環境が多様で、ほとんどの製品が10年以上使用される。性能を維持させるとともに、故障時には、フェールセーフが要求される。温度、湿度、光、微生物、大気・水などの環境条件を加速評価できる技術が製品の信頼性を保証することになる。社会インフラに使用される産業機器では、信頼性が非常に重要となる。機器を稼働させながら、性能低下や余寿命を診断できる技術開発が材料技術分野でも開発され、適用が開始されている。絶縁物表面の変色やイオン量の変化などの測定情報を総合的に判断して、劣化度の診断を可能としている。

新しい分析解析・評価技術は、材料、プロセスの開発期間を大幅に短縮してきた。今後も、材料、機器の開発期間を短縮させ、信頼性を向上させるためには、分析解析・評価技術の進歩が重要である。

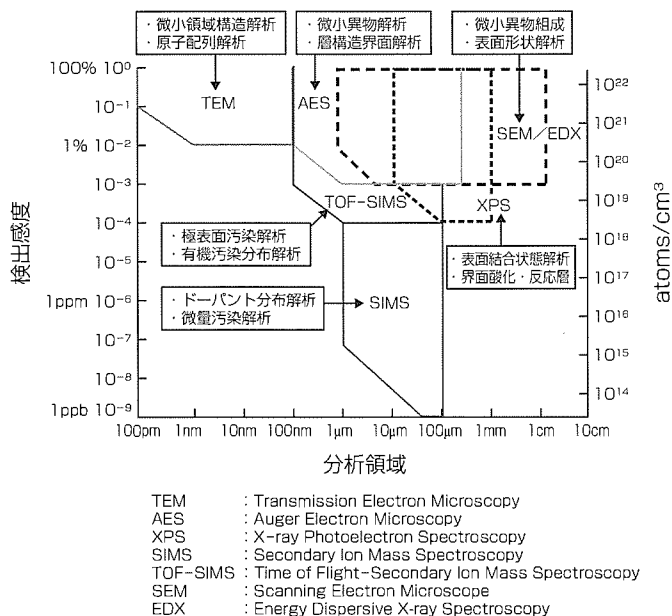


図4. 分析解析技術の現状

6. む す び

新しいデバイスの出現や機器の高性能化は、材料技術の革新によって行われてきた。21世紀に入り、環境、エネルギーの技術革新が急がれる中で、材料技術は更に重要な役割を占める。医療・介護など生活関連分野では、安全・安心で快適な生活を実現するための技術開発が求められている。ナノテクノロジーの本格適用、材料設計から材料評価における関連技術分野の高度化を推進し、新デバイスの開発や機器の高性能化、高機能化を早期に実現する必要がある。

参 考 文 献

- (1) Mineral Commodity Summaries 2008, U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey (2008)
- (2) 財家電製品協会：平成19年度家電リサイクル年次報告書 (2008)
- (3) 触物質・材料研究機構：わが国の都市鉱山は世界有数の資源国に匹敵
<http://www.nims.go.jp/news/press/2008/01/200801110/p200801110.pdf>
- (4) 三菱重工業(株)：三菱風車/MWT92/2.4
http://www.mhi.co.jp/products/detail/wind_mwt92.html
- (5) 馬場文明：いま、何故高周波特性なのか—ユーザーからの発言、プラスチック、45, No.9, 10~15 (1994)

リサイクルプラスチックのRoHS適合化技術

真下麻理子* 藪中文春**
 平野則子* 勝 清志**
 中 慈朗*

Recycling Technology for RoHS Compliant Plastics

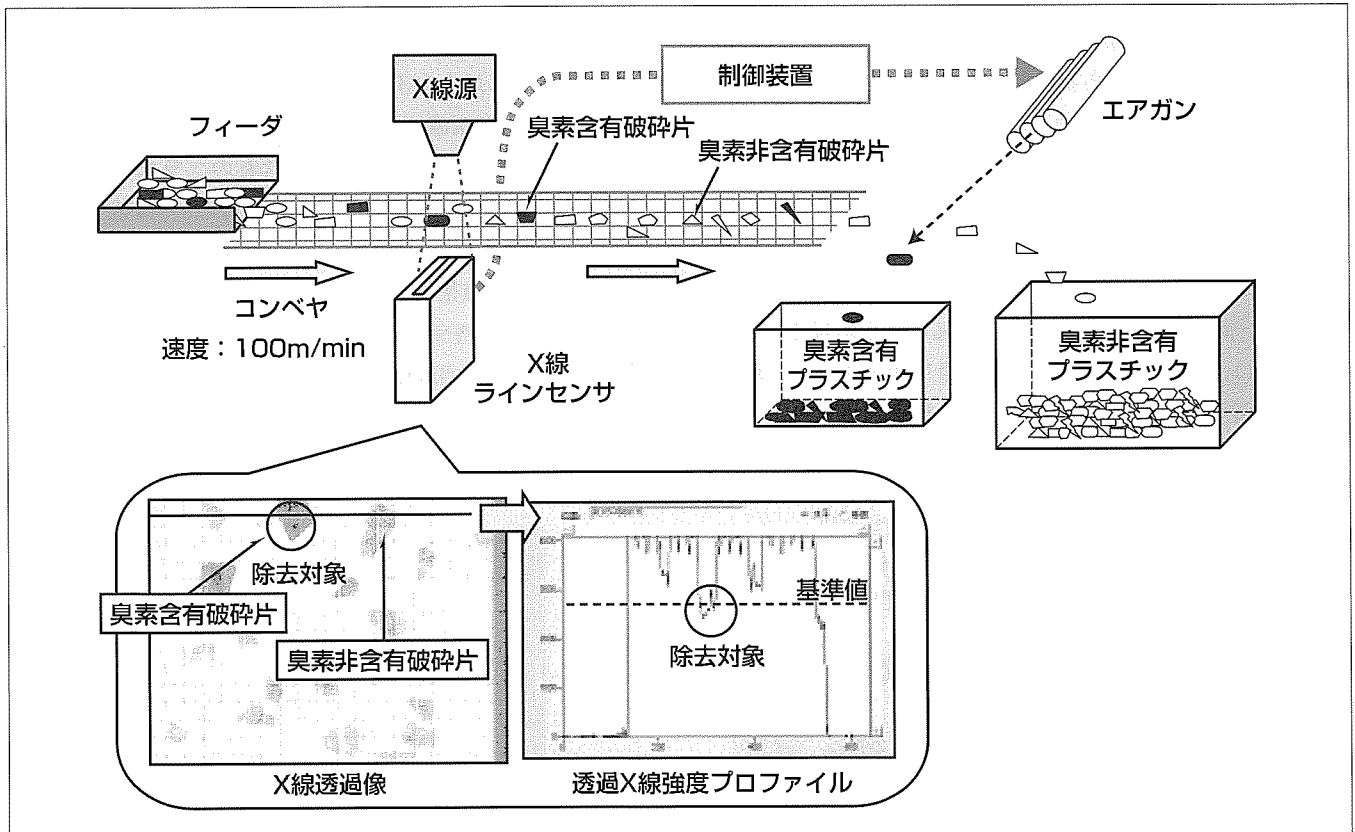
Mariko Mashimo, Noriko Hirano, Jiro Naka, Fumiharu Yabunaka, Kiyoshi Katsu

要 旨

2001年に“特定家庭用機器再商品化法”(家電リサイクル法)が施行され、製造メーカーに家電製品4品目(エアコン、テレビ、冷蔵庫、洗濯機)の再商品化が義務付けられた。三菱電機では、家電のリサイクル技術の開発を進めており、使用済み家電から回収されるプラスチックを自社製品に再利用する“自己循環リサイクル”の拡大を目指している。これまでに、破碎選別、比重選別、静電選別等を利用した高精度な選別技術を確立し、プラスチックの自己循環リサイクル量の増大を図ってきた。一方、リサイクルプラスチックを家電に適用するためにはRoHS(Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)指令への対応が不可欠である。家電から回収されたプラスチックではRoHS指令対象物質のうち臭素系難燃剤の混入が課題である。従来は比重選別によ

って除去したが、一部の臭素非含有のプラスチックも排除され、回収率を向上させることが困難であった。

本稿では、プラスチックの自己循環リサイクル量の増大を目的に新たに開発した臭素系難燃剤含有プラスチックの選別技術について述べる。この技術は、臭素のX線吸収効果を利用し、臭素の含有/非含有を高速に検知・除去するものである。すでに開発した比重選別、静電選別とこの技術を組み合わせることによって、従来の比重による臭素系難燃剤含有プラスチックの選別法と比較して、PS(ポリスチレン)、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)の回収量は約1.3倍向上する。今後は、循環型社会に向けたプラスチックの自己循環リサイクルの拡大を目指してプラスチック中に含まれる臭素の更なる高速検知・除去技術の高精度化を図る。



X線透過像を用いた高速検知・装置の概要

ベルトコンベヤにプラスチック破砕片を供給し、コンベヤ上を移動する破砕片のX線透過像を取得する。臭素を含む破砕片ではX線の吸収率が大きく像が暗くなる。その破砕片の位置を一つ一つ検知して、エアガンで選択的に除去する。

1. ま え が き

2001年に“特定家庭用機器再商品化法”(家電リサイクル法)が施行され、製造メーカーに家電製品4品目(エアコン、テレビ、冷蔵庫、洗濯機)の再商品化が義務付けられた。家電製品協会の報告によると、2007年度の日本国内での再商品化率は、エアコン87%、テレビ86%、冷蔵庫73%、洗濯機82%であり、法に定められた基準(エアコン:60%、テレビ:55%、冷蔵庫・洗濯機:50%)を上回る実績を達成している⁽¹⁾。

当社では再商品化率の向上はもちろん、使用済み家電製品から回収されるプラスチックを自社製品に再利用する“自己循環リサイクル”の拡大を目指している。プラスチックの自己循環リサイクルフローを図1に示す。手解体による回収や選別が容易な単一素材の部品については、すでに自己循環リサイクルを確立している⁽²⁾。また、破碎選別工程で回収される混合破碎プラスチックについても、比重選別、静電選別等を利用した高精度な選別技術を確立しており⁽³⁾、家電製品に使用されている主要3大プラスチック(PP:ポリプロピレン、PS:ポリスチレン、ABS:アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)の自己循環リサイクルを大きく向上させることが可能となった。

一方、リサイクルプラスチックを家電製品に適用するためには、RoHS指令への対応が不可欠である。RoHS指令とは、欧州の電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する指令である。鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、臭素系難燃剤二種(ポリ臭化ビフェニル、ポリ臭化ジフェニルエーテル)の6物質の使用が規制されている。家電から回収されたプラスチックでは、RoHS指令対象物質のうち臭素系難燃剤の混入が課題である。従来は比重選別によって除去していたが、一部の臭素を含まないプラスチックも排除され、回収率を向上させることが困難であった。

本稿では、プラスチックの自己循環リサイクル量の増大を目的に新たに開発した、臭素系難燃剤含有プラスチック

の選別技術について述べる。この技術は、臭素のX線吸収効果を利用し、臭素の含有/非含有を高速に検知・除去するものである。すでに開発した比重選別、静電選別とこの技術を組み合わせることによって、従来の比重による臭素系難燃剤含有プラスチックの選別よりPS、ABSの回収量が約1.3倍向上する。

2. RoHS指令対象物質高速検知技術

2.1 混合破碎プラスチックのRoHS指令対象物質分析

これまでの分析調査から、RoHS指令対象物質のうち臭素系化合物の残留のみが問題であり、その他の5物質については、基準値以下であることがわかっている。RoHS指令では臭素系化合物の濃度が0.1wt%未満に規制されており、この規制値は臭素系化合物の臭素濃度が0.03wt%未満であれば問題ない。しかし、臭素系難燃剤含有プラスチックでは、用途に応じて臭素濃度が異なるため、この濃度を定量的に評価することが不可欠である。

混合破碎プラスチックの臭素濃度について検討を行った結果、臭素濃度が0.03wt%を超える場合があり、これが臭素系難燃剤に起因することを確認した。また、これら破碎プラスチックの臭素濃度分布を詳細に分析した結果を図2に示す。破碎プラスチックの約90%は臭素を含んでいない。しかし、破碎プラスチックの平均臭素濃度は、1wt%以上の臭素濃度を持つプラスチックが数%でも混在することによって、0.03wt%を超えてしまうことがわかった。臭素濃度が1wt%以上含有する破碎プラスチックの除去を可能にすれば、臭素濃度0.03wt%未満を実現することができる。なお、臭素濃度1wt%以上含有のプラスチックは白色から黒色まで様々であり、色による識別では検知・除去は不可能である。

2.2 高速検知技術開発

まず、RoHS指令対象物質の分析で一般的に用いられる蛍光X線分析法を用いた方式を試みた。蛍光X線分析法の原理を図3に示す。X線源から発生したX線を試料に照射すると、試料を構成する元素固有の蛍光X線(特性X線)

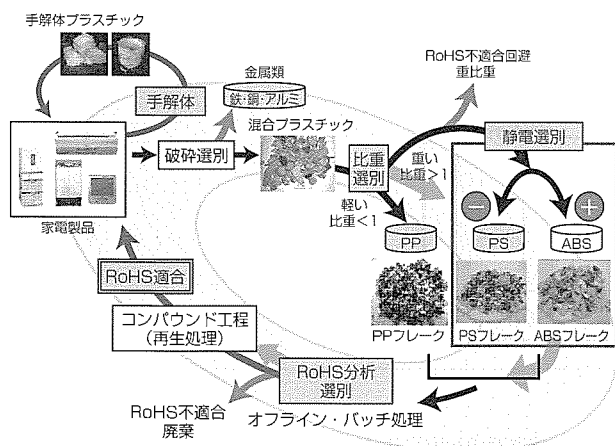


図1. プラスチックの自己循環リサイクルのフロー

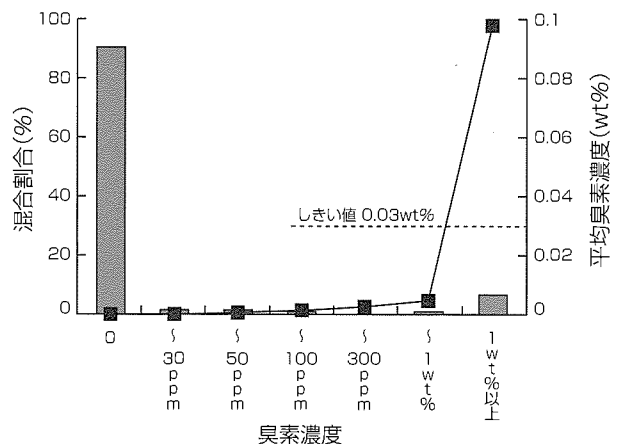


図2. プラスチック破砕片の臭素濃度分布

が発生する。発生したX線を、エネルギー分解能を持つ半導体検出器で測定することによって、数ppmレベルの臭素濃度を高感度に検知できる。図4に蛍光X線分析装置で取得した臭素6wt%含有プラスチックの蛍光X線スペクトルを示す。横軸はエネルギー(単位: keV), 縦軸はカウント数(単位: Count Per Second: CPS)である。測定時間10秒では臭素の存在を示すピークが検出され、明確に臭素の有無の判定ができるが、測定時間を短縮するとノイズが大きくなり、ピークが不明確になる。臭素を検知するには、6wt%の臭素を含むプラスチックであっても0.1秒の測定時間が必要であり、高速検知には限界がある。

そこでX線透過像を用いた方式を試みた。原理を図5に示す。X線源から照射したX線を試料に照射し、透過するX線をX線検出器で計測する。X線検出器としては二次元の面内のX線強度分布の測定が可能な、X線ラインセンサ、X線イメージングインテンシファイア、X線CCD(Charge Coupled Device)カメラなどのエネルギー分解能を持たな

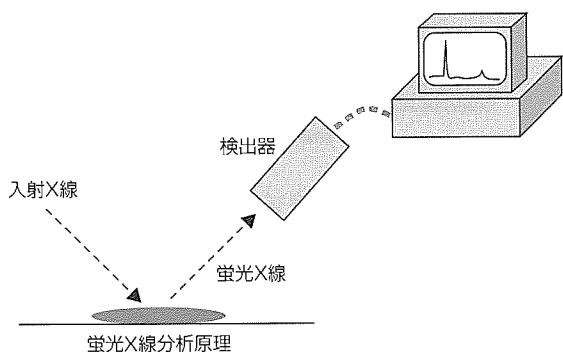


図3. 蛍光X線分析法の原理

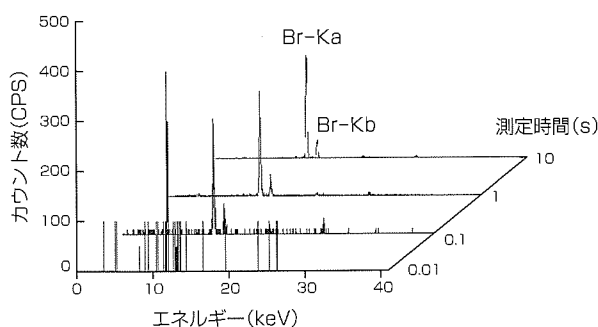


図4. 臭素含有プラスチックの蛍光X線スペクトル

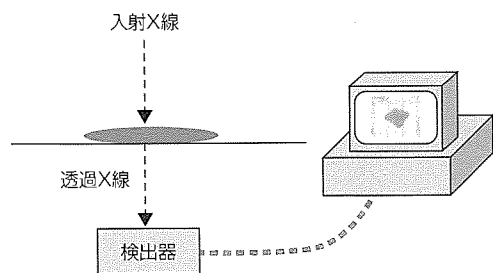
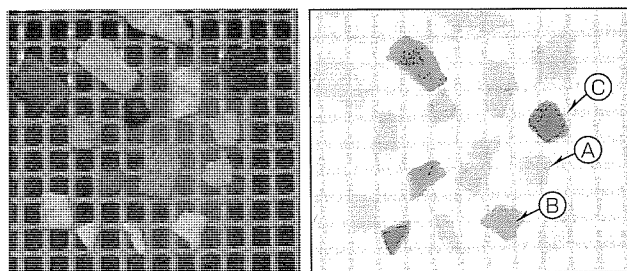


図5. X線透過法の原理

いX線検出器を用いる。図6にX線ラインセンサで取得したプラスチック破砕片のX線透過像を示す。格子状のメッシュは、プラスチック破砕片を搬送する樹脂製のベルトコンベヤである。プラスチックは主に炭素、水素、窒素などから構成されており、これらの元素もX線吸収があるため、臭素非含有プラスチック(A)でも薄く影ができる。しかし、臭素はこれらの元素よりX線の吸収率が大きく、臭素含有プラスチック(B・C)は非含有プラスチックより暗く見える。X線透過像における臭素非含有プラスチックのX線強度を1としたときの臭素含有プラスチックのX線強度を図7に示す。透過X線強度で1wt%レベルの臭素濃度を十分に検知できることがわかる。この方式では、240 μ s/ラインの高速検知が可能となり、先に述べた蛍光X線分析法より検出処理速度を100倍以上に高速化できるため、リサイクルプラントでの実用レベルの利用が可能となる。

3. 高速検知・除去装置

X線透過像方式を用いた高速検知技術に、エアガンによる除去機構を付加した高速検知・除去装置の概要を図8に示す。X線透過像から得られる透過X線強度プロファイルで基準値を下回った破砕プラスチックを除去対象と認識し、エアガンで除去を行う。コンベヤから飛行したプラスチック破砕片を、上部に設置したエアガンからの高圧空気によって打ち落とす方式を用いている。コンベヤ速度は100m/minまで対応可能であり、現在の検証機の処理速度



(A) 臭素非含有プラスチック
(B)(C) 臭素含有プラスチック

図6. 破砕プラスチックのX線透過像

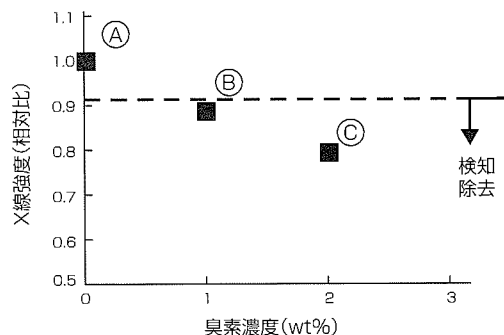


図7. 臭素濃度とX線透過強度の関係

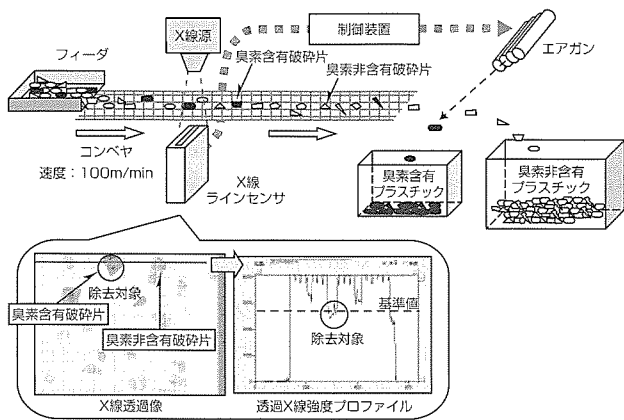


図8. 高速検知・除去装置の概要

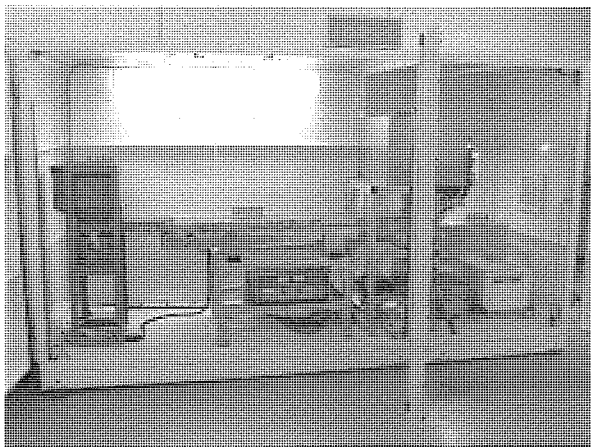


図9. RoHS指令対象物高速検知・除去装置

は30,000粒/minである。検証機の外観を図9に示す。外部へX線が漏洩(ろうえい)しないよう筐体(きょうたい)設計を行っており、実際にX線を発生する際には前面も扉で閉じられる。

臭素の含有/非含有がわかりやすいように、臭素含有プラスチックに黒色の着色を施した模擬サンプルを用いて検証を行った結果を図10に示す。模擬サンプルは平均臭素濃度が0.1wt%になるように、臭素含有プラスチックと臭素非含有プラスチックを混合したものをを用いた。除去後の回収されたプラスチックは0.0043wt%(43ppm)と、RoHS指令を十分に満たすレベルに低減できることを実証できた。

大規模量産プラントにおけるプラスチックの自己循環リサイクルフローを図11に示す。これまでは、臭素含有プラスチックは、臭素非含有プラスチックより比重が大きいことを利用して、比重選別によって除去していた。そのため、一部の臭素を含まないプラスチックも排除され、回収率を向上させることが困難であった。この技術はプラスチック破砕片の一粒一粒に対し、臭素の有無を直接分析し、検知・除去するため、比重選別の上限値を大きく設定できる。これによってPS、ABSの回収量を約1.3倍向上できる。

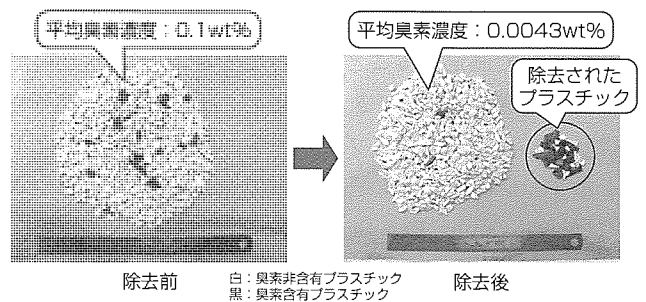


図10. 模擬プラスチック破砕片による検証結果

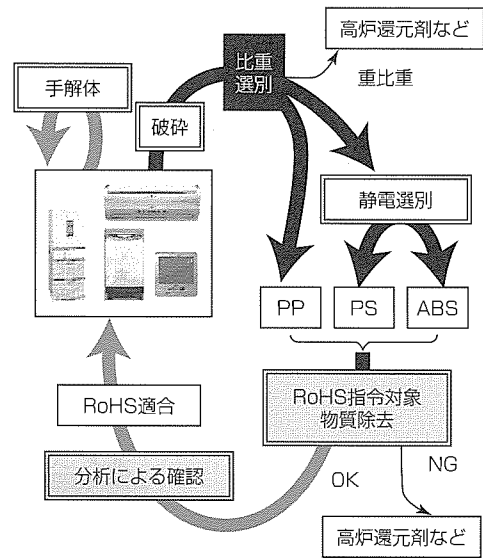


図11. 大規模量産プラントのフロー

4. む す び

本稿では、使用済み家電から得られる混合破砕プラスチックの自己循環リサイクル量の増大を目的とした、X線透過像を用いたRoHS指令対象物質の高速検知・除去技術の開発状況について述べた。今後は、循環型社会に向けたプラスチックの自己循環リサイクルの拡大を目指して高速検知・除去技術の高精度化を図るとともに、家電製品リサイクルプラントの量産ラインへの適用を展開していく

参 考 文 献

- (1) 財家電製品協会：平成19年度家電リサイクル年次報告書 (2008)
- (2) 高木 司, ほか：プラスチックの自己循環リサイクル技術, 三菱電機技報, 79, No.5, 317~320 (2005)
- (3) 遠藤康博, ほか：使用済み家電混合プラスチックのリサイクル技術, 三菱電機技報, 81, No.6, 385~388 (2007)

佐藤 稔* 倉橋正人***
白神 昭*
川尻和彦**

希薄燃焼エンジン用排ガス浄化システム

Exhaust Gas Purification System Applied to Lean-burn Engine

Minoru Sato, Sho Shiraga, Kazuhiko Kawajiri, Masato Kurahashi

要 旨

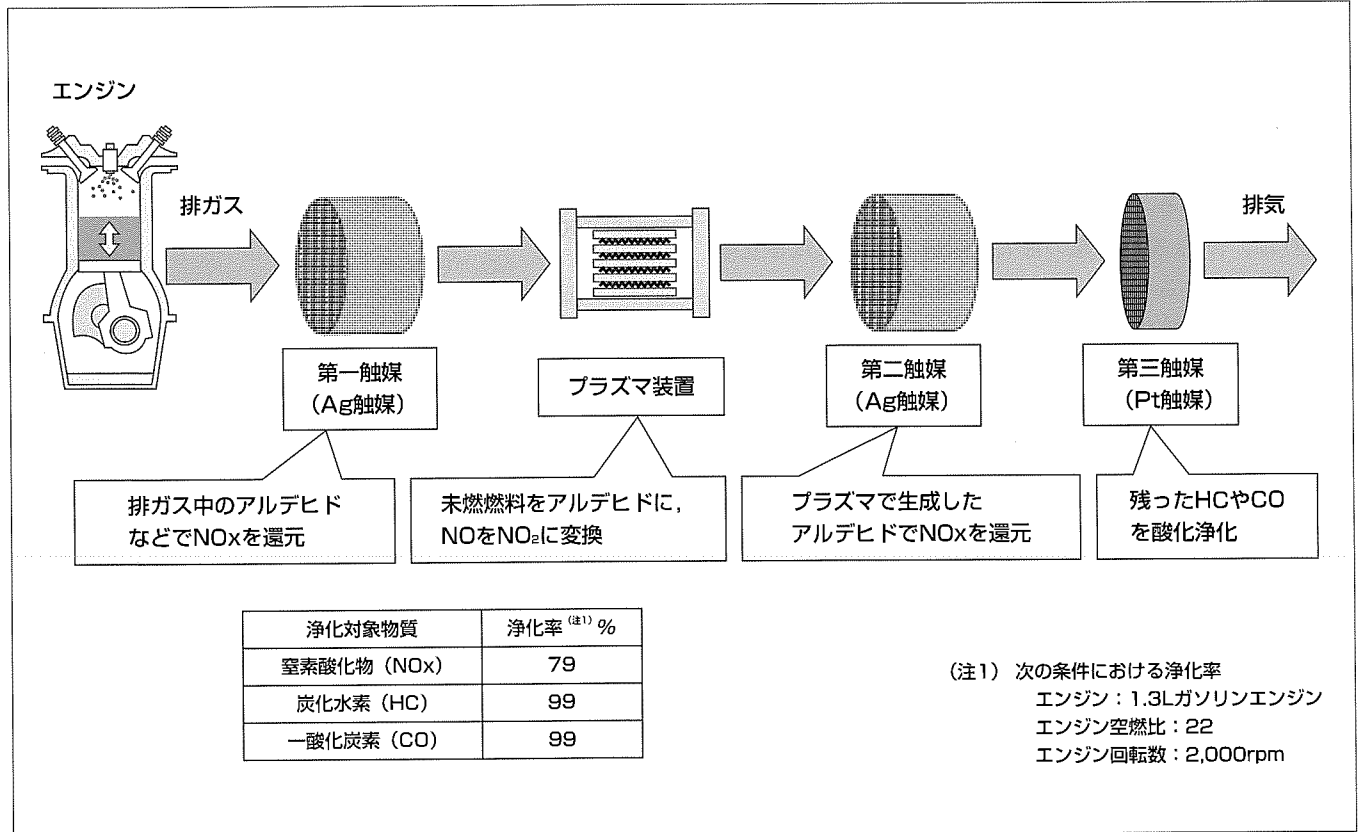
自動車分野において年々強化される燃費と排ガスの両規制に対応するためには、燃費向上に有効な希薄燃焼エンジンや、排ガス浄化装置などのキーコンポーネントが必要となる。これらのキーコンポーネントの実現と、エンジンコントロールユニット(ECU)による高度な制御を組み合わせることで、燃費向上と排ガス浄化の両立が可能となる。

希薄燃焼エンジンでは、窒素酸化物(NOx)の浄化が難しい。NOxを無害化するためには還元処理が必要となるものの、希薄燃焼エンジンの排ガスには酸素が多量に含まれるため、この酸化雰囲気中で還元反応を進行させることが困難である。NOx還元触媒を単純に希薄燃焼エンジン排ガスに適用させた場合にはNOx浄化率は低くなるため、三菱電機は、触媒の性能向上手段としてプラズマの併用を提案している。当社の室内空気清浄(Indoor Air Quality :

IAQ)技術としてのプラズマ技術を排ガス浄化に適用することで、NOx浄化効果を向上させることが可能となる。

プラズマを適用することで得られる効果は排ガスの活性化作用であり、未燃燃料のアルデヒド類への変換、及び一酸化窒素(NO)の二酸化窒素(NO₂)への変換である。このプラズマ作用によって反応性が向上した排ガスをNOx還元触媒に流すことで、NOx浄化率が向上する。さらに、残った炭化水素(HC)や一酸化炭素(CO)を浄化するための触媒を併設することで、排ガス規制対象のNOx, HC, COの3成分について高浄化率を実現できた。

このように、プラズマと触媒を多段に併用するシステムにすることで、希薄燃焼エンジン排ガスを高効率で浄化できる技術を開発した。



多段型排ガス浄化システムと浄化特性

酸素が多量に含まれるために窒素酸化物(NOx)の還元浄化が難しい希薄燃焼エンジン排ガスに対して、触媒とプラズマを併用する多段型浄化システムを開発している。酸化雰囲気でのNOx浄化に優れるAg触媒、炭化水素(HC)を反応性の高いアルデヒド類に変換するプラズマ装置、HCの酸化浄化特性に優れるPt触媒を併用することで、排ガス規制対象のNOx, HC, COの3成分で高い浄化特性を実現した。

1. ま え が き

世界的に環境対策の必要性が叫ばれる中、自動車分野でも環境負荷を低減する新たな技術が求められている。当社でも独自のプラズマ技術を活用し、自動車エンジンの排ガス浄化に取り組んでいる。

年々強化される燃費と排ガスの両規制に対応するためには、燃費向上に有効な希薄燃焼エンジン(リーンバーンエンジン)や、排ガス浄化装置などのキーコンポーネントが必要となる。これらのキーコンポーネントの実現と、エンジンコントロールユニット(ECU)による高度な制御を組み合わせることによって、燃費向上と排ガス浄化の両立が可能となる。

酸素が多量に含まれる酸化雰囲気下の希薄燃焼エンジン排ガス、特に窒素酸化物(NO_x)の浄化装置としては、NO_x吸蔵触媒が搭載された例があるものの、硫黄被毒や経時変化による触媒劣化が課題である。このNO_x吸蔵触媒の代替技術として尿素を利用したNO_x還元も検討されているが、尿素供給システムの小型化が困難なため、小型乗用車への適用は難しい状況にある。その一方で、排ガス中に含まれる未燃燃料の炭化水素(HC)によるNO_x還元触媒も研究されている。NO_x還元触媒の実用化例が少ない原因は、触媒のNO_x浄化率が他の技術と比べて低いためである。先に述べたNO_x吸蔵触媒の実際のエンジンにおけるNO_x浄化率が50~80%程度であるのに対して、NO_x還元触媒のNO_x浄化率は20~40%程度にとどまっている⁽¹⁾。一方で、NO_x還元触媒はNO_x吸蔵触媒に比べて硫黄被毒に強いこと、尿素利用と異なり還元剤として燃料を使用できるなどのメリットがある。

当社は、NO_x還元触媒の最大の課題であるNO_x浄化率の低さを解決する手段として、プラズマの併用を検討している。当社には室内空気清浄(IAQ)技術としてのプラズマ技術があり、プラズマによる排ガスの活性化作用を利用することで、NO_x還元触媒の浄化効果を向上させることが可能となる。

本稿では、NO_x還元触媒とプラズマを併用した多段型排ガス浄化システムを検討した結果について述べる。

2. NO_x還元触媒

希薄燃焼エンジンの排ガスには酸素(O₂)が多量に含まれており、還元剤であるHCをO₂に優先させてNO_xと反応させる触媒が必要になる。自動車用触媒では耐熱性の高いアルミナを担体(ベース材)にして、触媒として作用する金属の微粒子を分散担持したものが用いられる。NO_x還元にも有効な触媒を選択するために、モデルガスを使用してスクリーニングを行った結果を図1に示す。評価した触媒は白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム

(Ir)、銀(Ag)の5種類である。モデルガスには二酸化窒素(NO₂)とアセトアルデヒド(CH₃CHO)の混合ガスを使用した。Pt, Pd, Rh, IrのNO_x浄化率は50%以下であり、Agのみが高い浄化率を示した。Ag触媒については、これまでもNO_x還元触媒の候補として検討された例⁽²⁾があり、今回の測定もそれらの事例と一致する結果を示した。この結果から、NO_x還元触媒としてはアルミナ担持Ag触媒を中心に検討した。

Ag触媒におけるHCを用いたNO_x還元では、図2のスキーム⁽³⁾で反応が進むと考えられている。最終的にNO_xを還元分解するには、還元剤となる反応中間体であるイソシアネート種(NCO)が重要な役割を果たしている。反応は次の順序で進行する。

- ①NOの酸化による吸着窒素化合物(NO₂やNO₃⁻)の生成とHCの部分酸化によるアルデヒドや酢酸塩の生成
- ②両者の反応によるNCOの生成
- ③NCOとNOの反応によるN₂の生成

この反応スキームの①を向上させるねらいで、プラズマ反応の導入を検討した。

3. プラズマ装置

NO_x還元触媒の高性能化手段として、プラズマによる排ガスの活性化処理がある。活性化のメカニズムとして代表的な反応は次の(1)~(3)である。

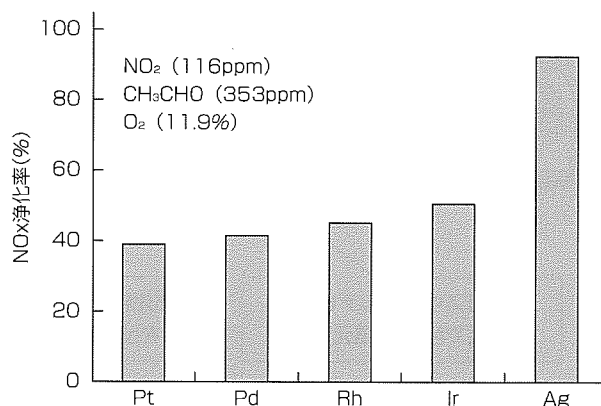
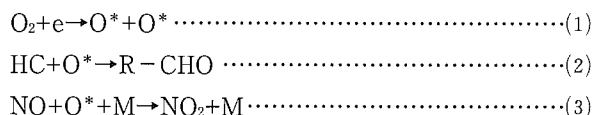


図1. 触媒スクリーニング結果

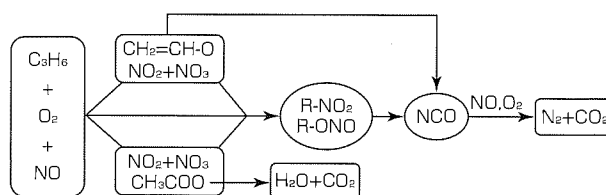


図2. Ag触媒のNO_x還元反応スキーム⁽³⁾

まず、酸素分子が放電によって加速された電子eと衝突解離してO*ラジカルを形成し(式(1)), このO*がHCと反応して反応性の高い還元剤であるアルデヒド類を生成する(式(2))。またO*はNOと3体衝突することで酸化力の強いNO₂へと変化する(式(3))。これらの還元剤と酸化剤がNO_x還元触媒表面で反応することでそれぞれが無害なN₂, H₂O, CO₂へ転化する。先に述べたように、プラズマを併用しなくてもNO_x還元触媒表面で排ガス成分が活性化される反応経路もあるが、プラズマ装置でエネルギーを注入することで活性化反応を促進してNO_x還元触媒へ輸送することが、このプラズマと触媒の併用処理方法のメカニズムである。

プラズマ装置の概略構造を図3に示す。プラズマ処理部は放電電極で構成されており、放電電極間に無声放電を形成し、その電極間へ排ガスを通過させて活性化する。金属平板電極とアルミナ板を一对一にし、スペーサを挿入して高電圧電極と接地電極を交互に組み合わせ、20空間分を重ねて積層することで、積層空間部にプラズマが生じる積層型の無声放電電極である。プラズマ電源は10kHz, 0~6kV_{o-p}である。

今回の積層型プラズマ装置にエンジン排ガスを通過させた場合のHC成分の増減を、ガスクロマトグラム質量分析計(GCMS)で測定した結果を図4に示す。放電電力150Wの結果であり、CH₃CHOとプロピオンアルデヒド(CH₃CH₂CHO)が生成されている。さらに、プラズマ装置では図5に示すように、NOから反応性の高いNO₂への変換も生じている。このように、プラズマ装置でアルデヒド類とNO₂を生成する排ガスの活性化が進行していることが判明した。

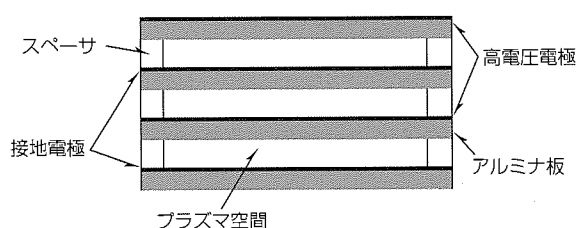


図3. プラズマ装置の概略

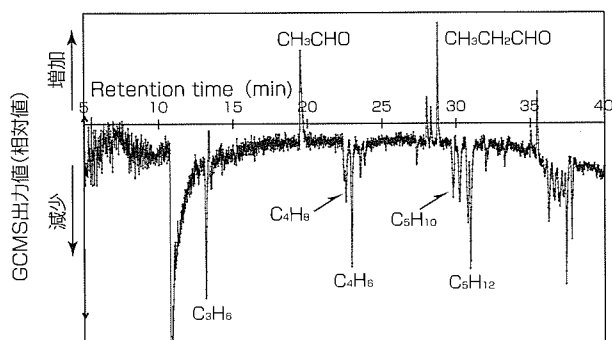


図4. プラズマによるHC成分の増減

4. 多段型排ガス浄化システム

実際のエンジン排ガスを浄化するために、Ag触媒とプラズマ装置を多段に設置したシステムを評価した。図6に触媒とプラズマ装置のレイアウトを示す。エンジン排ガスの排気管に第一触媒、プラズマ装置、第二触媒、及び第三触媒を順に設置した。第一、第二触媒はハニカム触媒型(セル密度400cps, 容積2L)のAg触媒である。第三触媒としては、HCや一酸化炭素(CO)の酸化浄化を目的としてPt触媒を搭載した。

1.3Lガソリンエンジンを使用し、空燃比(エンジンに供給する混合気の空気と燃料の重量比)を22程度に調整して希薄燃焼排ガスを生成して評価を行った。エンジン排ガスに含まれるアルデヒドなどの反応性の高い還元剤を最大限に利用するために、まず第一触媒のAg触媒へ排ガスを導入する。Ag触媒の温度に対するNO_x, HC及びCOの浄化率を図7に示す。NO_x浄化率は450℃程度の温度で最も高くなる。先に述べたモデルガスを使用したスクリーニングでは、NO₂とCH₃CHOだけを供給したため浄化率は300℃程度で90%以上の値を示したが、実際のエンジン排ガスではアルデヒド以外のHCや水蒸気などが多種多様に存在するため、これらの影響によってNO_x浄化率は低下する。HCの中には触媒表面に吸着して浄化率を低下させる成分もあり、この表面吸着を防止しながらNO_x浄化を進めるために、モデルガス評価より触媒を高温で動作させる必要

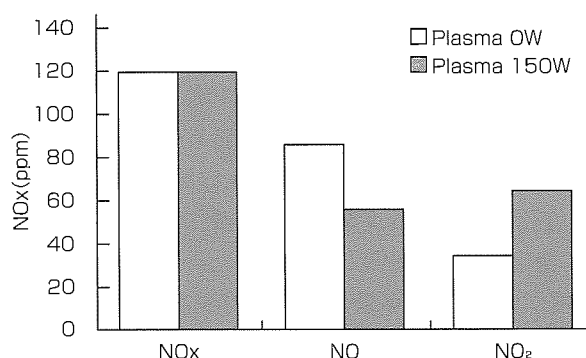


図5. プラズマによるNO₂の増加

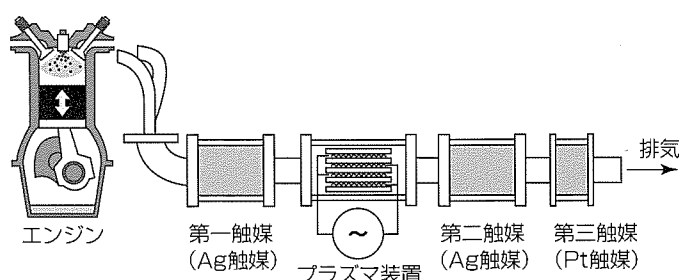


図6. 触媒とプラズマ装置のレイアウト

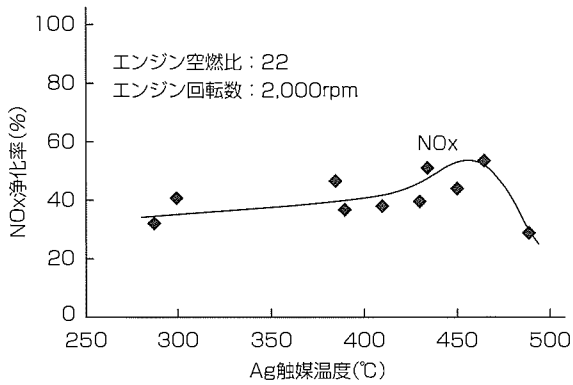


図7. 第一触媒(Ag触媒)の浄化特性

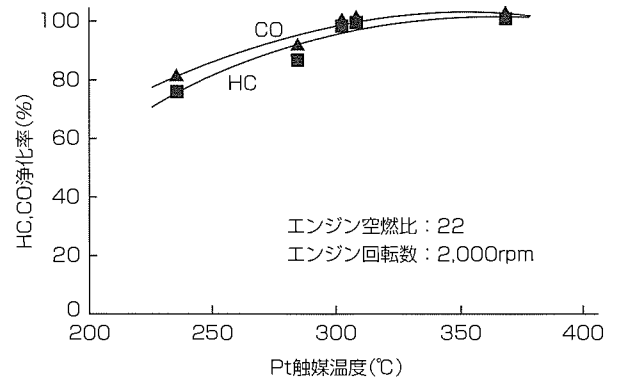
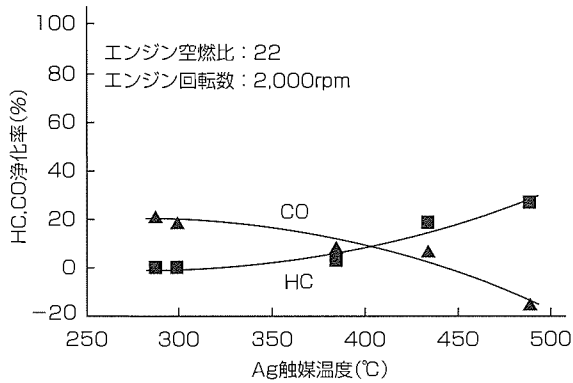


図8. 第三触媒(Pt触媒)のHC, CO浄化特性

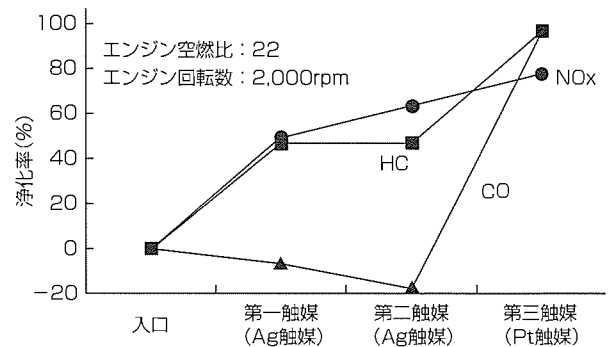


図9. 多段型排ガス浄化システムの浄化特性

がある。450℃まで高温にするとアルデヒド類はほぼ全量酸化されるものの、他のHCは酸化されないためHC浄化率は20%程度と低く、第一触媒出口に多量のHCが残存する。高温域でCO浄化率が低下するのは、HCの一部がAg触媒で改質や部分酸化されてCOが生成されるためである。第一触媒出口には多量のHCが残存するため、この排ガスを下流のプラズマ装置に供給すると先に述べたようにアルデヒド類が生成され、NO→NO₂の変換も生じる。プラズマ装置で活性化したガスを第二触媒のAg触媒に導入すると、NO_x浄化率は20%程度向上する。第二触媒を通過した後のHC浄化率は50%程度にとどまるため、第二触媒を通過した排ガスには依然多量のHCが残存する。残存HCを浄化するために、最後尾にHC酸化能力に優れたPt触媒を追加すると、図8のように300℃程度以上にすることで、HC浄化率99%の高浄化率を実現できた。

これらのAg触媒、プラズマ装置、Pt触媒を多段に設置したシステムの浄化特性をまとめた結果を図9に示す。排ガス規制の対象であるNO_x、HC及びCOの3成分について、NO_x浄化率75%以上、HC及びCO浄化率99%の高浄化率を実現できた。

5. む す び

酸素が多量に含まれる希薄燃焼エンジン排ガスを浄化するために、触媒とプラズマ装置を多段に設置するシステムを検討し、NO_x、HC及びCOの高い浄化特性を得た。今回はエンジン条件としては一条件のみであり、自動車は運転条件によって低温から高温まで排ガスの条件が大きく変化するため、今後、高い耐熱性と低温におけるNO_x浄化性能の向上が必要である。また、自動車では排ガス浄化システムを設置するスペースが限られるため、より少ない触媒で排ガスを処理するために更なる高活性化と省スペース化も必要である。

参考文献

- (1) 安全・環境基準が変える2010年のクルマ(Part6:ディーゼル車の排ガス), 日経Automotive Technology, 2006-7, 96~99 (2006)
- (2) 宮寺達雄, ほか: 銀/アルミナ系触媒によるNO_x除去, 環境触媒ハンドブック, 456~463 (2001)
- (3) Hong, H., et al.: A comparative study of Ag/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by C₃H₆, Catalysis Today, 90, 191~197 (2004)

固体高分子形燃料電池の高耐久化技術

相原 茂*
篠木俊雄*
松本秀一*

High Durability Technology for Polymer Electrolyte Fuel Cell

Shigeru Aihara, Toshio Shinoki, Shuichi Matsumoto

要 旨

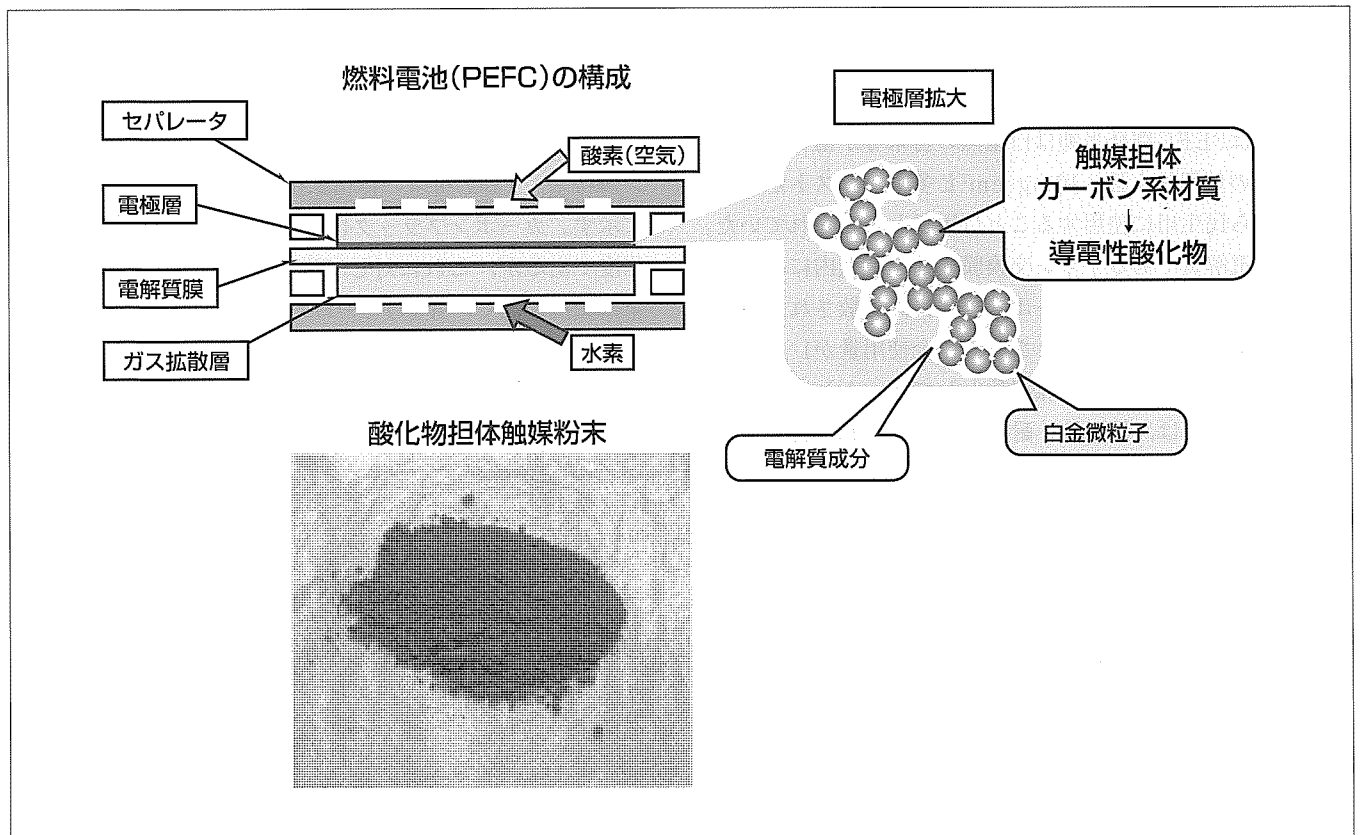
CO₂排出などに起因する地球温暖化及び化石燃料の枯渇など、世界的なエネルギー問題に対する解決策の一つとして燃料電池が注目され、開発が進められている。燃料電池は供給する燃料が持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することから、発電効率が高く、また生成物は水という非常にクリーンな発電システムである⁽¹⁾。

三菱電機の燃料電池開発は、古くはリン酸形燃料電池(PAFC)に始まり、熔融炭酸塩形燃料電池(MCFC)を経て、現在、固体高分子形燃料電池(PEFC)の要素技術開発を中心に進めている。PEFCは低温で動作しコンパクトであることから、発電と熱供給を両立させるコジェネレーションシステムとしても有望視されているが、これを高効率な次世代省エネルギー型給湯機として用いるにはPEFCの高温動作化が必要である。この高温動作に対して、特に電極部

材の高耐久化技術が必要となり、その要素開発を行っている。

PEFCの電極構成部材としては耐腐食性の観点からカーボンが用いられており、白金触媒の担体、ガス拡散層、更にはセパレータ板等にも適用されている。しかし、カーボンは特に空気極(カソード)側で、高温環境や過渡的な高電位状態に曝(さら)されると酸化され二酸化炭素となり消耗することが明らかとなった。担体として用いているカーボンが消耗した場合、白金触媒の脱離によって電池特性の低下につながると考えられる。

そこで、カーボンに代わる導電性酸化物微粉末を触媒担体として用いる検討を行った。その結果、燃料電池用電極として十分機能する酸化物担体の開発に成功し、しかも従来のカーボン担体と遜色(そんしょく)がない電池特性を示した。



PEFCの構成と試作した酸化物担体触媒

PEFCはプロトン伝導性のイオン交換膜を電解質として用い、その両側に電極を配置した全固体形構造となっている。電極は白金微粒子をカーボン担体上に担持した触媒と電解質から構成されるが、このカーボン担体を導電性酸化物微粉末に置き換えることによって高耐久化を目指した。写真は導電性酸化物表面に白金微粒子を担持させた酸化物担体触媒粉末である。

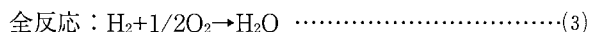
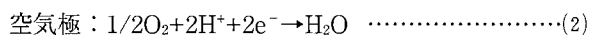
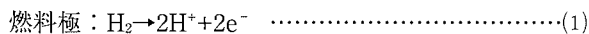
*先端技術総合研究所

1. ま え が き

固体高分子形燃料電池(PEFC)はプロトン伝導性を持つ高分子膜を電解質として用いる燃料電池であり、常温から70℃程度の範囲で動作することから、自動車用、定置用や携帯機器用として開発が急ピッチで進められている。定置用では、発電とともに排熱を利用する家庭用コジェネレーションシステムとして普及を目指しており、すでに実証段階に入っている。当社では更にコジェネレーションシステムとして付加価値を上げるため、排熱の高温化を目指したPEFCの高温動作化を進めている。PEFCの高温動作に対しては、特に電極部材の耐久性が課題となる。本稿では、従来使用されていたカーボン系材質を耐酸化性の高い導電性酸化物材質に置き換え、電池を評価した結果について述べる。

2. PEFCの構造

PEFCは図1の原理模式図に示すようにプロトン伝導性のイオン交換膜を電解質として用い、その両側に燃料極と空気極の電極を配置した全固体形構造となっている⁽¹⁾。この膜-電極接合体をMEA(Membrane Electrode Assembly)と称している。電極反応としては次のようになる。



低温で電池反応を進めるためには触媒が不可欠であることから、PEFCでは、電極触媒として白金を用いている。この白金はPEFC開発当初は白金黒の粉末等が用いられており、その使用量も数~10mg/cm²と多く、コストがかかることから民生用に使用することは困難と考えられていた。しかし、電解質であるイオン交換膜成分を電極内に導入する技術が確立してから、カーボン担体に高分散された白金触媒を使用することが可能となり、白金使用量が1/10程度に大幅に減少した。この触媒担体として用いられているカーボンブラックは、導電性、耐酸腐食性で優れた材質であ

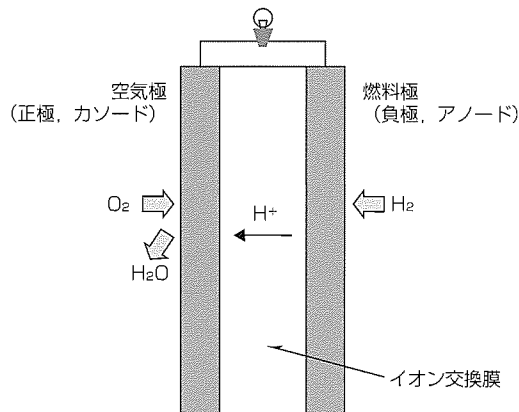


図1. PEFCの原理模式図

るが(電解質であるイオン交換膜は強酸性であり、耐酸腐食性が要求される)、特に空気極側で、動作温度が高くなり、さらにPEFCの起動停止時等における過渡的な高電位状態に曝された場合などで、カーボンが酸化される問題が明らかになってきた⁽²⁾。この問題に対応するため、カーボンブラックに代わる材質として、導電性酸化物の適用検討を行った。

3. 酸化物担体触媒の開発

3.1 導電性酸化物

金属酸化物といえば一般的には絶縁物のイメージであるが、酸化チタンや酸化すずなど、金属的電気伝導性を示す材料が見いだされている⁽³⁾。酸化チタンは、高い導電性を示すマグネリ相のTi₄O₇が有力候補であるが⁽⁴⁾、作製過程で高温の還元処理が必要なため焼結による粒径増大を生じやすく、担体として用いるには微粒子化という課題がある。一方、すず系酸化物は液晶ディスプレイや発光ダイオード、太陽電池の可視光透過電極材料として酸化アンチモンを添加したアンチモンすず酸化物(ATO)等が開発されている。ATO等は触媒担体に適した形状・特徴を持った数10nmレベルの微粒子も市販されているため、酸化すず系微粉末が有力な代替材料となる可能性がある。そこでATOと導電性酸化すずの2種類の酸化すず系微粉末について検討を進めた。

これら酸化物微粉末の導電性を確認するため、粉末の体積抵抗率を測定した。測定には粉末測定ユニットを合わせ持つ抵抗率測定器ロレスタHP(三菱化学製)を使用した。2種類の酸化すず系微粉末と比較として、カーボンブラック微粉末、Ti₄O₇粉末の体積抵抗率を測定した結果を図2に示す。カーボンブラックは十分に抵抗が低く、0.1Ωcm程度であるが、これに対して酸化すず系微粉末とTi₄O₇粉末は抵抗が高く、ATOで一けた程度、導電性酸化すず、Ti₄O₇粉末で更に二けた程度抵抗増加となることが確認された。この結果から、ATOを担体として用いた場合は従来のカーボン担体と比較して使用可能範囲内と考えたが、

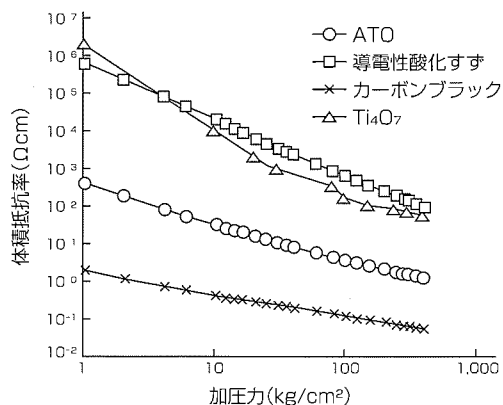


図2. 粉末体積抵抗率の測定結果

導電性酸化すずは抵抗増加が大きいいため、新たに導電助剤の添加を検討した。

3.2 酸化物担体の撥水化処理

一般的に多くの金属酸化物の表面エネルギーは大きく、表面は親水性を持っている。PEFCの電極部材等で親水性材質が存在すると、カソードで生成する水や加湿による水分が電極内に溜(た)まりやすくなり、燃料ガスや空気などの供給ガスが通過する微細貫通孔を閉塞(へいそく)してしまう、いわゆる“フラディング”という現象を起こす可能性が高まる。フラディング現象が生じると電池特性は大きく低下するため、電極構成材は撥水(はっすい)化処理を行うことが多い。このため担体として使用する金属酸化物微粉末にも撥水性を与える必要があるが、触媒担体として用いる金属酸化物粉末は数10nmレベルの一次粒子径を持つ微粉末であるため、PTFEなどの撥水性材料を単純に混合する方法では微細な粉末表面を撥水化することは難しい。このため、微粉末の表面に撥水性を与えるには表面改質を行うことが効果的である。ここでは、表面に官能基等を付与できる撥水剤を用いて表面処理を行う手法を選択した。具体的には、シリル化コーティングによる撥水化処理を行った。その模式図を図3に示す。撥水剤としてシリル基を持つ有機ケイ素化合物を用いて処理を行うと、金属酸化物表面に存在するヒドロキシ基(-OH)とアルキルシリル基が置換を受けて、金属酸化物表面にアルキルシリル基のコーティングが施される。この処理による酸化物微粉末の撥水性の向上を確認した。

3.3 酸化物担体触媒の試作・粉末評価

酸化すず系微粉末を担体として使い、白金微粉末を担持させる方法を検討した。白金を担体上に担持させる場合、白金の表面積を広くして反応活性を高めるために、白金をナノレベルの微粒子状態で担持させる必要がある。ナノレベルの超微粒子を担持させる方法としては、スパッタリング法などの物理的方法や、気相水素還元法などの化学的方法などが挙げられる。ここでは、比較的簡便に貴金属超微粒子が合成可能な液相還元法による白金担持法の適用を試みた。還元剤兼反応溶媒としてエタノールを用い、白金の原料としては塩化白金酸6水和物(H₂PtCl₆・H₂O)を用いた。作製の流れを図4に示す。まず、酸化すず系微粉末とエタノールを混合、分散させ、その分散液に塩化白金酸水溶液を投入し、十分に攪拌(かくはん)する。その後炭酸水

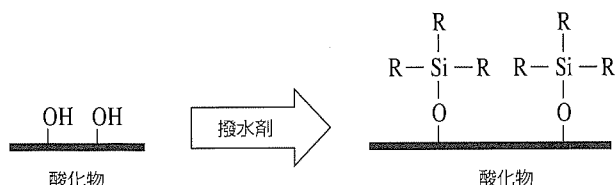


図3. シリル化コーティングの模式図

素ナトリウム水溶液を投入したあと、加熱・攪拌し、分散液の液温を制御することで白金微粒子を担持させた。

作製した酸化物担体触媒粉末で、粉末X線回折法(XRD)によって白金金属に帰属する回折ピークが存在したことから、白金はイオンではなく金属として存在していることを確認した。この触媒粉末の透過型電子顕微鏡(TEM)像を図5に示す。TEM像ではより大きい元素番号ほど黒色に写るため、黒色の部分が白金と考えられ、2~10nmほどの白金微粒子が表面に点在していると思われる。また、白金の担持量は誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析の結果、ATO担体触媒で9wt%程度、導電性酸化すず担体触媒で5wt%程度担持していることを確認した。

4. 酸化物担体触媒のセル評価

4.1 酸化物担体触媒のセル化

作製した酸化すず系担体触媒と電解質として用いているフッ素樹脂系アイオノマー溶液とを混合し、導電助剤を添加して電極ペーストを作製し、塗布・乾燥させることで、空気極用電極を作製した。燃料極用電極は従来タイプのカーボン担体触媒を使用した。これら電極と電解質であるイオン交換膜とを所定の温度・圧力で積層・熱圧着させて、MEAを作製した。このMEAを反応ガス流路付きセパレー

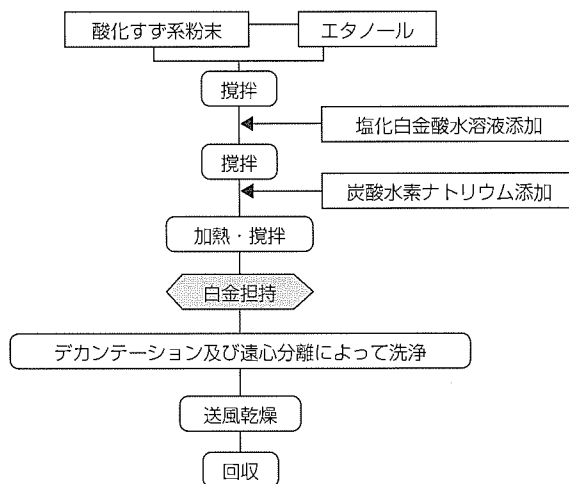


図4. 白金担持触媒作製の流れ

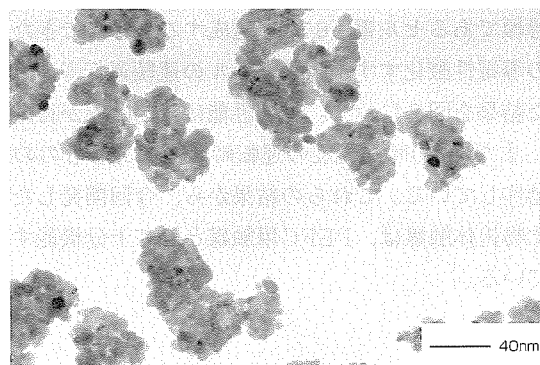


図5. 白金担持触媒のTEM像

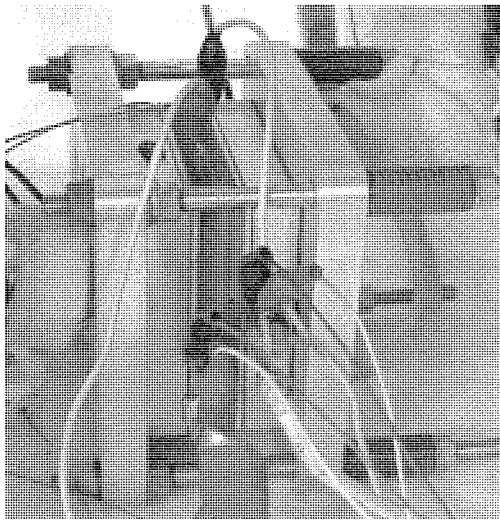


図6. PEFCセル

タ板で挟み、締め付けることによってセルを作製した。セルの外観写真を図6に示す。

4.2 酸化物担体触媒の電池特性

セル評価は燃料ガスとして水素、酸化剤ガスとして空気を供給して行い、セル温度は85℃に設定して試験を行った。PEFCの電解質であるイオン交換膜は含水して初めてイオン導電性を示すので、供給ガスはあらかじめ所定の露点まで加湿して試験を行った。まず、これら2種の酸化不活性系担体触媒セルの加湿温度に対するセル電圧への影響を評価した。加湿温度を、セル温度85℃に対して75℃と85℃に設定してセル電圧を測定した結果を図7に示す。加湿温度を75℃から85℃に上昇させると、ATO担体触媒セルは大幅に電圧が低下した。高加湿条件で電圧低下を起こす場合、フラッシングしやすい触媒層になっていると考えられるため、ATO担体は水に対して濡れやすいことを示している。これは酸化不活性系に対して導電性向上のために添加した酸化アンチモンによって、ATO表面が親水性になっているためと考える。一方、導電性酸化不活性系担体のセルは加湿温度を75℃から85℃に上昇させたときにセル電圧が上昇していることから、高加湿条件でもフラッシングしにくい触媒層であることがわかる。この加湿温度85℃の条件で、目標であるセル電圧0.7Vを達成することができた。

この導電性酸化不活性系担体触媒セルの連続運転寿命試験を行った結果を図8に示す。初期性能は、約0.7Vが得られており、まだ1,000時間程度の運転時間ではあるものの、安定に動作している。これらの結果から、今回開発した導電性酸化不活性系担体触媒は、PEFC用触媒として十分機能すると考えている。

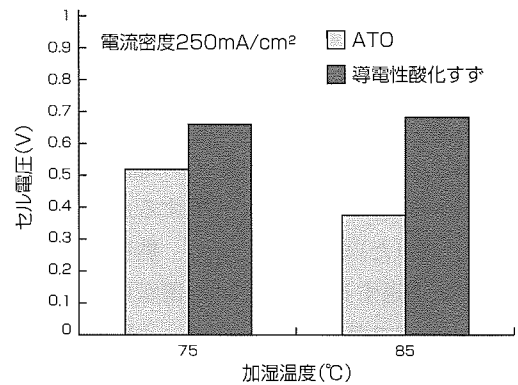


図7. 酸化物担体触媒の加湿温度依存性評価結果

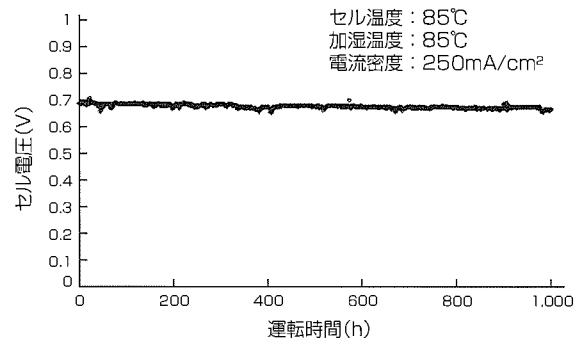


図8. 酸化物担体触媒の寿命特性評価結果

5. む す び

PEFCのカソード触媒担体として従来のカーボンブラックに代えて、耐酸化性の高い導電性酸化不活性系粉末にする要素開発を行った。酸化不活性系微粉末の表面改質による撥水性の付与、白金微粒子の高分散担持方法の検討を行った結果、カーボン系担体触媒セルと遜色がないセル特性を得ることに成功した。

なお、この研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)による委託研究として実施した。

参 考 文 献

- (1) 竹原善一郎：燃料電池技術とその応用，テクノシステム (2000)
- (2) 福本久敏，ほか：第13回燃料電池シンポジウム講演予稿集，25 (2006)
- (3) 津田惟雄，ほか：電気伝導性酸化不活性系(改訂版)，裳華房 (1983)
- (4) Ioroi, T., et al.: Stability of Corrosion-Resistant Magneli-Phase Ti_4O_7 -Supported PEMFC Catalysts at High Potentials, J. Electrochem. Soc., 155(4), B321-B326 (2008)

海外生産での接着高信頼化技術

原賀康介* 眼龍裕司***
 上山幸嗣**
 青木福次郎***

High Reliability Assembly Technology for Adhesive Bonded Structures in Overseas Production

Kosuke Haraga, Koji Kamiyama, Fukujiro Aoki, Yuji Ganryu

要旨

製品の高性能化、高機能化、低コスト化が追求される中で、接着技術が製品の組立て接合方法として採用されるケースが増えている。

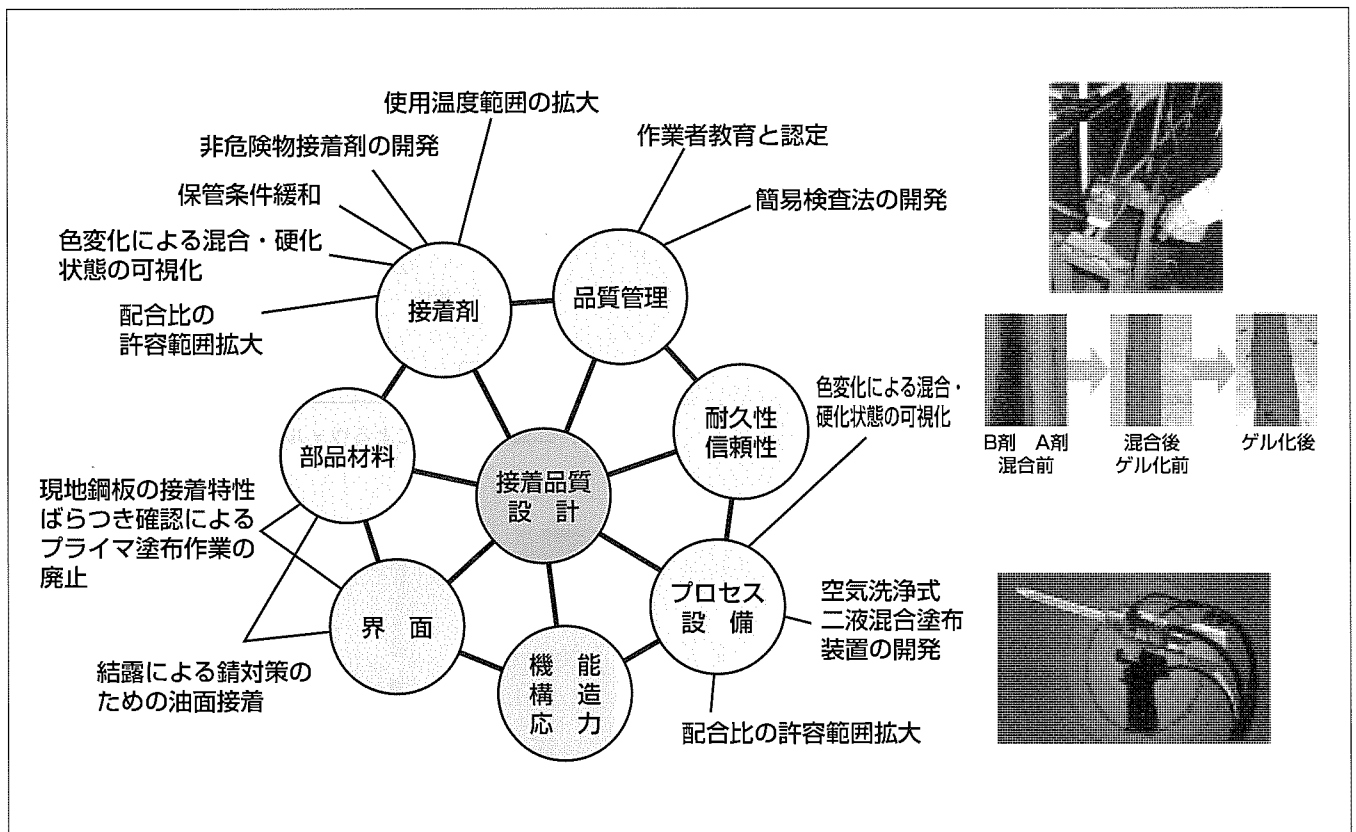
三菱電機では接着技術適用製品の信頼性を確保するために、製品の開発設計段階で、ばらつきの小さい接着方法構築と長期耐久性評価による安全率の定量的評価を行うとともに、製造段階ではその評価結果で定めた基準を満たすための製造工程管理を実施している。

一方、近年では海外製造拠点が増加しているが、海外拠点での製造時に接着信頼性を確保するためには、①気候の違い(季節温度変化や結露など)、②現地製材料品質のばら

つき及び使用接着剤との相性、③検査技術、④接着剤の輸送及び使用有効期限、⑤作業教育と作業管理などを十分に考慮する必要がある。

本稿では、中国における車両空調装置の枠体組立てと駅ホーム柵(さく)の扉組立てに関し、具体的事例を基に海外生産時における接着高信頼化への取組みについて述べる。

これらの取組みによって、海外生産製品への接着技術の適用が可能になり、国内と同等の信頼性基準を適用することができ、製品の品質及び生産性を大きく高めることができた。



接着品質設計の要素技術と海外生産での接着品質向上の取組み

高品質の接着組立てを行うためには、接着剤、部品の材料、接着剤と部品の界面、接着部に要求される機能・構造・応力、プロセス・設備、耐久性・信頼性、品質管理など多くの要素技術がある。海外生産での接着組立ての品質向上のために、接着剤の改良開発(使用温度範囲の拡大、非危険物化など)、簡易検査法の開発、混合・硬化状態の可視化、接着剤塗布装置の開発などを行った。

1. ま え が き

製品の高性能化、高機能化、低コスト化が追求される中で、製品の組立て接合方法として接着技術が採用されるケースが増えている。当社では、接着剤を適用した製品の信頼性を確保するために、開発設計段階でばらつきが小さくなる接着設計と長期耐久性評価による安全率の定量的評価を⁽¹⁾、さらに製造段階ではその評価結果を基に定めた基準^(注1)を満たすことができる製造工程の管理を実施している。

一方、近年は製造拠点の海外展開が進んでおり、当社がこれまでに構築してきた接着耐久性評価手法を海外製造拠点で適用・運用し製品の接着信頼性を確保するためには、日本国内工場とは異なる様々な課題を解決する必要がある。

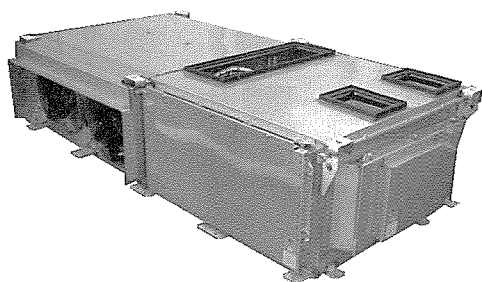
本稿では、中国における車両空調装置の枠体組立てと駅ホーム柵の扉組立てを適用事例として挙げ、海外での製品製造の際に実施してきた高信頼性接着実現への取組みについて述べる。

(注1) 接着剤の内部での破壊(凝集破壊)が全接着面積に対して40%以上確保され、かつ接着強度の変動係数が0.15以下であること。

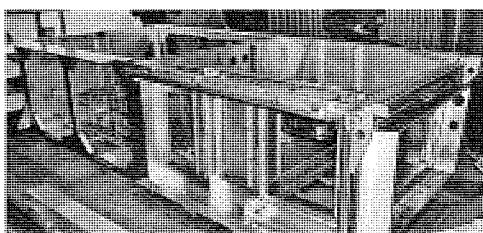
2. 適用事例

2.1 車両空調装置の枠体組立て

図1に、中国高速列車向けの床下吊(つ)り下げ式車両空調装置の外観と枠体を示した。ステンレスの板金製で、水密性、気密性も要求されるため、接合組立てには、図2に示すようなウェルドボンディングが使用されている。接着剤は二液アクリル系が使用されている。



(a) 外観



(b) 主枠の構造

図1. 車両空調装置

2.2 駅ホーム柵の扉組立て

図3に、駅ホーム柵の外観を示す。扉は人の衝突などに耐えられるように剛性が必要であるため、内部に補強枠を備え、両面に意匠パネルが接着されている。材質は銅であり、接着剤は二液アクリル系が使用されている。

3. 海外生産における接着組立ての課題

海外生産に接着接合を適用する場合は、次のような課題がある。

3.1 気候の違い

日本国内に比べ、例えば中国国内の一部地域などでは、夏季の高温、冬季の低温の程度が厳しく、日本国内で使用している接着剤では、夏季は硬化が速すぎて作業時間が取れず、冬季には硬化しないという問題がある。また、地域や季節によって結露がひどいことが頻繁にあり、塗装やめっきがされていない銅製部品に錆(さび)が発生するという問題もある。

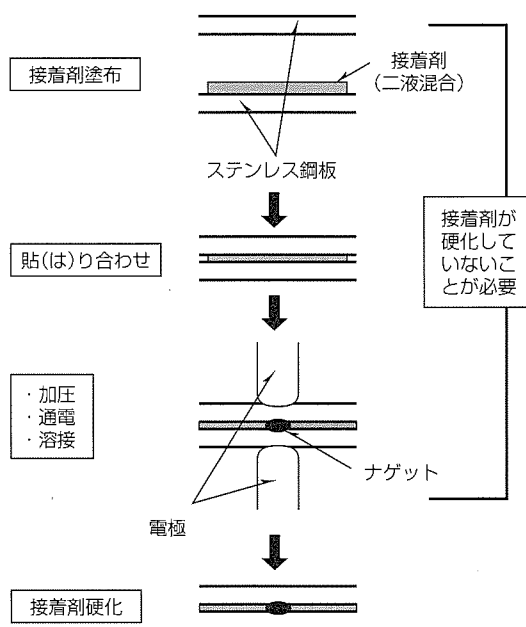


図2. 二液型接着剤によるウェルドボンディングプロセス

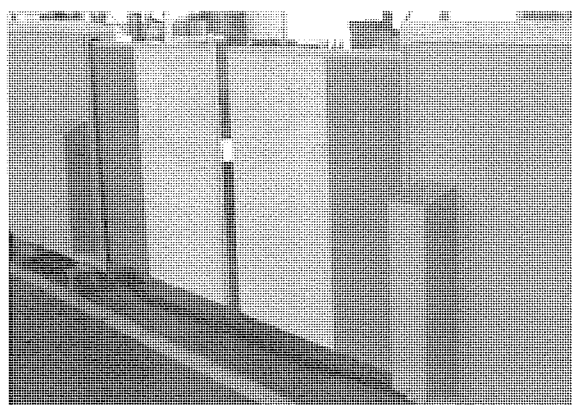


図3. 駅ホーム柵の外観

3.2 現地鋼板材料の接着性ばらつき

ステンレス材は一般に接着性能がばらつきやすい材料であるが、現地調達材料での接着性のばらつきに関するデータはほとんどない。

3.3 検査設備

国内では引張り試験などの接着強度試験がなされているが、海外工場では引張り試験機や分析装置などが整備されていない場合も多く、専用の試験設備を用いずに簡単に良否を判定できる検査法の開発が必要である。

3.4 接着剤の輸送、使用有効期限

二液アクリル系接着剤は、一般に消防法の第4類第一石油類に該当するため、海外に輸送する場合は特殊な梱包(こんぼう)が必要となり、コストアップとなる。また、接着剤の種類によっては、温度や期間などの保管条件が厳しく、冷蔵で空輸せざるを得ない場合もあり、コストアップとなる。

3.5 作業者教育と作業管理

現場作業者は、高い信頼性が要求される接着接合の作業経験が少ない場合が多く、作業員への教育や作業管理の簡素化が重要である。

4. 接着高信頼化への取組

4.1 現地の気候に合わせた接着剤の開発と適用

中国では地域によって、夏は40℃以上、冬は0℃以下の環境下で接着作業がなされる。

図4に示すように、国内で使用している接着剤では適用可能な温度範囲が狭いため、現地に合わせて、まず夏用と冬用の2種類を開発して季節による使い分けとした。しかし、切替え時期や在庫管理に問題があるため、工場内の温度・湿度を1年半にわたって1時間おきに自動記録し、工場内温度の実態確認と工場環境の整備を行い、0~45℃まで使用できる接着剤を開発し一本化した。

一方、鋼製部品の保管時は、結露による防錆(ぼうせい)対策として防錆油が塗布される。接着作業実施の際にはこの油除去のための脱脂作業が不可欠であるが、脱脂の程度

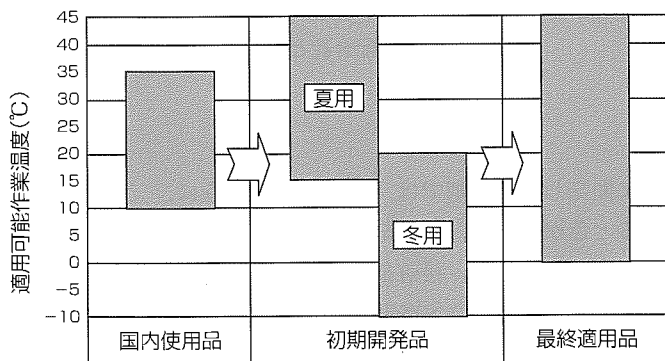


図4. 中国生産拠点の気温に合わせた接着剤の開発経緯

を定量的に把握するのは困難であり、接着特性のばらつきの元となる。そこで油面接着性に優れた二液アクリル系接着剤を採用して使用する防錆油の種類と油付着量の上限值を管理基準として規定することとし、脱脂作業を廃止してウエス拭(ふ)きのみとした。その結果、図5に示すように、接着破壊形態は油面でも全面優れた凝集破壊^(注2)となっている。

4.2 現地鋼板材料での接着性能のばらつき確認

ステンレス鋼板のロットによる接着性能のばらつきを避けるために、当初はプライマー^(注3)塗布を実施していた。プライマー塗布作業は、塗布量、塗布されているかどうかの確認、作業時間、材料輸送など種々の問題がある。二液アクリル系接着剤を用い、現地のステンレス材に対してプライマー処理ありでの製品実績を積みながら、同時に図6に示すように、15ロットのステンレス鋼板についてプライマーなしで48回の評価を行い、いずれも優れた接着状態であることを確認した。このように現地のステンレス材の表面状態のばらつきに追従できることを確認し、現在ではプライマー作業は廃止されている。

- (注2) 接着剤と被着体を引き剥(は)がしたときに、接着剤の内部で壊れる破壊のこと。
- (注3) 接着性の良くない材料の表面を、接着剤となじみの良い状態に改質するための表面処理剤のこと。
- (注4) 鋼材を切断するためのノミ状の工具のこと。

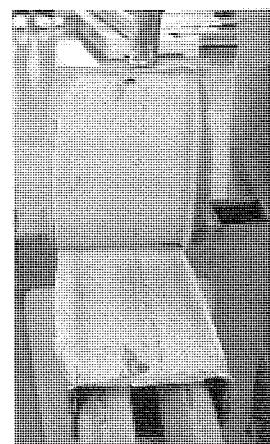


図5. 油面接着品の破壊状態(全面良好な凝集破壊)

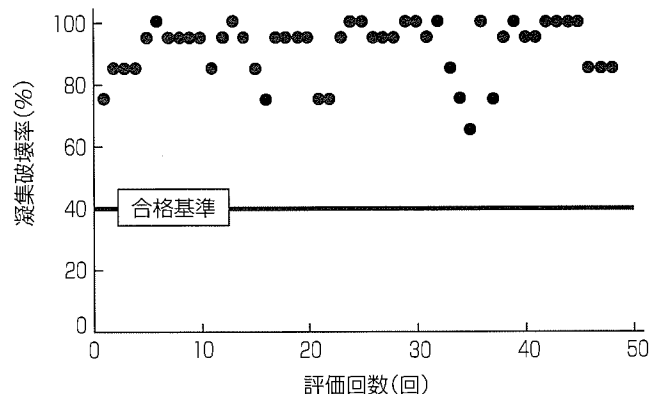


図6. ステンレス鋼板のロットによる接着特性のばらつきの評価結果

表 1. 従来接着剤と開発接着剤の組成の比較

従来接着剤		開発接着剤	
メチルメタクリレート (引火点: 21℃)	40~50%	フェノキシエチルメタクリレート (引火点: 101℃)	30~40%
その他のアクリルモノマー	20~40%	←	20~40%
エラストマー成分	15~20%	←	15~20%
酸化剤: クメンハイドロパーオキシド	3~5%	←	3~5%
還元剤: 2-イミダゾリジンチオン (有機アミン系)	0.5~2%	還元剤: パナジルアセチルアセテート (金属錯体系)	0.5~2%

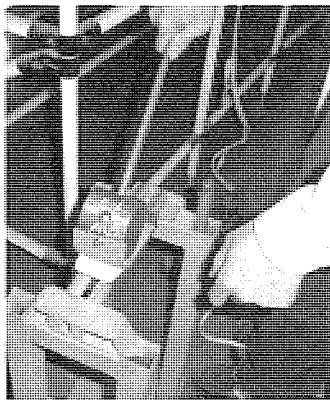


図 7. テコ式ローラ剥離破壊検査法

4.3 検査方法の開発

引張り試験機による強度試験の代替として、簡易破壊試験法を開発した。車両空調装置の枠体組立てでは、2枚のステンレス板をウェルドボンディングして接着剤が硬化後にタガネ^(注4)で破壊する。駅ホーム柵の扉組立てでは、図7に示すように、角パイプと鋼板を接着した試験片にテコを取り付けたローラで剥離(はくり)破壊する。破壊後、接着剤の硬化度合いと接着剤の内部で破壊する凝集破壊の割合を確認し、合否を判定している⁽¹⁾。

4.4 輸送費低減のための接着剤の開発

一般の二液アクリル系接着剤は、引火点の低いメチルメタクリレートが主成分であるため、危険物輸送となり梱包費用、輸送費用が問題である。そこで、主成分を国際法上の危険物の引火点規定の61℃以上の成分に変えた接着剤を開発した。表1に従来品と開発品の組成の比較を示す。

4.5 作業教育と認定, 作業管理基準の簡素化

接着接合の良否を接着後に判定するのは非常に困難である。高い接着信頼性を確保するためには、作業管理基準の遵守が重要であるが、接着作業に慣れていないと基準の重要性の認識に乏しく、ともすると基準を逸脱した作業がなされてしまうおそれもある。そこで、作業者に座学と現場実習による教育を行い、接着作業従事者を認定する制度を採用した。また作業管理基準を簡素化して作業者への負担を減らすことも、信頼性向上に有効である。そこで、新た

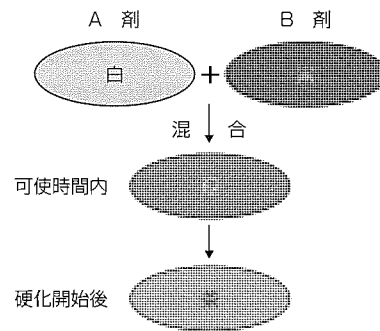


図 8. 開発接着剤の色の变化

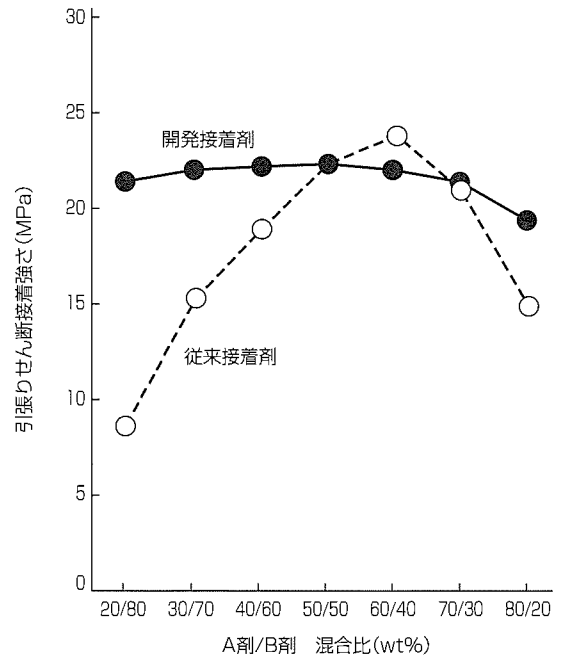


図 9. 二液の配合比と接着強度の比較

に開発した接着剤では、図8に示すように、二液を混合すると色が変わり、接着剤のゲル化が始まると再び色が変わるようにした。接着剤の混合むらの発見や、貼(は)り合わせ作業までの許容時間を作業者自身が目で確認できるようになった。また、新開発接着剤では、図9に示すように、二液の配合比の許容範囲を非常に広くした。

	2か月	6か月	1年
室温 保管	開発接着剤		
	従来接着剤		
冷蔵庫 保管	開発接着剤		
		従来接着剤	

図10. 保管温度の比較

さらに海外で使用する接着剤の場合は、保管温度や保管期限の制限も管理上の問題点である。新開発接着剤では、図10に示すように、保管条件も緩和されている。

4.6 接着剤塗布装置の開発

二液型接着剤の塗布装置はスタティックミキサー混合^(注5)方式が広く用いられているが、塗布終了後放置しているとミキサー内で接着剤が硬化してしまうという問題がある。対策として、一定時間経過後の自動的な捨て打ち実施や溶剤で洗浄する方法が取られているが、接着剤の無駄、溶剤

(注5) 二液の接着剤を混ぜるときに、別々に押し出し先の、ミキシングノズル内で混ぜる方式。回転機構が不要である。

の安全性、接着剤中への混入などの問題がある。そこで、一定時間経過後空気でミキサー内を洗浄する塗布装置を開発した。これによって作業者はミキサー内での接着剤の硬化を気にすることなく、作業に専念できるようになった。

5. むすび

海外生産時における接着組立ての課題と実施してきた対応策について、適用事例を中心に述べた。実施した種々の対応策によって、海外における接着組立て製品にもこれまでに構築してきた信頼性担保の基準適用ができ、高品質の接着接合が可能となっており、現在まで問題は生じていない。

この技術の開発にあたって、電気化学工業㈱に多大なるご協力をいただいたことに感謝する。

参考文献

- (1) 原賀康介：信頼性の高い接着を行うための基本条件と耐久性評価法，日本接着学会誌，43，No.8，319～324（2007）

密閉型電動圧縮機モータ用 絶縁ワニス材料

山本茂之* 東理寿史**
外山 悟* 日高元雄***
白藤好範**

Insulation Material for Hermetic Electric Compressor Motor

Shigeyuki Yamamoto, Satoru Toyama, Yoshinori Shirafuji, Toshifumi Kanri, Yukio Hidaka

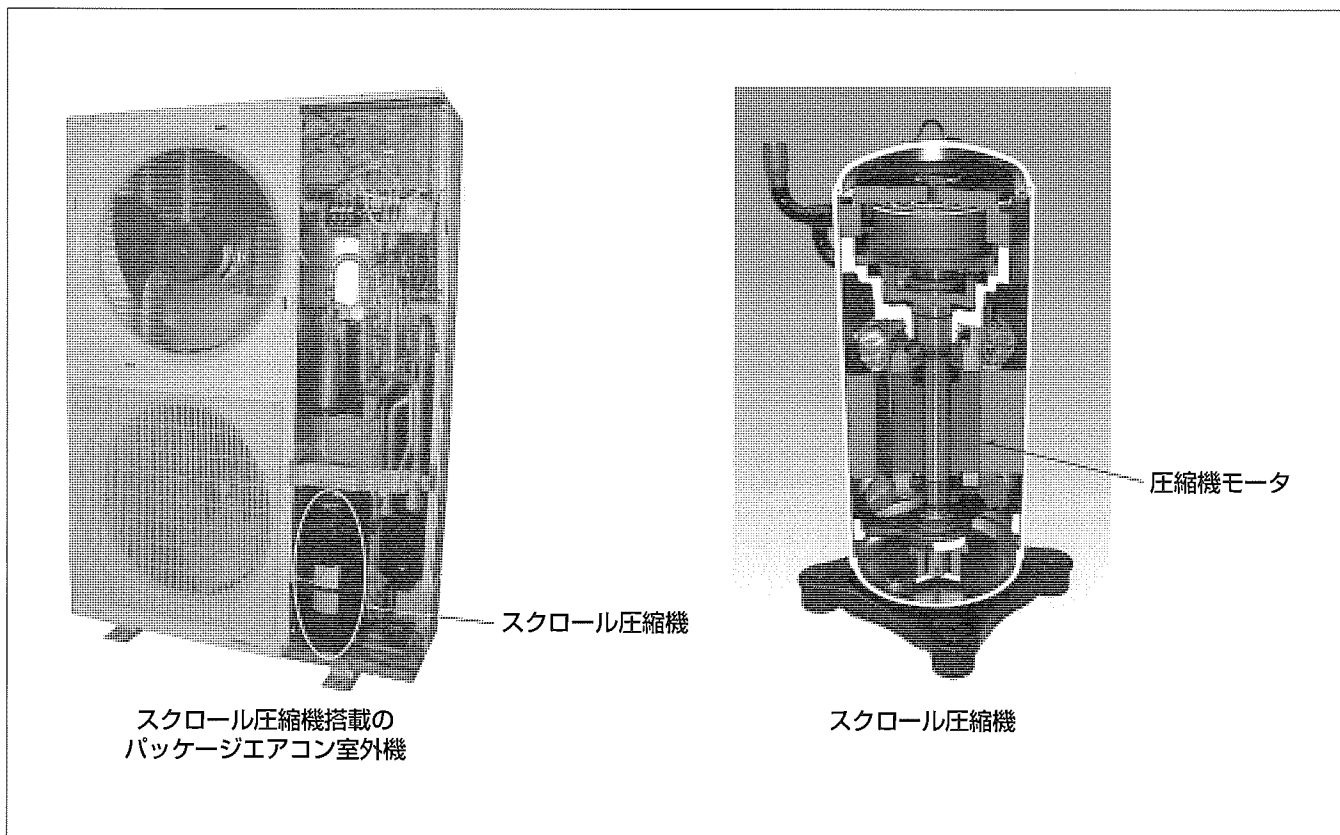
要 旨

オゾン層保護の観点から、“モントリオール議定書”が採択され、冷媒としてこれまで広く使用されてきたハイドロクロフルオロカーボンの代わりに、ハイドロフルオロカーボン(代替冷媒)への移行が推進された^①。エアコンなど空調機用圧縮機分野でも代替冷媒への移行は例外なく進められ、圧縮機内の冷凍機油や絶縁材料の代替冷媒への適合化が必要となった^②。

圧縮機用モータのコイルの絶縁に使用されるワニスの硬化物には、代替冷媒や冷凍機油に対する溶出や分解が少ないことが求められる。これは、硬化物溶出や分解物析出が多い場合、冷凍・空調装置内の回路部品の異常発生や絶縁劣化が生じる可能性があるためである。

三菱電機グループではこれらの課題を解決するために、圧縮機モータ用の新しい絶縁ワニスの開発を行った。開発したワニスは、硬化物の代替冷媒や冷凍機油に対する耐久性の向上をねらい、構成成分としてエポキシアクリレート系とビニル系原料の複合体を採用した。その結果、代替冷媒や冷凍機油へのワニス硬化物の溶出量及び分解物の析出量の僅少(きんしょう)化を実現し、圧縮機内の冷媒循環経路の閉塞(へいそく)発生がない長期信頼性の高い密閉型電動圧縮機を実現することができた。

開発したワニスは、その生産適合性、安定性、品質が評価され、現在は密閉型電動圧縮機モータ用絶縁ワニスのグローバルスタンダードとなっている。



圧縮機の外観及び断面構造

圧縮機内モータのワニス処理で、エポキシアクリレート系樹脂を適用することによって、ワニスからの分解物・抽出物によるスラッジ堆積が少なく圧縮機の信頼性が向上した。

1. ま え が き

1987年のモントリオール議定書に基づくフロンガス規制に対応するため、従来使用されてきたクロロフルオロカーボン(CFC)やハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)に替わる冷媒(代替冷媒)として、分子中に塩素原子を含まないハイドロフルオロカーボン(HFC)への切替えが進められてきた。エアコンなど空調機分野でも代替冷媒化は例外なく進められた。これに伴い、冷媒用圧縮機に使用される冷凍機油は、代替冷媒への適合化が必要となった。従来使用されてきた鉱油系、アルキルベンゼン系冷凍機油は、HFCとは相溶性(相互に混ざり合い均一化する性質)を示さない。このため、HFCとの相溶性が高いポリアルキレングリコール系、エステル系、エーテル系などの代替冷凍機油が用いられるようになった。

圧縮機内(図1)には、圧縮機構部を駆動させるためのモータが組み込まれており、その電気絶縁のために使用される絶縁材料にも、代替冷媒及び代替冷凍機油に対する適合化が必要となった。圧縮機内モータの電気絶縁材料には、モータの固定子のマグネットワイヤ(銅エナメル線)を絶縁・固着するためのワニス硬化物がある。このワニス硬化物は、圧縮機の運転中に冷媒及び冷凍機油の混合液に常時曝(さら)されている。代替冷媒及び代替冷凍機油は、従来のフロンガス規制対象の冷媒及び冷凍機油と比較して、極性(分子内の電気量の偏り)が非常に大きい。一方、従来の冷媒用圧縮機に使用されてきた絶縁ワニスは、極性の小さい原料から構成されているため、ワニス硬化物内に存在する微量の未硬化物・分解物などの低分子量物質は、代替冷媒や冷凍機油との相溶性が低いために、溶出後に冷媒回路内部へ析出する。この析出物は、長時間の運転によって冷凍・空調サイクル内の毛細管、膨張弁などの絞り部に堆積(たいせき)し、閉塞の原因となる。

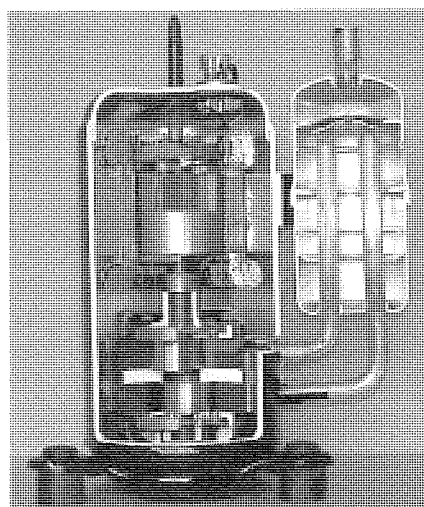


図1. 2~4馬力パッケージエアコン用ツインロータリ圧縮機

本稿では、代替冷媒及び代替冷凍機油を使用した冷凍・空調装置用圧縮機に関し、圧縮機内モータのマグネットワイヤ絶縁処理に使用される絶縁ワニス及びその硬化物の特性について述べる。

2. 圧縮機モータ用絶縁ワニスの概要

2.1 絶縁ワニス組成

絶縁ワニスの主成分は、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を持つエポキシアクリレート系高分子である。分子構造の代表例を図2に示す。この物質は、鎖状構造やノボラック構造を持っており、その硬化反応は、分子内の水酸基、及び末端の二重結合が反応部位となって三次元的に硬化が進行する。その結果、ワニス硬化物は、それまでの硬化物よりも代替冷媒や冷凍機油に対する耐久性が向上し、冷媒系中への溶出が抑制される。一方、絶縁ワニスの副成分には2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを代表例とするビニル系物質を採用した。これらの物質の特徴は、極性が大きく、ポリアルキレングリコール類、エステル類、エーテル類などの代替冷凍機油との相溶性に優れていることが期待されるためである。

2.2 絶縁ワニスの液特性及び硬化物特性

絶縁ワニスの液特性、及び硬化物特性を表1に示す。ワニスの粘度は、副成分の配合比によって調整することが可能である。なお、硬化物特性評価時の絶縁ワニスの硬化条件は、特記のない限り、このワニスの一般的な硬化条件である165℃、2時間とした。

3. 絶縁ワニス硬化物の特性

3.1 ワニス硬化物の冷媒への溶出量に対するワニス硬化温度依存性

開発した絶縁ワニスの硬化温度と冷媒(R-407C)へ溶出したワニス硬化物量の溶出(抽出)量との関係を図3に示す。なお縦軸は、硬化物重量に対する溶出物重量を百分率で表

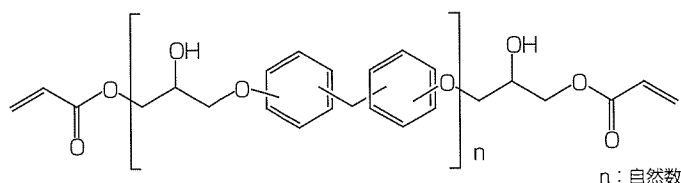


図2. エポキシアクリレート系樹脂

表1. 絶縁ワニスの液特性、硬化物特性

項目		条件	測定値	単位
液特性	粘度	25℃/B型	140	mPa·s
	比重	25℃	1.12	-
硬化物特性	体積抵抗率	常態	1.10E+07	MΩ·m
		浸水後	1.80E+06	MΩ·m
	絶縁破壊電圧	常態	18.1	kV/mm

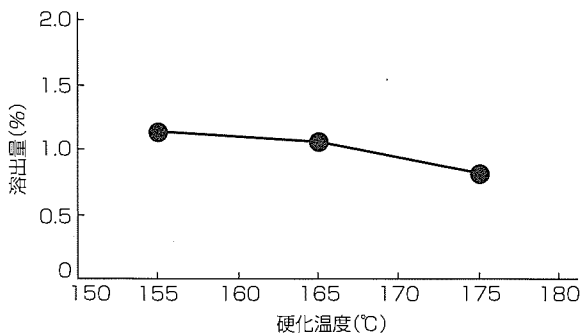


図3. ワニス硬化物の代替冷媒への溶出量の硬化温度依存性

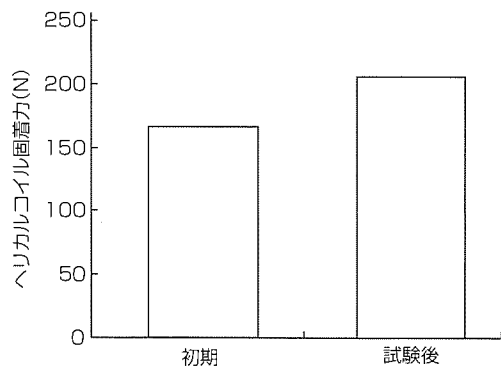


図4. ヘリカルコイル固着力の耐冷媒性

示している。硬化温度の上昇に伴い、冷媒への溶出(抽出)量が低下する傾向となった。

3.2 ヘリカルコイル固着力の冷媒耐性

直径1mmの銅エナメル線をらせん状に巻き、その表面に開発ワニス进行させたコイル(ヘリカルコイル)の固着力(エナメル線のワニス进行介した接着強度)について、一般的な評価条件である60℃、2.4MPaの冷媒中に3日間静置させ、冷媒中浸漬(しんせき)前後の固着力的变化を評価した結果を図4に示す。その結果、冷媒中浸漬による固着力低下はなく、試験温度に起因する硬化の更なる進行に伴う固着力上昇が認められ、ワニス硬化物の冷媒に対する化学的安定性を確認した。

3.3 冷媒/冷凍機油の絞り部流量变化への影響

ワニス硬化物に起因する析出物が冷媒回路に与える影響を調べるために、開発ワニスで絶縁処理した圧縮機用モータを試作して密閉型圧縮機本体へ組み込み、冷媒/冷凍機油が導通する絞り部における、一般的な試験時間である2,000時間運転前後の流量变化を表2に示す。なお冷媒にはR-407C、代替冷凍機油として一般的なエステル油、又はパラフィン系鉱油とアルキルベンゼン油を使用した。試験前後の流量变化は1%であり、さらに試験機の解体検査によって膨張弁や配管ラインへのスラッジ堆積も認められなかったことから、開発ワニスで代替冷媒や代替冷凍機油に対して優れた耐久性を備えていることを確認した。

表2. 冷媒/冷凍機油の絞り部流量变化への影響

No.	冷媒/冷凍機油の種類	評価結果	
		絞り部の流量比率(%)	外観変化
1	R-407C/エステル油	99	変化なし
2	R-407C/パラフィン系鉱油+アルキルベンゼン油	99	変化なし

4. む す び

開発ワニスは2000年度に初めて三菱電機製圧縮機モータに適用され、最近では年間1,000万台以上の圧縮機に採用されている。非常に高い生産適合性、安定性・品質が評価され、世界市場で今なお採用が拡大しており、密閉型電動圧縮機モータ用ワニスとしてグローバルスタンダード材料となっている。

今後も三菱電機グループは、各種冷媒・冷凍機油に適合する密閉型電動圧縮機モータ用絶縁ワニスの開発と製品適用を進めていく。

参 考 文 献

- (1) 外山 悟, ほか: HFC対応冷凍・空調機の高信頼化技術, 三菱電機技報, 73, No.2, 165~168 (1999)
- (2) 大橋正人, ほか: 最新 新冷媒絶縁システム技術, シー・エフプランニング編, 193~205 (1996)

カーオーディオ用スピーカー振動板材料

三谷 徹男* 藤田 章洋***
原 雅史**
村上 治*

Diaphragm Material for Car-audio Speaker

Tetsuo Mitani, Masashi Hara, Osamu Murakami, Akihiro Fujita

要 旨

オーディオ機器のデジタル化やメディアの進化に伴い、カーオーディオでもより良い再生音の要求が強くなっている。再生音質の向上にはメディアやアンプとともにスピーカーが重要であり、高音質スピーカーの実現には、再生忠実度に優れた高性能な振動板が必要である。この高性能な振動板材料には、高弾性率、低密度及び適度な内部損失の三つの特性が要求される。

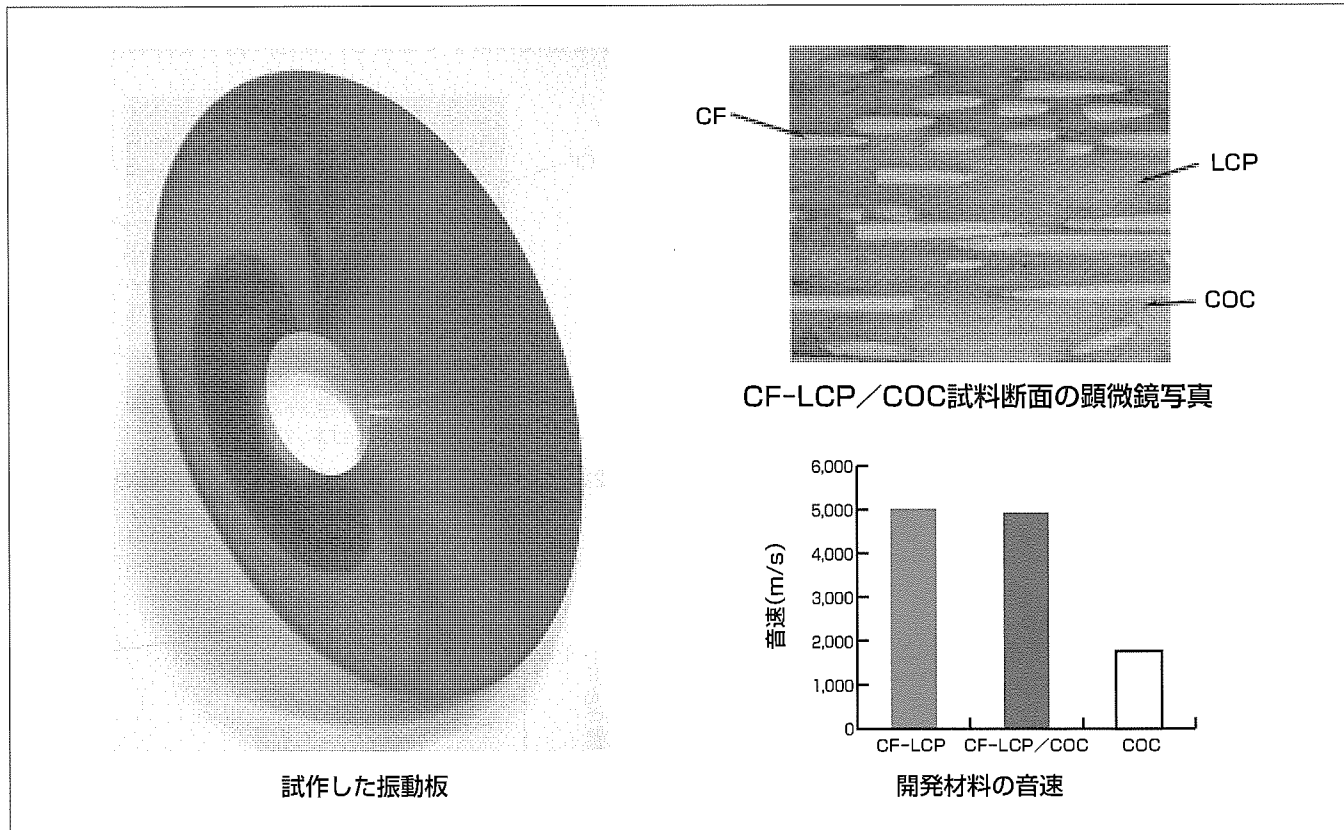
近年、生産性に優れたプラスチック材料が振動板材料に適用されているが、特に液晶ポリマは高い弾性率と適度な内部損失を持ち、振動板材料として優れている。このため、三菱電機では炭素繊維強化液晶ポリマをベースとして低密度化を図り、三つの特性を同時に満足するポリマアロイ材料を開発した。配合樹脂として低密度の環状オレフィン共

重合樹脂を用いることによって、高弾性率を保持するとともに密度を低減し、さらに成形時の流動性を向上させることをねらった。

開発したポリマアロイ材料は材料の音速(弾性率/密度の平方根)が5,000m/sと大きく、高弾性率と低密度を同時に実現することができた。またポリマアロイ化^(注1)によって液晶ポリマの適度な内部損失も損なわれず、先に述べた三つの特性に優れることを確認した。

この開発材料を用い、低音用振動板を試作した。高速射出成形することで、高剛性で薄肉軽量の振動板を得ることができた。

(注1) 2種類以上の高分子を混合して多成分系にすること。



カーオーディオ用スピーカー振動板材料

左に開発した材料で試作した低音用振動板を示す。右上は開発材料の試験片断面の顕微鏡写真である。液晶ポリマ(LCP)中に白く見える炭素繊維(CF)が分布しているが、さらに黒く見える環状オレフィン共重合樹脂(COC)が微細に分散している。この構造によって、材料の高音速及び適度な内部損失を実現している。右下は材料の音速を示す。低弾性率のCOCを配合しても微細分散によって高音速を保持した。

1. ま え が き

オーディオ機器のデジタル化やメディアの進化に伴い、カーオーディオでもより良い再生音の要求が強くなっている。高音質化にはスピーカーが重要であり、忠実度に優れた再生には高性能な振動板が必要である。高性能な振動板材料には高弾性率、低密度及び適度な内部損失の三つの特性が要求される⁽¹⁾。

近年、生産性に優れたプラスチック材料が振動板材料に適用されているが、特に液晶ポリマ振動板は剛性と内部損失に優れている⁽²⁾⁽³⁾。このため、当社では炭素繊維強化液晶ポリマをベースとして、三つの特性を同時に満足するポリマロイ材料を開発した。配合樹脂として低密度の環状オレフィン共重合樹脂を用いることで、剛性を保持するとともに密度を低減し、さらに成形時の流動性を向上させることをねらった。

2. ポリマロイ材料の調製

2.1 樹脂及び添加材

液晶ポリマ(LCP)には炭素繊維(CF)が30wt%配合された炭素繊維強化液晶ポリマ材料(CF-LCP)を用いた。ポリマロイ化に用いた環状オレフィン共重合樹脂(COC)は非晶性の透明樹脂で、耐熱性、耐薬品性、低吸水性等に優れ、低密度である。

2.2 ポリマロイ化及び成形

CF-LCP及びCOCは、押出機を用いて300℃で混練した。ストランド状に連続的に押し出し、冷却後ペレット状に切断して成形材料とした。

作製した材料は、高速電動射出成形機を用いて厚さ0.3mmの薄肉試験片に成形した。また、試作型を用い、低音用振動板の試作も実施した。

3. ポリマロイ材料の力学特性

3.1 粘弾性

開発したポリマロイ材料の粘弾性を、引張モードによって昇温速度2℃/min、測定周波数10Hzで測定した。図1

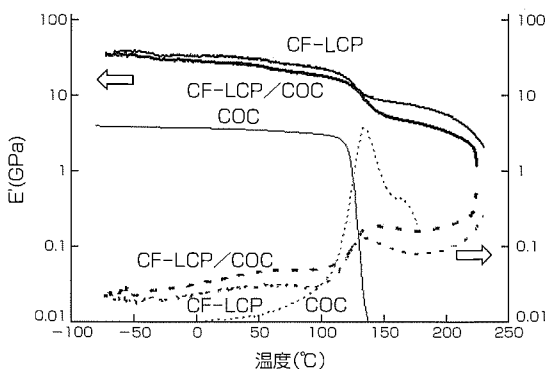


図1. 開発したCF-LCP/COCポリマロイ材料の粘弾性

に、ポリマロイ材料CF-LCP/COCの弾性を表す動的引張貯蔵弾性率(E')及び、内部損失を表す損失正接(tan δ)を示す。比較のためCF-LCP及びCOCのデータもプロットした。

CF-LCPに比較すると、E'の低いCOCを配合することによってCF-LCP/COCのE'はわずかに低下するが、広い温度範囲にわたってCF-LCPに近い値を保っている。COCは130℃以上で熔融するが、CF-LCP/COCは高温側でも高E'を保持した。

これは、COCがLCPに相溶せず、粒子状に分散しているためと考えられる。図2に試料断面の顕微鏡写真を示すが、大きな白色のCFの間にあるLCP中に、暗色の微細なCOCが分散しているのが認められる。

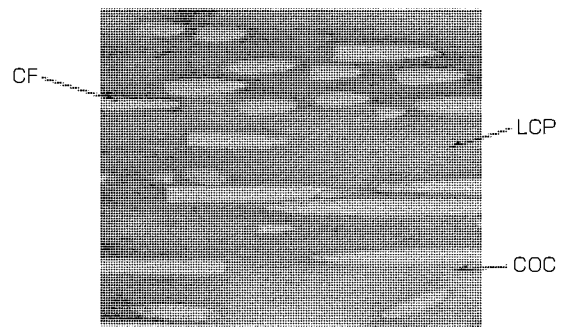
3.2 音速

開発したポリマロイ材料の剛性と軽量性は音速で評価した。剛性及び軽量性に直接関係する弾性率と密度を用いて、材料中の音の伝播(でんぱ)速度である音速は、

$$\text{音速} = \sqrt{\text{弾性率} / \text{密度}} \dots\dots\dots(1)$$

で求められ、音速が大きくなれば振動板の振動追従性が向上し、再生周波数帯域が拡大する⁽²⁾。

音速は、弾性率にはE'を、密度には実測値を用いて算出した。CF-LCPにCOCを配合した場合の密度変化を図3に示す。低密度のCOCが増加するにつれて、密度は直線的に低下する。これによって、COC配合による弾性率の低下を密度の低下で補償し、音速の低下を抑制する。



CF-LCP/COC

図2. 開発したCF-LCP/COCポリマロイ材料断面の顕微鏡写真

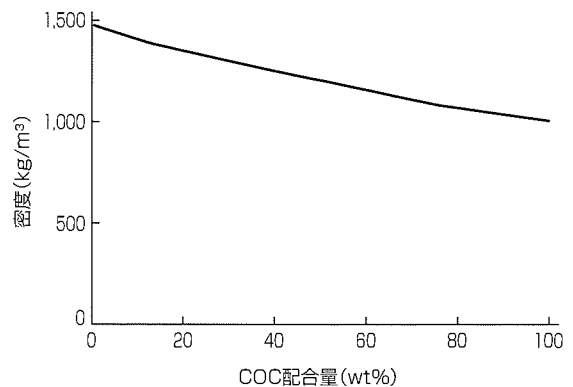


図3. ポリマロイ材料密度のCOC配合量依存性

図4にCF-LCP/COCポリマアロイ材料の音速を示す。比較のためCF-LCP及びCOCのデータも同時に示した。音速が2,000m/sと低いCOCを配合しても、CF-LCP/COCはCF-LCPの5,000 m/sを維持した。

3.3 内部損失

内部損失は粘弾性測定で求めた $\tan \delta$ で評価した。内部損失が大きいと振動板の分割振動が抑制され、周波数特性がフラットになるとともにひずみが低減する⁽²⁾。

図1で明らかなように、スピーカーが使用される室温付近(25℃)で低弾性率のCOCより高弾性率のCF-LCPの $\tan \delta$ が大きく、LCPが内部損失に優れていることがわかる。さらにCOCを配合すれば $\tan \delta$ は増大する。図5に25℃における $\tan \delta$ を示す。CF-LCP/COCの $\tan \delta$ はCF-LCPの1.8倍、COCの3.0倍に増大し、良好な内部損失を持つと考えられる。

4. ポリマアロイ材料の成形性

4.1 溶融粘度

良好な薄肉成形性を得るためには、溶融粘度を低減し、流動性を向上させることが重要である。LCP単体は高流動性の材料であるが、CF配合によって粘度が上昇するため、CF-LCPは必ずしも流動性に優れるとは言えない。

LCPに熱可塑性樹脂をポリマアロイ化する場合、ポリマアロイ材料の粘度は元の材料の粘度より低下する場合があ

る⁽⁴⁾。COCについても密度低減とともに同様な効果をねらい、溶融粘度を評価した。図6に、温度320℃、せん断速度^(注2)600(1/s)で測定したポリマアロイ材料の粘度変化を示す。COC配合量の増加に伴い、一旦(いったん)粘度は低下し、20wt%付近で最小値を示したあと増大に転じる。このことは、少ないCOCの配合で粘度を低減し、流動性が向上することを示している。

4.2 成形速度

薄肉試験片の射出成形で射出速度が E' に及ぼす影響を評価した。図7に、COC配合量が少ないポリマアロイ材料と多いポリマアロイ材料の E' を射出速度に対してプロットした。両ポリマアロイ材料とも射出速度依存性は小さく、 E' はほぼ一定値を示した。高速で射出成形するとCF及びLCP分子が配向するため、射出速度は通常、引張弾性率に大きく影響する⁽⁴⁾。しかし、ここでは射出速度が600 mm/s以上と大きいいため十分に配向し、射出速度が増大しても配向状態は変化しなかったと考えられる。

(注2) 速度勾配(こうばい)の大きさ

5. 振動板の試作

開発したCF-LCP/COCポリマアロイ材料を用いて、低音用スピーカー振動板を射出速度1,000mm/sで成形した。図8に試作した振動板の外観を示す。振動板末端まで十分

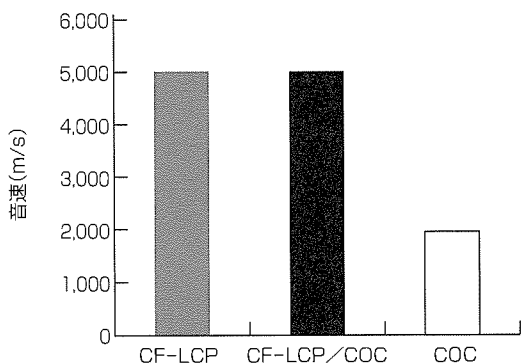


図4. 開発したCF-LCP/COCポリマアロイ材料の音速

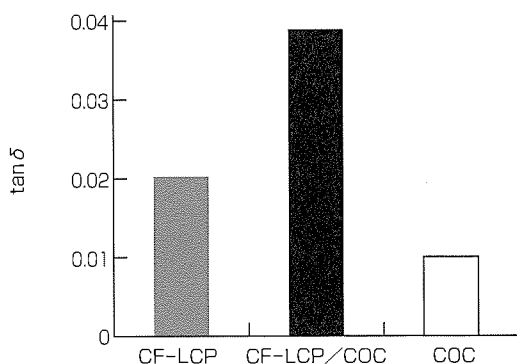


図5. 開発したCF-LCP/COCポリマアロイ材料のtan delta

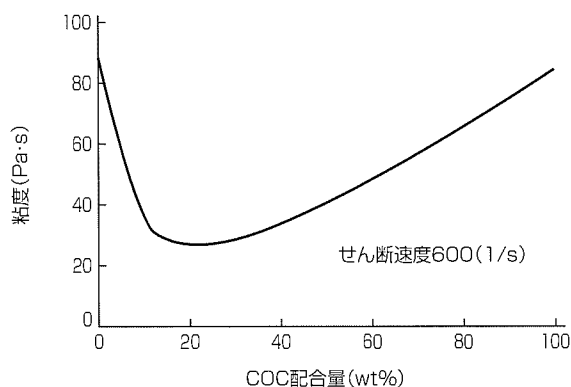


図6. ポリマアロイ材料粘度のCOC配合量依存性

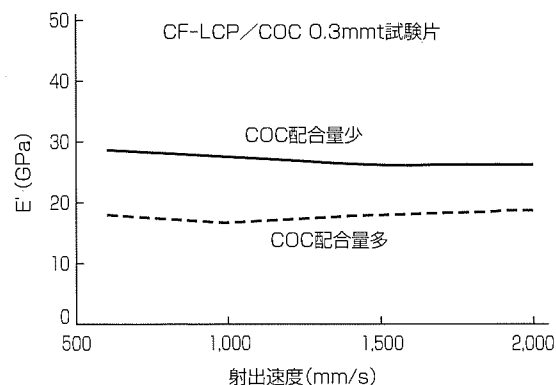


図7. 動的引張貯蔵弾性率(E')の射出速度依存性

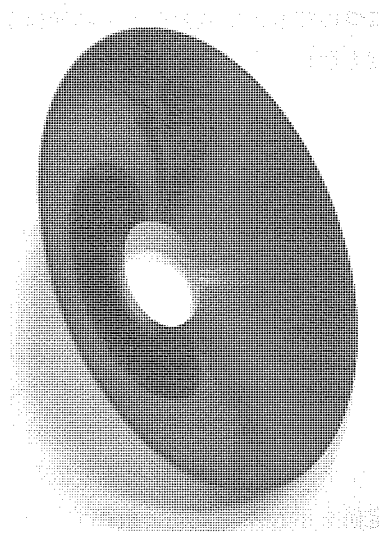


図8. 試作した低音用スピーカー振動板

に樹脂が流動した，欠陥のない，薄肉軽量，高剛性の振動板を得ることができた。

6. む す び

開発したCF-LCP/COCポリマアロイ材料は材料の音速が5,000m/sと大きく，高剛性と軽量性を同時に実現す

ることができた。また，ポリマアロイ化によって液晶ポリマの適度な内部損失が損なわれないことを確認した。

この開発材料を用い，低音用振動板を試作した。高速射出成形することによって，薄肉軽量の振動板を得ることができた。

参 考 文 献

- (1) 橋本和彦：車載用“DIATONE”スピーカー技術，三菱電機技報，**82**，No.12，775～778（2008）
- (2) 村上 治，ほか：液晶ポリマスピーカー振動板，三菱電機技報，**67**，No.2，203～207（1993）
- (3) 馬場文明，ほか：繊維強化液晶ポリマの高速射出成形技術とスピーカー振動板への適用，成形加工，**10**，No.8，642～647（1998）
- (4) Tjong, S. C.: Structure, morphology, mechanical and thermal characteristics of the in situ composites based on liquid crystalline polymers and thermoplastics, *Materials Science and Engineering*, **41**, 1～60（2003）
- (5) 馬場文明，ほか：炭素繊維強化液晶ポリマ射出薄板成形品の構造と機械的特性，材料，**47**，No.12，1282～1286（1998）

衛星用先進複合材料

尾崎毅志*

Advanced Composite Materials for Space Satellites

Tsuyoshi Ozaki

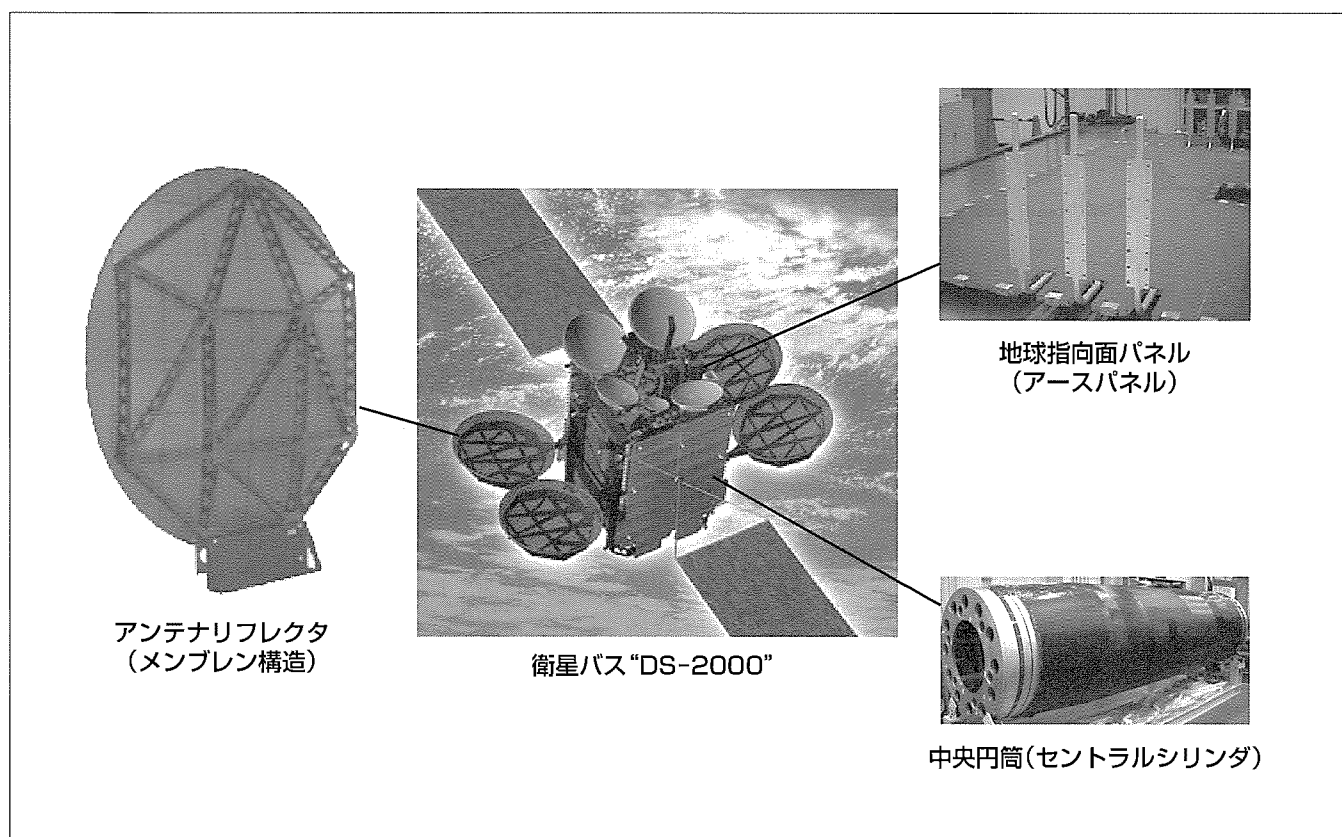
要旨

炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics : CFRP) は一般の構造用金属材料に比べて一けた以上大きい比強度, 比剛性を持つことから, 人工衛星の構体主構造や太陽電池パドル等に積極的に適用されてきた。1990年代に登場したピッチ系炭素繊維とシアネート樹脂は, 衛星用CFRPの特性を更に強化し, その適用範囲の拡大に貢献した。

例えば, 純銅をも凌(しの)ぐ高い熱伝導率を持つCFRPは, 宇宙の真空熱絶縁環境で搭載電子機器からの発熱を効率良く拡散するために有効であり, ラジエータパネルや構造用パネル構造として活用されている。

また, その高い弾性率は, 衛星用の軽量構造として多用されるハニカムサンドイッチパネルの低熱膨張特性を強化し, 衛星構造の熱的寸法安定性の向上に寄与した。さらに三軸織物のような新たな強化形態の実用化によって, 電波反射体としてのアンテナリフレクタの格段の軽量化を実現させた。

一方, 従来のエポキシ樹脂に対して耐吸湿性が向上したシアネート樹脂は, アンテナよりも更に高い寸法安定性が要求される光学センサに対するCFRPの適用を可能とし, その軽量化と高度なゼロ熱膨張制御によって, 光学性能の向上に寄与した。



衛星用先進複合材料の活用イメージ

軽量で, 熱的寸法安定性の高いCFRPは, 人工衛星のあらゆる構造に適用されている。特に, 高剛性, 高熱伝導率特性を持つピッチ系炭素繊維や耐吸湿性の高いシアネート樹脂の実用化によって用途が拡大された。

1. ま え が き

人工衛星の構造材料や搭載機器用材料として必要な特性は、まず軽いということであり、その上で打ち上げ時の大きな振動負荷に対して共振を起こさないための十分な剛性と、振動、音響、衝撃といった荷重条件に耐えるだけの強度を持つことが要求される。

複合材料の中でも特に炭素繊維を強化材とする強化プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRP)は一般の構造用金属材料に比べて一けた以上大きい比強度、比剛性を持つことから、人工衛星の構体(骨格をなす構造体)や太陽電池パドル等に積極的に適用されてきた。

我が国の人工衛星用構造体へのFRPとしての開発開始は1969年で、最初の実用化が1976年に打ち上げの観測衛星“うめ”の太陽電池パネルに端を発する。ただし、ここで用いられた材料はガラスFRP表皮アルミハニカムサンドイッチパネルで、CFRPの本格的な適用は1980年代に入ってからである。

1980年代前半は、インテルサット5号機のホーンアンテナに代表されるように比較的小さな構造体から適用が始められたが、後半にはスピン衛星、三軸衛星のいずれでも、CFRPの適用はもはや一般的になり、衛星の主たる荷重パスとなるセントラルシリンダ(中央円筒)やサポート、ストラット、太陽電池パネル等、人工衛星構造体のかなりの部分を占めるようになってきた。

さらに1990年代に入って、高弾性率(60トンクラス)の炭素繊維によるハニカムサンドイッチパネル構造を用いた超軽量化が進められ、人工衛星用構造体にとってFRP、特に高剛性CFRPは切り離せないものとなった。

こうした流れを受けた最近10年間の人工衛星用構造体とFRPとの関係を語る主要なトピックとしては、材料面ではピッチ系炭素繊維とシアネート樹脂の実用化、技術面では高熱伝導・低熱歪(ひず)み構造技術が挙げられる。

本稿では、人工衛星構造体の性能向上に寄与したこれらの新しい技術を中心に述べる。

2. 人工衛星用構造体の要求条件

人工衛星用構造に対する要求を整理する。人工衛星はロケットに搭載して打ち上げるわけであるから衛星用構造はこの打ち上げに適応したものでなければならない。ここで、最も厳しい制約となるのは質量である。今のところ、H-IIのような最大級の打ち上げロケットを用いても、静止軌道に投入できるのはわずか2.2トンであり、この制約の中で最大限の機能を持たせた機器を打ち上げるため、搭載機器ももちろんであるが、何より構造の質量を極力減らす必要がある。質量とともに考慮すべきは容積の制約である。衛星搭載部分(フェアリング)の寸法は、H-IIの場合、基本

的に直径3.7m(4.6mまで拡張は可能)、高さ10mに制限されており、すべての構造をこの範囲に収めるため、構造は薄く、コンパクトに設計されなければならない。また、大きなアンテナリフレクタや軌道上で電力を供給するための太陽電池パドルなどでは、打ち上げ時には折り畳んで収納し、軌道上で開くことのできる展開構造が採用されるケースが多い。

ロケットに搭載された衛星には、打ち上げに伴う定常加速度はもちろん、ロケット推進に伴う振動負荷や噴射ガスや遷音速フライト時に発生する音響負荷、エンジン切離しや衛星のロケットからの切離しに伴う衝撃負荷など多様な、そして地上用機器とは比べものにならないくらい大きな動的負荷がかかる。このため、衛星用構造にはこれらの動的負荷に耐えられるだけの十分な強度と剛性が要求される。

熱制御に関する問題も重要な要求条件である。人工衛星は宇宙の真空環境にあり、また、地上よりも大きなエネルギーの太陽光に晒(さら)されることから、例えば低温側で -170°C 、高温側で 150°C といった、地上よりも厳しい熱環境に置かれる。加えて、日照日陰の差や、人工衛星に搭載された電子機器からの発熱等の影響によって、一つの構造システムの中で 100°C を超えるような大きな温度差が発生することもある。こうした厳しい温度条件の中で、常に一定の指向精度を保って通信や観測のサービスを行わなければならない衛星の材料には、耐熱性はもちろんであるが、温度変化に対する高い寸法安定性が極めて重要である。さらに昨今の衛星に対する性能向上要求から衛星の消費電力も増加の一途をたどっており、衛星用構造体には荷重パスのみならず熱パスとしても機能することが強く求められるようになってきた。

3. 人工衛星用構造体の性能向上に寄与したFRP基材

3.1 ピッチ系炭素繊維

これまで人工衛星に適用されてきた炭素繊維はPAN(ポリアクリロニトリル)系炭素繊維であり、比強度よりも比剛性が重要な人工衛星構造では、高強度タイプの繊維よりも高剛性タイプの繊維が主に用いられてきた。今から20年ほど前に石油や石炭の精製過程で副次的に得られるピッチを原料とする新たな炭素繊維が実用化されたが、この新しい炭素繊維がPAN系炭素繊維に比べて弾性率が更に向上するとともに、熱伝導率が格段に高くなるというユニークな特長を持つことが明らかになってきており、衛星分野では特に、この熱伝導率の高さに注目した開発が進められた。図1にそれぞれの炭素繊維を強化材とするCFRPの弾性率を横軸に、熱伝導率を縦軸にプロットしたものを示す。CFRPに占める炭素繊維の体積含有率を、衛星用材料として一般的な値である約60%とした二次元等方積層材の熱伝導率は、PAN系では高弾性率の繊維を用いても $50\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

程度であり、アルミ合金に対して1/3以下の熱輸送能力しか持たなかった。

これに対してピッチ系炭素繊維は、PAN系炭素繊維に比べて横軸の弾性率が50%以上向上していることに加え、熱伝導率が等方的に強化された材料でも最大で約250W/(m・K)と、アルミ合金をも上回ることが注目される。仮に一方向強化材として用いれば、その熱伝導率は480W/(m・K)にもなり、高熱伝導の金属として知られている純銅の393W/(m・K)をも凌ぐ高熱伝導材料として活用できることがわかる。

3.2 シアネート樹脂

衛星用CFRPのマトリックスとしては、衛星の運用環境を考慮して170℃程度の耐熱性のあるエポキシ樹脂が用いられてきた。エポキシ樹脂のマトリックスとしての力学特性には特に大きな問題はないが、この樹脂は空気中の水分を吸って変形する吸湿変形の問題があった。宇宙の真空環境と吸湿と何の関係があるのかと感じられる人もあると思うが、地上の製造及び検査時に吸収した水分が宇宙空間で放出されるときの変形量が問題視される。およそ数十から数百ppmというレベルの変形量は、衛星搭載機器の中でも特に形状寸法精度要求の厳しい光学センサでは使用を断念、もしくはかなり限定的にならざるを得なかった。

ピッチ系炭素繊維とほぼ同時期に実用化されたシアネート樹脂は、基本的には電子機器・回路の基板として用いられるBT(ビスマレイミド・トリアジン)レジン調整した樹脂で、エポキシ樹脂と同じ設備、条件で成形が可能でありながら吸湿量、変形量ともエポキシ樹脂の1/10、又はそれ以下に抑えられているところに特長がある。この樹脂は耐吸湿特性以外にも誘電損失が小さいといった電気的な特長や、熱サイクルを負荷しても繊維と樹脂の熱膨張差に起因するマイクロクラックの発生がない、又は少ないといった力学的な特長を持っており、衛星用CFRPの樹脂マトリックスとして適している。

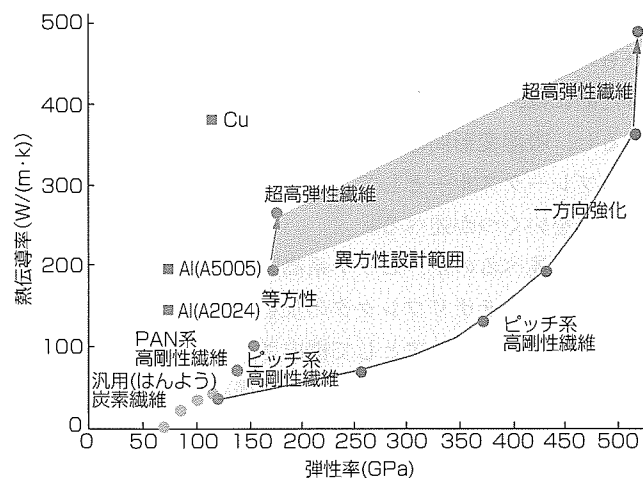


図1. 衛星用CFRPの弾性率と熱伝導率

4. 人工衛星用構造体への適用状況

4.1 衛星構体への適用

最近の通信衛星の主流となっている三軸衛星の構体構造は、図2のように直方体構造をしているものが多く、各面はそれぞれ機器搭載、又は放熱を目的とする構造パネルである。これらのパネルは軽量でありながら主構造として必要な剛性、強度を確保する目的で、通常軽量のアルミハニカムコアを薄い表皮で挟むハニカムサンドイッチパネルが採用されている。構体パネルに要求される性能は、機器から発生する熱を効率良く構造全体に拡散させることのできる熱輸送能力と、衛星の姿勢安定や搭載機器の指向精度を確保するための寸法安定性である。

熱輸送能力の観点からは、これまでアルミ合金を表皮としたハニカムサンドイッチパネルが主たる構体用材料であったが、アルミ以上の熱伝導特性を持つCFRPの出現によって、衛星構体へのCFRPの適用も考えられるようになった。構体パネルでは、パネル内又はパネル間の熱輸送能力を高める手段として、パネル内部のコアの部分にヒートパイプを埋め込むことが多い。この場合、従来のアルミ表皮材をCFRP材料へ単に置き換えるのではなく、CFRPの配向設計を積極的に活用すればパネル全体の熱輸送能力を更に向上させることが可能となる。図3にこの概念を示す。搭載機器から発生する熱はまずヒートパイプに沿って流れるが、これと直交する方向には500W/(m・K)レベルの超

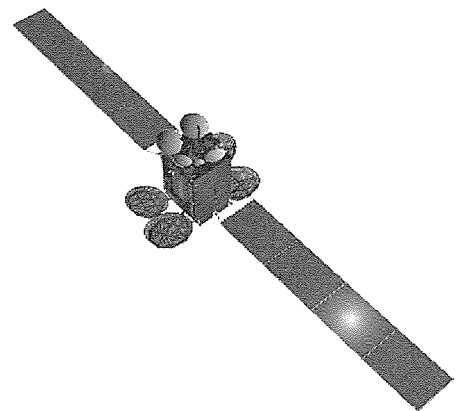


図2. 三軸衛星の事例“DS-2000”

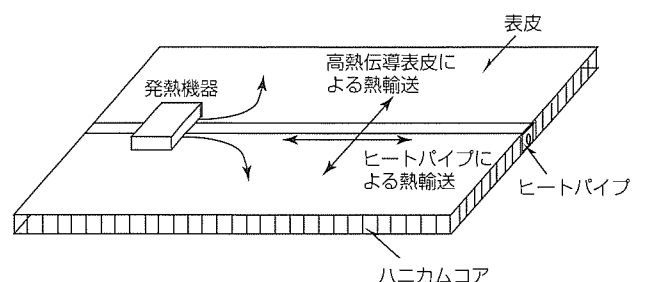


図3. ヒートパイプパネルによる熱拡散

高熱伝導配向設計を行ったCFRP表皮が熱経路となっており、これら二つの熱伝達経路の組合せによって効率良く熱を拡散させることができる。図4は衛星構体からの排熱を行うため、軌道上で展開される放熱板(展開型ラジエータ)で、2006年12月に打ち上げられた技術試験衛星8号(きく8号)搭載の開発モデルである⁽¹⁾。表皮をCFRP化したことによって、アルミに比べた放熱能力あたりの質量が1/2に軽量化されている。

熱歪み制御の観点でも、ここ10年間のCFRP技術の進歩は目を見張るものがある。構体パネルの熱変形はCFRP単体としてではなく、ハニカムコアと組み合わせて考える必要がある。図5は衛星構体用のハニカムサンドイッチパネルの熱膨張係数を比較したものである。アルミ表皮/アルミハニカムコアのパネルの場合、熱膨張係数はアルミの $23 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ のものとなる。汎用(はんよう)グレードのPAN系CFRPを表皮とした場合、値は $4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 前後である。同じPAN系でも、高剛性の炭素繊維を用いれば、表皮自体の熱膨張係数はほぼゼロとなるが、アルミハニカムコアの影響によって、せいぜい $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ を多少割り込む程度が限界である。これに対して、超高弾性率のピッチ系炭素繊維を表皮材として用いれば、自身の線膨張係数が $-1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下のマイナス膨張となる超高剛性表皮となるため、アルミハニカムと組み合わせたサンドイッチパネルとしてほぼゼロ膨張が達成される⁽²⁾。さらに特筆すべきは、炭素繊維を素材としたハニカムコアの実用化であり、

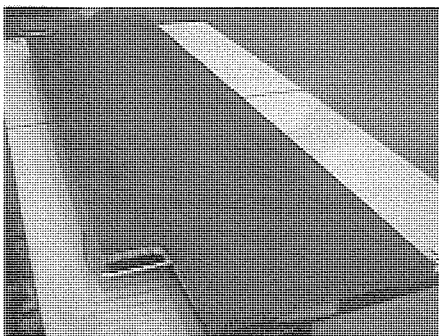


図4. CFRP展開型ラジエータ

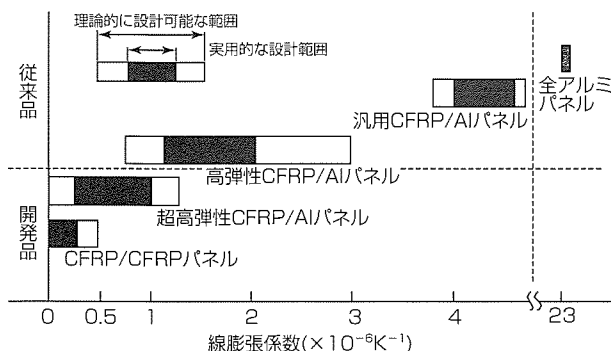


図5. 衛星構体用ハニカムサンドイッチパネルの熱膨張係数範囲

ゼロ膨張のCFRP表皮と低熱膨張のハニカムコアとを組み合わせた超低熱膨張の構体パネルも実現した。

4.2 宇宙望遠鏡構造への適用

これまでに述べてきたCFRPの熱伝導特性と熱的寸法安定性の向上は、この材料のポテンシャルを望遠鏡のような光学用構造材料へ適用できるレベルにまで高める結果となった。2006年9月に打ち上げられた太陽観測衛星SOLAR-B(ひので)に搭載された可視光・磁場望遠鏡では、厳しい熱的寸法安定性要求を満足させるためにCFRPが積極的に適用された。低吸湿シアネート樹脂をマトリックスとしたCFRPによって、極めて精密な配向設計と熱歪み評価とを実施し、最もクリティカルなトラスパイプでは熱膨張係数 10^{-8}K^{-1} 台を実現した。さらに主鏡及び副鏡の支持構造にはCFRP表皮CFRPハニカムサンドイッチパネルを、これらをつなぐ継ぎ手にも金属を廃してCFRP製継ぎ手を採用、低熱歪み化と同時に大幅な軽量化を合わせて達成した。

CFRPの宇宙望遠鏡への適用開発は更に進められており、例えば米国のJWST(James Webb Space Telescope)関連の開発研究では、CFRPを光学反射鏡そのものへ適用することが試みられている⁽³⁾。

4.3 アンテナへの適用

衛星搭載用の通信アンテナは最近の10年で、特に寸法安定性の向上や軽量化の側面で更に大きく進歩した。

最近の商用衛星に搭載されるアンテナリフレクタは、反射面に幾何学的な修整を施すことによって、電波の放射効率を上げる鏡面修整リフレクタが主流となっている。放射領域の面積の積算値はパターンによらずおよそ一定であるので、通信サービスを行いたい地域の形状に合わせて電波を絞り込んで供給すれば、より効率の良いサービスが提供できる。このようリフレクタでは、従来のパラボラ鏡面のリフレクタと異なり、わずかな熱歪みによって放射領域が変わってしまうことから、寸法安定性への要求はより厳しいものとなる。

衛星搭載アンテナリフレクタの置かれる温度環境はおよそ -170C から $+150 \text{C}$ と 300C 以上の温度差がかかる厳しいものであることから、要求を満たす寸法安定性を達成するためには、とにかく材料の熱膨張率を小さくする必要があり、吸湿変形問題も無視できない。こうした課題に対するブレイクスルーとしてここ10年で取り組まれてきた技術開発をいくつか述べる。

最初に述べるのが、ピッチ系高剛性炭素繊維の活用である。従来アンテナリフレクタの反射面は、CFRPを表皮、アルミハニカムをコアとして構成されたハニカムサンドイッチパネルが多用されてきた。この構造は軽量で曲げ剛性を稼げる特徴を持つ。CFRPの低熱膨張性は炭素繊維のマイナス膨張性、すなわち温度を上げると繊維方向に縮む性質に由来しており、プラス膨張である樹脂と組み合わせた

ときにほどよく均衡がとれて低熱膨張となる。そのバランスは、軽量を目指した宇宙用FRPでは一般的な繊維体積含有率55~60%で、弾性率が約600GPaの高弾性率炭素繊維を用いた場合に二次元等方でゼロ膨張となる。弾性率600GPaはPAN系炭素繊維としては最も高剛性なものに相当するが、これを用いたとしてもCFRP表皮がゼロ膨張となるだけであるため、熱膨張率の大きいアルミコアやエポキシ等の樹脂接着剤と組み合わせたサンドイッチパネルとしての低熱膨張化には従来限度があった。ピッチ系の炭素繊維は、弾性率が最大で950GPaと超高剛性であるため、二次元等方的にはマイナス膨張で、サンドイッチパネルとしてゼロ膨張を実現させることができるようになった。

一方、シアネート樹脂のアンテナの進歩への貢献も大きい。この樹脂のアンテナにおける主要なメリットは、①吸湿変形が小さい、②耐マイクロクラック性に優れる、③誘電損失が小さい、の3点である。

吸湿変形問題はFRPの金属に対する大きなディスアドバンテージの一つであるが、シアネート樹脂の吸湿量と吸湿時の変形量の小ささを組み合わせた結果として、エポキシ樹脂をマトリックスとするFRPに比べて変形量を一けた小さくできるようになった。このことは宇宙用のみならず、地上用途の拡大を考える上でも朗報である。

マイクロクラックは、CFRPが大きな温度差に晒される中で、繊維と樹脂マトリックスとの熱膨張差によって界面で細かなクラックが生じる現象で、リフレクタ構造の破壊や強度低下に結びつくようなものではないが、マクロに見た樹脂の剛性低下によってCFRPの熱膨張率がシフトする、すなわち、リフレクタの熱変形挙動が運用中に変わってしまう問題に結びつく。シアネート樹脂は一般的にエポキシ樹脂よりタフであり、衛星搭載リフレクタの厳しい温度環境下でさえもマイクロクラックを発生させない樹脂が現れたことは大きな進歩である。

誘電損失はいわゆる $\tan \delta$ と呼ばれているもので、GHz帯での値が、エポキシ樹脂ではおよそ 10^{-3} 台であるのに対して 10^{-4} 台と一けた小さい。レドームのような電波の等価体ではその等価損失を左右する物性であり、より損失の小さい構造を作ることができる。

図6にこの性質をアンテナリフレクタ(電波反射体)で活用した事例として、デュアルグリッドアンテナリフレクタを示す。これは、電波の偏波特性を利用したもので、一つの周波数に励振方向が直交する2種類の偏波を畳み込んでおき、これを受信時の2枚重ねにしたリフレクタで分離しようというものである。重ねられたリフレクタ自体は誘電体でできており、それぞれの反射面に直交するグリッド状の導体がパターンニングされている。二つの偏波のうち片方の偏波は前面のリフレクタで反射され、これと直交する偏波は前面のリフレクタを透過して背面のリフレクタで反射



図6. デュアルグリッドアンテナ

する仕組みである。この場合、背面のリフレクタはグリッドリフレクタの代わりに、前面を透過した電波を全反射させる、通常の導体のリフレクタでも同様の効果が得られる。一つの周波数帯で二つの別個の情報を運ぶことができれば、機能としては二つのアンテナリフレクタを搭載しているのと同じことであり、衛星の限られたスペースを有効利用できるアンテナ方式として、商用通信衛星ではしばしば採用されるようになっている。図6のリフレクタの前面鏡は電波の透過損失を軽減させるため、エポキシに代わってシアネート樹脂(強化繊維はケブラー)をマトリックスとした表皮を用いたハニカムサンドイッチパネル(コアはケブラーコア)である。

アンテナリフレクタ構造の進歩には、新たな織物や成形方法の実用化が寄与しているところも多い。最近衛星分野で実用化された織物の代表格は、三軸織物(Triax Fabric)である。図7に三軸織物の例を示す。従来の織物は縦糸と横糸の二方向の強化方向からなるもので、更にそのほとんどは 0° 、 90° の構成であるから、この織物を用いたCFRPの力学特性は直交異方性となる。これに対して三軸織物では基本的に 0° 、 60° 、 -60° の三方向の強化がなされているため、このCFRPは面内ではどの方向から見ても等方的に強化された疑似等方性材料となる。

疑似等方性はもちろん平織りを組み合わせても実現できるわけで、 $0^\circ/90^\circ$ の織物と $\pm 45^\circ$ の織物を重ねれば疑似等方である。しかし、これだけでは面外方向に非対称となるので、この逆を積層して $0^\circ/90^\circ$ 、 $\pm 45^\circ$ 、 $\pm 45^\circ$ 、 $0^\circ/90^\circ$ の4層構成で疑似等方性材を作ることになる。先に登場したサンドイッチパネルタイプのアンテナリフレクタでは、コアを挟んでこの4層で強化することで、軽量かつ高剛性のリフレクタ構造を実現する合理性があった。しかし疑似等方性がたった1層(プライ)で実現できるのであれば、リフレクタ構造の設計思想は変わってくる。

サンドイッチパネル構造では、ピッチ系炭素繊維の登場以前はCFRPを用いても多少の熱変形が避けられなかったため、この変形を構造的にも拘束する必要があった。この

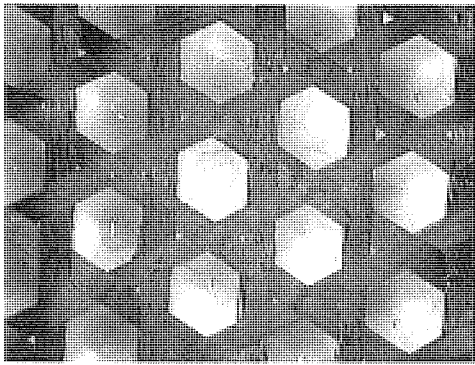


図7. 三軸織物

ため、鏡面自体を剛性の高いハニカムサンドイッチパネルで構成するとともに、背面構造として鏡面に垂直なハニカムサンドイッチパネルを立てるリブ構造とし、互いの熱変形を構造的な剛性によって拘束し合う設計が行われていた。

CFRP表皮だけならばPAN系、ピッチ系を問わず、疑似等方性かつゼロ膨張のリフレクタ面は成形できる。吸湿変形の小さいシアネート樹脂をマトリックスとして用いれば、鏡面自体の変形は無視できるレベルになるので、鏡面が剛性を持たない薄いメンブレン構造で構成することも可能である。

鏡面が軽く、変形も考慮しなくてすむようになった結果、構造的な拘束なしに、軽め穴で軽量化された薄型の背面構造で支えるだけのシンプルな構造が実現した。この新しい材料/構造設計に基づいて設計、試作されたリフレクタを図8に示す。このリフレクタは、開口径2.4mに対して質量がわずか6.1kgと、従来構造に比べ1/2以下に軽減された⁽⁴⁾。

5. む す び

ここ10年の開発トレンドを総括すると、PAN系高剛性CFRPの衛星構造への定着に始まり、ピッチ系炭素繊維とシアネート樹脂の実用化を背景とした、高熱伝導化と超低熱膨張化に至る。これら新たに加わったCFRPの特長は、構体パネルのみならず衛星システムのあらゆる構成要素に積極的に適用され、システムとしての衛星の性能向上に大

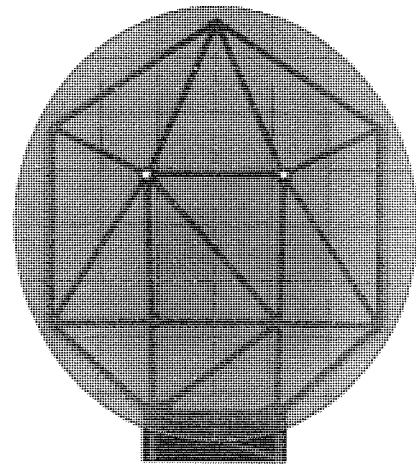


図8. 超軽量メンブレンリフレクタ

きく寄与した。

本稿では触れなかったが、昨今、衛星構造でも適用され始めたプリプレグ(繊維と樹脂からなる中間基材)を使わない新たな低コスト化技術は、今後の宇宙の産業化に一役買うものと思われる。また、次の10年には知的複合材料を活用した高性能衛星や宇宙インフラの実現にも期待がかかる。

参 考 文 献

- (1) Ozaki, T. et. al : Graphite Faceskin Deployable Radiator Panels for ETS-VIII Structures, Proc. 51th International Astronautical Congress, I.6.11 (2000)
- (2) Kabashima, S. : Accurate Prediction of Thermal Deformation of Sandwich Panels Considering the Effect of Adhesive, Proc. ICCM11, VI, 762~769 (1997)
- (3) Abusafieh, A. : Dimensional Stability of CFRP Composites for Space-based Reflectors, Proc. Optomechanical Design and Engineering 2001, 4444, 9~16 (2001)
- (4) 三菱電機株：平成7年度社団法人日本航空宇宙工業会委託開発成果報告書 (1995)

低熱膨張高放熱基板

鮫島壮平* 佐藤貞夫†
尾崎毅志** 松井捷明††
大須賀弘行***

Low Thermal Expansion and High Heat Dissipation Printed Wiring Boards

Sohei Samejima, Tsuyoshi Ozaki, Hiroyuki Osuga, Sadao Sato, Katsuaki Matsui

要旨

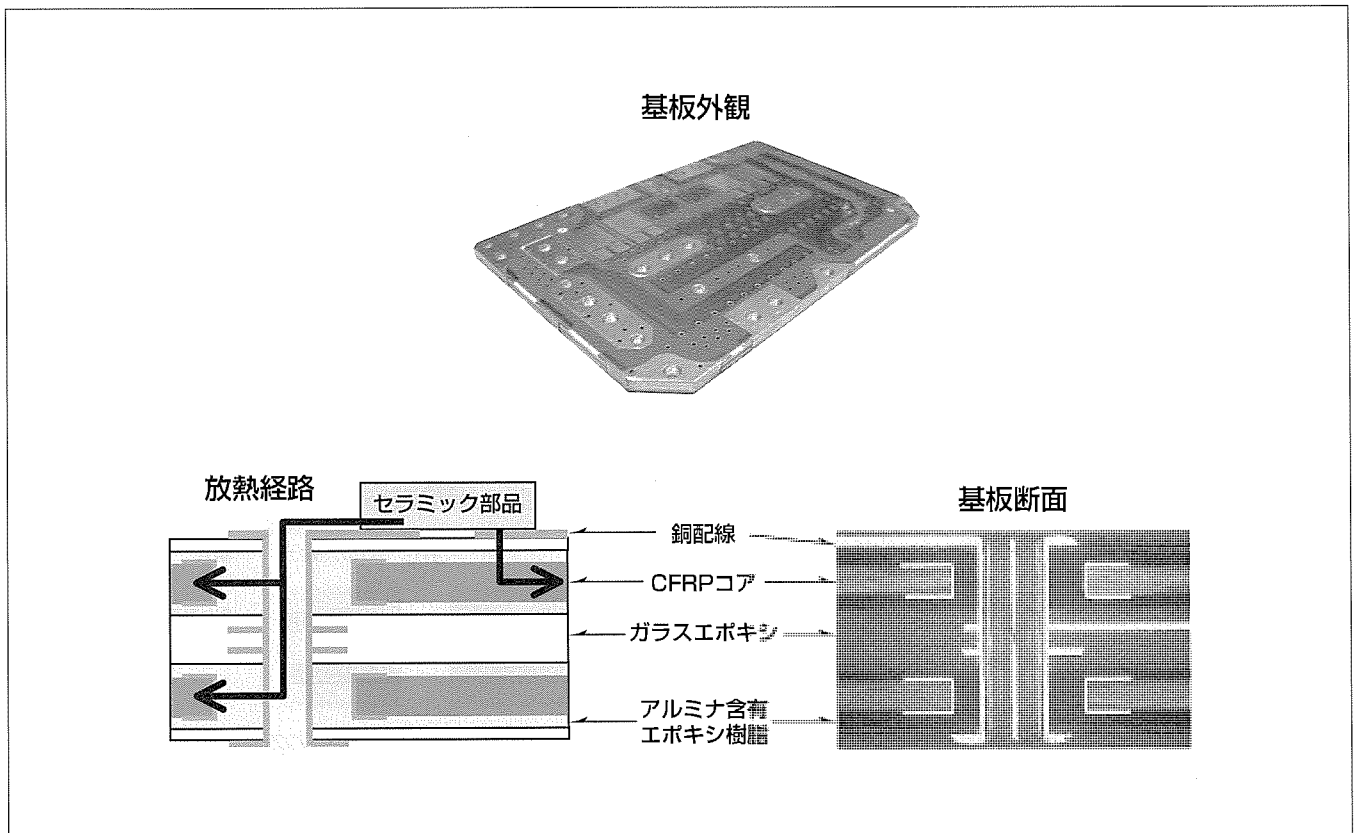
衛星用電源の小型軽量化を実現する一つの手法として、高発熱の大型セラミック部品の基板への直接表面実装が有効である。そのためには、低熱膨張性と高放熱性を持つ基板が必要である。しかし、一般的なガラスエポキシ基板では、放熱性が足りず、高放熱基板として知られているアルミコア基板では、熱サイクルによってはんだ接合部分が断線するという問題がある。

カーボン繊維強化プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRP)は低熱膨張で、かつ高熱伝導を持つことが知られており、CFRPをコア材に用いた基板も検討されている。

そこで、三菱電機はCFRPコアを銅めっきやアルミナ含有エポキシ樹脂で被覆する独自の製造プロセスを開発することで、絶縁信頼性、熱サイクル特性に優れた基板の製造を可能にした。

開発したCFRPコア基板の熱膨張率は、セラミック部品の熱膨張率に近く、大型セラミック部品の表面実装信頼性に優れることを確認した。また、CFRPコア基板は、アルミコア基板と同等以上の放熱性を持つことを確認した。

今後、衛星用電源の小型軽量化のため、開発したCFRPコア基板の適用を進めていく。



CFRPコア基板の外観及び断面構造

CFRPコア基板の外観写真(上)と断面写真(下)である。セラミック部品から生じた熱は、CFRPコアを經由して筐体(きょうたい)へ伝熱される。大型セラミック部品の実装信頼性と放熱性の両立を実現した。

1. ま え が き

近年、電子機器の小型軽量化、高性能化に伴い、電子部品の高出力化、高密度実装化が急速に進んでおり、放熱性に優れたプリント配線板が望まれている。

人工衛星の軌道制御に用いられる電気推進器は、大電力電源が必要であり、これらの電源には、高出力トランジスタなどの大型セラミック部品が使用されている。また、宇宙環境では大気対流がないため、部品から発生した熱を効率よく筐体へ拡散させる必要がある。このため衛星用電源機器は、通常の電子機器以上の熱対策が必要であり、小型軽量化、高性能化への障壁となっている。

一般的なガラスエポキシ基板は、ガラスエポキシ基材の熱伝導率が $0.3\text{W}(\text{m}^{-1}\text{K}^{-1})$ と低く、放熱性は残銅率に依存する。ここで残銅率とは、パターンニング時に基板上に残った銅箔(どうはく)(配線)の割合を示す。

しかしながら、銅配線のみでは熱伝導率向上は限界があり、部品温度の上昇を招き、動作安定性が得られない。一方、高放熱基板として知られているアルミコア基板では、アルミ合金の熱膨張率が、 $24\text{ppm}/\text{K}$ とセラミック部品の熱膨張率である約 $7\text{ppm}/\text{K}$ に比べて大きいため、熱サイクルなどによって部品と基板とのはんだ接合部分で亀裂(きれつ)、断線するという問題があった。

そのため、図1に示すように、これら大型セラミック部品は筐体に固定され、ワイヤハーネスによって基板に接続されてきた。一般の電子機器と同様に、これらの部品を基板に表面実装し、衛星用電源の小型軽量化を実現するためには、低熱膨張で、かつ高放熱性の基板が必要不可欠である。

カーボン繊維強化プラスチック(CFRP)は低熱膨張で、かつ高熱伝導を持つことが知られており⁽¹⁾、CFRPをコア材に用いた基板も検討されている⁽²⁾。しかしながら、アルミコア基板の製造プロセスでCFRPコア基板を製造すると、CFRPコア特有の課題があることが分かっている⁽³⁾。

本稿では、その課題を解決するCFRPコア基板の製造プロセスについて述べ、得られた基板の特性についても述べる。

2. CFRPの利点と課題

CFRPは、カーボン繊維と熱硬化性樹脂からなる複合材

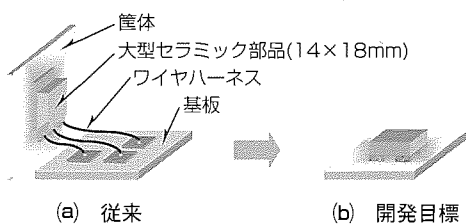


図1. 衛星用電源における大型セラミック部品の実装構造

料であり、カーボン繊維は、大別するとピッチ系とPAN(ポリアクリロニトリル)系に分類される。カーボン繊維の熱膨張率は、ピッチ系、PAN系ともに $\pm 2\text{ppm}/\text{K}$ 程度と低い。また、カーボン繊維の熱伝導率は、ピッチ系繊維の方がPAN系繊維に比べて高く、 $500\text{W}(\text{m}^{-1}\text{K}^{-1})$ 以上の特性を持つものがある。

高熱伝導のピッチ系繊維からなるCFRPをコア材に用いて基板を作製できれば、放熱性と大型セラミック部品の実装信頼性を両立でき、衛星用電源の小型軽量化に貢献できる可能性がある。

しかし、基板製造プロセス上で次の二つの大きな課題がある。一つは、穴あけ、切断時に生じる導電性のカーボン粉が配線間や層間に混入し、絶縁信頼性が低下することであり、もう一つは、CFRPは、基板材料(銅、樹脂)に比べてより低熱膨張であるため、積層や熱サイクルによって応力が発生しクラックや剥離(はくり)を生じることである。すなわち、CFRPをコア材として適用することで、大型セラミック部品の実装信頼性は向上するが、基板の加工性、信頼性が低下するという課題がある。

3. CFRPコア基板製造プロセスの概要

2章で述べた課題を解決するため、構成材料及び製造プロセス上の対策を行った。図2にCFRPコア基板の製造プ

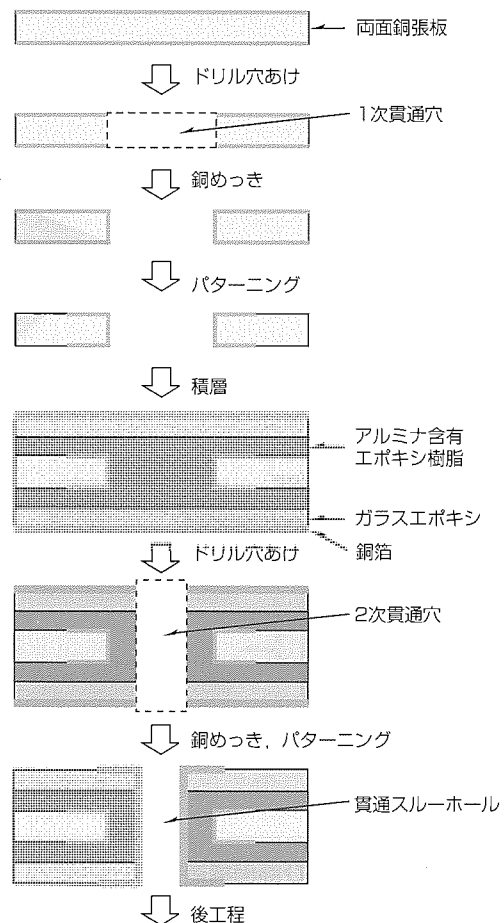


図2. CFRPコア基板の製造プロセス

ロセスの断面模式図を示す。

まず、両面銅張CFRP板を作製し、次に1次貫通穴を形成した。このとき、カーボン繊維が露出するため、穴壁面からカーボン粉が発生する。そこで、穴壁面を被覆し、カーボン粉の飛散を防止するため、銅めっきを行った。続いて、パターニングを行い、不要な銅を除去することで、基板重量増加を抑制した。ここで、パターニング後のCFRPコア表面は、銅箔と接着していた樹脂があり、カーボン繊維は露出していないため、カーボン粉は生じない。

次に、半硬化のアルミナ含有エポキシ樹脂シート、エポキシ基材のプリプレグを重ねて、真空プレスによって加熱硬化した。このとき、CFRPコアに形成した1次貫通穴は、アルミナ含有エポキシ樹脂(30ppm/K, $3.0\text{W}(\text{m}^{-1}\text{K}^{-1})$)で充填(じゅうてん)されるため、通常のエポキシ樹脂に比べて、応力緩和と良好な熱伝導化が実現できる。

続いて、1次貫通穴の同軸上により小径の2次貫通穴を形成し、銅めっき、パターニングを行ったのちに、ソルダーレジスト形成、はんだ浸漬(しんせき)、外形加工を行った。

しかしながら、基板はワークで製造され、外形加工によって製品部は分離されるため、分離後カーボン繊維が露出し、発生したカーボン粉が配線間や他基板に付着するおそれが生じる。そこで、製品外形部を1次貫通穴と2次貫通穴の長穴で重なるように形成し、長穴の内側を外形加工した。1次貫通穴の内側は、アルミナ含有エポキシ樹脂があり、2次貫通穴の内側は銅めっきで覆われているため、外形加工後もカーボン繊維の露出が防止可能となる。

4. CFRPコア基板の特性

4.1 基板外観及び断面

図3に作製したCFRPコア4層板の外観を、図4にその断面を示す。基板側面にカーボン繊維は露出しておらず、

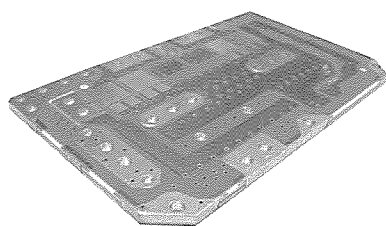


図3. CFRPコア基板の外観

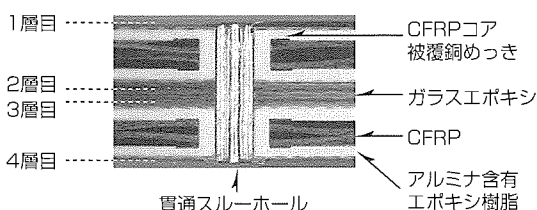


図4. CFRPコア基板の断面

アルミナ含有エポキシ樹脂又は、はんだによって被覆されている。1次貫通穴の壁面は銅めっきによって被覆されており、CFRPコアと貫通スルーホールは、アルミナ含有エポキシ樹脂によって絶縁されている。これによって、すべての貫通スルーホールで、250Vで65MΩ以上を達成し、従来に比べて優れた絶縁性が得られることが確認できた。

4.2 熱膨張率と熱伝導率

表1にCFRPコア基板の熱膨張率を、表2に熱伝導率を示す。CFRPコア基板の熱膨張率、熱伝導率は、残銅率に依存するため、全層銅なしの場合と全層銅ありの場合で測定を行った。

30~100℃におけるCFRPコア基板の面内熱膨張率は、2.1~9.3ppm/Kとセラミック部品の熱膨張率である約7ppm/Kに近い値を示した。一方、面外熱膨張率は約34ppm/Kと低く、熱サイクル試験(-65℃⇔125℃, 500 cyc)前後で層間導通抵抗値に変化はなく、クラックや剥離も見られなかった。

また、100~200℃における熱膨張率も、通常ガラスエポキシ基板に比べて低く、熱サイクル試験の上限温度が更に高い場合でも高信頼性が得られると予想される。

また、CFRPコア基板の面内熱伝導率は、 $48\text{W}(\text{m}^{-1}\text{K}^{-1})$ 以上と高い値を示した。

4.3 大型セラミック部品の実装信頼性

電界効果トランジスタMosFET(14×18mm)を同一構成のCFRPコア基板、アルミコア基板、ガラスエポキシ基板に実装し、熱サイクル試験(-30℃⇔100℃, 1000cyc)を行った。図5に各基板のはんだ接合部における断面を示す。

CFRPコア基板、ガラスエポキシ基板では異常は見られなかったが、アルミコア基板では、はんだ接続部にクラック

表1. CFRPコア基板の熱膨張率

温度範囲	面内熱膨張率		面外熱膨張率	
	銅なし	銅あり	銅なし	銅あり
30~100℃	2.1	9.3	34.3	34.9
100~200℃	6.8	14.6	112.1	94

単位: ppm/K

表2. CFRPコア基板の熱伝導率

	面内熱伝導率	面外熱伝導率
銅なし	48	0.8
銅あり	-	1.1

単位: $\text{W}(\text{m}^{-1}\text{K}^{-1})$

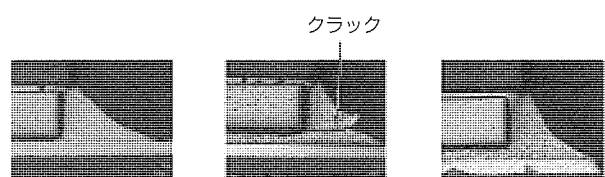


図5. 部品実装後のはんだ接続信頼性

クが発生し、断線を確認した。このように、CFRPコア基板はアルミコア基板よりも高い実装信頼性が得られることを確認した。

4.4 放熱性

次に、各基板の放熱性試験を 1×10^{-4} Torrの真空下で実施した。放熱性は、基板に実装したチップ抵抗(3W)を発熱させ、発熱体付近と100mm離れた排熱箇所に取り付けた熱電対の温度差で評価した。図6に、各評価基板の放熱性の比較を示す。

800W(m⁻¹K⁻¹)のピッチ系カーボン繊維からなるCFRPをコア材に用いた場合、CFRPコア基板は、アルミコア基板よりも高い放熱性が得られることを確認した。

5. むすび

大型セラミック部品が実装可能な低熱膨張、高放熱基板を得るため、CFRPコア基板の製造プロセス開発を実施し、次の結果を得た。

- (1) CFRPコアを銅めっきやアルミナ含有エポキシ樹脂で被覆することで、絶縁信頼性、熱サイクル特性に優れた基板を得た。
- (2) CFRPコア基板の熱膨張率は、セラミック部品の熱膨張率に近く、大型セラミック部品の実装信頼性に優れることを確認した。
- (3) CFRPコア基板は、アルミコア基板と同等以上の放熱性を持つことを確認した。

最後に、この開発は経済産業省の委託を受けて、“次世代イオンエンジン技術開発”の一環として行っているものであり、関係各位から多くの助言・御指導をいただいた。ここに記し、深く感謝する。

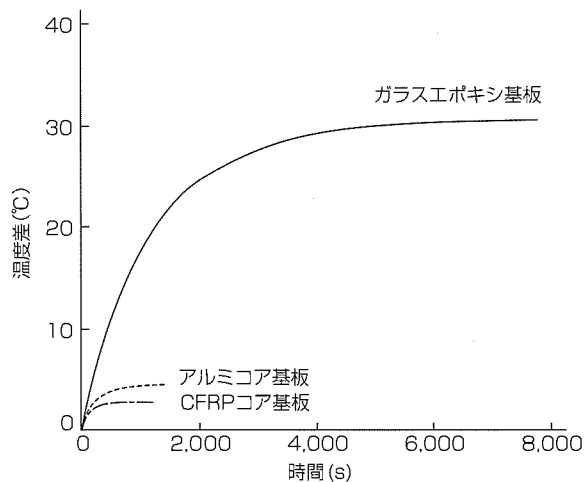


図6. 各評価基板の放熱性

参考文献

- (1) 前田 豊：炭素繊維の最新応用技術と市場展望，シーエムシー，28～31 (2000)
- (2) Vasoya, K., et al. : Key Benefits of Carbon Fiber in a Printed Circuit Board (PCB) and Integrated Circuit (IC) Substrate, International SAMPE Symposium and Exhibition, Conf. Proc., 26 (2006)
- (3) Samejima, S., et al. : Low Thermal Expansion and High Heat Dissipation Printed Wiring Boards, Proc. IMAPS 2008-41st-International Symposium on Microelectronics, 889 (2008)

次世代冷凍機用合金材料

前田 晃* 山下哲也**
 山田 朗* 伊澤昌一郎**
 池田 隆**

New Alloy for R410A Condensing Unit

Akira Maeda, Akira Yamada, Takashi Ikeda, Tetsuya Yamashita, Shoichiro Izawa

要 旨

業務用冷凍機では、環境負荷が低く高冷却効率のフロン代替冷媒R410Aの採用が進んでおり、三菱電機でもこの代替冷媒を導入した冷凍機の製造・販売を行っている。冷凍機では冷媒が圧縮器や凝縮器内で高圧になるため、異常昇温した場合に発生する過大な圧力を開放する安全装置が不可欠である。当社は安全装置として、高い信頼性が低コストで実現可能なことから、昇温時の金属軟化による圧力開放を利用した可溶栓方式が最も優れていると考え、代替冷媒に対応可能で有害物質を含まない可溶栓用新合金材料の開発を進めてきた。

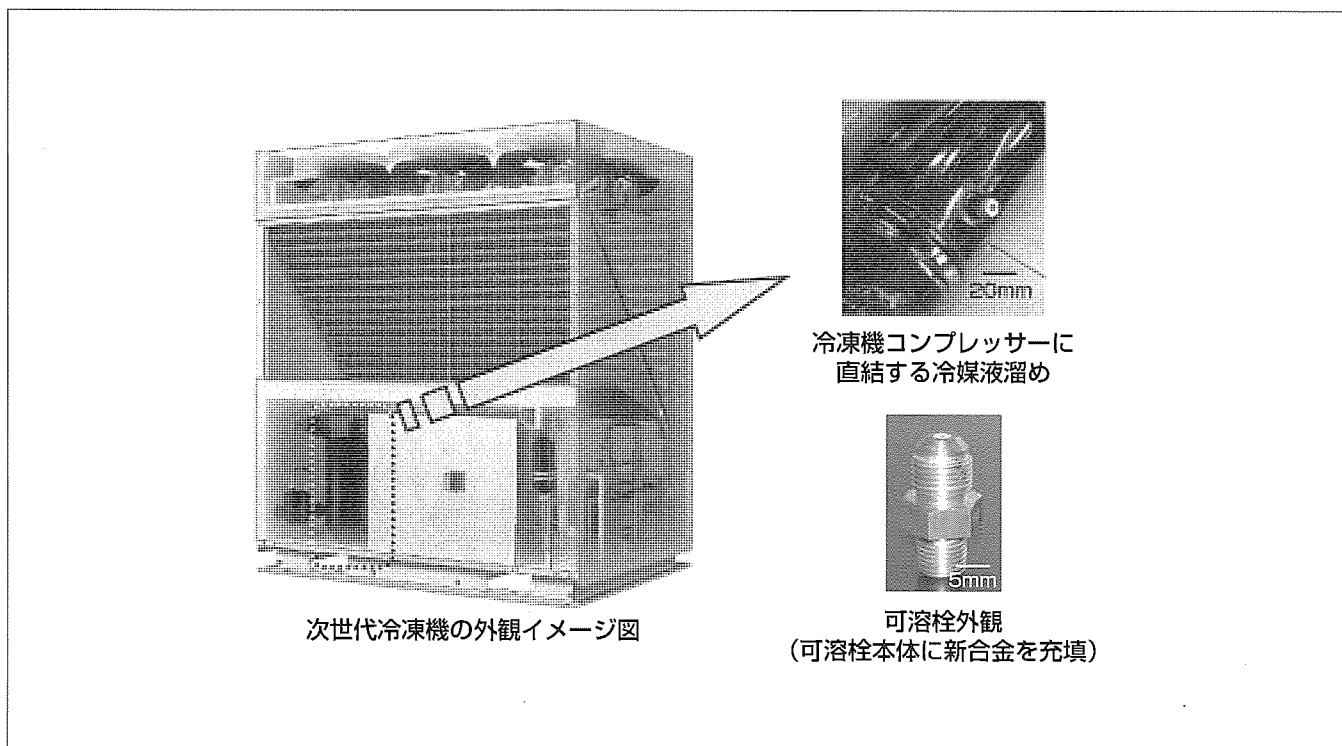
可溶栓に用いられる合金材料は、使用する冷媒の臨界温度・圧力で精度高く動作する軟化特性と、高温環境下での無変形性(耐クリープ性)を兼ね備える必要がある。従来、可溶栓用合金材料は錫(すず)と鉛を主成分とするSn-Pb-Bi系合金が用いられてきた。しかし、Sn-Pb-Bi系合金では有害物質の鉛を含んでおり、軟化特性と耐クリープ性に

も問題があった。

当社では代替フロン冷媒R404A適用冷凍機に対応可能な可溶栓用合金材料として、鉛、カドミウムなどの有害物質を含まないSn-In-Bi系合金材料を開発し、現在量産適用を行っている。しかし、冷媒R404Aより高い冷却効率を持つ冷媒R410Aの場合では、可溶栓用合金材料に対して、優れた軟化特性と一層の高い耐クリープ性が求められる。

本稿では、代替冷媒R410Aに対応する次世代冷凍機に不可欠な可溶栓用新合金材料として、新たに開発したSn-In-Bi-Sb系合金について述べる。このSn-In-Bi-Sb系合金材料では、最適な材料組成を見いだしたことによって、優れた軟化特性に加えて、Sn-In-Bi系合金材料を上回る高い耐クリープ性と低コスト化が実現できた。

今後は、Sn-In-Bi-Sb系合金材料の更なる低コスト化・小型化、高信頼化を図り、全対象冷凍機への適用を目指して開発を進めていく予定である。



次世代冷凍機の外観イメージ図と可溶栓搭載例

次世代冷媒は現行代替冷媒よりも高圧で運転されるため、長期信頼性(耐クリープ性)について高いレベルが要求される。可溶栓の性能は充填(じゅうてん)される合金材料の特性を強く反映するため、開発に際しては動作性も含めて様々な角度からの材料組成検討が必要である。

1. ま え が き

当社では、環境配慮型製品の一つとして、地球温暖化防止を目的とした代替冷媒を採用した冷凍機を製造・販売している。図1に、冷凍機の動作サイクル例を示す。冷凍機の動作サイクルで、冷媒は圧縮器や凝縮器では高压下で用いられるが、異常昇温した場合に発生する過大な圧力を減圧する安全装置が必要である。

安全装置には、動作する温度・圧力(動作性能)と、動作してはいけない温度・圧力・時間(耐クリープ性能)とが決まっているが、代替冷媒では動作温度と非動作を保証する温度が近いので、安全装置には高い作動信頼性が求められる。表1に、安全機能として採用可能な方式の比較を示す。表から、低コストで高い信頼性を実現する方式として、可溶栓が最も優れていると考え、開発を行っている。図2に可溶栓搭載例を、図3に可溶栓の外観を示す。可溶栓は、中央部に貫通穴を開けた銅合金製本体に、はんだ合金を充填した構造を持ち、異常昇温による過大圧力発生時には、昇温によってはんだ合金が軟化するとともに、高い内部圧力によってはんだ合金が変形して本体外に押し出されることによって圧力が開放される。

可溶栓用はんだ合金は、従来鉛やカドミウムなど有害物質を含む合金が使われていたが、当社では、他社に先駆けて有害物質を含まない、フロン代替冷媒R404A冷凍機用RoHS(Restriction of the Use of Certain Hazardous Sub-

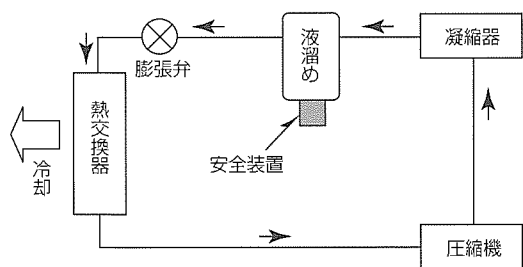


図1. 冷凍機の動作サイクル例

表1. 安全装置の方式比較

方式	圧力開放動作原理	動作ばらつき	コスト	判定
可溶栓	昇温による金属の軟化	小	安	◎
圧力弁	金属のバネ性	大	高	△
バイメタル弁	温度による金属の湾曲	大	安	△

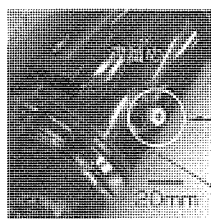


図2. 可溶栓搭載例

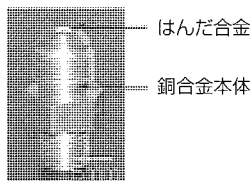


図3. 可溶栓の外観

stances in Electrical and Electronic Equipment)対応合金材料として、5Sn-61In-34Bi(以下すべて組成は質量%)を開発し、製品適用している⁽¹⁾。しかし、近年R404Aよりも冷却効率に優れ、省エネルギー性の高いR410Aなどの冷媒も使用され始め、冷凍機の凝縮器や液溜(だ)めなどの内部圧力が高くなる傾向にある。そのため、可溶栓に対して更に高い耐クリープ性が求められている。この要求にこたえる新合金として、可溶栓用Sn-In-Bi系はんだ合金を開発したので、その開発経緯と諸特性について述べる。

2. 開発指針

新合金の開発指針は、次のとおりとした。

- (1) 冷媒R410Aへの適用を目標として、冷凍保安規則から合金の固相線温度^(注1)(S)を72℃以下、半熔融開始温度^(注2)(SL)を75℃以下に設計する。
- (2) R404A用として使用実績のあるSn-In-Bi系を基本として、低In化して低コスト化し、液相線温度^(注3)(L)≤72℃を満足する組成とする。
- (3) 添加元素による耐クリープ性の向上を図る。

(注1) 固体が溶け始める温度
 (注2) 固体がシャーベット状になり始める温度
 (注3) 固体が完全に液体になる温度

3. 新合金(Sn-In-Bi-Sb系)の開発

図4に、Sn-In-Bi合金の液相線図を示す⁽²⁾。図中に示したとおり、58℃で熔融する最も低い融点を持つ組成(三元共晶点と称する:16Sn-33Bi-51In; wt%)があり、この組成からずれるほど液相線温度(L)が上昇する。

現行組成は、三元共晶点からInが多く、Snが少ない側にずらしたものである。三元共晶点から低In側でSLが75℃以下になる可能性がある組成として、In:35~45wt%, Sn:5~25wt%, 残部Biが有効と考えた。そこで、三元共晶点である16Sn近傍でIn量を変化させ、残部Biとして合金を試作した。ホットプレート上で試作合金塊を所定温度に加熱し、金属棒で荷重を加えた際に割れが生じた

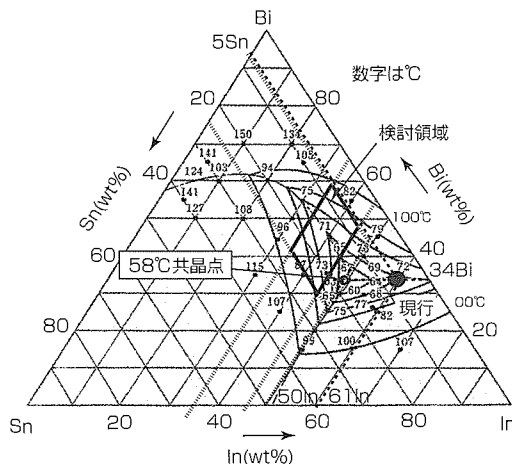


図4. Sn-In-Bi三元液相線図

表 2. Sn-In-Bi系合金とS, SL, Lとの関係

合金組成 (wt%)	S(°C)	SL(°C)	L(°C)
15Sn35In50Bi	68	74	77
17Sn25In58Bi	77	78	79
17Sn30In53Bi	76	78	79
17Sn35In48Bi	69	74	77
17Sn40In43Bi	65	69	73
20Sn35In45Bi	68	74	79

表 3. Sb添加量と動作性・耐クリープ性との関係

合金組成 (wt%)	動作性	耐クリープ性
20Sn35In41Bi4Sb	○	△
20Sn35In39Bi6Sb	○	○
20Sn35In37Bi8Sb	○	○
20Sn35In35Bi10Sb	×	○

温度をS, 原形は保たないが固相が残存してざらざらした溶融状態を示す最低温度をSL, 目視及び合金を攪拌(かくはん)した際に固相がすべてなくなる最低温度をLと定義した。その結果を表2に示す。

検討範囲では, SはIn量に依存し, Sを72°C以下, SLを冷凍保安規則で定められた75°C以下とするためには, Inを35wt%以上添加する必要があることがわかる。また, In=35wt%でSn量を17~20wt%の範囲で変化させても, S, SL, Lにほとんど変化がないこともわかった。はんだ合金では, 一般に製造時の組成ズレは±1wt%程度は存在するため, 各々の元素のねらい値が大きいほど先に述べた許容量が大きくなること, 高価なInは極力少なくしたいことなどから, 第4元素を添加するためのベース組成を, 20Sn-35In-45Biとした。

この組成をベースとして, Sbを添加することによって合金中にIn-Sb化合物相を形成することで, 耐クリープ性向上を試みた。Sbを4~10wt%の範囲で添加した合金を用いて可溶栓を試作し, 動作温度と圧力印加による耐クリープ性の簡易評価を行った。動作性は, 合格した場合を○, しなかった場合を×とした。耐クリープ性は, 従来合金と比較してほぼ同等である場合を△, 大幅に耐クリープ性が向上している場合を○として, 評価した結果を表3に示す。表から, Sb添加量が多いほど耐クリープ性が向上し, 動作性と高耐クリープ性とを両立する合金として, 20Sn-35In-37Bi-8Sbが有望であることがわかった。

可溶栓の耐クリープ性としては, 使用環境で10年以上動作しないことが条件となる⁽¹⁾。今回は, 先に述べたものに相当する加速条件として, 63°C, 6.3MPaで, 1,500h動作しないことを耐クリープ性条件とし, 評価を行った。その結果, 現行はんだ合金を用いた可溶栓が1,500hをクリアできなかったのに対し, 開発合金を用いた可溶栓は1,500hをクリアすることができた。このことから, この開発合金が,

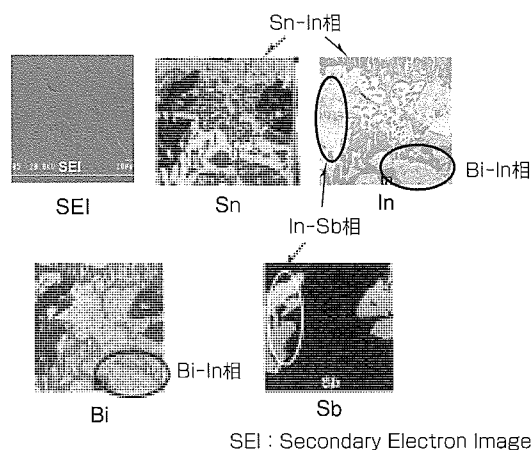


図 5. 開発合金のEPMA分析結果

現行合金に比べ, 非常に高い耐クリープ性を示すことがわかった。

開発した新合金20Sn-35In-37Bi-8Sbを用いた可溶栓は, ヒートサイクルや落下衝撃性などその他信頼性試験にすべて合格し, 今後製品に搭載されていく予定である。

4. 新合金の金属組織

図5に, 今回開発した20Sn-35In-37Bi-8Sb合金を, EPMA(Electron Probe Micro Analysis)で元素分布分析を行った結果を示す。開発した合金は主にSn-In相とBi-In相及びIn-Sb相とからなる。現行合金ではIn-Sb相は現れていないことから, 硬度が大きいと推定されるIn-Sb相がSn-In相とBi-In相との粒界滑りを抑制することが, クリープ性を向上させている原因と推測された。また可溶栓とはんだ合金との接合層は, 現行合金同様Cu-In相であり, 可溶栓とはんだ合金との接合界面に関する信頼性は, 従来と同様に高いものであることが予想される。

5. む す び

次世代冷凍機に用いる可溶栓用合金材料として開発したSn-In-Bi-Sb系合金について述べた。この合金は, R404Aよりも高効率で臨界温度及び使用圧力の高いR410Aなど向けの可溶栓用合金としても十分な信頼性を備えているだけでなく, 低コストな現行R404A用可溶栓合金としても使用可能である。

参考文献

- (1) 前田 晃, ほか: 可溶栓用有害物質フリーはんだ合金の開発, 12th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 29~32 (2006)
- (2) 竹本 正, ほか: 高信頼マイクロソルダーリング技術, 工業調査会, 53 (1991)

防汚コーティング技術

吉田育弘* 上山智嗣**
山本義則* 森岡怜司**
広瀬悦子*

Antifouling Coating Technology

Yasuhiro Yoshida, Yoshinori Yamamoto, Etsuko Hirose, Satoshi Ueyama, Reiji Morioka

要 旨

各種製品に高い防汚性が付与できれば、見た目のきれいさの維持だけではなく、信頼性や基本性能の劣化を防ぐ効果も得られる。三菱電機はこれらの効果の実現に向けた取り組みとして、新しい防汚コーティングを開発している。このコーティングは、親水性のシリカ膜中に疎水性のフッ素樹脂粒子が均一に分散した親疎水ハイブリッド構造を持っており、砂塵(さじん)やほこり等の親水性物質、カーボンや油煙等の疎水性物質のいずれの汚染物質も付着しにくく、高い防汚性が得られる。

これをルームエアコン室内機用の熱交換器に適用した。コーティングした熱交換器のアルミフィン材では、従来のアルミフィン材に比べてカーボンや関東ローム等の粉塵(ふんじん)の付着量を、1/10程度に低減することができた。

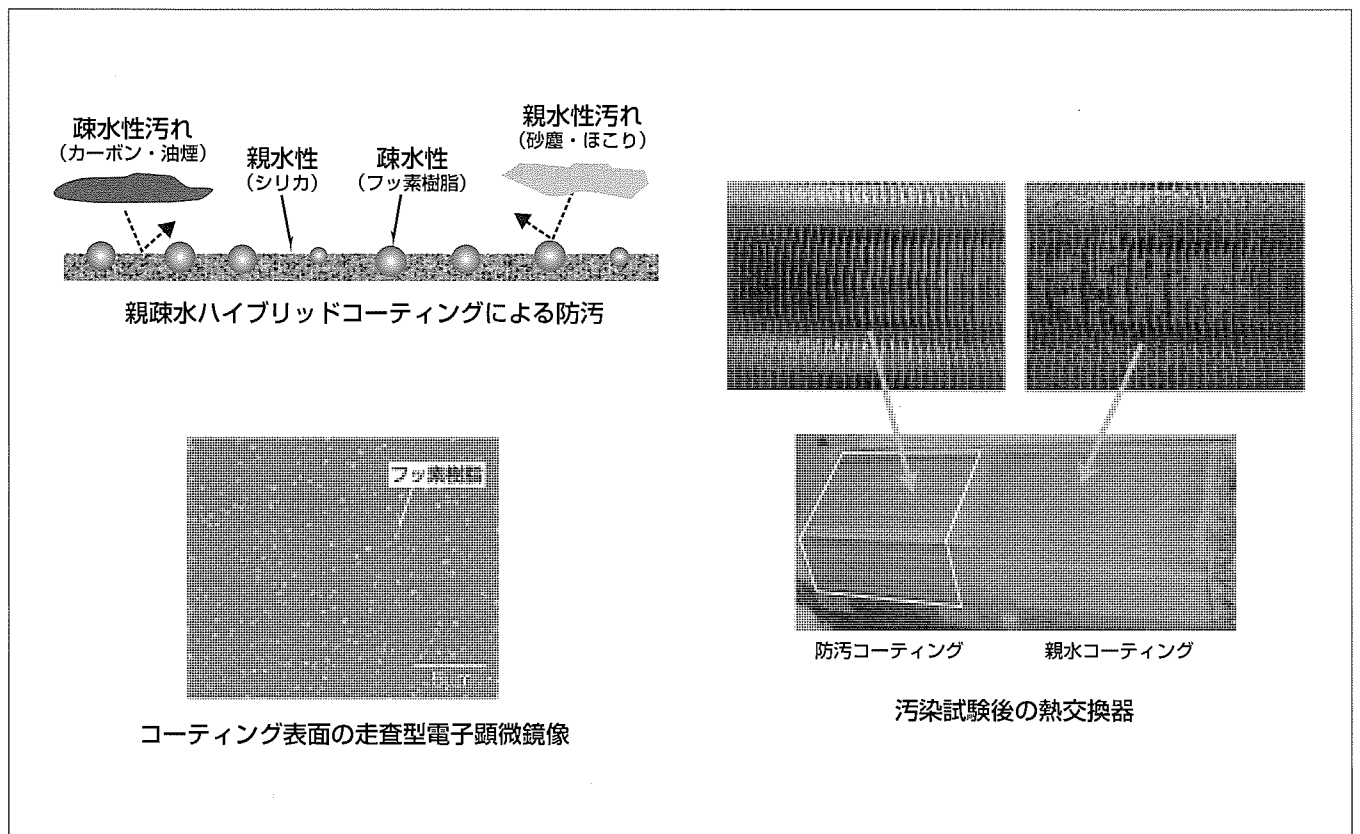
また、油煙による汚染の影響も抑制することができた。

長期の使用時では、粉塵やほこりによるアルミフィン間の目詰まりが抑制される。クリーニング等を行わない場合、従来の熱交換器では目詰まりによる風量低下が10年間で29%にも達するのに対し、このコーティングを施した熱交換器では12%に抑制できた。

このコーティングは、シリカ薄膜をベースとするものであるため、接触角^(注1)10°以下の高い親水性を持ち、水滴の広がり速度も大きく、熱交換器としての凝結水の排水性は従来の親水コーティングより良好である。

このコーティングは、クリアフッ素コートとして2009年製ルームエアコン“霧ヶ峰”に搭載されている。

(注1) 水滴と表面の成す角度。小さいほど、水がなじみやすい。



親疎水ハイブリッドコーティングの構成とその防汚効果

シリカ薄膜にフッ素樹脂粒子が点在する親疎水ハイブリッド構造によって、多様な汚れに対して効果を持つ防汚コーティングを実現した。親水性部分と疎水性部分が、飛来する汚れ粒子より小さく分散した構成をとるため、疎水性、親水性いずれの汚れも付着しにくい。右の写真は、10年相当の汚れ付着試験後のルームエアコン室内機用熱交換器である。従来親水コーティングと開発した防汚コーティングを施したアルミフィン材で形成した熱交換器であり、防汚コーティング部分は明らかに粉塵やほこりの集積が少ない。

1. ま え が き

日常生活における安心・安全に対する要求の高まりの中で、清潔性、防汚性は各種製品における主要性能の一つとして認められるようになってきている。製品に高い防汚性を付与できれば、初期のきれいさを保てるだけでなく、信頼性、衛生面での品質、製品の性能の低下を抑制したり、さらにはメンテナンスの頻度を少なくしたりできるという効果も得られる。フッ素樹脂に代表される撥水(はっすい)性のコーティング、帯電防止効果を持つ親水性のコーティング等の様々なコーティングが、防汚を目的として使用されている。これらのコーティングは、それぞれに優れた特徴を持つが、幅広い使用環境や汚れの種類に対応できるものではない。また、高価であったり高温加熱が必要であったりして、現実使用できる製品や部材は限られている。我々は、多様な汚れの付着を抑制でき、幅広い部材に適用することが可能な新しい防汚コーティングを開発してきた。

本稿では、開発した防汚コーティングの特徴とルームエアコン室内機の熱交換器へ適用した効果について述べる。

2. ルームエアコンにおける防汚コーティング

2.1 熱交換器防汚の必要性

空調機器で、機器内部に付着する汚れは雑菌やかびの繁殖を招き、衛生面で好ましくないだけでなく、フィルタや熱交換器に堆積(たいせき)することで通風抵抗を増大させ、エネルギー効率を低下させてしまうという問題がある。近年、フィルタの自動清掃機構を搭載することで、フィルタの目詰まりによる性能低下を防ぐルームエアコンが増えている。しかし、熱交換器に関しては、凝結水による洗浄作用を利用したり、オゾンによる除菌がなされたりするだけで、長期的な汚れの堆積を抑制することは困難であった。むしろ、自動清掃によって常にプレフィルタが清浄であるため、ほこりや砂塵等が通過しやすくなり、熱交換器に堆積しやすくなっているのが現状である。

ルームエアコンの使用環境は多岐にわたり、繊維ほこり・砂塵・黄砂といった親水性の汚れ、油・排ガス粒子・人間の皮脂といった疎水性の汚れなど、性質が全く異なる多様な汚染原因物質にさらされている。従来、ルームエアコン室内機用の熱交換器は、凝結水を速やかに排出する必要があるため、有機系の親水コーティングが施されたアルミフィンが用いられてきた。この場合、凝結水によって付着した汚れを洗い流す効果はあるものの、表面の親水性のため親水性の汚れが固着しやすく、長期間の使用で汚れが次第に蓄積するといった欠点がある。熱交換器の防汚性能を高めるためには、従来の親水コーティングに匹敵する親水性を持ったまま、親水性、疎水性の多様な汚れの付着を抑制できるようなコーティングが必要である。

2.2 防汚コーティングの構成

親水性や疎水性の表面物性が異なる多様な汚れ物質の付着を抑制できるコーティングとして、図1のようなコーティングを開発した。親水性のシリカ薄膜に、粒径がサブミクロンレベルの疎水性のフッ素樹脂を分散させたものである。親水性部分に微小な疎水性部分が均一に分散した表面であり、これを親疎水ハイブリッド構造と名付けている。このコーティングでは、親水性部分、疎水性部分の大きさが、飛来してくる汚れ物質の粒子より小さいものとなっている。このような表面では、親水性、疎水性いずれの汚れ物質が衝突しても、親水性部分と疎水性部分が接触することになり、安定した接触状態を形成しにくい。シリカ薄膜をベースとしているため、帯電による汚れ付着も抑制され、汚れ物質が付着した場合でも水洗浄で剥離(はくり)しやすい特徴を持っている。

フッ素樹脂による疎水性部分が存在しているものの、親水性部分が連続した構成になっているため、水が付着した場合コーティング表面に広がりやすく、巨視的には高い親水性となる。このコーティングは、高い親水性、凝結水による洗浄効果等、ルームエアコン用熱交換器に好ましい特質を備えている。

図2は実際のコーティング膜の走査型電子顕微鏡像である。シリカ薄膜にフッ素樹脂粒子が分散している様子が分かる。

3. 防汚効果

3.1 粉塵付着抑制効果

このコーティングでは、シリカとフッ素樹脂の比率を変化させて、親水性表面に分布する疎水性部分の密度を変化させることができる。図3は疎水性部分の量が異なるコーティングを形成し、親水性汚れ、疎水性汚れの付着性を評価した結果である。疎水性の汚れとしてカーボン微粉末、親水性の汚れとして関東ロームを用い、これらの粉塵を吹

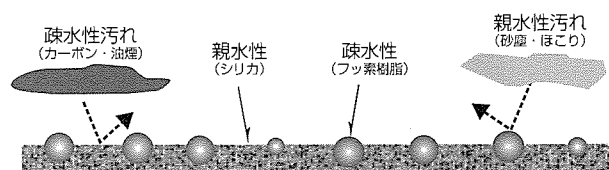


図1. 親疎水ハイブリッドコーティングによる防汚効果

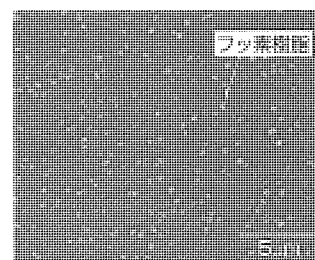


図2. コーティング表面の走査型電子顕微鏡像

き付けたときの付着の程度を、光透過率の変化で定量化したものである。いずれの組成のコーティングでも、基材のPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムより顕著に汚染量は減少している。コーティングの組成によって防汚性に違いが認められ、シリカが多く親水性が高いものでは関東ロームが、フッ素樹脂が多く疎水性が高いものではカーボンの付着が多い。適切な比率に設定すれば、親水性、疎水性いずれの汚染物質の付着も抑制できることを示している。

フッ素樹脂とシリカの比率が1/1よりシリカが多い組成では、いずれも接触角が10°程度の高い親水性を示す。防汚性には、コーティング膜全体の親水性ではなく、疎水性部分の分布状態が影響していると考えられる。

3.2 アルミフィンにおける防汚特性

図4は、熱交換器アルミフィンにおけるコーティングによる防汚効果を示す。アルミフィン片にカーボン、関東ロームを吹き付けたあと、画像処理で汚れによる被覆面積を求め、これを汚染量として比較した(黒い部分が汚染部分)。従来の親水コーティングも防汚性があるが、このコーティングはこれに比べて、汚れ面積が約90%削減され高い防汚効果を示す結果が得られている。

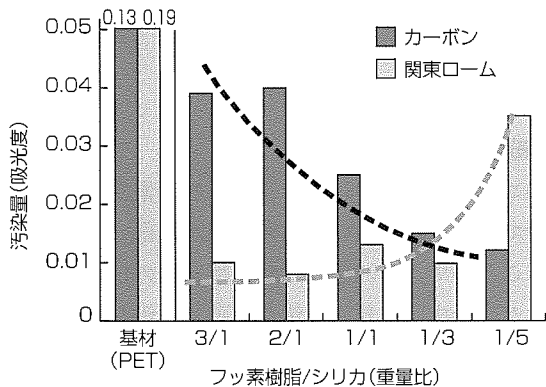


図3. 防汚効果のコーティング組成依存性

	汚染後の画像	二値化した画像	汚れ被覆面積
ベアアルミ			13%
親水コーティング			9%
防汚コーティング			1%

図4. アルミフィンでの防汚効果

3.3 油汚染の影響

油煙は熱交換器に対する主要な汚染物質の一つであり、付着した油はほこり付着を促進するという問題がある。図5は、この防汚コーティングと従来の親水コーティングのアルミフィンを用いた熱交換器における油汚染の影響の違いを示している。熱交換器を、牛肉を焼いて生じた油煙にさらして油汚染させたあと、模擬ほこりとしての0.5~1.5mm長の短繊維ほこりを吸引させた結果である。ほこりは熱交換器のアルミフィンの端部に付着するが、従来の親水コーティングに比べ防汚コーティングでは付着が抑制されている。

3.4 ルームエアコン室内機熱交換器での防汚効果

実際のルームエアコン室内機を用いて、長期使用時の汚れによる性能変化を評価した。短繊維ほこり、関東ローム、サラダ油のミスト、カーボン粒子を汚染物質とし、1か月相当の汚染物質を噴霧しながら冷暖房を行うことを120回繰り返す、10年間の性能劣化の加速試験を行った(日本冷凍空調工業会メンテナンスフリーWGで確立した試験に準拠、負荷量は市場における最悪環境を想定)。

図6は、この防汚コーティング及び従来の親水コーティングで左右半分ずつ作り分けた熱交換器の汚染試験後の状態である。従来の親水コーティングの部分では、粉塵が多量に付着し繊維ほこりによるフィン間及びスリットが目詰

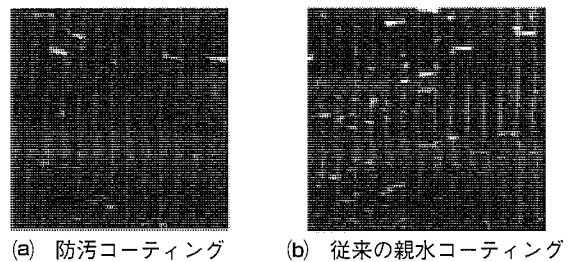


図5. ほこり付着に対する油汚染の影響

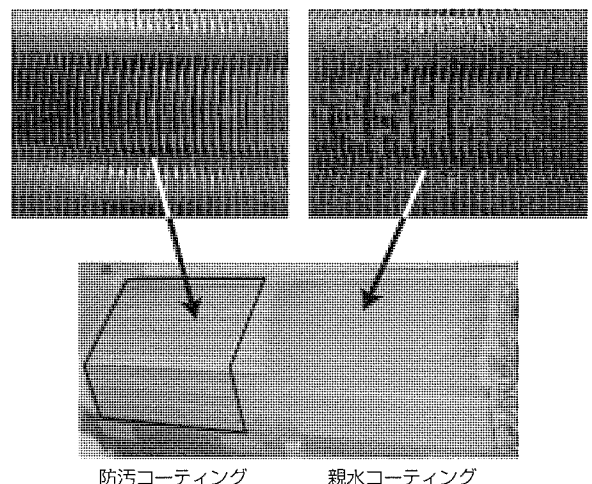


図6. ルームエアコン実機における10年相当の汚染評価

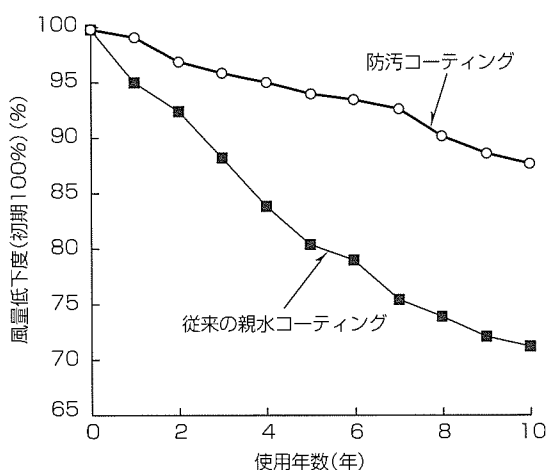


図7. 汚染によるルームエアコンの風量の経年変化

まりが明白に観察されたのに比べ、防汚コーティング部分では、粉塵付着や繊維ほこりによる目詰まりが明らかに低減されている。

長期使用時の風量低下の状況を図7に示す。ファンモータへの入力を一定にしているため、汚れが蓄積するにつれ徐々に風量が低下する。従来の親水コーティングの熱交換器では、10年後には風量は29%低下するのに対し、防汚コーティングした熱交換器を用いた場合、低下は12%に抑制されている。風量を一定にするための電気代として換算した場合、汚れによる電気代の増加を約1/3に抑制できることに相当する。新品時の省エネルギー性能の比較では把握できない事項であるが、長期的に見ると防汚コーティングによって高い省エネルギー性が実現されることを示している。

3.5 防汚コーティング熱交換器の親水性

熱交換器では、凝結水がドレンにスムーズに流れない場合、水滴ブリッジによる圧力損失、露飛び及び露垂れ等の不具合が生じる。この防汚コーティングの接触角は従来の

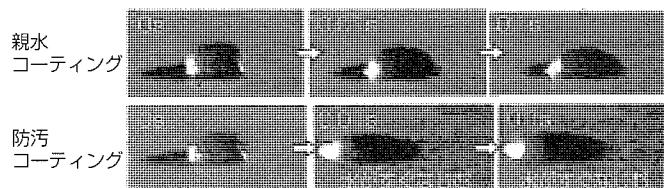


図8. 高速度カメラによるアルミフィン表面での水滴の挙動

親水コーティングと同様に約 10° であり、高い親水性を持っている。10年相当の冷房の凝結水を想定した流水負荷を与えた場合でも、接触角は 30° 以下が維持される。動的挙動として、アルミフィン表面に滴下した水滴を高速度カメラで観察した結果を図8に示す。従来の親水コーティングに比べて、二けた程度短い時間で水滴が広がる。斜めに設置したアルミフィン上での水滴の移動速度は、親水コーティングの場合の約3倍となる結果が得られている。シリカをベースとしたコーティングであるため、親水性高分子をベースとする従来のものより高い広がり速度が得られると考えられる。熱交換器に対して高い排水性を付与できることを示している。

4. む す び

親水性表面に疎水性表面が点在する親疎水ハイブリッド構造によって、親水性、疎水性いずれの汚れに対しても高い防汚性を持つコーティングを開発した。ルームエアコン室内機の熱交換器へ適用した結果、粉塵、ほこり、油の付着を大きく低減でき、長期使用時の汚れによる電気代の増加を約1/3に抑制することができた。

このコーティングは、熱交換器という塗布面積が極めて広く、暖房時の加熱や冷房時の凝結水にさらされる厳しい使用環境でも使用でき、良好な防汚特性を示すことから、他製品等への幅広い適用可能性を秘めたものと考えられる。

MSCoating技術

中野善和* 寺本浩行***
 荒木 健* 岡根正裕***
 後藤昭弘**

MSCoating Technology

Yoshikazu Nakano, Takeshi Araki, Akihiro Goto, Hiroyuki Teramoto, Masahiro Okane

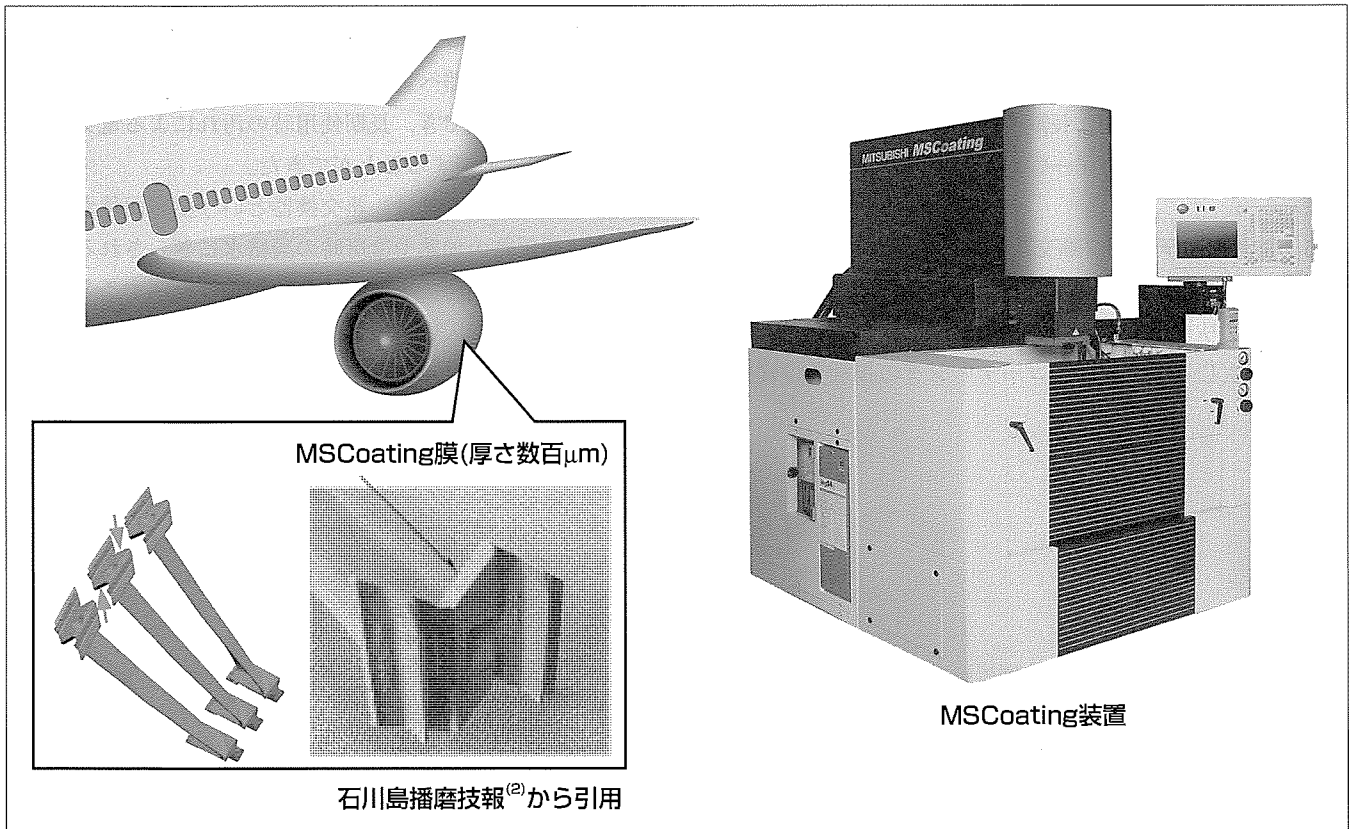
要 旨

MSCoating^(注1)は、微細なパルス放電を利用した被膜形成技術である⁽¹⁾。三菱電機は、(株)IHIと共同で、航空機エンジンの低圧タービンプレードの耐摩耗コーティング向けに実用化した。従来、個々の低圧タービンプレードの先端は運転中に互いに接触して擦れ合うため、肉盛溶接によって耐摩耗材料の被覆が行われている。しかしながら、肉盛溶接は前処理(予熱)や後処理(余肉の除去加工)が必要で

(注1) エムエスコーティング及びMSCoatingは、三菱電機(株)と(株)IHIの登録商標である。

あったり、高い信頼性を得るために溶接作業に人手による高度な技術が必要であったりと、生産性やコスト面で改善が求められている。MSCoatingは、前後処理が不要であり、またMSCoating装置による自動的な表面処理が可能のため、生産性が高くかつ信頼性に優れており、従来の肉盛溶接に比して画期的な手法である。

本稿では、MSCoating技術の概要並びに実用化した低圧タービンプレード向け耐摩耗被膜の性質について述べる。



航空機エンジンへのMSCoating適用箇所

航空機エンジンの後段に位置する低圧タービンのブレードは、運転中に互いが接触し摩耗が進行するため、耐摩耗性を持つ材料をコーティングする必要がある。MSCoatingによれば、従来の肉盛溶接に比べ効率的かつ高品質にコーティングすることが可能である。

1. ま え が き

当社はパルス放電を利用した新しいコーティング技術を開発し、一例として、航空機エンジンへの適用を進めてきた。

近年、航空機業界では遠距離輸送の需要増加に伴い、航空機関連部品の製造が増加傾向にある。航空機エンジンのような回転体は摺動(しゅうどう)部材が多いため、耐摩耗性が要求される場合が多く、従来溶接、溶射、めっき等によって、必要な部位への耐摩耗コーティングが行われている。しかし、溶射、めっきはマスクが必要で手間がかかり、また、母材表面に目的の金属を溶着する肉盛溶接では薄手の部材に対して肉盛すると母材の変形や割れが発生しやすいという問題があったり、繊細な箇所へのコーティングの場合には熟練した技術が必要とされたりする。そのため、生産効率が高くかつ信頼性に優れた表面処理技術の重要性が高まってきている。航空機エンジンの低圧タービンプレード先端には、従来肉盛溶接によって耐摩耗性の材料がコーティングされている。しかしながら、この部品は薄手で繊細であるため、肉盛溶接では処理が容易ではなく、多量生産に対応しにくい。当社が(株)IHIと共同開発したMS-Coatingは、必要な箇所に必要な形状をコーティングできる技術であり、これらの問題を解決することができる。

本稿では、MSCoatingの技術を述べるとともに、実用化した低圧タービン向けMSCoating膜の性状について、従来のトリパロイ800(以下“T800”という。)肉盛溶接膜と比較しながら分析した結果を述べる。

2. MSCoatingの技術

2.1 MSCoatingの原理

MSCoatingの成膜原理模式図を図1に示す。MSCoatingにおける電極は、金属の微粉末を圧縮成形して焼結したもので、気孔率50%程度とポーラス状である。絶縁加工油中の電極と被処理材の間にパルス放電が1回発生すると、その放電柱近傍は数千Kと金属を熔融させるほど高温となり、電極、被処理材とも熔融する。さらに放電の熱によって絶縁加工油も気化する。熔融した電極は、絶縁加工油が気化した際の衝撃力に対して抗力が低いため、この衝撃力によ

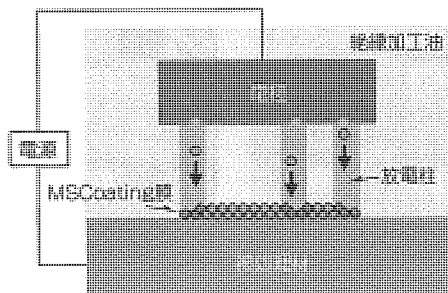


図1. MSCoatingの成膜原理模式図

って多くは溶融物が被処理材側へ移り、被処理材に溶着していく。このような現象が、次の放電の際も同様に起こり、その繰り返しによって被膜が厚くなっていくと考えられている。なお、放電の発生回数は典型的には約10,000回/秒である。

2.2 MSCoatingの特長

MSCoatingの特長は次のとおりである。まず第1に、熱的損傷をほとんど被処理材に与えることなく、被膜を形成できる。肉盛溶接では被処理材全体に熱が加わるために、図2に示すように薄手の部材の場合、被処理材が変形してしまうが、MSCoatingであれば、局所的には高温になるが、絶縁加工油によって被処理材全体は常に冷却されている状態であるので、被処理材は熱的損傷をほとんど受けない。

第2に、複雑形状被膜の形成が可能である。図3は、被処理材との対向面形状を星形とした電極を用いて、MSCoatingを行ったものである。成膜時に発生させる放電は、電極と被処理材の対向面に限定されるので、めっき等が必要となるマスクを必要とせず、任意の形状の被膜を形成することができる。

第3に、金属の厚膜形成が可能である。図4は、Ni基合金基材上に3.5mm厚のNi基合金被膜を形成した例である。処理時間を変えることで、数十 μ mのオーダーの精度で膜厚を制御することが可能である。

第4に、MSCoatingによる被膜は被処理材との密着力が高い。図5は、被処理材との界面部における元素分布をEPMA(Electron Probe Micro Analyzer)によって線分析した結果を示したものである。MSCoatingは互いを溶融さ

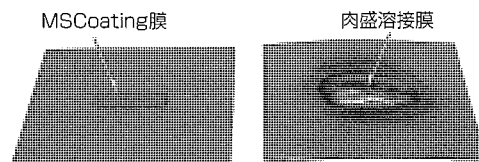


図2. MSCoatingと肉盛溶接の比較

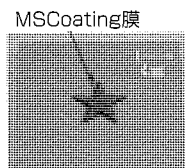


図3. MSCoatingによる複雑形状被膜の例

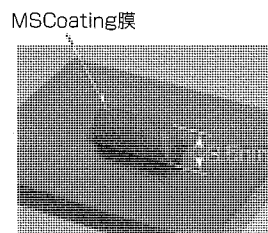


図4. MSCoatingによる厚膜形成例

せて被膜を形成させるので、界面部は被処理材と被膜の合金化層となっており、界面でしっかりと溶け合っていることがわかる。

3. 航空機エンジンの低圧タービン向け耐摩耗被膜

MSCoating膜はT800肉盛溶接膜よりも耐摩耗性に優れていることが確認されている⁽¹⁾⁽²⁾。両者の被膜の性状にどのような違いがあるかを調べるため、硬度測定、SEM(Scanning Electron Microscope)観察、X線回折、EPMAによる面分析を行った。なお、航空機エンジンの低圧タービンが常温から約900℃の温度範囲で動作することを考慮して、分析サンプルは被膜形成後、加熱せずにおいたものと、大気中900℃で3時間加熱したものを用意した。

硬度測定にはピッカース硬度計を用い、負荷荷重を5gf、負荷荷重保持時間を5secとし、5点平均で評価した。また、EPMAによる面分析にはWDS(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)を用いた。

なお、MSCoating膜とT800肉盛溶接膜の化学組成はそれぞれ、58Co-25Cr-10Ni-7W、40Co-26Mo-18Cr-13Fe-3Si(質量%)である。

3.1 被膜内部の性状

図6に各被膜の内部硬度を測定した結果を示す。図から、加熱前では、MSCoating膜はT800肉盛溶接膜よりも硬質となっている。一方、900℃加熱によってMSCoating膜では硬度が低下し、T800肉盛溶接膜では硬度が向上する。このように両者では加熱による硬度の変化の挙動が大きく異なっている。

図7は各被膜断面のSEM写真である。図から、900℃に加熱すると、MSCoating膜では100nm程度の黒い斑点(は

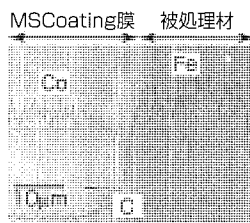


図5. MSCoating膜と被処理材との界面の線分析結果

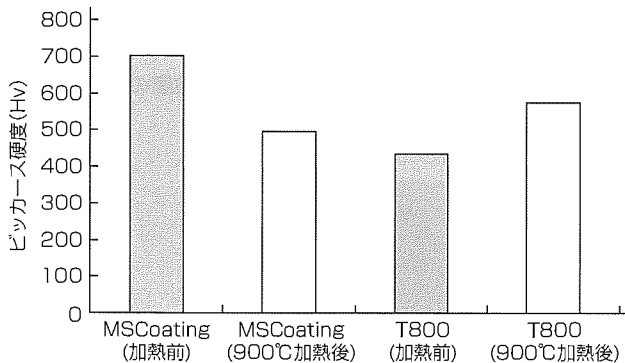
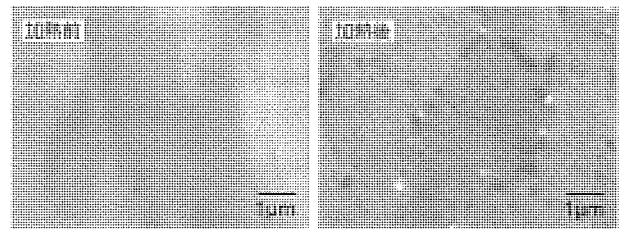


図6. 硬度測定結果

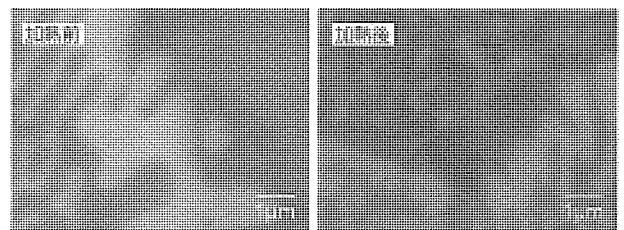
んてん)状模様と白い点状模様が確認された。一方、T800肉盛溶接膜では加熱前の黒色領域に数百nm程度の白い斑点状模様が観察された。これらの観察結果から、MSCoating膜とT800肉盛溶接膜では組織の形態が異なることがわかった。

そこで、組織形態を明らかにするために、EPMAによって元素分布を調べた。なお、実際の使用環境を考慮して加熱したものを調査対象とした。EPMAの結果を図8に示す。図8(a)と図7(a)を比較すると、MSCoating膜の黒斑点状模様はクロム(Cr)と炭素(C)に対応していることから、硬い炭化クロムの析出に起因すると考えられる。また、白い点状模様については、タンゲステン(W)の局所的な析出によるものである。T800肉盛溶接膜では、白い斑点状模様がモリブデン(Mo)とシリコン(Si)に対応しており、図9に示すX線回折結果を考慮すると、シリコン(Si)が固溶された硬い鉄モリブデン(MoFe₂)相が析出していると考えられる。

SEMとEPMAの解析結果から、加熱後のMSCoating膜とT800肉盛溶接膜内部では、硬さが各々、炭化クロムと鉄モリブデンに起因することを指摘した。しかし、MSCoatingでは加熱処理後硬質な炭化クロムが析出するものの、加熱処理前より硬度が低下するため、硬度変化の要

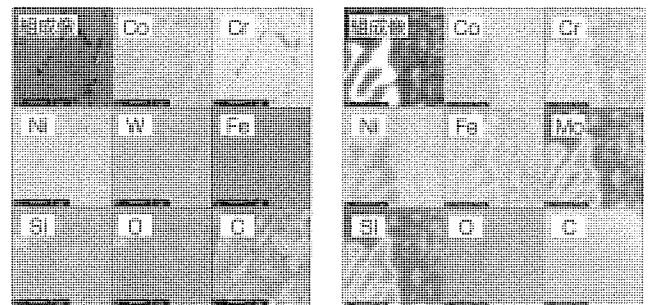


(a) MSCoating膜



(b) T800肉盛溶接膜

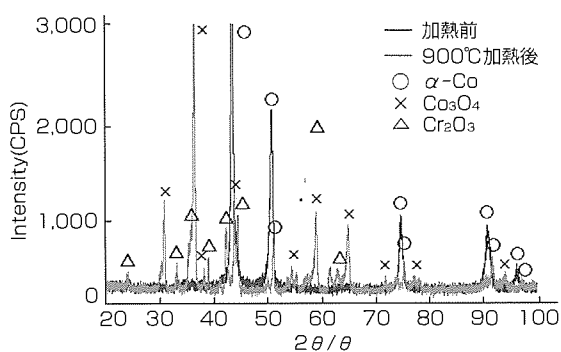
図7. 被膜断面のSEM写真



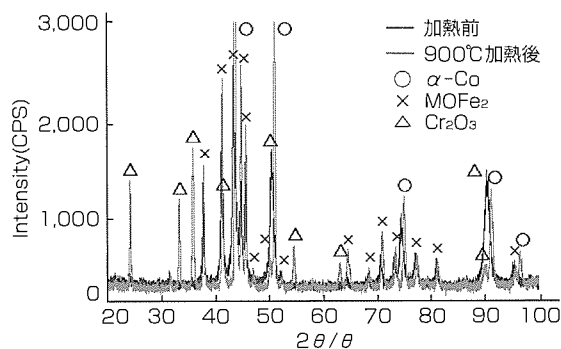
(a) MSCoating膜

(b) T800肉盛溶接膜

図8. 900℃加熱後の被膜断面のEPMAによる面分析結果



(a) MSCoating膜



(b) T800肉盛溶接膜

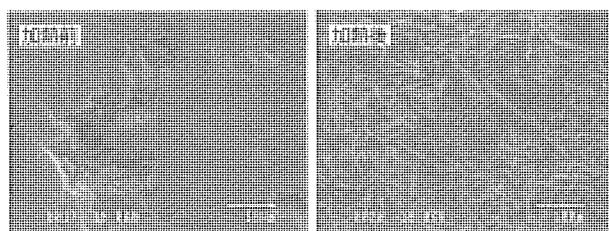
図9. X線回折結果

因を析出物の観点では説明できない。これは、MSCoatingでは局所的な急熱と急冷が発生するため、材料の硬さを向上させる焼き入れ効果が発現することが要因となっているためと考えられる。すなわち、MSCoating膜では被膜形成時の強い焼き入れ効果によって強く高硬度化する一方、加熱によって焼鈍されて低硬度化する割合も大きく、炭化クロムによる硬度の向上を上回ったことが原因であると考えられる。また、T800肉盛溶接膜では、黒色領域にも鉄モリブデンの析出が確認されていることから、加熱後の硬度が平均的に向上したと考えられる。

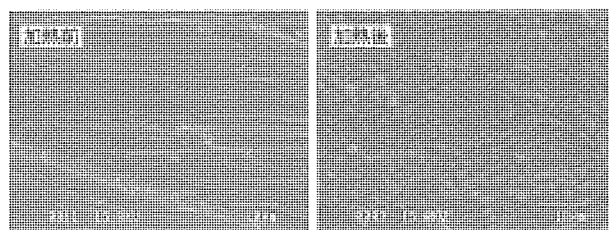
3.2 被膜表面の性状

図10に各被膜の表面SEM写真を示す。図から、MSCoating被膜では、加熱すると表面に針状の組織が形成されている様子がわかる。一方、T800肉盛溶接膜では、加熱すると数μm程度の粒子状の物質が析出している。

図9(a)のX線回折結果によって、MSCoating膜では加熱前と900℃加熱における主ピークが、各々コバルトのα相(α-Co)及び、酸化コバルト(Co₃O₄)と酸化クロム(Cr₂O₃)である。加熱後のMSCoating膜表面は、図8に示す被膜の内部分析で酸化物が確認されなかったことから、酸化コバルトと酸化クロムで覆われていることが考えられる。また、図10(a)に示すMSCoating膜表面で加熱後に観察された針状組織は、被膜表面EPMAによる元素分布調査の結果、コバルト(Co)と酸素(O)に対応していることから、酸化コバルト(Co₃O₄)であると考えられ、酸化クロムの組織は酸化コバルトに覆われて存在しているものと推測される。一



(a) MSCoating膜



(b) T800肉盛溶接膜

図10. 被膜表面のSEM写真

方、加熱後のT800肉盛溶接膜では図9(b)に示すように、加熱前に比べて酸化クロムのピークが高くなっており、さらにEPMAの結果よりクロムと酸素の割合が増大していることから、図10(b)の加熱後に観察される粒状の組織は酸化クロムによるものと考えられる。

このように、MSCoating膜とT800肉盛溶接膜では、高温時の表面及び内部の形態が異なっている。MSCoating膜は、表面にコバルト酸化物、内部には炭化クロムが微細に存在し、局所的に硬度が高いため、優れた高温耐摩耗性を持つと考えられる。

4. む す び

航空機エンジンの低圧タービン向けに開発したMSCoating膜の組織を調査し、従来のT800肉盛溶接膜に比べて、表面に生成する酸化物の種類と量が特に高温下で多いことがわかった。被膜の高温耐摩耗性は酸化物の潤滑性が効くため、MSCoating膜は良好な耐摩耗性を確保する上で優れた組織を持っていると言える。この特長を生かして、今後は航空機エンジンのみならず、発電機用ガスタービン部品等、高温下で作動する部品への耐摩耗コーティングとして幅広い適用を図っていく。

この技術の開発と適用にあたっては、(株)IHIの落合宏行氏をはじめ多数の関係者にご協力いただいた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- (1) 岡根正裕, ほか: 航空機エンジン部品対応“MSCoating”: 三菱電機技報, 82, No.3, 221~224 (2008)
- (2) 落合宏行, ほか: 放電を利用した革新的なコーティングおよび肉盛技術MSCoatingの開発, 石川島播磨技報, 45, No.2, 72~79 (2005)

分子シミュレーション技術

鶴崎晋也*
信時英治**
熊田輝彦***

Molecular Simulation Technology

Shinya Tokizaki, Hideharu Nobutoki, Teruhiko Kumada

要旨

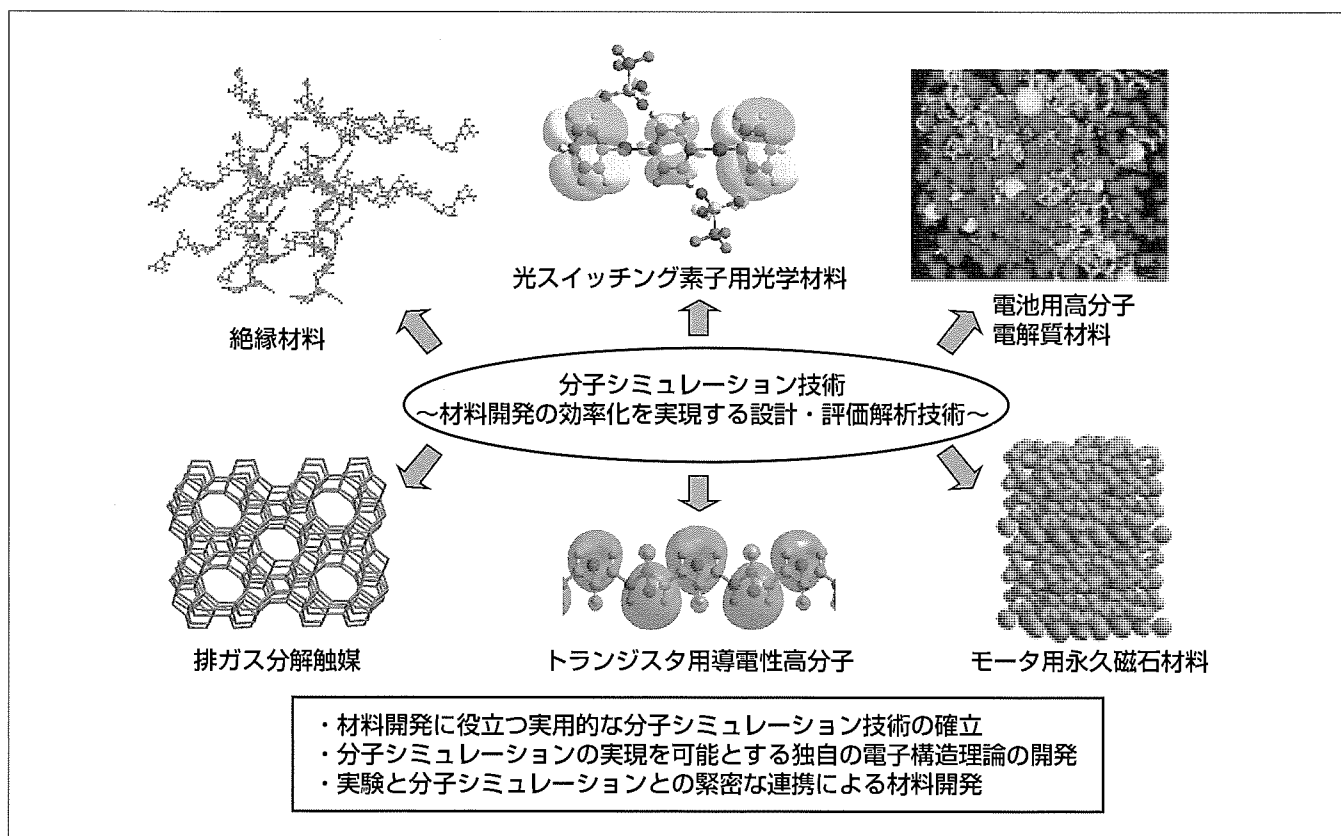
高度情報化社会が必要とする、高機能で環境に優しい新材料の開発が求められており、我々は従来の勘と経験による材料開発から、理論に基づいた計算機実験による材料開発へのパラダイムシフトを目指している。さらに、企業の材料開発に役立つ実用的な分子シミュレーション手法の確立、及びナノテクノロジーを先導できる大規模な分子シミュレーション手法の確立を目的に、分子シミュレーションの技術開発を行っている。

分子シミュレーション技術は、材料の構造、電気、光学、磁気、熱的性質などの巨視的性質を微視的(分子レベル)

で解明、理解、設計するための計算機実験であり、実際に実験を行うことなく材料物性が予測できる。このため、分子シミュレーション技術は、材料開発の効率化を可能とする基盤技術である。

本稿では、分子シミュレーション技術の開発例として、磁性材料の磁気特性の予測技術と高分子電解質材料のプロトン伝導性^(注1)の予測技術について述べる。開発した分子シミュレーション技術は、高精度・短計算時間で材料物性を予測可能であり、分子シミュレーション技術が材料開発に有効であることが実証できた。

(注1) 電解質材料を伝導するプロトン(水素イオン)の度合い



分子シミュレーション技術の機能性材料への適用例

分子シミュレーション技術は、材料物性を微視的(分子レベル)で解明、理解、設計するための計算機実験である。分子シミュレーション技術を駆使することによって、材料開発期間の大幅な削減、材料やデバイス作製基本プロセスの最適化、従来にない全く斬新(ざんしん)な高機能性材料や新概念の創出などが期待できる。

1. ま え が き

高度情報化社会の進展に伴い、環境に優しい機能性材料の開発が求められている。機能性材料は、その微視的、分子的特性が機能の発現に直接関与している点に特徴がある。機能性材料を設計する上で最も重要なことは、有力な理論的指針に基づき分子や分子集合体における電子構造や材料物性を予測し、かつ制御することである。このためには、材料物性と分子構造との関係を明らかにする必要がある。

分子シミュレーション技術の特長は、分子構造と理論的根拠に基づきコンピュータシミュレーションで材料物性の関係を実証できることである。このため、分子シミュレーション技術は実験が困難であったり、装置や現象が複雑な場合などに特に有効である。

我々は、分子シミュレーション技術を材料開発におけるバーチャルプロトタイプング(仮想試作)の有力な一手法と位置付け、実用的な分子シミュレーション技術の開発及び分子シミュレーション技術による機能性材料の研究開発を進めてきた。特に、分子シミュレーション技術の実用性の観点では、計算結果の定量性もさることながら、限られた時間の中で、実践的に解を得るということが重要である。このため、我々はシミュレーション技術の基礎となる理論開発も重視している。

本稿では、モータ等の電子機器の性能を左右する磁性材料の磁気特性を予測可能な分子シミュレーション技術(半局在化磁性軌道法)と、固体高分子形燃料電池用の固体高分子電解質材料のプロトン伝導性を予測可能とする分子シミュレーション技術(高速化量子分子動力学法)を、分子シミュレーション技術の開発例として述べる。

2. 磁性材料の分子シミュレーション技術

2.1 希土類磁石材料の磁気特性

分子シミュレーション技術の開発例として、希土類磁石材料の磁気特性シミュレーション技術について述べる。ネオジウム、鉄、ホウ素を主成分とするネオジウム系希土類磁石は、永久磁石の中で最も強力、高性能であり、モータ等の小型化・高機能化が進む電子機器の重要部品として大きな役割を担っている。このネオジウム系希土類磁石材料は、ネオジウム、鉄、及びホウ素に適切な他の元素を添加することによってその磁気特性が大きく向上することが報告されている⁽¹⁾。しかし、数多くの候補添加物の中から、磁気特性の向上に有効な元素やその最適添加量を見つけ出すことは容易ではない。また、永久磁石の性能は固有保磁力^(注2)や残留磁束密度等の巨視的物性によって与えられるが、その起源をさかのぼれば、磁気モーメントの大きさ、秩序性、異方性に至ることから、磁気特性を理解するため

(注2) 磁石を無磁化の状態に戻すための外部磁場の強さ

には原子・分子レベルの微視的視点に基づいた評価・解析が必要である。

2.2 磁気特性シミュレーション技術

磁性の根源は、原子磁性を担う原子上の電子(局在電子)に由来する。磁気特性は原理的に電子がその発現起源であることから、磁気特性を評価・解析するためには電子状態理論を用いて検討する必要がある。しかし、通常のコブド計算法は結晶全体に広がった電子(遍歴電子)を対象としていることから、先に述べた局在状態を持つ電子系に対する取扱いは大きな問題となっている。この問題を克服するため、我々は磁性を担う局在電子の電子スピンのに着目した。局在電子の電子スピン密度が最大になるように従来法の遍歴電子を処理することによって、電子の遍歴性や局在性に依じて柔軟に対応可能な磁性電子の記述に適した電子モデル(半局在化磁性軌道法)を開発した⁽²⁾。

2.3 ネオジウム系希土類磁石材料への適用

図1は、Nd₂Fe₁₄B結晶における磁化曲線(減磁曲線)の温度特性を示したものである。ここで、実線と点線は、各々、計算値と対応する実験値(295K)を示している⁽³⁾。295Kにおける残留磁束密度(図1のx切片)の計算値(実験値)は1.6T(1.5T)であり、そして固有保磁力(図1のy切片)の計算値(実験値)は0.74MA/m(0.71MA/m)であることから、計算結果と実験結果は良く一致している。

図2はNd₂Fe₁₄B結晶とNd₂Co₁₄B結晶における固有保磁力の温度依存性をプロットしたものである。Nd₂Fe₁₄B結晶ではNd₂Co₁₄B結晶の場合と異なり、約350Kの温度で固有保磁力の極大値を持っており、実験でもNd₂Fe₁₄B結晶で同様の温度で極大を示すことが知られている。このようなNd₂Fe₁₄B結晶の固有保磁力の温度依存性は、Nd₂Fe₁₄B結晶特有の異方性に起因するものと考えられている。この方法では、ネオジウム系希土類磁石の結晶材料における減磁曲線及び磁気特性の温度依存性を定量的に評価することができる。

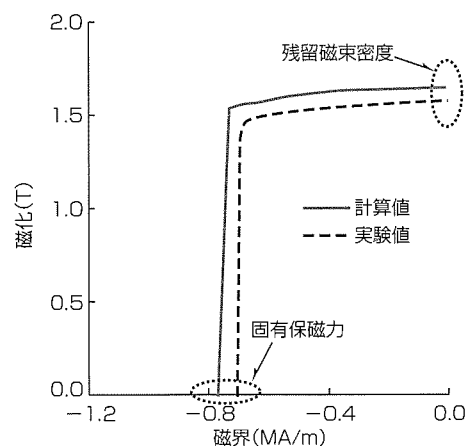


図1. Nd₂Fe₁₄B結晶の減磁曲線

ネオジウム系希土類磁石材料は、コバルト(Co)やジスプロシウム(Dy)の添加で磁気特性が改善されることが知られている。そこで、添加物(Co, Dy)の磁気特性に及ぼす効果を検討するために、実験から最適な添加組成であることが確認されている $(\text{Nd}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ を採り上げ、この方法による磁気特性の評価・解析を行った。

図3は、固有保磁力のCo添加量依存性と温度依存性を示したものである。図から、固有保磁力はCo添加量5%で極大値を示している。 $(\text{Nd}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶と異なり、その製造方法によって磁気特性が大きく変化することから、実験結果と比較することは容易でないが、実験的に最適なCo添加量は原子百分率組成で約2~6%と報告されている。この計算から見積もった残留磁束密度と固有保磁力の最適Co添加量は5%であり、実験値を定量的に反映した。この方法では結晶だけでなく、 $(\text{Nd}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ のような添加物組成系の磁気特性も定量的に予測できることが確認できた。

3. プロトン伝導性材料の分子シミュレーション技術

3.1 高分子電解質材料のプロトン伝導性

分子シミュレーション技術の開発例として、プロトン伝導特性シミュレーション技術について述べる。固体高分子

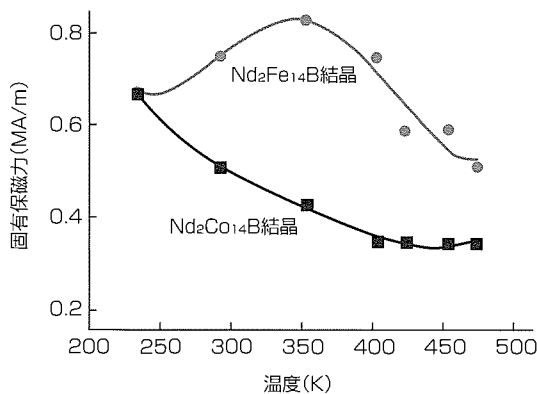


図2. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶と $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 結晶における固有保磁力の温度依存性

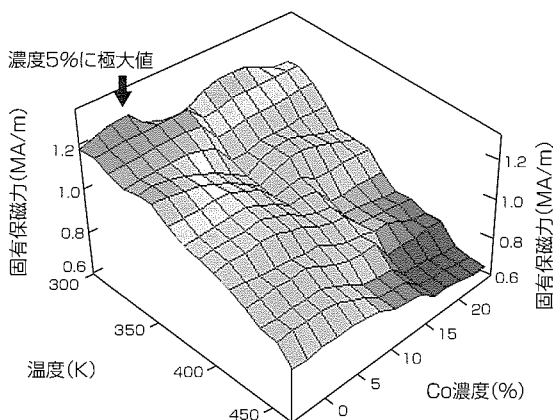


図3. $(\text{Nd}_{0.94}\text{Dy}_{0.06})_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ における残留磁束密度のCo添加量依存性と温度依存性

形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell:PEFC)は二酸化炭素などの排出量を大幅に削減できることから、環境に優しいクリーンな発電機であり、自動車や定置用、モバイル用など幅広く応用が可能であるため、大きな注目を集めている。PEFCの実用化・普及に向けた最重要課題の一つに、高分子電解質材料の高プロトン伝導化、高耐久性、及び低価格化があり、現在精力的に研究開発が行われている。これまでに報告されている電解質材料の中では、パーフルオロスルホン酸系電解質材料が加湿下で高いプロトン伝導性を示す。

PEFC用電解質材料のプロトン伝導機構は、ポリマ側鎖末端のスルホン酸基に束縛された水分子集合体のチャネルを通じたプロトンの移動と考えられている。また、水中のプロトン移動(グロッタス機構)は水分子間の水素結合を介したプロトンホッピングが本質的であることから、プロトン伝導性を理解するためには原子・分子レベルの微視的視点に基づいた評価・解析が必要である。

3.2 プロトン伝導性評価シミュレーション技術

微視的視点の対象である原子・分子の運動は通常、分子動力学法と呼ばれるシミュレーション手法を用いて評価される。グロッタス機構によるプロトン移動現象のような化学反応系のシミュレーションを行うためには、分子動力学法の一つである量子分子動力学法と呼ばれる計算手法が必要である。しかし、プロトン伝導のような輸送現象的性質を精度良く評価するためには、1,000個程度以上の多原子で構成される計算モデルが必要であり、これは量子分子動力学法の場合、膨大な計算量を伴うことからシミュレーションの実行が実質不可能である。

量子分子動力学法における計算負荷のボトルネックである電子状態計算法として一般的な分子軌道法では、分子の原子数の3~4乗に比例した計算時間を要する。量子分子動力学法の高速度を実現するためには、基本的に電子状態の計算パートである分子軌道法をいかに高速化できるかがポイントとなる。従来の電子モデルである分子軌道法は、基本的に電子の遍歴性や局在性にかかわらずすべて動きやすい電子(非局在化軌道)として取り扱うために、高分子全体の電子について計算する必要がある。我々は高分子を構成する断片を計算することができる独自の半局在化軌道法を構築し、大幅な計算量の軽減を実現した。大規模計算という観点から、これまでに同様な“断片化”計算法が報告されているが、断片化による遍歴電子の評価不良に起因する計算精度の低下と、計算精度の向上に有効な大きな断片化に起因する計算時間の増大というジレンマが問題である。我々は原子上の電子(局在電子)を基準として、この電子密度を最大になるように非局在化軌道を処理することによって、電子の遍歴性(局在性)に応じて柔軟に対応できる半局在化分子軌道を構築した⁽⁴⁾。

3.3 パーフルオロスルホン酸系電解質材料への適用

開発した高速化量子分子動力学法を既存材料のパーフルオロスルホン酸系電解質材料に適用し、プロトン伝導性について検討を行った。計算モデルは0, 20, 50, 80, 及び100%の相対湿度に対する5種類である。相対湿度によって膜中の水分量が増えるため、計算モデルの原子数は相対湿度によって変化する。相対湿度100%の計算モデルが最大の原子数を持ち、2,532原子もの巨大系を取り扱う必要がある。

図4は、開発した高速化量子分子動力学法(本方法)のベンチマークテストを実施した結果である。実行環境はパソコンを用いた。比較のため、電子状態の計算パートとして従来の分子軌道法を組み込んだ量子分子動力学法(従来法)による結果も合わせて示した。ここで、横軸は検討した材料の原子数、縦軸は計算時間を表す。図から原子数が2,532原子(相対湿度100%の計算モデル)の場合、従来法と本方法における計算時間は、各々、555日及び4日である。すなわち、この方法では従来法に比べて約100倍以上の高速化を達成することができた。また、従来法と本方法における計算時間は、各々、原子数の約3乗及び約1乗に比例している。計算時間が原子数の1乗に比例する計算法はオーダーN法と呼ばれており、大規模分子計算の不可欠条件であることから、この方法は大規模分子計算が可能であることが実証された。

図5は、既存材料のパーフルオロスルホン酸系電解質材料におけるプロトン伝導度の相対湿度依存性を示したものである。開発した手法によるプロトン伝導度の計算値と実験値⁽⁶⁾がほぼ一致していることが確認できた。

このように、これまで不可能であった高分子電解質材料のプロトン伝導特性を高速かつ定量的に予測できる手法を開発した。

4. む す び

分子シミュレーション技術の開発例として、磁性材料の分子シミュレーション技術とプロトン伝導性材料の分子シミュレーションについて述べた。実用的な分子シミュレーションでは定量性に加えて計算速度が重要であり、それを実現するための計算手法の開発がポイントである。今後、計算機の高速化・大容量化は分子シミュレーションの重要性を増大させると予想される。分子シミュレーション技術を駆使することによって、材料開発の効率化はもちろんのこと、経験的には望めないような全く斬新な新機能性材料の設計・開発が大いに期待できる。

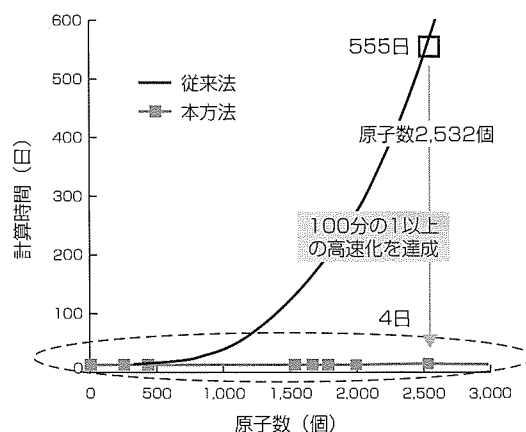


図4. 開発した高速化量子分子動力学法のベンチマークテスト

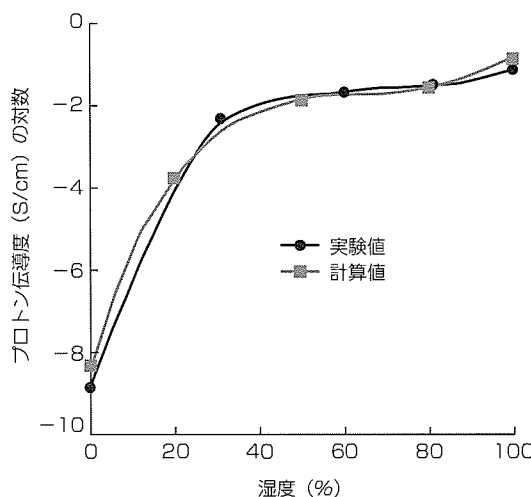


図5. プロトン伝導度の相対湿度依存性

参 考 文 献

- (1) Sagawa, M., et al.: Nd-Fe-B Permanent Magnet Materials, Jpn. J. Appl. Phys., 26, 785~800 (1987)
- (2) 信時英治: 局在化磁性軌道による磁気特性の理論的研究, 分子構造討論会要旨集, 4Pa010 (2003)
- (3) 金子裕治, ほか: 世界最強のNd-Fe-B焼結磁石の開発と超50MGOe高性能磁石の量産化, 日本金属学会会報 あたりあ, 38, No.3, 248~250 (1999)
- (4) 信時英治: PEFC用電解質膜プロトン伝導性評価シミュレータの開発, 燃料電池, 5, 100 (2006)
- (5) Sone, Y., et al.: Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method, Electrochem. Soc., 143, No.4, 1254~1259 (1996)
- (6) Morris, D. R., et al.: Water-sorption and transport properties of Nafion 117H, J. Appl. Polym. Sci., 50, 1445~1452 (1993)



特許と新案***

三菱電機は特許及び新案を有償開放しております

有償開放についてのお問合せは
三菱電機株式会社 知的財産渉外部
電話(03)3218-9192(ダイヤルイン)

周期系材料の物性予測方法，設計システム，設計知識ベース，設計知識ベースシステムおよび開発システム 特許第3115158号

発明者 信時英治

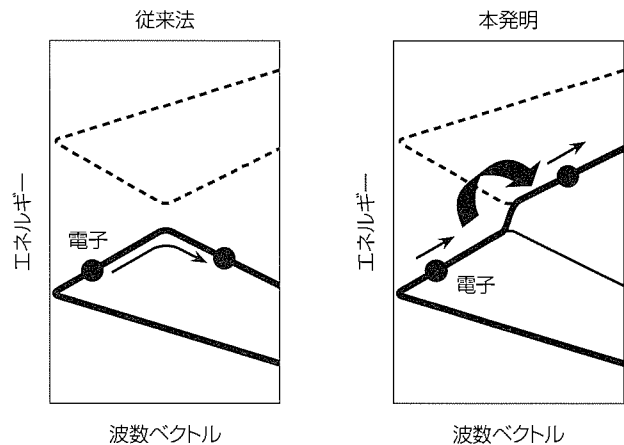
この発明は，半導体や導電体において使用される結晶，高分子の設計システム，知識データベース，及び開発システムを構成する物性予測方法に関するものである。

従来の物性予測方法は，電子がエネルギーバンド上で非常にゆっくり運動することを仮定しているため，不純物ドーピングや電場の影響によって電子が有限の速度で運動し，異なるエネルギーバンド間を遷移する場合，エネルギーバンド構造や導電性などの電子物性を評価できないという問題があった。

この発明は，外場の影響による電子の運動量変化とエネルギーバンド間の相互作用を定量的に求め，エネルギーバンド間遷移を計算可能としたことによって，不純物ドーピング時や電場印加時におけるエネルギーバンド構造や導電性などの電子物性を正確に予測できるようにしたものである。

この発明によって，従来の物性予測方法よりはるかに精度が高く，広範囲の電子物性値を予測することが可能なため，半導体特性や導電特性に優れた新しい結晶，高分子を設計し，効率良く開発することができる。

エネルギーバンド構造



密閉型電動圧縮機およびその製法，ならびにそれを用いてなる冷凍・空調装置 特許第3405653号

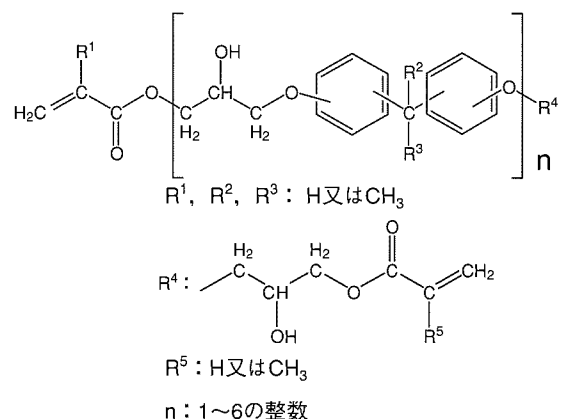
発明者 宮本文行，白藤好範，小笠原 忍，赤堀康之，徳山 均，日高元雄，藤岡弘文

この発明は，冷蔵庫，エアコンディショナー等の冷凍・空調装置に用いられる密閉型電動圧縮機に関するものである。

密閉型電動圧縮機内のモータの固定子コイルは絶縁のため絶縁ワニス処理が行われている。しかし，圧縮機に最近のフロン規制に対応した代替冷凍機油を用いる場合，ワニス硬化物から溶出物が発生して，この発生物によって冷凍・空調サイクル内の毛細管や膨張弁の絞り部が閉塞（へいそく）するという問題があった。また，従来の絶縁ワニスは，揮発性の溶剤を含んでおり，作業環境や大気環境の面からも揮発性の溶剤を用いない絶縁ワニスが求められていた。

この発明は，図に示すエポキシアクリレート系の熱硬化性樹脂と，反応性希釈剤として特定の低揮発性ビニルモノマーと，反応開始剤として有機過酸化化合物とを混合して得られる絶縁ワニスを用いることを特徴としている。

この発明によって，代替冷凍機油に対してもワニス硬化物からの溶出物の発生が抑えられ，毛細管や膨張弁が閉塞しない圧縮機を得ることができる。また，揮発性溶剤を用いていないので，作業環境・大気環境を悪化させずに絶縁ワニス処理を行うことができる。





特許と新案 * * *

三菱電機は特許及び新案を有償開放しております

有償開放についてのお問合せは
三菱電機株式会社 知的財産渉外部
電話 (03) 3218-9192(ダイヤルイン)

可溶栓用低温溶融合金、この合金を用いた可溶栓、および、この可溶栓を用いた冷凍装置
特許第3630400号(特開2001-214985)

発明者 前田 晃, 梅村敏夫, 生越安陽, 高谷士郎, 池田 隆, 阪上 功

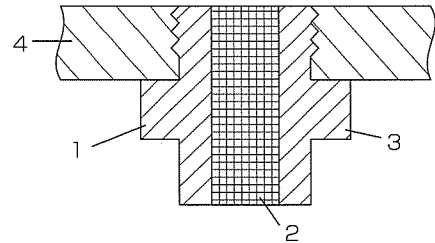
この発明は、冷凍装置の安全装置として用いられる可溶栓用の低温溶融合金に関するものである。

可溶栓(1)は、中心部に貫通孔を持った容器本体(3)と、この貫通孔に充填(じゅうてん)された低温溶融合金からなる栓部材(2)とからなり、冷媒を貯留する冷凍装置を構成する压力容器(4)の側壁に取り付けられる。異常昇温・昇圧時には、栓部材(2)が溶融し、過大な圧力が解放される。

従来の可溶栓用低温溶融合金では、有害物質であるカドミウム(Cd)や鉛(Pb)が含まれているという問題があった。また、冷凍装置に最近のフロン規制に対応した代替冷媒を用いる場合、可溶栓の動作温度と非動作を保証する温度が近い場合、可溶栓の作動信頼性に問題があった。

この発明は、錫(すず)(Sn)、インジウム(In)、ビスマス(Bi)から得られる低温溶融合金であり、材料組成の最適化によって、代替冷媒の異常昇温に対応した可溶栓の動作性と、通常使用中に誤動作しない非動作性(10年保証)を実現したものである。

この発明によって、有害物質を含まず、代替冷媒に対応可能な可溶栓が得られるため、環境負荷を低減でき、高い信頼性を持つ冷凍機を提供することができる。



〈次号予定〉三菱電機技報 Vol.83 No.9 特集「トータルセキュリティ」

<p>三菱電機技報編集委員</p> <p>委員長 高 桑 聖</p> <p>委員 小林智里 増田正幸 畠中恵司 石田佳菜恵 戸田明男 世木逸雄 江頭 誠 河合清司 種子島一史 安井公治 石川哲史 光永一正 河内浩明 橋 高大造</p> <p>事務局 園田克己</p> <p>本号取りまとめ委員 反田哲史</p>	<p>三菱電機技報 83巻8号 2009年8月22日 印刷 (無断転載・複製を禁ず) 2009年8月25日 発行</p> <p>編 集 人 高 桑 聖</p> <p>発 行 人 園 田 克 己</p> <p>発 行 所 三菱電機エンジニアリング株式会社 e-ソリューション&サービス事業部 〒102-0073 東京都千代田区九段北一丁目13番5号 日本地所第一ビル 電話 (03)3288局1847</p> <p>印 刷 所 株式会社 三菱電機ドキュメンテクス</p> <p>発 売 元 株式会社 オーム社 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町三丁目1番地 電話 (03)3233局0641</p> <p>定 価 1部945円(本体900円) 送料別</p>
<p>三菱電機技報 URL</p> <p>三菱電機技報に関するお問い合わせ先</p>	<p>URL http://www.mitsubishielectric.co.jp/corporate/giho/</p> <p>URL http://www.mitsubishielectric.co.jp/support/corporate/giho.html</p>
<p>英文季刊誌「MITSUBISHI ELECTRIC ADVANCE」がご覧いただけます</p>	<p>URL http://global.mitsubishielectric.com/company/rd/advance/</p>

近年、市場調査ではエアコンの手入れに関する不満が多く挙がっており、エアコン各社ともフィルタ自動清掃機能付き機種を発売しています。さらにエアコン使用者への調査では、フィルタだけではなくエアコンの内部も清潔に保ちたいという意向が強いことが分かりました。

エアコン内部の汚れ・臭いの元を調査した結果、主要因は表面面積の一番大きい熱交換器であることが判明しました。

そこで、2009年度三菱ルームエアコン霧ヶ峰ムーブアイZWシリーズは、親疎水ハイブリッドコーティングした世界初^(注1)“クリアフッ素コート熱交換器”を搭載しました(図1)。親水性と疎水性をナノレベルで交互に配列させることで、水の排水性を大幅に向上すると同時に、ほこりや油汚れを寄せつけず、ドレンが発生しない暖房時でもエア

コンを清潔に保つことができるようになりました(図2)。

また、ほこりを自動でかき取り、大容量ダストボックスに10年分^(注2)のほこりを集めることができる“フィルタおそうじメカ”を、油汚れに強い構造へ改良し清掃性を更に向上させました。

もちろん、2008年同様にエアコン内部のカビに対してはオゾンが発生させカビ菌の細胞膜を破壊する“オゾンシャワー洗浄”を搭載し、カビ菌を99%^(注3)除去します。

その結果、フィルタもその奥の熱交換器、送風ファン、送風路、吹き出し口も自動で清潔に保ち、30%^(注4)の電気代悪化を抑制します。熱交換器だけでも従来の有機系親水コーティングを用いた場合に比べて、10年後の比較では電気代悪化を約10%抑制します(図3)。

“フィルタおそうじメカ”と “オゾンシャワー洗浄”で丸ごときれい！

フィルタもその奥の熱交換器、送風ファン、送風路、吹き出し口も自動で清潔に保ちます。だから省エネルギーが長続きます。

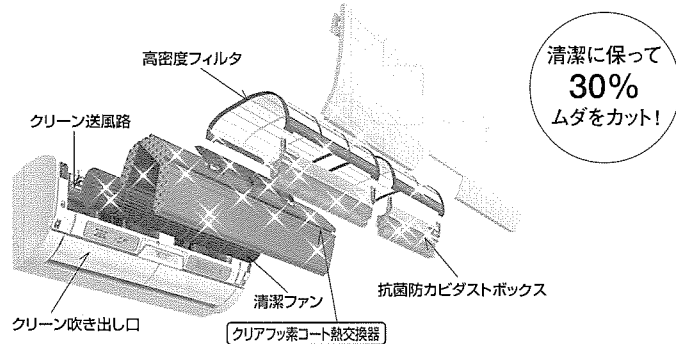


図1

清潔に保って
30%
ムダをカット！

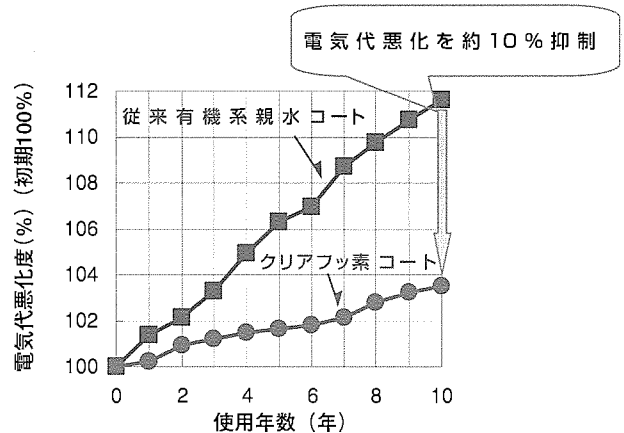


図3. コーティングによる省エネルギー性従来比較

ほこりも油も寄せつけず、一年を通して清潔です。

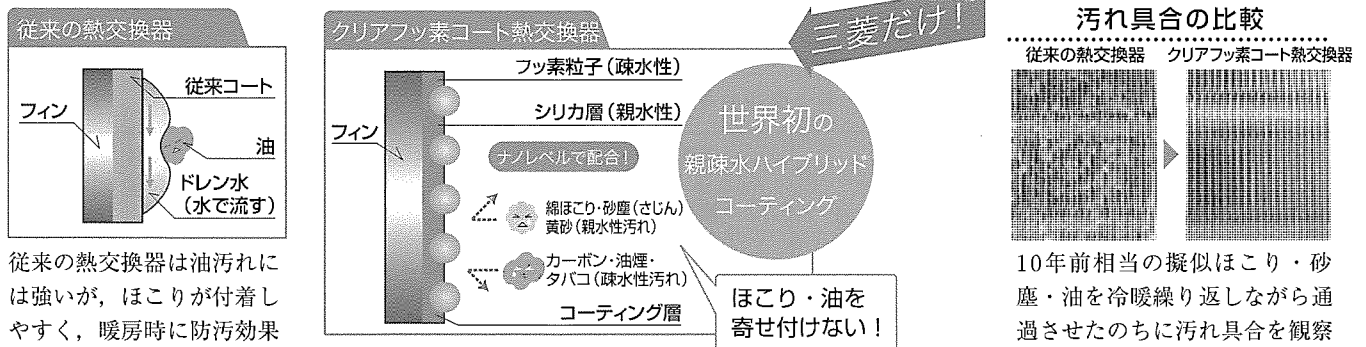


図2

(注1) 2008年9月現在(当社調べ)

(注2) 年間約2kgのほこりがフィルタに付着した場合(当社調べ)

(注3) 試験機関：(財)北里環境科学センター 試験番号：北生発19_0070_2号。黒カビを植えつけた試験片をエアコン内部に設置して、実機で1か月間冷房運転。内部クリーンモードの有無によるカビ孢子数の差異を測定

(注4) 熱交換器とファンが汚れた状態(ファンに8gのほこり付着)において、当社環境試験室で平均室温一定で運転した場合の電気代の悪化(当社調べ)

オーディオ市場では、より上質な音を追求する、ピュアオーディオへの回帰傾向が見られ、車載オーディオの世界でも音へのこだわりがますます強くなっています。三菱電機が保有するホーム用“DIATONE^(注1)”高級スピーカーの技術を車載用高級スピーカーに展開し、音楽CDに記録されている情報を、できるだけ加工せずにストレートに再現するというハイエンドホームオーディオの設計思想のもと、車載用高級スピーカー“DS-SA1”を開発しました（図1、表1）。

■ 製品の特長

1. ツイーターにB₄Cピュアボロン振動板を採用

ツイーター用にDIATONE独自の理想的な振動板素材B₄Cピュアボロンを採用したドーム型振動板を開発しました。これによって、高忠実な再生に要求される3つの物性①高剛性、②軽量、③適度な内部損失を極めて高い次元で同時に満足させ、非常に密度が高く、しかも自然な音の再生を可能にしています。また口径を30mmφとすることでウーファーとの音のつながりを余裕のあるものとなりました。

2. ツイーターにフロントロードダイレクタラジエータ方式を採用

ツイーターには解析から求めた最適形状のリング状フロントロードを施し、微少信号再生にすぐれた、ハイスピードで繊細な高音を再生可能としました。特にガラス面で音が乱反射されやすい車室内では、指向特性の最適化によって反射音量を低

減させて、明瞭度を高めるとともに、音響エネルギーの密度を高め、小音量でも音の通りが際立ちます。

3. 軽量、高剛性のアラミッドスキン・カーブドアルミ

ハニカム構造ウーファー振動板とDMM構造を採用

ウーファーには磁気回路と振動系とを高剛性アルミ casting フレームに一体化するDMM(Direct Magnet Mount)構造を採用しました。高剛性と適度な内部損失を合わせ持ったアラミッドスキン・アルミハニカム構造振動板と強力なネオジウムマグネットを強固に支え、音の中域から低域の不要な共振を廃した、反応が早くかつ自然でスケール感のある低音を再現します。また、磁界解析によって開発された低歪(ひず)み磁気回路ADMC(ADvanced Magnet Circuit)の搭載によって、過渡応答性にすぐれた伸びのある低音を実現しました。

4. クロスオーバーネットワークには高音質部品を厳選採用

クロスオーバーネットワークには徹底的な試聴を繰り返して選定した高音質部品を全面採用し、また配線はプリント基板のパターンを排除し、極太のワイヤーで直接結線するDWC(Direct Wire with Copper)方式を採用、音源の情報を余すところなくスピーカーに伝えます。さらにケース材料にグラスファイバを混入したABS樹脂を採用し、良好な制振効果によって、にごりのないクリアな音を再現します。

これらの技術によってハイエンドホームオーディオに匹敵する高音質を実現し、オートサウンド誌でスピーカー部門グランプリを受賞するなど、市場でも高い評価を得ています。



図1. DS-SA1 スピーカーシステムの外観

表1. DS-SA1 スピーカーシステムの仕様

仕様	ウーファー	ツイーター
口径	160mm	30mm
瞬間最大入力	150W	90W
定格入力	50W	30W
再生周波数帯域	55Hz~5kHz	800Hz~60kHz
出力音圧レベル	88dB/W/m	89dB/W/m
インピーダンス	4Ω	6Ω
外形寸法	φ183×91(mm)	φ78×72(mm)
質量	1,360g	800g

仕様	クロスオーバーネットワーク
クロスオーバー周波数	1.5kHz
減衰スロープ	LowPass-12dB/oct, HighPass-12dB/oct
外形寸法	(W)210×(H)71×(D)154(mm)
質量	1,200g

(注1) DIATONEは、三菱電機(株)の登録商標です。